

技術報告

AES Depth-profile データ処理方法の検討

---ファクターアナリシスと非負拘束付最小二乗法の比較---

北田隆行・原田朋子・田沼繁夫
(株) ジャパンエナジー分析センター
〒335-8503 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35
e-mail : tkitada@j-energy.co.jp

(1999年5月6日受理 ; 1999年5月20日掲載決定)

AESによるDepth Profileを測定する場合、化学種のピークの重なりが存在する場合は正確な結果を得ることができない。このようなデータを解析する方法として、田沼等は非負拘束付最小二乗法を用いたピーク分離による方法を提案しており、また近年ではファクターアナリシスが化学の分野で得られる様々なスペクトルの解析に応用されている。この両者を比較した結果、両者はほぼ同様の結果を与えた。しかしながらファクターアナリシスでの解析結果は濃度プロファイルに負の成分が発生する可能性があり、より簡便な解析方法としては非負拘束付最小二乗法を用いたピーク分離による方法が有効だと結論される。

A Comparison with a Factor Analysis and a Non-negative Least Square curve fitting method for Auger depth profiles

T.Kitada,T.Harada, and S.Tanuma
Japan Energy Analytical Research Center Co., Ltd.
3-17-35 Niizo-Minami, Toda-Shi, Saitama 335-8503
e-mail : tkitada@j-energy.co.jp

(Received May 6 1999; accepted May 20 1999)

It is very difficult to obtain the accurate Auger depth profile when two or more Auger peaks are overlapped. Then, we have applied a peak separation method making use of non-negative least square curve fit including peak shift correction to the Auger depth profiles of GaAs/AlAs, and it gave an excellent results. On the other hand, factor analysis has become popular method to the spectral analysis including peak separation. Then, we have compared them on the peak separation for the Auger depth profile which include the overlapped peaks. The resulting Auger depth profiles are excellent agreement one another. However, factor analysis sometimes gave a negative concentration. Then, the non-negative least square curve fitting is superior than factor analysis method for practical use.

1. はじめに

各種多層膜の構造やその組成を求める方法として各種表面分析手法に Ar などの希ガスイオンビームによるスパッタリングを併用させた方法が最も一般的である。特に、AES はその深さ方向分解能の良さから、様々な種類の多層膜の分析に利用されている。通常の化学種の AES 強度としては、スペクトル中の 2、3 個の点の強度から求められるのが一般的なやり方である。しかし、この方法ではピークの重複が存在する場合や同一元素の状態変化には充分に対応しきれない恐れがある。

最近では、多変量解析手法のひとつであるファクターアナリシス（因子分析、以下 FA と略す）が化学の分野で得られる様々なスペクトルの解析に応用され、成功をおさめている[1~2]。FA とは、多数のスペクトル群をデータ解析することによって存在する化学種の数を決し、それを基に化学種の相対的な濃度を計算する手法である。また、他に Depth Profile を解析する方法として、田沼等は非負拘束付最小二乗法を用いたピーク分離による方法（以下、NNLS と略す）を提案している[3]。今回は、AlGaAs/GaAs 膜試料において AES を用いて Depth Profile を取得し、その結果を FA および NNLS を用いて解析し、両者を比較して有効性の検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

今回検討に用いた試料は、GaAs 基板上に、 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ (30nm) / GaAs (640nm) を MBE 法で積層させたものである。試料模式図を図 1 に示す。

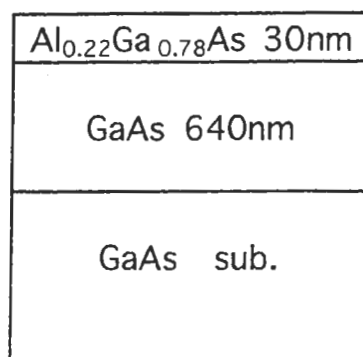


Fig.1 A cross section of sample.

2.2 測定

深さ方向分析に使用した装置は日本電子製オージェマイクロプローブ JAMP-30 である。測定時の加速電圧は 5kV、入射角度は試料面法線より 30° 、ビーム入射電流は $0.2\mu\text{A}$ 、ビーム径は $5\mu\text{m}\phi$ である。

測定したエネルギー範囲は、GaMVV 53eV、AlLVV 64eV、AsMVV 38eV を含む 25~85eV (ステップ幅 0.5eV) である。また測定は BBM (Beam Brightness Modulation) 法[4~5]で積分型スペクトル EN (E) を取得した。併用したイオンエッチングとしては加速電圧 1kV の Ar^+ イオンを使用した。1 回のエッチング時間は 15 秒である。取得したスペクトルの本数は 1 試料で 121 本である。

2.3 計算

計算に利用したソフトウェアおよびコンピュータは、MATLAB および Macintosh SE/30 である。FA 計算プログラムは MATLAB、NNLS 解析プログラムは True-Basic でそれぞれ筆者らが自作したものを用いた[3]。計算は、取得されたスペクトルを、Top-Hat フィルター ($n=31, \text{top}=15$) を用いてバックグラウンドを取り除き、次にそのデータを FA あるいは NNLS のプログラムを用いて解析するという手順で行った。この

フィルター処理のため、スペクトル領域は 32.5~77.5eV となった。また、FA

の計算フローを Appendix に記載する。

3. 結果

3.1 通常の AES Depth-Profile

Ga MVV および Al LVV ピークを測定して得られた Depth-Profile を図 2 に示す。

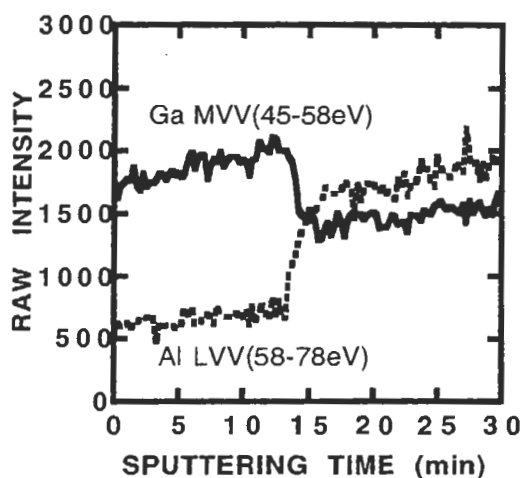


Fig.2 Measured Auger depth-profiles of AlGaAs/GaAs. Ga region:45-58eV, Al region:58-78eV. Ga and Al peak were overlapped.

この結果では、GaAs 領域で Al の強度が 0 にならないという問題が生じている。この原因を調べるために、5 分スパッタ後及び 25 分スパッタ後のスペクトルを図 3 に示す。

図 3 から明らかなように、Ga MVV および Al LVV ピークの裾の部分が重なってしまっている。これが正確な Depth-Profile を得られない理由である。従って、正確な界面の情報を得るためには、測定データの数学的処理が必要になる。

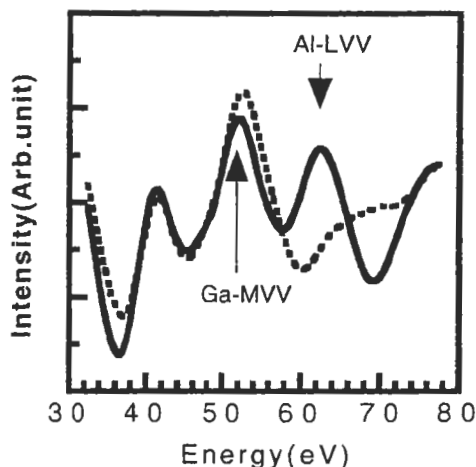


Fig.3 The spectrum of samples. Solid line shows after 5 minute sputtered spectra and Dotted line shows after 25 minute sputtered spectra.

3.2 最適領域の検討

FA の最適条件が不明のため、全領域 (32.5~77.5eV)、As 領域 (32.5~44.5eV)、AlGa 領域 (45.0~77.5eV) の 3 通りで FA を行い、最適条件の検討を行った。なお、テストベクトルはすべての領域において 5 分スパッタ後及び 25 分スパッタ後のスペクトルを使用した。

3.2.1 全領域 (32.5~77.5eV) 解析結果

測定結果のデータ行列から共分散行列を求め、これを固有値解析して得られた全固有値 (121 個) の大きさを常用対数スケールでプロットしたものを図 4 に示す。

左側の 2 個の固有値は他よりも 100 倍以上大きいことから、成分数 (n) は 2 と予想される。妥当な n の値を判断するために、上位 5 番目までの固有値、分散

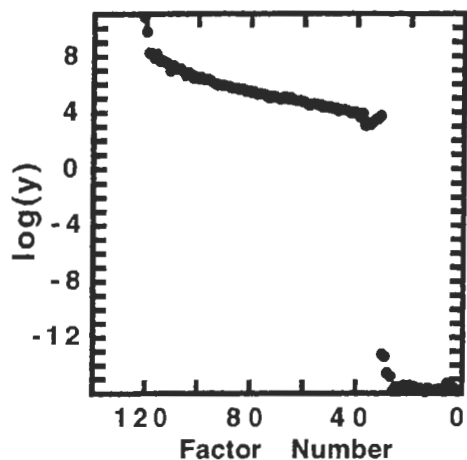


Fig.4 Analysis of variance in full-region (32.5-77.5eV).

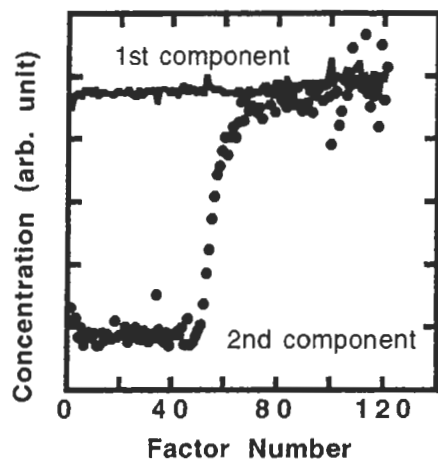


Fig.5 Concentration profile determined from 1st(solid line) and 2nd(circles) components.

値、寄与率、その差を表1に示す。

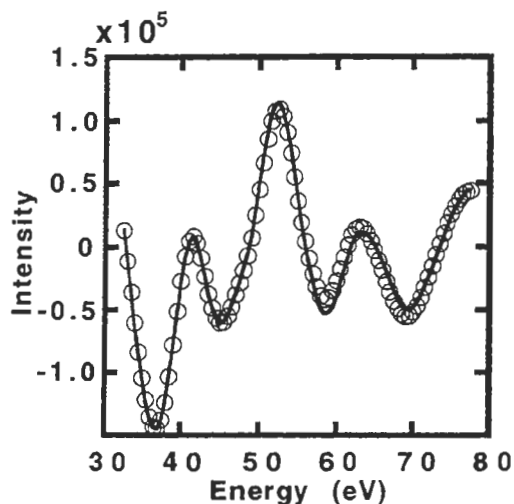


Fig.6 Result of target conversion of 1st component. Solid line was full-range 1st component and circles were result of target conversion. Value of target conversion is GaAs:4.5704 and AlGaAs:6.3406

Table 1 Analysis of variance in full-region(32.5-77.5eV).

Igenvalue	Variance	Contribution (%)	Difference
2.964×10^{13}	0.893300	89.33	-
4.358×10^{12}	0.093350	98.67	9.34
1.148×10^{11}	0.026480	98.93	0.26
7.390×10^{10}	0.025790	99.19	0.26
6.423×10^{10}	0.001188	99.31	0.12

この表から、第2成分から第3成分への寄与率の差は0.26と非常に小さいため、成分数は2と決定した。

この結果から得られた第1成分、第2成分の濃度プロファイルを図5に示す。これより、第1成分は深さ方向に関してほぼ一定で変化していないことがわかる。そのため、これは平均化された成分と考えられる。また、第2成分は深くなるにしたがってその強度が増加していることから AlGaAs の影響を受けている成分と考えられる。

第1成分および第2成分にターゲットテストを行った結果を図6及び7に示す。

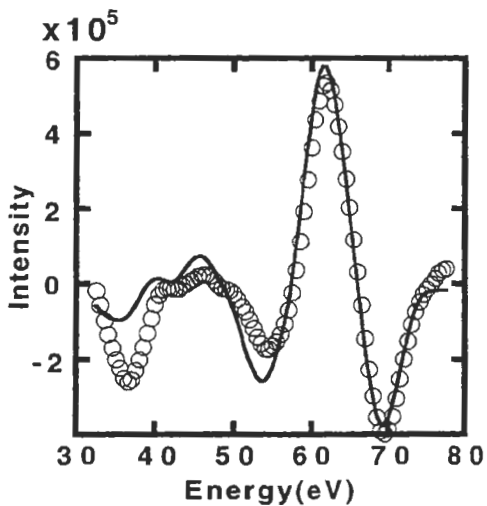


Fig.7 Result of target conversion of 2nd component. Solid line was full-range 2nd component and circles were result of target conversion. Value of target conversion is GaAs:0.4423 and AlGaAs:5.1716

得られたベクトルの形は、第1成分は良い一致を示した (χ^2 第1成分=0.7174) が、第2成分はそれほどよい一致を示さなかった (χ^2 第2成分=9.3594)。これは、テストベクトルの選択を変更しても改善されなかった。

3.2.2 As 領域 (32.5~44.5eV)

前述の方法と同様に、得られた全固有値 (121 個) の大きさを常用対数スケールでプロットしたものを図8に示す。

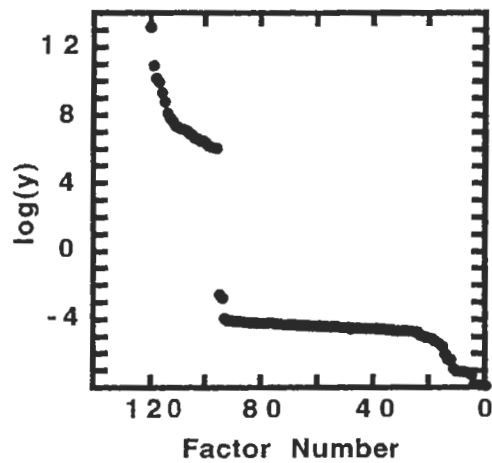


Fig.8 Analysis of variance in As-region (32.5-44.5eV).

左側の1個の固有値は他よりも100倍以上大きいことから、成分数 (n) は1と予想される。妥当な n の値を判断するために、上位5番目までの固有値、分散値、寄与率、その差を表2に示す。

Table 2. Analysis of variance in As-region(32.5-44.5eV).

Igenvalue	Variance	Contribution (%)	Difference
1.598×10^{13}	0.985100	98.51	-
9.025×10^{10}	0.008889	99.39	0.88
1.626×10^{10}	0.003149	99.70	0.31
9.720×10^9	0.001517	99.86	0.16
2.342×10^9	0.000788	99.94	0.08

この表から、第2成分から第3成分への寄与率の差は0.31と非常に小さいため、成分数は2以下であると考えられる。第1成分から第2成分への変化量は0.88%であるが、第2成分までを考慮に入れると寄与率の総計が99%を超えるため、成分数を2とした。

第1成分、第2成分の濃度プロファイルを図9に示す。この結果から、第1成

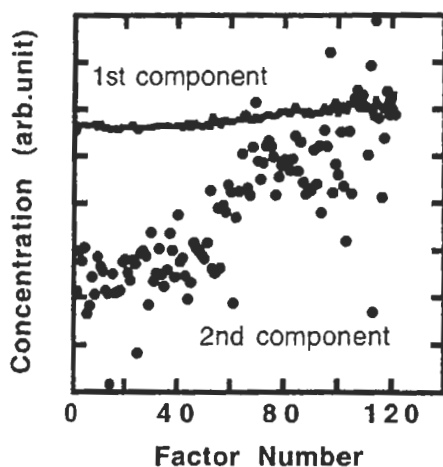


Fig.9 Concentration profile determined from 1st(solid line) and 2nd(circles) components.

分は深さ方向に関してほぼ一定で変化していないことがわかる。そのため、これは平均化されたAs成分と考えられる。また、第2成分は深くなるにしたがってその強度が増加していることからAlGaAs

のAs成分と考えられる。

第1成分および第2成分にターゲットテストを行った結果を図10及び11に示す。

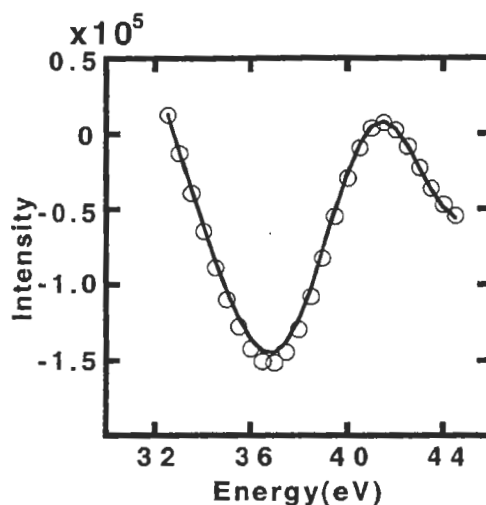


Fig.10 Result of target conversion of 1st component. Solid line was As-range 1st component and circles were result of target conversion. Value of target conversion is GaAs:5.9085 and AlGaAs:5.1315

得られたベクトルの形は、第1成分、第2成分ともに良い一致を示した (χ^2 第1成分=0.3723 χ^2 第2成分=0.3628)。
3.2.3 AlGa領域 (45.0~77.5eV)

FAによって得られた全固有値(121個)の大きさを常用対数スケールでプロ

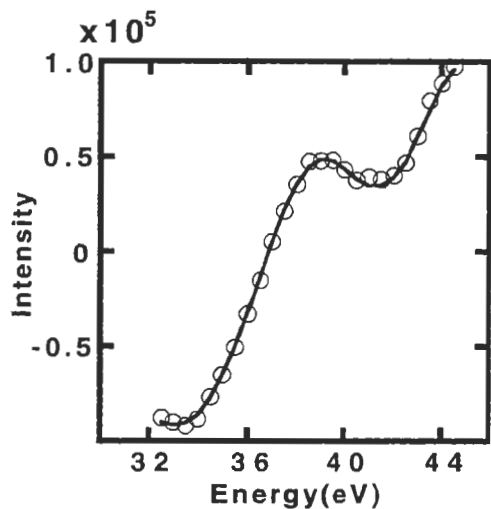
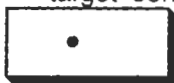


Fig.11 Result of target conversion of 2nd component. Solid line was As-range 2nd component and circles were result of target conversion. Value of target con- GaAs:0.8292 and AlGaAs:5.6239



ットしたものを図12に示す。

左側の2個の固有値は他よりも100倍以上大きいことから、成分数(n)は2と予想される。妥当なnの値を判断するために、上位5番目までの固有値、分散値、寄与率、その差を表3に示す。

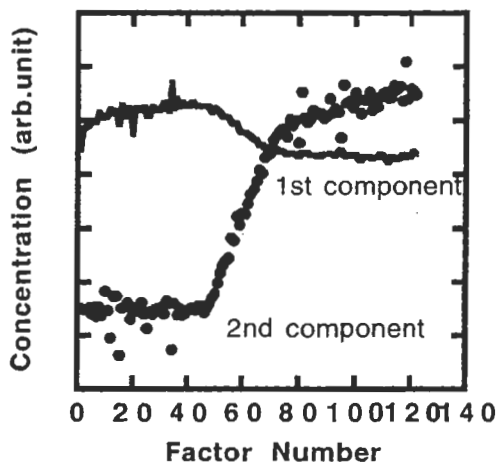


Fig.13 Concentration profile determined from 1st(solid line) and 2nd(circles) components.

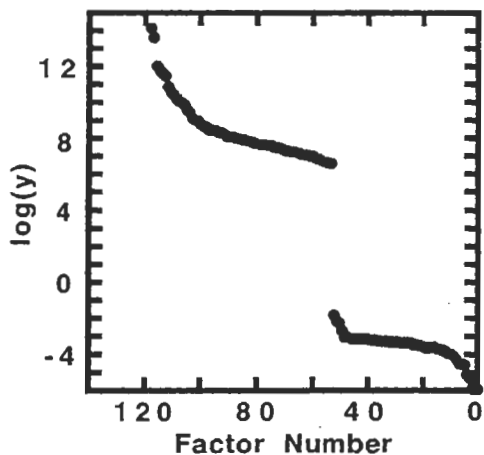


Fig.12 Analysis of variance in AlGa-region(45.0-77.5eV).

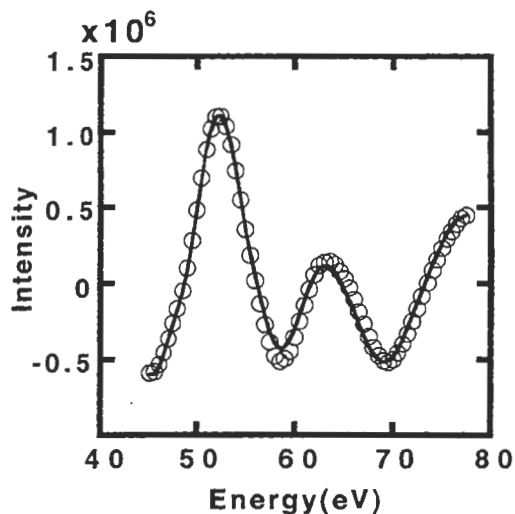


Fig.14 Result of target conversion of 1st component. Solid line was AlGa-range 1st component and circles were result of target conversion. Value of target conversion is GaAs:5.0035 and AlGaAs:5.8671

Table 3. Analysis of variance in AlGa-region(45.0-77.5eV).

Igenvalue	Variance	Contribution (%)	Difference
1.363×10^{13}	0.806800	80.68	-
4.208×10^{12}	0.175500	98.23	17.55
1.136×10^{11}	0.005364	98.77	0.54
6.316×10^{10}	0.004519	99.22	0.45
4.257×10^{10}	0.002648	99.48	0.26

この表から、第2成分までの寄与率は98.23%であり、第3成分以降の寄与率は0.54と非常に小さい。したがって成分数は2であると考えられる。そのため、AlGa領域でのFAにおける成分数を2とした。第1成分、第2成分の濃度プロファイルを図13に示す。この結果から、第1成分は深さ方向に関して若干濃度が

低下していることがわかる。これはAlGaAs中のAlGaとGaAs中のGaの平均化された成分であるが、後者の影響の方が大きいと考えられる。また、第2成分は深くなるにしたがってその強度が増加していることからAlGaAsのAl成分の影響を受けていると考えられる。

第1成分および第2成分にターゲットテストを行った結果を図14及び15に示す。得られたベクトルの形は、第1成分、第2成分ともに良い一致を示した(χ^2 第1成分=0.7599 χ^2 第2成分=0.4780)。しかし、この値は前出のAs領域における値よりも悪い結果であった。

以上より、フィッティングを示す指数の χ^2 の値としては、As領域を用いた場合が最も良い結果であった。したがって、FAによる解析計算の領域はAs領域(32.5~44.5eV)を用いて行うこととした。

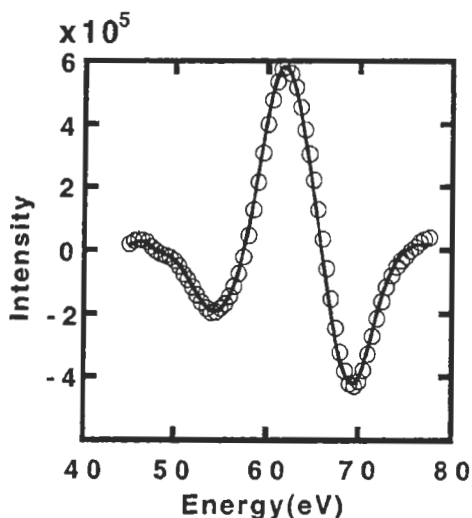



Fig.15 Result of target conversion of 2nd component. Solid line was AlGa-range 2nd component and circles were result of target conversion. Value of target conversion is GaAs:0.9957 and AlGaAs:5.8875

3.3 FA解析結果

ターゲットテストの結果から得られた変換行列を表4に示す。

Table 4. Result of target conversion.

	GaAs	Al _{0.22} Ga _{0.78} As
1st Component	5.9085	5.1315
2nd Component	0.8292	5.6293


 の結果を用いて濃度プロファイルを行った結果を図16に示す。

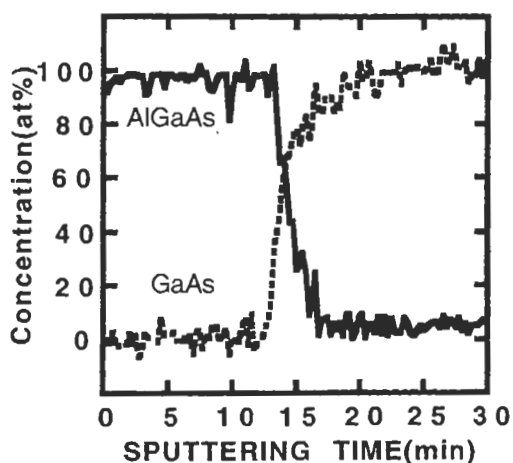


Fig.16 Resulting Depth-Profile by Factor Analysis.

この結果を図2と比較すると、FA 処理を行うことにより界面が明瞭に観察されることが明かとなった。したがって、この計算はうまく行えたと考えられる。

3.4 NNLS

元素 A,B のオージェピーク標準スペクトルをそれぞれ SA(E)、SB(E)とするとその2つが重複したピーク Sc(E)は次式で与えられる。

$$Sc^i(E) = \alpha SA^i(E) + \beta SB^i(E) \dots \dots (1)$$

ここで、E はエネルギー、i は深さ方向分析の表面から測定した深さ (測定回

数、時間) を表す。 α 、 β は元素 A,B の濃度である。通常の深さ方向分析の場合、 α 及び β が負になることはあり得ないため、非負拘束条件による最適値を求める必要がある。また、測定結果にピークシフトが存在する場合、式 (1) によるピーク合成結果の精度は大幅に低下する。従って、ピークシフトが存在し、それを補正することの意味が明らかである場合はこれを行うことが必要である。

測定開始後 15 分の測定結果を測定開始後 5 分及び 25 分の 2 本のスペクトルを標準としてピーク合成を行った結果を図 17 に示す。この結果から、界面付近の

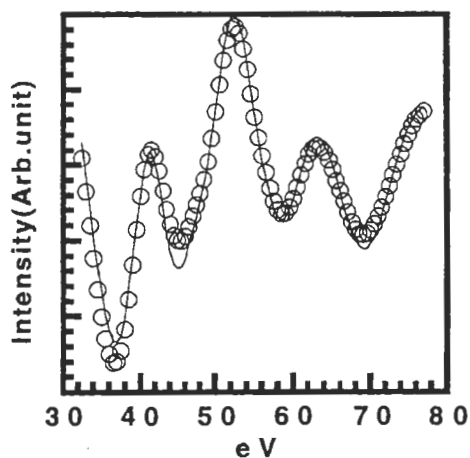


Fig.17 Resulting NNLS analysis. Solid line shows after 15 minute sputtered spectra and circles show calculated intensity using 5 minute spectra and 25 minute spectra. Each factor were 0.53 and 0.39.

スペクトルが2本の標準スペクトルの和として再現できることが明らかである。この手法を用いて、深さ方向分析で取得したすべてのピークを2本の標準スペクトルにピーク分離を実施し、得られた係数 (α および β) の和が1になるように規格化して得られた Depth-Profile を図

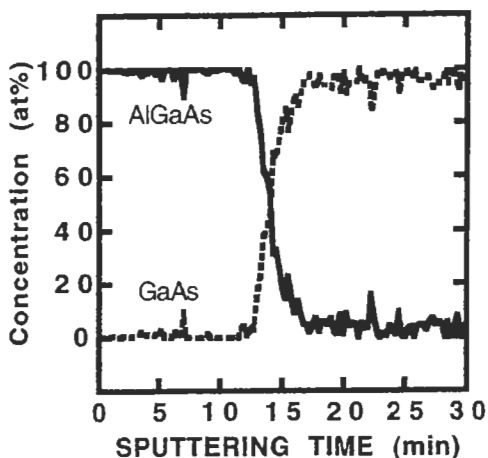


Fig.18 Resulting Depth-Profile by NNLS.

18に示す。この結果とFAによる解析結果を比較すると、GaAs成分の立ち上がりの形状がNNLSで解析を実施した方が鋭敏に立ち上がっていることがわかる。

FAとNNLSの比較を行うため、界面付近のフィッティング誤差を求めた。計算手法はフィッティング結果と測定結果の差の二乗の和を求め、その値が全体の強度に対してどれだけの割合を占めるかで計算した (χ^2)。この計算結果をプロットしたものを図19に示す。この結果より、カーブフィットの値としてはNNLSの方がFAよりも優れていることが明らかになった。

4. 考察

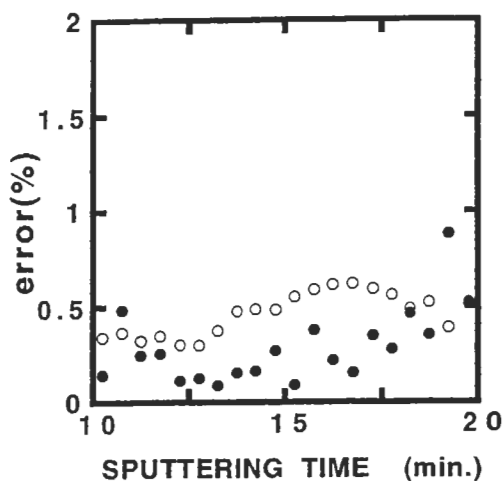


Fig.19 Error ratio after Fitting Calculation.
open circle:result of FA
close circle:result of NNLS
Error value of NNLS were smaller than those of FA.

今回はFAおよびNNLSを用いて解析したAESのDepth Profileの比較を行った。FAの計算プログラムは、MATLABを用いたために作成は容易であり、計算速度も十分満足するものであった。また、結果も今まで解析法として使用していたNNLSと比較しても、Depth-profileのAlGaAsのプロファイルを見る限りではほぼ同一であるが、GaAsの立ち上がりの形状に若干の差があり、NNLSの方が急峻な立ち上がりを示した。また、FAによる解析結果では、濃度プロファイルに負の成分が発生する可能性がある。これは、現実問題としてはありえないことであり、この点がFAによる解析の問題点となってくる。また、今回のFAは狭い領域において行ったが、これは、カーブフィットの値が良くなる反面、総データ量が減るためにノイズ成分を完全に消し切ることができなくなるという問題点が生じる。また、今回の測定結果は若干のピークシフトが確認されたが、FAでの計算はこれを考慮することができない

ために、フィッティング誤差が NNLS の物と比較して大きくなったと考えられる。一方、NNLS による解析結果は、非負拘束付にしているため、またピークシフトが考慮できるために単純な FA と比較するとフィッティング精度は高い。しかしながら計算速度が FA と比較すると遅いという問題がある。この問題は、最近の PC を使用することにより解決できると思われる。

5. 参考文献

- 1) E. Oesterschulze, K. Mabeli, and R. Kassing: Fresenius J. Anal. Chem., 341, 70 (1991)
- 2) 藤田大介、吉原一紘: 表面化学 13, 286 (1992)
- 3) 田沼繁夫、原田朋子: ぶんせき, 613 (1993)
- 4) 関根 哲、安藤義之: 真空 30, 538 (1987)
- 5) 関根 哲: 学位論文 (大阪大学, 1989)

査読者との質疑応答

査読者: 城昌利 (電総研)

査読者: 全部で 121 本のスペクトルを取られたということですが、これはスパッタリング時間にすると 4 本/分ということでしょうか。それなら、スパッタリン

グ時間 (5 分、25 分) に書き直してください。21 本目、101 本目といわれてもよくわかりません。

著者: ご指摘の通りかと思えます。記載箇所を変更いたしました。

査読者: 典型的なスペクトル (21 本目、101 本目) があると分かりやすい。

著者: 本文中図 2 に掲載いたしました。

査読者: NNLS の部分についてももう少し詳しく示してください。また、ピーク分離の図があると分かりやすい。

著者: 3.4 NNLS の部分を加筆いたしました。また、ピーク分離の図として図 17 を追加いたしました。

査読者: 図 17 (本文中では図 19) のフィッティング誤差はどのような式で表されたものですか。

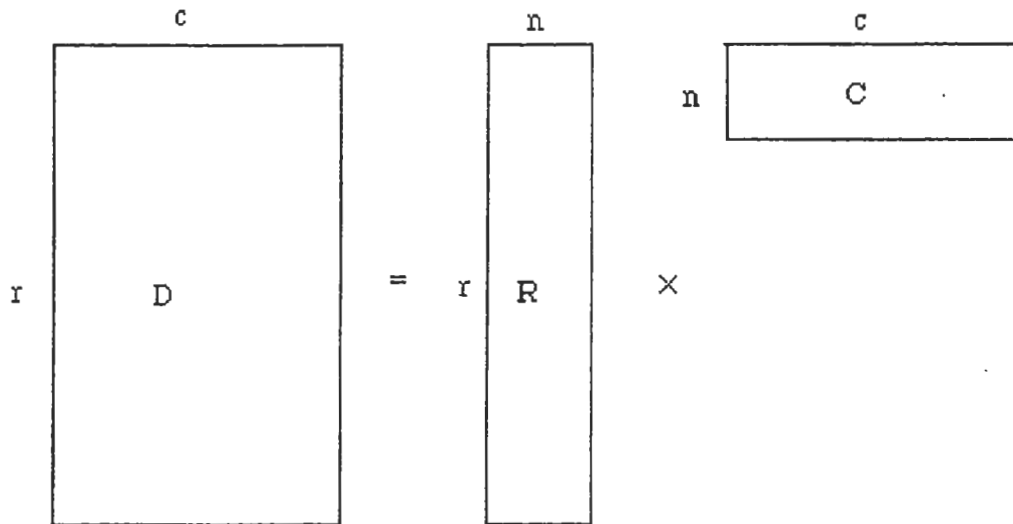
著者: 実測値からフィッティング結果を各エネルギーごとに減算し、その二乗和を実測値で割り返した値をプロットしています。

査読者: 図 15 と図 16 (本文中では図 16 と図 18) を比べると明らかに後者の方がキレのよい結果に見えます。最近の早い PC を用いると NNLS の計算時間の問題は解決されるのでは。

著者: ご指摘の通りです。考察部分を加筆、訂正いたしました。このプログラムは BASIC で書かれており、FORTRAN に書き直すことも可能です。それにより計算速度は向上すると思われま

Appendix 1 ファクターアナリシスの計算手順

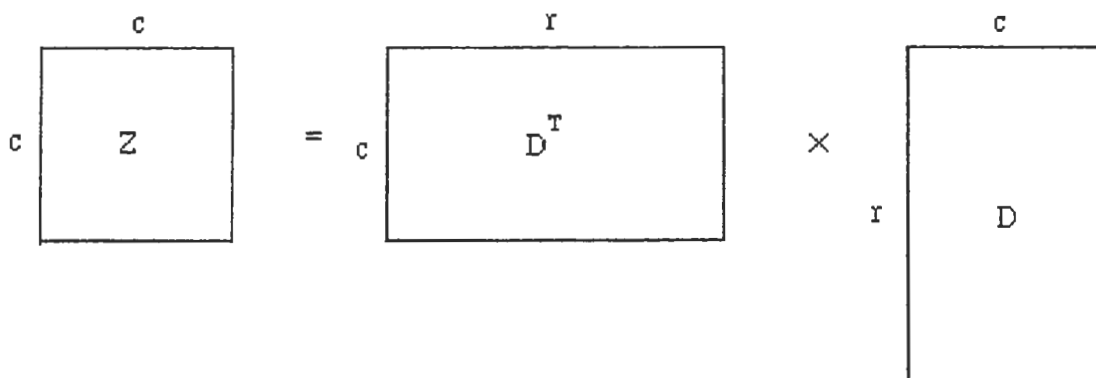
FAを用いて、AESのDepth-Profileを解析する数学的手順を示す。AESのスペクトルが化学種 r 、その濃度 c の線形結合で表わせるならば、それを行列表示すると、以下のようになる。



$$[D] = [R] \times [C] \quad (1)$$

ここで、 D は各列ベクトルが各測定スペクトルになり、 c は測定本数になる。また、 R はロー行列と呼ばれ、各列ベクトルが存在する科学種の標準スペクトルになり、それが、 n 成分 ($n < c$) 存在するというを示す。 C はコラム行列と呼ばれ、前出の科学種 (1 ~ c) 中に占める濃度を各列ベクトルに持つ行列である。FAとは、数学的処理によってデータ行列 D から R と C を決定する手法である。

まず、 D に転置行列 D^T を乗じて、 $(c \times c)$ の共分散行列 Z を求める。



$$[Z] = [D]^T \times [D] \quad (2)$$

この段階で、Zは正方行列である。次に、[Z]を対角化することにより、固有置行列 $[\lambda]$ と固有ベクトル [Q] を求める。

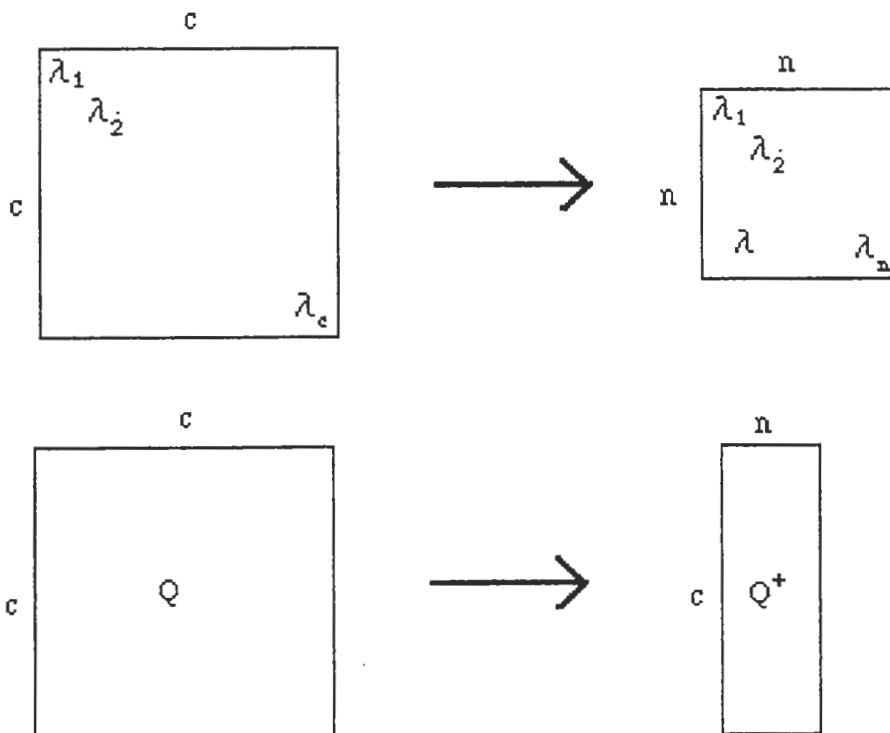
$$\begin{array}{c} c \\ \square \\ c \end{array} Z \times \begin{array}{c} c \\ \square \\ c \end{array} Q = \begin{array}{c} c \\ \begin{array}{cc} \lambda_1 & \\ & \lambda_2 \\ & \\ \lambda & \lambda_c \end{array} \\ c \end{array} \times \begin{array}{c} c \\ \square \\ c \end{array} Q$$

$$[Z][Q] = [D]^T[D][Q] = [\lambda][Q] \quad (3)$$

ここで、 $[\lambda]$ の対角成分は、各固有値 ($\lambda_1 \geq \lambda_2 \cdots \geq \lambda_c$) であり、非対角要素はゼロである。また、[Q] の各列ベクトルは各固有値に対応した固有ベクトルである。

この λ_m ($m=1 \sim c$) を用いて誤差範囲内で [D] を再構成するのに必要な主成分数を求める。求め方としては、統計的手法および経験的手法があり、今回は、統計的手法の分散値を用いて主成分数を決定し、統計的手法の χ^2 を用いて評価を行った。分散値による主成分決定の目安としては、分散の累積が 90% 以上になるものを 1 つの目安とし、 χ^2 としては、2% 以下となるものを目安とした。

主成分数 n が決定したことにより、 $[\lambda]$ 、[Q] も n 次元の $[\lambda^+]$ 、 $[Q^+]$ へと変換される。



得られた $[Q^+]$ から、(1) 式を満足する解の一組である $[R^+]$ 、 $[C^+]$ が得られる。

$$\begin{aligned} [R^+] &= [D] \times [Q^+] \\ [C^+] &= [Q^+]^T \end{aligned}$$

次に $[R^+]$, $[C^+]$ を物理的な意味のある $[\bar{R}]$, $[\bar{C}]$ に変換させる行列を求める。これを、ターゲット変換行列 $[T]$ という。 $[R^+]$, $[\bar{R}]$, $[T]$ の関係は次のようになっている。

$$[\bar{R}] = [R^+] \times [T]$$

この $[T]$ は、 $[\bar{R}]$ と、それぞれ対応する標準スペクトルとの差が最小になるような最小二乗範囲を適用する。その結果、 $[T]$ は次のようにして求まる。

$$[T] = [\lambda^+]^{-1} \times [R^+] \times [\underline{R}]$$

ここで、 $[\underline{R}]$ は標準スペクトルである。得られた変換ベクトル $[T]$ から変換されたコラム行列を求める。

$$[\bar{C}] = [T]^{-1} \times [C^+]$$

この結果から各化学種の深さ方向濃度変化プロファイルが得られる。