

# InP/GaInAsP 多層膜のオージェデプスプロファイルの解析

萩原 俊弥・田沼 繁夫

(株) ジャパンエナジー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

(1995年 8 月 7 日受付, 1995年 9 月21日掲載決定)

## Auger Depth Profiling Analyses of InP/GaInAsP Multilayers

Toshiya OGIWARA and Shigeo TANUMA

Japan Energy Analytical Research Center Co., Ltd.  
3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

(Received August 7, 1995 : Accepted September 21, 1995)

We have investigated the dependence of the depth resolution of Auger depth profiles of InP/GaInAsP multilayer specimens on the sputtering rate, and the surface roughness caused by the ion bombardment. Ar ions having energies of 1.0 and 3.0kV were used for the sputtering. The depth resolution of the measured Auger depth profiles was improved by increasing the sputtering rate. Thus we obtained, by 3.0kV Ar ion sputtering, excellent Auger depth profiles with constant depth resolution from the outermost surface of the samples. We found that the obtained depth resolutions of the trailing edge group were largely different from those of leading edges in several specimens. We also found that the resulting resolution of Auger depth profiles could be determined by the surface roughness caused by the Ar ion sputtering.

### 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、主成分の深さ方向濃度分布を正確に知ることができると共に多層膜の界面状態を評価できる手法である。しかし、この方法ではイオンスパッタリングにより元素のミキシングや表面あれの生成などが起こるために、深さ分解能が低下することが知られている<sup>1,2)</sup>。したがって、イオンスパッタリングの深さ分解能に与える影響を把握することは、デプスプロファイルを解析するうえで最も重要である。

筆者らは、これまでNi/Cr多層膜、GaAs/AlAs膜についてスパッタリングに用いるイオンの加速電圧と深さ分解能の関係について検討を行ってきた<sup>3,4)</sup>。そして、深さ分解能を低下させる主要因が、Ni/Cr多層膜では表面あれの生成により、GaAs/AlAs膜ではミキシングの影響によることを明らかにしてきた。

また、InP/GaInAsP多層膜についてはイオン照射条件を考慮することで、通常のAES法による実用的な深

さ方向分析が可能であることを報告した<sup>5)</sup>。ここでは、InP/GaInAsP多層膜のAESデプスプロファイルについて、深さ分解能とスパッタリングレート、分析深さおよび表面あらさとの関係を調べた結果について報告をする。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 料

検討に用いた試料は、MOCVD法により作製したInP/GaInAsP多層膜である。多層膜は、InP: 650Å, GaInAsP: 500ÅをInP基板上に交互に8層積層したものである。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた断面観察により界面における急しゅん性を評価した結果<sup>5)</sup>、界面のみだれは一原子層程度であった。

#### 2.2 深さ方向分析

イオンスパッタリング条件は、イオン種: Ar, 加速電圧: 1kVおよび3kV, 入射角: 試料面より35度である。また、イオンビームはスポット(約50μmφ)およびそれをスキャンしたラスタの2種類を用いた。さらに、イオン電流量を調整してスパッタリングレートを変

化させ、合計九つのデプスプロファイルを取得した。実際に多層膜を測定したときの平均スパッタリングレートおよびイオン電流密度は、つぎのとおりである。1kVのスポットビームは563Å/min (約80μA/cm<sup>2</sup>)、ラスタビームは124Å/min (イオン電流量：約1μA)である。3kVのスポットビームは219Å/min (約30μA/cm<sup>2</sup>)、637Å/min (約130μA/cm<sup>2</sup>)、1,763Å/min (約700μA/cm<sup>2</sup>)、ラスタビームは32Å/min (約10μA/cm<sup>2</sup>)、36Å/min (約10μA/cm<sup>2</sup>)、88Å/min (約20μA/cm<sup>2</sup>)、117Å/min (約20μA/cm<sup>2</sup>)である。

これらの測定は、日本電子製オージェマイクロプローブJAMP-30で行った。1次電子線の加速電圧は5kV、入射角は試料面より90度、ビーム電流は約1μAである。測定したAugerピークはP LVV(120eV)、In MNN(404eV)である。

### 2.3 深さ分解能の定義

深さ分解能の定義は、ASTM法<sup>6)</sup>に従った。すなわち、深さ分解能は界面においてオージェピーク強度が100%から0% (または0%から100%)に変化したときの84%強度から16%強度 (または16%強度から84%強度)までの幅

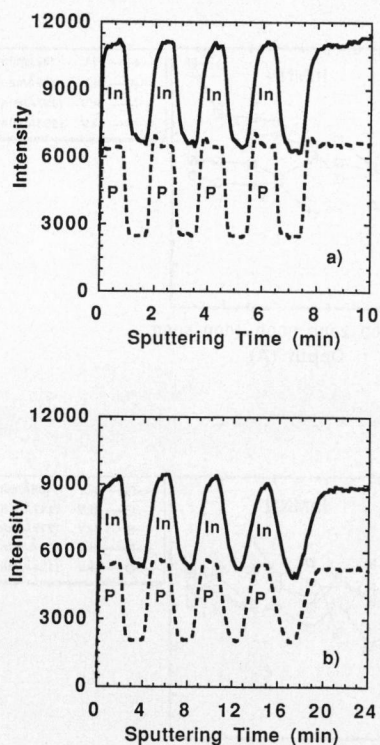


Fig. 1 AES depth profile of a InP/GaInAsP multilayer specimen with argon ion sputtering. a) spot ion beam, b) raster ion beam.

である。実際には、求めた界面の幅 (時間:min) に平均スパッタリングレートを乗じ、厚さ (Å) に換算した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 深さ分解能のスパッタリングレート依存性

スポットおよびラスタイオンビームで測定したInP/GaInAsP多層膜の代表的なデプスプロファイルをFig. 1に示す。Fig. 1が示すようにデプスプロファイルはいずれも試料の周期構造を反映している。そして、Fig. 1 a)が示すようにスポットイオンビームを用いた場合のプロファイルは矩形であり、Fig. 1 b)に示すラスタイオンビームで得られたプロファイルに比べて深さ分解能は優れている。測定したプロファイル全体を比較するために、P LVVのオージェデプスプロファイルの深さ分解能 $\Delta Z$ をスパッタリングレートの関数としてプロットした。Fig. 2 a)~d)には、界面の深さが650Å, 1800Å, 2950Å, 4100Åの場合についてイオン加速電圧3kV:○, および1kV:●の結果を示した。Fig. 2 a)が示すように、表面から浅い界面では $\Delta Z$ はスパッタリングレートに対してほぼ一定であり、測定条件の違いによる大きな差は認められない。しかし、Fig. 2 c), d)が示すように表面から深い位置に相当する界面では、スパッタリングレートが遅い場合 $\Delta Z$ は増加する傾向にあった。これに対してス

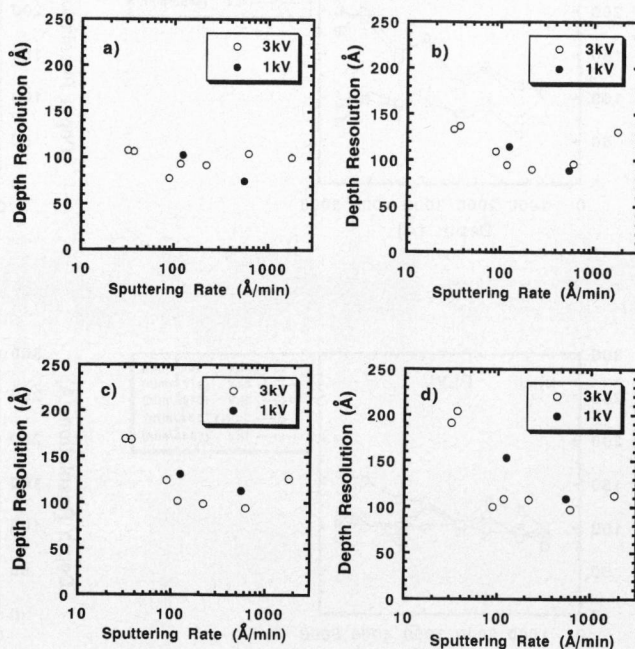


Fig. 2 Dependence of the depth resolution of InP/GaInAsP multilayer thin film on sputtering rate. a) 650Å depth from surface, b) 1800Å depth from surface, c) 2950Å depth from surface, d) 4100Å depth from surface.

パッタリングレートが速い条件の $\Delta Z$ は、Fig. 2 a)~d) が示すようにイオン加速電圧3kV, 1kVともに界面の深さの違いによる差はほとんど見られなかった。In MNNの $\Delta Z$ は、P LVVよりも約40~50%大きい値を示していた。しかし、 $\Delta Z$ とZの関係はP LVVと同様であった。

一般に $\Delta Z$ はイオン電流密度、イオン加速電圧がともに低い条件、すなわちスパッタリングレートが遅いほど向上する。しかし、InP/GaInAsP多層膜ではスパッタリングレートが速いほど $\Delta Z$ が優れており、深さ方向分析が十分に可能である。いいかえればInP/GaInAsP多層膜の $\Delta Z$ の良否は分析時間に依存しているといえる。これは、InP/GaInAsP多層膜の表面ではイオン照射時の熱エネルギーをマクロ的に受け、時間の関数となって $\Delta Z$ を低下させるイオン誘起バルク拡散<sup>7,8)</sup>が起こるためと推察される。このことは、表面から浅い位置の界面ではスパッタリングレートの遅い条件でも $\Delta Z$ の低下は見られなかったこと、P LVVのデブプロファイルの界面ではP強度の上昇が見られたこと<sup>5)</sup>および試料冷却を併用したAES深さ方向分析では高分解能で測定が可能である<sup>9)</sup>などからも支持できるとであろう。

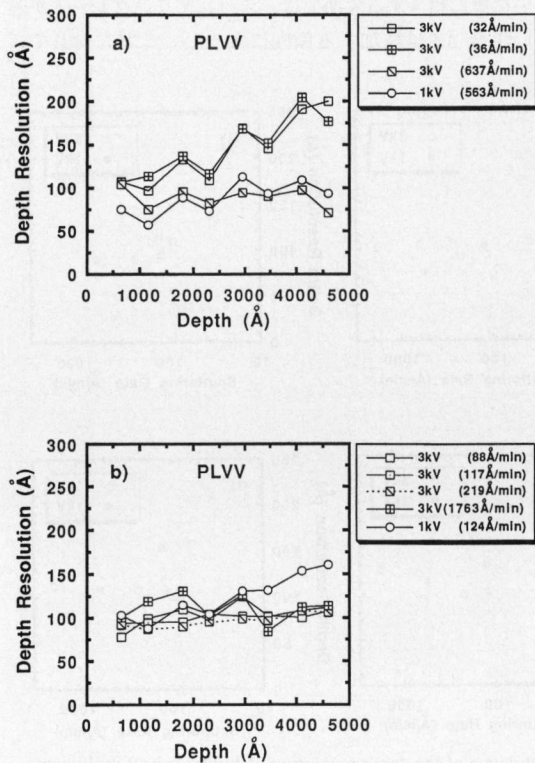


Fig. 3 Dependence of the depth resolution with P LVV of InP/GaInAsP multilayer thin film on depth from the surface.

しかし、一般に用いられている3kVのイオン加速電圧で分析が可能なのは、実用的にはその意義は大きいと考えられる。

### 3.2 深さ分解能の分析深さ依存性

深さ分解能を分析深さに対してプロットしたものをFig. 3, 4に示す。横軸は表面からの深さ: Z(Å), 縦軸は深さ分解能:  $\Delta Z$ (Å)である。Fig. 3はP LVV, Fig. 4はIn MNNを用いた場合の結果である。Fig. 3, 4が示すように $\Delta Z$ はZに依存して増加する場合とZに対してほぼ一定に推移する場合とに大きく分かれる。この場合、P LVV, In MNN共にスパッタリングレートの速い条件では深さ分解能が深さに依存せず一定の傾向にある。また、Fig. 3 a), Fig. 4 b)が示すようにいくつかのデブプロファイルは元素が検出される側の界面(出現側)と元素が消滅していく側の界面(消滅側)とに明確に分けて考察ができる。

Fig. 5はInP/GaInAsP多層膜を、表面から第1層(深さ: 650Å), 第2層(深さ: 1150Å), 第3層(深さ: 1800Å)および第4層(深さ: 2300Å)の界面近傍に相当する位置まで個々にスパッタリングをした後の表面を

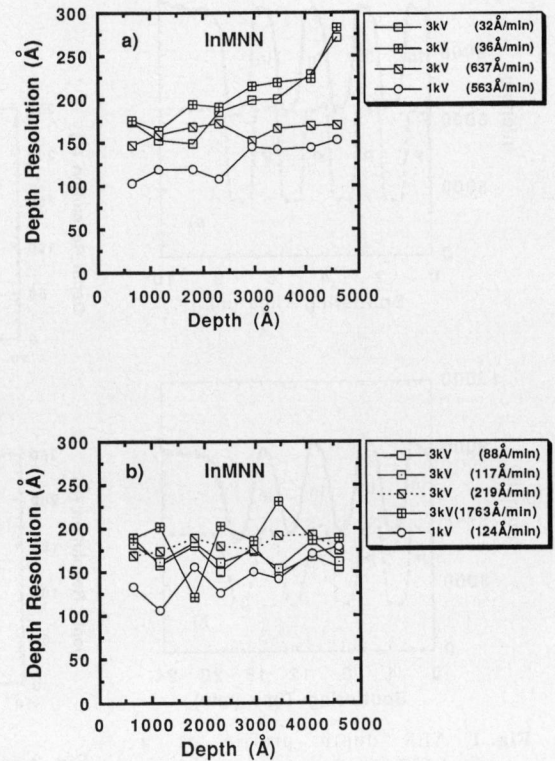
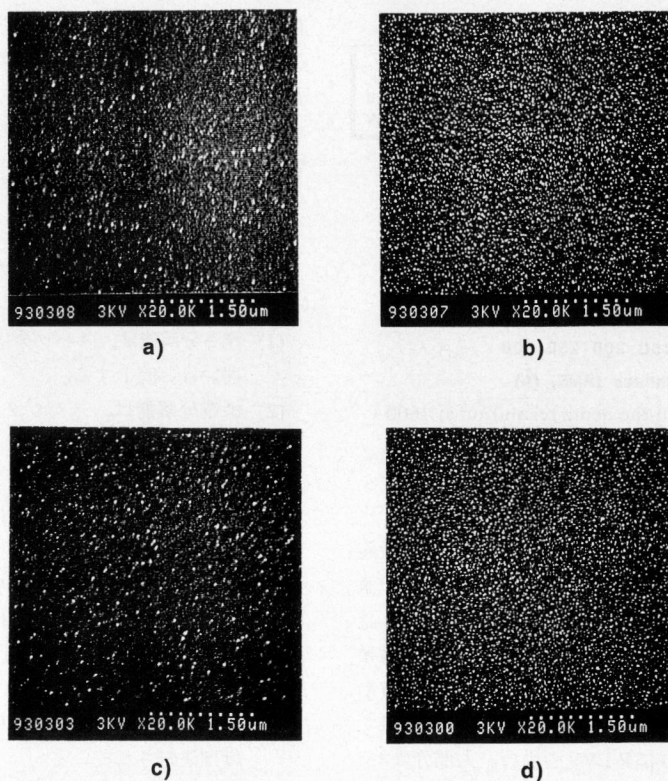


Fig. 4 Dependence of the depth resolution with In MNN of InP/GaInAsP multilayer thin film on depth from the surface.



**Fig. 5** Scanning electron microscope image of a surface of InP/GaInAsP after ion sputtering.  
 a) 650Å depth from surface, b) 1150Å depth from surface,  
 c) 1800Å depth from surface, d) 2300Å depth from surface.

SEM 観察したものである。Fig. 5 a), c) は GaInAsP, Fig. 5 b), d) は InP の表面である。Fig. 5 が示すように組成の等しい表面はほぼ同じ形状であり、InP 表面は GaInAsP に比べて微小なあれが多く見られる。また、各表面を AFM を用いて測定した結果、表面のあらさ (RMS 値) は、第 1 層界面より 13.3Å, 29.5Å, 15.9Å, 33.0Å であった。

Hofmann によれば、深さ方向に対する深さ分解能は大きく二つの要因から成り立つ。ひとつは、元素のミキシングや選択スパッタリングなどイオン照射誘起効果によるもので、深さに対して一定な要因である。これは、主に浅い領域の深さ分解能を決定する。もうひとつは、装置要因、試料特性などで深さや時間に依存する要因であり、深い部分の深さ分解能を劣化させる。そして、これら要因の寄与の重なりが総合的に深さ分解能を決定する。InP/GaInAsP 多層膜では、イオン照射誘起効果は、元素のミキシングや選択スパッタリングなどの深さに対して一定な要因に比べ、深さに依存した表面あれの効果が主体である。また、3.1 で述べたように、ス

パッタリングレートと試料特性は深さ分解能を決定する大きな要因となっている。したがって、これら深さに依存した要因が重なりあったことにより、スパッタリングレートの遅い条件では深さ分解能が深さに依存して低下したと考えられる。一方、スパッタリングレートの速い条件では、深さに依存した表面あれの生成がほとんど認められなかった<sup>5)</sup>こと、また、スパッタリングレートが速いために、時間に依存した要因は小さいなどにより、深さ分解能は深さに対してほぼ一定であったのであろう。

また、界面が出現側と消滅側に分けて考察ができることは、Fig. 5 が示すとおり InP と GaInAsP では、スパッタリングにより生成する表面あれの大きさが異なるためと考えられる。すなわち、InP/GaInAs 多層膜はスパッタリングおよび電子線照射により熱の影響を大きく受ける。そして、一度平坦な表面を形成した後、膜の組成および測定条件に依存した表面を形成すると推察される。



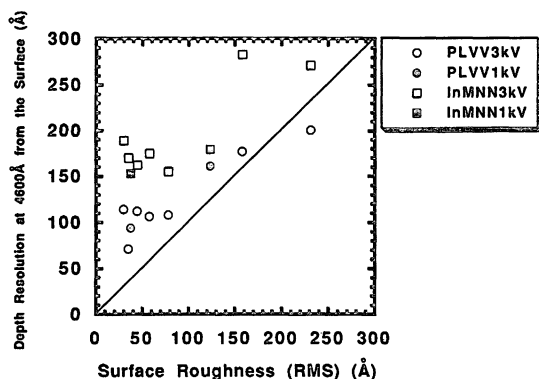


Fig. 6 Dependence of the depth resolution at 4600 Å from the surface on the surface roughness.

### 3.3 深さ分解能の表面あらさ依存性

Fig. 6 は、分析終了後の試料表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定して得られた表面あらさ (RMS) の値と表面から最も深い位置の界面 (深さ: 4,600 Å) より読み取った深さ分解能との関係を調べたものである。横軸は表面あらさ: RMS 値 (Å), 縦軸は、深さ分解能  $\Delta Z$  (Å) である。○, ● は P LVV, □, ■ は In MNN の結果である。Fig. 6 が示すように P LVV の場合, 大部分は 45° の直線上に近く, 強い正の相関がある。しかし, 一部は RMS が小さいにもかかわらず  $\Delta Z$  は大きな値を示していた。In MNN については, 45° の直線より多少上に位置しているが, 正の相関が見られる。

これらの結果より, 深さ分解能は表面のあらさによってほぼ決定されることが考えられる。従来, 表面のあらさが深さ分解能に与える影響については, 分析後の表面 SEM 像から間接的に評価されることが多かった。しかし, 近年の STM, AFM の普及により表面あらさの定量的評価が可能となったため, 両者の関係を明確に示すことができる。

Fig. 6 に示すデータの一部は, RMS 値が小さいにもかかわらず  $\Delta Z$  が大きな値を示している。また, In MNN の  $\Delta Z$  は P LVV に比べて約 50 Å 大きい値である。これらについては, InP/GaInAsP 多層膜表面ではイオン誘起表面あれが生成するとともに, さらに試料表面はスパッタリングによる熱の影響をマクロ的に受けると考えられる。そして, それは時間の関数となって深さ分解能を低

下させるイオン誘起バルク拡散を引き起こすと推察される。したがって, 深さ分解能は RMS 値より大きな値を示したと考えられる。また, In の拡散が P に比べて大きいために, In MNN と P LVV の  $\Delta Z$  の差が大きくなったのであろう。

### 4. ま と め

InP/GaInAsP オーজেデブスプロファイルの解析を行い, つぎのことを明らかにした。

- (1) 深さ分解能は, スパッタリングレートに依存し, 速いほど向上する。
- (2) 深さ分解能は, スパッタリングレートが遅い条件では表面からの深さに依存して増加する。また, スパッタリングレートの速い条件では深さ分解能は深さに対してほぼ一定である。
- (3) いくつかのデブスプロファイルでは深さ分解能と分析深さの関係は元素の出現側と消滅側に分けて考察できる。この理由は, InP と GaInAsP ではイオン照射により生成する表面あれの大きさが異なるためである。
- (4) 深さ分解能は, 表面のあらさ (RMS 値) によってほぼ決定されている。

### 文 献

- 1) D. Briggs and M. P. Seah 共編: “表面分析 (上) 基礎と応用” (アグネ, 1992)。
- 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)。
- 3) 荻原俊弥, 田沼繁夫: 分析化学 **41**, T157 (1992)。
- 4) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学 **39**, 277 (1990)。
- 5) 荻原俊弥, 原田朋子, 田沼繁夫: 表面科学 **13**, 595 (1992)。
- 6) ASTM E673-90。
- 7) S. Hofmann and A. Zalar: Thin Solid Films **60**, 201 (1979)。
- 8) K. Roll and C. Hammer: Thin Solid Films **57**, 209 (1979)。
- 9) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行: 表面科学 **13**, 472 (1992)。
- 10) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. **17**, 927 (1991)。