表面分析における荷電粒子の利用†

——高速イオン後方散乱法——

平 木 昭 夫

大阪大学工学部 吹田市山田上

1. はじめに

表面分析に荷電粒子（イオンや電子）が用いられる場合は少なくない。たとえば低速電子回折法（LEE D）、イオンマイクロアナライザー法（IMA）やこれから解説するイオン後方散乱法などがある。数 MeV のエネルギーをもつ H^+ 、 He^+ や He^{2+} の軽いイオンを用いるこの“後方散乱法(backscattering method)”は固体物質の表面およびそこから数 μm の深さまでの原子素性および不純物の同定とその深さ方向の分布(depth distribution)を物質を破壊することなく(non-destructive method)知るのに有効な測定法である。この方法は最近のイオン注入法による新しい半導体素子の開発化に伴って、注入された不純物の分布やそのアニールの様子などを知る目的に使用され、その有用性が認められ始めた。しかし、この方法自体は決して新しいものでなく、すでに原子核物理の分野ではほとんど20年前から知られていた。けれどもこれの他分野での応用はごく少数の例外を除いてここ10年以前まではなかったといえる。そうして最初にわれわれ世間一般の興味を引いた応用例はつぎのことであろう。1967年9月米国のサーベイヤー5号が月面に無人着陸して月面土壌の化学分析を簡単な後方散乱法により行い、その結果を地上に送信した。この場合、測定装置はごく簡単であった。すなわち放射線源を月面に置き、これから放出される α 粒子(He^{2+} イオン)が土壌に衝突して、弾性散乱され、はね返ってくるのを適当な位置にセットした検出器で受け、そのエネルギー分析より土壌各成分の質量、したがって成分要素が同定さ

れた。この結果はのちになって、アポロ12号の持ち帰った“月の石”の分析結果とよく合致した。なぜこの方法が最近に至るまであまり用いられなかったかの理由はいろいろある。その一つはこの方法に伴う重要な技術的問題としての高速荷電粒子のエネルギー分析手段にある。従来は、磁石を使う(magnetic analyzer)分析だったので、データを得るのに長時間要した。しかし1960年代に出現した半導体検出器がこの困難を開き、短時間測定を可能にしたのである。すでに述べたごとく、後方散乱法は試料を構成する各成分要素の同定とその深さ方向の分布を試料表面から数 μm のところまで約 $100 \text{ \AA}$ きざみで知ることができる。しかも少量(数ミリ四方で厚さ数 μm 以上でよい)の試料しか必要としないいうえ、これをほとんど破壊することなく、半導体検出器を用いて短時間(ほとんどの場合1時間以内)に測定を行いうる。したがって、この方法は金属、半導体を初め絶縁および磁気薄膜などに関する物性物理的、工業的な諸研究分野はいうまでもなく最近問題となっている公害のモニターに至るまでいろいろ応用できるのである。これらの例についてはのちに紹介する。さて一般に後方散乱の原理より説明する必要がある。そこでまず、この原理について述べ、ついで応用例を紹介しよう。

2. 後方散乱法の原理

後方散乱法とは一口でいえば、物質に打ち込まれたイオンが物質中の原子核と衝突してはね返り物質(backscatterer)外へ飛び出したもののエネルギー分析から物質に関する情報を得る方法である。しかし、これが正確な情報であるためには、用いられるイオンについての種々の条件が必要である。結論からいえば、これらの条件を満足するイオンが数 MeV の He^+ や H^+ などである。ではどんな条件なのだろうか?。これら

† Application of Charged Particles to Surface Layer Analysis——Ion Backscattering Method——. Akio HIRAKI: Department of Electrical Engineering, Osaka University, Suita, Osaka, Japan.

を知るにはまずイオンの物質（固体）中における挙動に関する知識が要求される。したがって、このことについての理解が後方散乱の原理を説明する前に是非必要である。

(1) 荷電粒子（イオン）の物質中での挙動

イオンが物質中に打ち込まれると、物質中の原子（核）と互いに相互作用を行うため、イオンは散乱される。この散乱は2つのタイプに分類される。1つは“弾性散乱”である。これは散乱前に粒子および散乱体（物質中の原子）がもっていた全運動エネルギーが散乱後も保存される場合である。他は“非弾性散乱”である。この場合、全運動エネルギーの一部が他のエネルギーに変わるため保存されない。たとえば、物質中の電子励起などにエネルギーが消費されるケースがこれに当たる。なお、一般に上記2つの散乱は同時に起こる。しかし粒子のもつエネルギー（または速度）によっていずれか一方の過程がより多く起こる。この区分の目安は粒子の速度（ V_p ）が物質構成原子のもつ電子の軌道運動速度（ V_e ）より大きい小さいかによる。(a) $V_p \geq V_e$ のとき、弾性散乱はほとんどなく電子励起（非弾性散乱）が起こる。その理由を簡単にいえば、粒子と軌道電子間の時間的に変化するクーロン相互作用の電子励起に対応するフーリエ成分が十分大きくなるからである。一方(b) $V_p \ll V_e$ の場合、上記相互作用の時間的な変化は十分ゆっくりで電子励起は無視できる（断熱近似が成立）ため、ほとんど弾性散乱のみが起こりうる。では V_e は一般にどの程度であろうか？物質格子の形成に寄与する電子は原子の最外殻電子であり、その速度は 10^8 cm/sec の程度である。したがってその運動エネルギー（K.E.） $\frac{1}{2} m V_e^2$ は数 eV 以下と考えてよい（ただし、 m は電子質量）。ここでは Seitz と Koehler¹⁾ の理論に従い K.E. = 0.5 eV としておく（これをかれらは characteristic electron energy とよんでいる）。すると一応の目安として、

$$V_e^2 \sim 1 \text{ eV}/m \quad (1)$$

したがって、質量 M_1 で速度が(1)式の V_e に等しい粒子（イオン）の K.E. は

$$\frac{1}{2} M_1 V_p^2 (= V_e^2) = \frac{1}{2} M_1 \cdot 1 \text{ eV}/m \quad (2)$$

また $M_1/m \sim A$ （ A は粒子の原子量） $\times 1840$ であるから、電子励起（原子のイオン化も含む）に必要な最小の K.E. は(2)を E_i と書けば

$$E_i \approx A \text{ keV} \quad (3)$$

これは簡単で記憶するに便利な関係式である。しかもこれは、多くの物質で係数 2 以内で成立するといわれ

ている。たとえば、入射エネルギーがそれぞれ H^+ （プロトン）のとき 1 keV、 Cu^+ （銅イオン）では 65 keV 以上になると物質内でイオン化が起こる。なお、この E_i をもつ粒子のドブロイ波長は、 $\lambda = h/p = 0.045 \text{ \AA}$ ($\text{eV}/A \cdot E_i$)^{1/2} より、 $\lambda \sim 1/A \times 10^{-3} \text{ \AA}$ （ただし $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$: オングストローム）となり、原子間隔に比して十分小さい。したがって、特別の場合を除いて古典粒子像が成立する。しかも後方散乱法に用いる粒子のエネルギーはこの E_i より数桁も大きい（後述）ので粒子像が採用されるが、相対論の補正を要するほどの高エネルギーではない（このためすべての計算は簡単になる）。さて、このようなエネルギーをもつ粒子（ $V_p \gg V_e$ 、だから高速粒子と名付けよう）がなぜ後方散乱法に用いられるのか？この答は高速粒子の物質中での挙動を考えることにより得られる。紙面のついでで説明はごく定性的²⁾に行う。物質中を運動するこれら高速粒子にとって、物質とは、単に原子核が互いに遠く離れて希薄に点在している空間にすぎない。それは、原子の大きさ（数 $\text{\AA}$ ）が原子核（数 $10^{-8} \text{ \AA}$ ）より桁違いに大きいからである。これら原子核は、まわりに雲状に分布する電子により支えられている。しかし、すでに述べたごとく、電子のエネルギーは数 eV の程度であり、その質量は粒子の数倍以上も小さいため、電子は非弾性散乱により粒子から少しずつエネルギーを奪う作用をするけれども粒子運動の方向に直接大きな影響は与えない。したがって高速イオン粒子のほとんどは、図1のごとくガラガラの間隙を通り抜けて前進していく（前方散乱）。ただごく一部の粒子は原子核と正面衝突して、これにエネルギーを与えて格子点からはじき出し（弾性散乱）自身も大きく（広角）散乱さ

図1 後方散乱法に用いられる高速イオン (He^+) の標的物質中の振舞い。非常に小さな確率で広角散乱（後方散乱を含む）を行うが、大抵は前方（小角）散乱である。なお広角散乱に寄与する原子核のみを図示する。

れる（この中に後方散乱が含まれており、これらが検出器に飛びこむ）。この正面衝突（または広角散乱）の確率は、散乱断面積(σ)という術語を用いて表現すれば、 σ (広角) $\sim$ 数バーン ($\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$) となる。このように σ (広角) は小さいため、後方散乱されて半導体検出器に飛び込んでくる粒子は、それまでに一度も広角散乱を経験していない。つまり1回散乱 (single collision) によるものがほとんどである。これは後方散乱法にとって非常に重要な条件である。広角散乱 (すなわち弾性散乱) の機構は、これら高速粒子の場合には、物質とイオンの両原子核 (電荷を Z_1e と Z_2e とする) 間のクーロン反発力に基づくラザフォード散乱である。両者の距離が r のとき、クーロンのポテンシャルエネルギーは $Z_1Z_2e^2/r$ である。一方粒子の運動エネルギーを E とすると、ポテンシャルの大きさが、この E と同じ程度になる距離 $r=b$ まで両者が近づくと広角散乱が起こると考えられる。正確には $b = Z_1Z_2e^2 (M_1 + M_2) / M_2E$ で与えられ、衝突半径と名づけられる。後方散乱法に用いられるのは軽いイオンである ($M_1 \ll M_2$) から $b \approx Z_1Z_2e^2 / E$ と簡単になる。ここで、例題として 2 MeV の He^+ ($Z_1=4$) がケイ素 ($Z_2=14$) 中を運動する場合の b を求めてみれば $b \sim 10^{-4} \text{ \AA}$ である。したがって、すでに述べた広角散乱はイオンが原子核のごく近く ($\sim 10^{-4} \text{ \AA}$) を通らねば起こらない (つまり正面衝突) ことが定量的にも理解できる。なおラザフォード散乱の式はのちに示す。さて物質中の電子の役割もまた後方散乱法に重要な事情をもたらす。すなわち、高速イオンの通路に存在する電子群は、前述のごとく個々の影響としては少しのエネルギーを非弾性散乱によりイオンから奪うのであるが、集積した効果としては、このイオンに対するブレーキ的作用をする。これら物質中の電子によるエネルギー損失の目安を電子阻止能 (electronic stopping power) とよび (dE/dx) で表す。たとえば 2 MeV の He^+ イオンが $1 \text{ \AA}$ 進むさいのエネルギー損失は物質により異なるが数 $10 \sim 100 \text{ eV}$ である。すなわち $(dE/dx) \sim 50 (\text{eV}/\text{\AA})$ の程度となる。この量は後方散乱法がもたらす試料の深さ方向についての情報解析に不可欠である。なお、この阻止能は原子核物理の分野で多くの測定がなされているが、とくに H^+ , He^+ および He^{++} に関するデータが圧倒的に多い。これもほとんどの後方散乱法に上記イオンが用いられる理由の1つである。さて、いままで述べてきたことをつぎにまとめてみる。後方散乱法に高速イオンを用いる場合を考える。図2(a)のごとくエネルギー E_0 で入射した

図2 入射イオンが物質中で散乱され、検出器に飛び込むまでの過程。高速イオンは1回散乱であるが低速イオンは多重散乱を行う。

イオンが物質中で後方散乱を受け E' なるエネルギーで検出器に飛び込んでくる。高速イオンは1回散乱だから、この過程でイオンが失ったエネルギー ($\Delta E = E_0 - E'$) はつぎの各エネルギーの和である。(a)表面からある深さ x の原子核まで直進する間に失ったエネルギー、(b) x において原子核と衝突して後方散乱を受け、原子核に与えたエネルギー、(c) 後方散乱により x から物質中を逆戻りして物質外に出るまでに失うエネルギー。このうち(a)と(c)は (dE/dx) を用いて、また(b)は弾性散乱であるからエネルギーおよび運動量の保存側よりおのおの簡単に計算できる。したがって $E' \rightarrow E_1(x)$ の対応がほとんど一義的にきまる。しかし、イオンが低速の場合1回散乱の仮定が成立しないため図2(b)のごとく散乱過程が複雑になり E' を $E'(x)$ に対応させるのは不可能である。このため、高速イオンが後方散乱法に不可欠なのである。なお、高速イオンを用いれば、上記のこと以外にも利点がある。

すなわち(i)試料の損傷 (物質の原子が弾性散乱により格子点からはじき出される) 程度は非常に小さい (後述のラザフォード散乱式より損傷の断面積は E^{-1} に比例するのがわかる)。(ii)試料の深いところまでの情報が得られる (イオンが奥深く侵入するから)。(iii) その他 (後述)。したがってエネルギー (E_0) として $E_0 \geq 100 \text{ A keV}$ (3) 式参照) をみたすイオンを後方散乱法に用いるのが望ましい。

(2) 後方散乱法

加速器により 100 A keV 以上のエネルギーに加速された高速イオン (たとえば He^+) は図3に示されるよ

図3 後方散乱法の実験(簡略図)

図4 後方散乱法の装置(簡略図)

うにコリメーターを通して試料上に直進する。これら粒子は、試料中の原子核により弾性(ラザフォード)散乱を受ける。この散乱粒子を検出器で受けそのエネルギー分析より試料に関する以下の諸情報得られる。なお、図4に、この方法に用いられる具体的な装置の簡略図を示す。また、この方法が後方散乱法とよばれるのは、より後方に散乱された粒子ほどより正確な情報(後述の理由)をもたらすので、検出器をできるだけ図3の散乱角(実験系)が $\theta=180^\circ$ である散乱粒子をキャッチしうる位置に置いて測定するからである。

(i) 試料表面にある原子の質量決定

試料表面に質量 M_2 の原子が存在しているとき、これにより θ の方向に弾性散乱された粒子(質量 M_1)のエネルギー(E')と入射エネルギー(E_0)との間にはつぎの関係がある。

$$E' = K(M_1, M_2, \theta) \cdot E_0$$

$$\text{ただし、} K = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} + \left[\left(\frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \right\}^2 \quad (4)$$

この K は θ が 180° に近く(たとえば $\theta=170^\circ$)、後方散乱とみなされる場合には $\sin^2 \theta \approx 0$ 近似よりつぎのごとくなる。

$$K \approx 1 - 2(1 - \cos \theta) \cdot M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)^2 \quad (5)$$

したがって散乱定数 K は M_2 が大いほど1に近づくことがわかる。さて、試料表面に質量が互いに異なる2

図5 試料表面に薄く同時蒸着したCu, AgおよびAuの後方散乱スペクトル

種の原子、たとえば銀(Ag)と金(Au)がある場合を考える(図5)。

後方散乱法によりこの2つを区別するには、それぞれにより散乱された粒子の E'_{Ag} と E'_{Au} とのエネルギー差により判別する。この $\Delta E'$ はつぎの式で与えられる。

$$\Delta E' = E'_{Au} - E'_{Ag} \approx 2E_0 \cdot M_1 (1 - \cos \theta)$$

$$\cdot \{ M_{Ag} / (M_1 + M_{Ag})^2 - M_{Au} / (M_1 + M_{Au})^2 \} \quad (6)$$

M_1 は軽いイオン(He^+ や H^+)であるから M_{Au} や M_{Ag} に比して小さいので $\Delta E'$ は荒い近似ではつぎのごとく簡単になる。

$$\Delta E' \approx 2E_0 \cdot M_1 \cdot (1 - \cos \theta) \cdot \Delta M \cdot M_{Au} \cdot M_{Ag}$$

$$(\text{ただし、} \Delta M = M_{Au} - M_{Ag}) \quad (6')$$

この $\Delta E'$ をenergy separationとよび、これが大きいほど、質量差の判別(mass discrimination)能が良い。そのためには、(a)入射エネルギー(E_0)を大きくする。(b) M_1 が大きいほどよい(このため H^+ より He^+ がよい)。(c)できるだけ $\theta=180^\circ$ に近づける。すなわち後方散乱がよい……という結論が出てくるので、すでに述べたことを含めて、数MeVの He^+ イオンが後方散乱法によく用いられるのである。

(ii) 試料内原子の深さ方向の分布(depth distribution)

表面から深さ t の場所にある原子により散乱される粒子のエネルギー $E'(t)$ は表面において同種原子により散乱される場合の $E'(0)$ より小さな値をもつ。それは入射粒子が t だけ試料中を通り(1回)散乱され、試料外に出ていくまでに、すでに述べた電子のブレーキ作用により、エネルギーを失うためである。したがって、粒子のエネルギースペクトル(dE/dX)のデ

ータを使って解析して逆に原子の depth distribution を求めるのが可能になる（この例はあとで示す）。

(iii) 原子の個数 (concentration of atoms)

深さ t において散乱される粒子のエネルギースペクトルの強度 (scattering yield) はその場所 (t) における原子の個数に比例している。したがってつぎに与えるラザフォード散乱断面積と (ii) で述べたエネルギー損失を考慮すれば測定せんとする原子濃度を求めることができる。

ここで解析のために必要なラザフォードの式を紹介しよう。一般に散乱の問題は重心系を用いると簡単になる。しかし、後方散乱法のごとく軽い粒子 (M_1) を用いるときは、相手の原子核 (M_2) が十分重いとみなせるため、重心系の散乱角と実際測られる(実験室系)散乱角 θ (図3参照) とはほとんど等しくなる。したがってわれわれの場合、実験室系で $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ なる微小立体角中へ散乱されるラザフォードの微分断面積は簡単につぎのごとく計算される。

$$d\sigma(\theta)/d\Omega \cong (b/4)^2 \cdot 1/\sin^4(\theta/2) \quad (7)$$

b はすでに述べた衝突半径である。これも $M_1 \ll M_2$ より簡単化され

$$b \cong Z_1 Z_2 e^2 / E \quad (8)$$

したがって

$$(d\sigma(\theta)/d\Omega) \text{ ラザフォード} \propto (Z_2/E)^2 \sin^{-4}(\theta/2) \quad (9)$$

この式からも、 θ が大きな大角散乱は起こり難いのがわかる。

さて上記の(i), (ii), (iii)が後方散乱法により、非常に簡単に短時間で求めうる情報の諸性質である。これに

図6 Si (基板)-Au (薄膜) 試料のスペクトルとその分解

基づいていろいろの研究が可能となる。これらのことは重要であるので、研究事例紹介の前にもう少し説明を、ケイ素 (Si) 基板に金を蒸着した Si-Au の試料を例にとりて、つけ加えよう。図6に示すごとく厚さ l の Au 膜が Si 基板上にある場合を考える。入射エネルギー E_0 の He^+ 粒子群のごく一部が試料表面にて Au 原子により散乱される。これらのうち $\theta \cong 180^\circ$ の方向に散乱されたものが検出器に $E'(0) = K_{\text{Au}} \cdot E_0$ のエネルギーで飛び込んでくる。一方表面より t の位置 ($t < l$) にある Au 原子により散乱される粒子は前述の理由から $E'(0)$ より低い $E'(t)$ なるエネルギーをもつ。なお

$$E'(t) = E'(0) - [S]_{\text{Au}} \cdot t \quad (10)$$

つまり $E'(0)$ より $[S]_{\text{Au}} \cdot t$ だけ低くなる。この $[S]_{\text{Au}}$ は Au による backscattering energy loss parameter または “[S]-因子” とよばれ Au の電子阻止能 ($dE/dX(\text{Au})$) を用いて次式で与えられ。

$$[S]_{\text{Au}} \cong K_{\text{Au}} \cdot \left. \frac{dE}{dX(\text{Au})} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \cdot \left. \frac{dE}{dX(\text{Au})} \right|_{K_{\text{Au}} \cdot E_0} \quad (11)$$

この $[S]_{\text{Au}}$ の導出²⁾は省略する。

そこで l (数 μm 以下の場合) なる厚さの Au 膜が

図7 厚さ l の Au 膜と後方散乱スペクトルとの関係

らの後方散乱粒子のエネルギースペクトルは図7 (または図6(b))のごとくなる。ここでスペクトルの高さ R_{Au} (scattering yield) の数学的表現を求めよう。さて膜中の Au 原子濃度を N_{Au} (個/ $\text{\AA}$) と定義すると l ($\text{\AA}$) の膜中の Au 原子の数は $N_{\text{Au}} \cdot l$ である。これより散乱された粒子数がスペクトルの面積 (図8より $R_{\text{Au}} \cdot [S]_{\text{Au}} \cdot l$) を与える。そこで σ_{Au} を Au による後方散乱の断面積 ((9)式において $\theta \cong 180^\circ$ に対応) と

図8 Si 基板上の SiO₂ と Si₃N₄ の薄膜 (各1000Å). (a)後方散乱スペクトル, (b)スペクトルの分解

すればつぎの関係が得られる。 $kN_{Au} \cdot l \cdot \sigma_{Au} = R_{Au} \cdot [S]_{Au} \cdot l$, ここで k は実験条件で定まる定数, したがって Au による scattering yield は

$$R_{Au} = kN_{Au} \cdot \sigma_{Au} / [S]_{Au} \quad (12)$$

また Au 膜の下にある Si 基板によるスペクトル (図6(a)の実線) は Au でカバーされていない Si のそれ (図6(a)のダッシュ線) と比べれば全体が低エネルギー側にずれる。これはいうまでもなく He⁺ 粒子が Au を通過して Si に達し散乱されて, また Au を通って検出器に飛び込むまでのエネルギー損失による。ここで試料表面に存在する A という原子により散乱されるときエネルギー, $E_A'(0) = K_A \cdot E_0$, を “A 原子の edge (A-edge)” と名づける。されば厚さ l の Au 膜下の Si 基板からの散乱エネルギーの最高値は Si-edge より $[S_{Si}]_{Au} \cdot l$ だけ低エネルギー側にあるといえる。

この $[S_{Si}]_{Au}$ は Si 原子によって後方散乱される粒子の Au 膜による energy loss parameter で次式で与えられる。

$$[S_{Si}]_{Au} \approx K_{Si} \cdot \frac{dE}{dX(Au)} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta} \cdot \frac{dE}{dX(Au)} \Big|_{K_{Si} \cdot E_0} \quad (13)$$

なお, (11) 式の $[S_{Au}]$ は正確には $[S_{Au}]_{Au}$ と書くべきである。

以上のことから Si-Au 試料の後方散乱スペクトルは図6の(a)と(b)を重ね合わせた(c)のごとくなる。

3. 後方散乱法による研究例

研究実例を紹介する前に, 粒子の入射方向と結晶軸 (または面) 方向との関係について説明する必要がある。すでに述べたごとく, 後方散乱法とは高速イオン粒子が物質中の原子核にたまたま 10^{-4}Å 程度以上近づいたとき (この断面積は 2 MeV の He⁺ に対し, 1 個の原子核あたり数パーセントと非常に小さい) 起こる後方散乱の現象を利用するものである。ところが結晶は 1cm^3 あたり $10^{22} \sim 10^{23}$ 個の原子核を含んでいるから粒子が入射して後方散乱されるマクロな断面積は入射方向が結晶軸 (または面) と特殊な関係にある場合とそうでない場合とで非常に異なることがある。とくにこれらが低指数の軸 (または面) の場合にはなほだしい。たとえば, ダイヤモンド構造をもつ, Si 結晶へ $\langle 110 \rangle$ 軸方向から入射するとき (このような場合を aligned case とよぶ) は, そうでない場合 (random case) に比して, 後方散乱の yield は 1~2 桁も減少する。このような現象をチャンネルング (channeling) と名づける (この詳しい解説は別の機会²⁾にゆずる)。実際 aligned case で入射方向が $\langle 110 \rangle$ 軸に

写真1 ダイヤモンド型結晶の原子配列
(a) $\langle 110 \rangle$ 方向から眺めたもの (チャンネルが認められる)
(b) $\langle 110 \rangle$ 方向から約 10° ずれた方向から眺めたもの (チャンネルがなくなる)

平行な場合結晶をこの方向から眺めれば(写真1(a)), 多くの空間〔または間隙(これはチャンネルとよばれる)〕が認められる。また, この方向から約 10° 内外ずれた方向からではこれらチャンネルは認められない(写真1(b))。後者は random case に対応する。なお, aligned case を実験的に実現するにはまず, 入射方向をゴニオメーター(図4)上にセットした結晶の軸(または面)方向に一応そろえておき(alignment), それからゴニオメーターを操作しながら backscattering yield が最小になる方向をきめる。

これにより, 0.1° 以内の精度で aligned case になる。また random case はこの方向から結晶を約 6° 内外ずらせばよい。

上記チャンネルリング現象の起こる機構はイオン粒子がチャンネルを形成している。すなわちチャンネル軸方向に柱状に並んでいる, 一連の原子核群により絶えず相互作用を受けることによる²⁾。このため粒子はこれら原子核に 10^{-4} Å 程度近づいて後方散乱を受ける確率が激減するためである。この事情は random case とは根本的に異なるものである。random case では, 粒子と原子核との散乱過程への他の原子核の影響は無視できる²⁾。そのため結晶性の効果は現れない。したがって, random case の後方散乱スペクトルは試料が単結晶か否かに無関係に前の章の(2)節において説明された諸情報をわれわれに与える。一方 aligned case では単結晶を構成している原子核からの backscattering yield はチャンネルリング効果のため非常に小さい。そのため試料の非結晶部(たとえば結晶基板上の各種薄膜など)のスペクトルだけを拡大して測定できる。また, 逆に試料の薄い部分(数千Å)の結晶性のチェックにも応用できる。このように測定の目的によって, いずれかの case が選ばれるのである。ただ, random case の場合 backscattering yield は, aligned に比して非常に大きいため測定は短時間で完了する。

また, チャンネル方向に入射方向をそろえる(alignment)ゴニオメーターによる操作も必要でないため, データをさらにすばやく得られるという大きな利点がある。なお, 本稿では紙面の関係上, 主として random case のみに限って研究例を紹介したい。

(1) 薄膜(物質)の組成と構造³⁾

薄膜の組成や構造などに関する解析に後方散乱法は有効である。その一例として, 最近半導体工業でよく用いられる集積回路(IC: integrated circuit)素子の試料に応用してみる。これら素子には 1000 Å 程度の

SiO_2 , Si_3N_4 や Al_2O_3 などの膜が電気絶縁, 保護, その他の目的に使用されている。とくに最近では2種の膜を同時に使う場合が多い。すなわち, Si 基板をまず SiO_2 で覆い, ついでこれを保護するために Si_3N_4 をさらにかぶせる。この構成($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$)のスペクトルは図8(a)のごとくである。まず edge から低エネルギー側にのびる Si スペクトルは(イ) Si_3N_4 膜中の Si による(最初の段), (ロ) SiO_2 中の Si による(つぎの少し低い段), (ハ) Si 基板による(高くて長くつづく)。この(イ), (ロ), (ハ)の高さ(yield)は(12)式で示したように各物質中の Si 濃度の差に原因する(組成式からである)。また O と N によるスペクトルは, その質量が Si より小さいので低エネルギー側に現れる(5)式参照)ため, Si のそれと重畳されている。また, O の edge には何もなく, これより低エネルギー側にスペクトルが現れる。これは O が試料表面に存在しないことを示している。一方, N のスペクトルは edge より始まる。このことから, Si_3N_4 膜が最初に, ついで SiO_2 層が存在することが確かめられる。なお, O の edge からのずれ(shift)は Si_3N_4 膜によるエネルギー損失($=[S_{\text{Si}}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times 1000 \text{ Å}$; (13)式のところの説明参照)に由来する。かくしてスペクトルの解析より薄膜の成分が分析される。また各スペクトルの形から膜厚の均一性や界面のシャープさなどがチェックできる。とくに Si 基板に対して粒子方向をそろえて aligned case にすれば, Si 基板のスペクトルを非常に小さくすることができるため, これら膜を主として測定できるので, この目的には非常につごうがよい³⁾。なお, 図8(b)は上記スペクトルの分解である。

このように薄膜に関する情報が簡単に得られるので, 後方散乱法は薄膜作成のさいのモニターや最良条件を確立する用途に応用できる。

(2) 拡散

物質中への不純物の拡散を調べる例を紹介しよう。拡散は物質内の組成が時間的に変わっていく現象と考えてもよいので解析方法は(1)の場合と異ならない。なお, 拡散の実験は同一物質内に起こる現象を温度, 時間の関数として調べるのが望ましい。そこで物質を破壊することなく短時間に測定しうる後方散乱法は非常に有力な武器である。ここで, 実例として印刷用インキが新聞紙中へしみ込む(拡散)様子を測ったものを示そう。この実験は, ある米国の製紙会社が, インキの消費量ができるだけ少なく, また表の印刷に $\dot{\text{じ}}\dot{\text{ん}}$ で裏側の記事が読めなくなるようなことのない紙を生

図9 新聞紙内へのインキの拡散

(a)拡散前, 紙のスペクトル

(b)拡散後, インキの Cu 成分のスペクトル

産するための基礎研究であった。図9(a)は、印刷前の紙 (CとOより成る) のスペクトルである。(b)はこの紙に印刷したさいの青インキ (Cuを含む) の浸透の様子 (Cuの拡散) である。同様の方法で金属や半導体中への不純物の拡散も調べる。なお、この方法により測定する不純物濃度はラザフォード散乱断面積 (9式より $\propto Z^2$: 図5参照) の大きなAuの場合、原

子濃度にして 10^{17} 個/cc以上、またZの小さい(軽い)元素では 10^{18} 個/cc程度である。したがって、この方法は、不純物が母体物質よりずっと重い元素である場合、より有効である (たとえばAl中へのAuの拡散)。

(3) 半導体と金属のコンタクト (合金) の生成過程
Si基板上に蒸着された金属膜を熱処理すると合金 (シリサイド) が生成される。この合金膜は電気的なコンタクトとして作用し、その強度と電気的特性が半導体工業では非常に重要な意味をもっている。しかも、面白いことにこれら合金 (コンタクト) はSiとこの金属とが合金を作ると考えられる共晶温度よりはるかに低い熱処理で作られるのである。たとえばSiとPtはその共晶点が 980°C であるのに 400°C でよいコンタクトが得られる。この機構を筆者ら⁴⁾は後方散乱により調べた。

すなわち、Si基板上に $2000\text{\AA}$ のPt膜を蒸着してから窒素ガス中で 300 から 450°C にわたって熱処理した。

図10(a)は熱処理前および各処理後の同一試料のスペクトルである。まず処理前にはSiとPtの界面はシャープである。またSiスペクトルはedgeより低エネルギー側にある (Pt膜がSi上にあるから)、しかし熱処理を施すとSiとPtが界面で反応して新しい相 (合金) が徐々に成長していく (一種の相互拡散)。この様子はSiスペクトルの頭が高エネルギー側に進んでいき、同時にPtスペクトルが尾のほうから食われていくことからわかる。この合金の組成は、成長していくSiと食われていくPtの各スペクトルの高さ (図10(b)の Y_{Si} と Y_{Pt}) を解析して、 Pt_2Si であることがわかった。このようにして全部のPtが Pt_2Si に

図10 SiとPtとの合金 (コンタクト) 生成。(a) Si (基板) + Pt ($2000\text{\AA}$ の膜) のスペクトル (熱処理前および後), (b) Pt-Si 層生成のさいの分解図

変わる(400°C, 10分)とこの合金とSiが界面から再び反応して、合金は新しいPtSiの層に変わっていく。最終的には(450°C, 20分)初めのPt膜(2000Å)の2倍の厚さ(4000Å)をもつPtSiが形成される。なお、PtとPtSiのエネルギースペクトルの幅〔(a)における ΔE_{Pt} と ΔE_{PtSi} 〕の比は明らかに2倍ではない。これは図7に関連して述べたごとく、実際の膜厚(L_{Pt} , L_{PtSi})はPtとPtSiの“〔S〕-因子”を考慮して出てくる。すなわち $L_{Pt}/L_{PtSi} = (\Delta E_{Pt}/\Delta E_{PtSi}) \cdot ([S_{Pt}]/[S_{PtSi}])$ である。また実験に用いた2 MeVの He^+ では $[S_{Pt}]_{Pt} = 1.43[S_{Pt}]_{PtSi}$ が計算より得られるの

図11 Si(基板)+Au(900Åの膜)のスペクトル
(a) 熱処理前, (b) 熱処理後(試料表面に SiO_2 が生成される)

で、これを用いると、 $L_{PtSi}(=4000\text{Å}) = L_{Pt}(=2000\text{Å}) \times 2$ が判明した。また上記現象とは異なるが単結晶SiにAuを蒸着したSi-Au試料に起こる奇妙な現象が著者ら⁵⁾により見出された。すなわち、この試料を酸化雰囲気中で100°C前後で熱処理するとAu膜上に SiO_2 が成長するのである。図11(a)は熱処理前のスペクトルで図6(c)の実例の場合に対応する。なお、実際のSiおよびAuのスペクトルの高さは低エネルギー側ほど高くなっている。これはラザフォードの断面積(9式より $\propto E^{-2}$)のためである。図11(b)は試料を空气中で10分間200°Cで処理したものでSiとOの

edgeにピークが現れ、Auスペクトルが低エネルギー側にずれる。解析より約1000Åの SiO_2 膜がAu上に生成されたことがわかった。この現象は筆者ら⁵⁾によりさらに詳しく調べられつぎのことがわった。(i) SiとAuが100°C前後の低温でも反応する。(ii) その結果、強い共有結合により結晶格子を作っているSi原子が結晶(融点は1400°C)からAu膜中に放出される。(iii) このSiはAu膜中を通り表面において酸化され SiO_2 になる。(iv) この低温反応の結果SiとAuの界面は合金⁶⁾化する(しかもこの合金は酸化雰囲気中でなければ形成されない。つまり SiO_2 とともに作られる)。(v) その他。

なお、いままでの諸研究例により後方散乱法が酸化や腐食現象などの解明にも使用できることは十分期待され、実際この方面への応用もいくつかある。

ではつぎに少し毛色の変った応用例として公害問題に関するものを紹介する。

(4) 公害のモニター

公害問題はいまや日増しに深刻になっている。公害汚染度のモニターにも後方散乱法は応用できるのである。たとえば、有機水銀の汚染度はその地区の魚の骨や貝殻を分析すればよい。また関西地区でいちばんひどいといわれる尼崎のモックの成分およびこれと気象との相関などについても測定可能である。これらについての後方散乱法による測定はまだないが、上記の情報が簡単に得られるということを示す実例を紹介しよう。これらは筆者が約1年半滞在していたカリフォルニア工科大学のJames Mayer教授のグループによ

図12 あわび(カリフォルニア近海の)の殻のスペクトル

図13 ロスアンジェルス近郊での換気孔のフィルター付着物の分析
 ●スモッグの強い日
 ○よく晴れた日
 にそれぞれ採取したもの

る測定例である。1つはカリフォルニア近海で採取したあわびの殻(図12)、他は同大学(ロスアンジェルス近くのパサディナ市)の換気孔のフィルター付着物(図13)のスペクトルである。図12より、カリフォルニア近海の水銀汚染はまだないが重金属のPb(鉛)やSr(ストロンチウム)が認められ、とくにPbは殻の表面近くに集積することもわかる。図13はスモッグの強い日(黒点)とよく晴れた日(白丸)のフィルターより採取されたものである(この量は成人の1~2日間に呼吸する空気中の含有量にはほぼ等しい)。これによるとロス地区のスモッグは晴天のときに比してS(硫黄:つまり自動車の排気ガス)を約10倍、またPbを2倍多く含んでいることがわかる。

(5) aligned case

(1)より(4)までの応用例はすべて random case のスペクトルである。aligned case では単結晶を構成して

いる原子核からの backscattering yield が非常に小さくなる(チャンネルング効果)ので、主として試料の非結晶部(たとえば、合金化した界面、格子間位置にはいった不純物、Si 基板上の各種薄膜など)のスペクトルのみを拡大して測定できる。そのため aligned case での測定は、ある種の目的には非常に有力な武器になる。しかしこれらについてはここでは紹介しない⁷⁾。

4. おわりに

これまで後方散乱法について、その利点を強調してお話してきた。この方法にはくふうしだいでまだいろいろの用途があるであろう。しかしもちろん欠点がないことはない。

その最大のものは、深さ方向分布分解能が $\Delta X_0 =$ 数 $100 \text{ \AA}$ より良くなる点である。その原因は半導体検出器の分解能がせいぜい 10 keV 程度であるからである。一方、高エネルギー He^+ や H^+ に対する物質の“[S]-因子”は数 $10 \sim$ 数 $100 (\text{eV}/\text{\AA})$ の程度であるので、 $10 \text{ keV} = [S] \cdot \Delta X_0$ より $\Delta X_0 \sim$ 数 $100 \text{ \AA}$ がでてくる。この事情は、たとえばこの ΔX_0 程度の厚さをもつ表面、界面や薄膜などの詳しい解析に、この方法が無力であることを意味する。

また mass discrimination について2章で述べたごとく数種の元素を区別するには互いの原子質量がかなり異なる必要がある。とくに観測したい元素が他に比して十分重いほどスペクトルの解析が容易となるが、この条件を満たさないときに困難になる。しかし試料中にどんな現象がどの場所(深さ方向)に起っているかを簡単にしかも非破壊的に診断する方法としてこれに匹敵しうる手段はまずないであろう。

この診断のあと、その場所の詳しい研究(観測)はいろいろの方法が可能である⁷⁾。もっとも、このさい、試料を破壊せねばならないのだが。

文 献

- 1) F. Seitz and J.S. Koehler: Solid State Physics のシリーズ, 2, 307 (1956)
- 2) 詳しくは、平木昭夫: 固体物理, 7, 303, 376 (1972)
- 3) 他のいろいろな例について、鴨志田元孝: 物性, 13, 215 (1972)
- 4) A. Hiraki, et al.: Appl. Phys. Letters, 18, 178 (1971)

- 5) A. Hiraki, et al.: *Phys. Stat. Sol.*, (A), **7**, 401 (1971); *J. Vacum Sci. Tech.*, **9**, 155 (1972); *J. Appl. Phys.*, **43**, 3643 (1972), および平木昭夫：物性, **13**, 489 (1972)
- 6) 合金層の Auger 電子分光によりさらに詳しい研究が筆者らによりなされた。T. Narusawa, S. Komiya and A. Hiraki: *Appl. Phys. Letter*, **20**, 272 (1972)
- 7) 平木昭夫：真空, **10**, 288, 316および358 (1973)
-