

傾斜試料ホルダーを用いた極低角度電子・イオン入射による 超高深さ分解能オージェ深さ方向分析

萩原俊弥¹・永富隆清²・金慶中³・田沼繁夫¹

¹独立行政法人物質・材料研究機構 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

²大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

³韓国標準科学研究院, 産業測定標準本部 ☎ 305-600 大韓民国大田市儒城區道龍洞 1

(2011年4月25日受付; 2011年8月3日掲載決定)

Ultra High Depth Resolution Auger Depth Profiling by Both Electron and Ion Beams at the Glancing Incidence using an Inclined Specimen Holder

Toshiya OGIWARA¹, Takaharu NAGATOMI², Kyung Joong KIM³ and Shigeo TANUMA¹

¹National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

²Division of Advanced Science and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

³Division of Industrial Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science,
1 Doryong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-600 Korea

(Received April 25, 2011 ; Accepted August 3, 2011)

We developed a 85°-high-angle inclined specimen holder which enabled the specimen surface to be irradiated by both electron and ion beams at the glancing incidence. We have investigated the high depth resolution Auger depth profiling analysis with the inclined specimen holder. In consequence, the resulting depth resolution for the GaAs/AlAs superlattice was found to be independent of the sputtered depth. The highest depth resolution of 1.7 nm was achieved with the Al-LVV Auger peak. The Auger depth profiles of the Si/Ge multiple delta-doped layers revealed that the Ge mono-layer can be measured in-depth profiled with high sensitivity using this inclined specimen holder.

KEYWORDS : Auger depth profiling, ultra high depth resolution, inclined specimen holder, Ge mono-layer

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、試料最表面の微小領域の組成分析ならびに多層薄膜試料の積層状態の評価などに広く用いられている。AESによる多層薄膜試料の分析では、試料の積層状態を正確に反映したデプスプロファイルを得るために高深さ分解能での計測が不可欠である。そのため、急峻な界面を持つ試料を用いて深さ分解能とイオンスパッタリング条件の関係を調べることにより最適な分析条件を見出すための検討が数多く行われている¹⁻⁶⁾。

筆者らは、AES深さ方向分析における深さ分解能を改善させる方法として、45°傾斜試料ホルダーを用いた極低角度イオン入射オージェ深さ方向分析法を開発した⁷⁾。この計測法は、45°傾斜試料ホルダーにセットした試料の測定面がアルゴンイオン銃側を向いた位置を基準として、そのホルダーを試料ステージ上で反時計方向に回転させると試料法線からのイオン入射角が連続的に大きくなることを利用したものである。この計測法により多層薄膜試料の深さ方向分析を行った結果、GaAs/AlAs, InP/GaInAsP多層膜については極低角度でイオン入射することにより深さ分解能が著しく改善されることを明らかにした⁸⁾。また、Ni/Cr多層膜については極低角度でのイオン入射は激しい表面あれを引き起こすこと

がわかり、その結果、深さ分解能が著しく低下する⁸⁾など、材料ごとに最適なイオン入射角を簡便に決定できる手法である。

一方、試料に対する電子線入射角に関しては、試料法線から 80° 以上の角度で電子線を入射した場合、垂直方向からの入射に比べて Peak to Background (P/B) 比が大きく改善されることが関根らにより報告がなされている⁹⁾。

そこで、筆者らは電子およびイオンの両方を試料表面から極低角度で入射できる 85° 高傾斜試料ホルダーを製作した。そして、このホルダーを用いて GaAs/AlAs 多層膜の深さ方向分析を行い、一般に用いられているフラット試料ホルダーならびに 45° 傾斜試料ホルダーで得られたデプスプロファイルと深さ分解能およびピーク強度を比較した。さらに、85° 高傾斜試料ホルダーを用いて Si/Ge デルタドープ (6 層) 積層膜の深さ方向分析を行い、オージェ深さ方向分析による Ge モノレイヤーの検出の可能性について検討した結果を報告する。

2. 計測法の原理

2.1 装置のジオメトリー

検討に用いた装置は、日本電子製オージェマイクロプローブ JAMP-9500F である。この装置はショットキータイプの電界放射型電子銃 (FE-gun) ならびに同心半球型電子分光器 (CHA) を搭載し、電子線励起により発生したオージェ電子は CHA により分光され、マルチチャンネル検出器 (MCP) により高感度かつ高分解能で計測されるシステムとなっている。また、アルゴンイオン銃 (Ar-ion gun) は深さ方向分析のためのイオンスパッタリング機構に加えて、試料表面の帯電を中和するための低加速中和機能を有している。

Fig. 1 (a), (b) は本装置の FE-gun, CHA, Ar-ion gun の配置を模式的に表したものである。Fig. 1 (a) が示すように、試料ステージ表面から 90° の位置に FE-gun が配置されている。また、CHA, Ar-ion gun は試料ステージ表面からそれぞれ 30°, 35° の位置である。Fig. 1 (b) は装置を真上から見た模式図である。装置の正面側にあるステッピングモーターから反時計方向 40° の位置に Ar-ion gun, 90° の位置に CHA (Ar-ion gun からは反時計方向に 50°) がそれぞれ配置されたジオメトリーとなっている。

2.2 45° 傾斜試料ホルダーを用いた極低角度イオン入射オージェ深さ方向分析

Fig. 2 (a)-(c) は 45° 傾斜試料ホルダーを試料ステージにセットした写真である。そして、Fig. 2 (a) はホルダーにセットした試料の測定面が Ar-ion gun 側を向いた状態である。Fig. 2 (b) は測定面が CHA 側を向いた状

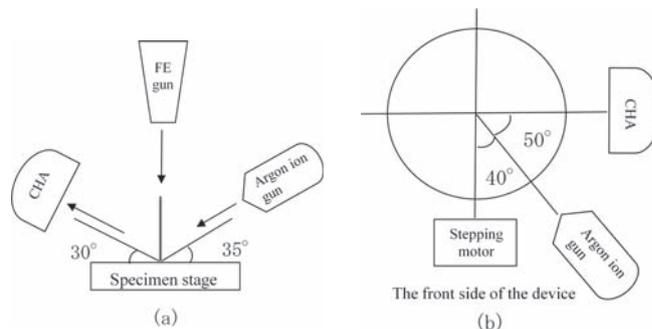


Fig. 1. Schematic diagrams of the geometry of the CHA type AES instrument. (a) The angles of the axes of the electron gun, CHA and argon ion gun measured from the specimen stage surface. (b) Top view.

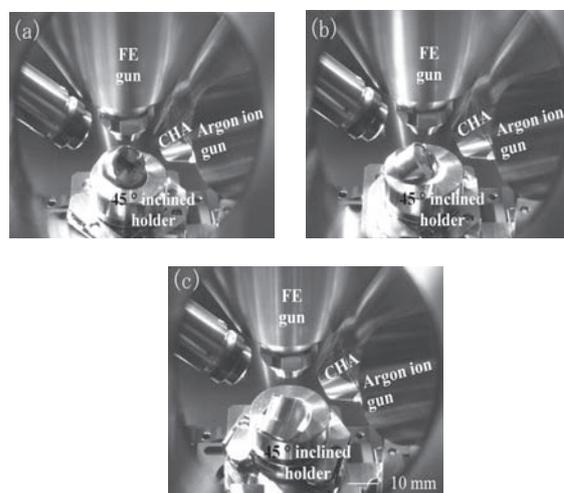


Fig. 2. SEM images of the 45° inclined specimen holder set on the stage at different azimuthal angles. (a) The holder faces to the argon ion gun side. (b) The holder faces to the CHA side. (c) The holder is rotated by 70° from the CHA side.

態、すなわち Fig. 2 (a) の状態から 45° 傾斜試料ホルダーを反時計方向に 50° 回転させた位置での写真である。Fig. 2 (c) は Fig. 2 (a) の状態から 45° 傾斜試料ホルダーを反時計方向に 120° 回転させた位置での写真である。45° 傾斜試料ホルダーを用いた場合、Fig. 2 (a) におけるアルゴンイオンの入射角は試料法線から 10° である。この位置を基準にして 45° 傾斜試料ホルダーを反時計方向に回転させると試料法線からのイオン入射角は連続的に大きくなり、その入射角は Fig. 2 (b) では 39°, Fig. 2 (c) では 83° である。すなわち、Fig. 2 (c) の位置では試料表面からおおよそ 7° の極低角度イオン入射による深さ方向分析が可能である。なお、Fig. 2 (a)-(c) が示すように、45° 傾斜試料ホルダーを試料ステージ上で回転

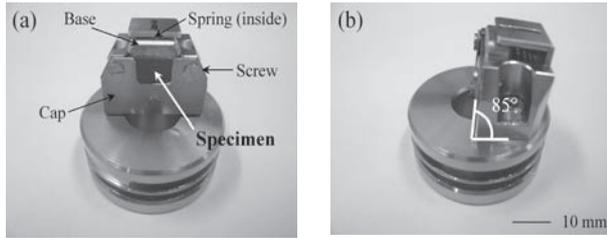


Fig. 3. Overview of the 85° high-angle inclined specimen holder. (a) Front view. (b) Side view.

させても、試料に対する電子線入射角は常に一定（この場合は45°）である。

さらに、傾斜ホルダーの傾斜角度が大きい試料ホルダーを使用すると電子線を試料表面から極低角度で入射できるようになる。そして、その傾斜試料ホルダーをイオンの入射角度が浅くなる位置まで試料ステージ上で反時計方向に回転させることにより極低角度電子・イオン入射オージェ深さ方向分析が可能になる。

2.3 極低角度電子・イオン入射が可能な85°高傾斜試料ホルダーの作製

Fig. 3は85°高傾斜試料ホルダーの外観である。Fig. 3 (a)はホルダーにセットした試料の測定面側から撮影したものである。また、Fig. 3 (b)はFig. 3 (a)を90°時計方向に回転させた状態であり、図中には傾斜角度を示した。Fig. 3 (a)が示すように、試料台の裏側にあるスプリングの圧力により試料台と試料抑え板の間の試料が固定される機構となっている。この85°高傾斜試料ホルダーを用いることにより、電子線は常に試料法線から85°で入射することになる。また、85°高傾斜試料ホルダーを用いた場合、測定面がCHA側を向いた状態でのイオン入射角は試料法線から55°である。そして、試料ステージ上で反時計方向に10°および35°回転させた場合、イオン入射角はそれぞれ63°、83°である。すなわち、85°高傾斜試料ホルダーにセットした試料の測定面がCHAの方向を向いている状態から反時計方向に35°回転させた位置では、電子およびイオンの両方を極低角度で入射した深さ方向分析が可能である。

3. 実 験

3.1 試料

3.1.1 GaAs/AlAs 多層膜

深さ方向分析の検討に用いた試料は、産業技術総合研究所計量標準総合センターより認証標準物質として提供されているGaAs/AlAs多層膜CRM 5201-aである。この試料は、有機金属気相成長法によりGaAs基板上に200 nmのGaAsバッファー層を堆積した後、AlAs: 22.5

nm, GaAs: 23.3 nm, AlAs: 22.4 nm, GaAs: 24.4 nmの順に合計4層を積層した構造となっている。

3.1.2 Si/Ge デルタドープ積層膜

この試料は、韓国標準科学研究院 (KRISS) で作製されたものであり、イオンビームスパッタ堆積法によりSi基板上にGeデルタドープ層, Si: 37.8 nm, Geデルタドープ層, Si: 39.1 nm, Geデルタドープ層, Si: 39.0 nm, Geデルタドープ層, Si: 39.1 nm, Geデルタドープ層, Si: 39.6 nm, Geデルタドープ層, Si: 39.4 nmの順に積層された構造となっている。すなわち、厚さ約40 nmのSi層間にGeデルタドープ層が6層存在する積層膜である。

3.2 測定条件

3.2.1 GaAs/AlAs 多層膜

深さ方向分析は、フラット試料ホルダー、45°傾斜試料ホルダーおよび85°高傾斜試料ホルダーをそれぞれ用いて行った。フラット試料ホルダーを用いた測定は、試料ステージの傾斜機構によりフラット試料ホルダーをCHA側に45°傾斜させた位置で行った。この計測は、CHAを搭載した装置における一般的な測定方法であり、以下通常法と呼ぶ。この位置でのイオン入射角は、試料法線から39°である。45°傾斜試料ホルダーを用いた測定は、測定面がCHA側を向いた状態 (Fig. 2 (b)と同様) から、反時計方向に35°回転させた位置で行った (45°傾斜試料ホルダー法)。この位置でのイオン入射角は試料法線から63°である。85°高傾斜試料ホルダーを用いた測定は、測定面がCHA側を向いた状態から、反時計方向に10°回転させた位置で行った (85°高傾斜試料ホルダー法)。この位置でのイオン入射角は、試料法線から63°である。すなわち、通常法と45°傾斜試料ホルダー法による測定は、測定条件のうちイオン入射角のみが異なっている。そこで、これらの結果よりイオン入射角と深さ分解能の関係を調べた。45°傾斜試料ホルダー法と85°高傾斜試料ホルダー法による測定では、イオンスパッタリング条件は同じであり、電子線入射角のみが異なっている。そこで、これらの測定結果からは電子線入射角とオージェピーク強度の関係を調べた。

これらの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-9500Fである。イオンスパッタリング条件は、イオン種はアルゴン、イオン加速電圧は1.0 kVである。デプスプロファイル測定におけるオージェピークの測定条件は、一次電子線加速電圧は10 kV、ビーム電流は30 nA、ビーム径は設定値として約20 μm角である。なお、試料を傾斜した状態で測定していることから実際のビーム径はY軸方向が設定値より長くなっている。測定したオージェピークは、Al-LVV (68

eV), Ga-LMM (1070 eV), As-LMM (1228 eV), Al-KLL (1396 eV) である。そして、各オージェピークのデプスプロファイルは次の手順により求めた。Al-LVV については積分スペクトルを測定し、そのスペクトルの最大強度と最小強度の差を強度としてデプスプロファイルを得た。Ga-LMM, As-LMM および Al-KLL については、測定した積分スペクトルを数値微分 (7点) し、微分ピークの最大強度と最小強度の差を強度としてデプスプロファイルを得た。

3.2.2 Si/Ge デルタドープ積層膜

測定条件は、85° 高傾斜試料ホルダーを用いて、電子線入射角は試料法線から 85°, イオン入射角は試料法線から 55°, イオン加速電圧は 0.5 kV である。なお、試料全体の厚さが約 240 nm と厚いため、イオン加速電圧 0.5 kV のスパッタリングレート considering イオン入射角は 55° とした。また、一次電子線加速電圧は 10 kV, ビーム電流は 30 nA, ビーム径は設定値として約 20 μm 角, 測定したオージェピークは, Si-LVV (92 eV), Si-KLL (1619 eV), Ge-LMM (1147 eV) である。

3.3 深さ分解能の定義

深さ分解能は、ロジスティック関数¹⁰⁾を用いて界面プロファイルのフィッティングを行い、フィッティングパラメーターの D0(界面幅)の値を 3.32 倍することにより求めた¹¹⁾。ここで求めた深さ分解能は 16-84% (84-16%) 界面幅であり、この幅は界面の深さ分解能関数が半値幅 σ のガウス分布関数で表される場合 2σ に相当する。

4. 結果と考察

4.1 通常法および傾斜試料ホルダー法による GaAs/AIAs 多層膜の測定

Al-LVV, Al-KLL, Ga-LMM, As-LMM のオージェピークを用いて通常法, 45° 傾斜試料ホルダー法および 85° 高傾斜試料ホルダー法により GaAs/AIAs 多層膜を測定したデプスプロファイルを Fig. 4 (a)-(c) に示す。Fig. 5 は Fig. 4 (a)-(c) の界面プロファイルをロジスティック関数によりフィッティングを行い、求めた深さ分解能を深さに対してプロットしたものである。

Fig. 4 (a) の通常法と Fig. 4 (b) の 45° 傾斜試料ホルダー法のプロファイル形状を比較すると、前者の方が後者に比べて界面プロファイルの広がり大きい。そして、Fig. 5 が示すように、同じオージェピークごとに深さ分解能を比較すると、いずれも 45° 傾斜試料ホルダー法の深さ分解能の値が小さい。また、Al-KLL および Ga-LMM オージェピークを用いた場合の深さ分解能については、通常法, 45° 傾斜試料ホルダー法ともに、GaAs 層から AIAs 層へ移り変わる界面 (Leading edges)

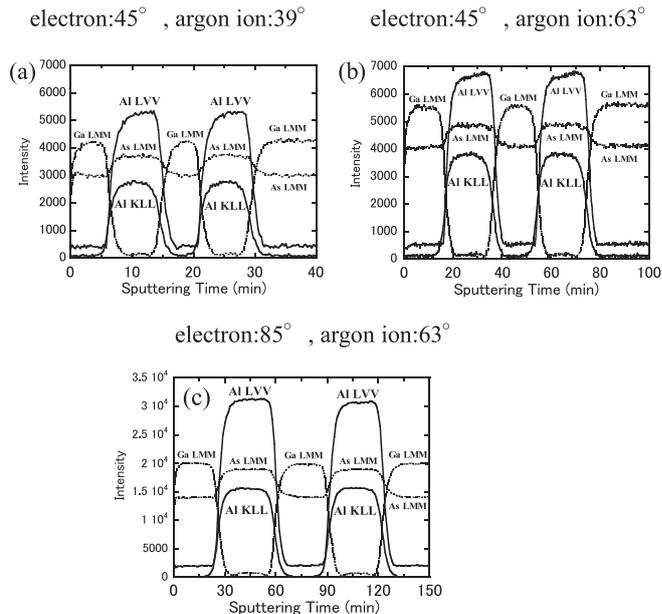


Fig. 4. AES depth profiles of the GaAs/AIAs super-lattice reference material obtained using (a) the flat holder, (b) the 45° inclined holder and (c) the 85°-high-angle inclined holder.

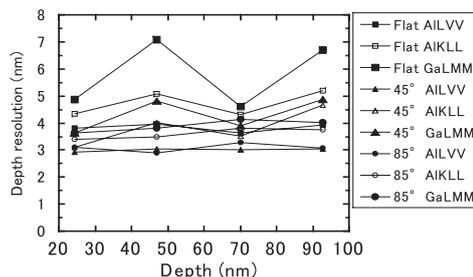


Fig. 5. Dependence of the depth resolution of the GaAs/AIAs super-lattice reference material to the depth from the surface.

と AIAs 層から GaAs 層へ移り変わる界面 (Trailing edges) ごとにその値がほぼ等しく、Trailing edges に比べて Leading edges の深さ分解能が優れている傾向にある。

一方、Fig. 4 (b) の 45° 傾斜試料ホルダー法と Fig. 4 (c) の 85° 高傾斜試料ホルダー法の結果を比較すると、後者は強度軸のフルスケールが大きく P/B 比に優れており、なめらかなデプスプロファイルが得られている。また、深さ分解能については Fig. 5 が示すように、いずれのオージェピークを用いた場合にも両者の深さ分解能には大きな違いは見られない。

通常法と 45° 傾斜試料ホルダー法では、測定条件のうちイオン入射角のみが異なっている。そして、通常法に比べて試料法線からのイオン入射角が大きい 45° 傾斜試

料ホルダー法の深さ分解能が優れている。イオン入射角と深さ分解能の関係については 100-1000 eV のアルゴンイオン加速電圧による検討結果が報告されている¹²⁾。この報告では、試料法線からのイオン入射角が大きい方が深さ分解能は優れており本検討でも同様の結果が得られている。また、GaAs/AlAs 多層膜の深さ分解能を低下させる主な要因はイオンスパッタリングによるアトムミキシングであり¹³⁻¹⁵⁾、その影響を小さくするためには低いイオン加速電圧を試料表面から浅い角度で入射することが有効である^{12,15)}。Fig. 4 (a) の通常法と Fig. 4 (b) の 45° 傾斜試料ホルダー法の結果はこれらを反映したものと考えられる。また、Leading edges と Trailing edges で深さ分解能が異なるのは両者においてアトムミキシングの大きさが異なるためと推察される¹³⁾。

また、85° 高傾斜試料ホルダー法のデプスプロファイルは P/B 比に優れており、高感度で計測できることがわかった。これについては、電子線の入射角度を高角度にしたため、試料表面に対して 5 度以下の浅い角度で電子が入射し、これによりオージェ電子の発生領域が電子の脱出深さ以下に押さえられるため、バックグラウンド強度が大幅に減少したことが主因であると考察している¹⁶⁾。

4.2 極低角度電子・イオン入射による GaAs/AlAs 多層膜の測定

85° 高傾斜試料ホルダーを用いて、極低角度電子・イオン入射による GaAs/AlAs 多層膜の測定を行った。このとき、電子線入射角は試料法線から 85°、イオン入射角は試料法線から 83°、イオン加速電圧は 0.5 kV である。なお、デプスプロファイル構築におけるスペクトル測定条件は Fig. 4 (a)-(c) と同じである。得られたデプスプロファイルを Fig. 6 に示す。Fig. 6 が示すように、Al-LVV, Al-KLL, Ga-LMM, As-LMM のいずれも界面が著しく急峻な矩形を示し、P/B 比に優れたなめらかなデプスプロファイルである。Fig. 7 は、Fig. 6 の界面プロファイルより読み取った深さ分解能を深さの関数としてプロットしたものである。Fig. 7 が示すように、Al-LVV の深さ分解能は深さ方向の 4 つの界面全てにおいて 1.7 nm であり、非常に高い深さ分解能を保った計測が可能である。このように、85° 高傾斜試料ホルダーを用いて測定条件を選択することにより高感度かつ高深さ分解能でオージェ深さ方向分析が可能である。

4.3 極低角度電子・イオン入射による Si/Ge デルタドーブ積層膜の測定

85° 高傾斜試料ホルダーを用いて Si/Ge デルタドーブ積層膜を測定したデプスプロファイルを Fig. 8 (a) に示す。Fig. 8 (b) は Fig. 8 (a) に示す Ge-LMM のデプスプロファイルを拡大したものである。Fig. 8 (a) よ

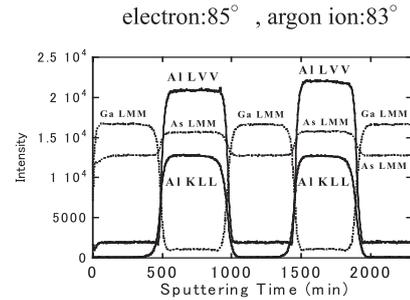


Fig. 6. AES depth profiles of the GaAs/AlAs super-lattice reference material obtained using the 85°-high-angle inclined specimen holder with the argon ion energy of 500 eV.

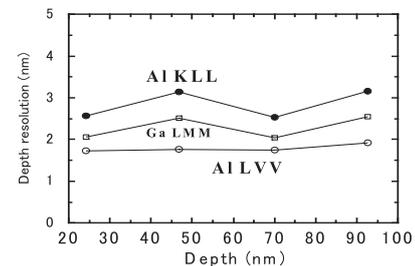


Fig. 7. Dependence of the depth resolution of the GaAs/AlAs super-lattice reference material to the depth from the surface.

り、Ge が検出されている深さにおいて Si-LVV, Si-KLL の強度が低下しており、積層構造に対応したデプスプロファイルが得られている。そして、Fig. 8 (b) の Ge のプロファイルが示すように、非常に薄い Ge デルタドーブ 6 層が強度の低下もなく深さ約 240 nm にわたって明瞭に検出されている。

Fig. 9 は 45° 傾斜試料ホルダーを用いてイオン入射角 83° で Si/Ge デルタドーブ積層膜を測定したものである。Fig. 9 が示すように、45° 傾斜試料ホルダーを用いても Ge デルタドーブ層を検出できるがその強度は Fig. 8 (b) に比べて約 1/10 である。Fig. 8 (b) のプロファイルはイオン入射角が 55° であるにもかかわらず、Ge デルタドーブ層を高感度で検出できていることから、電子線を試料法線から大きい角度で入射することで P/B 比が著しく改善されることの効果により明瞭なデプスプロファイルが得られたと考えられる。

5. ま と め

本検討では 85° 高傾斜試料ホルダーを作製し、電子およびイオンの両方を極低角度で入射できるオージェ深さ方向分析法を開発した。そして、開発した計測法により

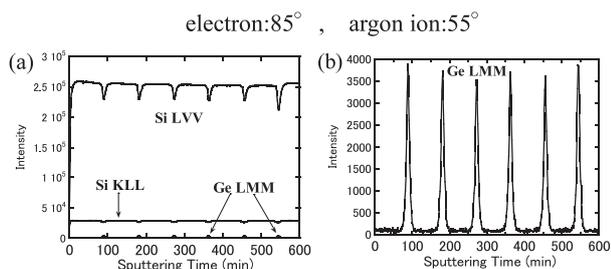


Fig. 8. AES depth profiles of the Si/Ge multiple delta-layer specimen obtained using the 85°-high-angle inclined specimen holder. (a) Depth profiles of SiLVV, SiKLL and GeLMM. (b) Enlarged GeLMM depth profile.

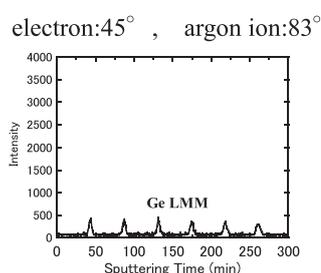


Fig. 9. AES depth profile of the Si/Ge multiple delta-layer specimen obtained using the 45° inclined specimen holder. Enlarged GeLMM depth profile.

GaAs/AlAs 多層膜, Si/Ge デルタドープ (6 層) 積層膜の深さ方向分析を行い, 以下のことを明らかにした。

(1) 電子線入射角 45° および 85° で GaAs/AlAs 多層膜の深さ方向分析を行った。その結果, 電子線入射角 85° の方が 45° に比べて, 高感度でオーージェピークを測定できることがわかり, P/B 比に優れたデプスプロファイルが得られた。

(2) 85° 高傾斜試料ホルダーを用いて, 電子線入射角 85°, イオン入射角 83°, イオン加速電圧 0.5 kV の条件で GaAs/AlAs 多層膜の深さ方向分析を行った。その結果, Al-LVV (68 eV) の深さ分解能は深さ方向の 4 つの界面全てにおいて 1.7 nm であり, 非常に高い深さ分解能を保ちながら計測できることがわかった。

(3) 85° 高傾斜試料ホルダーを用いて, 電子線入射角 85°, イオン入射角 55°, イオン加速電圧 0.5 kV の条件で Si/Ge デルタドープ積層膜の深さ方向分析を行った。その結果, 深さ方向に対して Ge のプロファイル強度が低下することなく 6 層全てを高感度で検出できることが明らかになった。

謝 辞

本研究は, JST 戦略的国際科学技術協力推進事業日中韓研究交流の助成に基づき実施された。

文 献

- 1) S. Hofmann : Surf. Interface Anal. **2**, 148 (1980).
- 2) M. Tanemura, S. Fujimoto and F. Okuyama : Surf. Sci. **230**, 283 (1990).
- 3) K. Kajiwara and H. Kawai : Surf. Interface Anal. **15**, 433 (1990).
- 4) S. Hofmann : J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1466 (1991).
- 5) 萩原俊弥, 田沼繁夫, 長沢勇二, 池尾信行 : 表面科学 **13**, 472 (1992).
- 6) "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", ed. by D. Briggs and J.T. Grant (IM Publications, 2003) p. 619.
- 7) 萩原俊弥, 田沼繁夫 : 第 28 回表面科学学術講演会要旨集 (3B32) (2008) p. 155.
- 8) T. Ogiwara and S. Tanuma : J. Surf. Anal. **15**, 246 (2009).
- 9) T. Sekine, T. Sato, Y. Nagasawa and Y. Sakai : Surf. Interface Anal. **13**, 7 (1988).
- 10) W.H. Kirchhoff, G.P. Chambers and J. Fine : J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1666 (1986).
- 11) 日本表面科学会編 : "オーージェ電子分光法" 5.3 (丸善, 2001).
- 12) T. Nagatomi, T. Bungo and Y. Takai : Surf. Interface Anal. **41**, 581 (2009).
- 13) 萩原俊弥, 田沼繁夫, 高草木操 : 分析化学 **39**, 277 (1990).
- 14) M. Inoue, R. Shimizu, H.I. Lee and H.J. Kang : Surf. Interface Anal. **37**, 167 (2005).
- 15) T. Bungo, T. Nagatomi and Y. Takai : Surf. Interface Anal. **38**, 1598 (2006).
- 16) 萩原俊弥, 西尾満章, 田沼繁夫 : 投稿中.