

オージェ電子分光法による InP/GaInAsP 多層膜の深さ方向分析 Zalar 回転および試料冷却の効果について[†]

荻原 俊弥・田沼 繁夫・長沢 勇二*・池尾 信行*

日本鉱業(株)研究開発本部分析研究センター ☎335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35
*日本電子(株)電子光学機器技術本部応用研究センター ☎196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1992年4月24日受付, 1992年7月2日掲載決定)

Depth Profiling Analysis of InP/GaInAsP Multilayers by Auger Electron Spectroscopy. Effects of Zalar Rotation and Liquid Nitrogen Cold Stage

Toshiya OGIWARA, Shigeo TANUMA, Yuji NAGASAWA* and Nobuyuki IKEO*

Research and Development Group, Nippon Mining Co., Ltd.
3-17-35, Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

* Application and Research Center Electron Optics Division JEOL Ltd.
3-1-2, Musashino, Akishima, Tokyo 196

(Received April 24, 1992: Accepted July 2, 1992)

We have investigated the Auger depth profiling analysis of InP/GaInAsP multilayer specimens. It is difficult to obtain the Auger depth profile of InP sample by argon ion sputtering because it causes a great increase in surface roughness of the specimens. In order to reduce the roughness caused by the argon ion bombardment, the Zalar rotation method and sample cooling method were applied to the depth profile analysis of InP/GaInAsP specimens. The ion species used for sputtering was Ar⁺. Ar⁺ accelerating voltage was 1.0 kV. The electron accelerating voltage was 5 keV, the beam current was 0.1 μA and measured Auger lines were In-MNN, P-LVV, Ga-LMM and As-LMM. The Zalar rotation method gave good results in the depth profiling of In-MNN and P-LVV. The surface roughness was observed by SEM. On the other hand, the sample cooling liquid nitrogen temperature gave excellent analytical results the depth resolution was about 80 Å at the depth of 4600 Å. We found few cones on the sample surface after depth profiling analysis using the sample cooling method.

1. はじめに

Ar 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、元素の深さ方向組成分布を調べることができる。そのため、多層構造を有する各種材料はその積層状態を評価するため、広く AES を用いた深さ方向分析で測定が行われている。

しかし InP 系試料では、Ar イオンを照射すると表面に激しいあれが生成し、通常のスパッタリングを併用した AES 法では InP 多層膜の深さ方向分析を行うこと

は困難である。そこで実際の InP 多層膜の分析は、試料を斜め研磨した後、その研磨面について AES ライン分析を行う方法¹⁾が用いられることが多い。しかし、この方法では Auger ピーク強度が研磨面の表面状態に大きく依存する。また、プロファイルが山型になるなどの問題があり、界面状態を正確に評価することは難しい。

田中らは Zalar rotation 法²⁾を InP/GaInAsP 多層膜の分析³⁾に適用し、その有効性を示している。また、佐藤は冷却された InP ウェハの AES 深さ方向分析⁴⁾を行い、分析後の表面は平坦であると報告している。したがって、イオンスパッタリング時の試料設定条件を検討することで InP 多層膜の AES 分析が可能になると考

[†] 第 11 回表面科学講演大会 (1991 年 12 月 2~4 日) にて発表

えられる。

InP 多層膜を用いてイオンスパッタリング時の試料設定条件を系統的に検討した報告はなく、特に冷却された InP 多層膜の分析はまだ行われていない。そこで本報告では、イオンスパッタリングを併用した AES 法により優れた深さ分解能で InP 多層膜を分析するための、試料設定条件について検討した。

2. 実験

2.1 試料

検討に用いた試料は、MOCVD 法⁵⁾により InP 基板上に InP: 650 Å, GaInAsP: 500 Å を交互に 8 層積層した多層膜を用いた。試料全体を断面方向から観察した透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を Fig. 1(a) に示す。また、Fig. 1(b) は 3, 4 層界面を撮影した格子像である。これより界面は、非常に急峻であり、界面におけるみだれは、1 原子層程度に抑えられていることがわかる。

2.2 イオンミリング装置による表面あれの検討

イオンミリング装置は、イオンビームを試料表面に照射することによって各種材料のスパッタリングが行える。主に、TEM 観察用の試料を作製する際に用いられている。同装置では、試料の温度 (常温、液体チッソ冷却) および回転の有無を自由に組合せてスパッタリングすることができる。そこで、この装置を用いてイオンスパッタリング時の試料設定条件と表面あれの関係について検討した。

InP/GaInAsP 多層膜と InP ウエハー (バルク) の 2

試料についてそれぞれ常温・回転なし、常温・回転あり、低温・回転なし、および低温・回転ありの 4 条件でスパッタリングを行った。そして、その表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

イオンミリングに用いた装置は、Gatan 社製 600 N 型である。スパッタリングに用いたイオン種は Ar, イオン加速電圧は 1 kV である。入射角度は、試料面より 30 度である。また、スパッタリング時間は 30 min とした。スパッタリング後の表面観察は、日立製作所製 S-800 型 SEM を用いて行った。電子線加速電圧は 1 kV である。

2.3 AES による深さ方向分析

AES による測定は、Zalar rotation, 通常および試料冷却の 3 法について行った。

Zalar rotation 法は、試料を回転させた状態でイオンスパッタリングを行う方法である。同法は、Ni/Cr 多層膜の分析^{6,7)}をはじめ多くの金属系多層膜の測定に利用されて有効であることが報告されている。

通常法は、試料を一定方向からイオンスパッタリングして深さ方向分析を行う方法である。同法と Zalar rotation 法の違いは、試料回転の有無である。

試料冷却法は、専用のステージを用いて試料を液体窒素により冷却して AES 測定を行う方法である。

これらの測定は、日本電子製オーージェマイクロプロセッサ JAMP-30 および JAMP-7100 E を用いて行った。イオン種は Ar, イオン加速電圧は 1 kV とした。また、イオン入射角度は、試料面より 35 度である。1 次電子

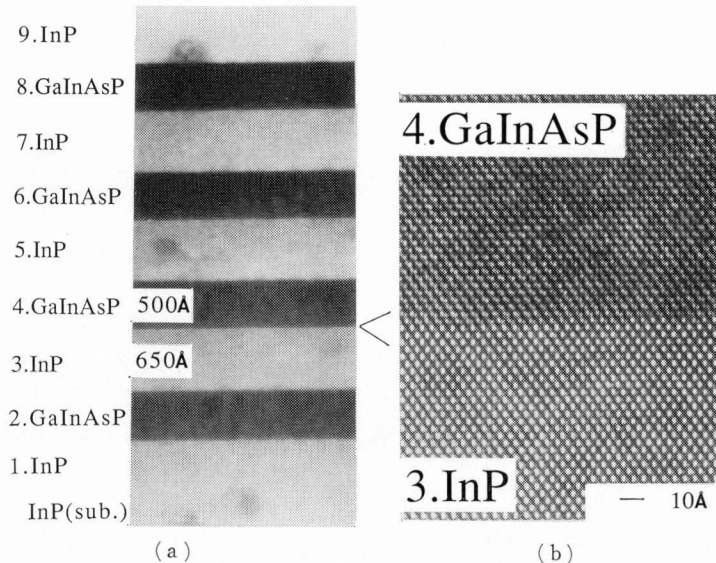


Fig. 1 Transmission electron microscope image of a InP/GaInAsP multilayer thin film grown by MOCVD.

(a) $\langle 110 \rangle$ cross-sectional image, (b) cross-sectional lattice image of InP/GaInAsP interface.

線の加速電圧は 5 keV, 入射角度は試料面法線より 0 度である。ビーム電流は約 0.05~0.1 μ A, ビーム径は約 70 μ m ϕ である。また, 測定に用いた Auger ピークは, In-MNN (404 eV), P-LVV (120 eV), Ga-LMM (1070 eV), および As-LMM (1228 eV) である。

3. 結果および考察

3.1 イオンミリング装置によるイオンスパッタリング後の試料表面の SEM 観察

Fig. 2 の (a) から (d) に示す写真は, イオンミリング装置を用いて InP/GaInAsP 多層膜を, (a): 常温・回転なし, (b): 常温・回転あり, (c): 低温・回転なし, (d): 低温・回転ありの条件でスパッタリングを行った後の表面 SEM 像である。常温・回転なしでスパッタリングした場合には, Fig. 2 (a) が示すようにイオンの入射方向に対して幅約 1000 Å の細長いくし状のあれが一面に観察された。常温で回転を加えた場合については, Fig. 2 (b) からわかるように常温・回転なしの場合に比べて高さ方向のあれは抑制されている。しかしドーム状

の微小なあれが多数見られる。一方, 低温状態でスパッタリングした試料については, 回転なしのときには Fig. 2 (c)-1 が示すように 50 μ m \times 50 μ m あたり十数個のコーンが見られる程度で, その他の部分はまったく平坦であった。また, Fig. 2 (c)-2 は Fig. 2 (c)-1 で観察されたあれを拡大したものである。これより, 表面あれの大きさは約 2 μ m, その形状はコーン型であり常温の場合とは異なっていた。低温で回転しながらスパッタリングした場合には, Fig. 2 (d) が示すように試料面は完全に平坦であった。InP ウエハー (バルク) を用いた場合もすべて同様の結果であった。

これらの結果から, AES により InP/GaInAsP 多層膜を優れた深さ分解能で分析するには試料を冷却することは有効であり, さらに回転を加えてスパッタリングすることはより有効であると考えられる。

3.2 AES による深さ方向分析

3.2.1 通常法および Zalar rotation 法

Fig. 3 に Ar イオン加速電圧 1 kV で通常法により測定したデプスプロファイルを示す。Fig. 4 は同法で

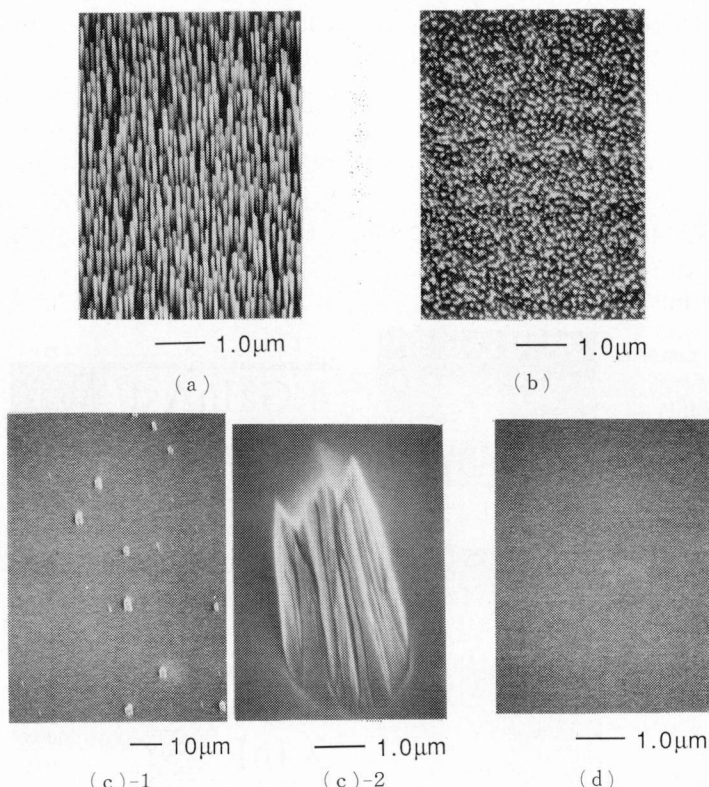


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the surface of InP (substrate) after ion sputtering with an ion milling instrument.
(a) at room temperature and without rotation. (b) at room temperature and with rotation. (c) at liquid nitrogen temperature and without rotation. (d) at liquid nitrogen temperature and with rotation.

分析した後の表面 SEM 像である。また、Fig. 5 は、Ar イオン加速電圧 1 kV で Zalar rotation 法により測定して得られたデプスプロファイルである。Fig. 6 は同法で分析した後の表面の SEM 像である。

Fig. 3 より、In-MNN、P-LVV のプロファイルは分析深さが深くなるにつれて界面の分解能は著しく低下していた。また、Ga-LMM、As-LMM のプロファイルは、その強度は弱くほぼ一定値で推移していた。いずれのプロファイルも深さ分解能の低下が著しいため、膜の状態は考察できない。また、Fig. 4 が示すように通常法で分析した後の試料表面には、一面にイオンの入射方向に成長したコーンが見られた。しかし、このコーンの先端は球形であり、イオンミリングにより常温・回転なしでスパッタリングを行った場合とは、形状が異なっていた。

Zalar rotation 法で測定した場合は Fig. 5 が示すように、In-MNN、P-LVV、Ga-LMM、および As-LMM

のいずれの分析線で測定した場合でもプロファイル形状は試料の周期構造を反映したものとなっていた。しかし、In、P のプロファイルは、分析深さが深くなるとその強度は低下する傾向にあった。さらに、プロファイル形状は表面近傍では矩形であるが、分析深さが深くなるとその形状は山型に変化していた。また、Fig. 6 が示すように試料表面には、ドーム状のあれが一面に見られた。

深さ分解能を左右する要因は数多いが主なものと考え、深さ分解能は次式で与えられる⁸⁾。

$$\Delta Z^2 = \Delta Z_0^2 + \Delta Z_{IMFP}^2 + \Delta Z_{AM}^2 + \Delta Z_R^2 + \Delta Z_S^2 \quad (1)$$

ここで、 ΔZ は深さ分解能、 ΔZ_0 は真の界面幅、 ΔZ_{IMFP} はオージェ電子の脱出深さ、 ΔZ_{AM} はイオンスパッタリングによるアトミックミキシング、 ΔZ_R は試料作製時の表面のあれ、 ΔZ_S はイオンスパッタリングによる試料表面のあれである。

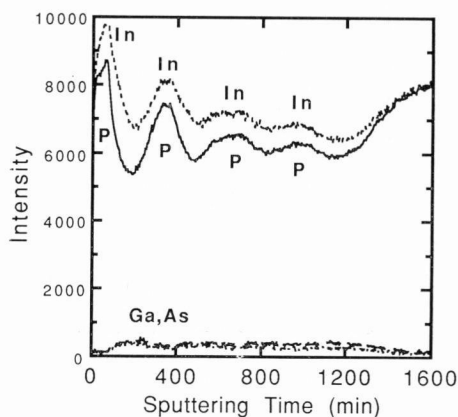


Fig. 3 AES depth profile of InP/GaInAsP multilayer specimen.

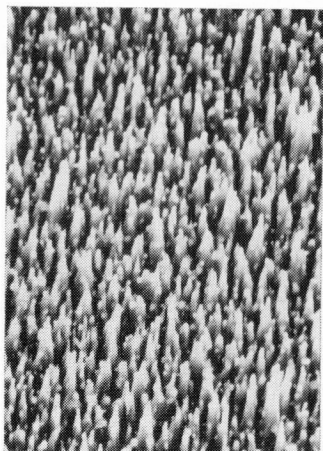


Fig. 4 Scanning electron micrograph of the surface of InP (substrate) after ion sputtering.

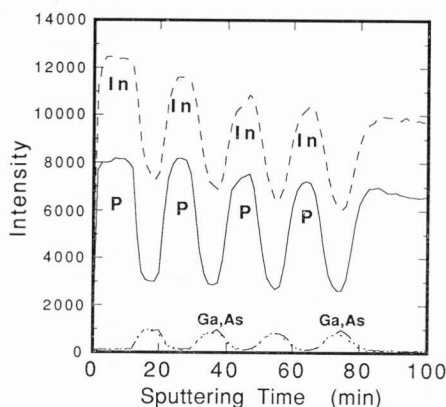


Fig. 5 AES depth profile of InP/GaInAsP multilayer specimen using the Zalar rotation method.

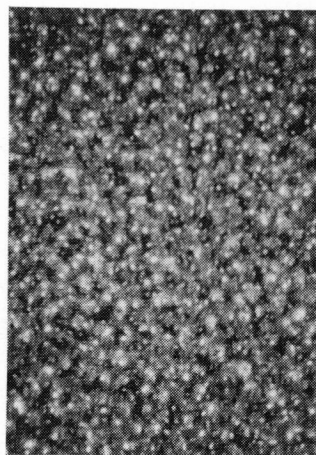


Fig. 6 Scanning electron micrograph of the surface of InP (substrate) after ion sputtering with the Zalar rotation method.

(1)式より、表面が平坦でありかつ界面が非常に急峻な試料では、 ΔZ_0 , ΔZ_R は無視できるため、深さ分解能は ΔZ_{IMFP} , ΔZ_{AM} , および ΔZ_s によって決定される。このうち、 ΔZ_{IMFP} と ΔZ_{AM} の ΔZ に与える影響は数十Åと推定される。これに対して ΔZ_s の大きさは Fig. 4 が示すとおり数ミクロンであり、前者の2要因と比べて深さ分解能への影響度はけた違いに大きい。したがって、通常法において In-MNN, P-LVV のプロファイル強度が著しく低下したり、Ga-LMM, As-LMM のプロファイル強度がほぼ一定値で推移したのは、イオンスパッタリングにより生成した表面あれの影響によると考えられる。

Zalar rotation 法は試料を回転させているため、スパッタリングは360度全方向からなる。それにより、試料はコーンが生成することなく深さ方向に対してほぼ均一にスパッタリングされる。したがって、同法で分析することでデプスプロファイルの深さ分解能は通常法に比べて著しく向上したと考えられる。

イオン照射により表面あれが起こる試料たとえば多結晶金属などは、通常 Zalar rotation 法で測定することにより、優れた分解能で分析することができる。しかし InP/GaInAsP 多層膜では、Fig. 5 が示すように、表面から第3層目(深さ 1,150 Å)の InP 膜以降でプロファイルの強度が低下したり、その形状が変化するなどが見られ、深さ分解能の低下が認められる。これは、すでにその深さにおいて表面あれが起きていることを示している。

また、表面あれは一般には多結晶試料においてそれらを構成する個々の結晶粒のスパッタリングレートが異なることにより発生すると考えられている。すなわち InP/GaInAsP 多層膜は単結晶であるためイオンスパッタリングにより表面あれは起こらないと考えられる。したがって、3.1 において冷却してスパッタリングした場合に試料表面が平坦であったことなどと合わせ考えると、Zalar rotation 法において表面あれが明確に観察されたことは、InP/GaInAsP 多層膜の表面あれの発生過程が通常の場合とは異なっていることを示唆している。なおこの点については、3.2.2 試料冷却法の項で考察する。

また、イオンミリング装置を用いて常温・回転なしでスパッタリングした場合と、AES での通常法は同じ試料設定条件であるが表面あれの形状が異なっていた。これについてはつぎのように考えられる。イオンミリング装置では装置の構造上、イオンを照射する際に中性粒子が数十% 含まれる⁹⁾。一方、AES では、差動排気型イオン銃を用いているためイオン照射時において中性粒子が含まれる割合は小さい。このことが表面あれの形状の

違いにあらわれたと推定される。

3.2.2 試料冷却法

試料冷却法で測定して得られたデプスプロファイルを Fig. 7 に示す。Fig. 8 は Fig. 7 に示した In-MNN, P-LVV のデプスプロファイルより読み取った深さ分解能を深さに対してプロットしたものである。また、Fig. 9 の(a), (b)は試料冷却法で分析を行った後の表面 SEM 像である。

Fig. 7 が示すように、いずれの元素のプロファイルも矩形であり、その状態は深さ方向に保たれている。Fig. 8 より、In-MNN の深さ分解能は表面から第1層目の界面(深さ 650 Å)において約 110 Å、第8層目の界面(深さ 4,600 Å)では約 120 Å、一方、P-LVV の第1層目の界面(深さ 650 Å)における深さ分解能は約 60 Å、第8層目の界面(深さ 4,600 Å)では約 80 Å であった。

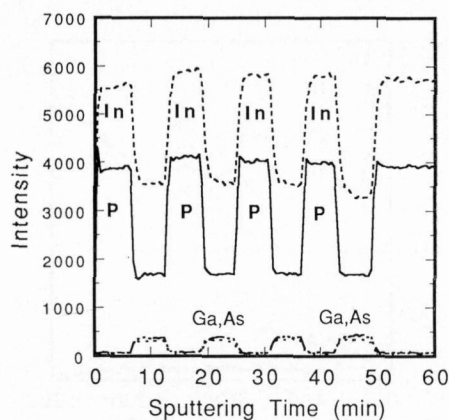


Fig. 7 AES depth profile of InP/GaInAsP multilayer specimen with a liquid nitrogen cold stage.

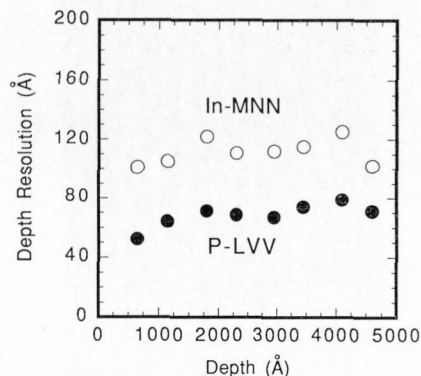


Fig. 8 Dependence of the depth resolution of InP/GaInAsP multilayer specimen to the depth from the surface.

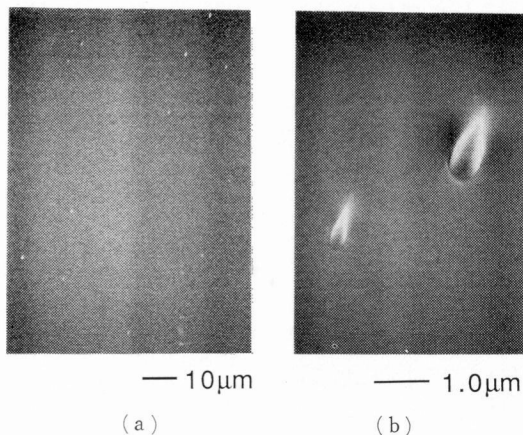


Fig. 9 Scanning electron micrograph of the surface of InP (substrate) after ion sputtering with a liquid nitrogen cold stage.

(a) magnification $\times 1,000$. (b) The cones produced by ion sputtering with the cold stage (magnification $\times 20,000$).

Fig. 9 (a), (b)は、分析後の表面をSEMで観察を行ったものである。極表面の形状を反映した像であるが、約 $0.2\mu\text{m}$ のコーンがわずかに見られる程度で、そのほかは完全に平坦であった。

Fig. 8 より、In-MNN, P-LVV とともに深さ分解能は深さに対してほぼ直線的に変化しており、また第1層と第8層における深さ分解能の値もほぼ等しい。さらに、Ga-LMM, As-LMM については強度が低いため深さ分解能の値を正確には表わせないが、表面から第1層目と7層目の InP 膜のプロファイル形状から判断するとそれらの深さ分解能にはほとんど差は見られない。したがって、試料冷却法では深さ方向に対して深さ分解能を一定と考えて分析することが可能である。

InP/GaInAsP 多層膜にイオンを照射した際の表面形状はそのときの試料温度に依存していると考えられるが、一般には、イオンスパッタリングによって表面形状がどのように左右されるかについては明らかではない。しかし、InP 系試料ではその表面をイオンスパッタリングすると選択スパッタリングが起こる。そのため、スパッタリング後に表面近傍の原子再配列が起こる際、AES による通常法ではイオンのエネルギーによってそれは積極的に行われる。そして、新しい表面はスパッタレートの低い原子と下層から供給される原子とによって、最小

エネルギーをもった面で取り囲まれた多面体に近づく¹⁰⁾。実際にはこれ以外にもさまざまな要因が関与して、常温でスパッタリングした場合はより安定した円錐に近い形状を示したと考えられる。

試料冷却法で測定した場合は通常法と比べて In と P の強度比が異なっていたが、これは、イオン誘起表面偏析^{11,12)}が常温に比して大幅に抑制されるためであると考えられる。また、冷却試料の平坦性についてはこの実験からは完全には明らかにはならないが、低温であるため表面近傍の原子の再配列と表面での一種の“結晶成長”が抑制されたためであると考えられる。

4. 謝 辞

試料は日本鉱業(株)電子材料部品研究所荒巻聡氏に作製していただきました。AES 測定および SEM 撮影は日本鉱業(株)分析研究センター原田朋子、高橋亜紀の両氏に協力していただきました。以上の方々には感謝いたします。

文 献

- 1) 岡本浜夫, 林 孝好: 第 48 回応用物理学会学術講演会秋期大会資料 No. 20 p-T-9 (1987).
- 2) A. Zalar: *Thin Solid Films*, **124**, 223 (1985).
- 3) 木村市朗, 田路基幸, 田中彰博: 第 52 回応用物理学会学術講演会春期大会資料 No. 31 p-ZL-2 (1991).
- 4) 佐藤智重: JEOL Application Note AP 46, 1-12, (日本電子), (1990).
- 5) 宮崎栄三(編): “表面科学の基礎と応用” (フジテクノシステム p. 436 1991).
- 6) A. Zalar, S. Hofmann: *Surface and Interface Analysis* **12**, 83-86 (1985).
- 7) A. Barna, P. B. Barna and A. Zalar: *Surface and Interface Analysis* **12**, 144-150 (1988).
- 8) S. Hoffman: in “Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs, M. P. Seah)”, p 141, John Wiley & Sons, New York (1983).
- 9) Gatan instruction manual (1989), (GATAN, INC.).
- 10) 中村勝吾: “表面の物理” (共立出版 p. 113 1982).
- 11) R. S. Li, T. Koshikawa and K. Goto: *Surface Sci.* **121**, L 561-L 568 (1982).
- 12) R. S. Li and T. Koshikawa: *Surface Sci.* **151**, 459-476 (1985).