

## 話題

# メイキング・オブ・『InP, InAs, InSb表面清浄化の検討』

## — JSA投稿時の裏話 —

野々上 寛<sup>1)</sup>、児島淳子<sup>2)</sup>、中村誠<sup>3)</sup>、田中彰博<sup>4)</sup>、二澤宏司<sup>5)</sup>

1) 三洋電機 (株) ニューマテリアル研究所 〒573-8534 枚方市走谷1-18-13

2) (株) 松下テクノリサーチ 技術部 〒570-8501 守口市八雲中町3-1-1

3) 富士通 (株) ULSI開発部 〒211-8588 川崎市中原区上小田中4-1-1

4) アルバック・ファイ (株) 〒253-0084 茅ヶ崎市円蔵370

5) 理学電機工業 (株) 〒569-1146 高槻市赤大路町14-8

(1998年4月24日受理)

Making of [Surface Cleaning Method for InP, InAs and InSb Wafers]

-The inside story-

H. NONOUE<sup>1)</sup>, A. Kojima<sup>2)</sup>, M. Nakamura<sup>3)</sup>, A. Tanaka<sup>4)</sup> and A. Nisawa<sup>5)</sup>

1) SANYO Electric Co., Ltd. 1-18-13, Hashiridani, Hirakata, Osaka 573-8534

2) Matsushita Technoresearch Inc. 3-1-1, Yagumo-nakamachi, Moriguchi, Osaka 570-8501

3) FUJITSU Ltd. 4-1-1, Kamikodanaka Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-8588

4) ULVAC-PHI, Inc. 370 Enzo Chigasaki Kanagawa 253-0084

5) Rigaku Industrial Corporation 14-8 Akaoji, Takatsuki, Osaka 569-1146

(Received April 24 1998)

### 1. はじめに

JSA原稿『InP, InAs, InSb表面清浄化の検討』[1]では、機関DDのモノクロAl X線のエネルギーは、校正した結果1486.8eVであるとし、その校正方法を含めて、さりげなく記述している。しかし、Al K $\alpha$ のエネルギーは、1486.6eVであり、物理定数と異なっている。これは本当に正しいのか…?

### 2. データは真実を物語る?

本稿を執筆するにあたり、機関ANと機関DDでラウンドロビンを行った。X線源は、

AN : Alコンベンショナル

DD : Alモノクロ

両者共にAlながら、コンベンショナルとモノクロの違いがある。

修正オージェパラメータを解析に用いるために、X線エネルギーが1486.6eVと考えて計算すると、機関間ではおしなべて0.2eVの差が認められた。何故か?

### 3. X線エネルギーは何が正しいのか?

機関DDでは、Alモノクロのエネルギーを調整する際、JSA[1]に記述した方法を用いていた。ただ、担当者は、この物理的

な意味を考えたことがなく、単なるオフセット関数（仕事関数）で合わせ込みきれない部分を線源別に帳尻合わせするためであると考えていた。今回調整した時のエネルギー較正值は1486.8eV。この数値を使うと機関間の差がなくなり、きわめて良い一致を示すことになる。しかし、1486.8eVを使うという事は、オフセット関数の帳尻合わせではなく、測定時のX線エネルギーがその値であったと考える事になる。Al K $\alpha$ の値がコロコロ変わっても問題無いのか？ちなみに、その時のAu、Ag、Cuの結合エネルギー値を Table 1 に示す。（ ）内の M. T. Anthony、M. P. Seahの標準値[2]と比較すると、オージェピークはプラス、光電子ピークはマイナス側にシフトしている。

Table 1 Observed binding energies, Standard binding energies and differences for Au, Ag, Cu

| Peak                 | Binding energy (eV) | difference (eV)   |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| Ag MNN               | 1128.85 (1128.78)   | $\Delta E = 0.07$ |
| Cu 2p <sub>3/2</sub> | 932.60 ( 932.67)    | -0.07             |
| Cu LMM               | 568.00 ( 567.96)    | 0.04              |
| Ag 3d <sub>5/2</sub> | 368.15 ( 368.26)    | -0.11             |
| Au 4f <sub>7/2</sub> | 83.95 ( 83.98)      | -0.03             |
| Cu 3p                | 75.05 ( 75.14)      | -0.09             |

( ) Standard binding energies

#### 4. モノクロX線のエネルギーは変化するのか？

それでは、X線のエネルギーは変化するものなのか？そして、どのような調整を考えるのが適当か？メーカーの方に聞いてみた。

二澤（理学電機）談

（二澤と児島のメールのやり取りより抜粋）

位置調整の関係で0.2eV近くもずれるというようなことは十分考えられます。ご存じのようにモノクロは結晶分光器を用いているわけです。分光されるX線のエネルギーは基本的にブラッグの条件、

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

で決まります。通常XPSではこの条件を満たすように分光器が設計され、その設計どおりに製作されているはずですが、調整はこの設計どおり（正確には理想値）にすることは大変難しいことです。温度によっても2d値が変わることもありますし。とは言っても、全く設計値からずれているというのではなく、マニュアルどおりに調整を行えば結構いいところまで追い込めます。

田中（アルバック・ファイ）談

（田中と中村のメールのやり取りより抜粋）

1) 分光された光のエネルギーはどのくらい得るものか？

という点についてですが、どの程度定期的に調整を行っているか、どの程度装置を運転する環境を一定温度に保っているかなど、いくつかの要因が絡みます。

実用的に気付く範囲というものを、ざっと強度で1/2ぐらいに落ち込むところまでと考えますと、だいたいX線の半値幅程度まではずれることがあり得るという可能性が見えてきます。Al K $\alpha$ X線の場合であれば、 $\pm 0.4\text{eV}$ 程度まで考えても良いこととなります。

確かに、「回折信号強度が最大になる」も

しくは「信号強度が装置の性能として十分に取れている範囲でピーク幅が最小になる」という基準で調整が行われた直後であれば、さすがにこれほど大きいことはなく、 $1486.6 \pm 0.2 / -0.1 \text{ eV}$ 程度で収まると思います。

次に、光のエネルギー値の回折クリスタル温度に対する依存性ですが、これは水晶の熱膨張係数で決まります。ちなみに理科年表をひもといてみますと、水晶の熱膨張係数(線膨張係数)として[6.8ppm(軸に平行), 12.2ppm(軸に垂直), at 293K]という値が記されております。ところで、 $E = hc/\lambda$  ( $c$ は光速)とBraggの法則 $\lambda = 2d \sin \theta$ とから $\lambda$ を消去すると $E = hc/2d \sin \theta$ となり、 $d$ と $E$ とは反比例していることが分かります。光のエネルギーとして我々は小数点以下二桁について気にすることになりますが、0.01eVは1486.7eVに対して6.7ppmです。つまり、クリスタル温度1度について0.01eVの変化があり、10度変われば0.1eVの影響は出ます。2) その際に装置のX線エネルギーをどのようにすべきか?

分光された光のエネルギー値は「装置によって決まる値」であり、ピークのエネルギー値は物性値であると考えます。従って、そっくり同じ試料を「同じエネルギー分解能の装置関数」をもつ複数の装置を用いて測定するならば、同じピークエネルギー値が得られなければなりません。この点に関して厳密な取り扱いをしようとしているところだと思います。私としては、単色化した光を用いてエネルギー分解能の高いスペクトルを求め、そのスペクトルを元にしてなまらせたスペクトルを計算によって求めたときにAl  $K\alpha$  X線やMg  $K\alpha$  X線を用い

て与えられている結合エネルギー値に一致させるべきものであると思います。ちなみに、Seahによる測定値は文献などではどのようなエネルギー分解能で測定したのかということに対する記述がありません。本人に直接ただしたところ、Ag 3d<sub>5/2</sub>の半値幅で1.0eV程度の分解能で測定した模様でした。PHIの装置でいえば、24eVもしくは35eVというPass Energyを用いた場合に相当します。Seahの主張としては、計算でAu 4f<sub>7/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub>といった光電子ピークエネルギー値の差をもとめたところ、それはかなり広い範囲にわたって一定になっているので、分解能についてあまり気にかける必要はないと考えています。(これが本当であるか否かという点については、色々な観点から調べてみる必要はあると考えます。Seahが設定した「分光器の装置関数は、同じ半値幅のガウス関数で近似することができる」という前提が強すぎるので結果が甘くなっているとも考えられます。従って、小生はSeahが言うほどには楽観できませんけれども。)

結論としては、適当なエネルギー分解能で測定するときには、あくまでも電子分光器の動作が正常であるという前提がありますけれども、ピークエネルギー値が同じとなるように光のエネルギー値を定めるべきだと考えます。つまり、光のエネルギー値を光電子ピークのエネルギー値を用いて校正する作業を行っていることに相当します。Q1.1)の問題は、モノクロメータのアライメントを完全に行うのが難しいのでずれるというのは、以前のエネルギー軸校正のラウンドロビンの際に指摘されていた事項ですが、通常のPHIの装置を使っている

かぎりどの程度の範囲でずれを考えておいたら良いのでしょうか。

通常入力するAlのエネルギーは、1486.6eVですが±0.2eV位を考えておいたほうがいいのでしょうか？ 具体的な値と根拠を教えてください。

A 1. 先に述べさせていただきましたが、±0.2eVというのは適当な値だと思います。根拠は、小生の未発表データです。繰り返し行って1486.6~1486.8eVということが多くありますので、そのように考えております。

Q 2. 私達を使用しているMg K $\alpha$  (1253.6eV) やAl K $\alpha$  (1486.6eV) が怪しく、十分分解能の高い装置で測定した結果で、見直せと言うことですね。それでは、十分高い分解能の単色光のエネルギーはどの様にして知るのでしょくか？ なんか堂々巡りのようですね。

A 2. 1253.6eVや1486.6eVを疑っているわけではありません。あくまでも、エネルギーの絶対値を疑っているのは単色化された光についてです。しかし、スペクトルの微細構造を表現する能力にはかなりの差がありますから、その間の関係にも気を配る必要があると考えています。

例えば、Mg K $\alpha$  X線を用いたときには、ピークエネルギー値99.5eV (BE) でSi 2p光電子ピークが測定されるものとします。一方、単色化したX線で励起する高エネルギー分解能測定を行ったと考えましょう。光のエネルギー値を仮に1486.6eVとして測定を行ったところ、Si 2pピークのエネルギー値 (BE) が99.2eVと99.8eVに得られたものと考え

えます。

このとき、分光器のエネルギー分解能を変えながら測定する状況を計算でシミュレートします。いくつかの方法がありますが、例えばガウス関数を用いたコンボリューションを実行します。このようにすると、分解能を下げると測定するとピークエネルギー値が実は99.6eVになることが分かります。つまり、Mgで測定したときに比べ、光のエネルギー値が0.1eVだけ高かったことを示すことができます。

つまり、仮定された1486.6eVという値を1486.7eVにして測定結果を解釈するならば、すべての結果を矛盾無く説明することが出来ます。つまり、このときに必要なことは、計算なりなんんりの方法によって、分解能が変わることに対してピークエネルギー値がどのような変化を示すかと云うことが分かっているならば良いと云うことです。そうであれば、光のエネルギー値を較正することは可能であるわけです。

問題は、実際我々のような末端のユーザーが現実問題として、どの様に光のエネルギーを正しく測定するかです。最終的には、測定したピークの結合エネルギー値の誤差が最小となるように光のエネルギー値を定めるしかありませんので、もう少し基準をゆるめてMgの調整を行った後に単色化X線を用いて光のエネルギー値の較正を行っても大丈夫のように思います。

Q 3. これが、末端ユーザーの日常的な調整方法かもしれませんね。ただし、分光器が正しく動作しているのかをある程度知る必要があります、装置の正しい動作の確認には、Al (non mono) をやる必要も有りそうですね。

A 3. 光電子ピークだけに限って考えますが、標準試料としてAu, Ag, Cuと三つを揃える意味は、エネルギーの測定点を3箇所とし、二点で決めたエネルギー較正直線から第三のエネルギー値(Ag3d<sub>5/2</sub>)がどれだけずれているかを知ることができるようになるという意味を持たせるためでした。Mg, Al両方のX線を用いて測定を行うという意味は、運動エネルギーの較正に用いるエネルギー点の数を3から6に変えて精度を上げることが出来るということです。最低必要な数は3で、例えばMg K $\alpha$ X線を用いた3試料の測定がこれに当たります。6エネルギー点にする意味は、より広いエネルギー範囲において、較正に用いるエネルギー点の数を最小限度からゆとりを持たせたという点にあり、これは「信頼性」を向上させるという内容です。

結論を繰り返しますと、最低限度という意味では、3エネルギー点で十分ですので、「Al K $\alpha$ X線を使う必要があるか」という問いに対しては、最低限度という意味での必要はありません。従って、必要かという問いに対してならばNoと私は考えます。けれども、データの信頼性を向上させるためには、データ点の数は多いにこしたことはなく、その意味でAl K $\alpha$ X線を用いたデータはある方が良好といえます。

すなわち、機関DDの較正方法は、結果的には理にかなっていたと考えられる。(もともと本調整法は装置メーカー担当者からの直伝であり、おかしいはずはない…さすがメーカー。単に調整の意味を考えない担当者がぼんくらだったというわけです。)

## 5. 実際の現場でどうすべきなのか (まとめ)

現時点におけるAlモノクロX線源のエネルギー値の特定法として確実性が高いと思われる方法は、

1) Al K $\alpha$ X線源(コンベンショナル)により、その値が1486.6eVとして、Agを測定し、Ag3d<sub>5/2</sub>ピークのエネルギー値が368.15eVとなるよう、ワークファンクションを合わせる。ただし、Al K $\alpha$ X線源(コンベンショナル)の代わりにMg K $\alpha$ X線源(コンベンショナル)を1253.6eVとして用いても問題はないと思われる。

2) その状態で、単色化Al K $\alpha$ X線源でAgを測定し、Ag3d<sub>5/2</sub>のエネルギーが368.15eVとなるよう、X線エネルギー値をシフトして合わせる。

ふだん何気なくXPSを用いていると、Binding Energyさえちゃんと出れば良いと思いがちである。しかし、複雑な解析を行う際は、オージェエネルギーが重要なカギとなる。装置をベストコンディションに保つのは当然であるが、調整の意味をよく考え、頭の中も常にベストコンディションにしておきたいものである。

## 参考文献

[1] 野々上 寛、児島淳子、中村誠 *J.Surf.Anal.* 4,77(1998)

[2] M.T.Anthony and M.P.Seah, *Surf.Interface Anal* 6,95(1984)