

# GaAs/AlAs超格子認証標準物質( NIMC CRM 5201-a )

## A GaAs/AlAs superlattice certified reference material (NIMC CRM 5201-a)

計測標準研究部門  
Metrology Institute of Japan

### 概 要

表面分析に用いられるGaAs/AlAs超格子認証標準物質を開発した。薄膜や多層膜構造は半導体を始めとする種々の先端材料に利用される。表面分析法は、このような材料の評価・解析に欠かれない方法であるが、分析領域が極表面に限られるために、深さ方向の状態を知るには表面をイオンエッチングという方法で少しずつ削り取りながら測定を行う方法が用いられる。このとき、深さ方向は時間で表されるため、実際の深さ(厚さ)と対応させるためには、厚さが分かっている層状の試料と比較する必要がある。また、微細な深さ方向の情報を調べるとき、利用している装置がどの程度の深さ情報の分解能を持っているか知るためにも界面が十分に急峻な層状の試料が必要になる。ここで開発された標準物質は、このような目的に適用するために開発されたもので、4層(一層が約23nm)の構造を持ち、厚さが認証値として、界面の粗さが参考値として付与されたものである。厚さの不確かさも約0.3nmと極めて小さく原子レベルの精確さを保証している。厚さが長さスケールで記述され、界面の情報が付与された標準物質は世界で初めてである。

### Abstract

A certified reference material of GaAs/AlAs superlattice has been developed for surface chemical analysis. Thin films as well as multilayered films are artificial materials fabricated that achieve or modify some specific physical properties and can be applied to various advanced materials such as semiconductor devices, magnetic multilayers, optical mirrors, X-ray mirrors, etc. Depth profiling by ion sputtering in surface chemical analysis is one of the most popular techniques to reveal layered materials. Excellent depth resolution on the nm level requires the use of a high quality reference material such as a superlattice which is suitable for the optimization of sputter depth profiling. The certified reference material consists of 4 layers whose thicknesses ( ~ 23nm) are certified with an accuracy of about 0.3nm and, in addition, whose interface roughness and surface oxide thickness are given as reference data.

### 1 はじめに

薄膜や多層膜材料は現在の社会にとってなくてはならないものである。例えば、パーソナルコンピュータに利用される半導体メモリーやハードディスク、コンパクトディスクなどの高密度記録媒体、カメラレンズの広帯域反射防止膜など、日常的に用いられる製品の中に利用されている。研究用の道具としても多層膜材料はX線ミラーや干渉フィルターなどでなじみ深い。素子などが高密度化するに従って、薄膜の厚さは益々薄くなる。例えば、次世代のメモリー素子では集積度がギガレベルを越え、これに伴って絶縁用のゲート酸化膜の厚さが数nmまで薄くなると予測される。このような超薄膜の機能素子では、薄膜

の構造が性能に著しい影響を与えるために、原子レベルの精密さで薄膜構造を制御したり、評価する技術が必要になっている。

表面分析手法は、このような薄膜材料の評価・解析や半導体プロセス等の診断などにおいては重要な役割を果たしており、材料の微細化・薄膜化に伴って、評価技術には信頼性や精度の点でより高い精度が求められている。このような状況において、現在、ISO/TC201(表面化学分析)を中心に、表面分析に関わる標準化が進められている。同技術委員会の一小委員会(SC4:深さ方向分析)において我が国から「表面化学分析/層状標準物質を利用した深さ方向分析の最適化」のための規格が提案され、2001年には発効する

(ISO14606)。ここでは、急峻な界面を有する多層膜標準物質が必要とされ、国際的貢献として我が国の技術ポテンシャルを踏まえて当該標準物質を認証し、配布する必要があった。

X線反射率法は、薄膜や多層膜の膜厚さに対して絶対評価法と同等の精度を持つとされることに加え、密度や表面・界面粗さの情報を与える手法として期待されている。我々は、このような考えから、多層薄膜標準物質の膜厚や密度の解析のための一手法としてX線反射率を選び、X線反射率測定から得られる評価結果の精密さや正確さについて興味を持って研究を進めており、今回これまでに蓄積された成果<sup>1,2)</sup>に基づいてGaAs/AlAs超格子多層膜の測定を行い、認証標準物質を作成した。

## 2 .X線反射率法による解析

表面が平坦な物質の表面スレスレにX線を入射すると、ある入射角度（臨界角と呼ぶ）以下では全反射を起こす。臨界角は物質の電子密度（屈折率）に依存して変化する。X線の入射角が臨界角より大きくなるに従って、入射されたX線はしだいに深く物質内に侵入し、反射されるX線の強度が弱まる（すなわち反射率が低減する）。このような物質の基板の上に電子密度の異なる別の物質を均一に積層すると、基板と積層された薄膜との界面及び薄膜の表面からの反射X線が干渉し反射率プロファイルに振動パターンが

現れる。振動パターンの周期は膜厚の情報を持っており、振幅の角度依存性は表面及び界面のラフネスの情報を含んでいる。X線反射率測定法ではこの振動パターンを解析することにより薄膜や多層膜の構造パラメーター（膜厚・密度・表面及び界面ラフネス）が決定される。

GaAs/AlAs超格子多層膜のX線反射率測定を行ったところ、同一試料に対する膜厚の繰り返し測定誤差は0.1nm以下と小さい。試料の成膜には減圧MOVPE（有機金属気相成長）法を採用し、1バッチにおいて2インチ基板3枚が一度に成膜された。これを7バッチ繰り返している。標準物質としては、1枚の基板から約10x10mm<sup>2</sup>角の試料片を9個を切り出した。このため、異なるバッチ間や同一基板でも位置による膜厚の違いが予測される。従って、考えられる要因を考慮した複数の試料を測定し、バッチ間、基板上の位置間、基板間の関係について多元配置法による統計処理を行った。この結果、バッチ間および位置間に有意の違いが見いだされた。例えば、各層について基板上的位置について膜厚を表示すると図1のようになり、わずかであるが基板の中央、辺、角の位置により厚さが異なることが分かる。全体の平均を用いて0.5nm程度の不確かさを与えても、通常の深さ方向分析では十分に有用と考えられるが、不確かさを0.3nmとすることにより、より精度の高い分析への応用を可能とした。このために標準物質毎に個々に認

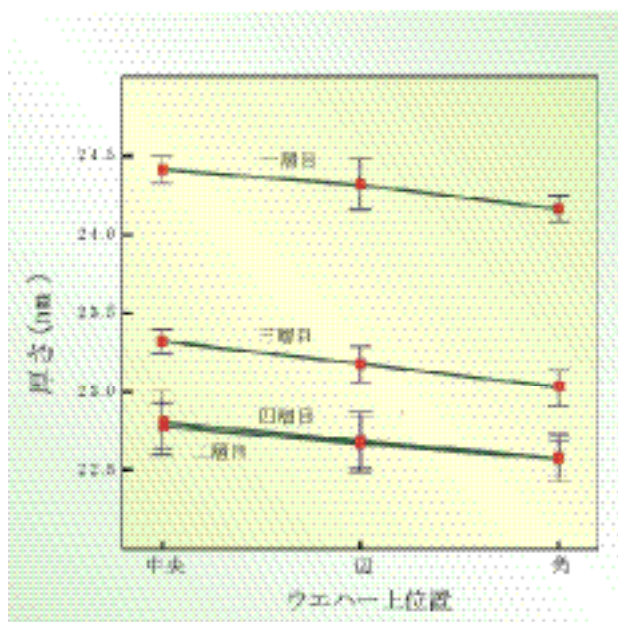


図1 膜厚のウェハー上位置依存性

証値を付けた。

図2に本標準物質のオージェ電子分光法による深さ方向分析への適用例を示した。界面におけるプロファイルの微妙な変化が観察され、深さ方向分析の

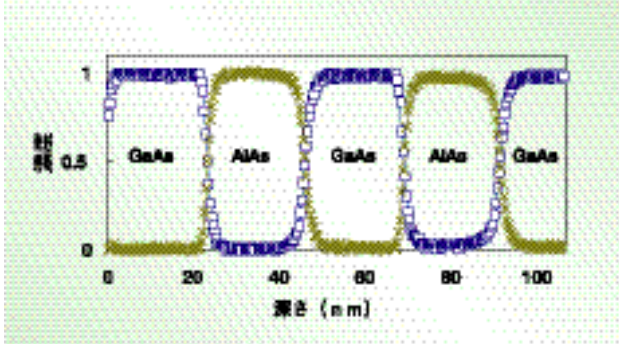


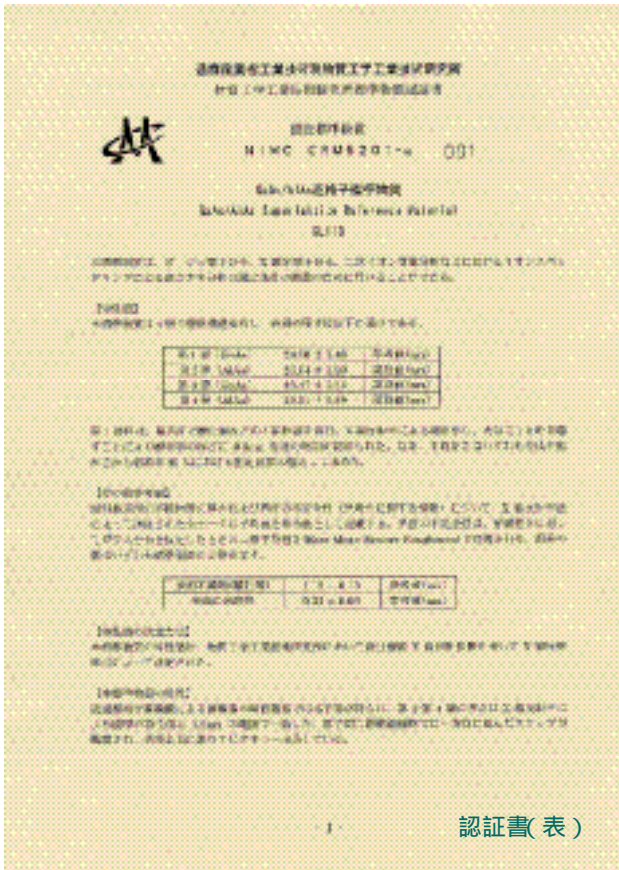
図2 オージェ電子分光による深さ方向分析

高精度化に役立つと考えられる。

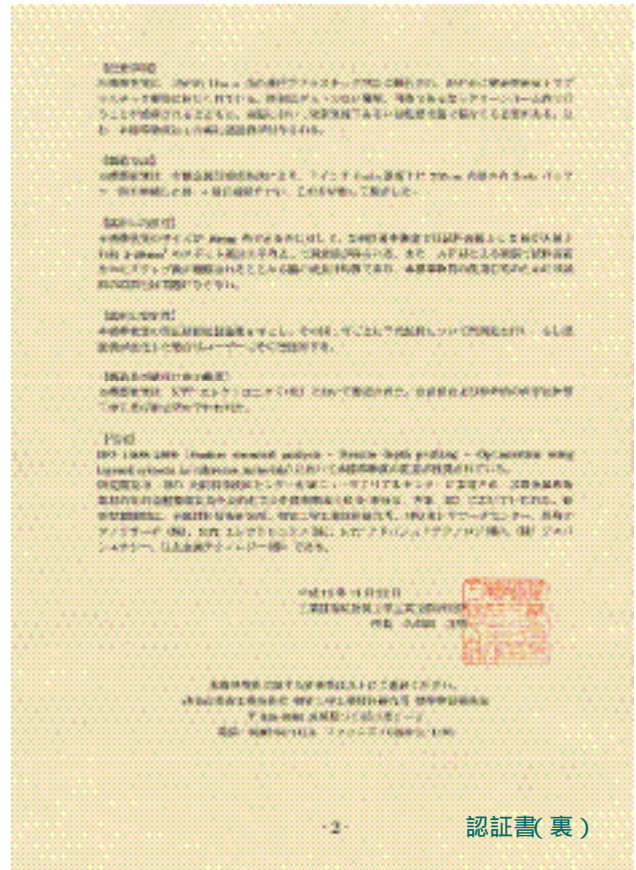
今後、国際比較などを通して、SIへのトレーサビリティの確保に向けた研究に繋がりたいと考えている。なお、本標準物質の開発は、(財)大坂科学技術センター附属ニューマテリアルセンターに委託して行われた。(下記は本標準物質に添付される認証書である。近々、産総研・計量標準総合センター(NMIJ)から供給される予定である。)

<参考文献>

- 1) 小島勇夫、李伯泉、藤本俊幸、X線反射率による多層膜の精密構造解析、物質研報告、7, 335 (1999)
- 2) I. Kojima and B. Li, Structural Characterization of Thin Films by X-ray Reflectivity, The Rigaku Journal, 16, 31 (1999)



認証書(表)



認証書(裏)

小島 勇夫 (Isao Kojima)  
e-mail: i.kojima@aist.go.jp

計量標準研究部門 (Metrology Institute of Japan)

標準物質に関する問い合わせ先: 計量標準管理部・標準供給保証室  
TEL 0298-61-4050