

博士論文

SiO₂/SiC 界面における
窒素局所構造に関する研究

森 大輔

(主指導教員：松井 文彦 准教授)

平成 30 年 3 月 16 日

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

目次

第1章 序論

1.1	研究背景	3
1.2	SiC (シリコンカーバイド) のパワー半導体としての利点	6
1.3	SiC MOSFET デバイスへの期待と課題	7
1.3.1	SiC MOSFET への期待	7
1.3.2	SiC MOSFET の課題	9
1.4	窒化による界面準位の低減とその課題	11
1.4.1	窒化の現状	11
1.4.2	窒化による MOS 改善のメカニズム	11
1.4.3	窒化効果の面方位依存性	12
1.4.4	原子レベル解析の必要性和課題	13
1.5	本研究の目的	14
1.6	本論文の構成	14
	参考文献	15

第2章 実験原理

2.1	X線光電子分光 (XPS)	17
2.1.1	原理	17
2.1.2	定量分析	19
2.1.3	半導体 (Si, SiC) 界面分析における先行研究例	22
2.2	光電子回折 (XPD)	25
2.2.1	原理	25
2.2.2	半導体 (Si, SiC) 界面分析における先行研究例	26
2.3	実験装置	27
2.3.1	光源 (X線源)	27
2.3.2	検出器	28
	参考文献	29

第3章 XPS による SiO₂/SiC (C 面) 界面の窒素局所構造評価

3.1	はじめに	30
3.2	実験方法	30
3.3	試料 1	31
3.3.1	乾式酸化膜における SiO ₂ /SiC 界面の XPS スペクトル	31

3.3.2 考察	32
3.4 試料 2	34
3.4.1 N ₂ O 酸化膜における SiO ₂ /SiC 界面の XPS スペクトル	34
3.4.2 考察	36
3.5 まとめ	39
参考文献	40
第 4 章 XPD による SiO₂/SiC(C 面) 界面の窒素局所構造評価	
4.1 はじめに	41
4.2 実験方法	41
4.3 試料 3	43
4.3.1 Si 2p, C 1s の光電子強度角度分布 (PIAD)	43
4.3.2 N 1s 光電子強度角度分布 (PIAD)	46
4.3.3 考察	48
4.4 まとめ	56
参考文献	56
第 5 章 XPS, XPD による SiO₂/SiC(m 面) 界面における窒素評価	
5.1 はじめに	57
5.2 実験方法	57
5.3 試料 4	57
5.3.1 Si 2p、及び N 1s の光電子スペクトル (XPS)	58
5.3.2 Si 2p, C 1s の光電子強度角度分布 (PIAD)	59
5.3.3 N 1s 光電子強度角度分布 (PIAD)	61
5.3.4 考察	62
5.3.5 他の窒化プロセス (NO-Post-oxidation-annealing) との比較	64
5.4 まとめ	66
参考文献	67
第 6 章 結論と展望	
6.1 本研究の結論	68
6.2 今後の課題・展望	69
参考文献	70
研究業績	71
謝辞	73

第1章 序論

1.1 研究背景

持続可能な社会を実現するため、限りあるエネルギー資源の有効利用が重要となっている。エネルギーの形態の中でも、「電気エネルギー」は「熱エネルギー」「化学エネルギー」と比較して輸送性、汎用性に優れ、この利便性から重要度が大きくなってきている。この電気を自由に操るための技術としてパワーエレクトロニクスがある。パワーエレクトロニクスは、パワー半導体デバイスのスイッチング (on/off 動作) を利用して電力を変換・制御する技術であり、周波数の変換 (AC⇒DC、DC⇒AC)、電圧・電流・電力の制御 (AC、DC)、位相の調整 (AC) を可能にする。電気エネルギーの有効利用には、パワーエレクトロニクス機器を駆使して、電気を効率よく制御できるかにかかっている。

パワーエレクトロニクス技術の発展はパワー半導体デバイスの進化によるところが大きい。パワー半導体デバイスに求められる性能を図 1.1 に示す。パワー半導体デバイスに求められる性能は「低損失化」「高破壊耐量化」「高速スイッチ化」である。

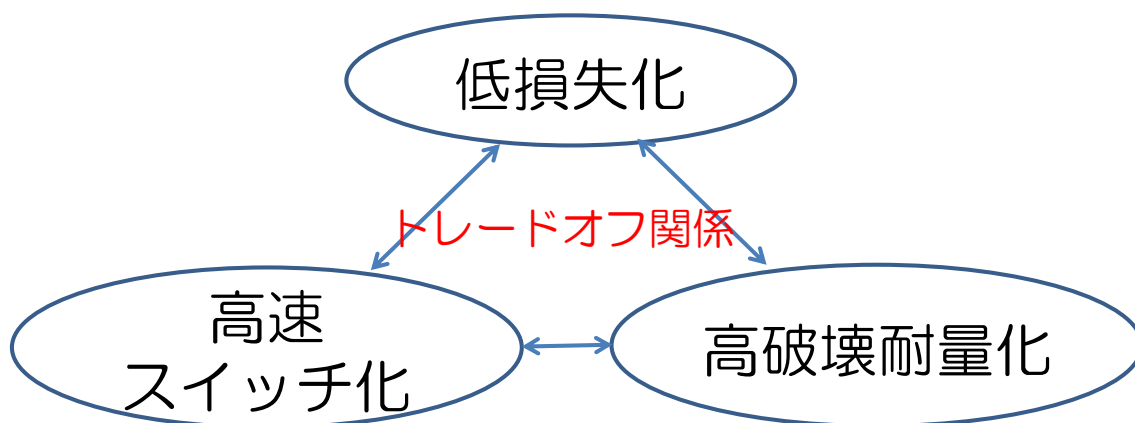


図 1.1 パワー半導体デバイスに必要とされる特性

これらはトレードオフの関係があり、この 3 特性を同時に向上させることがポイントとなる。パワー半導体デバイス (スイッチング素子) の実際の動作時の電圧、電流、損失を図 1.2 に示す。「低損失化」は図 1.2 中の損失のうちスイッチオンの際の導通損失を減らす (低オン抵抗) こと、及び、オンとオフのスイッチングの際の損失 (スイッチング損失) を減らすことである。これによ

りパワーエレクトロニクス機器の高効率化を実現される。「高速スイッチ化」は、より高周波の信号でデバイスを動作させることである。スイッチング周波数を高くすることでパワーエレクトロニクス機器内のフィルタ回路に用いるインダクタやコンデンサなどの受動素子を小さくすることができ、機器の小型化を実現する。しかし、スイッチング周波数を高くするとスイッチング損失が大きくなるというトレードオフが存在する。「高破壊耐量化」には、「高耐圧化と高温動作がある。高耐圧化によりパワーデバイスの適用分野を広げることが可能になる。高温動作化により素子を保護する冷却装置が不要になり、機器の小型化・軽量化に寄与できる。

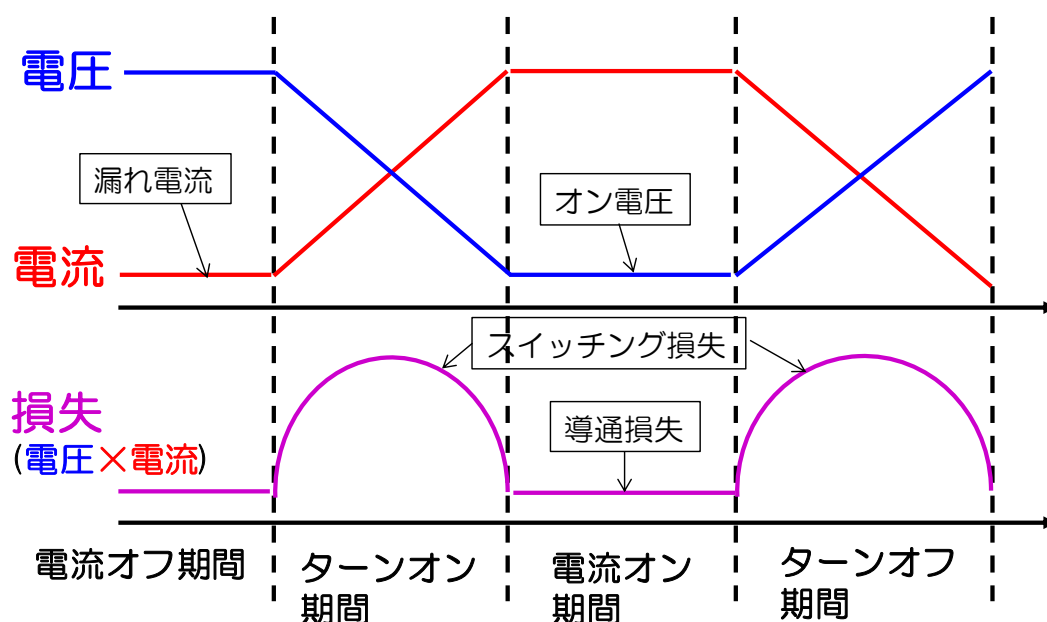


図 1.2 スwitching素子の実際の動作と損失

現状のパワー半導体デバイスの適用分野を図 1.3 に示す[1]。パワー半導体デバイスは Si 半導体を用いて、ダイオード・パワートランジスタ・サイリスタから始まり、ゲート制御機能のある GTO (Gate Turn-Off) サイリスタ、さらに高速スイッチングが可能な IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) や MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) と進化し、トレードオフを解決してきた。パワー半導体デバイスの中でも Si-IGBT は、車、鉄道、汎用インバーターなどに利用されており、パワーエレクトロニクス技術の中心的デバイスである。この Si-IGBT が省エネ社会の実現に寄与したわかりやすい例として新幹線がある。2012 年まで走行していた 300 系は主変換装置に GTO 素子を用いていた。2017 年現在走行中の N700 系においては GTO よりも

高速スイッチング化が可能な Si-IGBT に変更し、これにより走行にかかる電力消費量を 300 系と比較し 30%低減させている（東京-新大阪間 最高速度を 220 km/h とした場合） [2]。

しかし、この Si-IGBT においても低損失化と高速動作とのトレードオフの関係の改善も限界に近づいている。これは Si の物性限界が原因となる壁である。この壁を打破するために SJ-MOSFET(Super Junction MOSFET)や Floating Junction FET などの新構造のデバイスも提案[3,4]開発されている。しかし、Si を使う限り、その物性値から遠からず特性改善の限界に直面することは間違いない。そのため SiC (シリコンカーバイド) をはじめとするワイドバンドギャップ半導体を用いたダイオードやスイッチングデバイスの開発に期待が高まっている [5]。

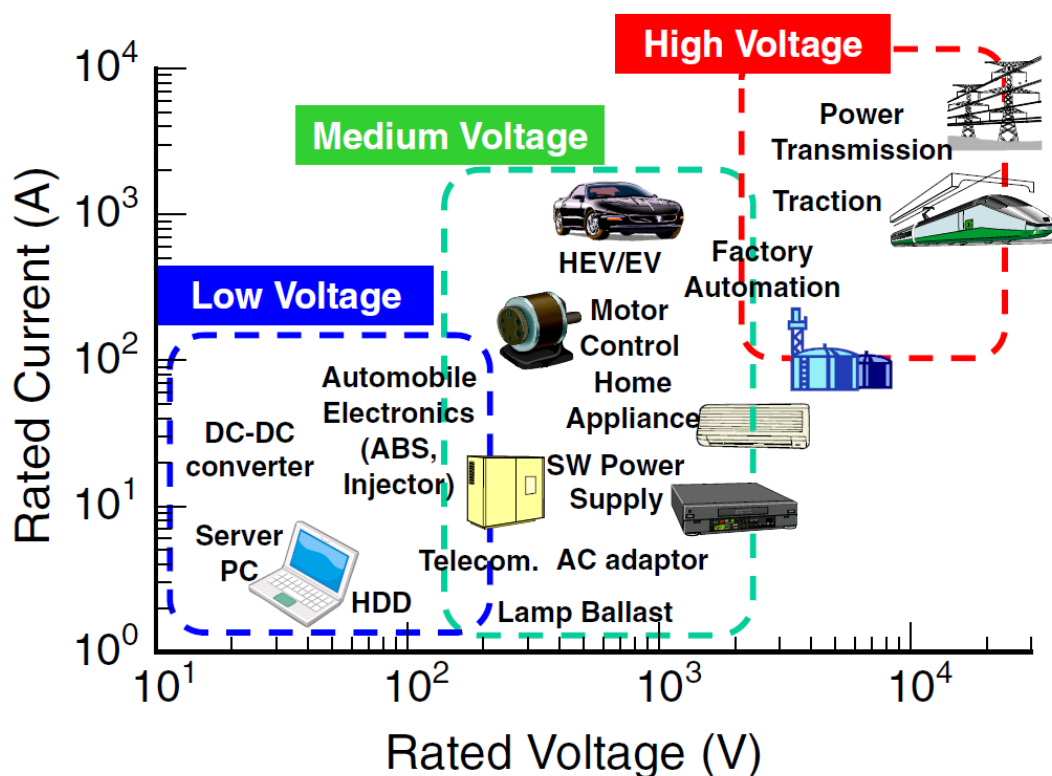


図 1.3 : パワー半導体デバイスの適用分野 [1]

1.2 SiC (シリコンカーバイド) のパワー半導体としての利点

SiC は、Si (シリコン) と C (炭素) からなる化合物半導体であり、ダイヤモンド構造を有する共有結合結晶である。SiC 結晶は Si-C 原子間距離が 0.189 nm と短く、結合エネルギーが高い (約 4.5 eV) [6]。この強い結合力は広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界強度をもたらしている。また、この強い結合力は高い格子振動周波数 (高エネルギーフォノン) をもたすため、SiC は高い飽和電子速度と熱電導度を持つ。SiC の広いバンドギャップと熱安定性は Si よりも高温で動作可能なデバイスを作製できる可能性を示している。高い絶縁破壊電界は後述のように電力用パワーデバイスとしての優位性を示し、高い飽和電子速度は高周波パワーデバイスとしての優位性を示している。

SiC 結晶は立方晶的積層と六方晶的積層のエネルギー差が小さいことから、200 種類以上のポリタイプが存在することが知られている[7]。このうち、最もデバイス応用に適しているのは、六方晶で単位格子が 4 層の Si-C 層からなる 4H 型の SiC(4H-SiC) である。理由としてはバルク移動度が大きく、バンドギャップや絶縁破壊電界が大きく、かつ、良質な単結晶ウェハーが入手しやすいため、その上に良質のエポタキシャル層を形成できるためである[8]。

絶縁破壊電界が大きいことは 1.1 章で述べた「高破壊耐量化」だけでなく「低損失化」の導通損失の低減に寄与できる。このことを以下に説明する。典型的な pn ダイオードの I - V 特性を図 1.4 (a) に示す。逆バイアスの値 V_B を印加したときになだれ降伏がおこる。このときの n 型半導体領域における空乏層内の電界分布を図 1.4 (b) に示す。pn 接合部 ($W=0$) が材料の持つ物性値である絶縁破壊電界 (E_{break}) になると絶縁は破壊される。このときの空乏層内の電界分布の傾きは空乏層内の単位体積当たりの電荷量、即ちドーピング濃度 N_D に比例する。 N_D は $N_D = \epsilon E_{break} / q W_M$ 表される。ここで、 ϵ は半導体の誘電率、 q は素電荷、 W_M は最大空乏層幅である。降伏が起きたときの逆バイアス (V_B) 値、即ち耐圧は電界分布を示す直線を辺に持つ直角三角形の面積となり $V_B = E_{break} W_M / 2$ となる。SiC と Si で同じ耐圧、即ち、同じ三角形の面積で絶縁破壊に達したとき電界分布を考えると、SiC の絶縁破壊電界は Si の 10 倍であるため、最大空乏層幅は 1/10、電界の傾きに比例する N_D は 100 倍にすることができる。また、デバイスの ON 抵抗は

$$R_{ON} = \frac{W_M}{q \mu_n N_D} = \frac{4V_B^2}{\epsilon \mu_n E_{break}^3} \quad (1.1)$$

で表され、 E_{break} の 3 乗に反比例する。つまり、同耐圧の条件で比較すると、絶縁破壊電界の高い SiC は Si よりも ON 抵抗を低くできる。

ワイドバンドギャップであることは 1.1 で述べた高温動作に寄与する。半導体は高温時には、価電子帯から電子が熱的に励起することで、リーク電流が発生し、半導体としての正常な特性を失う。このため Si パワーデバイスでは最高動作温度は約 200°C に制限されている[8]。しかし、SiC の場合、その大きいバンドギャップにより、Si よりも高温での動作が可能であり理論的には 800°C のデバイス動作も可能との報告もある[8]。これにより素子を保護する冷却装置が不要になり、機器の小型化・軽量化に寄与できる

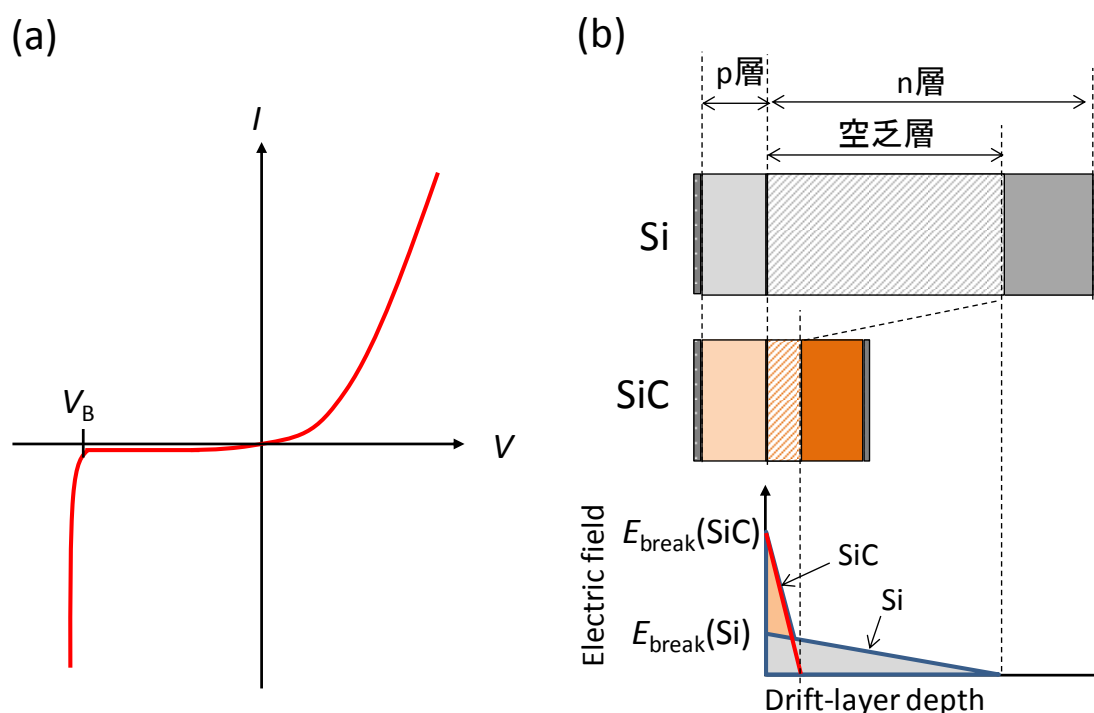


図 1.4 (a) PIN ダイオードの電流電圧特性と (b) 逆バイアス V_B を加えた時の空乏層内の電界分布

1.3 SiC MOSFET デバイスへの期待と課題

1.3.1 SiC MOSFET への期待

SiC は Ga、ダイヤモンドなどの他のワイドバンドギャップ半導体と比較して、結晶品質の良いウエハーが入手できること、Si と同じ熱酸化により良質な絶縁膜が得られること、p 型、n 型の制御が容易であることから工業化が最も進んでいるワイドバンドギャップ半導体材料である。図 1.5 に SiC 及び Si パワーデバイスの種類と住み分けを示す。パワーデバイスは、一方向だけ電流を流す「ダイオード」と「スイッチングデバイス」の 2 種類がある。Si ダイオードについ

ては、耐圧 100～200 V 以下では SBD (Schottky Barrier Diode) であり、それ以上では耐圧を確保するため PiN ダイオードが用いられる。Si スwitchングデバイスでは耐圧 300～600 V 以下ではユニポーラデバイスである MOS (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) が用いられるが、それ以上の耐圧ではバイポーラデバイスである IGBT が用いられる。バイポーラデバイスである IGBT の適用によって、この 1000 V 領域の耐圧領域においても低いオン抵抗が達成できている。しかし、バイポーラデバイスのデメリットとしては、少数キャリア蓄積現象によりターンオフ時に大きな逆回復電流が流れ、switchング速度が低下し、switchング損失が増大することがある。SiC を用いることにより、この Si IGBT の耐圧領域をユニポーラデバイスである MOSFET で実現可能となる。SiC MOSFET は同耐圧の Si-IGBT と比較して、理論上オン抵抗を小さくでき、少数キャリア蓄積現象がないので高速switchング化できるだけでなく、高温動作が可能である。現在、Si-IGBT は多くの工業製品に適用されており社会に貢献していることは 1.1 で述べた通りである。この Si-IGBT が SiC MOSFET に置き換えれば、さらなる省エネ社会実現への寄与が期待できる。

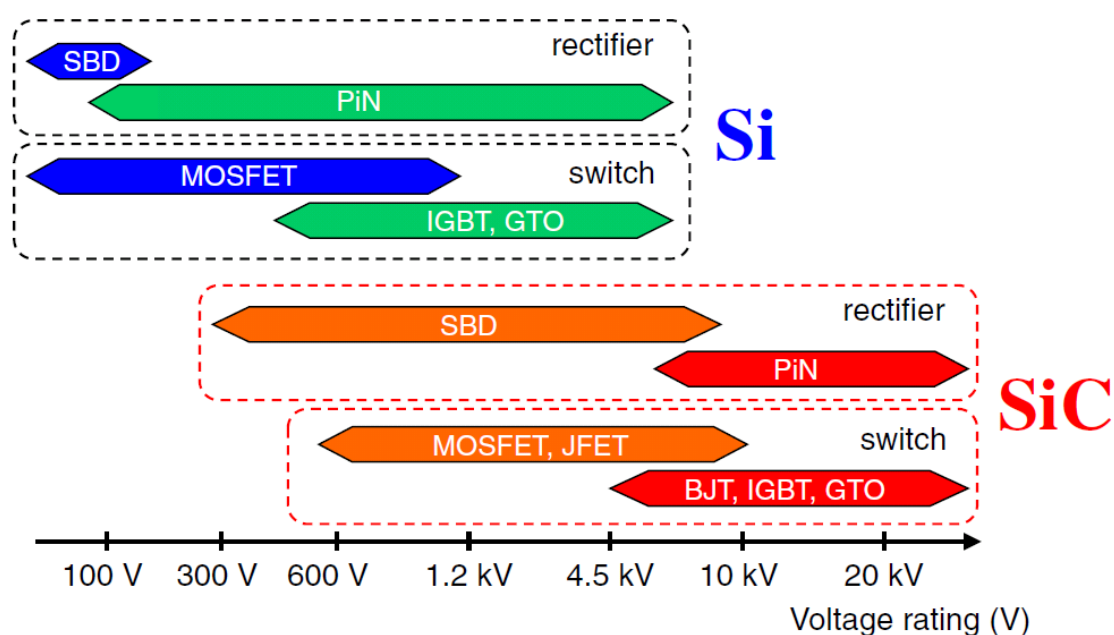


図 1.5 : パワー半導体デバイスの住み分け [1]

1.3.2 SiC MOSFET の課題

SiC SBD は 2001 年に耐圧 1.7 kV のものが製品として販売され実用化が進んでいる。一方の SiC MOSFET も 2010 年に量産化が発表され、実用化が進んでいるが、低抵抗化や信頼性に課題があるのが現状である。

SiC MOS の課題の一つは、導通損失の原因となるオン抵抗が大きいことである。図 1.6 に一般的な縦型構造の n 型 MOS の断面図を示す。パワーデバイスには高耐圧、大電流、低オン抵抗という点に向く縦型 MOS がよく用いられる[9]。デバイスが off の時、即ちゲートにかかる電圧がゼロの時、p-well と n 型ドリフト層がドレイン-ソース間に電流が流れるのを防ぐ。デバイスが on の時、即ちゲートに電圧がかかった時、ゲート酸化膜直下の n 型層表面が p 型へと反転し、ドレインからソースに電流のパスができる。この on 状態の抵抗は、オン状態のパワーロスを示す指標として用いられる[10]。この抵抗成分の構成を図 1.6 に示す。(i) コンタクト抵抗 R_c はソース、ドレインのすべての電極に存在する。(ii) チャネル抵抗 R_{ch} はキャリア密度と移動度によって決まる。(iii) 蓄積抵抗 R_a は n 型層表面の蓄積層の抵抗である。(iv) JFET (junction gate field-effect transistor) 抵抗 R_j は 2 つの p-well の間を垂直方向に導通することによって JFET 部に生じる抵抗である。(v) 拡散抵抗 R_{spread} はドリフト層中導通方向が水平方向へと広がってしまうことにより生じる抵抗である。(vi) ドリフト抵抗 R_{drift} はドリフト層の膜厚と不純物濃度によって決まる。(vii) 基板抵抗 R_{sub} は基板の不純物濃度、膜厚によって決まる。

SiC MOS の低抵抗化するためのプロセス改善法としては、(1) 薄ウエハー化による基板抵抗 (R_{sub}) の低減。(2) セルピッチ微細化による JFET 抵抗 (R_j) の低減。(3) 移動度向上によるチャネル抵抗 (R_{ch}) の低減。がある。(1) はプロセス工程の工夫により改善努力がなされているが、物理的な限界がある。(2) はトレンチ MOS 構造の採用により原理的にゼロすることが可能である[1]。SiC で最も問題となっているのは (3) 移動度が低いことである。現状の SiCMOS 界面における電子のチャネル移動度は $20\sim 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、SiC バルクの移動度 900 と比較して 1~2 桁ほど小さく、期待される特性を出し切れていない[11]。この改善には材料面からのアプローチが必須である。

MOS 界面の移動度は「①クーロン散乱」「②フォノン散乱」「③ラフネス散乱」の 3 つの要因に支配されることがわかっている[12]。クーロン散乱は MOS 界面に存在する界面準位にトラップされたキャリア、膜中の固定電荷といったクーロン散乱源による散乱である。フォノン散乱は SiC 結晶の格子振動による散乱である。ラフネス散乱は、ゲート絶縁膜と基板との間の凹凸による散乱である。Si MOS の場合、 SiO_2/Si 界面には移動度を低下させるほど界面準位がないため、移動度の支配要因は粗さが大きい[13]。Si と同様な熱酸化で作製された

SiO₂/SiC 界面の欠陥量は SiO₂/Si と比較して 2 桁ほど大きい[14]。このため SiC MOS の場合、クーロン散乱による要因が大きくなる。この界面準位によるキャリア（電子）のトラップと散乱、それに伴う移動度の低下は SiC MOS の大きな欠点である、結果として、現状の SiC MOS デバイスの移動度は理論から予想される移動度よりも高いものとなっている。

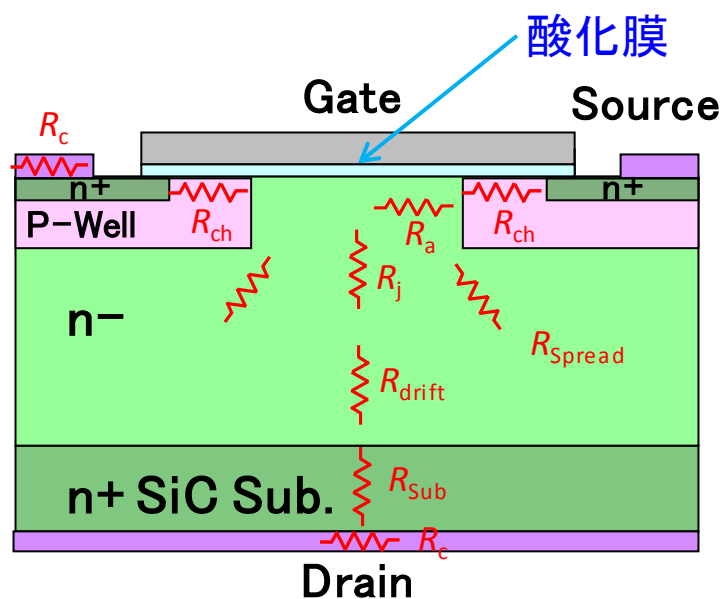


図 1.6 : 縦型 MOSFET の断面図と各抵抗成分

1.4 窒化による界面準位の低減とその課題

1.4.1 窒化の現状

SiO₂/SiC 界面の界面準位を低減させるため多くの研究が行われており、最も取り組まれているアプローチ方法は界面に水素[15,16]、窒素[17-21]、リン[22]、バリウム[23]、ボロン[24],などの異元素を導入させる方法である。この中でも、窒素を導入する界面窒化は現在、最も実用的な界面改質方法として工業的に利用されている。SiO₂/SiC 界面の窒化処理としては、SiO₂膜形成後の NO ガスによるアニール処理 (NO-Post-Oxidation-anneal : NO-POA) がもっとも一般的な方法として用いられている。この NO-POA により SiO₂/SiC 界面に窒素が局在化して導入され、界面準位密度を低減し移動度は向上することが報告されている[17,19]。また N₂O ガスによる SiO₂膜形成においても NO-POA と同様な効果が得られることが報告されている[18]。N₂ガスによる SiC 基板表面のアニール処理も直接的な窒化法として近年、研究が行われている[22]。何れの研究でも窒化により改善が認められているが、改善後の移動度は 50~100 cm²/Vs に留まっており、期待される移動度には到達していない。

1.4.2 窒化による MOS 改善のメカニズム

窒化による移動度向上のメカニズムについては、SiO₂/SiC 界面に存在するなんらかの欠陥を窒素で不活性化することで界面準位密度を低減させると考えられている[17]。しかし、その原子レベルのメカニズムについては不明点が多い。

Si MOS 界面においては界面の水素導入が界面準位低減に大きな役割を持つ。これは Si ダングリングボンドによる欠陥(P_bセンター)を水素が終端するためであることが ESR により確認されている[25]。SiC の場合も同様に考えると、SiC 基板の Si ダングリングボンドを窒素が終端していると考えることができる。しかし、この現象は分析的には確認されていない。Kimoto らは、N₂O 酸化で作製した MOS 界面の電気特性、及び SIMS の結果から窒素の効果は、欠陥となる残留炭素 (炭素クラスター) が窒素と化学反応することにより CO として脱離するためだと考察した[18]。しかし、このような残留炭素 (炭素クラスター) のような炭素に起因する欠陥は分析的に捉えられていない。梅田らは窒化 MOSFET のチャンネルに炭素サイトを置換した窒素、即ちドーパントとして機能している窒素の信号を electrically detected magnetic resonance (EDMR) を用いて発見しており、この窒素ドーピングによるキャリア密度の上昇が窒化による移動度の向上の原因である可能性を示している[26]。

このように窒素による界面準位低減は最もポピュラーな方法であり、その効果について多くの研究例があるにも関わらず、その効果の原子的なメカニズム

はよく理解されていない。移動度のさらなる改善のためには窒素の界面準位低減のメカニズムを理解し、改善プロセスを検討していく必要がある。

1.4.3 窒化効果の面方位依存性

窒化の効果を原子レベルで考察する際には、界面となる SiC 基板最上層にどのように原子が配列しているかは窒素の挙動を解析する上で重要な情報である。4H-SiC の結晶面と原子配列を図 1.7 (a) (b) に示す。慣例的に(0001)面を Si 面、(000-1)面を C 面、(1-100)面を m 面、(11-20)面を a 面と呼ぶ。本論文でも以後この呼称を適用する。図 1.7 (b) において原子は Si 面、C 面、m 面で表面側にダングリングボンドが 1 本となるように図示している。Si 面はシリコン原子の終端表面、C 面は炭素原子の終端表面、m 面はシリコンと炭素の終端面の混合であることが図 1.7 (a) よりわかる。

このように終端される原子種、配列、結合手の数が異なる SiC の各面方位では酸化レートが異なることが知られており、酸化レートは C 面が最も速く、次いで a 面であり Si 面が最も遅くなる [27]。窒化においても面方位依存性は報告されており同一の窒化条件において、界面に導入される窒素量は、C 面が最も多く、次いで a 面であり Si 面が最も少なくなることを NO-POA [28]、N₂O 酸化 [18]それぞれの場合で報告されている。この窒素量の違いは酸化と窒化の反応速度の観点から説明されている[28]。しかし、原子スケールの観点からは、このメカニズムは解明されていない。

MOS キャパシタ及び MOSFET でのデバイス特性の点からも界面窒化の面方位依存性は報告されている。Dhar らは Si 面、C 面とも窒素により界面準位は減少するが、Si 面については、界面準位の減少量が窒素量に大きく依存するのに対し、C 面では窒素量にはほとんど依存しないことを報告しているおり、その理由の 1 つとして C 面特有の欠陥が存在することを挙げている [29]。Nakazawa らは、m 面および a 面の窒化 MOSFET の移動度は、Si 面および C 面のそれよりも高いことを報告しており、その理由として、窒化後の界面では、移動度に効く浅い準位の界面準位が m 面および a 面では、Si 面の場合よりも小さくなるためとしている[30]。Nakazawa らは同時に、同じ非極性面である m 面と a 面では電気特性で示される界面特性には大きな違いがないことを報告している[30]。

このように窒化処理の面方位依存性については、「反応速度」及び「MOS 界面電気特性」の観点では議論されているが、面方位の本質的な違いである原子レベルの観点では、ほとんど議論がなされていない。

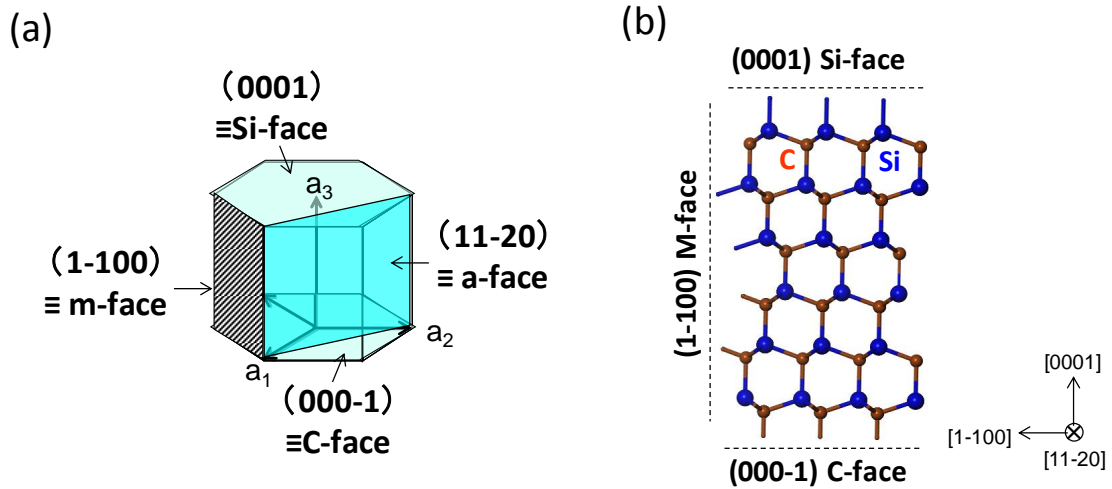


図 1.7 (a) SiC (六方晶) の結晶面と (b) 結晶構造

1.4.4 原子レベル解析の必要性と課題

窒化効果の面方位依存性について原子レベルの観点で議論されていない理由として、各面方位における界面で窒素がどのような状態で存在しているのか、という窒素のキャラクタリゼーションが十分になされていないことがあげられる。

Si 面における SiO_2/SiC 界面の窒素については多くの報告がある。白澤らは水素アニールで平坦化した後の Si 面 SiC 表面への N_2 アニール処理によりエピタキシャル SiON 膜が形成できることを示し、その詳細な原子構造を LEED, STM, XPS, XES, XES で調査している [31]。Xu らは XPS および MEIS で、窒素原子の大部分が、3 つの最近接 Si 原子に直接結合することを示し、可能な窒素原子の配置を XPS スペクトルシミュレーションに基づいて議論している [32]。Dhar は TEM/EELS で Si 面、C 面とも窒素は界面の 1 nm 以下の領域に局在化していることを報告している [28]。しかしながら、C 面、a 面、m 面の界面の場合には、窒素原子とその隣接原子の原子配列どの局所構造については直接観測されていない。窒素効果の面方位依存性、及び窒素効果のメカニズム解明のためには C 面、m 面、a 面といった面における窒素のキャラクタリゼーションの研究が必要である。

1.5 本研究の目的

本研究では、SiC MOSFET の特性向上に寄与する SiO₂/SiC 界面における窒素の局所構造、特に未だ解明されていない SiC(000-1)面(C 面)、SiC(1-100)面(m 面)の界面における窒素の局所構造を X 線光電子分光 (XPS) 及び光電子回折 (XPD) を用いて明らかにし、窒素局所構造の各面方位における差異を明らかにすることを目的とする。

1.6 本論文の構成

本論文は、第 1 章「序論」から第 6 章「結論」までの全 6 章で構成される。第 2 章では、実験原理として窒素の局所構造決定に用いた XPS と XPD について述べる。ここでは分析手法の原理と共に本論文の結論を得るために用いた解析方法について説明する。第 3 章では、XPS を用いた SiO₂/SiC(C 面)界面の窒素局所構造評価について述べる。ここでは、乾式酸化と N₂O 酸化と作製された SiO₂/SiC 界面の化学状態を C 面、Si 面それぞれについて XPS で調査し、C 面界面における窒素の原子構造を推定した結果を述べる。第 4 章では XPD による原子配列の直接的な評価により SiO₂/SiC(C 面)界面の窒素局所構造を決定した結果について述べる。ここでは第 3 章で推定された窒素の局所構造を基に C 面界面における窒素局所構造を決定すると共に、SiC の炭素サイトに存在する窒素の存在位置と元の炭素サイトとの位置の違いから、窒素が導入されることにより派生する界面歪について考察する。第 5 章では XPD で SiO₂/SiC(m 面)界面の窒素局所構造を決定した結果について述べる。ここでは、m 面界面における窒素の局所構造を決定し、m 面に特徴的な複数の窒素の結合サイトが存在することを示すと共に、各サイトに窒素が結合している比率について考察する。また、窒化プロセスによる窒素の局所構造の違いについても述べる。第 6 章では第 3 章から第 5 章の内容について総括した。

参考文献

- [1] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 040103 (2015)
- [2] グリーン・エレクトロニクス No.9, CQ 出版社, (2012).
- [3] T. Fujihira: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6254, (1997).
- [4] W. Saito, I. Omura, K. Tokano, T. Ogura and H. Ohashi: *IEEE Trans. On ED* **51**,797 (2004).
- [5] *Fuji Electric journal*, **89**, No.4, (2016).
- [6] 松波弘之編書, 半導体 SiC 技術と応用、日刊工業新聞社、(2003).
- [7] A. R. Verma and K. Krishna, Wiley, New York, (1966).
- [8] 木本恒暢, 工業材料, **57** No10,(2009).
- [9] D. A. Grant and J. Gowar, *Power MOSFETs: Theory and Applications*, Wiley, New York, (1989).
- [10] G. Liu, B. R. Tuttle and S. Dhar, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021307 (2015).
- [11] Kimoto and J. A. Jr. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology*, Wiley (2014).
- [12] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase and H. Tango, *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, 2357, (1994).
- [13] S. C. Sun and J. D. Plummer, *IEEE Trans. Electron Devices* **27**, 1497 (1980).
- [14] S. Harada, R. Kosugi, J. Senzaki, W.-J. Cho, K. Fukuda, K. Arai and S. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **91**, 1568 (2002).
- [15] K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1585 (2000).
- [16] A. Chanthaphan, T. Hosoi, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Shimura, and H.Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 252103 (2012).
- [17] G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, R. K. Chanana, R. A. Weller, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, O. W. Holland, M. K. Das, and J. W. Palmour, *IEEE Electron Device Lett.* **22**, 176 (2001).
- [18] T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1213 (2005).
- [19] R. Kosugi, T. Umeda, and Y. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182111 (2011).
- [20] H. Yoshioka, T. Nakamura, and T. Kimoto, *J. Appl. Phys.* **112**, 024520 (2012).
- [21] A. Chanthaphan, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *AIP*

ADVANCES **5**, 097134 (2015).

[22] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, and T. Fuyuki, *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 710 (2010).

[23] D. J. Lichtenwalner, L. Cheng, S. Dhar, A. Agarwal, and J. W. Palmour, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 182107 (2014).

[24] M. Cabello, V. Soler, J. Montserrat, J. Rebollo, J. M. Rafi and P. Godignon, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 042104 (2014).

[25] P. M. Lenahan and J. F. Conley, Jr., *Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2134 (1998).

[26] T. Umeda, K. Esaki, R. Kosugi, K. Fukuda, T. Ohshima, N. Morishita and J. Isoda, *Appl., Phys. Lett.* **99**, 142105 (2011).

[27] S. Dhar, Ph.D. dissertation, Vanderbilt University, (2005).

[28] S. Dhar, L.C. Feldman, K.-C. Chang, Y. Cao, L.M. Porter, J. Bentley, and J.R. Williams, *J. Appl. Phys.* **97**, 074902 , (2005).

[29] S. Dhar, L.C. Feldman, S. Wang, T. Isaacs-Smith and J.R.Williams : *J. Appl. Phys.* **98**, 014902 (2005).

[30] S. Nakazawa, T. Okuda, J. Suda, T. Nakamura, and T. Kimoto, *IEEE Trans. Electron Devices* **62**, 309 (2015).

[31] H. Tochihara and T. Shirasawa, *Prog. Surf. Sci.* **86**, 295, (2011).

[32] Y. Xu, X. Zhu, H.D. Lee, C. Xu, S.M. Shubeita, A.C. Ahyi, Y. Sharma, J.R. Williams, W. Lu, S. Ceesay, B.R. Tuttle, A. Wan, S.T. Pantelides, T. Gustafsson, E.L. Garfunkel, and L.C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **115**, 033502 (2014).

2章 実験原理

2.1 光電子分光

2.1.1 原理

物質計測の中でも物質に光を照射しその相互作用から物質を特徴づける方法は、最も一般的である。光はそのエネルギーによって赤外線、可視光線、紫外線、X線等に分類される。光のエネルギーによって得られる物質の情報もそれぞれ異なり、分子振動、格子振動、バンド構造、内殻準位等に関するものになる。光と物質の相互作用において、光電効果が支配的なエネルギー領域では、照射した光のエネルギーのすべては物質内の束縛電子に与えられる。光からエネルギーを与えられた束縛電子は伝導帯、真空準位に遷移し、遷移後の電子は光電子と呼ばれる。光電子の運動エネルギー (E_k) はエネルギー保存則から下記のように表される。

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.1)$$

ここで、 $h\nu$ は光の入射エネルギー、 E_B は物質中での束縛エネルギー、 Φ は物質の仕事関数である。この遷移過程を示した模式図を図2.1に示す。光電子は固体内部から真空中にでてくる間の散乱過程でエネルギーの一部を失い、新たな電子を励起する。これらの電子は2次電子としてバックグラウンドを形成する。

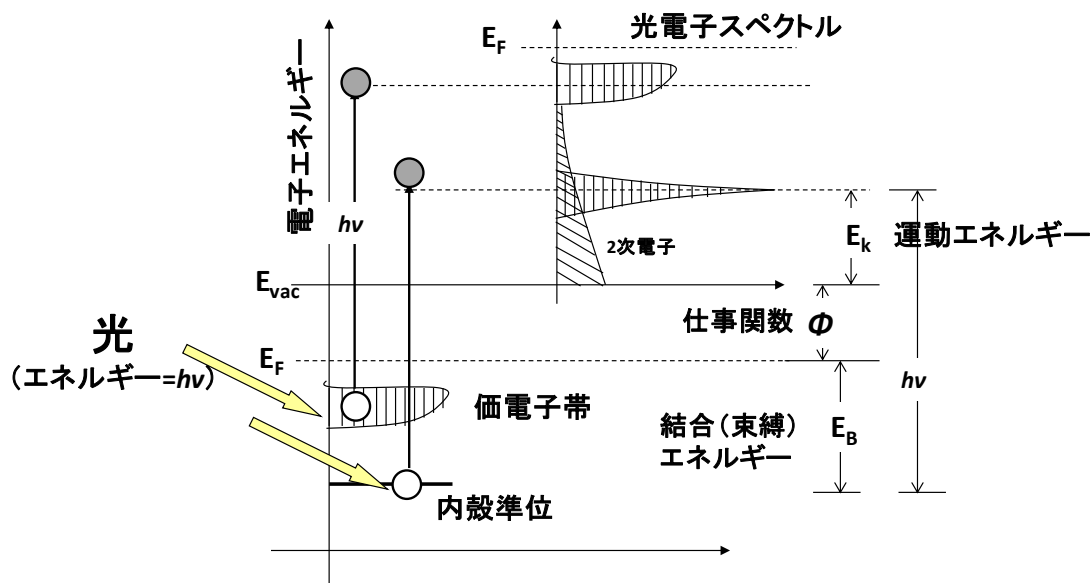


図 2.1 固体からの光電子放出の模式図

図 2.1 より光電子スペクトルは E_F 以下の準位の状態密度分布を反映するものとなることがわかる。しかし実際にはフェルミの黄金則より計算されるそれぞれの内殻準位固有の遷移確率を畳み込んだものが光電子スペクトルとなる。この遷移のし易さを示す値がイオン化断面積 (σ) である。このイオン化断面積 (σ) の光エネルギー ($h\nu$) と束縛エネルギー (E_B) の依存性を考えるため、1次元の単純化した遷移モデルを考える。

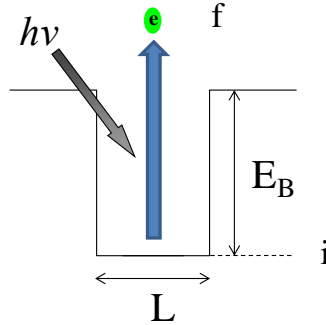


図 2.2 遷移過程の単純モデル

図 2.2 に示すように 1次元の長さ L 、深さ E_B の井戸型のポテンシャルに束縛された電子が自由電子へと遷移した場合を考える。電子状態の ($i \rightarrow f$) 遷移確率 $P(t)$ は電磁波の外部擾乱 (摂動項) H' が加わった時の時間依存の電子の波動方程式から求められる。

$$P(t) = \frac{(2\pi)^2}{h} \rho_f |H'_{fi}|^2 t \quad (2.2)$$

$$H'_{fi} = u_f^{(0)*} H' u_i^{(0)} dr \quad (2.3)$$

ここで ρ_f は終状態の状態密度であり、 $u_i^{(0)}$ は無擾乱の波動関数 (固有値) である。摂動項 (H') は 1次元の場を与えるとして以下の値を用いる。

$$H' = eDx \quad (2.4)$$

ここで D は定数である。

自由電子 (終状態) の波動関数 (ϕ_f) 及び、束縛電子 (始状態) の波動関数は 1次元のシュレディンガー方程式から以下のように表される。

$$\phi_f = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (2.5)$$

$$\phi_i = \sqrt{k_i} e^{-ik_i x} \quad (2.6)$$

ここで $k_i = 2\pi\sqrt{2mE_B}/h$ である。終状態の状態密度 (1次元) は以下のように表

される。

$$\rho_f = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{hv}} \quad (2.7)$$

単位時間当たりの遷移確率 W は以下のように表される。

$$W = \frac{P(t)}{t} = \frac{4e^2 D^2 h (\sqrt{E_B})^3}{m (hv)^7} \quad (2.8)$$

これらの値からイオン化断面積 σ を計算すると、 σ は束縛エネルギーの $3/2$ 乗に比例し、光のエネルギーの $5/2$ 乗に反比例することがわかる。

式 2.1 及び図 2.1 から、励起できる電子のエネルギー深さは光の入射エネルギーの大きさで決まることがわかる。光に紫外線 (<約 40 eV) を用いた光電子分光法を UPS と呼び、X 線 (約 100 eV~10 keV) を用いたものは XPS と呼ぶ。UPS の場合、励起できるのは価電子帯近傍の束縛エネルギーの低い電子のみとなるが、XPS に比べ価電子帯近傍の状態密度に関し感度の高い測定が可能となるためバンド分散評価などに用いられる。XPS の場合、元素の内殻準位に存在する電子の励起が可能となる。内殻準位から飛び出した光電子は元素固有の運動エネルギーを持つことになるため、光電子の運動エネルギーから元素の同定を行うことができる。このため XPS は組成分析や元素の化学状態分析に用いられる。XPS でも価電子帯の電子は励起される。しかし式(2.8)より光の入射エネルギーが大きい XPS は UPS に比べイオン化断面積が低くなるためその感度は大幅に劣る。本研究では界面に存在する元素の化学状態分析を主目的とするため、XPS を利用している。

2.1.2 定量分析

XPS においてある特定の内殻準位から飛び出してきた光電子の量 (強度) は、その元素の量 (密度) を反映する。XPS における定量分析はこの光電子強度を基に行う。しかし、ある特定元素の光電子強度のみではその元素の量について正確な定量を行うことはできない。光電子強度には前述したイオン化断面積、試料中の光電子の平均自由行程の影響を考慮する必要がある。さらに、X 線や検出器などの装置に起因する要因 (装置ファクター) を除くため元素の強度比で考える必要がある。ここで図 2.3 のように元素 A の深さ z に存在する膜厚 dz の物体から発する光電子が表面に飛び出し、検出器に検出される量を考える。光電子の平均自由行程を λ_A とすると、その光電子強度 dI は次式で表される [1]。

$$dI = KN_A \sigma_A e^{\frac{-z}{\lambda_A \cos \theta}} dz \quad (2.9)$$

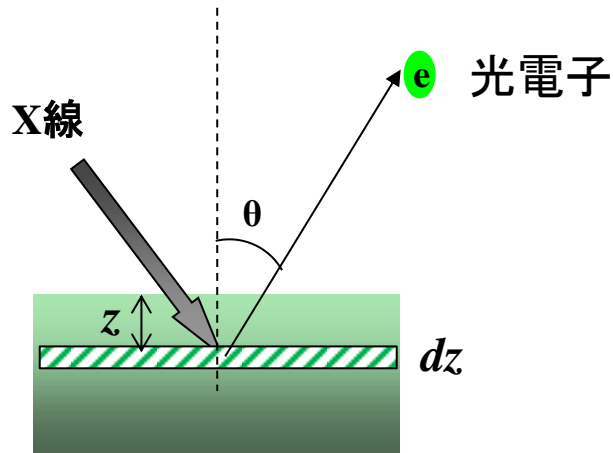


図 2.3 試料中の深さ Z における薄い層 dz で発生した光電子の模式図

ここで K は装置と X 線強度に依存する定数、 N_A は物質 A の密度、 σ_A は元素 A のイオン化断面積、 θ は試料表面の法線に対する光電子の放出角度である。図 2.4 (a) のように元素 A 表面を測定した場合、X 線の侵入長は電子の平均自由行程に比べ非常に大きいため、その元素 A の光電子強度は以下のように表される[2]。

$$I_{A_0} = \int_0^{\infty} KN_A \sigma_A e^{\frac{-z}{\lambda_A \cos \theta}} dz = KN_A \sigma_A \lambda_A \cos \theta \quad (2.10)$$

次に図 2.4 (b) のように元素 A の上に元素 B が厚さ d の薄膜として存在した場合を考える。元素 B 薄膜の密度は空間的に一様でバラつきはないものと仮定する。この時の元素 B の光電子強度は以下のように表される。

$$I_B = \int_0^d KN_B \sigma_B e^{\frac{-z}{\lambda_B \cos \theta}} dz = KN_B \sigma_B \lambda_B \cos \theta \left[1 - e^{\frac{-d}{\lambda_B \cos \theta}} \right] \quad (2.11)$$

この時、下地となる元素 A の光電子強度は、薄膜による X 線の吸収が非常に小さく無視できると仮定すると、以下のように表される。

$$I_A = I_{A_0} e^{\frac{-d}{\lambda_B \cos \theta}} \quad (2.12)$$

式(2.3)(2.4)(2.5)の場合の概略図を図 2.4 に示す。

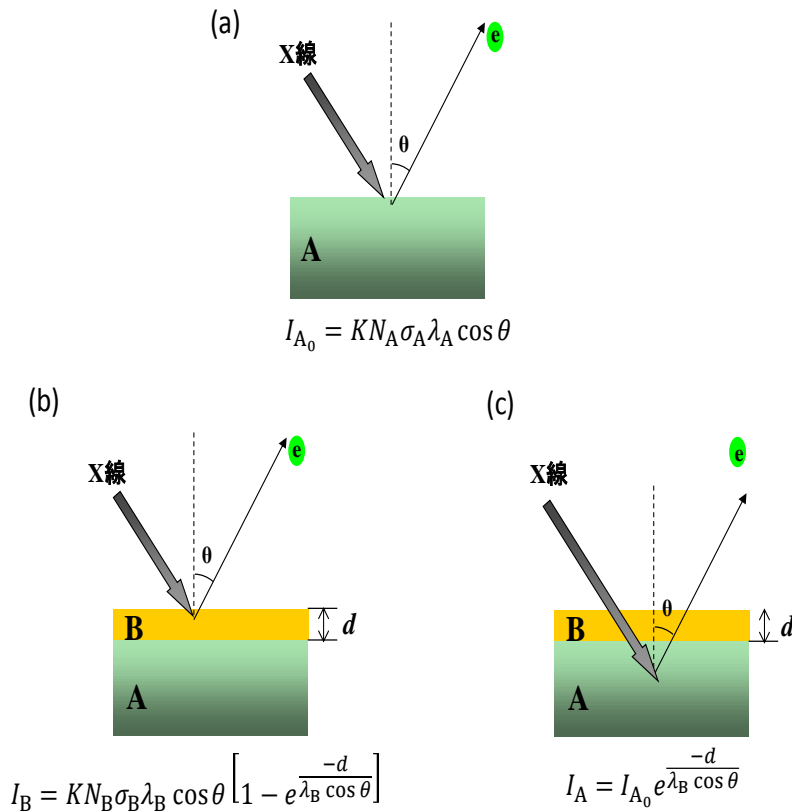


図 2.4 各条件における光電子強度の式

(a) 元素 A 単独の場合の元素 A の光電子強度 (b) 最上層に厚さ d の薄膜 (元素 B) がある場合の元素 B の光電子強度 (c) (b) の場合の下地 A の光電子強度

式(2.11)と式(2.12)から元素 A と B の強度比は以下のように表される。

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{N_B \sigma_B \lambda_B \left[1 - e^{-\frac{d}{\lambda_B \cos \theta}} \right]}{N_A \sigma_A \lambda_A e^{-\frac{d}{\lambda_B \cos \theta}}} = \frac{N_B \sigma_B \lambda_B}{N_A \sigma_A \lambda_A} \left[e^{\frac{d}{\lambda_B \cos \theta}} - 1 \right] \quad (2.13)$$

式(2.13)は薄膜の膜厚を算出するために良く用いられる[2]。市販の XPS 装置では σ はまとめて装置固有の感度計数 (S) として調査され、ハンドブックとして提示されている場合が多い。これは相対感度計数法 RSF (Relative Sensitivity Factor) と呼ばれる[1]。相対感度計数は基準物質の光電子ピーク強度に対する注目元素の光電子ピーク強度の比である。本実験で用いた XPS 装置 (ULVAC-PHI 社製 Quantum 2000.) では Si 2p で 0.368、C 1s で 0.314、N 1s で 0.499、O 1s で 0.733 が提示されており、本論文の解析においてもこの値を

用いている。式(2.13)にて指数関数 $\exp\left(\frac{d}{\lambda_B \cos \theta}\right)$ にマクローリン展開の 1 次近似を適用すると式(2.13)は

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{N_B \sigma_B d}{N_A \sigma_A \lambda_A \cos \theta} \quad (2.14)$$

となり、 $N_B d$ が面密度となることから、薄膜 B の面密度が下記の式で表される。

$$N_B d = \frac{N_A \sigma_A \lambda_A \cos \theta}{\sigma_B} \frac{I_B}{I_A} \quad (2.15)$$

即ち、下地と薄膜を構成する元素の光電子強度比、下地の原子密度と平均自由行程、及びイオン化断面積（感度計数）より薄膜の面密度が算出できる。

2.1.3 半導体 (Si, SiC) 界面分析における先行研究例

XPS で測定する内殻準位の結合エネルギーは、原子の結合状態が異なることに起因して変化する。これを化学シフト (ΔE_B) と呼ぶ[1]。化学シフトから XPS では対象となる原子の化学状態、即ち第一近接原子の配位状態を推定することができる。特に入射 X 線に放射光を用いた SR-XPS は界面近傍の極薄い層に含まれる原子周りの酸素配位数を定量評価できることから、半導体と酸化膜界面の構造決定に利用されている[3][4]。半導体とその酸化膜の界面に存在する中間の化学状態はサブオキサイドと呼ばれる。その成り立ちは主に図 2.5 に示すように界面原子の価数（局所電気陰性度）がなだらかに遷移していくことに起因する化学的構造遷移[4]と界面に存在する特異な化学状態に起因する構造遷移がある。Watanabe らは化学的構造遷移の観点から SiO₂/SiC 界面におけるサブオキサイド成分の総量を原子構造の乱れと考え、その量を界面における原子層レベルのラフネスを示す指標として評価に用いた報告をしている[5]。

また、サブオキサイドそれぞれの価数の存在比率には界面構造に起因した特徴が現れることが SiO₂/Si 界面の面方位依存性から報告されている[3]。これは構造遷移の観点でサブオキサイドを解析した例である。例として、SiO₂/Si(100) と SiO₂/Si(111)界面の Si 2p スペクトルを示す[3]。Si(111)表面では表面にダングリングボンドが 1 本、または 3 本が伸びる結晶構造であることから Si¹⁺, Si³⁺ の存在比率が Si(100)に比べ大きいことがわかる。このことから界面構造を推定することが可能である。

界面に導入した窒素等の異元素の存在位置については、フッ酸による SiO₂ エッチングを用いた XPS 分析から SiO₂/SiC 界面近傍における窒素の存在位置を決定した報告がある[6]。

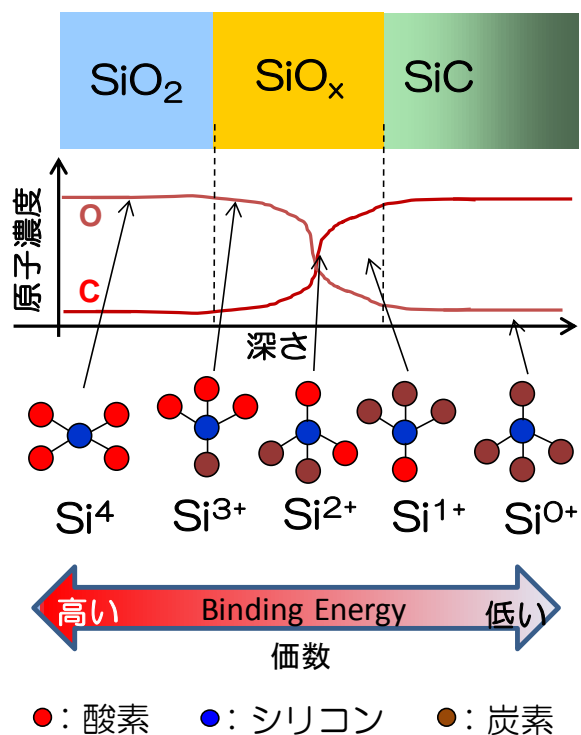


図 2.5 界面遷移層における価数変化

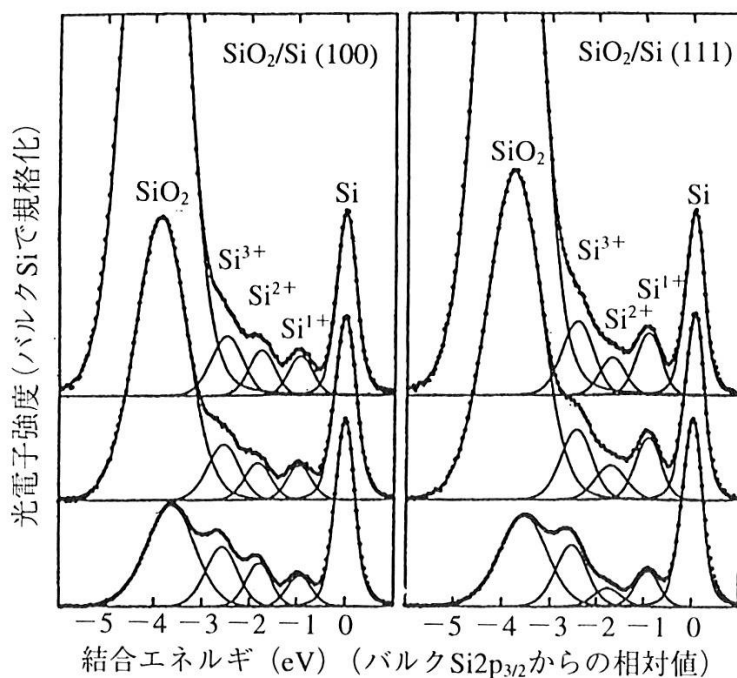


図 2.6 界面構造の違いに起因するサブオキサイド存在比率の差異[3]
 図中、下から 0.5, 0.9, 1.4 nm の SiO₂ 膜厚のスペクトルを示す

本研究では XPS を以下の点に着目し評価に用いる。

- (1) SiC サブオキサイドと窒素の定量
- (2) SiC サブオキサイドの価数とその存在比からの界面構造推定
- (3) SiC サブオキサイド総量からの界面乱れの評価
- (4) フッ酸による SiO₂ エッチングを用いた窒素存在位置の測定

2.2 光電子回折 (XPD)

2.2.1 原理

X 線の照射により励起された光電子が真空中に出ていく過程において、光電子を波として考える。原子より発生した光電子波は、真空中に放出されるまでに周辺の原子に散乱され、散乱波を生じる。この散乱波と光電子波とが重なりあう現象が光電子回折である。この現象により、観測される光電子強度の放出角度分布は、0 次波の強度分布とずれた光電子回折パターンを形成する。X 線の照射により光電子波を派生した原子を放出原子、派生した光電子波を直接波、散乱原子によって生じた波を散乱波と呼称する。光電子が単純な s 波であり等方的であると仮定すると直接波 (Φ_0) は以下の式で表される[7]。

$$\Phi_0 \propto \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.16)$$

散乱原子と放出原子との距離を R_A とすると散乱波 (Φ_s) は散乱理論により次のように表される。

$$\Phi_s \propto \frac{e^{ik \cdot (r - R_A)}}{|r - R_A|} f(\theta_s) \frac{e^{ikR_A}}{R_A} \quad (2.17)$$

$r \gg R_A$ の条件下では式(2.17)は以下のように近似できる。

$$\Phi_s \approx \frac{e^{ik \cdot (r - R_A)}}{r} f(\theta_s) \frac{e^{ikR_A}}{R_A} \quad (r \gg R_A) \quad (2.18)$$

θ_s は散乱角、 $f(\theta_s)$ は原子散乱因子である。 Φ_0 と Φ_s の干渉によって形成される光電子放出強度の角度分布 $I(\theta, \phi)$ は以下のように表される。

$$I(\theta, \phi) = |\Phi_0 + \Phi_s|^2 = \left| \frac{e^{ikr}}{r} + \frac{e^{ik \cdot (r - R_A)}}{r} f(\theta_s) \frac{e^{ikR_A}}{R_A} \right|^2 \quad (2.19)$$

原子散乱因子 $f(\theta_s)$ を Legendre 多項式で展開すると以下のように表される。

$$f(\theta_s) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta_s) \quad (2.20)$$

ここで、 l は部分波の軌道角運動量量子数、 δ_l はポテンシャルの影響による位相のずれ、 $P_l(\cos \theta_s)$ は Legendre 陪関数である。この散乱過程の概略図を図 2.7 に示す。

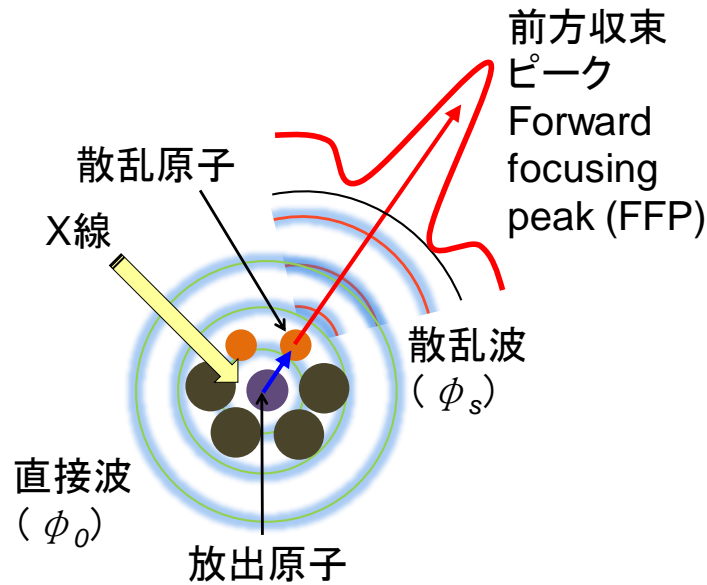


図 2.7 光電子回折の模式図。散乱原子の方向に前方収束ピーク (Forward focusing peaks:FFP)が形成され、その周りに回折リングが形成される。

放出原子から見た散乱原子の方向に光電子強度が強い領域、前方収束ピーク (Forward focusing peaks:FFP)が形成される。前方収束ピークの形成は1回散乱で近似できる光電子の運動エネルギーが高い (>400 eV) で顕著となる。低エネルギー領域 (100 eV 程度) では、前方収束ピークはブロードとなり後方散乱は強くなる[9]。本実験では光電子の運動エネルギーは 600 eV となるように測定している。前方収束ピークの周りには回折リングが観測され、その角度 θ_n は次式で表される。

$$kR(1 - \cos \theta_n) = 2\pi n + \delta_l \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.21)$$

R は原子間距離、 δ_l は位相シフトである。前方収束ピークが現れる極角、及び、その対称性から特定の原子周りの原子配置がわかり、回折リングから原子間距離を評価することができる[9]。

2.2.2 半導体 (Si, SiC) 界面分析における先行研究例

原子構造を評価する分析手法として X 線回折法が一般的である。光電子回折による原子構造評価の利点を X 線回折法と比較して述べる。X 線回折の場合、入射波が様々な格子面で散乱され、ブラッグの条件 $2d \sin \theta = n \lambda$ を満たす方位に回折スポットが現れる (ブラッグ反射)。ブラッグ反射が起こるためには結晶面が長周期構造を成している必要がある。このため、結晶中にまばらに存在す

る物質や表面に吸着した物質といった非周期構造の物質ではブラック反射は起こらないので構造を調べることはできない。一方、光電子回折の場合は 2.1.1 で述べたとおり直接波 Φ_0 と散乱波 Φ_s の干渉となる。この現象の場合は、放出原子の周りの散乱原子が配向している、即ち、局所的な構造が同じであれば良く、長周期構造は前提ではない。また、光電子回折は内殻準位のエネルギーで選別された光電子を用いるため元素選択性を有する。この点も X 線回折にはない利点である。Si,ダイヤモンドといった半導体分野では、キャリア源であるドーパント原子が結晶中のどのサイトに存在するか光電子回折を用いて調べられている[10]。SiO₂/SiC 界面においては、M. Schurmann らが 4H-SiC(Si 面)表面の SiO₂ 超薄膜構造において界面の酸素原子の配列を評価した例がある[11]。前島らは 4H-SiC (Si 面) 表面上のエピタキシャル SiON 超薄膜を対象に、SiO₂/SiC 界面に存在する窒素のサイトを光電子回折により特定した報告がある[12]。

2.3 実験装置

2.3.1 光源 (X 線源)

実験室系 XPS で用いられる X 線源は、Al K α もしくは Mg K α の特性 X 線が一般的に利用されている。それぞれの X 線のエネルギーと半値幅は、1486.8 eV (0.85 eV)、1253.6 eV (0.7 eV)である[1]。この光源では表面の検出深度数 nm と表面敏感であり、ほぼ全ての元素の内殻準位を励起でき、かつ化学状態分析に必要なエネルギー分解能も持ち合わせている。近年では、表面から数十 nm を検出するバルク敏感測定、及び結合エネルギーの大きい内殻準位の測定を目的として Cr K α 線源 (X 線エネルギー 5414.7 eV、半値幅 2.55 eV) を用いた実験室系 XPS も開発されている[13]。

シンクロトロン光源を用いる場合、シンクロトロン光のエネルギーは連続性をもった白色光であるため分光器を用いて特定のエネルギーの X 線のみを取り出して利用する。実験室系 XPS と同じエネルギー帯 (約 1000 eV) においては、回折格子を用いた分光器が用いられる[14]。実験室系と比較してのシンクロトロン光を用いた場合のメリットは、X 線輝度が高いこと、入射エネルギーを任意に変化できること、等がある。前者は信号の弱い測定対象であっても SN の良い良質なデータを短時間で取得できることを意味する。後者は、励起される光電子の運動エネルギーや検出深度をコントロールし、詳細な解析を行うことができることを意味する。本研究においては、XPS には実験室系 XPS (ULVAC-PHI 社製 Quantum 2000.) 及び、SPring-8 (BL27SU)のシンクロトロン光源を用いた。光電子回折測定は SPring-8 (BL25SU)のシンクロトロン光源を用いた。

2.3.2 検出器

X線照射により励起され表面より放出された光電子を測定する検出器（アナライザー）について述べる。2.2.1で述べたように光電子回折は光電子の放出角度分布を計測するものであることから、角度分解能の優れた検出器が必要となる。2次元放出角度分布の検出機構の観点から検出器を2種に分類したものを図2.8 (a) (b)に示す[15]。図2.8 (a)は同心半球型アナライザーCHA (Concentric Hemispherical Analyzer) と呼ばれる。CHAは通常、入射レンズと組み合わせて用いる。光電子はこの入射レンズで入口にフォーカスされ、減速され分解能が調整される。CHAで2次元放出角度分布の測定は、試料を回転させることで行う。これに対し、図2.8 (b)で示した2次元表示型分析器(Display-type analyzer : DIANA)[16]は、主な構成として2つの同心半球型の電極を有する。内側の半球電極は、メッシュ電極となっており電子が通過できる。内側半球の電極メッシュを通過した光電子は、内側半球電極と外半球電極に発生させた電場により曲げられる。このとき、検出したい光電子運動エネルギー（パスエネルギー）以上のものは外球（障害リング）によって遮られる。電場は球対称であるため、光電子はKeplerの法則に従う中心力を受け、楕円軌道となる。この原理により、アパーチャーにはあるエネルギーを持った光電子だけが集束する。このとき、各方向に出射した光電子は完全にアパーチャーに集束するように、収差がゼロとなっている。パスエネルギー以下のものは出口（アパーチャー）の阻止電位グリッドで除去される。よって、アパーチャーを抜けて飛来してきた光電子の角度分布を蛍光スクリーンで観測することにより、試料からでてきたときと等しい、歪のない光電子強度角度分布（photoelectron intensity angular distribution : PIAD)を取得することができる。

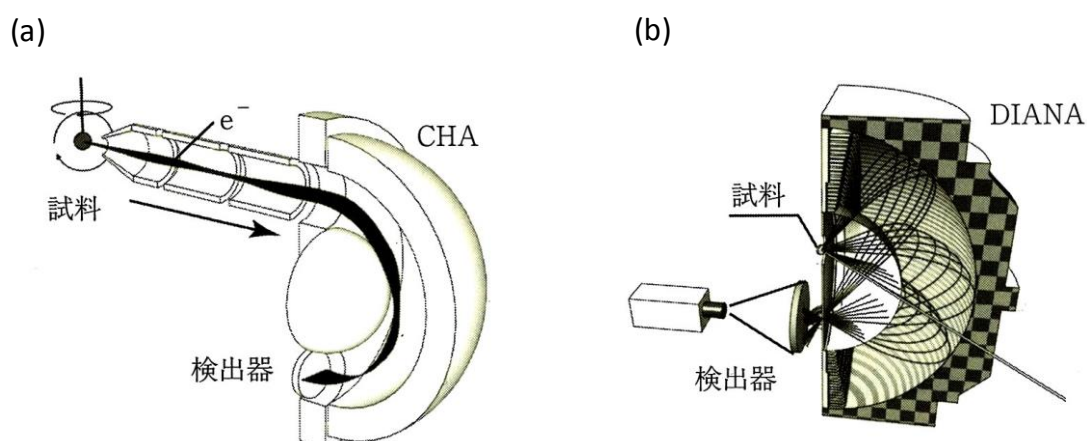


図 2.8 光電子の検出器（アナライザー）の概略図 [15]

- (a) 同心半球型アナライザーCHA (Concentric Hemispherical Analyzer)
- (b) 2次元表示型分析器(Display-type analyzer : DIANA)

参考文献

- [1] 日本表面科学会編、X線光電子分光、丸善株式会社
- [2] S. Iwata and A. Ishizaki, *J. Appl. Phys.* **79**, 6653, (1996).
- [3] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, SA. Taleb-Iraimi and J. Yarmoff, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*, Plenum, New York, 219, (1988).
- [4] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, SA. Taleb-Iraimi, J. Yarmoff and G. Hollinger, *Phys. Rev.*, **B23**, 6084 (1988).
- [5] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirini, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Shimura, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021907, (2011).
- [6] R. Kosugi, T. Umeda, Y. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182111 (2011).
- [7] 大山悦輝、奈良先端科学技術大学院大学修士論文、(2016).
- [8] 河野省三、応用物理、第69巻、第10号、(2000).
- [9] M. Muntwiler, J. Zhang, R. Stania, F. Matsui, P. Oberta, U. Flechsig, L. Patthey, C. Quitmann, T. Glatzel, R. Widmer, E. Meyer, T. A. Jung, P. Aebi, R. Fasel and T. Greber, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 354, (2017).
- [10] K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui, and T. Kinoshita, *Nano Lett.*, **17** (12), 7533 (2017).
- [11] M Schürmann, S Dreiner, U Berges, C Westphal, *Phys. Rev. B* **74**, 035309 (2006).
- [12] N. Maejima, F. Matsui, H. Matsui, K. Goto, T. Matsushita, S. Tanaka, and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 044604 (2014).
- [13] 山瑞 拓路, 井上 りさよ, 眞田 則明, 渡邊 勝己、表面科学、37巻、第4号、(2016).
- [14] 太田俊明編、X線吸収分光、アイピーシー
- [15] 大門寛、佐々木祐次監修、機能構造科学入門、丸善出版
- [16] H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 545 (1988).

第3章 XPSによるSiO₂/SiC(C面)界面の窒素局所構造評価

3.1 はじめに

この章では、XPSを用いてC面とSi面のそれぞれの界面における窒素、シリコンの化学状態を定量的に評価し、C面界面において窒素が取り得る原子構造を提案する。本実験では、最初に乾式酸化で作製されたSiO₂/SiC界面の原子構造をC面、Si面それぞれについて推定した(試料1)。次に、N₂O酸化と乾式酸化でサブオキシドの化学状態を比較し、窒素がSi原子周りの化学状態に与える影響を調査した(試料2)。最後に、既に調査報告例のあるSi面の結果と比較することでC面界面の窒素の化学状態を調査した(試料2)。これらの結果から、C面界面において窒素が取り得る原子構造を決定し、C面とSi面で窒素量が異なる原因について考察した。

3.2 実験方法

4度オフのn型4H-SiC(エピ層10 μm)基板に乾式酸化またはN₂O酸化のそれぞれを用いてSiO₂膜を約50 nm成膜した。乾式酸化は酸素雰囲気中でSi面1200°C、C面1100°Cで行い、N₂O酸化はSi面、C面とも同じ1250°Cで行った。

2章で述べた通りXPSは試料の表面から深さ数nmにおける原子情報を得る分析手法であるので、界面の情報を得るためにSiO₂膜を希フッ酸で1.5 nmにエッチングした試料とSiO₂膜を完全に除去した試料をそれぞれ作製した。SiO₂膜の膜厚評価は式(2.13)を用いた。SiO₂膜を完全に除去した理由は、検出されたサブオキシドや窒素が、界面に対しSiO₂膜側、SiC基板側のどちらに存在するかを判断するためである。フッ酸による処理からXPS測定までの搬送において試料表面は約12時間の大気に曝されている。XPS測定はSPring-8 BL27SUにて励起光1100 eVで行った。測定時の光電子放出角度は試料表面に垂直で0°で、エネルギー分解能は0.22 eVで行った。この条件におけるXPSの検出深度は約2 nmである。

Si 2p スペクトルの波形分離解析は、スピン軌道相互作用を考慮してSi 2p_{3/2}信号を分離した結果を用いて、SiC基板とSiO₂の成分の他にSiO₂/SiC界面に含まれる3種のサブオキシド成分(Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺)の計5成分で行った[1]。Siⁿ⁺は、SiCのSi原子周りの4つの炭素原子の内、n個が酸素原子に置き換わった化学状態を示す。波形分離解析で求めたXPS強度から面密度への換算は式(2.15)を用いた。界面における原子構造の図は、XPSの結果から推定した原子構造を基に第一原理計算ソフトDMol³を用いて構造最適化を行うことにより得た。

3.3 試料 1

3.3.1 乾式酸化膜における SiO_2/SiC (C 面)界面の XPS スペクトル

図 3.1 に乾式酸化界面、及び SiO_2 膜を除去した後の界面の $\text{Si } 2p_{3/2}$ スペクトルと波形分離結果を示す。縦軸は SiC 基板に帰属されるピークで規格化した。横軸の結合エネルギーは SiC 基板に帰属されるピークが 100.5 eV になるように補正した。表 3.1 に各成分量を示す。サブオキシドの総量を C 面と Si 面で比較すると、 SiO_2 膜除去前は C 面の方が多いが、 SiO_2 膜除去後は Si 面の方が多。これはサブオキシド総量が C 面では SiO_2 膜除去により減少するのに対し Si 面では変化しなかったことによる。サブオキシドの成分については、C 面、Si 面とも Si^{1+} が最も多く、その量は SiO_2 膜除去前後とも Si 面の方が多。 Si^{1+} は SiO_2 膜除去により C 面では僅かに減少するが、Si 面では変化せず、C 面、Si 面ともその大部分が SiO_2 膜除去後も残存している。 Si^{2+} は、 SiO_2 膜除去前では C 面の方が多いが、 SiO_2 膜除去により減少し、C 面と Si 面ではほぼ同量となった。 Si^{3+} は Si 面では C 面と比較して、その量は非常に少なかった(図 3.1)。 Si^{2+} 、 Si^{3+} とも C 面では SiO_2 膜除去により減少したが Si 面では変化しなかった。

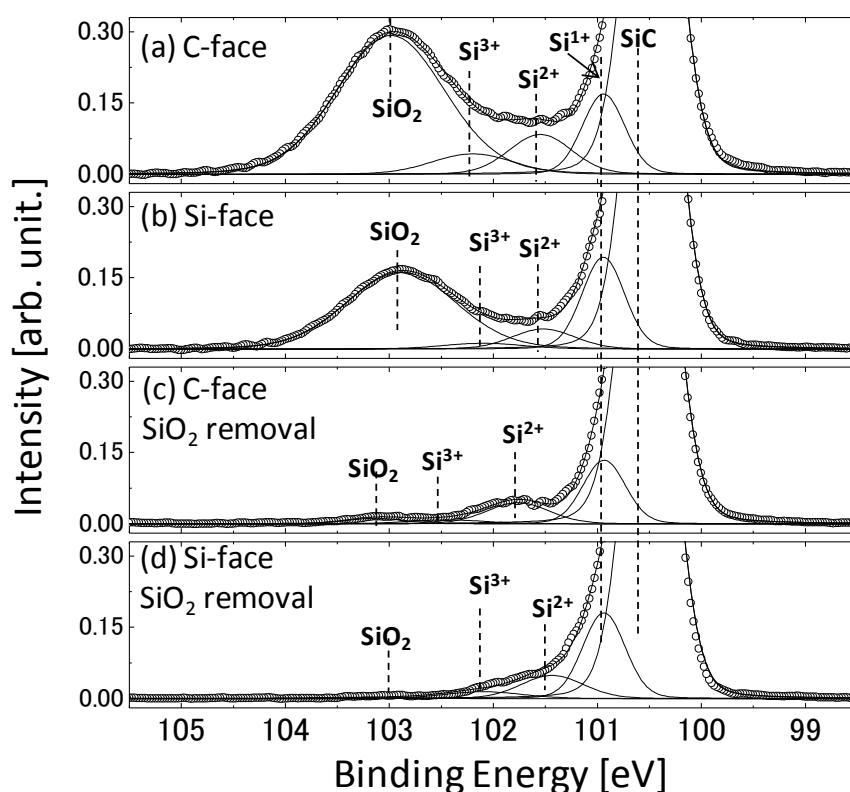


図 3.1 乾式酸化 SiO_2/SiC 界面の $\text{Si}2p_{3/2}$ スペクトル

(a) C 面 (b) Si 面 (c) C 面の SiO_2 膜除去後 (d) Si 面の SiO_2 膜除去後

表 3.1 乾式酸化 SiC/SiO₂ 界面におけるサブオキサイド成分の面密度

Face	Area concentration ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)			
	Si ¹⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ¹⁺ +Si ²⁺ +Si ³⁺
C-face	1.6	1.2	0.8	3.6
Si-face	1.9	0.6	0.2	2.7
C-face (SiO ₂ removal)	1.3	0.7	0.2	2.2
Si-face (SiO ₂ removal)	1.8	0.7	0.2	2.7

3.3.2 考察

・乾式酸化膜における SiO₂/SiC 界面の原子構造

C 面、Si 面における Si¹⁺の大部分は SiO₂ 膜除去後も残存していることから、界面に対し SiC 基板側、または基板の内部に存在している成分と考えられる。図 3.2 にラフネスの無い急峻な理想界面の推定原子構造を示す。図 3.2 では SiC/SiO₂ 界面は C-O 結合ではなく、Si-O 結合で構成されると仮定した[2][3]。

図 3.2 のような理想界面を想定すると Si¹⁺は、Si 面では SiC 表面の Si 原子密度 ($1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) の量で存在する原子構造であり、C 面には存在しない原子構造と考えることができる。このことから Si 面における、少なくとも $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超える余剰分の Si¹⁺と C 面における大部分の Si¹⁺は SiC 基板の原子配列の乱れに由来するものと推定される。

Si²⁺も図 3.2 の理想界面においては C 面、Si 面とも存在しない成分であることから、界面のラフネス等による Si 原子配列の乱れに由来する成分と推定される。これらの乱れ成分には、オフ基板表面に存在するステップやキンクに由来する成分も含まれていると考えられる。

Si³⁺は、図 3.1 (b) のような C 面の理想界面で存在する原子構造である。C 面で存在する Si³⁺が、Si 面では非常に少ないという結果 (図 3.1, 表 3.1) は、C 面の乾式酸化膜界面では図 3.2 (b) のような原子構造が存在していることを反映していると考えられる。

サブオキサイド総量から、理想界面に存在するサブオキサイド成分を差し引いた量が乱れに起因するサブオキサイドと考え、その量は Si 面に比べ C 面の方が多。このことから、C 面乾式酸化界面はラフネス等による Si 原子配列

の乱れが Si 面よりも大きいと考えられる。

SiO₂ 膜除去前後で C 面ではサブオキサイドは減少するが、Si 面では変化しないということは、C 面では酸化膜側にもサブオキサイドが存在するのに対し、Si 面ではその量が非常に少ないことを示している。この結果は、Hirai らが実施した赤外分光法による SiC 界面近傍における酸化膜の膜質評価結果と定性的に一致している[4]。この理由は以下のように推定される。Si 面と C 面のそれぞれの理想界面における Si 原子の化学種 (Si¹⁺、Si³⁺) が界面に 1 原子層存在した場合を想定すると、C 面 (Si³⁺) では界面近傍の酸素原子密度が Si 面 (Si¹⁺) に比べ非常に多い構造となる。しかし、Si-C と Si-O の結合長を考慮すると Si 面界面で Si¹⁺ を単原子層形成することは可能であるが、C 面界面を Si³⁺ で 1 原子層を覆うのは空間的な制限により困難である。これを緩和するため C 界面近傍の酸化膜は、酸素原子が欠損したサブオキサイドの状態が多くなると考えられる。また、この構造においては C 面に炭素のダングリングボンドが存在する。

・MOS 界面の電気特性との対応

Dhar らは C 面の乾式酸化膜界面は Si 面の乾式酸化膜に比べ、電子のトラップとなる界面欠陥が多いことを報告している[5]。この電子トラップの原因としてダングリングボンドが考えられている。本結果で提案した界面構造においては C 面界面ではダングリングボンドが生じやすいと考えられ、この点は電気特性の結果を支持するものである。また、Fukuda らは Si 面にはない C 面の特徴として、C 面界面では水素導入により界面欠陥が著しく減少し、移動度特性が劇的に改善することを報告している[6]。この理由は図 3.2 界面に示した C 面の界面構造、即ち、ダングリングボンドを水素で終端しやすい構造に起因している可能性がある。

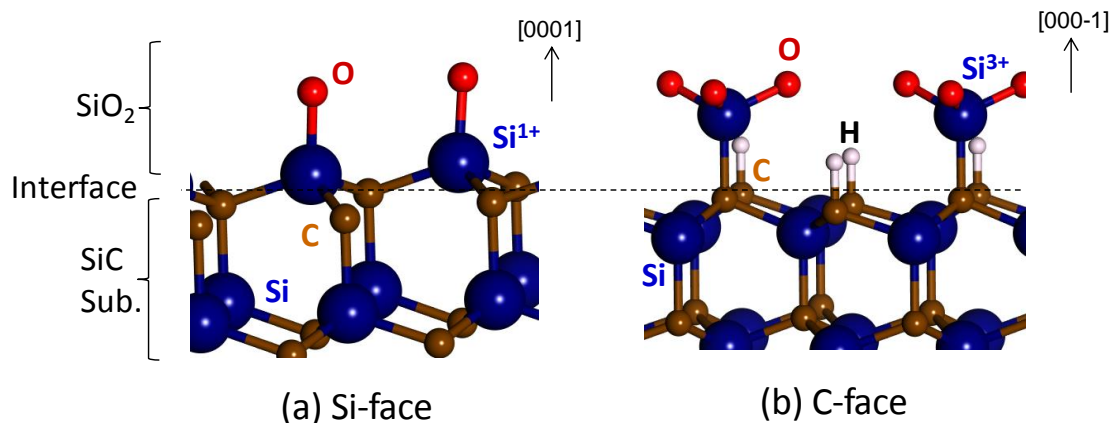


図 3.2 理想界面を仮定した乾式酸化膜界面の推定構造 (a) Si 面 (b) C 面

3.4 試料 2

3.4.1 N₂O 酸化膜における SiO₂/SiC 界面の XPS スペクトル

・ 乾式酸化と N₂O 酸化のサブオキサイド比較

図 3.3 に N₂O 酸化界面、及び SiO₂ 膜を除去した後の界面の Si 2p_{3/2} スペクトルと波形分離結果を示す。縦軸は SiC 基板に帰属されるピークで規格化した。横軸の結合エネルギーは SiC 基板に帰属されるピークが 100.5 eV になるように補正した。サブオキサイド成分には Si-N 成分が含まれる可能性もあるが、比較のため乾式酸化と同じ成分の数で波形分離をおこなった。表 3.2 に各成分量を示す。表 3.1 と表 3.2 を比較すると、乾式酸化と N₂O 酸化の間において C 面、Si 面ともサブオキサイドの各成分量、成分比、総量とも大きな差異はなく、C 面、Si 面の差異に関しても乾式酸化と同じであった。SiO₂ 膜除去前後における各サブオキサイド成分量の変化 (表 3.2) は、3.1 で示した乾式酸化の結果と同じであった。

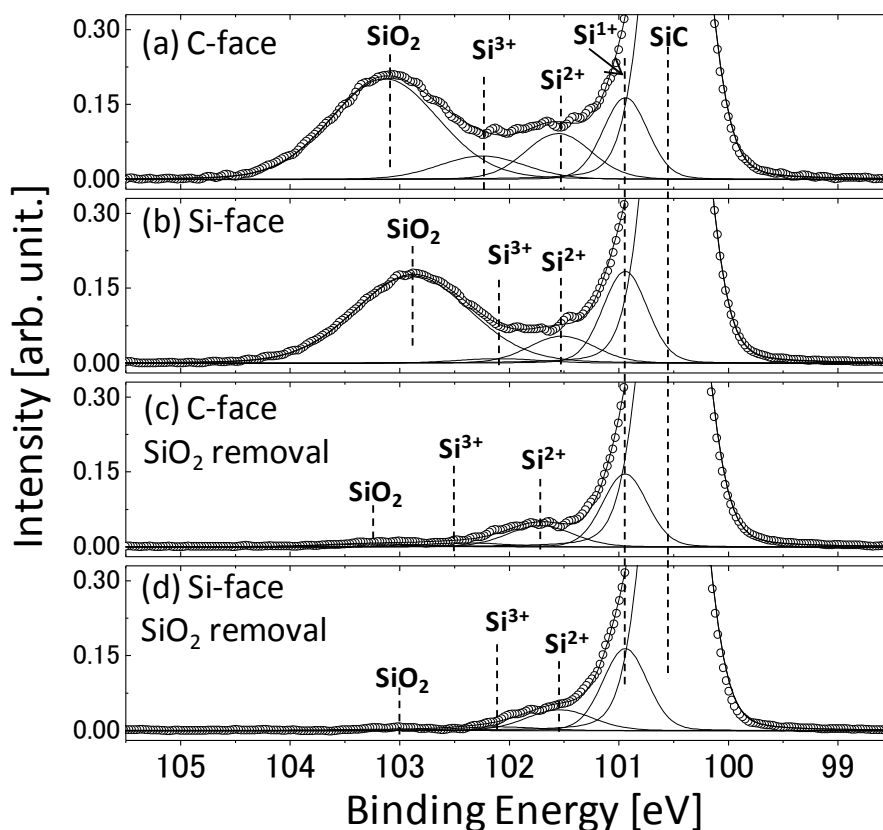


図 3.3 N₂O 酸化 SiO₂/SiC 界面の Si 2p_{3/2} スペクトル

(a) C 面 (b) Si 面 (c) C 面の SiO₂ 膜除去後 (d) Si 面の SiO₂ 膜除去後

表 3.2 N₂O 酸化 SiC/SiO₂ 界面におけるサブオキサイド成分の面密度

Face	Area concentration ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)				
	Si ¹⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ¹⁺ +Si ²⁺ +Si ³⁺	N
C-Face	1.6	1.3	0.8	3.7	0.5
Si-face	1.8	0.8	0.2	2.8	0.2
C-face (SiO ₂ removal)	1.4	0.7	0.2	2.3	0.4
Si-face (SiO ₂ removal)	1.7	0.7	0.2	2.6	0.2

・ C 面と Si 面の N 1s スペクトル比較

図 3.4 に N₂O 酸化界面, 及び SiO₂ 膜を除去した後の N 1s スペクトルと波形分離結果を示す。縦軸は各試料における Si 2p_{3/2} スペクトルの SiC 基板に帰属されるピークで規格化した。横軸の結合エネルギーは SiC 基板に帰属されるピークが 100.5 eV になるように補正した。主成分のピーク位置は Si 面、C 面とも 397.5 eV 付近である。この結合エネルギーは窒化 SiO₂/SiC(Si 面)界面で報告されている N 1s スペクトル[7][8]とほぼ同じ結合エネルギーである。どちらも酸化膜除去後においても、大部分が SiO₂ 膜除去前の化学状態で SiC 基板表面に残っていた。C 面における N 1s ピークは Si 面と比べると約 0.2 eV 高エネルギー側にシフトしていた。C 面、Si 面とも N 1s スペクトルの高エネルギー側にショルダーが観察された。これらは Si₃N の歪や、CN、NO_x などの Si₃N 以外の化学状態に帰属される[8]。これらの成分は SiO₂ 膜除去により増加していた。表 3.2 に、N 1s スペクトル強度と Si 2p の SiC 基板に起因する強度の強度比より求めた窒素量を示す。この算出には、式(2.15)を用いた。C 面の窒素量は Si 面の約 3 倍であった。SiO₂ 膜除去前後で比較すると C 面、Si 面とも窒素量はほとんど変化しなかった。

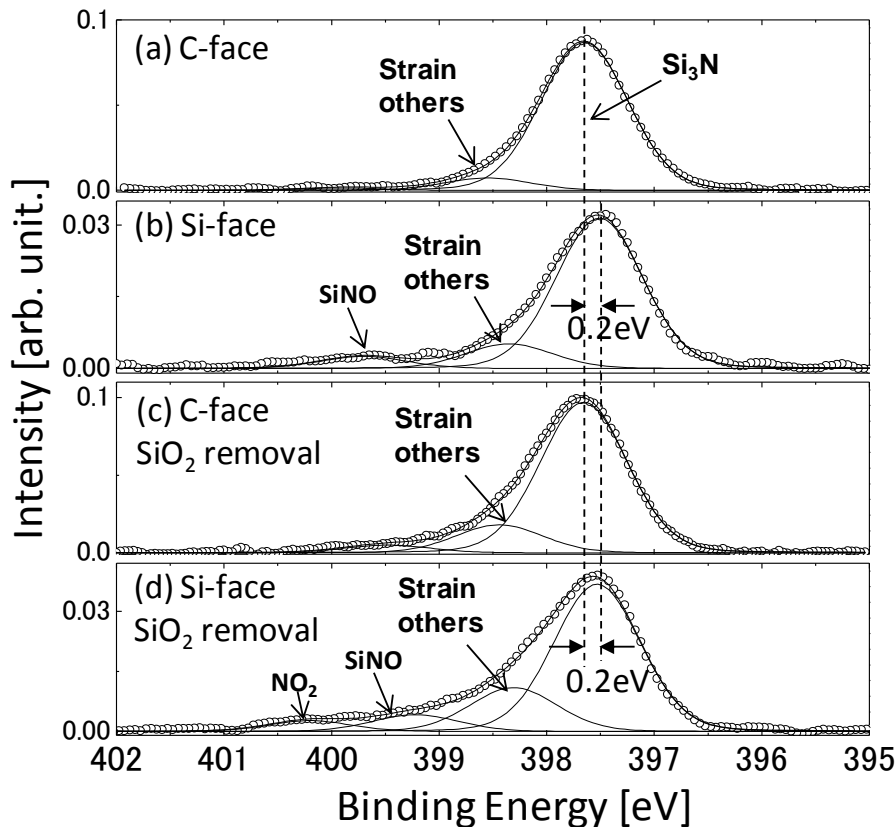


図 3.4 N_2O 酸化 SiO_2/SiC 界面の N 1s スペクトル

(a) C 面 (b) Si 面 (c) C 面の SiO_2 膜除去後 (d) Si 面の SiO_2 膜除去後

3.4.2 考察

・サブオキサイドに対する窒素の存在位置

3.4.1 で示した Si サブオキサイドの結果から、C 面、Si 面とも窒素は乾式酸化膜と同じサブオキサイド成分を保持する形で界面に導入されていると考えられる。窒素は SiO_2 膜除去後もその量は減少していないことから、 SiO_2 膜除去後に減少したサブオキサイド成分よりも SiC 基板側に存在していると考えられる。一般的な NO アニール（温度： $1000^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ ）で界面に導入された窒素の大部分は、 SiO_2 膜除去後に SiC 表面に残存することが報告されている[7][8]。これは窒素が SiC 基板と直接的に結合している、または SiC 基板表面第一層目に導入されていることを示していると考えられている[8]。

このことから、今回の実験条件（ N_2O 酸化 $1250^{\circ}C$ ）における窒素も同様に SiC 基板の最上層に極薄い層として存在していると考えられる。一方、その窒素の上層に存在する SiO_2 膜については、C 面では乾式酸化と同じサブオキサイド成分を含む SiO_2 膜であるのに対し、Si 面ではサブオキサイド成分をほとんど含まない SiO_2 膜であると考えられる。

- ・窒素原子構造の面方位依存性

渡部らは、Si 面と C 面の酸化膜界面の界面双極子の違いから、界面でのバンドオフセットが約 0.3 eV 程度、Si 面と C 面で異なることを XPS により明らかにしている[2]。このことから、本実験で観察された Si 面と C 面における N 1s ピークの 0.2 eV のシフトは界面双極子の差異によるバンドベンディングに起因していると考えられ、Si 面と C 面で化学状態は同じであると考えられる。Si 面における窒素の化学状態については、Kosugi ら、及び Xu らは 3 配位 Si_3N であることを報告している[5][6]。C 面窒素の化学状態は Si 面で同じ 3 配位 Si_3N であると考え、3.4.1 で述べたようにどちらも SiC 基板側に存在していることを考慮すると、C 面の窒素も Si 面と同様に SiC 基板の Si 原子に結合していると考えられる。この結果は、C 面界面の窒素も Si 面と同様に、界面準位の原因となる Si 原子の未結合手を不活性化し界面準位を低減する効果があることを示唆している。

3.4.1 のサブオキシドの結果から C 面 N_2O 酸化では、乾式酸化と同様にラフネス等の Si 原子配列の乱れが Si 面に比べ大きいと考えられることから、C 面では Si 原子の未結合手が多く、窒素が結合できるサイトの数は多いと予想される。

Si 面と C 面における窒素の局所構造について考える。Si 面において界面の窒素は SiC の炭素原子を置換する形で SiC 基板の Si 原子に結合することが知られている[9]。Si 面において、図 3.2 (a) に示したサブオキシドの形保持した構造で炭素サイトに 3 配位の窒素を導入する構造は図 3.5 (a) が考えられる。これは、Shirasawa ら、及び Maejima らが示した窒素の局所構造と同じである[9][10]。一方、C 面においても同様に、SiC 基板最上層の炭素を窒素に置換した構造を基本に考えると、3 配位 Si_3N の構造は図 3.5 の (b) が考えられる。SiC 表面と窒素の炭素置換反応からこの構造に至るプロセスを考えると、C 面は SiC 表面にある炭素と直接、窒素が置換することが可能である。一方、Si 面は最表面の Si 原子を抜かなければ窒素は図 3.4 (a) のような 3 配位の形を取ることができない(図 3.6)。この違いは、界面に導入される窒素量の違いの要因の一つになっている可能性がある。

- ・MOS 界面の電気特性との対応

本結果で得られた界面構造と電気特性との対応については 4 章でまとめて議論する。

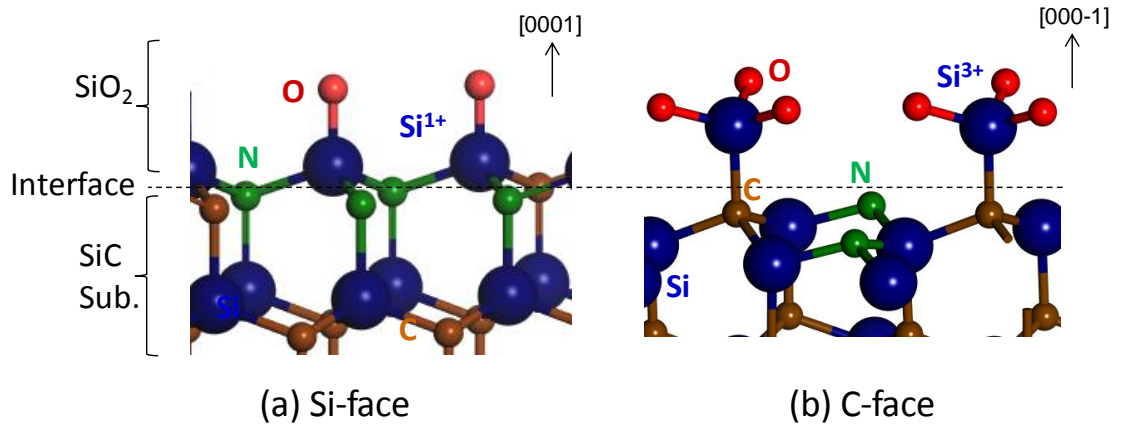


図 3.5 理想界面を仮定した N_2O 酸化膜界面の推定構造
 (a) Si 面 (b) C 面

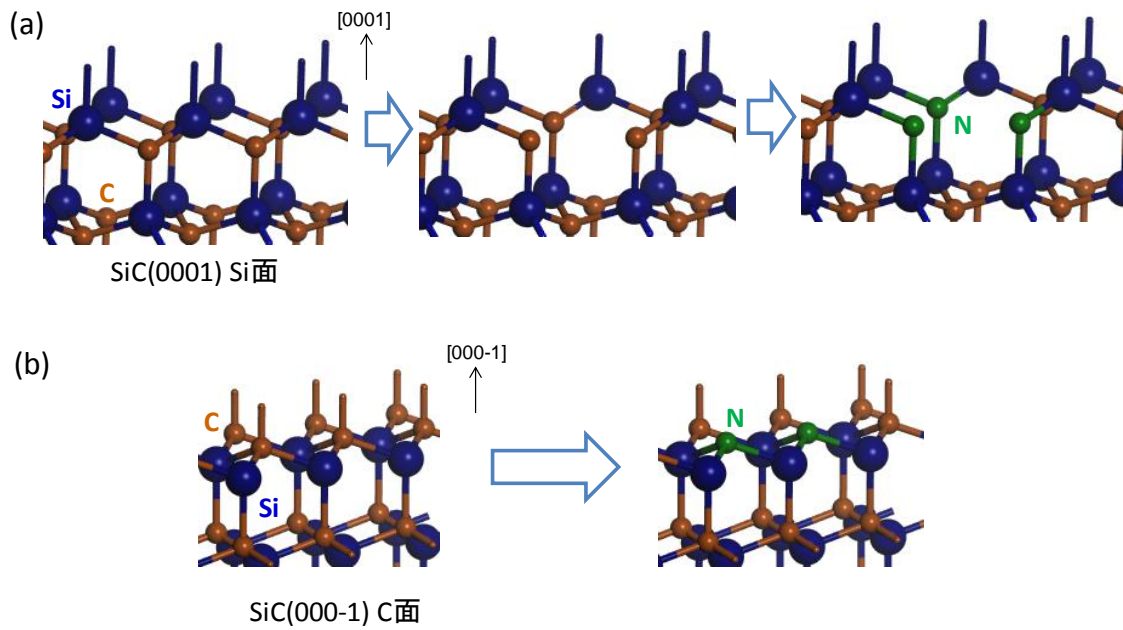


図 3.6 窒素による SiC 最表面の炭素置換プロセス (a) Si 面 (b) C 面

3.5 まとめ

乾式酸化または N_2O 酸化で形成された Si 面、C 面それぞれの SiC/SiO₂ 界面におけるサブオキサイドと窒素の化学状態を XPS で評価した。この結果、C 面、Si 面とも界面に導入された窒素の大部分は 3 配位の Si₃N として SiC 基板の最上層で極薄い層を形成していることがわかった。C 面における Si₃N 量は Si 面よりも 3 倍程度多く、1/3 ML であった。原子の配列の乱れに由来する Si のサブオキサイドについても C 面の方が多いたことがわかった。これは、C 面は界面における原子配列の乱れが大きいことを示唆している。このことから Si₃N は C 面、Si 面のどちらにおいても界面準位の原因となる Si 原子のダングリングボンドを不活性化する効果があることが明らかとなった。

XPS 結果より得られた前提条件、「窒素が導入されでも乾式酸化と同じ Si サブオキサイド構造を保つ」、「窒素は 3 配位で基板最上層の炭素を置換する」に基づき Si 面、C 面それぞれの界面で窒素がとり得る原子構造を提案した。この構造から C 面、Si 面の界面で窒素量が異なる理由について考察した。

参考文献

- [1] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirini, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Shimura, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021907 (2011).
- [2] 渡部平司, 細井卓司, *表面科学*, **33**, 639, (2012).
- [3] X. Zhu, H. D. Lee, T. Feng, A. C. Ahyi, D. Mastrogiovanni, A. Wan, E. Garfunkel, J.R. Williams, T. Gustafsson, and L. C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071908, (2010).
- [4] H. Hirai, K. Kita, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021907 (2011).
- [5] S. Dhar, L.C. Feldman, S. Wang, T. Isaacs-Smith and J.R. Williams, *J. Appl. Phys.* **98**, 014902 (2005).
- [6] K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1585 (2000).
- [7] R. Kosugi, T. Umeda, Y. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182111 (2011).
- [8] Y. Xu, X. Zhu, H.D. Lee, C. Xu, S.M. Shubeita, A.C. Ahyi, Y. Sharma, J.R. Williams, W. Lu, S. Ceesay, B.R. Tuttle, A. Wan, S.T. Pantelides, T. Gustafsson, E.L. Garfunkel, and L.C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **115**, 033502 (2014).
- [9] N. Maejima, F. Matsui, H. Matsui, K. Goto, T. Matsushita, S. Tanaka, and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 044604 (2014).
- [10] T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, and H. Tochiara, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 136105 (2007).

第4章 XPDによるSiO₂/SiC(C面)界面の窒素局所構造評価

4.1 はじめに

第3章で用いたXPSは原子構造を直接決定する手法ではない。このため第3章で提案された原子構造には前提条件が伴う。2章で述べた通りXPDは原子配列の情報を直接取得できる方法である。また、FFPの位置から基の炭素サイトと窒素サイトの変位を定量的に評価できる。この章では第3章で提案された窒素の局所構造をXPDによる原子配列の直接観察により裏付けると共に、窒素によって界面に導入される歪についても、窒素サイトの変位から定量的に検証する。この結果から、窒素がMOSの電気特性に与える影響について考察すると共に、MOS界面にとって最適なC面界面モデルを提案する。

4.2 実験方法

測定試料は第3章のC面試料と同じでありn型4H-SiC(C面:エピ層10 μm)をN₂O酸化(1250°C)させSiO₂膜を約50 nm形成したものである。酸化膜による光電子強度の減衰、散乱を抑えるためXPDの測定においては希フッ酸で完全に酸化膜を除去した試料を用いた。第3章で述べたように酸化膜を完全に除去した後も窒素の大部分は化学状態を変えずにSiC試料表面に残存していることから、この試料におけるXPD結果は界面窒素の状態を評価していることになる。

XPD測定は大型放射光施設SPring-8のBL25SUで実施した。光電子放出角度分布(Photoelectron Intensity Angular Distribution: PIAD)は2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)[1]を用いて取得した。Si 2p、C 1s、N 1sからのPIADをそれぞれ測定した。各元素において光電子のエネルギーは600 eVになるようにX線の入射エネルギーを調整した。

本試料においては図4.1に示すように、N 1sピーク強度がSi 2p及びC 1sピーク強度の約7%と小さい。この場合、N 1sからのPIADにはSi 2p及びC 1sのエネルギー損失電子による逆光電子回折現象[2]によるコントラストがBGとして顕著に現れる。このため、N 1s PIADはSi 2p、C 1sのPIADより見積もった逆光電子回折成分を除くことで構成している。このBG除去については[3]において詳細な報告がされている。

得られたPIADパターンと想定した原子配列モデルが整合することを確認するため、PIADのシミュレーション計算をTotal-analysis Multiple Scattering

Program (TMSP)[4]を用いて実施した。

XPD の結果をサポートするために、XPD で決定された原子配列に基づく界面構造モデルを、第一原理計算を用いて構造最適化した。理論計算では、Materials Studio パッケージ[5]の DMol³ 密度汎関数 (DFT) モジュールを用いた。計算は、SiC(000-1)基板の8層を含む223原子を有する $1.1 \times 1.1 \times 5.4 \text{ nm}^3$ のスーパーセルサイズで行った。計算の詳細な条件は表 4.1 に示した。

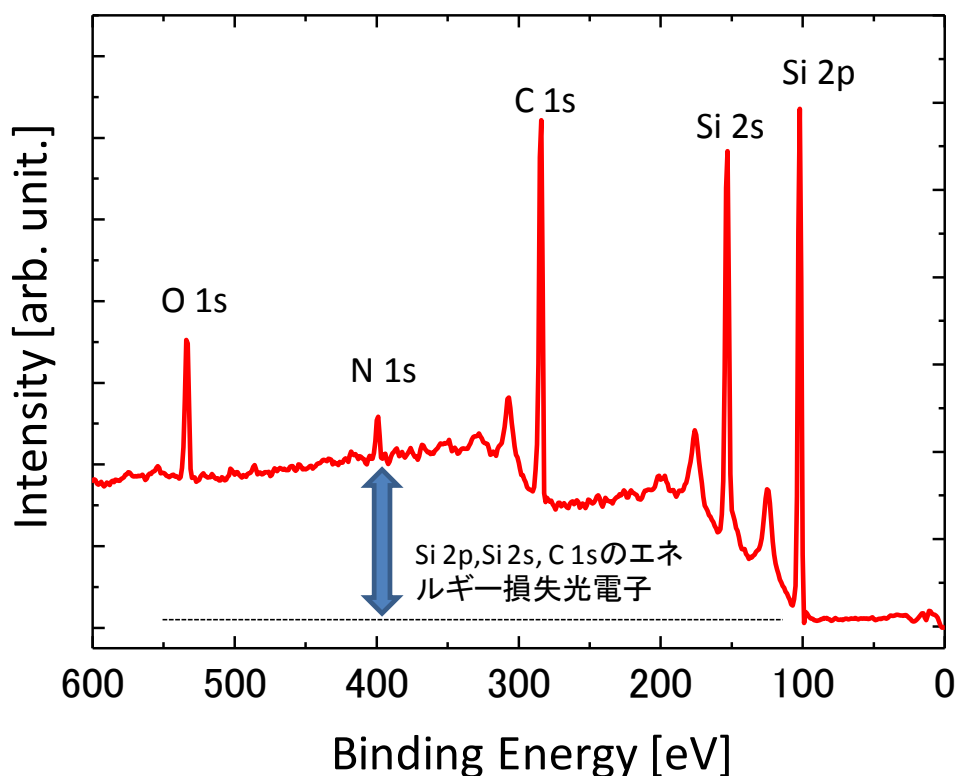


図 4.1 希フッ酸による酸化膜完全除去後における C 面_N₂O 酸化試料 (XPD 測定表面) の XPS ワイドスキャン結果 (Al K α $h\nu=1486.6 \text{ eV}$ 、 $\theta=45^\circ$)

表 4.1 第一原理計算条件

code	Dmol ³
汎関数	Generalized gradient approximation (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)
基底関数	Double numerical plus polarization (DNP)
計算	全電子計算
Cell sizes	1.1 nm×1.1 nm×5.7 nm super-cell スラブモデル適用
原子数	223 個
温度	0 K
収束許容値	10 ⁻⁵ hartree
最大許容値	0.002 hartree/Å 0.005 Å

4.3 試料 3

4.3.1 Si 2p、及び C 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD)

図 4.2 (a) および図 4.2 (b) に、SiO₂ 膜を完全にエッチングした後の SiC 表面からの Si 2p および C 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD) をそれぞれ示す。光電子運動エネルギー (E_k) は 600 eV である。Si 2p および C 1s の前方集束ピーク (FFP) パターンは、6 回対称である。

この帰属について以下のように説明する。図 4.3 に示したように 4H-SiC は Si 原子と C 原子の {1-100} 面に対する鏡像の局所原子サイトの対が存在する。本条件における XPD の検出深度は 1~2 nm 程度であるため得られる PIAD には両方のサイトに存在する C 原子、Si 原子の情報の重ね合わせとなる。各サイトにおける C 原子、Si 原子周囲の原子配置と方向を図 4.4 及び図 4.5 に示す。Si 2p の PIAD における極角 35° 付近の青三角で示した FFP は Si 原子から見た第 2 近接の Si 原子の方向を示す FFP であり、極角 71° 付近の赤三角は第 1 近接の C 原子の方向を示す FFP である。Si_a、Si_b 列と Si_c、Si_d 列に存在する Si 原子による FFP の重ね合わせは、{1-100} 面に対する鏡像の関係である 3 回対称パターンを重ね合わせた 6 回対称となることがわかる。同様にして C 1s の

PIAD における極角 35° 付近の赤丸で示す第 2 近接の C 原子の方向に起因する FFP も 6 回対称となる。C 1s の PIAD における極角 59° 付近の FFP は第三近接の Si 原子に起因する。図 4.5 に示すように、この FFP はどちらのサイトにおいても同じ位置の 6 回対称パターンを形成する。

図 4.2 には 4H-SiC 結晶表面構造の第一原理計算から見積もった FFP の位置（隣接原子の方向）を三角、丸、四角の印で示した。今回の実験で観察された FFP の極角は第一原理計算で求めた 4H-SiC 結晶表面のモデルにおける隣接原子の方向と一致している。これらのことから Si 2p、及び C 1s の PIAD のパターンは 4H-SiC 結晶構造を反映したものであると結論される。

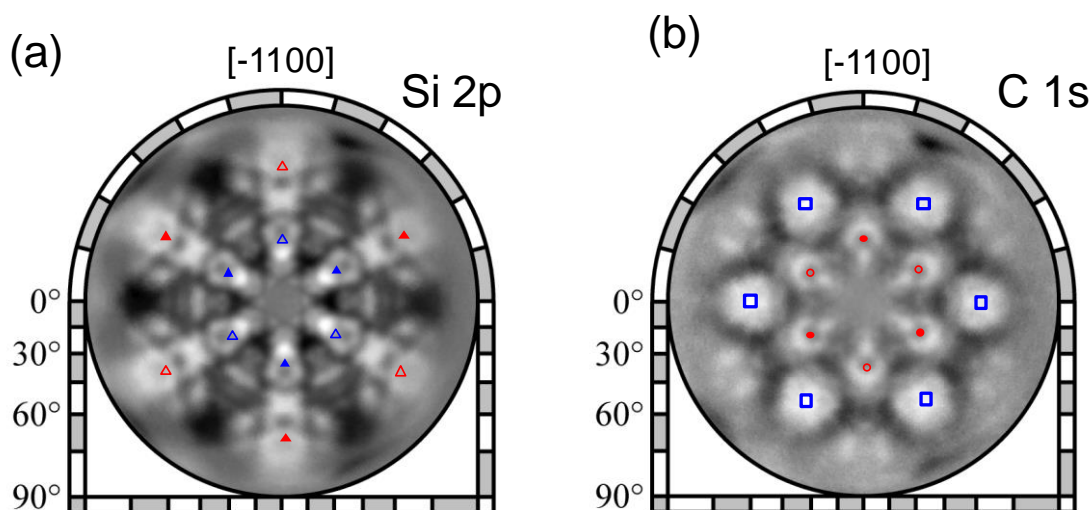


図 4.2 C 面 4H-SiC 表面からの (a) Si 2p 及び (b) C 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD) (光電子運動エネルギー $E_k=600$ eV)

印は 4H-SiC 結晶表面構造の第一原理計算から見積もった FFP の位置（隣接原子の方向）を示す。

極角 (θ) の値：青 \blacktriangle $\triangle = 35.2^\circ$ 、赤 \blacktriangle $\triangle = 70.7^\circ$ 、赤 \bullet $\circ = 35.1^\circ$

それぞれの隣接原子の構造図は図 4.4 及び図 4.5 に示した。

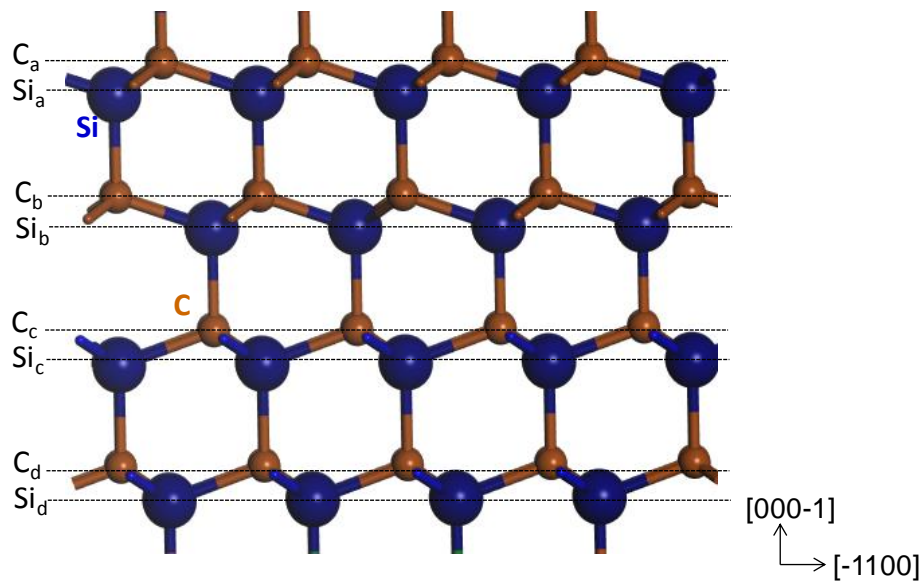


図 4.3 [11-20]方向から見た 4H-SiC の結晶構造

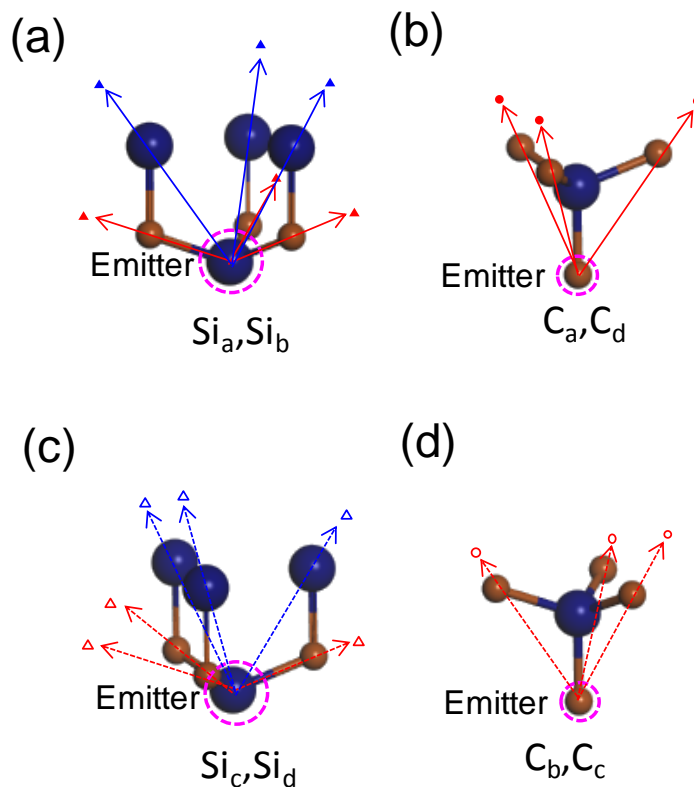


図 4.4 光電子放出原子 (Emitter) 周囲の原子配置と Emitter からみた周辺原子の方向

極角 (θ) の値 : 青 \blacktriangle \triangle = 35.2° 、赤 \blacktriangle \triangle = 70.7° 、赤 \bullet \circ = 35.1°

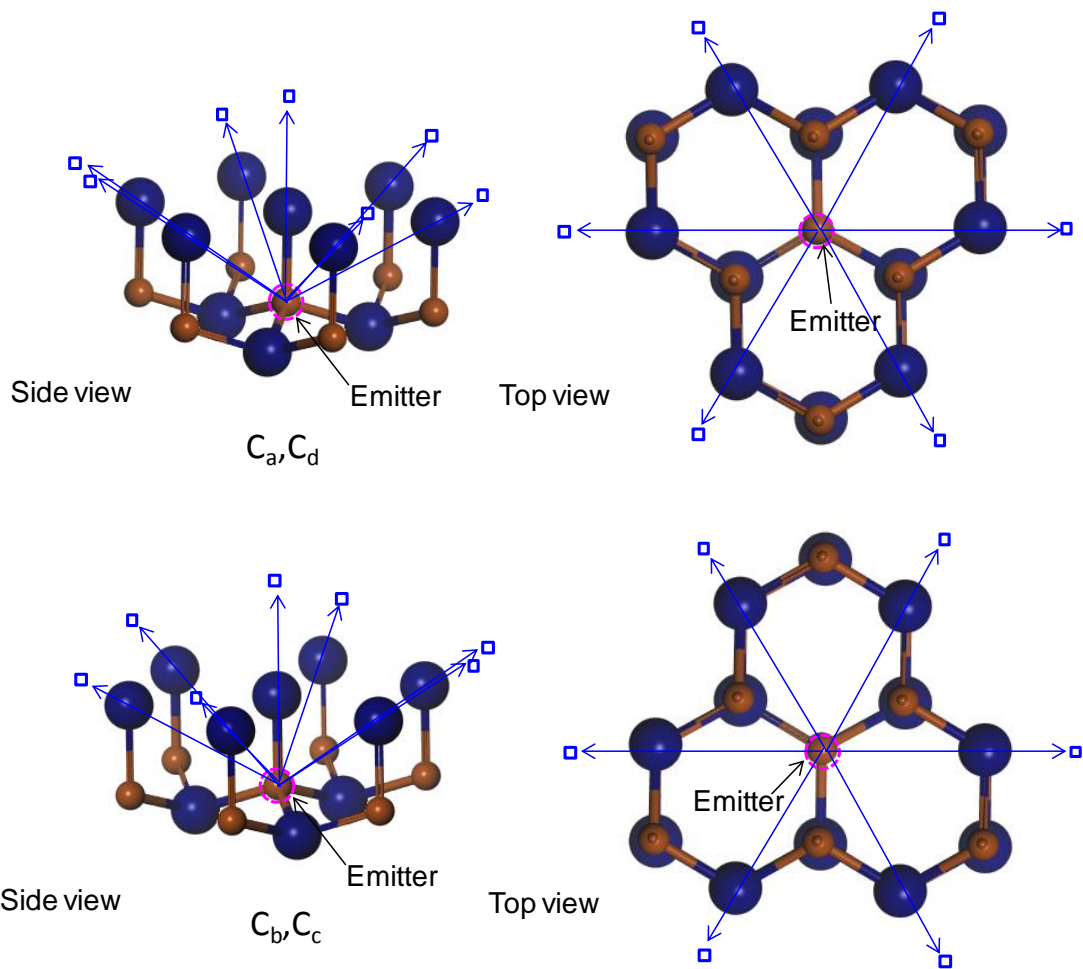


図 4.5 光電子放出原子 (Emitter) 周囲の原子配置と Emitter から見た周辺原子の方向 極角 (θ) の値: 青□=58.5°

4.3.2 N 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD)

図 4.6 に、N 1s PIAD を示す。E_k は Si 2p, C 1s と同じく 600 eV である。N 1s PIAD では、極角 58.5° 付近で 6 回対称の FFP が観察される。この N 1s PIAD で観察された FFP パターンは、図 4.2 (b) に示した C 1s PIAD における FFP パターン (青四角印) と同じ位置に現れており類似している。なお、この 6 回対称の FFP は C 1s に起因する BG 成分ではないことが、FFP 位置の円偏光依存性からも確認されている[3]。この 6 つの FFP は、Emitter 原子から第 3 隣接原子に対応する (図 4.7 (a) の青色の矢印)。N 1s と C 1s の PIAD パターンを比較すると、C 1s における極角 35° 付近に存在する FFP は N 1s では非常に弱い。これらの 35° 付近に存在する FFP は、Emitter 原子のさらに上に位置する炭素原子に対応する (図 4.7 (b) の赤の矢印)。これらの実験結果は、4.7 (b) のように N 原子が SiC の 2 層目以下 (バルク) ではなく、4.7 (a) のように N 原子が最上層の C 原子サイトを占めることを示している。

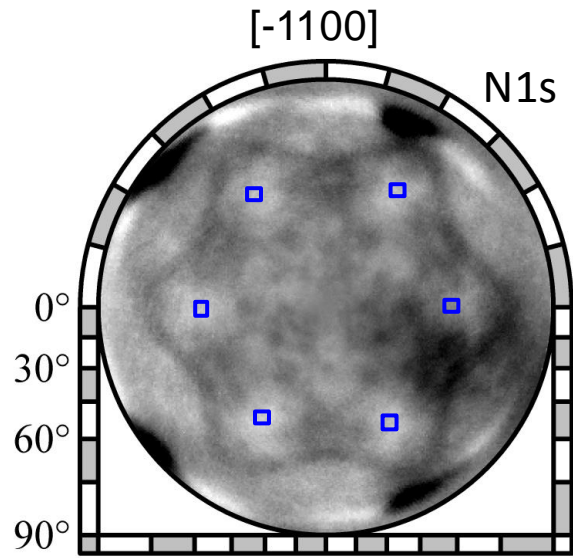


図 4.6 C 面 4H-SiC 表面からの N 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD)

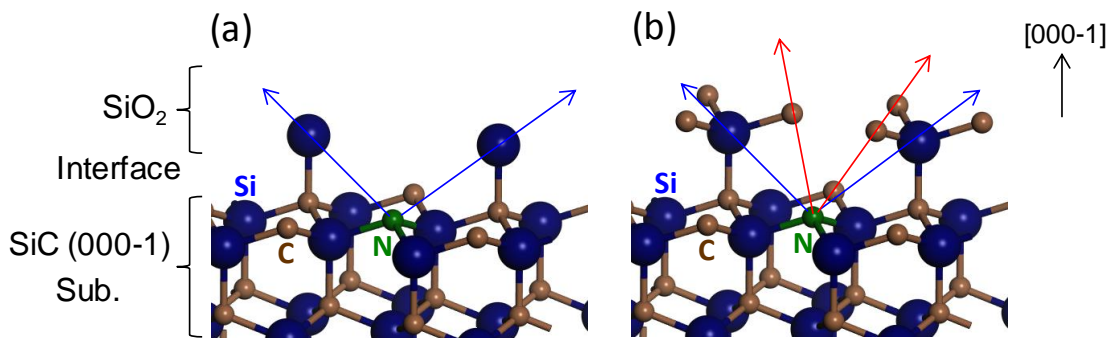


図 4.7 C 面界面での N 原子周囲の原子配列モデル。(a) N 原子は C 面 SiC 基板の最上層の炭素原子を置換し、3 つの Si 原子に結合している。最上層の各 C 原子に Si 原子が結合している。(b) Model A の最上層 Si に炭素原子を追加させたもの。青と赤の矢印は、追加された Si (青い矢印) と C (赤の矢印) 原子にそれぞれ対応する FFP 方向を示す。

4.3.3 考察

・シミュレーションによる界面原子構造の検証

第3章で示した構造モデル、及び4.7 (a)で示した界面構造の妥当性をPIADのシミュレーションで検証した。図4.8に界面モデルとそのモデルにおけるN 1s PIADシミュレーションの結果を示す。第3章の図3.5 (b)で示したモデルは酸化膜が存在するモデルであるが、XPDは酸化膜を除去した試料であるためシミュレーションモデルにおいては酸素の存在は考慮していない。また、仮に酸素が存在しても図3.5 (b)で示したSi³⁺は回転の自由度を持つため酸素原子位置は窒素原子に対し、方位対称性を持つ構造にならずFFPの形成には寄与しないと考えられる。このため、図3.5 (b)と図4.7 (a)、図4.8 (b)は酸素の有無による違いはあるがXPDにとっては同一のモデルである。

図4.8 (a) ~ (c)に、1/3 MLの窒素が界面におけるSiC基板の最上層のC原子を置換する3つの可能な原子配置モデルを示す。図4.8 (a) (Model A)では、各窒素原子がSiC最上層の3つのSi原子に結合し、上の層が除去されたのに対し、図4.8 (b) (Model B)では、窒素に置換されていない最上層の各C原子(2/3 ML)にSi原子を加えた。図4 (c) (Model C)では、Model Bで加えたシリコン原子にさらに炭素原子を加えた。

図4.8 (d) ~ 4.8 (f)は、図4.8 (a) ~ (c)に示す窒素の3つの可能な原子配列でシミュレーションさせたN 1s PIADを示す。図4.8 (d)では、窒素原子の上に層がないためFFPはなく、面内の隣接するC原子による散乱に対応する回折リングが現れている。一方、図4.8 (e)に示すN 1s PIADでは、エミッタとなる窒素原子から第3近接のSi原子の方向に6つのFFPが再現されており、図4.6で示したN 1s PIADの実験結果とよく一致している。図4.8 (f)に示すN 1s PIADでは、最上層のC原子に対応する6つのFFPが中心近くにさらに現れ、これらは図4.6の実験結果では強く観察されなかったFFPである。

したがってC界面における窒素の局所構造は、図3.5 (b)と図4.8 (b)に示したように、最上層の炭素原子の一部は窒素原子に置換され、3つのSi原子に直接結合し、Si原子は残りのC原子サイトに結合している構造であると結論できる。

また、第三近接の原子が酸素、もしくは水素の場合、それぞれの結合長(C-O:141 pm、C-H:110 pm) [6]からFFPの極角はそれぞれ65.2°、70.3°となり、今回の実験結果58.5°と異なる。このことから、窒素の表面側の第三近接の原子は図4.8 (b)に示したようにSi原子であると考えられる。フッ酸処理後の表面ではSi³⁺は検出されていない(3章)ことから、このSi原子は水素終端されていると考えられる。

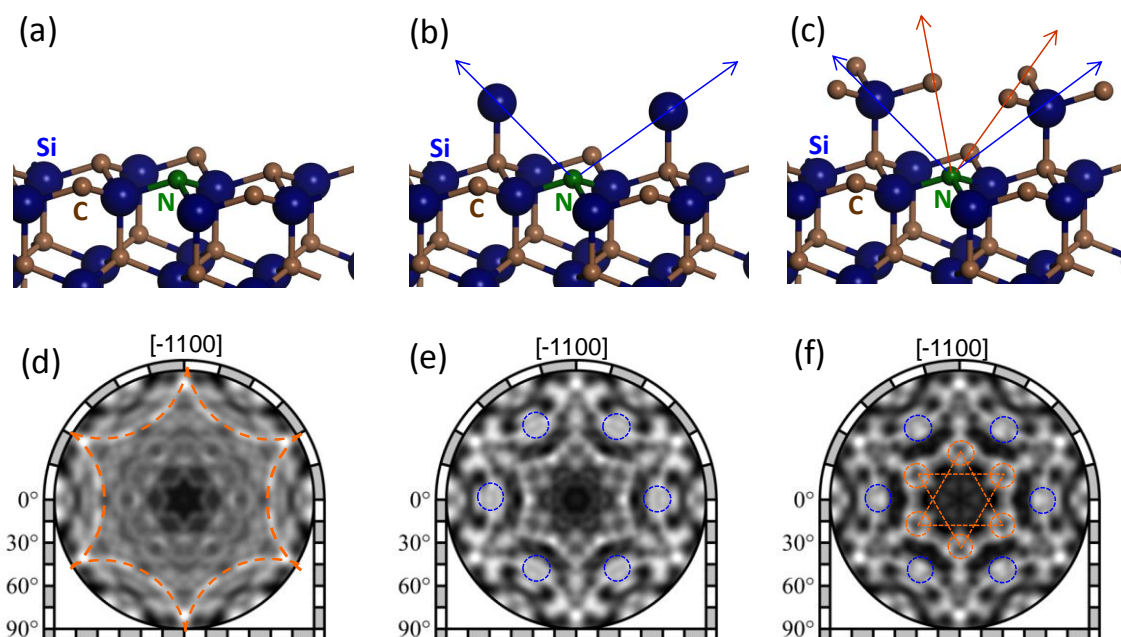


図 4.8 (a) ~ (c) 界面における窒素周辺の原子配置モデル。(a) Model A: 窒素原子は、C 面 SiC 基板の最上層の炭素原子を置換し、SiC 最上層の 3 つの Si 原子に結合する。(b) Model B: 最上層の各 C 原子に Si 原子が付加される。(c) Model C: Model B に炭素原子をそれぞれ追加した。(d) ~ (f) Model A ~ C に基づいてシミュレートされた N1s PED パターン。オレンジ色の点線の曲線は、面内の C 原子による散乱に対応する回折リングを示している。青色および橙色の白丸は、それぞれ、添加された Si (青色の矢印) および C (橙色の矢印) 原子に対応する FFP を示す。

・ FFP 位置からの歪算出と第一原理計算 (構造最適化) による検証

N 1s と C 1s の PIAD で共に観測された第 3 近接のシリコン原子に起因する FFP の位置を分析することで元の炭素サイトと窒素の原子位置の変位を定量的に評価した。図 4.9 に示すように第 3 近接のシリコン原子の方向に対応する FFP (白い点線部) のコントラストプロファイルを N 1s と C 1s のそれぞれの PIAD で抽出した。抽出したコントラストプロファイルを図 4.10 に示す。示したプロファイルは、6 つの FFP の平均である。横軸の極角は C 1s PIAD における FFP の極角の値が、第一原理計算で示された表面近傍の SiC 結晶における第 3 近接のシリコン原子の方向 ($58.5 \pm 0.2^\circ$) となるように校正した。N 1s PIAD では極角 $57.9 \pm 0.2^\circ$ であり、C 1s よりも低角側にシフトしている。この分析装置の角度分解能は 1° であるため、FFP ピーク位置決定の精度は角度分解能の 1/10 で

ある $0.2\sim 0.4^\circ$ であると考えられるため、この差異は有意差である。

C 1s (SiC 基板) の場合における原子の配置を図 4.11 (a) とし、窒素が置換した後の原子配置からこの角度差の原因を考える。考えられる 2 つのモデルを図 4.11 (b) (c) にそれぞれ示した。図 4.11 (b) は散乱原子であるシリコン原子が動き、エミッタとなる窒素原子が固定 (元の炭素サイト位置) の場合である。このとき、角度差と三平方の定理でシリコン原子と窒素原子の位置関係を見積もると、最上層の C 原子と散乱原子であるシリコン原子との結合距離 (図 4.11 中の L) は 194 pm となり、元の結合長 189 pm から 7 pm 伸びるという結果となる。図 4.11 (c) は散乱原子であるシリコン原子は固定で、エミッタとなる窒素原子が動く場合である。この時、 L を 189 pm で一定とし、角度差から窒素原子位置を見積もると Si-N 結合長は元の Si-C 結合長 (189 pm) より 3 pm 短くなり、Si-N 結合角は元の Si-C 結合角 (109.5°) よりも広角となっており、窒素原子は元の炭素サイトよりも基板側に 5 pm 沈む位置に存在する結果となる。

図 4.11 の (b) (c) のどちらの現象が角度差の原因であるか判断するため、図 4.8 (b) の界面構造にて窒素原子の被覆率を実験結果と同じ 1/3 ML として第一原理計算によって構造最適化計算を行った。構造最適化の後に窒素原子周囲の配置について計測した結果を図 4.11 (d) に示す。示した計測した結果は 5 箇所 の平均値である。Si-N 結合長が Si-C のそれよりも 9 pm 短く、結合角が 4.7° が広く、 L の結合長は変わらない (189 pm)。この結果は図 4.11 (c) の傾向と同じであり、FFP 位置の角度差が図 4.11 (c) に示したモデルが原因であることを示している。

MOS においてキャリア (電子) の通り道となる SiC 基板側への窒素の影響を検証するため、構造最適化後の原子構造において窒素周囲の SiC 基板の結合長を測定した結果を図 4.12 に示す。窒素は結合する SiC シリコン原子の SiC 界面水平方向の結合長を最大約 2% 歪ませている。一方、垂直方向に関しては、歪は生じていない。Xu らは X 線光電子分光法 (XPS) および理論計算を用いて Si-N 結合長は Si-C 結合よりも短くなることを報告している [7]。J. Houston らは界面の窒素原子は Si-C と Si-N との間の結合長の差により、 $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ 界面 (SiC 基板側) に歪の原因になると報告している [8]。我々の結果は、これらの研究とよく一致している。この結果は、窒素は Si ダングリングボンドを終端することによって界面欠陥を低減すると同時に、MOS 移動度を低下させる界面歪みの原因となることを示唆している。これは界面欠陥を最小化するのに最適な窒素の量と終端構造がある可能性を示している。

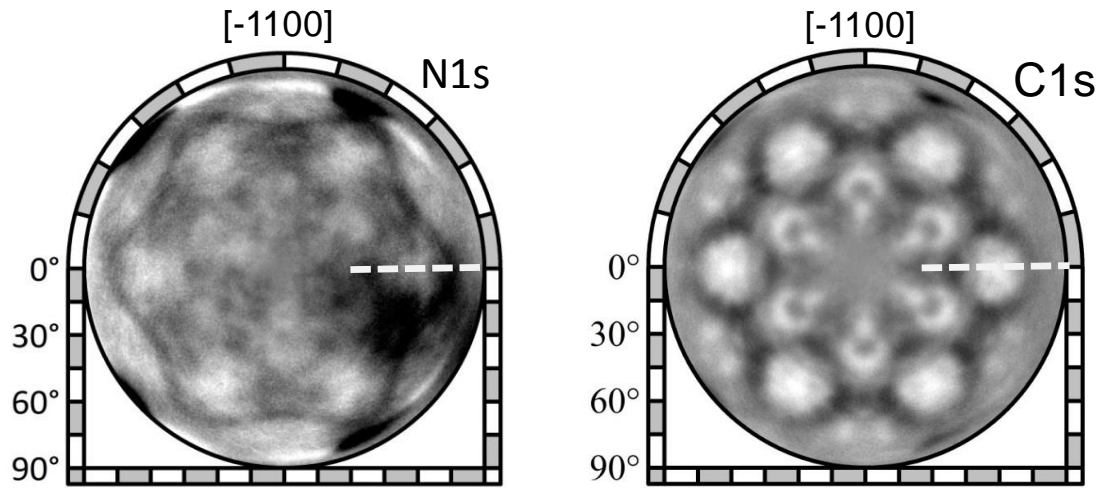


図 4.9 N 1s と C 1s の PIAD からのコントラストプロファイル抽出位置 (白い破線)

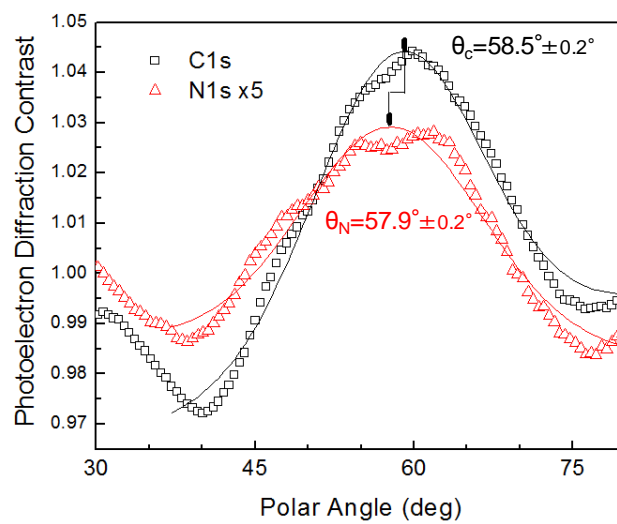


図 4.10 図 4.9 の白い破線部のコントラストプロファイル。ドットは実験測定値であり、実線はフィットしたガウス曲線である。

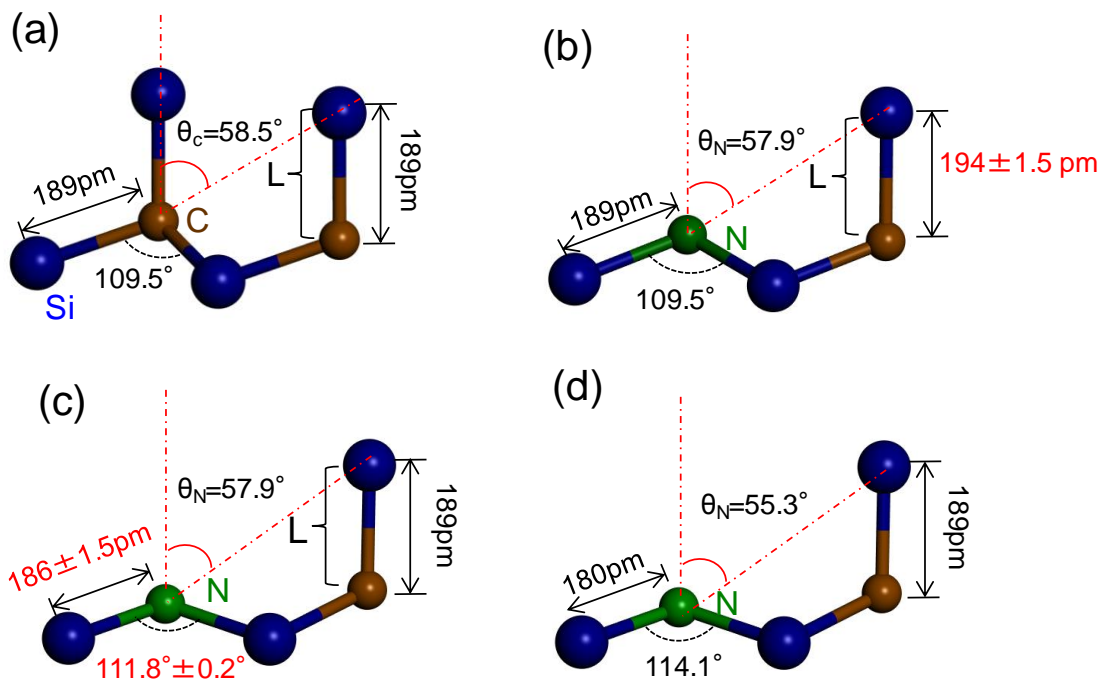
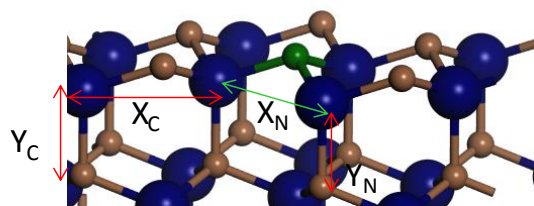


図 4.11 FFP 位置の角度差から推定されたエミッタ原子と第 3 近接シリコン原子の配置図 (a) SiC (b) (c) 炭素が窒素に置き換えられた後 (b) 窒素の位置が炭素と同じである場合、S-C 結合の長さは元の長さより長く伸びる。(c) S-C 結合長 (L) が固定の場合、結合長と S-N の角度が変化する。(d) 第一原理計算による構造最適化後の構造から測長した値。黒字の数字は、SiC 結晶の第一原理計算によって決定された値。赤字の数字は、FFP 位置の角度差から推定された値。



N 周囲の原子結合長 (Å)

	SiC バルク値 (d)	表面 N 原子周囲 (X_N, Y_N)	表面 C 原子周囲 (X_C, Y_C)
X	3.083	3.006 ($\Delta d/d=0.025$)	3.128 ($\Delta d/d=0.014$)
Y	1.898	1.904 ($\Delta d/d < 0.00$)	1.903 ($\Delta d/d < 0.00$)

図 4.12 構造最適化後の原子構造における Si-C 結合間距離の測長結果と SiC バルク値と比較した場合の歪 ($\Delta d/d$) 値

・ $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}/\text{SiC}(000-1)$ 構造の提案

ここでは、第 3 章、第 4 章で明らかとなった C 面界面の以下の特徴を手掛かりとして、MOS 界面に最適な C 面界面構造を考える。

- (1) Si^{3+} が特徴的なサブオキサイドとして存在する。
- (2) SiC 基板最上層の炭素原子の一部は窒素原子に置換され、3 つの Si 原子に直接結合し、 Si 原子は残りの C 原子サイトに結合している構造である。
- (3) 窒素の置換量は $1/3 \text{ ML}$ である。

Bernhardt らは $\text{SiC}(\text{C 面})$ 表面において図 4.13 (a) のようなエピタキシャルな Si_2O_3 膜が形成できることを報告している[9]。この構造においては、 $1/3 \text{ ML}$ の炭素原子のダングリングボンドが形成される。ダングリングボンドは MOS 界面においてはキャリアとなる電子のトラップ源となるためこの構造は完全ではない。このダングリングボンドとなる炭素原子を、第 3 章、第 4 章で明らかとなった構造で窒素に置換させた構造が図 4.13 (b) である。この構造ではダングリングボンドを完全に終端することが可能であり、この時の窒素の面密度は $1/3 \text{ ML}$ となる。

本構造において図 4.12 と同様に窒素周囲における S-C 結合の歪を算出すると図 4.14 の結果となった。界面水平方向の歪に僅かに改善が見られるものの、ほぼ変わらない結果であった。歪等の物性が異なる領域が局在化することで面内分布が発生すると、それはキャリアの拡散源となり MOS 特性を低下させると予想される。この構造は窒素が均等に存在しているため、窒素による歪の面内のバラつきは、ランダムに窒素が分布している時よりも少なくなると考えられる。この構造は窒素による歪の大きさを減少させることは困難であるが、界面物性を面内で均質化させる効果が期待できる。このような構造を作製するためのプロセス検討が今後の課題である。

この構造 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}(1/3 \text{ ML})/\text{SiC}(\text{C 面})$ における N 1s PIAD シミュレーションを図 4.15 に示す。規則だった Si^{3+} の構造に起因し多数の明瞭な FFP が観察される。今回の実験結果はフッ酸処理により酸化膜を除去した試料のものであるためこのパターンとの比較はできない。酸化膜が存在する試料における N 1s PIAD 測定は今後の課題である。酸化膜が存在する試料における N 1s PIAD 測定結果とこのシミュレーションと実験結果を比較することで理想構造の出来栄を評価していくことが可能であり、 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}(1/3 \text{ ML})/\text{SiC}(\text{C 面})$ 作製プロセスの検討にこのシミュレーション結果は利用できる。

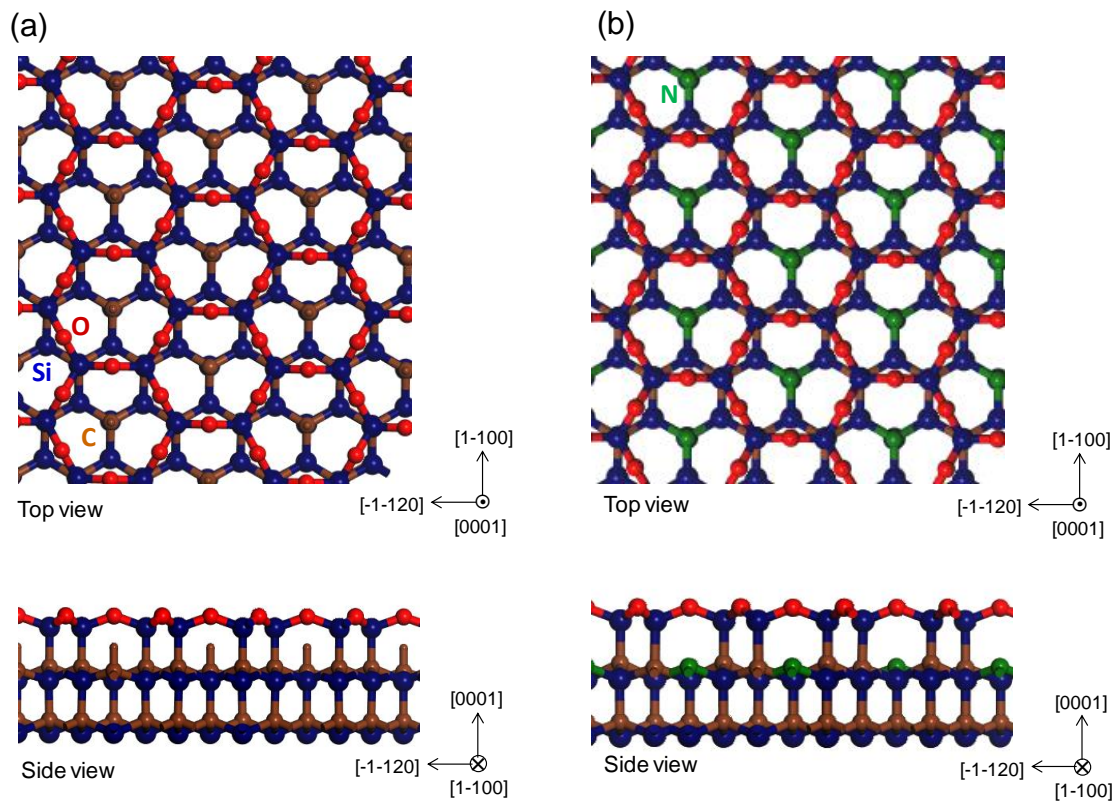
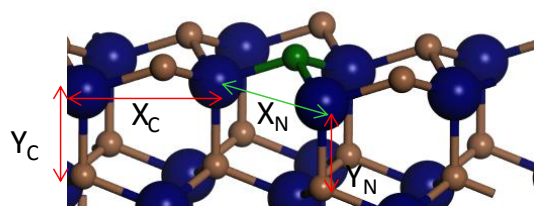


図 4.13 (a) Bernhardt らが提案した $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{SiC}(\text{C面})$ [8] (b) 本研究で提案するダングリングボンドの無い構造 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}/\text{SiC}(\text{C面})$



N周囲の原子結合長(Å)

	SiCバルク値(d)	表面N原子周囲(X_N, Y_N)	表面C原子周囲(X_C, Y_C)
X	3.083	3.029 ($\Delta d/d=0.018$)	3.128 ($\Delta d/d=0.014$)
Y	1.898	1.904 ($\Delta d/d < 0.00$)	1.903 ($\Delta d/d < 0.00$)

図 4.14 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}/\text{SiC}(\text{C面})$ 構造におけるにおける Si-C 結合間距離の測長結果と SiC バルク値と比較した場合の歪 ($\Delta d/d$) 値

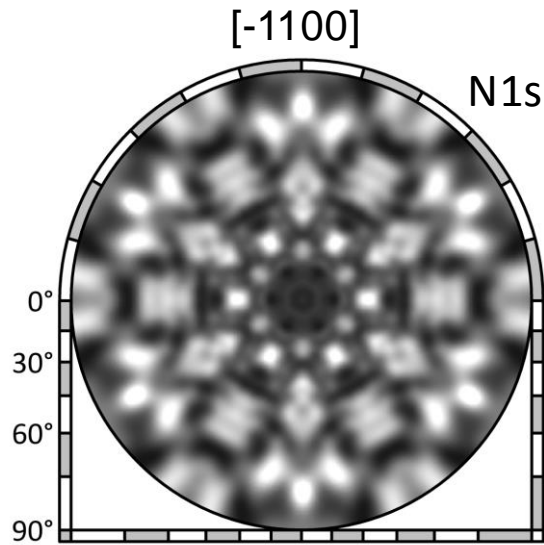


図 4.15 $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}(1/3 \text{ ML})/\text{SiC}(\text{C 面})$ における N 1s PIAD シミュレーション

・MOS 界面の電気特性との対応

Kimoto らは Si 面、C 面のどちらにおいても界面への窒素導入は界面準位を減少させることを報告している[10]。この結果は、Si 面、C 面どちらにおいても窒素は界面準位となる Si ダングリングボンドを終端する構造であるという今回の実験結果と対応する。Dhar らは Si 面については界面の窒素量と界面準位の減少量が相関するのに対し、C 面では界面準位の減少量が窒素量にはほとんど依存しないことを報告している[11]。その理由の 1 つとして窒素の導入により無害化できない C 面特有の欠陥が存在することを挙げている。今回の結果で明らかになった窒素による界面の歪がこの原因である可能性もある。この検証には電気特性が評価されている Si 面 MOS 界面において、窒素による歪の影響が C 面と比べてどうであるか評価する必要がある、これは今後の課題である。

4.4 まとめ

XPD によって N_2O 酸化によって形成された SiO_2/SiC (0001) 界面における窒素原子の局所構造を評価した。この結果、1/3 ML の窒素は、SiC 基板の最上層の炭素原子を置換することによって Si のダングリングボンドを終端していることがわかった。この結果は、第 3 章で述べた XPS で提案した C 面界面の窒素局所構造を裏付けるものである。さらに、窒素の第 3 近接の Si 原子に対応する FFP の位置から、元の炭素サイトと窒素の原子位置の変位を定量的に評価した。この結果から、窒素は元の炭素サイト位置よりも 5 pm 沈んだ位置に存在することが明らかとなった。本構造モデルから窒素は SiC 界面水平方向に約 2% の歪を与えることが示唆された。この結果から、窒素は Si ダングリングボンドを終端することによって界面欠陥を低減すると同時に、MOS 移動度を低下させる界面歪みの原因となることが示された。これは界面欠陥を最小化するのに最適な窒素の量と終端構造がある可能性を示している。この最適な終端構造としてダングリングボンドが無い $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}(1/3 \text{ ML})/\text{SiC}(000-1)$ を提案した。

参考文献

- [1] H. Daimon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- [2] F. Matsui, T. Matsushita, M. Hashimoto, K. Goto, N. Maejima, H. Matsui, Y. Kato, and H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn, **81**, 013601 (2012).
- [3] 大山悦輝、奈良先端科学技術大学院大学修士論文、(2016).
- [4] T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **178**, 195 (2010).
- [5] B. Delley, J. Chem. Phys. **113**, 7756-7764 (2000).
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics 65Th Ed
- [7] Y. Xu, X. Zhu, H.D. Lee, C. Xu, S.M. Shubeita, A.C. Ahyi, Y. Sharma, J.R. Williams, W. Lu, S. Ceesay, B.R. Tuttle, A. Wan, S.T. Pantelides, T. Gustafsson, E.L. Garfunkel, and L.C. Feldman, J. Appl. Phys. **115**, 033502 (2014).
- [8] J. Houston Dycus, Weizong Xu, Daniel J. Lichtenwalner, Brett Hull, John W. Palmour, and James M. LeBeau, Appl. Phys. Lett. **108**, 201607 (2016).
- [9] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, and K. Heinz, Appl. Phys. Lett. **74**, 1084 (1999).
- [10] T. Kimoto, Y. Kanzaki, M. Noborio, H. Kawano, and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1213 (2005).
- [11] S. Dhar, L.C. Feldman, S. Wang, T. Isaacs-Smith and J.R. Williams : J. Appl. Phys. **98**, 014902 (2005).

第5章 XPDによるSiO₂/SiC(m面)界面の窒素局所構造評価

5.1 はじめに

この章では m 面界面における窒素の局所構造を XPS、XPD で明らかにする。m 面は近年開発が進んでいるトレンチ MOS においてチャンネルが通る界面となる。このため m 面における窒化プロセス最適化の指針が待ち望まれている。本章では最初に、規則だった構造が期待できる N₂アニールにより導入された窒素の局所構造について述べた後、異なる窒化プロセスである NO ガスによる Post oxidation annealing (POA)で導入した窒素との比較について述べる。

5.2 実験方法

SiC 基板には厚さ 10 μm の n 型エピ層を有する 0°off (on-axis) 4H-SiC (m 面) を使用した。

N₂アニール試料の作製法は以下に示す。N₂アニール工程の前処理として SiC 表面への 1400°C の水素アニール処理を行った。この水素アニール処理は表面平坦化のために実施した。この工程により 4H-SiC (m 面) 表面は表面エネルギーが最も最小化する状態、即ちダングリングボンドの数が最小となるように、図 5.1 に示す Si と C のナノファセットからなる 4H 周期波形が自発的に形成される[1]。続いて 1400°C での N₂アニールを行った。

NO-POA 試料の作製法を以下に述べる。乾式酸化を用いて SiC 基板上に厚さ 50 nm の SiO₂ 膜を形成した。その後 NO ガスでのアニールを 1250°C で行った。その後、XPS 及び XPD 測定のため希フッ酸溶液で SiO₂ 膜を部分的にエッチングし、SiO₂ 膜の厚さが 1.0 nm になるように調整した。

XPS は Al Kα (hν = 1486.6 eV) を用いて試料の Si 2p 及び N 1s 光電子スペクトルを取得した。入射角と出射角は表面法線方向から 45°で行った。XPD 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL25SU で実施した。光電子放出角度分布 (Photoelectron Intensity Angular Distribution : PIAD) は 2.3.2 章で述べた 2次元表示型球面鏡分析器(DIANA)を用いて取得した。Si 2p、C 1s、N 1s からの PIAD をそれぞれ測定した。各元素において光電子のエネルギーは 600 eV になるように X 線の入射エネルギーを調整した。

N 1s PIAD における、Si 2p、2s、および C 1s 光電子から発生するエネルギー損失電子[2]によるバックグラウンド処理は N 1s スペクトルピークトップから ±30 eV における PIAD の平均値を割ることにより行った。

N 1s PIAD のシミュレーションは、Total-analysis Multiple Scattering Program (TMSP) [3]を用いて行った。

界面構造の妥当性を確認するために、得られた構造に対し第一原理計算による構造最適化計算を行った。理論計算では、第4章と同じく Materials Studio パッケージの DMol³ 密度汎関数 (DFT) モジュールを用いた。計算は、6 層の SiC (1-100) 基板を含む 260 個の原子を有する $0.93 \times 1.02 \times 5.49 \text{ nm}^3$ のスーパーセルサイズで実施した。このモデルでは、原子位置は最初に $T = 0 \text{ K}$ の最も低いエネルギー位置まで緩和した。

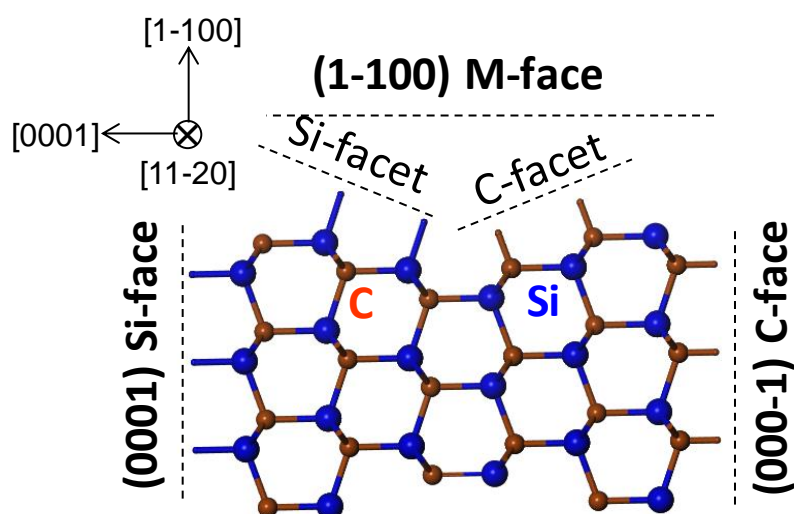


図 5.1 SiC (m 面)の表面構造 [1]

5.3 試料 4

5.3.1 Si 2p、及び N 1s の光電子スペクトル (XPS)

図 5.2 に、Si 2p および N 1s 光電子スペクトルを示す。横軸の結合エネルギーは、基板成分である SiC に起因する Si 2p ピークの主成分の位置を 101.2 eV として校正している[4][5]。縦軸は、Si 2p ピークトップを 1 として規格化した。

Si 2p において 2 番目に大きい 102.5 eV 付近の成分は、低価数の Si サブオキサイド及びシリコンと窒素 (Si-N) の結合の種に起因する。3 番目に大きい 104 eV のものは SiO_2 または高価数の Si サブオキサイドに起因し、この成分は非常に小さい。

対照的に、N 1s ピークは、非常に鋭い単一成分 (N_{si}) からなる。Si 2p における SiC と N1s ピークとの間の結合エネルギー差は 297.5 eV である。この差は窒化 SiC (Si 面) における先行研究で報告されている、N 1s ピークと Si 2p 中の SiC ピークとの差 (297 eV) にほぼ等しい[5] [6]。

窒素原子の面密度は、 Si_C に対する N_{Si} の信号強度比から式(2.15)を用いて行った。この結果、本試料の窒素面密度は $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であった。ここで、 Si_C (1-100) 面における炭素原子の密度 ($1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) を単分子層 (ML) をとじて定義すると、この面密度は約 $5/6 \text{ ML}$ となる。

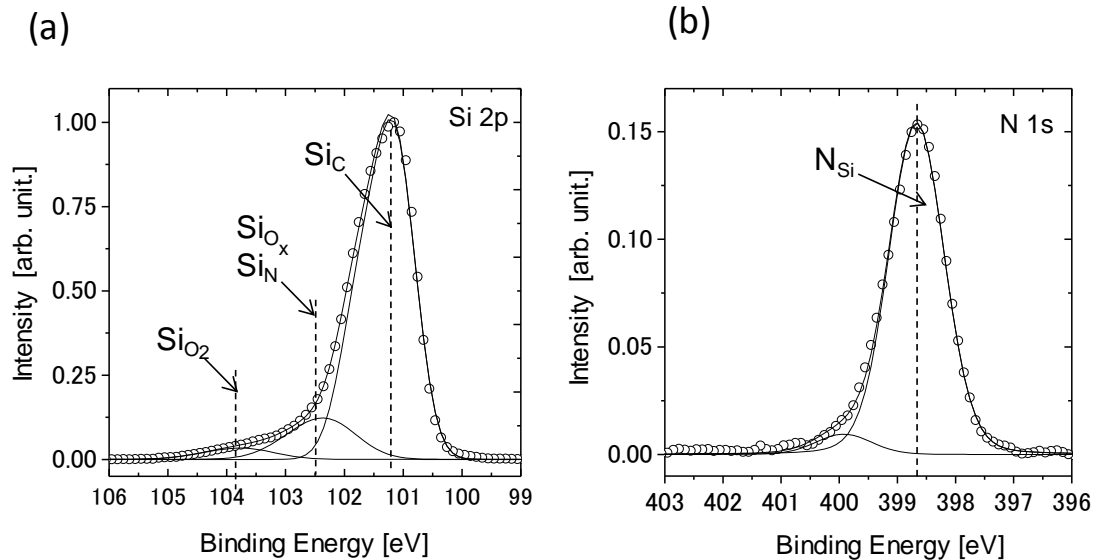


図 5.2 N_2 アニール試料(m 面)における (a) $\text{Si } 2p$ 及び (b) $\text{N } 1s$ の光電子スペクトル

5.3.2 $\text{Si } 2p$ 、及び $\text{C } 1s$ の光電子放出強度角度分布 (PIAD)

図 5.3 (a) (b) に、 $\text{Si } 2p$ および $\text{C } 1s$ PIAD を示す。光電子運動エネルギーは 600 eV である。 $\text{Si } 2p$ および $\text{C } 1s$ の FFP パターンが観察される。 $\text{Si } 2p$ および $\text{C } 1s$ の三角および円で示される FFP の方向は、(0001)面に対して鏡面対称となっている。この対称性は、以下のように説明することができる。図 5.3 にてシリコンファセット表面から 2 層目にあるシリコンのエミッタ原子に着目する。赤い実線の矢印は、第 3 近接の炭素原子の方向を示している。赤い破線の矢印は、 $[1-101]$ 方向の第 1 隣接の炭素原子の方向を示している。シリコンのエミッタ原子から紙面上で $[1-100]$ 方向に向かう青い実線の矢印はそれぞれ $[0-110]$ $[10-10]$ 方向の第 2 近接のシリコン原子の方向を示している。青い破線の矢印は、 $[11-23]$ 方向の第 2 近接のシリコン原子の方向を示す。エミッタが炭素原子の場合、(0001)面に対して炭素原子とシリコン原子が入れ替わる。したがって、 $\text{C } 1s$ PIAD パターンは $\text{Si } 2p$ のパターンと類似した、(0001)面に対して鏡面対称となる。

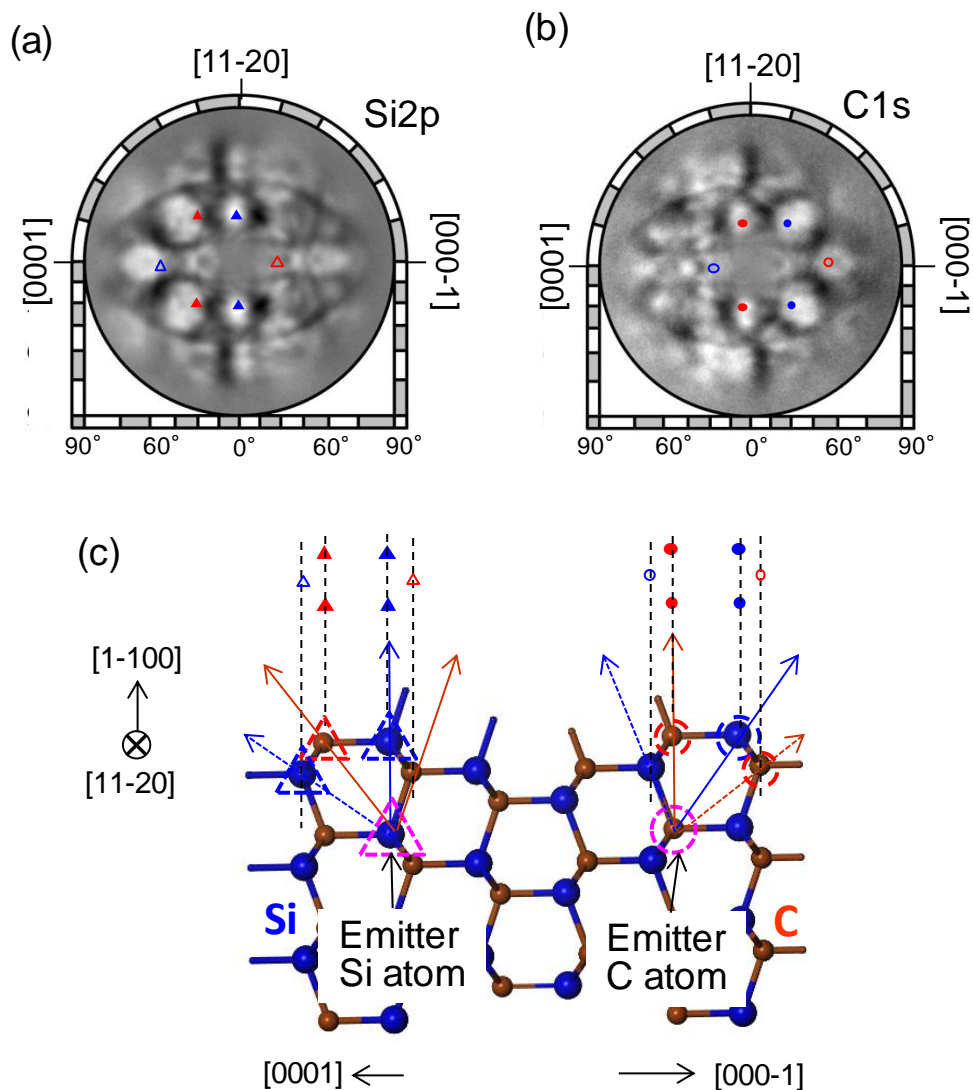


図 5.3 4H-SiC (m 面) 基板の (a) Si 2p、(b) C 1s、光電子強度角度分布 (PIAD)。三角および円は、4H-SiC 結晶表面構造の第一原理計算から見積もった FFP の位置 (隣接原子の方向) を示す。青色と赤色は、それぞれ Si 原子と C 原子による散乱による前方収束ピークを示す。エミッターシリコン原子から見た隣接原子の極角 (θ) 値は以下の通り (青▲=30.0°、赤▲=42.4°、青△=54.8、赤△=19.5°) (c) エミッター原子周辺の原子配置と散乱原子の方向を矢印で示した。

5.3.3 N 1s の光電子放出強度角度分布 (PIAD)

図 5.4 に 600 eV の光電子運動エネルギーで測定した N 1s PIAD を示す。N 1s PIAD は図 5.3 に示す Si 2p および C 1s のものと大きく異なる。N 1s PIAD はバルク敏感な中央領域に FFP のコントラストが観察されない。表面敏感である高極角近傍のみにコントラストは観測される。これらの観察結果は、N が SiC 基板の最上層の C を置換することを示唆している。

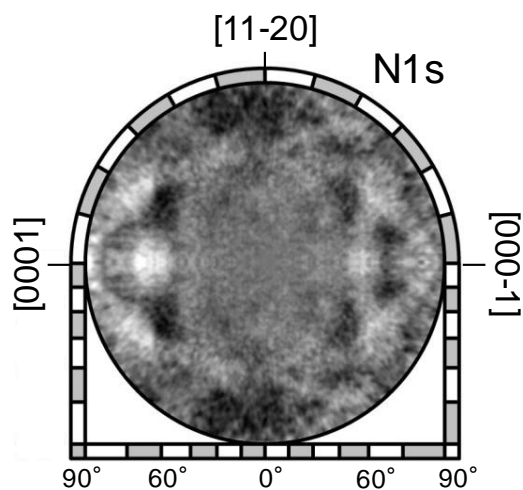


図 5.4 4H-SiC (m 面) 基板の N 1s 光電子強度角度分布 (PIAD)

5.3.4 考察

・窒素の化学状態

窒素が SiC 表面上の炭素を置換する場合、窒素は 4 配位または 3 配位の 2 通りの化学状態が考えられる。Si 面の SiO₂/SiC 界面では、界面に導入された窒素の N 1s 成分は 3 つのシリコン原子で結合した 3 配位の窒素原子に帰属されている[5.6]。4 配位の窒素は、Umeda らが Electrically detected magnetic resonance (EDMR) 法によって窒化 SiO₂/SiC (Si 面) の界面で検出されている[7]。MOS 界面に導入された活性な 4 配位窒素はドナーとして機能し、MOS の閾値電圧シフトをもたらす[7]。Fiorenza らは、この電気特性の変化を利用し走査型静電容量顕微鏡法 (SCM) を用いて界面の 4 配位窒素の量を定量しており、その量は $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と報告している[8]。この量は XPS の検出限界以下である。したがって、XPS と XPD によって検出された窒素の大部分は 3 配位であり、SiC 基板の最上層の C を置換していると結論づけられる

・窒素の結合サイト

Seyller らは水素アニール後の 4H-SiC (m 面) 表面は、Si ファセットと C ファセットのナノ構造からなると報告している (図 5.1) [1]。この実験における N₂ アニールは、水素アニール後に実施していることから、窒素はこのファセット構造の炭素原子を置換していると考えられる。このことから提案される窒素の局所構造を図 5.4 に示す。図 5.4 は Si ファセット (N_a および N_b) および C ファセット (N_c および N_d) における炭素原子を窒素原子で置換させた局所構造モデルである。第 4 章で述べたように C 面では窒素原子は 3 配位の結合状態で 3 つのシリコン原子と結合し炭素原子と余分なダングリングボンドを置換する。図 5.4 の C ファセットである N_c および N_d における局所構造は、C 面の時と同じである。一方、Si ファセットである N_a および N_b を置換する時、SiC 結晶構造を維持し炭素原子を置換すると、窒素は 4 配位になり、実験結果と矛盾する。したがって、第 3 章の 3.4.2 で述べたように隣接する 1 つのシリコン原子 (Si_a) が Si ファセットの最上層から除去されて、3 配位窒素を実現する。これらの局所的な N_a および N_b 構造は、白澤らによって報告されたエピタキシャル SiON 超薄膜[9,10]の場合と同じである。Si ファセット、C ファセットが共存するこのモデルでは、置換できる最大量の窒素量は 7/8 ML となり、5.3.1 で示した XPS の実験結果とほぼ近い。

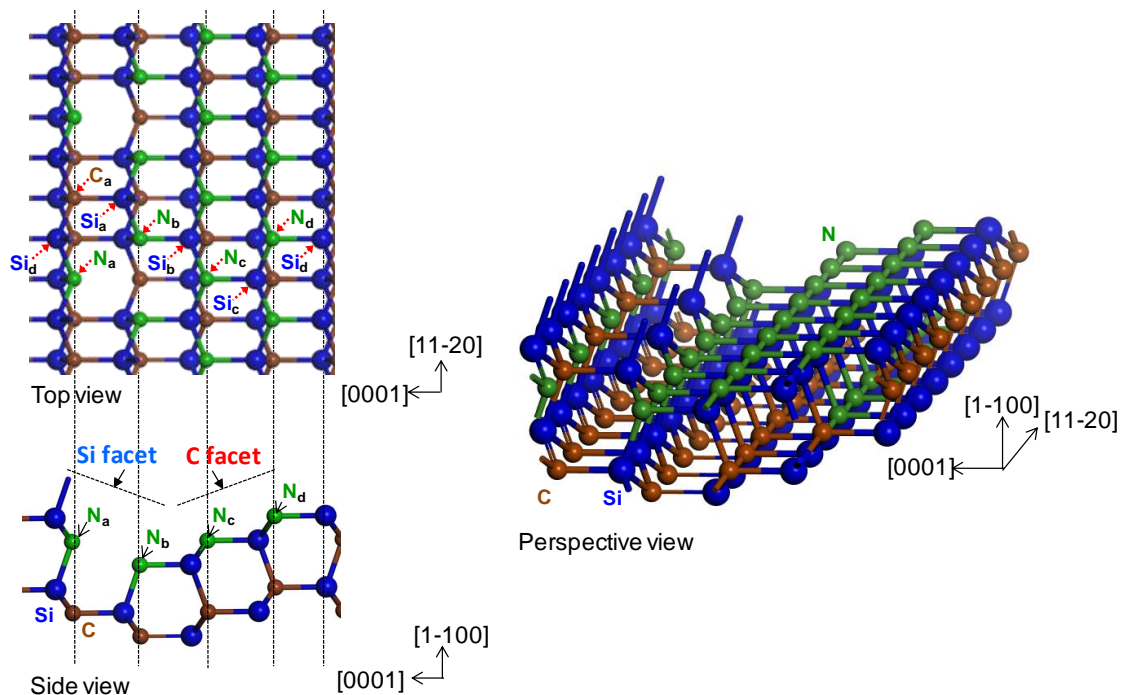


図 5.4 4H-SiC (m 面) 表面における窒素周りの局所原子配置モデル。Si ファセット (facet) におけるシリコン原子の一部が除去されている。

・PIAD シミュレーション結果との比較

図 5.5 (a) ~ (d) に、 N_a 、 N_b 、 N_c および N_d のそれぞれに窒素が置換した場合をシミュレーションした N 1 PIAD パターンを示す。図中の円弧は、隣接するシリコンおよび炭素原子に対応する回折リングパターンである。例えば、窒素原子 (N_a) から Si 原子 (Si_c) への FFP の周りの回折リングは、図 5 (a) に弧の特徴として現れる。これらの回折リングパターンは、実験結果と重ね合わせたものを図 5 (e) に示す。実験で観察された特徴の大部分はこれらシミュレーションされた回折リングと一致している。この結果は、これらの 4 つサイトのすべてで炭素原子の N 置換が行われている、即ち、Si ファセット、及び C ファセットの両面において窒素置換が行われていることを示唆する。さらに、窒素が各サイトを置換している比率を 4 つのシミュレートパターンの線形結合と実験結果を因子分析することで求めた。サイト N_a 、 N_b 、 N_c 、 N_d のシミュレートパターンの線形結合 (図 5.5 (f)) と実験結果 (図 5.5 (e)) では、0.14 : 0.29 : 0.25 : 0.32 の比で最良のフィットが得られた。この結果から、窒素は Si ファセットに比べ C ファセットに入りやすいと考えられる。これは第 3 章で示した通り、C 面の方が窒素置換の反応が起こりやすいことに起因していると考えられる。

・他の窒化プロセス (NO-Post-oxidation-annealing) との比較

図 5.6 に NO-Post-oxidation-annealing (NO-POA) で界面に窒素導入した場合の N 1s PIAD を示す。NO-POA の FFP パターンは N₂ アニールに比べ不明瞭である。これは NO-POA で導入された窒素が不規則な構造を有しているためと考えられる。Hamada らは NO-POA による SiC 界面 (m 面) への窒素導入は酸化と窒化の同時反応であり、層状に反応が進行していくことを報告している[11]。この反応モデルにおいては、基板のファセット構造は完全に崩れている。NO-POA では、基板のファセット構造が乱れるため窒素の周りの局所的構造がランダムとなり、FFP が形成されにくくなったものと考えられる。

・MOS 界面の電気特性との対応

今回の実験で界面構造が明らかになった N₂ アニールを適用した m 面について、MOS 界面電気特性のデータは、2017 年現在、報告はされていない。N₂ アニール適用の m 面 MOS 電気特性データの取得し、本研究で得られた界面構造を電気特性との対応をとることは今後の課題である。Si 面においては、Rozen らが今回の実験と同様に SiC 表面への N₂ アニールの後、堆積酸化膜を形成することで MOS を作製し、良好な電気特性が得られることを報告している[12]。今回作製した m 面試料においても同様な方法で MOS 電気特性を取得することが可能と考えられる。

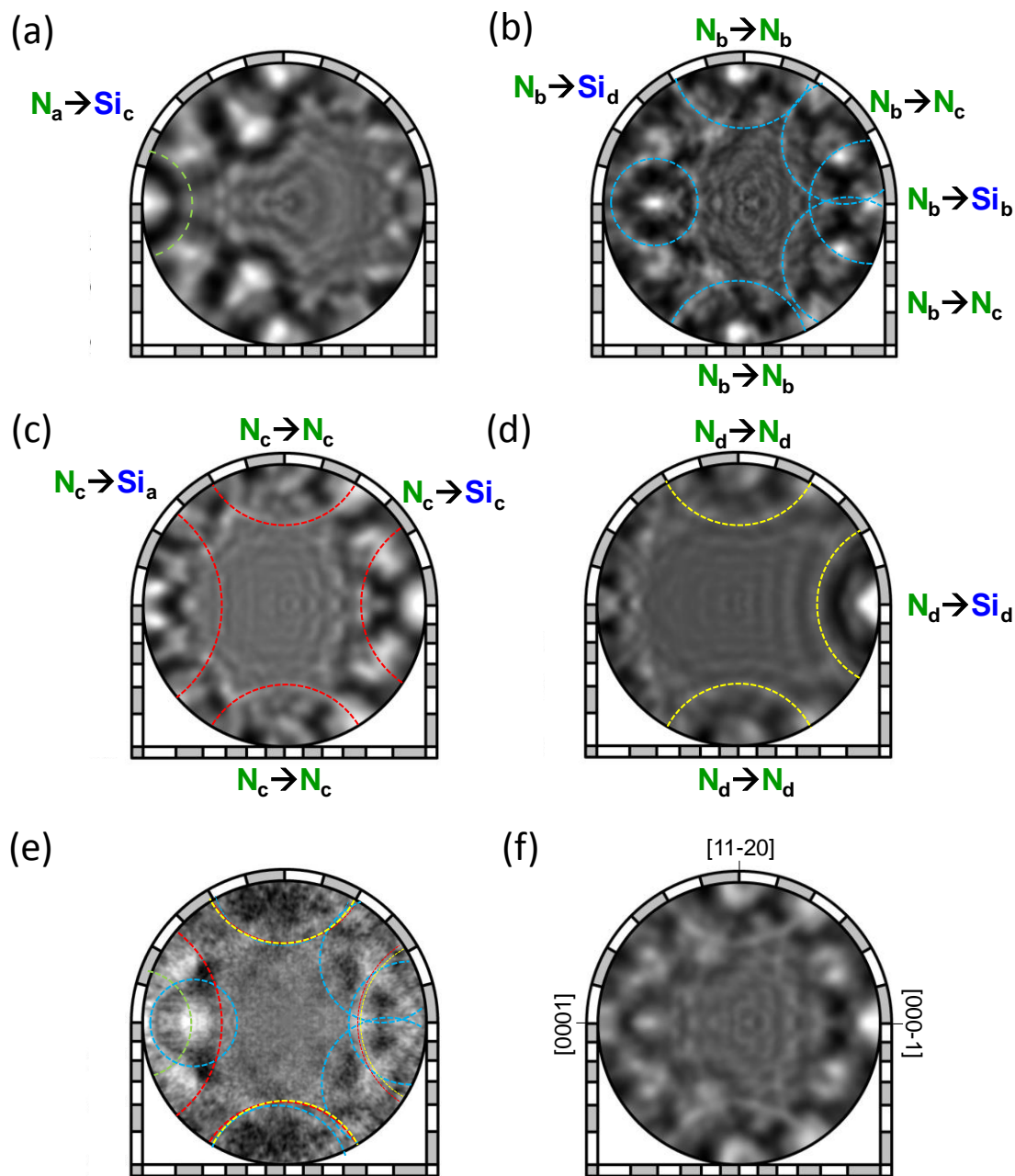


図 5.5 (a) ~ (d) 図 5.4 で示した 4 つの異なる窒素置換サイトからの N 1s PIAD をシミュレート結果。(e) 回折リングを重ね合わせた N 1s PIAD の実験結果。(f) は (a)、(b)、(c) および (d) のシミュレーション像を 0.14 : 0.29 : 0.25 : 0.32 の比率で線形結合させた結果。エミッタ原子と各回折リングを生成する散乱原子を示した。例えば、窒素原子 (N_a) からシリコン原子 (Si_c) への FFP の周りの回折リングは (a) に示されている。

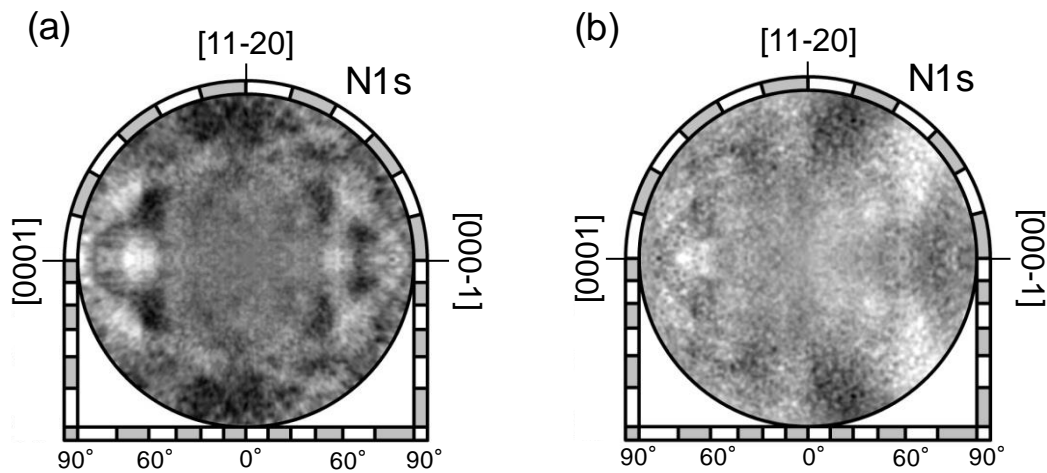


図 5.6 N 1s PIAD の比較 (a) N₂アニール (b) NO-POA

5.4 まとめ

XPS および XPD を用いて SiO₂/SiC(1-100)界面における窒素原子の局所構造を評価した。N₂アニール処理された SiC(1-100)表面において窒素は 5/6ML の面密度で、SiC 基板の最上層の C を置換することによって Si のダングリングボンドを終端していた。N 1s スペクトルおよび PIAD パターンのシミュレーションに基づいて、窒素は Si ファセット、及び C ファセットからなる SiC 表面上の炭素原子を置換し、3つの Si 原子と結合していることがわかった。この構造は、m 面における窒素の局所構造が第 3 章、第 4 章で示した C 面と Si 面のハイブリッド構造となることを示している。この結果は、m 面を利用するトレンチ MOS 界面を改善には、Si 面と C 面の両方の観点での窒化プロセスの最適化が有効であることを示しており、窒化した m 面をチャンネル面として利用するトレンチ MOS 界面を改善するために重要な知見となる。

参考文献

- [1] T. Seyller, R. Graupner, N. Sieber, K. V. Emtsev, L. Ley, A. Tadich, J. D. Riley, and R. C. G. Leckey, *Phys. Rev. B* **71**, 245333 (2005).
- [2] F. Matsui, T. Matsushita, M. Hashimoto, K. Goto, N. Maejima, H. Matsui, Y. Kato, and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn*, **81**, 013601 (2012).
- [3] T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **178**, 195 (2010).
- [4] C. Virojanadara and L. I. Johansson, *Surf. Sci. Lett.* **472**, L145 (2001).
- [5] R. Kosugi, T. Umeda, Y. Sakuma, *Appl., Phys. Lett.* **99**, 182111 (2011).
- [6] Y. Xu, X. Zhu, H.D. Lee, C. Xu, S.M. Shubeita, A.C. Ahyi, Y. Sharma, J.R. Williams, W. Lu, S. Ceesay, B.R. Tuttle, A. Wan, S.T. Pantelides, T. Gustafsson, E.L. Garfunkel, and L.C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **115**, 033502 (2014).
- [7] T. Umeda, K. Esaki, R. Kosugi, K. Fukuda, T. Ohshima, N. Morishita and J. Isoda, *Appl., Phys. Lett.* **99**, 142105 (2011).
- [8] P. Fiorenza, F. Giannazzo, M. Vivona, A. La Magna, and F. Roccaforte, *Appl., Phys. Lett.* **103**, 153508 (2013).
- [9] T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, and H. Tochiara, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 136105 (2007).
- [10] T. Shirasawa, K. Sakamoto, T. Takahashi, and H. Tochiara, *Surf. Sci.* **605**, 328 (2011).
- [11] K. Hamada, A. Mikami, H. Naruoka, K. Yamabe, *e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **15**, 109, (2017).
- [12] J. Rozen, M. Nagano and H. Tsuchida, *Journal of Materials Research*, **28**, 28, (2013).

第 6 章 結論

6.1 本研究の結論

本研究では SiC MOSFET の特性を改善する効果のある SiO₂/SiC 界面における窒素原子の局所構造について、SiC 基板の面方位 (Si 面、C 面、m 面) による違いを明らかにした。

第 3 章においては乾式酸化または N₂O 酸化で形成された Si 面、C 面それぞれの SiC/SiO₂ 界面におけるシリコンと窒素の化学状態の違いを XPS で調べた。この結果、C 面界面の窒素も Si 面と同様に、導入した窒素の 9 割以上がシリコンと結合した状態で SiC 基板の最上層で 1/3 原子層の極薄い層を形成していることがわかった。この結果から、C 面界面の窒素も Si 面と同様に、界面欠陥の原因となる Si 原子のダングリングボンドを終端し不活性化する効果があると結論した。窒素の局所構造に関しては、Si サブオキサイドと窒素の化学状態の違いから、C 面は SiC 基板最上層の炭素サイトを置換し SiC 基板のシリコン原子と結合した状態 (図 6.1 (b)) と予想され、既に報告されている Si 面の局所構造 (図 6.1 (a)) [1] と異なる結論した。この構造の差異から窒化の反応経路を考えると Si 面には C 面には不要な Si 原子の脱離プロセスが必要となる。これが導入される窒素量が C 面に比べ Si 面が少なくなる原因と推定した。

第 4 章においては、N₂O 酸化で形成された C 面界面の窒素局所構造を XPD で直接的に調べた。この結果は窒素原子が SiC 基板の最上層の炭素サイトに位置することを示し、このことから第 3 章で示した窒素局所構造が妥当であると結論した。また窒素と元の炭素サイトの原子位置の変位を定量的に評価し、その構造から窒素が SiC 界面水平方向に約 2%の歪を与えることを示した。この結果から、窒素は Si ダングリングボンドを終端することによって界面欠陥を低減すると同時に、MOS 移動度を低下させる界面歪みの原因となると結論した[2]。これは界面欠陥を最小化するのに最適な窒素の量と終端構造がある可能性を示している。この最適な終端構造としてダングリングボンドの無い Si₂O₃/N(1/3ML)/SiC(000-1)を提案した。本構造では MOS 特性を悪化させるダングリングボンドと歪の局在化を無くす効果が期待される。

第 5 章においてはトレンチ MOS で界面として利用される m 面界面における窒素の局所構造を XPS、XPD で調べた。XPS と XPD は、窒素が SiC 基板最上層の炭素サイトに存在していることを示した。XPD パターンのシミュレーションに基づいて、m 面界面の窒素は C-facet と Si-facet それぞれの面に存在する炭素サイトを置換した構造 (図 6.1 (c)) であることを示した。このことから m 面は C 面と Si 面の局所原子配列のハイブリッド構造であると結論した。この結果

から、*m* 面を利用するトレンチ MOS 界面を改善には、Si 面と C 面の両方の観点での窒化プロセスの最適化が有効であると推定した。

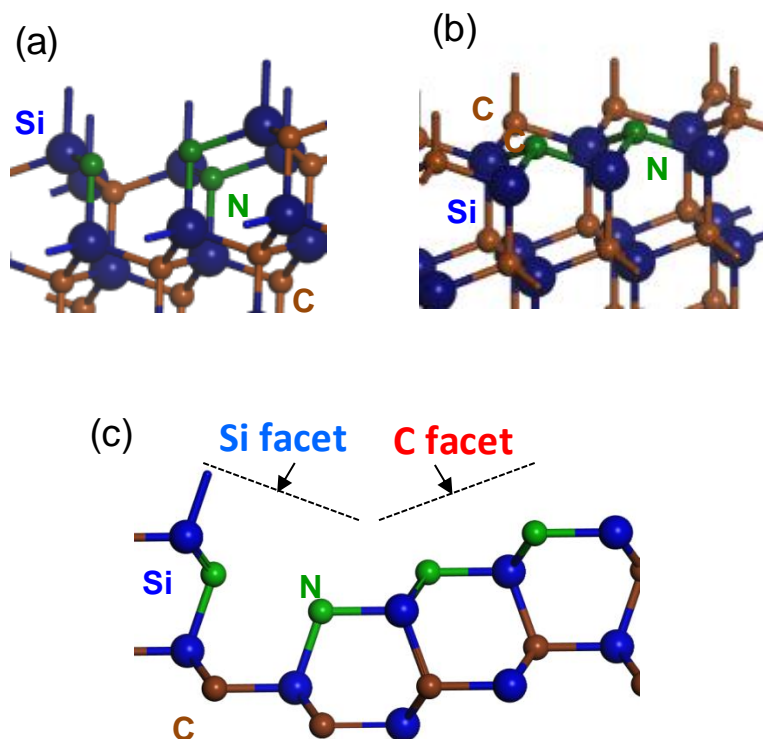


図 6.1 本研究で明らかになった窒素局所構造の面方位依存性
(a) Si 面 (b) C 面 (c) *m* 面

6.2 今後の課題・展望

6.2.1 ボトムアップ型界面作製技術への適用

各面方位における窒素の局所構造明らかになると 5 章で提案した $\text{Si}_2\text{O}_3/\text{N}/\text{SiC}$ (C 面) のように、原子構造の視点から最適な界面構造を設計する、所謂、ボトムアップ型の界面設計が可能となる。トレンチ MOS においては前述したように *m* 面、あるいは *a* 面が MOS 界面として適用される。しかし、実際のデバイスでは CF_4 、 SiF_4 といった反応性ガスを用いたエッチング面となるため、どのような結晶面が界面となっているのかは不明である。トレンチ面の最適化は重要な開発課題の一つである。Ueoka らはトレンチ MOS の off 角依存性を結晶面傾きとトレンチ面の粗さから考察し、最適なトレンチ面を検証している [3]。Kawahara らはエッチング後の水素アニールにより平坦な面が得られることを示している [4]。しかし、界面終端の観点でトレンチ面の最適化は研究がされていない。本研究の成果により、SiC 表面原子と窒素の終端構造から最

適なトレンチエッチング面はどうあるべきか、理想的な構造を考えることが可能となる。この知見はトレンチ面の選定や、SiC エッチング技術、トレンチ面の平坦化処理技術などエッチングダメージ回復の加工技術に適用が期待される。

6.2.1 反応過程からの改善プロセス提案

本研究で明らかとなった窒素の局所構造に至る反応プロセスを、気体分子動力学といった反応シミュレーションで検証することで、温度や圧力などの観点で、窒素がより効果的に欠陥を終端するための改善プロセスを検討することが可能となる。MOS の動作に悪影響を与える欠陥のオリジンとして、窒化、及び酸化の反応の過程で発生するもの（例えば、炭素クラスター[5]、NO[6]）が報告されている。窒素が終端構造に至る反応プロセスにおいて、MOS 欠陥となりうる副生成物の発生を検証し、その発生を抑える改善プロセスを検討することができる。

参考文献

- [1] T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, and H. Tochihara, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 136105 (2007).
- [2] D. Mori, Y. Oyama, T. Hirose, T. Muro, and F. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 201603 (2017).
- [3] Y. Ueoka, K. Shingu, H. Yano, T. Hatayama and T. Fuyuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 110201 (2012).
- [4] Y. Kawada, T. Tawara, S. Nakamura, T. Tamori, and N. Iwamuro, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **48**(11), 116508 (2009).
- [5] V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, *Phys. Status SolidiA* **162**, 321 (1997).
- [6] J. Rozen, S. Dhar, S. K. Dixit, V. V. Afanas'ev, F. O. Roberts, H. L. Dang, S. Wang, S. T. Pantelides, J. R. Williams, and L. C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **103**(12), 124513 (2008).

研究業績目録

I. 学術論文

1. Ryohei Tanuma, Daisuke Mori, Isaho Kamata and Hidekazu Tsuchida, “X-ray Microbeam Three-Dimensional Topography Imaging and Strain Analysis of Basal-Plane Dislocations and Threading Edge Dislocations in 4H-SiC”, Appl. Phys. Express, **5**, No. 6, 061301, (2012).
2. Ryohei Tanuma, Daisuke Mori, Isaho Kamata and Hidekazu Tsuchida, “X-ray microbeam three-dimensional topography for dislocation strain-field analysis of 4H-SiC” J. Appl. Phys. **114**, 023511, (2013).
3. 森 大輔, 井上 慧, 寺西 秀明, 広瀬 隆之, 瀧川 亜樹, “SiO₂/SiC 界面における窒素化学状態の結晶面方位依存性” 電子情報通信学会論文誌 C, **J100-C**, 377, (2017).
4. Daisuke Mori, Yoshiki Oyama, Takayuki Hirose, Takayuki Muro, and Fumihiko Matsui, “Local structural determination of N at SiO₂/SiC(000-1) interfaces by photoelectron diffraction”, Appl. Phys. Lett. **111**, 201603 (2017).
5. Daisuke Mori, Yoshiki Fujita, Takayuki Hirose, Koichi Murata, Hidekazu Tsuchida and Fumihiko Matsui, “Atomic characterization of nano-facet nitridation at SiC(1-100) surface”, Appl. Phys. Lett. (in press)

II. 国際学会発表

1. Daisuke Mori, Yoshiki Oyama, Kei Inoue, Hideaki Teranishi, Aki Takigawa, Takayuki Hirose, Akira Saito, Fumihiko Matsui "Characterization of nitrogen at SiO₂/SiC(000-1) interface" 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, TuP.05, Halkidiki, Greece, September, (2016).
2. Daisuke Mori, Yoshiki Fujita, Takayuki Hirose, Yutaka Terao, Akira Saito, Fumihiko Matsui "Local structure of nitrogen passivating SiO₂/SiC(1-100) interface" The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2017), Washington, D.C., September, (2017).

III. 国内学会発表

1. 森大輔, 井上慧, 寺西秀明, 瀧川亜樹, 広瀬 隆之, "SiC/SiO₂ 界面における窒素化学状態の結晶面方位依存性" 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11P-P2-9, 東海大学, 2015 年 3 月
2. 森大輔, 井上慧, 寺西秀明, 瀧川亜樹, 広瀬 隆之, "SiC/SiO₂ 界面における窒素化学状態の結晶面方位依存性" 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会 (SDM), SDM2015-42, 名古屋大学, 2015 年 6 月
3. 森大輔, 広瀬隆之, 大山悦輝, 松井文彦, "光電子回折による SiC(000-1)/SiO₂ 界面の窒素の局所構造解析" 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 21a-H101-3, 東京工業大学, 2016 年 3 月
4. 森大輔, 松井文彦, "光電子回折による SiC/SiO₂ 界面の窒素の局所構造解析" 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-C103-6, 早稲田大学, 2018 年 3 月

謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 グリーンナノシステム研究室において松井文彦准教授の御指導のもとで行われました。本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始懇切なる御指導を頂き、私を博士課程進学に導いて下さいました松井文彦准教授に心より感謝の意を表するとともに御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、深いご理解とご支援をいただきました富士電機株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 材料基礎技術センター長 川田辰美様 同応用物理研究部長 江戸雅晴様に深く感謝致します。

JASRI(SPring-8) 室隆桂之博士には、放射光施設での実験の遂行にあたり、様々なご助言頂きました。放射光施設産業利用のための室博士のコーディネートがなければ、本研究は成り立ちませんでした。心より感謝の意を表するとともに御礼の言葉を申し上げます。

グリーンナノシステム研究室の大山悦輝様、藤田善樹様は共に、実験・解析及び議論をして頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究は 2013 年～2018 年にわたり富士電機株式会社 技術開発本部 先端技術研究所 材料基礎技術センター 応用物理研究部で行われたものであり、多くの方にご協力いただきました。

広瀬隆之様には第一原理計算においてご指導、協力頂き、本研究に有益な多くの議論、アドバイスを頂きました。深く感謝致します。

私が入社したときから終始御指導頂き、先端技術の研究に携わらせて頂いた応用物理研究部 分析グループの瀧川亜樹マネージャー、斎藤明博士（前マネージャー）に、心より感謝の意を表します。

共に研究を行い実験や議論で協力頂きました応用物理研究部 寺尾豊様 寺西秀明様 藤井健志様 中島慧様 小笠原美紀様 辻英徳様に深く感謝致します。

本研究は、以上に挙げきれなかった多くの富士電機株式会社の各位の有益な議論と多くの御協力の賜物です。ご協力頂いた皆様に感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、御指導を賜りました新学術領域研究3D活性サイト科学 代表 奈良先端科学技術大学院大学 大門寛教授に厚く感謝致します。

同領域研究 東京工業大学 筒井一生教授には、様々な貴重な機会を与えて頂きましたことに心より感謝の意を表します。

XPS の解析と解釈にご協力頂きました東京都市大学 野平博司教授に深く感謝致します。

最後に、本研究遂行を支えてくれた家族に心より感謝し、謝辞の結びとします。

2018年3月
森 大輔