

研究論文

イオンスパッタリングによる InP 表面の組成変化のオージェ分析法を用いた検討

茂木カデナ、増田みゆき、鈴木峰晴

NTTアドバンステクノロジー(株) 材料開発&分析センター

〒243-01 厚木市森の里若宮3-1 NTT厚木研究開発センター内

(1997年1月6日受理)

化合物半導体、特にInPは、イオンスパッタリングにより表面荒れが生じることが知られている。表面荒れを起こす過程と組成の変化との相関の有無に興味を持たれる。そこで、InP表面のArイオンスパッタリングによるAES信号強度の変化および表面組成の変化を $10\mu\text{m}^2$ 領域で調べた。その結果、スパッタリング後の表面ではスパッタリング速度を $7\sim 200\text{Å}/\text{min}$ で変化させたいずれのスパッタリング条件でも相対強度 $\text{In}/\text{Mn}/\text{P}$ はほぼ同じ値となった。すなわち、表面組成は異なったスパッタリング条件でもほとんど変わらないことがわかった。このことから、イオンスパッタリングにより生成した表面荒れに較べて広い分析領域を測定した場合、表面荒れが生じて表面組成の変化はほとんどないものと考えられる。

Surface Composition of Sputtered InP Surfaces using Auger Electron Spectroscopy

Kadena Mogi, Miyuki Masuda, and Mineharu Suzuki

Center for Materials Development & Analytical Technology, NTT Advanced Technology Corporation,

3-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-01

(Received 6 January 1997)

It has been known that surface roughening is caused by ion sputtering on compound semiconductors, especially on InP substrate. We are interested in the relationship between a surface roughening process and a composition change. Then we investigated the change of Auger signal intensities and that of surface composition due to Ar ion sputtering for the area of $10\times 10\mu\text{m}^2$ on InP surfaces. The relative intensities (I_m/I_p) are almost the same for the surfaces sputtered at a rate of 7 to 200 $\text{Å}/\text{min}$. It is found, namely, that the composition does not change when surfaces are sputtered under various conditions. It is considered that the surface composition does not change even on a sputtered rough surface when a measuring area is broader than a feature size of sputter roughening.

1. はじめに

イオンスパッタリングは、オージェ電子分光法(AES)やX線光電子分光法(XPS)などで表面の清浄化や深さ方向分析で一般的に利用されている。しかし、イオンスパッタリングを行うことにより元素のミキシングや表面の荒れなどが起こるため、測定表面の状態が変化したり、深さ分解能が低下することが危惧され、従来からスパッタリング現象に関する多様な分野で研究が行われてきた。最近の例では O_2^+ によるシリコン(100)表面の形状変化[1]やCr/Ni多層膜、GaAs/AlAs超格子のイオンスパッタリングによる表面荒れ[2]が報告されている。また、III-V族

化合物半導体では、特にInP系のスパッタリング誘起の表面荒れが問題とされ、InP表面上のスパッタコーン先端にIn粒が存在することが電子顕微鏡による結晶性の観察[3]により報告されている。さらに、イオンスパッタリングによりInP/GaInAsP多層膜上に形成された表面荒れをMRIモデル[4]により解析した結果[5]も示されている。

一方、分析の現場では、多層構造の界面分解能を高く評価する条件を満たさなくとも、特定の層内の組成を求めざるを得ない場合がある。別の観点から言えば、面荒れを軽減し界面分解能を高める条件を検討する時間を考えると、面荒れを犠牲にしても組

成測定を優先しなければならない場合がある。

そこで本報告では、スパッタ誘起による表面荒れを生じた InP 表面の組成変化について注目し、表面荒れの問題を考慮せずに長時間スパッタリングを行った場合の表面組成を AES を用いて調べた結果について述べる。

2. 実験

用いた試料は、InP(100)基板および(110)劈開面である。ただし、(110)面は大気中で劈開し、10秒以内に試料導入室での排気を開始した。AES分析装置はPhysical Electronics社製 Model 660を用いた。イオンスパッタリングは、イオン種 Ar、加速電圧 1 kV および 2 kV、入射角は試料表面から 57°で行った。また、イオンビームの加速電圧、ラスター面積とスパッタリング速度 (SiO₂換算) との関係は 2 kV、7 × 7 mm² で 7 Å/min、1 kV、2 × 2 mm² で 30 Å/min、2 kV、1 × 1 mm² で 200 Å/min である。その際のイオン電流密度は各々 0.20 μA/cm²、4.89 μA/cm²、29.8 μA/cm² である。AES スペクトル測定は、最表面、SiO₂ 膜で換算して 50 Å、100 Å、500 Å、1,000 Å、5,000 Å、10,000 Å (一部、最大で 16,000 Å) の深さで行った。電子線の加速電圧は 5 kV、照射電流は 0.2 μA、分析面積は 10 μm² であり、各スパッタリング面で 3 カ所スペクトル測定を行った。スペクトルの測定エネルギー範囲は 30 ~ 1930 eV、測定エネルギーステップは 1.0 eV/step で 10 回スペクトル積算を行った。なお、イオンスパッタリング中には電子線照射は行わなかった。得られた積分スペクトルは、装置付属のソフトウェアを用いて、平滑化処理 (7 点スムージング) をした後、7 点微分したスペクトルの peak-to-peak を各スペクトルのピーク強度として用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に as-received InP (100)、Fig. 2 に (110) 劈開 (as-cleaved in air) 面の最表面での微分スペクトルを示す。両者を比較すると、(110) 面の方が酸素ピークの強度が小さく、P LMM (120 eV) ピークの強度が大きい。これは、たとえ 10 秒程度という短時間であっても劈開後には大気中で酸化膜が形成されることを示す一方、長時間にわたって形成された酸化膜より十分薄く、両者を比較すると (110) 面の方が InP 表面の始状態として扱うのに適することを示唆している。

Fig. 3 に InP (100) の Ar イオンスパッタリングに

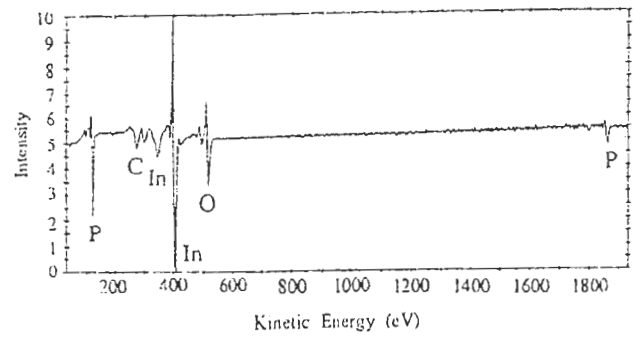


Fig. 1 AES spectrum of the as-received InP(100) surface which has a natural oxide and contaminated layers.

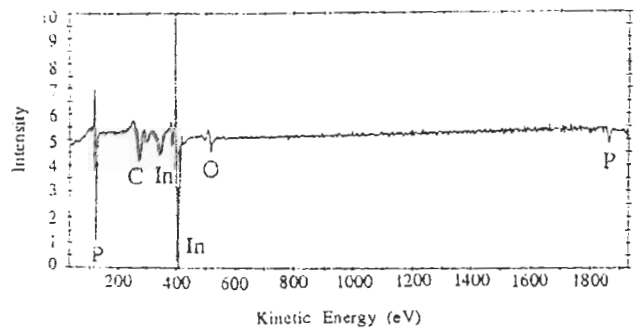


Fig. 2 AES spectrum of the InP(110) cleaved surface which was made in air and it was evacuated in the preparation chamber within 10 seconds after cleavage.

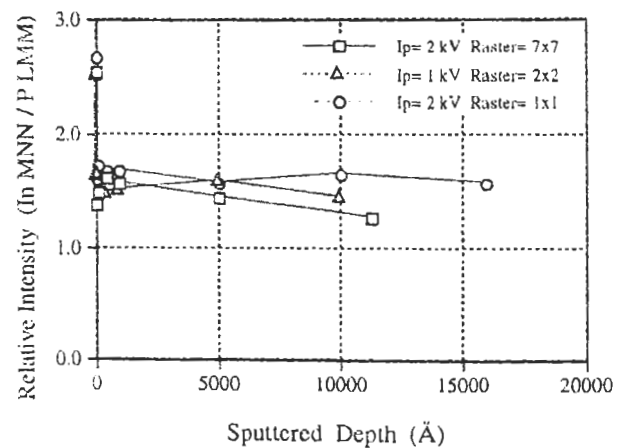


Fig. 3 Relative Auger signal intensity of I(In MNN)/I(P LMM) against the sputtered depth. The horizontal depth scale is linear.

よる AES 強度変化を示す。横軸がスパッタ深さ、縦軸が In MNN / P LMM の相対強度である。スパッタ深さ 0 ~ 1000 Å の範囲にデータが集中してしまうため、横軸を対数表示にしたものを Fig. 4 に示す。50 Å のスパッタ後の表面では、In MNN / P LMM の相対強度は最表面より減少するが、その後スパッタ深

さが大きくなってもほぼ一定の値を示す。また、いずれのスパッタリング条件でも相対強度(I_{In}/I_P)はほぼ同一の値となっている。

Figs. 5、6、7にInP (100) のAr イオンスパッタリングによる組成変化を示す。横軸がスパッタ深さ、縦軸が濃度である。Fig. 5は既報[6]の相対感度係数を用いて組成換算をした場合、Fig. 6はInP(100) as-received表面のIn、Pが各々50%になるように感度係数を求め、組成換算した場合。すなわち、InおよびPの組成がバルク組成を維持したまま自然酸化

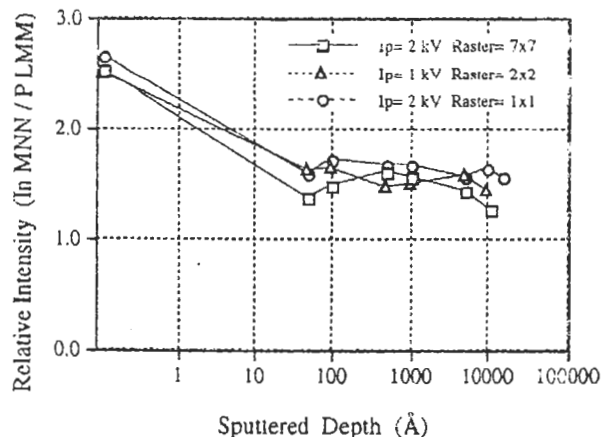


Fig. 4 Relative Auger signal intensity of $I(In\ MNN)/I(P\ LMM)$ against the sputtered depth. The horizontal depth scale is logarithmic.

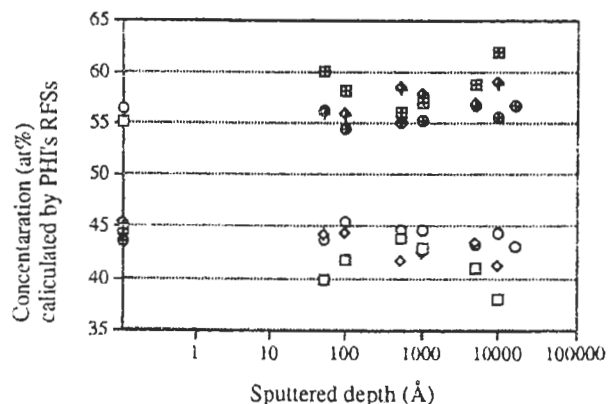


Fig. 5 Concentration calculated using the relative sensitivity factors in the handbook[6] for In and P against the sputtered depth. Symbols are; \square In ($I_p=2\ kV\ R=7$), \boxplus P ($I_p=2\ kV\ R=7$), \diamond In ($I_p=1\ kV\ R=2$), \blacklozenge P ($I_p=1\ kV\ R=2$), \circ In ($I_p=2\ kV\ R=1$), and \oplus P ($I_p=2\ kV\ R=1$). Here, I_p is the ion beam energy and R means the raster area, e. g. $R=2$ corresponds to the area of $2 \times 2\ mm^2$.

膜が形成されたものと仮定した場合に相当する。Fig. 7は(110)劈開表面のIn、Pが各々50%になるように感度係数を求め、組成換算した場合である。Fig. 5では、いずれのスパッタリング条件でもIn 40~45%、P 55~60%の範囲の値となる。また、InP(100)最表面のIn、Pを各50%となるようにして感度係数を求めた場合は、In 35~40%、P 60~65%の範囲の値、Fig. 7に示す(110)劈開表面のIn、Pを

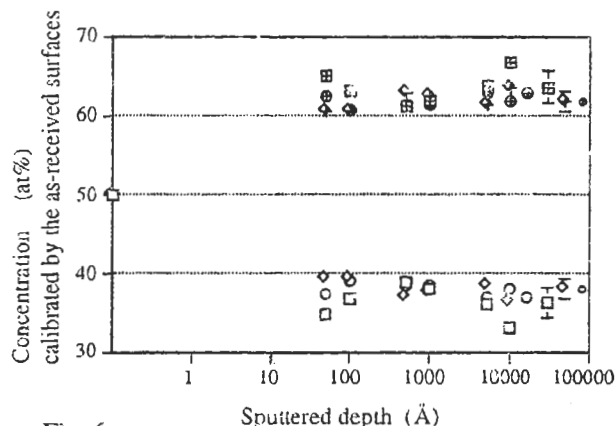


Fig. 6 Concentration calibrated by the as-received (100) surface (with natural oxide and contaminated layers) for In and P against the sputtered depth. Six symbols with the error bars at the sputtered depths more than 5,000 Å are the average values for the same ion sputtering conditions. Symbols are; \square In ($I_p=2\ kV\ R=7$), \boxplus P ($I_p=2\ kV\ R=7$), \diamond In ($I_p=1\ kV\ R=2$), \blacklozenge P ($I_p=1\ kV\ R=2$), \circ In ($I_p=2\ kV\ R=1$), and \oplus P ($I_p=2\ kV\ R=1$). Here, I_p is the ion beam energy and R means the raster area, e. g. $R=2$ corresponds to the area of $2 \times 2\ mm^2$.

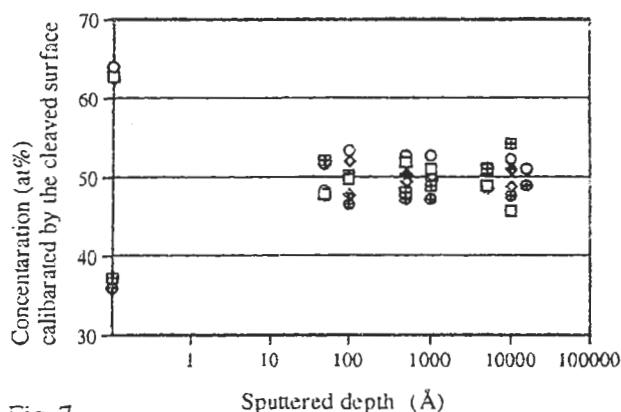


Fig. 7 Concentration calibrated by the surface composition of the (110) cleaved surface for In and P against the sputtered depth. Symbols are; \square In ($I_p=2\ kV\ R=7$), \boxplus P ($I_p=2\ kV\ R=7$), \diamond In ($I_p=1\ kV\ R=2$), \blacklozenge P ($I_p=1\ kV\ R=2$), \circ In ($I_p=2\ kV\ R=1$), and \oplus P ($I_p=2\ kV\ R=1$). Here, I_p is the ion beam energy and R means the raster area, e. g. $R=2$ corresponds to the area of $2 \times 2\ mm^2$.

各50%となるようにして感度係数を求めた場合は、In、Pとも50%前後の値となる。以上より、何を基準に感度係数を決めるかによってIn、P組成の絶対値は変わるが、自然酸化膜を有する始状態から50 Å程度スパッタリングすることによりIn組成が10~15%減少し、逆にP組成が10~15%増加することは共通して明らかである。また、50 Å程度以上のスパッタリング深さでの組成の変化はほとんど認められない。Fig. 6では、全範囲のスパッタリング深さにおける組成の平均値も示してあるが、スパッタリング速度に依存せず誤差範囲内で一定である。ただし、誤差の大きさ(偏差)はスパッタリング速度が大きいほど小さい傾向があるようでもある。

ここで、(110)劈開表面は表面第一層までInとPの原子数比が1:1であること、また劈開後から真空排気まで10秒以内にすませていることから、Fig. 7の条件、すなわち(110)劈開面の組成がInPのストイキオメトリーにもっとも近いと仮定してみる。すると、(100)as-received表面では自然酸化膜が形成され、In組成が60%以上になっていると言える。酸化膜を有しない(100)表面が原子レベルでしっかり定義(well-defined)できる表面だとすれば、表面第一層はInまたはPで構成される表面であるが、AESの情報深さの中ではInとPの原子数比が1:1と考えても差し支えない。したがって、自然酸化膜ではInの選択酸化が生じP原子は内部に押しやられていることが予想される。この立場に立てば、自然酸化による表面偏析層は50 Å程度以下の厚さで生じているにすぎず、イオンスパッタリングにより偏析層を除去するとほぼ1:1組成として測定されることになる。しかし、これを正しいとして結論づけるには参照状態として扱った(110)表面では僅かながら酸化が進行している等の問題があり、劈開表面に対する厳密さが不足していることが危惧される。そこで今後は、超高真空中で酸化膜および汚染層のない(110)劈開表面を作製し、それを始状態として今回詳細に測定していない深さ0~100 Å領域のイオンスパッタリングによる表面組成の変化を調べることを考えている。

4. まとめ

InP表面のArイオンスパッタリングによるAES強度変化および表面組成の変化を調べた。その結果、スパッタリング後の表面ではスパッタリング速度7~200 Å/minのいずれのスパッタリング条件でも相対強度In MNN / P LMMはほぼ同じ値となった。ま

た、表面組成は異なったスパッタリング条件でもほとんど変わらないことがわかった。このことから、10 μm²という比較的広い分析領域の場合は、イオンスパッタリングによる表面荒れが生じても表面組成の変化はほとんどないものと考えられる。

5. Appendix

スパッタリングによる表面荒れが生じることを前

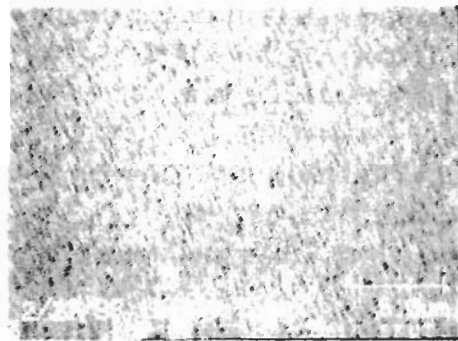


Fig. 8
SEM image of the sputtered InP surface by the ion beam of 2 kV and R= 7x7 mm². The sputtered depth is 11,250 Å calculated by the sputtering rate (7 Å/min) for SiO₂.

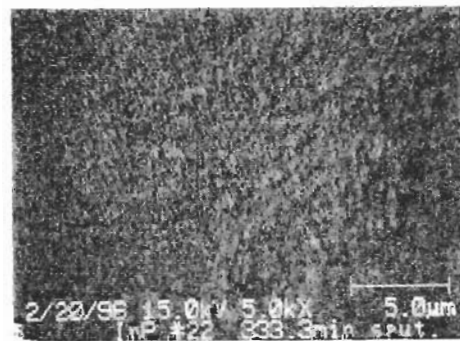


Fig. 9
SEM image of the sputtered InP surface by the ion beam of 1 kV and R= 2x2 mm². The sputtered depth is 10,000 Å calculated by the sputtering rate 30 Å/min for SiO₂.

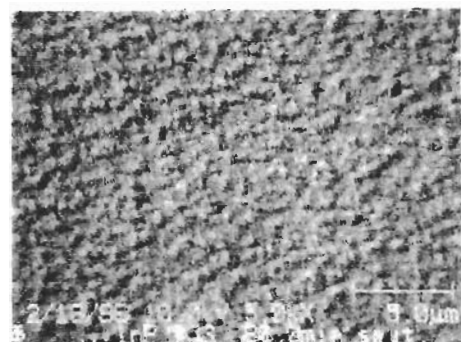


Fig. 10
SEM image of the sputtered InP surface by the ion beam of 2 kV and R= 1x1 mm². The sputtered depth is 16,000 Å calculated by the sputtering rate (200 Å/min) for SiO₂.

提として以上の検討を進めた。表面荒れに関するより詳細な検討結果は例えば荻原等によって報告[7]されていること、さらには組成の変化と表面モフォロジーとの相関がみられなかったことから、ここでは Figs. 8、9、10に各々の条件でスパッタリングした最終表面のSEM像を参考資料として示すにとどめる。

参考文献

- 1) John J. Vajo, Robert E. Doty, and Eun-Hee Cirlin, J. Vac. Sci. Technol., A14, 2709 (1996).
- 2) Dae Won Moon and Kyang Joong Kim, J. Vac. Sci. Technol., A14, 2744 (1996).
- 3) M. Noze, M. Tanemura, and F. Okuyama, Surface Science Letters, 304, L468 (1994).
- 4) S. Hofmann, Surface Interface Analysis, 21, 673 (1994).
- 5) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 表面科学, 17, 758 (1996).
- 6) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY, Physical Electronics Industries, Inc., (1976).
- 7) 荻原俊弥, 田沼繁夫, Journal of Surface Analysis, 1, 36 (1995).

査読者との議論

荻原俊弥 (ジャパンエネルギー分析センター)
 一村信吾 (電子技術総合研究所)

【荻原：コメント】思ったほど表面あれが組成に影響しないのは驚きました。実用的な価値があり、また個人的にも非常に興味深い内容です。以下に若干の質問、コメントをさせていただきます。

【一村：コメント】InP試料のイオンビームによる表面荒れが、実用的な分析の立場からどのような影響を及ぼすかに関して検討した結果であり掲載価値を認めます。但し、次の点をご検討下さい。

【荻原：コメント1】 Fig.1とFig.2のオーグեսペクトルを比べると、へき開した表面の酸素はかなり少ないようですが、C(炭素)はFig.1より多いように見えます。これは、へき開面特有のことでしょうか？ Cが多いにもかかわらず脱出深さが非常に浅いPLVVのピークを比べるとFig.2のほうが明らかに強いのはなぜでしょうか？

【著者】はじめに幾つかの項目を列挙させていただきます。

- 1) 劈開面に代表されるような、表面第一層の結晶性までwell-definedな表面は、スパッタクリーニングにより清浄にされた表面より実に活性です。おそらく、最表面のダングリングボンドの影響だと考えています。
- 2) SEMやAESのための電子線を試料に照射すると、照射部分の二次電子放出効率が変化することは一般的に経験されていることと思います。主には炭素(C)の影響です。これは、かなり真空の質の観点から「枯れた」装置でも生じます。今回の検討に用いたルーチン測定に用いているような装置で、頻繁に大気との間で試料を出し入れする場合は回避し難い問題です。
- 3) 上記2点から、活性な表面のC付着はかなり激しいといえます。
- 4) Figs. 1、2に示したスペクトルはS/N向上のために、積算測定時間が6-7分間要しています。この間で次のようなことが生じるわけです。1回目のscanでは、まだ表面はC付着がそれほど大きくなくPLMMのピークは強く観察されます。1回目のscan中でもC付着は生じますが、エネルギーの低い方からscanしますから、よけいに影響度は低いわけです。一方、2回目のscanでは既にC付着が生じていますから、1回目比べてPLMMは弱く、Cピークは強くなっています。しかし、2回目以降のscanで得られたデータは、1回目のデータに上書き(平均)されますから、結果的にCピークが強いのにPLMMピークも強いということになります。酸素(O)成分は汚染物質中には含まれていませんから、強度の増加は生じません。すなわち、PLMM強度に寄与する電子がとらえられる際の表面汚染の状態が常に変化していることになります。それに比べて、Fig. 1の場合は自然酸化膜と大気中汚染層を有した表面ですので、電子線を照射しても影響は大きくないわけです。

【荻原：コメント2】イオンスパッタリング条件をスパッタリング速度で表わしていますが、さらにイオン電流密度で表わすことは可能でしょうか？メーカーの異なるイオン銃の人にも参考になると思います。

【著者】本文中にファラデーカップで測定したイオン電流値を電流密度に換算して記述しました。

【荻原：コメント3】 電子ビーム照射の影響(効果)はあるでしょうか？ すなわち電子ビームが照射された部分が周辺より平坦になる場合や逆に凹凸が激しくなる場合などが報告されており、それにより本来起こるべき表面あれが抑制されたために組成変化が小さいことは考えられるのでしょうか？

【著者】 今回はスパッタリング中に電子線は照射しませんでした。ですので、本質問に関する答えは控えさせて下さい。なお、この内容を実験条件に追記しました。

【荻原：コメント4】 Fig.8~Fig.10のSEM像の表面あれは、その大きさが異なるようですが、引用文献3)、5)で示されている先端が球形のコーン状のあれとは形状や大きさが異なるように見えます。スパッタ条件によりInP(100)の表面あれは常温でもほとんど生成しないことがあります。したがって、検討したスパッタリング条件で表面あれが起こるかどうかを深さ別にSEM等で確認するのがよいと思います。

【著者】 全ての試料について、各スパッタ条件、各スパッタ時間でのSEM観察を行いました。本文中でも述べましたが、モフォロジー依存性がなかったため5章では参考として最終表面のSEM像を載せさせていただきました。定性的に、Fig.8ではスパッタコーンのようなモフォロジーが、Fig.10ではそれほど異方性がみられないモフォロジーが観察され、Fig.9は両者の中間のように思われます。ただ、今回使用した装置のSEM機能はそれほど高くなく数万倍の観察には適さないこと、また組成変化に着目した実験だったため、十分に空間分解能の高い観察を行いませんでした。

【荻原：コメント5】 4と関連しますが、引用文献3)、5)に示されている先端が球形(In)のあれが生成すれば組成の変化が認められるような気がします。

【著者】 そのような現象が生じているとすればFig.8が最も近いものと思われませんが、上記コメントでも述べたように実験的にはコーン先端の形状まで観察していません。ただ、コーン先端にIn粒が存在しマクロ的なストイキオメトリーがバルクと大差ないことを満足するには、粒以外の部分でP組成が高くなるか、In粒の観察領域における総量がAESの定量誤差範囲内かのいずれかだと考えています。今後の、微小部の定量的な観察・考察が必

要でしょう。

【一村：コメント1】 タイトルについて：「イオンスパッタリングによるInP表面の組成変化のオージェ分析法を用いた検討」の方が、内容を的確に表しているのではないのでしょうか。

【著者】 ご指摘のように修正いたしました。

【一村：コメント2】 「一、自然酸化膜を有する始状態から50Å程度スパッタリングすることによりIn組成が約5%減少し、逆にP組成が約5%増加することは共通して明かである。」という記述があります。

しかし、例えば図6の、始状態が50%で50Åスパッタ後が60%の場合、5%の増加という表現には該当しないのではないのでしょうか。

【著者】 ご指摘の通りです。記述を間違えておりましたので、10~15%増加(減少)という表現に修正いたしました。

【一村：コメント3】 本実験結果は、“表面荒れが平均組成には影響を及ぼさない”ことを示しています。

一方、スパッタリングでコーンが形成され、そのコーン先端にはIn粒が存在していると報告(本論文でも引用)されています。

この両者を考えると、広い面積で平均化した場合、コーンの部分の面積とそれ以外の部分の面積の比が、ほぼ1対1になると考えていいのでしょうか。

これに関する著者のお考えを加えて下さい。

【著者】 荻原さんからのコメント4、5とも関連します。

第一には、今回のスパッタ条件がコーンを形成する条件かどうかという問題があります。荻原さんのコメントにも述べましたが、スパッタ表面の高分解能SEM観察をしておりませんので、結論付けは難しい状況です。

次に、コーンが形成されそこにIn粒が存在した場合ですが、引用文献3、5のいずれもコーン以外の部分の面積が大半です。コーン部分のAES信号強度に及ぼす割合については未検討ですが、In粒中の組成、コーン以外の部分との組成の平均化による値の変化については今後の課題と考えております。