

InP/GaInAs多層膜のAES深さ方向分析のラウンドロビン試験報告（I）

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

(1995年10月20日受理)

AES深さ方向分析の標準化を進めるために、InP/GaInAs多層膜を用いたデプスプロファイル測定のラウンドロビン試験を行った。参加した23機関の装置は3社に分類され、その仕様が異なるため、測定条件は電子線およびイオンの加速電圧を3kVに固定して、その他の条件は各機関に一任した。イオンスパッタリングにはスポットビームおよびそれをスキャンしたラスターべームの2種類を用いて、P LVV, In MNN のデプスプロファイルを取得した。その結果、スポットビームで測定したP LVV の深さ分解能は分析深さに依存せずほぼ一定であった。そして、各界面における深さ分解能は23機関でよい一致が見られた。また、分析後の表面凹凸が小さい試料ほど深さ分解能は優れていた。しかし、深さ分解能とイオン電流密度、オージェ電子脱出深さとの関係については、メーカーおよび装置別に一様な関係を見い出せなかった。この要因は、イオンスパッタリングによる表面あれおよびアトミックミキシングの大きさが測定条件および装置の仕様により異なるためと考えられる。

1. はじめに

オージェ電子分光法(AES)は各種材料表面の定性、定量的評価に欠かすことのできない手法である。さらに、本法では希ガスイオンのスパッタリングを併用することにより深さ方向元素分布を知ることができるため、現在では広範囲の分野で材料評価に用いられている。ところが、AESでは試料の取扱いや分析条件などの標準化はなされていない。したがって、測定条件は測定者毎に装置の仕様等を考慮して決められているのが現状である。

近年、AESの定量分析についてはその精度の向上を目的に試験が行われ、標準化に向けての検討が進められている。例えば、Au-Cu合金およびCo-Ni合金標準試料を用いたAES定量分析に関するラウンドロビン試験などがある^{1), 2)}。そして、AESの定量精度を向上させるには、電子分光器の位置調整方法と測定条件の統一、およびそれらの標準化が重要であることが示された。

一方、オージェ深さ方向分析は、そのニーズが高いにもかかわらず、スパッタリング現象や装置仕様の違いなどがさまざまな影響を与えていることを理由に標準化に向けての取組みは遅れている。しかし、その役割の重要さと共通な立場での材料評価を考え合わせると、AES深さ方向分析についても標準化に向けての検討は必要である。そこで、本報告では、装置の違いによるデプスプロファイル

の相違を明らかにするために、InP/GaInAs多層膜を用いたAES深さ方向分析のラウンドロビン試験を行った結果について報告する。

2. 実験

2. 1 ラウンドロビン試験参加者

ラウンドロビン試験は、1993年8月から1994年1月の約半年間で行われた。

この試験はVAMAS-SCA³⁾の登録メンバーを対象とし、次の23名(機関)の参加を得た。参加者(機関)は、陶山直樹(材料科学技術振興財団)、本間芳和(NTT境界領域研)、薄木智亮(住友金属工業)、名越正泰(NKK基盤研)、本間禎一(千葉工业大学)、志賀敢(リコー中研)、長野恵(富士電機)、野口博司(村田製作所)、志智雄之(日産アーク)、田中彰博(アルバック・ファイ)、降屋幹男(神奈川高度技術支援財団)、関根哲(日本電子)、渡会素彦(京セラ)、小泉光生(三菱マテリアル)、古川洋一郎(電気化学工業)、榎原伸義(日本電装)、添田房美(東レリサーチセンター)、丸山達哉(富士ゼロックス)、岩丸俊一(コニカ)、橋口栄弘(新日鉄)、塩沢一成(三井石油化学工業)、笹川薰(コベルコ科研)、荻原俊弥・田沼繁夫(ジャパンエナジー)、敬称略。報告書では23機関をVAMAS-SCAの記号で表わす。

2. 2 試料

用いた試料は、MOCVD法により Sn doped InP 基板上に GaInAs : 430Å, InP : 450Å を交互に合計 8 層 積層した多層膜である。この試料は、(株) ジャパンエナジー電子材料部品研究所にて作製されたものである。

2. 3 測定条件

深さ方向分析は、イオンビームを一定方向から入射してスパッタリングを行う通常の方法である（機関：AK は Zalar 法⁴⁾で測定した）。一次電子線の加速電圧は 3 kV, 入射角度は試料面法線から 0, 20, 30 および 37 度である。測定した Auger ピークは、PLVV, In MNN である。スパッタリング条件はイオン種：Ar, 加速電圧：3 kV である。イオン入射角度は、イオンビームと試料法線方向とのなす角度で示す。また、試料表面にイオンを照射した際に測定される吸収電流量をイオン電流値として読み取った。また、スパッタリングにはスポットビームおよびそれをスキャンしたラスターべームの 2 種類を用いてデプスプロファイルを取得した。なお、参加機関の装置は 3 つのメーカーに分類され、その仕様が異なる。そこで、先に示した共通の条件以外については各機関に一任した。各機関の測定条件は、Table 1 を参照されたい。

Table 1 Analytical Conditions for AES depth profile

Institute	ion gun		electron gun			Instrument	
	current (μA)	incident angle to the surface normal	current (μA)	beam diameter (μm)	incident angle to the surface normal		
AD	0.3 (0.5)	55	0.5	30; 33 μm	30; 33 μm	JAMP-7100	
BY	92 (3)	53	0.1	1~2; 33 μm	30	Φ600	
BU	0.17	55	0.25	—	30		
CF	0.24	55	0.06~0.07	10	10	JAMP-30	
AS	61 (8)	34	1	—; 50 μm	0	JAMP-7100E	
AU	0.8	55	0.05	1	30	Φ660	raster only
AT	95	53	1	1	30		
BJ	2.2	80	1	1	30	Φ4300	
BE	0.14	53	0.07	0.9; 30 μm	30	Φ4300	
AY	30	54.8	0.1	unknown	unknown	Φ600	
ÅL	(1.2)	55	1	—	30	JAMP-7100E	raster only
BI		55	1	1	30		
BP	0.33	55	0.084 (0.067)	1	30	JAMP-30	
CB	0.3	32	1	1	30	JAMP-7100	
AK	18 (5)	84	0.5	—; 25 μm	0	Φ600	
BT	0.2	80	1.023	1; 28x25 μm	0	Φ660	
CI	0.3	55	1	1	30	JAMP-7100E	
BB	0.01/280 μm	53	1	1; 25 μm	30	Φ660	
BK	0.2	68	0.03	1; 46x28 μm	0	VG 310D	
AM	2.4	55	1	1	30	JAMP-10S	
AO	1.3	81	0.017	—	30	Φ670	raster only
BF	0.1 (1.0)	58	0.1	unknown; 35x25 μm	20	Φ610	
BO		83	1	3; 26 μm	0	Φ650	

The numbers of ion current and electron current in the parentheses show the value of raster beam.

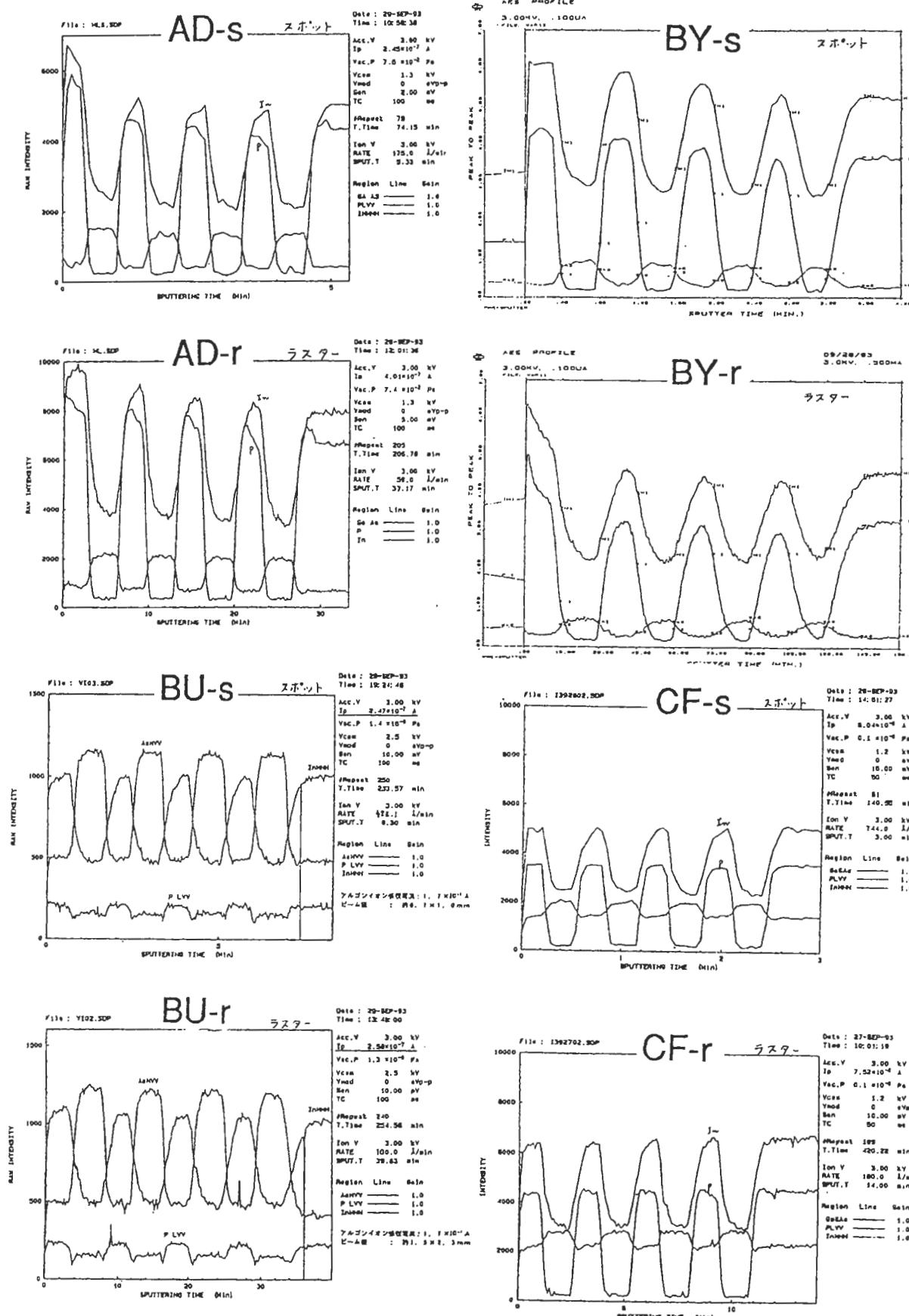


Fig.1-1 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

The marks X-s(r), X means the institute, s means the spot ion beam,
r means the raster ion beam.

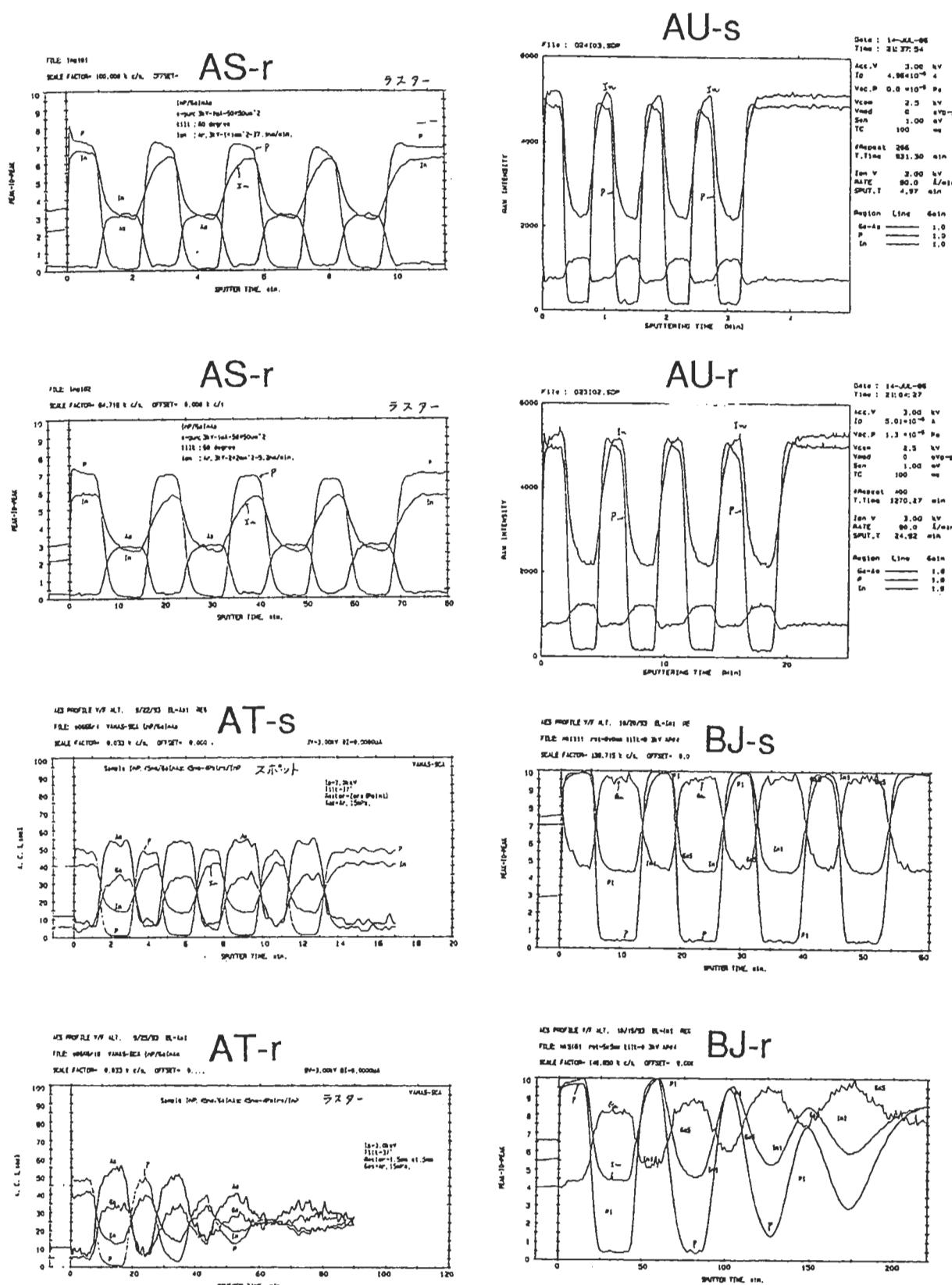


Fig.1-2 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

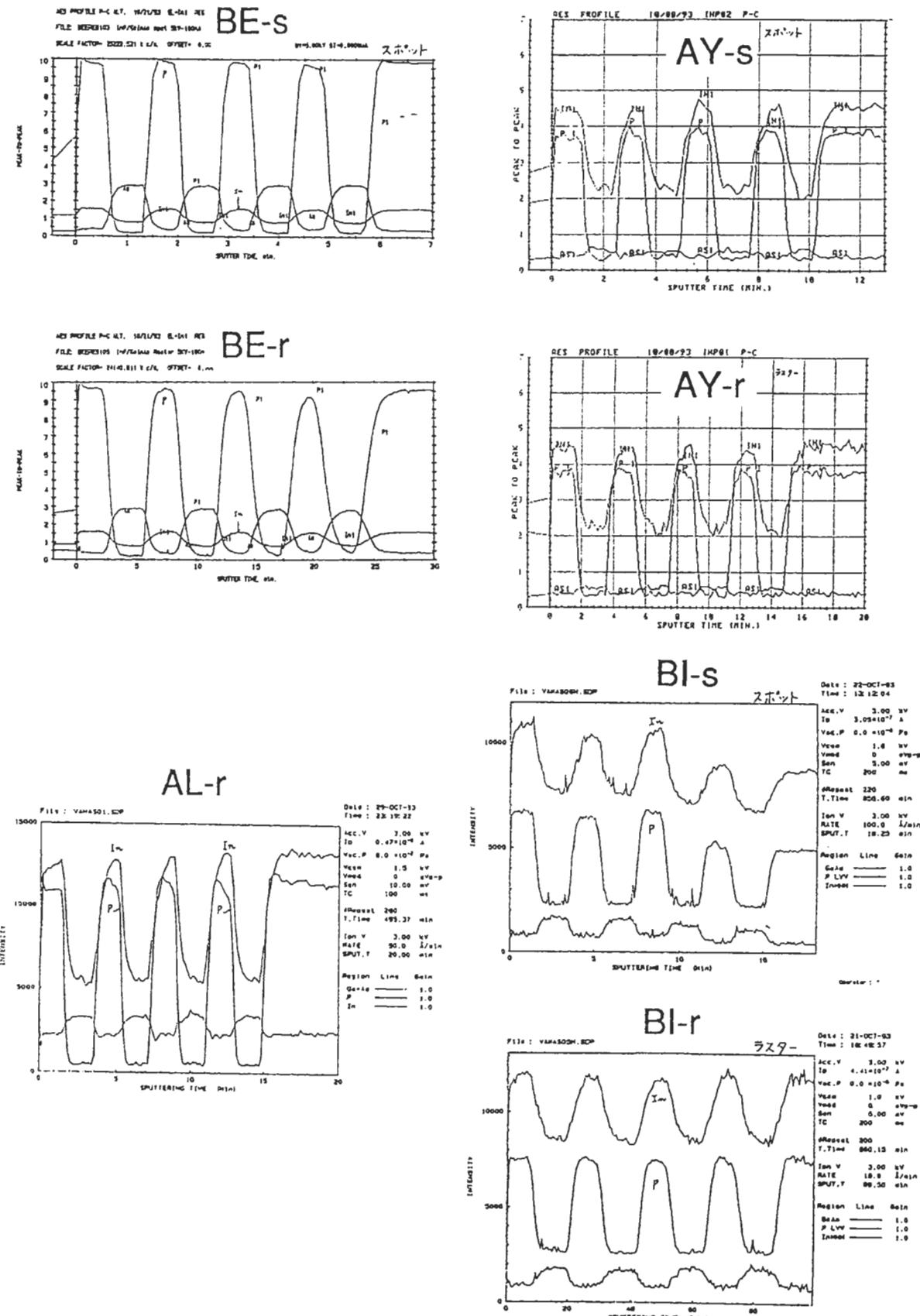


Fig.1-3 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

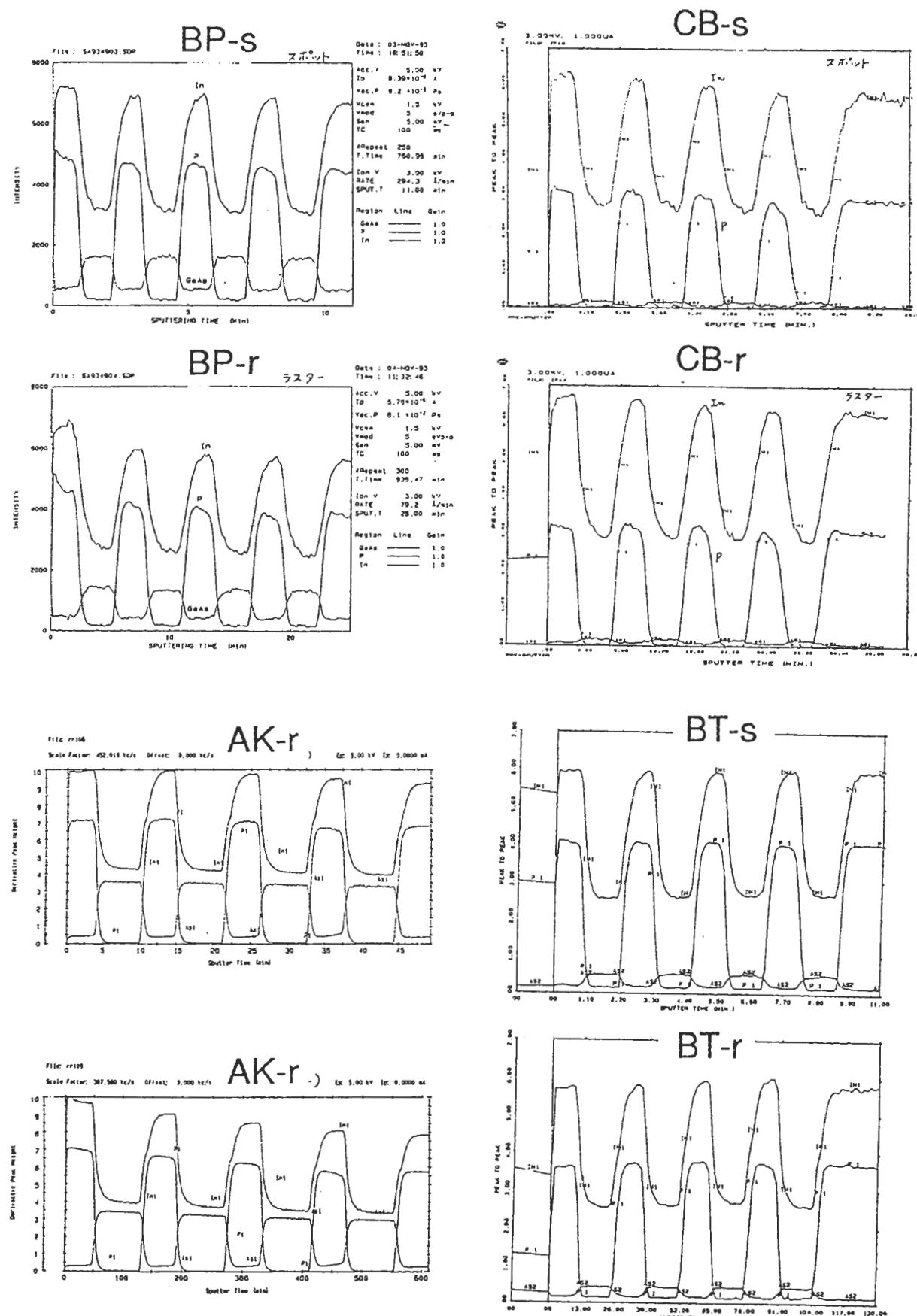


Fig.1-4 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

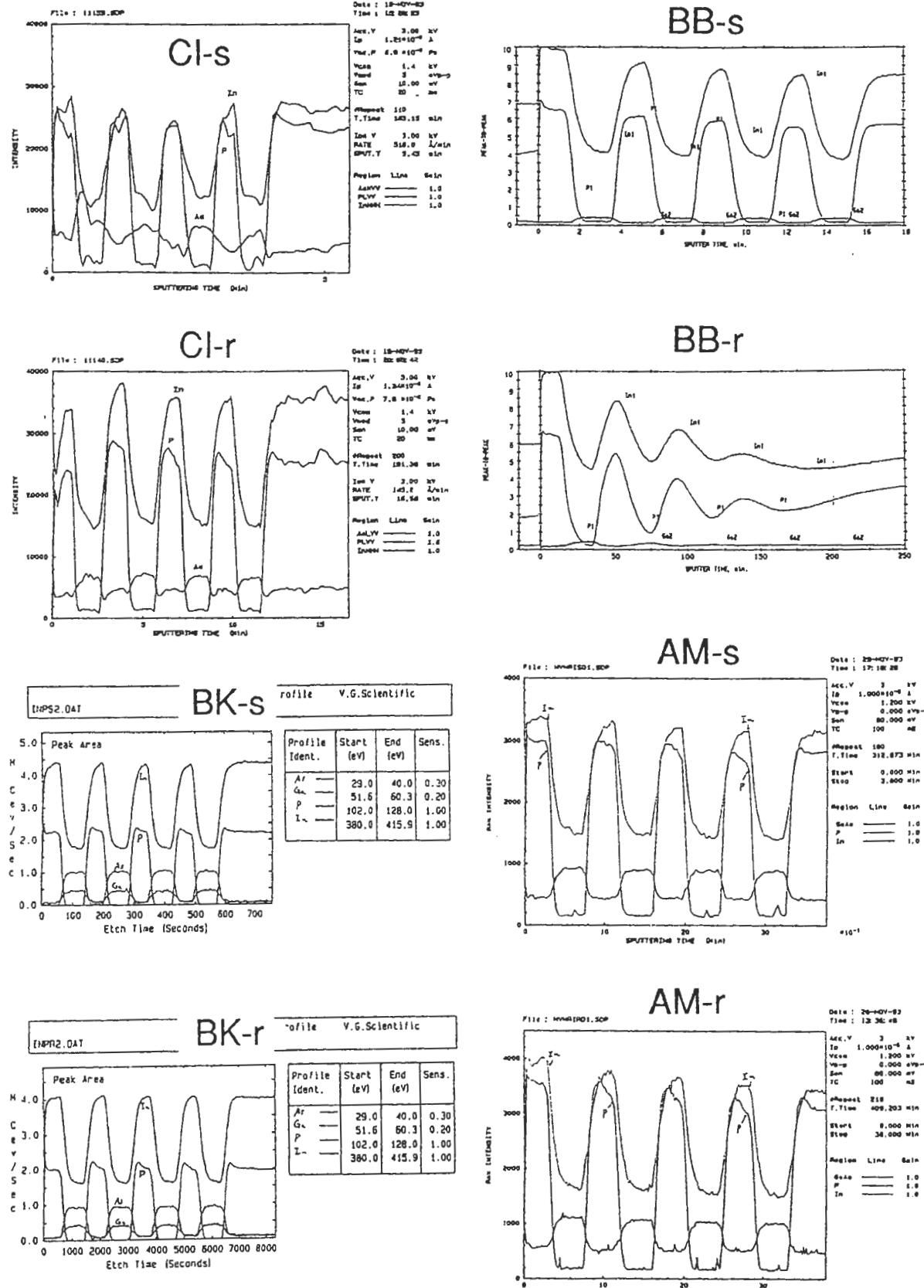


Fig.1-5 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

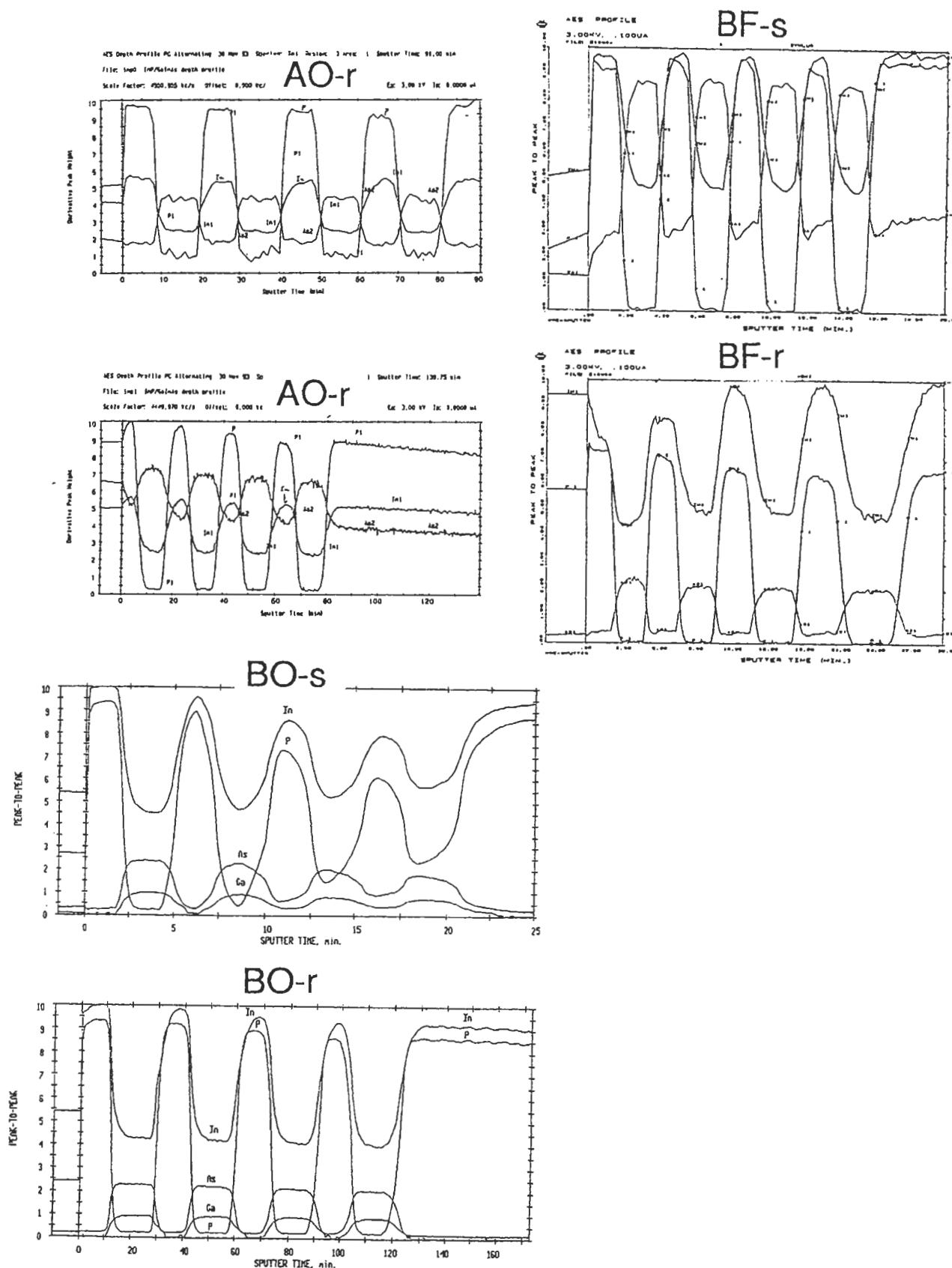


Fig.1-6 AES depth profiles of InP/GaInAs multilayer specimen.

3. 2 PLVVとIn MNNのデプスプロファイルの強度比

表面から第1層目のInP膜部についてPLVVとIn MNNのデプスプロファイルの強度比

(PLVV/In MNN: R)を調べた。その結果、Pの強度がInの強度よりも大きい場合 ($1 < R$) が4機関、Pの強度がInの強度よりも明かに小さい場合 ($R < 0.8$) が10機関であった。また、PとInの強度がほぼ等しい ($0.8 \leq R \leq 1$) のは9機関であった。

3. 3 深さ分解能と分析深さの関係

深さ分解能を分析深さに対してプロットした代表的な図をFig.2に示す。図の横軸は表面からの深さZ(Å), 縦軸は深さ分解能 ΔZ (Å)である。図中の○, ●はスポットビーム, □, ■はラスターbeamで測定した結果である。Fig.2が示すように, ΔZ とZの関係は、大きく3つに分けられる。すなわち、Fig.2-a)に代表されるように、In MNNの ΔZ は出現側と消滅側に明確に分かれ、そしてPLVVの ΔZ を含めそれらが分析深さに対してほぼ一定に推移する場合である。これには13機関が該当し、これは全体の約6割に相当する。また、

Fig.2-b)が示すように、6機関ではスポットビームの場合に ΔZ とZの関係がFig.2-a)のIn MNNと同様であり、さらにラスターbeamでは ΔZ がZに依存して著しく低下する場合である。一方、Fig.2-c)が示すようにスポットおよびラスターbeamで得られた ΔZ がいずれもZに依存して低下する場合が2機関で見られた。

23機関の深さ分解能と分析深さの関係を界面毎にまとめてプロットしたものがFig.3である。Fig.3のa), b)はスポット、Fig.3のc), d)はラスターであり、a), c)はPLVV、b), d)はIn MNNである。

Fig.3のa), c)が示すように、各界面におけるPLVVの ΔZ の平均はスポットでは約70~90Å, ラスターでは約80~110Åであり、深さ分解能は深さに対してほぼ一定の関係にあった。特に、スポットビームではデータのバラツキは小さく、各界面毎によい一致が見られる。

In MNNについては ΔZ の平均値、バラツキがスポットとラスターではほぼ等しい。また、スポット、ラスター共に深さ分解能は出現側と消滅側の界面とに明確に分けることで、それらは深さに対してほぼ一定である。

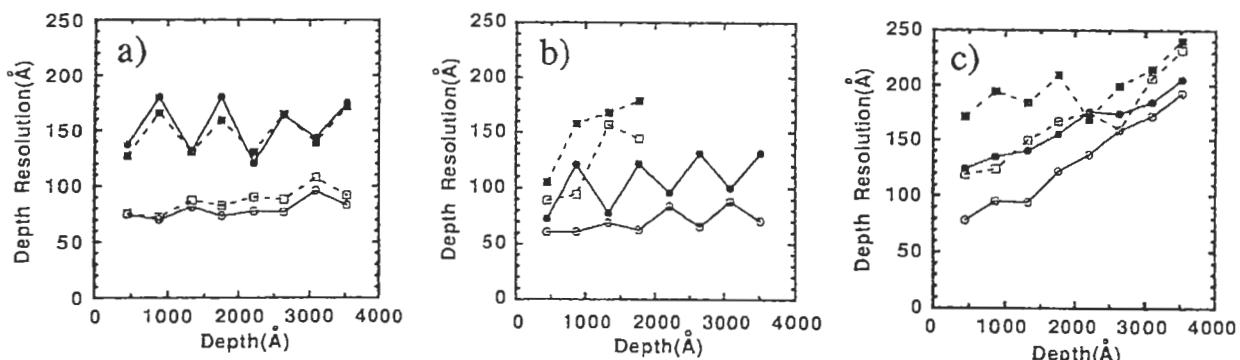


Fig.2 The dependence of the depth resolution on the depth from the surface.

a) : institute AU ; b) : institute BJ ; c) : institute BY

○, □ : PLVV ; ●, ■ : In MNN

○, ● : with spot beam ; □, ■ : with raster beam

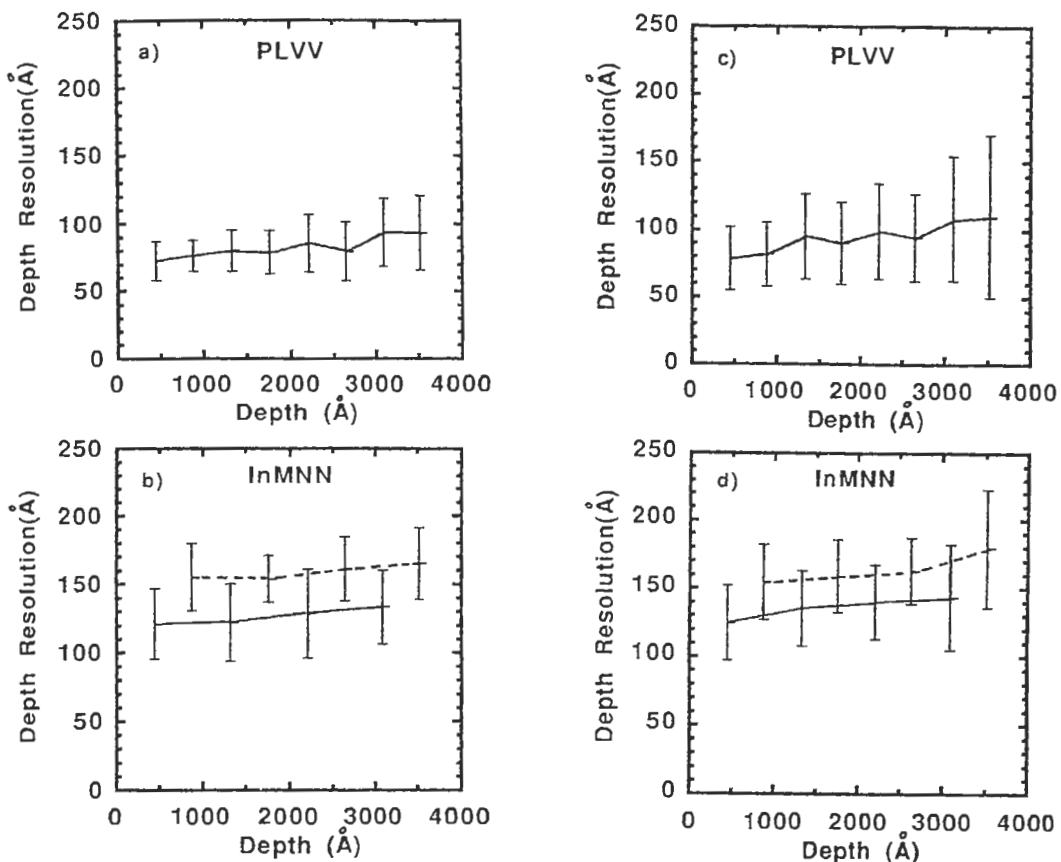


Fig.3 The depth resolution on the depth from the surface on 23 institute.
a), b) : with spot beam ; c), d) : with raster beam

3.4 深さ分解能とイオン電流密度の関係
同一機関内でデプスプロファイルを比較すると, Fig.1-2 の AT-s, AT-r, BJ-s, BJ-r, および Fig.1-6 の BB-s, BB-r などが示すようにスポットに比べてラスター ビームを用いた場合に深さ分解能が著しく低下したのは 7 機関であった。これに対して、ラスターに比べてスポット ビームを用いた場合に深さ分解能が著しく低下したのは 1 機関 (BO) であった。一方, Fig.1-1 の AD-s, AD-r, Fig.1-2 の AU-s, AU-r, Fig.2-4 の CB-s, CB-r などが示すようにスポットおよびラスターの深さ分解能がほぼ等しい機関は 13 機関であった。

Fig.4 はラスターとスポットの深さ分解能について相関を調べたものである。 ΔZ は 1,2 層, 2,3 層界面の値を用いた。a) は PLVV, b) は InMNN の ΔZ である。これより, PLVV では 45 度の直線上に点が集中している。一部の機関では 45 度の直線より上に位置し、ラスターの ΔZ がスポットより大きい。また、 ΔZ のバラツキはスポットに比べて

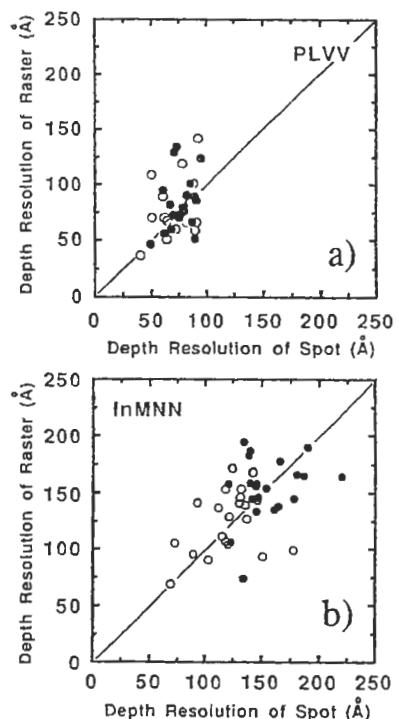


Fig.4 The correlation between the depth resolutions obtained with raster beam and those with spot beam.
a) : PLVV ; b) : InMNN
○ : interface between first and second layer ; ● : interface between second and third layer

ラスターが大きい。In MNNでは ΔZ のバラツキを考慮するとスポットとラスターには正の相関がある。そして、1,2層界面は50~100Å, 2,3層の界面は140~180Åに多く分布していた。

Fig.5はラスターおよびスポットで得られた同一機関の深さ分解能(ΔZ)について、Augerピーグ毎に比を求めプロットしたものである。横軸はPLVV、縦軸はInMNNのラスターとスポットの ΔZ の比である。なお、 ΔZ は1,2層(深さ:430Å), 2,3層界面(深さ:880Å)の値を用いた。Fig.5が示すように両者の間には強い正の相関が見られる。そして、比の値が1の部分に点は集中している。また、比が1以上の関係にあり、スポットがラスターの ΔZ に比べて優れていたケースも数機関で見られた。

これらの結果より、多くの機関で深さ分解能はイオン電流密度に依存せずスポットとラスターはほぼ等しい関係にあった。少數の機関ではスポットがラスターより明かに優れており、 ΔZ とイオン電流密度は2つの関係で示された。

3. 5 深さ分解能とオージェ電子脱出深さの関係

Fig.6はPLVVとInMNNの深さ分解能について相関を調べたものである。a)はスポット、b)はラスターである。○は1,2層、●は2,3層界面の ΔZ である。これより、スポット、ラスターはともにいずれの界面もPLVVがInMNNより優れている。また、スポットではPLVVがInMNNに比べデーターのバラツキが小さい。一方、ラスターではPLVVとInMNNに正の相関が見られる。

Fig.7は同じスパッタリング条件で得られたInMNNとPLVVの ΔZ の比を求め、プロットしたものである。横軸はスポット、縦軸はラスターのInMNNとPLVVの ΔZ の比である。 ΔZ は3.4と同様1,2層(深さ:430Å), 2,3層界面(深さ:880Å)の値を用いた。Fig.7が示すように両者の間には強い正の相関が見られる。比は約1~3の値を示し、そのうち1,2層界面は1~2, 2,3層界面では2~3に多く、深さに対するInMNNとPLVVの ΔZ の変化率が異なっていた。

PLVVおよびInMNNのオージェ電子脱出深さは筆者の一人が提案する式⁶⁾を用いれば、それぞれ5.7Å, 11.7Åである。そして、Fig.7が示すようにInMNNがPLVVより ΔZ が大きいことから、全ての機関でオージェ電子脱出深さの効果が見られた。

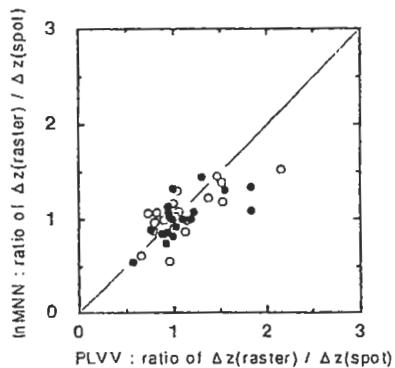


Fig.5 The correlation of the ratios of the depth resolutions between the raster beam method and the spot beam method.
○: interface between first and second layer ; ●: interface between second and third layer

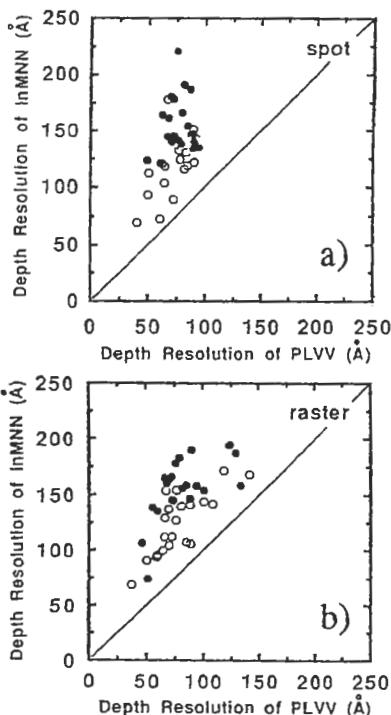


Fig.6 The correlation between the depth resolutions obtained with PLVV and those with InMNN.
a) : spot beam ; b) : raster beam
○: interface between first and second layer ; ●: interface between second and third layer

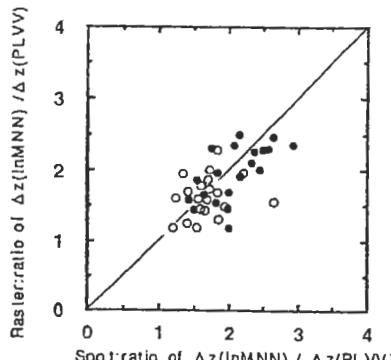


Fig.7 The correlation of the ratios of the depth resolutions between PLVV and InMNN method.
○: interface between first and second layer ; ●: interface between second and third layer

しかし、In MNN と PLVV の ΔZ の比が 1,2 層と 2,3 層で異なっていたことおよび比が 2 以上を示す機関が見られたことは、オージェ電子脱出深さの効果のみでは説明できない。このことは、イオン誘起表面偏析などイオンスパッタリングによる影響が、材料の特性と相まって起こることを示唆すると考える。

3. 6 分析終了後の表面SEM像

Fig.8 は機関：AD, BY における分析後の表面 SEM 像である。機関：AD はラスターとスポットの ΔZ がほぼ等しい場合であり、深さ分解能がスパッタリング条件に依存しないグループの代表的 SEM 像である。機関：BY はスポットの方がラスターの場合に比べて深さ分解能が優れている場合のものである。Fig.8 の a), b) が示すように機関：AD についてはいずれも $0.05\sim0.1\mu\text{m}$ 程度のドーム状粒子が表面を覆う形状となっており、ラスターとスポット

の SEM 像には差が見られない。一方、Fig.8 の c), d) が示すように機関：BY ではスポットでスパッタリングした方がラスターでスパッタリングした場合に比べて表面の凹凸は著しく小さかった。そして、この傾向は同じグループでは同様であった。しかし、その表面形状は、機関別に異なっていた。

これらの結果より、深さ分解能とスパッタリング後の表面形状には相関が見られ、深さ分解能が優れているときには表面は平坦であった。これは、全ての機関について共通であり、表面の凹凸が深さ分解能をほぼ決定していると考えられる。しかし、その形状は各機関で大きく異なっており、統一的な解釈は困難であった。これは、InP 系試料の表面形状がイオンの入射角、照射時間および電子線電流量など多くの要因に依存して形成されるためと考える。したがって、個々の要因が表面の形状に与える影響を把握することが重要である。

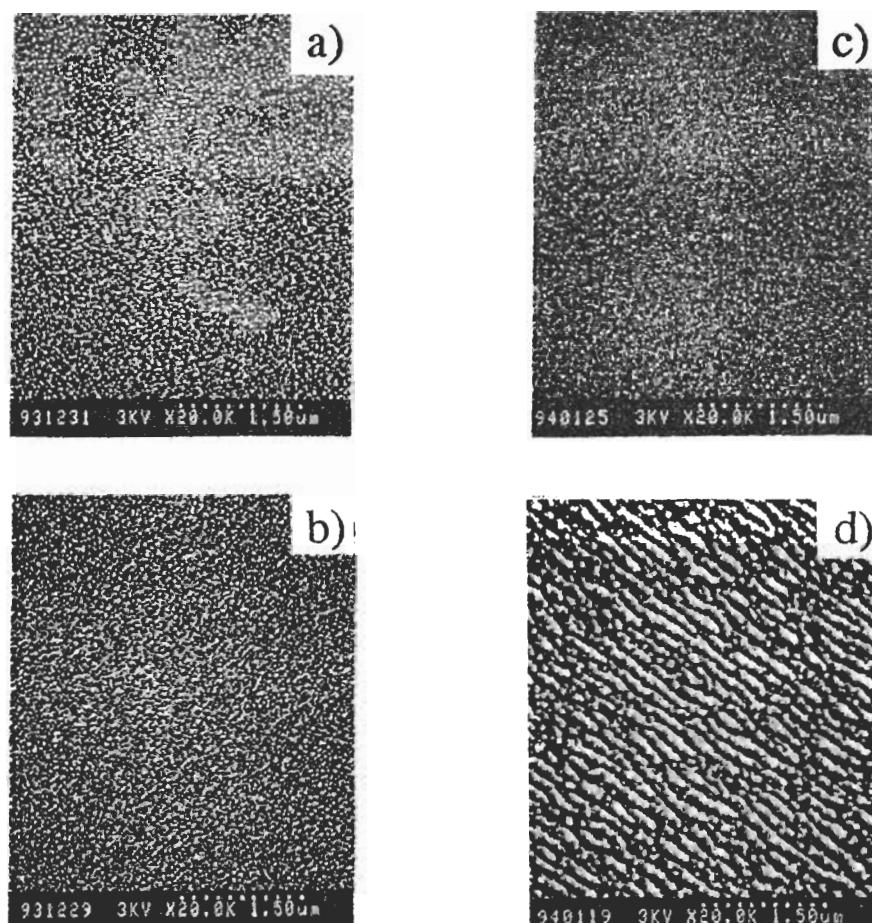


Fig.8 Scanning electron microscope images of InP/GaInAs specimen after AES depth profile measurement.
 a), b) : with institute AD ; c), d) : with institute AU
 a), c) : with spot beam ; b), d) : with raster beam

4.まとめ

AES深さ方向分析の標準化に向けての取り組みとして、InP/GaInAs多層膜を用いた深さ方向分析のラウンドロビン試験を実施した。その結果、デプスプロファイルの深さ分解能は、検討項目別にいくつかの傾向には分類された。しかし、装置メーカーおよび機種毎の一様な関係は見いだせなかった。これは、イオンスパッタリングにより起こる表面あれおよびアトミックミキシングの大きさが測定機関別に異なることとInP/GaInAs多層膜ではスパッタリング時の熱エネルギーで表面組成が変化しやすい試料特性を有するため、それが深さ分解能を左右する要因になっていることなどが考えられる。さらに、今回の結果には装置の仕様が機関毎に異なることが加味されていると推察される。

以上のことから、デプスプロファイルの標準化を行うためには、イオンスパッタリングにおけるイオン照射誘起効果の定量的評価法と理論的解明が最大の課題と考えられる。

今回のInP/GaInAs多層膜を用いたAES深さ方向分析のラウンドロビン試験では以下の結果が得られた。

- (1) 14機関ではInMNNとPLVVの界面形状が明確に非対称形であった。
(AD, CF, AS, AU, AY, AL, BP, CB, AK, BT, CI, BK, AM, BJ).
- (2) PLVVとInMNNのデプスプロファイルの強度比(R)
 - Pの強度がIn強度よりも大きい場合
(1 < R) : 4機関 (AS, AT, BE, AO)
 - Pの強度がInの強度よりも明かに小さい場合
(R < 0.8) : 10機関
(BU, CF, BI, BP, CB, AK, BT, CI, BB, BK)
 - PとInの強度がほぼ等しい機関
(0.8 ≤ R ≤ 1) : 9機関
(AD, BY, AU, BJ, AY, AL, AM, BF, BO)
- (3) 深さ分解能と分析深さの関係
 - 深さに対して、スポット、ラスター共に一定: 13機関
(AD, BU, CF, AS, AU, AY, BI, BP, CB, AK, BT, BK, AM)
 - 深さに対して、スポットは一定、ラスターでは低下した: 6機関
(AT, BJ, BE, BB, CI, BF)
 - 深さに対して、スポット、ラスター共に低下した: 2機関 (BY, BO)

(4) 深さ分解能とイオン電流密度の関係

- イオン電流密度が高い場合に深さ分解能が向上した: 7機関 (BY, AT, BJ, BE, CI, BB, BF)
- イオン電流密度が低い場合に深さ分解能が向上した: 1機関 (BO)
- 深さ分解能はイオン電流密度に依存しない: 13機関
(AD, BU, CF, AS, AU, AY, BI, BP, CB, AK, BT, BK, AM)

(5) 全ての機関でオージェ電子脱出深さの効果が見られた。

(6) 深さ分解能は分析終了後の表面形状(凹凸)に依存している。深さ分解能が優れているデプスプロファイルでは、表面凹凸が小さい。

5.参考文献

- 1) VAMAS-SCA-TWP：“オージェ電子分光法の量化”，（表面化学分析作業部会，1989）.
- 2) 藤田大介, 本間禎一：“東京大学生産技術研究所報告”Vol.36, No.3 (1991) .
- 3) 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）.
- 4) A. Zalar : Thin Solid Films, 124, 223 (1985) .
- 5) ASTM E673-90.
- 6) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn : Surf. Interface Anal., 17, 927 (1991) .

議論

査読者 本間芳和 (NTT)
志智雄之 (日産アーク)

本間：意外な、また、非常に興味深い結果だと思います。同一メーカーの機種で、一見同じ条件で測定したプロファイルでさえ、異なる場合があるという事実には戸惑いを覚えます。このような事実が明らかになったことが、今回のラウンドロビンの大きな成果でしょう。今回の検討ではイオン電流密度と試料温度が分解能へ影響を与えると考えられますが、イオンビームのラスターの大きさや周波数はどのようなものだったのでしょうか？

筆者：今回のラウンドロビン試験では、各機関毎にスポットイオンビームおよびそれをスキャンさせたラスターイオンビームで測定していただき

ました。それを1機関毎に見ることでイオン電流密度の効果の有無が調べられると考えました。したがって、ラスターの大きさ等の規定は行っておらず、その大きさ等を各機関毎に把握しておりません。しかし、InP/GaInAs多層膜ではイオン電流量、ラスター面積等のスパッタリング条件は、特に定量的に取り扱うべきものと再認識し、今後の計画に取り入れたいと考えます。

本間：イオン電流密度の違いはスパッタリング速度の差としてプロファイルに現われますが、スパッタリング速度には測定機関間で大きさ差があつたのでしょうか？

筆者：スパッタリング速度については機関間で数倍～十数倍異なっています。InP/GaInAs多層膜ではスパッタリング速度は深さ分解能を左右する重要なファクターでありデータをまとめる上で今後取り入れるべき項目の一つと考えます。なお、関連するものとして、スパッタリング速度と深さ分解能の関係を論じた報告書が表面科学 Vol.17, No.1 (1996) に掲載される予定です。そちらを参照していただきたい。

本間：今後、具体的にどのような検討を計画されていますか？

筆者：対象機種、測定条件を絞って試験を行い、イオンスパッタリングによる影響を要因毎に明らかにしていきたい。筆者らの検討では、InP系の材料はイオン照射時の熱によるダメージが非常に大きく、それはわずかの温度差で大きく異なることが明らかになりつつあります。試料保持温度に注目した実験が可能ならばとも考えます（実際には難しいでしょうが）。

志智：オージェ深さ方向分析を行っている人にとっては興味深い内容であり、ラウンドロビンの結果を数多くの切り口から検討した内容は非常に有用であると考えます。イオン電流密度をスポットとラスターによる比較で検討していますが、これをTable 1のイオン電流量およびスパッタリングレートで比較しても同じ傾向になるのでしょうか？

筆者：イオン電流量による詳細な比較は行っておりません。また、スパッタリングレートについては早いほど深さ分解能は良くなる傾向にあります。スパッタリングレートとイオン電流密度には相関がありますので、イオン電流量が高いほど深

さ分解能は良くなると考えます。

志智：イオンビームの入射角度と表面あれとは相関はないでしょうか？

筆者：イオンビームと試料表面とのなす角度(θ)が小さい場合、高さ方向の表面あれが抑制される傾向にあり、イオンの入射方向にコーン状の鋭い表面あれが生成しています。機関：AKではイオン入射角度： θ が 84° であり、さらにZalar法を併用していますが、この場合の表面は非常に平坦でした。

志智：スポットビームに対してラスターの分解能が悪い機関の表面は、ビームを振ることにより表面あれが顕著になり、深さが増すにつれて深さ分解能が悪くなつたと考えて良いのでしょうか？また、この傾向は電子線の入射角度を付けている機関（試料法線からずれている）ほど顕著に現われているとは考えられないでしょうか？

筆者：電子線の入射角度を付けている7機関のうちの5機関はスポットビームに比べてラスターの場合に表面あれは顕著に認められます。この5機関は同じメーカーです。さらに、イオン入射角度に注目してみると、試料法線からの角度が 53° および 58° とほぼ等しい関係にあります。ご指摘のように電子およびイオンの入射角度に注目したデータの分類は重要だと考えます。

Round robin study of Auger Depth Profiling Analyses of InP/GaInAs Multilayers

T. Ogiwara and S. Tanuma
Japan Energy ARC. Co. Ltd
3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

We have carried out the round robin study of Auger depth profiling analyses of InP/GaInAs multilayer specimen in order to make the standard method for Auger depth profiling. Twenty three institutes were attended the round robin test. We have measured the depth profiles for the P LVV and In MNN using raster ion beam and spot one. The resulting depth resolutions of P LVV taken by the spot ion beam are almost constant against sputtering time. The variation of the depth resolutions of P LVV for 23 institutes are small. However, we could not find the relations between the depth resolutions and the ion current density.