

Ar イオン・スポットビームを用いたオージェ電子分光法による InP/GaInAsP 多層膜の深さ方向分析

荻原 俊 弥・原 田 朋 子・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6月15日受付, 1992年8月21日掲載決定)

Depth Profiling Analysis of InP/GaInAsP Multilayer Structure with Auger Electron Spectroscopy by Using Argon Ion Spot Beam

Toshiya OGIWARA, Tomoko HARADA and Shigeo TANUMA

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

(Received June 15, 1992: Accepted August 21, 1992)

It is very difficult to obtain the Auger depth profile of InP multilayer structures with argon ion sputtering because the very large surface roughness is caused; therefore the analyses of InP multilayers have been carried out practically with the angle-lap profiling method. In order to establish an Auger depth profiling analysis method for a InP/GaInAsP multilayer structure specimen with the conventional depth profiling analysis method, we have investigated the dependence of the depth resolution on ion accelerating voltage and ion current density. The depth resolution improved according to the increasing the argon ion accelerating voltage in the range of 1~3 keV. We have obtained the excellent Auger depth profile of the InP/GaInAsP multilayer structure by using the argon spot beam of high ion density.

1. はじめに

近年, 光デバイス用の材料として化合物半導体多層膜の作製が盛んに行われている。これらの多層膜では, 界面状態が材料特性を大きく左右することが知られている。そのため, 積層状態を正確に評価することが重要であり, オージェ電子分光法 (AES) が広く用いられている。

しかし InP 系試料では, Ar イオンを照射すると表面に凹凸の大きいあれが生成し, 通常の 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とされている¹⁾。そこで, 実際の InP 多層膜の分析は, 斜め研磨法²⁾や Zalar rotation 法³⁾で行われているが, 筆者らは試料冷却法により InP/GaInAsP 多層膜の分析⁴⁾を行い, 優れた深さ分解能で分析できることを明らかにしてきた。しかし, これらの方法は装置上の制約が大きく, 常に用いることは困難なことが多い。したがって通常の AES 法により InP 多層膜の深さ方向分析が可能になれば実用的にはその意義は大きい。そこで InP/GaInAsP 多層膜を用いて, 通常の AES 深さ方向分析により, イ

オン加速電圧およびイオン電流密度の AES デプスプロファイルに対する効果について検討を行った結果, 深さ方向分析が十分に可能であったので以下報告する。

2. 実験

2.1 試料

検討に用いた試料は, MOCVD 法により 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 1, 2 層, Fig. 1 (c) は 3, 4 層界面を原子レベルで観察した格子像である。これらより界面は, 非常に急しゅんであり, 界面のみだれは, 1 原子層程度であることがわかる。

2.2 AES 深さ方向分析

AES による深さ方向分析は, イオンビームを一定方向から照射してエッチングを行う通常の方法で測定を行った。イオン加速電圧は, 1 kV および 3 kV を用いた。また, イオン電流密度は, エッチング面積を 3 段階に変えることで調整した。すなわちスポットビーム, および

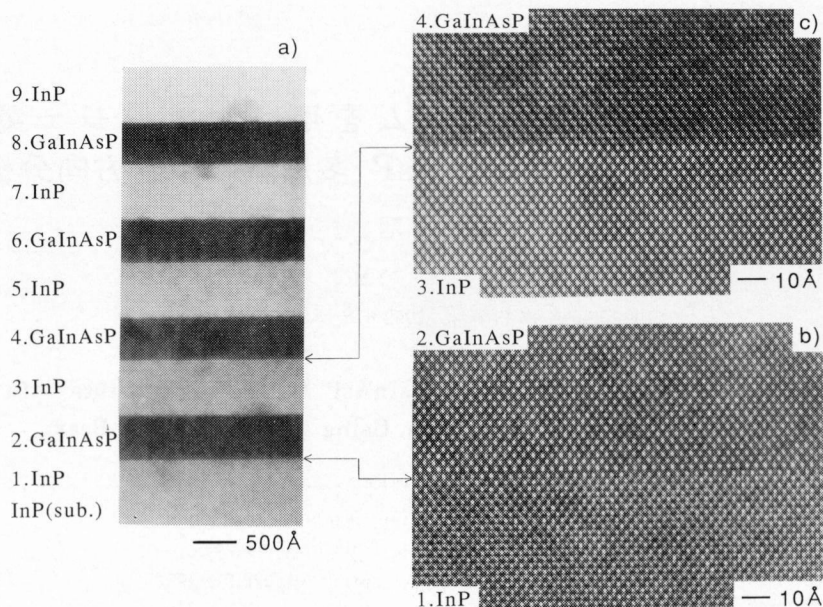


Fig. 1 Transmission electron microscope image of a InP/GaInAsP multilayer thin film grown by MOCVD.

(a) $\langle 110 \rangle$ cross-section image, (b) cross-section lattice image of 1. InP/2. GaInAsP interface, (c) cross-section lattice image of 3. InP/4. GaInAsP interface.

スポットビームを大小2種類の幅にラスタした3種類である。実際に InP/GaInAsP 多層膜を測定したときの平均エッチ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。Ar イオン 1kV ではスポットビームの場合が 563 Å/min (約 $80 \mu\text{A/cm}^2$)、ラスタ幅・小および大ではそれぞれ 56 Å/min (約 $15 \mu\text{A/cm}^2$)、 4 Å/min (約 $5 \mu\text{A/cm}^2$) である。Ar イオン 3kV ではスポットビームの場合が 637 Å/min (約 $130 \mu\text{A/cm}^2$)、ラスタ幅・小および大ではそれぞれ 270 Å/min (約 $50 \mu\text{A/cm}^2$)、 32 Å/min (約 $10 \mu\text{A/cm}^2$) である。

これらの測定は、日本電子製オーグジュミクロプローブ JAMP-30 で行った。イオン種には Ar^+ 、入射角は試料面より 35° である。1次電子線の加速電圧は 5kV、入射角度は試料面より 90° 、ビーム電流は約 $0.1 \mu\text{A}$ である。1次電子線のビーム径はラスタエッチングの場合は約 $70 \mu\text{m}$ 、スポットビームエッチングでは約 $1 \mu\text{m}$ である。測定した Auger ピークは、In-MNN (404 eV) および P-LVV (120 eV) である。

3. 結果および考察

3.1 Ar イオン加速電圧 1kV の場合

Fig. 2 (a) にエッチングレート 4 Å/min の場合に得られたデプスプロファイルを示す。Fig. 3 (a) は分析後の表面 SEM 像である。Fig. 2 (a) が示すようにエッチ

ングレート 4 Å/min の場合には、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深さ分解能は著しく低下しており、プロファイルからは膜の積層状態を考察することができない。また、Fig. 3 (a) より試料表面には、一面にイオンの入射方向に成長したコーンが見られた。

Fig. 2 (b) は、Fig. 2 (a) で用いたイオンビームのラスタ幅を小さくして、エッチングレートが 56 Å/min の場合に得られたデプスプロファイルである。Fig. 3 (b) は同法で分析した後の表面 SEM 像である。エッチングレートが 56 Å/min の場合は Fig. 3 (a) が示すように、In-MNN, P-LVV のプロファイルは試料の周期構造を反映したものとなっていた。しかし、その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山型に変化していた。分析後の表面には、Fig. 3 (b) が示すようにコーンの生成が見られた。このコーンは、Fig. 3 (a) のものと形状はほぼ等しいが、コーンの生成間隔および高さに違いが見られ、その間隔はわずかに広く、高さは低い傾向にあった。また、Ar イオン 1kV でラスタビームエッチングした場合、エッチングの前後において表面の色が変化していた。エッチング前の試料は金属光沢であったが、エッチング後は黒色化していた。

また、Fig. 2 (c) はエッチングレート 563 Å/min のスポットビームでエッチングして得られたデプスプロ

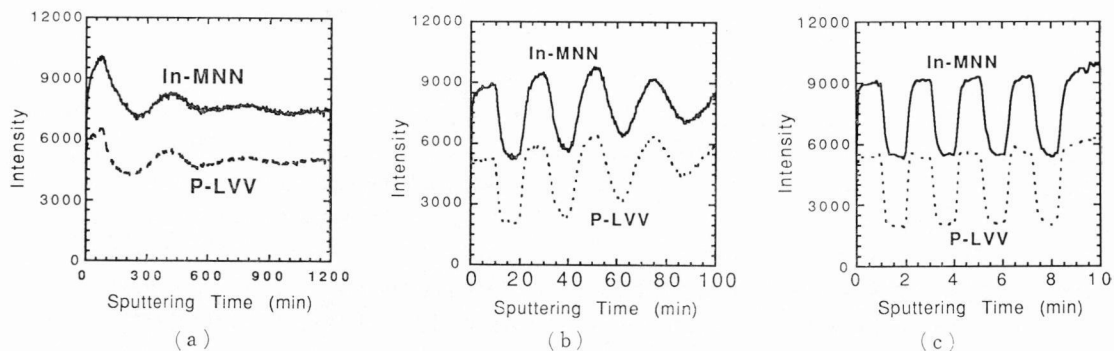
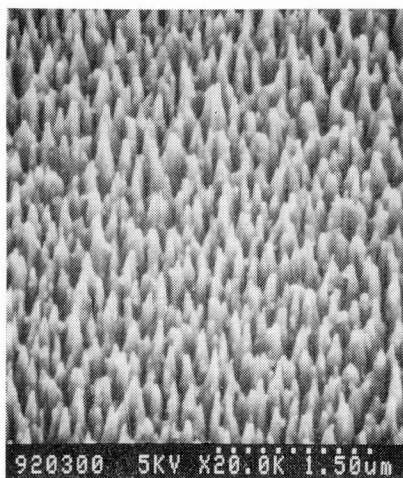


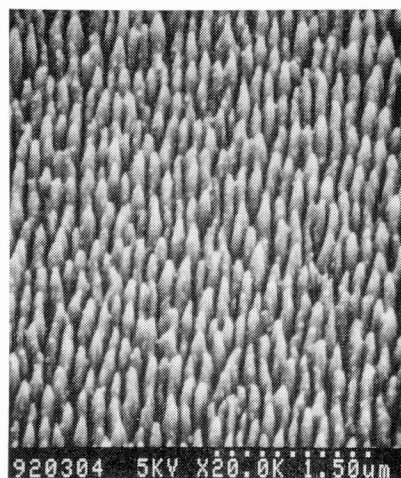
Fig. 2 AES depth profile of a InP/GaInAsP multilayer specimen with argon ion sputtering; the energy of which was 1.0 kV.

(a), (b): raster argon ion beams; (c): spot argon ion beam.

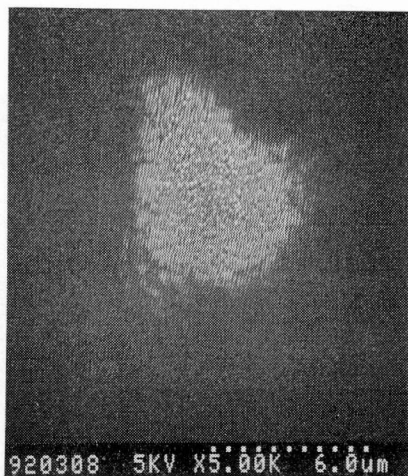
Sputtering rate: (a) 4 Å/min, (b) 56 Å/min, (c) 563 Å/min.



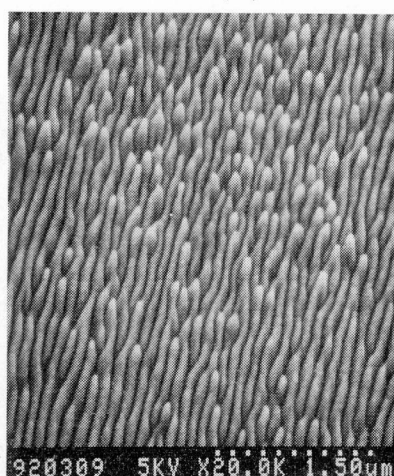
(a)



(b)



(c)-1



(c)-2

Fig. 3 Scanning electron microscope image of a surface of InP (substrate) after ion sputtering; the energy of which was 1.0 kV.

Sputtering rate: (a) 4 Å/min, (b) 56 Å/min, (c)-1, 2) 563 Å/min.

ファイルである。Fig. 3 (c)-1), 2) は分析終了後の表面 SEM 像である。スポットイオンビームを用いた場合は Fig. 2 (c) が示すように、In-MNN, P-LVV いずれのプロファイルも矩形であり、優れた深さ分解能を保持して分析されていた。P-LVV プロファイルでは、表面から第3層目と第7層目の元素の出現側では、わずかにP強度の上昇が見られた。

Fig. 3 (c)-1), 2) は Ar イオン 1kV スポットビームでエッチングを行った後の表面を SEM 観察したものであり、電子ビーム照射位置およびその周辺部に山脈状のあれが観察された (Fig. 3 (c)-1))。しかし、その他のエッチングされた部分はほぼ平坦であった。

InP/GaInAsP 多層膜では分析後の SEM 像より、ミクロン単位のイオン誘起表面あれが観察されており、これの深さ分解能に与える影響は他の要因に比べてけた違いに大きい。したがって、ラスターストリーミング

た場合に深さ分解能が著しく低下したのは主として表面あれの影響によると考えられる。

通常、表面あれはイオン加速電圧が高いほどその程度は大きくなるが、金属系多層膜⁵⁾ および半導体多層膜⁶⁾ などで明らかにされている。これは、表面あれがイオン照射時の非弾性衝突におけるエネルギーに依存して大きくなるという物理的要因により生成するためと考えられる。しかし InP/GaInAsP 多層膜では、表面あれはイオン電流密度に依存しており、イオン電流密度が大きいほど表面あれの生成は抑制され、深さ分解能も著しく向上することが明らかになった。これは、InP/GaInAsP 多層膜の表面あれが主に加速電圧の効果によって生成しているのではなく、材料特有の物性が要因になっていることを示唆している。

3.2 Ar イオン加速電圧 3kV の場合

Fig. 4 (a) および (b) に示すデプスプロファイルは、

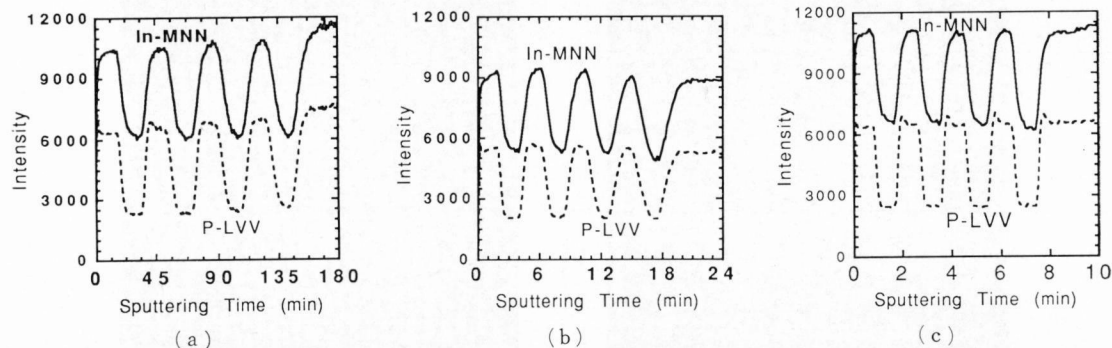


Fig. 4 AES depth profile of a InP/GaInAsP multilayer specimen with argon ion sputtering; the energy of which was 3.0 kV.

(a), (b): raster argon ion beam; (c): spot argon ion beam.

Sputtering rate: (a) 32 Å/min, (b) 270 Å/min, (c) 637 Å/min.

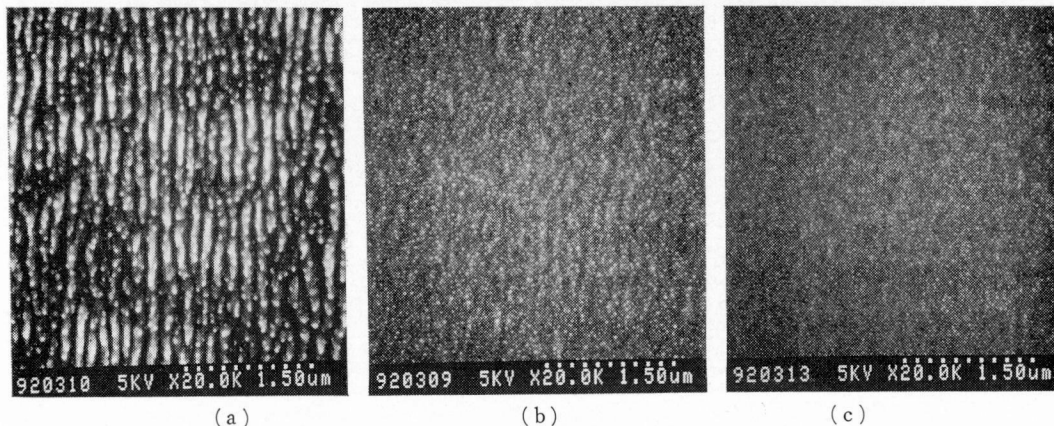


Fig. 5 Scanning electron microscope image of a surface of InP (substrate) after ion sputtering; the energy of which was 3.0 kV.

Sputtering rate: (a) 32 Å/min, (b) 270 Å/min, (c) 637 Å/min.

エッチングレート $32 \text{ \AA}/\text{min}$, $270 \text{ \AA}/\text{min}$ のラスタライオンビームで分析したときに得られたものである。Fig. 5 (a) と (b) の SEM 像は、分析後の試料表面を SEM で撮影したものである。

Fig. 4 (a) および (b) が示すように、Ar イオン 3 kV ではラスタライオンビームでエッチングを行ったいずれのプロファイルも試料の周期構造を正確に反映したものとなっていた。これらのデプスプロファイルは、Fig. 2 (b) に示した Ar イオン 1 kV でラスタエッチングした場合のデプスプロファイルよりも、深さ分解能が改善されていた。また、いずれの P-LVV プロファイルも、表面第 1 層目の出現側において P 強度が上昇していた。分析後の表面はエッチングレート $32 \text{ \AA}/\text{min}$ の場合には Fig. 5 (a) が示すように、山脈状のあれが見られた。エッチングレート $270 \text{ \AA}/\text{min}$ の場合は Fig. 5 (b) が示すように、表面はほぼ平坦であった。

Fig. 4 (c) はスポットビームでエッチングを行い、得られたデプスプロファイルである。Fig. 5 (c) は同法で分析後の表面 SEM 像である。スポットイオンビームでエッチングした場合は Fig. 4 (c) が示すように、P-LVV ではプロファイルの出現側すべてにおいて強度の上昇が見られた。しかし、その形状は深さ方向に対して矩形が保たれていた。In-MNN では、P-LVV に比べてプロファイルは山型に近い形状を示しているが、深さ方向に対して形状の変化はほとんど見られなかった。また、Fig. 5 (c) が示すようにスポットイオンビームで分析後の表面は、ほぼ平坦であった。

一般には深さ分解能はイオン加速電圧が低いほど改善される^{5,6)}。しかし、InP/GaInAsP 多層膜ではラスタライオンビームを用いた場合、イオン加速電圧 3 kV で得られたデプスプロファイルはイオン加速電圧 1 kV のものに比べて、深さ分解能が優れており、深さ方向分析が十分に可能であった。これは InP 系多層膜特有の現象と考えられるが、その効果については完全には明らかにしない。しかしイオン加速電圧を高くすることでスパッタリング収量は大きくなりエッチングレートは高くなる。したがってエッチングレートが深さ分解能を左右すると考えられる。そのため、スポットイオンビームでエッチングした場合にはイオン加速電圧 1 kV および 3 kV 共に優れたプロファイルが得られたのであろう。

また、イオン電流密度およびイオン加速電圧をいずれも高くすることで深さ分解能を向上させることが可能であった。一方、エッチングレートの低いエッチング条件で

は、表面あれが大きく、そのため十分なデプスプロファイルを得ることができなかった。さらにこの場合には試料表面が黒色化して試料ダメージを受けているなどが見られた。いいかえればデプスプロファイルの良否は分析時間に依存していると考えられる。これは InP/GaInAsP 多層膜表面ではイオン照射時の熱と材料特有の物性がいまてイオン誘起表面あれが生成するとともに、さらに試料はエッチング時の熱の影響をマクロ的に受け、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^{7,8)} が起こると推察される。したがって試料冷却法ではイオン照射時の熱の影響を抑制されるため、InP/GaInAsP 多層膜を優れた分解能で分析できるであろう。

しかし、今回の実験より通常の AES 法でも実用的には十分に InP/GaInAsP 多層膜の深さ方向分析が可能である。

4. ま と め

通常の AES 法により InP/GaInAsP 多層膜の深さ方向分析を行い、つぎのことを明らかにした。

- (1) 深さ分解能はイオン電流密度に依存している。そして、イオン電流密度が高いほど深さ分解能は向上する。
- (2) ラスタライオンエッチングした場合には、イオン加速電圧が高いほど深さ分解能は優れている。
- (3) スポットイオンビームでエッチングすることで、通常の AES 法でも表面あれを抑制して深さ方向分析が可能である。

文 献

- 1) 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)。
- 2) 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)。
- 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) 荻原俊弥、田沼繁夫、長沢勇二、池尾信行：表面科学 **13**, 472 (1992)。
- 5) S. Hofmann : Surf Interface Anal. **9**, 3 (1986)。
- 6) 荻原俊弥、田沼繁夫、高草木操：分析化学 **39**, 277 (1990)。
- 7) S. Hofmann and A. Zalar : Thin Solid Films **60**, 201 (1979)。
- 8) K. Roll and C. Hammer : Thin Solid Films **57**, 209 (1979)。