

(論文)

高分解能RBSのシミュレーションによるスペクトル解析

Analysis of High Resolution RBS Spectra Using Simulation



一原主税*
Chikara Ichihara



小林 明*
Akira Kobayashi



井上憲一(工博)*
Dr. Ken-ichi Inoue



木村 誠**
Makoto Kimura



牟礼祥一**
Shouichi Mure

A program that analyzes RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) spectra for high resolution RBS systems was developed. By taking into account the cross section in consideration of screened Coulomb potential and reduced energy loss straggling, the program was able to analyze helium ions in the sub MeV energy region. An example of experimental and simulated spectra, using additional subroutines such as an automatic fitting routine or the unique equation of ² is presented.

まえがき = 高エネルギーイオンを用いた表面分析手法であるRBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) 法は、試料中の元素の種類、組成を深さ方向に非破壊、定量的に比較的短時間で測定できるという特長をもち、試料の深さ方向の定量分析手段として広く用いられてきた。しかしながら、半導体産業をはじめとした材料開発の分野では、ナノメートルレベルまで薄膜化されてきており、従来のRBS法やSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 法などのような手法では分析が困難となってきた。

このようなニーズに応えるため当社では、中エネルギー (~500keV) のヘリウムイオンを用い、90°の偏向磁場型エネルギー分析器を搭載した高分解能RBS装置を京都大学と共同で開発した¹⁾。本分析装置は、従来のRBS法で使用されている半導体検出器に比べて1桁高いエネルギー分解能を有しており、試料の組成分析をオンストロームレベルの深さ分解能で行うことを可能とした。

このRBS分析において得られるスペクトルには標的原子の質量、標的原子の試料表面からの深さなど複数の情報が含まれており、モデル適合法によるシミュレーションを用いた解析が不可欠である。筆者らは、高エネルギーRBS分析装置 (Mikro-i) 用に当社で開発したスペクトル解析プログラムをベースに、高分解能分析を可能とするため中エネルギーのイオンにも対応できる詳細な式を導入した。

本稿では、RBS分析において重要な技術課題となっているRBSスペクトルの高速高精度な解析方法について報告する。

1. RBS法の原理

加速器で数百kV ~ 数MVの高速に加速されたヘリウムなどの軽イオンがエネルギー E_{in} をもって固体に衝突すると、イオンの一部は標的原子により後方散乱されて、

固体外へ弾きとばされ、そのエネルギーは

$$E = KE_{in} \dots \dots \dots (1)$$

となる。 K は K 因子 (Kinematic factor) と呼ばれ、運動力学的に求められるエネルギーに依存しない因子であり、次式のように表される²⁾。

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 M_1 は入射イオンの質量、 M_2 は固体原子の質量、 θ は散乱角である。(1)、(2)式から、散乱イオンのエネルギーを測定することにより標的原子の質量を知ることができる。たとえば、図1上に示すように固体の表面近くに固体原子と異なる質量 M_3 の原子が存在するとすると

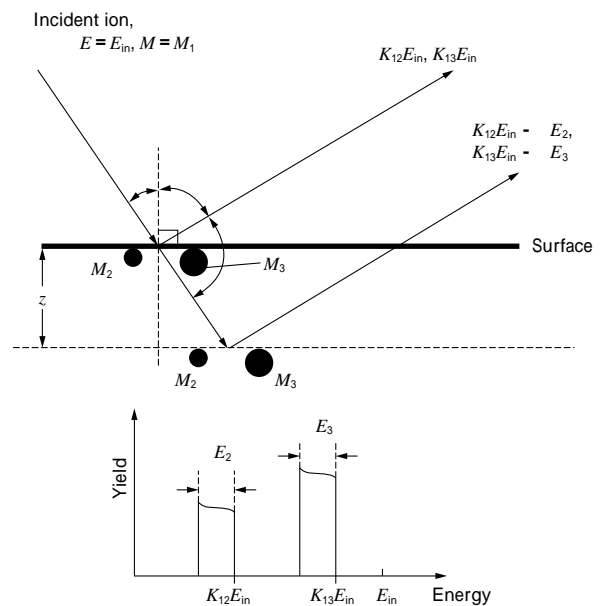


図1 質量数 M_2, M_3 ($M_3 > M_2$) の元素から構成される2元素組成試料から散乱する場合の概念図とRBSスペクトル
Fig. 1 Schematic view of backscattered particles by target elements of M_2 and M_3 masses ($M_3 > M_2$) and of RBS spectrum

*技術開発本部・電子技術研究所 **機械カンパニー・高機能商品部

($M_3 > M_2$), 原子から後方散乱されたイオンのエネルギーは, 質量 M_2 の原子から散乱された $K_{12}E_{in}$ と, 質量 M_3 の原子から散乱された $K_{13}E_{in}$ として観測され, 図 1 下のようなエネルギースペクトルが得られ, エネルギースペクトルから元素の同定が可能となる。

いっぽう, イオンは固体中を進む際, 電子雲との非弾性散乱により, 自身の軌跡の長さ按比例したエネルギーを失う。イオンが固体内で単位長さ進むときに失うエネルギーは阻止能 (Stopping power) と呼ばれ, イオンのエネルギー E に対して $\chi(E)$ で表される。図 1 に示すように, エネルギー E_{in} のイオンが固体表面に角度 θ で入射し, 深さ z で散乱されて角度 θ' で出射する場合, 非弾性散乱により失われるエネルギー E は,

$$E = KE_{in} - E_{out} = \left(\frac{K}{\cos\theta} S(E_{in}) + \frac{1}{\cos\theta'} S(E_{out}) \right) z \dots\dots (3)$$

と表される。ここで, E_{out} は観測されるイオンのエネルギーである。(3) 式からわかるように, E は標的原子の深さ z に比例するため, 測定される散乱イオンのエネルギーを深さに変換することができる。

このように, RBS 法では, 散乱イオンのエネルギースペクトルが標的原子の質量及び, 試料表面からの深さに関する情報を持っている。このスペクトルを適切に解釈することで, 元素組成や分布を推定することができる。

2. スペクトルの解析手法

本章では, 得られた測定スペクトルの解析方法について述べる。以下 2.1 節では大まかな解析手順を, 2.2 節では上記測定原理に基づいた理論スペクトルの計算方法について示す。

2.1 スペクトルの解析手順

RBS 解析は, 試料に対して膜のモデルを仮定し, 仮定

モデルに基づいて計算される理論スペクトルと, 測定スペクトルとを比較しながらモデルを逐次変更して真の元素分布を求める。その手順を図 2 に示す。

また RBS スペクトルは, 図 3 に示すように偏向磁場型エネルギー分析器と位置検出器により散乱イオンひとつひとつのエネルギー測定を行うことで取得される。エネルギー

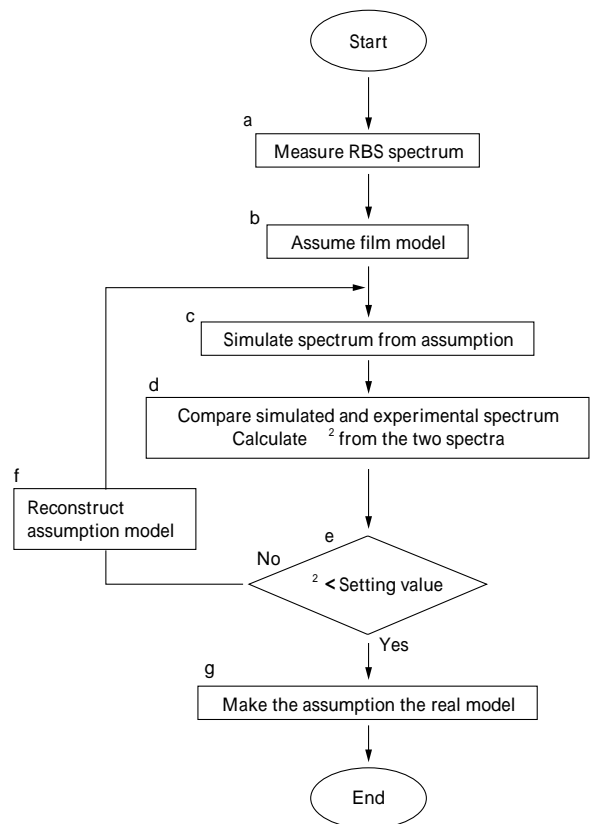


図 2 スペクトルの解析手順
Fig. 2 Flowchart of analyzing spectrum

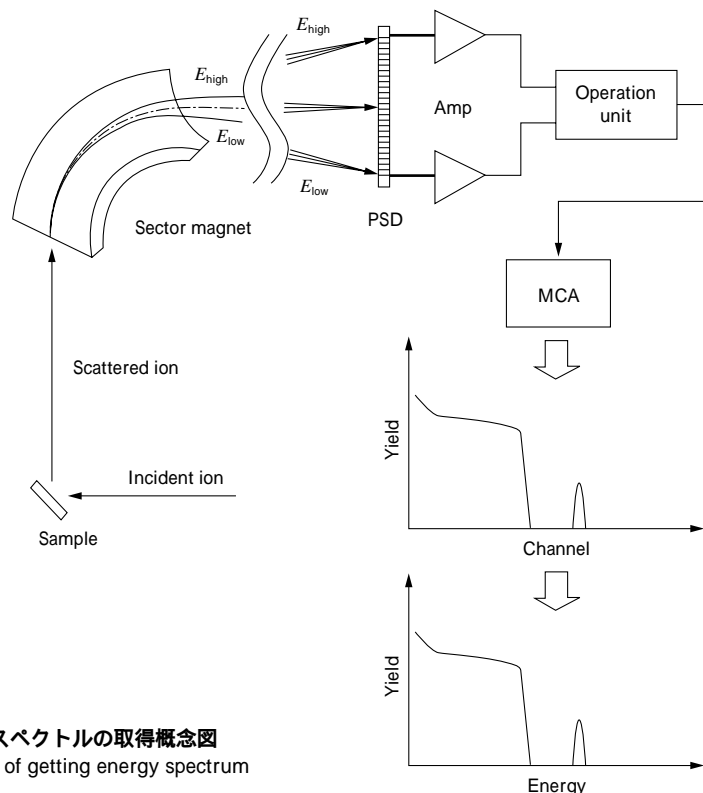


図 3 エネルギースペクトルの取得概念図
Fig. 3 Schematic of getting energy spectrum

広がりをもった散乱イオンは電磁石により発生された磁場によりエネルギーに応じた半径の軌道を描き、位置検出器に入射する。位置検出器からの信号は位置演算の後MCA (Multi Channel Analyzer) で分析され、位置に対応したチャンネルがカウントされる。これにより、横軸チャンネル、縦軸収量 (カウント数) のスペクトルが得られる。そして、電磁石の磁場強度に対応したチャンネルとエネルギーの変換を行うことでエネルギースペクトルを得ることができる。

次に、測定対象となった試料の膜の組成モデルを仮定する。通常のRBS測定では、試料についてある程度の素性は明らかな場合が多いため、それを最初の仮定モデルとすることが多い。

2.2節で詳しく述べる理論スペクトルと仮定モデルを、各チャンネルにおける収量差の二乗和²で比較評価する。これを関数として表すと、

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{C_{max}} \frac{\{Yield_{simulated}(i) - Yield_{experimental}(i)\}^2}{Yield_{experimental}(i)^2} \dots\dots\dots (4)$$

となり、この値が小さいほど両者は近いスペクトルであると言える。ただし、 i はチャンネル番号、 C_{max} は最大チャンネル番号である。もし、両者のスペクトルに大きな相違がある場合²は大きい値を示すので、これが設定値より小さくなるまで仮定モデルを変更して図2のc~fの操作を繰返すことになる。そして、²が設定値より小さくなった時点で解析を終了する。以下にこの仮定モデルを変更するアルゴリズムについて述べる。

2.2 理論スペクトルの計算

本節では、測定スペクトルの解析精度に大きな影響を与える、理論スペクトルの計算 (図2c) 方法について述べる。

理論スペクトルは、各チャンネルに現れる散乱イオンの収量 $Yield_{simulated}(i)$ を求めることにほかならないが、これは、試料を適当な厚さの層に分割し、それぞれの層からの散乱イオンスペクトルを加算することで得られる。そのためにも、各層に入射するイオンのエネルギーと、エネルギーストラグリング (Energy straggling) による分散を求める必要がある。エネルギーストラグリングとは、イオンが固体内を通過する際のエネルギー損失の統計的な分布を言う。

表面から数えて m 番目の層に入射するイオンのエネルギー $E_{in}(m)$ 及びエネルギーストラグリングによる分散 $\sigma_{in}^2(m)$ は、次式のように表される。

$$E_{in}(m) = E_{in}(m-1) - \sum_{k=1}^{S_{max}} \left\{ \frac{n(m)}{\cos} f(m, k) S(E_{in}(m-1)) \right\} \dots\dots (5)$$

$$\sigma_{in}^2(m) = \sigma_{in}^2(m-1) + \sum_{k=1}^{S_{max}} \left\{ \frac{n(m)}{\cos} f(m, k) \sigma^2(k, E_{in}(m)) \right\} \dots (6)$$

ここで、 k は元素の通し番号、 S_{max} はモデルにおける元素の総数、 $n(m)/\cos$ は m 番目層の原子数の平均面密度、 $f(m, k)$ は m 番目層における k 番目元素 (以下 $\langle m, k \rangle$ と略す) の組成比、 $\alpha(E)$ はエネルギー E に対する阻止能、 $\sigma(k, E)$ は k 番目元素のエネルギー E に対するストラグリングによる分散である。 $\alpha(E)$ は次の近似式(7)~(9) (ただし $E < 10\text{MeV}$) を用いており、 $\sigma(k, E)$ は Lindhard ら³⁾ の

(10) 式から計算される。

$$\frac{1}{S(E)} = \frac{1}{S_{LOW}} + \frac{1}{S_{HIGH}} \dots\dots\dots (7)$$

$$S_{LOW} = A_1 E^{A_2} \dots\dots\dots (8)$$

$$S_{HIGH} = \left(\frac{A_3}{E/1000} \right) n \left[1 + \left(\frac{A_4}{E/1000} \right) + \left(\frac{A_5 E}{1000} \right) \right] \dots\dots (9)$$

$A_1 \sim A_5$: 文献4) の表の値

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{2}{B} L(\) < 3 \\ A_3 &= \frac{2}{B} < 3 \end{aligned} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 $B^2 = 8 \ln(2) s^2 t$, $L(\) = 0.68^{1/2} - 0.008^{3/2}$, $= (v_1 / v_B) / Z_2$ であり Z_1 及び Z_2 はイオンと固体原子の原子番号、 N は固体の原子密度、 v_1 はイオンの速度、 v_B はボーア速度である。

したがって、 $\langle m, k \rangle$ から出射する散乱イオンのエネルギー $E_{out}(m, k)$ 及び分散 $\sigma_{out}^2(m, k)$ は、出射するまでのすべての層の影響を考慮して、次式ようになる。

$$E_{out}(m, k) = K(k) E_{in}(m) - \sum_{j=0}^{m-1} \left\{ \frac{n(m-j)}{\cos} f(m-j, k) S(E_{out}(m-j, k)) \right\} \dots (11)$$

$$\sigma_{out}^2(m, k) = K(k) \sigma_{in}^2(m) + \sum_{j=0}^{m-1} \left\{ \frac{n(m-j)}{\cos} f(m-j, k) \sigma^2(k, E_{out}(m-j, k)) \right\} \dots (12)$$

ただし、 $K(k)$ は k 番目元素に対する K 因子で (2) 式により計算される値、 j は層の番号 ($j < m$) である。

以上の結果から、 $\langle m, k \rangle$ から出射されるスペクトルの分布をエネルギー $E_{out}(m, k)$ と $\sigma_{out}^2(m, k)$ の関数として $\alpha(E_{out}(m, k), \sigma_{out}^2(m, k))$ (ただし、 $\sigma_{out}^2 = \sigma_{out}^2 + \sigma_0^2$; 測定系による分散) と定義すると、 $\langle m, k \rangle$ による散乱イオンの収量 $Yield(m, k)$ は、次の式で計算される。

$$Yield(m, k) = G(E_{out}(m, k), \sigma_{out}^2(m, k)) \cdot Q \cdot \frac{n(m)}{\cos} \cdot f(m, k) \cdot \frac{d}{d} (m, k) \dots (13)$$

ここで、 Q は試料への入射イオン数、 n/\cos はその層の平均面密度、 f は $\langle m, k \rangle$ の組成比、 d/d はその \langle 層、元素 \rangle に対する散乱微分断面積、 θ は検出器の受け角である。散乱微分断面積は、入射イオンが標的原子によりある立体角に散乱される確率で定義される。ここでは、Rutherford の断面積²⁾では考慮されていなかった、クーロンポテンシャルを考慮した断面積計算のアルゴリズム⁵⁾を用いており、中エネルギーのイオンにも対応している。

(13) 式をすべての層と元素に適用して総和をとれば、各チャンネルの散乱イオンの収量 $Yield_{simulated}(i)$ となり、

$$Yield_{simulated}(i) = \sum_{m=0}^{L_{max}} \sum_{k=1}^{S_{max}} Y(m, k) \dots\dots\dots (14)$$

で表され、これをチャンネルごとにプロットすることにより理論スペクトルを得る。以上のように、理論スペクトルのシミュレーションにおいて、散乱微分断面積などの計算を中エネルギーイオンに対応させることにより、信頼性の高い解析が可能となった。

3. スペクトル解析プログラム

3.1 当社解析プログラムの特徴

2章で述べた方法を用いて、次に示すような仕様でスペクトルの解析を行うプログラムを開発した。プログラムは Microsoft Windows に対応しており、ほとんどの操

作をマウスで行うことで高い操作性を実現している。仮定モデルとしては、最大で、元素数 100 × 層数 1 000 のマトリクスを扱うことが可能であるが、次節で述べる自動フィッティングを行う際には、単一元素層などのように組成比を変化させない固定層を設定して計算数を減らすことにより高速化を図っている。計算される理論スペクトルは、測定スペクトルと同じ画面に複数表示できる仕様になっており、類似試料の差異評価に威力を発揮する。また、シミュレーションデータは元素ごとのスペクトルとしてテキスト形式で保存されるため、他のデータ解析ソフトやグラフソフトとの互換性も高い。プログラムの内部には、理論スペクトルの計算のため、質量などの元素データテーブルをはじめとして検出器の受け角やエネルギー分解能、チャンネル-偏向磁場型エネルギー分析器磁場強度の関係式に加え、高速化のため上述した散乱微分断面積などはあらかじめ配列として保有しておくようになっている。さらに、種々の試料に柔軟に対応するため、自動フィッティング時に用いる組成比変更率などのパラメータも任意に設定できるようになっている。

3.2 解析支援機能

RBS 解析を高精度かつ高速に行うためには、以下に述べるような解析支援機能が不可欠である。たとえば、モデルの変更の繰返し操作を自動で行う機能や、測定スペクトルからのバックグラウンド除去機能、チャンネルごとに重みをつけた比較関数の適用などであり、当社独自の工夫がもりこまれている。

3.2.1 自動フィッティング

前章で述べた、図 2 の e ~ f に示す仮定モデルの変更は通常手動で行われており、解析時間が長くなる主因であった。そこで、組成比の変更から測定スペクトルとの比較までを自動で行うこととした。そのフローについて説明する。まず、スタートスペクトルとゴールスペクトル(通常は測定スペクトル)から χ^2 を求め、数値判定により、モデルの変更フェーズに進む。ここでは、組成比を変更する <層, 元素> が選択される。<層, 元素> とは、ある層中のある元素のことを示しており、たとえば表 1 のようなモデルを仮定した場合、<2, 3> とは、2 番目層の 3 番目元素を指し、組成比 0.2 が設定されていることがわかる。

次に、図 2 の f を自動で行う場合のフローについて説明する。通常はランダムで <層, 元素> が選択される (case 1) が、いったん χ^2 の値が前回よりも小さくなる

表 1 試料の仮定モデル(1 行目及び 1 列目は、それぞれ試料中元素の通し番号と、層の通し番号を表す。表中の数字は、層, 元素 の組成比を表す。)

Table 1 Start model of sample (First row and first column show element numbers and layer numbers of this model, respectively. Other numbers show concentration of the <layer, element>).

| Layers \ Elements | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|------|------|------|------|
| 1 | 0.00 | 0.00 | 0.40 | 0.60 |
| 2 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.70 |
| 3 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.40 |
| 4 | 0.33 | 0.67 | 0.00 | 0.00 |
| 5 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

と case 2 に移行し、<前回の層 + 1, 前回と同じ元素> が選択され、前回と同じ変更率で組成を変更する。case 2 は χ^2 の改善がストップするまで続けられ、次に case 3 に移行する。case 3 では、case 2 と逆方向すなわち <前回の層 - 1, 前回と同じ元素> が選択され、同様に χ^2 の改善がストップするまで繰返される。この層選択のアルゴリズムにより、一度有効元素にヒットすれば、その有効元素を含む有効範囲に存在する層はすべて一度は選択されることになるので、ランダムに <層, 元素> を選択する方法 (case 1 のみ) に比べ、なめらかな組成変更を高速に行うことが可能である。

3.2.2 バックグラウンド除去機能

測定スペクトルには測定系のノイズにより多少のバックグラウンドが現れる。このノイズは統計的なものであり、スペクトル上のオフセットとして除去すれば解析に与える影響は無視できる。さらに、チャネリング現象を利用した RBS スペクトルでは、母材によるスペクトルを無視して解析を行うことも多い。このような場合も測定スペクトルからノイズとなる成分を除去してフィッティングを行う。これらに対応するため、最小二乗法による多項式もしくは指数関数近似によるバックグラウンドに対するフィッティングとその除去機能を装備している。

3.2.3 自動フィッティングにおけるチャンネル重み付け機能

(13) 式で見たように、<層, 元素> からの散乱イオンの収量はその散乱微分断面積に比例するが、この散乱微分断面積はおもに Z^2 に比例することが知られている。したがって、試料中に軽元素と重元素が同時に存在する場合、重元素ほど収量が大きくなり、スペクトル解析における評価関数 χ^2 は軽元素よりも重元素から大きな影響を受けることがわかる。つまり、このような試料に対して自動フィッティングを行うと、重元素からのスペクトルに対して重点的にフィッティングを行い、軽元素からのスペクトルが軽視されフィッティングの対象となりにくい問題があった。これを回避するため、チャンネルごとに重みをつけて χ^2 を計算する方法を採用した。すなわち、各チャンネルの重みを (i) として (5) 式を

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{C_{max}} \{ (i) \cdot (Yield_{simulated}(i) - Yield_{experimental}(i))^2 \} \dots \dots (15)$$

と変更する。

(15) 式を用いた効果を Zr_xO_y/Si 試料からのスペクトルに対するフィッティング結果で確認する。図 4 (a) は仮定モデル (スタートモデル) の膜構成である。また図 4 (b)~(d) の実線は測定スペクトルからバックグラウンドを除去したスペクトルである。図 4 (b) 波線は仮定モデルのスペクトルである。これに対し χ^2 として (4) 式を用いて自動フィッティングを行うと図 4 (c) 波線ようになる。この場合、原子番号の大きな Zr スペクトルに重点的にフィッティングを行っているため、軽元素である酸素のスペクトルの誤差が大きくまたシリコンについても無用のピークが残っており、十分な分析ができていないことがわかる。そこで、(15) 式を適用し軽元素に対し重みを大きくした条件で計算した結果が図 4 (d) 波線で

| | | |
|---------|---|--------|
| Surface | Si : O : Zr : C = 0.25 : 0.25 : 0.25 : 0.25 | 28 () |
| | Si : O : Zr = 0.33 : 0.33 : 0.33 | 16 () |
| | Si : O = 0.5 : 0.5 | 12 () |
| | Si | |

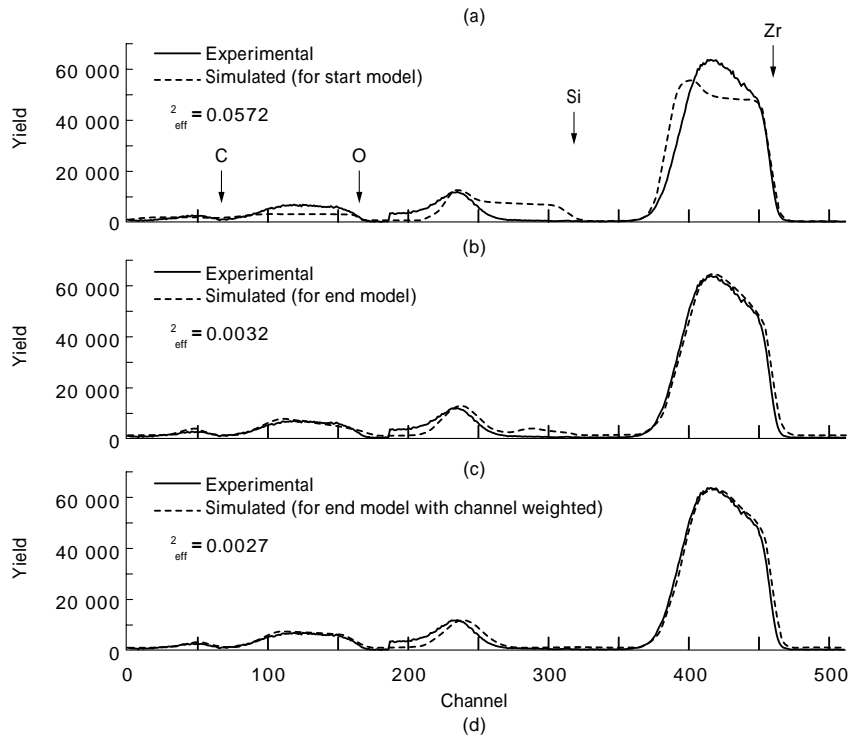


図4 Zr_xO_y 試料からの測定スペクトルとシミュレーションスペクトル
 (a) はスタートモデル、(b) はスタートモデルに対する、(c) は自動フィッティング後の、(d) は(15)式を用いて自動フィッティングを行った後の測定スペクトルとシミュレーションスペクトル
 Fig. 4 Example of experimental and simulated spectra from Zr_xO_y sample
 (a) Start model and experimental and simulated spectra for (b) start model, (c) end model, and for (d) end model using equation (15)

あり、Zr 以外の元素に対応するスペクトルにもよくフィッティングしていることがわかる。これは、 2_{eff} 値も小さくなっていることから確認することができる。ただし、 2_{eff} は (i) を 1 として計算し直した値である。

この例からわかるように、チャンネル重み付けのアルゴリズムにより、偏ったフィッティングを避け高精度なスペクトル解析が可能となった。

むすび = 当社高分解能 RBS 分析装置に対応したスペクトル解析技術について報告した。現在は、より一層の高精度化及び高速化と、非熟練者でも解析ができるプログラムを目指し、上記重み付け係数の最適化の自動化をはじめとして自動フィッティングパラメータの最適化、インターフェースの改良など操作性の向上も含めた開発を進めている。最後に、開発において重要な指導、助言をいただいた京都大学工学研究科木村教授に深く感謝いたします。また、測定スペクトルを提供していただいた金沢大学工学部佐々木教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Kimura et al. : CP475 "Development of a Compact High-Resolution RBS System for Monolayer Analysis", Applications of Accelerators in Research and Industry (1999), p.500.
- 2) W. K. Chu et al. : Backscattering spectrometry, (1978), Academic press, New York.
- 3) M. H. Mendenhall et al. : Algorithms for the rapid computation of classical cross sections for screened Coulomb collisions, Nucl. Instr. and Meth. B58 (1991), p.11.
- 4) J. F. Ziegler : HELIUM Stopping Powers and Ranges in All Elements, Volume 4 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter Organized by J. F. Ziegler (1977), PERGAMON PRESS.
- 5) J. Lindhard et al. : K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 27 No. 15 (1953).