

(Woodruff 氏のは Plenary talk で別) の各 1 件に続いて、ほぼ類似のテーマの 3 つの口頭発表があった。口頭発表といえども内容は玉石混合と言った感じであった。つまり、ポスター発表と口頭発表の質的差異はなかったと思う。ポスターと口頭発表の中から印象(個人的印象)に残った内容のいくつかを以下に拾って見る。

角度分解光電子分光で印象的であったのは、表面上の全立体角  $2\pi$  に渡る測定である。これをバルク価電子について行えば、例えばフェルミ面の 3 次元表示に繋がる。Terminello 氏等はいくつかの典型的物質についてこれを示していた。氏の測定は、いわゆる Eastman タイプの 2 次元表示電子分光器の改良型を使用しており、50meV の分解能があると発表していた。

米国 Berkeley の ALS (Advanced Light Source) での表面関連ビームラインの発表も印象的であった。ベンディング・セクションながら、

分光器スリット等をコンピュータでフィードバックコントロールし、ビーム強度の減少を押さえていて、得られる光電子強度の強さには目を見張るものがあった。第三世代放射光施設の靈験であろうか。また、いわゆる Scienta Analyzer を水平面内で約 60 度真空槽ごと回転させる図面を見て感心もした。

1 カ月後に第 13 回国際真空会議と第 9 回国際表面会議の合同会議を横浜市に控え、今回の VUV-11 会議での表面物理関連の発表は質量ともに決して多彩ではなかった。しかし、VUV 会議でいつも感じることであるが、この会議では、常に手法に注目すべきであり、個々の研究対象に注目すべきではないと思う。真空紫外光を用いた表面物理計測手法の新しい芽に注目すべきであろう。表面物理関係者がこの会議で何か新しい芽を発見したことを期待する。




## VUV-11 本会議報告

# 表面光化学

宇理須 恒雄 (分子科学研究所反応動力学部門)

表面化学のセッションはオーラルもポスターも 8 月 28 日に開催された。発表件数は招待講演 2 件、一般講演 3 件、ポスター 17 件で、国別には日本 17、ドイツ 3、アメリカ 1、ロシア 1 件である。内容的には、半導体プロセスを中心とする表面プロセスとその特徴の研究がオーラル 3、ポスター 8、光刺激脱離がオーラル 1、ポスター 5、低温希ガスマトリックスの光化学がオーラル 1、ポスター 1、STE やカラーセンターの固体光物性がポスター 3 件であった。固体光物性については

別途 “Luminescence in ionic crystals” のオーラルセッションがもうけられていた。放射光によるプロセスといった場合は工学の分野に属しその学術的分野としてのカラーは明確なものがあるが、放射光科学の範疇で分類しようとする、明確ではない。表面光化学のセッションが組まれたのは恐らく初めてではないかと思うが、工学的なプロセス応用と、伝統のある光物性、PSD が混じり学問のチャンコナベとでもいう感じがした。一方また、比較的広い講演会場の 2/3 ほどが埋まり、新

しい分野への期待の大きさも感ぜられた。招待講演は N. Schwentner の“波長可変 VUV 照射による光化学エッチング”で、 $\text{Cl}_2/\text{GaAs}$  および、 $\text{XeF}_2/\text{Si}$  の系で 100nm から 300nm の放射光を照射し、それぞれ、110 あるいは 130nm より短波長域で GaAs については量子効率 100, Si の系については 1 以上の高い値が得られている。 $\text{XeF}_2$  についてはバッファガスを加えると自発エッチングが抑えられ空間選択性が良くなる。高い量子効率について、連鎖反応という言葉を使っているが、反応機構はほとんど分かっていないと感じた。三洋電機の寺門氏らの研究でプラズマ支援によりフッ素の供給を増やすと反応効率があがることが知られており、Schwentner の場合、フィルターを使用しているため、反応ガス圧を高めることができ十分な厚みの塩化物あるいはフッ化物層が形成される点に高い量子効率の理由があるのでは無いかと想像される。多くの放射光励起プロセスが内殻電子励起に興味の中心がある中で、価電子励起を追求しており、応用上また、比較のうえで興味深い。同様に価電子励起によるプロセスについては、栗津らによる“アンジュレータ光による  $\text{SiO}_2$  の光誘起構造変化”（一般講演）のほか中石らによる“ポリテトラフルオロエチレンへのアンジュレータ光照射”および吉田らによる“アンジュレータおよび  $\text{ArF}$  を用いた  $\text{ZnO}$  薄膜の形成”の報告があった。次の招待講演は APS の R. Rosenberg による“サイトスペシフィックな放射光誘起化学”で、 $\text{SiF}_4/\text{Ge}(100)$  の低温凝集層に Si の 2p 内殻電子励起付近の 100–120eV に波長選択した単色光を照射し、表面の吸着種の UPS による測定から  $\text{SiF}_4$  の分解反応の断面積を測定し、基板の二次電子の効果と直接の内殻電子の励起の効果とを区別した。分解反応が直接の内殻電子励起により顕著に増大することから、局所的な（サイトスペシフィックな）反応が誘起されていると結論している。このような凝集系での内殻電子励起反応の局所性については我々のグルー

プもポスターセッションで“ジメチルアルミニウムハイドライドの  $\text{SiO}_2$  表面上の低温凝集層への放射光照射効果”として発表しており、二次電子励起であるとカーボン汚染が増大する（恐らく C-H が切れる）のに対し、A1 の内殻電子が励起されやすい放射光励起であるとカーボン汚染が減少する（恐らく A1-C が切れる）結果を得ている。同様に庭野らも、“有機シリコン化合物凝集層の放射光誘起反応”として凝集系での反応を FTIR や質量分析により調べている。このような凝集系での内殻電子励起反応の局所性はプロセス応用においては今後の重要な方向の一つと考える。表面プロセス応用の研究発表についてはこれらの講演以外に、石黒らによる“ $\text{O}_2$ ,  $\text{SF}_6$  低圧ガス下でのダイヤモンド表面の放射光エッチング”，大原らによる“マイクロマシン応用をめざした PZT 表面の放射光照射改質”など新しい応用の展開を示唆する発表が目される。

低温マトリックスの光科学については、G. Zimmerer による“希ガスをドーブした希ガス固体の光刺激脱離による、Ne-Kr 混合固体における励起子エネルギー移動過程の研究”の 2 件の発表があった。前者は Ar あるいは Ne に Xe や Kr などをドーブした希ガス固体に分光放射光を照射し、不純物原子を選択的に励起して、そのエネルギー緩和の過程を調べた。脱離原子の運動エネルギー分布の測定結果を分子動力的なモデル計算と比較し良く一致することを見いだした。後者は Ne と Kr の混合固体に単色放射光を照射して、脱離する準安定励起状態の Ne を検出して、脱離機構や、励起子エネルギーの Ne から Kr への移動などを調べている。低温マトリックスの放射光照射による研究は比較的長い研究の積み重ねのある分野で、固体光物性など表面での電子励起の緩和過程を調べるモデル系としても面白い。単純化されたモデル系でありながら、色々なモデルが提案され結構複雑で、半導体プロセスなど凝集系での表面光科学分野の系の複雑さを思い知らされる。固

体光物性については I. A. Kamenskikh が“発光、光電子、および脱離測定による CsI における 4d 内殻ホール緩和の研究”を発表した。fast intrinsic luminescence (FIL) と Cs<sup>+</sup>脱離の励起光子エネルギー依存性を測定し、両方とも I の 4d 内殻準位の閾値以上で明瞭な立ち上がりを示し、両者がアンチコリレーションの関係にあることが分かった。広瀬らは“放射光によるハロゲン化ナトリウムからの励起状態 Na の脱離の光エネルギー依存性”を報告し励起状態 Na の脱離が価電子と内殻励起の両方で生ずることから、その生成機構が KF 機構ではないであろうとしている。下山らは“アントラセン単結晶でのカラーセンタと一重項エキシトン形成へのカーボン K 殻励起効果および固体ベンゼンからの光刺激脱離”を報告し、カラーセンターと一重項エキシトンの生成および光刺激脱離の励起エネルギー依存性を測定し、カラーセンター生成ではカーボン K 殻付近で効率の低下が見られ、カラーセンター形成に必要な水素が脱離するためであろうと考えた。光刺激脱離関係では、関口らの“H<sub>2</sub>O 吸着系での O1s 励起による脱離イオンの運動エネルギー分布”(一般講演)は、H<sub>2</sub>O/Si(100) の化学吸着系で O1s →  $\sigma_{O-H}^*$  の共鳴励起以上のエネルギーで単色

放射光による励起を行い脱離イオンの励起波長依存性およびその運動エネルギーの測定を行った。H<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>の 570eV 付近での立ち上がりは shake-off イオン化に対応し、高い局在性と反発性によりイオンとしての脱離が観測される。光刺激脱離種の運動エネルギー測定については、大橋らが Si+XeF<sub>2</sub> の SR エッチング時の中性脱離種の運動エネルギーの測定を報告した。そのほか M. C. K. Tinone による“内殻電子励起による PMMA および関連ポリマーのサイトスペシフィック光化学反応”, 池浦らによる“C1s 内殻電子励起による DCOO/Si/(100) からの状態選択イオン脱離”の報告のほか、赤沢らによる“B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>による SR 励起ボロン堆積における光脱離と分解”などがあった。

最初に学問のチャンコナベと表現したが、このように振り返ってみると、関連分野が一堂に会して意見交換ができたことは相互の発展にとって非常に良いことであったと感ずる。欲をいえば、プロセス応用、光物性、光刺激脱離、などのサブセッションの分類があると参加者がそれぞれ自分以外の分野をより理解しやすかったのではないかと思う。

