



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ESCAによるGaAs酸化膜のin-deph profileの研究
Author(s)	西野, 雅範; 橋場, 正男; 渡辺, 国昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 95, 101-115
Issue Date	1979-08-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41582
Type	departmental bulletin paper
File Information	95_101-116.pdf



ESCA による GaAs 酸化膜の in-depth profile の研究

西野雅範* 橋場正男* 渡辺国昭*

山科俊郎* 矢部勝昌**

(昭和 54 年 3 月 31 日受理)

In-depth profiles of oxide films on GaAs studied by ESCA

Masanori NISHINO* Masao HASHIBA* Kuniaki WATANABE*

Toshiro YAMASHINA* Katsumasa YABE**

(Received March 31, 1979)

Abstract

In-depth profiles of plasma oxides and anodic oxides on GaAs were studied by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) in conjunction with sputter-etching by argon ions. Chemical composition and bonding state of the constituents were analyzed by use of As3d, Ga3d and O1s photoelectrons and Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5} and As-L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger electrons. Kinetic energies of these electrons were gradually increased with sputter-etching of the oxide films. It was found that this energy shift was predominantly due to the charge-up effect of the sample surfaces. Correction of the charge-up shift for each photoelectron was carried out with use of O1s and the two Auger peaks and revealed that both the plasma and anodic oxides consisted of As₂O₃, Ga₂O₃ and un-oxidized elemental As. However, the content of Ga₂O₃ in the plasma oxide was higher than that in the anodic oxide. In addition, the content of oxygen in the former was lower than that in the latter and hence the fraction of the elemental As to the total amount of As in the former was higher than that in the latter.

1. 緒 言

今日 GaAs を初めとする化合物半導体は超高周波通信技術, 光通信技術等の高性能化を達成するために不可欠の半導体素子材料として様々な研究がなされている。中でも表面不活性化法の確立は実用上極めて重要である。今日までに様々な不活性化が試みられてきたが¹⁾, 近年では低温工程とりわけプラズマ酸化法と陽極酸化法が注目されている。従来これらの不活性化膜は主としてその電気的特性のみにより評価されてきた。このような評価は, 作製した表面不活性化化合物半導体の利用という面からは本質的重要性を持つ。しかしながら, 不活性化技術の開発, 改良という点では, 電気的特性とともに生成した酸化膜の組成, 構造, 特に基板-酸化膜間の界面構造を定量的に測定し, 両者の系統的な比較検討を行なうことが重要である。

ところで通常の不活性化膜は数百～数千 Å 程度であり, また問題となる界面の厚さは数十～百 Å 程度であるから, 界面構造の解析にはそれに相応した分析手段が不可欠である。今日では検

* 原子工学科 高真空工学講座

** 北海道工業開発試験所

出深さが数十 Å 以下の多種多様な表面分析法が開発されているが、元素分析および状態分析法としては AES (オージェ電子分光法)、SIMS (2 次イオン質量分析法)、ESCA (X 線励起光電子分光法、XPS と同じ) が有力である。筆者らはこれまで AES-SIMS 複合装置を用いて種々の製法による GaAs 不活性化膜について深さ方向の分析を行ない、その組成、構造を調べてきたが^{2),3)}、近年 ESCA を併用して化学結合状態をより詳細に調べている。本報告では GaAs 不活性化膜、とりわけ現在最も有望視されているプラズマ酸化膜と陽極酸化膜を ESCA で調べた結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 測定原理

ESCA とは、X 線照射により励起され、被検物質から真空中に放出された光電子の運動エネルギーを測定することにより、物質の同定、結合状態を調べるものである。すなわち、物質に一定のエネルギー $h\nu$ を持つ X 線 (一般には Al $K\alpha$ 線 (1486.6 eV) あるいは Mg $K\alpha$ 線 (1253.6 eV) が使用される) を照射すると、 $h\nu$ よりも小さい結合エネルギー E_B (Fermi 単位基準) の軌道にある電子が光電効果により放出される (Fig. 1⁴⁾)。放出された電子の運動エネルギー E_k は

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_{SP} \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 ϕ_{SP} は検出器の仕事関数である。ESCA で実測できるのは E_k であるが、 ϕ_{SP} は装置によって定まる定数であるので、 E_B が正確にわかっている物質を用いて検出器を補正しておけば正しい E_B 値を求めることが可能である。また E_B 値は元素の結合状態により shift するので、この shift 量を測定することにより、その元素の結合状態を知ることができる。しかし、(1) 式は試料とスペクトロメータの Fermi 単位が平衡になっている金属など高い伝導性を持つ試料に対してのみ厳密に成り立つ。試料が絶縁体や半導体の場合には、光電子放出により表面に過剰の正電荷が生じる。これは“charge up”と呼ばれる。このような場合、式(1)は成立しなくなる。この効果による結合エネルギーの誤差 (charge up shift) は数 eV から数十 eV に及び、その適正な補正が状態分析上極めて重要である。

2.2 装置および測定条件

本研究では AEI-国際電気製 (ES-200, Al $K\alpha$ 線使用) および Vacuum Generators 製 (ESCA-3, Mg $K\alpha$, Al $K\alpha$ 線使用) の 2 つの装置を使用した。不活性化膜の深さ方向への元素分布すなわち in-depth profile は、Ar イオンを用いたスパッタ・エッチングにより表面層を順次はく離し、その都度 ESCA による表面分析をくり返すことにより測定した。この in-depth profile 測定時の諸条件を Table 1 に示す。

2.3 試料

本研究で用いた GaAs 不活性化膜は主として n 型 GaAs (100) 面の単結晶ウェーハ (厚さ約 0.5 mm) の陽極酸化またはプラズマ酸化によって得られたものである。陽極酸化膜は本学電気

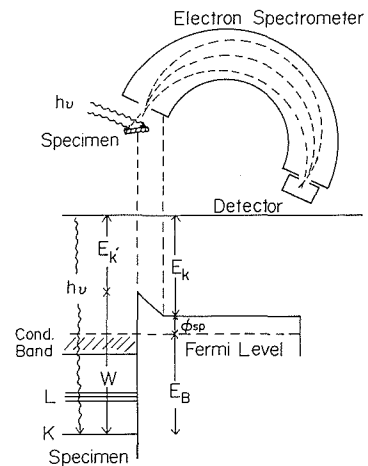


Fig. 1. Principles for the measurement of binding energy from electron spectra. The specimen is assumed to be metallic and in electrical contact with the spectrometer.

Table 1. ESCA systems used in the present study and their operation conditions

ESCA system	ES-200	ESCA-3
Residual pressure	2×10^{-6} Pa	4×10^{-8} Pa
X-ray source		
Anode	Al	Mg, Al
Power	10 keV, 20 mA	12 keV, 10 mA
Energy Analyzer		
Type	{Hemispherical analyzer + Retarding lens	{Hemispherical analyzer + Retarding lens
Scan mode	{Hemispherical analyzer and Retarding lens potentials	Retarding lens potential
Sputter-etching		
Ar pressure	5×10^{-3} Pa	$1-3 \times 10^{-4}$ Pa
Accelerating voltage	0.7-1.2 keV	1.0-2.0 keV
Ion current	14-16 μ A	3.6-8.6 μ A
Incident angle	60°	75°

Table 2. Samples used in the present study and their preparation conditions

(a) Anodic oxidation

Sample No.	Type	Orientation	Current density (mA/cm ²)	Voltage (V)	Thickness (Å)
AN-9	n	(100)	0.50	65	1400
AN-6a	n	(100)	0.50	30	600
AN-9	p	(100)	0.32	28	700

(b) Plasma oxidation

Sample No.	Type	Orientation	Pressure of oxygen (Pa)	Current density (mA/cm ²)	Thickness (Å)
PL-1	n	(100)	26.6	1	900
PL-2	n	(100)	13.3	1	900

工学科，長谷川研究室にて，プラズマ酸化膜は東京大学電子工学科，菅野研究室にて作製されたものであり，それぞれの作製条件を Table 2 に示すがその作製法および得られた不活性化膜の電気的特性はすでに詳細に報告されている^{5),6)}。In-depth profile の測定に際しては得られた GaAs 不活性化膜試料を，一辺 5 mm 程度の正方形に切り出し，有機溶媒で洗浄後装置に取り付けた。また ESCA 測定の標準試料とした Ga₂O₃ や As₂O₃ は粉末で，これらは銅のメッシュを芯にしてプレスしたペレット状として使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 プラズマ酸化膜の ESCA スペクトル

測定したプラズマ酸化膜試料の広域スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。このスペクトルは光電子の運動エネルギーが 500~1500 eV の範囲のものを示したもので、試料を 5 分間スパッタ・エッチングした後に測定したものである。ESCA スペクトルには種々の準位からの Ga および As の光電子ピークおよびオージェピークの他に、O1s, C1s および Au からの種々の光電子ピークが検出された。なお Au のピークはサンプル保持に用いた金箔によるものである。これらのピークのうち本研究では O1s, As3d, Ga3d の各光電子ピークと、Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5} (以下 Ga-LMM と略記) As-L₃M_{4,5}M_{4,5} (以下 As-LMM と略記) の両オージェピークを定性・定量分析に用いた。

この試料に対してスパッタ・エッチングをくり返ししながらそれぞれのピークのエネルギー、形状を精密に測定したところ Fig. 3~6 のようなスペクトルが得られた。これらはいずれも ES-200 (Al K α) を用いて測定したもので、縦軸は検出器の計数率、横軸は運動エネルギーである。各スペクトルの脇に示した数字はイオン銃によるスパッタ時間 (Sputtering time, 以後 S. T. と略記) を示し、試料表面からの深さに対応する。

Fig. 3 のように O1s ピークの強度はスパッタ・エッチングとともに減少する。O1s ピークの強度が減少し始める S. T.=25 分から完全に消失する 35 分までは酸化層-基板間の界面に相当する。また、界面を境に 0~25 分までの領域が酸化層、35 分以降で測定された領域が基板である GaAs (以後バルクと呼ぶ) に対応する。

O1s のピークは酸化層からバルクにかけて、ピークの運動エネルギーが高くなる方へ推移している。しかし、その半値幅は S. T.=0~28 分で 2.0~2.2 eV とほぼ一定で単一ピークであると考えられる。

As3d (Fig. 4 (a)) のピークは酸化層から界面にかけて (S. T.=5~28 分)、2 つのピークに分離している。このうち運動エネルギーの低い方の α ピークを酸化層ピーク、運動エネルギーの高い方の β ピークを未酸化層ピークと呼ぶことにする。また As-LMM ピーク (Fig. 6) では chemical shift 量が As3d ピークに比べて大きいので、ピークの分離がより明瞭である。なおこのピークは Mg K α 線を使った ESCA-3 の装置による測定においては検出されなかった。

他方 Ga3d (Fig. 4 (b)) についてはピークの分離は認められなかったが、半値幅は酸化層中 (S. T.=0~25 分) では 2.0~2.2 eV とほぼ一定であるのに対し、界面 (S. T.=28 分) では 3.2 eV と広がり、バルク (S. T.=35 分以降) では 1.8 eV と再び一定の値になる。また Ga-LMM (Fig. 5) のピークは S. T.=28 分で 4 eV の chemical shift を示す 2 つのピークに分離している。したがって、界面における Ga3d ピークの広がりは結合エネルギーを異にする 2 つのピークの重畳によるものであると考えられる。しかし chemical shift 量が小さいために 2 つのピークには分離されない。他方、酸化層で検出された Ga3d ピークは単一ピークであり、結合状態を異にする Ga はない。バルクにおける Ga3d ピークについても同じである。したがって、図中のピーク α は、Ga 酸化物、 β は未酸化 Ga (GaAs) によるものであると結論できる。

Fig. 4~6 の各酸化物ピークおよび各未酸化物ピークは O1s (Fig. 3) の場合と同様にスパッタ・エッチングに伴ない運動エネルギーの高い方へ推移する。この現象は C. W. Wilmsen ら⁷⁾ も認めている。この現象は各元素の結合状態が深さ方向に連続的に変化している、あるいは試料からの電子放出に伴ない帯電効果すなわち charge up shift の度合いが酸化層のスパッタ・エッチングとともに小さくなるためと考えられるが、前者の可能性は本研究においては少ない。

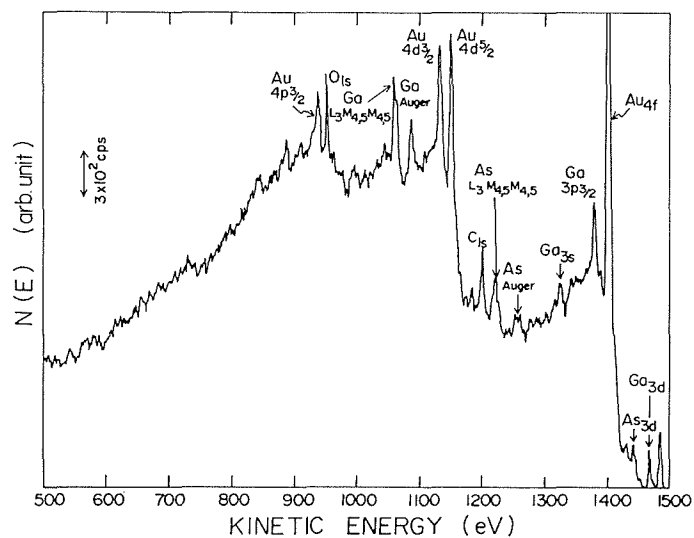


Fig. 2. An example of wide-scan ESCA spectra for the plasma oxide (ES-200, AlK α).

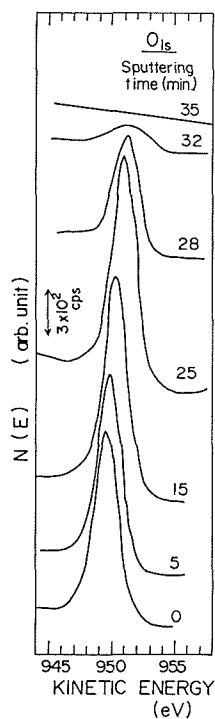


Fig. 3. Variation of O1s spectra for the plasma oxide with sputter-etching (ES-200, AlK α).

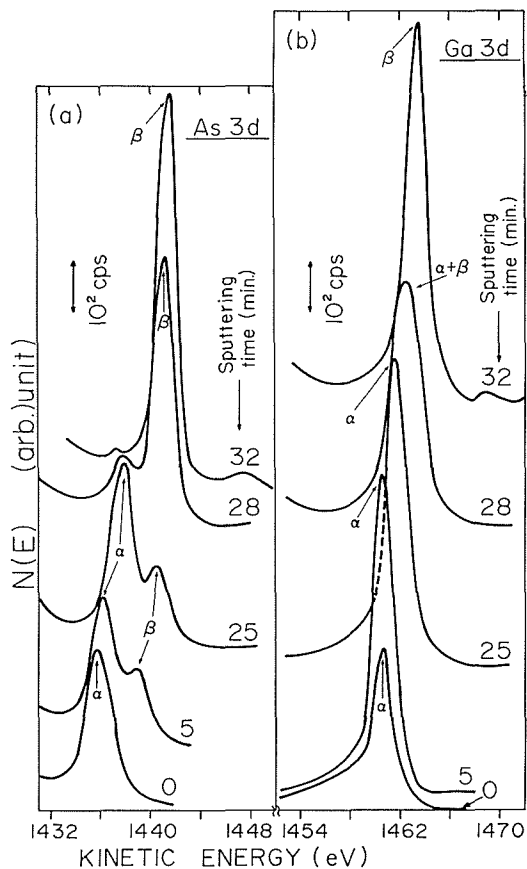


Fig. 4. Variation of As3d(a) and Ga3d(b) spectra for the plasma oxide with sputter-etching (ES-200, AlK α).

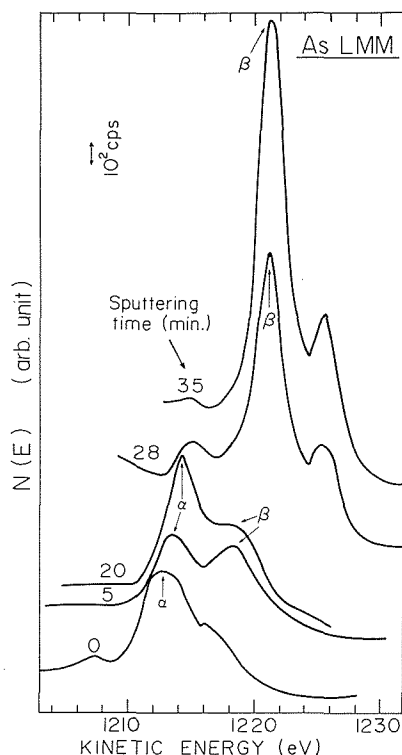


Fig. 5. Variation of Ga-L₃M_{4,5}M_{4,5} spectra for the plasma oxide with sputter-etching (ES-200, (AlK α)).

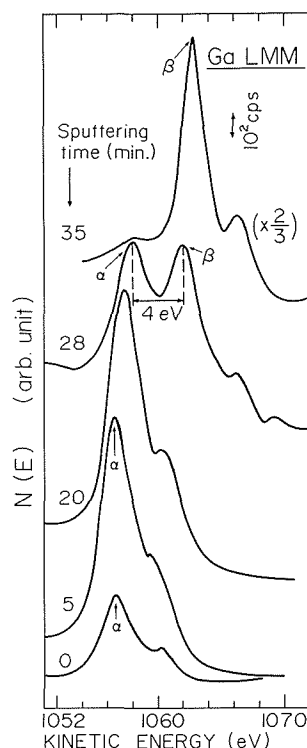


Fig. 6. Variation of As-L₃M_{4,5}M_{4,5} spectra for the plasma oxide with sputter-etching (ES-200, AlK α).

3.2 Charge up shift の補正

Charge up shift の補正法としては従来 2 つの方法が提案されている。第 1 は flood gun 装置により、X 線照射下の試料に低速電子を照射し、charge up を打消そうというものである。しかし、この装置を効果的に使うためには経験的に最適条件を見出す必要がある。第 2 の方法は結合エネルギーが既知である標準物質を試料と同一条件下で測定し、その結合エネルギーを基準にする方法である。この場合は試料と標準物質の両方で charge up shift 量が同じであると仮定している。標準ピークとしては表面汚染に由来する C1s や、蒸着した金からの Au 4f_{7/2} ピークなどがよく用いられるが、in-depth profile を測定しながら各スパッタ時間において charge up shift の補正を行なうためには、いずれの方法も好ましくない。

金蒸着膜を標準とする場合には、蒸着により下地試料からの信号強度が低下するのみならず、各 S.T. において一定の厚さの金蒸着膜を作製しなくてはならない。さもなくば得られた in-depth profile の S.T. は膜厚に比例しない。また、それが可能であっても測定手順は煩雑となり誤差も大きくなる。

他方 C1s を基準とする場合、①超高真空中では吸着炭素も同時にスパッタされ、表面から消失してしまう、②吸着炭素は必ずしも試料と同電位にない、③Mg K α 線を使用する場合、C1s と Ga-LMM (970 eV) ピークとが重なってしまう等の問題がある。①の問題は現実に筆者らの測定系において観測された。本研究では試料保持用に金あるいは銅箔を用いたが、これらについて②の問題を検討した。すなわちペレット状にプレスした As₂O₃ の粉末試料の 1 つ(試料 a) を金属部

Table 3. Variation of kinetic energies of photoelectrons before and after the use of flood gun (ES-200, AlK α)

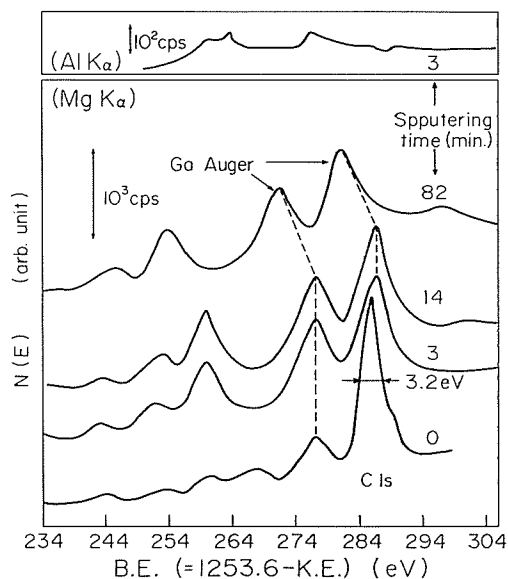
Sample	Flood gun	C1s		As 3d		O1s		Cu 2p $_{3/2}$	
		$E_k(\text{eV})$	$\Delta E_k(\text{eV})$	$E_k(\text{eV})$	$\Delta E_k(\text{eV})$	$E_k(\text{eV})$	$\Delta E_k(\text{eV})$	$E_k(\text{eV})$	$\Delta E_k(\text{eV})$
As $_2$ O $_3$	before	1191.2	6.4	1431.0	6.5	944.2	6.6	—	—
	after	1197.6		1437.5		950.8		—	
As $_2$ O $_3$ (covered with Cu)	before	1198.0	0.0	1431.4	6.5	945.0	6.6	557.8	0.0
	after	1198.0		1437.9		951.6		557.8	

分にはX線が照射されないように銅箔で保持し、他の1つ(試料b)では金属部にもX線が照射されるようにした。両者について flood gun の使用前後の運動エネルギーの変化を調べた。その結果を Table 3 に示した。表のように試料aではC1s, As 3d, O1s の各ピークとも約6.5 eV 増加したのに対し、試料bではC1s, Cu 2p $_{3/2}$ の運動エネルギーは変化しなかった。

以上の事実は表面吸着炭素は銅板と同電位にはあるが、試料とは必ずしも同電位ではなく、試料の charge up shift の補正には不適当であることを示している。Fig. 7は③の問題を検討した結果である。この図はESCA-3によりプラズマ酸化膜をAlK α および MgK α で測定したもので、それぞれの結果を図の上欄、下欄に示してある。ES-200 (AlK α) を用いた場合には十数分のスパッタ・エッチングにより消失していたC1s ピークが、真空度が

1桁以上良い (Table 1 参照) ESCA-3 装置では、スパッタ・エッチングの進行とは無関係にみかけ上2つのピークとなって観測された。スパッタ・エッチング以前 (S.T.=0) で検出されたピークは主として表面汚染物質によるC1s ピークであると考えられるが、その半値幅は3.2 eVであり、分解能に大差のないES-200 (AlK α) 装置で測定された2 eV に比べてかなり大きい。この原因はC1s ピークに Ga-LMM のオージェピークが重なっているためと考えられる。MgK α の場合には、S.T.=3分以後においても274~294 eV にかけて2つのピークが出現したが、AlK α の場合にはS.T.=3分以後ではこのようなピークは出現しない。したがってMgK α 線照射により検出された2つのピークは、Ga-L $_3$ M $_2$ M $_{4,5}$ ($\approx$ 970 eV) と Ga-L $_3$ M $_3$ M $_{4,5}$ ($\approx$ 980 eV) のオージェピークであると考えられ、この場合にはC1s は結合エネルギーの補正の基準としては不適当である。

以上の理由から、本研究においてはO1sの結合エネルギーを基準にして他のピークの結合エネルギーを求める方法と、光電子ピークとオージェピークのエネルギー差を利用する方法により、charge up shift の補正を試みた。

**Fig. 7.** Overlapping of C1s spectra with Ga-L $_3$ M $_{4,5}$ spectra (ESCA-3, MgK α).

まず O1s ピークを基準とする charge up shift の補正法について述べる。この方法は Fig. 3 でみられた様に酸化層、界面を通じて O1s ピークの半値幅は一定で単一ピークと考えられ、しかも他のピーク (Fig. 4~6) と同じくスパッタ・エッチングにつれて運動エネルギーの高い方へピーク位置が推移していることにヒントを得たものである。Charge up shift 量を $\Delta\phi$ とすると、観測される O1s 電子の運動エネルギー $E_K(\text{O1s})$ は

$$E_K(\text{O1s}) = h\nu - E_B(\text{O1s}) - \Delta\phi \text{ [eV]} \quad (2)$$

で表わされる。 $E_B(\text{O1s})$ は電子の結合エネルギーで、ここでは金野⁸⁾ による値 (=530.0 eV) を用いた。同様に化学種 i の j 準位の電子に対しては

$$E_K(ij) = h\nu - E_B(ij) - \Delta\phi \text{ [eV]} \quad (3)$$

と表わせる。なお $h\nu$ は用いた特性 X 線のエネルギーである。O1s ピークより求めた $\Delta\phi$ によりプラズマ酸化膜の各ピークの charge up shift を補正した結果を Table 4 に示した。Table 4 によれば S.T.=5~25 分で各酸化物ピークのみかけ上のシフトは charge up shift のみによるものであると結論できる。

このように O1s ピークを基準とする補正法は極めて満足すべき結果を与えたが、この方法は O1s ピーク強度が弱くなる界面後半からバルクにかけての領域では適用できない。そこでこの領域に対しては光電子ピークとオージェピークのエネルギー差をとる方法を適用した。

Fig. 4~6 でみられた様に Ga 3d, As 3d の光電子ピークの chemical shift 量と Ga-LMM, As-LMM オージェピークのそれは異なる。他方 charge up shift 量はどのピークに関しても同じである。したがって、光電子ピークとオージェピークのエネルギー差がスパッタ・エッチング時間に関係なく一致すれば charge up shift, 異なれば chemical shift と考えることができる。

この方法をプラズマ酸化膜に適用したのが Table 5 である。この表によれば、酸化層から界面にかけては

Table 4. Binding energies of As3d and Ga3d electrons of the plasma oxide determined with reference to O1s (=530.0 eV) (ES-200, AlK α)

S. T.*1 (min)	$\Delta\phi$ *2	$E_B(\text{As3d})$ *3 (eV)				$E_B(\text{Ga3d})$ *3 (eV)		Layer
		ox*4	Average	unox*5	Average	ox*4	Average	
0	7.0	43.7		—		19.0		surface
5	6.8	43.4	43.3 ± 0.2	40.6	40.7 ± 0.3	19.2	19.2 ± 0.2	oxide layer
10	6.5	43.5		40.9		19.3		
15	6.3	43.4		40.6		19.3		
20	6.0	43.5		40.8		19.4		
22	5.7	43.3		40.7		19.3		
25	5.6	43.1		40.4		19.2		
28	5.0	44.0	44.0	40.4	40.4	19.0	19.0	interface
32	5.0	44.0		40.4		19.0		
35	5.0	44.0		40.4		19.0		
40	0	—		40.4		—		bulk

*1: sputtering time, *2: the charging-up shift, *3: binding energies of the electrons,

*4: oxidized peak, *5: un-oxidized peak

Table 5. Differences in kinetic energies between the photoelectrons and the Auger electrons for Ga and As (ES-200, Alk α)

S.T.*1 (min)	$\Delta E_k(\text{As})^{*2}$ (eV)				$\Delta E_k(\text{Ga})^{*3}$ (eV)				Layer
	ox*4	Average	unox*5	Average	ox*4	Average	unox*5	Average	
0	223.0		—		403.9		—		surface
5	222.8		220.6		404.0		—		oxide layer
10	222.8		220.6		404.0		—		
15	222.8	222.8	220.6	220.9	404.0	403.9	—		
20	222.8	± 0.1	221.2	± 0.3	403.9	± 0.1	—		
22	222.8		221.2		403.9		—		
25	222.6		221.2		403.9		—		
28	222.6		220.2		broad		broad		interface
32	222.6	222.6	220.3	220.2	—		400.8	± 0.1	
35	222.6		220.2	± 0.1	—		400.7		
40	—		220.2		—		400.7		bulk

*1: sputtering time, *2: $\Delta E_k(\text{As}) = [E_k(\text{As } 3d) - E_k(\text{As-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5})]_{\text{ox}}$ or $_{\text{unox}}$.

*3: $\Delta E_k(\text{Ga}) = [E_k(\text{Ga } 3d) - E_k(\text{Ga-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5})]_{\text{ox}}$ or $_{\text{unox}}$.

*4: oxidized peak, *5: un-oxidized peak

$$\Delta E_K(\text{As})_{\text{ox}} = \left[E_K(\text{As } 3d) - E_K(\text{As-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}) \right]_{\text{ox}} = 222.8 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_K(\text{Ga})_{\text{ox}} = \left[E_K(\text{Ga } 3d) - E_K(\text{Ga-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}) \right]_{\text{ox}} = 403.9 \pm 0.1 \text{ eV}$$

また界面からバルクにかけては

$$\Delta E_K(\text{As})_{\text{unox}} = \left[E_K(\text{As } 3d) - E_K(\text{As-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}) \right]_{\text{unox}} = 220.2 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_K(\text{Ga})_{\text{unox}} = \left[E_K(\text{Ga } 3d) - E_K(\text{Ga-L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}) \right]_{\text{unox}} = 400.8 \pm 0.1 \text{ eV}$$

とそれぞれの領域で各ピークのエネルギー差は非常によく一致した。

Table 4 と Table 5 に示した結果より、酸化層から界面にかけての As 3d の酸化ピーク、酸化層からバルクにかけての As 3d の未酸化ピーク、酸化層の Ga 3d の酸化ピークはそれぞれ同一結合状態にある Ga および As によるもので、O1s の結合エネルギーを 530.0 eV とすれば結合エネルギーは $E_B(\text{As } 3d)_{\text{ox}} = 43.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ (S.T. = 0~28 分), $E_B(\text{As } 3d)_{\text{unox}} = 40.7 \pm 0.3 \text{ eV}$ (S.T. = 5~35 分), $E_B(\text{Ga } 3d)_{\text{ox}} = 19.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ (S.T. = 0~25 分) と求められる。また ESCA-3 (MgK α) を用いた測定により界面からバルクにかけての Ga-LMM の未酸化ピークは同一結合状態、すなわち Ga-As 結合に基づくものであることが判明しており、Ga 3d の未酸化ピークの結合エネルギーは以下のように求めることができる。Fig. 8 はプラズマ酸化膜の Ga-LMM ピーク (Fig. 5) および Ga 3d ピーク (Fig. 4) をまとめたものである。図のように Ga-LMM の酸化ピーク同士未酸化ピーク同士を一致させて書いた場合には、

$$E_B(\text{Ga } 3d)_{\text{ox}} - E_B(\text{Ga } 3d)_{\text{unox}} = \Delta E_K(\text{Ga})_{\text{ox}} - \Delta E_K(\text{Ga})_{\text{unox}} + 4.0$$

のような関係となっており、それぞれに先きに得られた値を代入すると、未酸化 Ga の 3d 電子の結合エネルギーは 18.3 eV と求められた。

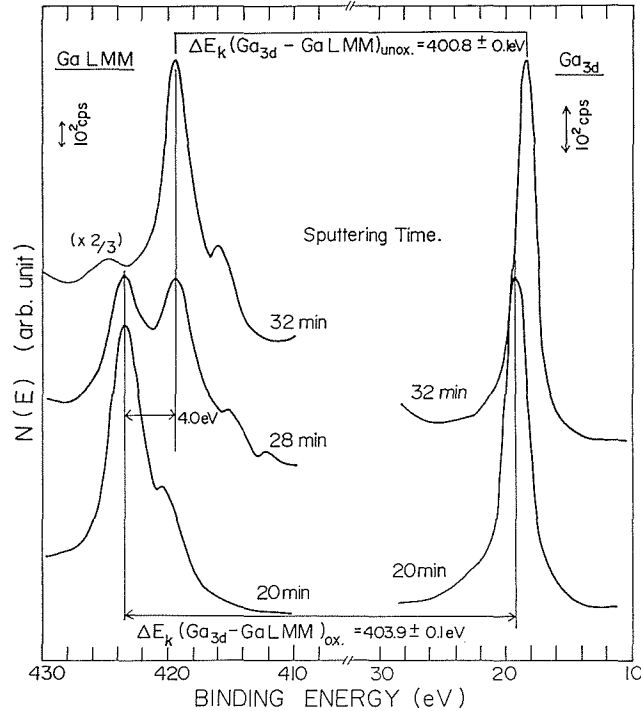


Fig. 8. Determination of $E_B(\text{Ga}3d)_{\text{unox}}$. $\text{Ga-L}_3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ and $\text{Ga}3d$ spectra are taken from Fig. 4(b) and Fig. 5, respectively.

上記の様な結合エネルギーに対応する各元素の結合状態を検討するために、標準物質との比較を行なった。

まず $\text{Ga}3d$, $\text{As}3d$ の各未酸化ピークはバルクのピークと一致するので、 Ga-As あるいはそれと類似の As-As 結合に基づくものであると結論できる。他方、酸化物ピークの同定には標準の酸化物ピークとの比較が必要である。

3.3 酸化物ピークの同定

Ga_2O_3 と As_2O_3 の粉末をペレット状にした試料で得られたスペクトルを Fig. 9, 10, 11, 12

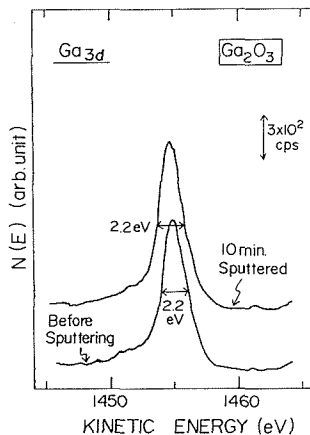


Fig. 9. $\text{Ga}3d$ spectra for Ga_2O_3 (ES-200, $\text{AlK}\alpha$).

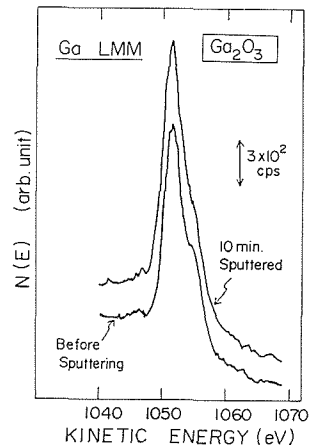


Fig. 10. $\text{Ga-L}_3\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ spectra for Ga_2O_3 ($\text{AlK}\alpha$).

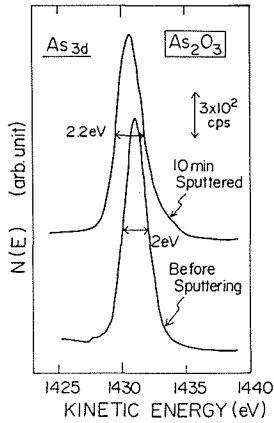


Fig. 11. As 3d spectra for As_2O_3 (ES-200, AlK α).

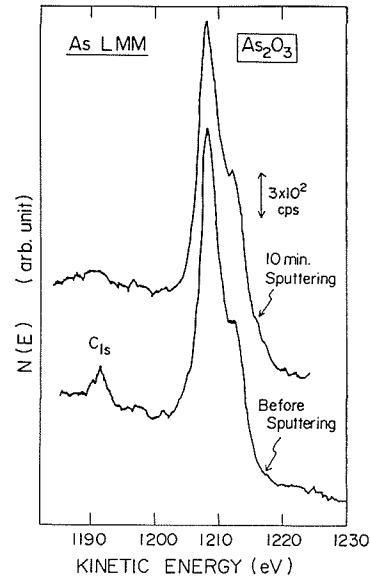


Fig. 12. As-L $_3$ M $_{4,5}$ spectra for As_2O_3 (ES-200, AlK α).

に示す。いずれの図もスパッタ・エッチング前後のスペクトルを併記した。Fig. 9, 10 は Ga_2O_3 からの Ga 3d および Ga-LMM スペクトルである。Ga 3d のスペクトルは単一ピークよりなりほぼ対称な形状をしている。またスパッタ・エッチング前後で半値幅、形状ともに不変である。Ga-LMM スペクトルにはスパッタ・エッチング前後とも高運動エネルギー側にショルダーが見られるが、これは未酸化 Ga によるものではないことは自明である。また、スパッタ・エッチング前後でピークの形状に大きな変化は見られない。Fig. 11, 12 は As_2O_3 からの As 3d および As-LMM スペクトルである。As 3d ピークでは半値幅がスパッタ・エッチングにより 2.0 から 2.2 eV にやや増加するが、その他の変化はない。As-LMM ピークはスパッタ・エッチングにより多少半値幅が増加する。またスパッタ・エッチング前後において高エネルギー側に、Ga-LMM の場合と同じく、ショルダーが見られたが未酸化 As によるものではない。

上記の標準試料からの各ピークの charge up shift を 3.2 節で述べた方法で補正し、陽極酸化膜およびプラズマ酸化膜の試料の酸化物ピークの値と比較すると Table 6 のようになる。表の

Table 6. Identification of the chemical state of the oxides in the anodic and plasma oxides

Sample	E_B [eV]*1		ΔE_k (As)*2 [eV]	ΔE_k (Ga)*3 [eV]
	As 3d	Ga 3d		
As_2O_3	43.4 ± 0.4	—	222.4 ± 0.5	—
Ga_2O_3	—	19.4 ± 0.5	—	403.5 ± 0.5
Anodic oxide	43.7 ± 0.2	19.5 ± 0.2	222.5 ± 0.3	403.7 ± 0.1
Plasma oxide	43.3 ± 0.2	19.2 ± 0.2	222.8 ± 0.2	403.9 ± 0.1

*1: binding energies corrected with O1s (530.0 eV),

*2: ΔE_k (As) = $[E_k(\text{As } 3d) - E_k(\text{As-L}_3\text{M}_{4,5})]_{\text{ox}}$.

*3: ΔE_k (Ga) = $[E_k(\text{Ga } 3d) - E_k(\text{Ga-L}_3\text{M}_{4,5})]_{\text{ox}}$.

ように、陽極酸化膜およびプラズマ酸化膜試料の各酸化物ピークは As_2O_3 および Ga_2O_3 に対応することが明らかとなった。

3.4 酸化層における未酸化物の存在

Fig. 4 (a)に見られたように、プラズマ酸化膜の As 3d ピークはスパッタ・エッチング前には単一ピークであるが、後には2つのピークに分離した。この現象は陽極酸化膜でも見られた。この原因は酸化層中には未酸化 As が存在するが表面層にはほとんど存在しない、あるいは酸化状態の As がイオン衝撃により原子状 As に分解(還元)されるのいずれかによるものと考えられる。

Table 7. Examination of the ion-bombarding effects for As_2O_3 on chemical state of As under various bombarding conditions

Ion beam			ϕ^{*2}	Sputtering time (min)	E_B (As 3d) (O1s=530.0) (eV)	ΔE_k (eV)
E (keV)	I (μ A)	θ^{*1}				
0.5	10	60°	70°	11	43.8	222.3
0.7					44.2	221.9
0.9					43.8	222.2
1.2					43.6	222.3
0.7	2	60°	70°	15	43.6	—
	6				44.0	—
	10				44.0	—
	14				43.6	—
0.7	14	15°	70°	15	43.9	222.4
		30°			43.6	222.2
		45°			43.8	222.3
		60°			43.8	222.2
		75°			44.0	222.2
		90°			43.8	222.0
0.7	10	60°	80°	11	44.0	222.2
			70°		44.2	221.9
			50°		44.3	222.6
			30°		43.7	222.6
			15°		44.0	222.5
1.2	10	60°	80°	11	43.7	—
			70°		46.6	222.3
			50°		43.5	—
			30°		43.5	—
			15°		43.4	—
before sputtering			70°	—	43.4	222.8

*1: incident angle of the ion beam with respect to surface normal.

*2: angle of the optical axis of the analyzer with respect to surface normal.

この原因を確かめるために標準試料の As_2O_3 をスパッタ条件, ESCA 測定条件を様々に変えて測定を行なった。その結果を Table 7 に示した。いずれの実験条件においても As 3d ピークの分離は起きないが, As 3d, As-LMM の半値幅がスパッタ・エッチングの前後でやや増加した。しかし, 結合エネルギーは表のように $43.0 \pm 0.5 \text{ eV}$ と一定に保たれている。

従って $0.5 \sim 1.2 \text{ keV}$ の範囲のイオン衝撃によっては $\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}$ の分解 (還元) はほとんど起こらず, プラズマ酸化膜及び陽極酸化膜中で検出された未酸化 As は, ほとんど試料本来のものであると結論できる。2 keV のイオン衝撃によっても未酸化 As への分解が起こらないことは, C. C. Chang ら⁹⁾ によっても認められている。

次にプラズマ酸化膜 (Fig. 4, 5) と標準試料 (Fig. 9, 10) の Ga 3d, Ga-LMM ピークを比較し, 酸化層における未酸化 Ga の存否を考察する。

プラズマ酸化膜の Ga 3d (Fig. 4 (b)) の酸化層中のピークはスパッタ・エッチング前後で分離は起こらず, また S.T.=0~25 分で半値幅は $2.0 \sim 2.2 \text{ eV}$ とほとんど変わらない。この値は Ga_2O_3 標準試料からの Ga 3d ピーク (Fig. 9) と一致している。

またプラズマ酸化膜中の Ga-LMM (Fig. 5) ピークの高エネルギー側にショルダーが認められるが, その大きさはスパッタ・エッチングしても変わらず, かつ標準試料 (Fig. 10) と同程度であり, プラズマ酸化膜中には未酸化 Ga は存在しないと結論できる。

以上の結果を総合するとプラズマ酸化した GaAs 酸化層は As_2O_3 , Ga_2O_3 および未酸化 As よりなることが明らかとなった。上述の議論は, 程度の差はあるが, 陽極酸化膜についても同様に成立する。

3.5 プラズマ酸化膜, 陽極酸化膜の in-depth profile の比較

上記のようにプラズマ酸化膜と陽極酸化膜はともに As_2O_3 , Ga_2O_3 および未酸化 As よりなることが判明したが, in-depth profile には大きな相違が見出された。Fig. 13 にプラズマ酸化膜を ES-200 (AlK_α) で測定した in-depth profile の一例を, また Fig. 14 に陽極酸化膜を ESCA-3 (MgK_α) で測定した in-depth profile の一例を示す。両図を比較すると, プラズマ酸化膜, 陽極酸化膜の界面はともにシャープであるが, 酸化膜の組成はかなり異なることがわかる。

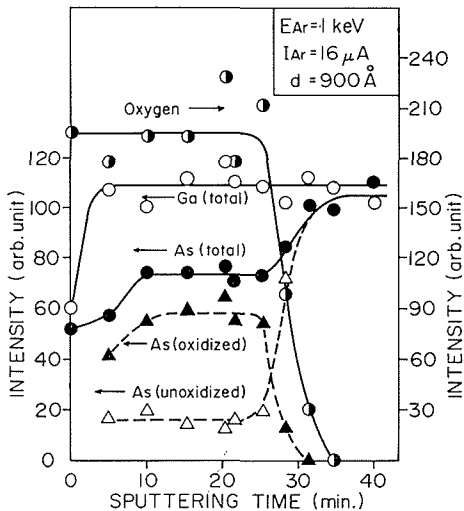


Fig. 13. An example of the in-depth profiles of the plasma oxides (ES-200, AlK_α).

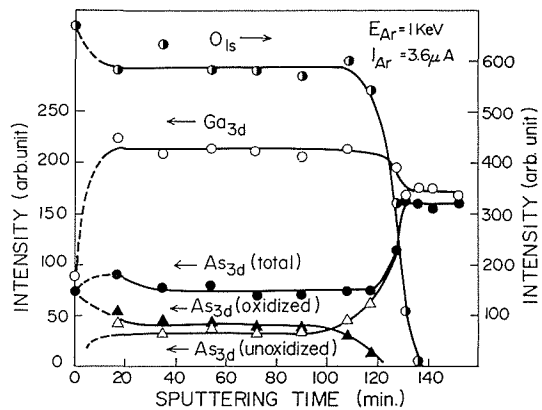


Fig. 14. An example of the in-depth profiles of the anodic oxides (ESCA-3, MgK_α).

プラズマ酸化膜の酸化層中で成分元素の分布がほぼ均一な S.T.=10~25 分の領域でピーク強度を比較すると, Ga3d=1 に対して As3d=0.7, O1s=1.8 であり, As3d のうち未酸化ピークの占める割合 (未酸化 As 率) は約 22% であった。他方陽極酸化膜の酸化層中のピーク強度比は Ga3d=1 に対して As3d=0.4, O1s=2.8 であり未酸化 As 率は約 44% であった。この結果は, 従来の AES-SIMS^{2),3)} 測定の結果とは逆の傾向となっており, この点を更に詳細に検討した。

Table 8 は ES-200 (AlK α) と ESCA-3 (MgK α) で測定したプラズマ酸化膜および陽極酸化膜の in-depth profile の測定結果をまとめたものである。表のように, ES-200 (AlK α) による測定では, 陽極酸化膜中での As および O の存在比はプラズマ酸化膜よりも大きく, また未酸化 As 率はプラズマ酸化膜の方がかなり大きい。この傾向は従来の測定結果とよく一致する。他方 ESCA-3 (MgK α) による測定結果は, ES-200 による測定, あるいは AES-SIMS の測定結果ともかなり異なる。すなわち, As の存在比が低めに, O の存在比および未酸化 As 率が高めに評価されている。しかし陽極酸化膜での As および O の存在比はプラズマ酸化膜よりは高く, かつ未酸化 As 率はより少ないという点では, 他の測定結果とよく一致する。

Table 8. Summary of chemical composition of the oxide films

ESCA system	Sample	Sputter-etching conditions		Intensity ratio (Ga3d : As3d : O1s)	[As] _{ox} /([As] _{ox} + [As] _{unox})* (%)
		E _{Ar} (keV)	I _{Ar} (μ A)		
ES-200 (Al K α)	AN-4	0.7	14	1 : 0.7 : 2.5	17
	AN-9	1.0	16	1 : 0.8 : 2.0	16
				Av. 1 : 0.8 : 2.3	17
	PL-1	1.2	14	1 : 0.6 : 2.1	33
	PL-1	1.0	16	1 : 0.7 : 1.8	22
				Av. 1 : 0.7 : 2.0	28
ESCA-3 (Mg K α)	AN-9	1.0	3.6	1 : 0.4 : 2.8	44
	AN-6 a	2.0	8.6	1 : 0.4 : 3.2	40
				Av. 1 : 0.4 : 3.0	40
	PL-2	2.0	8.6	1 : 0.3 : 2.5	58
	PL-2	1.5	8.6	1 : 0.3 : 2.5	63
				Av. 1 : 0.3 : 2.5	61

*: intensity ratio of As3d peak due to un-oxidized As to the sum of As3d peaks due to oxidized and un-oxidized As.

ES-200 (AlK α) および ESCA-3 (MgK α) 両装置の測定結果の不一致の原因は明らかではないが, 用いた特性 X 線または検出条件等の違い, すなわち分析器の掃引方法その他による個々のピークの感度およびバック・グラウンドのエネルギー依存性に違いがあるためと考えられる。この原因の解明には同一装置内で二種の X 線源を使いわけ, 両者による感度の精密な検定が必要である。

4. 結 言

ESCA による表面分析とスパッタ・エッチングを併用して GaAs のプラズマ酸化膜および陽極酸化膜の in-depth profile を測定した結果, 次の知見を得た。

(1) ESCA による in-depth profile の測定中に起こる各ピークの charge up shift を補正するには、O1s ピークを基準とする方法と同一成分元素からの光電子ピークとオージェピークとの運動エネルギー差をとる方法が極めて有用である。

(2) プラズマ酸化膜と陽極酸化膜の酸化層は As_2O_3 , Ga_2O_3 および未酸化 As から構成されている。

(3) 酸化層の As および O の存在比は陽極酸化膜の方がプラズマ酸化膜より多い。

(4) 酸化層の As のうち未酸化 As の占める割合は陽極酸化膜の方がプラズマ酸化膜より少ない。

(5) ESCA による in-depth profile の測定は成分元素の存在比のみならず、結合状態をも同定可能で、GaAs をはじめとする化合物半導体の不活性化技術確立の上で極めて有用である。

尚、本研究を行なうにあたり、プラズマ酸化膜試料を提供して下さった東京大学電子工学科菅野教授、陽極酸化膜の作製に御協力頂いた本学電気工学科長谷川助教授に感謝いたします。また ESCA 装置の使用について種々ご協力いただいた本学工学部工業分析第一講座永山教授ならびに金野博士に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 菅野卓雄：真空，**19** (1976), 60.
- 2) K. Watanabe, M. Hashiba and T. Yamashina: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **17-1** (1978), 335.
- 3) K. Watanabe, M. Hashiba, Y. Hirohata, M. Nishino and T. Yamashina: Thin Solid Films, **56** (1979), 63.
- 4) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamerlin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis—Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by means of Electron Spectroscopy; Almqvist and Wilmsells Batryekeri AB, Sweden (1967).
- 5) 長谷川英機：応用物理，**47** (1978), 439, 441.
- 6) K. Yamasaki and T. Sugano: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **17-1** (1978), 321.
- 7) C. W. Wilmsen and R. W. Kee: J. Vac. Sci. Technol., **15** (1978), 1513.
- 8) 金野英隆：金属表面技術，**29** (1978), 425.
- 9) C. C. Chang, R. P. H. Chang and S. P. Murarka: J. Electrochem. Soc., **125** (1978), 483.