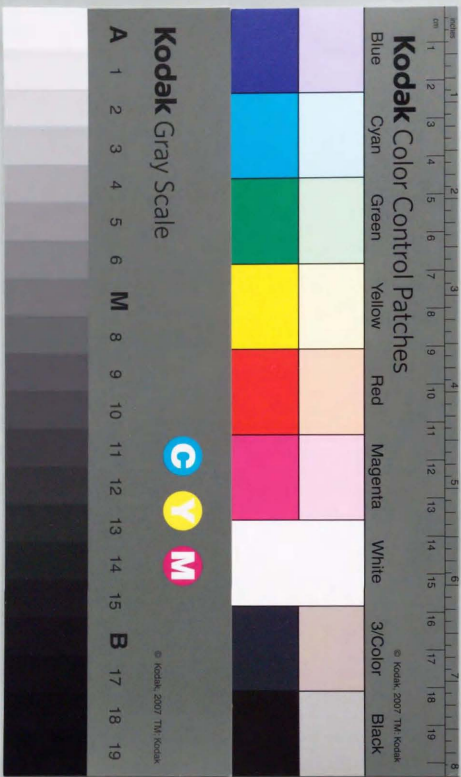


酸化触媒膜の合成に関する研究

野中 芳彦



①

## 酸化物薄膜の合成に関する研究

野 中 秀 彦

## 目次

### 第1章 序論

1.1 酸化物薄膜のエレクトロニクスにおける位置づけ	1
1.2 酸化物薄膜の合成法とその応用における問題点	
1.2.1 石英ガラス薄膜	3
1.2.2 酸化物超伝導体薄膜	5
1.3 本論文の構成	5
1.4 本研究の意義	8
参考文献	10

### 第2章 光CVD法による石英ガラス薄膜の合成

—原料ガスへのフッ化シラン系ガスの混合の効果

2.1 研究の目的	12
2.2 実験	
2.2.1 光源と原料ガス	12
2.2.2 薄膜合成装置	21
2.2.3 赤外および真空紫外領域の光吸収スペクトルの測定	25
2.2.4 石英ガラス薄膜中のフッ素の定量	25
2.2.5 常磁性欠陥の定量	29
2.3 光CVD法による石英ガラス薄膜の合成と評価	
2.3.1 六フッ化ジシランの混合による膜成長速度の促進効果	33
2.3.2 赤外吸収スペクトル	38
2.3.3 真空紫外吸収スペクトル	43
2.4 膜成長反応機構と欠陥生成機構	
2.4.1 製膜後の重水素ランプ照射の効果	47
2.4.2 赤外吸収ピーク ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) の帰属	52
2.4.3 膜成長反応機構	57
2.5 まとめ	63
参考文献	64

### 第3章 オージェ電子分光による石英ガラス薄膜表面における酸素欠乏欠陥生成の観察

3.1 研究の目的	67
-----------	----



3.2	石英ガラス中の酸素欠乏欠陥	
3.2.1	石英ガラス中の酸素欠乏欠陥の オージェ電子分光スペクトル	67
3.2.2	石英ガラス薄膜中での電子ビームの エネルギー散逸による欠陥生成	69
3.3	石英ガラス薄膜表面における酸素欠乏欠陥の生成	75
3.3.1	実験	75
3.3.2	測定条件と酸素欠乏欠陥の生成	75
3.3.3	酸素欠乏欠陥の生成機構	78
3.3.4	オージェ電子分光による石英ガラス薄膜の評価	80
3.3.5	酸素欠乏欠陥が生じた薄膜表面の酸素イオンによる修復	83
3.4	まとめ	86
	参考文献	87

第4章	NO <sub>2</sub> 超音速分子線源の開発と酸化物超伝導体薄膜のMBE法による合成	
4.1	研究の目的	88
4.2	超音速分子線源の開発	
4.2.1	超音速分子線源の構造	92
4.2.2	超音速分子線源によって発生した分子線の評価	95
4.3	NO <sub>2</sub> 超音速分子線源を用いた1-2-3系超伝導体薄膜のMBE法による合成	
4.3.1	NO <sub>2</sub> 超音速分子線によるCuの酸化	106
4.3.2	1-2-3系超伝導体薄膜のMBE法による合成	110
4.4	まとめ	127
	参考文献	128

第5章	RHEED励起AESによる酸化物超伝導体薄膜の成長表面のその場組成分析	
5.1	研究の目的	130
5.2	RHEED-AESによる実時間その場組成分析	
5.2.1	RHEED-AES分析装置	131
5.2.2	測定条件	135
5.2.3	SrTiO <sub>3</sub> (100)表面の測定	135
5.2.4	c軸配向YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 表面の測定	138
5.3	RHEED-AESによるYBaCuO薄膜のMBE成長のその場観測	

5.3.1	実験	138
5.3.2	c軸配向YBaCuO単結晶薄膜の成長表面	140
5.4	まとめ	152
	参考文献	153

第6章	結論および展望	
6.1	結論	154
6.2	今後の展望	155
	参考文献	158
	論文リスト	159
	謝辞	161



## 第1章 序論

## 1.1 酸化物薄膜のエレクトロニクスにおける位置づけ

酸素に富む大気をもつ地球上では、酸化物は最も自然な物質形態の一つであり、天然には主に各種鉱物として存在する。酸化物はエレクトロニクス、光学などのさまざまな分野の材料として欠くことのできないものであり、人工的に特性を制御した酸化物を合成することは工学上重要な課題である。

酸化物によって具現化できる特性は、他の化合物系では実現が困難と考えられるほどきわめて多様かつ広範囲にわたっている。例えば、電気的特性の一つである電気伝導率によって酸化物を分類すると、半導体素子において絶縁膜として用いられる  $\text{SiO}_2$  に代表される絶縁体、 $\text{ZnO}$  などの半導体、 $\text{SnO}_2$  などの導電体、そして  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  に代表される超伝導体というように全てのカテゴリーを満たす。これらの特性は、例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の超伝導特性のように、酸化状態や構造欠陥に著しく影響を受けることが多い。したがって、原理的には、ある元素の酸化にすぎない酸化物の合成法に関しても、酸化物の種類だけでなく、その目的とする物性に応じた最適の方法を探索するか、あるいは、ある目的のために一つの合成法を選んだ場合には、その合成プロセスを積極的に制御することにより、はじめて意図した物性をもつ酸化物が得られると考えられる。

酸化物のエレクトロニクスの分野における利用を目的とする場合には、作製温度、材料形態（薄膜化、微細化、他の材料との複合化など）、不純物除去などに関して制約のある合成条件のもとで、要求される物性値を実現しなくてはならないことが多い。したがって、必ずしも目的の物質合成に対しては最適とはいえない合成プロセスを制御することにより、さまざまな要求を満たして合成を進めなくてはならないことが多い。特に、デバイス応用の際に必ず必要となる薄膜化では、低温酸化、平坦化、急峻な界面、構造欠陥の低減などのプロセスまたは物性に対する多くの要求を満たすため、バルク材を合成するプロセスとは異なる新しい合成プロセスの制御を必要とする。

本論文で取り上げた2種の酸化物、アモルファス  $\text{SiO}_2$ （以下合成石英ガラス）および  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （ $\text{R} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Y}$ 、以下  $\text{RBaCuO}$ ）で代表される酸化物超伝導体は、いずれも今日あるいは将来のエレクトロニクスにおいて、欠くことのできない重要な材料である。前者は既に、超微細加工が可能なシリコンデバイスにおける優れた絶縁膜や、近赤外から真空紫外光にまで及ぶ優れた透過特性を利用して光ファイバなどに応用され、さらに新しいシリコン半導体などの絶縁膜または絶縁基板、あるいは屈折率制御により

オプトエレクトロニクス材料への応用が期待されている。また後者は、従来の超伝導物質と比較して遥に高い超伝導転移温度をもつ超伝導体として、広くエレクトロニクスの分野で応用されることが期待されている。そのためには、合成プロセスと電気的または光学的特性に影響を及ぼす各種構造欠陥の関係を明らかにして、さまざまな応用に適した合成法を確立する必要がある。特に酸化物超伝導体は、酸化状態の僅かな違いが超伝導性に大きく影響するため、酸化反応の制御が重要な課題である。

本論文では以上の視点から、合成石英ガラス薄膜（以下単に石英ガラス薄膜）、および  $\text{RBaCuO}$  単結晶エピタキシャル薄膜の合成法としてそれぞれ光 CVD (chemical vapor deposition) 法及び MBE (molecular beam epitaxy) 法を取り上げ研究の対象とした。

光 CVD 法は、低温合成法の一つであり、低温合成は今後、特に半導体デバイス作製の分野において、ますます実用化の要求が大きくなると考えられる。光 CVD 法では、反応の励起に光のみを用いるので、プラズマなどを用いた合成法と比較すると、プラズマ中のイオンによる損傷などが起き難い方法であると考えられる。特に、ある一定の波長の輻射を有する光源を用いた場合は、原料ガスの分解反応過程が特定の経路に限定されるために、プロセスの優れた制御性が期待される。一方、低温プロセスであることから、原料ガス起源の構造欠陥の残存、あるいは十分な構造緩和が起きないなどの問題があり、目的に適した膜を得るためには積極的な反応・構造制御が必要であると考えられる。本研究で試みたフッ化シラン系ガスをを用いたフッ素ドーピングは、上記のような制御の試みの一つである。

MBE 法は、原理的には超高真空中における蒸着法にすぎないが、既に半導体デバイスの分野ではその有効性が明らかになっているように、高真空中において反射型高速電子線回折 (RHEED: reflection high-energy electron diffraction) をはじめとする各種のその場表面観測手段を用いて、単結晶薄膜を原子層レベルで制御して堆積することを可能とする方法である。本研究で取り上げた酸化物超伝導体は、多元素からなる複雑な層状構造をもつことから、単結晶薄膜の合成は勿論のことジョセフソン接合などを形成するための良好な界面、あるいはより優れた超伝導特性 (高  $T_c$ 、高  $J_c$  など) をもつ物質を実現するための超格子構造などを得るためには、MBE 法の優れた制御性が有効であると考えられる。また各種のその場観測より、膜成長表面における酸化、結晶化、層形成などのプロセスを原子層レベルで解明することは、酸化物薄膜の構造制御に関する本質的な課題である。しかし、従来の MBE 法による酸化物の合成では、導入可能な酸素分圧がその酸化物の化学平衡圧より遥かに低いので、十分な酸化状態の実現のためには、本研究で開発したような強力な酸化ガス源の使用が不可欠である。

本論文では、以上述べたそれぞれの合成プロセスと得られた酸化物薄膜の構造およ

び物性の関係を明らかにし、反応機構を考察することにより、合成プロセスの特徴を示し、その制御方法を提案した。さらに本研究で得られた結論より酸化物薄膜一般の合成に関する基本スキームを提案し、今後の課題について展望した。

## 1.2 酸化物薄膜の合成法とその応用における問題点

### 1.2.1 石英ガラス薄膜

表 1.1 に、石英ガラス薄膜の主な合成法とエレクトロニクスにおける応用の視点からみた問題点などをまとめた[1-24]。エレクトロニクスにおいて、酸化物薄膜は、MOS (metal oxide semiconductor) のゲート酸化膜、層間絶縁酸化膜、およびパッシベーション (passivation) 用の被覆膜などに応用されている。特にゲート酸化膜に関しては、25 nm 以下の厚さにおいて高い安定性および均一性を必要とするため、ポリシリコンゲート上の TEOS (tetraethylorthosilicate) [8]を除くと、シリコンの熱酸化以外の方法によって合成された膜は、表 1.1 にあげた問題点のために、その特性が実用水準に達していない。そのなかでも、CVD 法では、熱酸化膜とほとんど同水準の物理特性をもつ膜が得られるが、そのためには 600℃ 以上の基板温度を必要とする[12]。また、重要な電気的特性である  $\text{Si/SiO}_2$  界面トラップ密度を  $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  の水準にまで減少するためには、1000℃ のアニールが必要であり[11]、低温プロセスの範疇から逸脱してしまう。したがって、表 1.1 にあげた方法で合成した石英ガラス薄膜は、層間絶縁酸化膜などの特性に関しての制約がやや緩いものに留まり、ゲート酸化膜などのデバイス機能の一部となる応用には、専ら熱酸化膜が用いられているのが現状である。

ところが、各種デバイスの集積度がますます増大するにつれて、シリコン熱酸化法にも、基板選択の余地がない、合成温度が高い、成長速度が遅いなどの問題点が生じてきた。そこで、プラズマを併用して活性酸素を生成したり[2-4]、予め陽極酸化する[5]などの方法により、これらの問題点の改良が試みられたが、イオンスパッターによるダメージなどの新たな問題点が生じてしまい、通常の熱酸化膜に匹敵する石英ガラス薄膜を得ることは困難である。一方、他の材料の薄膜合成では、例えば、アモルファス水素化シリコン膜に関しては、低温合成においても反応過程を制御することにより、特性が著しく向上した膜が得られている[25]。したがって、石英ガラス薄膜合成においても、表 1.1 にあげた低温合成法の反応過程を新たに制御することにより、熱酸化膜に匹敵する膜を低温で得ることが可能であると期待される。

本研究では、石英ガラス薄膜の低温合成法のひとつである光 CVD 法を取り上げ、残留欠陥や不十分な構造緩和などの低温合成に起因した問題点を、合成反応過程を制御す



表 1.1 主な石英ガラス薄膜の合成法

方法	反応	合成温度(°C)	備考
1 Si 熱酸化	Si + O <sub>2</sub>	600 - 1200	dry, wet O <sub>2</sub> /steam, O <sub>2</sub> -Cl (Na <sup>+</sup> の活性化)
2 1+dc/RF プラズマ	Si + O*	200 - 600	
3 Si の気相陽極酸化	Si → Si <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	室温	
4 レーザー熱酸化	Si + O <sub>2</sub>	室温	Arレーザー、1 と併用
5 CVD	SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	250 - 550	熱、プラズマ (グロー放電)、光 (真空紫外光)
	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O	580 - 900	などが励起源、熱以外では基板温度は 100-300 °C
	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> → TEOS	650 - 750	
6 スパッタリング	SiO <sub>2</sub> (target) ← Ar*	100 - 500*	
	Si(target) + O*		反応性スパッタ
7 SiO の蒸着酸化	SiO vapor + O <sub>2</sub>	1300 - 1400	基板温度は 300 °C 以上
8 酸素イオン打ち込み	Si ← O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	要アニール	
9 多孔質 Si の酸化	Si(porous) + O <sub>2</sub>	要アニール	多孔質 Si は陽極化成長
10 LPD	SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 飽和	室温 - 35	液相からの析出
	水溶液 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		

CVD: chemical vapor deposition, LPD: liquid phase deposition

TEOS: tetraethylorthosilicate

\* 基板温度、石英ガラス薄膜自体は室温でも成長する

方法	特長	問題点	文献
1	特性は最良	Si 基板、成長が遅い、高温が必要	1
2	低圧、低温化	高 bias では、イオンによる損傷	2, 4
3	成長速度大	膜厚に上限 (<200 nm)	5
4	マスキングが容易	バルスでは成長が遅い、Si-Si が生成	6, 7
5	低圧、低温化、均一性およびぬれ性が高い(SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , TEOS)	250 - 550 °C では、多孔質、水を含む	8-14
		高温が必要(SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , TEOS)、残留 Cl (SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )、液体原料(TEOS)、イオンによる損傷 (プラズマ)、光源の制約	
6	比較的制御が容易	膜質が堆積条件に強く依存する	15, 16
7	基板の制約が全くない	SiO の成長	17
8		大ドーズ (>10 <sup>18</sup> cm <sup>-2</sup> ) が必要	18-22
9	酸化が著しく容易になる	多孔質化は溶液反応	22, 23
10	大面積化、複雑な形状に対応	不純物 (F, B など)	24

ることにより解決することを目指した。原料ガスの種類は、膜合成において、膜質に大きな変化が期待できるパラメータの一つである。そこで本研究では、原料ガスにフッ化シラン系ガスを加えることにより、フッ素を含んだ合成反応過程と膜中の構造欠陥の関係を明らかにすることを研究の目的とした。

## 1.2.2 酸化物超伝導体薄膜

いわゆる酸化物高温超伝導体に関しては、その発見[26]から 10 年も経ていないために、その薄膜の合成法は、現在でも非常に勢いで、改良または新たに開発されている。これまで研究されてきた主な合成法を表 1.2 にまとめた[27-32]。特に 1990 年以降の集中的な研究により、表にあげた問題点の多くはすでに解消されつつある。例えば、パルスレーザ堆積法 (PLD) における微粒子生成の問題では、ブルームを形成する化学種を発光スペクトル[33, 34]や飛行時間法[35, 36]によって分析した結果を用いて、アブレーション過程を制御することにより平坦で良質な膜が得られるようになっている。また、マグネトロンスパッタ法における逆スパッタの問題では、対向電極ではなく off-axial な配置をとることにより[37]、高エネルギー粒子の飛び込みを防いで良質な膜を得ている。反応性蒸着法を含む MBE 法では、第 4 章で詳しく述べるように、オゾン (O<sub>3</sub>) [31]などの活性種を用いることにより、酸素分子 (O<sub>2</sub>) の場合の 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>分の 1 以下の雰囲気圧で良質な膜を分子層 (格子) 単位の制御性で合成することができるようになった。

積層型ジョセフソン接合の実現は、酸化物超伝導体のエレクトロニクスへの応用上最も重要な課題の一つであると考えられるが、上記の 3 種の合成法では、いずれもその前段階としてのヘテロ接合の作製に成功している[38-41]。その中でも MBE 法は、高真空における酸化という本質的な難しさを含むが、膜成長表面を観測しながら分子あるいは原子層レベルで構造を制御性することが可能な合成法であり、原子層レベルで急峻な界面をもつ接合などの実現には有力な方法といえる。

本研究では、超高真空中で酸化物超伝導体薄膜を制御性良く合成するために、まず、強力な酸化剤を超音速分子線ビームにして供給する装置を開発して、MBE 法による酸化物超伝導体薄膜合成技術を確立することを目的とした。次に、薄膜の MBE 成長表面の組成をその場実時間で分析する手法を開発し、それにより薄膜成長機構を調べ、界面制御技術に還元できる知見を得ることを目的とした。

## 1.3 本論文の構成

第 1 章「序論」では、既に述べたように、酸化物薄膜のエレクトロニクスにおける位



表 1.2 主な酸化物超伝導体薄膜の合成法

方法	原料	原料励起源	酸化剤	圧力 (Pa)	基板温度 (°C)
1 MOCVD	有機金属錯体	熱	O <sub>2</sub>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	700 - 900
2 プラズマ ・光CVD	有機金属錯体	プラズマ 光	O <sub>2</sub> , O*	1 - 10 <sup>3</sup>	500 - 700
3 PLD	酸化物	レーザー	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O O*	1 - 10 <sup>2</sup>	500 - 750
4 スパッタ リング	金属/酸化物	プラズマイオン スパッタ	O <sub>2</sub> , O*	10 <sup>-2</sup> - 1	500 - 750
5 反応性蒸着	金属	抵抗加熱 電子ビーム	O <sub>2</sub> , O*	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup>	500 - 750
6 MBE	金属 有機金属錯体	抵抗加熱 電子ビーム	O <sub>3</sub> , O* NO <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-3</sup>	300 - 750
7 レーザー MBE	金属/酸化物	レーザー	NO <sub>2</sub> , O*	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-3</sup>	500 - 700

MOCVD: metallorganic chemical vapor deposition

PLD: pulsed laser deposition, MBE: molecular beam epitaxy

方法	特長	問題点	文献
1	常温でも可能、量産性	原料の特性の影響が大	27
2	1より低温、量産性	イオンによる損傷	
3	高酸素分圧、励起源が合成部外部	微粒子の生成	28
4	ターゲットによる組成制御	現象が複雑	
4	大面積、ターゲットによる組成制御	逆スパッタリング	29
		成長速度が小さい	
5	エピタキシャル膜、表面その場観測、 分子層制御		30
6	高真空、低温、エピタキシャル膜、 表面その場観測、分子層制御	低酸素分圧	31
7	高真空、エピタキシャル膜、 表面その場観測、分子層制御	組成制御	32

置づけを行い、その合成における一般的な問題点を指摘した。さらに、本論文で取り上げた石英ガラス薄膜および酸化物超伝導体薄膜の主な合成法をそれぞれ列挙し、それらの応用上の問題点をまとめた。ついで、石英ガラス薄膜および酸化物超伝導体薄膜の合成法として、光CVD (chemical vapor deposition) 法およびMBE (molecular beam epitaxy) 法をそれぞれ取り上げ、合成プロセスの制御によりそれぞれの方法の問題点の解消を目指した本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章「光CVD法による石英ガラス薄膜の合成」では、石英ガラス薄膜の光CVD法による合成において、原料ガス（ジシランと酸素）へのフッ化シラン系ガスの混合の効果を明らかにする。最初に、実験方法について述べ、原料ガスの物性から薄膜合成プロセスに関与する反応過程を予測する。次に合成した薄膜の赤外吸収スペクトルをはじめとする各種測定の結果から、六フッ化ジシランの混合により、フッ素ドーパおよび各種構造欠陥が低減されるなどの効果を述べる。そして最後に、フッ化シラン系ラジカルが関与する反応過程を検討することにより、反応機構のモデルを提案する。

第3章「オージェ電子分光 (AES) による石英ガラス薄膜表面における酸素欠乏欠陥生成の観察」では、電子ビームによる石英ガラス薄膜表面の欠陥生成過程を明らかにし、AESによる石英ガラス薄膜表面の評価法を確立する。最初に、石英ガラスに射した電子線のエネルギー散逸過程と欠陥生成の関係を示す。次に、AESによる石英ガラス薄膜表面の測定において、測定条件と観測される欠陥量の関係から、欠陥生成プロセスを考察する。また、AESによる石英ガラス薄膜表面の評価法を確立し、フッ素ドーパ膜の電子線に対する強い耐性を明らかにする。最後に、欠陥をもつ石英ガラス薄膜表面の酸素イオンなどの活性種による修復について述べる。

第4章「NO<sub>2</sub>超音速分子線源の開発と酸化物超伝導体薄膜のMBE法による合成」では、NO<sub>2</sub>超音速分子線を用いて超高真空中でMBE法により1-2-3系酸化物超伝導体薄膜を合成し、その制御性を明らかにする。最初に、小型超音速分子線源の開発およびそれによって得られる分子線の評価を行う。次に、NO<sub>2</sub>超音速分子線によるCuの酸化をX線光電子分光法 (XPS) を用いて測定し、高真空中でのNO<sub>2</sub>によるCuの酸化の温度依存性を明らかにする。最後に、NO<sub>2</sub>超音速分子線を用いてMBE法により1-2-3系酸化物超伝導体薄膜を合成し、その有効性を明らかにする。

第5章「RHEED励起AESによる酸化物超伝導体薄膜の成長表面のその場組成分析」では、反射型高速電子線回折 (RHEED) 励起AESにより、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>薄膜のMBE成長表面の構造および組成をその場実時間観測し、膜成長機構を明らかにする。最初に、RHEED励起AES分析装置の開発およびその測定限界などの評価を行う。次に、RHEED励起AESを、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>薄膜のMBE成長表面の構造および組成

のその場実時間観測に応用する。最後に、それらの結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の各種成長モードにおける成長機構について考察する。

第6章「結論」では、本研究で明らかになったことを総括し、酸化物薄膜の物性と合成法の関係を反応過程の制御の観点から述べる。また、酸化物薄膜さらに他の酸化物薄膜の合成への応用と今後の課題について展望する。

#### 1.4 本研究の意義

結論に先立ち、本研究の意義を明らかにするために、本研究により新たに明らかになったことを以下にまとめる。

第2章では、フッ化シラン系ガス ( $\text{Si}_2\text{F}_6$ ) を用いて光CVD法によりフッ素ドーブ石英ガラス薄膜を合成し、その物性を評価した。フッ素ドーブは石英ガラス薄膜の屈折率制御に有効であり、低温合成における構造制御にとっても有望であると考えられていた。しかし、従来法では  $\text{NF}_3$  などをプラズマ中で分解してフッ素ドーブ源としていたため、プラズマからのイオンにより膜が損傷を受けるなどの問題があった。本研究では、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合ガスに真空紫外光を照射することにより、光CVD法により低温でフッ素ドーブ石英ガラス薄膜を合成することができた。この系におけるフッ素ドーブの機構を明確にすることはできなかったが、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  が真空紫外光の照射により解離してフッ素系ラジカルを生成し、膜成長表面反応に寄与する機構が推定された。また、この方法で得られたフッ素ドーブ石英ガラス薄膜は、非ドーブ膜に比べて構造欠陥が少なく、対電子線耐性も向上していることがわかった。

本章ではさらに、石英ガラス薄膜の真空紫外領域における吸収を測定した。これまで、石英ガラスの真空紫外領域における吸収の測定は、バルク試料についてのみ報告されていた。本研究では光CVD法によりLiF単結晶上に石英ガラス薄膜を堆積して試料として、シンクロトロン放射光を光源として真空紫外領域の吸収スペクトルを測定した。本研究により初めて、石英ガラス薄膜のバンドの吸収端が評価され、バルク試料において得られた構造欠陥と光吸収の関係が、薄膜においても有効であることが示された。

第3章では、石英ガラス薄膜のオージェ電子分光 (AES) による評価法を確立した。一般に酸化物の表面は電子線照射により、酸素原子が脱離したり、それに伴う構造の再構成が起きるなどの変化を生じやすい。特に絶縁性の優れた石英ガラスでは、酸素が脱離したあとに残された構造欠陥が電荷中心になって、測定そのものを妨害するなどの問題がバルク試料では生じる。本研究では励起電子線の照射率および全照射量と石英ガラス薄膜表面の酸素欠乏欠陥生成の関係を明らかにし、AESで測定する場合に表面に損

傷が生じない励起電子線の条件を確定した。またこのとき、酸素欠乏欠陥の生成機構が、電子線による石英ガラスネットワークの切断だけでなく、酸素原子の拡散などの二次的な効果からなることを示唆する結果を得た。本研究ではこれらの結果を用いて、AESが石英ガラス薄膜の膜質の評価に有効であることを示した。

第4章では、 $\text{NO}_2$  超音速分子線の開発により、超高真空中において酸化物薄膜をMBEにより合成することを可能にした。酸化物薄膜の合成において膜構造・物性の制御のためには、構成元素である酸素の制御性の高い供給がポイントとなる。特に、原子層制御が期待できるMBE法では、酸化ガスの雰囲気圧をできるだけ低く抑えなくてはならない。そのためにはオゾンなどの強力な酸化剤を用いることが有効であるが、それでもガスの分圧は通常のMBE条件より遥かに高くなる。本研究では、通常のMBE装置に装着可能である小型軽量の  $\text{NO}_2$  超音速分子線源を開発し、強力な酸化剤である  $\text{NO}_2$  を、超高真空中においてその環境を乱さずにある決まった領域に局所的に高密度に制御性良く供給することを可能にした。この手法を用いて、超高真空中においてMBE法により酸化物超伝導体薄膜を合成することに初めて成功した。

本章ではその他に、 $\text{NO}_2$  超音速分子線を用いて、超高真空中に置かれた基板上における  $\text{NO}_2$  による金属 (Cu) の酸化の温度依存性を明らかにした。 $\text{NO}_2$  が強力な酸化剤であることは知られていたが、その金属との反応の多くは大気中において水分子の共存下で調べられたもので、そこでは  $\text{NO}_2$  自体と金属および  $\text{NO}_2$  と水との反応生成物である亜硝酸と金属との反応の両方が共存する。本研究では、新たに開発した  $\text{NO}_2$  超音速分子線を用いて、超高真空中におかれた基板上に供給された銅原子線の  $\text{NO}_2$  による酸化反応の温度依存性を初めて調べた。その結果、 $\text{NO}_2$  は約  $200^\circ\text{C}$  と  $650^\circ\text{C}$  以上の二つの領域において銅をほとんど完全に  $\text{CuO}$  に酸化することを明らかにした。この知見は、 $\text{NO}_2$  を酸化剤に用いた超高真空中における酸化物超伝導体薄膜の合成により立証された。

第5章では、RHEED電子線励起AES (RHEED-AES) による酸化物成長表面のその場組成分析を実現した。酸化物超伝導体のような複雑な多層構造をもつ系では、膜成長表面の結晶性のみならずその組成を知ることが、成長機構やさらに異種物質との接合構造形成へと研究を進める上で重要である。本研究では、小型エネルギー分析装置を開発し、試料を分析室に移動することなく、オゾンなどの強力な酸化ガス雰囲気において、RHEED-AESにより膜成長表面組成をその場で分析することを初めて実現した。この分析手法は、酸化物超伝導体などにおいて顕著にみられる、酸化ガス雰囲気下でのみ安定に存在する表面をその場観測するためにはきわめて有効である。本研究により、RHEEDによるその場表面構造分析と表面組成分析の両者が同時に可能となり、多元素からなる薄膜の成長機構の解明に極めて有効であることが示された。



1. シリコン熱酸化法に関しては、例えば、*VLSI Technology*, 2nd ed. S. M. Sze, chap.3, L. E. Katz, McGraw-Hill International Editions, New York, 1988、あるいは、*The Si-SiO<sub>2</sub> System (Materials Science Monographs 32)*, ed. P. Balk, Chap.2, C. L. Claeys, R. F. de Keersmaecker, and G. J. Declerck, Elsevier, Amsterdam, 1988 に詳しい記述がある。
2. D. L. Pulfrey, F. G. Hathorn, and L. Young, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1529 (1973).
3. R. P. H. Chang, C. C. Chang, and S. Darack, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 999 (1980).
4. A. K. Ray and A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2424, 2460, 2466, (1981).
5. P. J. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **37**, 874 (1962).
6. E. M. Young and W. A. Tiller, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 63 (1983).
7. I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 728 (1983).
8. CVD法に関しては、例えば、*VLSI Technology*, 2nd ed. S. M. Sze, chap.6, A. C. Adams, McGraw-Hill International Editions, New York, 1988 詳しい記述がある。
9. S. W. Ing, Jr. and W. Davern, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 284 (1965).
10. H. F. Sterling and R. C. G. Swann, *Solid-State Electronics*, **8**, 653 (1965).
11. A. K. Gai, G. K. Ackermann, A. Nagarajan, and R. L. Bratter, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 238 (1976).
12. W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1064 (1977).
13. W. Kern and R. S. Rosler, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1082 (1977).
14. A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio, and T. E. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1545 (1981).
15. R. M. Valletta, J. A. Perri, and J. Riseman, *Electrochem. Technol.* **4**, 402 (1966).
16. P. D. Davidse and L. I. Maissel, *J. Appl. Phys.* **37**, 574 (1966).
17. D. B. York, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 271 (1963).
18. C. R. Fritzsche and W. Rothmund, **119**, 1243 (1972).
19. J. Dylewski and M. C. Joshi, *Thin Solid Films*, **42**, 227 (1977).
20. M. H. Badawi and K. V. Anand, *J. Phys.* **D10**, 155 (1977).
21. S. W. Chiang, Y. S. Liu, and R. F. Reihl, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 752 (1981).
22. J. D. E. Beynon, G. G. Bloodworth, and I. M. McLeod, *Solid State Electronics*, **16**, 309 (1973).
23. K. Imai, *Solid State Electronics*, **24**, 159 (1981).
24. T. Goda, H. Nagayama, A. Hishinuma, and H. Kawahara, *MRS Symp. Proceed.* **105**, 283 (1987).
25. K. Tanaka, *Optoelectronics* **4**, 143 (1989).
26. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
27. H. Abe, T. Tsuruoka, and T. Nakamori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1473 (1988).
28. X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C. C. Chang, E. W. Chase, P. Barboux, J. M. Tarascon, and B. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 754 (1988).
29. M. Suzuki, and T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L524 (1987).
30. D. K. Lathrop, S. E. Russek, and R. A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1554 (1987).
31. D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, and K. Y. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1973 (1988).
32. M. Kanai, K. Horiuchi, T. Kawai, and S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2716 (1990).
33. J. P. Zheng, Q. Huang, T. Shaw, and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 280 (1989).
34. K. M. Yoo, R. R. Alfano, X. Fuo, M. P. Sarachik, and L. L. Issacs, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1278 (1989).
35. D. B. Geohegan, and D. N. Mashburn, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2345 (1989).
36. N. H. Cheng, Q. Y. Ying, J. P. Sheng, and H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.* **69**, 6349 (1991).
37. N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise, and F. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L639 (1988).
38. C. T. Rogers, A. Inam, M. S. Hedge, B. Dutta, X. D. Wu, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2032 (1989) : PLD.
39. J. Gao, W. A. M. Aarnink, G. J. Gerristma, and H. Rogalla, *Physica C* **171**, 126 (1990).
40. K. Mizuno, K. Higashino, K. Setsune, and K. wasa, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1469 (1990).
41. K. Hirata, K. Yamamoto, K. Iijima, J. Tanaka, T. Terashima, Y. Bando, and H. Mazaki, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 683 (1990).



## 第2章 光CVD法による石英ガラス薄膜の合成

### —原料ガスへのフッ化シラン系ガスの混合の効果

#### 2.1 研究の目的

前章で触れたように、光CVD法による石英ガラス薄膜合成では、プロセスの著しい低温化が可能である。その結果として、高温プロセスを経てガラス化する際に凍結されてしまう構造欠陥（ここではSiO<sub>2</sub>ネットワーク中の点欠陥としての≡Si・、○や≡Si-Si≡などの原子配置のことを指す）が減少することが期待される。しかし、低温プロセスであるために原料ガス（本研究ではSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）に、含まれる水素原子が-Hや-OHなどの不純物欠陥（原料ガス起因なので、本研究ではこれらの欠陥も構造欠陥として取り扱う）として膜中に残存しやすく、十分な構造緩和を経た緻密な膜を合成するためには、反応過程の積極的な制御が必要である。

本研究では、原料ガスにフッ化シラン系ガスを加えて、光CVD法によりフッ素ドーパ石英ガラス薄膜を得ること、及びその反応過程と膜中の構造欠陥の関係を明らかにすることを目的とした。この反応系では、フッ化シラン系ガスの光解離により生じたフッ素系ラジカルと膜成長表面との反応により、-Hや-OHなどの構造欠陥がフッ化水素（HF）などの脱離反応を経て除去されたり、≡Si-Si≡などが結合エネルギーの大きな≡Si-F結合に置換されて、欠陥密度が小さい良質な膜が低温で得られることが期待される。一方、フッ素ドーピングは、屈折率制御（低減）、耐放射線強度の増大を可能にし、光活性中心となる希土類カチオンのまわりの配位子場にはなんら影響を与えない[1]などの報告があり、石英ガラス薄膜の光導波路への応用にとっても重要な技術といえる。

#### 2.2 実験

##### 2.2.1 光源と原料ガス

一般に光CVD法による薄膜合成では、ある波長の光を吸収して活性な化学種となった後、表面反応などを経て目的の物質を形成するような気体分子を原料ガスに用いればよい。しかし、十分な輻射強度をもつ光源の波長が限られているために、原料ガスは用いる光源の波長領域に適当な吸収をもつ必要がある。

光CVD法による石英ガラス（α-SiO<sub>2</sub>）薄膜の合成においては、原料ガスと光源の多くの組み合わせが可能である。Y.Mishima等は、ジシラン（Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）と酸素（O<sub>2</sub>）の混合ガスと低圧水銀ランプ光を用いて、基板温度150～350℃の低温で合成を行った。後に詳述するように、この原料ガスと光源の組み合わせは、酸化反応の高効率化においては

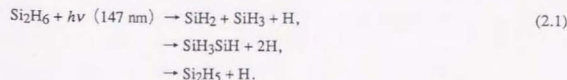
最良とはいえないが、同じ基板温度で熱CVDのみから合成した膜との比較では、膜中の構造欠陥や固定電荷密度などの特性が改善された[2]。Y.Tarui等は、シラン（SiH<sub>4</sub>）とO<sub>2</sub>の混合ガスから低圧水銀ランプ光照射により合成を行い、シリコン（Si）の熱酸化膜と比較し得る物性をもつ膜を、基板温度300℃で得ている[3]。後述のように、SiH<sub>4</sub>は低圧水銀ランプ光の領域には吸収がないので光解離は起こさず、光解離で生成した酸素原子によるシランの直接酸化が主な反応過程となる。K.Inoue等は、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスに重水素ランプ光及びXeランプ光を同時照射して、基板温度100～300℃で合成を行った。この組み合わせによる合成では、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>、さらに光化学反応により生成するオゾン（O<sub>3</sub>）を効率良く活性化することが可能で、熱酸化膜に近い固定電荷密度をもつ良質の膜が得られる[4]。

一方、P.K.Boyer等は、SiH<sub>4</sub>と一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）の混合ガスにエキシマレーザ光（ArF、193 nm = 6.42 eV）を照射して合成を行い、基板温度200℃以上でエッチング速度、構造欠陥密度などの特性が改善された膜を得ている[5]。N<sub>2</sub>Oは185～230 nmの光を吸収して窒素（N<sub>2</sub>）と酸素原子（O<sup>+</sup>）に解離するが、吸収係数はO<sub>3</sub>より一桁小さく[6]、レーザ光のように光子密度の高い光源が必要であると考えられる。

シンクロトロン輻射光は、X線から赤外線領域まで連続的な輻射強度をもつ極めて有効な光源であるが、石英ガラス薄膜の光CVD合成に応用された例はまだ無い。

本研究では、原料ガスにはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>を用い、光源には重水素（D<sub>2</sub>）ランプ（浜松ホトニクス、L1835、200 W、MgF<sub>2</sub>窓）を用いた。図2.1に光源の輻射強度の波長依存性を示す。D<sub>2</sub>ランプは160.8 nm（=7.71 eV）付近にD<sub>2</sub>[B<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>→X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>]の遷移（Lyman band）による輻射の極大をもち、さらに200～300 nm（6～4 eV）にD<sub>2</sub>[<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>→<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>]の遷移によるブロードな輻射がある[7]。なお、この光源の輻射強度は厳密には図2.2に示した光透過特性をもつ窓材（MgF<sub>2</sub>）[8]を通して得られたものである。

次に図2.3に原料ガスの真空紫外領域における、光吸収断面積の波長依存性を示す[9]。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はD<sub>2</sub>ランプ（160.8 nm）に対して吸収をもつ。本研究では用いなかったSiH<sub>4</sub>は、僅かな吸収をもつだけである。U.Itoh等によれば、真空紫外領域におけるSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の光吸収は、いずれも2a<sub>1g</sub>→4s（164 nm = 7.56 eV）などのRydberg遷移に帰属される[9]。光を吸収した分子は、以下のように光解離を起こしてさまざまなラジカルを生じる[10]。



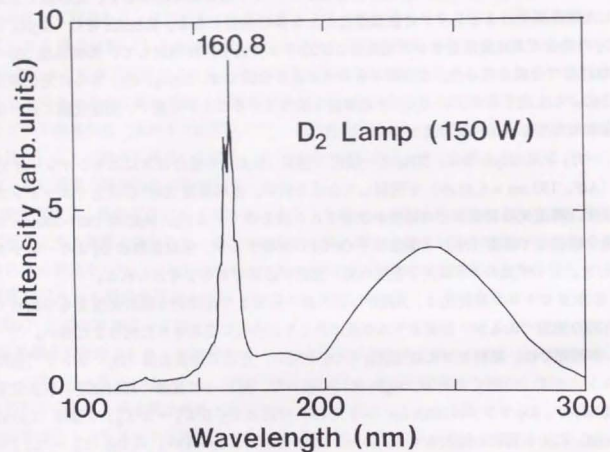


図 2.1 重水素ランプ光の相対放射強度の波長依存性。

絶対強度は不明だが、J. M. Bridges 等による 30 W ランプ光の放射強度の測定結果[41]を外挿すると、160 nm 帯の強度は、距離 10 cm において約  $50 \mu\text{Wcm}^{-2}\text{nm}^{-1}$  と見積られ

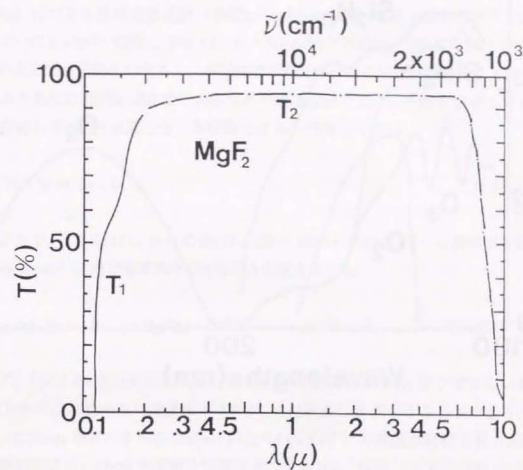


図 2.2 フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ ) 単結晶窓の光透過特性。

160 nm 帯までの光を透過する。T<sub>1</sub>: 1.51 mm (厚さ)、T<sub>2</sub>: 2.75 mm。



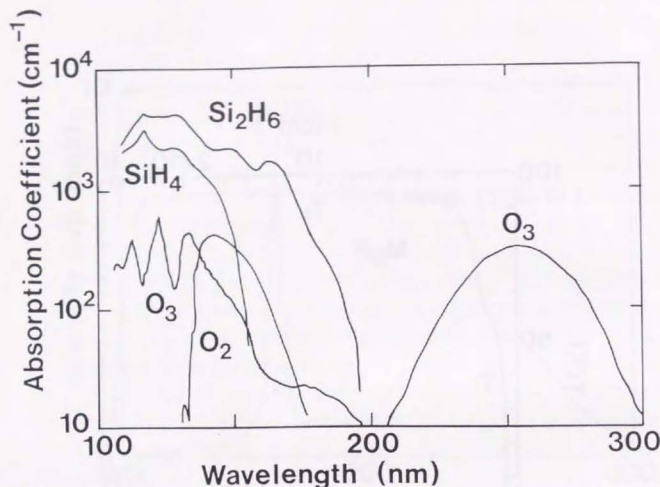


図2.3 原料ガス (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>) の紫外光吸収係数の波長依存性[9]。

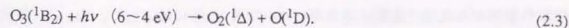
Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> と O<sub>2</sub> は 160 nm の光 (重水素ランプ光) を吸収し、光解離によりラジカルを生成する。また、式 2.2 により生成する O<sub>3</sub> は重水素ランプの 200~300 nm の光を吸収して、再び O 原子を生成する。

本研究における実験条件のように、100 Pa を超える高い圧力では、平均自由行程が 0.1 mm 以下と短いので、これらの化学種はさらに 2 次反応を経て、SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>SiH、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> などのさまざまなシリコンハイドライドを生成する[10]。

一方、O<sub>2</sub> は 130~175 nm (9.5~7.1 eV) に O<sub>2</sub>[X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>→B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>] の遷移 (Schumann-Runge bands) による強い吸収があり、真空紫外光をよく吸収して主に O(<sup>3</sup>P) + O(<sup>1</sup>D) に解離する[11]。O(<sup>1</sup>D) と他の電子状態にある O(<sup>3</sup>P) 及び O(<sup>1</sup>S) と反応性を比較すると、例えばメタン (CH<sub>4</sub>) に対する反応速度定数 (単位 cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) は (1.4±0.3)×10<sup>-10</sup> [O(<sup>1</sup>D), 300 K], (7.9±2.3)×10<sup>-17</sup> [O(<sup>3</sup>P), 350 K], (2.7±2.0)×10<sup>-14</sup> [O(<sup>1</sup>S), 298 K] [12] というように O(<sup>1</sup>D) の反応性が圧倒的に大きく、本研究で取り上げた光 CVD の反応系においても、光照射により生じた O(<sup>1</sup>D) が非常に大きな反応速度定数で Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を酸化すると考えられる。これに対して O(<sup>3</sup>P) は第三体 (本研究では Ar) の存在下では



の反応により O<sub>3</sub> となる[13]。さらに O<sub>3</sub> は、200~300 nm (6~4 eV) の紫外光を吸収して (Hartley Bands)、再び酸素原子 [O(<sup>1</sup>D)] を生成する[13]。



したがって、160.8 nm と 200~300 nm に放射強度の極大をもつ D<sub>2</sub> ランプを用いることにより、O<sub>2</sub> から反応性の高い酸素原子 [O(<sup>1</sup>D)] を効率良く生成することができる。前述のように、K.Inoue 等は、さらに 200 nm 以上 (6 eV 以下) の領域の放射をもつ Xe ランプの二重照射により、O<sub>3</sub> の光解離を促進させている[4]。なお、O<sub>3</sub> は、200 nm 以下の波長の真空紫外光に対しても大きな吸収をもつ。その反応の詳細は明らかではないが、それらの光を吸収することによっても、O<sub>3</sub> は光解離して様々な状態の酸素原子を生成するものと思われる。

本研究において、上記の原料ガスへの混合を試みたフッ化シラン系ガスは、四フッ化シラン (SiF<sub>4</sub>) と六フッ化ジシラン (Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) である。シンクロトロン放射光を用いた測定によれば SiF<sub>4</sub> は 110 nm 以上の波長域 (11.3 eV 以下) には吸収が無い[9]。したがって、SiF<sub>4</sub> は本研究で用いた光源からの放射を吸収して光解離を起こすということはない。一方、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> に関しては光吸収測定の報告が無い。そこで、光電子分光の測定で得られた各電子軌道のイオン化エネルギーの値、あるいは類似の電子構造をもつフッ化エタンに関する測定値などから、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の真空紫外領域における光吸収について推論した。



Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>にはSi-FとSi-Siの2種の結合がある。2原子分子ラジカルの場合の結合エネルギーはそれぞれ、5.73 eV (Si-F)と3.39 eV (Si-Si)である[14]。Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>においてもSi-F結合はSi-Si結合より大きな結合エネルギーをもつと考えられること、およびSi-F結合だけをもつSiF<sub>4</sub>では、実際に110 nm以上の領域に吸収が無かったことから、光吸収によって解離を生じる結合としてはSi-Si結合のみを考えればよいと推論される。S. Cradock等の光電子分光測定によれば、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびそのハロゲン置換体のSi-Siσ結合のイオン化エネルギーは、それぞれ、10.60 eV (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、10.79 eV (Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)、13.20 eV (Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)である[15]。この結果によれば、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の水素を電子吸引基である-Cl、-Fで置換すると、Si-Si結合における電子の束縛は強くなっている。一方、類似の電子構造をもつエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)と六フッ化エタン(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)では、-F置換によりC-C結合のイオン化エネルギーは、11.56 eV (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)から14.6 eV (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) [16]へ3.0 eV増大するが、C-Cσ結合エネルギーはそれぞれ、3.90 eVと4.28 eVのように、-F置換により約10%増大するだけである[17]。これと同様のことがシラン系化合物にも成立すると考えると、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のSi-Si結合エネルギーも、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の3.21 eV [18]という値から、高々4 eV程度と推測される。このことは、Si-Siの結合距離が、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ともに0.232 nmと同じことから[18]も裏付けられる。

次に、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のC-C結合のイオン化エネルギーは、前述のようにC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>より3.0 eV大きい、真空紫外領域での吸収の最低エネルギーバンドもそれに対応して、142 nm (8.7 eV, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)から102 nm (12.1 eV, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)へ3.4 eV青色シフトする[19]。したがって、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>に関するこれらの関係を、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の真空紫外領域での光吸収に単純に当てはめると、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の吸収の立ち上がりはイオン化エネルギーの差 (i.e., 2.6 eV) だけ青色シフトして140 nmとなり、D<sub>2</sub>ランプ光に対しては吸収をもたないことになる。

一方、分子軌道法によるエネルギー準位の計算結果では、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が光解離を起こす可能性もある。表2.1に、2種類の分子軌道法によるSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のフロンティア軌道エネルギーの計算の結果[20]を示す。遷移エネルギー(ΔE)は、計算法により定量的あるいは定性的にも異なった結果が得られているが、より定量的に近い値が得られたMINDO(modified intermediate neglect of differential overlap)法によれば、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>は、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>より波長の長い紫外光を吸収して光解離を起こす可能性がある。フッ化シラン系ラジカル標準生成エンタルピー(表2.2) [21]により反応熱を計算すると、以下のようになる。



表2.1 MNDO-MO法により計算した各種シラン類のフロンティア軌道エネルギーと2中心結合エネルギー[20]

分子	Energy level (eV)			Bond energy (eV)		
	LUMO	HOMO	ΔE	Si-F	Si-H	Si-Si
SiF <sub>4</sub>	-2.01	-15.83	13.82	-20.22	--	--
SiH <sub>4</sub>	0.14	-12.77	12.91	--	-10.01	--
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-1.43	-10.97	9.54	--	-9.80	-7.45
Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-5.30	-13.08	7.78	-18.98	--	0.84

表2.2 フッ化シラン系ラジカル標準生成エンタルピー[21]

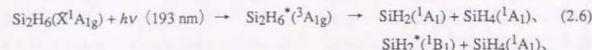
ラジカル	標準生成エンタルピー (kcal/mol)
SiF	2
SiF <sub>2</sub>	-148
SiF <sub>3</sub>	-258
(SiF <sub>4</sub> )	-386
(Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	-569



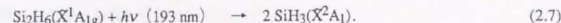
したがって、熱力学的には、式2.5で示される光解離不均化反応がもっとも起こりやすいと考えられる。

実際、赤外線レーザー ( $\text{CO}_2$ ) の多光子励起[22]あるいは、700 °C 以上における熱分解[23]では、上記の反応過程が確認されている。

しかしながら、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  では、



の反応は、スピン禁制であり、次の反応が許容であることが、実験的にも確かめられている[24]。



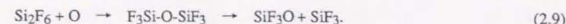
したがって、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  も同様なエネルギー準位をもつとすると、



が、可能な光解離反応となる。なお、S. Nishikawa らは、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{H}_2$  を用いた光CVD法によるW膜の形成において、成膜速度の $\text{Si}_2\text{F}_6$ 流量依存性が、ArFレーザー光 (193 nm = 6.3 eV) により $\text{Si}_2\text{F}_6$ が光解離して $\cdot\text{SiF}_3$ となって、成膜反応に寄与することを示唆すると結論している[25]。

以上のように、現状では、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ の重水素ランプ光による光解離反応を断定することはできないが、総合的に判断して、(2.8)式で示される反応が存在する可能性が大きいと推論される。

以上の議論とは別に、式(2.9)に示すように、 $\text{O}_2$ の光解離により生じた活性な酸素原子(O)が $\text{Si}_2\text{F}_6$ の≡Si-Si≡結合へ挿入した後に、Si-O-Si結合が解離してラジカルを生成するという過程も考えられるが、このような反応を裏付ける実験結果は報告されていない。



いずれにせよ、2.3.3で後述するように、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ を反応系に加えたときにその効果が顕著に現われるのは重水素ランプ光を照射した時だけであり、それらの効果は $\text{SiF}_4$ に対しては認められないことから、上記のいずれかのプロセスにより紫外光の照射で $\text{Si}_2\text{F}_6$ から $\text{SiF}_3$ などのラジカルが生成していると考えられる。

## 2.2.2 薄膜合成装置

図2.4に本研究で用いた光CVD法による薄膜合成装置の概略図を示す。装置は薄膜合成室と評価室の二つの真空槽からなり、両者はゲートバルブを介して連結されている。両室間の試料搬送を大気に暴露せずに行うことにより、合成後の膜表面をその場で同様の条件で評価することができる。

$\text{D}_2$ ランプは、Oリングシールを用いて窓部を直接合成槽内に挿入し、基板に対して垂直に照射するように装着した。基板とランプの距離は94 mmに固定した。原料ガス導入前の合成室は、予めターボ分子ポンプ ( $300 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) により  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下の圧力に排気した。本実験で用いたガスは全て高純度ガスである。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ とフッ化シラン系ガスは、ガスライン内で予め混合した後に、基板上約2 cmでノズル (1/8 inch) から供給した。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ はヘリウム希釈 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ : 1.91 %) ガスとしたが、フッ化シラン系ガスは純粋なガスを用いた。光CVD法による膜合成で最も問題となることは、光源の窓への反応生成物の付着である。本装置では、図2.5に示すように、アルゴンに $\text{MgF}_2$ 窓の周りからシート状に吹き出し、さらに $\text{O}_2$ をノズル (1/8 inch) から窓に吹き付けて、窓に反応生成物が近づかないようにした。このようなガスの導入配置による光源の窓を清浄に保つ効果は、膜成長速度の再現性により確認した。

ガス流量は質量流量計により制御した。アルゴンと $\text{O}_2$ の流量は、それぞれ150 SCCM (標準状態  $\text{cc}$  毎分) と15.0 SCCMに固定した。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ およびフッ化シラン系ガスの流量は5 SCCM以下とした。ただし、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ に関しては、換算に必要な熱力学的定数のデータが報告されていなかったため、シラン用流量計が示す見掛け上の流量をそのまま用いた。膜成長中は、これらのガスをメカニカルブースターポンプ ( $1500 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) および油回転ポンプ ( $917 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) により排気して、合成槽の圧力を常に133 Pa (= 1.00 Torr) に保った。合成槽の内容積から、この排気条件では、室温でのガスの滞在時間は約6 sと見積られる。なお圧力は隔膜型真空計により測定した。

基板には21 mm × 11 mmの大きさに切ったシリコンn型 (100) ウエハを主に用いて、基板ホルダーに熱電対と一緒に装着した (図2.6)。真空紫外領域の吸収や電子スピン共鳴の測定のための試料は、別の基板上に堆積した。基板加熱には温度制御機能をもつ



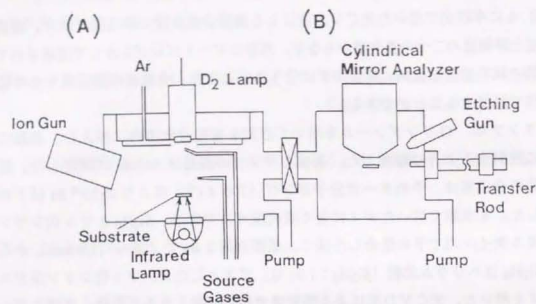


図 2.4 石英ガラス薄膜合成および評価装置の概念図。

A)合成室。(B)分析室（オージェ電子分光）。合成した試料は、そのまま真空中で分析室に搬送することができる。

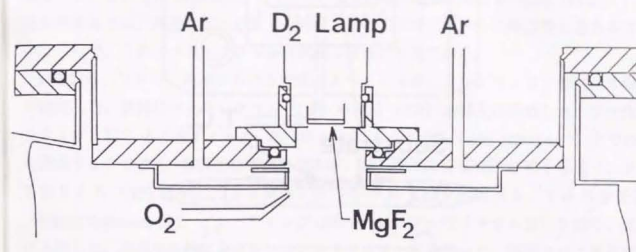


図 2.5 合成室の重水素ランプ取付け部およびその防曇機構。



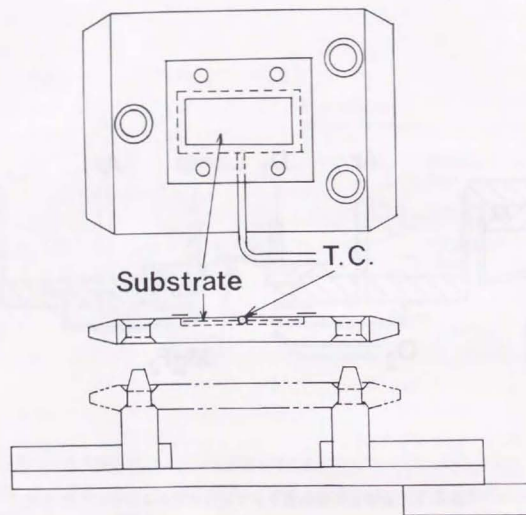


図 2.6 基板ホルダーの詳細図。

下面からの赤外線輻射により加熱する。

赤外線ランプヒータを用いた。この方式の加熱では、熱源が真空容器の外部にあるため、膜合成後の基板の急冷が容易である。膜の合成中は、温度制御機能がランプヒータの出力を調節して基板温度を設定温度に保つが、この機能を切ったときは、 $D_2$  ランプ光の輻射により基板温度が約  $20^\circ\text{C}$  上昇した。

### 2.2.3 赤外および真空紫外領域の光吸収スペクトルの測定

石英ガラス薄膜の赤外吸収 (IR) スペクトルは、フーリエ変換方式赤外分光装置 (DIGILAB FTS-60) を用いて、 $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ) から  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $25\text{ }\mu\text{m}$ ) の領域を測定した。分解能は  $4\text{ cm}^{-1}$  に設定した。無欠陥石英ガラス薄膜には  $\text{Si-O}$  の振動モードのみ存在し、それらは  $1070\text{--}90\text{ cm}^{-1}$ 、 $800\text{ cm}^{-1}$ 、 $460\text{ cm}^{-1}$  に吸収帯をもつ [26] (図 2.7)。後に示すように、構造欠陥に起因する吸収のほとんどは、これらの吸収帯と重なることがないので、IR スペクトルから各種欠陥の定量が可能である。

真空紫外 (VUV) 領域における光吸収スペクトルは、シンクロトロン輻射光を用いて測定した。試料はフッ化リチウム (LiF) 単結晶 (100) 基板上に堆積した。フッ化リチウムは、図 2.8 に示すように、約  $110\text{ nm}$  ( $11.3\text{ eV}$ ) から  $4\text{ }\mu\text{m}$  ( $2500\text{ cm}^{-1}$ ) までの光を透過するので [27]、基板として適当である。電子技術総合研究所の電子蓄積リング、TERAS (600 MeV)、より発生したシンクロトロン輻射光を、1 m の分光器 (Nikon/Mepherson 225、グレーティング  $1200\text{ 本/mm}$ 、フッ化リチウム窓) を経て、試料に入射した。透過光の検出にはシリコンフォトダイオードを用いた。蓄積された電子電流が減少するにつれて輻射光の強度も減少するので、測定と同時に電子電流をモニタすることにより、吸収強度を補正した。図 2.9 に示すように、理想的な無欠陥石英ガラスは、VUV 領域では  $8\text{ eV}$  ( $155\text{ nm}$ ) 以上に吸収端をもつと考えられている [28]。IR スペクトルと同様に、VUV 領域でも、構造欠陥に起因した吸収帯や吸収端の変化が認められるので [29]、上記の測定は石英ガラス中の欠陥の評価の手段として重要である。

### 2.2.4 石英ガラス薄膜中のフッ素の定量

EPMA (electron probe microanalyzer, Shimadzu EPMA-8705) により、フッ素ドーパド石英ガラス薄膜試料についてフッ素の定量を行った。薄膜試料はシリコン基板に付けたままの状態で分析した。マトリックス効果を最小にするために、トパーズ ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ ) の劈開面を標準試料に用いた。励起電子ビームの加速電圧は  $3\text{--}7\text{ keV}$  とした。通常値である  $15\text{ keV}$  より低く抑ええることにより、薄膜の破壊、フッ素の再蒸発、シリコン基板からのバックグラウンドシグナルなどを防いで精度の良い測定を行えるようにした。

後に述べるように、石英ガラスの中の結合フッ素原子は IR スペクトル上で明瞭なビー

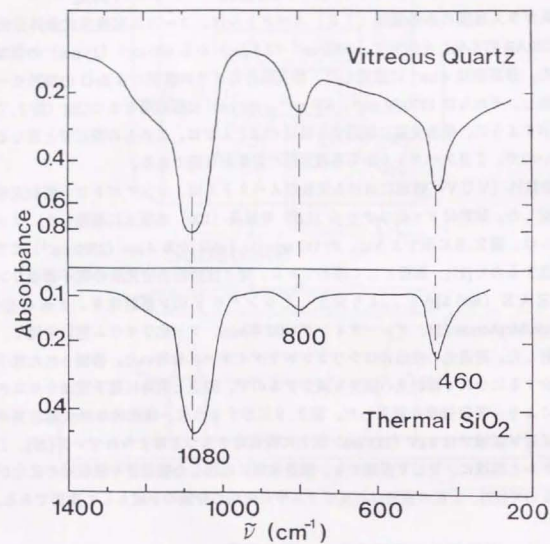


図 2.7 熔融石英ガラス (上) およびシリコン熱酸化膜 (下) の赤外吸収スペクトル [27]。Si-O 振動モードによる吸収のみ存在する。

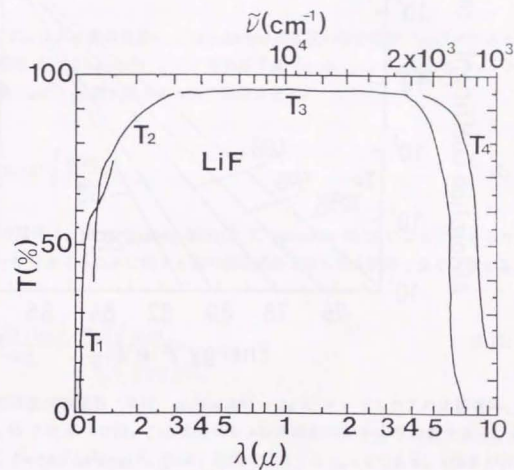


図 2.8 フッ化リチウム (LiF) 単結晶基板の光透過特性。

$T_1$ : 2.09 mm、 $T_2$ ,  $T_3$ : 30 mm、 $T_4$ : 1 mm。



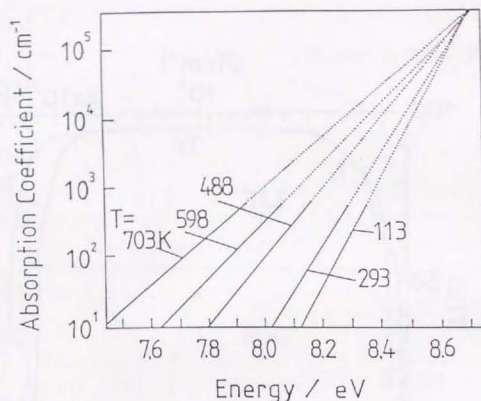


図 2.9 I. T. Godmanis 等によって求められた石英ガラスのバンド吸収端 (Urbach tail) [29]。吸収係数は温度の関数である。

クを生じる[30]。したがって、EPMMAにより求めたフッ素量とフッ素 (=Si-F) による IRピークの積分強度の相関を求めることにより、フッ素量の検量線を得ることができる。図 2.10 はそのようにして得られた IR 強度とフッ素量の検量線である。この関係を式で示すと以下のようになる。

$$F_{wt} = 0.021 \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.10)$$

ここで、 $F_{wt}$  はフッ素の重量%、 $\int [\alpha(\omega)/\omega] d\omega$  は吸収の積分強度 ( $\text{cm}^{-1}$ ) である。石英ガラスの密度 ( $= 2.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) とフッ素の原子量 ( $= 19$ ) により、 $F_{wt}$  を  $N_F$  (フッ素原子の数密度、 $\text{cm}^{-3}$ ) で置き換えると次の関係を得る。

$$N_F = 1.47 \times 10^{19} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.11)$$

式 2.11 の関係は、M. H. Brodsky 等[31]と K. Yamamoto 等[32]によって与えられた非晶質シリコン中における Si-F に関する次の理論式から得られる関係と良く一致する。

$$N_F = \frac{\sqrt{\epsilon_m}(1+2\epsilon_m)^2}{9\epsilon_m^2} \frac{\gamma N_A \Gamma}{\zeta} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.12)$$

ここで、 $\Gamma$  は吸収断面積 (単位:  $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ )、 $\epsilon_m$  はマトリックスの比誘電率、 $\gamma$  は減衰率、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\zeta$  は関係する  $\equiv \text{Si-F}$  結合の分子当りの数である。気相の  $\text{SiF}_4$  では、 $\Gamma = 58.4 \text{ cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ 、 $\zeta = 4$ 、石英ガラスでは  $\epsilon_m = 4$  である。 $\equiv \text{Si-F}$  が伸縮モードで振動するときは、 $\gamma = 0.5$  なので、式 2.12 は、結局、次のように表される。

$$N_F(\text{理論}) = 2.3 \times 10^{19} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.13)$$

## 2.2.5 常磁性欠陥の定量

EPR (electron paramagnetic resonance) 分光装置 (Bruker ESP 300) を用いて、試料の EPR スペクトルを、液体窒素温度 (77 K) で測定した。高抵抗シリコンウエハ (7000 ~ 20000  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を基板に用いて、空洞共振器の  $Q$  値を測定可能なレベルに保った。試

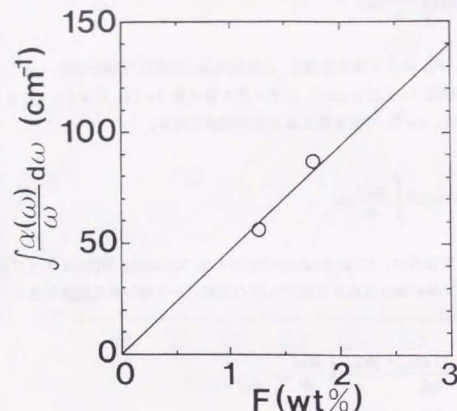


図 2.10 E PMAにより求めた膜中のフッ素量と Si-F 振動の赤外吸収強度の関係。

直線は式 2.9 ( $F_{wt} = 0.021[\alpha(\omega)/\omega]d\omega$ ) に対応する。

料は、ウエハと一緒に約 5 mm×3 mm の短冊に切って、石英ガラス製の試料管 (径 5 mm) に入れて、液体窒素温度で保管した。液体窒素温度に保つことにより、室温ではすぐに減衰してしまう短寿命の常磁性欠陥も測定できるようにした。膜表面が磁場に対して垂直になるように、試料管を空洞共振器内に置いた。飽和が起きない程度の出力のマイクロ波 (0.2 mW) を印加して、試料のスピン密度を測定した。その際、全スピン数が  $3.16 \times 10^{19}$  と計算された純粋な硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を、標準試料に用いた。

一般に、石英ガラスに高エネルギー粒子線を照射すると、各種の常磁性欠陥が誘起される[33]。それらの常磁性欠陥で構造が同定されたものには、E' センター ( $\equiv \text{Si} \cdot$ ) [34]、非架橋酸素正孔捕獲中心 (NB OHC : non-bridging oxygen-hole center,  $\equiv \text{Si-O} \cdot$ ) [35]、パーオキシラジカル (POR : peroxy radical,  $\equiv \text{Si-O-O} \cdot$ ) [35]などがあり、それぞれ、特有の EPR スペクトルを与える (図 2.11)。これらの常磁性欠陥は、どれも前駆体を経て生成され则认为られている[36-39]。膜質という点からは、膜中の常磁性欠陥の密度は小さい方が好ましいが、VUV 光を照射して合成した膜中にこれらの常磁性欠陥が検出されれば、それらの前駆体が合成中にも存在する可能性があり、反応過程の解明に役立つ。



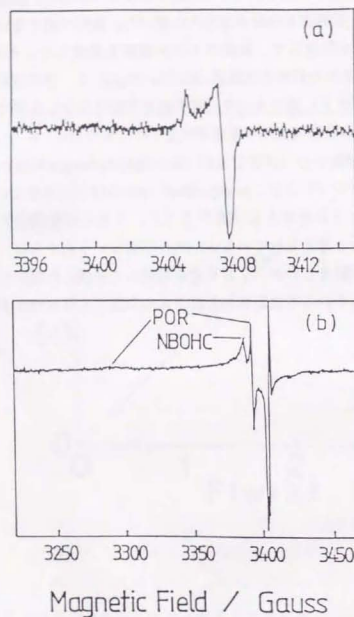


図 2.1.1 各種常磁性欠陥による EPR スペクトル。

(a) E' センター [34], (b) NBOHC (非架橋酸素正孔捕獲中心) および  
POR (パーオキシラジカル) [35]。

## 2.3 光 CVD 法による石英ガラス薄膜の合成と評価

### 2.3.1 六フッ化ジシランの混合による膜成長速度の促進効果

最初に、薄膜合成条件の設定のために、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  (流量一定) だけを原料に用いて、 $\text{D}_2$  ランプ光 CVD 法により、石英ガラス薄膜をシリコン n 型 (100) ウエハ基板上に合成した。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  は、室温でも反応して石英ガラスの微粉を生成し、 $\text{D}_2$  ランプ光を照射しなくとも、熱 CVD により容易に石英ガラス薄膜となる。本研究の主たる目的は、石英ガラス薄膜の低温合成のために、光 CVD における反応プロセスを明らかにすることなので、基板温度を  $200^\circ\text{C}$  という低温に設定して、熱 CVD の影響をできるだけ小さくした。しかし、この温度においても、熱 CVD による膜成長速度は、 $\text{D}_2$  ランプ光を照射したときの約 50 % であった。膜厚は機械的方法 (Taly Step) により求めた。薄膜合成時の圧力条件 (133 Pa) では、原料ガスが分子噴流となることはないので、基板上では均一に膜が成長していると考えてよい。実際、どの試料においても、膜中央部と周辺部での膜厚の差は 10 % 以内であった。

上記の条件における、膜成長速度の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の  $\text{O}_2$  に対する流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) 依存性を図 2.1.2 に示す。本実験条件においては、膜成長速度は流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) にほぼ比例している。以下、重水素ランプ光照射による  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の励起が光 CVD の膜成長過程に対して最も寄与が大きいと仮定して、照射する光子密度および原料ガス分圧と膜成長速度の関係について検討した。

合成槽中のガスの分圧はそのガス流量比に比例すると考えると、流量比 0.169 の  $\text{O}_2$  と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の分圧は、それぞれ約 12 Pa と約 2 Pa となり、 $\text{O}_2$  と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の合成槽内の数密度はそれぞれ  $3.2 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$  と  $4.9 \times 10^{14} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$  となることからわかる。一方、 $\text{D}_2$  ランプ (200 W) の 160 nm 帯の絶対強度は知られていないが、J. M. Bridges 等により報告された 30 W ランプの輻射強度の値 [40] から、距離 10 cm における輻射強度は約  $50 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$  と見積られる。したがって、本研究で用いた  $\text{D}_2$  ランプの 160 nm 帯の光子密度は  $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  である。160 nm の光に対する  $\text{O}_2$  と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の吸収断面積はそれぞれ、約  $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  [11] と約  $6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  [9] なので、ランプから基板までの距離 9.7 cm では、約 27 % の光子が  $\text{O}_2$  に、約 25 % の光子が  $\text{Si}_2\text{H}_6$  にそれぞれ吸収される。これより、光励起される  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の個数は  $1.5 \times 10^{14} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  と計算されるが、これらが全て酸化されて石英ガラス薄膜になると仮定すると、膜成長速度は  $8.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  となる。

しかし、実験結果では、同一条件 (基板温度  $200^\circ\text{C}$ 、流量比 0.169) における熱 CVD と光 CVD の膜成長速度の差は約  $12 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  となり、上限値と考えられる計算値  $8.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  より大きい。また前述のように、本実験条件では気相における石英ガラス

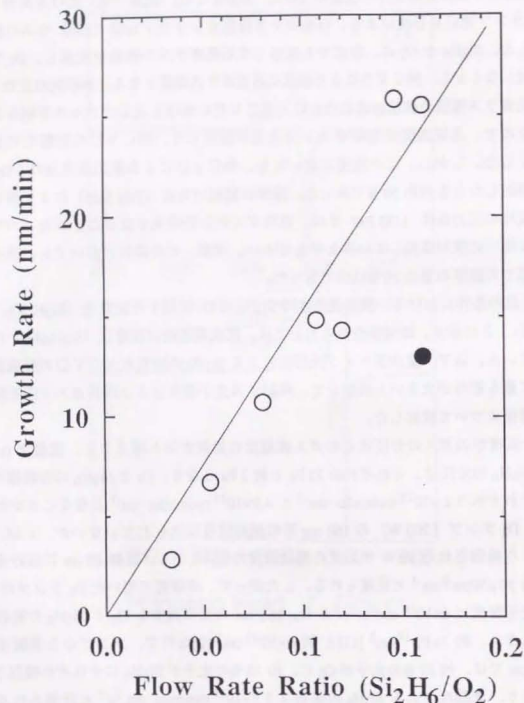


図 2.12  $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  の重水素ランプ光 CVD により、基板温度  $200^\circ\text{C}$  で合成した石英ガラス薄膜の膜成長速度の流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) 依存性。  
○は重水素ランプ光 CVD、●は熱 CVD によるもの。

の微粉の生成が無視できず、基板に供給される励起  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の流束はさらに小さいと考えられる。したがって、膜成長に対する励起  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の寄与は大きなものではなく、2.2.1 で述べたように、 $\text{O}_2$  が光解離して生じた酸素原子が  $\text{Si}_2\text{H}_6$  に対して大きな反応速度をもつことが、光 CVD における膜成長速度の増大の最大要因であると考えられる。また、上記の計算では、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の数密度が  $2 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$  (流量比 0.63) 以上となると、 $\text{O}_2$  と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  により約 96% 以上の光子が吸収されるため、光子供給律速による膜成長速度の飽和が予想されるが、実際はそれ以下での流量比でも、酸素原子と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  が気相で反応して多量の石英ガラスの微粉を生成するために、膜成長速度が飽和する可能性もある。

以上のようにして得られた石英ガラス薄膜の化学組成は、EPMMA によればほぼ正確に  $\text{SiO}_2$  であった。また、膜の屈折率は、エリプソメトリによる測定では、1.43~1.45 (室温、632.8 nm) であったが、同様の方法でシリコン熱酸化膜を測定したところ 1.47 であった。なお、石英ガラスの屈折率の文献値は 1.4564 ( $18^\circ\text{C}$ 、656.3 nm) である[41]。エリプソメトリによる測定は試料の表面状態の影響を受けやすいが、以上の結果から、合成した薄膜の緻密性はバルク石英ガラスとほぼ同じであると結論した。

次に、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  にフッ化シラン系ガスを混合して、 $\text{D}_2$  ランプ光 CVD 法により石英ガラス薄膜を合成した。基板温度は  $200^\circ\text{C}$  とした。

$\text{Si}_2\text{H}_6$  の供給を止め、 $\text{SiF}_4$  または  $\text{Si}_2\text{F}_6$  と  $\text{O}_2$  だけを流したときは、膜は全く得られなかった。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の流量の和を一定 (2.4 SCCM) にしたときの、膜成長速度と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6[\text{SCCM}]/2.4[\text{SCCM}]$ ) の関係を図 2.13 に示す。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  だけから合成した場合、この流量の領域では、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の流量比が減少するのにしたがって膜成長速度は単調に減少する。したがって、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  を混合すると、膜成長速度が促進されることがわかる。一方、 $\text{SiF}_4$  の混合ではこの効果はなく、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の流量比の減少に比例して膜成長速度は減少した (図 2.13)。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合ガスから、 $\text{D}_2$  ランプ光を消して熱 CVD により膜を合成しても、膜成長速度の促進効果はなく、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合による膜成長速度の促進には光反応が重要な役割を果たしていることを示唆する (図 2.13)。

膜成長速度の  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の  $\text{O}_2$  に対する流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ ) 依存性を図 2.14 に示す。流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) を固定したときも、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合による膜成長速度の促進が認められた。促進効果の効率は流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) が大きいほど顕著であった。流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) が本実験条件の範囲にあるときは、膜成長速度 ( $R_d$ ) と  $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の濃度 ( $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{Si}_2\text{F}_6]$ ) の関係はおおよそ次のように表すことができる。



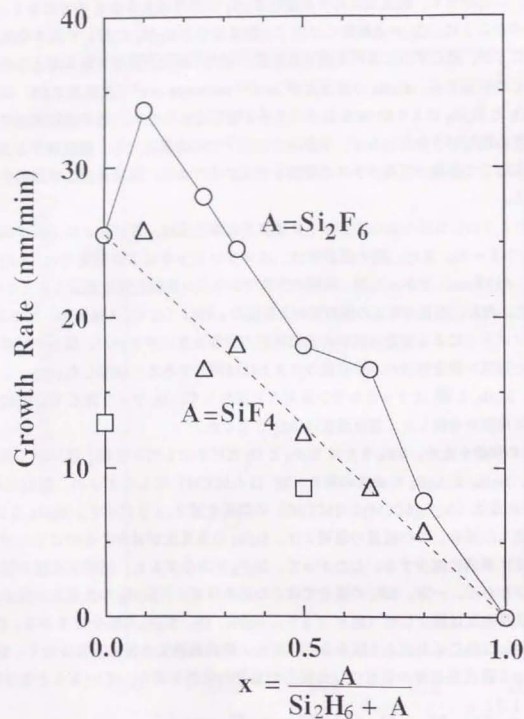


図 2.1.3  $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ( $\text{SiF}_4$ ) の流量の和を一定 (2.4 SCCM) にしたときの、石英ガラス薄膜成長速度の  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ( $\text{SiF}_4$ ) の流量比依存性。  $\text{Si}_2\text{F}_6$  混合により膜成長が促進される (図中○)。□は熱 CVD によるもの (重水素ランプ光の照射なし)。破線は  $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  のみを用いたときの成長速度を示す。

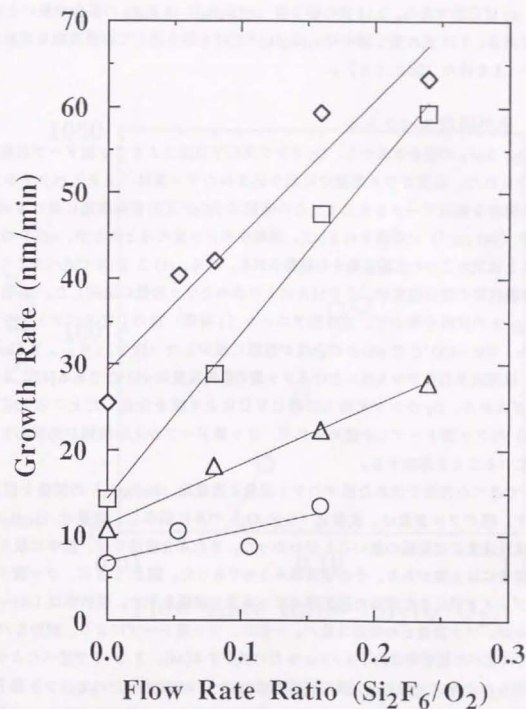


図 2.1.4 石英ガラス薄膜成長速度の流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ ) 依存性。  
流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) はそれぞれ、◇ : 0.16、□ : 0.12、△ : 0.08、○ : 0.05 である。

$$R_d = c_1[\text{Si}_2\text{H}_6]^\alpha[\text{Si}_2\text{F}_6] + c_2[\text{Si}_2\text{H}_6],$$

(2.14)

ここで  $c_1$ 、 $c_2$  は定数である。2.14 式の第 2 項 ( $c_2[\text{Si}_2\text{H}_6]$ ) は  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合が無いときの成長速度である。2.14 式の第 1 項中の  $c_1[\text{Si}_2\text{H}_6]^\alpha$  だけを取り出して再帰直線を求めたところ、 $\alpha = 1.8$  を得た (図 2.15)。

### 2.3.2 赤外吸収スペクトル

$\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の混合ガスから、 $\text{D}_2$  ランプ光 CVD 法によりフッ素ドーピング石英ガラス薄膜が得られた。石英ガラス薄膜中に取り込まれたフッ素は、IR スペクトル上で  $940\text{ cm}^{-1}$  に明瞭な吸収ピークを生じる。この吸収は  $\text{SiO}_3\text{F}$  正四面体構造における  $\equiv\text{Si}-\text{F}$  伸縮モード ( $945\text{ cm}^{-1}$ ) に帰属される[42]。試料中のフッ素のほとんどが、 $\equiv\text{Si}-\text{F}$  の形で存在することは次の二つの実験結果から結論される。即ち、(1) 2.2.4 で述べたように、 $940\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の積分強度が、EPMa により求めたフッ素量に比例した。(2) 含フッ素量 2.2 atm.% の試料を用いて、定時間アニール (1 時間) 後の IR スペクトルを測定したところ、 $400\sim 450^\circ\text{C}$  で  $\equiv\text{Si}-\text{F}$  の吸収が急激に減少した (図 2.16)。T. Goda 等によると、液相成長石英ガラス膜におけるフッ素の蒸発温度は  $450^\circ\text{C}$  である[43]。なお、同じ混合ガスから、 $\text{D}_2$  ランプ光無しに熱 CVD により膜を合成したところ、若干量 ( $<0.5\%$ ) のフッ素ドーピングしか認められず、フッ素ドーピングの反応機構が光反応と密接に関係していることを示唆する。

2.2.4 で述べた方法で求めた膜中のフッ素量と流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ ) の関係を図 2.17 に示す。膜のフッ素量は、流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ ) のみに依存し、流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) および膜成長速度には関係の無いことがわかった。また本合成法では、膜中に取り込まれるフッ素量には上限があり、その値は高々 3% であった。図 2.18 に、フッ素ドーピング膜のエリブメントリにより求めた屈折率とフッ素量の関係を示す。屈折率は 1.41~1.43 に分布するが、フッ素量との相関は低い。一般に、フッ素ドーピングにより、純粋なバルク石英ガラスに比べて屈折率は約 1% / Fat.% だけ減少する[44]。2.3.1 で述べたように、本実験で得られた非フッ素ドーピング膜の屈折率は 1.43~1.45 であったので、フッ素ドーピング膜の屈折率は予測される値よりやや小さい。図中に、T. Usami 等により tetraethoxysilane (TEOS)、酸素、 $\text{C}_6\text{F}_6$  混合ガスのプラズマ CVD により合成されたフッ素ドーピング石英ガラスの屈折率[45]を併記した (●)。膜合成時の基板温度は  $360^\circ\text{C}$  と低温だが、フッ素ドーピング量から予測される値よりやや大きい屈折率を示す。しかし、これらの値の違いは屈折率の約 1% にすぎないので、本研究において基板温度  $200^\circ\text{C}$  で合成したフッ素ドーピング石英ガラス薄膜は、屈折率に関する限りは、より高温で合成された膜と同等の膜質を

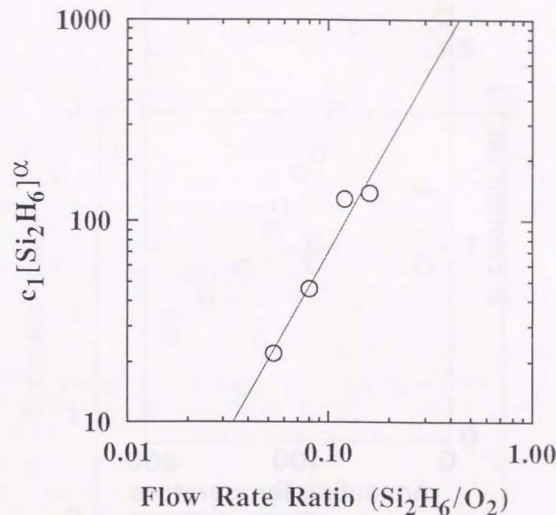


図 2.15  $\text{Si}_2\text{F}_6$  による石英ガラス薄膜成長速度の促進の流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) 依存性。式 2.13 の第 1 項中の  $c_1[\text{Si}_2\text{H}_6]^\alpha$  を  $[\text{Si}_2\text{H}_6]$  に対して対数プロットした。図中の回帰直線は  $\alpha = 1.8$  に対応する。



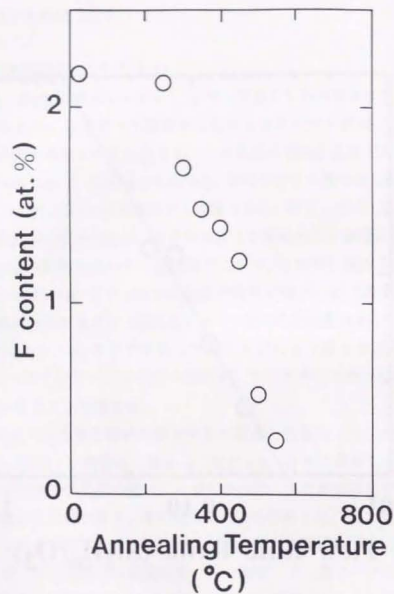


図2.1.6 赤外吸収スペクトルより求めた膜中フッ素の熱脱離過程。  
400~450°Cというフッ素脱離温度はT. Goda らの報告[44]と一致する。

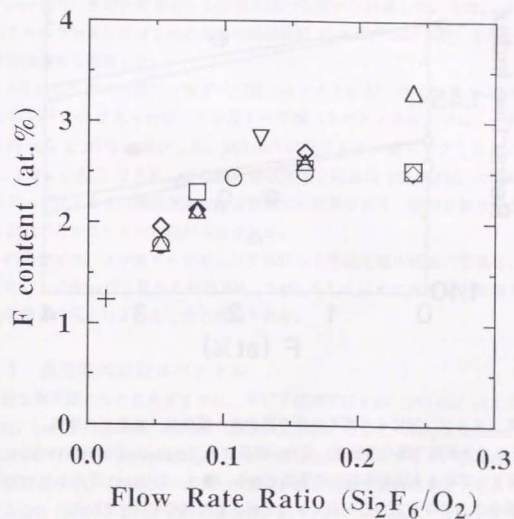


図2.1.7 膜中のフッ素量の流量比 ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2$ ) 依存性。  
流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) はそれぞれ、◇: 0.16、□: 0.12、△: 0.08、○: 0.05、▽: 0.03、  
+: 0.01 であるが、フッ素量との相関は認められない。

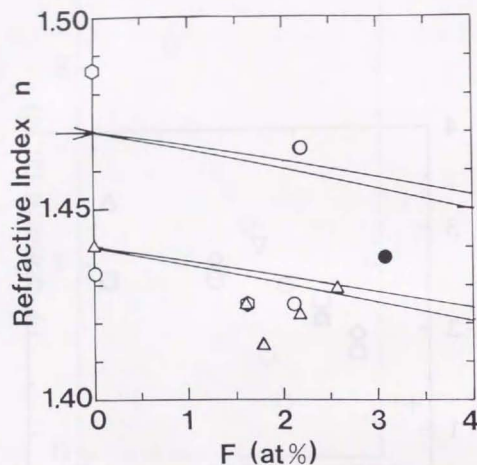


図2.1.8 エリブソ法により求めた膜の屈折率と膜中フッ素量との関係。

→はシリコン熱酸化膜の測定値。また、直線はH. Takahashi 等の報告[44]にもとづく、フッ素ドーピングによる屈折率減少の予想である。●は、T. Usami 等により TEOS、酸素 C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 混合ガスのプラズマ CVD により合成された膜の値[45]である。

もつことが確認された。

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> と O<sub>2</sub> から 10 nm·min<sup>-1</sup> 以上の比較的高速な成長速度で合成した石英ガラス薄膜は、IR スペクトルにおいて、各種構造欠陥に起因した吸収帯をもつ[46]。図 2.1.9 A に、約 26 nm·min<sup>-1</sup> で合成した非フッ素ドーピング石英ガラス薄膜の IR スペクトルを示す。Si-O の振動モードに帰属される吸収以外に 3650 cm<sup>-1</sup> (Si-OH)、2270 cm<sup>-1</sup> (Si-H)、880 cm<sup>-1</sup> の三つのピークが生じた。880 cm<sup>-1</sup> の吸収の帰属については後述する。Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> を混合してほとんど同じ膜成長速度 (約 28 nm·min<sup>-1</sup>) で合成したフッ素ドーピング膜では、図 2.1.9 B に示すように、これらの構造欠陥に起因する吸収は大きく減少し、Si-F の吸収が新たに生じた。試料中の -OH 量は、石英ガラス中の水分子の消費係数 ( $\epsilon = 181 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [47]) を用いて Si-OH の吸収の積分強度から計算した。また、-H の量は、水素化アモルファスシリコン中の水素の吸収係数 ( $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  [48]) を用いて Si-H 吸収の積分強度から計算した。

このようにして求めた非フッ素ドーピング膜 (スペクトル A) の -OH 量と -H の量は、ともに約  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であったが、フッ素ドーピング膜 (スペクトル B) では、それぞれ、それらの約 60% と 20% に減少した。880 cm<sup>-1</sup> の吸収もフッ素ドーピングとともに減少した (図 2.1.9)。図 2.2.0 に、その積分吸収強度と流量比 (Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>) の関係を示す。フッ素ドーピングによるこの構造欠陥の除去効果には限界があり、膜中に取り込まれるフッ素量に上限があることとの対応が示唆される。

SiF<sub>4</sub> の混合では、フッ素ドーピングおよびそれによる構造欠陥の低減の効果は、認められなかった。したがって、これらの効果も、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> もしくはその光解離生成物と Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 関連の化学種との反応により生じたと結論される。

### 2.3.3 真空紫外吸収スペクトル

理想的な無欠陥バルク石英ガラスは、VUV 領域では 8 eV (155 nm) 以上に吸収端をもつ[28]。しかし、≡Si-OH、≡Si-Si≡ (酸素欠乏欠陥、ODC = oxygen deficient center)、≡Si-O-O-Si≡ (POL = peroxy-linkage) などの構造欠陥が存在すると、吸収端に付加的な吸収を生じるので、VUV スペクトルの測定が構造欠陥の解析に有効であることが知られている[29] (図 2.2.1)。-OH の場合は、約 7.5 eV (165 nm) で吸収が立ち上がり、吸収端と同様に指数関数的な形状をもち、低濃度では、その吸収係数は -OH の濃度には比例する[37]。一方、ODC の場合は、7.6 eV (160 nm) に明瞭な吸収のピークが生じる[49]。

以上のことは、バルクの石英ガラスに関する報告をまとめたものだが、石英ガラス薄膜についての VUV スペクトル解析の報告はこれまでにない。そこで、薄膜において、



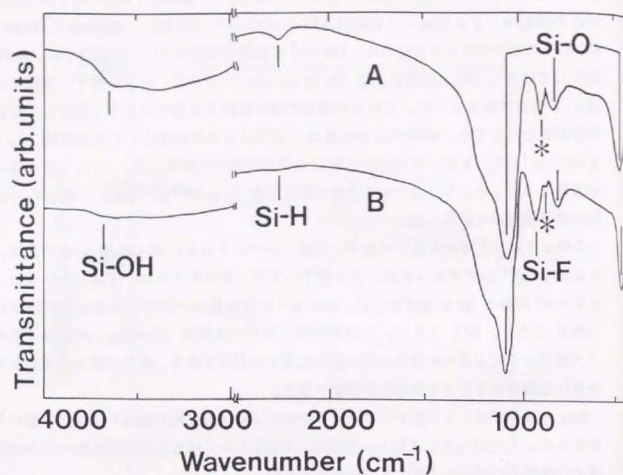


図 2.19 重水素ランプ光CVD石英ガラス薄膜の赤外吸収スペクトル。

A. 非フッ素ドーブ膜 (膜成長速度は約  $26 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ )。B. フッ素ドーブ膜 (同約  $28 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ )。フッ素ドーブ膜では、 $940 \text{ cm}^{-1}$  に Si-F による吸収が生じるが、非フッ素ドーブ膜と比べて、Si-OH ( $3650 \text{ cm}^{-1}$ )、Si-H ( $2270 \text{ cm}^{-1}$ )、 $880 \text{ cm}^{-1}$  (\*) の吸収が減少した。

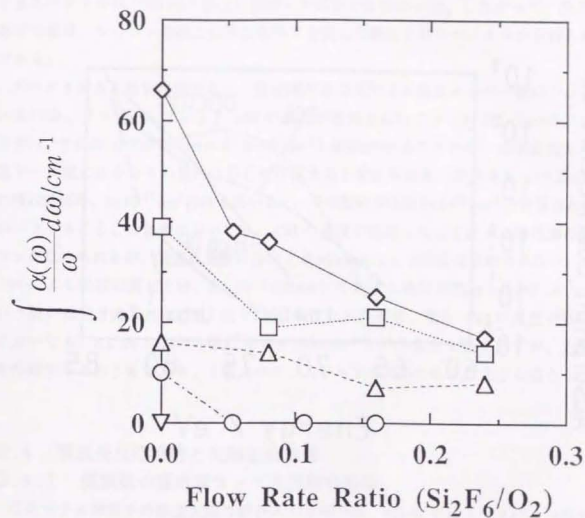


図 2.20  $880 \text{ cm}^{-1}$  の吸収強度と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の流量 (したがって膜中フッ素量) との関係。流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) はそれぞれ、◇: 0.16、□: 0.12、△: 0.08、○: 0.05、▽: 0.03 である。

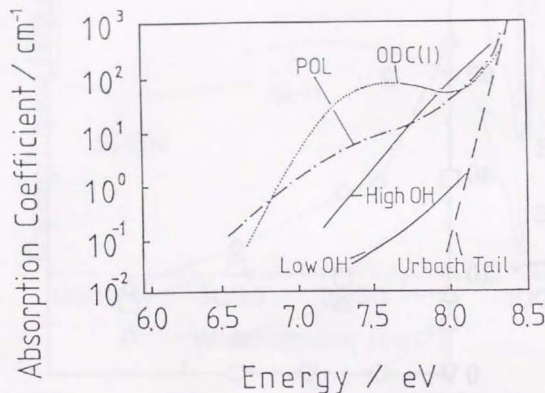


図 2.2.1 合成石英ガラスの紫外吸収端[30]および Urbach tail (温度は 293 K) [30].

VUVスペクトルを測定し、バルクの石英ガラスで得られた知見に基づいて構造欠陥の解析を行った。

表 2.3 に掲げた四種の典型的な非フッ素ドーパ膜およびフッ素ドーパ膜の VUV スペクトルを図 2.2.2 に示す。四種の膜は、それぞれ、A：高速成長非フッ素ドーパ膜、B：高速成長フッ素ドーパ膜、C：低速成長非フッ素ドーパ膜、D：低速成長フッ素ドーパ膜と特記付けられる。VUV 領域の測定のために、フッ化リチウム基板を用いたので、IR スペクトルは 2500  $\text{cm}^{-1}$  以上の領域しか測定できなかった。したがって、表 2.3 にあげた値は、シリコン基板上に同じ条件で合成した膜の IR スペクトルから得られた値である。

スペクトル A と B を比較すると、吸収端が B の方がより高エネルギー側にシフトしているのは、フッ素ドーパにより  $-\text{OH}$  の濃度が低減されたことに対応している。また、B では、7.6 eV に大きな ( $\alpha \approx 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) 吸収があることから、高速成長したフッ素ドーパ膜にはかなりの量の ODC が存在すると考えられる (報告されている  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  の吸収断面積、 $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  [49] を用いると、その数密度は約  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と計算される)。スペクトル C と D の比較においても、 $-\text{OH}$  の濃度が低減したことによる吸収端の青色シフトが認められるが、低速成長膜においては  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  による吸収は認められない。なお、 $-\text{OH}$  による吸収に関しては、8.1 eV (150 nm) における吸収係数  $\alpha = 0.062 \text{ cm}^{-1}/\text{ppm}$  という値が報告されている [37]。表 2.3 にあげた試料では、最も  $-\text{OH}$  の濃度が低い D 膜においても、8.1 eV における吸収は  $\alpha \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$  という大きな値を示すが、上記の値を外挿すると約 3% となり、IR スペクトルから求めた 0.5% より大きな値となった。

## 2.4 膜成長反応機構と欠陥生成機構

### 2.4.1 製膜後の重水素ランプ照射の効果

石英ガラス薄膜中の構造欠陥の結合エネルギーは、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$  では 3 ~ 4 eV、 $\equiv\text{Si}-\text{F}$  でも高々 5 ~ 6 eV [14] である。一方、 $\text{D}_2$  ランプ光の輻射ピークのエネルギーは 7.71 eV に達する。したがって、製膜後に  $\text{D}_2$  ランプ光を膜に照射すると、膜中の構造欠陥が変化する可能性がある。そこで、表 2.4 に示す 4 種の典型的な  $\text{D}_2$  ランプ光 CVD 石英ガラス薄膜について、 $10^{-4} \text{ Pa}$  台の真空中、試料温度 200 °C で、 $\text{D}_2$  ランプ光を照射した後、IR、EPR、VUV スペクトルを測定した。

図 2.2.3 は、高速成長した非フッ素ドーパ膜 (膜 C) の  $\text{D}_2$  ランプ光照射前後の IR スペクトルである。 $\text{D}_2$  ランプ光の照射により、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$  と 880  $\text{cm}^{-1}$  のピークが減少したが、 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  に関しては、ほとんど変化がなかった。これらの構造欠陥起因の IR ピークの



表 2.3 重水素ランプ光CVDにより合成した石英ガラス薄膜の特性

試料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	成長速度 ( $\text{nm}/\text{min}$ )	F量 (at.%)	OH量 (mol.%)	880 $\text{cm}^{-1}$ 吸収 ( $\text{cm}^{-1}$ )
A	3	26	0	2.7	67
B	1	59	2.7	0.9	25
C	1	5.0	0	1.5	0
D	1	7.7	2.9	1.5	0

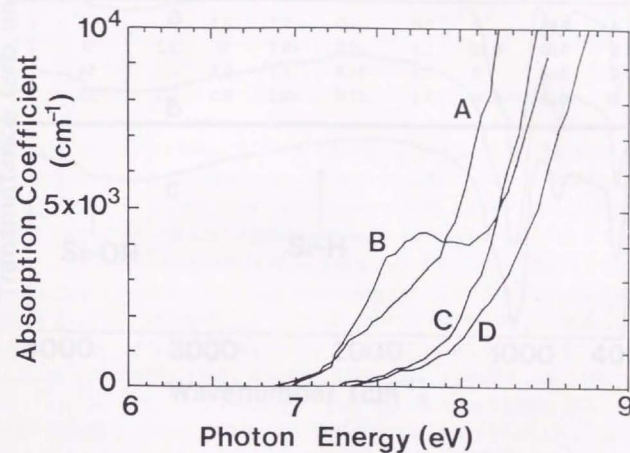


図 2.2.2 重水素ランプ光CVD石英ガラス薄膜の真空紫外吸収スペクトル。  
A～D は表 2.2 参照。

表 2.4 重水素ランプ光CVDにより合成した石英ガラス薄膜の特性

試料	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	厚さ (μm)	成長速度 (nm/min)	H量 (at.%)	OH量 (mol.%)	F量 (at.%)	880 cm <sup>-1</sup> 吸収 (cm <sup>-1</sup> )
A	0.03	0	1.0	5.0	0.7	0.5	--	8
B	0.03	0.13	1.3	10.0	<0.1	0	2.2	0
C	0.16	0	1.3	34.2	1.1	0.8	--	54
D	0.16	0.16	1.1	62.9	<0.1	0.5	2.3	33

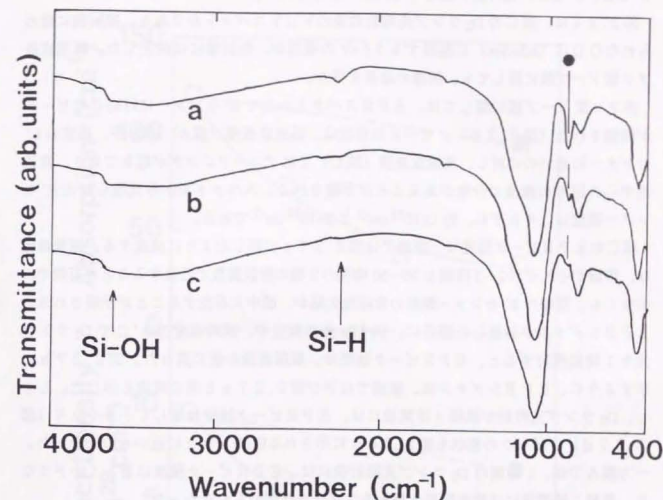


図 2.23 高速成長非フッ素ドーブ膜(表 2.4 の C) の赤外吸収スペクトル。

- (a) as-grown 膜、(b) 200°C、真空中で 1 時間重水素ランプ光を照射した膜、  
(c) 同 2 時間照射した膜。膜中の各種構造欠陥の減少が認められる。●は 880 cm<sup>-1</sup> の吸収



強度と照射時間の関係を、図 2.2.4 に示す。 $\equiv\text{Si-H}$  と  $880\text{ cm}^{-1}$  の照射によるピークの減少の間には良い相関が認められた。これらの効果が  $\text{D}_2$  ランプ光によることは、 $200^\circ\text{C}$  の熱処理だけでは、 $\equiv\text{Si-H}$  と  $880\text{ cm}^{-1}$  の減少が僅かであったことから明らかである (図 2.2.5)。なお、他の膜に関しても同様の結果を得た。

図 2.2.4 は、膜 C の  $\text{D}_2$  ランプ光照射前後の VUV スペクトルである。照射前に認められた ODC ( $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ) に起因する  $7.6\text{ eV}$  の吸収が、照射後には消失した。高速成長フッ素ドーパ膜に関しても、同様の結果を得た。

非フッ素ドーパ膜に関しては、EPR スペクトル上で  $\text{E}'$  センターに対応したピークが観測された (図 2.2.6)。ピークの形状は、低速成長膜 (膜 A) の方が、通常の  $\text{E}'$  センターに近いのに対し、高速成長膜 (膜 C) ではブロードニングが起きており、常磁性中心の回りの構造に分布があることが示唆される。スペクトルから見積られた  $\text{E}'$  センター密度は、それぞれ、約  $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  と  $2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  である。

膜 C の EPR ピーク強度は、室温では図 2.2.7 a に示したように減衰する。減衰曲線は、寿命がそれぞれ 2~3 時間と 30~50 時間の 2 種の指数関数で近似することが可能で、少なくとも 2 種類の  $\text{E}'$  センター類似の常磁性欠陥が、膜中に存在することが示唆される。EPR シグナルが減衰した膜 C に、 $10^{-4}\text{ Pa}$  台の真空中、試料温度  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{D}_2$  ランプ光を 1 時間照射すると、EPR ピーク強度は、製膜直後の値に戻った。図 2.2.7 b に示すように、EPR シグナルは、室温では再び図 2.2.7 a と同じ減衰を示した。しかし、 $\text{D}_2$  ランプ光照射が累積 3 時間後には、EPR ピーク強度は著しく小さくなり (図 2.2.7 d)、ピークの形状も図 2.2.6 a に示される  $\text{E}'$  センターに近いものとなった。一方膜 A では、1 時間の  $\text{D}_2$  ランプ光照射後には、EPR ピーク強度は著しく小さくなり、累積 2 時間後には検出限界を超えるシグナルは認められなかった。

これに対して、フッ素ドーパ膜では、 $\text{D}_2$  ランプ光の照射に関係なく常磁性欠陥の密度は、検出感度 ( $3 \times 10^{16}\text{ spins}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) を超えることはなかった。

以上のように、比較的欠陥の多い膜についても、膜合成後に光照射することによって、熱アニーリングでは達成できない構造欠陥の除去 (光アニーリング) ができることがわかった。この機構については、2.4.3 で述べる。

#### 2.4.2 赤外吸収ピーク ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) の帰属

シリコン熱酸化膜のような良質の石英ガラス薄膜には  $880\text{ cm}^{-1}$  の吸収は無い。したがって、 $880\text{ cm}^{-1}$  の吸収の起源は何らかの構造欠陥にあり、これまでに、さまざまな欠陥構造モデルが提案されている。それの中で主なものは、(1) E. Rittner は、特別に合成したシリコン亜酸化物  $\text{Si}_2\text{O}_3$  に  $880\text{ cm}^{-1}$  の吸収があることから、 $\text{Si}_2\text{O}_3$  構造の骨格振動のモー

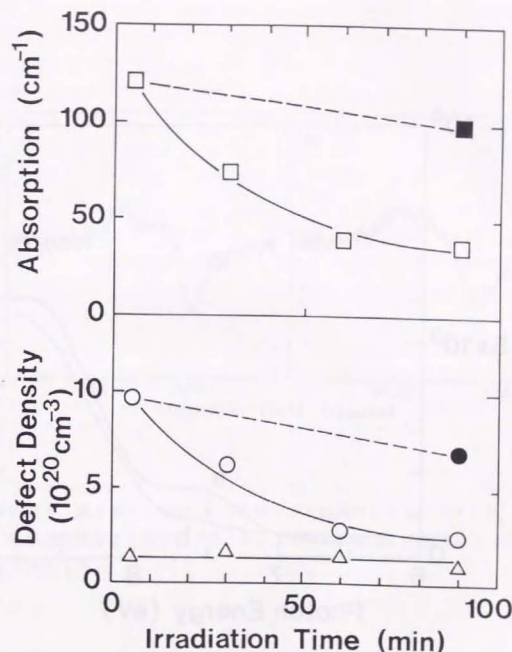


図 2.2.4 膜中の各種構造欠陥密度の重水素ランプ光の照射時間依存性。

□:  $880\text{ cm}^{-1}$ 、○: Si-H、△: Si-OH、黒塗りの記号は  $200^\circ\text{C}$ 、真空中に 1 時間放置しただけの膜。

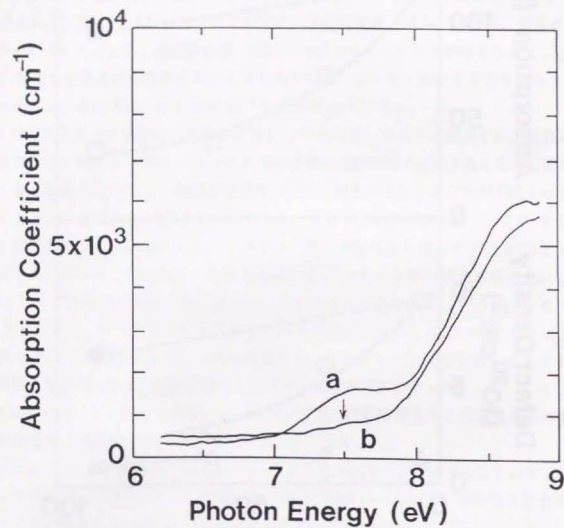


図 2.25 高速成長非フッ素ドーパ膜 (表 2.4 の C) の真空紫外吸収スペクトル。

(a) as-grown 膜、(b) 200 °C、真空中で 1 時間重水素ランプ光を照射した膜。 $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  による吸収がほぼ消滅した。

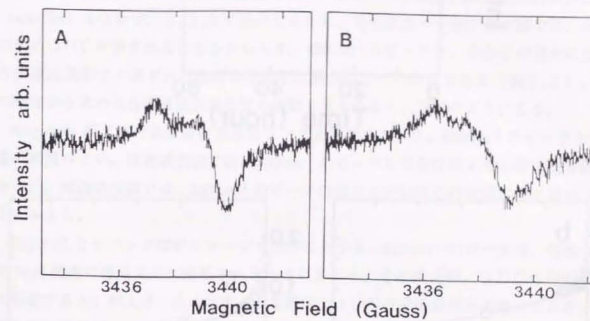


図 2.26 重水素ランプ光 CVD 石英ガラス薄膜の EPR スペクトル。

A. 低速成長非フッ素ドーパ膜 (表 2.4 の A)。B. 高い速成長非フッ素ドーパ膜 (表 2.4 の C)。



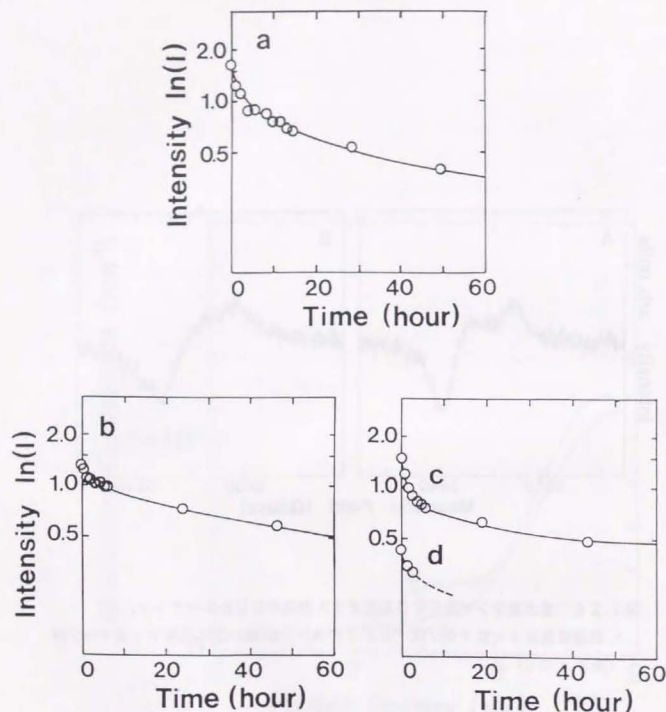


図2.27 高速成長非フッ素ドーブ膜(表2.4のC)のE'センター密度の室温放置時間依存性。

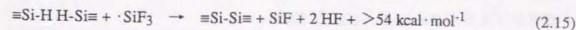
- (a) as-grown 膜、(b) 200°C、真空中で1時間重水素ランプ光を照射した膜。  
(c) 同2時間照射した膜、(d) 同3時間照射した膜。

ドの一つに帰属した[50]。(2) G. Lucovsky 等は、酸素欠乏石英ガラス  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> 中の Si-H の振子 (wagging) 振動に帰属した。つまり、水素化非晶質シリコン  $\alpha$ -Si:H における 600 cm<sup>-1</sup> のピークが、シリコンの背後に結合した酸素原子の電子誘起効果により 880 cm<sup>-1</sup> にシフトしたと考えた[51]。(3) W. R. Knolle 等は、シリコン原子と非架橋酸素原子との間の相互作用による吸収帯が 800-900 cm<sup>-1</sup> にあるという理論計算の結果と 880 cm<sup>-1</sup> のピークが、Si-H 量だけに相関を示すという実験結果から、 $\equiv\text{Si-O-H-Si}\equiv$  という構造を提案した[52]。

本実験の結果からは、(1) は否定される。何故なら、Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造は必然的に ODC ( $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ) を含むが、2.3.3 で述べたように、高速成長フッ素ドーブ膜では、かなりの量の ODC が含まれるにもかかわらず、880 cm<sup>-1</sup> のピークは、ODC が僅かに含まれる高速成長非フッ素ドーブ膜の半分以下に減少していたからである(表2.3)。IR の測定から求めた各種構造欠陥密度の挙動をまとめると、以下のようになる。

As-grown 膜または合成後の重水素ランプ光照射において、880 cm<sup>-1</sup> のピークと Si-H 量の相関がよい。低速成長膜では、880 cm<sup>-1</sup> のピークと ODC はともに検出限界以下であった。高速成長膜では、880 cm<sup>-1</sup> のピークの減少分が ODC の生成に置き換わったようにみえる。

以上のこととバンド幅がシャープであることから、880 cm<sup>-1</sup> のピークは、特殊な構造の Si-H 関連の構造欠陥に帰属されるべきと考える。その構造が、ODC の前駆体であると仮定すると、例えば、次に示すような構造および ODC 生成反応が考えられる。フッ化シラン系ラジカル反応については、次節で詳しく述べる。



#### 2.4.3 膜成長反応機構

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の混合ガスから、D<sub>2</sub> ランプ光 CVD により石英ガラス薄膜を合成して得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 膜成長速度の促進。膜成長速度は、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の流量に比例し、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量のおよそ2乗に比例した(式2.14)。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量は、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> を混合しないときに膜成長速度が Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の流量に比例する領域に設定した。なお、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> と O<sub>2</sub> のみからは膜は得られなかった。
- (2) フッ素のドーブ。膜中のフッ素は  $\equiv\text{Si-F}$  の形で存在し、その量は、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub> の流量のみに依存し、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 流量および膜成長速度には関係がない。また、ドーブされるフッ素

量には上限があり、その値は高々3%であった。

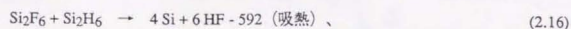
(3) 構造欠陥の減少。非フッ素ドーパ膜中の-OH、-Hなどの欠陥が、同じ膜成長速度では、フッ素のドーパとともに減少した。ただし、高速成長フッ素ドーパ膜では、新たにODC (=Si-Si=)が生じた。また、フッ素ドーパ膜では、常磁性欠陥密度が、非フッ素ドーパ膜の1/100以下であった。

(4) SiF<sub>4</sub>の混合では、上記(1)～(3)の効果はなかった。一方、熱CVDにより膜を合成すると、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>を混合したときは、若干量のフッ素が膜にドーパされたが、膜成長速度の促進は認められなかった。したがって、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、O<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の混合ガスに重水素ランプ光を照射したときの(1)～(3)の効果は認められた。

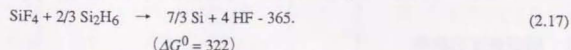
これらの実験の結果から、次のような膜成長反応機構のモデルを提案し考察した。

(a) Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>起源のラジカルが成膜反応に直接寄与するモデル

本実験のような低温(200℃)の条件では、紫外光の照射がないときはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(SiF<sub>4</sub>)の直接反応が困難であることは、以下の熱化学反応式がいずれも吸熱であることから推測される(式中に反応の標準エンタルピーを併記。エネルギーの単位はkcal・mol<sup>-1</sup>)。関連化学種の298 Kにおける標準生成エンタルピー(ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>)および標準生成自由エネルギー(ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup>)を、表2.5にあげる[17, 21, 53]。したがって、これらのガスの混合だけによってSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>からラジカルが生じる可能性は小さいと考えられる。



(反応の標準ギブス自由エネルギー: ΔG<sup>0</sup>= 520)



また、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(SiF<sub>4</sub>)の熱分解温度は高く(700℃以上)[17, 54]、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(SiF<sub>4</sub>)とO<sub>2</sub>の直接反応も低温では考えられない。SiF<sub>4</sub>では混合の効果が無かったことから、次に示すようなSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の光解離生成ラジカルとSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>反応も、SiF<sub>4</sub>同様に進み難いと考えられる。

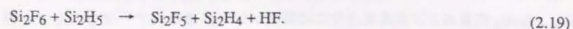
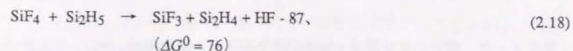


表2.5 重水素ランプCVDによる石英ガラス薄膜合成反応における  
関連化学種の標準生成エンタルピー(ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>)および  
標準生成自由エネルギー(ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup>) [17,21,53]

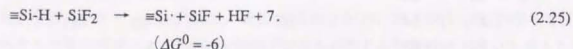
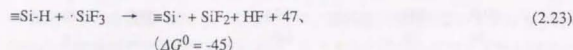
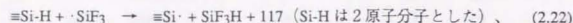
化学種	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol at 298 K)	ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup>	化学種	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (kcal/mol at 298 K)	ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup>
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19	30	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-569	-552
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	61	SiF <sub>4</sub>	-386	-376
H <sub>3</sub> SiSiH	80	81	SiF <sub>3</sub>	-258	-255
H <sub>3</sub> SiSiH <sub>2</sub>	57	59	SiF <sub>2</sub>	-148	-150
Si <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	106	103	SiF	2	-6
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	84	78			
SiH <sub>4</sub>	8	14	SiHF <sub>3</sub>	-283	
SiH <sub>3</sub>	48	48			
SiH <sub>2</sub>	58	54	HF	-65	-65
SiH	92	85			
			H <sub>2</sub> O	-58	-55
SiO	-24	-30	OH	9	8
SiO <sub>2</sub> (α-quartz)	-218	-205	O	60	55



以上の議論は、実際の実験結果とも矛盾しない。

SiF<sub>6</sub> の光解離の可能性については 2.2.1 で考察したが、上記の (1) ~ (3) の効果が紫外光照射のときのみ認められたことから、光照射の結果 SiF<sub>6</sub> から生成したラジカル (SiF<sub>x</sub>, x=(2), 3) が膜生成機構に寄与していることが推測される。これらのラジカルの O<sub>2</sub> または O 原子に対する反応性は不明だが、反応せずにそのまま膜成長表面まで拡散するものがあるとすると、次のような表面反応モデルが考えられる。

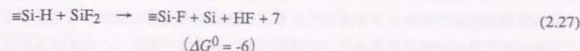
ラジカルである SiF<sub>x</sub> の反応性と HF の大きな生成エンタルピーに注目すると、膜成長表面では、たとえば、次の反応により、SiF<sub>x</sub> が ≡Si-H や ≡Si-OH を除去し表面に活性なサイトを残して、酸化 (膜成長) 反応を促進するという機構が考えられる。



このように、表面に活性なサイトが生じた結果、酸化反応が促進されるという機構は、M. Morita らによって、酸素と三フッ化窒素 (NF<sub>3</sub>) の混合ガス雰囲気における単結晶シリコンの低温酸化での ArF エキシマレーザ照射効果として報告されている[56]。この系では、NF<sub>3</sub> の光解離により生じたフッ素系ラジカルとシリコン表面の反応により、シリコンダングリングボンド (≡Si·) が生成して表面が活性化された結果、酸化反応が容易に進むと説明されている。この他に、式 2.21~24 の反応は、次に示すような反応による酸素原子の消費を妨げることによって、結果的に酸化反応を促進すると考えられる。



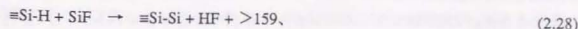
フッ素ドーブの機構に関しては、例えば、次の反応により ≡Si-H がより強い結合である ≡Si-F に置換されるものなどが考えられる。



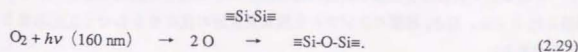
以上の反応機構では、SiF<sub>x</sub> は反応系外に排気されなければ、膜成長表面で反応を繰り返して膜成長を促進して、最終的には α-SiO<sub>2</sub> ネットワークの一部となり、若干量のフッ素がドーブされることが示され、実験結果を定性的に説明することができる。

SiF<sub>6</sub> の混合による反応速度の増加分は、式 2.14 で示されるように、SiF<sub>6</sub> の流量に比例し、SiF<sub>6</sub> の流量のおよそ 2 乗に比例した。この反応速度式は、SiF<sub>6</sub> が存在すると、膜成長には、SiF<sub>6</sub> 1 分子当り見かけ上 SiF<sub>6</sub> 2 分子が寄与することを示す。これだけでは、特定の反応過程に同定することは不可能だが、例えば、まず SiF<sub>6</sub> 1 分子と SiF<sub>6</sub> 起源のラジカル 1 分子の反応により成長表面に活性なサイトを発生し、そこに SiF<sub>6</sub> もう 1 分子が反応して膜が成長するという機構が考えられる。この場合、初めの反応が律速であるとする、反応速度式は式 2.14 で示されるものになり得る。このように活性サイトがまず発生してそこに膜形成分子が反応する機構に関しては、非晶質シリコン薄膜成長表面における SiH<sub>3</sub> ラジカルの反応[57]などが報告されている。ただし、本研究で取り上げた系の場合は、その具体的な機構の解明にはさらに多くの実験的事実の積み重ねが必要である。

さらに、SiF<sub>x</sub> による膜成長の促進は、ある限界をこえると、膜中の ≡Si-Si≡ 密度が増大することを示唆する結果を得ている。これは不完全反応 SiF<sub>6</sub>、未反応溶存 O<sub>2</sub> の増大などの直接的原因の他に、上記の反応機構内では、SiF<sub>x</sub> との反応により生じた膜成長表面の活性なサイト (≡Si·) の密度が高くなり過ぎて酸化反応ではなく、次のような反応が起きるためと考えられる。



2.4.1 で述べたように、そのようにして薄膜内に生成した ≡Si-Si≡ の密度が、成膜後の重水素ランプ光照射により減少するのは、溶存 O<sub>2</sub> による酸化が起きるためと考えられる。



以上述べたように、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルが成膜反応に直接寄与するモデルは、膜成長速度の増大や構造欠陥の減少、フッ素ドーパなどの機構を定性的に説明することができるが、可能な反応過程が幾段にもわたり定量的な扱いが困難である。このモデルの検証には、今後実験的には、反射赤外分光などを用いて膜成長表面に  $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルが存在していること、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  の流量をさらに微量な領域で制御してフッ素ドーパ量と膜成長速度の関係などを明らかにする必要があると考えられる。

#### (b) 気相における反応を考慮したモデル

反応ガスの圧力 (133 Pa) は粘性流領域であり、 $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  ( $\text{Si}_2\text{F}_6/\text{SiF}_4$ ) の流量比は 100:10:1 である。したがって、光解離生成ラジカルを含むさまざまな化学種は、存在比に比例した頻度で互いに衝突を繰り返し、気相中においても反応が進む。このため本実験条件では、室温で  $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  を導入しただけでも石英ガラスの微粉を生じた。このような条件では、基板に到達して膜を形成するはずの  $\text{Si}_2\text{H}_6$  などの化学種が気相で消費されてしまうために、膜成長速度は原料ガスの流量比に比べてかなり小さくなる可能性がある。実際、本実験において  $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  の流量比 ( $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ) が 0.16 のときには、仮に気相における  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の消費がなければ  $2.9 \times 10^{18} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  分子が基板に飛び込むと計算されるので、それらがすべて酸化されて  $\alpha\text{-SiO}_2$  となるとすると、最大膜成長速度は  $1300 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  にもなるが、実際は  $25 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  にすぎない。

本研究では、気相における石英ガラス微粉の具体的な生成機構については検討していないが、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルの存在により気相における  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の消費が抑制された結果、膜成長速度が見かけ上増大するという機構が考えられる。しかし、 $\text{SiF}_3$  などの  $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルと  $\text{Si}_2\text{H}_6$  あるいは石英ガラスの微粉の前駆体 (例えば  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ) との反応では、(a) で検討したように、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  あるいは前駆体を活性化させてむしろ微粉の生成を促進させる可能性がある。

上記の議論は  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の光解離で生じたラジカルの存在を前提としているが、2.2.1 で議論したように、光解離で生じた酸素原子と  $\text{Si}_2\text{F}_6$  の反応により  $\text{SiF}_3$  などのラジカルが生成する可能性もあり、この場合は、酸素原子の消費により微粉の生成が抑制されることにより膜成長速度が増大することが考えられる。ただし、このモデルでは式 2.14 で示される膜成長速度の  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の分圧依存性を直接導き出すことは困難である。また、フッ素ドーパおよびそれに伴った膜中構造欠陥の減少などの効果を説明するためには、(a) で議論したような、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルと膜成長表面の反応を合わせた反応機構を考える必要がある。

以上の考察により、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  から重水素ランプ光 CVD 法により  $\alpha\text{-SiO}_2$  薄膜を合成したときの  $\text{Si}_2\text{F}_6$  混合の効果は、紫外光照射により生成した  $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルが関係した反応により説明することが現時点では最も妥当であると結論される。しかし、膜成長表面の反応にそれらのラジカルが直接寄与するモデルや気相における反応を考慮したモデルでは、その効果を定性的に説明するだけにとどまった。これらのモデルの検証およびさらに定量的なモデルへ発展させるためには、今後、さまざまな条件における実験結果の蓄積と分光学的手段などを用いた反応のその場診断が必要である。フッ素ドーパによる常磁性欠陥密度の低減および真空紫外光照射に対する耐性の増加については次章で考察する。

## 2.5 まとめ

本章では、光 CVD 法による石英ガラス薄膜の合成における、原料ガスへのフッ化シラン系ガスの混合の効果について述べた。

$\text{Si}_2\text{H}_6$  と  $\text{O}_2$  に  $\text{Si}_2\text{F}_6$  を混合して、重水素ランプ光 CVD 法により  $\alpha\text{-SiO}_2$  薄膜を合成した結果、(1) 膜成長速度が促進される、(2)  $\equiv\text{Si-OH}$ 、 $\equiv\text{Si-H}$  などの構造欠陥が、フッ素のドーパとともに減少する、という効果が認められた。これらの効果は、 $\text{SiF}_4$  の混合によつては生じなかったことなどから、紫外光照射により生成した  $\text{Si}_2\text{F}_6$  起源のラジカルを含んだ反応により説明することが最も妥当であると結論された。しかし、現状ではその効果を定性的に説明するモデルを提案するだけにとどまった。モデルの検証およびさらに定量的なモデルへ発展させるためには、今後、さまざまな条件における実験結果の蓄積と分光学的手段などを用いた反応のその場診断が必要である。

また、本研究では、上記の方法によるフッ素ドーパにより石英ガラス薄膜の膜質が、通常の光 CVD 法により同一条件で得られるものより向上することがわかった。シリコン熱酸化膜に匹敵する石英ガラス薄膜を、200~300 °C という低温でさまざまな基板上に合成するために、膜合成条件のより精密な制御を行い、膜合成プロセスにおいてフッ素系ラジカルを最大限に有効作用させることが、今後の課題である。



1. H. Imai, K. Arai, Y. Fujino, Y. Ishii, and H. Namikawa, *Phys. Chem. Glass.* **29**, 54 (1988).
2. Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka, and Y. Ashida, *J. Appl. Phys.* **55**, 1234 (1984).
3. Y. Tarui, J. Hidaka, and K. Aota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L827 (1984).
4. K. Inoue, M. Michimori, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 805 (1987).
5. P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie, and G. J. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 716 (1982).
6. H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, p.227, Wiley & Sons, New York (1978).
7. 浜松ホトニクスカタログ
8. 工藤恵栄、分光学的性質を主とした基礎物性図表、p.498、共立出版、1972。
9. U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Washida, and T. Ibuki, *J. Chem. Phys.* **85**, 4867 (1986).
10. G. G. A. Perkins and F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3764 (1980).
11. p.177 of ref. 6.
12. 鷺田伸明、畠山史郎、梶本興亜、国立公害研究所研究報告、**85**, 46 (1985).
13. p.237 of ref. 6.
14. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, F-197, ed. R. C. Weast, CRC Press, Boca Raton (1989).
15. S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, and R. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.2401 (1973).
16. a.  $C_2H_6$ , A.D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle, and D. W. Turner, *J. Mass Spectrosc. Ion Phys.* **1**, 285 (1968); b.  $C_2F_6$ , P. Sauvageau, J. Doucet, R. Gibert, and C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.* **61**, 391 (1974).
17. F-206 of ref. 6.
18. a.  $Si_2H_6$ , Gmelin Si.; b.  $Si_2F_6$ , Gmelin Si suppl. B7, 320 (1992).
19. E. F. Pearson and K. K. Innes, *J. Mol. Spectrosc.* **30**, 232 (1969).
20. H. Koinuma, T. Manako, H. Natsuaki, H. Fujioka, and K. Fueki, *J. Non-Cryst.* **77 & 78**, 801 (1985).
21. D-43, F-210 of ref.14 (The all data from *JANAF Thermochemical Tables.*).
22. F. W. Lampe, and J. Biedrzycki, *Spectrochim. Acta A* **46**, 631 (1990).
23. M. Schmeißer and K. P. Ehlers, *Angew. Chem.* **76**, 781 (1964).
24. Y. Muranaka, T. Motooka, D. Lubben, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **66**, 910 (1989).
25. 西川哲、松橋秀明、大野清伍、第36回応用物理学関係連合講演会、予稿集 508, 3p-P-3 (1989).
26. J. Wong and C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, p.519, Dekker, New York (1976).
27. p.511 of ref. 8.
28. I. T. Godmanis, A. N. Trukhin, and K. Hubner, *Phys. Stat. Sol. B* **116**, 279 (1983).
29. H. Imai, K. Arai, T. Saito, S. Ichimura, H. Nonaka, J.-P. Vigouroux, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, *The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>*, ed. R. A. B. Devine, p.153, Plenum, New York (1988).
30. D. M. Krol, and E. M. Rabinovich, *J. Non-cryst. Solids*, **82** 143 (1986).
31. M. H. Brodsky, M. Cardona, and T. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
32. K. Yamamoto, M. Tsuji, K. Washio, H. Kasahara, and K. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 925 (1983).
33. R. A. Weeks, *J. Appl. Phys.* **27**, 1376 (1956).
34. F. J. Feigl, W. B. Fowler, and K. L. Yip, *Solid State Commun.* **14**, 225 (1974).
35. M. Stapelbroek, E. J. Friebele, D. J. Griscom, and G. H. Sigel, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 313 (1979).
36.  $\equiv Si^-$ , D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 51 (1985).
37.  $\equiv Si^-$ , H. Imai, K. Arai, H. Hosono, Y. Abe, T. Arai, and H. Imagawa, *B* **44**, 4812 (1991).
38. POR, E. J. Friebele, D. J. Griscom, M. Stapelbroek, and R. A. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1346 (1979).
39. POR, H. Nishikawa, R. Nakamura, R. Tohmon, and Y. Ohki, *Phys. Rev. B* **41**, 7828 (1990).
40. J. M. Bridges, J. Z. Klose, and W. R. Ott, *Ext. Abst. Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Phys.* **3**, 53 (1980).
41. p.280 of ref. 8.
42. P. Dumas, J. Corset, Y. Levy, and V. Neuman, *J. Raman Spectrosc.* **13**, 134 (1982).
43. T. Goda, H. Nagayama, A. Hishinuma, and H. Kawahara, *MRS Symp. Proceed.* **105**, 283 (1987).
44. H. Takahashi, A. Oyobe, M. Kosuge, and R. Setaka, *Proceed. Euro. Conf. Optical Communication*, p. (1986).
45. T. Usami, K. Shimokawa, and M. Yoshimaru, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 408 (1994).
46. J. Klerer, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 503 (1965).
47. J. E. Shelby, J. Vitko, Jr., and R. E. Benner, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, C-59 (1982).
48. C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Muller, and S. Kalbitzer, *J. Non-Cryst. Solids* **35 & 36**, 255 (1980).
49. H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, *Phys. Rev. B* **38**, 12772 (1988).
50. E. Ritter Opt. Acta, **9**, 197 (1962).
51. G. Lucovsky and D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2231 (1987).
52. W. R. Knolle, H. R. Maxwell, Jr., and R. E. Benenson, *J. Appl. Phys.* **51**, 4385 (1980).
53. M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1206 (1986).
54. p.114 of ref. 17b.
55. S. Koda, S. Suga, S. Tsuchiya, T. Suzuki, C. Yamada, and E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 35 (1989).



56. M. Morita, S. Aritome, T. Tanaka, and M. Hirose, Appl. Phys. Lett. 49, 699 (1986).  
57. A. Matsuda and K. Tanaka, J. Appl. Phys. 60, 2351 (1986).

### 第3章 オージェ電子分光による石英ガラス薄膜表面における 酸素欠乏欠陥生成の観察

#### 3.1 研究の目的

オージェ (Auger) 電子分光法 (AES) は、物質表面の電子状態の探索には欠くことのできない便利な測定手法である。特に、この方法は、同様の目的に用いられる X 線光電子分光法に比べて、表面敏感性に優れており、測定する元素の化学的環境の変化にも敏感に対応したスペクトルを与えるなど、表面反応過程のモニタという応用の観点からも重要である[1]。しかし、石英ガラスは、絶縁体であるため、オージェ電子の励起電子ビームを照射すると数々の問題を生じる。特に、励起電子ビームによって構造欠陥を生成しやすいという問題は、本来非破壊測定法であるはずの AES を石英ガラス薄膜の評価に用いる上で大きな障害となっている。

本研究では、上記の問題解決の糸口として、以下のことを目的とした。即ち、励起電子ビームにより生成する構造欠陥の生成機構、および電子線量の欠陥生成限界などを明らかにして、AES による石英ガラス薄膜の評価法を確立すること。そして、実際に、重水素ランプ光 CVD 法で合成したフッ素ドーパド石英ガラス薄膜の評価を行うことである。また、高エネルギー電子ビームと石英ガラスの相互作用による欠陥生成の機構は、VUV レーザーや  $\gamma$  線などの他の高エネルギー粒子を用いて得られた結果[2、3]との比較により理解することができると期待される。

#### 3.2 石英ガラス中の酸素欠乏欠陥

##### 3.2.1 石英ガラス中の酸素欠乏欠陥のオージェ電子分光スペクトル

石英ガラス ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ) ネットワーク中の Si 原子の LVV 遷移による AES スペクトルは、その化学状態にきわめて敏感である。石英ガラス薄膜中の酸素欠乏欠陥 (ODC、 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ) は、 $dN(E)/dE$  モードの AES スペクトル上で、89 eV の位置にピークを生じる[4] (図 3.1)。このエネルギー位置は、単結晶シリコンのピーク[5]より約 3 eV 低い。一方、高エネルギー電子線を石英ガラス薄膜に照射すると、 $\text{SiO}_2$  ネットワーク中の  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  結合が開裂し、ODC を誘起しやすい。その機構としては、シリコンと酸素の原子間オージェ過程により  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  結合の開裂 ( $\text{O}^*$  の脱離) が起きるという Knotek-Feibelman 過程[6]などが考えられている。このために、もともと ODC を含まない石英ガラス薄膜であっても、AES の測定中に、励起電子ビームの全ドーズ量 (単位面積当りの照射電子数、単位:  $\text{electrons}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) が一定値を越えると欠陥が生じてし

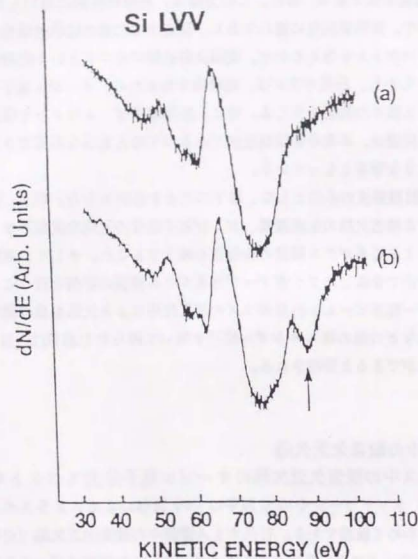


図 3.1 Si LVV オージェ電子スペクトル[4]。

(a) シリコン熱酸化膜、(b) (a) に約  $6 \times 10^{19}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$  の電子を照射して酸素欠乏欠陥を生じさせた膜。

まう。次節で詳述するように、その値は電子のエネルギーとドーズ率（単位時間単位面積当りの照射電子数、単位：electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$ s $^{-1}$ ）、さらに照射方法（スポットまたはラスタ）などに依存するので、ODC を誘起しない測定条件を予め確定しておく必要がある。

例えば、本研究においては、ジシランと酸素から重水素ランプ光 CVD 法により合成した石英ガラス薄膜を、その場で評価室に搬送して、フィラメント内蔵方式の円筒鏡型分析器（ULVAC  $\phi$  10-155）により AES スペクトルを測定した場合、励起電子ビームのエネルギーが 300 eV のとき試料電流が  $1.0 \mu$  A 以下（ビーム径 0.8 mm）であれば、測定時間が 50 分に達しても ODC を生じなかった。したがって、この測定条件（エネルギー 300 eV、ドーズ率  $1.24 \times 10^{15}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$ s $^{-1}$ ）の電子ビームに対しては、ODC 生成に関する全ドーズ量の閾値は  $3.72 \times 10^{18}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$  以上である。

### 3.2.2 石英ガラス薄膜中での電子ビームのエネルギー散逸による欠陥生成

エネルギーが高々数 keV 程度の電子ビームを石英ガラスに照射しても、SiO $_2$  のネットワーク中の酸素原子を直接叩きだして（knock-on）ODC を生じることはいない。むしろ、薄膜中で電子ビームが、そのエネルギーを散逸する過程で ODC の生成を伴うと考えられる。

石英ガラス薄膜における電子ビームの入射範囲は、T. E. Everhart 等が与えた電子エネルギー散逸関数[7]によって計算することができる。彼らは、入射エネルギー ( $E_p$ ) が 5 ~ 25 keV の電子ビームに関しては、電子ビームの侵入距離を電子到達範囲 ( $R_G$ ) で規格化すると、深さ-ドーズ曲線の形状は、電子エネルギーに関係なく不変であることを示した。すると、厚さ  $x_0$  の薄膜で電子の失う全エネルギー ( $E_d$ ) は次式で与えられる。

$$E_d = f E_p \int_0^{y_0} \lambda(y) dy \quad (3.1)$$

ここで、 $f E_p$  は薄膜に注入された実効的なエネルギー量（因子  $f$  は電子の後方散乱の効果の補正だが、本研究の系では、弾性後方散乱の寄与は無視できるので[8]、 $f=1$  とした）、 $y$  は  $R_G$  で規格化した距離である。即ち、 $y = x/R_G$ 、 $y_0 = x_0/R_G$ 。規格化された深さ-ドーズ曲線は、3 次の多項式  $\lambda(y)$  によって次のように表される。

$$\lambda(y) = 0.60 + 6.21y - 12.40y^2 + 5.69y^3 \quad (3.2)$$

$R_G$  と  $E_p$  には次に示す関係がある。

$$R_G(\text{nm}) = 18.1 E_p^{1.75} (\text{keV}) \quad (3.3)$$

したがって、以上のことが  $E_p < 5 \text{ keV}$  においても成立するとすれば、石英ガラス薄膜における  $R_G$  とエネルギー散逸を式 3.1~3 から求めることができる。表 3.1 に計算結果をまとめた。また、 $E_p$  の電子ビームのエネルギー散逸曲線を図 3.2 に示す。

ODC を含む欠陥は当然  $R_G$  以内で生成するので、膜厚が  $R_G$  より大きい場合は、破壊された領域の下に、無欠陥な領域があるはずである。本研究では、以下のようにしてこのことを確認した。

光 CVD により合成した非フッ素ドーパド石英ガラス薄膜（膜厚約 100 nm）を試料に用いた。試料は、その場で評価室に搬送した。評価室では、励起電子ビームを、エネルギー 300 eV、試料電流 1.0  $\mu\text{A}$  で ODC 生成の閾値以上のドーズ量となるように予め照射して、試料に ODC を生成した。酸素欠乏による屈折率の増大のために、ODC を含む領域は電子ビーム径と同径の 0.8 mm のスポットとして肉眼で確認できた。この後、 $\text{Ar}^+$  イオンビームにより試料表面をエッチングしながら、AES スペクトルを測定して ODC の評価を行った。測定に用いた励起電子ビームは、3.2.1 で述べた ODC を生成しない条件に設定した。即ち、エネルギー 300 eV、試料電流 1.0  $\mu\text{A}$ （ビーム径 0.8 mm）で、測定時間を 5 分以内として、全ドーズ量を ODC 生成の閾値である  $3.72 \times 10^{18} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2}$  の 1/10 以下に抑ええた。エッチング用  $\text{Ar}^+$  イオンは、エネルギーを 3 keV、イオン電流を 100 nA に設定して、試料に対して  $10^\circ$  の低角で入射したため、試料位置におけるラスト範囲は 2 mm $\times$ 10 mm であった。（図 3.3）。この条件では、石英ガラスのエッチング速度は約 0.04 nm $\cdot$ min $^{-1}$  となり、新たに ODC を生成することなく、表面層を取り除くことができる。

エッチング開始直後は、スペクトル上で ODC 起因のピークが認められたが、ODC を含む領域が取り除かれると、ピークは消滅した（図 3.4）。このようにして求めた欠陥生成領域の深さは約 9.0 nm である。一方、0.3 keV の電子ビームでは  $R_G$  は 2.2 nm と計算された（表 3.1）。ODC を含む領域のエッチング速度が、無欠陥領域より大きいとすれば、上記の実験値と計算値は良い一致を示すと考えられる。

表 3.1 石英ガラスにおける電子到達距離 ( $R_G$ )

およびエネルギー散逸  $\left( \int_0^{y_0} \lambda(y) dy \right)$

$E_p$ (keV)	$R_G$ (nm)	厚さ 10 nm		厚さ 100 nm	
		$y_0$	$\int_0^{y_0} \lambda(y) dy$	$y_0$	$\int_0^{y_0} \lambda(y) dy$
0.3	2.2	$x_0 > R_G$	1.0	$x_0 > R_G$	1.0
0.5	5.4	$x_0 > R_G$	1.0	$x_0 > R_G$	1.0
0.7	9.7	$x_0 > R_G$	1.0	$x_0 > R_G$	1.0
1.0	18.1	0.552	0.714	$x_0 > R_G$	1.0
2.1	66.3	0.151	0.148	$x_0 > R_G$	1.0
10.0	1020	0.010	0.006	0.098	0.085



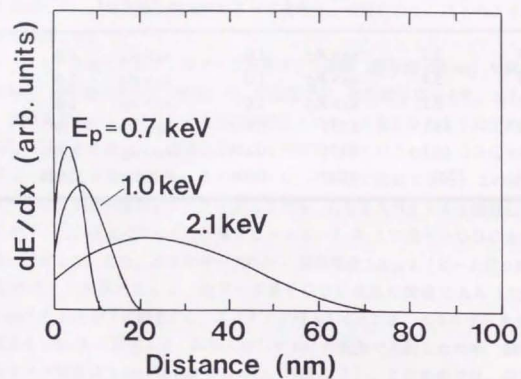


図3.2 石英ガラス中におけるエネルギー  $E_p$  の電子ビームのエネルギー散逸曲線。  
単位深さ当りのエネルギー散逸量を表面からの距離に対して計算したもの。

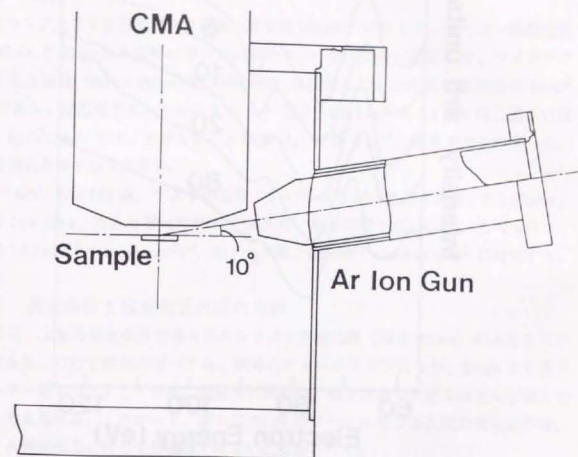


図3.3 低角度 Ar イオンビームによる試料の極低速エッチングおよびオージェ電子分光によるその場観測のための装置図。

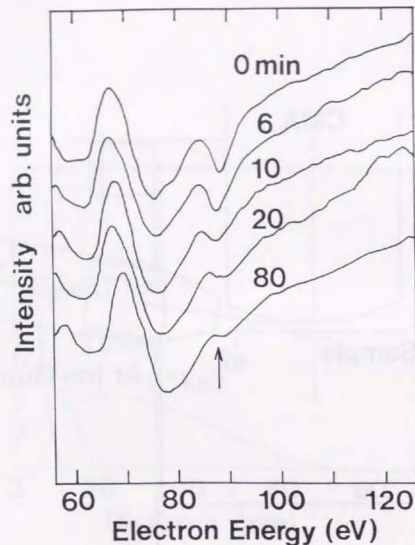


図3.4 SiLVV オージェ電子スペクトル。

石英ガラス薄膜中の酸素欠乏欠陥 (↑) を含む領域の極低速エッチング過程を示す。  
数字はエッチング時間。

### 3.3 石英ガラス薄膜表面における酸素欠乏欠陥の生成

前節では、電子線照射によって石英ガラス表面に生成するODCのAESによる検出、および石英ガラス薄膜内における、電子ビームのエネルギー散逸とODCの深さ方向の分布について述べた。本節では、励起電子ビームのドーズ条件とODCの生成の関係を明らかにし、ODC生成の機構およびフッ素ドープ膜の対電子線耐性について考察する。

#### 3.3.1 実験

重水素ランプ光CVD石英ガラス薄膜 (厚さ約 100 nm) に加えて、シリコン熱酸化膜 (厚さ 95 nm と 12 nm) を試料に用いた。試料は、一度大気中に暴露して、マイクロプロベAES装置 (Perkin Elmer PHI SAM 660) に装着した。分析室の真空度は  $1 \times 10^{-8}$  Pa 以下である。励起電子ビームのエネルギー ( $E_p$ ) は 0.7 keV と 2.1 keV の二通りに設定した。 $E_p < 0.7$  keV では、十分なビーム電流 ( $I_p$ ) が得られず、測定ができなかった。典型的な測定条件を以下に示す。

$E_p = 0.7$  keV、 $I_p = 180$  nA、ラスタの面積:  $S = 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 、ラスタ速度: 0.2 s/frame、測定時間:  $t = 336$  s、エネルギーステップ: 0.5 eV、積算時間: 25 ms/step。この条件は、ドーズ率:  $4.5 \times 10^{16}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$  s $^{-1}$ 、全ドーズ量:  $1.5 \times 10^{19}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$  に対応する。

#### 3.3.2 測定条件と酸素欠乏欠陥の生成

図3.5は、上記の測定条件で得られたシリコン熱酸化膜 (厚さ 95 nm) のAESスペクトルである。ODC起因のピークは、試料のチャージアップにより、89 eVより若干低エネルギー側にシフトしている。測定前の試料は、検出可能な欠陥をほとんど含んでいないと考えられる。したがって、新たに 89 eV のピークを生じる上記の測定条件は、石英ガラス薄膜表面に対して非破壊ではないと結論された。

同じ試料を用いて、89 eV のピーク強度の全ドーズ量依存性を測定した結果を、図3.6に示す。ピーク強度は、石英ガラスの主ピークの一つである 76 eV のピーク強度で規格化した。ドーズ率の変化には、ビーム電流 ( $I_p$ ) を固定してラスタの面積 ( $S$ ) を変える方法と、それとは逆に、 $S$  を固定して  $I_p$  を変える方法の二つを採用したが、両者で実質的な違いはなかった。図3.6から明らかなように、ドーズ率が異なると違ったピーク強度-全ドーズ量曲線が得られた。もし、ODCの生成が入射電子の全ドーズ量だけに支配されるのであれば、ドーズ率とは無関係に同じ曲線が得られるはずである。ODC生成の閾値はどれも  $10^{19}$  electrons  $\cdot$  cm $^{-2}$  のオーダーであり、報告されている値[9]と一致している。しかし、その閾値はドーズ率が小さいほど小さい。また、本実験で用いたドー

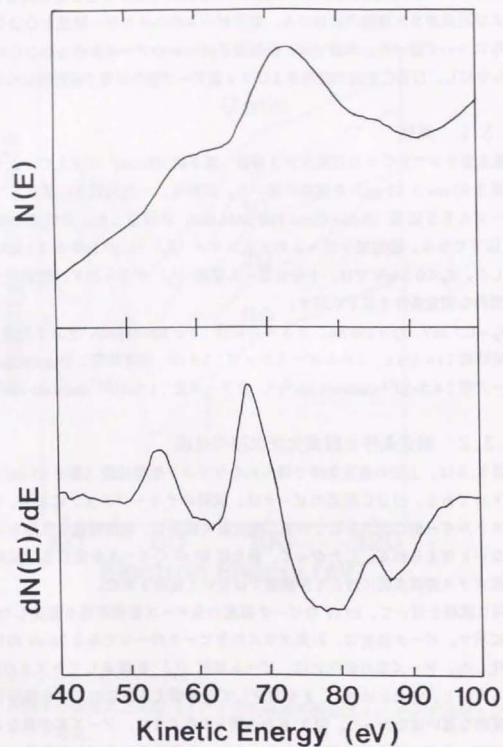


図3.5 シリコン熱酸化膜のSi LVV オージェ電子スペクトル。  
酸素欠乏欠陥を生じる電子ビーム条件で測定したもの。

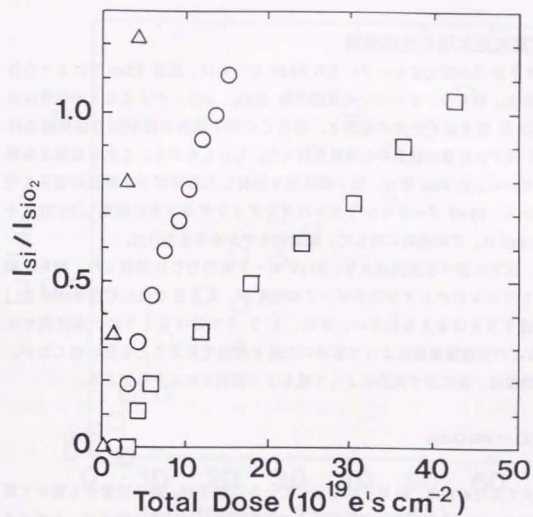


図3.6 シリコン熱酸化膜における酸素欠乏欠陥生成の電子ビーム全ドーズ量依存性。  
ドーズ率は、 $\Delta$ :  $1.1 \times 10^{16}$ 、 $\circ$ :  $4.5 \times 10^{16}$ 、 $\square$ :  $1.8 \times 10^{17}$  (単位は  $\text{electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )。



ズ率の範囲以内であれば、ODCの生成効率もドーズ率が小さいほど大きい。したがって、これらの結果から、非破壊な測定条件は、単に励起電子のドーズ量を小さく抑さえるだけでなく、最適のドーズ率を選ぶことによって実現できることが結論された。

なお、励起電子ビームのエネルギーが2.1 keVのときも、上記と同様の結果が得られた。また、厚さ12 nmのシリコン熱酸化膜に関しても同様の結果が得られた。このことは、膜厚が電子到達範囲( $R_G$ 、図3.2、表3.1)より小さい場合でも、非破壊な測定条件があることを示す。ODCの生成機構などについては、次節で考察する。

### 3.3.3 酸素欠乏欠陥の生成機構

AESスペクトル( $dN(E)/dE$ モード)上の89 eVピークは、S. S. Chao等によりODCに帰属された[4]。彼らは、シリコンの亜酸化物( $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ )のAESと赤外吸収スペクトルおよびX線光電子分光の相関と、ODCの電子構造の経験的な強束縛条件(tight-binding)モデル計算の結果から帰属を行った。しかしながら、これとは異なる帰属も報告されている。C. Fiori等は、強い紫外光を照射した石英ガラス薄膜の電子スピン共鳴の測定から、89 eVピークをシリコンのダングリングボンドに帰属した[10]。そして、K. Schwidtalは、この帰属に対して、理論的モデルを与えた[11]。

本論文では、以下に述べる理由により、89 eVピークをODCに帰属した。即ち、膜表面におけるシリコンのダングリングボンドの密度が、AESで検出可能な大きさ( $i > 0.1\%$ )に達するとは考えられない。また、3.3.5で述べるように、本研究では、 $\text{O}^+$ やO原子などの活性酸素種によって容易に欠陥を修復できることを見出したが、活性酸素種の効果は、次に示す反応によって最もよく説明されるからである。



ODCが生成するためには、Si原子に結合しているO原子が、結合位置から動いて電子ビームが照射されている領域から拡散しなくてはならない。一方、電子ビームのエネルギー散逸による $\text{SiO}_2$ ネットワークの局所的な加熱が、あるドーズ率の範囲内では、一度開裂した結合の再編成を促して、ODCの生成を抑さえると考えられる。前節で述べたように、ODCの生成に関しては、電子ビームの全ドーズ量に閾値がある。つまり、ODCを誘起するためには、ある有限な時間が必要であることがわかる。このことは、図3.6の横軸を、全ドーズ量から測定時間に変えて得られた図3.7によっても明らかである。即ち、ODCの生成の時間的変化は、ドーズ率にあまり依存しないことがわかる。

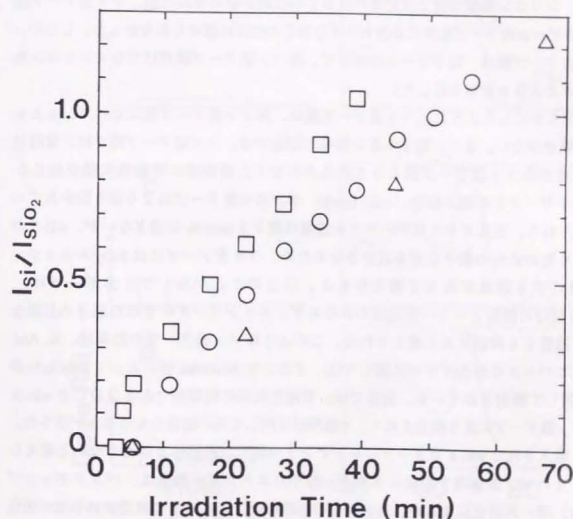


図3.7 シリコン熱酸化膜における酸素欠乏欠陥生成の電子ビーム照射時間依存性。  
ドーズ率は、 $\Delta$ :  $1.1 \times 10^{16}$ ,  $\circ$ :  $4.5 \times 10^{16}$ ,  $\square$ :  $1.8 \times 10^{17}$  (単位は  $\text{electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

以上のことから、ODCの生成は、 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 結合の開裂という一次過程よりも、電子ビーム照射下におけるO原子の拡散などの照射時間に依存する二次過程によって支配されるというモデルが考えられる。

### 3.3.4 オージェ電子分光による石英ガラス薄膜の評価

シリコン熱酸化膜に僅かなODCを生成するような電子ビーム条件で測定した、重水素ランプ光CVD石英ガラス薄膜のAESスペクトルを図3.8に示す。非フッ素ドーパ膜では、シリコン熱酸化膜と同程度のODCの生成が認められたが、フッ素ドーパ膜では、電子ビームのドーズ条件にかかわらずODCの生成は認められなかった。したがって、フッ素ドーパ膜は、電子ビームに対して、非フッ素ドーパ膜だけでなくシリコン熱酸化膜よりも大きな耐性を示した。

前章で明らかにしたように、フッ素ドーパ膜は、非フッ素ドーパ膜に比べて、もともと構造欠陥が少ない。また、電子スピン共鳴の測定から、フッ素ドーパ膜では、常磁性欠陥の密度が非フッ素ドーパ膜より2桁以上少なく、開裂後に常磁性欠陥を生じる $\text{SiO}_2$ ネットワーク中の弱い結合(weak bonds)が、フッ素ドーパにより取り除かれていると考えられる。石英ガラス薄膜中のフッ素量は高々3 atom % に過ぎないが、 $\equiv\text{Si-F}$ の形成により他の結合の電子密度を減少させるため、フッ素ドーパには $\text{SiO}_2$ ネットワークを柔軟にする効果があると考えられる。以上のことから、フッ素ドーパは、 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 結合の開裂という一次過程のみならず、ネットワーク中でのO原子の拡散などの二次過程をも抑制すると考えられる。このようなフッ素ドーパの効果は、K. Arai等によってバルクの石英ガラスに関して[3]、また、Y. Nishioka等によって $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Si}$ 界面[12]に関して報告されている。前者では、常磁性欠陥の前駆体であるODCや $\equiv\text{Si-H}$ などがフッ素ドーパにより除去されて、 $\gamma$ 線照射に対して高い耐性をもつことが示された。その際、導入された $\equiv\text{Si-F}$ はダングリングボンドの新たな前駆体とはならないと考えられたが、それは、固体内での高エネルギー粒子のエネルギー散逸は、バンドギャップ(約9 eV)間の再結合によるが、 $\text{Si-F}$ 結合の切断には、 $\text{SiF}_4$ 分子の真空紫外領域の吸収を考えるとギャップエネルギー以上のエネルギーが必要であると考えられるためである。また、後者では微量のフッ素を含む $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Si}$ 界面では、フッ素ドーパが $\alpha\text{-SiO}_2$ ネットワーク中の結合の歪みを緩和するために、熱い電子(hot electrons)の注入による界面の劣化が抑制されることが結論として述べられている。

逆に、既に相当量のODCを含み、 $\text{SiO}_2$ ネットワークの柔軟性が失われたと考えられる膜では、容易にODCが生成する。図3.9は、僅かなODCが生成したシリコン熱酸化膜(スペクトルA)を、非破壊な条件で(スペクトルB)測定しても、ODCが急

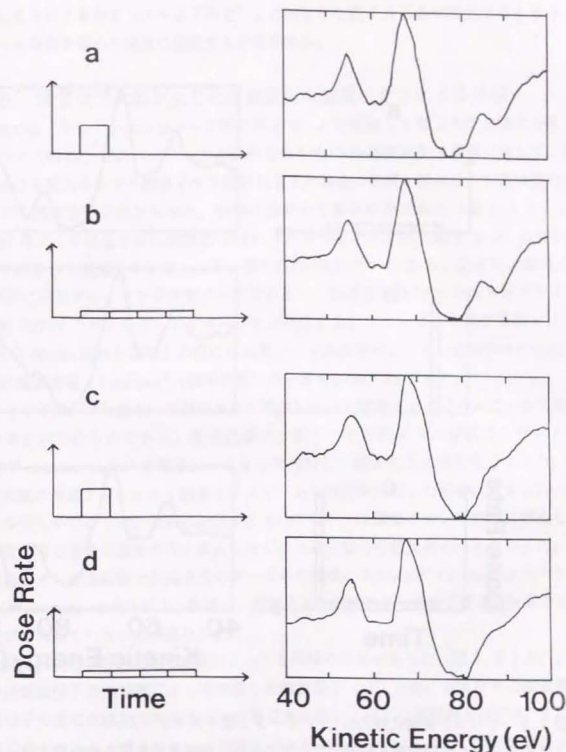


図3.8 電子ビームの照射形態と石英ガラス薄膜のSi LVV オージェ電子スペクトル。  
ドーズ率および全ドーズ量は、シリコン熱酸化膜 (a)  $4.5 \times 10^{16} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 336 \text{ s}$ 、  
(b)  $1.1 \times 10^{16} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 1344 \text{ s}$ 、フッ素ドーパ重水素ランプ光CVD石英ガラス薄膜、  
(c)  $4.5 \times 10^{16} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 336 \text{ s}$ 、(d)  $1.1 \times 10^{16} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 1344 \text{ s}$ 。  
フッ素ドーパ膜は電子線照射に対して強い耐性を示す。



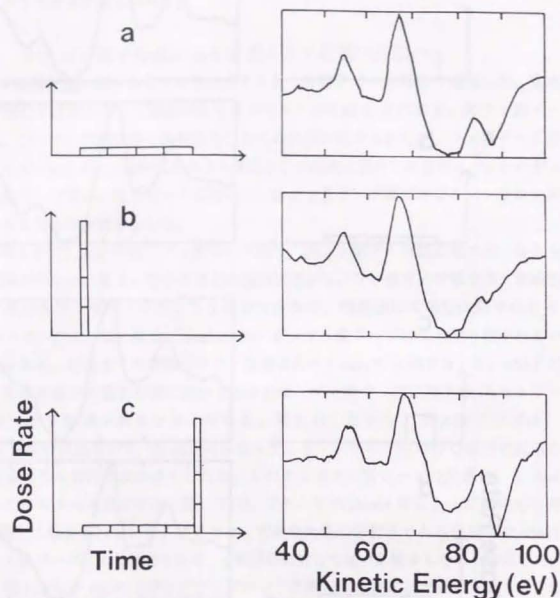


図3.9 シリコン熱酸化膜のSi LVV オージェ電子スペクトル。

電子ビームの照射形態と酸素欠乏欠陥の生成。酸素欠乏欠陥を含む膜では、非破壊条件 (b) であっても破壊が急激に進む (c)。ドーズ率および全ドーズ量は、

(a)  $1.1 \times 10^{16} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 1344 \text{ s}$ 、(b)  $1.8 \times 10^{17} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \times 84 \text{ s}$ 、(c) = (a) + (b)。

増してしまうことを示す (スペクトル C)。このような膜を AES で評価するときには、電子ビーム条件を極めて慎重に設定する必要がある。

### 3.3.5 酸素欠乏欠陥が生じた薄膜表面の酸素イオンによる修復

本研究では、予め十分大きなドーズ率の電子ビームを照射して酸素欠乏欠陥による AES ピーク (89 eV) がスペクトル上に認められる光 CVD 石英ガラス薄膜に対して、真空中における低エネルギー酸素イオン照射による欠陥量の低減を試みた。装置は膜合成室と AES 測定室の 2 室からなり、試料は真空中で搬送可能である (図 2.4)。H. Murakami 等により開発された高周波 (RF) プラズマ型イオン源 (図 3.1.0) [13] を膜合成室に装着して酸素イオン源とした。動作条件は RF パワー 100 W、全イオン電流 0.1 mA (試料に照射するイオン電流量は不明である)、加速電圧は 50 V であるがプラズマ中には約 100 eV のエネルギーをもつイオンが存在する。イオンビーム径は陽極では 10 mm であり 80 mm 離れた基板との間には収束レンズ系はない。イオン源動作中の合成室の圧力は酸素流量  $3.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (標準状態) のとき  $9.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  である。

図 3.1.1 下は、フッ素ドーピング石英ガラス薄膜において酸素イオンビームによる欠陥修復の効果を示したものである。高速成長フッ素ドーピング石英ガラス薄膜に、ドーズ率  $6.75 \times 10^{14} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の電子ビームを予め照射して酸素欠乏欠陥を生じさせた。その後、大気に暴露することなく酸素イオンビームを 30 分間照射した場合、AES スペクトルから明らかなように、欠陥に起因する 89 eV ピークは酸素イオン照射後に消滅している。単に同じ流量の酸素ガスを導入しただけでは欠陥の修復は認められなかった。また、酸素イオン処理前後で欠陥生成のドーズ率の閾値は  $6.75 \times 10^{14} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  から  $1.24 \times 10^{15} \text{ electrons} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  以上へ改善し、酸素イオン処理により膜表面構造の耐電子ビーム強度が増大していることが認められた。

重水素ランプ光で活性化した酸素によっても同様の効果があった (図 3.1.1 上)。この場合は酸素分子の光解離によって生成した酸素原子 ( $\text{O}^*$ ) [14]、およびその酸素原子と酸素分子の反応生成物であるオゾンが再び光解離して生じた酸素原子 [15] が、主に膜表面と反応していると考えられる。酸素イオン源の場合も、 $\text{O}^+$  や  $\text{O}^*$  は生成量は少ないが、 $\text{O}_2$  よりも反応性が高いので [16]、それらの寄与は無視できないと考えられる。



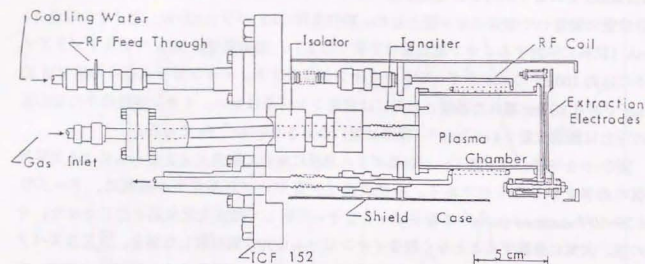


図 3.1.0 高周波プラズマ型イオン源の断面図[13]。

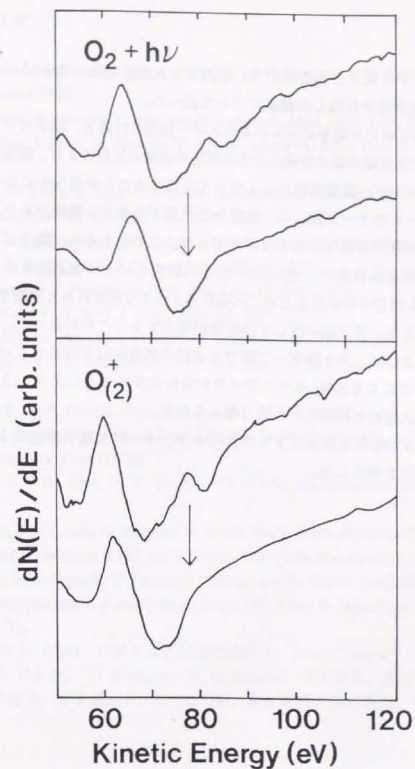


図 3.1.1 フッ素ドーピング重水素ランプ光 CVD 石英ガラス薄膜の Si LVV オージェ電子スペクトル。重水素ランプ光により生成した原子状酸素 (上)、または、高周波プラズマ型イオン源により生成した酸素イオン (下) による酸素欠乏欠陥の修復。

### 3.4 まとめ

本章では、オージェ電子分光を用いて、石英ガラス薄膜表面に電子ビーム照射により生成した酸素欠乏欠陥を評価した結果について述べた。

石英ガラス内部における電子ビームのエネルギー散逸の計算と、電子ビーム照射によって生成した酸素欠乏欠陥の深さ方向の分布の測定の結果の比較により、酸素欠乏欠陥は、電子ビームのエネルギー散逸過程にもなって生成することが明らかになった。しかしながら、電子ビームのドーズ量には、酸素欠乏欠陥が生成する閾値があり、その値は電子ビームのドーズ率にも依存することがわかった。このことから、電子ビーム照射による酸素欠乏欠陥の生成機構は、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合の開裂という一次過程よりも、電子ビーム照射下におけるO原子の拡散などの二次過程によって支配されると推論された。また、フッ素ドーピングにより、電子線に対する耐性が增大することがわかった。これは、前章で明らかにしたように、フッ素ドーピング膜では各種の構造欠陥が低減していることに加えて、フッ素ドーピングにより $\text{SiO}_2$ ネットワークが柔軟化することにより、上に述べたような欠陥生成の二次過程を抑制したためと考えられる。

励起電子ビームの条件を最適化することにより、オージェ電子分光による石英ガラス薄膜表面の評価法を確立した。

### 参考文献 (第3章)

1. *Practical Surface Analysis*, 2nd ed. vol. I, chap. 3, ed. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley & Sons, Chichester (1990).
2. K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1891 (1988).
3. K. Arai, H. Imai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, *Phys. Rev. B* **45**, 10818 (1992).
4. S. S. Chao, J. E. Tyler, Y. Takagi, P. G. Pai, G. Lukovsky, S. Y. Lin, C. K. Wong, and M. J. Mantini, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1574 (1986).
5. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, ed. L. E. Davies, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, Perkin-Elmer (1978).
6. M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
7. T. E. Everhart and P. H. Hoff, *J. Appl. Phys.* **42**, 5837 (1971).
8. W. Dolinski, H. Nowicki, and S. Mroz, *Surf. Interface Anal.* **11**, 229 (1988).
9. Y. E. Straussner and J. S. Johannessen, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.* **400-23**, 125 (1976).
10. C. Fiori and R. A. B. Devine, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2081 (1984).
11. K. Schwidtal, *Proceed. Int. Topical Conf. SiO<sub>2</sub> and Its Interface*, p.273, ed. S. T. Pantelides, Pergamon Press, New York (1978).
12. Y. Nishioka, E. F. Da Silva, Jr., Y. Wang, and T.-P. Ma, *IEEE Electron Device Lett.* **9**, 38 (1988).
13. H. Murakami, S. Ichimura, H. Shimizu, N. Atoda, and I. Kudo, *Proceed. Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technology*, p.493, ed. T. Takagi (1987); H. Murakami, S. Ichimura, H. Shimizu, I. Kudo, S. Komaki, T. Tajima, Y. Tanaka, and H. Naitho, *ibid.*, p.83 (1986);
14. H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, p.177, Wiley & Sons, New York, (1978).
15. p.237 of ref. 13.
16. 例えば、メタン ( $\text{CH}_4$ ) に対する反応速度定数は、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (\text{O}^+)$ 、 $6.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (\text{O}_2^+)$  である。(J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美、金田輝男共著、「電離気体の原子・分子過程」、表7.5、251、東京電機大学出版局、1989)。

#### 第4章 NO<sub>2</sub>超音速分子線源の開発と酸化物超伝導体薄膜のMBE法による合成

##### 4.1 研究の目的

本研究で取り上げた  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) の組成で表されるいわゆる1-2-3系酸化物超伝導体 ( $\text{RBaCuO}$ ) は、図4.1に示すような単位格子が、R面1層、BaO面2層、R面とBaO面の間の $\text{CuO}_2$ 面、および2枚のBaO面に挟まれた $\text{CuO}$ 鎖面からなる複雑な構造をもつ[1]。結晶学的には、 $\text{RBaCuO}$ はチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ 、図4.2) で代表されるペロブスカイト (perovskite) 構造の一種であり、SrのサイトにYまたはBaが、TiのサイトにCuが入ったものと考えればよい。ただし、通常のペロブスカイト構造であれば、9個のO原子がなくてはならないが、 $\text{RBaCuO}$ では陽イオンの全価数が+13なので、O原子は7個弱と少ない。このために、Y面の全てのO原子と $\text{CuO}$ 鎖面の半分のO原子が抜けている。 $\text{RBaCuO}$ は、このような多元素からなる複雑な構造をもつために、薄膜単結晶化、およびさらにその上に絶縁層を形成し良好な積層型 Josephson 接合を作製するなどのエレクトロニクスへの応用に関しては、膜の平坦性や均一な界面の実現などの重要な課題が多い。これらの課題を解決するためには、原子層レベルの制御性をもつ合成プロセスの適用が必要である。

分子線エビタキシー法 (MBE: molecular beam epitaxy) は、既に、半導体工学などの分野で用いられ、Si-Ge超格子の実現[2]などで明らかのように、物質の原子層レベルの構造制御が可能な合成プロセスである。MBE法では、超高真空中 ( $< 10^{-5}$  Pa) で、構成元素を安定な原子または分子ビームにして供給して、電子線回折などの方法で成長表面をその場で観測しながら蒸着することにより、高い制御性を得ている。本研究で取り上げた  $\text{RBaCuO}$  は、構成元素に酸素を含むので酸化ガス雰囲気中で合成しなくてはならない。しかし、単なる酸素 ( $\text{O}_2$ ) 雰囲気では、結晶化に必要な基板温度 (例えば  $600^\circ\text{C}$ ) では、図4.3 aに示した  $\text{CuO} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  状態図[3]から明かなように、構成元素の一つであるCuを $\text{CuO}$ に酸化するためには、 $10^{-2}$  Pa以上の高い分圧が必要となる。この圧力においても、平均自由行程は約1 nmなのでMBEを行うことは原理的には可能だが、蒸着源が雰囲気との反応で不安定になりやすく、制御性が著しく低下する。

上に述べた原理的困難にもかかわらず、MBE法による1-2-3系膜の合成が物質発見[4]からあまり時を経ずして報告されている[5, 6]。特に、D. D. Berkley等は、初めて活性酸素源 (オゾン) を積極的に用いて、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Paでの合成に成功している[7]。図4.3 bに示すように、オゾンや $\text{NO}_2$ などを用いることにより、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ においても $\text{O}_2$ と比較して数桁以上の低い圧力でも $\text{CuO}$ が安定に存在することが化学熱力学的にも

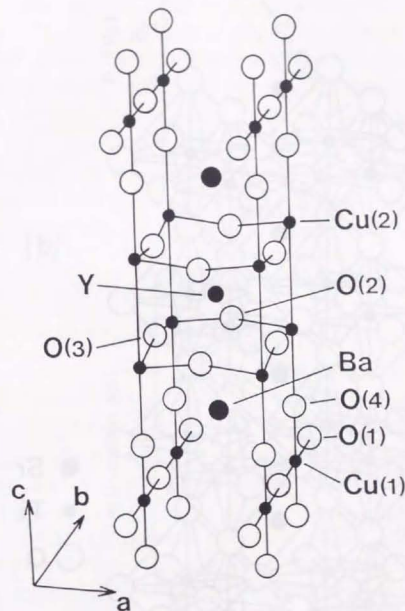


図4.1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  単位格子の構造。

(1) は $\text{CuO}$ 鎖面、(2) と (3) は $\text{CuO}_2$ 面上にそれぞれあることを示す。



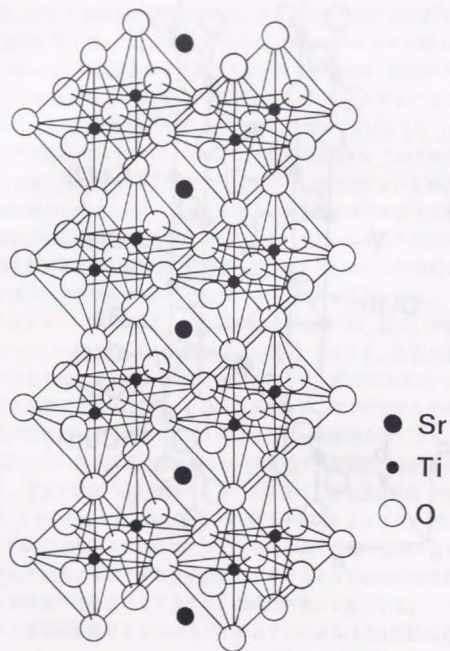


図 4.2 ペロブスカイト構造 ( $\text{SrTiO}_3$ )。

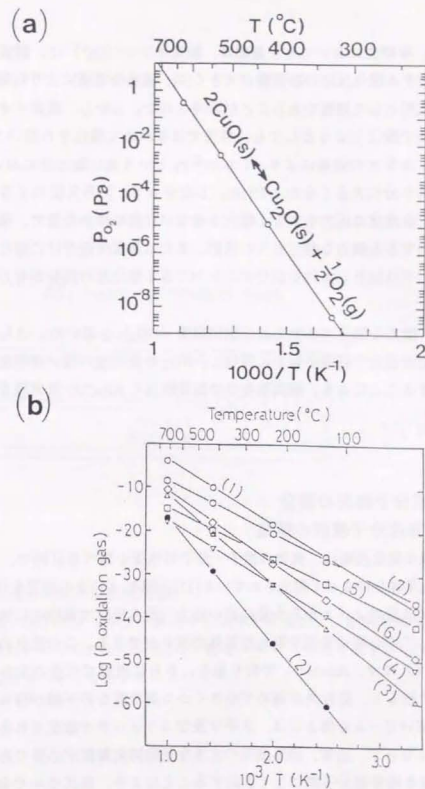


図 4.3  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$  状態図 (直線の上で  $\text{CuO}$  は安定に存在)。

(a) 雰囲気気は  $\text{O}_2$ 。图中。は [3] を用いて計算。

(b) さまざまな酸化ガスに対する  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$  の平衡圧 [7]。

- (1)  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{CuO}$ , (2)  $3\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_3 \leftrightarrow 6\text{CuO}$ , (3)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow 2\text{CuO}$ ,  
 (4)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{CuO} + \text{O}_2$ , (5)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CuO} + \text{N}_2$ ,  
 (6)  $4\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \leftrightarrow 8\text{CuO} + \text{N}_2$ , (7)  $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO} \leftrightarrow 4\text{CuO} + \text{N}_2$ ,

予測される[8]。本研究においても、最初は、酸素イオン ( $O_2^+$ ) は、酸素分子よりも有機分子などに対する酸化反応の断面積が大きく[9]、適当な電場により制御することが可能なので、酸化剤として適当であることが期待された。しかし、酸素イオン源を用いて構成金属を低圧で酸化しようとしても、単独ではきわめて酸化され易い Y と Ba が Cu の酸化を阻害するなどの効果により、 $1.0 \times 10^{-2}$  Pa という高い動作圧においても、Cu の酸化反応速度は十分に大きくなかった[10]。したがって、MBE法による  $RBaCuO$  の合成の実現には、合成室の圧力を大きく増大させない程度の僅かな量で、構成金属元素を酸化することのできる強力な酸化ガスの選択、または基板付近だけに酸化剤を供給し、合成室全体としてはMBE条件を満たすことができる酸化源の開発が有力なアプローチである。

本研究では、強力な酸化ガスである二酸化窒素 ( $NO_2$ ) を用いた。さらに、 $NO_2$  の特性を活かした超音速分子線源を新たに開発し、 $NO_2$  を指向性の高い高密度分子線にして局所的に供給することにより、超高真空中で制御性良く  $RBaCuO$  系薄膜を合成することを目的とした。

## 4.2 超音速分子線源の開発

### 4.2.1 超音速分子線源の構造

超音速分子線の発生技術は、気体の原子・分子の性質を調べる目的で、1970年代に原理的には物理化学者らによって確立されている[11]。図4.4にその原理を示す。一般に、気体をオリフィス状のノズルから十分に高い圧力（淀み圧）で真空中に吹き出すと、気体は断熱膨張して中心部に音速を超えた気体の流れができる。この流れの一部をコーン状のフィルタ（スキマ、skimmer）で切り取り、さらに同型で穴径の大きなコリメータ（collimator）で絞ると、発散角が極めて小さくかつ高密度な分子線が得られる。このような指向性の高いビームを得るには、スキマ及びコリメータで散乱される気体を十分に排気しなくてはならず、通常、排気速度の大きな差動排気装置が必要である。

強力な酸化剤を超音速分子線にして供給することにより、高真空中で金属酸化物薄膜をMBE法で合成することができると期待されるが、蒸着槽の排気系に匹敵する排気装置をさらに2機付加することは現実的ではない。そこで、液体窒素温度（77 K）ではほとんど蒸気圧が無い  $NO_2$  などのガスに対して、低温吸着方式で排気を行う小型分子線源を開発した。

超音速分子線源（ステンレス製）の断面図を図4.5に示す。本装置は液体窒素シュラウドa（内径43 mm×200 mm）により酸化ガスの排気を行う。この低温吸着方式の排気

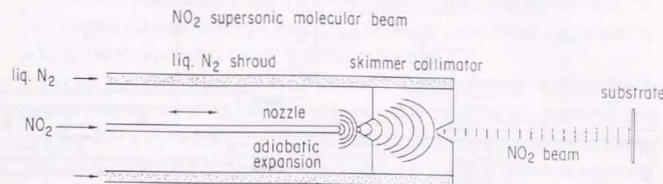


図4.4 超音速分子線の発生原理図。

- (i) 十分に高い圧力でノズルから真空中に気体を吹き出し、断熱膨張により音速を超えた分子の流れをつくる。(ii) 分子流の一部をスキマで切り出す。(iii) さらにコリメータにより発散角の小さな分子ビームに絞る。



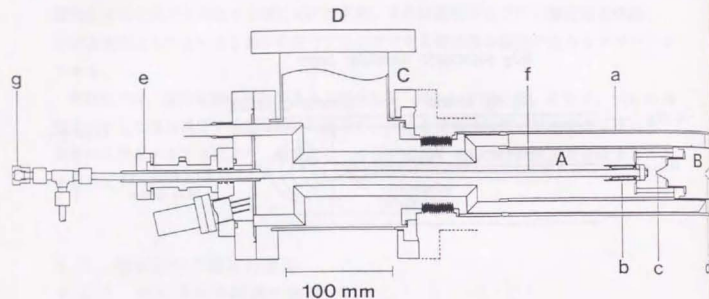


図 4.5 低温吸着方式超音速分子線源の断面図。

- A. 分子線発生部、B. 分子線切り出し部、C. ICF 152 取付けフランジ、D. 補助ポンプ取付け部。(a) 液体窒素シュラウド、(b) ノズル ( $\phi 100 \mu\text{m}$ )、(c) スキマー ( $\phi 1 \text{ mm}$ )、(d) コリメータ ( $\phi 3 \text{ mm}$ )、(e) ノズル位置調節機構、(f) ガス導入管 (1/4 inch)、(g) 石英ガラス窓。

により、次に示すように、液体窒素温度でほとんど蒸気圧をもたない気体に対しては  $2000 \text{ l s}^{-1}$  以上の排気速度が得られる。

液体窒素シュラウドによる気体吸着の排気速度  $S$  は次式で与えられる[12]。

$$S = A \left[ c_g \cdot c_s \frac{P_L}{P_g} \sqrt{\frac{T_g}{T_s}} \sqrt{\frac{RT_g}{2pM_w}} \right] \quad (4.1)$$

ここで  $A$  はシュラウドの表面積、 $R$  は気体定数、 $T_g$  と  $P_g$  はそれぞれ排気する気体の温度と圧力、 $M_w$  は気体の分子量、 $c_g$  は温度  $T_g$  の壁に衝突した気体分子の凝結因子、 $c_s$  と  $P_s$  はそれぞれ壁に凝結した気体の蒸発確率と蒸気圧である。本装置における各パラメータの値は、 $A = 290 \text{ cm}^2$ 、 $T_g = 300 \text{ K}$ 、 $P_g = 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $M_w = 44$  ( $\text{NO}_2$ )、 $c_g = 0.98$ 、 $c_s = 1$ 、 $T_s = 80 \text{ K}$ 、 $P_s = 10^{-5} \text{ Pa}$  なので、 $S = 2700 \text{ l s}^{-1}$  となる。

このように排気系を低温吸着方式にすることにより分子線源の小型・軽量化が可能となった。本装置はフランジ C (ICF152) によって、既存の装置に容易に装着することができる。表 4.1 に、本装置によって分子線化が可能と考えられる主な酸化ガス[13]をあげる。なお、次第で取り上げるオゾンは強力な酸化ガスであるが、液体窒素温度での蒸気圧が約  $4 \text{ Pa}$  と高く本装置で分子線化することは困難である。

本装置の内部は、オリフィス付きのノズル b、スキマ c (厚さ  $0.2 \text{ mm}$ 、コーン角  $60^\circ$ 、穴径  $1 \text{ mm}$ )、コリメータ d (同、穴径  $3 \text{ mm}$ ) により 3 室に分けられる。ノズル部とスキマ間の距離は、位置調節機構 e により最適に設定できる。酸化ガスは 1/4 inch 管 f により装置内に導入する。管の周囲に巻いたシースヒータにより管を加熱し、内壁に酸化ガスが凝結することを防いでいる。また、管の終端には石英ガラス窓が装着されており、必要に応じてレーザによる位置決め、あるいは酸化ガスの光励起などに利用することができる。

ノズル部の詳細を図 4.6 に示す。オリフィス a は厚さ  $0.1 \text{ mm}$ 、 $4 \text{ mm}$  径のディスクに  $100 \mu\text{m}$  径の穴を開けたものを用いた。ノズル部は、酸化ガスの断熱膨張により冷却されるため、セラミックスカバー b の上にタングステンヒータ c を巻いてノズル部を加熱し、ガスの凝結を防いだ。ノズル温度は熱電対 d で測定した。酸化ガスに  $\text{NO}_2$  を用いた場合、ガスの凝結によるビーム強度の減少を避けるために、ノズル温度を  $180^\circ \text{C}$  以上に加熱する必要があったが、オリフィスの温度は  $\text{NO}_2$  の凝結を防ぐ程度にしか上昇していないと思われる。

#### 4.2.2 超音速分子線源によって発生した分子線の評価

本装置で発生する分子線の評価を以下に行った。径  $3.2 \text{ mm}$  の穴だけをもつよ



表 4.1 主な酸化剤の特性[12]

分子	融点 (K)	蒸気圧 (Pa) at 77 K	酸化力
O <sub>2</sub>	54.8	>100	弱い
O <sub>3</sub>	80.5	4	強い
N <sub>2</sub> O	182.4	$4 \times 10^{-5}$	弱い
NO <sub>2</sub>	262.0	$<1 \times 10^{-6}$	強い
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	272.4	$<1 \times 10^{-6}$	?

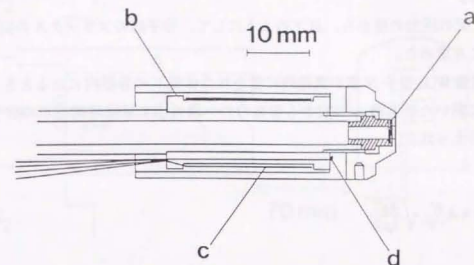


図 4.6 ノズル部詳細図。

(a) オリフィス、(b) セラミックスカバー、(c) タングステンヒータ、(d) 熱電対。

うに改造したB-A ゲージEを、図4.7に示す位置において、分子線の密度を測定した。この方法により、分子線の局所的な平衡圧が測定できると考えられる。測定は到達圧  $2 \times 10^{-5}$  Pa の小型真空槽において行った。

まず、 $\text{NO}_2$  に比べて取り扱いが容易な亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を分子線化して評価を行った。本装置を用いて発生した  $\text{N}_2\text{O}$  超音速分子線のコリメータからの距離 70 mm の点における圧力分布を図4.8に示す。ゲージの感度補正は行っていないが、乾燥窒素に対して  $1.66 \pm 0.27$  という補正値の報告がある[14]。淀み圧  $10^5$  Pa では、ノズルとスキマ間の距離が 12 mm のとき分子線強度は最大となった。シユラウドに液体窒素を入れずに  $\text{N}_2\text{O}$  を僅かに導入した場合 (effusive beam) の圧力分布 (図4.8中の□) と比較すると、超音速分子線化により  $\text{N}_2\text{O}$  が高指向性で高密度な分子線となっていることが明らかである。

上記の圧力の値から、以下のようにして、分子線のフラックスの尖頭値を平衡圧近似により求めた。

質量  $W$  の分子  $N$  個が真空間に置かれた体積  $V$  の容器内にあるとき、温度  $T$  の容器の壁に開いた断面積  $A$  の穴から容器の外へ漏れ出す単位時間当りの分子の個数  $Q$  は次式で与えられる、

$$Q = A \cdot \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi W}} \quad (4.2)$$

ここで、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。平衡圧  $P_e$  では、分子線のフラックス  $F$  と  $Q$  の関係は、

$$FA = Q \quad (4.3)$$

である。 $N/V$  は  $P_e$  を用いて、

$$Q \frac{N}{V} = \frac{P_e}{k_B T} \quad (4.4)$$

と表されるので、結局、 $F$  は次式で与えられる、

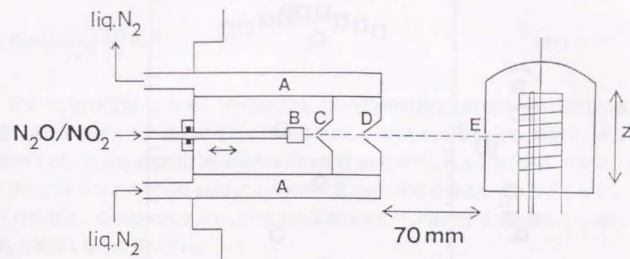


図4.7 分子線内の平衡圧の測定方法。

$\phi 3.2$  mm の穴 E をもつ B-A ゲージを  $z$  方向に動かして、分子線内の局所的な平衡圧を測定する。



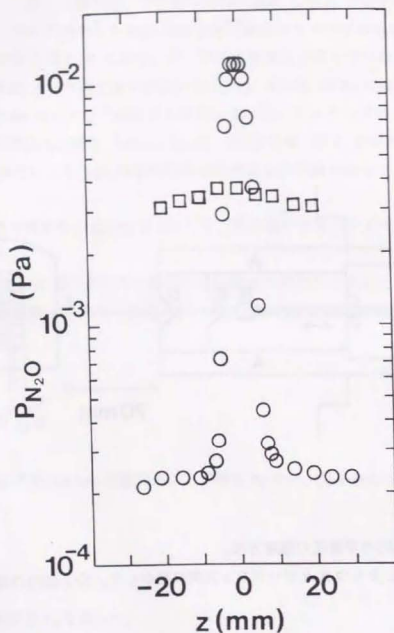


図 4.8 超音速分子線源により発生した  $\text{N}_2\text{O}$  分子線の圧力分布 (○)。  
 淀み圧  $10^5 \text{ Pa}$ 。線源からの距離は  $70 \text{ mm}$ 。□は effusive beam のときの圧力分布  
 (淀み圧は  $100 \text{ Pa}$  未満)。

$$F = \frac{P_e}{\sqrt{2\pi k_B T W}} \quad (4.5)$$

式 4.5 に  $P_e = 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $W = 7.31 \times 10^{23} \text{ g (N}_2\text{O)}$  を代入すると、フラックスの尖頭値  $F = 2.3 \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  が得られる。

本装置の設計値から期待されるフラックスの値を、以下に述べる理論および経験式 [15] を用いた計算により求めて、上記の実験値と比較した。

フラックスを求めるためには、さまざまな物理量を計算しなくてはならないが、まずノズルースキマ領域の背圧  $P_b$  は次式で与えられる、

$$P_b = \frac{C}{S} \frac{T_c}{T_0} \sqrt{\frac{300}{T_0}} P_0 d^2 \quad (4.6)$$

ここで、 $C$  は定数、 $S$  はポンプの排気速度、 $T_c$  と  $T_0$  はそれぞれ真空槽と淀み気体の温度、 $d$  はオリフィスの直径である。本装置では、 $C = 12 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$  の値)、 $S = 2700 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $T_c = T_0 = 300 \text{ K}$ 、 $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ 、 $d = 0.01 \text{ cm}$  なので、 $P_b = 4.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  となる。

次に、オリフィスからの Mach ディスクの位置  $x_M$  は次の経験式により与えられる。この位置は、分子線の吹き出し口で生じた衝撃波がビーム軸に沿って伝播して、背圧  $P_b$  と等しくなる位置に近い。

$$\frac{x_M}{d} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (4.7)$$

式 4.7 に  $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ 、 $P_b = 4.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  を代入すると、 $x_M = 10 \text{ cm}$  となる。したがって、ノズルースキマ間の距離  $x_s$  は  $10 \text{ cm}$  以下でなくてはならないが、実際の最速値は  $1.2 \text{ cm}$  であった。吹き出し口でのビームの初速はほぼ音速であるが、その後自由噴流となつて、Mach ディスク直前まで速度を増す。スキマにおける Mach 数  $M_s$  は次式により与えられる。

$$M_s = \left( \frac{x_s}{d} \right)^{1/2} C_1 \quad (4.8)$$

ここで、 $\gamma = c_p/c_v$  ( $c_p$  と  $c_v$  はそれぞれ淀み気体の定圧及び定積比熱である)、 $C_1$  は定数である。 $x_s/d = 120$ 、 $\gamma = 1.305$  ( $\text{N}_2\text{O}$  の室温における値だが、断熱冷却されたジェット

内では恐らくこれよりも小さな値となる),  $C_1 = 3.9$  ( $\gamma = 1.305$  に対する値) を式 4.8 に代入すると,  $M_2 = 16.8$  を得る。

スキマにおける分子線の強度  $I^{mm}$  (単位は  $\text{molecules} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) は次式により計算される、

$$I^{mm} = I_0 q_1 \exp\left(\frac{-q_2 d_s}{\lambda_s}\right) \quad (4.9)$$

ここで,  $I_0$  はノズルにおける分子線の強度,  $q_1$  と  $q_2$  は定数,  $d_s$  はスキマの径,  $\lambda_s$  はスキマにおける平均自由行程である。 $I_0$  は次式で与えられる、

$$I_0 = \kappa F n_0 \sqrt{\frac{2RT_0}{W}} \cdot \frac{d^2}{4} \quad (4.10)$$

ここで,  $\kappa$  と  $F$  は定数,  $n_0$  は淀み気体の数密度,  $W$  は淀み気体の分子量である。 $\text{N}_2\text{O}$  では,  $\kappa = 1.4$ ,  $F = 0.49$  ( $\gamma = 1.305$ ),  $W = 44$  である。 $n_0 = 2.45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (300 K),  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $d = 0.01 \text{ cm}$  とすると,  $I_0 = 1.14 \times 10^{19} \text{ molecules} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  となる。 $\lambda_s$  は、

$$\lambda_s = \lambda_0 \left[ 1 + (\gamma - 1) \frac{M_2^2}{2} \right]^{-1} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (4.11)$$

で与えられるが, さらに  $\lambda_0$  と  $T$  は次式で与えられる、

$$\lambda_0 = \left[ 5.3 n_0 \left( \frac{C_6}{k_B T_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad (4.12)$$

$$\left( \frac{T}{T_0} \right) = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_2^2 \right)^{-1} \quad (4.13)$$

$T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $C_6/k_B = 31.1 \times 10^{-43} \text{ K cm}^6$  ( $\text{CO}_2$  の値) であるので,  $\lambda_0 = 3.53 \times 10^{-6} \text{ cm}$ ,  $T = 6.8 \text{ K}$  となり, これから,  $\lambda_s = 0.245 \text{ cm}$  と計算される。したがって,  $q_1 = 1.38$ ,  $q_2 = 0.37$ ,  $d_s = 0.1 \text{ cm}$  のとき, 式 4.9-13 より  $I^{mm} = 1.35 \times 10^{19} \text{ molecules} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  となる。実験では, スキマからの距離約 120 mm の位置でのフラックスを測定したが, この位置でのフラックスは, 計算からは  $1.35 \times 10^{19}/12^2 = 9.38 \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  と見積られ、実

測値 ( $2.3 \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) とよい一致を示す。また, 図 4.8 から算出される分子線の半値幅の値 (7 mm) も, ノズルスキマ-コリメータの位置関係から見積られる値 7.2 mm によく一致する。したがって, 本装置によって発生した分子線のフラックスおよび指向性は, 設計値から期待される値を満足すると結論された。

図 4.9 は同様の方法で求めた  $\text{NO}_2$  分子線の圧力分布である。装置条件は  $\text{N}_2\text{O}$  のときと同じだが, 前述のようにノズルを  $180^\circ \text{C}$  以上に加熱する必要があった。また,  $\text{NO}_2$  は, 購入時には純度 99.7% であったが, 自然分解生成物である  $\text{NO}$  などの蒸気圧が高い不純物を含むため, 使用前に真空蒸留により純度を上げて用いる必要があった。スキマからの距離 120 mm の位置での  $\text{NO}_2$  分子線のフラックスの理論値は,  $\text{N}_2\text{O}$  とほぼ同じ  $9.93 \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  である。圧力分布の結果からは,  $\text{N}_2\text{O}$  よりも  $\text{NO}_2$  分子線のフラックスの方が小さいが, ゲージの感度が異なることや分子線強度を決める気体の物理定数が異なるなどの要因があるため, 両者を直接比較することは難しい。

さらに,  $\text{NO}_2$  分子線の場合は, ノズル温度を高温に保っていても分子線内では断熱冷却によるクラスター化が進む可能性がある。特に  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  という平衡式で示されるように二量体が生じやすい (ノズル温度  $180^\circ \text{C}$ , 1 気圧では,  $\text{N}_2\text{O}_4$  の存在率は 0.01% [16])。しかし, 本装置ではノズルの後段はほぼ完全に開放しており, 分子間の衝突によるクラスター成長は進み難い。4.13 式から, ビームは約 10 K まで冷却していると見積られるが, ノズル部の加熱によりクラスター化はかなり抑えられていると期待される。実際, ノズル部の同様な加熱により  $\text{N}_2\text{O}_4$  の生成は無視できるという H. F. Davis 等 [17] による報告がある。 $\text{NO}_2$  の物理化学的性質による他に, 分子線内での断熱冷却によるクラスター生成の有無は, 以下の計算により見積ることができる。

単原子気体のビーム内でのクラスター生成のスケールリング則は, 4.14 式で与えられる [18]。

$$c = p_0 d^{0.88} T_0^{-2.3} \quad (4.14)$$

Ar の場合, クラスター生成を起こさないための上限値は実験から次のように与えられることがわかって [18]。

$$c_{\text{max, Ar}} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ Torr m}^{0.88} \text{ K}^{-2.3} \quad (4.15)$$

他の単原子分子に関しても, 4.14 式を Lennard-Jones ポテンシャルの定数である  $\epsilon$  と  $\sigma$  (i.e.,  $E(r) = \epsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6]$ ) によって規格化した無次元量  $C^*$  (4.16 式) が, クラス

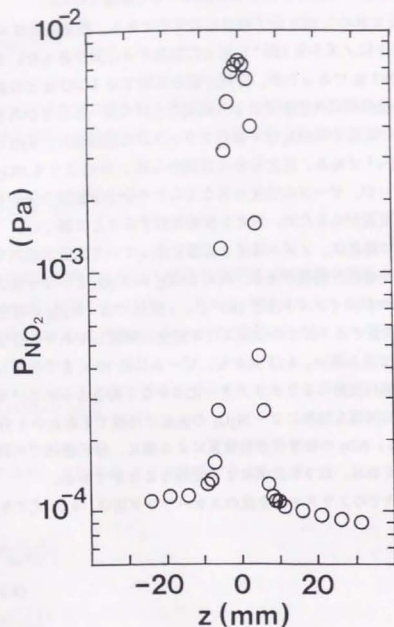


図4.9 超音速分子線源により発生したNO<sub>2</sub>分子線の圧力分布。  
 淀み圧 10<sup>-5</sup> Pa。線源からの距離は 70 mm。

ター生成の良い目安となる。一般に、単原子分子では  $C^*$  の値が 15 を越えなければクラスター化は起こさないことが知られている。

$$C^* = \frac{P_0}{\left(\frac{\epsilon}{\sigma^3}\right)} \left(\frac{d}{\sigma}\right)^{0.88} \left(\frac{T_0}{\epsilon/k}\right)^{-2.3} \quad (4.16)$$

4.16 式を Lennard-Jones 型のコアポテンシャルを用いて多原子分子にも適用することが可能で、この場合  $C^*$  値の上限値は大きくなる (N<sub>2</sub> では約 5 倍)。3 原子分子の値としては、 $\epsilon/k = 190$  K、 $\sigma = 4.0 \times 10^{-8}$  cm (CO<sub>2</sub>) が知られており、4.16 式に代入すると  $C^* = 48 < 75 (=15 \times 5)$  を得る。

同様に、単原子気体のビーム内での二量体の存在率は、4.17 式で与えられる無次元量  $D^*$  の値によって見積ることができる。  $D^* \sim 0.1$  では 1%、 $D^* \sim 0.4$  では 10% の二量体の生成が予想される。

$$D^* = \frac{P_0}{\left(\frac{\epsilon}{\sigma^3}\right)} \left(\frac{d}{\sigma}\right)^{0.4} \left(\frac{T_0}{\epsilon/k}\right)^{-2.4} \quad (4.17)$$

$C^*$  と同様に、4.17 式を Lennard-Jones 型のコアポテンシャルを用いて多原子分子にも適用すると、 $D^*$  値から予想される二量体の存在率はさらに減少する。ここでも CO<sub>2</sub> に関する値を代入すると、 $D^* = 0.12 \sim 0.1$  を得る。

したがって、NO<sub>2</sub> の  $\epsilon/k$  および  $\sigma$  の値が CO<sub>2</sub> と大きく異ならなければ、以上の計算から、本研究で用いた NO<sub>2</sub> 分子線内の二量体 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の存在率は 1% 以下、クラスターは生成していないことが予想される。



### 4.3 NO<sub>2</sub> 超音速分子線源を用いた1-2-3 系超伝導体薄膜のMBE法による合成

#### 4.3.1 NO<sub>2</sub> 超音速分子線によるCuの酸化

超音速分子線源をMBE装置に装着し(図4.10)、CuのNO<sub>2</sub>による酸化状態を、X線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)を用いて調べた。

MBE用蒸着室は、ターボ分子ポンプ(1000  $\ell$  s<sup>-1</sup>)により排気され、到達真空度10<sup>-7</sup> Pa台である。酸化マグネシウム(MgO)(100)単結晶(20 mm×20 mm×0.2 mm)を基板に用いて、NO<sub>2</sub>超音速分子線を照射しながら、クヌーセン(K: Knudsen)セルでCuを蒸着した。Cuの蒸着量は、水晶振動子膜厚計(INFICON XTC)によりモニタした。試料は、蒸着後直ちに、隣接した分析室(到達圧<1.0×10<sup>-7</sup> Pa)に真空搬送した。半球型エネルギー分析管(VSW Scientific Instruments HA150+HAC5000)を用いて、Mg K $\alpha$ 線( $h\nu=1253.7$  eV)励起のXPSを測定した。分析管の透過エネルギーを22 eVに固定したFAT(fixed analyzer transmission)モードで、Cuの内殻(2p)から放出された光電子を測定した。測定した光電子の運動エネルギーは、200 eV以上と十分大きいので、分解能が一定で定量性の良いFATモードを採用した。完全に酸化した酸化銅(CuO)薄膜のCu 2p<sub>3/2</sub>主ピークを933.6 eV[19]として求めた見掛け上の仕事関数を求めて、その値により結合エネルギーの値を補正した。

遷移金属元素あるいは希土類元素のあるものは、3dあるいは4f軌道に不対電子がある状態で、非常に強度の大きいサテライトピークをもつ。この現象は、shake-upと呼ばれ、光電子が放出されたときに価電子の励起を伴った結果、光電子の運動エネルギーが低い方へ(または、結合エネルギーの大きい方へ)シフトして観測されると通常説明される[20]。Cu<sup>0</sup>の価電子配置は(3d)<sup>10</sup>(4s)<sup>1</sup>なので、Cu<sup>+</sup>では(3d)<sup>10</sup>(4s)<sup>0</sup>となるのでshake-upが起きないが、Cu<sup>2+</sup>では(3d)<sup>9</sup>(4s)<sup>0</sup>となって3d軌道に不対電子が生じるために、図4.11に示したようにshake-upが起きる[21]。したがって、XPSスペクトルにおいて、サテライトピークの強度を主ピークの強度と比較することによって、Cu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>を定量的に評価することができる。

図4.10に示した装着位置では、分子線源のコリメータと基板の距離は110 mmである。最大フラックスのNO<sub>2</sub>分子線(コリメータからの距離70 mmで、約1×10<sup>16</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)を照射しながら、蒸着速度2 nm·min<sup>-1</sup>でCuを約10 nm蒸着後、NO<sub>2</sub>分子線を照射せずに室温に急冷した。この後直ちに分析室で測定したXPSスペクトルの基板温度依存性を、図4.12に示す。スペクトルから明らかに、Cuは120°Cという低温でも酸化し、180°Cでは完全に酸化されるが、これ以上の温度では、逆に酸化が抑えられた。しかし、図4.3の平衡曲線によれば、冷却速度が遅いと10<sup>-6</sup>

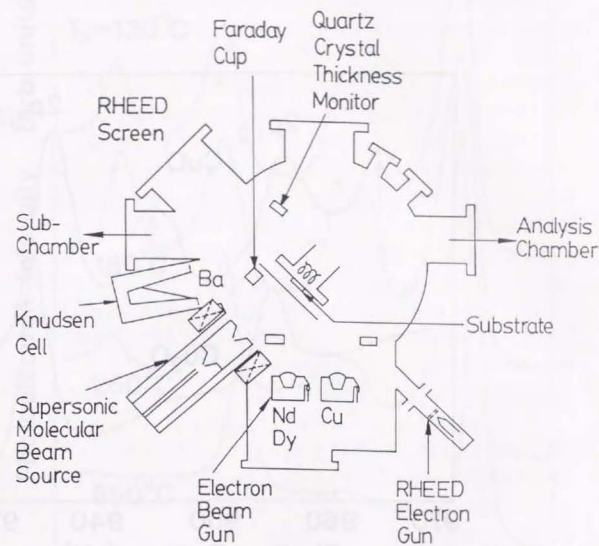


図4.10 超音速分子線源を装着したMBE装置の概略図。

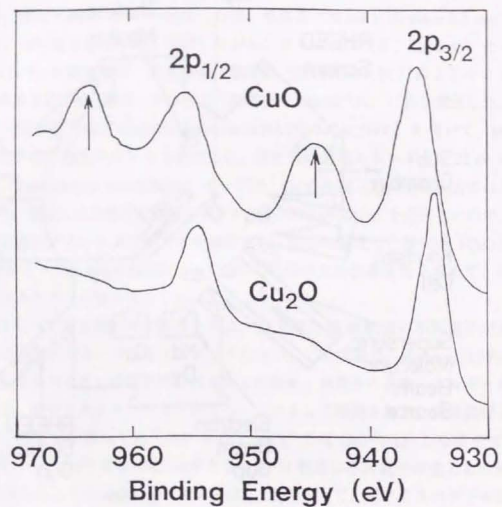


図4.1.1 XPSスペクトル上のCuOにおけるCu 2pピークのshake-upによるサテライトピーク(↑) [20]。

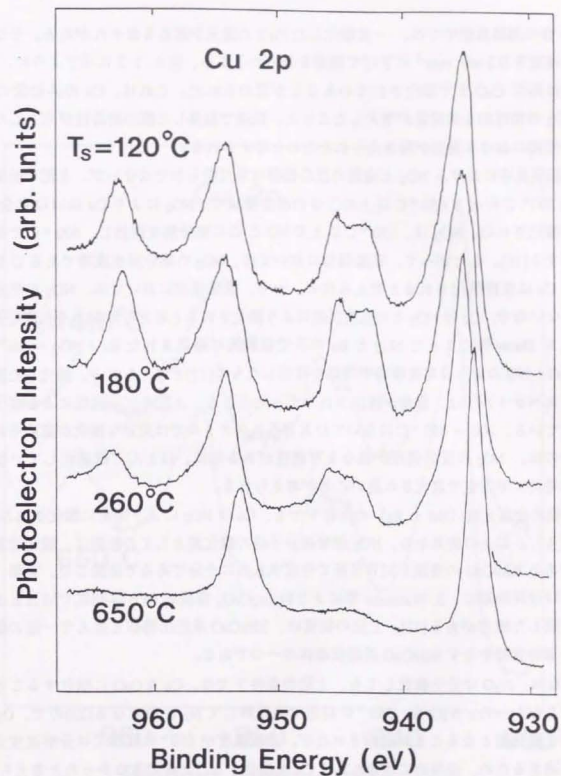


図4.1.2 NO<sub>2</sub>分子線によるCuの酸化の温度依存性(XPS Cu 2pピーク)。  
Cuの蒸着速度は $2\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。低温( $180^\circ\text{C}$ )で十分な酸化が起きるが、高温では酸化が抑えられる。



Pa 台の超高真空中では、一度酸化した CuO の還元が起きるおそれがある。そこで、蒸着速度を  $0.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  に下げて蒸着を行ったところ、図 4.13 に示すように、 $650^\circ\text{C}$  では再び CuO まで酸化されていることが認められた。これは、Cu の共給量に対する  $\text{NO}_2$  の相対的な共給量が増大したことと、低速で製膜した膜の結晶性が向上した結果、冷却時における還元が抑えられたためと考えられる。

超高真空における  $\text{NO}_2$  と金属の反応機構は未だ明らかではないが、上記の結果から、約  $200^\circ\text{C}$  付近と  $650^\circ\text{C}$  以上の二つの温度領域で、 $\text{NO}_2$  により Cu はほぼ完全に CuO に酸化された。 $\text{NO}_2$  は、 $150^\circ\text{C}$  以上で NO と O に熱分解を開始し、 $600^\circ\text{C}$  で完全に分解する[16]。したがって、高温領域においては、 $\text{NO}_2$  の熱分解生成物である O 原子により Cu は直接酸化されると考えられる。一方、低温領域においては、 $\text{NO}_2$  の熱分解が起きないので、Cu は  $\text{NO}_2$  との直接反応により酸化されると考えられる。その反応過程は、H. F. Davis 等によって  $\text{NO}_2$  と Ba の系で実験的に確認された  $\text{Ba} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}^+\text{NO}_2^- \rightarrow \text{BaO} + \text{NO}$  のような電荷移動中間体を経由したもの[17]と考えられる。酸化した膜の XPS スペクトルでは、窒素が検出されなかったことも、上記の反応過程による酸化を裏付けている。 $200 \sim 650^\circ\text{C}$  においては XPS スペクトルでは充分な酸化が認められなかったのは、 $\text{NO}_2$  の反応過程が異なる可能性がある他に、ほとんど結晶化していない膜が構造的に不安定で還元され易いことが考えられる。

他の金属元素 (Nd と Ba) の共存下でも、Cu は  $\text{NO}_2$  により完全に酸化された (図 4.14)。以上の結果から、 $\text{NO}_2$  超音速分子線の酸化源としての性能は、酸化物超伝導体である  $\text{RBaCuO}$  の薄膜を MBE 法で合成するのに十分であると結論した。実際、本研究とはほぼ同時期に、S. Watanabe 等により  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  薄膜を  $\text{NO}_2$  雰囲気で MBE 法により合成した報告がある[22]。上記の物質は、 $\text{RBaCuO}$  系超伝導体と並んで一連の酸化物超伝導物質群をなす  $\text{BiSrCuO}$  系超伝導体の一つである。

なお、 $\text{N}_2\text{O}$  は分子線化しても、上記の条件下では、Cu を CuO に酸化することは全くできなかった。 $\text{N}_2\text{O}$  も、 $585^\circ\text{C}$  以上で熱分解して  $\text{N}_2$  と O になる[23]ので、 $\text{O}_2$  より強力な酸化剤となることが期待されたが、基板温度が  $650^\circ\text{C}$  程度では分解速度定数が小さ過ぎるため、連続的に供給される Cu を酸化することができなかったと考えられる。

#### 4.3.2 1-2-3系超伝導体薄膜のMBE法による合成

前節で述べた MBE 装置により、 $\text{NO}_2$  超音速分子線を用いて 1-2-3 系超伝導体薄膜、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Dy, Y}$ ) を合成した。

Cu と Nd を電子線加熱により、Ba を Kセルにより蒸着した。基板は、基板ホルダー (インコネル製) に銀ペーストで密着し、さらにインコネル製の爪で両端を固定した。

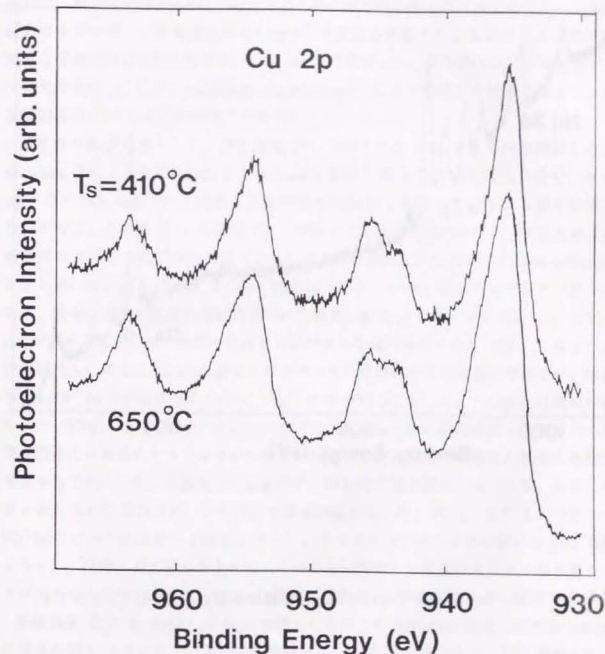


図 4.13  $\text{NO}_2$  分子線による Cu の酸化の温度依存性 (XPS Cu 2p ピーク)。Cu の蒸着速度は  $0.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。再び高温 ( $650^\circ\text{C}$ ) で酸化が起きる。



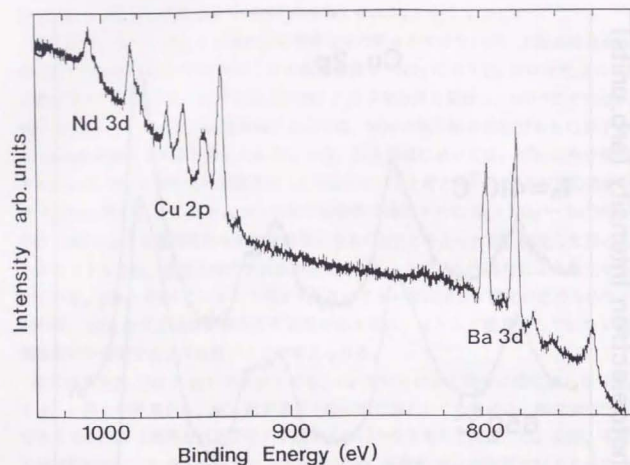


図4.14 Nd, Baの共存下におけるNO<sub>2</sub>分子線によるCuの酸化(XPS)。

基板加熱は基板ホルダーの裏面からTa箔ヒーターで加熱する方式にした。基板温度は、放射型温度計で基板表面を測定した値( $T_p$ )を下限とし、熱電対でヒーターの輻射温度を測定した値( $T_h$ )を上限とした。両者の間には、 $T_p \approx 0.8T_h$ の関係がある。蒸着中の合成室の圧力は約 $1 \times 10^{-5}$  Paであった。NO<sub>2</sub>の蒸気圧は、液体窒素温度では $1 \times 10^{-6}$  Pa未満だが、熱分解生成物のNOが発生するために圧力が上昇したと考えられる。しかし、圧力は十分に低く、蒸着速度約 $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ で安定に蒸着することができた。蒸着後はNO<sub>2</sub>分子線を膜に照射しながら、 $8^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で冷却した。膜の組成は、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP: inductively coupled plasma)により測定した結果を用いて、化学量論的組成に10%以内の精度で合わせた。

蒸着前の基板処理として、基板温度( $T_h$ ) $400^\circ \text{C}$ でNO<sub>2</sub>を数十分間照射した。S. Watanabe等によると、SrTiO<sub>3</sub>またはLaAlO<sub>3</sub>基板へBiを蒸着後熱脱離させて、さらに $300^\circ \text{C}$ でNO<sub>2</sub>処理すると清浄な表面が得られる[24]。彼らは、オージェ電子分光により、そのことを確認した。本研究では、NO<sub>2</sub>による表面処理の効果を、XPSおよび反射型高エネルギー電子線回折法(RHEED: reflection high-energy electron diffraction)により調べた。図4.15aは、全く処理していないSrTiO<sub>3</sub>基板のXPSスペクトルである。表面は大気中放置の間に汚染されており、Sr 3p<sub>1/2</sub>のピークの隣にC 1sのピーク[19]が認められる。同じ表面のRHEEDパターンは不鮮明であり(図4.16a)、表面平坦性もこの上にRBaCuO膜をエピタキシャル成長させるのに適当ではない。同基板を、 $1 \times 10^{-6}$  Paの超高真空中 $400^\circ \text{C}$ ( $T_h$ )で20分保っても、ほとんど変化は認められなかった(図4.15b、4.16b)。 $400^\circ \text{C}$ ( $T_h$ )という比較的低温で処理したのは、高真空中では高温にすると表面から酸素が脱離して表面構造の再構成が起きる可能性があるからである[25]。同基板に同じ条件で、NO<sub>2</sub>分子線を照射したところ、XPSスペクトルとRHEEDパターンの両方で効果が認められた。即ち、XPSスペクトル上のC 1sのピークは消失し(図4.15c)、RHEEDパターンは明瞭になった(図4.16c)。実際、次に述べるように、このように処理した表面は清浄かつ原子層レベルで平坦となっており、実際、RBaCuO膜をエピタキシャル成長させることができる。

基板温度( $T_p$ )約 $700^\circ \text{C}$ でMgO基板上に合成したNdBaCuO薄膜(膜厚約100 nm)の写真を図4.17に示す。黒色の円形部分はNO<sub>2</sub>により酸化されて超伝導体となった部分である。この部分の径は約13 mmであるが、これは基板とコリメータの距離110 mmから予想される分子線の半値幅とよく一致する。蒸着中の合成室を超高真空中に保つことができると、図4.17に示された局所的な酸化の実現により、NO<sub>2</sub>超音速分子線の有効性が確認された。

MBE法を採用した利点として、膜の合成中に電子線回折などの方法により、膜成長

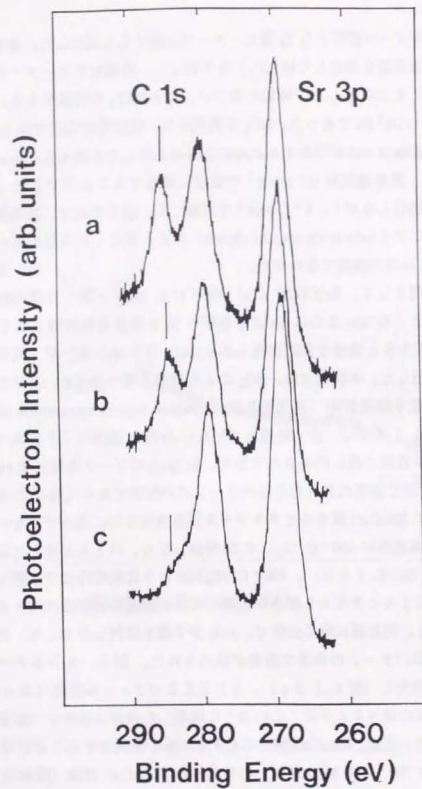


図 4.15 SrTiO<sub>3</sub> 基板の XPS。

(a) 無処理、(b) 400 °C、20 min、(c) 400 °C、NO<sub>2</sub> 分子線照射後。

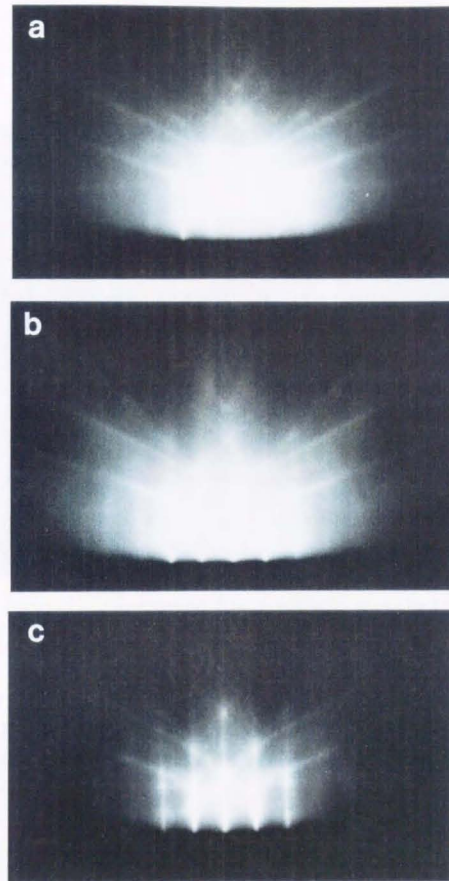


図 4.16 SrTiO<sub>3</sub> 基板の RHEED パターン。

電子のエネルギーは 30 keV、入射角は 0.8° である。

(a) 無処理、(b) 400 °C、20 min、(c) 400 °C、NO<sub>2</sub> 分子線照射後。

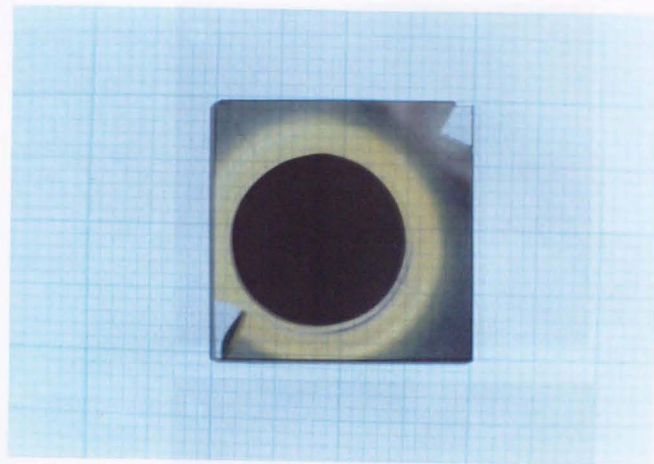


図 4.1 7 MgO 基板上に NO<sub>2</sub> 分子線を用いて合成した NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 膜。  
厚さ約 100 nm。直径約 13 mm の黒色の部分が NO<sub>2</sub> 分子線により酸化されて超伝導体になっている。



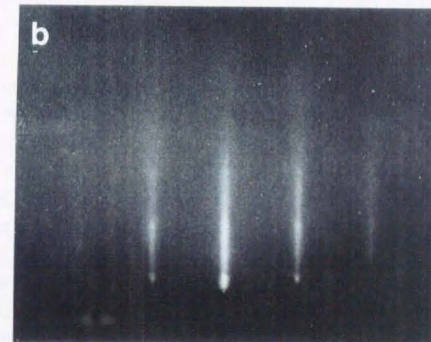
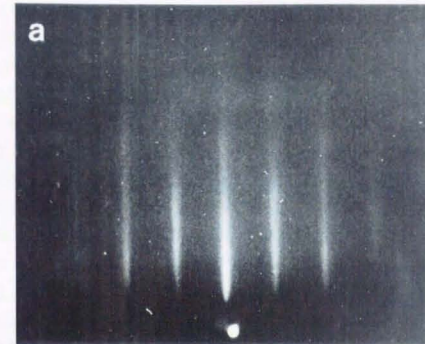


図 4.18 MgO 基板上の  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の RHEED パターン。  
 電子のエネルギーは 30 keV、入射角は  $0.8^\circ$  である。  
 (a) 合成中。[100] 入射。(b) 合成後。[110] 入射。

表面をその場でモニタできることがあげられる。本研究では、RHEEDにより、膜成長表面の構造をその場でモニタした。図4.18は、それぞれ、NdBaCuO膜の合成中の表面の[100]入射、および合成後の[110]入射のRHEEDパターンである。電子線のエネルギーは30 keV、入射角は $0.8^\circ$ である。明瞭なストリーク(streak)パターンは、成長中および合成後の膜表面に格子定数程度(後述するように、この膜は基板に対してc軸が垂直になっているので、格子定数は約1.2 nmである)の凹凸しかないことを示す[26]。また、電子線の入射方向を[100]から[110]へ $45^\circ$ 変えた時に、ストリークの間隔が約1.4倍( $=\sqrt{2}$ )となったので、膜の面内の配向はMgO(100)基板と同じであることがわかった。以上のことから、本研究の合成法により、NdBaCuO膜がMgO基板上にヘテロエピタキシャル成長することが示された。

さらに、SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上にYBaCuO膜を合成した際に、RHEEDの鏡面反射点における回折強度を測定したところ、図4.19に示すような強度振動を得た。振動の周期は、c軸方向に1ユニットセル( $\cong 1.2$  nm)分だけ膜が成長する時間に対応している。このようなRHEED強度振動は、Si[27]やGaAs[28]のMBE成長において同様に観測されており、YBaCuO膜についても、T. Terashima等により初めて報告された[29]。SiやGaAsでは、その機構は図4.20に示す弾性散乱モデル[26]によって定性的に説明することができる。RHEEDで用いる電子線のde Broglie波長(30 keVでは約 $7 \times 10^{-3}$  nm)は原子層の段差(0.1~1 nm)に比べて一桁以上小さいので、電子線とMBE成長表面の関係は鏡面による光の反射と同じである。理想的なMBE成長を考えた場合、膜の成長前で表面が平坦なときは反射電子線強度は最大となるが(図4.20の1)、成長を開始すると表面が荒れてくるので反射強度は低下し、被覆率 $\theta = 0.5$ のとき最小値となる(図4.20の3)。その後は、表面の平坦性が回復するので反射強度は増大し、第1層が完結したときに再び最大強度となり(図4.20の5)、以後このプロセスを繰り返す。したがって、振動の周期は1原子(分子)層の成長に対応する。強度振動を定量的に扱うためには、電子線の多重散乱などの効果を考慮しなくてはならないが、強度振動が起きる理由としてはこの弾性散乱モデルで充分なことが多い。

次に、理想的なRHEED強度振動とはならない要因を説明するモデル[26]をあげる。図4.21のAは、完全な2次元核発生機構により成長する膜表面のモルロジー(a)とRHEED強度振動(b)の関係を示す概念図である。この場合は上記の弾性散乱モデルとほとんど同じであり、強度振動は同じ周期と振幅で続く。一方、図4.21のBは、Aの機構の一部で3次元成長が生じた場合である。ここでは、第1層が完結する前に第2層が成長を開始し、最終的に複数の層で異なった位相の膜成長が同時進行するようになる(a)。その結果、RHEED強度振動は周期は変わらないが徐々に強度が減

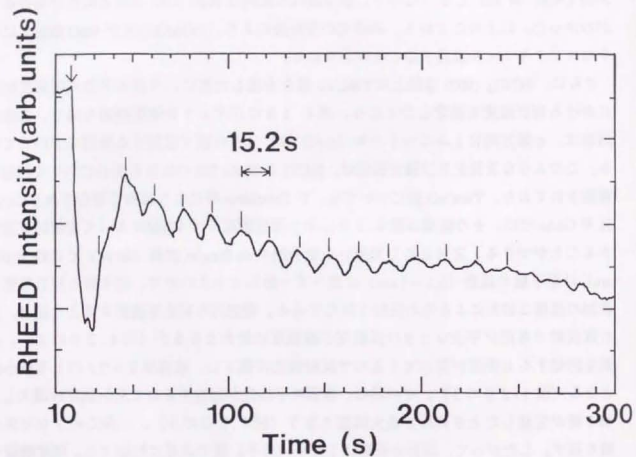


図4.1.9  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜のMBE成長中におけるRHEED鏡面反射点の強度振動。  
基板は $\text{SrTiO}_3$ 。振動周期 (15.2 s) はc軸長 (約 1.2 nm) に対応。

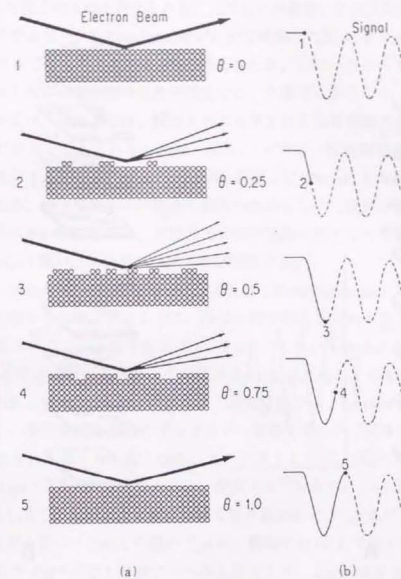


図4.2.0 RHEED強度振動の弾性散乱モデル[25]。

- (a) 成長表面状態と電子線の散乱の様子、 $\theta$  は表面の被覆率  
(b) そのとき得られるRHEEDスクリーン上の光信号強度



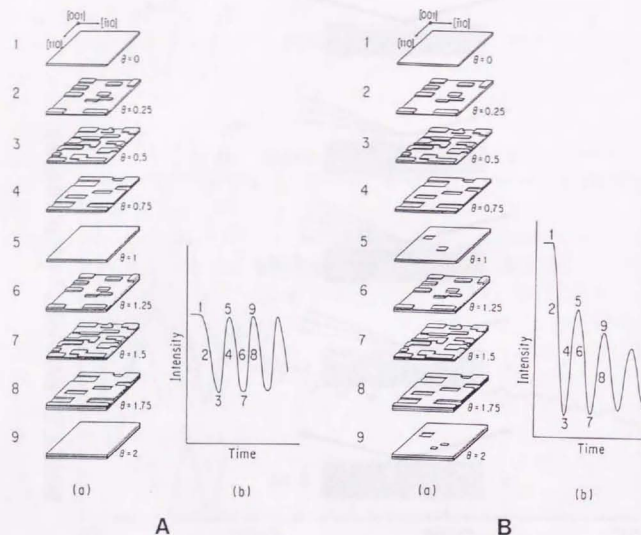


図4.2.1 成長機構とRHEED強度振動の対応[25]

A 完全な2次元核発生機構により成長する場合の表面モルホロジー (a) とRHEED強度振動 (b) の概念図。

B 3次元成長が生じた場合の表面モルホロジー (a) と振動 (b) の概念図。

少し (b)、やがて振動が観測されなくなる。

本実験でYBaCuO膜の成長中に観測された図4.1.9の強度振動は、図4.2.1のBと類似の機構により生じたものと考えられる。ただしこの場合、2次元核発生機構の核は、原子または分子ではなく、T. Terashima等が初めて提案した図4.2.2に模式的に示すようなYBaCuOのユニットセルである[29]と考えられる。このいわゆるunit-by-unit成長モデルは、ユニットセルの最表面の元素の同定など、今後明らかにしなくてはならないことを含んでいるが、現時点では、観測されたRHEED強度振動の機構を最も良く説明するモデルであると考えられる。なお、図4.1.9では、成長開始直後にRHEED強度が大きく減少するが、これはSrTiO<sub>3</sub>(100)基板上にYBaCuOをヘテロエピタキシャル成長させたため、第1層は格子不整合の緩和のために2次元成長ができなかったことによると考えられる。第5章では、RHEED強度振動に加えてその場元素分析の結果も用いて、YBaCuO膜の成長機構について再び考察する。

図4.2.3は、NdBaCuO薄膜のX線回折(XRD:X-ray diffraction)パターンである。RHEEDの観測から推測されたように、膜はc軸方向にきわめて良く配向している。[005]ピークから求めたc軸の格子定数は1.178 nmである。H. Shaked等によるバルクのNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の構造解析によると、この値は $\delta \approx 0.2$ に対応し、超伝導転移温度は60 K程度と予想される[30]。しかし、同試料は、電気抵抗では、 $T_{c0nset} = 50$  K、 $T_{c0} = 28$  K(図4.2.4)、帯磁率では、28 Kでマイスナー効果を示した(図4.2.5)。 $T_{c0}$ が、c軸長から予想される値よりも低くなることの原因としては、Nd<sup>3+</sup>が希土類中最大のイオン半径(98 pm: 6配位)をもつために、構成元素であるBa<sup>2+</sup>(イオン半径135 pm: 6配位)と置換し易く、見かけ上c軸長が短くなり易いこと[31]があげられる。

他の希土類元素も用いて合成した膜の $T_{c0}$ は、最高で約60 Kであった(YBaCuO)。この膜は、酸素中450°Cで1時間アニールしたところ、 $T_{c0} = 88$  Kを示した。アニール前の膜のXPSスペクトルでは、膜中に窒素の混入は認められず、XRDから求めたc軸長(=1.175 nm)は、 $\delta \approx 0.5$ に対応する[1]ことから、膜を合成するときの酸化がなお不十分であることが、as-grown膜の $T_c$ が低い最大の原因である考えられる。本実験で設定した0.1 nm·s<sup>-1</sup>の膜成長速度は約10<sup>14</sup> atoms·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>の金属原子供給量に相当するが、NO<sub>2</sub>分子線のフラックスは約10<sup>16</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>とさらに2桁大きく、酸化剤は金属原子に対して大過剰に供給されている。それにもかかわらず、酸化が十分に起きていないのは、本実験条件である10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> Paの分圧ではNO<sub>2</sub>によるCuの酸化還元平衡に達していない可能性があること他に、700°C以上では、熱分解生成物であるNOに対して逆にRBaCuOが酸化触媒として働き、2 NO → N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>の反応が起きる際にRBaCuO自体も若干還元されること[32]などが要因にあげられる。

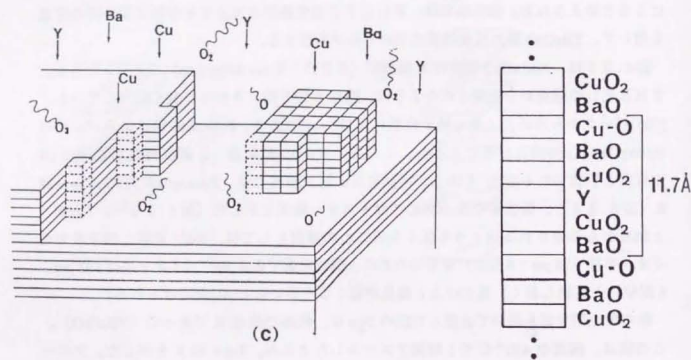


図 4.2 2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub> 薄膜における unit-by-unit 成長モデル[28]。  
単位格子を unit として、二次元核発生機構により膜は成長する。

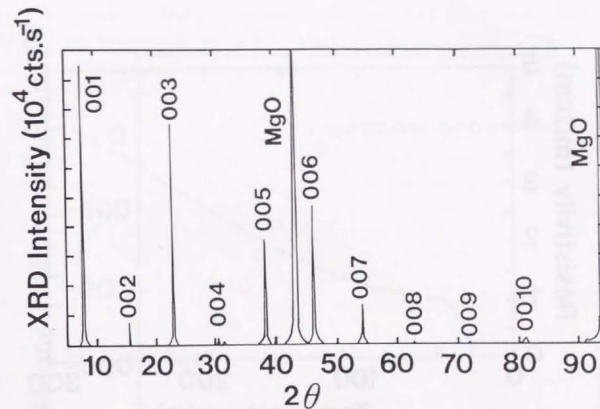


図 4.2 3 MgO 基板上の NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.8</sub> 薄膜の X 線回折パターン (θ-2θ 法)。  
膜は c 軸方向に良く配向している。c 軸長は 1.178 nm。

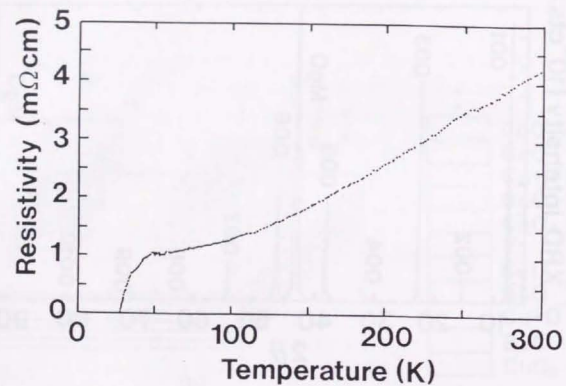


図 4.2.4  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  薄膜の電気抵抗の温度依存性。

$T_{c(\text{onset})} = 50 \text{ K}$ ,  $T_{c0} = 28 \text{ K}$ 。

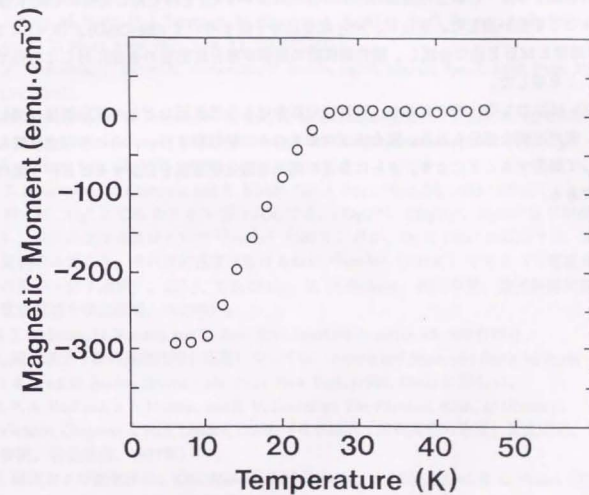


図 4.2.5  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  薄膜の帯磁率の温度依存性。

$T_{c0}$  と同じ温度 28 K 以下でマイスナー効果を示す。



#### 4.4 まとめ

本章では、NO<sub>2</sub> 超音速分子線を用いたMBE法による1-2-3系超伝導体薄膜、R<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (R = Nd, Dy, Y) の合成について述べた。

低温吸着方式による小型NO<sub>2</sub> 超音速分子線源を開発し、超高真空中において高指向性・高密度NO<sub>2</sub> 分子線を供給して、超高真空中において局所的に金属を酸化することができた。また、X線光電子分光法によるCuの酸化状態の測定の結果、NO<sub>2</sub> は、200 °C前後の低温と600 °C以上の高温の二つの領域においてCuをほとんど完全にCuOに酸化することを見出した。さらに、NO<sub>2</sub> 超音速分子線を用いてR<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (R = Nd, Dy, Y) 薄膜をMBE法で合成し、酸化剤供給の制御が難成物質の合成に対して有効であることを示した。

NO<sub>2</sub> は強力な酸化剤であるが、高真空中における金属表面などの反応機構に関しては、未だ不明な部分もある。膜合成プロセスのその場観察を行い、それらの点を明らかにして制御することにより、さらに良質の超伝導酸化物薄膜を合成することが今後の課題である。

#### 参考文献 (第4章)

1. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
2. H. Okumura, K. Miki, S. Misawa, K. Sakamoto, T. Sakamoto, and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1893 (1989).
3. *JANAF Thermochemical Tables*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1, 983, 987 (1985) に掲載された熱力学的データより計算した。
4. J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
5. J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, R. C. Farrow, A. R. Kortan, and K. T. Short, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2683 (1988).
6. T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L91 (1988).
7. D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen, and Y.-J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1973 (1988).
8. T. Hashimoto, H. Koinuma, and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1685 (1991).
9. 例えば、O<sub>2</sub><sup>+</sup> と CH<sub>4</sub> のイオン-分子反応では、CH<sub>2</sub>O<sup>(+)</sup>、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O<sup>(+)</sup> などが生成し、全反応速度係数は  $6.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (300 K) だが、O<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の反応では、電荷交換のみ起こり、その反応速度係数は  $4.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (300 K) である (「電離気体の原子・分子過程」、表7.5、J. S. Chang, R. M. Hobson、市川幸美、金田輝男共著、東京電機大学出版局、1982年)。
10. T. Shimizu, H. Nonaka, and K. Arai, *Surf. Interface Analysis*, **19**, 365 (1992).
11. 超音速分子線の基礎技術と応用については、*Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1 & 2, ed. G. Scoles, Oxford Univ. Press, New York, (1988, 1992) に詳しい。
12. P. A. Redhead, J. P. Hobson, and E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, Chapman & Hall, London, (1968) (日本語訳「超高真空の物理」富永五郎、辻泰訳、岩波書店、1977年)。
13. 融点および蒸気圧は、*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. R. C. Weast, CRC Press, Boca Raton, (1989) から抜粋した。
14. F. Nakao, *Vacuum* **25**, 201 (1975).
15. 計算に用いた式および定数などは、ref. 6, chap. 2 にあるものを抜粋した。
16. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, p.340, ed. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Sir R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon, Oxford, (1975).
17. H. F. Davis, A. G. Suits, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **96**, 6710 (1992).
18. H. C. W. Beijerinck and N. F. Verster, *Physica C*, **111**, 327 (1981).
19. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer, (1979).
20. *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., vol. 1, p.130, ed. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley &

Sons, Chichester, (1990).

21. D. C. Frost, A. Ishitani, and C. A. McDowell, *Mol. Phys.* **24**, 861 (1972).
22. S. Watanabe, M. Kawai, and T. Hanada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1111 (1990).
23. p.316 of ref. 14.
24. S. Watanabe, T. Hikita, and M. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 2394 (1991).
25. N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Muller, *Vacuum* **41**, 46 (1990).
26. 坂本統徳、電子技術総合研究所研究報告 第 875 号、RHEED 強度振動の原理、観測、応用について詳細な記述がある。
27. T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 617 (1985).
28. J. J. Harris and B. A. Joyce, *Surf. Sci. Lett.* **108**, L90 (1981).
29. T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, H. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2684 (1990).
30. H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tolins, H. Shi, L. Morss, and A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **41**, 4173 (1990).
31. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel, *Phys. Rev. B* **36**, 226 (1987).
32. H. Shimada, S. Miyama, and H. Kuroda, *Chem. Lett.* 1797 (1988).

## 第 5 章 RHEED 励起 AES による酸化物超伝導体薄膜の成長表面の その場組成分析

### 5.1 研究の目的

さまざまな電子分光法の開発とともに、表面分析技術は近年目覚ましい進歩を遂げたが、分子線エピタキシー法 (MBE: molecular beam epitaxy) などの原子層レベルでの組成制御を可能とする薄膜合成法が実用化すると、膜成長表面の組成・構造をその場実時間で観測し、合成プロセスをモニタできる手法の開発が強く望まれるようになった。特に、酸化物超伝導体のような多元系化合物の MBE 成長では、その成長表面の組成・構造をその場実時間観測することが非常に重要である。これらの物質では、構造変調による超伝導特性の向上や、絶縁体または半導体物質との接合の作製が大きな興味の対象であり、結晶化・層形成などからなる膜成長機構をその場測定により解明することは、それらの課題の実現に不可欠であると考えられるからである。具体的には、4.3.2 で取り上げたように、酸化物超伝導薄膜は、共蒸着法 (全ての構成元素を同時に供給する) では、いわゆる *unit-by-unit* 成長 [1] をしていると考えられているが、実際の成長ユニットを確定するためには、その最表面層を決定しなくてはならない。また、逐次蒸着法 (各構成金属元素を別々に供給する) により、1-2-3 系膜 (図 4.1) を *atomic layer-by-layer* に合成する試みが報告されている [2, 3]、その確認には、反射型高速電子線回折 (RHEED: reflection high-energy electron diffraction) を用いた表面構造のモニタだけでなく、成長表面のその場組成分析が必要である。

これまでも、酸化物超伝導薄膜の最表面層を明らかにするために、さまざまな方法による表面組成・構造分析が試られている。角度分解 X 線光電子分光法 (ARXPS: angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy) は、装置の構造上の制約などの理由により、成長表面の実時間分析には至っていないが、その表面感受性は、1-2-3 系膜の最表面のモデルを検証するのに十分である [4]。低速イオン散乱法 (ISS: ion scattering spectroscopy) は、実時間測定可能かつ表面敏感な分析法であるが、まだ実際に酸化物超伝導薄膜の成長表面のその場測定には応用されていない [5]。前述のように、RHEED は、高真空中で成長している膜表面の構造をその場実時間観測することができる強力な方法である。さらに RHEED の電子線を励起源とした分光的手段を用いて、成長表面を実時間で分析する試みがなされている。例えば、RHEED 全反射角 X 線分光法 (TRAX: total reflection angle X-ray spectroscopy) [6] では、RHEED 励起特性 X 線を測定することにより表面組成を分析し、1-2-3 系膜の成長初期過程を観測した報告がある [7]。

本研究では、RHEED 電子線により励起されたオージェ電子を測定することにより



(RHEED-AES: Auger electron spectroscopy)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  膜のMBE成長表面の組成・構造を実時間その場観測することを目的とした。A. Ichimiya 等により、 $\text{MgO}$  単結晶表面の RHEED-AES が報告されている[8]が、成長中の膜表面に適用した例はない。AES は原理的に表面から数原子層以内の元素分析が可能なので[9]、RHEED-AES は、膜成長過程の解明には最適の測定手段であると考えられる。具体的には、この方法により、共蒸着法における unit-by-unit 成長中の膜の最表面層を同定できる可能性がある。また、異種物質との界面形成をその場でモニタすることができるため、この方法は積層型 Josephson 接合の作製時の重要な観測手段となると考えられる。

## 5.2 RHEED-AESによる実時間その場組成分析

### 5.2.1 RHEED-AES分析装置

AES では、通常収束した電子ビームにより試料を励起するため、電子の透過率が高く電子銃を内蔵することが容易な円筒型分析管 (CMA: cylindrical analyzer) を用いることが最も効率的である[10]。しかし、CMA を用いた測定では、図 3.3 に示すように、分析管を試料表面に近付ける必要があるため、試料を蒸着しながら測定することはきわめて困難である。そこで本研究では、酸化物超伝導薄膜のMBE成長表面を RHEED-AES 分析するために、小型セクタ型分析管を用いたコンパクトな RHEED-AES 装置を新たに開発した。

図 5.1 に、酸化物超伝導薄膜合成用 MBE 装置に装着した RHEED-AES 分析装置を示す。装置は、RHEED と AES の二つの部分からなる。前者は、 $\text{RbBaCuO}$  薄膜の成長表面の構造の測定に用いたものと同じである。後者は、小型セクタ型エネルギー分析管 (Comstock AC-900: 外径 28 mm、内径 10 mm、弧角  $160^\circ$ )、アインツェルレンズ (Comstock EL-301)、デュアルマイクロチャンネルプレート (MCP, Comstock CP-602 = Galileo MCP-18) からなり、AA-alloy 製の磁気遮蔽箱中 (72 mm  $\times$  74 mm) に、可能な限りコンパクトに収められている (図 5.2)。酸化雰囲気中使用するために、分析管とレンズには金メッキが施されており、さらに雑音源となる 2 次電子放出を減らすために、分析管とアインツェルレンズの内壁をグラファイトでコートした。また、MCP の保護のために、磁気浮上型ターボ分子ポンプ ( $300 \text{ l s}^{-1}$ ) を磁気遮蔽箱の後部に装着して、遮蔽箱内を差動排気した。本装置では小型セクタ型分析管を採用したために、分析器の開口部 (直径 2 mm) を基板から 35 mm の距離まで近付けることができる。この位置での見込み角は約  $4 \times 10^{-4} \text{ sr}$  である。この値は、標準的なシングルパス CMA の約  $2 \times 10^{-2} \text{ sr}$  (図 5.3) [11] と比較するときわめて小さいが、CMA ではこの位置での測定

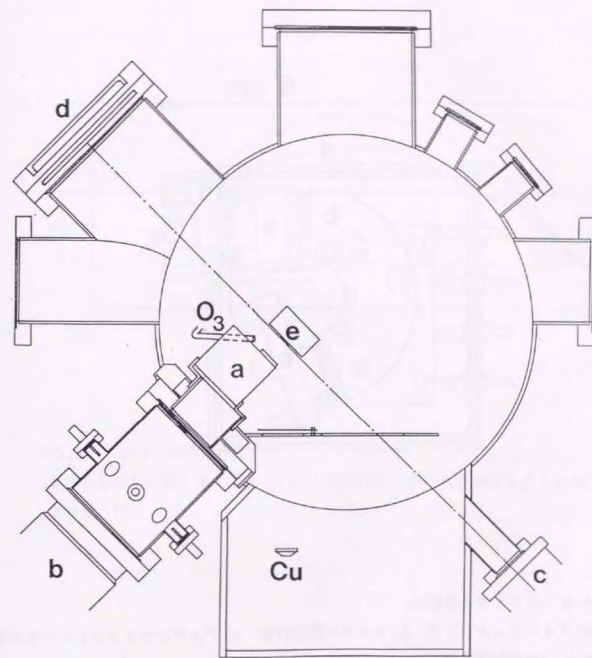


図 5.1 MBE 装置に装着した RHEED-AES 分析装置。

(a) エネルギー分析部、(b) ターボ分子ポンプ、(c) RHEED 電子銃、(d) RHEED スクリーン、(e) 基板。



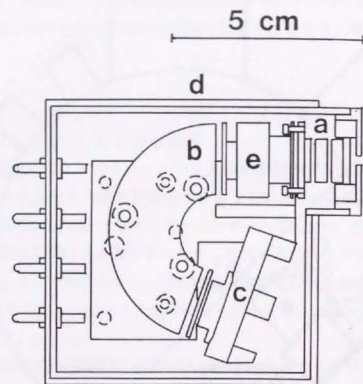


図5.2 エネルギー分析部。

(a) アインツェルレンズ、(b) セクター型分析管、(c) デュアルマイクロチャンネルプレート、(d) 磁気遮蔽箱。

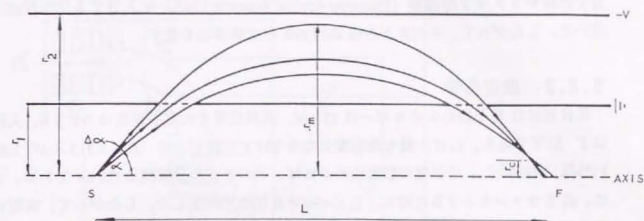


図5.3 CMAの原理図[11]。

S から放出した電子は、半径  $r_1 < r_2$  の同芯円筒にかけた電場により F に収束する。

$\alpha = 42^\circ 18.5'$ 。

は前に述べた理由により困難である。本装置では、アインツェルレンズを用いて高感度化を図った。

電子のエネルギー ( $E_k$ ) は、AES系全体に阻止電場 ( $E_p$ ) を印加し、さらにセクタ型分析管の内弧と外弧間に適当な透過エネルギー ( $E_t$ ) となるような電位差を与えることにより分析される。図 5.4 に分析器の電気回路を示す。 $E_r$  は電源アンプ (KEPCO OPS 2000B) により、コンピュータ制御で、最小 0.49 V 刻みで -2000 V まで印加可能である。シグナルの検出には、分析管の外弧に変調 (22.6 kHz、5 V) をかけ、MCP の出力を直接ロックイン増幅器 (Princeton Applied Research 124A) に入力する位相検波法を用いた。したがって、スペクトルは  $dN(E)/dE$  の  $E$  依存性を表す。

### 5.2.2 測定条件

RHEED 電子線のエネルギーは 15 keV、試料位置での電子電流は  $0.6 \mu\text{A}$ 、入射角は  $1^\circ$  以下である。 $E_t$  は、最も高感度となる 104 V に設定した ( $E_t = 2.313 \times \Delta V$ ;  $\Delta V = V(\text{外弧}) - V(\text{内弧})$ )。分析管の設計値によれば、このときの分解能は 0.8 eV である。さらに、 $E_t$  をキャンセルするために、 $E_r$  に +90 V を電池で印加した。したがって、実際に MCP に到達する電子のエネルギー ( $E_k$ ) は、次式で示された値になる。

$$\begin{aligned} E_k &= E_r + E_t - 90 \\ &= E_r + 14 \quad (\text{eV}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

MCP の前段は接地し、後段に +1850 V を印加した。このときの増幅率は  $10^6$  以上である。アインツェルレンズは、中央に僅かな負電圧 (-30 V) を印加したとき、電子が最も良く収束した。なお本研究では、各元素の AES シグナル強度の変化に特に注目したため、 $E_k$  に関する補正は行っていない。したがって、スペクトルのエネルギー値は相対的なものである。スペクトルは、0.97 eV 刻みで、各点においてシグナルをデジタルボルトメーターによって 100 ms 積算して測定した。

### 5.2.3 SrTiO<sub>3</sub> (100) 表面の測定

図 5.5 a に、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の RHEED-AES スペクトルを示す。測定に要した時間は 66 s であった。Ti LMM ピーク (387 eV、418 eV[12]) は、明瞭なダブルピークとなり、酸化物中で  $\text{Ti}^{4+}$  の状態にあることを示す[13]。しかし、低エネルギー領域に現われる Sr MVV のピークは、SrTiO<sub>3</sub> に関する報告が少なく、同定することができなかった。

図 5.5 のスペクトルは、純オゾン (O<sub>3</sub>) [14、15] による表面処理の前後で測定したも

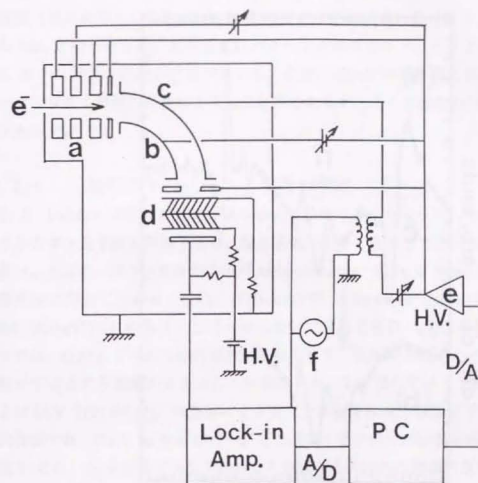


図 5.4 RHEED-AES 分析装置の電気回路。

- (a) アインツェルレンズ、(b) セクタ型分析管の内弧、(c) セクタ型分析管の外弧、  
(d) デュアルマイクロチャンネルプレート、(e) 電源アンプ。

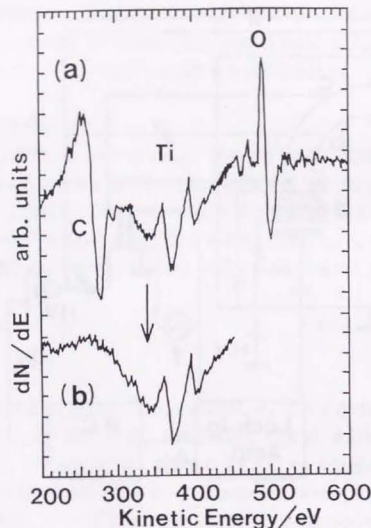


図5.5 SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板のRHEED-AESスペクトル。

測定時間は20 s。(a)無処理、(b)400 °Cで純オゾン照射した後。C KLLピークは照射時に消失した。

のである。4.3.2の中で述べたNO<sub>2</sub>と同じように、O<sub>3</sub>も酸化物基板表面の清浄化および平坦化に大きな効果があることが、本研究において、XPSとRHEEDの測定から明らかになっていた。しかし、O<sub>3</sub>処理室と分析室の間の試料搬送が必要のために、O<sub>3</sub>による表面清浄化に必要な時間は明らかではなかった。以下に示すように、RHEED-AESによる実時間その場測定によって、それらのことが明らかになった。即ち、SrTiO<sub>3</sub>を400 °Cに加熱しただけでは、C KLLピークに変化はなかったが、O<sub>3</sub>を導入した直後(測定時間にして約20 s)にC KLLピークは消失した(図5.5 b)。しかしながらNO<sub>2</sub>と同じように、RHEEDパターンが鮮明なストリークとなるためには、さらに20-40分間の照射が必要であった。なお、300 eV付近の幅広いピークは、実際のピークではなく装置の特性によるものと思われるが、その原因を明らかにすることはできなかった。

#### 5.2.4 c軸配向YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>表面の測定

3.2.1において石英ガラス薄膜の場合について述べたように、一般に酸化物表面に高エネルギー電子線を照射すると、酸素脱離が起きてAESで検出可能な量の欠陥を生じ易い。そこで、フラックスが約10<sup>16</sup> molecule·cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>のO<sub>3</sub>をYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBaCuO)薄膜表面に照射しながら、O KLL (503 eV[12])、Ba MNN (584 eV[12])、およびCu LMM (920 eV[12])の各AESピークについてRHEED-AESを測定した。O<sub>3</sub>雰囲気下では、O KLLピーク強度に減衰が認められず、励起電子線によって膜表面に欠陥を誘起せずにAES測定ができることを確認した。Yに関しては、LMM (1746 eV[12])およびLVV (127 eV[12])の遷移によるシグナル強度は検出限界以下であり、100 eV以下の領域では、CuとBa起因のピークとの重なり合いのため分離が困難であった。

図5.6に、O<sub>3</sub>を用いてMBE法により合成したYBaCuO薄膜のRHEED-AESスペクトルを示す。O KLL、Ba MNN、およびCu LMMのピークは定量的な取り扱いが可能と考えられる強度である。特に、BaはBa<sup>2+</sup>状態にあることを示すダブルピーク(584 eV、600 eV[16])となっていることが認められた。実際に摺引したエネルギー領域(350-650 eV、870-970 eV)の測定には168 sを要したが、測定エネルギー領域を各ピーク近傍に限定することにより、さらに短時間で測定することが可能である。

#### 5.3 RHEED-AESによるYBaCuO薄膜のMBE成長のその場観測

##### 5.3.1 実験

上記と同様の測定条件で、c軸配向YBaCuO薄膜のMBE成長中の表面のその場実時



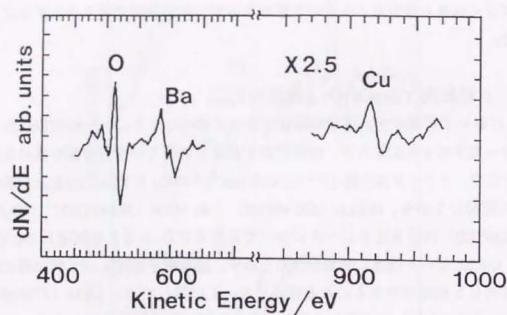


図5.6 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 薄膜表面のRHEED-AESスペクトル。  
純オゾン照射しながら測定。測定時間は168 s。Yのピークは検出限界以下。

間組成分析を行った。YBaCuO 薄膜は、4.3.2で述べたものとは同じ方法により合成した。ただし、Cuのみを電子線加熱により蒸着し、BaとYはKセルにより蒸着した。また、Hg-Xeランプ（浜松ホトニクス L2423-02、254 nm、200 W）の紫外光で励起した純O<sub>3</sub> ジェットを酸化源に用いた。O<sub>3</sub> は紫外光を吸収してより活性なO原子およびO<sub>2</sub> 分子に解離する[17]。



5.2.3で述べたように、ヒーター温度 ( $T_h$ ) 400 °CでのO<sub>3</sub> 処理により、SrTiO<sub>3</sub> 基板のRHEEDストリークパタンはきわめて鮮明となり、YBaCuO 膜のMBE成長が可能な清浄表面となる。基板は銀ペーストで基板ホルダに固定した。基板温度は約600 °C（放射型温度計、 $T_p$ ）に設定した。O<sub>3</sub> は、蜂の巣状Al製ノズル（直径0.1 mm、K数=10）により分子線にして、基板からの距離30 mmから合成室を導入した。O<sub>3</sub> 分子線には、NO<sub>2</sub> 超音速分子線（4.2.2）ほどの指向性はなく、約  $10^{16} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  のフラックスに対して合成室の圧力は  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  であった。

YBaCuO 薄膜の合成は共蒸着及び逐次蒸着の二つの方法でそれぞれ行った。共蒸着法の膜成長速度は1 unit/65 sである。逐次蒸着法では、各金属元素を単位格子のc軸方向の原子層の順に供給した。RHEED-AESの測定には168 s要するため測定中は金属元素の供給を中断したが、測定中のRHEED強度には、電子ビームが動いたためによる変化以外には、大きな変化は認められなかった（図5.7）。これは、酸化剤であるO<sub>3</sub> により、測定中に膜表面が還元されないだけでなく、構造を含む表面状態が凍結されていることを示すと考えられる。したがって、本研究で用いた測定方法は、膜成長に対して完全な実時間測定ではないが、実質的には実時間その場測定の結果と同じ結果を与えていることが期待できる。

### 5.3.2 c軸配向YBaCuO単結晶薄膜の成長表面

#### a. 共蒸着法

図5.8 aに共蒸着法で製膜したc軸配向YBaCuO 薄膜の成長初期におけるO KLL、Ba MNN、Cu LMM、及び基板のTi LMMのRHEED-AESピーク強度の時間変化を示す。蒸着開始と同時に、基板からのTi LMMのシグナル強度は減少を始め、蒸着開始後1分（c軸長の成長時間）でほとんど消滅した。これは、YBaCuO 1ユニットセル相当の厚さの膜で基板表面が覆われたことを示す。このとき、膜のRHEEDパターンはストリークを示していたことから、膜は基板直上から2次元核発生機構により成長して

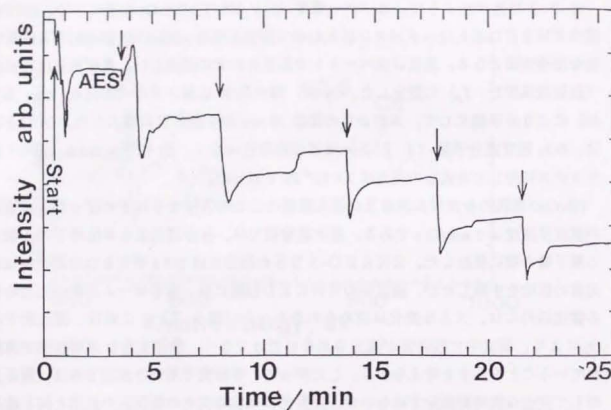


図 5.7 共蒸着法で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  薄膜MBE成長中のRHEED強度変化。  
↑で蒸着開始。1 unit cell 成長後に金属の供給を中断し、RHEED-AESを測定  
(図中のAES)。

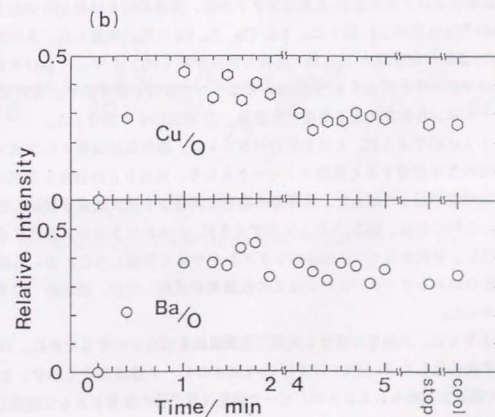
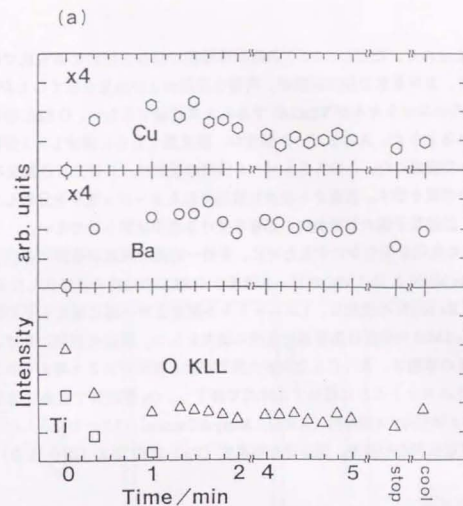


図 5.8 共蒸着法で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  薄膜MBE成長中のRHEED-AESピーク強度。  
(a) 各元素の相対強度、(b) O KLL の強度で規格化して組成変化を示した。

いると考えられる。ただし、1-2-3系超伝導薄膜のMBE法による合成では、膜成長初期において、RHEED強度振動が、異常な周期および強度を示すことが多いので[1、18]、初めのユニットセルがYBaCuOであるとは結論できない。OKLLのピークに顕著に認められるように、AESピーク強度は、膜成長とともに減少し、1分後に初めの強度の約1/3で安定した。このAESピーク強度の減少は、RHEED強度の減少(図5.7)とよい相関を示す。表面から垂直に放出されたオージェ電子を分析しているにもかかわらず、励起電子線の回折強度の影響を受ける理由は明らかでない。

表面組成の変化を明らかにするために、常時一定量の酸素が表面に存在するという仮定の下でBa MNNとCu LMMのピーク強度をOKLLの強度で規格化したものを図5.8bに示す。Ba MNNの強度は、1ユニットセル蒸着まで一様に増大しその後ほぼ一定となるが、Cu LMMの強度は蒸着開始直後に極大をもつ。膜成長初期における、このようなCu LMMの挙動は、RHEED強度の異常振動と関係があると考えられる。

蒸着は10ユニットセルに相当する時点で終了し、O<sub>3</sub>雰囲気中で室温に急冷した。得られた膜は、c軸配向のX線回折(XRD: X-ray diffraction)パターンを示した(図5.9)。また、電気抵抗測定の結果、超伝導転移温度( $T_c$ )は約70 K(図5.10)であった。

#### b. 逐次蒸着法

逐次蒸着法ではRHEED-AESシグナルは、共蒸着法とは異なる挙動を示した。蒸着はBaO面から開始し、以下Cu、Ba、Cu、Y、Cuの順に蒸着した。表面酸化処理をしたSrTiO<sub>3</sub>基板の最表面はTiO<sub>2</sub>面である可能性が高く[4]、その上にBaOを蒸着すると、同じペロブスカイト構造をもつBaTiO<sub>3</sub>となって整合性が最も良い。RHEED-AESスペクトルは、各金属元素を蒸着した直後、O<sub>3</sub>雰囲気中で測定した。

図5.11に示すように、RHEEDパターンは、蒸着開始後徐々にスポット的となるが、最初のYを蒸着すると突然ストリークとなり、RHEED強度も急激に回復する。これは全元素が揃った時点で、共蒸着の場合と同様な2次元成長が開始したためと考えられる。このことは、図5.12aに示すように、1ユニットセルに相当する数の原子層を蒸着後に、基板からのTi LMMのシグナルがやはり消滅したことからも確認される。RHEEDのストリークパターンはこの後強度が減衰したが、蒸着終了時まで消えることはなかった。

図5.12bに、共蒸着の場合と同様に表面組成を明らかにするために、OKLLのピーク強度で規格化したBa MNNおよびCu LMMのピーク強度変化を示す。Ba MNNピークにおいて顕著に認められるように、ピーク強度は原子層の蒸着とともに振動した。即ち、BaO層が最も成長表面に近いとき(i.e., Ba/Cu/Ba/Cu/Y/Cu.../SrTiO<sub>3</sub>)、ピーク強度は

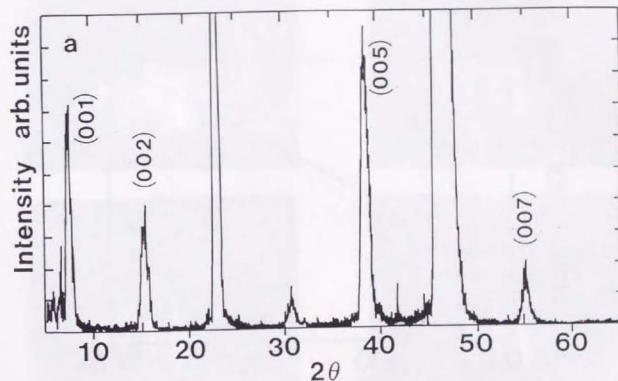


図5.9 共蒸着 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub> 薄膜 (10 unit cells) のX線回折パターン。



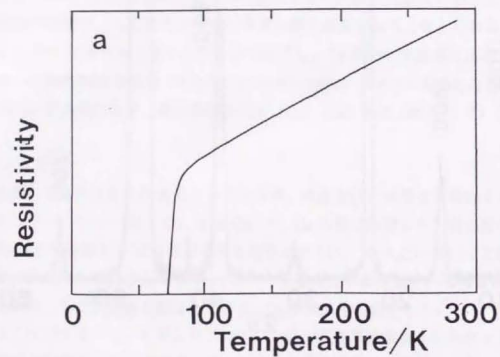


図 5.1.0 共蒸着  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜 (10 unit cells) の電気抵抗の温度依存性。  
 $T_{c0}$  約 70 K。

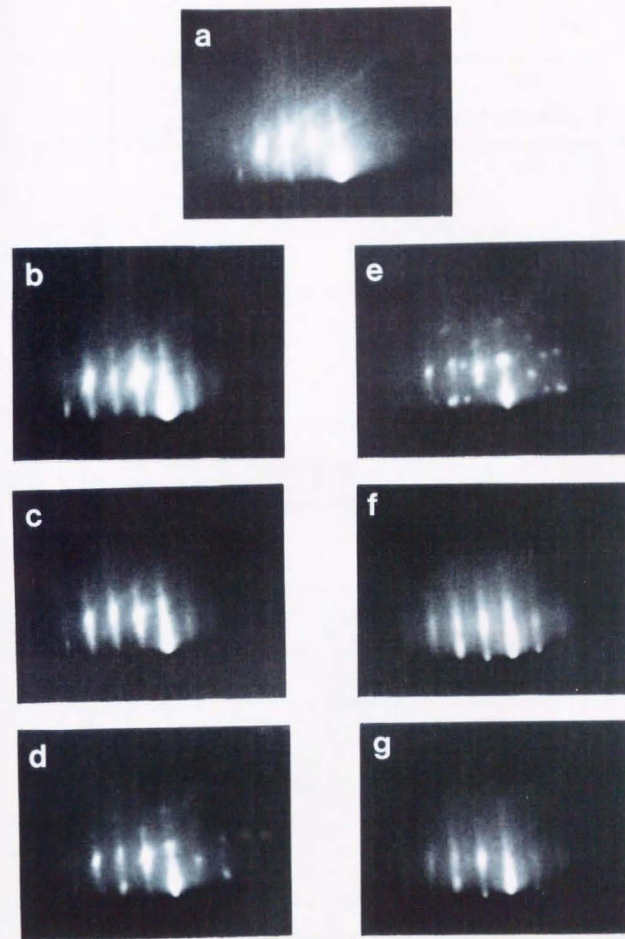


図 5.1.1 逐次蒸着法による  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜合成中の RHEED パターン。  
 (a)  $\text{SrTiO}_3$  基板、(b) Ba 第 1 層を蒸着後、(c) Cu 第 1 層を蒸着後、(d) Ba 第 2 層を蒸着後、  
 (e) Cu 第 2 層を蒸着後、(f) Y 第 1 層を蒸着後、(g) Cu 第 2 層を蒸着後。

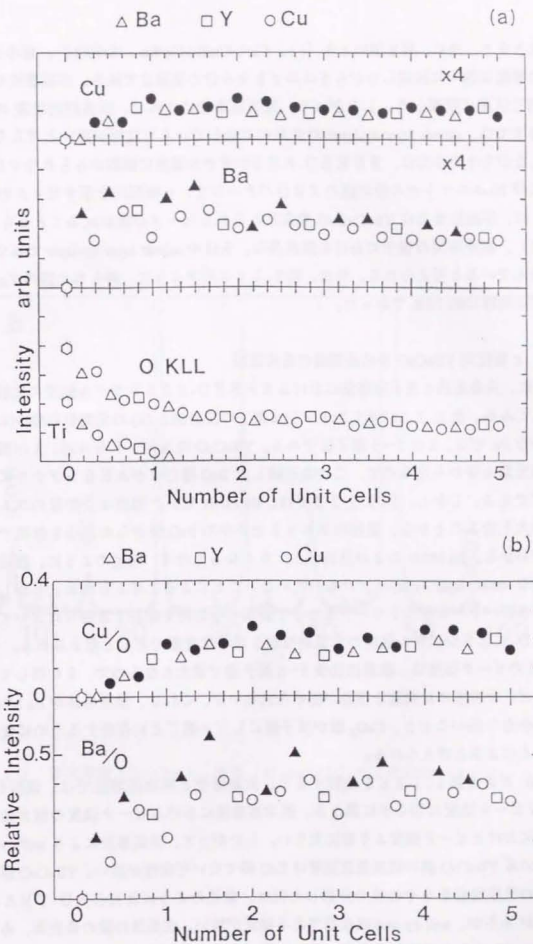


図5.12 逐次蒸着法で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  薄膜合成中のRHEED-AESピーク強度。  
 △: Ba, □: Y, ○: Cu は、それぞれ各原子層を蒸着後測定したピーク強度。  
 (a) 各元素の相対強度、(b) O KLL の強度で規格化して組成変化を示した。

極大となり、逆に、最も遠いとき (i.e., Cu/Y/Cu/Ba/Cu/Ba.../SrTiO<sub>3</sub>)、極小となった。この挙動は徐々に減衰しながら 5 ユニットセル分の蒸着まで続き、共蒸着法のとときは同じ強度に収束した。したがって、逐次蒸着法によれば、成長開始後数 ユニットセル分までは、*atomic layer-by-layer* の成長が実現している可能性が高いと考えられる。しかしながらそれ以降は、RHEED-AES シグナル強度に振動がみられなくなることで、および 10 ユニットセル分の膜の XRD パターンで、c 軸配向を示すピークの他に  $2\theta \approx 32^\circ$  に、不純物または YBaCuO の粉末にみられるピークが現われることから (図 5.13)、蒸着時間の後半における膜成長は、もはや *atomic layer-by-layer* ではないモードで進んでいると考えられる。なお、図 5.14 に示すように、得られた膜の  $T_{c0}$  は、共蒸着膜と同様に約 70 K であった。

#### c. c 軸配向 YBaCuO 単結晶薄膜の成長表面

次に、共蒸着法と逐次蒸着法における RHEED-AES シグナル強度の比較について考えてみる。図 5.15 に示したオージェ電子の脱出深さ ( $\lambda$ ) の元素依存性<sup>[9]</sup>によれば、純粋な Ba では、 $\lambda$  は 3~5 原子層である。YBaCuO のユニットセルは、 $\lambda$  が同じ程度の金属元素 6 層からなるので、二つの連続した BaO 層だけが AES シグナルに寄与するはずである。しかし、図 5.12 b では、Ba MNN ピーク強度は 2 番目のユニットセルで最大となることから、最初のユニットセル中の BaO 層からの寄与も無視できないことがわかる。Ba MNN の  $\lambda$  が見掛け上大きくなったのは、前述のように、膜成長が、理想的な *atomic layer-by-layer* とはなっていないことによると考えられる。しかし、膜の RHEED パターンがストリークとなって表面の平坦性を保証する限りにおいては、RHEED-AES シグナル強度の定量的な取り扱いは有意であると考えられる。一方、Cu LMM のピーク強度は、蒸着開始後 5~6 原子層で最大となるので、 $\lambda$  に関して矛盾はない。ピーク強度には明瞭な振動が認められないが、これは、強度自体が Ba MNN と比較してかなり弱いことと、CuO<sub>x</sub> 層が原子層にして 2 層ごとに存在するために変化が小さいことによると考えられる。

図 5.8 b と図 5.12 b を比較すると、共蒸着法と逐次蒸着法では、規格化した Ba MNN ピーク強度は明らかに異なる。逐次蒸着法におけるピーク強度の極大値は、共蒸着法におけるピーク強度より常に大きい。したがって、共蒸着法により *unit-by-unit* 成長している YBaCuO 膜の成長最表面層は BaO 層でない可能性が高い。YBaCuO 膜成長最表面層の元素組成ををその場で分析した例は、前述のように RHEED-TRAX による報告があるが、*unit-by-unit* 成長面である確証が無い。成長後の膜の最表面、あるいはバルクの YBaCuO の劈開面の分析に関しては、これまでに報告がある。それらのほとんど

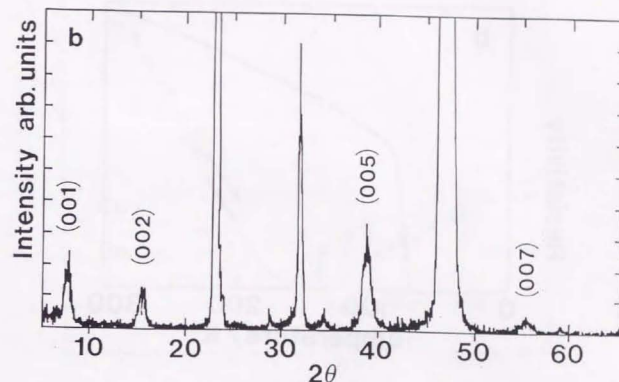


図 5.13 逐次蒸着 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 薄膜 (10 unit cells) の X 線回折パターン。



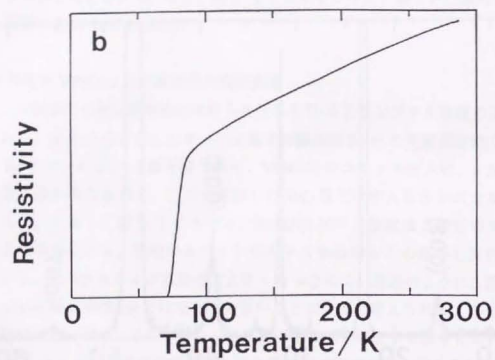


図 5.1.4 逐次蒸着  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜 (10 unit cells) の電気抵抗の温度依存性。  
 $T_{c0}$  約 70 K。

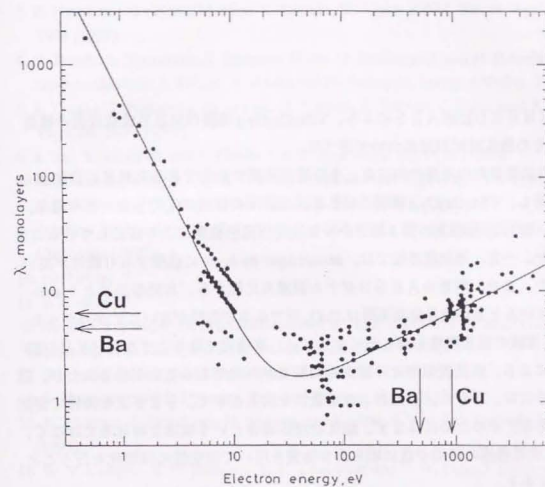


図 5.1.5 放出電子の脱出深さ ( $\lambda$ ) のエネルギー依存性[9]。

は、最表面層が  $\text{CuO}$  鎖面[5、19、20]、 $\text{CuO}_2$  面[21]、あるいは  $\text{BaO}$  面[19-21]であると結論しており、Y層が最表面であるとする報告は無い。本研究では、YのRHEED-AESシグナルを測定することができなかったで、 $\text{YBaCuO}$ 膜成長最表面層を確定することはできないが、上記の結果は、 $\text{CuO}_x$ である可能性を示唆するものであると考えられる。

#### 5.4 まとめ

本章では、RHEED励起AESによる、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のMBE成長表面の構造および組成のその場実時間測定について述べた。

酸化物薄膜の成長表面の元素の組成を、その場実時間で測定できるRHEED励起AES装置を開発し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のMBE成長表面の観測に応用した。その結果、共蒸着法では、 $\text{SrTiO}_3$ 基板上の第1層目から2次元核発生機構により成長していることが裏付けられた。一方、逐次蒸着法では、*atomic layer-by-layer*に成長する可能性が高いことが示された。また、両者のAESシグナル強度の比較から、共蒸着法により *unit-by-unit*成長しているときの成長最表面層は  $\text{CuO}_x$ 面である可能性が高いことがわかった。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の成長機構を明らかにするには、本研究で取り上げたRHEED励起AESなどによる、成長表面のその場実時間観測が有効であることが示されたが、完全な理解のためには、さらに、感度および定量性を向上させて、さまざまな条件下で測定を行う必要がある。そのためにはまず、酸化物超伝導体という複雑な物質系ではなく、GaAsのように成長機構の詳細が既に明らかな物質を用いて測定法の標準化を行うことが今後の課題である。

#### 参考文献 (第5章)

1. T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, H. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2684 (1990).
2. A. Schuhl, R. Cabanel, S. Lequien, B. Ghyselen, S. Tyc, G. Creuzet, and J. Siejka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 819 (1990).
3. K. Norimoto, R. Sekine, M. Mori, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1971 (1992).
4. N. Terada, S. Yamamoto, S. Ishibashi, M. Jo, M. Hirabayashi, and H. Ihara, *Advances in Superconductivity*, **5**, 937, ed. Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Tokyo (1992).
5. S. Tanaka, T. Nakamura, M. Iiyama, N. Yoshida, S. Takano, F. Shoji, and K. Oura, *J. Appl. Phys.* **59**, 3637 (1991).
6. S. Ino, T. Ichikawa, and S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1451 (1980).
7. M. Kamei, Y. Aoki, S. Ogota, T. Usui, T. Morishita, *J. Appl. Phys.* **74**, 436 (1993).
8. A. Ichimiya and Y. Takeuchi, *Surf. Sci.* **128**, 343 (1983).
9. *Practical Surface Analysis*, 2nd ed. vol. 1, p.207, ed. D. Briggs and M.P. Seah, Wiley & Sons, Chichester (1990).
10. p.69 of ref. 7.
11. p.72 of ref. 7.
12. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, ed. L. E. Davies, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, Perkin-Elmer (1978).
13. J. S. Solomon and W. L. Baun, *Surf. Sci.* **51**, 228 (1975).
14. S. Hosokawa and S. Ichimura, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1614 (1991).
15. S. Ichimura, S. Hosokawa, H. Nonaka, and K. Arai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 2369 (1991).
16. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. L. Amartine and T. W. Haas, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **26**, 133 (1982).
17. H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, p.237, Wiley & Sons, New York, (1978).
18. N. Chandrasekhar, V. S. Achutharaman, V. Agrawal, and, A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **46**, 8565 (1992).
19. K. Ogawa, J. Fujiwara, H. Takei, and H. Asaoka, *Physica C*, **190**, 39 (1991).
20. H. L. Edwards, J. T. Markert, and A. L. de Lozanne, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2967 (1992).
21. G. Frank, Ch. Ziegler, and W. Gopel, *Phys. Rev. B* **43**, 2828 (1991).



## 第6章 結論および展望

### 6.1 結論

本研究では、酸化物薄膜合成における新たな合成プロセス制御の実現を目指して、光CVD (chemical vapor deposition) 法によるフッ素ドーピング石英ガラス薄膜、およびMBE (molecular beam epitaxy) 法による超高真空での酸化物超伝導薄膜の合成と評価を行った。そして前者においては、フッ素ドーピングの薄膜合成プロセスへの効果を、後者においては、強力な酸化剤を分子線にして供給する有効性を議論した。以下に主な結論をまとめる。

第2章では、従来法では $\text{NF}_3$ などをプラズマにより分解してフッ素ドーピング源としていたが、本研究では、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ の混合ガスに真空紫外光を照射することにより、低温でフッ素ドーピング石英ガラス薄膜を合成することができた。この系におけるフッ素ドーピングの機構の詳細を明確にすることはできなかったが、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ が真空紫外光照射により解離してフッ素系ラジカルを生成し、膜成長表面反応に寄与する機構が推定された。また、この方法で得られたフッ素ドーピング石英ガラス薄膜は、非ドーピング膜に比べて構造欠陥が少なく、対電子線耐性も向上しており、フッ素ドーピングによる構造制御の可能性を示した。

次に、これまででは、石英ガラス薄膜の真空紫外領域における光透過特性の測定はバルク石英ガラスについてのみ報告されていたが、本研究では光CVD法によりLiF単結晶基板上に石英ガラス薄膜を堆積して、シンクロトロン放射光により真空紫外領域の吸収スペクトルを測定した。本研究により初めて、石英ガラス薄膜のバンドの吸収端が評価され、フッ素ドーピングの構造欠陥低減効果が、非ドーピング膜に比べて吸収端が高エネルギー側にシフトすることなどから確認され、バルク試料において得られた構造欠陥と吸収の関係が薄膜においても成立することが明らかになった。

第3章では、オージェ電子分光 (AES) による、石英ガラス薄膜表面の評価法を確立した。一般に酸化物の表面は電子線照射により酸素原子が脱離したり、それに伴う構造の再構成が起きるなどの変化を生じやすい。特に絶縁性の優れた石英ガラスでは、酸素が脱離したあとに残された構造欠陥が電荷中心になって、AESなどの測定そのものを妨害するなどの問題がバルク試料では生じる。本研究では励起電子線の照射率および全照量と石英ガラス薄膜表面の酸素欠乏欠陥生成の関係を明らかにし、AESで測定する場合の表面に損傷が生じない励起電子線の条件を確定した。またこのとき、酸素欠乏欠陥の生成機構においては、電子線による石英ガラスネットワークの切断という一次的要因ではなく、酸素原子の拡散などの二次的な効果が支配的になることを示唆する結果

を得た。本研究ではこれらの結果を用いて、AESが石英ガラス薄膜の膜質の評価に有効であることを示した。前述のフッ素ドーピング膜の対電子線耐性の向上も、この評価法により明らかになった。

第4章では、 $\text{NO}_2$ 超音速分子線源の開発により、超高真空において酸化物薄膜をMBE法により合成することを可能にした。MBE法などの蒸着法による酸化物薄膜の合成では、酸化ガスの分圧をできるだけ低く抑えなくてはならない。そのためにはオゾンなどの強力な酸化剤を用いることが有効であるが、それでもガスの分圧は通常のMBE条件より遥かに高くなる。本研究では、通常のMBE装置に装着可能な小型軽量の $\text{NO}_2$ 超音速分子線源を開発し、超高真空を保ったままで局所的に $10^{19}$  molecule $\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 以上の流量の $\text{NO}_2$ を制御性良く供給することを可能にした。

次に、超高真空中におかれた基板上に供給された金属 (Cu) 原子線の $\text{NO}_2$ による酸化反応の温度依存性を明らかにした。 $\text{NO}_2$ が強力な酸化剤であることは知られていたが、その金属との反応の多くは大気中において水分子の共存下で調べられたもので、 $\text{NO}_2$ と金属および $\text{NO}_2$ と水との反応生成物である亜硝酸と金属の反応の両方が共存する。本研究では、 $\text{NO}_2$ 超音速分子線を用いて、超高真空中におかれた基板上に供給されたCu原子線の $\text{NO}_2$ による酸化反応の温度依存性を明らかにした。この知見は、本研究により初めて成功した $\text{NO}_2$ 分子線を用いた $10^{-5}$  Pa以下の超高真空における酸化物超伝導体薄膜のその場合合成により立証された。

第5章では、反射型高速電子線回折 (RHEED) 励起AES (RHEED-AES) による酸化物成長表面のその場組成分析を実現した。RHEED電子線によって励起されたAESを測定することは既に報告されていたが、薄膜試料に関しては、その場測定であっても合成した試料を真空中で分析室 (領域) に移動する手続きのものばかりであった。本研究では、作動排気可能な小型エネルギー分析装置を開発し、試料を分析室に移動することなくオゾンなどの強力な酸化ガス雰囲気において、RHEED-AESにより膜成長表面組成をその場で分析することを実現した。この分析手法は、酸化物超伝導体などにおいて顕著にみられる酸化ガス雰囲気中でのみ安定な表面をその場観測するためにはきわめて有効である。本研究により、RHEEDによるその場表面構造分析と表面組成分析の両者が可能となり、RHEED-AESが多元素からなる膜成長機構の解明に極めて有効であることが示された。

### 6.2 今後の展望

本研究で得られた石英ガラス薄膜中の構造欠陥密度、あるいは $\text{RbBaCuO}$ 薄膜表面の平坦性などはまだ実用的水準ではなく、反応過程の制御性をさらに高めてこれらの問題を



解決し、他の物質にも適用可能なより普遍的な合成プロセス制御原理を確立することが今後の課題である。そのためには、以下に上げるようなアプローチが有効であると考えられる。

本研究では、反応過程を制御して酸化物薄膜を合成することを目的としたが、一般に新材料創製を目指した薄膜合成においては、図6に示すような基本スキームを考えていく必要があろう。図6の三つ要素はそれぞれ独立ではなく、どれも基板という制約条件を介して密接に結び付いていると考えられる。

非晶質薄膜合成では、本研究で取り上げた石英ガラス薄膜に関して各要素（化学反応性、緻密性、表面反応）を考えてみる。最も重要な化学反応は言うまでもなく酸化反応である。しかし、ジシランは単に酸素と混合しただけでも燃焼して石英ガラスとなりうるが、紫外光などの励起エネルギーを反応系に与えることにより、低温において薄膜の緻密性を向上させることができる（矢印1）。あるいは、本研究の結果が示すように、フッ素系ラジカルのような適当な化学種を反応系に存在させることにより、表面反応を変えて緻密な（欠陥の少ない）膜を得ることができる（矢印2、3）。

結晶薄膜合成においても、上記のスキームは有効である。酸化物超伝導薄膜を例にとると、三つの要素としては化学反応性、エピタキシー性、表面拡散が考えられる。最も重要な化学反応はやはり酸化反応である。エピタキシー性の向上のためには表面拡散性を増大させることが有効であると（矢印2）考えられる。しかし、そのために基板温度を上げるか、あるいは大きな運動エネルギーをもつ原子・分子で表面を活性化させるなどの手段を用いると酸化反応に影響を及ぼしてしまう（矢印3）。すなわち、前者では、十分な酸化のためには酸化ガスの分圧を上げる必要がある（図4.3参照）、後者では、エネルギーが大き過ぎるとスパッタリング効果などにより表面で破壊が生じてしまう。酸化反応とエピタキシー性の関連（矢印1）は明かではないが、酸化剤が構成元素に対してあまりに大きな酸化反応速度をもつと、構成元素単独の酸化物（ $\text{CuO}$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$  など）の生成が優勢となってエピタキシー性が損なわれる可能性も考えられる。したがって、例えば、酸化物超伝導薄膜の低温合成を実現するには、究極においては、各原子層の形成毎に酸化や表面拡散条件を最適化することが有効となろう。エピタキシー性を向上させるためには、酸化物薄膜の合成の立場に立てば、酸化剤をクラスター化し、それに適当な運動エネルギーを与えて成長表面に供給する方法[1]の開発は、有効な手段となり得ると考えられる。また、石英ガラス薄膜のような非晶質材料では、エピタキシー性の代わりに、例えば、膜の緻密性という要素が考えられるが、これも他の要素である化学反応性と表面拡散とのバランスの上に成り立つ。

酸化物薄膜に限らず、どのような薄膜の合成においても上記の基本スキームは有効で

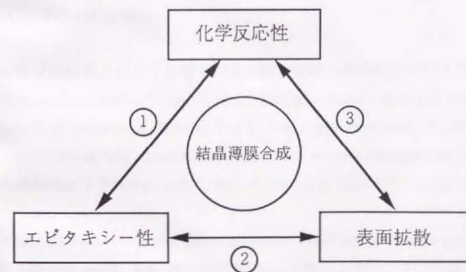
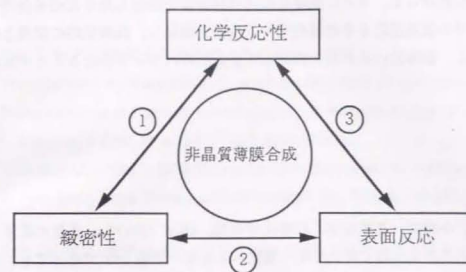


図6 薄膜合成の基本スキーム

あると考えられる。したがって、さらに高度な反応過程制御を駆使した合成法を開発するためには、基板上での表面反応をその場観察する技術を開発し、表面反応の機構と各要素間の関連を解明し、積極的にそれらを制御して要素間のバランスをとることが重要である。

#### 参考文献 (第6章)

1. 例えば、松原覚衛、小柳剛、高木俊宜、日本化学会誌、1916 (1987)。多数の原子・分子の集合体であるクラスターのイオンでは、運動エネルギーが数 keV であっても、1 原子・分子当りのエネルギーは数 10 eV となり得るので、表面スパッターを起こさないで表面拡散性だけを促進することが可能である。金属元素だけをイオンクラスター化して実際に YBaCuO 薄膜を合成した例としては、今田勝大、佐藤建、川越康行、山西健一郎、安永政司、第49会応用物理学会学術講演会講演予稿集、71 (1988) がある。

#### 論文リスト

##### 第2章「光CVD法による石英ガラス薄膜の合成」

1. "Photochemical vapor deposition of amorphous silica films using disilane and perfluorosilanes: Defect structures and deposition mechanisms", H. Nonaka, K. Arai, Y. Fujino, and S. Ichimura, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) 4168-4174 (1988).
2. "Structural instability in SiO<sub>2</sub> films prepared by photochemical vapor deposition", H. Nonaka, K. Arai, and J. Isoya, *Trans. Materials Research Soc. Jpn.*, **8**, 229-241 (1992).

##### 第3章「オージェ電子分光による石英ガラス薄膜表面における酸素欠乏欠陥生成の観察」

3. "Defects and their control in SiO<sub>2</sub> Films prepared by D<sub>2</sub>-lamp photo-CVD", H. Nonaka, K. Arai, and S. Ichimura, *Materials Research Soc. Symp. Proceed.*, **131**, 507-512 (1989).
4. "Defect formation observed by AES in a-SiO<sub>2</sub> films prepared by photochemical vapor deposition", H. Nonaka, S. Ichimura, K. Arai, and C. Le Gressus, *Surf. Interface Anal.*, **16**(1), 435-439 (1990).

##### 第4章「NO<sub>2</sub>超音速分子線源の開発と酸化物超伝導体薄膜のMBE法による合成」

5. "Preparation of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films in ultrahigh vacuum with a NO<sub>2</sub> supersonic molecular beam", H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(26) 2850-2852 (1990).
6. "Application of NO<sub>2</sub> supersonic molecular beam to oxide superconductor fabrication in MBE", H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, *Advances in Superconductivity*, **3**, 945-948 (1990), Springer.
7. "Compact supersonic molecular beam source with a liquid nitrogen trap", H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**(9), 2154-2158 (1991).
8. "Oxidation in preparation of oxide superconducting films by MBE using NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> gases", H. Nonaka, T. Shimizu, S. Hosokawa, S. Ichimura, and K. Arai, *Surf. Interface Anal.*, **19**(1) 353-357 (1992).

##### 第5章「RHEED動起AESによる酸化物超伝導体薄膜の成長表面のその場組成分析」

9. "In-situ observation of growing surface of oxide films by RHEED beam excited AES", H. Nonaka, T. Shimizu, S. Ichimura, and K. Arai, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(5), 2676-2680 (1993).
10. "In-situ observation of growing surface of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films by RHEED beam excited AES",

H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, *Physica C*, 217, 280-286 (1993).

#### 参考文献

11. "Collisional ionization of highly excited neon atoms by benzene-*d*<sub>6</sub> and carbon suboxide",  
H. Nonaka, M. Uematsu, K. Yamanouchi, T. Kondow, and K. Kuchitsu, *Chem. Phys.*,  
133 (1) 165-171 (1989).
12. "IV.D.4 Reactions of Rydberg atoms", H. Nonaka, T. Kondow, and K. Kuchitsu,  
*CRC Handbook of Radiation Chemistry*, p.225-238 (1991), CRC Press.

#### 謝辞

本研究は、1986年から1993年にわたり、電子技術総合研究所材料部材料物性研究室および材料科学部材料制御研究室において行われたものであり、荒井和雄材料科学部長には本研究の機会を与えられ、終始変わらぬ親身の助言と御鞭撻を賜りましたことに深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、適切な御指導を賜りました東京大学小宮山宏教授に深く感謝致します。また、幸田清一郎教授、吉田豊信教授、中尾真一助教授、霧垣幸浩講師には、本論文に関してのさまざまな助言および議論をしていただきましたことに感謝いたします。

本研究（第4および5章）を進めるにあたり、多大な協力をいただきました材料制御研究室研究員清水貴思氏に深く感謝いたします。また、本研究全般にわたって数々の協力および討論をしていただきました一村信吾表面制御研究室長に感謝いたします。本研究を行うにあたり、材料制御研究室の各研究員の方々には日頃よりのさまざまなご指導および助言をいただきました。この場を借りて感謝の意を表します。

本研究を行うことができたのは、東京大学および大学院修士課程において高励起原子の衝突イオン化の研究を通して研究の基礎を御指導いただいた結果であります。御指導いただきました朽津耕三東京大学名誉教授（現城西大学教授）に深く感謝致します。



