

研究論文

オージェ電子分光における半導体材料の相対感度係数

茂木カデナ 鈴木峰晴

N T Tアドバンステクノロジー(株) 材料開発&分析センタ

〒243-01 厚木市森の里若宮3-1 N T T厚木研究開発センタ内

(1996年9月9日受理)

通常、AES分析での定量化の際に使用される相対感度係数はハンドブック等から引用した元素毎の値を用いている。ここでは、III-V族化合物半導体(GaAs、GaP、GaSb、InP、InAs)およびSiO₂に関して、1次電子線の加速電圧を変化させるなどして調べた。その結果、材料系の構成(マトリックス)元素により、相対感度係数は数倍異なる場合があることがわかった。また、電子線加速電圧に対して、単調に変化しない場合もあることも明らかになった。さらに複数の材料系から連鎖的に相対感度係数を求めることも検討した。いずれの場合も文献値とは数倍異なるのが一般的であり、定量化の際の問題点として喚起したい。

1. はじめに

オージェ電子分光法(AES)における定量化では、元素に依存した相対感度係数を用いて測定スペクトル強度から組成に換算する方法がとられる。相対感度係数は元素に依存するだけでなく、装置、入射電子線の加速電圧等に依存する。信頼性を高めるためには、実際の対象試料と同一系列に属し、絶対組成を化学分析等で決定した標準試料を用いて、その測定条件での相対感度係数を算出して用いることが望ましいが、すべての対象試料について標準試料を準備することは難しい。

そのため、標準試料のない材料を定量化する際には、装置メーカーのハンドブックや文献に掲載されている相対感度係数を用いるのが一般的である。しかし、先に述べたように相対感度係数は装置に依存するため、文献値を現実の系に適用したときの精度には問題がある。そこで、実際に使用している装置に対する相対感度係数をデータベースとして用意しておくことで、標準試料のない場合に関してはその値を利用して定量精度を向上させることができる。また、同一元素であっても構成される材料(分子)に依存した相対感度係数を系統的に報告された例は少ない。

ここでは、AES装置を用いて求めたバルク組成の白明な二元系化合物半導体6試料(GaAs、GaP、GaSb、InP、InAs、SiO₂)に対する相対感度係数を、またSiO₂以外は連鎖的に求めた結果との比較について報告する。

2. 定量化手順

ここで相対感度係数を用いた定量化方法を簡単に紹介する。元素A、Bからなる材料系を測定し、各々の元素に対して強度I_A、I_Bが得られ、各々の元素に対する相対感度係数をS_A、S_Bとすると、各元素の濃度(比率)N_A、N_Bは次のように表される。

$$N_A = (I_A / S_A) / \{(I_A / S_A) + (I_B / S_B)\} \quad (1)$$

$$N_B = (I_B / S_B) / \{(I_A / S_A) + (I_B / S_B)\} \quad (2)$$

分析が利用される現場では、このようにして定量化された値がどれだけ真値に近いかが問題となる。「精度」(再現性のよさ)の意味では、ハード的に装置が安定していれば感度のよい元素に対しては0.1%程度の誤差まで下げることができる。しかし、先に述べたように相対感度係数は化学結合状態により変化するし、装置の機種が異なることでも差異が生じたりする。従って、「確度」(真値に対する近さ)を高めるためには、実際に対象としている材料系から適当な水準の試料を選び、他の分析法で(絶対)組成を決定する。その試料を標準試料として相対感度係数を決定した後、同じ条件で測定した試料の相対感度係数として用いることが必要となる。当然のことながら、AES分析における確度は、標準試料の組成を決定した分析法の条件とAES分析の条件双方に依存することになる。

3. 実験

試料は、GaAs、GaP、GaSb、InP、InAs、SiO₂を用いた。前者5試料は(100)方位の面をもつ単結晶バルク基板であり、SiO₂はSi(100)基板の厚さ100 nmの熱酸化膜を用いた。AES分析装置はPhysical Electronics社製Model 670を用いた。各試料ともArイオンスパッタリング(加速電圧0.5 kV、電流密度0.3 μA/cm²、掃引領域2×2 mm)により表面汚染層および自然酸化膜層を除去した後(スパッタ深さ:典型的には5 nm程度)、AESスペクトルを測定した。イオンビームは試料表面から37°で入射した。電子線は、加速電圧3、5、10、20 kV、照射電流10 nAの条件で、8×10 μmの領域を掃引し、1試料につき5つの領域でスペクトル測定を行った。スペクトル測定時には、試料垂直方向から電子線を入射した。スペクトル測定のエネルギー範囲は、各試料の構成元素から発生するAESピークのエネルギー範囲をカバーするように設定(GaAs:30~1430 eV、GaP:30~2030 eV、GaSb:30~1430 eV、InP:30~2030 eV、InAs:30~1430 eV、SiO₂:30~1830 eV)し、測定エネルギーステップ0.6 eV/stepで20回スペクトル積算を行った。装置付随のソフトウェアを用いて、得られた積分スペクトルを平滑化処理(9点スムージング)した後、9点微分したスペクトルのpeak-to-peakの大きさを各スペクトルのピーク強度として用いた。

相対感度係数を求めるには、化合物の一方が既知でなければならぬが、ここではハンドブック²⁾の値を用いることにより、もう一方の相対感度係数を求めた。また、化合物の一方を決定することで他方を連鎖的に順次求めることが可能なため、Pにハンドブック値を適用し、InPからIn、GaPからGaを求め、つづいてInAs、GaAsからAs、GaSbからSbを求める方法でも検討を行った。

4. 結果と考察

図1にGaAsの微分スペクトル(一次電子線加速電圧:3、5、10、20 kV)を例として示す。Ga LMMとの相対強度をみると、低エネルギー側のGa MNN、As MNNピーク強度が入射電子線の加速電圧が低いほど

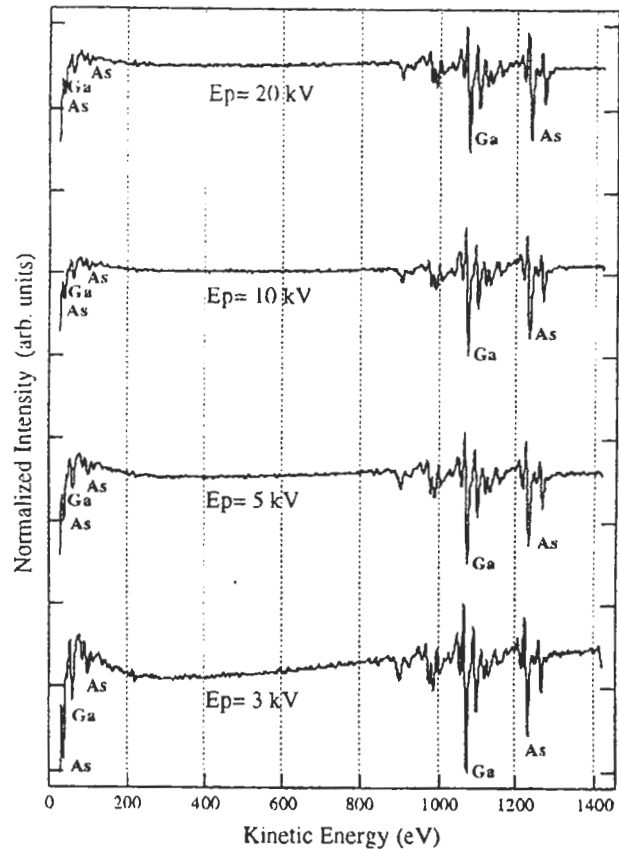


図1 GaAsのAES微分スペクトルの一次電子線加速電圧依存性

大きいことがわかる。この後の解析では、高エネルギーおよび低エネルギーのオージェ遷移ピークをもつものに対しては、その両方の相対感度係数を求めた。

図2に、GaAs、GaP、GaSbより組成比を50%-50%として求めたGa LMM (KE = 1070 eV)とGa MNN (KE = 55 eV)の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。Ga LMMの相対感度係数を求める際のV族側(As LMM、PLVV、PKLL、Sb MNN)の相対感度係数はハンドブックの値(ただし、加速電圧20 kVは10 kVでの値)を用いている。Ga LMMに関しては、ハンドブックの値と今回測定したGaAsから得られた相対感度係数の値はよく一致しているが、GaSbから得られた値およびPLVVを用いてGaPから得られた値はハンドブック値より大きく、PKLLを用いてGaPから得られた値は小さい。またほとんどの試料で加速電圧5 kVのとき相対感度係数が極大値となる。Ga MNNについても相対感度係数は材料により違うことがわかる。Ga LMMとは異なり、相対感度係数は加速電圧が

高くなるほど小さくなっている。GaAsに関してのみ、ちょうど1年前の結果との比較も行ったが、再現性は非常によく、他の化合物との違いより互いに近い値となった。なお、GaAsに関してGa MNNの相対感度係

数を求めるのに際しては、同じ運動エネルギー領域のV族側(As MNN)の相対感度係数を用いるべきところであるが、文献値がないため高エネルギー側ピーク(As LMM)の相対感度係数を用いている。

図3に、GaAs、InAsより同様に求めたAs LMM(1228 eV)とAs MNN(31 eV)の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。As LMMでもハンドブック値と

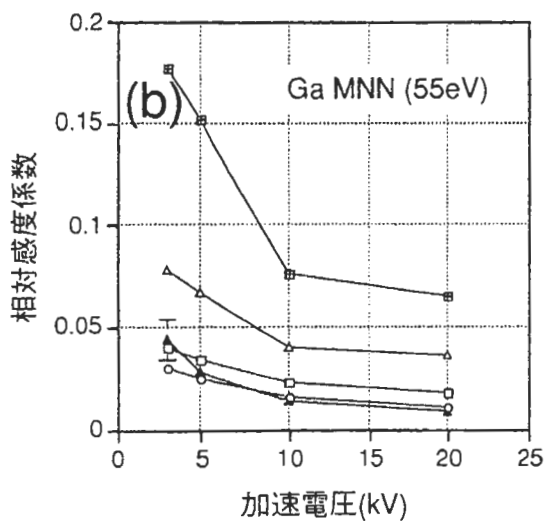
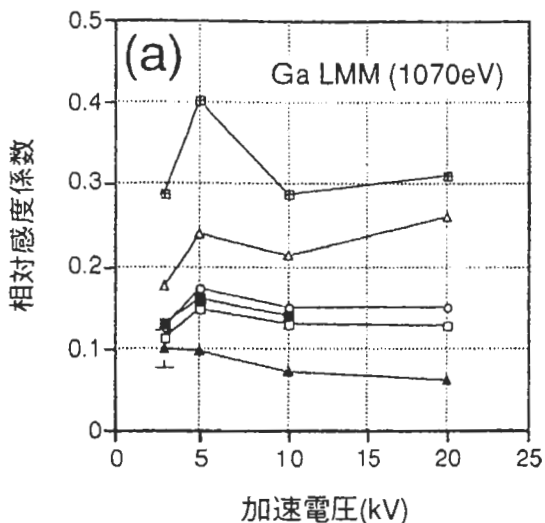


図2 Gaの相対感度係数【(a): LMM遷移、(b): MNN遷移】下表に示すV族の相対感度係数を用いて求めた。□: GaSbから求めた、△: GaP(P LVV)から求めた、○: GaAsから求めた(4/15/94測定)、◇: GaAsから求めた(4/14/95測定)、▲: GaP(P KLL)から求めた、■: 文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
As LMM	0.080	0.120	0.110	*
P LVV	0.530	0.470	0.300	*
P KLL	0.011	0.022	0.023	*
Sb MNN	0.600	0.650	0.400	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

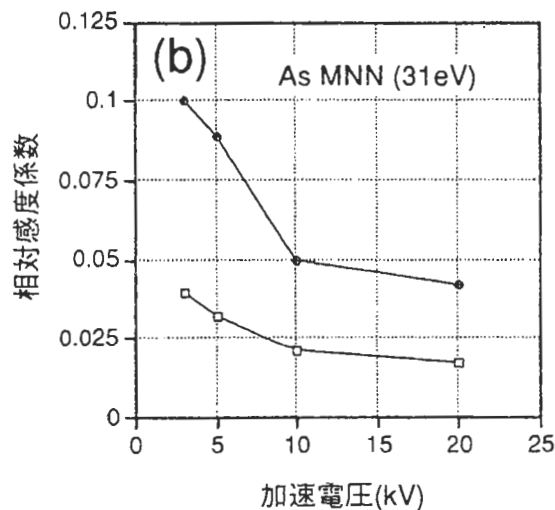
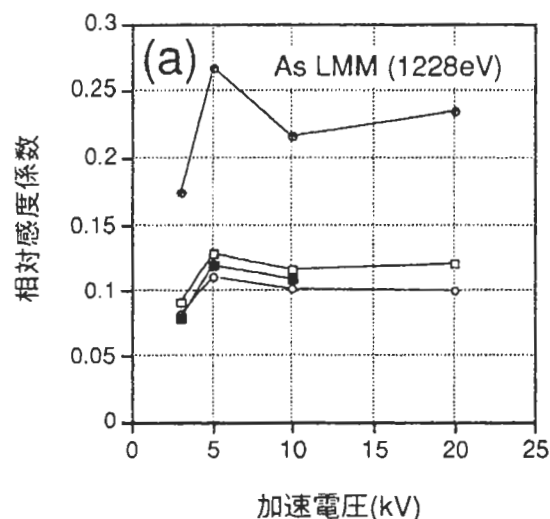


図3 Asの相対感度係数【(a): LMM遷移、(b): MNN遷移】下表に示すIII族の相対感度係数を用いて求めた。○: InAsから求めた、◇: GaAsから求めた(4/15/94測定)、□: GaAsから求めた(4/14/95測定)、■: 文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
Ga LMM	0.130	0.160	0.140	*
In MNN	0.960	0.970	0.650	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

GaAsから得られた相対感度係数の値はよく一致しているが、InAsから得られる相対感度係数の値はハンドブック値の2倍程度である。As MNNではInAsから得られた値はGaAsから得られた値の2～3倍程度となっている。また、入射電子線の加速電圧依存性はい

ずれも図2とよく似ている。

図4にGaP、InPから得られたP KLL (1859 eV)、P LVV (120 eV)の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。P KLLではハンドブック値は両試料の値よりも小さく、PLMMではハンドブック値は両試料から得られた値の間である。また、Ga、Asの傾向と異なることは、KLLでは加速電圧に対して単調増加、一方

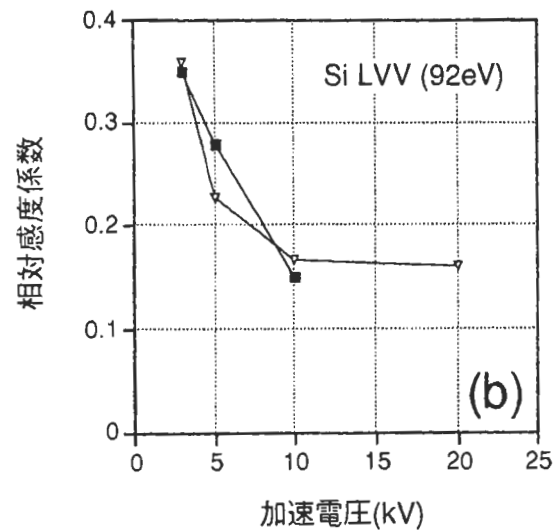
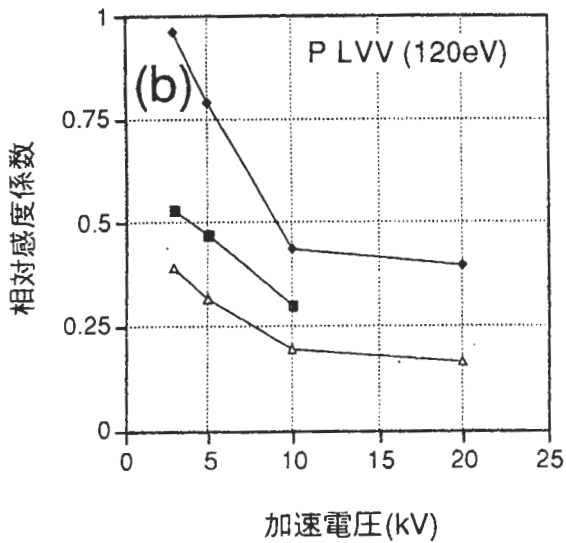
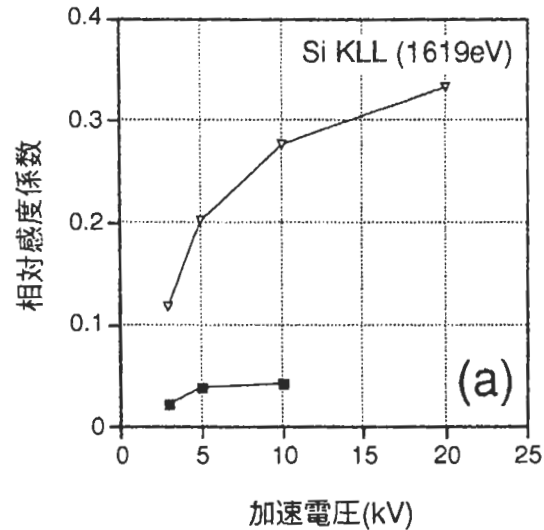
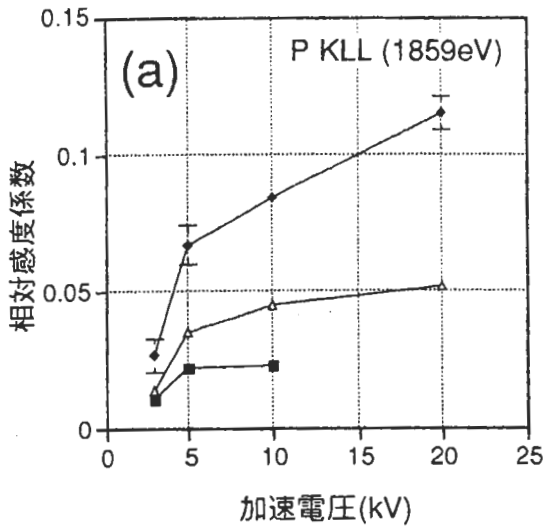


図4 Pの相対感度係数【(a):KLL遷移、(b):LVV遷移】下表に示すIII族の相対感度係数を用いて求めた。◆:InPから求めた、△:GaPから求めた、■:文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
Ga LMM	0.130	0.160	0.140	*
In MNN	0.960	0.970	0.650	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

図5 Siの相対感度係数【(a):KLL遷移、(b):LVV遷移】下表に示すOの相対感度係数を用いて求めた。▽:O KLLの文献値から求めたSi KLL(a)、Si LVV(b)の相対感度係数、■:文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
O KLL	0.500	0.400	0.350	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

LVV では加速電圧に対して単調減少の傾向を示すことである。

図5にはSiO₂を用いてOの相対感度係수에ハンドブックの値を用いて求めたSi KLL (1619 eV) およびLVV (92 eV) の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。Si KLLではハンドブック値とかなり大きな違いを示すが、Si LVVでは非常によく一致している。またPと同様に、KLL、LVVで加速電圧に対する増減が逆になっている。

図6にInAs、InPより求めたIn MNN (404 eV) の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。両試料ともハンドブック値の1/2~1/3程度となっている。

図7にGaSbから求めたSb MNN (454 eV) の相対感度係数の加速電圧依存性を示す。In MNNと同様にハンドブック値の1/2~1/3程度となっている。

次に複数の試料から順次求めた相対感度係数を示す。Pにハンドブック値を用いて、GaPより得られた

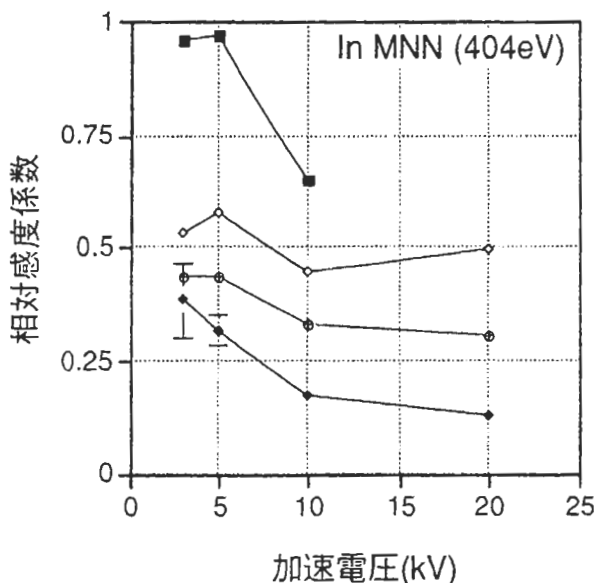


図6 In MNNの相対感度係数 下表に示すV族の相対感度係数を用いて求めた。◇: InP(P LVV)から求めた、○: InAsから求めた、◆: InP(P KLL)から求めた、■: 文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
As LMM	0.080	0.120	0.110	*
P LVV	0.530	0.470	0.300	*
P KLL	0.011	0.022	0.023	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

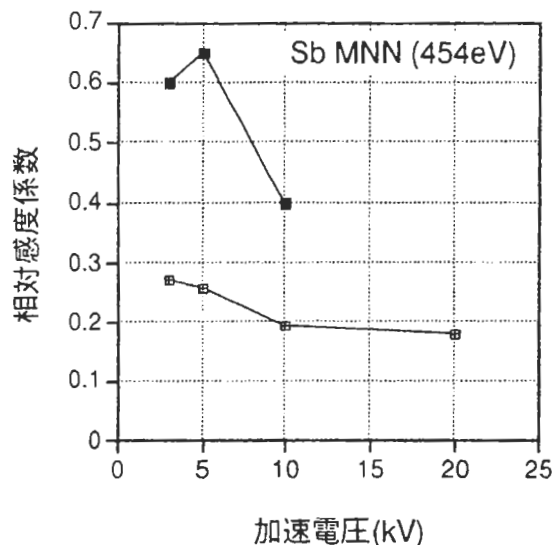


図7 Sb MNNの相対感度係数 下表に示すGaの相対感度係数を用いて求めた。□: Ga LMMの文献値から求めたSb MNN、■: 文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
Ga LMM	0.130	0.160	0.140	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

Gaの相対感度係数を図8に、InPより得られたInの相対感度係数を図9に示す。2種類あるのは、P KLL (1859 eV)、P LVV (120 eV) の相対感度係数を使用したからである。上記Pから求めたInの相対感度係数をInAsに、またGaの相対感度係数をGaAsに適用して求めたAsの相対感度係数を図10に示す。図10(a)ではP LVVからスタートして決定されたAs LMMは、InP、InAsおよびGaP、GaAsのいずれから求めた場合も比較的近い値となり、図3(a)のGaAs、InAsから求めたAs LMMの相対感度係数ほど分散が大きくない。さらにPから求めたGaの相対感度係数をGaSbに適用して求めたSbの相対感度係数を図11に示す。図11、図7のSb MNNの相対感度係数を比較すると前者の方が30-50%ほど大きくなっている。また、図11(a)、(b)はいずれもSb MNNの相対感度係数を示しているにもかかわらず、値は約2倍異なる。さらに、図11(b)の加速電圧依存性は図7と近い傾向を示しているが、図11(a)は両者と異なりあまり加速電圧依存性がないように見える。

以上から、同一元素、同一組成でも結合種が異なる場合は相対感度係数は異なることがわかった。また、

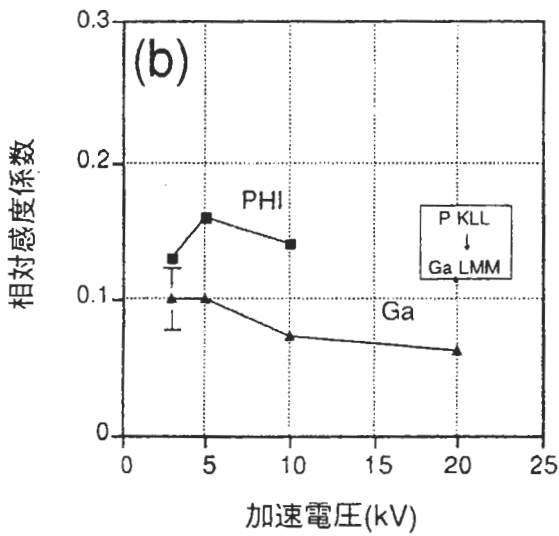
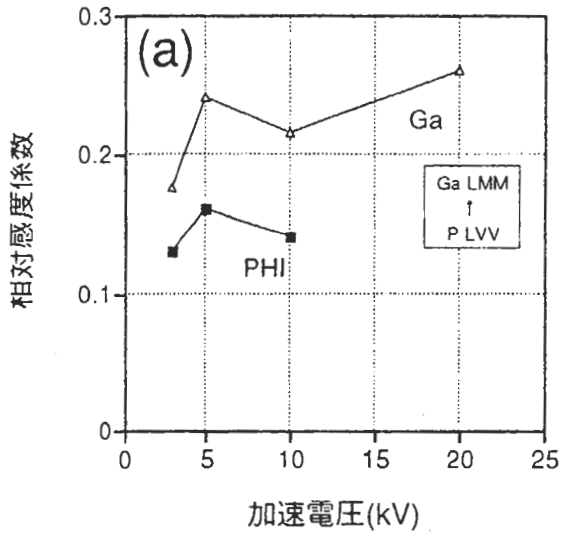


図8 Ga LMMの相対感度係数 下表に示すP LVV、P KLLの相対感度係数を用いて求めた。△：P LVVの文献値から求めたGa LMM、▲：P KLLの文献値から求めたGa LMM、■：文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
P LVV	0.530	0.470	0.300	*
P KLL	0.011	0.022	0.023	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

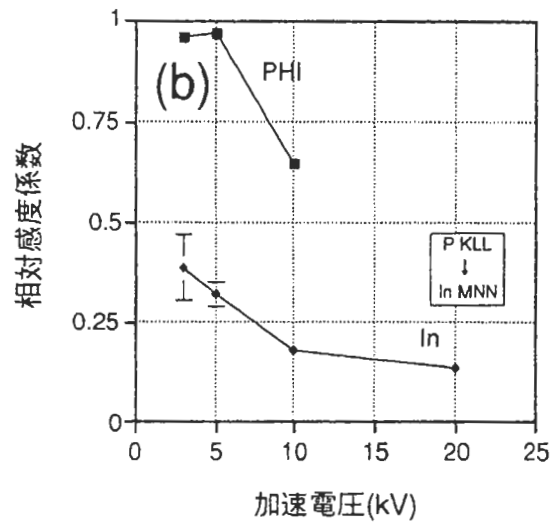
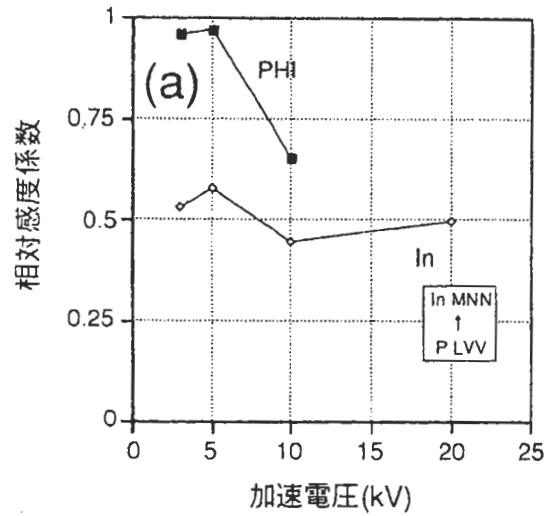


図9 In MNNの相対感度係数 下表に示すP LVV、P KLLの相対感度係数を用いて求めた。◇：P LVVの文献値から求めたIn MNN、◆：P KLLの文献値から求めたIn MNN、■：文献²⁾値

Ep	3 kV	5 kV	10 kV	20 kV
P LVV	0.530	0.470	0.300	*
P KLL	0.011	0.022	0.023	*

* 20 kVは、10 kVの値を使用。

一般的に用いられるハンドブックの値と測定結果がよく一致する場合もあるが、数倍異なる場合もあることには注意したい。これは、ハンドブック作成のために測定した装置、対象試料、測定手順等が異なるためであると考えられる。さらにいくつかの結果で示したように、同一装置であっても経時的な変化を生じたりもする。従って、測定確度を高めるためにはハンドブッ

クや文献値は一応の目安と考えるべきで、先に述べたように標準試料を用いた相対感度係数の校正を行わなければならない。

5. まとめ

本報告では組成が明らかな二元系化合物について相対感度係数を実験的に求めた結果を述べた。同一元

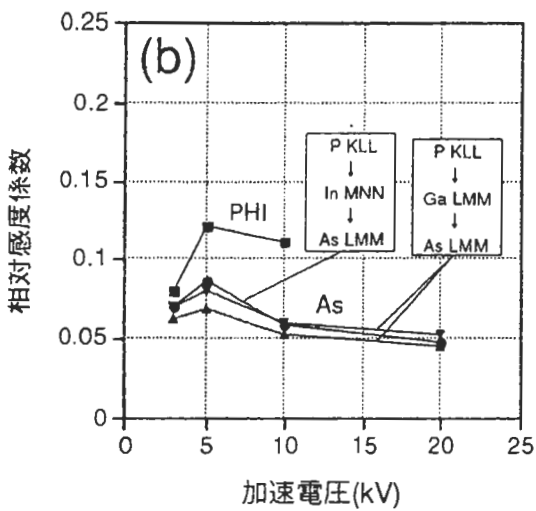
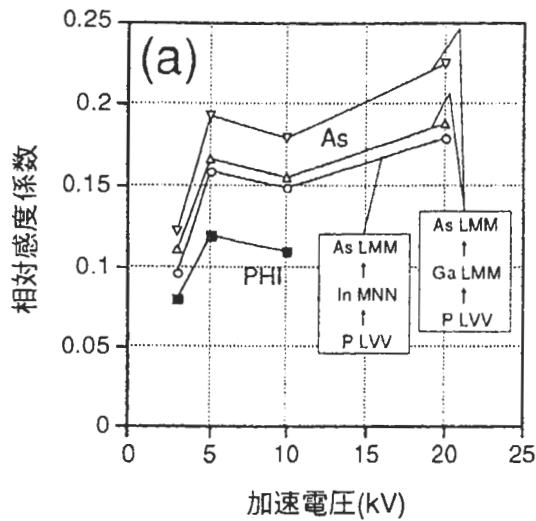


図 10 As LMMの相対感度係数 (a) P LVVの相対感度係数からスタートして求めた。(b) P KLLの相対感度係数からスタートして求めた。○: P LVVの文献値→InPのIn MNN→InAsのAs LMM、△: P LVVの文献値→GaPのGa LMM→GaAs (4/15/94 測定) のAs LMM、▽: P LVVの文献値→GaPのGa LMM→GaAs (4/14/95 測定) のAs LMM、●: P KLL→InPのIn MNN→InAsのAs LMM、▲: P KLL→GaPのGa LMM→GaAs (4/15/94 測定) のAs LMM、▼: P KLL→GaPのGa LMM (4/14/95 測定) のAs LMM、■: 文献²⁾値

素、同一組成でも結合種が異なる場合は相対感度係数は数倍異なる場合があることがわかった。また、電子線加速電圧に対して、単調に変化しない場合もあることも明らかにした。さらに複数の材料系から連鎖的に

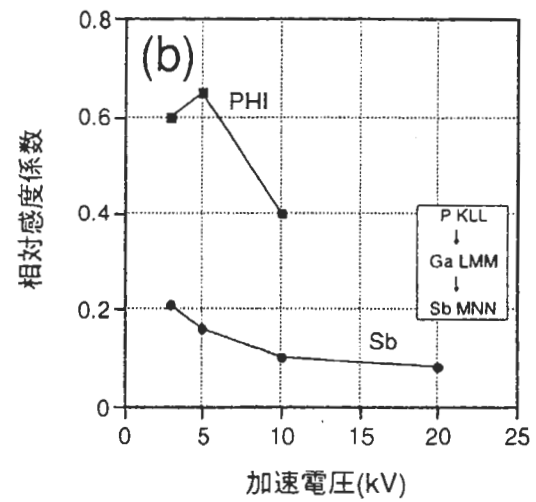
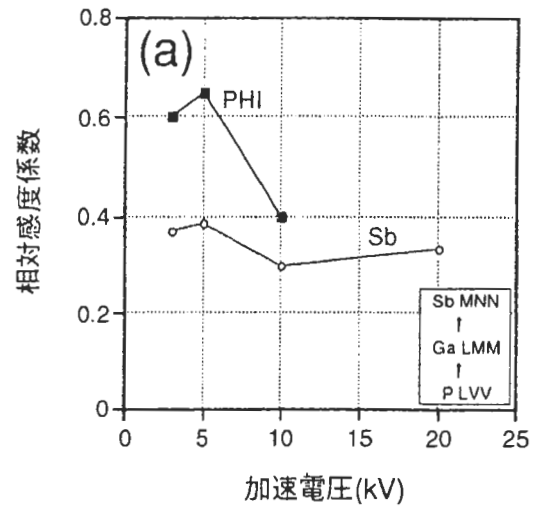


図 11 Sb MNNの相対感度係数 (a) P LVVの相対感度係数からスタートして求めた。(b) P KLLの相対感度係数からスタートして求めた。○: P LVVの文献値→GaPのGa LMM→GaSbのSb MNN、●: P KLLの文献値→GaPのGa LMM→GaSbのSb MNN、■: 文献²⁾値

相対感度係数を求めることも検討した。いずれの場合も文献値とは数倍異なるのが一般的であり、「半定量分析」を「定量分析」に近づける際の問題点として喚起したい。

参考文献

1) 志水隆一・吉原一紘編, 実用オージェ電子分光法 P.121, 共立出版 (1989).

- 2) L. E. Davis et al, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN 55343, U.S.A.

Relative Sensitivity Factors of Binary Chemical Semiconductor Materials and Silicon Oxide in AES Quantitative Analysis

Kadena Mogi and Mineharu Suzuki

Center for Materials Development & Analytical Technology,
NTT Advanced Technology Corporation
3-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa, 243-01
(Received 9 September 1996)

A relative sensitivity factor (RSF) cited from a handbook etc. is generally adopted in AES quantitative analysis. We investigated the RSFs of the III-V binary chemical compound semiconductors (GaAs, GaP, GaSb, InP, and InAs) and SiO₂, varying the primary electron energy. It has been found that the RSFs are several-times-different for different matrix components. It is also reported that some of RSFs does not monotonously change with increasing (or decreasing) the primary electron energy. Moreover we calculated the RSFs for chain-material-systems such as from the RSF of P in InP, through the RSF of Ga in GaP, resulting in the RSF of As in GaAs. Generally speaking, the experimental RSFs are several times more (or less) than the RSFs reported in a handbook.

査読者との議論

査読者

萩原俊弥 (ジャパンエナジー分析センター)
野々上寛 (三洋電機)

【萩原：1】 選択された試料は電子デバイスのいろいろなところで使用され、表面分析を行っている人には身近な材料です。それらについて、系統的に相対感度係数を求め半定量から定量へ近づけるための検討は、実用的価値が非常に高いと思います。以下に若干の質問等をさせていただきます。

【萩原：2】 (100)単結晶試料を用いて電子線を垂直入射していますが、面方位の影響(チャネリング)はあるのでしょうか？ すなわち、相対感度係数は(100)面の値と考えるのでしょうか？、それとも他

の方位にもあてはまるのでしょうか？

【著者】 「実用電子分光」p.122には、結晶方位によりピーク強度が異なる、すなわち相対感度係数が異なると記載され、定量化の際の補正要因とされています。ただし、これは表面第一層まで結晶性を保っている場合で、スパッタクリーニングしたような結晶性を失った表面に関して正しいかどうかはわかりません。スパッタによるアモルファス化と検出深さを考えると、選択スパッタが生じない限り面方位依存性は無いように思われます。しかし、実験的には調べてありませんので試料を用意できる系で検討したいと思います。

【萩原：3】 実際にはイオン加速電圧2～4 kV程度でスパッタリングした表面を評価する機会が多いと思いますが、イオンスパッタリング(加速電圧)

の相対感度依存性はどのように考えておりますか？（2の質問と関連します）

【著者】 今回の実験は、表面組成にできるだけ影響を及ぼさないように0.5 kVで行い、酸化層が除去された直後程度で停止し、検出領域での組成はバルクと同じと仮定しました。質問にある2～4 kV程度の加速電圧でのスパッタでは、選択スパッタが懸念されます。したがって、選択スパッタが生じないと仮定すれば、高エネルギーでのスパッタにより得られた表面での相対感度係数は同じはずです。また、結果的に異なるとすれば第一の要因は選択スパッタもしくは深さ方向へのミキシングの影響だと考えられます。

【荻原：4】 相対感度係数の電子線加速電圧依存性が単調増加もしくは単調減少するものと、そうでないものがありますが、その要因をどのように考えておりますか？

【著者】 「実用電子分光」p.19によれば、overvoltage ratioが3～4でオージェ電子の励起確率が極大になるとされています。Ga 2pの結合エネルギーは1100 eV程度ですので、3 kV程度の入射電子線電圧で励起確率が極大になることとなります。ですので、今回の測定条件である加速電圧3 kV以上では相対感度係数は単調に減少するものと予想しました。しかし、図2に示すように5 kVで極大となっています。その原因は励起確率を極大とするovervoltage ratioの値が異なるのか、別の要因があるのか、現在のところわかりません。

【荻原：5】 SiO₂の結果（図5）について、Si LVVピークの方が測定上の影響を受けやすいと感じますが、Si LVVが文献値とよく一致し、Si KLLは文献値より高めになっています。この点をどのように考えておりますか？

【著者】 理由はわかりませんが、経験的にSi化合物ではSi KLLの相対感度係数は文献値より高めになる傾向があります。おそらく、文献値が小さすぎるのではないのでしょうか。

【荻原：6】 可能であれば、メーカーで感度係数を決

定した際の条件を明示し、その条件との議論を行ってはどうでしょうか？

【著者】 本報告の目的は、メーカーのハンドブック値との比較に主眼があつたのではなく、同一元素であってもマトリックスにより数倍違うことがあることを述べることであることを先ずお断りしておきます。とは言え、ハンドブック値との比較を行っていますので、荻原さんの質問を避けることはできないと思っております。「実用電子分光」p.223によれば、例えばGa LMMの相対感度係数は5 kVで0.25(JEOL)、0.16(PHI)、0.43(ANELVA)と記載されています。装置、測定条件が異なるとはいえ、3倍近くも異なります。このことはメーカーが同じでも装置、測定条件、解析条件の違いによって数倍の違いが生じることを示唆しているかもしれません。したがって、「メーカーで感度係数を決定した際の条件を明示し、その条件との議論」することをしなかったわけです。

我々が参照したデータは、電気的に変調をかけて測定したアナログ計測時代のものであり、装置（特に分光器、検出器の違い）、測定法（積分形スペクトルを数値微分する）の違いによるずれが大きいように思います。ただし、例えばGaAsから得られる相対感度係数はハンドブック値とよく一致します。ですので、必ずしも装置が異なるから相対感度係数も異なるわけではないことをつけ加えさせていただきます。

【野々上：1】 スパッタの影響を少なくする為に、表面汚染層及び自然酸化膜のみを除去する条件を用いられたと思いますが、極表面とバルクでは組成が異なると考えられます。今回の測定面は、極表面ですが、この点に関して何か検討をされたのでしょうか。

【著者】 荻原さんのコメント3にも関係しますが、今回扱った材料系に関しては表面までバルク組成が維持されているものと考えました。InPに関しては、かなりの深さまでスパッタして組成が変化するかどうか調べましたが、大きな変化はありませんでした。この内容は別途報告する予定でいます。

【野々上:2】 ハンドブックの値に対して、2倍程度のずれは感覚的に納得出来ますが、場合によって5倍以上のずれがあるとなると、日常の分析にハンドブック値を用いている者としては辛いものがあります。ハンドブックの相対感度係数は、変調をかけて微分形で測定したデータに基づいて作成されたものと思われます。相対感度係数は、ピーク強度の定義によって変わると考えられるので、積分形で測定したピークから数値処理したデータと比較するのは無理があるということはありませんか。電子材料分科会でも議論されましたが、分解能が低い高エネルギー領域と、分解能が高い低エネルギー領域とで同じ微分処理をすると、誤差が増幅されるとは考えられないでしょうか。

【著者】 言われる通りだと思います。数値処理による微分の問題は、測定条件の最適化も含めて議論していくべき問題だと考えています。(本号で、児島さんが問題提起されていますが。) また、ハンドブック値との相違にも注意が必要だと思います。

【野々上:3】 標準試料を用いた相対感度係数の校正を行わなければならないのはよく分かりましたが、適当な標準試料の入手が困難な場合が多いのも事実です。その為にも、一般化された相対感度係数が必要だと考えます。「半定量分析」を「定量分析」に近づけるため、今回の一連の実験結果から何か一般則に展開出来るような知見が得られたのであれば教えていただけたら幸いです。

【著者】 我々には荷の重い質問です。「実用電子分光」に書かれているように、定量化のための補正要因としては、原子密度、背面散乱電子の効果、IMFP、化学効果、結晶効果、また励起確率等があります。それらと装置関数をひっくりめたものが相対感度係数と考えていますが、一般則を導出しようとするるとそれらの物理パラメータの物質依存性を明らかにするしかないでしょう。もしくは、電子の減衰長に対して Seah-Dench が行ったように、できるだけ多くの信頼できる実験データを蓄積して経験則を導き出すのも一手段かもしれません。