論　文

表面科学 Vol. 17, No. 12, pp. 758-763, 1996

オージェ電子分光法によるInP/GaInAsP多層膜の深さ方向分析 イオンスパッタリングにより生成する表面あれの定量的評価†

荻原　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

（1996年5月24日受付；1996年8月20日受理）

Depth Profiling Analysis of InP/GaInAsP Multilayers by Auger Electron Spectroscopy Quantitative Evaluation of the Surface Roughness Caused by Ion Sputtering

Toshiya OGIWARA and Shigeo TANUMA

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

(Received May 24, 1996 ; Accepted August 20, 1996)

We have conducted Auger depth profiling analyses of InP/GaInAsP multilayer specimens, in which the surface roughness was caused by the argon ion sputtering. We have, then, carried out the quantitative evaluation of the surface roughness using the distribution of the each pixel height taken by an atomic force microscope. The obtained histograms of surface roughness were used to calculate the resolution function together with the functions of electron escape depth and atomic mixing (Hofmann's MRI model). We also compared the resulting resolution function with the one obtained by the depth profiles measured. In this convolution calculation, we have assumed that the atomic mixing layer thickness was 2 nm and the information depth was 0.75 nm. The resulting resolution function was in excellent agreement with the one obtained from Auger depth profile. Therefore, we conclude that the distribution of the height of each pixel taken by AFM corresponds to the functions of surface roughness of the depth resolution function on the AES depth profile with sample cooling method.

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）は多層構造試料の界面の評価などに広く用いられている。しかし，この方法ではイオンスパッタリングが表面あれやアトミックミキシングを引き起こすために深さ分解能（ΔZ）は低下することが知られている[1]。また，オージェ電子は試料表面から非弾性平均自由行程（IMFP）で規定される深さまでの情報をもっていることから，オージェ電子の発生原理そのものがわずかではあるが深さ分解能の低下をもたらす[2]。さらに，化合物ではイオン誘起拡散や選択スパッタリングなどが深さ分解能を支配する要因となる。したがって，これらを定量的に把握することにより，デプスプロファイルの解析を十分に信頼性の高いものにすることができる。

† 第15回表面科学講演大会（1995年11月28日～11月30日）にて発表

オージェ電子脱出深さは筆者の一人らが60以上の物質についてIMFPを計算し，その物質依存性とエネルギー依存性を記述する一般式を提案している[3]。アトミックミキシングについては透過電子顕微鏡（TEM）を用いたアトミックミキシング層の直接観察が行われ定量的な評価が行われている[4]。しかし，表面あれについては深さ分解能への寄与が大きいにもかかわらず，それを直接評価した例はなく，重要な問題として未だに残されている。

表面あれはInP系多層膜およびNi/Cr多層膜などで激しく生成し，深さ分解能を低下させることが知られている[5,6]。そして，表面あれの評価は分析後の表面をSEM観察することで間接的に行うのが一般的である。最近では原子間力顕微鏡（AFM）による表面あれの観察についての報告が見られる[7]。

AFM測定から得られる情報の一つに試料表面の凹凸のヒストグラムがある。これは，測定領域において高さ

方向の度数分布を表わしている。InP/GaInAsP多層膜では表面あれのヒストグラムと深さ分解能との間に相関が見られ，さらにヒストグラムを表面あれの関数として用いたコンボリューションでは，実測値の近似が十分に可能であることが明らかになった。したがって，AFMヒストグラムは表面あれの分解能関数を直接表わすものであり，表面あれは実測により直接評価できるものと考えられる。

本報告では，試料冷却法および常温でデプスプロファイル測定を行うとともに，試料表面に生成した表面あれのAFM像を取得し，そのヒストグラムを用いたコンボリューションにより深さ分解能との関係を調べた結果を述べる。

2. 実　　験

2.1 試料

検討に用いた試料は膜厚の異なる2種類のInP/GaInAsP多層膜である。試料はMOCVD法によりInP基板上にInP, GaInAsP膜を各4層交互に積層したものである。膜厚はそれぞれInP: 65 nm/GaInAsP: 50 nm，InP: 40 nm/GaInAsP: 36 nmである。多層膜の界面は，非常に急しゅんであることが，TEMにより確認されている[5]。

2.2 デプスプロファイルおよび表面あれの測定

デプスプロファイル測定は，日本電子製オージェマイクロプローブJAMP-30を用いて行った。測定時の設定温度は，－120°C，－20°Cおよび常温である。イオンスパッタリング条件は，イオン種にはArを用い，試料表面から35度の角度でイオンを入射した。イオン加速電圧は冷却法（－120°C，－20°C）では1 kV，常温では3 kVであり，その際の吸収電流量は約0.7 μAおよび約1 μAである。SiO_2膜でのスパッタリングレートは2 nm/min (1 kV)および22 nm/min (3 kV)である。また，一次電子線加速電圧は5 kV，電子線電流は約1 μA，入射角度は試料面法線から0度である。電子ビーム径は冷却法では約10 μmφ，常温では約70 μmφであり，いずれもデフォーカスビームである。測定に用いたAugerピークは，P LVV, In MNNである。

イオンスパッタリングにより生成した表面あれは，日立製作所製高分解能走査電子顕微鏡S5000型で観察を行った。一次電子線加速電圧は5 kV，撮影倍率は50,000倍もしくは100,000倍である。また，セイコー電子工業製原子間力顕微鏡SPA300型によりAFM像およびヒストグラムを取得した。測定した面積は約1.5 μm角の領域である。

2.3 データ処理

デプスプロファイルと表面あれのヒストグラムを比較するために，デプスプロファイルの界面の微分を行った。注目する界面の強度変化をLogistic function[8]でfittingを行い，決定した係数をLogistic functionの式の微分式に代入し，微分形状を求めた。求めた微分形状は，表面あれ，アトミックミキシングなど深さ分解能を低下させるすべての要因を含んだ深さ分解能関数を表わす。そして，その微分形状とAFMヒストグラムとの関係をコンボリューションにより調べた。データ処理についての詳細は，文献を参照されたい[9]。

深さ分解能についてはASTM法[10]に従い，84-16%（16-84%）界面幅とした。

3. 結果および考察

3.1 イオンスパッタリングにより生成した表面あれのSEM像およびAFM像

冷却法でデプスプロファイル測定を行った後の試料表面のSEM像を**Fig. 1**に示す。Fig. 1a）は－20 °C，b）

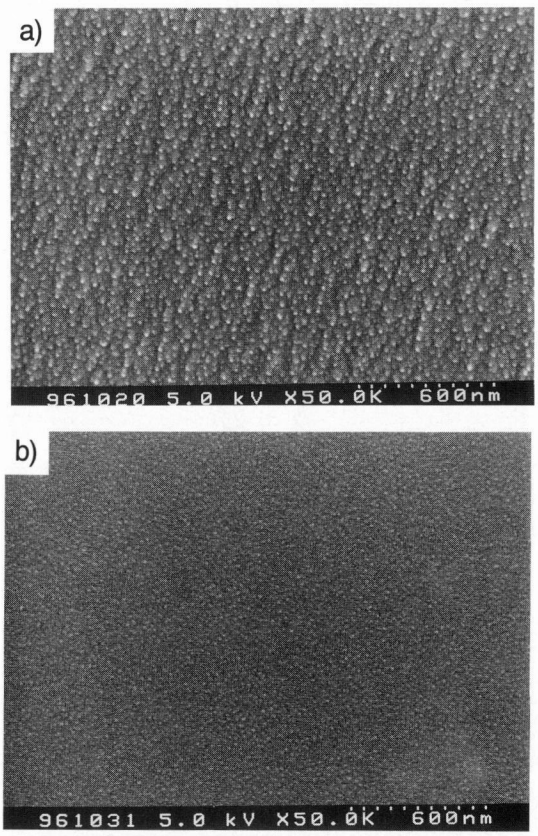

Fig. 1 Scanning electron microscope image of the surface of InP/GaInAsP after ion sputtering. a) The sample temperature was －20°C. b) The sample temperature was －120°C.

は－120 °Cである。Fig. 1が示すように－20 °Cでは先端が丸みを呈した大きさ約20～30 nmの突起が一面に見られる。一方，－120 °Cは－20 °Cに比べて表面あれの高さおよび大きさは著しく小さい。しかし，イオンスパッタリング前の試料表面は平坦であり，－120 °Cでもわずかではあるがイオン照射により表面あれの生成が認められる。

Fig. 2はFig. 1の試料のAFM像およびそのヒストグラムである。－20 °CのAFM像では大きさ約20～30 nmの突起が観察できる。－120 °CのAFM像では－20 °Cに比べて小さな突起が緻密に観察されている。また，それぞれのAFM像に対応したヒストグラムより，－20 °Cでは高さが約4～5 nm，－120 °Cでは高さが約2～2.5 nmの突起が測定領域内に多いことがわかる。このことから，AFMで測定した表面あれの形状や大きさなどの情報はSEM像と非常によく一致している。

3.2 界面近傍のデプスプロファイルの微分形状と表面あれのヒストグラムについて

Fig. 3は冷却法で測定したデプスプロファイルの界面近傍の微分形状と表面あれのヒストグラムを重ねてプロットしたものである。微分形状はいずれも表面から第2界面に相当する。Fig. 3a)，b）が示すようにヒストグラムはいずれも微分形状の半値幅よりも狭く，その一部を形成しているように見られる。また，微分形状およびヒストグラムの半値幅は－120 °Cの方が狭く，－20 °Cに比べて深さ分解能が優れていることを示している。

界面近傍のデプスプロファイルの微分形状は深さ分解能関数を表わし，それは，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など深さ分解能を左右する要因から成り立つ。InP系多層膜の深さ分解能関数は表面あれが主要因であり，そのヒストグラムが深さ分解能関数と相関が見られることは，ヒストグラムが表面あれの関数を表わしていることを示唆している。ヒストグラムと深さ分解能関数との関係については3.3で詳細に検討する。

3.3 コンボリューション

AFMヒストグラムが表面あれの関数を表わしている

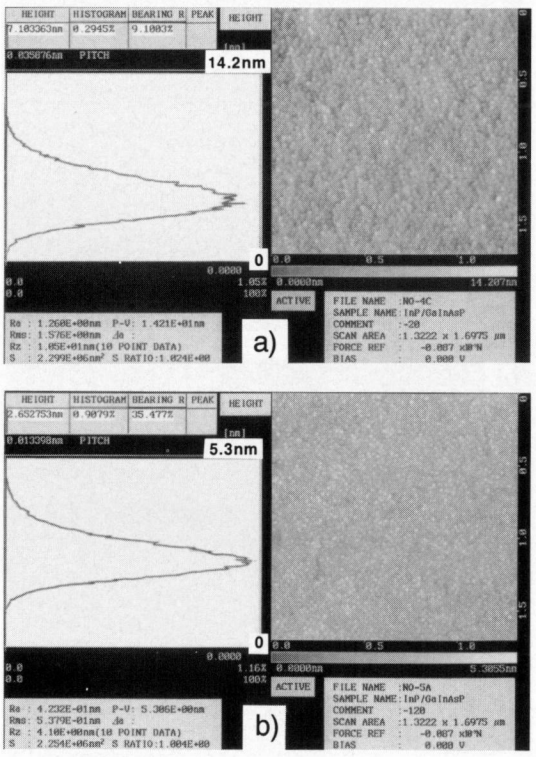

Fig. 2 Atomic force microscope image and histogram of the surface roughness of InP/GaInAsP multilayer specimen after ion sputtering. a) The sample temperature was － 20°C. b) The sample temperature was － 120°C.

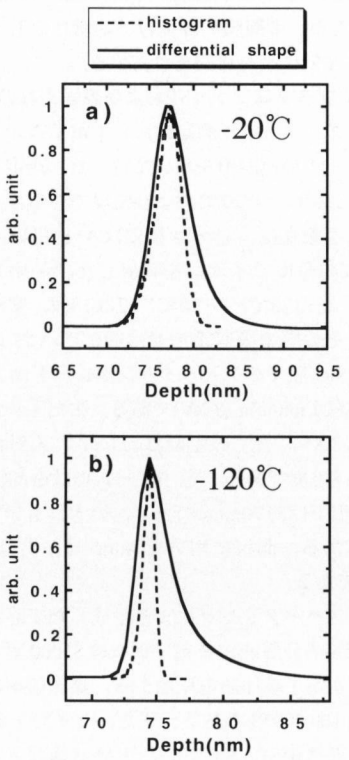

Fig. 3 The differential shape at an interface between second and third layer of Auger depth profile with sample cooling method and the AFM histogram of the surface roughness. The solid lines show the differential shape. The dashed lines show the AFM histogram.

ならば，アトミックミキシングおよびオージェ電子脱出深さの3項を用いて，深さ分解能の近似が可能と考えられる。そこで，HofmannのMRIモデル[11]を用いて深さ分解能関数の計算を行った。

MRIモデルでは，アトミックミキシングおよびオージェ電子脱出深さはそれぞれ次式で与えられる。

$$X_M = \exp\left(-\frac{Z-W}{W}\right) \quad (1)$$

$$X_I = \exp\left(-\frac{Z}{\lambda}\right) \quad (2)$$

(1) 式においてアトミックミキシングはW, (2) 式においてオージェ電子脱出深さはλでそれぞれ示される。そして，Zは表面からの深さ，X_M, X_Iは深さZにおけるAuger強度である。

コンボリューションは，Fig. 3に示すヒストグラムを用いて－20 °Cおよび－120 °Cのそれぞれについて行った。ここで，アトミックミキシング：Wは2 nm，オージェ電子脱出深さ：λは0.57 nm[12]として計算した。コンボリューションの結果を実測値とともに重ねてプロットしたものを**Fig. 4**に示す。Fig. 4が示すように，

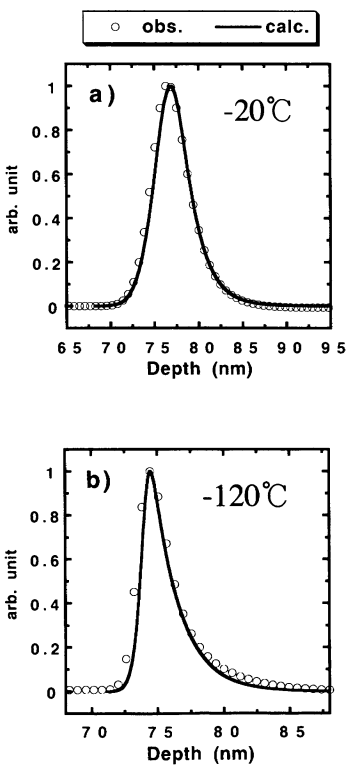

Fig. 4 Result of convolution. The solid lines were calculated from Hofmann's MRI model. The circles were measured Auger depth profile with sample cooling method.

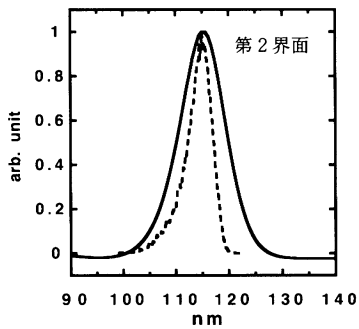

Fig. 5 The differential shape at an interface between second and third layer of Auger depth profile with conventional method and the AFM histogram of the surface roughness. The solid lines show the differential shape. The dashed lines show the AFM histogram.

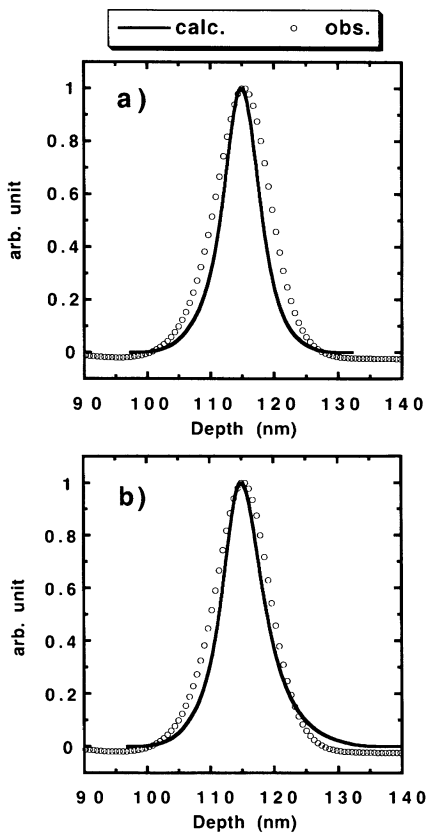

Fig. 6 Result of convolution. The circles were measured Auger depth profile with conventional method. The solid lines were calculated from Hofmann's MRI model. a) Fit of the MRI calculation with W=2 nm and λ=0.57 nm. b) Fit of the MRI calculation with W=4.5 nm and λ=0.57 nm.

－20 °C，－120 °Cはともに実測値と計算から求めた形状はすべての範囲に渡って非常によい一致が見られる。このことから，－20，－120 °CのAFMヒストグラムは表面あれの分解能関数を直接表わしていると考えられる。

一方，常温のデプスプロファイルについてもAFMヒストグラムと深さ分解能関数との関係を調べた。**Fig. 5**は表面から第2界面のデプスプロファイルの微分形状とヒストグラムを重ねてプロットしたものである。Fig. 5が示すように，ヒストグラムは微分形状の一部を示すような関係にある。そこで，冷却法と同様にコンボリューションによりその関係を調べた。Fig. 5のヒストグラムを用いて，オージェ電子脱出深さ：λは0.57 nmとし，アトミックミキシングが2 nmおよび4.5 nmの場合について計算した。コンボリューションの結果を**Fig. 6** a)，b）に示す。Fig. 6 a）が示すように，アトミックミキシングの値が冷却法と同じ2 nmの場合には実測値と計算値では全体的に一致が見られない。アトミックミキシングの値を大きくすると計算値は深さ方向にテーリングしたプロファイルとなり，実測値とは一致しない。

一般にInP系試料はイオン照射により，選択スパッタリング，表面あれの生成，拡散，偏析などのダメージを受け，それは試料温度に依存すると考えられる[13~15]。そして，ダメージを受けた試料の表面組成はスパッタ前の状態から大きく変化することが予想される。そこで，温度を変えてスパッタリングしたInPの表面組成について調べた。

Fig. 7は70°Cに保持したInPウエハーを30分間Arイオンスパッタリングした後のSEM像である。また，**Fig. 8**はFig. 7の表面をビーム径約30 μmϕで測定したオージェスペクトルであり，同時に50 °C，－120 °C，－190 °Cでスパッタリングした後の表面のスペクトルも示す。図中の横軸は運動エネルギー（eV）であり，－190°Cのオージェスペクトルに対応している。その他のスペクトルについては高運動エネルギー側にシフトさせてプロットしてある。Fig. 7が示すように，表面あれは先端が球状のコーン状突起物でありコーンの側面にもところどころで球が観察される。Fig. 1に示す冷却法に比べて表面あれは非常に大きく複雑な構造である。Nozuらはコーンおよびその先端の球をTEMにより分析し，球はIn，コーンはInPの結晶で構成されていることを報告している[16]。また，MacLarenらはAr 2kVでスパッタリングした表面のXPS測定を行い，In metalが存在することをIn MNNオージェピークを用いて示している[14]。

一方，Fig. 8のオージェスペクトルより，P LVV（120 eV）のピークは温度が高いほど明らかに強くなる傾向を示している。そこで，70 °Cでスパッタリングした表面

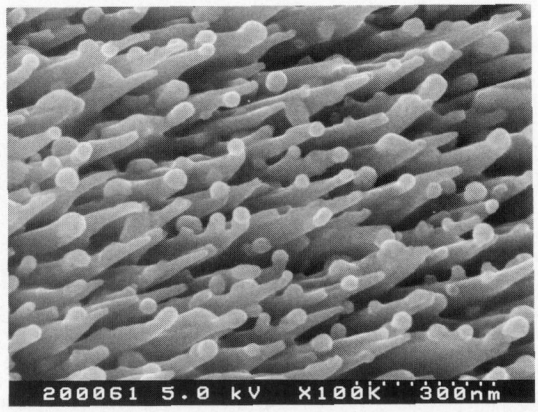

Fig. 7 Scanning electron microscope image of the surface of InP after ion sputtering. The sample temperature during sputtering was 70 °C.

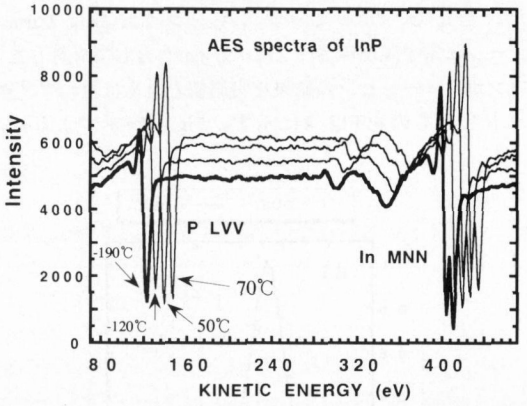

Fig. 8 AES spectra of the surface of the InP specimen after ion sputtering. The sample temperature during sputtering were －190, －120, 50 and 70 °C.

の角度分解XPS測定を行った。装置はアルバックファイ社製Model 5600 ciである。X線源には単色化したAl Kαを用いた。光電子の取り込み角度は，試料表面から65°および20°である。スパッタリングを行う前のスペクトルとともにP 2p光電子スペクトルを**Fig. 9**に示す。Fig. 9が示すように，スパッタ前では結合エネルギーが129.2 eVのP 2 p 1/2と128.3 eVのP 2 p 3/2が1：2の割合で検出されているが，スパッタリングした面ではP 2p1/2のピーク位置に相当する高結合エネルギー側で強度の上昇が見られ，半値幅の広がりもある。そして，強度の上昇は深い位置からの情報を持つ65°のスペクトルで大きい。これより，InP以外の結合が示唆される。XPSの標準スペクトル集[17]より，高結合エネルギー側へのシフトの要因としては単体PおよびPリッチな化合物の存在が推定される。したがって，Fig. 8のオージェスペクトルの結

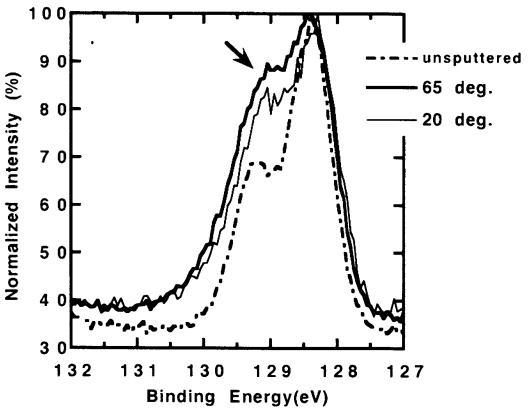

Fig. 9 XPS spectra of P 2p taken at 65 and 20 degree take-off angle. The dashed line shows the spectrum of unsputtered InP surface.

果と併せ考えると，スパッタリングされたInP表面では試料保持温度の効果とあいまってPの偏析が起こることを示している。

これらのことから，表面あれは高い温度ほど顕著に生成し，その組成はコーン先端ではInが形成され，コーン側面もしくは底面にはPが偏析すると考えられる。これは，常温で測定したInP/GaInAsP多層膜のデプスプロファイルの界面ではP強度が上昇することからも，Pの偏析が起こることは支持できるであろう。また，AFMで表面形状を評価する場合，凹凸が激しく複雑な構造をしている時には探針が凹の奥まで入りにくいことや，鋭い凸部では応答の遅れから過大評価するなどが考えられ，その結果ヒストグラムの低い値および高い値での誤差は大きくなる。以上のことから，常温の深さ分解能は実測値と計算値で誤差が大きかったと考えられる。

常温の深さ分解能は，表面あれ，アトミックミキシング，オージェ電子脱出深さのほかにイオン誘起表面偏析が大きなファクターとなっている。したがって，常温ではAFMヒストグラムを表面あれの関数として用いることは困難である。しかし，試料冷却法では表面偏析を抑制した分析が可能であり，AFMヒストグラムを表面あれの関数として用いることで，深さ分解能を十分に近似することが可能である。

文　献

1) D. Briggs, M.P. Seah 共編: "表面分析 (上) 基礎と応用", 志水隆一, 合志陽一監訳, 表面分析研究会訳 (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) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: Surf. Interface Anal. **21**, 165 (1994).
4) S. Hofmann and W. Mader: Surf. Interface Anal. **15**, 794 (1990).
5) 荻原俊弥, 原田朋子, 田沼繁夫: 表面科学 **13**, 595 (1992).
6) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操: 分析化学 **39**, 277 (1990).
7) 佐鳥浩太郎, 湊屋理佳子, 青木正裕, 梶原和夫: マイクロビームアナリシス第141委員会 第81回研究会資料 (1994) p. 89.
8) W.H. Kirchhoff, G.P. Chambers and J. Fine: J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1666 (1986).
9) 荻原俊弥, 田沼繁夫: Journal of Surface Analysis **1**, 227 (1995).
10) ASTM E673-90.
11) S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **21**, 673 (1994).
12) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: Surf. Interface Anal. **17**, 927 (1991).
13) 荻原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行: 表面科学 **13**, 472 (1992).
14) S.W. MacLaren, J.E. Baker, N.L. Finnegan and C.M. Loxton: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 468 (1992).
15) W.H. Gries: Surf. Interface Anal. **14**, 611 (1989).
16) M. Nozu, M. Tanemura and F. Okuyama: Surf. Sci. Lett. **304**, L468 (1994).
17) C.D. Wagner and NIST: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 1.0, Office of Standard Reference Data, National Institute of Standards and Technology (NIST) (Gaithersburg, MD, 1989).