

放射光励起プロセス—現状と今後の課題—

宇理須 恒雄*, 西尾 光弘*, 小川 博司**

*分子科学研究所 **佐賀大学

Synchrotron Radiation Excited Processes — Present Status and Future Prospects —

Tsuneo URISU*, Mitsuhiro NISHIO* and Hiroshi OGAWA**

*Institute for Molecular Science, **Saga University

Study of synchrotron radiation stimulated semiconductor process started about 9 years ago, and many experiments aiming such applications as etching, chemical vapor deposition, and epitaxial growth have been carried out. In recent years, analysis of the mechanisms of these reactions are also important subjects, and experiments of photostimulated desorption are actively made. Among these reactions, SR epitaxial growth is a hopeful application which have a potential of growing to a practical fabrication technology. After brief review of the initial stage of this field, the present situation with the study of the epitaxial growth application is introduced, then experiments of SR-stimulated processes with surface absorbed layer of orientation-controlled molecules are introduced as a recent topic.

1. はじめに

放射光による化学反応を半導体プロセスに応用しようとする試みは約9年前にスタートした。CVD¹⁻⁵⁾, エッチング⁶⁻¹⁷⁾, など初期に確認された反応以外にエピタキシャル成長¹⁸⁻²⁶⁾, 表面修飾²⁷⁻³⁵⁾, 固相エピ³⁶⁾, 原子層堆積^{19, 37)}, 表面清浄化³⁸⁻⁴⁰⁾, などの多様な反応が原理確認の段階ではあるが, 試みられている。また, 最近では, 反応機構解明を目的として, 光刺激脱離種の検出実験も活発になってきている⁴¹⁻⁵²⁾。10年ひと昔というが, スタート時と現在ではたしかに, 研究の質, 量ともに変わってきているように感ずる。現在のところまだ実用化にはいたっていないが, い

くつかの反応は, 小型SOR装置の普及により実用化すると考えられる段階にきている。エピタキシャル結晶成長応用はその可能性の高いものの一つではないかと考える。SOR光反応は新しい分野だけにほとんどの装置について専用のものを開発せねばならず, 装置開発としても面白い分野ではないかと思われる。現状と将来を議論するにあたり, スタート時を振り返ることも今後の本分野の発展に無益ではないように思われる。そこで本論文では, 放射光励起プロセスの研究分野のこれまでの経過, 現状, 将来展望にわけて述べさせていただく。

*分子科学研究所 反応動力学部門 〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38
TEL 0564-55-7444, 7446 FAX 0564-54-2254
e-mail urisu@ims.ac.jp

2. これまでの経過

1985年頃は、放射光のX線リソグラフィへの応用の研究が活発になりだした時期で、経済性の観点からも、他の新しい産業応用の可能性を探索することが期待されていた。またレーザ励起プロセスの研究が最も活発になされていた時期でもあったため、その影響もあり、放射光の新しい産業応用の芽として、色々な立場にある比較的多くの人が、光励起プロセスの研究に着手することの必要性を感じていたように思われる。本節の内容は筆者の一人がNTTに在籍して、高エネルギー物理学研究所PFで行なった研究であるが、企業での研究とは言え、実用性を考える必要は全くなく、まず、どんなことができるかを明らかにすることが目標であった。この分野の発展にとって非常に幸運であったと感ずるのは、比較的最初から、いくつかの面白い現象が見いだされ、実用の見通しがむしろ無いといったほうが良い状況であったにもかかわらず、実用化部門の研究者も含めた周囲からの支持が得られたことである。

図1は反応ガスとしてSF₆を用いてSiO₂がエッチングされることを見いだされた時の写真である²⁾。この場合、反応ガスに酸素を添加すると図2に示されるような特徴的な材料選択性が現れ

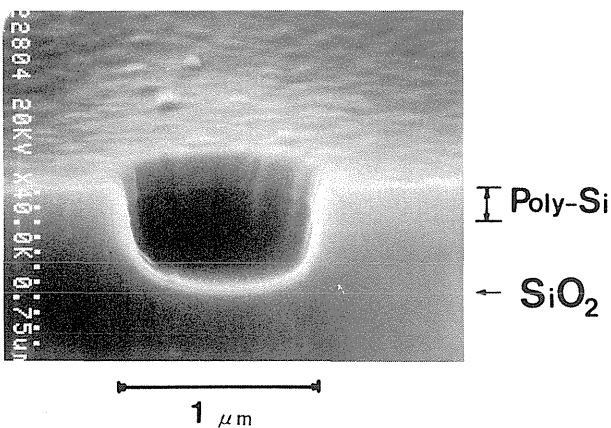


Fig.1 Scanning electron microscope photograph of etched pattern of SiO₂ formed by synchrotron radiation irradiation under the reaction gas of SF₆. A poly-silicon thin film having through hole patterns was used as an etching mask. [Ref. (2)]

る^{2, 16)}。同様な材料選択性—絶縁物で反応速度が大きく、半導体単結晶では小さい—は窒化膜の堆積にも見いだされた⁴⁾。図3に示されるように、反応ガスSiH₄+NH₃のNH₃の成分比を上げてゆくと、膜中のNの比率が急峻に増加する所が存在する、この急峻な変化をするポイントが基板材料により異なることがわかった。これらの材料選択性は、まだ詳細な反応機構の解析はなされていないが、Knotek-Feibelman機構⁵³⁾ および、これを共有結合まで拡張したRamakerのモデル⁵⁴⁾ によって定性的に説明され、内殻電子の励起に固有の現象であると考えられている。このような、内殻励起の特色と思われる現象は、他にも、固相アニール³⁶⁾ や、プラズマ支援エッチング⁹⁻¹⁵⁾、放射光による表面修飾²⁷⁻³⁶⁾ の研究など多数のグループから報告され、さらに、脱離種の検出⁴¹⁻⁵²⁾ や、表面分析^{55, 56)} などの、反応機構解明の研究をうながすことになったように思われる。

3. 現状

応用と純粋基礎研究が分離、いいかえれば、応用について、暗中模索ながらも明確に実用を意識して研究がなされはじめたといえる。応用サイド

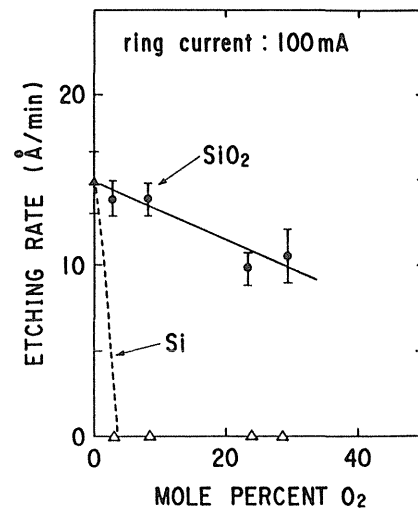


Fig.2 Observed rate of the synchrotron radiation etching for SiO₂ and Si(100). The reaction gas was a mixture of SF₆ and O₂. Horizontal axis is a content of O₂. [Ref. (2)]

の研究課題としてはエピタキシャル成長¹⁸⁻²⁵⁾，原子層堆積^{19, 37)}，CVD前の表面修飾²⁷⁻³¹⁾，選択エピタキシャル成長²⁶⁾，プラズマ支援SRエッチング⁹⁻¹⁵⁾，などがあり，これらのいくつかは，すでに初期段階に着手され現在も熱心に研究が続けられている。一方基礎研究としても，研究内容が高度化しつつあり，イオンや中生種の脱離の検出⁴¹⁻⁵²⁾などの研究が展開されている。急速に新分野が発展しつつあるといえる。

放射光とMBEあるいは超高真空CVDとの組み合わせは実用化の可能性の高いものの一つと考える。MBEの超高真空性，清浄性の要求は，放射光装置と相性が良い。ここでは，筆者の一人がNTT在籍時に行ったSiのガスソースMBE^{18-22, 26)}について，および，現在分子科学研究所ですすめられている，ZnTeのCVD⁶⁰⁻⁶²⁾および，表面光化学反応における表面吸着分子の配向の効果の問題⁵⁶⁾などを紹介する。

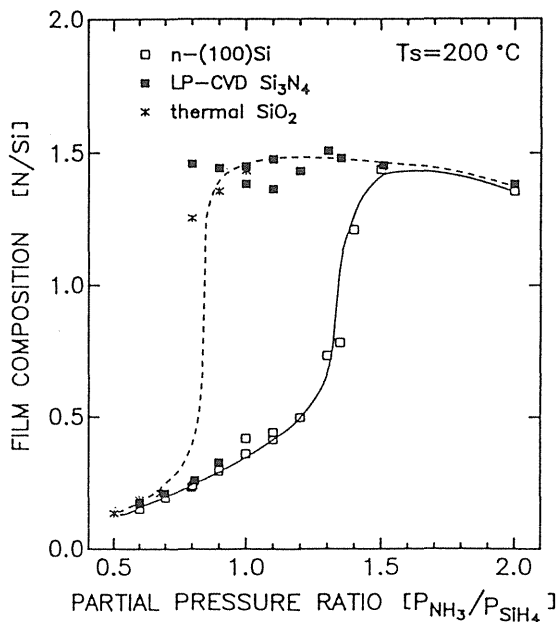


Fig.3 Synchrotron radiation chemical vapour deposition of $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Reaction gas was a mixture of NH_3 and SiH_4 . The composition (N/Si) of the deposited film is measured as a function of the partial pressure ratio of the reaction gas for various kinds of substrate materials. [Ref. (1)]

3.1 放射光励起 Si ガスソース MBE と原子層堆積

光励起ガスソースMBEは図4の一般的特性を示す²²⁾。(I) 高温領域 (II) 中温領域 (III) 低温領域とでも呼ぶような3つの領域がある。(I)は温度が十分高く表面での反応が早いいため，気相から表面へのガス供給が反応を律速している。IIは表面のSiH結合が反応を抑制するため，表面の水素の脱離が反応律速となっており，急峻な温度依存性が現れる。領域IIIは気相の表面の吸着種が放射光で分解し堆積するため，堆積速度が温度に依存しなくなる。反応ガスとして Si_2H_6 および SiH_2Cl_2 を用いた場合の実験例を以下に述べる。図5は Si_2H_6 を反応ガスとして用いた場合の堆積速度の基板温度依存性を示す。放射光の無い純粹の熱堆積の場合を点線で示してある。600°C以下の領域では急峻な温度依存性があり，表面の水素の熱脱離が律速となっている。また，そのため，ガス圧依存性が小さくなっている。放射光照射時の堆積はガス圧依存性が顕著となり，放射光照射による堆積速度の増大も顕著である。図5には 1.5×10^{-2} torr と 1.5×10^{-4} torr の場合が示してあるが，いずれも，図4の一般的特性と良く一致する。熱堆積と比べると放射光照射による堆積速度の増大も明瞭

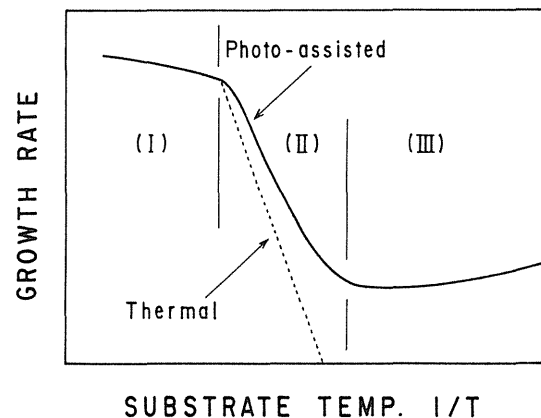


Fig.4 General characteristics of the thermal (broken line) and photo-assisted (solid line) gas source MBE growth. The temperature dependencies are divided into three types of regions I, II, and III: (I) purely thermal region, (II) photo-assisted region, and (III) purely photo-excited region. [Ref. (22)]

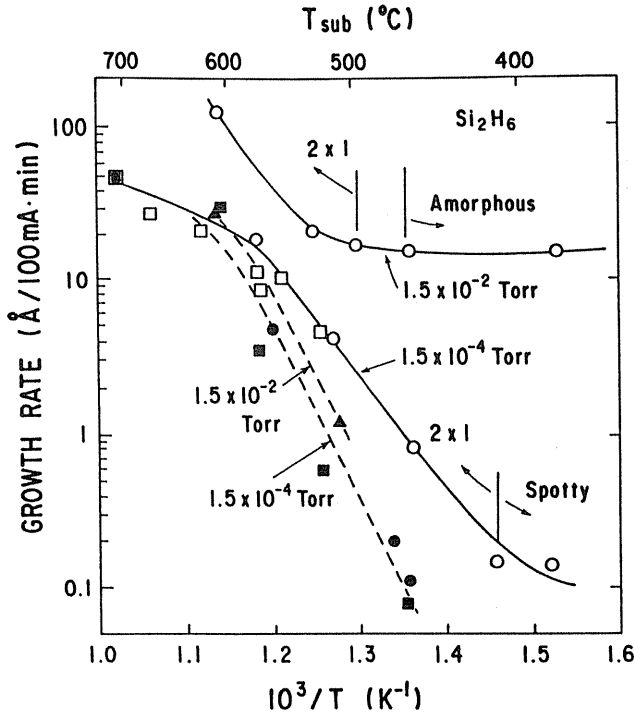


Fig.5 Synchrotron radiation excited Si_2H_6 gas source MBE. The observed growth rate is given as a function of the substrate temperature for various Si_2H_6 gas pressures. Purely thermal processes are given by broken lines. Observed RHEED pattern is given in the figure 8. [Refs. (18, 20, 22)]

である。

SiH_2Cl_2 の場合の堆積速度の基板温度依存性を図6に示す²²⁾。堆積した膜のプロファイルと放射光ビームの強度分布の比較を図7に示す。膜のプロファイルはビームの強度分布と比較して、幅広く裾をひいており、気相で分子がイオン化あるいは分解し、表面に到達し、結晶成長に寄与しているものと考えられる。 SiH_2Cl_2 の場合、実験の温度範囲(400-550°C)で堆積速度は温度にほとんど依存しない。即ち、図4の(Ⅲ)低温領域の特性となっている。これは SiH_2Cl_2 の場合 SiCl 結合が表面を覆っており、この結合エネルギーが大きいため、熱反応では Cl の脱離が起こらないためと考えられる。熱堆積が無視できるほど小さいにもかかわらず、非照射領域に堆積が見られる理由は気相励起の寄与があるからである。

Si_2H_6 と SiH_2Cl_2 との間の特性の比較で面白いの

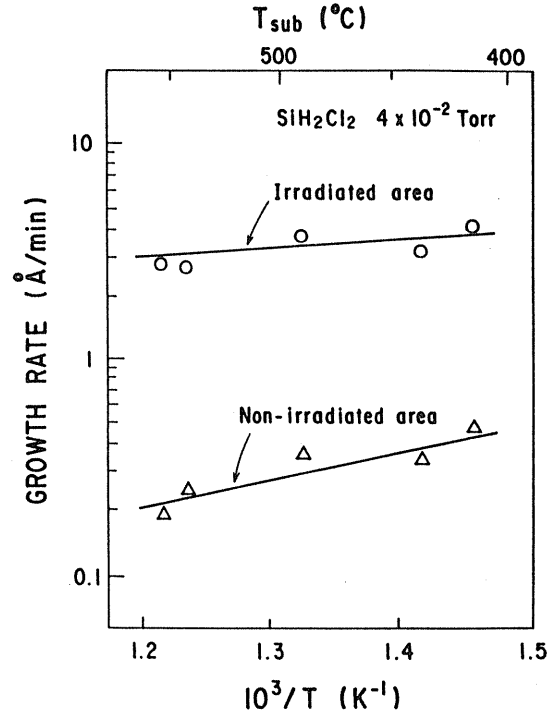


Fig.6 Synchrotron radiation excited SiH_2Cl_2 gas source MBE. The observed growth rate is given as a function of the substrate temperature for irradiated and non irradiated areas. [Ref. (22)]

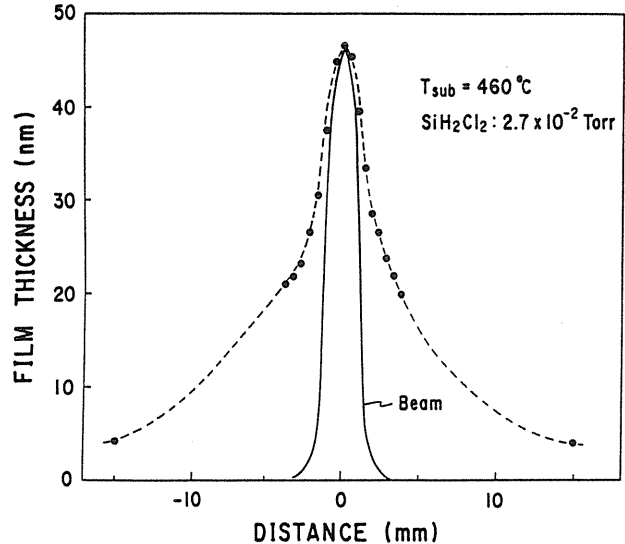


Fig.7 The deposited film thickness profile observed in the synchrotron radiation excited SiH_2Cl_2 gas source MBE. The beam intensity profile is also given. [Ref. (22)]

は、結晶性についてである。結晶性の評価はRHEEDで行い、 $\text{Si}(100)$ 面であるので、 2×1 パターンが観測された場合、層状成長しており、良好な結晶性が得られていると一応判断した。図5

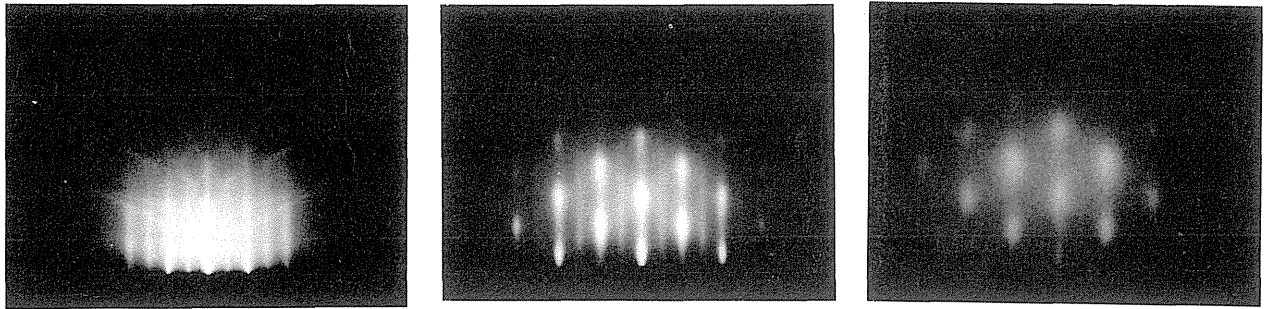


Fig.8 RHEED patterns observed in the synchrotron radiation excited Si_2H_6 gas source MBE. Pressure of Si_2H_6 was 1.5×10^{-4} Torr. The substrate temperatures were 520°C (left), 410°C (center), and 180°C (right). [Refs. (18, 20, 22)]

RHEED PATTERN
Sub. Ge (100)
[110] AZIMUTH

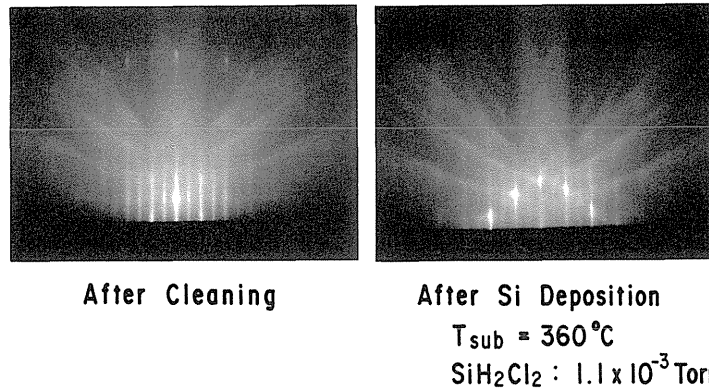


Fig.9 RHEED patterns observed in the synchrotron radiation excited SiH_2Cl_2 gas source MBE. Ge(100) was used as a substrate. [Ref. (22)]

のジシランでは、ガス圧 1.5×10^{-4} torr で約 400°C まで、 1.5×10^{-2} torr では約 500°C まで、良好な結晶が観測された。これらは、いずれも表面をターミネイトしている水素が反応を制御している領域である。表面の水素のコントロールがきかなくなる低温領域で RHEED パターンはアモルファスあるいはスポッティになる。即ち膜中に水素が取り込まれると結晶性が悪くなるものと考えられる。

それぞれの場合の RHEED パターンの例を図 8 に示す。一方、興味深いことに、 SiH_2Cl_2 の場合は気相励起の寄与が大きい低温領域の特性であるにもかかわらず、実験を行った全領域で一応 2×1 パターンが見られる (図 9)。層状成長が保たれていることを示す。これは Cl が膜中にとりこまれにく

く、かつ、Cl が表面から脱離する何らかの化学反応プロセス、例えば、 $\text{SiCl (s)} + \text{H} \rightarrow \text{Si (s)} + \text{HCl (g)}$ などの寄与があるものと考えられる。実際、堆積速度の反応ガス圧依存性 (図 10) は単純に反応ガス圧に比例するのではなく、圧力の 1.3 乗に依存し、上記のような反応の存在を示す。

SiH 結合や、SiCl 結合が表面の反応を抑制していることから、ガスを飽和吸着させる過程と、これに光を照射して、表面の抑制種を脱離させ、再び吸着に対し活性にするという過程をくりかえしてエピタキシャル成長を繰り返すいわゆる原子層堆積が考えられる。 SiH_2Cl_2 の場合図 11 に示すようなほぼモノレーヤでの飽和吸着が観測され、実際 5 サイクルの吸着 - 放射光照射の繰り返して図

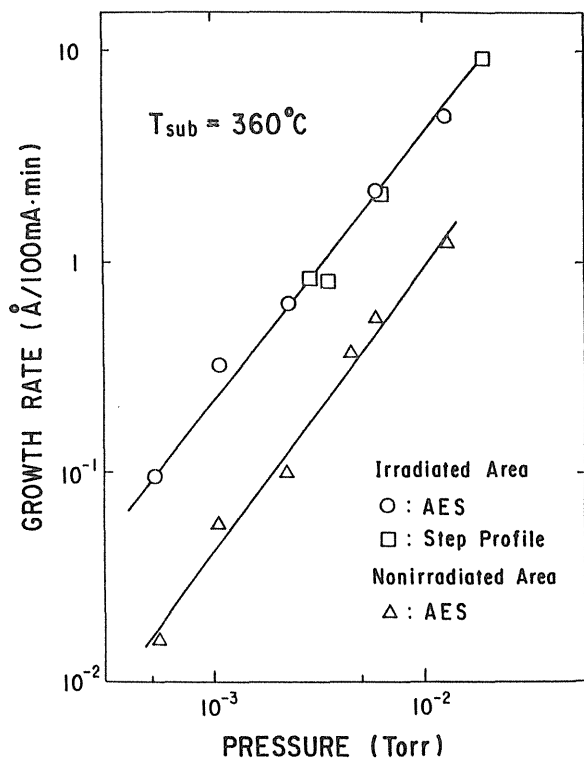


Fig.10 Dependence of the growth rate on the gas pressure in the synchrotron radiation excited SiH_2Cl_2 gas source MBE. The deposited film thickness was measured by Auger electron spectroscopy and step profile meter. [Ref. (22)]

12に示されるように、Siの堆積が観測された¹⁹⁾。

3.2 ZnTeの放射光励起エピタキシー

SR照射により有機金属を分解させ、膜を堆積させた例は、僅かではあるが、これまで $\alpha\text{-Sn}$ ⁵⁷⁾、Al酸化物⁵⁸⁾、Al⁵⁹⁾、ZnTe⁶⁰⁻⁶²⁾、ZnSe⁶²⁾等の成膜が可能であることが示されている。ここでは、重要な電子材料であるZnTe化合物半導体を例⁶⁰⁻⁶²⁾に取り上げ、有機金属を用いた放射光励起エピタキシーについて紹介する。ZnTeの成膜は、気相反応による成長核の形成を極力軽減化できるよう 10^{-5} torr程度の非常に低い圧力下で行ない、基板温度依存性を調べた実験以外は室温で実施している。基板には半絶縁性GaAs(100)、原料にはdiethylzinc (DEZn) と diethyltelluride (DETe) を使用し、 H_2 をキャリアガスとした。図13(a)に、成膜したZnTeの表面写真の一例を示すが、室温に

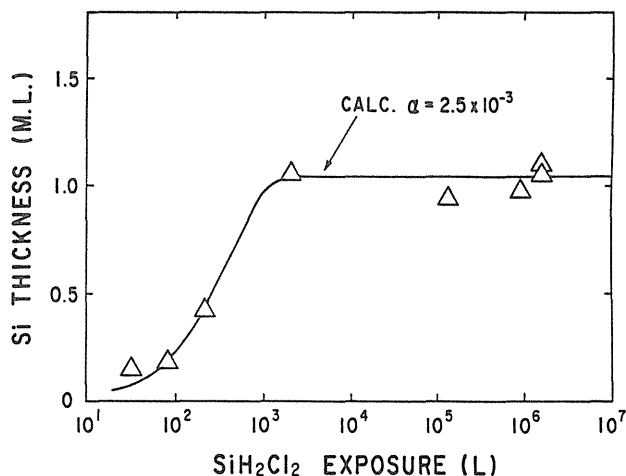


Fig.11 The self-limiting adsorption characteristics of SiH_2Cl_2 gas on the clean Ge(100) substrate surface. The observed amount (monolayer unit) of Si on the Ge(100) substrate is given as a function of the SiH_2Cl_2 gas exposure ($1\text{L}=1 \times 10^{-6}$ Torr·s). The calculated curve for the sticking coefficient value of 2.5×10^{-3} is given by the solid line. [Ref. (22)]

Auger Electron Analysis

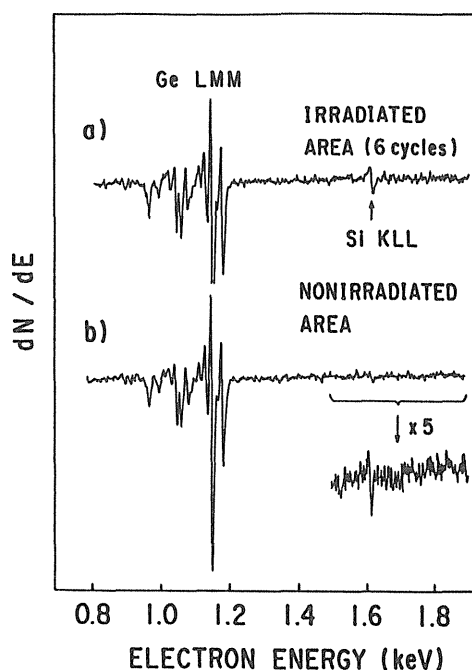


Fig.12 The observed Auger electron spectra on the Ge(100) substrate surface after 6 cycles of layer by layer processes using SiH_2Cl_2 . Deposition of about 4 monolayers of Si was observed. [Ref. (19)]

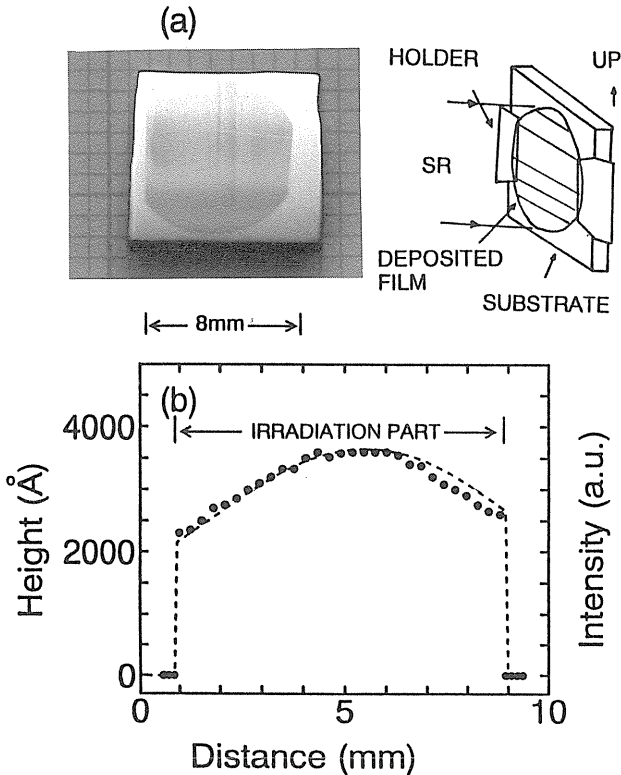


Fig.13 A photograph of the ZnTe film deposited on the substrate (a) and a typical trace measured with a stylus step profiler (b). The dotted line shown in Fig.(b) represents the light intensity theoretically as described in the text.

於いても膜の堆積が明瞭に確認できる。DEZn, DETeは、260-280nmより短波長の光を吸収するので^{63, 64)}、サファイヤフィルタを通して成膜が可能であると期待できるが、実際実験を行ってみると膜の堆積は確認できなかった。従って、波長150nm以上の光はここで得られた膜の堆積に何等寄与していないと言える。成膜した領域は照射領域に限られており、約8mmφと比較的大きな面積の膜が堆積できる。使用した成長室圧力では気相励起による膜の堆積は殆んど無視できると期待されるが、ここで得られた堆積膜の形状はこれを裏付けている。放射光照射による基板の温度上昇は入射ビームが0.3W程度と低いことから無視できると考えられるので、膜の堆積は表面励起によるものと推察される。堆積した膜には干渉縞が明瞭に認められるが、これは同図(b)に示すように、膜厚が縦方向に対し最大値を示す面内分布をもつた

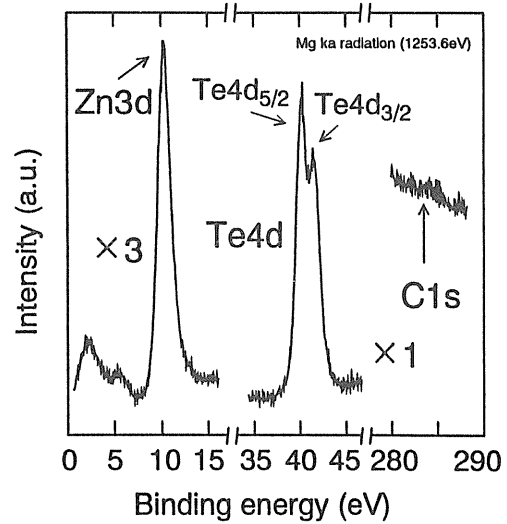


Fig.14 A typical XPS result of the ZnTe film.

めである。膜厚分布は、同図に破線で示した光強度分布(150nm以下の波長を考慮)と良い一致を示し、堆積した膜は、光強度分布に依存した膜厚分布をもつことが分かる。堆積した膜のXPS測定結果を図14に示すが、ZnTeを示すピーク⁶⁵⁾しか存在せず、Cに関する信号は殆んど確認できない。また、図示していないが、Oに関する信号も認められていない。膜中にCが殆んど認められない点は、有機金属を原料とした成長では重要な点であり、SR照射により有機金属分子は効果的に分解し、反応後炭素を取り残さないように炭化水素等の生成物として堆積膜表面から脱離してゆくことが考えられる。また、この実験で、DEZnまたはDETeを単独に供給した実験も試みたが、この場合ZnまたはTeの膜が殆んど堆積出来なかった点は興味深い点であり、双方の原料の導入により効果的にZnTe膜が形成されることが考えられる。図15(a), (b)に、XRDとRHEEDによる測定結果を示す。XRDにはZnTeおよびGaAsに關係した(200)面、(400)面の回折ピークが明瞭に認められ、堆積した膜は基板と同じ配向をもつ閃亜鉛鋅型のZnTe結晶であることが分かる。RHEED観察によると、堆積初期はストリークのパターンを保持するが、3-5nm程度の膜厚に相当した時間を経過すると図(b)に示すようなスポットパターンへと変化

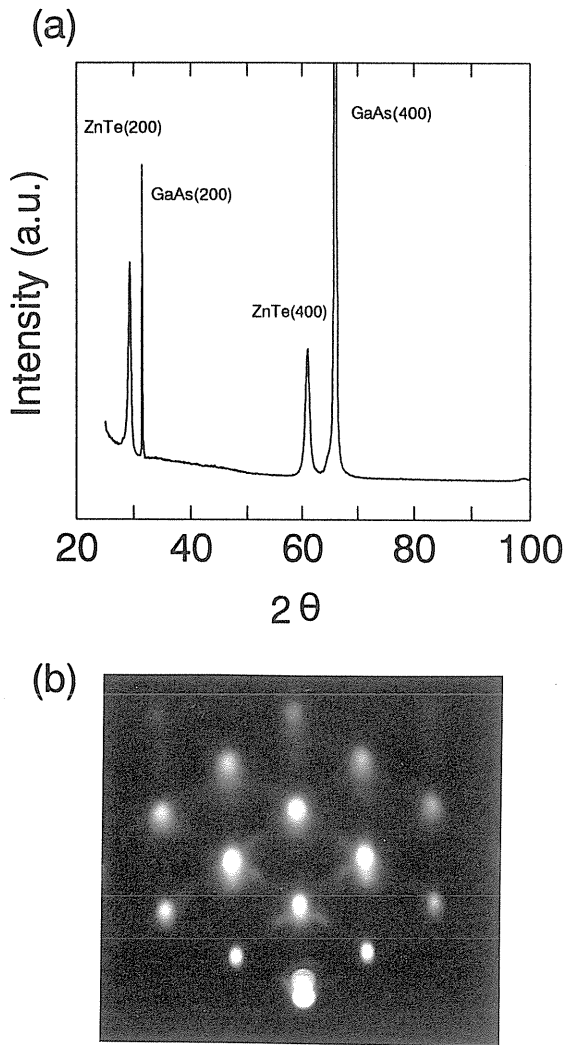


Fig.15 Typical x-ray diffraction curve (a) and RHEED pattern (b) for the film deposited on GaAs(100).

し、原子スケールでは三次元的な島状成長の形成が支配的となるいわゆる Stranski-Krastanow 型の様式で成長していることが示唆されたが、これは ZnTe と GaAs との間の大きな格子不整合 (約 7%) によるためと考えられる。図に示すパターンの配置から、ZnTe 膜はエピタキシャル膜であることが言え、放射光励起成長により室温でもエピタキシャルできる点は興味深い点である。片方の原料供給量を一定とした時の ZnTe の堆積速度の原料供給量依存性を図 16 (a), (b) に示す。堆積速度は、DEZn 供給量に対し一定値を示すのに対し、DETe 供給量の増加と共に増大する傾向を示した。こうして、ZnTe の堆積は、DETe の供給により律速されていることが分かる。このような傾向は DEZn, DESe の原料を用いた ZnSe の放射光励起成長の場合⁶²⁾ にも見い出されており、DEZn に対しては表面が容易に被覆され、VI 族原料の供給量で堆積速度が決まってしまうと考えられる。GaAs 基板の上に DEZn を室温で暴露させ XPS 観察した例を図 17 (a), (b) に示す。C に関係した信号は、Ga のオージェピークが近接して存在するため明瞭ではないが、非照射の場合でさえ僅かしか認められないこと (同 (a)), Zn のピークが出現していること (図 (b)) から、DEZn は室温で大半解離し、Zn として表面に吸着していると Rueter らの研究⁶⁶⁾ と同じ結論が得られる。光照射の場合、同図 (a) か

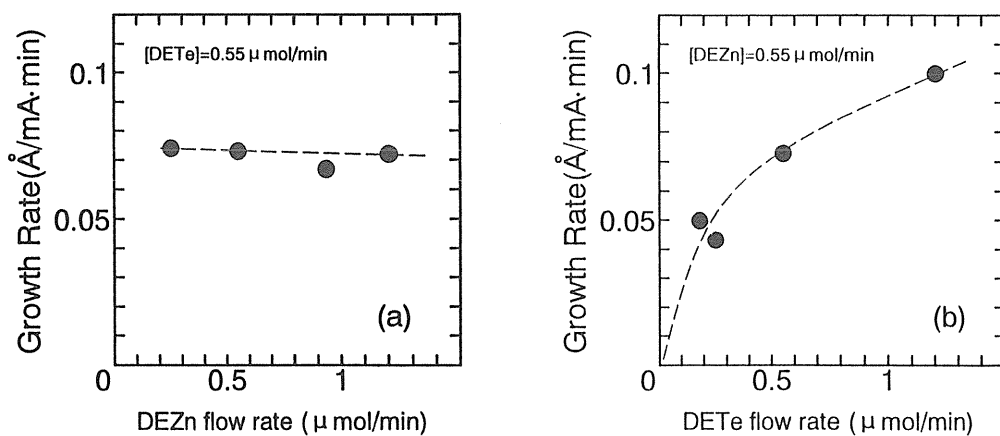


Fig.16 Growth rate of ZnTe film versus gas flow rate of DEZn (a) and DETe (b).

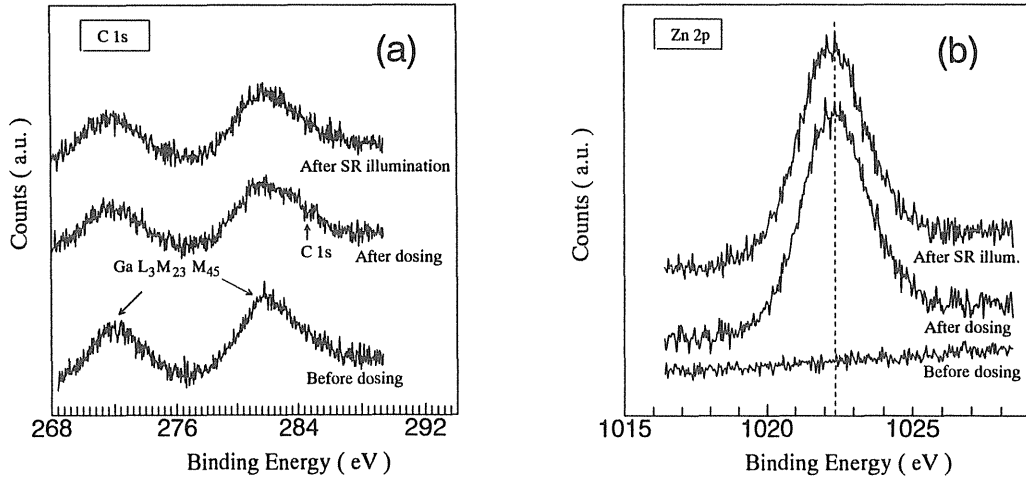


Fig.17 XPS spectra in the 268-292eV (a) and 1015-1029eV (b) range recorded before and after SR illumination.

ら分かるようにこのエネルギー範囲では原料暴露前と非常に良く似たスペクトルを示し、放射光励起により、炭化水素等のCに関係した分子の脱離を促進する効果が期待できる。DETeについては、XPSによる測定を実施していないため、今この所詳しく言及できないが、ZnTeの熱成長ではDETeの分解反応により成長が律速され340°Cより低い基板温度で堆積が確認できないこと⁶⁷⁾や図13(a)に示したように非照射部では堆積が起らないことから、室温では熱的に安定であると考えられる。ZnTeの堆積速度の基板温度依存性を図18に示す。堆積速度は、基板温度の増加と共にDETeが付着し難くなるため減少する傾向を示し、通常の光照射成長⁶⁸⁾で見いだされる熱活性の領域が存在しない点は、本法の特徴と考えられる。堆積効率を見積るため、双方の原料の供給量を同時に変えて、堆積速度を求めた例を図19に示す。堆積速度は供給量の増加と共に増加し、飽和する傾向を示している。飽和傾向は膜の堆積が光強度により律速されると考えられ、DETe供給量8 μ mol/minに対し150nm以下の波長の光が堆積に寄与すると仮定すると量子収率(照射光子当たりの形成ZnTe分子数)は約1%である。また、0.03 μ mol/minと非常に低いDETe供給量では、ZnTeの堆積は原料供給により律速されるが、この場合、輸送

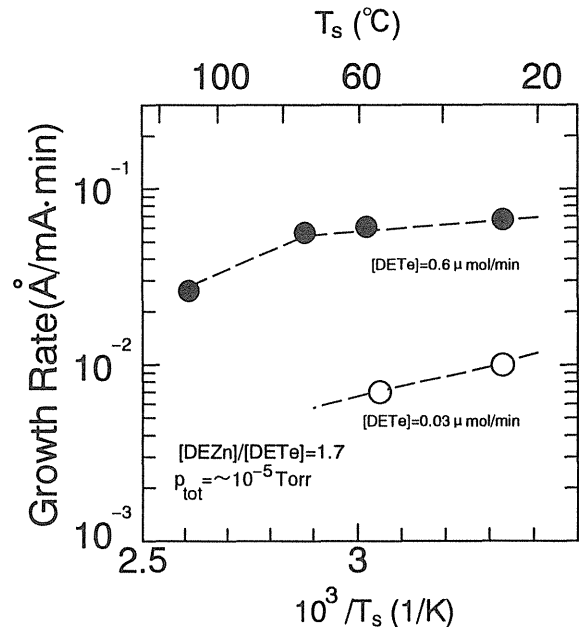


Fig.18 Growth rate of ZnTe film versus substrate temperature.

効率(供給したDETe分子数に対する成長したZnTeの割合)は、約1%であり、室温成長において高い効率でZnTe膜が堆積できる。

3.3 表面吸着層の分子構造、分子配列制御と光化学反応

原子層堆積は、表面の吸着種の構造により反応を制御するという意味で、表面分子構造を制御したプロセスの一つと言える。ここでは、表面の低

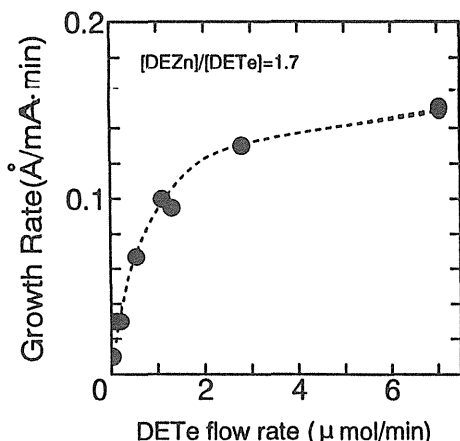


Fig. 19 Growth rate of ZnTe film versus gas flow rate of DETe when gas flow rate ratio of DEZn to DETe is kept at 1.7.

湿吸着層について、表面での分子構造や分子配列を制御したプロセスの可能性を示唆する最近の結果を簡単に紹介する。図 20 は dimethylethylaminealane (DMEAA) を低温で基板表面に吸着させ所定の温度で放射光を照射した場合の赤外反射吸収スペクトルの変化を示す⁵⁷⁾。ここで、半導体表面では IRAS の測定ができないため^{55, 56, 59)}、基板として埋め込み金属層 (BML; buried metal layer) 基板を用いている。BML 基板は半導体あるいは絶縁物固体表面の数十 nm 下層に金属層を埋め込んだ構造をしており、これにより、赤外光に対しては金属的性質を示し、化学的には表面の材料の性質を示す。したがって、金属と同様な高感度で IRAS を測定でき、化学反応を観察することができる (付録参照)。図 20 の a は DMEAA のガス中に 113K で約 300L 基板表面を曝し、表面に凝集層を形成し、FTIR により IRAS を測定したものである⁵⁶⁾。b は温度をいったん 164K に上げた場合のもので、c は再び温度を 113K に下げた場合のものである。まず、観測されるピークは表 1 のように帰属される (表には図 20 中がない低端数域のピークの帰属も示してある)。図 20 の a → b → c の変化は温度上昇による a → b の変化が可逆的ではないことを示す。この変化は低温 (140K 以下) で堆積した凝集層はランダムに配向したダイマーの構造であ

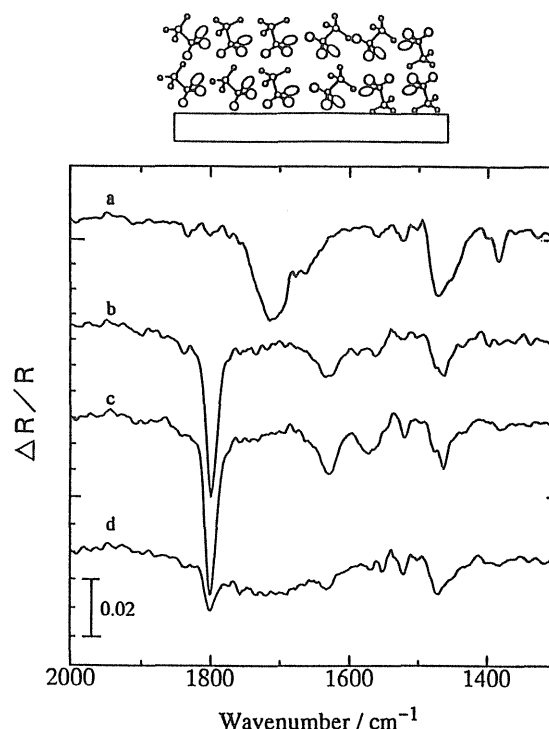


Fig. 20 IRAS spectra of the DMEAA condensed layer on the a-Si BML substrate, and the SR irradiation effects. (a) As-deposited by 300 L exposure at 113 K, (b) the substrate heated up to 164 K, (c) the substrate cooled down to 113 K, (d) and the substrate exposed to synchrotron radiation ($\lambda > 150\text{nm}$) at 113 K for 10min.

るものが、温度上昇によりモノマーになり、かつ分子の配向がより整った状態—ポリクリスタル—になるものとして解釈される⁵⁶⁾。放射光はサファイアフィルターを通した光であるため、150nm より長波長の成分からなる。図 20 の d はポリクリスタル状態の凝集層に放射光を照射した場合。図 21 は二量体のランダム配向の凝集層に同じく $> 150\text{nm}$ の光を照射した場合を示す。モノマーが配列して堆積されている場合は図 20 に示されるように、アルミニウムのポリマーでは無いかと考えられる新しいブロードなピークが現れるのにたいして、二量体のランダムな配向の場合には、そのようなピークは観測されない。すなわち、表面での分子の配向の違いにより、光反応の結果が異なることを示す。これらの結果は吸着層において分子の配列を制御することが光反応において意味があることを示す。本系は低温という、現在の実用プ

Table 1 Observed IRAS peaks of DMEAA and assignment

Obs. peaks of DMEAA and assignment				
peak	assignment	μ	Reference Data	
1800 cm^{-1}	AlH stretch.	μ_{xy}	1792 cm^{-1}	TMAA (Ref.15)
1723 cm^{-1}	AlH stretch. (dimer)	μ_{xy}	1720 cm^{-1}	H ₃ Al (NMeCH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂)
			1770 cm^{-1}	H ₃ Al (NMe ₂ CH ₂ Ph) (dimer, Ref.17)
1467 cm^{-1}	CH ₃ bend.	μ_{xy}, μ_z	1466 cm^{-1}	Me ₃ N (Ref.16)
1257 cm^{-1}	CH ₃ rock.	μ_{xy}, μ_z	1272 cm^{-1}	Me ₃ N (Ref.16)
1083 cm^{-1}	CH ₃ rock.	μ_{xy}, μ_z	1104 cm^{-1}	Me ₃ N (Ref.16)
1033 cm^{-1}	CN stretch.	μ_{xy}	1043 cm^{-1}	Me ₃ N (Ref.16)
892 cm^{-1}	AlH bend.	μ_z	895 cm^{-1}	bisTMAA (Ref.15)

μ_z and μ_{xy} are dynamic dipole moments parallel and perpendicular to the Al-N molecular axis, respectively.

ロセスとはかけ離れたものであるが、示唆するところは興味深い。これまで、表面の光反応プロセスにおいてあまり注意を払われなかった隣接分子の影響を考えることが重要であることを意味する。

4. 将来展望

放射光励起プロセスについては、今後ますます急速に質、量ともに発展することが予測される。実用化という観点からは、放射光装置と相性の良いエピタキシャル結晶成長 (SR-MBE) とその周辺への応用、例えば表面修飾などに一つの可能性を期待している。ZnTeの結晶成長は比較的大面積で実現されており、これはすでに素子製作に使える大きさである。また、装置の観点からも、すでに実用的な小型放射光装置が開発されている。

すなわち、SR-MBEについては、小型放射光装置の普及により、現在の通常MBEレベルに実用化することは十分予測できる。ただし、SR-MBEでさえ現状はまだ実用化の量的条件が満たされつつあるというにすぎず、重要な問題、すなわち放射光ならではの特徴は何かという質的問題はまだ明確ではない。色々な試みが今後なされるであろう。また、全く新しい応用を試みることもまだまだ必要ではないかと思われる。著者自身は実験を行っ

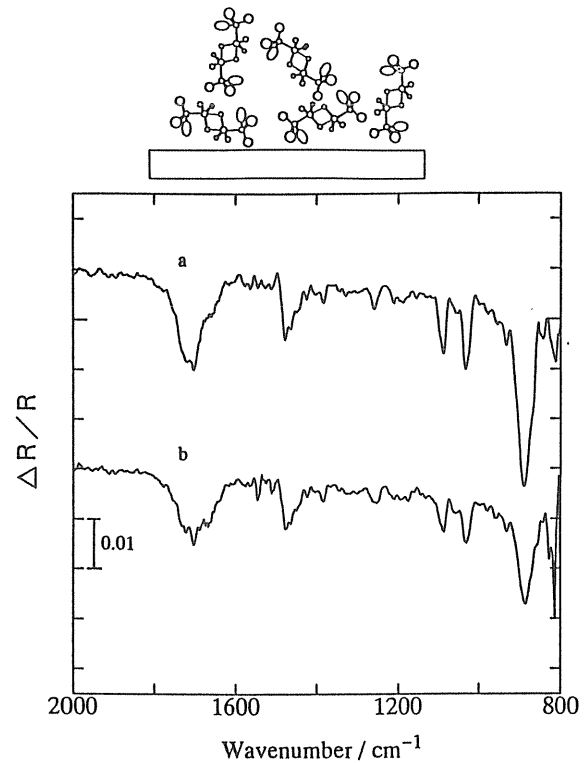


Fig.21 Change of the IRAS spectrum by the SR irradiation ($\lambda > 150\text{nm}$) with the DMEAA condensed layer as-deposited at 120 K on the a-Si BML substrate. (a) Spectrum of as-deposited sample, and (b) that of sample subjected to 8-min SR irradiation at 90 mA ring current at $T=120\text{ K}$.

ていないが、マイクロマシン応用も面白そうな課題である。マイクロマシン自体、放射光の微細加工技術の応用のターゲットであることから、局所

的なエッチング、清浄化、膜堆積が可能な光反応プロセスとの組み合わせに新しい展開が期待される。

付録

放射光励起反応のその場観察手法としての埋め込み金属層基板表面赤外反射吸収スペクトル法(BML-IRAS)。

反応機構を明らかにしてゆく上で、反応のその場観察は特に重要である。その場観察の手法としては色々な方法が提案されているが、表面赤外反射吸収スペクトル法(IRAS)は、反応ガスの存在下でも、またプラズマなどの存在下でも測定が可能で、かつ表面の分子種が同定できることから、放射光励起表面反応のその場観察の手法としてはとりわけ優れている方法と言える。しかし、IRASについては、良く知られていることであるが、金属表面での反射にしか有効ではないという欠点がある。半導体や絶縁物の表面では、反射のさいの電磁波の位相がシフトし、しかもそのシフト量が、吸着種の屈折率、入射角、波長などにより敏感に変わるため、吸収強度も小さいうえ、スペクトルの波形が大きく歪む、そのためこれらの材料

表面でのIRASは一般に困難とされている^{55, 56, 69)}。半導体表面で高感度なIRAS測定を行えるようにするため、BML-IRASという手法の開発を進めている^{55, 56, 69)}。すなわち、半導体表面下数十nmの深さのところに金属層を形成することにより、電磁波にたいしては金属的でありながら、化学反応にたいしては表面の物質を示すことが期待される、実際、このような構造について、位相シフトを計算すると、埋め込み層金属とほとんど変わらないことが示される。図22はSi(100)基板上にAlを約200nm堆積し、その上にSiO₂を約50nm堆積して形成したBML基板の一例である。また、図23はBML基板と通常のSi(100)基板上で比較した、鉄カルボニルFe(CO)₅の吸着層のIRASスペクトルであるが、Si基板上では波形が歪みかつ、感度も数倍低いことがわかる。吸着量を熱脱離法で測定した結果約1モノレーヤで、図23は本手法がサブモノレーヤの感度があることも示す。今のところ、SiO₂やa-SiのBML基板を用いているが、単結晶Siを表面層とするBML基板も現在開発中である。

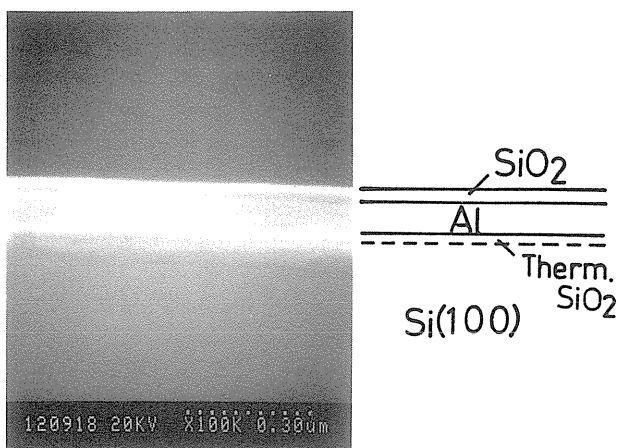


Fig.22 Cross-sectional view of the buried metal layer structure measured by SEM. The SiO₂(30nm)/Al(120nm)/SiO₂/Si(100) structure is observed. The thin Pt-Pd alloy layer is deposited on the top surface for SEM observations.

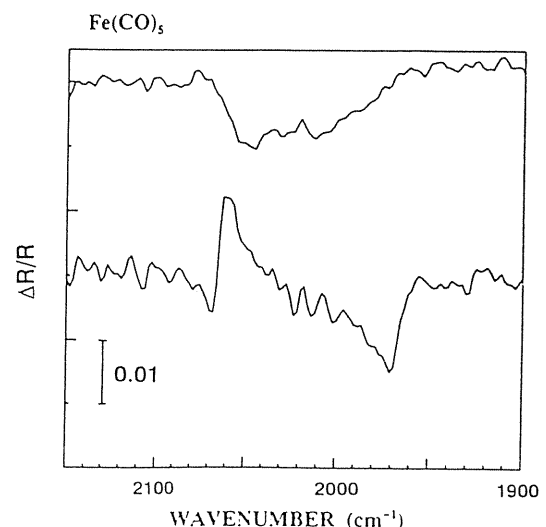


Fig.23 IRAS spectra of Fe(CO)₅ adsorbed on the SiO₂ BML substrate for dose of 5L(top trace) and without buried metal layer for 20L(bottom trace).

謝辞

本稿を執筆するにあたり、高エネルギー物理学研究所 PF の施設長であられた、高良和武先生、佐々木泰三先生、千川純一先生はじめ、多数の先生方に、色々と御指導下さいましたことを感謝申し上げます。また、NTT の上司の方々および共同研究者であった同 LSI 研究所の久良木億、内海裕一、北村守、高橋庸夫、永瀬雅夫、赤沢方省の諸氏に感謝いたします。また、BML 基板を製作して下さいました、日本電装大島久純氏、服部正氏、および、NTT エレクトロニクステクノロジー (株) 桜井哲真氏に感謝いたします。さらに、現在遂行中の研究については分子科学研究所の UVSOR 施設のスタッフの方々および、共同研究者の方々に感謝申し上げます。

文献

- 1) H. Kyuragi and T. Urisu, *J. Appl. Phys.* **61**, 2035 (1987)
- 2) T. Urisu and H. Kyuragi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1436 (1987).
- 3) T. Urisu, H. Kyuragi, Y. Utsumi, J. Takahashi and M. Kitamura, *Rev. Sci. Instru.* **60**, 2157 (1989).
- 4) H. Kyuragi and T. Urisu, *J. Electrochem. Soci.* **138**, 3416 (1991).
- 5) Y. Matsui, R. Nagayoshi, M. Nakamura, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1972 (1992).
- 6) H. Kyuragi and T. Urisu, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1254 (1987).
- 7) Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 2507 (1991).
- 8) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida and H. Kume, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2189 (1990).
- 9) S. Terakado, J. Nishino, M. Morigami, M. Harada, S. Suzuki, K. Tanaka and J. Chikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1709 (1990).
- 10) S. Terakado, O. Kitamura, S. Suzuki and K. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 1890 (1993).
- 11) S. Terakado, K. Kaneda, S. Suzuki and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1045 (1994).
- 12) S. Terakado, T. Goto, M. Ogura, K. Kaneda, O. Kitamura, S. Suzuki and Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1659 (1994).
- 13) T. Goto, O. Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 4449 (1992).
- 14) O. Kitamura, S. Terakado, T. Goto, S. Suzuki and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 192 (1994).
- 15) S. Terakado, M. Ogura, S. Suzuki and K. Tanaka, *J. Vac. Sci. Tech.* **A12**, 379 (1994).
- 16) J. Takahashi, Y. Utsumi and T. Urisu, *J. Appl. Phys.* **70**, 2958 (1991).
- 17) T. Ogawa, K. Mochiji, I. Ochiai, S. Yamamoto and K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **75**, 4680 (1994).
- 18) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2776 (1991).
- 19) Y. Takahashi and T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1209 (1991).
- 20) Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa and T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3195 (1991).
- 21) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu, *Thin solid Films* **218**, 40 (1992).
- 22) T. Urisu, J. Takahashi, Y. Utsumi, T. Akatsu and K. kuchitsu, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1562 (1994).
- 23) Y. Nara, Y. Sugita, K. Horiuchi and T. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 93 (1992).
- 24) Y. Nara, Y. Sugita, K. Horiuchi and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2333 (1992).
- 25) Y. Nara, Y. Sugita, N. Nakayama and T. Ito, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 274 (1992).
- 26) Y. Utsumi, H. Akazawa, M. Nagase, T. Urisu and I. Kawashima, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1647 (1993).
- 27) F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.* **62**, 151 (1992).
- 28) F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 587 (1992).
- 29) F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.* **69**, 27 (1993).
- 30) F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 203 (1994).
- 31) F. Uesugi and I. Nishiyama, *IEICE Trans. Electron.* **E76-C**, 47 (1993).
- 32) T. Ogawa, I. Ochiai, K. Mochiji, A. Hirawa, Y. Takakuwa, M. Niwano and N. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 794 (1994).
- 33) M. Niwano, N. Miyamoto, J. K. Shimons, S. P. Frigo and R. A. Rosengerg, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 403 (1994).
- 34) M. Niwano, J. K. Shimons, S. P. Frigo and R. A. Rosengerg, *J. Appl. Phys.* **75**, 7304 (1994).
- 35) K. Kinashi, M. Niwano, N. Miyamoto and K. Honma, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 332 (1994).
- 36) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1205 (1991).
- 37) H. Akazawa, Y. Utsumi, T. Urisu and M. Nagase, *Phys. Rev.* **B47**, 946 (1993).
- 38) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2302 (1990).
- 39) H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima and T. Urisu, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 2653 (1991).
- 40) M. Nagase, Y. Utsumi, H. Akazawa and T. Urisu, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 234 (1993).
- 41) N. Ueno, Y. Kobayashi, T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Sugita, K. Honma, K. Tanaka, E. Orti and R. Viruela, *J. Appl. Phys.* **72**, 5423 (1992).
- 42) N. Ueno, M. Komada, Y. Morimoto, M. C. K. Tinone, M. Kushida, K. Sugita, K. Honma and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 229 (1993).
- 43) H. Ikeura, T. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma, *Jpn. J. appl. Phys.* **32**, 246 (1993).
- 44) M. C. K. Tinone, T. Sekitani, K. Tanaka, J. Maruyama and N. Ueno, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 89(1994).

- 45) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994).
- 46) M. Niwano, Y. Takeda, Y. Takakuwa and N. Miyamoto, *Surf. Sci.* **261**, 349 (1992).
- 47) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa and K. Yagi, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1125 (1990).
- 48) M. Niwano, Y. Takakuwa, H. Katakura and N. Miyamoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 212 (1991).
- 49) N. Itabashi, I. Ochiai, S. Yamamoto, T. Ono and K. Mochiji, *Appl. Surf. Sci.* **79**, 67 (1994).
- 50) K. Mochiji, K. Lee, C. I. Ma, D. Y. Kim, M. Mahalingam, D. M. Hanson and E. D. Johnson. **72**, 4156 (1992).
- 51) K. Mochiji, I. Ochiai, T. Ogawa, S. Yamamoto, N. Itabashi, K. Lee and D. M. Hanson, *Jpn. J. appl. Phys.* **32**, 6173 (1993).
- 52) K. Mochiji, I. Ochiai, S. Yamamoto and S. Takatani, *Surf. Sci.* **311**, L677 (1994).
- 53) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- 54) D. E. Ramaker, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 1137 (1983).
- 55) Y. Zhang, S. Sato, H. Ohshima, T. Hattori and T. Urisu, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 422 (1994).
- 56) T. Urisu, Y. Zhang, M. Nagasono, A. Yoshigoe, Y. Imaizumi, H. Ohshima, T. Hattori and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, (1994) in press.
- 57) H. Hochst and M. A. Engelhardt, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 686 (1990).
- 58) D. R. Strongin, J. F. Moore and M., W. Rachman, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 729 (1992).
- 59) F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.* **62**, 151 (1992).
- 60) M. Ikejiri, T. Ogata, H. Ogawa, M. Nishio and A. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 278 (1994).
- 61) T. Ogata, M. Ikejiri, S. I. Gheyas and M. Nishio, *J. Cryst. Growth* (1994) to be published.
- 62) 西尾光弘, 緒方敏洋, 小川博司; 電気学会, 光・電子デバイス研究会資料 OQD-94-74 (1994) 69.
- 63) 吉川明彦, *材料科学* **22**, 268 (1986).
- 64) S. J. C. Irvin, J. B. Mullin, D. J. Robbins and J. L. Glasper, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 968 (1985).
- 65) C. J. Vesely and D. W. Langer, *Phys. Rev.* **B4**, 451 (1971).
- 66) M. A. Rueter and J. M. Vohs, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 2163 (1992).
- 67) M. Nishio, H. Ogawa and A. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **116**, 284 (1991).
- 68) M. Ikejiri, H. Nakayama, M. Nishio, H. Ogawa and A. Yoshida, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 755 (1993).
- 69) V. M. Bermudez, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 152 (1992). (1992).

キーワード

Knotek-Feibelman 機構

電子ビームや高エネルギー光子により固体表面が電子励起された時、固体表面から原子あるいは分子が脱離する機構に関するモデルの一つ。価電子が陰性原子のほうにすべて分布したイオン性結合 (maximal valency という) において、陽性原子の内殻電子が励起されると、内殻に生成したホールを陰性原子の価電子が原子間オージェ遷移により埋めると同時に価電子軌道に複数のホールが形成される。これにより陰性原子が陽イオンになるため、陽性原子とのクーロン反発力に

より陰性原子の陽イオンが表面から脱離する。TiO₂, V₂O₅, WO₃などの表面に電子ビームを照射すると、電子ビームのエネルギーが金属原子の内殻電子のイオン化エネルギー以上になったところで、酸素正イオンの脱離が急激に増大する現象を説明するために提案された。内殻電子の励起による表面からの脱離のモデルとして最も良く知られたモデルであるが、このモデルの提案の後、共有結合にも適用できる Auger-stimulated desorption (ASD) など、より普遍的とも言えるモデルが提案されている。