

**講義**

## 深さ方向情報を得る

## オージェデプスプロファイルの定量的な解析方法について

荻原俊弥

(株) ジャパンエナジー 中央研究所

335-8502 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

Electric mail: togiwara@lab.j-energy.co.jp

(2000年1月5日受理)

近年の機能性材料は、その多くが多層薄膜構造であり、イオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法により深さ方向の元素分布を調べるのが広く行なわれている。ここでは、いくつかの材料について実験的に深さ分解能が優れたオージェデプスプロファイルを得るための条件および取得したオージェデプスプロファイルを定量的かつ統一的に取り扱うための解析方法について解説する。

## 1 はじめに

イオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法 (AES) は、半導体材料を始めとして、金属材料、鉄鋼材料などの深さ方向分析に広く用いられている。この方法では、イオンによるスパッタリングが試料にダメージを与え、その結果、オージェデプスプロファイルの深さ分解能を低下させることが知られている[1]。このため、イオンと試料の相互作用を明らかにして、高深さ分解能で測定できる分析条件を材料毎に見いだす必要がある。

ここでは、筆者がこれまでに検討を行ってきた金属多層膜および化合物半導体多層膜について、イオンスパッタリング条件と深さ分解能の関係について調べた結果を紹介する。

また、従来は取得したオージェデプスプロファイルを定量的に評価する方法として、界面幅を読み取る深さ分解能の定義[2]が用いられてきた。しかしながら、この定義では界面プロファイルの非対称な形状を考慮した解析が困難であり、界面の評価は不十分である。そこで、界面プロファイルの非対称性を

考慮した定量的かつ統一的な解析方法について解説する。

## 2 多層膜試料を用いた深さ分解能のイオンスパッタリング条件依存性

界面が急しゅんな多層膜試料を用いて、深さ分解能のイオンスパッタリング条件依存性が数多く調べられている。ここでは、NIST製 Ni/Cr 多層膜および MBE 法、MOCVD 法により作製した GaAs/AlAs 多層膜、InP/GaInAsP 多層膜を用いて、深さ分解能とイオンスパッタリング条件の関係を系統的に調べた結果を示す[3]-[5]。

## 2.1 Ni/Cr 多層膜

Ni/Cr 多層膜を用いて、深さ分解能のイオン加速電圧依存性を調べたものを Fig.1 に示す。横軸はイオン加速電圧、縦軸は深さ分解能である。Fig.1 が示すように、深さ分解能はイオン加速電圧が高くなるに従って低下し、両者には  $\Delta Z \propto E^{1/2}$  の関係がある。また、Fig.2 は 0.5~3.0kV のイオン加速電圧で深さ方向分析を行った後の表面を観察した SEM 像で

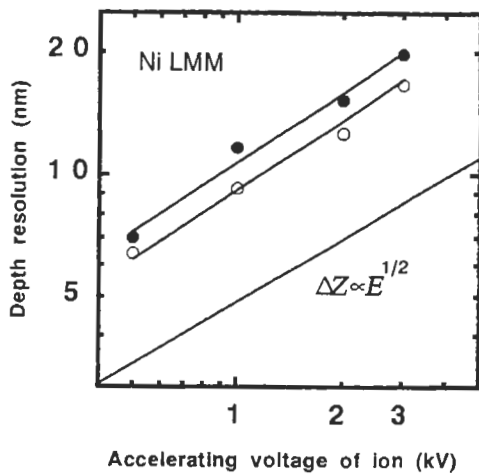


Fig.1 Dependence of the depth resolution of Ni/Cr multilayer thin film on sputtering ion energies of Ar<sup>+</sup>

ある。これより、イオン加速電圧が高いほど表面あれの生成が激しい。すなわち、Ni/Cr 多層膜の深さ分解能を規定する主要因はイオン誘起表面あれであることがわかる。

イオン加速電圧を低くすることなく、表面あれを抑制する方法として試料回転法[6]がある。Fig.3 は Ar<sup>+</sup>3.0kV で試料回転を併用しながら測定した Ni/Cr 多層膜のオージェデプスプロファイルである。測定後の表面の

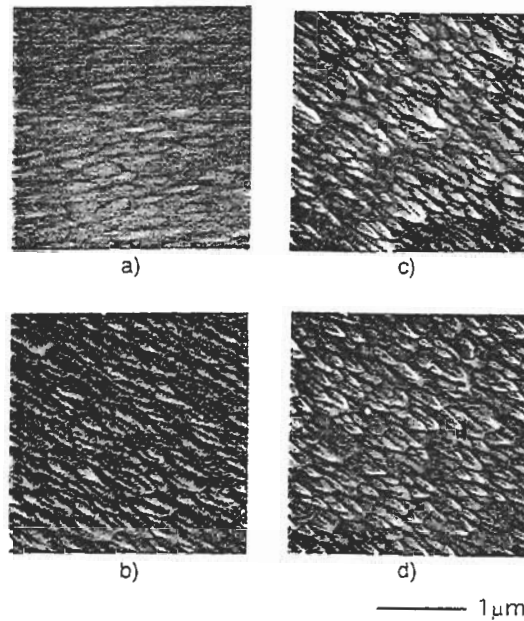


Fig.2 Scanning electron micrograph of the surface of Si (substrate) after ion sputtering. Ion acceleration energies : a) 0.5kV, b) 1.0kV, c) 2.0kV, d) 3.0kV (magnification x30000)

SEM 像も合わせて示す。Fig.3 が示すように、非常に優れた深さ分解能を保ちながら測定できることがわかり、表面あれの生成もほとんど見られない。後に紹介する InP 系の材料を除けば、表面あれ抑制には、実用的に最も有効な方法である。

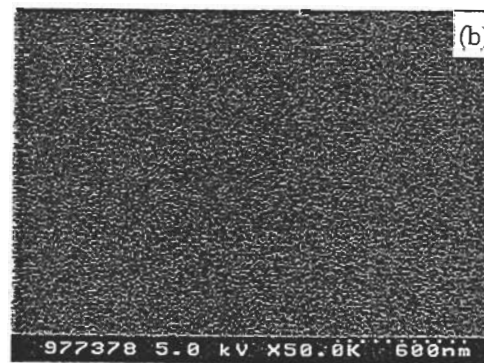
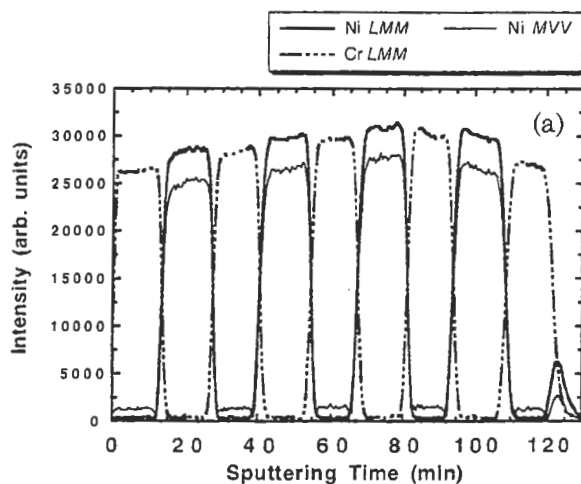


Fig.3 Auger depth profile of Ni/Cr multilayer thin film using the Zalar rotation method (a) and scanning electron micrograph of the surface of Si (substrate) after ion sputtering (b).

## 2.2 GaAs/AlAs 多層膜

GaAs/AlAs 多層膜を用いて、深さ分解能のイオン加速電圧依存性を調べたものを Fig.4 に示す。Fig.4 が示すように、深さ分解能は、イオン加速電圧が高くなるに従って低下し、両者には  $\Delta Z \propto E^{1/2}$  の関係がある。

Fig.5 は、深さ分解能とイオン種の間を調べたものであり、横軸はイオンの質量、縦軸は深さ分解能である。イオン加速電圧 3.0kV の場合、深さ分解能はイオン種には依存せずほぼ一定である。一方、イオン加速電圧 1.0kV の場合には、イオンの質量が小さいほど、深さ分解能は優れている。また、ここで用いたイオン種およびイオン加速電圧では、表面あれがほとんど生成しないことが、SEM 観察の結果から明らかである。従って、Fig.5 のような深さ分解能の値を示す要因は、イオンスパッタリングにおけるアトミックミキシングの影響によると考えられる。

アトミックミキシングの影響は、一次イオンの侵入深さと同程度のオーダーと考えられる。そのため、深さ分解能の改善には、重イオンを低イオンエネルギーで用いるのがよい。しかし、GaAs 系材料の場合、軽イオンによるスパッタリングの方が変質層が小さく深さ分解能が優れているという報告がある [7]。さらに、イオン入射角度も重要なファクターであり、測定条件に考慮する必要がある。現状では、深さ分解能を規定する要因を統一的に説明するには難しい面もある。

## 2.3 InP/GaInAsP 多層膜

Fig.6 は InP/GaInAsP 多層膜を  $\text{Ar}^+$ 1.0kV で測定したオージェデプスプロファイルである。Fig.7 は測定後の表面の SEM 像である。イオン加速電圧は 1.0kV であり、低いエネ

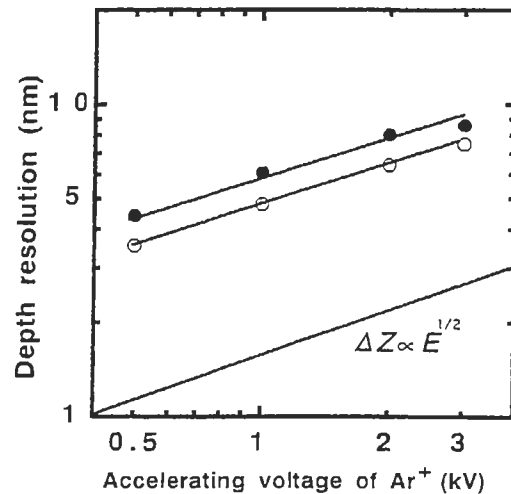


Fig.4 Dependence of the depth resolution of GaAs/AlAs/GaAs films on sputtering ion energies of  $\text{Ar}^+$ .

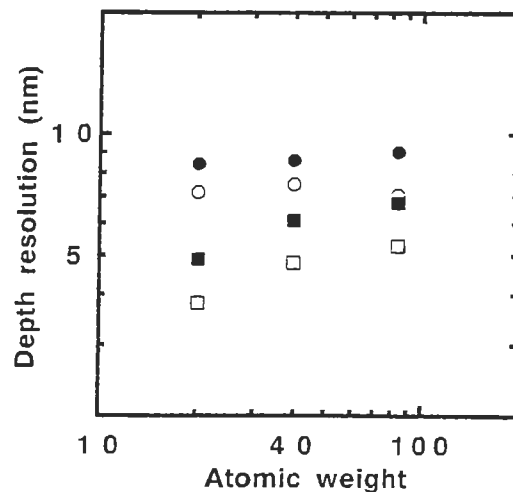


Fig.5 Dependence of the depth resolution of GaAs/AlAs/GaAs films on sputtering ion species. ○,●:3.0kV, □,■:1.0kV

ルギーで分析しているにもかかわらず、分析終了後の試料表面にはコーンが成長し、激しい表面あれを生じている。このため、深さ方向組成分布の著しい深さ分解能劣化を生じ、InP と GaInAsP の層を判別することが困難であり、多層膜の界面付近の評価は不可能である。

イオン照射により表面あれが起こる試料は、試料回転法 [6] が有効である。ところが、InP

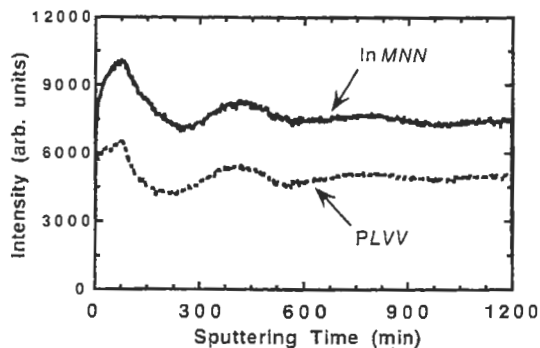


Fig.6 Auger depth profile of InP/GaInAsP multilayer specimen using 1.0kV argon ion sputtering.

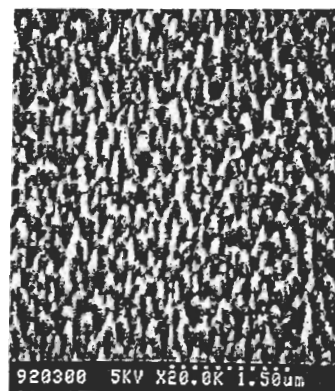


Fig.7 Scanning electron micrograph of the surface of InP (substrate) after ion sputtering.

系の試料では、ある程度の表面あれを抑えることは可能であるが、金属材料ほどの効果は期待できない[8]。その理由は、Fig.7のSEM像が示すように、イオンの入射方向に成長したコーンのほかに、一面に微粒子が生成しており、熱的な変性も起こっていると考えられるからである。さらに、試料表面が分析前の金属光沢から、分析後には黒色に変化しており、これもイオン照射によるダメージと予想される。そこで、従来の常温での分析に代わり試料冷却法[9]による InP/GaInAsP 多層膜の測定を試みた。測定時の試料保持温度を 283,253 および 153K として、Ar<sup>+</sup>1.0kV で深さ方向分析を行った。その結果を測定後の表面の SEM 像とともに Fig.8 に示す。深さ方向組成分布は試料保持温度に明確に依存しており、温度を低くすることによって深さ分解能は著しく改善されている。また、SEM 像が示すように、表面あれは温度が低いほど小さく、153K では SEM では表面あれは観察されない。このように、深さ分解能と表面あれには強い相関がある。

試料冷却法は、試料回転法以外で表面あれを防ぐ方法として非常に有効であり、熱に弱い試料やイオン照射により偏析を受けやすいような試料など多方面に適用可能である [10],[11]。

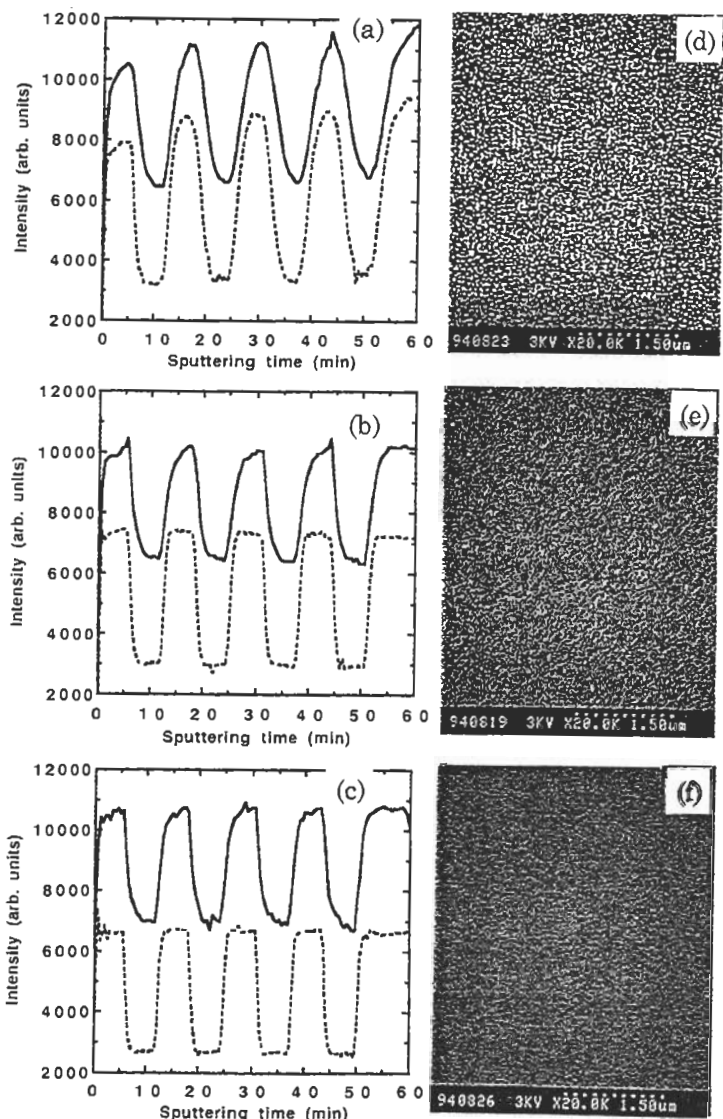


Fig.8 Auger depth profiles of InP/GaInAsP multilayer specimen using a liquid nitrogen cold stage (a)~(c) and scanning electron micrographs of the surface of InP (substrate) after ion sputtering (d)~(f). (a),(d):283K, (b),(e):253K, (c),(f):153K

### 3 オージェデプスプロファイルの定量的な解析方法について

オージェデプスプロファイルを定量的に評価する場合、一般には、界面幅を読み取る深さ分解能の定義[2]が用いられている。しかしながら、この定義では界面プロファイルの非対称性が考慮されていないので、界面状態を正確に評価しているとは言い難い。さらに、100% および 0% 基準強度の定義が曖昧なために、界面幅を読み取る際に誤差が生じるなどの問題がある[12]。そこで、非対称性を考慮して界面プロファイルを定量的かつ統一的に解析する方法として、ロジスティック関数[13] (プログラム名: LOGIT) を用いた評価法について紹介する。

#### 3.1 ロジスティック関数

NIST の J.Fine らが提唱するロジスティック関数は、深さ方向分析の標準試料である Ni/Cr 多層膜のデプスプロファイルを解析するために作られた経験式である。

ロジスティック関数は次式で表わされる。

$$Y = \frac{A + As(X-X_0) + Aq(X-X_0)^2}{1 + e^Z} + \frac{B + Bs(X-X_0) + Bq(X-X_0)^2}{1 + e^{-Z}} \quad (1-1)$$

$$Z = (X-X_0) / D \quad (1-2)$$

$$D = 2 D_0 / [1 + e^{Q(X-X_0)}] \quad (1-3)$$

ここで、Y は深さ X における強度、A,B は

濃度 100% または 0% レベルの強度、As, Bs, Aq, Bq は 100% または 0% レベルの傾き、X0 は界面における中点、D0 は界面幅、Q は非対称性項である。これより、界面評価パラメーターとして、界面幅に加えて非対称性項を有するのが特徴である。

#### 3.2 界面プロファイルのカーブフィッティング

Fig.9 は Ni/Cr, GaAs/AlAs, InP/GaInAsP の各多層膜の表面から第1界面をフィッティングした結果である。Fig.9 が示すように、界面プロファイルの形状は多層膜毎に異なっているが、いずれも実測値と計算結果はデータ範囲全てにおいて良い一致が見られる。その他の界面についても同様である。

#### 3.3 分解能関数について

ロジスティック関数によりカーブフィッティングを行い、決定した係数を式(1-1)の微分式に代入して分解能関数を求めた。Fig.10 は、Fig.9 から求めた分解能関数である。これより、Ni LMM, Cr LMM の分解能関数は対称形に近いことがわかる。Ga MVV, Al LVV の分解能関数は、明らかに非対称形と言える。一方、InP/GaInAsP 多層膜では In MNV の分解能関数は非対称形であるが、P LVV の分解能関数は対称形に近く、他の多層膜とは異なる傾向を示した。そして、ロジスティック関数によりフィッティングした界面全てについて分解能関数を求めた結果、その形状は多層膜毎に表面から奇数界面と偶数界面でほぼ等しいことがわかった。

2で述べたように、Ni/Cr 多層膜はイオン誘起表面あれ、GaAs/AlAs/GaAs 膜はアトミックミキシング、そして InP/GaInAsP

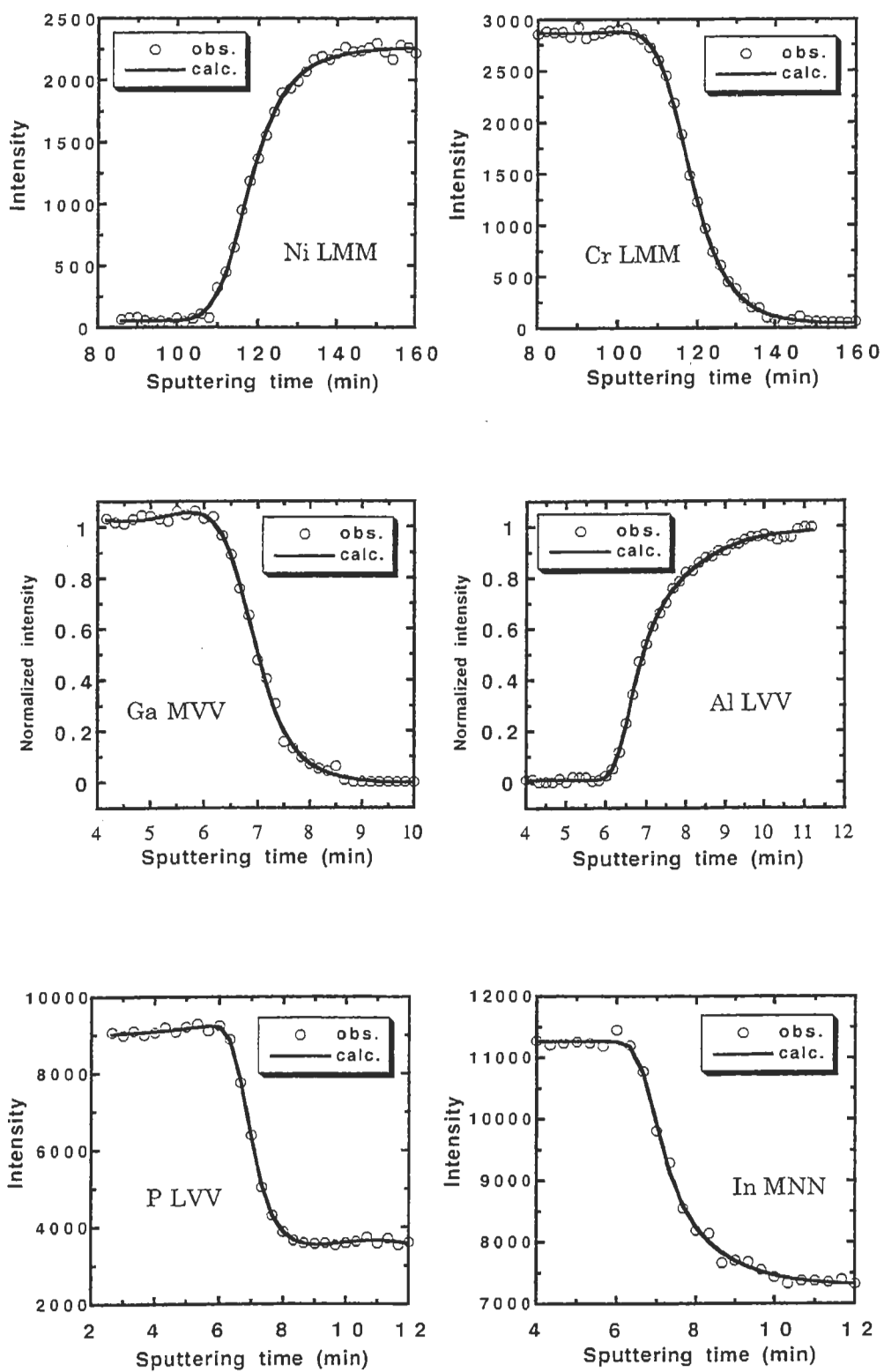


Fig.9 Results of the curve fitting by LOGIT

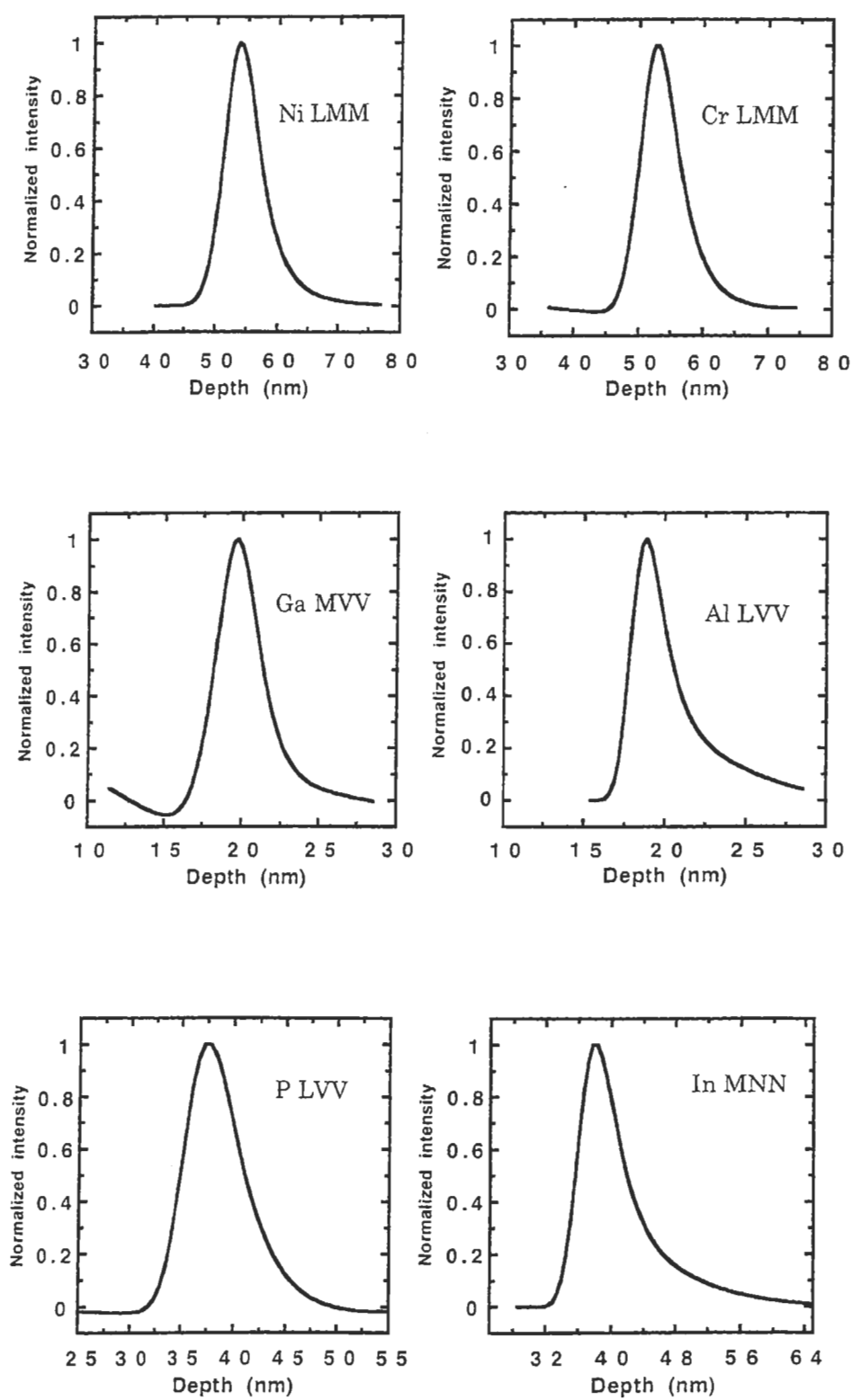


Fig.10 The depth resolution function obtained from Figs.9.

多層膜はイオン誘起表面あれおよび表面偏析が深さ分解能を低下させると考えられ、多層膜毎にその主要因は異なっている。従って、分解能関数が多層膜毎に特有の形状を示し、さらに奇数界面と偶数界面毎に形状がほぼ等しいのは、組成に依存したイオン照射損傷が形成されて、それが分解能関数に反映されたと考えられる。

Fig.11 は、Al LVV の表面から第1界面および第2界面の分解能関数を重ねてプロットしたものである。また、○で示すプロファイルは、第2界面の分解能関数を求めた際に決定した  $D_0$  および  $Q$  の値を第1界面に代入した時の形状である。これより、第2界面の  $D_0$  および  $Q$  を用いた場合の第1界面の分解能関数は、第2界面の分解能関数とほぼ一致することがわかる。すなわち、分解能関数はロジスティック関数のパラメーターの  $D_0$  および  $Q$  の2項でほぼ表わされる[14]。従って、従来の界面幅のみで深さ分解能を評価するのは不十分であり、非対称性項を含めた界面の解析が必要である。

### 3.4 表面あれ、アトミックミキシングおよびオージェ電子脱出深さの界面プロファイルへの影響

深さ分解能を規定する表面あれ、アトミックミキシングおよびオージェ電子脱出深さが界面のプロファイル形状に与える影響を明らかにするために、それらのモデル関数をステップ関数にコンボリューションしてその形状を比較した。ここで、表面あれの関数には、Ni/Cr 多層膜のイオン誘起表面あれを AFM により測定して得られたヒストグラムを用いた[15]。また、アトミックミキシングおよびオージェ電子脱出深さについては Hofmann

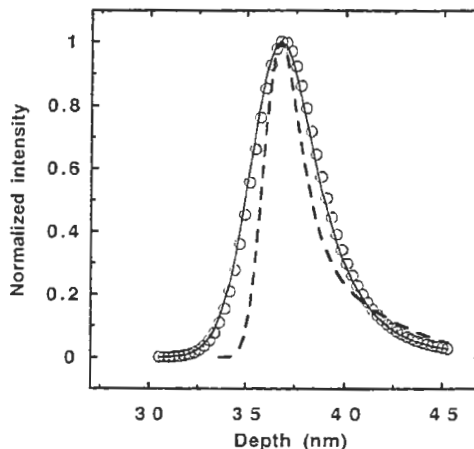


Fig.11 The depth resolution function  
The dashed lines show the interface between first and second layer.  
The solid line show the interface between second and third layer.  
The circles are calculated resolution function using the values of  $D_0$  and  $Q$  of the interface between second and third layer.

の MRI モデル[16]を使用した。そして、各要因の大きさを変えて計算することにより、プロファイル形状に与える影響を調べた。

その結果、表面あれの AFM ヒストグラムをコンボリューションした場合には、プロファイル形状は対称的に広がることがわかった。アトミックミキシングについては、その大きさに依存してプロファイルは深さ方向にテーリングした形状を示した。また、オージェ電子脱出深さについては、その値が大きいほどプロファイルの立ち上がり早いことがわかった。

次に計算したプロファイルをロジスティック関数によりフィッティングを行い、界面幅  $D_0$  および非対称性項  $Q$  の値を比較した。Table 1 に  $D_0$  および  $Q$  の値を示す。Table 1 が示すように、 $D_0$  および  $Q$  は、一方の値が大きく変化していることがわかる。そして、表面あれは  $D_0$  のプラス値、アトミックミキ



シングは  $Q$  のマイナス値、オージェ電子脱出深さは  $Q$  のプラス値にそれぞれ反映されている。これらのことは、深さ分解能を規定する3つの要因は、ロジスティック関数のフィッティングパラメータの  $D0$  および  $Q$  を用いれば、定量的に評価できることを示唆している。

### 3.5 界面幅 $D0$ および非対称性項 $Q$ を用いた界面プロファイルの解析

3つの多層膜の界面をロジスティック関数によりフィッティングを行い、決定した  $D0$  と  $Q$  の関係を Fig.12 に示す。これより、Ni/Cr 多層膜ではいずれの界面も  $Q$  はほぼゼロであり、 $D0$  のみが増加している。一方、GaAs/AlAs 多層膜では  $D0$  が約 1 ~ 1.5 の値を示しているのに対して  $Q$  は約 0 ~ 1.5 の範囲に点在しており、その形状は  $Q$  のマイナス値に反映されている。そして、InP/GaInAsP 多層膜では界面プロファイルの形状は  $D0$  および  $Q$  の両方に反映されることがわかる。

3.4 で述べた結果と実測のデプスプロファイルの界面を解析した Fig.12 の結果をあわせ考えると、GaAs/AlAs 多層膜ではアトミックミキシング、Ni/Cr 多層膜では表面あれ、そして InP/GaInAsP 多層膜では表面あれとアトミックミキシングの両方がそれぞれ起こっていると考えられる。

2で述べたように、深さ分解能を低下させる主要因は Ni/Cr 多層膜ではイオン誘起表面あれ[3]、GaAs/AlAs/GaAs 膜ではアトミックミキシング[4]、InP/GaInAsP 多層膜ではイオン誘起表面あれおよび表面偏析[5]、[9]であると考えられる。そして、ロジスティック関数のパラメータ  $D0$  および  $Q$  を用い

Table 1 The values of the parameters  $D0$  and  $Q$  obtained from the calculated profiles using the step function in the convolution method.

	$D0$ (nm)	$Q$
表面あれ		
Histogram1	3.57	0.02
Histogram2	6.24	0.01
Histogram3	7.38	-0.02
アトミックミキシング		
1.0nm	0.04	-11.1
1.25nm	0.05	-9.86
1.5nm	0.06	-8.76
オージェ電子脱出深さ		
0.5nm	0.03	13.0
1.0nm	0.05	9.79
1.5nm	0.07	7.88

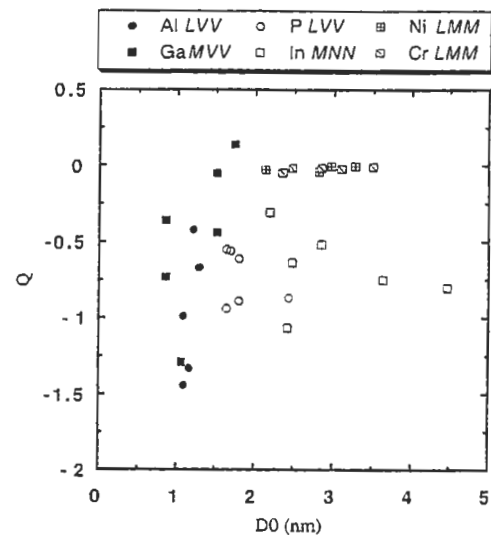


Fig.12 Relations between the parameters  $D0$  and  $Q$

て解析した結果は、表面偏析の効果を区別するまでには至らないものの、実験結果とよく対応している。

従って、ロジスティック関数のフィッティングパラメータ  $D0$  および  $Q$  の値を用いれば、界面におけるイオン照射損傷を推定できるとともにその大きさを定量的に把握できると考えられる。

## 4 参考文献

- [1] S. Hofmann in *Practical Surface Analysis* (Second edition), Volume 1, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Edited by D. Briggs and M.P. Seah), John Wiley & Sons, Chichester (1990) 143.
- [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”, (共立出版, 1989) 136.
- [3] 荻原俊弥, 田沼繁夫: 分析化学, 41 (1992) T157.
- [4] 荻原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学, 39 (1990) 277.
- [5] 荻原俊弥, 原田朋子, 田沼繁夫: 表面科学, 13 (1992) 595.
- [6] A. Zalar: *Thin Solid Films*, 124 (1985) 223.
- [7] F. Matsunaga, H. Kakibayashi, T. Mishima and S. Kawase: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 149.
- [8] 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行: 表面科学, 13 (1992) 472.
- [9] 荻原俊弥, 田沼繁夫: *Journal of Surface Analysis*, 1 (1995) 227.
- [10] 池尾信行, *JEOL Application Note* AP58, 1992.
- [11] J. KIKUMA, T. KONISHI, A. NAKAMURA and N. TAMURA: *Analytical Science* Vo.7 (1991) 1609.
- [12] T. Ogiwara: *Journal of Surface Analysis*, 3 (1997) 55.
- [13] W.H. Kirchhoff, G.P. Chambers and J. Fine: *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (1986) 1666.
- [14] 田沼繁夫: 第20回表面科学セミナー講演予稿集, (1999)17.
- [15] 荻原俊弥, 田沼繁夫, : 表面科学, 17 (1996) 758.
- [16] S. Hofmann: *Surf. Interface Anal.*, 21 (1994) 673.