

技術報告

界面評価パラメータとして用いられる深さ分解能の 現状の問題点

萩原俊弥

(株) ジャパンエネルギー分析センター 335 埼玉県戸田市新曽南3-17-35
(1997年1月8日受理)

オージェデプスプロファイルを定量的に評価するために、ASTMの深さ分解能の定義が用いられることが多い。しかし、この定義はそれを算出する過程においていくつかの問題がある。さらに、現状の定義ではデプスプロファイルの情報が十分に反映されない場合がある。そこで、現状の深さ分解能の定義に関する問題点を明確にするために、いくつかの超格子試料を実際に測定し問題点の抽出を行った。

Remaining Problems in Evaluation of Depth Resolution for Interface Analysis.

Toshiya OGIWARA

Japan Energy Analytical Research Center Co., Ltd.
3-17-35, Niizo-Minami, Toda-City, Saitama 335
(Received January 8, 1997)

The definition of the depth resolution determined by ASTM has been widely used for the evaluation of the Auger depth profiles. This definition, however, still has several problems especially for the determination of the depth resolution from the measured depth profiles. Furthermore, we could not express the appropriate information of the observed depth profiles using the ASTM's definition. We have then, tried to summarize the remaining problems for the determination of the depth resolution from depth profiles taken by AES using several superlattice specimens.

1 はじめに
オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) における深さ方向分析では、評価したい材料と同様の組成のモデル試料を作製して、構造を正しく評価できる最適な測定条件を見い出すための検討が行われる。その際、モデル試料のデプスプロファイルは深さ分解能の定義¹⁾に基づき界面幅の解析が行われ、その値の大小が最適条件を決定する上での指標となる。すなわち、深さ分解能はデプスプロファイルの良否を定量的に判断できる重要なパラメータ

の一つである。ところが、実際のプロファイルは非対称形を示す場合があり、この定義は非対称性を表わす情報が界面幅としては反映されにくい。また、基準となる100%,0%強度の定義が明確でないために、界面幅を読み取る際の個人差が誤差の要因となる。このように、定義そのものに起因した問題や実用的な取り扱いにおける問題がある。したがって、異なる機関や装置で共通にデプスプロファイルの解析を行うためには、現状の問題点を明らかにしてその一つ一つを解決することが非常に重要である。

ここでは、これまでの筆者の経験から深さ分解能を算出する過程の問題点および現状の定義(84-16%,16-84%界面幅)を実際のプロファイルの解析に適応した場合の問題点をそれぞれ述べる。また、現在提案されている深さ分解能の読み方に関する表面分析研究会のTASSAレポートについて、その審議経過をあわせて報告する。

2 ASTM法における深さ分解能の定義

ASTM法では深さ分解能の定義は、界面においてオーグピーク強度が100%から0% (0%から100%) に変化した時の84%強度から16%強度 (16%強度から84%強度) までの幅である。図1に深さ分解能の定義を示す。この定義では84%-16% (16%-84%) 界面幅を読み取ることからもわかるように、測定プロファイルがガウス関数で近似できることを意味し、 2σ の幅を深さ分解能としている。

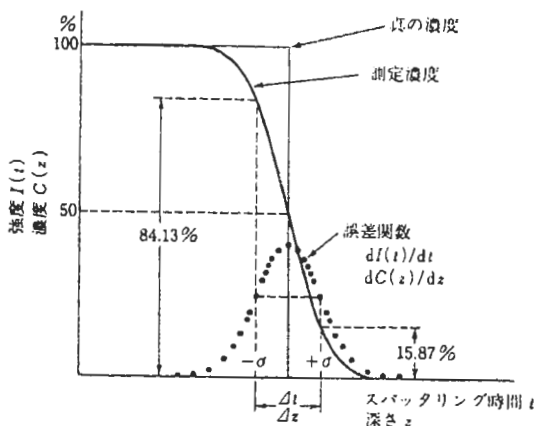


図1 深さ分解能の定義²⁾

3 深さ分解能を算出する過程における問題点

(1) 100%および0%強度 (濃度) レベルの定義

図2 a)~d)は異なる4種類の高層膜を測定したデプスプロファイルである。a)はCr:53nm / Ni:63nm 高層膜, b)はGaAs:20nm/AlAs:20nm 高層膜, c)はInP:40nm/GaInAsP:36nm高層膜のデプスプロファイルの界面部分をそれぞれ拡大したものである。また, d)はInP:8nm/GaInAs:6nm 超格子構造のデプスプロファイルである。

図2 a)が示すようにCr LMMのプロファイルは100%強度に相当する約5800カウントの領域とスパッタリング時間16分以降の0%強度がいずれもほぼ一定値を示している。このようなプロファイルは容易に100%,0%レベルを決めることができる。ところが、図2 b)のAl LVV および c)のIn MNNのプロファイルは100%強度への移行が緩やかであったり、界面に移行し始めるところで強度がそれまでより約1割ほど強くなるなどが見られる。前者の現象はイオンスパッタリングによるアトムミキシング、後者については偏析や背面散乱電子の影響等が考えられ、共に日常分析において経験することである。この様な場合、100%強度レベルを斜めに設定するか、最大強度位置を100%強度とするか等、いくつか考えられる。しかし、設定の仕方により深さ分解能は約1割程度異なる場合がある。

図2 d)は超格子のデプスプロファイルである。それはすでに第1層目で100%,0%が明確ではない。したがって、a)~c)とは別の問題で深さ分解能を求めることは困難である。便宜的に、最大強度および最小強度をそれぞれ基準として深さ分解能を見積もることはできる。しかし、図2 d)が示すように深さに依存して最大強度と最小強度の差が小さくなる傾向にあるために、この方法では深い位置の界面の深さ分解能が小さく見積もられる。また、1層の厚みが一定であれば図2 d)のようなデプスプロファイルから深さ分解能を読み取る方法がある³⁾。この方法によれば図2 d)の深さ分解能は表面から第1界面は3.8nm、第2界面は7.2nmと計算できる。これより、超格子の半分を分析した時点で深さ分解能は約二分の一に低下したと判断してよいのか、また、InP:8nm/GaInAs:6nm 超格子が7.2nmの深さ分解能で測定できると考えてよいのかなど、求めた値をどのように扱うべきか疑問がある。

また、扱うプロファイルが全て図2 a)~d)のようなS/Nが優れたものとは限らない。したがって、

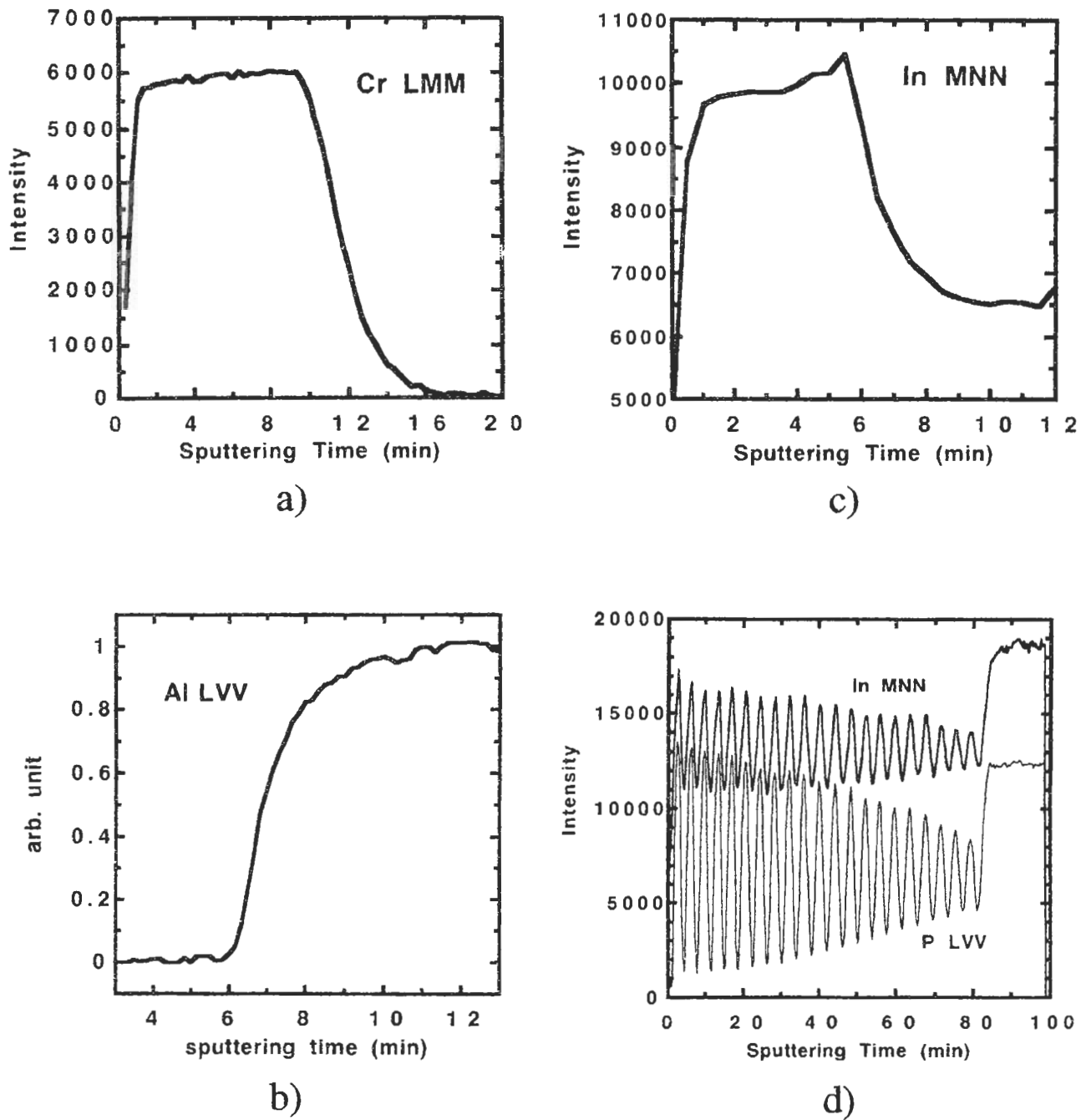


図2 オージェデプスプロファイル

- a) Cr/Ni多層膜を Cr LMM オージェピークで測定したプロファイル
- b) GaAs/AlAs多層膜を Al LVV オージェピークで測定したプロファイル
- c) InP/GaInAsP多層膜を In MNN オージェピークで測定したプロファイル
- d) InP/GaInAs超格子を In MNN および P LVV で測定したプロファイル

100%および0%レベルにはある程度の幅をもたせるなど、指針を与えることが必要と考える。

(2) スパッタリングレート の定義

一般に、オージェデプスプロファイルの横軸はスパッタリング時間で表わされる。したがって、読み取った深さ分解能(時間)を厚さに換算するためには、スパッタリングレート(nm/min)を算出する必要がある。

スパッタリングレートの算出方法としては次のa)~c)が考えられる。

- a) 全膜厚(nm) / 最終膜までのスパッタリング時間(min)
- b) 深さ分解能を求める界面までの厚さ(nm) / 深さ分解能を求める界面までのスパッタリング時間(min)
- c) A, B層からなる多層膜の場合、A層, B層それぞれのスパッタリングレートを求め、それらの平均値を用いる。

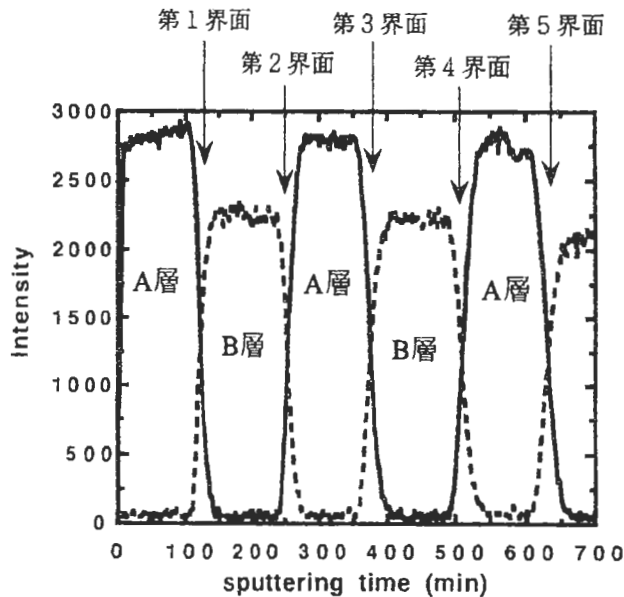


図3 スパッタリングレートの算出方法を説明するためのオージェデプスプロファイル

図3を用いてa)~c)を詳しく説明する。a)の場合は図3のA層3つとB層2つを合わせた5層の厚さが全膜厚となり、それを第5界面までのスパッタリング時間で割りスパッタリングレートを求める。b)は注目する界面までの厚さをそこまでのスパッタリング時間で割る方法であり、この場合はスパッタリングレートを5回計算することになる。c)は図3の表面から2層目のB層, 3層目のA層に

注目して、A層, B層のスパッタリングレートを個々に求め、それらを平均したものをスパッタリングレートとして用いる方法である。

a)~c)の方法で実際のデプスプロファイルからスパッタリングレートを算出した結果を表1に示す。また、それらの値を用いて深さ分解能を求め、界面毎に比較したものを図4に示す。用いたデプスプロファイルはInP/GaInAs多層膜をPLVV Augerピークで測定した時のものである。表1が示すように、b)法で求めた第1界面のスパッタリングレート以外はほぼ等しい。この結果は図4の深さ分解能の値にそのまま反映されており、浅い領域ではb)法の値の深さ分解能が他の2つに比べて明確に大きな値である。ところが、深い位置の界面では深さ分解能はほぼ等しい。

表1 a)~c)法で算出したスパッタリングレート

方法	スパッタリングレート(nm/min)
a) 法	18.3
b) 法	21.9*
	18.5**
	18.3***
c) 法	18.6

*第1界面までの厚さ / 第1界面までのスパッタリング時間

**第4界面までの厚さ / 第4界面までのスパッタリング時間

***第8界面までの厚さ / 第8界面までのスパッタリング時間

このようにスパッタリングレートは線形ではないため、c)法の平均値を用いるのは適切ではないと考えられる。また、異なる複数層の実際の平均スパッタリングレートは遅い方の影響を受けるため、a)法とb)法を比べると実験を反映した値を与えるのはb)法、評価のし易さではa)法と思われる。しかし、実際にはさまざまな膜の組み合わせが考えられるため、明確な仕分けは困難である。したがって、スパッタリングレートの求め方を複数並記して、順位づけや適用範囲を明確にすることも1つの方法と考えられる。

また、界面までのスパッタリング時間は界面においてAugerピーク強度が50%になった中点位置までを読み取るのが一般的と考えられる。しかし、複数のAugerピークを用いた場合には、その脱出深さに依存したプロファイルが得られるために、同じ界面でもAugerピーク毎に中点位置が異なる。この場合も、元素毎に中点を決定するか、等しい界面では同じ値を用いるかなどを明確にすべきであろう。

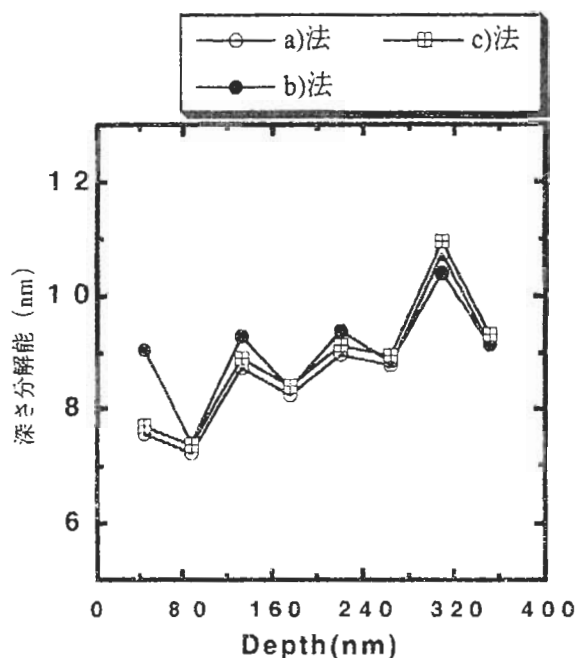


図4 異なる3法のスパッタリングレートから求めた深さ分解能の深さ依存性

4 実際のデプスプロファイルを解析する際の問題点

図5は図2 a)~c)のプロファイルをロジスティック関数⁴⁾によりカーブフィットを行い、それを微分したものである。これらは、各多層膜の分解能関数を表わしている。分解能関数は、一般には理想系を仮定してガウス分布を用いることが多い。図5の実線が示すようにCr/Ni多層膜のCrLMMの分解能関数は、ほぼガウス分布を示している。ところが、GaAs/AlAs多層膜のAl LVV、InP/GaInAsP多層膜のIn MNNから求めた分解能関数は図5に示したように左右は非対称な関数である。この場合、現状の定義で読み取った非対称なプロファイルの深さ分解能は、強度の基準が同じガウス形状のものに比べて小さめに見積もられる。

多層膜の界面の評価は、全ての界面に注目する場合と特定の界面を絶対量的に評価したい場合とがある。前者は、現状の定義を用いれば非対称なプロファイルの場合でも深さ分解能の変化等全体の傾向を見出すことは可能である。しかし、現状の定義のみで後者の評価を行うことは困難である。したがって、パラメータを追加してその組み合わせで非対称形が評価できるようにするなど、深さ分解能を評価する際の目的に応じた取り扱いができることが望ましいと考える。

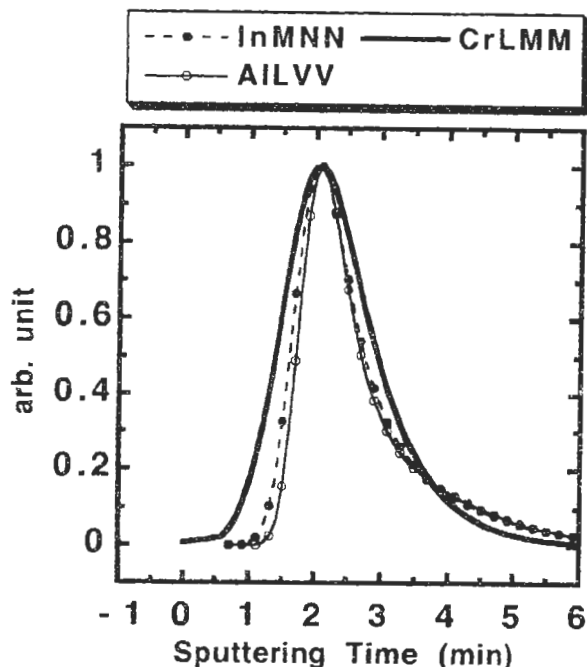


図5 Cr/Ni多層膜, GaAs/AlAs多層膜およびInP/GaInAsP多層膜の分解能関数

5 深さ分解能の定義に関するTASSAレポート
深さ分解能の読み方に関するTASSAレポートは、これまでに2回提案されている。

初版⁵⁾は、エキスパートから専門的な意見が寄せられるとともに第3回表面分析研究会でその内容が議論された。そして、現状で深さ分解能を実用的に用いるためには適用範囲、スタンス等を明確にする必要があるとの意見が多かった。一方、議論の場からは、デプスプロファイル測定は日常行われている分析ではあるもののこの定義は実際は広く用いられていないことが感じられた。

改訂版⁶⁾のタイトルは初版の”デプスプロファイルの深さ分解能の読み方”から”標準試料を用いたデプスプロファイルからの深さ分解能の読み方”に修正した。改訂版は試料を規定してさらに7項目の前提を掲げることで、標準試料のデプスプロファイルから深さ分解能が読み取れる内容にした。

先に述べたとおり、深さ分解能の定義に関してはいくつかの問題点がある。一方、深さ分解能の読み方に関するTASSAレポートはデプスプロファイルを共通の立場で定量的に扱うためには非常に重要なものである。

今後の活動は深さ分解能の定義に関する問題点を一つ一つ解決し、それが前提のない実用的なTASSAレポートの作成に結び付くことが望ましいと考える。

6 まとめ

ASTM法の深さ分解能の定義に関して、現状の問題点を以下の通り明らかにした。

(1) 深さ分解能を算出する過程の問題点

- 1 強度の基準である100%,0%レベルの決め方が明確でない。
- 2 超格子などで見られる様に、1層が非常に薄いために測定により100%,0%レベルを得にくいデブスプロファイルの強度の定義が明確でない。
- 3 スパッタリングレートの算出方法はいくつか考えられるが、その取り扱いが定められていない。
- 4 スパッタリング時間を読み取る際の midpoint 位置の定義が明確でない。

(2) 深さ分解能の定義についての問題点

非対称なプロファイルの情報が現状の定義には反映されにくい。

7 参考文献

- 1) American Society for Testing Materials: ASTM E673
- 2) 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" 136(共立出版, 1989).
- 3) D. Briggs and M. P. Seah 共編: "表面分析 (上) 基礎と応用" 156(アグネ, 1992).
- 4) W. H. Kirchhoff, G. P. Chambers, and J. Fine: J. Vac. Sci. Technol. A4, 1666(1986).
- 5) 荻原俊弥: Journal of Surface Analysis Vol.1, No.3, 411(1995).
- 6) 荻原俊弥: Journal of Surface Analysis Vol.2, No.1, 94(1996).

議論

査読者 鈴木峰晴 (NTT-AT)

鈴木: 図2d)のようにin-depth profileのprofile振幅が減衰する際には、減衰するほど界面分解能が小さく見積もられると述べておられます。図を目視で評価して、in-depth profileの周期は表面側と基板側でそれほど大きく違わないように思われます。もし、それが正しいとすると「(時間軸での)周期は変わらず、界面分解能が高くなる」という直

感的には理解しづらいこととなります。振幅減衰が測定上回避できないとすれば、「周期が変わらなければ、界面分解能も変化しない」という定義にすべきだという気がします。いかがでしょうか。

実際の分析では、界面のシャープさを問題とする場合と多層構造の周期(膜厚)を問題とする場合があります。私の経験ではAESの場合後者が多いような気がするからです。

筆者: profileの傾きがほぼ等しい場合で振幅が減衰するdepth profileから最大強度と最小強度を基準に読み取った深さ分解能は、強度差が大きいものよりも小さいほうが実際の値は小さくなります。

また、図2d)の実験では分析前に比べてわずかに表面あれの生成がAFMにより認められたため、強度の減衰はその影響によるものが大きい、すなわち深さ分解能がわずかに低下しているものと考えております。

一方、実際の分析において多層構造の周期(膜厚)を問題とする場合は、ご指摘のように「周期が変わらなければ、界面分解能も変化しない」という見方もでき、目視で直感的にも判断できると思います。したがって、深さ分解能を数値のみで評価してよいのか、ケース毎に評価方法を分けるかなどの議論が必要だと考えます。

鈴木: 図2b)のin-depth profileはGaのそれと対をなすものですが、Gaのprofileはこの図を上下に対称にしたような形状になっているのでしょうか。これは、ある系の分解能を議論する際にある層に含まれる特定の元素で代表していいものなのか、複数の元素のprofileを総合的に解釈すべきなのかに関して、著者のお考えをお聞きしたいと思っております。

筆者: Gaのprofileはご質問のような形状です。また、分解能の議論に関しては特定の元素では問題ないものと複数の元素からトータル的に考える場合とがあると思います。一般に分解能を決定する要因としてはイオンスパッタリングによるアトムミックス、表面あれ、偏析、拡散およびオージェの原理に依存したIMFPなどが上げられます。たとえば、Cr/Ni多層膜の分解能は主に表面あれが支配しており、Cr LMM, Ni LMM, Ni MVV いずれのピークでも分解能関数の形はほぼガウスです。したがって、この様な系では代表のピークで分解能を議論しても大きな問題はないと思います。しかし、InP/GaInAsP多層膜では表面あれと偏析の2つが分解能を決定する主な要因と考えられます。

この場合、同じ界面でも測定したP LVVとIn MNNからの分解能には5～6 nmの差が見られます。単独のピークから分解能を評価するのは危険だと思います。

鈴木：図3で言えば、A1/B1/A2/B2/A3/B3・・・でのA層およびB層のスパッタレートは各層を個別に考えるか、A1、A2、A3・・・の平均値をAの材料系のスパッタレートと考える方法はとれないものでしょうか。関連した疑問ですが方法b)で第1層目のスパッタレートが大きいのは表面第1層目だからでしょうか、それとも材料系Aに依存したものでしょうか。先のようにデータを整理するとこの問題が表面酸化膜または汚染層の問題なのか、材料依存の問題なのかははっきりするよう思えます。

また、著者の述べている「異なる複数層の実際の平均スパッタレートは遅い方の影響を受ける」理由が理解できないのですが、材料別または層毎のスパッタレートを用いて説明可能でしょうか。

筆者：本文ではc)法を否定的に書きましたが、VAMASプロジェクト18のCr/Ni多層膜ラウンドロビン試験ではc)法を採用しています。全ての材料に適した共通の求め方を明示できないのが現実だと思います。したがって、ご指摘のような材料系毎のスパッタリングレートも一つの方法と思います。

また、これまでの測定データを見ると、第1層目のスパッタリングレートが大きいのは材料系に依存したものと考えられます。

「異なる複数層の実際の平均スパッタレートは遅い方の影響を受ける」ことについては、経験から述べたものです。

スパッタリングレートを求める場合、単層膜と多層構造から求める場合では意味合いが少し違うように考えます。単層膜では基板に到達する直前まで他の元素の影響はありませんが、多層構造では膜の上下が異層でありその影響が考えられます。影響とはミキシングや拡散を意味し、それによりスパッタリングレートに変化を及ぼすと予想されます。深さ分解能が深さに依存したプロファイルではこの点が多少なりとも影響すると思います。しかし、このことはスパッタリングレートの定義とは別の問題と思われる。用語の定義を明確にすることが急務なのかもしれません。