

Depth Profiling of Te-Ge-Sb Optical Disk

Atsuko Kojima¹⁾, Toshiyuki Matsunaga¹⁾, Noboru Yamada²⁾

Characterization Technology Group, Matsushita Technoresearch, Inc.¹⁾
Optical Disk Systems Development Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd²⁾
3-1-1, Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka, 570 JAPAN

E-mail: atsuko@mtr.mei.co.jp

(Received December 17 1997; accepted January 12 1998)

AES depth profiling was used to study the ZnS-SiO₂ / Te-Ge-Sb / ZnS-SiO₂ layers of an optical disk. We report electron beam-induced damage of the ZnS-SiO₂ protective layer. Desorption of S and diffusion of Zn induced by electron irradiation results in increased surface roughness and degradation of AES depth resolution. We also report that Ar⁺ ion bombardment results in Zn diffusion from the protective layer to the Te-Ge-Sb recording layer, as determined by XPS depth profiling.

1. Introduction

A phase-change optical disk composed of Te-Ge-Sb recording material is one of the most promising optical storage devices, due to its potential for high densities and large overwrite-cycle numbers. The schematic diagram of optical disk is shown in Figure 1. It is important to estimate the layered structure by AES depth profiling with a high depth resolution. We must estimate diffusion at the interface of the ZnS-SiO₂ protective layer and the Te-Ge-Sb recording layer accurately, as it is closely related to the reliability of the disk.

The combination of Auger electron spectroscopy (AES) and simultaneous ion-beam sputter etching is widely used to obtain elemental depth profiles. Many problems arise, however, because of the interaction of the electron and/or ion beam with the sample, especially in the case of insulating materials[1][2].

In this paper, we describe several problems observed during depth profiling of an optical disk, including deterioration of depth resolution, changes in composition, and Zn diffusion. We propose a mechanism, demonstrating that electron beam heating causes S desorption; and that Ar⁺ sputtering induces Zn diffusion. The mechanisms are validated by AES and X-ray photoelectron -

spectroscopy (XPS) depth profiling under several different conditions.

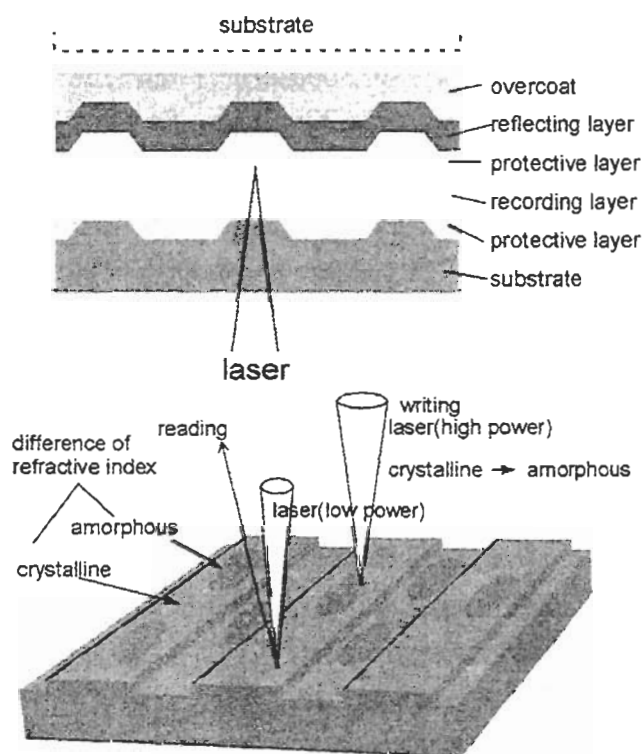


Fig. 1 The schematic diagram of optical disk

2. Experimental

AES measurements were performed with a JEOL JAMP-10s, using a primary electron beam energy of 3 keV and an electron beam current of 0.4 μ A. Ar^+ ion sputtering was done with ion beam energies of 1 and 3 keV and the ion beam. The electron gun and the ion gun are mounted 70° and 66.7° relative to the surface normal respectively. Auger signal measured here were Si LVV, S LVV, C KLL, Sb MNN, Te MNN, O KLL, Zn LMM, Ge LMM. These signals are detected in a derivative mode lock-in amplifier with a 5eV_{PP} modulation.

XPS measurements were performed with a PHI ESCA 5400MC, using MgK α radiation. Ar^+ ion sputtering was carried out with an ion beam energy of 3 keV. The ion gun is mounted 53° relative to the surface normal. XPS signal

measured here were Si 2p, S 2p, O1s, Zn 2p, Sb 3d, Te 3d, Ge 3p. These peak intensities were measured as peak areas after linear background subtraction.

The abscissa of AES and XPS profiles shows depth calculated with the sputter rate of SiO₂.

Model samples were prepared to examine diffusion at the interface between the protective layer and the recording layer. Two types of substrates were prepared; silicon wafer (with thermal oxide) and polycarbonate (PC) disk. Three layers were deposited on the substrate: 1) ZnS-SiO₂, 50 nm thick; 2) TeGeSb, 20 nm thick; and 3) ZnS-SiO₂, 50 nm thick. Cross-sectional views of the specimens are shown in Figure 2.

To obtain depth profiles from the reverse side, one half of a PC specimen was treated as follows: 10 μ m-thick-Al metal was deposited on top of the layers described above and the PC

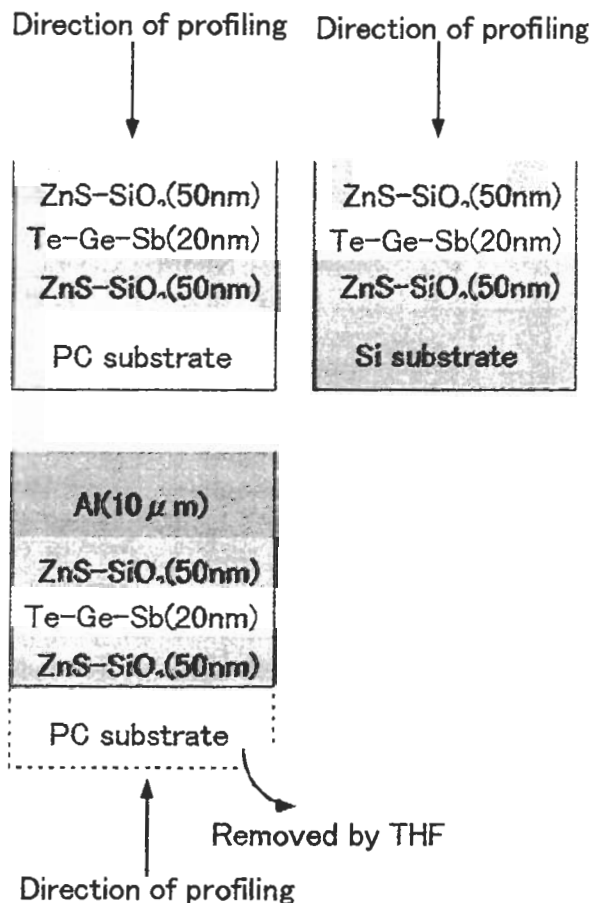


Figure 2. Schematic cross-sectional views of samples

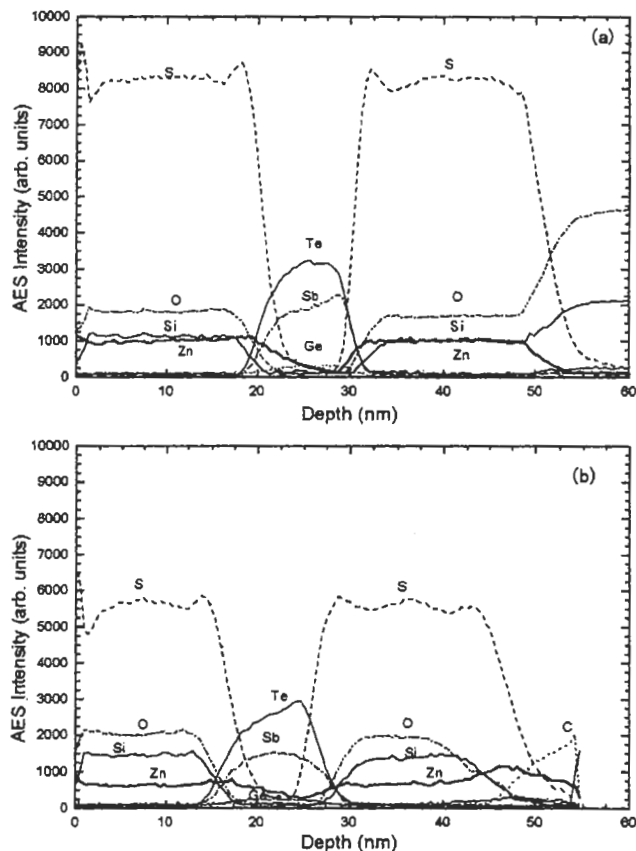


Figure 3. AES depth profiles of a ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb/ZnS-SiO₂ film deposited (a) on a silicon wafer and (b) on a polycarbonate (PC) substrate.

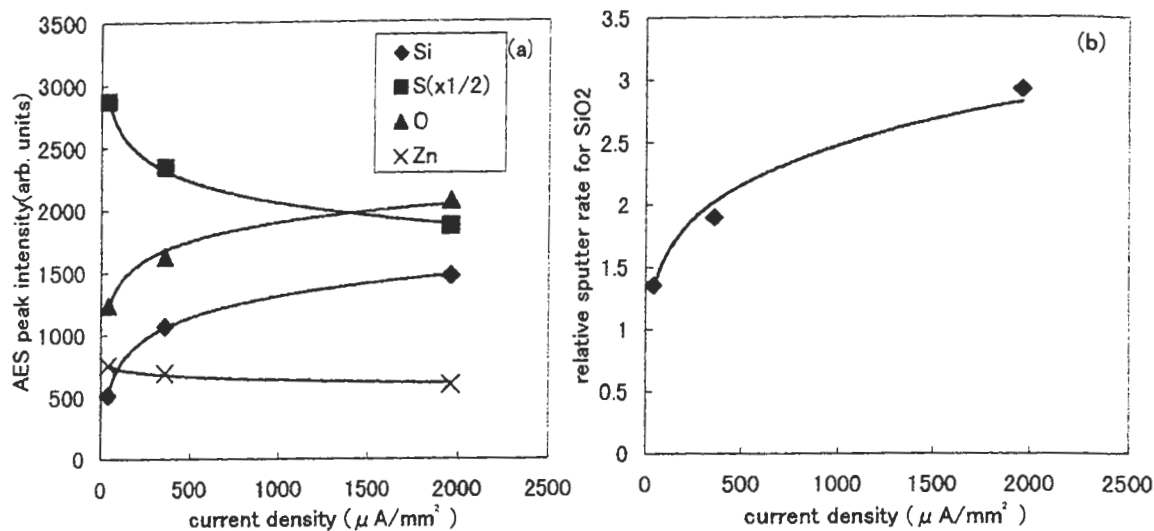


Figure 4. Electron beam current density dependence of (a) peak heights and (b) sputter rate of a ZnS-SiO₂ film.

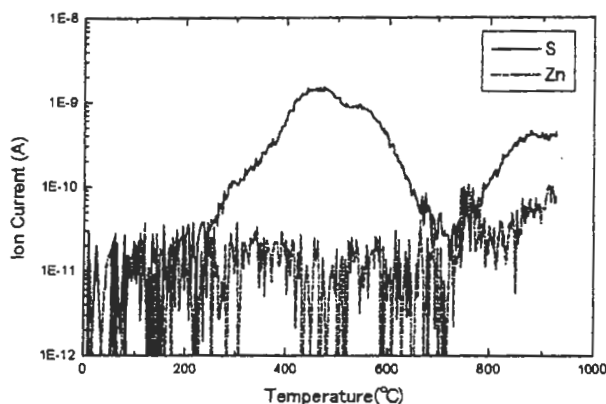


Figure 5. A TDMS pyrogram of a ZnS-SiO₂

substrate was then removed by treatment with tetrahydrofuran (THF).

In order to evaluate the influence of electron irradiation on ZnS-SiO₂ layers, 95 nm-thick-ZnS-SiO₂ films were deposited on quartz substrates.

3. Results and discussions

3.1 S desorption and Zn diffusion from the ZnS-SiO₂ protective layer

Figure 3 shows AES depth profiles of a ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb/ZnS-SiO₂ film deposited on a silicon wafer and on a PC substrate. Two

significant differences exist between these profiles: 1) Depth resolution is degraded on the PC substrate. ΔZ of upper ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb interface on PC increases about 25% over that on Si. (ΔZ is the measured distance over which a 84% to 16% change in S signal.) 2) The peak heights of Zn and S in the ZnS-SiO₂ protecting layer on the PC substrate are decreased in comparison to those measured on the silicon wafer. The measured S peak height on PC is about 75% of that on Si.

The electron beam current density dependence of the AES peak heights and the sputter rate of a ZnS-SiO₂ film are shown in Figure 4. The peak heights of both Zn and S decrease, while Si and O peak heights increase with increasing electron beam current density on the sample surface. Additionally, the sputter rate of the film increases with increasing current density.

We believe that S is desorbed because of electron beam heating. Figure 5 shows a pyrogram from Thermal Desorption Mass Spectrometry (TDMS) of a sample of ZnS-SiO₂. S was found to desorb at 300 °C. The results shown in Fig.4(a) also support this hypothesis, as the temperature of the analysis area was found to increase with higher electron beam density. The heat induced by electron beams is greater on insulating samples than on conductive samples. This explains why the S

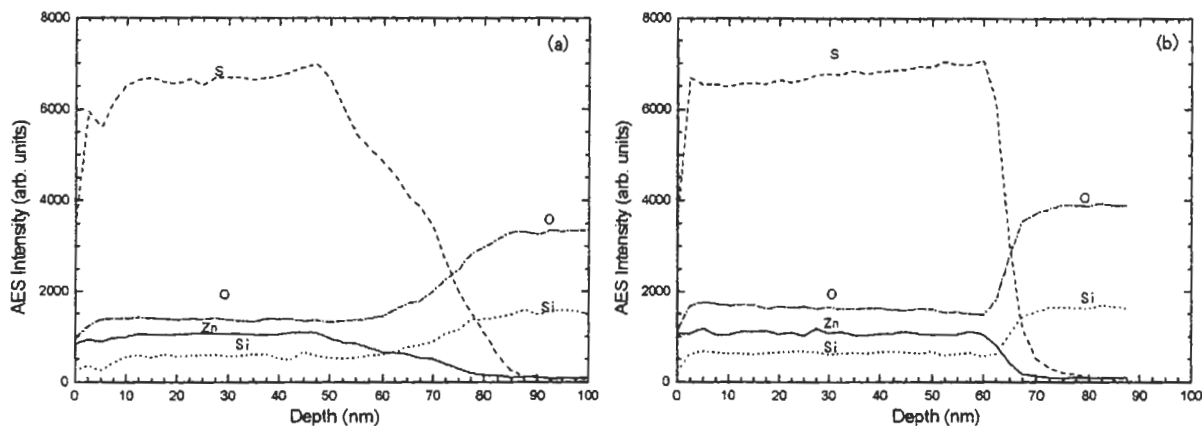


Figure 6. ZnS-SiO₂ AES profiles with (a) a raster scan electron beam and (b) a defocused spot electron beam.

AES peak height was found to decrease on the insulating PC substrate. No Zn desorption was detected in the TDMS pyrogram, so electron beam heating is not responsible for the lower Zn AES peak height. Zn was found to be accumulated at the ZnS-SiO₂/PC interface as shown in the profile in Fig.3. We believe that, under these analytical conditions, Zn migrates to the substrate due to electric field effects. Ohuchi et al.[3] proposed a capacitance model for Na diffusion in glass under similar conditions. The same mechanism can be used to explain these results.

The plot shown in Fig.4(b) shows that the sputter rate is enhanced by electron irradiation. We believe that the inhomogeneity of current density in the analysis area induces surface roughness, and results in degradation of depth resolution. Figure 6 shows profiles with the electron beam in raster scan mode compared to a defocused spot beam. Near the start point of the horizontal scan line, the electron beam moves smaller distance than in other areas during beam raster. This results in areas that are exposed to higher current densities. The profile collected with the rastered beam shows a step at the interface, due to these different current densities resulting in different sputter rates. In contrast, the profile obtained with a defocused spot beam has a smooth profile at the interface. The electron beam itself is known to have a distribution of current densities. This results in some

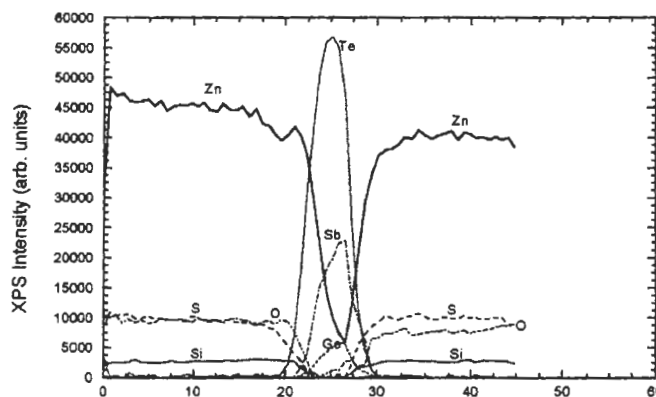


Figure 7. XPS depth profiles of a ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb/ZnS-SiO₂ film deposited on a silicon wafer.

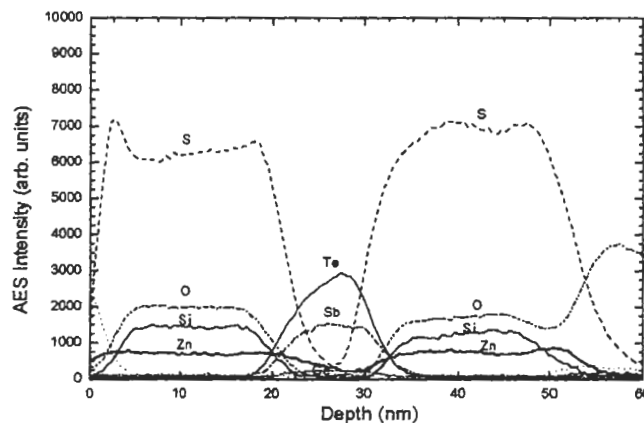


Figure 8. AES depth profiles measured from the reverse side.

degradation of depth resolution. This is especially true with insulating substrates such as PC.

3.2 Zn diffusion into the Te-Ge-Sb recording layer

Zn diffusion at the interface of the ZnS-SiO₂ protecting layer and the Te-Ge-Sb recording layer is observed even with films on Si substrates (see Figure 3(a)). This phenomenon is also observed in the XPS depth profile shown in Figure 7.

Figure 8 shows the AES depth profile measured from the reverse side. Zn is not found at the lower Te-Ge-Sb/ZnS-SiO₂ interface; instead it is detected at the upper ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb interface (the interface of PC substrate side as deposition). This indicates that Zn diffusion occurs during the measurements.

We believe that Ar⁺ ion sputtering induces this Zn diffusion. It is known that alkali ions present in glass migrate away from the surface during positive ion bombardment[4]. The same mechanism can be applied in this case: a positively charged surface layer induced by the Ar⁺ ion beam repels the Zn ions in the protective layer. Zn then moves from the protective layer and accumulates near the substrate. Chemical reactions occurring at the interface may also enhance Zn diffusion, since the composition of the Te-Ge-Sb recording layer is altered near the interface.

4. Conclusion

We have studied beam-induced artifacts in AES depth profiles of Te-Ge-Sb optical disks.

1. Electron beam irradiation results in S desorption and Zn diffusion. These effects result in changes in the measured AES peak height values from the ZnS-SiO₂ layer during profiling and an enhancement of sputter etching. The primary electron beam current density distribution induces surface roughness during sputtering, resulting in the degradation of AES depth resolution. This effect was found to be enhanced with insulating substrates.
2. Ar⁺ ion bombardment causes Zn diffusion at the upper ZnS-SiO₂/Te-Ge-Sb interface. The

Zn diffusion is induced by a positively charged surface layer produced by the Ar⁺ ion beam bombardment.

References

- [1] J. Ahn, C. R. Perleberg, D. L. Wilcox, J. W. Coburn and H. F. Winters J. Appl. Phys. **46**, 4581 (1975).
- [2] L. F. Vassamillet and V. E. Caldwell J. Appl. Phys. **40**, 1637 (1969).
- [3] F. Ohuchi, M. Ogino, P. H. Holloway and C. G. Pantano Jr. Surf. Interface Anal. **2**, 85 (1980).
- [4] D. V. McCaughan, R. A. Kushner and V. T. Murphy Phys. Rev. Lett. **30**, 614 (1973).

査読者との質疑応答

査読者 鈴木 峰晴 (NTT-AT)
柳内 克昭 (TDK)

(鈴木) 表面分析の現場からのレポートとして、興味深く読ませていただきました。解釈が非常に複雑な系で、なかなか理解が難しいと思われまます。下記の点をご検討いただければと思います。

(質問1) migration と diffusion という用語が読者に混乱を招くかもしれません。本論文の主旨だと diffusion に統一してもいいのではないのでしょうか？

(著者) ご指摘の通り本文を改めました。

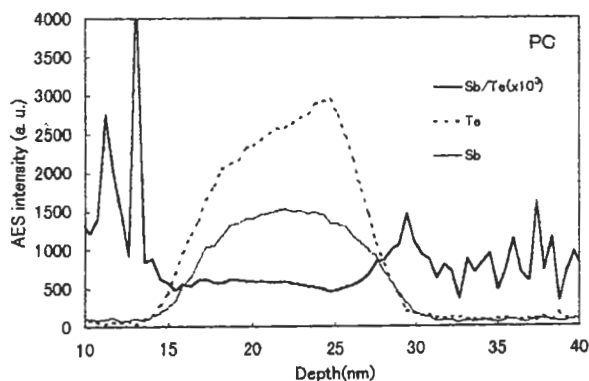
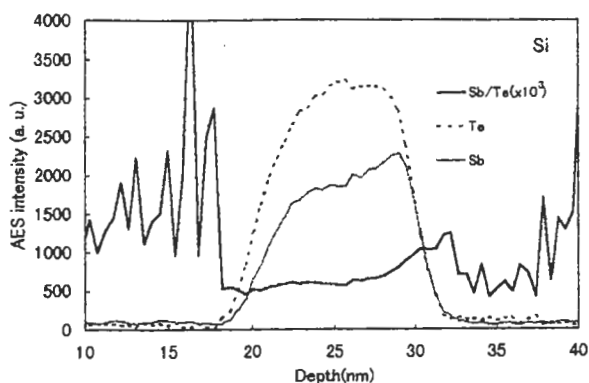
(質問2) Depth profile はすべて横軸が depth(nm) となっていますが、どのように時間を距離に換算したかを教えて下さい。

(著者) スパッタ時間から距離への換算値には全て同条件で測定した SiO₂ のスパッタレートを using しています。

(質問3) Figure 3 の(a)と(b)を比較すると、本文中に述べられている内容のほかに Te および Sb のプロファイルの差があると考えられます。シリコン基板上では Sb が、PC 基板上では Te が基板側で強度が強くなっています。これは意味あることなのでしょうか。

(著者) ご指摘のプロファイルの差については詳細な解析を行っておりません。ただし、本文中(3.2節)にも少し触れたように、Zn の拡散によって Te-Ge-Sb 層の組成変化を引き起こしている可能性は強いと考えております。Te-Ge-Sb 層

の厚みを増やした試料 (200nm 程度) のプロファイルにおいて、界面から 20nm 程度 (すなわち今回の試料においてはほぼ全膜厚に近い部分) は本来の層よりも Te リッチになっているという結果を得ております。また、今回の 2 つのプロファイルにおいても、Te と Sb の比をとったものでは、いずれも下層の ZnS-SiO₂ との界面付近で Sb リッチになっており (下図)、Te と Sb に見られるプロファイルの違いは、この層における組成変化よりは、むしろ上下層の元素との拡散度合いの違いによるものではないかと考えます。



(質問 4) Figure 4(b)の縦軸 Relative sputter rate for SiO₂ の意味は何でしょうか?

(著者) その条件での膜のスputterレート (実際の膜厚を、界面までのsputter時間で割ったもの) の同条件での SiO₂ のsputterレートに対する比の値を意味したつもりです。

(質問 5) TDMS の結果は、300℃で Zn が抜け出ることが示されています。本論文の AES における入射電子のエネルギーがすべて熱に変換され、材料系のある領域の中にその熱が閉じこめられたと仮定して、どの程度の温度となりますか? また、熱伝導の悪い系だと Zn が抜け出ると

ということですが、Si および PC の熱伝導率にはどの程度の差がありますか?

(著者) ご質問の趣旨に合致しているかどうかわかりませんが、Castaing[1]が提案する式

$$\Theta m = 1.14 \times 10^{-3} W / (C \cdot d)$$

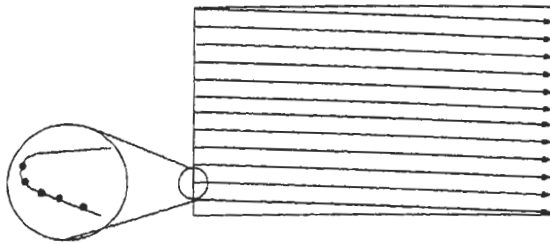
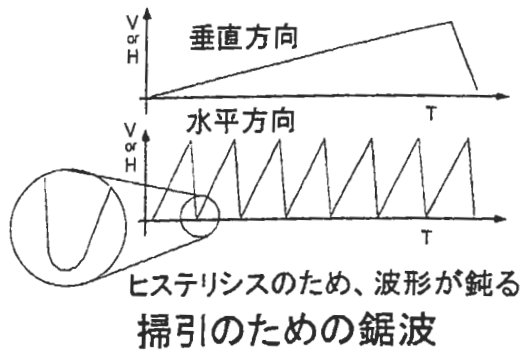
W : 消費電力 (w)、d : 電子線の直径 (μm)

C : 熱伝導率 ($cal cm^{-1} sec^{-1} K^{-1}$)

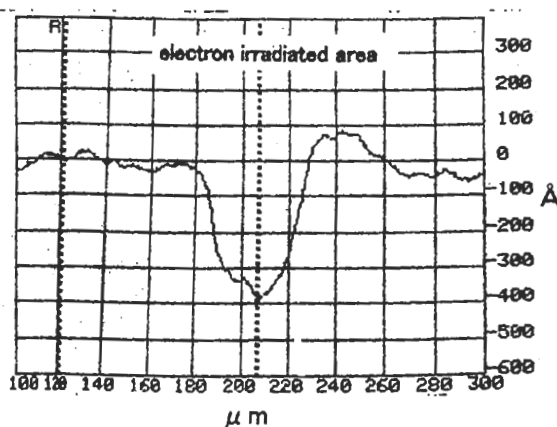
に従い、消費電力を加速電圧と入射電流の積で近似して、温度上昇 Θm を計算いたしました。ポリカーボネートの熱伝導率が $4.7 \times 10^{-4} cal cm^{-1} sec^{-1} K^{-1}$ 、Si が $1.45 W sec^{-1} K^{-1} \approx 0.346 cal cm^{-1} sec^{-1} K^{-1}$ (値はいずれも化学便覧より) ですので、加速電圧 3kV、入射電流 0.4 μA 、ビーム径 100 μm ϕ の場合、PC が 291K、Si が 4K の温度上昇をするという値が得られます。

(質問 6) Figure 6 での界面分解能の差異は、電子線走査の際の各ラスタ開始点での高電流密度化のために、Figure 4(b)にしたがって電子線走査領域の一部のスputter速度が大きいためと考えられます。走査面積と電子線の径 (始点での高電流密度領域と考えられる) との比較 (例えば、走査面積がビーム径の何倍か) から、Figure 6 に示された界面分解能の低下を生じることを説明できますか? また、defocus にした場合ビーム中央は電流密度が高く周辺で低いことはありませんか。もしそうだとすると defocus でも界面分解能は劣化するはずですが、一方、本考察では電子線照射時間を特に考慮されていませんが、Figure 6 での照射時間さらにはラスタ開始点での電子線停止時間はどの程度でしょうか?

(著者) 本文中に述べた電子線走査の始点における高電流密度化は、X 方向への早い掃引と、Y 方向への遅い掃引を組み合わせるようなラスタ走査の場合に起こるヒステリシスによるもの (次ページの略図をご参照下さい) であると考えております。つまり、「滞留時間が長くなる」のではなく X 軸での掃引開始点付近で「ビームの移動距離が小さくなる」と言った方がより事実に近いと考えられますので、本文中の表現をそのように改めました。ビームが一点で滞留しているのではないため、走査面積と電子線の径の比よりは、sputter速度の大きい部分の割合は大きいと考えられ、実際のプロファイルもそのようになっていると思われれますが、それが妥当な割合であるかどうかについての評価はできておりません。



また、defocusにした場合（defocusしない場合も）電子ビームそのものが電流密度の分布を持っていると考えられますので、当然それ相応の分解能低下が起こっていると考えられます。Defocusビームの場合のみ、測定後の試料の段差計プロファイルを得ることができておりますので、以下に添付します。ラスタスキャンしたものや、PC基板上の試料についても同様に何らかの形で形状を評価したいと考えておりますが、段差計測定ではうまくいっておりません。非常に広く浅い範囲での凹凸を評価する必要があるようなので、有効な方法をご存じの方がいらっしゃいましたらご教示いただければ幸いです。



(質問7) Ar イオンによる電位分布のために Zn

イオンの拡散が生じ、ガラス中のアルカリイオンの挙動と類似と述べられています。そのためには、材料系のなかで Zn がイオンで存在することが必要条件です。その条件は成り立ちますか？また、スパッタリングイールドの差、すなわち選択スパッタリングの考え方では説明が難しいでしょうか？

(著者) Zn がイオンで存在するかどうかの直接の確認は行っておりません。ZnS-SiO₂ が亜鉛の珪酸塩やその O が S に置き換わったものを含むガラスに類似の膜であることからの類推です。選択スパッタについては、Zn が他の元素よりスパッタされにくいという事実があれば、それでも説明は可能だと思います。ただ、Sigmund[2]によればスパッタ収量は昇華エネルギーに反比例しております。昇華エネルギーそのものはあまり報告値がありませんので、やや乱暴ですが、Zn と Si においては、融点が Zn 419.47°C、Si 1414°C、沸点が Zn 930°C、Si 2335°Cであること（理化学事典）、ZnS と SiO₂ においては、SiO₂（非晶質）の融点、沸点がそれぞれ 1726°C、2230°Cであるのに対し（化学便覧）、ZnS が 1180°Cで昇華することから ZnS-SiO₂ 中の元素の昇華エネルギーの大小を推測すると、この4元素で Zn が他の元素よりスパッタされにくいと考えるのは難しいのではないかと思います。

(柳内)

(質問1) Figure 3 (a) のプロファイルで 50 nm 以降、基板のプロファイルで酸素が観測されております。基板は、on a silicon waferではなく、quartz ではないでしょうか。

(著者) 今回の実験に用いた Si 基板表面に数 nm の熱酸化膜が形成されていたらしく、このようなプロファイルになっております。本文中に記載を加えましたが、用いられた Si 基板の素性・履歴があまり明らかでないために、膜厚等を記すことができませんでした。

(質問2) PC基板試料の深さ分解能低下に関して

1) 深さ方向に Te-Ge-Sb 膜まで測定した後は、ZnS-SiO₂ 及び PC 基板または SiO₂ 基板 (Figure 3 a) であるため、AES 分析ではチャージアップと考えられますが、これを避けるために試料傾斜法を用いたのでしょうか。

(著者) 試料はいずれの場合も 70° に傾斜しております。(本文中にも記載を加えました)

2) AES 及び ESCA 試料傾斜角とイオン入射角は何度でしょうか。本文に記述した方が良い

と思います。

(著者) ご指摘のように本文中に記載いたしました。

3) 検出角、イオン入射角による、AES、ESCAのプロファイルへの影響は考慮しましたか。

(著者) 大変重要なご指摘であると思いますが、本実験ではそこまでの検討は出来ておりません。

4) 用いたPC基板は、グループのあるものですか。

(著者) 基板にはグループがありますが、今回の実験はグループのない部分で測定しています。

5) PC基板試料測定後、測定箇所に変形は見られませんでしたか。我々は、電子線照射された部分が凹むことを経験しております。

(著者) 変形というのがどのような状態をおっしゃっているのかが定かではありませんが、肉眼で認識できるような変形を経験したことはありません。また ZnS-SiO₂/石英基板の試料において、測定後のクレーターを段差測定したものについては、鈴木氏の質問6に対する回答に付随して掲載したプロファイルのようになっており、PC基板上においても同様の現象が起こっている可能性は強いと考えておりますが、実測したことはありません。

(質問3) current density に関して

1) Figure 4 (a) (b)の current density の単位が違っています。(2カ所)

$$\mu A^2/mm \rightarrow \mu A/mm^2$$

(著者) ご指摘のように修正いたしました。

2) current density はどのような方法で測定したのですか。

(著者) 入射電流を分析面積で割ったものです。(実測の試料電流ではありません。)

3) current density が2倍となっても Zn の強度に大きな変化が見られないのはなぜですか。マルチプライヤーにかかる電圧を装置側で自動調整しているためでしょうか。それとも何らかの規格化されたのでしょうか。

(著者) 検出側での調整および規格化は行っておりません。Zn 強度の変化量が少ない理由について、現在回答するに十分な材料を持っておりません。この点については詳細な検討を行うことによって本現象のより深い理解につながる可能性があると思いますので、今後の実験を進める上での参考とさせていただきます。

(質問4) S の放出について

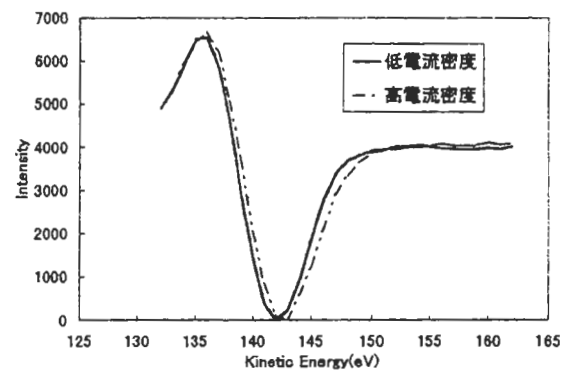
1) TDMSで放出されたSの量はどのくらいでしょうか。Figure 3のSi wafer 基板試料のSを50at%として計算するとPC基板試料では40at%程度となり、10at%も脱離していることとなります。

TDMSの結果ではZnが検出されず、Sのみ検出されていることから、ZnSの分解ではなく、ZnS-SiO₂膜中の過剰なSが放出されたものと思われる。過剰なSが10at%も存在すると製品特性に影響すると考えられます。我々の行った同様な実験から加熱によってZnSから放出されるSの量は2at%以下であったとの結果を得ております。

(著者) ご質問の「過剰なS」というのが結合に関与しない遊離のSという意味であるなら、TDMSにおいてもっと低い温度での放出があるはずですので、Sは何らかの結合に関与しているものと考えています。またZnに対するSが原子濃度比で1より多いという化学量論的な意味であるなら、(ZnS-SiO₂という表現はしておりますが)、Sは必ずしもZnとのみ結合しているのではないと考えております。

2) その他、Sの強度が低い要因としてSのAESスペクトルの変化が考えられますが、いかがでしたか。

(著者) 典型的なスペクトルを下図に示します。強度は規格化しています。高電流密度においてやや半値幅広がっているようにも見えますが、強度変化を全て説明するには変化量が小さいと考えます。



質疑応答の参考文献

- [1] Castaing Advance in Electronics and Electron Physics 13, pp317 Academic Press, New York (1960)
- [2] P. Sigmund Phys. Rev. 184, 377(1864)