

ラジカル窒化処理で形成した SiON/SiC 構造の窒素の深さ方向分布の
角度分解 X線光電子分光法による解明
The AR-XPS Study on Depth Profile of N Atom in Oxynitride Film Formed
on 4H-SiC by Radical Nitridation

野平 博司^a, 岡田 葉月^a, 高嶋 明人^b, 室 隆桂之^b
Hiroshi Nohira^a, Hazuki Okada^a, Akito Takashima^b, Takayuki Muro^b

^a 東京都市大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^aTokyo City Univ., ^bJASRI

放射光を用いた角度分解光電子分光法により、クリプトン窒素プラズマ (Kr : N₂ = 97 : 3) を用いたラジカル窒化処理で形成した SiON/4H-SiC の化学構造と窒素の深さ方向分布を調べた。N 1s 光電子スペクトルは、C 面では、結合エネルギー 397 eV (LBE)、399 eV (MBE) および 401 eV (HBE) の 3 つの成分からなり、一方、Si 面では、MBE と HBE の 2 つの成分のみであった。また、C 面の MBE に関連する窒素原子は、SiO₂ 中に分布して存在するのに対し、C 面の HBE と LBE、Si 面の HBE と MBE に関係する窒素原子は、SiON/SiC 界面に存在することを明らかにした。

キーワード： AR-XPS、SiON/SiC、化学結合状態

背景と研究目的：

SiC を用いたパワーデバイスには、既に実用化されている。しかし、SiC の物性値から期待されるデバイスの性能は、まだ達成されていない。これは、デバイスの電気的特性に大きな影響を及ぼす絶縁膜/SiC の界面準位密度や固定電荷が十分に低減できていないためである。つまり、界面準位密度や固定電荷を減らすことがデバイスの性能向上に欠かせない。近年、NH₃ プラズマ処理[1]や NO や N₂O ガスによるゲート酸化膜の窒化処理が界面準位密度を低減させるという報告がなされている[2-10]。また、ラジカル窒化処理後の SiO₂/SiC の電気的特性は、Si-N 結合が界面に形成されたことで改善されるとの報告がある[11-14]。トラップ電荷や界面準位密度が減少する要因として、Si≡N 結合が界面に形成されるためと考えられている[12]。しかし、ラジカル窒化によって形成した酸窒化膜における窒素原子の化学結合状態は未だに明らかとなっていない。そこで、我々は、窒素ラジカル処理により作製した SiON/SiC の窒素原子の化学結合状態及び深さ方向分布について角度分解光電子分光法 (AR-XPS) を用いて調べた。

実験：

試料は、Si 面と C 面の 4H-SiC 基板を RCA クリーニング後、基板を 3 通りの処理 (シリーズ A : ドライ酸化処理 (酸化膜厚 5 nm) のみ、シリーズ B : ドライ酸化後に窒化処理 (酸化膜厚 5 nm)、およびシリーズ C : 窒化処理のみ (膜厚は Si 面が 1.5 nm、C 面が 2.5 nm)) を行い、計 6 種類の試料を用意した。酸化条件は、酸素雰囲気中で 1000°C、1 気圧である。窒化条件は、クリプトン窒素プラズマ中 (Kr : N₂ = 97 : 3、1 Torr) 400°C、30 分、プラズマ励起電力は、100 W である。AR-XPS 測定は、ESCA-300 (励起光のエネルギー 1486.6 eV、測定エネルギー分解能 0.40 eV、Ag 3d_{5/2} の結合エネルギーを 368.21 eV として校正) と SPRING-8 の BL27SU (励起光のエネルギー 1100 eV、測定エネルギー分解能 0.23 eV、Au 4f の結合エネルギーを 84 eV として校正) で行った。また、測定光電子は、Si 2p、C 1s、O 1s 及び N 1s である。

結果および考察：

図 1 (a) と (b) は、BL27SU で測定したシリーズ C の C 面及び Si 面からの N 1s 光電子スペクトルをシャリー法で背景信号を除去してからピーク分離した結果 (光電子の脱出角度 (TOA: take-off angle) は 90°) を示したものである。以下では、高結合エネルギーのピークから順に、HBE (401 eV)、MBE (399 eV)、LBE (397 eV) と表す。ここで、ピーク分離では、スペクトル波形はフォークト (Voigt) 関数で表現し、スペクトルの裾の形状から 3 ピークを仮定して行った。図からわか

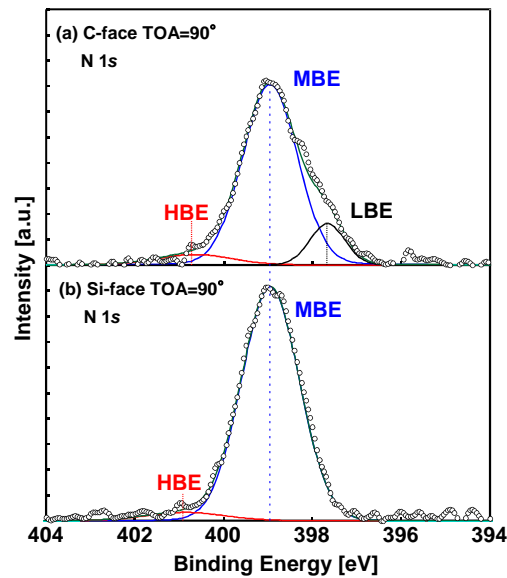


図 1. SiON/4H-SiC からの N 1s 光電子スペクトル シリーズ C (a) C 面、(b) Si 面.

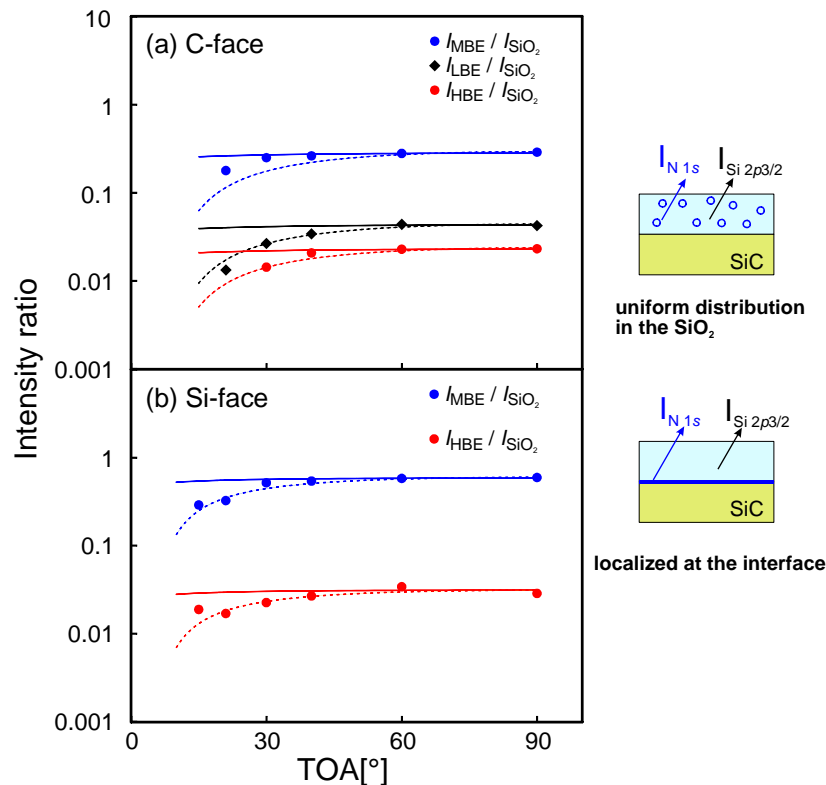


図 2. SiO₂ からの Si 2p_{3/2} 光電子強度で規格化した SiON/4H-SiC からの種々の結合状態の N 1s 光電子スペクトル強度の光電子の脱出角依存性 シリーズ C (a) C 面、(b) Si 面.

るように、C 面は、HBE、MBE と LBE の 3 つの信号から構成されている。一方、Si 面は HBE と MBE の 2 つの信号 (LBE を仮定しなくてもスペクトルを再現できる) から構成されていることが分かる。また、Si 面の結果は、Y. Liu らの過去の文献の報告と一致している[11]。このように、Si 面と C 面では N 1s スペクトルの形状に違いが見られる。

次に、種々の結合状態の窒素原子の存在位置を確認するために ESCA-300 を用いてシリーズ C の AR-XPS 測定を行った。図 2(a)に、C 面における光電子強度比の脱出角(TOA)依存性を示す。ここで、縦軸は、光電子強度比 (HBE、MBE と LBE の N 1s 光電子スペクトル強度 I_{HBE} 、 I_{MBE} と I_{LBE} を SiO₂ からの Si 2p_{3/2} 光電子スペクトル強度 I_{SiO_2} で規格化したもの) である。

また、図 2(a)と(b)の実線と点線は、それぞれ次の二つの分布 (モデル①窒素原子が SiO₂ 中に一様に分布 (実線)、モデル②窒素原子が界面に局在して分布 (点線)) に基づいて計算した光電子強

度比の TOA 依存性である。用いた式を下に示す。

膜中一様分布の場合の N 1s の強度

$$I_N(TOA) = I_{X\text{-ray}} \sigma_N n_N \lambda_{N1s \text{ in SiO}_2} \sin TOA \left[1 - \exp \left(- \frac{t_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{N1s \text{ in SiO}_2} \sin TOA} \right) \right]$$

界面に局在した場合の N 1s の強度

$$I_N(TOA) = I_{X\text{-ray}} \sigma_N N_N \exp \left(- \frac{t_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{N1s \text{ in SiO}_2} \sin TOA} \right)$$

酸化膜からの Si 2p_{3/2} の強度

$$I_{\text{SiO}_2}(TOA) = I_{X\text{-ray}} \sigma_{\text{Si}} n_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{Si}2p \text{ in SiO}_2} \sin TOA \left[1 - \exp \left(- \frac{t_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{\text{Si}2p \text{ in SiO}_2} \sin TOA} \right) \right]$$

ここで、 $I_{X\text{-ray}}$ は励起 X 線の強度、 t_{SiO_2} は酸化膜厚である。また、 SiO_2 中の Si の原子密度 n_{SiO_2} は、 $2.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ を用いた。C 面の HBE、MBE および LBE に関連する窒素原子密度 n_N は、モデル①の場合、それぞれ $1.7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 、 $2.0 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ および $3.1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 、モデル②の場合の窒素原子の面密度 N_N は、それぞれ $6.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 、 $8.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ および $1.2 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ を用いた。また、Si 面の HBE と MBE に関連する窒素原子密度は、モデル①の場合、それぞれ $2.2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ および $4.1 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ 、モデル②の場合の窒素原子の面密度は、それぞれ $4.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 、および $8.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ を用いた。ここで、上記の窒素原子密度および面密度は、TOA=90° (normal emission) と TOA=60° の実験結果をもっともよく再現するように決定した。光電子の脱出深さは非弾性平均自由行程と等しいと仮定した[15]。励起断面積 σ は、Si 2p_{3/2} が $7.33 \times 10^{-3} \text{ [Mb]}$ (文献値 (Si 2p の励起断面積 0.011) と Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の励起断面積の比が 2:1 との仮定から算出)、N 1s が 0.024 [Mb] の値をそれぞれ用いた[16]。

図 2(a) と (b) から、光電子の TOA が小さくなると、光電子強度比 $I_{\text{HBE}}/I_{\text{SiO}_2}$ 、 $I_{\text{MBE}}/I_{\text{SiO}_2}$ および $I_{\text{LBE}}/I_{\text{SiO}_2}$ が減少していることがわかる。C 面の MBE の強度比の実験結果は、酸化膜に一様に分布した場合と界面局在した場合の間の TOA 依存性を示している。このことから、窒素原子は、酸化膜中に分布し、その量は界面付近に多く、表面付近には少ないことが示唆される。より詳細な分布を決定するために、さらに検討が必要である。それに対して、図 2(a) が示すように、 $I_{\text{HBE}}/I_{\text{SiO}_2}$ と

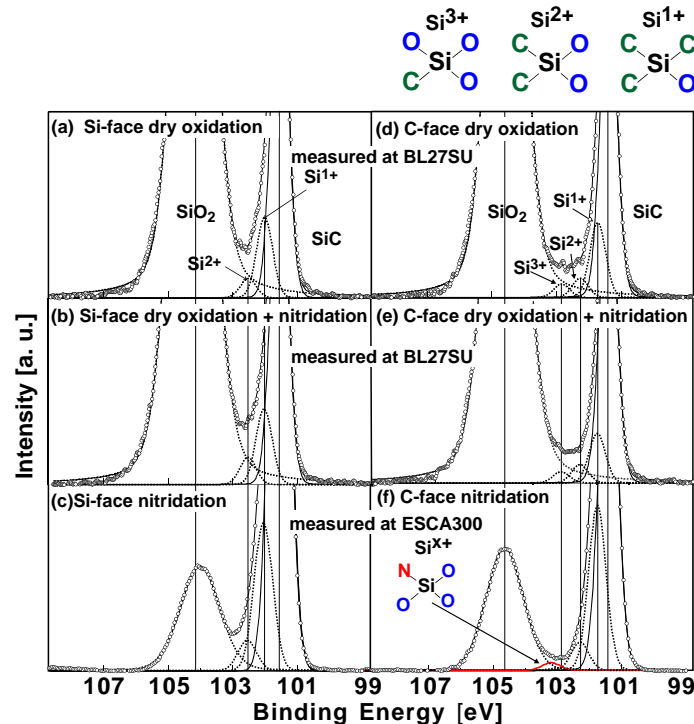


図 3. Si 2p_{3/2} スペクトル (a) ドライ酸化した Si 面、(b) (a)をラジカル窒化処理したもの、(c) Si 面をラジカル窒化処理したもの、(d) ドライ酸化した C 面、(e) (d)をラジカル窒化処理したもの、(f) C 面をラジカル窒化処理したもの。(a)、(b)、(d)、(e)は BL27SU で測定、(c)と (f)は ESCA-300 で測定。

$I_{\text{MBE}}/I_{\text{SiO}_2}$ の実験結果は、②（点線）にほぼ一致している。これらは、HBEとMBEの起源となる窒素原子がSiONとSiCの間、すなわち、界面に存在していることを意味している。同様に、図2(b)からSi面においては、HBEおよびMBEどちらも界面に存在していると考えられる。

次に、Si $2p_{3/2}$ の光電子スペクトルを図3(a)~(f)に示す。ここで、Si $2p_{1/2}$ とSi $2p_{3/2}$ のエネルギー差が0.61 eV、Si $2p_{1/2}$ とSi $2p_{3/2}$ の強度比が1:2として、Si $2p_{3/2}$ 成分のみを算出した[17]。界面に存在する化学結合状態からのSi $2p_{3/2}$ 光電子信号のケミカルシフトは、装置の違いによる影響をほとんど受けないので、BL27SUおよびESCA-300で測定した結果を比較検討した。図3(a)~(c)は4つのピーク(SiC、Si¹⁺、Si²⁺、SiO₂)から構成され、Si³⁺が検出されないことが分かる。一方、図3(d)と(e)より、Si $2p_{3/2}$ スペクトルは、5つのピーク(SiC、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、SiO₂)、図3(f)より6つのピーク(SiC、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si^{X+}、SiO₂)から構成されていることが分かる。図3(f)のみで観測される、基板からの信号より1.9 eV高結合エネルギー方向にシフトしたピークは、LBEが存在する試料のみから検出された。この信号のケミカルシフトは、Si³⁺よりも大きくSiO₂より小さいので、Siの4つの結合手のうち、3つが酸素原子、1つが窒素原子と結合した形態と考えられる。したがって、窒素が界面に達した時にSiCの界面の炭素が窒素と置き換わることでO₃-Si-N結合が形成されたと考えられる。なお、結合エネルギーからHBEがN-C結合、MBEが酸化膜中のN-Si₃と考えられる[11]。

まとめ：

4H-SiCをラジカル窒化した場合には、窒素は、3つの異なる結合形態(N1sの結合エネルギーの大きい順にHBE、MBE、LBE)を持つことが分かった。C面のMBEに関連する窒素原子は、SiO₂中に分布して存在するのに対し、C面のHBEとLBE、Si面のHBEとMBEに関係する窒素原子は、SiON/SiC界面に存在することを明らかにした。また、LBEに関する窒素原子はC面SiCを窒化した試料のみから検出された。

今後の課題：

HF処理したSiC基板のラジカル窒化膜においても酸素の信号が観測されるので、酸素の混入を抑える工夫が必要である。また、N₂OやNOを用いた熱窒化の場合とラジカル窒化の場合のNの化学結合状態や深さ方向分布の違いを明らかにすることが課題である。

参考文献：

- [1] Y. Iwasaki et al, Appl. Phys. Express **3**, 026201 (2010).
- [2] T. Kimoto et al, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1213 (2005).
- [3] K. McDonald et al, J. Appl. Phys. **93**, 2257 (2003).
- [4] K. McDonald et al, Appl. Phys. Lett. **76**, 568 (2000).
- [5] K. Y. Cheong et al, J. Appl. Phys. **93**, 5682 (2003).
- [6] P. Jamet and S. Dimitrijević, Appl. Phys. Lett. **79**, 323 (2001).
- [7] V. V. Afanas'ev et al, Appl. Phys. Lett. **82**, 568 (2003).
- [8] K. Y. Cheong, W. Bahng, and N. Kim, Appl. Phys. Lett. **90**, 012120 (2007).
- [9] J. W. Chai et al, Appl. Phys. Lett. **92**, 092119 (2008).
- [10] K. McDonald et al, J. Appl. Phys. **93**, 2719 (2003).
- [11] Y. Liu et al, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 673 (2005).
- [12] P. Jamet, S. Dimitrijević, and P. Tanner, J. Appl. Phys. **90**, 5058 (2001).
- [13] X. D. Chen et al, J. Appl. Phys. **103**, 033701 (2008).
- [14] Y. Ishida et al, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 676 (2008).
- [15] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range", Proc. Surf. Interface Anal., **21**, 165 (1994).
- [16] J. J. Yeh and I. Lindau, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES **32**, 1-555 (1985).
- [17] F.J. Himpsel et al, Phys. Rev. **B 38**, 6084 (1988).

©JASRI

(Received: March 31, 2017; Early edition: October 27, 2017;

Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)