N⁺ ビーム照射で形成した Si 酸窒化膜における 窒素化学結合状態の放射光 X 線光電子分光測定*

鉢上 隼介^{*1,*2}・寺岡 有殿^{*1}

Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy for Chemical Bonding of N atoms in Oxynitride Films Formed at SiO₂/Si(001) by N⁺ Beam Irradiation

Syunsuke HACHIUE^{*1,*2} and Yuden TERAOKA^{*1}

^{*1}Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute
Kouto 1-1-1, Mikazuki-cho, Sayo-gun, 679-5148 Hyogo

^{*2}Grad. School of Science and Technology, Kobe University Rokkodai-cho 1-1, Nada-ku, Kobe, 657-8501 Hyogo

(Received December 15, 2004, Accepted March 5, 2005)

Atomic N⁺ ions with 3 keV translational kinetic energy, which were mass separated by using a Wien filter, were irradiated at SiO₂/Si(001) surfaces. By applying high energy resolution photoemission spectroscopy with synchrotron radiation, it was found that the SiO₂ overlayer (1.6 nm~2.8 nm) and the interface were effectively nitrified even at room temperature as well as the Si(001) substrate. N-1s photoemission spectra for the nitrified SiO₂/Si(001) were deconvoluted into four component peaks. They were assigned to (a) N(-Si)₃, (b) N(-SiO)₃, (c) (H-)N-Si, and (d) O-N(-Si)₂, respectively.

1. 序 論

我々の研究グループでは、並進運動エネルギーが数 eV の超音速酸素分子ビームを用いて、固体表面上で起こる化学反応のメカニズムを探る研究を行っている¹⁾。この超音速酸素分子ビームのエネルギーは 2.3 eV に達するため、固体の最表面原子層での化学反応を誘起する場合があるが、さらに酸化の進んだ極薄膜形成をサブナノメートルからナノメートル領域で制御する、または、薄膜を改質するためには、より大きな運動エネルギーを持つ原子・分子ビームを利用する必要がある。例えば数十 eV 以上の窒素原子・分子ビームを用いれば、室温での窒化膜、酸窒化膜の形成が期待できる。そこで、最近新たに高速原子・分子ビーム装置を製作した²⁾。今回の実験では、N⁺ 原子イオンビームを Si(001) 基板の極薄 SiO₂ 膜に照射し³⁾、膜中、界面近傍、および結晶中の窒素の化学結合状態を放射光を用いて光電子分光法 (XPS) で分析することを試みた。

2. 実 験

2.1 高速原子・分子ビーム装置の製作

製作した高速原子・分子ビーム装置では正イオンビームを生成するが、それをガスセル内に通すことで、電荷交換反応を利用して中性ビームを得ることもできる。Fig. 1 に実験装置のうち、イオンビームを生成する静電レンズ系と静電ポテンシャルを示す。図の作成には軌道計算ソフトウェア SIMION を用いた。試料ガスのイオン化のために PIG 型コールドカソードプラズマイオン源を用いた。例えば、 1.7×10^{-3} Pa の N₂ ガスを導入すると N⁺, N₂⁺, N₂²⁺ イオンを得

ることができる。イオンを静電的に加減速することによりビーム粒子の並進運動エネルギーを制御した。イオン引き出し電極には、アースに対して負の電圧 Vd (<0) を印加する。静電レンズ系全体の電圧印加を Vd を基準とすることで、加速電圧と集束条件を独立に制御できる点が特徴である。イオン種の選別にはウィーンフィルターを用いた。ウィーンフィルターでは、電場と磁場を直交させてそれぞれの偏向力が打ち消しあうように最適化することで、ある速度をもつイオン種のみを直進させるという原理を利用している。その質量分離結果を Fig. 2 に示す。N⁺ および N₂²⁺ と N₂⁺ の分離は極めてよい。本実験では、N⁺ および N₂²⁺ ビームのみをとり出し、微調整用静電レンズ系でビーム軸を補正した後、反応室に導入してサンプルに垂直に照射した。N⁺ と N₂²⁺ は原理的に分離できないが、コールドカソードイオン源を約 2000 V の高放電電圧条件で用いているために、分子の解離が促進されて N⁺ イオンが主になっていると考えられる。

2.2 放射光 XPS 測定

SiO₂/Si(001) サンプルの極薄酸化膜は Rapid thermal oxidation (RTO) 法で作成した。酸化膜の厚さはエリプソメトリで測定して、1.6, 2.0, 2.4, 2.8 nm の 4 種類である。酸化膜厚を変化させることは、N-1s の XPS スペクトルのピーク分離に際して、膜中、界面、バルクのそれぞれに関係した窒素の化学結合状態を同定するのに有効である。各サンプルに N⁺ 原子イオンビームを 6.3×10^{14} ions·cm⁻² 照射した。加速エネルギー (Va + Vd) は 1 keV であるが、イオン源内部の初期エネルギーを加えると運動エネルギーは 3 keV である。照射後のサンプルを一旦大気中に取り出して、ただちに放射光ビームライン (SPring-8 の BL23SU) に設置されている表面化学反応分析装置 (SUREAC2000) に導入し、放射光を用いた光電子分光測定を行った。放射光のエネルギー (hν) を 688 eV、光電子の脱出角 (θ) を表面垂直方向から計って 0° (光電子の脱出深さ: 約 1 nm) として、表面

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

*1 日本原子力研究所放射光科学研究センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1)

*2 神戸大学自然科学研究科 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)

Fig. 1 (a) Cross-sectional view of electrostatic lenses and ion beam trajectories, (b) Potentials in the high-speed atomic and molecular beam generator, simulated by SIMION7.0. ($V_a + V_d$) represents ion beam kinetic energy where V_a is acceleration voltage and V_d is deceleration voltage.

Fig. 2 Mass separation by the Wien filter. N^+ and N_2^+ ions are completely distinguished.

Fig. 3 Si-2p photoemission spectra for an $SiO_2/Si(001)$ sample with 1.6 nm-oxide thickness. Dotted line represents a reference profile and solid line represents a profile of N^+ -irradiated sample.

および界面近傍の N 原子の化学結合状態分析を行った。実験は全て室温で行った。

3. 結果と考察

$SiO_2(1.6 \text{ nm})/Si(001)$ サンプルの Si-2p 光電子スペクトルと、それと同種のサンプルに N^+ イオンビームを照射して測定した Si-2p 光電子スペクトルを **Fig. 3** に比較して示す。照射前には基板のシリコンを表す $Si-2p_{1/2}$ ピークと $Si-2p_{3/2}$ ピークがよく分離されて識別できるが、照射後には谷が不明瞭になり、基板からの寄与は減少した。これは、N

原子が基板の結晶シリコン内にまで到達して窒化シリコンを形成したことを示唆している。一方、 Si^{4+} 領域のピーク強度は減少し、サブオキサイド領域では Si^{2+} 、 Si^{3+} のピークが不明瞭になったが、その領域全体の強度は増加している。これは、酸化膜中で N 原子が Si と化合したため、Si の最近接原子が部分的に O から N になり、 Si^{4+} の酸化数が減少すると同時に、Si の窒化に伴って中間的な酸化状態が混合しているためであると考えられる。

Fig. 4 N-1s photoemission spectra for four kinds of SiO₂/Si(001) samples with different oxide thickness. The N-1s photoemission spectra were deconvoluted into four components assigned to (a) N(-Si)₃, (b) N(-SiO)₃, (c) O-N(-Si)₂, and (d) (H-)N(-Si), respectively.

シリコンの酸化に伴う化学シフトと窒化のそれとが近いために、酸化膜の窒化を Si-2p 光電子スペクトルのピーク分離によって分析することは困難である。一方、N-1s 光電子スペクトルでは酸化膜厚に対して化学結合状態の変化が明瞭に観察された。その結果を **Fig. 4** に示す。Shirley 法でバックグラウンドを除去し、ピークフィッティングには Voigt 関数を用いた。その結果、半値幅が 1.1~1.2 eV で 4 本の成分ピークに分離できた。それぞれのピークの結合エネルギーは、(a) 397.5 eV, (b) 398.1 eV, (c) 398.9 eV, (d) 399.6 eV である。放射光の分解能と電子エネルギー分析器の分解能を合わせた全分解能は概ね 0.4 eV 程度である。結合角や結合距離の違いから若干化学シフトの異なる複数の成分の重ね合わせの結果、各成分ピークの半値幅が計測系の分解能以上に広がったものになったと考えられる。ちなみに、半値幅が 1.1 eV 程度という数字は参考文献[4]の結果とほぼ一致している。

Fig. 4 に示したように、酸化膜厚が厚くなるにしたがってピーク (a), (b) が減少し、ピーク (c), (d) が増大すること、また、本報では示していないが、さらに表面敏感な条件 (θ : 70°) での XPS 測定では、ピーク (c), (d) がより顕著になったことから、高結合エネルギー側のピークは、より表面近傍

に存在する N 原子に起因し、一方、低結合エネルギー側のピークは、基板または界面に存在する N 原子によると考えられる⁴⁾。したがって、ピーク (a) をバルク Si 中に形成された N(-Si)₃ と帰属した。一方、N 原子の第 2 近接位置に O 原子が結合する場合、ピーク (a) から 0.6 eV の化学シフトが報告されている⁵⁾。また、ピーク (b) は酸化膜厚の増加に伴って減少することから、SiO₂/Si(001) 界面に存在する結合種であると考えられる。よって、ピーク (b) を界面近傍に形成された N(-SiO)₃ と帰属した。ピーク (c) の強度は、酸化膜厚の増加に伴って増大するが、その増加率はピーク (d) に比べて小さい。酸化膜厚の増大によって酸化膜中に形成された結合種の光電子強度は増大するが、同時に界面までの深さが増すので、界面近傍に形成された結合種の光電子強度は減少したように見える。つまり、ピーク (c) は酸化膜中および界面付近に幅の広い深さ方向分布を持つ結合種であると考えられる。これは、酸化膜中の水素と結合した結合種ではないかと推測している。NH₃ 分子と Si(001) の室温反応では H-N(-Si)₂ は形成されないことから⁶⁾、ピーク (c) を水素に関連した結合状態の (H-)N-Si に帰属した。ピーク (d) は酸化膜厚の増加に伴い顕著に増大することから、酸化膜の表面近傍の N 原子に起因しており、その結合状態は N-O 結合を含んでいると考えられる。N-O 結合一本につき、ピーク (a) から 1.5~1.8 eV の化学シフトがシミュレーションで報告されていることから⁷⁾、ピーク (d) の起源は O-N(-Si)₂ であると結論した。

このピークフィッティングでは N-1s ピークを決める主たる成分を明らかにするために N-1s の主要部分のフィッティングにとどめた。高結合エネルギー側の裾野については今後の課題である。

4. 結 論

室温で表面界面反応を誘起するため高速原子・分子ビーム装置を製作した。3 keV の N⁺ 原子イオンビームを用いて、室温で SiO₂/Si(001) の直接的な窒化を試み、高分解能放射光 XPS 測定で N 原子の化学結合状態を分析した。その結果、SiO₂/Si(001) との反応において、N-1s 光電子スペクトルは 4 つの化学結合状態に分離できることが明らかになった。それぞれの結合エネルギーは (a) 397.5 eV, (b) 398.1 eV, (c) 398.9 eV, (d) 399.6 eV であり、(a) は N(-Si)₃, (b) は N(-SiO)₃, (c) は (H-)N-Si, (d) は O-N(-Si)₂ に帰属された。

〔文 献〕

- 1) 寺岡有殿, 吉越章隆: 応用物理, **71** (2002) 1523.
- 2) 鉢上隼介, 寺岡有殿: JAERI-Tech 2004-066 (2004).
- 3) M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve and E. L. Carbuncle: J. Appl. Phys., **90** (2001) 2057.
- 4) J. W. Kim, H. W. Yeom, Y. D. Chung, K. Jeong and C. N. Whang: Phys. Rev. B., **66** (2002) 035312.
- 5) G. F. Cerofolini, A. P. Caricato, L. Meda, N. Re and A. Sgamellotti: Phys. Rev. B., **61** (2000) 14157.
- 6) J. W. Kim, H. W. Yeom, K. J. Kong, B. D. Yu, D. Y. Ahn, Y. D. Chung, C. N. Whang, H. Yi, Y. H. Ha and D. W. Moon: Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 106101.
- 7) G. M. Rignanese and A. Pasquarello: Phys. Rev. B., **63** (2001) 075307.