

InP/GaInAsP多層膜におけるAES深さ分解能の温度依存性

萩原俊弥, 山沼繁夫

(株) ジャパンエナジー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

(1995年3月24日受理)

InP/GaInAsP多層膜を用いて, AES深さ方向分析における深さ分解能の試料温度依存性について検討を行った. 試料温度は, 0~50℃(10℃間隔)および-120, -20℃の8条件としてデブスプロファイルを取得した. スパッタリング条件は, イオン種:Ar, イオン加速電圧:1kV, 測定したAugerピークはP LVV, In MNNである. その結果, 深さ分解能は明確に試料の温度に依存し, 温度が低くなるほど著しく向上することがわかった. また, 深さ分解能と表面あれには相関関係が見られた. そして, 深さ分解能を低下させる主要因は表面あれであると考えられる.

1. はじめに

Ar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)は, 元素の深さ方向の分布を調べるために広く用いられている. しかし, この方法ではイオンスパッタリングにより表面が種々の損傷を受けるために, 一般にはそれらがコンポリューションされたデブスプロファイルが得られる¹⁾. イオンスパッタリングによる影響はイオン照射条件および被スパッタリング材料などにより大きく異なるため, 各種の材料についてイオンとの相互作用を調べることは非常に重要である.

筆者らはこれまでに, Ni/Cr多層膜, GaAs/AlAs膜およびInP/GaInAsP多層膜を用いたAES深さ方向分析の検討を行ってきた. そして, Ni/Cr多層膜, GaAs/AlAs膜についてはイオン照射条件を考慮することで材料の構造を十分に反映したデブスプロファイルを得ることが可能であることを報告した^{2), 3)}. これに対して, InP/GaInAsP多層膜は液体窒素で冷却することにより深さ方向分析が可能になり, 試料温度が深さ分解能を左右する要因であることを明らかにした^{4), 5)}. そこで, 本報告ではInP/GaInAsP多層膜をさまざまな温度で深さ方向分析を行い, 深さ分解能の試料温度依存性について詳細に検討した.

2. 実験

2.1 試料

検討に用いた試料は, MOCVD法によりInP基板

上にInP:400Å, GaInAsP:360Å各4層を交互に合計8層積層した多層膜である. この試料は, (株) ジャパンエナジー研究開発本部電子材料部品研究所にて作製されたものである.

2.2 AES深さ方向分析

深さ方向分析は, 試料冷却・加熱装置が付属されたオージェ電子分光装置⁶⁾(日本電子製: JAMP-30)を用いて行った. この装置による試料の冷却は, 液体窒素中を通過して冷却された窒素ガスを用いて行われる. また, 試料の加熱は試料ホルダ内部に取り付けられているヒーターによって行われる. そして, 温度は冷却された窒素ガスの供給量とヒーター電圧とのバランスでコントロールできる. この方法により, 温度は-190~-200℃の間で任意に設定が可能である.

実際にInP/GaInAsP多層膜の測定は, 試料温度を0~50℃(10℃間隔)および-120, -20℃の8条件としてデブスプロファイルを取得した. イオンスパッタリング条件は, イオン種:Ar, イオン加速電圧:1kV, イオン入射角:試料面から35度である. オージェピークの測定条件は, 一次電子線加速電圧:5kV, ビーム電流:約0.3μA, ビーム径:10μmφ, 入射角度:試料面法線より0度である. 測定に用いたオージェピークはP LVV(120eV), In MNN(404eV)である.

3. 結果

3.1 デブスプロファイル

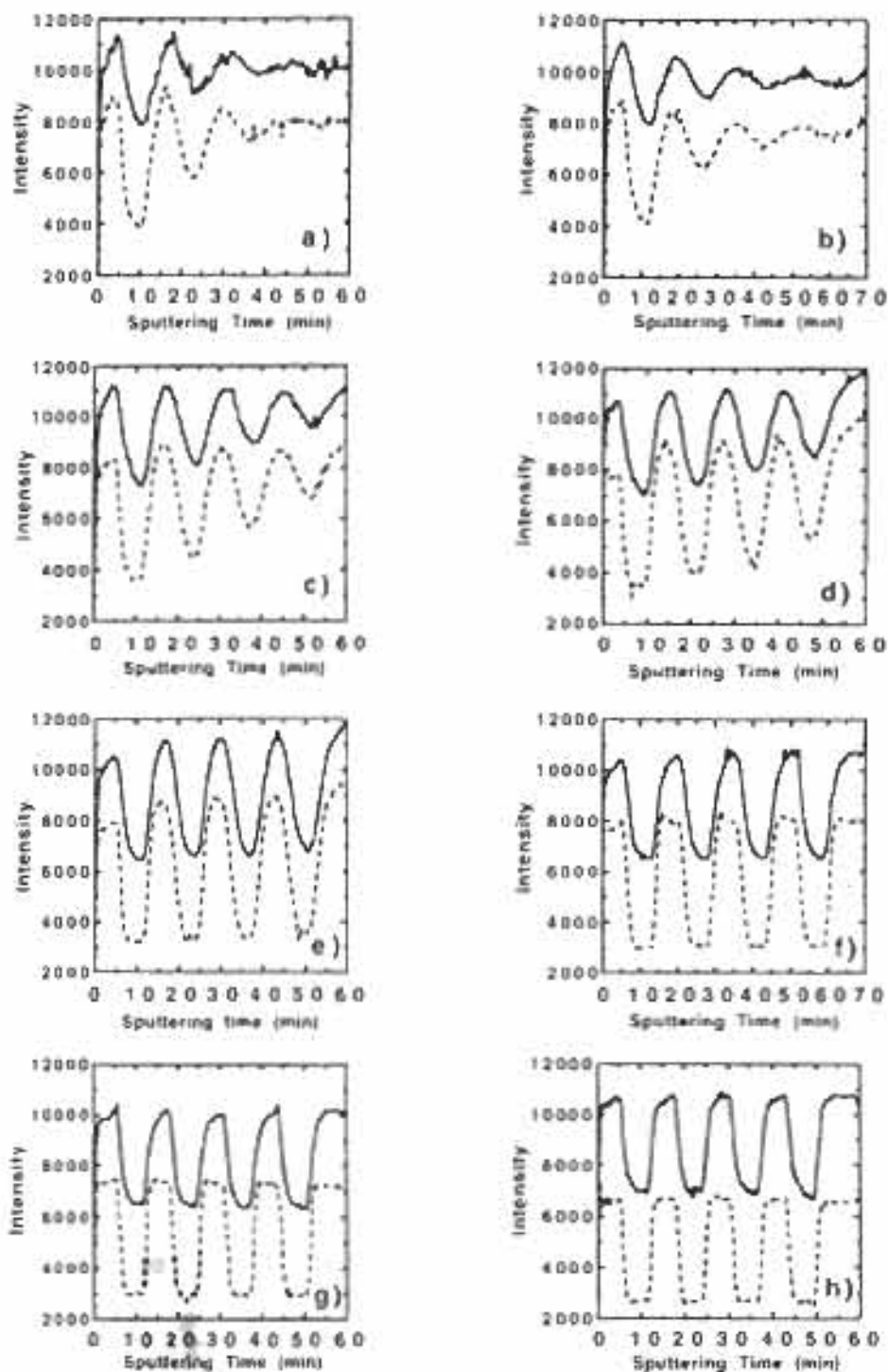


Fig.1 InP/GaInAsP のオージェデプスプロファイル
 実線は In MNN, 破線は P LVV のプロファイルである。
 a) : 50℃, b) : 40℃, c) : 30℃, d) : 20℃,
 e) : 10℃, f) : 0℃, g) : -20℃, h) : -120℃である。

Fig.1 に各温度で InP/GaInAsP 多層膜を測定したデプスプロファイルを示す。実線はIn MNN, 破線はP LVVのデプスプロファイルである。Fig.1 の a) が示すように、試料温度が50℃の場合 In MNN, P LVVの深さ分解能はともに分析深さに依存して著しく低下した。しかし、Fig.1 の b)~d) が示すように、温度が低くなるに従って深さ分解能は向上し、20℃では多層膜の構造を十分に反映していた。温度が10℃以下の場合、Fig.1 の e), f) が示すように10℃から0℃の間において深さ分解能の向上がわずかに見られる。しかし、0℃より低い温度ではいずれも優れた深さ分解能で測定がなされデプスプロファイルに差はみられない。50℃から-120℃までのデプスプロファイル全部に着目すると、深さ分解能は分析時の温度に明確に依存し、温度を低くすることによって著しく改善されている。また、Fig.1 が示すように In と P の強

度比は温度が低くなるほど大きくなる傾向にある。表面から第3層目のInP膜部分を用いてPとInの強度比を比較すると、50℃では0.83, 10℃では0.79, -120℃では0.63であった。すなわち、温度が上昇するに従ってPの強度は30%程度あがっている。一方、Inの強度は温度に依存せず一定である。

3. 2 分析終了後の試料表面の評価

3. 2. 1 走査電子顕微鏡による観察

分析終了後の試料表面 (InP基板) について、走査電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った。Fig.2 に SEM像を示す。Fig.2の a)~c) が示すように、50℃, 40℃および30℃で分析した場合の試料表面には、約0.1μmの間隔で表面あれが激しく観察された。20℃については、Fig.2の d) が示すように大きさ約0.15μmのコーン状突起物が見られた。10℃, 0℃の表面には、Fig.2の e), f) が示すように先端が

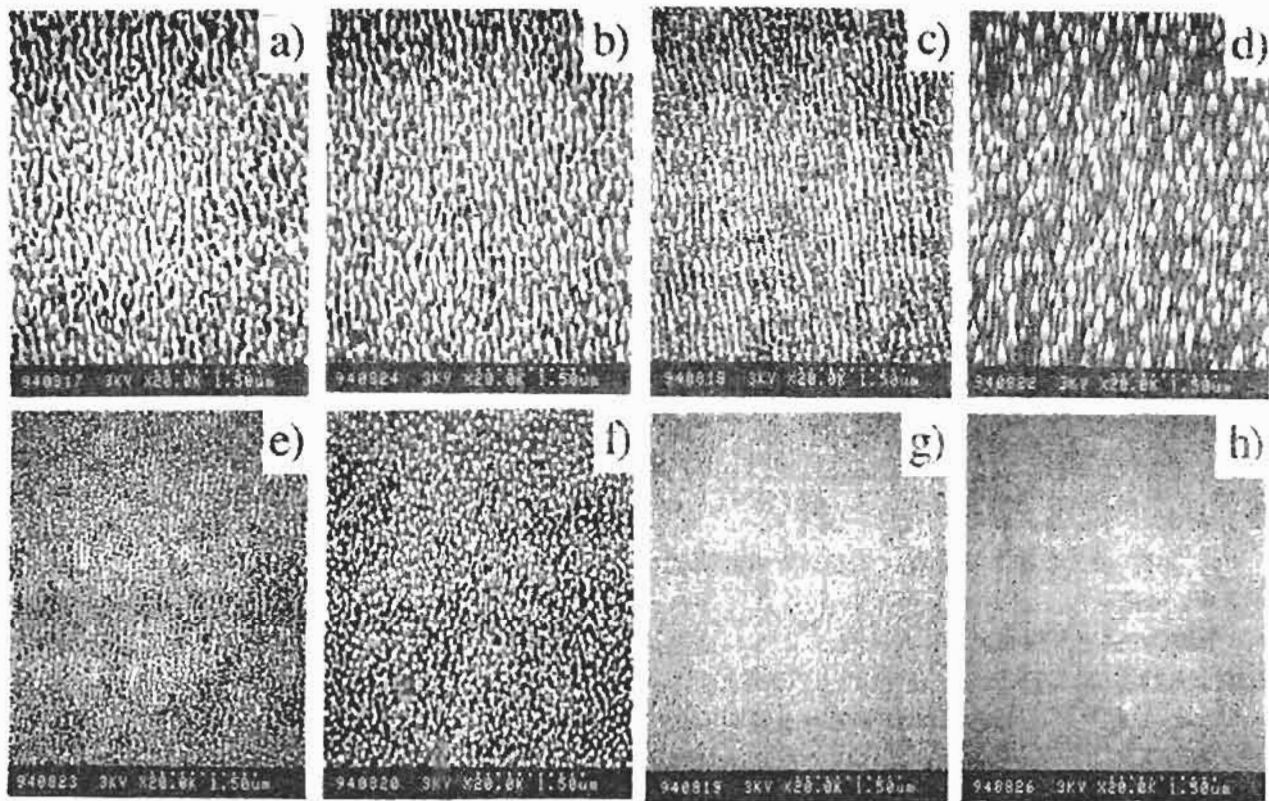


Fig.2 分析終了後の表面 SEM 像

a) : 50℃, b) : 40℃, c) : 30℃, d) : 20℃,
 e) : 10℃, f) : 0℃, g) : -20℃, h) : -120℃である。
 倍率は全て× 20,000 である。

えみを呈した表面あれが観察された。分析時の温度が -20°C の場合には、順かなあれが見られる程度であり、 -120°C では完全に平坦な表面であった。 50°C — 120°C までの全部を比較すると、 20°C および 0°C での表面あれはその形状が他のものと異なる傾向を示した。しかし、表面あれの生成は試料温度が低くなるほど抑制されていた。

3. 2. 2 原子間力顕微鏡による測定

Fig.3は分析終了後の試料表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定を行い、得られたRMS値 (付録参照) を温度に対してプロットしたものである。Fig.3が示すように、全体的には試料温度が低くなるほどRMS値は小さくなる傾向にある。特に、RMS値はFig.3中に●で示した点から急激に変化しており、表面あれの生成が -20°C 以下では起きないことを示している。

4. 考察

4. 1 深さ分解能を低下させる要因

一般に、深さ分解能 (ΔZ) はイオンスパッタリングにより生成する表面あれやアトミックミキシング、分析原理に起因した Escape depth、そして試料表面にもともとある凹凸などの要因 (分解能関数) で決定される⁷⁾。Hofmannによれば、異なった要因の分解能関数がそれぞれ独立であり、ガウス分布で近似できると仮定した場合、実験的に測定される深さ分解能は次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta Z = \left[\sum (\Delta Z_i^2) \right]^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 ΔZ は深さ分解能、 ΔZ_i は分解能関数である。

InP/GaInAsP多層膜では、冷却することにより表面あれの生成が抑制され、同時に ΔZ は向上した。すなわち、両者には明確な相関関係が見られた。このことから、InP/GaInAsP多層膜の分解能関数は表面あれの項が最も支配的な成分であると考えられる。

4. 2 分解能関数を用いたデブスプロファイルの近似

測定結果を線形系と仮定すれば、デブスプロファイルは分解能関数を用いて次に示すコンボリューションの式で表わすことができる。

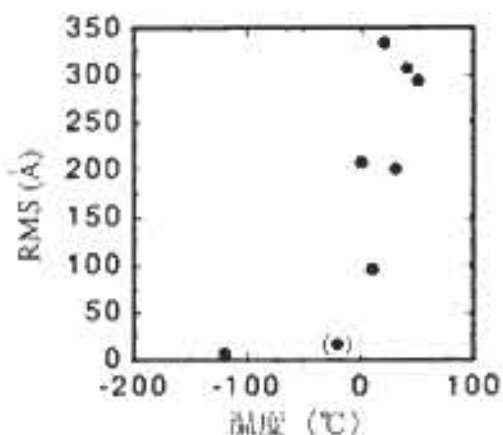


Fig.3 表面あらしの温度依存性

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \times x(t-\tau) d\tau = h(t) \otimes x(t) \quad (2)$$

ここで、 $Y(t)$ は出力、 $h(t)$ は分解能関数、 $x(t)$ は試料の組成モデル関数である。測定される試料が急峻な界面を有する場合、モデルをステップ関数とすれば分解能関数とのコンボリューションによりプロファイルを近似できる。なお、分解能関数を用いた検討の詳細は、北田らの報告書を参照されたい⁸⁾。

先に述べたとおり、分解能関数がガウス分布で表わされるならば、(2)式によりInP/GaInAsPのデブスプロファイルを近似できると考えられる。そこで、 -20°C で得られたデブスプロファイルから 0°C および 30°C でのデブスプロファイルの近似を試みた。実際には、Fig.4が示すように表面から2、3層界面をLogistic function⁹⁾でfittingを行った。fittingした時の係数を、微分したLogistic functionの式に代入し、微分形状を求めた。 -20°C 、 0°C および 30°C での微分形状をFig.5に示す。そして、Fig.5-a)に示す -20°C の微分関数にガウス関数をコンボリューションして、Fig.5-b)、c)の形状が近似できるか否かを調べた。用いたガウス関数は、

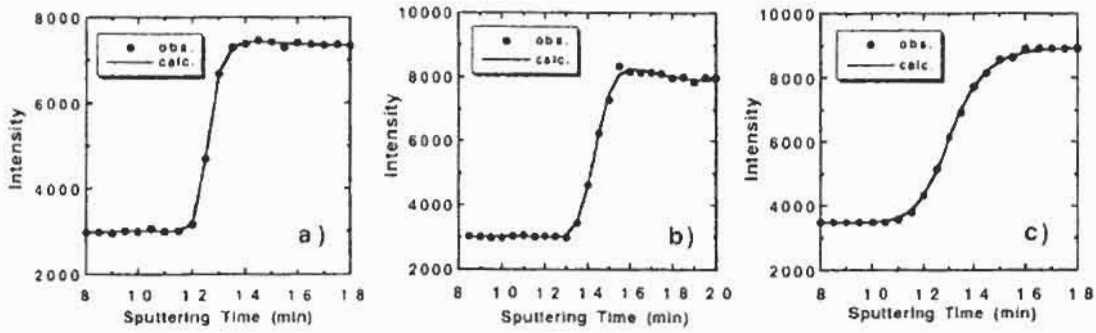


Fig.4 Logistic Function により表面から 2,3 層目の界面を fitting した結果

a) : -20°C, b) : 0°C, c) : 30°Cである。
 デブスプロファイルは PLVV である。

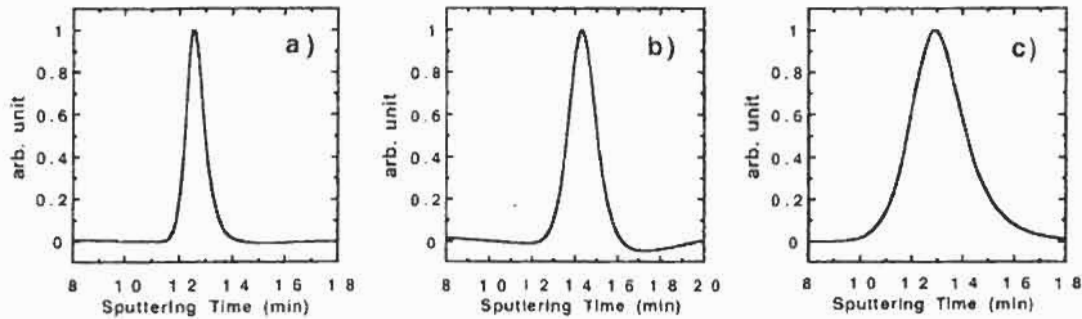


Fig.5 fitting した関数の微分形状

a) : -20°C, b) : 0°C, c) : 30°Cである。

半値幅：10, 点数：9である。

Fig.6-a)は0°C, b)は30°Cについて, それぞれ Fig.5 で得られた-20°Cの微分形状にガウス関数をコンボリューションした結果およびそれらの差をまとめて示したものである。 Fig.6-a) が示すように0°Cについては実験値と計算値の結果が非常によく一致している。一方, 30°Cについては Fig.6-b) が示すように微分形状の立ち上がりにおいて実験値と計算値にはよい一致が見られる。しかし, スパッタリング時間が14分から18分のところで計算値が実験値よりも小さく両者には大きな差がある。これについては, Fig.6-b) で示される差の領域が膜界面より深い位置に相当すること, さらに3.1で述べたとおり温度に依存してPの強度が上昇することなどを併せ考えると差の要因はイオン誘起表面偏析によるものと推定される。言い替えば, 0°Cのプロファイルがガウス関数で良く近似できたのは, Pの表面偏析が冷却することによっ

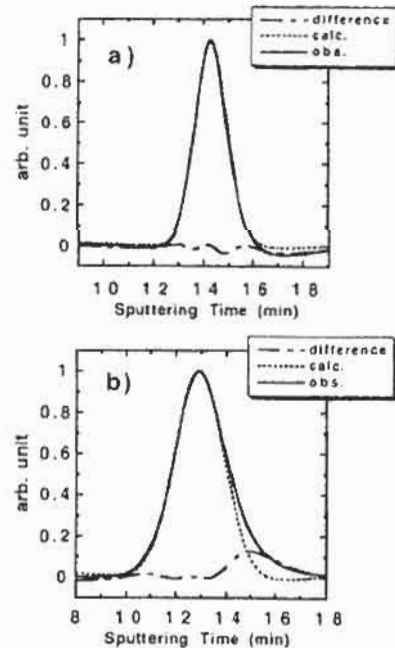


Fig.6 コンボリューション結果

a) : 0°C, b) : 30°Cである。

て抑制されたと考えられる。実際にはアトミックミキシングの影響を考慮する必要がある。しかし、試料冷却・加熱法を併用することにより、表面あれやミキシングなどの分解能関数を定量的に評価できる可能性が示唆された。

5. 参考文献

- 1) 志水隆一, 吉原一紘 共編: "ユーザーのための実用オージェ電子分光法" (共立出版, 1989).
- 2) 萩原俊弥, 田沼繁夫: 分析化学 4 1, T157 (1992).
- 3) 萩原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学 3 9, 277 (1990).
- 4) 萩原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行: 表面科学 1 3, 472 (1992).
- 5) T.Ogiwara, S. Tanuma: Microbeam Analysis 2, 133 (1993).
- 6) 関根哲, 池尾信行, 長沢勇二: 第14回表面科学講演大会講演要旨集 59 (1994).
- 7) S. Hofmann, Appl. Phys., 13, 205 (1977).
- 8) 表面科学投稿中
- 9) W.H. Kirchhoff, G.P. Chambers, J. Fine: J.Vac.Sci.Technol.A. 4, 1666 (1986).

付録

RMSの定義: 任意区間で中心線からあらさ曲線までの偏差の自乗の平均値の平方根。

議論

査読者 関根哲 (日本電子)
梶原和夫 (ソニー)

関根: -20°C の分解能関数にガウス関数を重ねさせたら 0°C の分解能関数とよく一致したのは、 0°C では分解能低下の主要因が表面粗さの成長であること、また 30°C の分解能関数に一致しない部分があるのは、表面あらさの成長以外の要素 (Pの拡散) が入ってきたためと理解してよろしいでしょうか?

筆者: ご質問のように考えております。本文でも述べたように、アトミックミキシングの影響を考慮する必要があると思われませんが、Pの強度が界面で増加していることやP元素の蒸気圧が低いことなどから、偏析 (拡散) の影響が主と考えます。

関根: 表面あれは、Fig.2 と Fig.3 のデータから -20°C 以下では小さく、 0°C 以上で急激に拡大しています。表面あれの成長は温度に対して不連続的であるが、Pの拡散は連続的のように見えます。表面あれが 0°C あたりから急に増大するメカニズムについて説明できるでしょうか? 表面あれはPの拡散に関係があると思いますか?

筆者: ご指摘の通り、Fig.3 のデータでは表面あれの成長は温度に対して不連続的に見えますが、これは誤差範囲と考えております。実際には、表面あれの成長は $-20 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近をさかいに連続的に増加するものと考えます。そして、表面あれの生成については次のように推察します。Pの拡散は、温度に対して連続的に大きくなり、それに依存して結晶構造が変化すると考えます。その際、 $-20 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近をさかいに、それより低い温度ではPの拡散は抑制されると考えられます。スパッタリングによる表面あれは、Pの拡散が大きくなり本来の単結晶構造が崩れるほどその成長は著しいと考えられ、したがって、Pの拡散量が表面あれの大きさに反映されると考えます。

関根: 電子ビーム照射による分析点の温度上昇はどの程度と推定されますか?

筆者: 試料に電子線を照射したときの照射点中心の平衡温度を Castaing の次式により求めた。

$$\Theta_m = 1.14 \times \frac{iA \cdot V}{C \cdot d}$$

Θ_m : 温度 ($^{\circ}\text{C}$), iA : 吸収電流 (μA), V : 加速電圧 (kV), C : 熱伝導率 ($\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$), d : 電子線の直径 (μ).

$iA=0.3(\mu\text{A})$, $V=5(\text{kV})$, $C=0.167(\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg})$, $d=10(\mu)$ とした場合 Θ_m は $1.02(^{\circ}\text{C})$ であり、温度上昇はほとんど見られないと考えます。

梶原: p.4, 左欄3行目, 最初に本文中に出てくる省略記号 "RMS" に説明が必要と思います。

筆者: RMSの定義を付録として本文中に追加いたします。

梶原: p.4, 左欄13行目: 表面あれもミキシングもノックオンも、いずれもイオンスパッタリングにより発生する要因のみが挙げられており、文献7)。

あるいは一般に言われていることと異なります。他の要因には、Escape depth, 試料表面のもともとの凹凸などが挙げられます。また、”ミキシング、ノックオンなどの要因”とありますが、ミキシングとノックオンの区別は何でしょうか？Hofmannの取り扱いでは、Atomic mixing という一つの technical term で表現しており、区別していないと思います。

筆者：ご指摘のとおり、深さ分解能を低下させる要因の説明が不足していました。本文に追加し、修正致します。また、ミキシングについては、スパッタリング後の原子配列において元素が不規則に激しく混ざりあった状態であり、ノックオンは、元素の押し込みが起きるものの、その程度はミキシングに比べて小さいものと理解していました。しかし、ご指摘のとおり、明確な区別はなく Atomic mixing という表現が適当と考え本文を修正致します。

梶原：p.4, 左欄14行目：文献7)に翻訳本が挙げられていますが、原著でS.Hofmannの名前を直接明示した方がよいと思います。

筆者：ご指摘のとおり、原著論文に変更いたします。

梶原：4.2項の”分解能関数を用いたデブスプロファイルの再現”というの適切な表現とは思えない。何故ならば全く同じものをもう一度出すことが再現である。今の場合、近似の精度を問題にしているのだから”分解能関数によるデブスプロファイルの近似”の方が正確な表現だと思う。本文中の”再現”という言葉はすべて考慮すべきです。

筆者：国語辞典で”再現”の意味を調べたところ、一度消えたものが、もう一度現われること、と載っていました。このことから、本文中で再現を用いるのは、適当でないと理解しました。よって、ご指摘のように”近似”の表現に修正いたします。

梶原：p.5, 左欄10行目：”差の要因はイオン誘起表面偏析による”とありますが、なぜイオン誘起なのでしょう？イオンエネルギーと相関はあるのでしょうか？それともイオン誘起表面偏析が温度依存性を持つからでしょうか？単に”Pの表面偏

析による”ではない理由が理解に苦しみます。

筆者：電子線照射による温度上昇がほとんどないと考えられるため、イオン照射時のエネルギーによりPの拡散(偏析)が起こると考えます。そして、Pの拡散(偏析)は分析時の温度に依存し、温度が高いほど大きくなると考えます。

梶原：p.5, 左欄18行目、”分解能関数を定量的に評価できる可能性が示唆された。”とありますが、試料冷却・加熱法は、試料の熱的性質を調べるのが本来の目的であり、本論文でもInP系の深さ分解能が強い温度依存性を持つことが示されています。即ち、本法により分解能関数の温度依存性が明らかになるのであって、表面あれやミキシングに依存する分解能関数が定量的に評価できるという論旨の飛躍は理解しがたいと思います。

筆者：本文の4.2項で述べたとおり30℃の分解能関数については、ガウス関数で近似できない領域が明らかに存在しました(ローレンツ関数、複合関数でも近似できない)。また、ガウス関数で近似できた0℃の分解能関数と30℃の分解能関数の違いは、温度が異なることによる拡散(偏析)の抑制効果の差と考えます。したがって、温度の効果を利用することで、いくつかの要因で構成される分解能関数を要因別に取り扱うことが可能と思ひ、今後の実験から分解能関数が定量的に評価できると考えます。