

非負拘束付き最小二乗法を用いたスペクトル合成法による GaAs/AlAs 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

日本鉱業(株)研究開発本部分析研究センター 335 戸田市新曽南 3-17-35

(1992年8月6日受付, 1992年10月26日掲載決定)

Auger Depth Profile Analysis of GaAs/AlAs Thin Film by Synthesized Spectrum Method Using Non-Negative Least Square Curve Fitting

Toshiya OGIWARA and Shigeo TANUMA

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

(Received August 6, 1992: Accepted October 26, 1992)

We have carried out the Auger depth profiling analysis of GaAs/AlAs multilayer structure using the peaks of GaMVV and AlLVV. Since the two peaks of the specimen overlapped each other, we made peak separation with peak synthesis technique using a non-negative least-square curve fit containing a peak-shift correction. The top-hat filtered spectra were used for the calculation to remove their background. This procedure gave excellent results for the peak separation especially for the sample which had a large difference in elemental concentration.

1. 緒 言

近年, 半導体をはじめとして, 各種材料に種々の機能をもった多層薄膜が盛んに用いられている。それらの材料では, その特性は界面状態に大きく左右されることが知られている。そのために, 多層薄膜の構造および組成を正確に知ることが重要であり, オージェ電子分光法(AES)がこの評価に広く用いられている。

この方法では, オージェ電子の脱出深さの小さい低エネルギー領域のピークを用いることにより, 深さ分解能の優れたデプスプロファイルを得ることができる¹⁾。しかし, 低エネルギー領域では一般にピークの重なりが大きく, 正確なデプスプロファイルを求めることは困難な場合が多い。

オージェスペクトルの重複ピークの分離については, いくつか報告がなされているが²⁻⁴⁾, いくつかの問題が残されている。通常は, 重複ピークの分離を行う際には標準スペクトルを別途測定して用意する必要がある(外

部標準法)。また, 単純な最小二乗法を用いるとピーク分離後に得られたオージェピーク元素強度が負になることがあるなど, 実用上の問題がある。

そこで, GaAs/AlAs 膜を用いて, 低エネルギーピーク(GaMVV, AlLVV)の正確なオージェデプスプロファイルの決定法について検討した。

2. 実験および計算

2.1 試料および測定条件

実験に用いた試料は, GaAs/AlAs/GaAs/GaAs(基板)多層膜である。この試料は, MBE法により作製したもので, 厚さは, 各層とも 300Å である。

測定に用いた装置は, 日本電子製オージェマイクロプローブ JAMP-30 である。エッチングには Ar⁺を用いた。また, イオン加速電圧は, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 kV で深さ方向分析を行った。

1次電子線の加速電圧は 5 kV, 入射角度は試料面法線より 30.0°, ビーム電流は約 0.06~0.1 μA, ビーム

径は約 $5\mu\text{m}\phi$ である。測定に用いた分析線は, GaMVV (53 eV), AlLVV (64 eV) であり, これらは BBM 法⁵⁾により積分型スペクトル EN(E) で測定した。また, 測定エネルギー範囲は 44~75 eV, エネルギーステップ幅: 0.5 eV である。

2.2 スペクトル処理

オージェ電子の EN(E) スペクトルは大きなバックグラウンドをもち, またピークは複雑であり, 簡単な関数型では表わすことはできない。そこでバックグラウンドを除いたスペクトルを得るために top-hat filter⁶⁾を用いてスペクトルを filter 変換し, これを用いてピーク分離について検討した。

また, 先に述べたように Auger ピークの形状を表わす関数は一般に知られていないので, 元素の標準スペクトルを用いるスペクトル合成法⁷⁾を用いて重複した Auger ピークの解析を行った。

2.2.1 filter 変換スペクトル

実際の Auger スペクトルはデジタル法で測定され, コンピュータに保存される。そこで, 本研究ではデジタル filter を用いて filter 変換スペクトルを計算した。

積分型 Auger スペクトル EN(E) のあるエネルギーにおけるスペクトル強度を N_i とすると, その filter 変換スペクトルの強度 f_i は次式で与えられる。

$$f_i = \sum_{k=-s}^{k=+s} h_k N_{i+k} \quad (1)$$

ここで h_k は filter 係数, s は filter の範囲を示すパラメータである。このデジタル filter は係数を適当に選択することにより, バックグラウンドをほとんどたない filter 変換スペクトルを生み出すことができる。

利用可能な filter には, top-hat filter, Savitsky-Golay の微分型 filter⁸⁾ などいろいろなのがある。これらの中で, top-hat filter は関根⁹⁾によれば, 関数型が単純であり, かつバックグラウンド圧縮効果が大きく, ランダムノイズの圧縮作用も高いことが指摘されている。また, この filter は極限では 2 次微分 filter として作用する。そこで, 本研究では 11 点 top-hat filter を用いてスペクトルの filter 変換を行った。

2.2.2 GaMVV および AlLVV の標準スペクトル

スペクトル合成法により合成成分の推定を行う場合には, 対象となる元素の純粋な Auger スペクトルが必要である。しかし, 常に標準スペクトルが対象となる元素について用意されるとは限らない。また, そのスペクトルは同一条件で測定したものである必要があり, 実用的には外部標準を必要とするので煩雑である。

ここでは, GaAs/AlAs 膜の depth profile を測定したときの GaAs 層, AlAs 層の中心位置における Ga-

MVV, AlLVV のスペクトルをそれぞれの標準スペクトルとする内部標準法を用いた。この方法は, 外部標準を用意する必要がないばかりでなく, 細かい測定条件についても同一であり, 特に表面の酸化状態に敏感な低エネルギー領域の Auger ピークを用いて深さ方向分析を行う場合には優れていると考えられる。

2.2.3 非負拘束付き最小二乗法を用いたスペクトル合成法によるピーク分離

filter 変換した GaMVV, AlLVV 標準スペクトルをそれぞれ $f(E)_{\text{Ga}}$, $f(E)_{\text{Al}}$ とし, GaMVV, AlLVV 重複ピークの filter 変換スペクトルを $f(E)_{\text{com}}$ とすれば, 両者の間には次式の関係が成り立つ。

$$f(E)_{\text{com}} = \alpha \cdot f(E)_{\text{Ga}} + \beta \cdot f(E)_{\text{Al}} \quad (2)$$

また, 現実のスペクトルでは α および β は負の値をとることはありえないので, 非負拘束の条件 $\alpha \geq 0$, $\beta \geq 0$ を考慮して, α および β を求める必要がある。

α , β の最適値は一般には最小二乗法で求められるが, 非負拘束条件を付与することにより, 通常の線形最小二乗法では解くことはできない。そこで南ら¹⁰⁾によって開発された非線形計画法を用いるアルゴリズムを用いて, α , β を決定した。

特に多層膜の depth profile 分析においては各係数は 0 に近い値をとるので, この非負拘束条件を考慮しないとピーク分離は十分に行うことはできないと考えられる。

また, GaAs/AlAs 膜の深さ方向分析では, GaMVV, および AlLVV のピーク位置がイオンスパッタリングなどの影響によりシフトしているのが確認された。そこで, 計算を行う際にスペクトルのエネルギーシフトを考慮し, 標準スペクトルに \pm 数 eV のシフトに対する許容幅を与え, 試料スペクトルのピーク位置がシフトしている場合でも正確に fitting できるようシンプレックス法による直接探索法を組み込みエネルギーシフト値を決定した。

3. 結果および考察

3.1 GaMVV, AlLVV 複合ピークの解析

Fig. 1-a) に GaAs/AlAs 膜の界面における低エネルギー領域の Auger EN(E) スペクトルを示す。64 eV に AlLVV のピークが明瞭に見られる。GaMVV ピークは 53, 55 eV に見られるが, AlLVV の影響が大きくその強度は低い。これは微分型スペクトルを用いても同様であり, AlLVV の影響をとりのぞくことはできない。また, X 軸が 4000 CPS から始まっていることを考慮すれば, 非常に大きなバックグラウンドをもっていることがわかる。

Fig. 1-b) に 11 点 top-hat filter を用いて filter 変

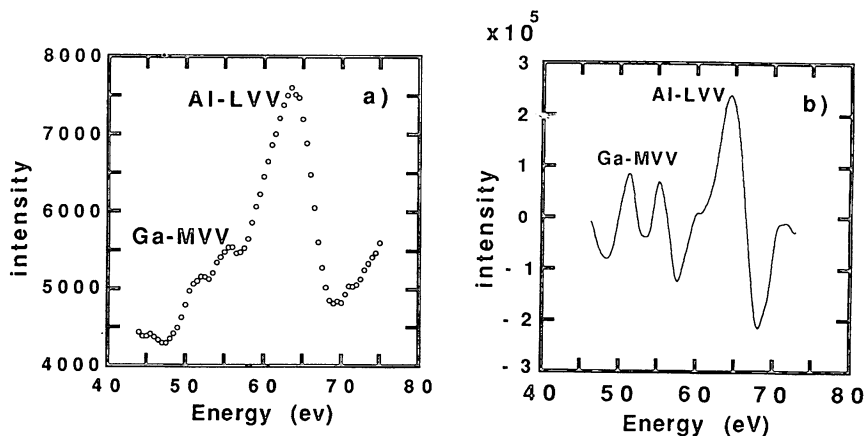


Fig. 1 The Auger spectrum of interface of GaAs/AlAs
a) EN(E) spectra, b) top-hat filtered spectra

換したスペクトルを示す。図から明らかなように、filter のバックグラウンド圧縮作用によりきれいにバックグラウンドが除去されている。また、EN(E) スペクトルでは GaMVV のツインピークは明瞭に見られないのに対し、filter 変換スペクトルでは明瞭に観察できる。したがっ

て、ここで用いた top-hat filter はピーク成分のみを強調し、バックグラウンドを圧縮しているのでそのまま十分用いることができると考えられる。

Fig. 2 は Ar^+ 1.0 kV で測定したときの界面における代表的な Auger スペクトルである。a), b) は第1層、

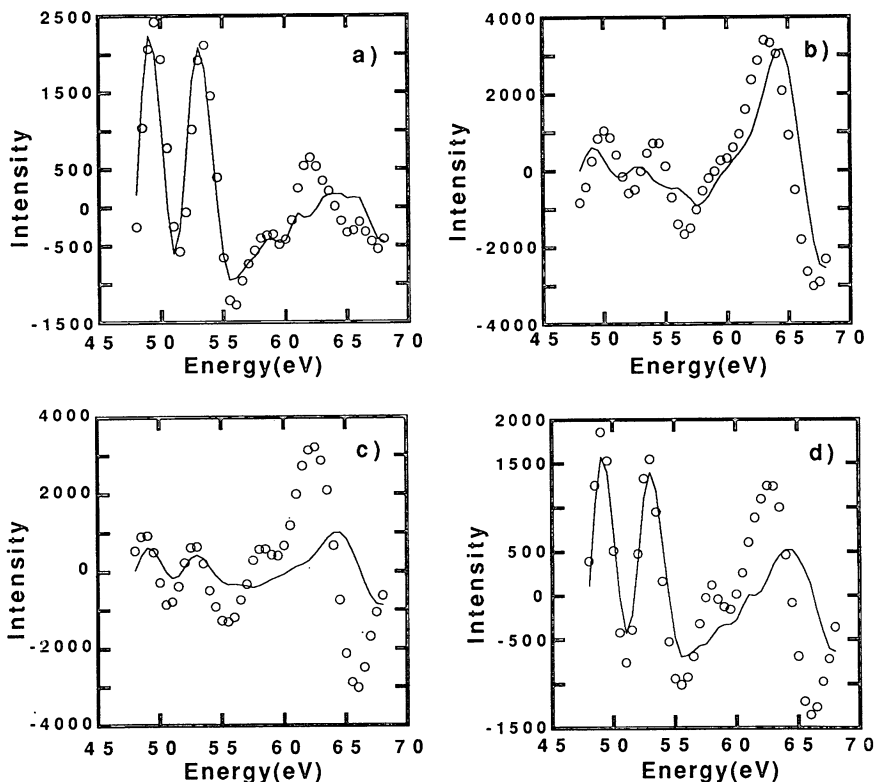


Fig. 2 Peak synthesis results of the top-hat filtered spectra without peak shift correction
a), b): interface between first and second layer.
c), d): interface between second and third layer.

c), d) は第2層界面のものである。これらの図からも同様に filter 変換スペクトルは、十分に GaMVV, AILVV のピーク成分を強調していることがわかる。また、図中の実線はスペクトルの GaMVV および AILVV ピークのシフトを考慮せずに非負拘束付き最小二乗法によりスペクトル合成した結果である。これより、a)～d)が示すように、a), d)の GaMVV ピークで測定値と合成スペクトルの一致が見られるが、それ以外のピークでは、ピークの位置および強度に大きなずれが見られた。特に Al のピークで大きな差が生じていた。したがって、この方法で Auger depth profile は正確に決定できない。この原因はスペクトルの Auger ピークのシフトによると考えられる。

ピークシフトはスパッタリング時間が長くなるほど、また、イオン加速電圧が高いほど大きくなる傾向にあった。したがって、測定値と計算結果が一致しなかったのは、イオンスパッタリングによる影響で Auger ピークがシフトしたためであると考えられる。

最小二乗計算を行う際に、標準ピークにそれぞれ ± 3 点 (± 1.5 eV) 以内の許容幅を与え計算した結果を Fig. 3 の a)～d)に示す。いずれのスペクトルでも、測定値と合成スペクトルはよく一致している。したがって、filter 変換スペクトルを使用して、ピークシフトを考慮して非負拘束付き最小二乗法を用いれば重なりの大い低エネルギー領域のピークであっても十分にピーク分離することは可能であるといえる。

この方法では、ピークシフトを補正するためにスペクトルの両端のデータが少ないスペクトルになることがある。これは、depth profile を求めるうえで影響は少ないが、profile 形状を詳細に検討する場合には、測定領域を広げたり、ステップ幅を小さくするなどしてデータ点数を多くする必要があると考えられる。

3.2 スペクトル合成法により得られた Auger depth profile の検討

Fig. 4 の a)～d) にスペクトル合成法により得られた Auger depth profile を示す。これより、AILVV では

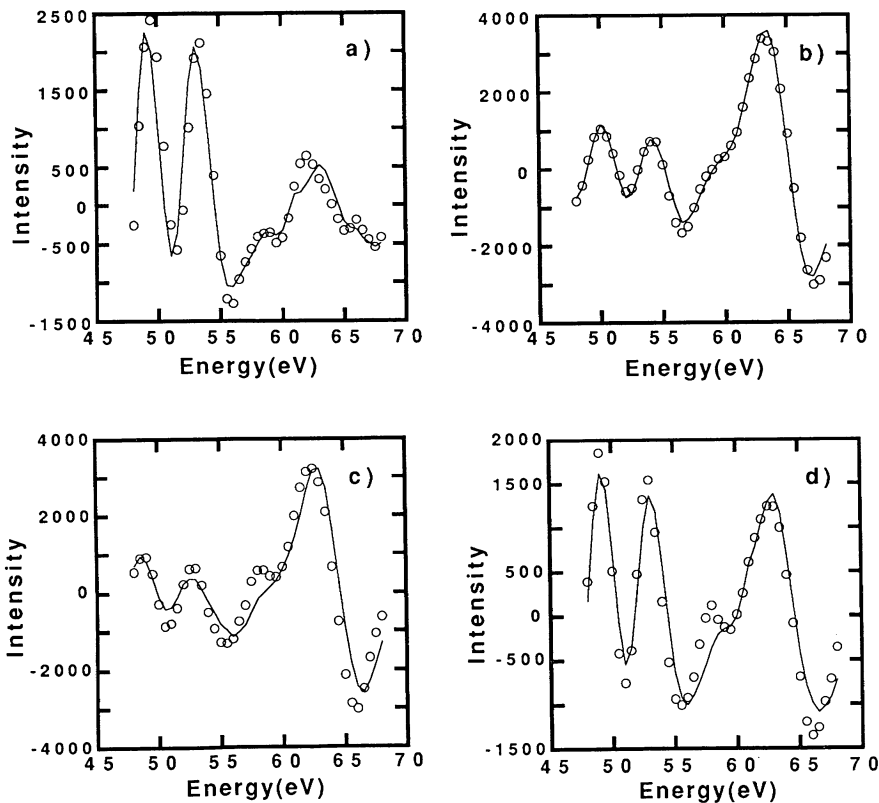


Fig. 3 Peak synthesis results of the top-hat filtered spectra with peak shift correction

a), b): interface between first and second layer.

c), d): interface between second and third layer.

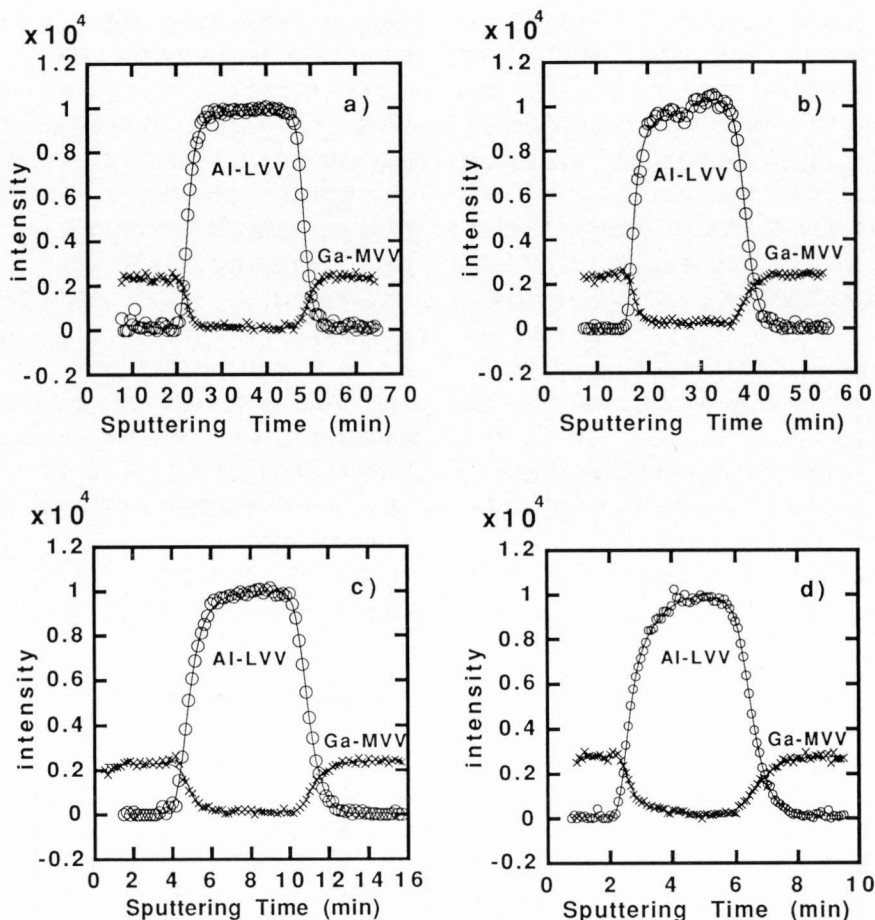


Fig. 4 Auger depth profiles of GaAs/AlAs films which were obtained from peak synthesis method and the results of curve fitting by a logistic function. Ion acceleration energies are : a) 0.5 kV, b) 1.0 kV, c) 2.0 kV, d) 3.0 kV.

GaAs 層および AlAs 層におけるデータのばらつきは小さく、きれいな depth profile が得られている。また、profile 形状は加速電圧に依存し、加速電圧が高くなるほど界面の profile 形状が非対称になる傾向を示している。

一方、GaMVV の depth profile は界面にばらつきは少ないが、AlAs 層、GaAs 層のデータにばらつきが見られる。また、バックグラウンドの値 (GaAs 層) は AlLVV に比べて高くなっている。このような depth profile のデータのばらつきは標準スペクトルと測定値との fitting の良否により決定されると考えられる。

Fig. 3 に示した GaMVV, AlLVV 重複ピークの filter 変換スペクトルでは、GaMVV は AlLVV に比べてピークがシャープであるため、ピーク部分のデータが少ない。特に 50 eV 以下のデータ点数は少ない。したがって、スペクトル合成が難しくなると考えられる。

さらに、GaMVV はエネルギー位置が低いために 2 次電子ピークの影響を受けやすい。これらの理由でデータのばらつきが大きくなったと考えられる。

3.3 Logistic function¹¹⁾ による GaAs/AlAs/ GaAs depth profile の解析

Fig. 4 の a) ~ d) の実線は、ピーク合成法により得られた Auger depth profile を、LOGIT¹²⁾ を用いて fitting した結果である。解析に用いた Logistic function は次式で表わされる。

$$Y = \frac{A + A_s(X - X_0)}{1 + e^z} + \frac{B + B_s(X - X_0)}{1 + e^{-z}} \quad (3)$$

$$Z = \frac{X - X_0}{D} \quad (4)$$

$$D = \frac{2D_0}{1 + e^{Q(x-x_0)}} \quad (5)$$

ここで Y はある深さ X における強度、A, B は 100%

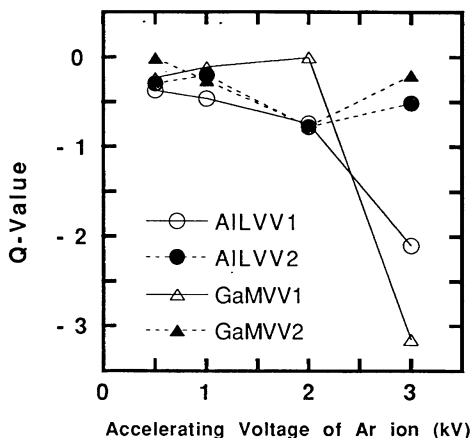


Fig. 5 Dependence of the Q-value in the Logit on sputtering ion (Ar) energies.

○, △ : interface between first and second layer.

●, ▲ : interface between second and third layer.

または0%濃度における強度, X_0 は界面における中点, D_0 は界面幅, Q は非対称性項, X は深さをそれぞれ示す。また, 界面における強度が90%から10%まで変化したときの界面幅は $4.39 \times D_0$ で表わされる。

Fig. 4 において AILVV の profile では両者はよく一致している。また, GaMVV では, データのばらつきを考慮すれば良い fitting 結果を与えている。

LOGIT により解析して得られた非対称性パラメータ Q のスパッタリングイオン加速電圧に対する依存性を Fig. 5 に示す。この図が示すように GaMVV, AILVV は共に第1層界面では0.5~2.0 kVのイオン加速電圧では Q の値は0~-0.5と小さく, プロファイルが対称であることを示している。また, 3.0 kV では Q の値は GaMVV で-3.15, AILVV では-2.10とマイナス値で大きくなっており, profile が非対称性になり, 層の深いほうへ広がっていることが理解される。

これらより, 第1層界面でイオン加速電圧に依存して Q がマイナス値で大きくなるのは, スパッタリングイオン

によるミキシング効果の影響であり, イオン加速電圧が高いほどミキシング層は大きくなるためであると考えられる。また, 第2層界面での Q の変化が-0.20~-0.78の範囲内であったことについては, AlAs から GaAs に移り変わる場合のミキシングが GaAs から AlAs に移り変わる場合とは異なっていると考えられる。

謝 辞

“LOGIT” プログラムは新日本製鐵(株)第1技術研究所の橋口栄弘氏を通じて NIST の J. Fine 博士より提供していただきました。お二方にはここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 萩原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学 **39**, 277 (1990).
- 2) 関根 哲, 安藤善之: 真空 **30**, 538 (1987).
- 3) 小島勇夫, 倉橋正保: 表面科学 **9**, 326 (1988).
- 4) 田中彰博: 学位論文 (東京大学, 1985).
- 5) T. Sekine, A. Mogami, M. Kudoh and K. Hirata: Vacuum **34**, 631 (1984).
- 6) F. H. Schamber: “X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples” ed. by T. G. Dzubay (Ann Arbor, Michigan, 1977) p. 241-257.
- 7) 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).
- 8) A. Savitzky and M. J. E. Golay: Anal. Chem. **44**, 1906 (1972).
- 9) 関根 哲: 学位論文 (大阪大学, 1989).
- 10) C. L. Lawson and R. J. Hanson: “Solving Least Squares Problems” (Prince-Hall, 1974), 南茂夫編著, “科学計測のための波形データ処理” (CQ出版, 1986).
- 11) W. H. Kirchhoff, G. P. Chambers and J. Fine: J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1666 (1986).
- 12) W. H. Kirchhoff: “Logistic Function Data Analysis Program” (NISTIR 88-3803, 1989).