

高分解能ラザフォード後方散乱法を用いた 成膜材料の表面及び表面近傍の層構造解析

柳内克昭・白村和香子
TDK 株式会社 ヘッドビジネスグループ

〒385-8555 長野県佐久市小田井 543
katsuaki.yanagiuchi@nifty.ne.jp

(2002年5月25日 受理、2002年6月4日掲載決定)

非破壊的で定量性に優れた高分解能ラザフォード後方散乱法 (HRBS) を、成膜材料の表面及び表面近傍の層構造解析に応用した。Ta/Co/Ta 多層膜を用いて深さ方向分解能を 0.2 nm と決定した。電子サイクロトロン共鳴 (ECR) と化学気相反応法 (CVD) の異なる方法で成膜されたアルミナ膜の組成及び層構造の解析を行い、アルミナ膜中の Ar の分布を明らかにした。さらに、エッチングプロセスによって生じる Ta 酸化層の解析を行い、酸化状態を明らかにした。また、プロセス毎に必要な酸化膜厚の管理に HRBS を効率的に活用することを目的として、表面酸化層の膜厚を容易に算出する方法を考案した。

Analysis of Layered Structure at the Surface and Near-surface of Deposited Thin Film Materials by High-resolution Rutherford Backscattering Spectrometry

Katsuaki Yanagiuchi and Wakako Shiramura

TDK CORPORATION Head business group, 543 Otai, Saku, Nagano 385-8555, Japan
katsuaki.yanagiuchi@nifty.ne.jp

(Received: May 25, 2002; Accepted June 4, 2002)

The non-destructive and highly quantitative high-resolution Rutherford backscattering spectrometry (HRBS) was applied to the analysis of layered structure at the surface and near-surface of deposited thin film materials. The depth resolution of HRBS was determined as 0.2 nm from measurement of Ta/Co/Ta multilayer films. HRBS provided compositional and structural information, and Ar distribution for the near surface region of aluminum films deposited on Si-substrate by electron cyclotron resonance (ECR) sputtering and chemical vapor deposition (CVD). Ta-oxide/Ta multilayer specimens with were also analyzed for different milling processing. Individual Ta oxide layers were clearly resolved and the thickness of each layer was obtained. These results lead to a simple, easy and efficient calculation procedure of oxide layer thickness required for a process monitoring.

1. はじめに

従来から表面および深さ方向の濃度分布を求める手法として、イオンスパッタリングを併用し

たオージェ電子分光法(AES)、光電子分光法(XPS)および2次イオン質量分析法などの表面分析法が広く用いられている。しかし、Ar イオン

を用いたスパッタリングでは、正確な Ar の深さ方向の濃度分布を知ることが困難であり、深さ方向に数 nm の領域では、検出深さやイオンビームによるスパッタリングの影響で正確な層構造を知ることが容易ではない。

以上のような問題を解決する手法としてラザフォード後方散乱法(RBS)に注目した。RBS は、高速のイオンを試料に照射し、ラザフォード散乱によってエネルギーを失ったイオンのエネルギー分布を測定する手法である[1]。RBS は、非破壊的な測定でシミュレーションに利用する物理現象が確立されているので定量性にも優れており、物質の絶対組成や各層の膜厚を決定する手法として、広く用いられている。従来の RBS は、入射エネルギーが 1 MeV 以上の高エネルギーの加速器と半導体エネルギー検出器が用いられており、そのエネルギー分解能は 10~20 keV で深さ方向分解能としては 10 nm 程度である。

最近、高分解能化された中エネルギーイオン散乱法(MEIS)が表面や界面の研究にとって有力な測定法として研究が盛んになりつつある[2],[3]。多くの場合、入射エネルギー 100 ~ 200 keV が用いられているが、300~500 keV を利用した高分解能ラザフォード後方散乱法(HRBS)が開発された。このエネルギー領域では、He のイオン電荷分布が、ほぼ一定であるため、定量性に優れ、散乱断面積が大きいために、高エネルギー(1 MeV)の収量の約 100 倍となる高感度が得られることが知られている[4]。さらに、磁場型分析器とマルチアノードの位置敏感検出器を組み合わせることによって、エネルギー分解能 1.5 keV が実現されている[5]。

本研究は、HRBS 法による深さ方向分解能を決定し、表面から数 nm 程度の深さ方向の組成と構造を解析することと製造工程管理のために表面酸化層の膜厚を求める方法を検討することを目的として、巨大磁気抵抗効果(GMR)及びトンネル接合膜磁気抵抗効果(TMR)ヘッドを構成する

アルミナ、Ta の単層膜と Ta/Co/Ta 多層膜の HRBS 測定を行ったものである。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 深さ方向分解能確認用試料

Si 基板上に RF スパッタリングで 1 nm の Ta を成膜した後、Co の膜厚をそれぞれ 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 nm 積層し、次に 1 nm の Ta で Co を挟んだ 3 層膜を準備した。Co の膜厚は、蛍光 X 線分析法を用いて、単位面積あたりの重量を求め、Co の密度 (8.9 g/cm^3)から膜厚に変換して求めた。また、AFM で測定された表面粗さは、Ra で 0.8 nm であった。深さ方向分解能確認用試料の一覧を Table 1 に示す。

Table 1. Specimens used for determination of depth resolution .

specimen	Thickness of Ta/Co/Ta multilayer structure (nm)
A	1.0 / 0.6 / 1.0
B	1.0 / 0.8 / 1.0
C	1.0 / 1.0 / 1.0
D	1.0 / 1.2 / 1.0

2.1.2 アルミナ膜

2つの異なる方法でアルミナ膜を成膜した。

試料 E は、ECR (Electron Cyclotron Resonance) スパッタリングで Si 基板上に成膜したものである。ECR スパッタリングとは、マイクロ波を使ったサイクロトロン共鳴によって励起された電子を Al のターゲットに照射し、スパッタリングされた Al と活性化した酸素ガスとの反応によってアルミナを成膜する反応性スパッタリングのひとつである。

試料 F は、CVD で Si 基板上にアルミナを成膜したものである。CVD では、 H_2O と $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ の気体を交互に導入し、基板上に酸素イオンとアルミ

ニウムイオンを反応させてアルミナ膜を気相成長させている。

2.1.3. Ta 膜

GMR ヘッドや TMR ヘッドにおいて、Ta 膜は、いくつかの機能膜として利用されている。リード材料やアルミナなどの絶縁膜と金属材料との接着強度を高める役割として用いられている。また、プロセスにおけるダメージから GMR 及び TMR 膜を保護する機能を持っている。反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) やイオンミリングによる Ta 膜への影響を調べるために次の試料を準備した。

試料 G は、Ta を RF スパッタリングによって成膜した試料である。試料 H は、試料 G に Ar と O₂ との混合気体を用いて、Au を選択的にエッチングするための条件で RIE を行った試料である。試料 I は、試料 H で酸化した層を Ar イオンによるミリング装置で除去した試料である。

なお、それぞれの試料は HRBS 測定に至るまで大気中に置かれていたことから、いずれも表面に自然酸化層が形成されている。

2.2 測定条件

2.2.1 HRBS

HRBS の測定には、神戸製鋼所製 HRBS-500 を用いた。本装置には、製造プロセス途中の検査工程での利用を目的として、6 インチφのウェハ 12 枚の連続測定を可能とした搬送システムが装着されている。

測定は、入射エネルギーは、300 keV、散乱角は 80° あるいは 120°、入射角は 60° で行った。

2.2.2 走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)

HRBS による Ta 表面の酸化層の膜厚及び層構造解析の結果と比較するために、STEM による断

面観察を行った。STEM 観察用の薄片の作製には Focused Ion Beam (SII 製 SMI-9200) を用いた。STEM は、HITACHI HD-2000 を利用した。STEM の加速電圧は、200 kV である。膜厚測定に際して、Si の単結晶の格子像(格子間隔 0.31 nm)を用いて STEM の倍率校正を行った。

3. 結果と考察

3.1 深さ方向分解能

HRBS の最大の特徴は高分解能なスペクトルが得られることである。一般に分解能は、エネルギー分解能を指す。エネルギー分解能は、検出器など装置関数に依存するシステムレゾリューションのことである。最表面に対応するスペクトルの立ち上がりを用いて、16% 強度と 84% 強度との間のエネルギー幅で示される[1]。

試料 A, B, C, D からこの方法によって求めたエネルギー分解能は、1.4 keV と高分解能が実現されていることを確かめた。

エネルギー分解能が低下することによって、スペクトルは広がるが、実用上、膜厚がどの程度分離して確認できるかが層構造を解析するためには重要である。実用上、分離できる膜厚の最小値が深さ方向分解能である。

HRBS の深さ方向分解能を確認するために、試料 A~D のように Co 膜厚を 0.2 nm 毎に変化させた試料を測定した。HRBS の測定条件は、入射エネルギー 300 keV、散乱角 80°、入射角 60° である。

Fig. 1 に各試料のスペクトルを示す。290 keV 付近から 285 keV 付近までのピークが表面から 1 層目の Ta であり、285 keV 付近から 283 keV 付近にいたる Ta が減少している谷の大きさが、Ta の間にある Co の膜厚に依存する部分である。283 keV 付近から 278 keV 付近のピークは、3 層目の Ta である。そして、265 keV 付近にあるピークが Co である。Co の膜厚が 0.2 nm 増える毎に Ta の谷間の深さと Co のスペクトルの積分強度が変化

していることがわかる。また、3層目のTaにおける終端の変化を最大強度の半値におけるエネルギー値で示すと試料AからDの順に281.4 keV、280.9 keV、280.4 keV、279.9 keVであった。Coの膜厚0.2 nmに対して、0.5 keVのスペクトルの変化として識別できており、深さ方向分解能は、0.2 nmと決定した。

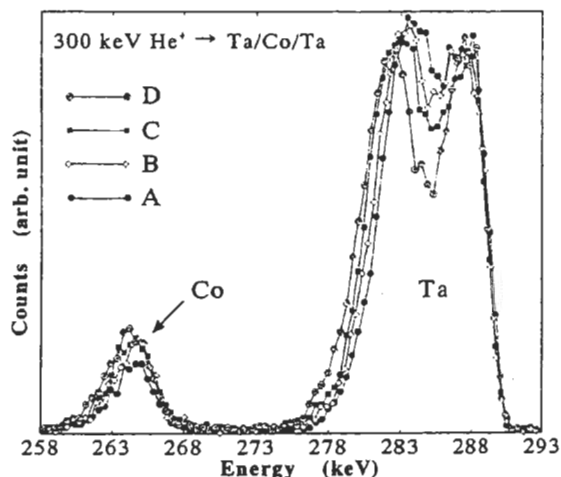


Figure 1. HRBS energy spectra of Ta/Co/Ta multilayer specimens A, B, C and D in Table 1.

3.2 アルミナ膜の深さ方向組成及び構造解析

アルミナは、ギャップや保護膜、TMRのバリア層など記録ヘッドにおいては、不可欠な材料である。特にギャップ層やバリア層には、欠陥が少なく、緻密で絶縁特性のよい膜が要求されている。ECRスパッタリングやCVDで成膜したアルミナ膜が要求特性を満足するものとして期待され、検討された。成膜方法の違いによるアルミナ膜をHRBSで測定した。入射エネルギーは300 keV、散乱角は120°、入射角60°で行った。

膜厚及び深さ方向の組成の求め方としては、以下の手順で行った。層の数とそれぞれの層の組成及び膜厚をパラメータとしたシミュレーションスペクトル[6]と実測スペクトルとの残差二乗和 χ^2 が最小となるまでパラメータを変化させてフィッティングを繰り返し、最適化を行った。

Fig. 2にECRで成膜したアルミナ膜、試料EのHRBSスペクトルを示す。220 keV付近にAl、

Si、O以外のピークが検出された。エネルギー値からArと同定された。しかもArは深さ方向に組成分布を持っていることがわかった。Arを含む層構造をパラメータとして設定し、フィッティングを行った。Si基板とアルミナ膜との界面に5 nmのシリコン酸化層を設定することでさらに χ^2 を小さくできた。得られた層構造をFig. 3に示す。

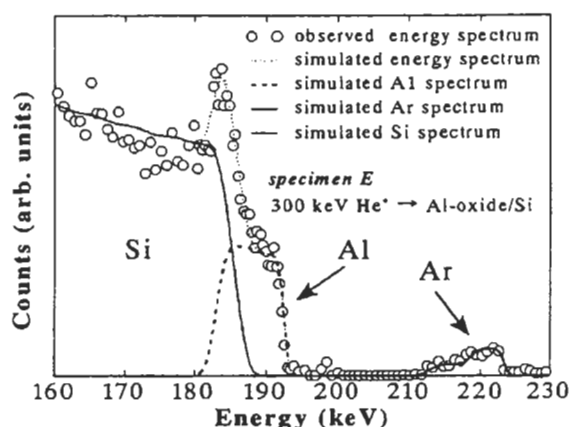


Figure 2. Observed and simulated HRBS energy spectrum of specimen E.

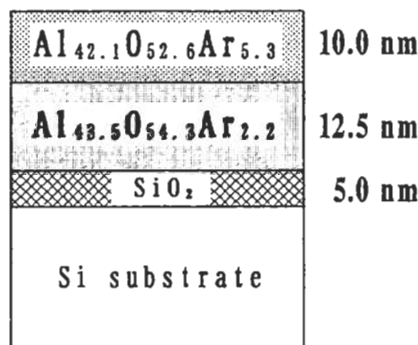


Figure 3. The structure of Al-oxide/Si multilayer film based on the simulation for HRBS energy spectrum of ECR sputtering specimen E.

アルミナ膜中のAr含有率が、成膜初期から12.5 nmの領域で2.2 at%、膜表面10.0 nm領域で5.3 at%であり、アルミニウムと酸素の比が2:3よりAlリッチであった。ECRでは、酸素イオンやArイオンも加速される。酸素イオンがアルミニ

ウムと反応する前にシリコン表面を酸化し、アルミナが成膜されるとともに Ar が取り込まれたものと考えられた。

これまで電子線マイクロアナライザーを使って薄膜全体の Ar を定量した例[7]はあるが、AES や XPS など Ar イオンスパッタリングを併用する手法では、入射イオンと区別がつかないために深さ方向の分析が行われた例はなかった。HRBS によって Ar の深さ方向の定量化が実現された。

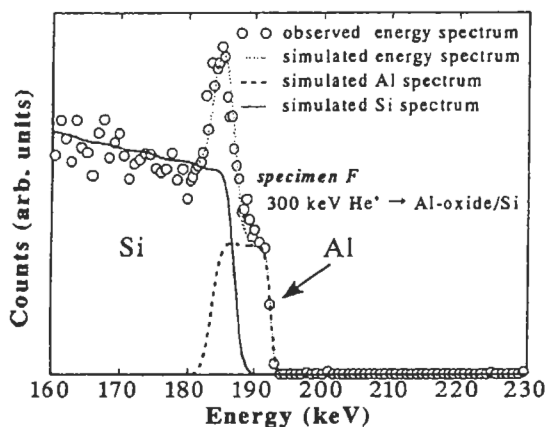


Figure 4. Observed and simulated HRBS energy spectrum of the specimen F.

Fig. 4 に CVD で成膜したアルミナ膜の HRBS スペクトルを示す。Ar を使っていないことから試料 E で見られた Ar のスペクトルは検出されていない。

フィッティングを最適化した結果を Fig. 5 に示す。Si 基板とアルミナ膜との界面のシリコン酸化層がなく、アルミナ膜の組成は、アルミニウムと酸素の比が 1:1 と反応は不十分であったが、深さ方向には均一な層構造であった。

ECR、CVD とともにガス圧やチャンバー内の到達真空度等の成膜条件を変えることで Ar の取り込み量や反応性を調整できる。100 nm 以下の実用領域で成膜条件の最適化を図り、不純物がなく、化学量論的な組成のアルミナを得るために HRBS は有効な手法である。

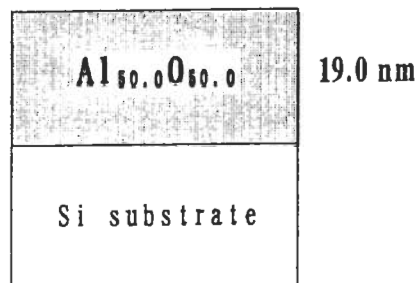


Figure 5. The structure of Al-oxide/Si multilayer obtained by the simulation for HRBS energy spectrum of specimen F.

3.3 Ta 膜の表面酸化層の評価

Ta₂O₅/Ta 膜の XPS による深さ方向分析が Hofmann らによって行われた。Ar イオンスパッタリングによって酸素が選択的にスパッタリングされ、2 価、4 価の Ta 酸化物を生じることが示された[8],[9]。また、3 kV の Ar イオンを Ta₂O₅ に照射した試料の MEIS が行われ、表面 1.8 nm の領域が TaO_{0.9} であったことが報告されている[10]。XPS や AES など Ar イオンスパッタリングを用いた深さ方向の解析では、Ta 酸化層の層構造を把握することは容易ではない。

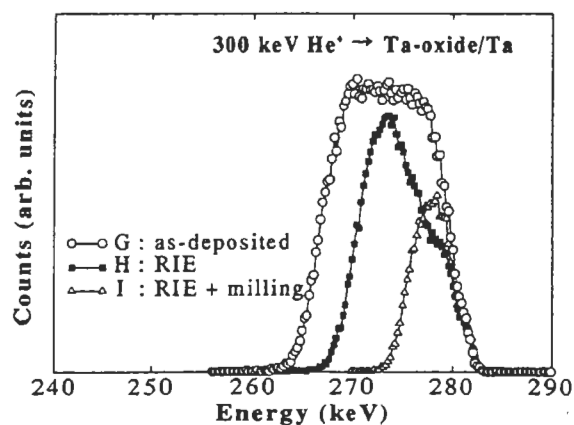


Figure 6. HRBS energy spectra of processed Ta films G, H and I.

そこで、HRBS を用いて、試料 G、H、I の詳細な層構造の解析を行った。得られたスペクトルを Fig. 6 に示す。

エネルギー幅と強度の変化から RIE、ミリングとプロセスが進むと膜厚が薄くなり、酸化が進行していることがわかる。

次に STEM を用いて層構造を確認した。Ta 酸化層が観察できるように HRBS 測定後の試料表面に Au を成膜してから、FIB を用いて、STEM 観察試料を作製した。それぞれの層構造の STEM 像を Fig. 7 に示す。

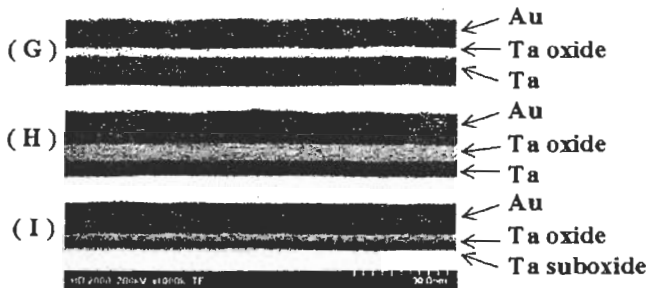


Figure 7. Scanning TEM image of Au/Ta oxide/Ta multilayer for specimens G, H and I.

STEM 像から Ta 酸化層と Ta 層の膜厚を測定した結果を Table 2 に示す。G → H → I と REI からミリングへとプロセスが進行するに伴って、Ta 酸化層と Ta 層の厚さが減少し、酸化層の状態変化が見られた。

Table 2. Thickness of Ta oxide and Ta layers measured from STEM images.

specimen	Thickness (nm)	
	Ta	Ta oxide
G	9.9	2.9
H	5.2	5.6
I	2.4	3.2

Fig. 6 の HRBS スペクトルからシミュレーションとフィッティングを行って得られた結果について述べる。Fig. 8 は、試料 G (as-deposited) の層構造である。Ta 成膜後、大気中にさらされたものであるため、表面 2.8 nm の Ta₂O₅ は、自然酸化層である。酸化層と金属層との界面の TaO は、界面の粗さや Ta₂O₅ と Ta が混合している層を反

映しているとも考えられる。

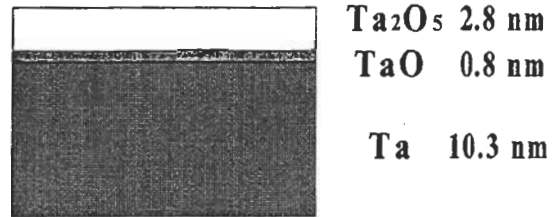


Figure 8. The structure of Ta-oxide/Ta multilayer based on the simulation for HRBS energy spectrum of as-deposited Ta film, specimen G.

試料 H (RIE) の層構造を Fig. 9 に示す。Ar と O₂ との混合気体を用いた RIE によって、試料 G より、酸化層を含む全体の試料膜厚が 2 nm 程度減少し、Ta の酸化層が増加した。酸化層は Ta₂O₅ の下に試料 G と同様、Ta₂O₅ と Ta の混合と考えられる TaO が形成された層構造であった。

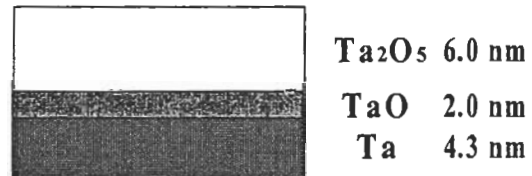


Figure 9. The structure of Ta-oxide/Ta multilayer based on the simulation for HRBS energy spectrum of Ta film after RIE, specimen H.

今回の RIE 条件は Ta のエッチングを抑えるが、むしろ酸化を促進するものであった。RIE によるダメージ保護に Ta を用いる場合がある。製品特性に影響を与えないよう形成される酸化層の膜厚を十分把握して、保護膜としての Ta 膜厚や RIE の条件を決める必要がある。



Figure 10. The structure of Ta-oxide/Ta multilayer based on the simulation for HRBS energy spectrum of Ta film after milling, specimen I.

試料 H の酸化層を Ar イオンミリングで除去した試料が I (RIE + milling) である。その層構造を Fig. 10 に示す。

6 nm 程度エッチングされ、Ta 膜が 10 nm 以下となっている。Ar イオンスパッタリングによってアトムミキシングが起きることが知られており、その領域は、10 nm 程度である。残った膜全体が酸化していることは、この現象を示している。同時に Ar イオンによる酸素の選択スパッタリングによって TaO₂ や Ta₂O₃ など低い酸化物に還元されたものと考えられる。

なお、表面は、大気に一度触れているために Ta₂O₅ となっている。

4. Ta 膜の表面酸化層の膜厚決定方法

膜厚や組成を決定するためにはシミュレーションと実測のスペクトルが一致するまでフィッティングを繰り返す必要がある。この作業には、時間を要している。製造プロセスで利用するには、精度よく、すみやかに結果を出力することが望まれており、アルゴリズムなどプログラムの改良が必要とされている。

我々は、現状のプログラムを利用して、容易に表面酸化層を求める方法を考案した。試料 G のスペクトルを例にその方法を述べる。

Fig. 11 のように表面酸化のない Ta のシミュレーションスペクトルと試料 G のスペクトルとの差をとることによって高エネルギー領域に差スペクトルが得られる。この差スペクトルが Ta の酸化層に相当するスペクトルである。次に同じ膜厚に設定した Ta と Ta₂O₅ のシミュレーションスペクトルとの差スペクトルの積分強度を求め、膜厚と積分強度との検量線を作成する。測定された差スペクトルの積分強度から検量線を使って Ta 酸化層の膜厚が算出される。Ta の膜厚は、表面酸化のない Ta のシミュレーションから得られた Ta の膜厚から差スペクトル法で求めた酸化層の膜厚を引き算した値である。

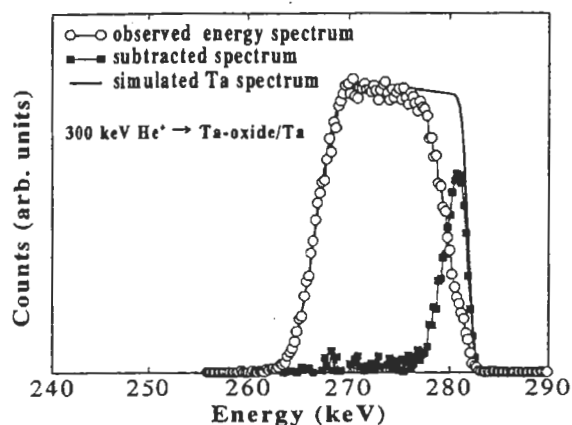


Figure 11. Observed and subtracted HRBS energy spectrum of as-deposited Ta film, specimen G.

求めた結果と STEM 像から求めた膜厚との比較したものを Table 3 に示す。HRBS では、酸化層を Ta₂O₅ として算出しているため、価数の異なる酸化層が存在する場合には STEM の結果とずれが生じるものと考えられる。

Table 3. Thickness of Ta oxide and Ta layers obtained by means of HRBS and STEM for specimen G.

specimen	Thickness (nm)	
	Ta	Ta oxide
HRBS	9.8 ± 0.1	2.5 ± 0.1
STEM	9.9 ± 0.6	2.9 ± 0.6

製造プロセス途中での酸化層膜厚を管理する上では、相対的な比較でも十分に利用価値のあるデータとなる。再現性のよい HRBS で差スペクトルを用いて算出する本方法が便利である。

4. まとめ

Si 基板/Ta/Co/Ta の多層薄膜の測定から実用レベルでの HRBS の深さ方向分解能が 0.2 nm であることを確認した。

AES や XPS では苦手であった検出深さに相当する領域の深さ方向分析、特に薄膜中の Ar の深さ分析や Ta 酸化層の層構造などの解析に HRBS が応用できることを示した。

成膜条件や製造プロセスの違いによる材料表面近傍の層構造解析を行った。成膜条件の最適化を図ることや製造プロセスの違いによる薄膜表面への影響を把握することは、製品特性を安定化するために必要であり、HRBSは役に立つ手段のひとつである。また、プロセス途中で酸化層の膜厚など定期的にモニターし、異常が発見された場合に、すみやかに改善するという源流管理にも有効である。そのためには、測定及び結果出力までの時間をできるだけ短くすることが望まれている。解決策のひとつとして、時間を要するフィッティング作業を必要としない差スペクトルを用いた表面酸化膜厚測定法を提案した。

HRBSは、AESやXPSを補う深さ分析手法であり、ナノテクノロジー関連の製品開発及び品質管理に有効な手法のひとつとして今後の応用が期待される。

参考文献

- [1] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York, 1978.
- [2] R. M. Tromp, in Practical Surface Analysis, 2nd Edn., Vol. 2, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, Chap. 10, pp. 577 - 613, JohnWiley, Chichester (1992).
- [3] 越川孝範, 安江常夫, 応用物理, **64**, 5, 427 (1995).
- [4] K. Kimura and K. Nakajima, Surf. Sci., **22**, 431 (2001).
- [5] K. Kimura, M. Kimura, Y. Mori, M. Maehara and H. Fukuyama, Application of Accelerators in Research and Industry, ed. by J. L. Duggan and I. L. Morgan, p.500 - 503, The American Institute of Physics (1999).
- [6] Y. Kido and T. Koshikawa, J. Appl. Phys., **67**, 187 (1990).
- [7] S. Tanuma, J. Surf. Anal., Vol.4, No.3 (1998).
- [8] S. Hofmann and J. M. Sanz, J. Trace and Microprobe Technol., **1**, 213 (1982-1983).
- [9] S. Hofmann, in Practical Surface Analysis, 2nd Edn., Vol. 2, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, Chap.

4, pp. 169 - 172, JohnWiley, Chichester (1990).

[10] D. W. Moon, H. K. Kim and H. J. Surf. Anal., Vol.5, No.1 (1999).

[11] J. C. Armstrong, J. V. Mullendore, W. R. Harris and J. B. Marion, Proc. Phys. Soc., **86**, 1283 (1965).

[12] 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘, 固体表面分析Ⅱ, 第9章, pp. 433 - 449, 講談社 (1995).

査読者との質疑

査読者 摂南大学 井上 雅彦氏

[査読者]

本論文ではナノ構造解析手段としてのHRBSの有用性について具体的な例が示されており、また製造工程管理のための酸化膜厚計測の方法について提案がなされています。実用表面分析の観点から大変興味深く、JSAに掲載する価値があると判断いたします。本論文をよりわかりやすくするため、以下の事柄について表現の修正等、ご検討下さい。

深さ分解能 0.2 nm には大変感心いたしました。が、参考データとして、この測定では試料界面のラフネスはどの程度であったのでしょうか。他の試料のSTEM断面写真からRFスパッタリングで作製された膜は、かなり平坦性は良いと思われませんが、大雑把にでも数値に示されていれば読者の参考になると思います。

[筆者]

Ta/Co/Ta 膜表面をAFMで測定したRaを本文に加えました。

[査読者]

Ta 試料の準備、およびそれを用いた実験に関する記述がやや不明瞭です。

試料Hは、試料Gに対して「Auを選択的にエッチングするために」RIEをほどこしたものとありますが、Au膜はSTEM観察する際に堆積させたものですから、もともと試料HにはAuは含まれていないはずで。

[筆者]

RIEは、材料を選択的に除去する方法でAuの場合の条件を用いて、保護膜として機能するTa膜への影響を調べることが本実験の目的です。

「試料Hは、試料Gに対してAuを選択的にエッチングするためにRIEをほどこした」のではなく、「Auを選択的にエッチングするための条件で」Ta膜に対して処理したということです。

誤解を与える表現でしたので変更いたしました。

[査読者]

この試料の解析結果であるFig. 9に関連して本文では「RIEによってTa膜が2nm程エッチングされ..」とありますが、Fig. 8の10.3nmからFig. 9では4.3nmまで薄くなっていますので文章と対応していないように思います。

[筆者]

酸化層を含む全体の厚さの変化を示したところでしたが、誤解される表現を改めて、「酸化層を含む全体の試料膜厚が...」と書き換えました。

[査読者]

試料Iの解析結果であるFig.10にはTa層を加えておいた方がわかりやすいと思います。このあたりの文章表現、図面をご検討下さい。

[筆者]

試料Iでは、Fig. 10のような構造となっており、Ta層は残っておりません。Fig. 7のSTEM写真で試料Iの下層のコントラストが試料G、HのTa層よりグレーであることからTa₂O₅とTaとの中間の酸化状態と見る事ができます。

Fig. 7で下層をTaと図示したことが誤りでしたのでTa suboxideと訂正しました。

[査読者]

Arの濃度分布解析ではAr濃度が表面10nmのところでは2.2at.%から5.3at.%に急激に変化してい

るという結果で、スペクトルにも明らかに段差が確認されますが、これにはなにか理由が考えられますか。

[筆者]

成膜条件を意図的には、変えてはいません。成膜の途中で真空の状態やパワーなどが変化したことが考えられますが、明確な理由は把握しておりません。

[査読者]

上記にも関連するかもしれませんが、Ta酸化膜の解析ではそれぞれの酸化膜においてストイキオメトリックな組成を仮定されているようですが、例えばTaO₂層とTa₂O₃層の間に両者の微粒子の混合層のようなものがあれば、酸素の濃度は連続的に変化しても良いように思います。シミュレーションではそのような可能性は否定されるのでしょうか。

[筆者]

この膜厚領域においては、TaO₂とTa₂O₃とを連続的な変化としてシミュレーションすることは可能です。

一般に、RBSでは、膜厚と組成をひと組にした層を設定して層構造をモデル化し、シミュレーションを行います。層数を増やすことで連続的な変化として表すことができます。ひとつの層の設定膜厚は、エネルギー分解能が一つの目安となります。膜厚を細かく設定してもエネルギー分解能の範囲内では、シミュレーションの結果に変化はほとんどありません。

試料G~Iのエネルギー分解能は、界面の混合層あるいは界面の粗さが大きくなったことによって2.5keVと大きくなっていました。

Taの場合のエネルギー幅を膜厚に換算すると約2nmとなります。したがって、TaO₂とTa₂O₃の両者の界面2nmの範囲では、連続的に酸素濃度が変化している可能性があります。

[査読者]

磁場型分析器は通常の RBS で使用される半導体検出器に比べてエネルギー分解能は高いですが、イオンのみを検出するために、定量分析では散乱 He⁺イオンの生き残り確率(イオン化率)が問題となるように思います。今回の実験のエネルギー領域ではイオン化率が非常に大きいことが本文中に記載されていますが、そのエネルギー依存性に興味があります。今回シミュレーションされたエネルギー領域ではほぼ一定とみなされるのでしょうか。それとも何か関数形を仮定されているのでしょうか。そのあたりについても簡単な記述があると良いと思います。

[筆者]

参考文献[4]の中で 300~500 keV の He⁺を採用することの利点が述べられています。このエネルギー領域では、He のイオン電荷分布は、65%が He⁺で、その割合がエネルギーに依存しない[11]ことが示されています。高エネルギーになると He⁺の割合が急激に減少します。

また、175 keV で Si に入射させた場合の中性子化率が 35%であることが示されています[3]。

イオン電荷分布が一定である 300~500 keV の測定で定量性のよい分析が可能となります。

査読者 物質・材料研究機構 田沼繁夫氏

[査読者]

本論文は高分解能 RBS を用いて薄膜分析をおこない、その分解能を明らかにすると同時に各種酸化膜の分析への適用例を示したものである。このなかで、他の分析法では分析しがたい Ar の膜中での分を明らかにし、酸化膜の管理分析に適用するなど実用的にも優れている。

以上から、この論文は十分に JSA に掲載する価値があると判断致します。

「1. はじめに」 に 「・・・、深さ方向に数 nm の領域では、検出深さやイオンビームによるスパッタリングの影響で正確な層構造を知ることが容易ではない。」とありますが、SIMS はご指摘通りだとはおもいますが、XPS や AES

では角度分解で最も良く解析している領域でもあります。また、Background 解析でも XPS では盛んに分析されている領域ではないかと考えます。したがって、この文章はイオンスパッタリングを併用する場合に限定して記述すべきではないかと考えます。

「1. はじめに」に「また、Ar イオンを用いたスパッタリングでは、正確な Ar の深さ方向の濃度分布を知ること困難である。」とありますが、この文章は組み立てを逆にしないと、読者に誤解を与えるように思われます。

[筆者]

ご指摘の通り、本文を書き換えました。

[査読者]

2.1.1 において、Co の密度を用いて膜厚に換算していますが、密度を記入してください。これは薄膜とバルクでは一般的には密度は異なると思われれます。

[筆者]

薄膜の密度が、決めるのが難しいため、バルクの値を用いました。ご指摘の通り、Co の密度を加筆いたしました。

逆に HRBS と TEM で求めた膜厚との比較で薄膜の密度を求めることができると考えています。

[査読者]

3.1 における RBS の分解能定義に文献をつけてください。「エネルギー分解能は、検出器など装置関数に依存するものであり、理想的なスペクトルに加成されるバラツキ(ガウス分布)に相当するものである。」

とありますが、この文章ではランダムノイズだけを与えるように読めます。誤解を与えると思われれます。再考してください。

[筆者]

文献を示すと共に書き改めました。

[査読者]

Fig. 1 の本文中における説明及び結果が定性的です。なんとか定量的な表現はできませんか？

[筆者]

膜厚の違いによる変化が最も顕著に現れてい

る3層目のTaのエネルギー値を示しました。

[査読者]

Fig. 3, 4の組成式の桁数は3ですが、これだけの精度が保証できるものでしょうか？

[筆者]

RBSは、標準試料を必要とせず定量性に優れているとされています[12]が、精度についての記述がありません。散乱断面積が Z^2 に依存性を持つことから重い元素においては、感度が高く、定量精度がよくなると考えられます。しかし、アルミナにおいては、感度が低い元素同士であり、定量精度は劣ると思われます。

ただし、シミュレーションの際、Arの設定値を0.1 at%変えると χ^2 が変化し、フィッティングの結果が異なることから、小数点以下1桁の違いに有意差があるものと判断しました。

[査読者]

「アルミナ膜中のArは、ピンホールの原因となる欠陥を生じているものと考えられる。」とあり、文献やその他の考察がなく、唐突な感じがします。どういう理由でそう推論できるかを記述してください。

[筆者]

RFスパッタリング法で成膜されたアルミナ膜中のArの含有量とピンホール発生と対応する結果を得ていますが、本研究の試料での確認を行っておりません。現時点で根拠を示すことができませんので、ご指摘の記述を削除いたします。今後、アルミナ膜のキャラクタリゼーションについて、検討いたします。

[査読者]

Table 3の結果及び方法は大変に興味深いものがあります。できれば表中の値に誤差範囲をつけてください。これがわかると実用性がはっきりすると思います。

[筆者]

Ta膜のHRBS測定強度は、5,000 counts以上でした。計測ばらつきは、ポアソン分布に従いますのでノイズの大きさは、強度を n としたとき、次の式で表されます。

$$\sigma \approx \sqrt{n}$$

この場合のばらつきは1.4%以下となります。したがって、Ta oxideの膜厚の誤差は 3σ で ± 0.1 nmとなります。

STEMは、50万倍のBitmapファイルから膜厚を読み取りました。10箇所での測定で σ は、0.2 nmでした。 3σ を誤差範囲とすると ± 0.6 nmとなります。

以上の値をTable 3に加えました。