

## 技術報告

# 活性種を用いたスパッタリング

- 酸素ビームを用いた GaAs/AlAs 超格子のオージェ深さ方向分析 -  
井上雅彦\*, 李炯益\*\*, 志水隆一\*\*

\* 摂南大学工学部電気工学科 〒572 寝屋川市池田中町17-8

\*\* 大阪大学工学部応用物理学科 〒565 吹田市山田丘2-1

(1997年8月12日受付; 1997年8月30日掲載決定)

活性な  $O_2^+$  ビームと不活性な  $Ar^+$  ビームを用いて GaAs/AlAs 人工超格子のオージェ深さ方向分析を行い、比較した。結果として、 $O_2^+$  ビーム衝撃下では、酸素原子と As 原子の置換が生じ、特に AlAs 層では Al 原子が選択的に酸化されるためにこの傾向が顕著になる事が明らかとなった。また、酸素のオージェピークをファクターアナリシス法により、Al 原子と結合した酸素とそうでない酸素との信号に分離することにより、Al のプロファイルを高分解能で測定することができた。

## Sputtering with Reactive Ions

- Auger depth profiling of GaAs/AlAs superlattice using  $O_2^+$  ion sputtering -  
M. Inoue\*, H-I. Lee\*\* and R. Shimizu\*\*

\* Department of Electric Engineering, Setsunan University, Neyagawa, Osaka 572, Japan.

\*\* Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565, Japan.

(Received August 12 1997; accepted August 30 1997)

Auger depth profiling of GaAs/AlAs superlattice was performed by 1keV  $O_2^+$  or  $Ar^+$  ion sputtering in order to make clear the chemical effect in  $O_2^+$  ion sputtering. Results showed the deficiency of As atoms and the formation of Al oxides at the surface of  $O_2^+$ -sputtered AlAs layers. The factor analysis combined with the MRI simulation has revealed that the depth profile of the oxygen bound with Al corresponds very well with that of Al obtained from MRI simulation by presuming the Auger information depth to be zero.

### 1. はじめに

GaAs/AlAs 超格子試料の層間距離は単原子層レベルで正確に制御可能であり、極めて急峻な界面が実現されている。このため深さ方向分析の標準試料として有望視され、AES、XPS、SIMS による基礎実験データが蓄積されてきた<sup>1-3)</sup>。特に SIMS 測定では、 $Ar^+$ 、 $Cs^+$ 、 $O_2^+$  イオンビームを使用した結果が比較検討され、イオン種によってデプスプロファイルの形状や、深さ分解能の深さ依存性などが異なる事が明かにされている。このような違いは、スパッタリング現象そのものの差異の他に二次イオン強度に対するマトリックス効果が重なりあって生じている。そこで本研究では、SIMS に比べて比較的マトリックス効果の小さな AES の深さ方向分析において、不活性な  $Ar^+$  ビームと活性な  $O_2^+$  ビームを同じ条件で使用し比較する事によって  $O_2^+$  ビームによるスパッタリングにおいて生じている現象を明かにする事を目的とした。

### 2. 実験

実験に用いた装置は 走査型オージェ電子顕微鏡 JAMP-3 (日本電子) で、到達真空度改善のため、電子銃鏡筒部を JAMP-30 のものと交換している<sup>4)</sup>。到達真空度は  $4 \times 10^{-10} Torr$  で、測定中の真空度は  $1 \times 10^{-9} Torr$  である。

通常の AES 装置では一般に電子衝撃型イオン銃が使用されている。このタイプのイオン銃は超高真空中で使用するのに適しており、またイオンビームのエネルギー広がり小さいという利点があるが、電子源と

してタングステン熱フィラメントを使用しているため、酸素や窒素などの活性ガスを使用するとフィラメントの寿命が短くなってしまい、長時間の測定には使用できない。本研究で使用したイオン銃は永久磁石を内蔵してイオン化効率を高めた電子衝撃型である<sup>5)</sup>。電子源として、レニウム線で保持した  $LaB_6$  陰極を用いているため、酸素雰囲気中でも長時間安定に動作した。なお、 $LaB_6$  陰極のかわりにレニウム熱フィラメントを用いても良好な結果を得られた。

エッチング条件は、一次イオンビームエネルギー 1keV、ビーム電流 100nA、入射角  $50^\circ$ 、ビーム走査面積  $1mm \times 3mm$  であった。オージェ測定は、パルスカウント法を用いて  $N(E)$  スペクトルを測定し、マトリックス効果の少ない高エネルギーピークの P/B 比 (peak-to-background-ratio) を信号強度として採用した。測定条件は、一次電子ビームエネルギー 10keV、ビーム電流 5nA、ビーム径  $1 \mu m$ 、入射角  $45^\circ$  であった。層間距離 12.5nm の GaAs/AlAs 超格子を試料とし、 $Ar^+$  ビームと  $O_2^+$  ビームを用いてほぼ同一の条件で深さ方向分析を行い、両者の比較を行った。

### 3. 実験結果

図1と図2にそれぞれ  $O_2^+$  および  $Ar^+$  ビームによる GaAs/AlAs 試料の深さ方向分析結果を示す。横軸はスパッタリング時間、縦軸はオージェ P/B 比である。

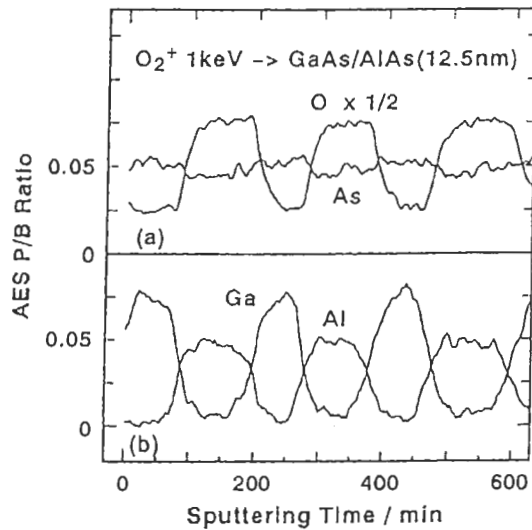


Fig.1. Auger depth profile of a GaAs/AlAs(12.5nm) superlattice obtained with  $O_2^+$  (1keV, 50°) ion sputtering. P/B ratios of Ga-LMM, As-LMM, Al-KLL, O-KVV Auger peaks are plotted as a function of sputtering time.

これらのデータを比較すると、まず第一に As オーজেピーク強度の挙動に大きな違いが現れている事がわかる。Ga と Al の最大強度は両者においてほぼ同じであるが、As の最大強度は  $O_2^+$  イオンを用いた方が小さくなっている。また、 $Ar^+$  を用いた場合、As 強度は、通常の AES や XPS の測定でよく見られるように GaAs 層よりも AlAs 層において大きくなっているが、 $O_2^+$  ビームを用いた場合にはこれが逆転している。図 1 には注入された酸素のオーজে強度も同時に示されているが、酸素の量は、GaAs 層よりも AlAs 層の方が多くなっている。以上のことより、注入された酸素量が多くなると As の信号強度が小さくなっている事が分かる。このことは酸素原子と As 原子の置換が生じている事を示唆しているものと思われる。化合物半導体においては陰性原子が他の陰性原子と比較的容易に置換する事が知られている。Ikeda らは  $P_4$  ガス雰囲気下において GaAs 基板中の As 原子が P 原子と置換するための活性化エネルギーを 0.85eV と見積もっている<sup>6)</sup>。また、Röhkel と Hartnagel による  $Ne^+$ -ISS を用いた深さ方向分析によると GaAs の自然酸化層は、Ga リッチとなっており<sup>7)</sup>、この Ga リッチ層は、Demant と Marais による角度分解 XPS 測定によると、Ga が選択的に酸化され、As 原子が酸化層内を拡散して表面へ出てゆくために生じているとされている<sup>8)</sup>。

以上は静的な気体-表面反応の例であるが、酸素雰囲気中で GaAs(110) 表面に  $Ar^+$  イオンビームを照射しながら同時に  $He^+$  イオンビームによるイオン散乱測定を行った例がある。この実験によるとスパッタリング平衡状態での表面において酸素原子は Ga 空格子点よりも As 空格子点に優先的にトラップされること、すなわちイオン衝撃下の動的な表面においても As 原子は酸素原子と置換しやすいことが示されている<sup>9)</sup>。また、Alay らは、XPS を用いて GaAs および AlGaAs のイオン誘起酸化について調べ、As より Ga が、また Ga より Al が酸素ビームにより酸化しやすい事を指摘している<sup>10)</sup>。

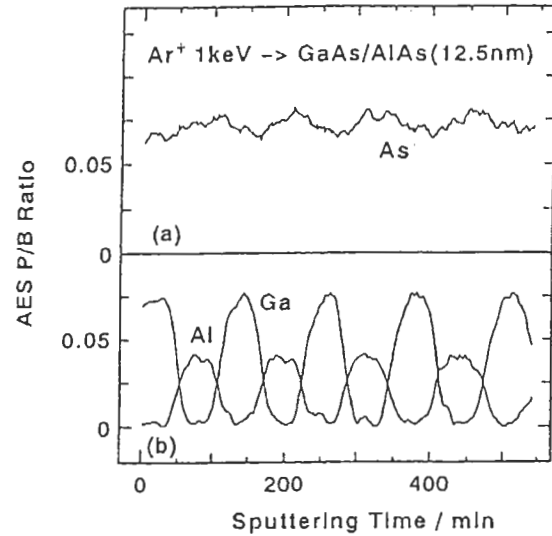


Fig.2. Auger depth profile of a GaAs/AlAs(12.5nm) superlattice obtained with  $Ar^+$  (1keV, 50°) ion sputtering. P/B ratios of Ga-LMM, As-LMM, Al-KLL Auger peaks are plotted as a function of sputtering time.

第二に、エッチング率であるが、 $Ar^+$  ビームを用いた場合には、GaAs と AlAs 層でほぼ同じであるのに対し、 $O_2^+$  ビームを用いた場合には、GaAs 層のエッチング率は AlAs 層のそれに対して 70% 程高くなっている。これは酸化物の生成と関係している。表 1 は、 $O_2^+$  ビーム衝撃下のミキシング層において生じる原子間結合の結合エネルギーをまとめたものである<sup>11-14)</sup>。この表から明らかなようにこれらの組み合わせのなかでは、Al-O の結合エネルギーが圧倒的に大きい。スパッタリング収率は表面結合エネルギーに反比例し、それは原子間結合エネルギーと密接に関連しているため、アルミニウム酸化物の生成により AlAs 層のエッチング率が低くなっているものと思われる。

Table 1. Single bond energies for possible bonding configurations in the atomic mixing region induced by  $O_2^+$  ion bombardment.

Configuration	Bond energy (eV/bond)
Al-O	5.15 <sup>11)</sup>
Ga-O	3.90 <sup>12)</sup>
As-O	3.47 <sup>12)</sup>
Ga-As	1.63 <sup>13)</sup>
Al-As	1.89 <sup>14)</sup>

図 3 は GaAs 層と AlAs 層における O-KVV オーजेピークを比較したものである。AlAs 層における酸素ピークは GaAs 層のものより 4eV 程低エネルギー側にシフトしている。このことから AlAs 層における酸化物生成を確認できる。

以上の二点を総合的に考えると、 $O_2^+$  ビームを用いた場合、酸素原子と As 原子の置換が生じるために、 $Ar^+$  ビームを用いた場合よりも As オーजे信号強度が全体的に減少しており、特に AlAs 層においては、Al の優先的酸化と As 原子の優先的スパッタエッチングにより As 信号の減少が著しいものと思われる。

なお、AlAs 層における酸素取り込み量が増加するために体積が増加し、

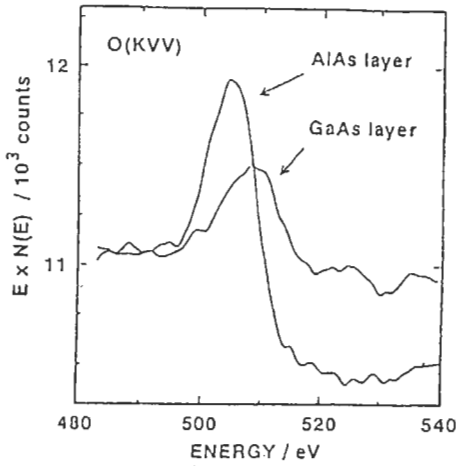


Fig.3. Typical O - KVV Auger peaks in GaAs and AlAs layers,

この層における見掛けのエッチング率が低下しているという効果もあると思われるが、この実験だけでははっきりわからない。

ところで、注入された酸素原子は表面のミキシング層にしか存在しないから、ミキシング層の厚みがオージェ情報深さの約3倍以下である場合には、酸素オージェ信号のうち、Alと結合した酸素の信号のみを分離検出すれば、Alプロファイルを高分解能で測定できるはずである。また、酸素の注入された領域が十分にミキシングされているならば、ここで測定された組成は表面第一層の組成と一致するはずである。つまり、最小のオージェ情報深さの $\lambda = 0.283\text{nm}$ の測定と同等の測定を行った事になる。そこで、GaAs層の中央付近で測定したスペクトル $N_A(E)$ とAlAs層の中央付近で測定したスペクトル $N_B(E)$ を用いてファクターアナリシスを行ってみた<sup>15)</sup>。任意の時点におけるスペクトル $N(E)$ を、

$$N(E) = c_A \times N_A(E) + c_B \times N_B(E) \quad (1)$$

とおいて最小自乗法により係数 $c_A$ 、 $c_B$ を求めた。各時点における測定スペクトルと合成スペクトルの比較を図4に示す。ここでスペクトルaが $N_A(E)$ 、スペクトルeが $N_B(E)$ に相当している。

得られた係数 $c_A$ と $c_B$ の変化の様子を図5に示す。ここで係数 $c_B$ のプロファイルがAlのプロファイルに相当するはずであるが、このことを確認するために、MRIシミュレーション<sup>16)</sup>を行ってみた。まず、Al-KLLのプロファイルにシミュレーションを適用し、MRIパラメータを見積もったところ、leading-edgeにおいてミキシング層の厚さ $w = 1.3\text{nm}$ 、ラフネス $\sigma = 0.7\text{nm}$ 、情報深さ $\lambda = 1.3\text{nm}$ を、また、trailing-edgeにおいて $w = 2.0\text{nm}$ 、 $\sigma = 0.7\text{nm}$ 、 $\lambda = 1.3\text{nm}$ を得た。ここで求めた $w$ 、 $\sigma$ の値と $\lambda = 0\text{nm}$ を用いてAlの濃度プロファイル $X'_{Al}$ を計算し、上述の係数 $c_B$ と比較した。結果を図6(a)および(b)に示す。両者は良く一致しており、このことからAlと結合した酸素のプロファイルを測定する事により、スパッタリングフロントにおけるAl濃度の変化をモニターできる事が確かめられた。なお、深さ分解能を見積もると、leading-edgeにおいて $\Delta z = 2.1\text{nm}$ 、trailing-edgeにおいて $\Delta z = 3.2\text{nm}$ という値が得られた。

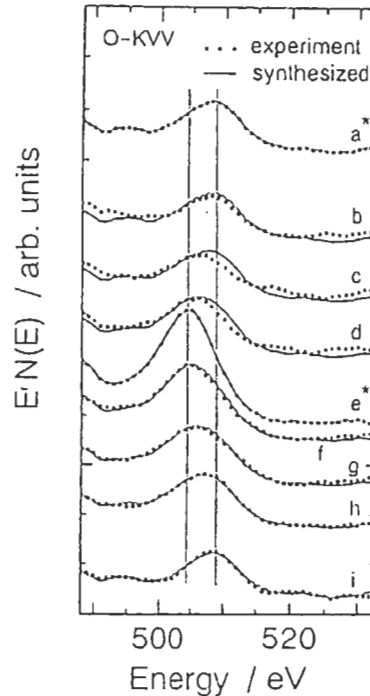


Fig.4. O - KVV Auger spectra (dotted line) obtained at several points from (a) to (i) by comparing with synthesized spectra (solid line). Spectra at the point (a) and (e) are chosen as standards for factor analysis.

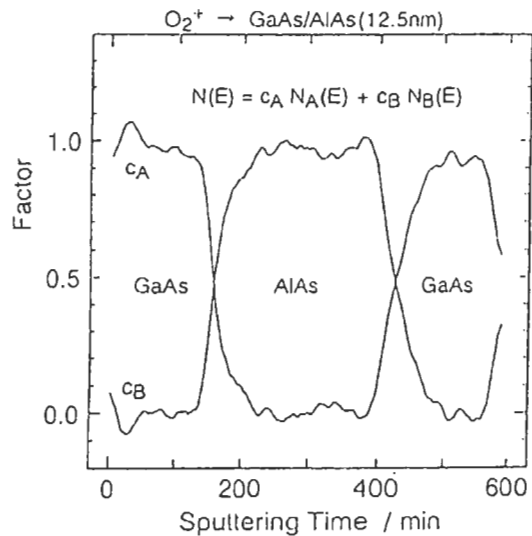


Fig.5. Depth profiles of oxygen bound with ( $c_B$ ) and without ( $c_A$ ) Al obtained by factor analysis

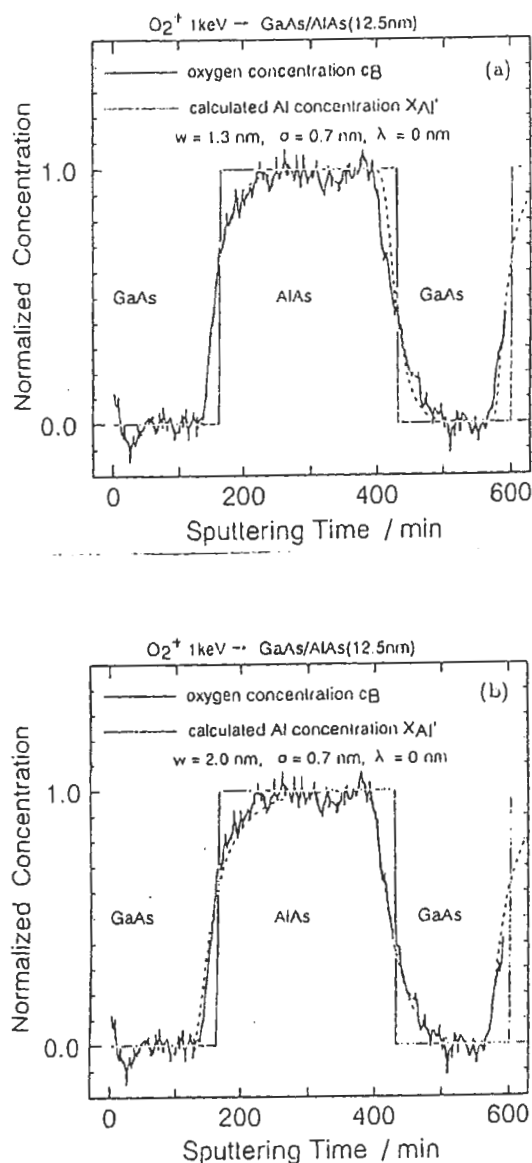


Fig.6. Comparison of the Al concentration profile ( $X'_{Al}$ ) obtained by MRI calculation and the profile of oxygen bound with Al ( $c_B$ ). (a)  $w = 1.3\text{nm}$ ,  $\sigma = 0.7\text{nm}$ ,  $\lambda = 0\text{nm}$ . (b)  $w = 2.0\text{nm}$ ,  $\sigma = 0.7\text{nm}$ ,  $\lambda = 0\text{nm}$

#### 4. まとめ

GaAs/AlAs 超格子の深さ方向分析を行う際に  $O_2^+$  ビームを用いた場合に生じる現象を明らかにするために  $Ar^+$  ビームと  $O_2^+$  ビームを用いて同一条件下で測定を行い、比較した。結果として、酸素ビーム衝撃下では、酸素原子と As 原子の置換が生じ、特に AlAs 層においては Al 原子が選択的に酸化されるため、この傾向が顕著になることがわかった。

また、酸素のオージェピークをファクターアナリシス法を用いて、Al 原子と結合した酸素とそうでない酸素との信号に分離する事により、Al のプロファイルを高分解能で測定する事ができた。酸素ビームを使わずに雰囲気からの吸着酸素の信号を利用するとさらに良い結果が得られるかも知れない。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、梶原和夫氏をはじめとする ISO/TC201/SC4、depth profiling WG のメンバー各位には多大な御助言、御討論を賜りました。深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) K.Yoshihara, D.W.Moon, D.Fujita, K.J.Kim and K.Kajiwara, Surf. Interf. Anal. 20(1993)1061.
- 2) K.Kajiwara and R.Shimizu, J. Vac. Sci. Technol. A13(1995)1316.
- 3) K.Kajiwara, M.Kudo, H.Shimizu, M.Inaba, H.Shichi, T.Kamajima, H.Koyama, S.Tanuma, T.Takahagi, S.Nagayama and R.Shimizu, SIMS IX, eds. A.Benninghoven, Y.Nihei, R.Shimizu and H.W.werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1994)p.609.
- 4) H-I.Lee, R.Mitsuhashi, M.Inoue, R.Shimizu and S.Hofmann, Jpn. J. Appl. Phys. 34(1995)L1010.
- 5) S.Nishihara, R.Shimizu and Y.Yamauchi, Proc. 9th Symp. Ion Source and Ion-Assisted Technology, ed. T.Takagi (Ionics, Tokyo, 1985)p.543.
- 6) H.Ikeda, Y.Miura, N.Takahashi, A.Koukitu and H.Seki, Appl. Surf. Sci. 82/83(1994)257.
- 7) K.Röhkel and H.L.Hartnagel, Int. J. Electron. 60(1986)663.
- 8) C.M.Demanet and M.A.Marais, Surf. Interf. Anal. 7(1985)13.
- 9) M.Inoue, T.Tsutsui, S.Nishigaki and T.Noda, Surf. Sci. 273(1992)L457.
- 10) J.L.Alay, W.Vandervorst and H.Bender, J. Appl. Phys. 77(1985)3010.
- 11) I.P.Batra, J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom. 33(1984)175.
- 12) J.J.Barton, W.A.Goddard and T.C.McGill, J. Vac. Sci. Technol. 16(1979)1178.
- 13) W.Mönch, Surf. Sci. 168(1986)577.
- 14) W.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids -The Physics of the Chemical Bonds- (Freeman, San Francisco, 1980).
- 15) H-I.Lee, M.Inoue, R.Shimizu, S.Hofman and K.Kajiwara, to be published in Tecnical Reports in Osaka University.
- 16) S.Hofman, Surf. Interf. Anal. 21(1994)673.

査読者との質疑応答

査読者：梶原和夫(ソニー)、本間芳和(NTT)

1. 梶原：オージェ情報深さ $\lambda = 0nm$ とありますが、表面第一層の情報深さは $\lambda = 0nm$ ではなく、第一層の深さ $\lambda = 0.283nm$ (*GaAs*, *AlAs* 単結晶の場合)が正しいと思っています。原子1個といえども有限な大きさを持つ物質であり、情報深さの極限が最表面原子層であると認識すべきではないでしょうか? 図6で、著者は $\lambda = 0nm$ でMRI simulationを行い、良く一致している点をもって $\lambda = 0nm$ の妥当性を主張するかも知れませんが、 $\lambda = 0.283nm$ でも十分良く一致する筈であると考えます。

著者：確かに、オージェ情報深さの実際の極限は最表面原子層であると考えるべきですね。「オージェ情報深さ $\lambda = 0nm$ の測定と同等の測定を行ったことになる。」の部分で「最小オージェ情報深さ $\lambda = 0.283nm$ の測定と...」と修正しました。

また、これも御指摘の通りですが、ここで行っている計算では、 $\lambda$ がミキシング層の厚み $w$ の約 $1/3$ 以下になると $\lambda = 0nm$ のシミュレーション結果とほぼ一致します。均一な組成の領域のみをプローブすることになるからです。その他、御指摘頂いた語句の修正を行いました。

2. 本間：エッチング率に関して、*GaAs*層と*AlAs*層の差を酸化物の原子間結合エネルギーの違いから説明され、スパッタリング収率が結合エネルギーに反比例すると述べられています。これはSigmundの理論という昇華エネルギーないしは表面結合エネルギーを原子間結合エネルギーに置き換えたものと思いますが、固体の表面結合エネルギーを原子間結合エネルギーで置き換えることは妥当なのでしょうか?

著者：御指摘のように、本来、表面結合エネルギーを評価すべきなのですが、データが入手できなかったため、それに関連している物理量として結合エネルギーを評価しました。ここで考えている系はすべて共有結合で、結晶面が(100)ですから、平均的には結合手2本分の結合エネルギーが表面結合エネルギーにほぼ対応するのではないかと思います。(表1には、結合手1本あたりの結合エネルギーを記載しています。)とはいっても絶対値としてどのくらい近いのかわかりません。本文中にこのあたりを加筆修正しました。

3. 本間：エッチング率が*GaAs*層と*AlAs*層とで変化する理由として、*AlAs*の方が酸化されやすいため、酸化で取り込まれた酸素原子による試料表面のvolumeの増加分だけエッチング速度が低下する、という考えはできないでしょうか。このように考える理由は、斜入射の酸素ビームによる $SiO_2/Si$ のスパッタリングの場合に、酸素ガスを導入して $Si$ を $SiO_2$ に酸化しながらスパッタリングを行うと、 $Si$ のエッチング率が $SiO_2$ に比べて著しく低下するからです。(斜入射では酸

素ビーム照射による $Si$ の酸化が不完全です。また、 $SiO_2$ はそれ以上酸素を取り込みません。)

著者：酸素取り込みに伴うswellingにつきましては、確かに可能性として否定できません。ただ、もし*AlAs*層の体積が増加しているならその分*Al*の密度が減少しますから、図1と図2を比べた場合、図1の*Al-KLL* P/B比が小さくなると思います。もともとマトリクス効果が無視できないと思いますので、単純には比較できないでしょうけれど。

また、微妙な話になりますが、*As-LMM* P/B比に着目しますと、図2にくらべて図1で信号強度が減少していますが、その減少量は、*GaAs*層に比べて*AlAs*層では約3.3倍で、酸素含有量が約3倍になっていることとほぼ対応しています。(shakyな見積もりなので、この議論は本文中には記載していません。)このことから酸素と $As$ 原子の置換が示唆されるわけですが、置換の形態で酸素が取り込まれるならば、体積の変化は少ないのではないのでしょうか。いづれにしてもswellingの問題は確かに考慮すべきであり、本文中に加筆しました。

4. 本間：*Al*と結合した酸素のAES信号を用いた場合に $\lambda = 0nm$ の測定と同等になる理由をわかりやすく御説明下さい。これは、オージェ電子の脱出深さに比べてミキシング層の厚さが十分小さく、かつミキシング層の組成が深さ方向に均一と考えるということでしょうか。そうである場合、MRIシミュレーションで得られたミキシング層の厚みと*AlAs*層におけるO-KVVの脱出深さとの差はどの程度あるのでしょうか。

著者：ここで検出しているのは酸素であり、酸素はミキシング層にしか存在しないということがポイントです。つまりミキシング層の厚み $w$ という厚みを持った均一な薄膜試料のオージェ測定をしているとお考え下さい。この薄膜試料の組成が均一と考えられる場合には、検出している信号の $\lambda$ の値に無関係にバルク組成が測定でき、その値は最表面組成( $\lambda = 0nm$ 、厳密には $\lambda = 0.283nm$ の測定)と一致します。あくまで、ミキシング層内で組成が均一の場合です。

MRIシミュレーションで得られたミキシング層の厚みは $1.3\sim 2nm$ です。これに対しても*Al*オージェ信号の情報深さがこの約 $1/3$ 以下ならやはり最表面組成と同等のものを測定していることになります。シミュレーションで得られた*Al-KLL* オージェの情報深さは $\lambda = 1.3nm$ で、この約3倍の深さまでにある原子がオージェ信号に寄与します。このあたり、原文を若干修正しました。なお、図1、図2のMRIパラメータと比較すべきですが、これらのデータにつきましては、まだMRIシミュレーションはできておりません。