総説と解説

薄膜気相成長過程のその場赤外分光

和田山 智 正

東北大学工学部材料物性学科 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

(1992 年 8 月 25 日受理)

In Situ IR Spectroscopic Study of Thin Film Growth

Toshimasa WADAYAMA

Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
Tohoku University, Sendai 980

(Received August 25, 1992)

1. はじめに

分子の吸着や脱離,あるいは吸着種-基板間相互作用といった固体表面のダイナミクスに関する物理的・化学的基礎研究は,超高真空中にあるよく規定された清浄表面を対象として行われてきた。清浄表面で得られる知見は,我々の身近にある実在表面での現象を考察する上で基本となる普遍的法則を提供する。しかしながら,多様な表面基礎過程の重畳としてとらえられる実在表面現象を総合的に理解するためには,清浄表面についての知見だけでは必ずしも十分とはいえない。その意味から,実際にさまざまな現象が進行しつつある“生きた”実在表面をリアルタイムで追跡するその場 (*in situ*) 測定的重要性が叫ばれている。

このことを化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法による薄膜成長過程について考えてみる。図1に示すように, CVD 過程は大別して二つの過程から成り立っている。すなわち,プラズマや紫外光による原料分子の励起・分解といった“気相過程”と,それによって生じた活性種の基板上への吸着,吸着種の表面拡散や反応,そして膜堆積にともなう反応副生成物の表面からの脱離といった“表面過程”である。当然のこ

とながらこの二つの過程は,原料分子やその励起種あるいは反応生成物を通じて互いに密接に関係しており,膜成長機構を明らかにするためには,実際の CVD 条件下それらの化学種がどのように振る舞うかをその場で把握することが必要不可欠である。ところが CVD 法による膜堆積過程についての従来の議論は,とくにその表面過程をその場でとらえることのできる手段が少ないために,間接的事実に基づくものが多く推測の域を出なかった。すなわち固体表面の基礎科学研究において有力な武器となる AES, XPS, HR-EELS といった電子分光法は,その感度の高さにもかかわらず,測定圧力の制約から実際の CVD 過程におけるその場測定法としては不適當である。したがって,圧力の制約のない“光”をプローブとし,実際の膜堆積進行下分子レベルでその場測定を行うことの意義は高く,その手法の一つとして赤外分光法は有力である。

実際の CVD 条件,すなわち高温でしかも原料分子の雰囲気下にある基板表面化学種の挙動を赤外分光法を用いて明らかにしようとする場合に考慮すべき点として,

- (1) 表面化学種に対する測定感度
- (2) 表面および気相化学種の赤外吸収の分離
- (3) 高温にある試料からの赤外発光が吸収に与える

図1 薄膜気相成長過程の概要。

影響などを挙げることができる。一般に表面化学種からの赤外信号強度は微弱であるので、その検出には感度の高い分光計を用いる必要がある。最近のフーリエ変換赤外分光計 (FTIR) は信号/雑音 (S/N) 比が高く、また半導体検出器の利用ともあいまって (1) については急速に進歩している。一方 (2) および (3) は、高温基板表面および気相分子過程の重畳である CVD 過程においては最も本質的な問題といえる。

偏光変調赤外分光法¹⁻⁵⁾ (Polarization Modulation Infrared Spectroscopy: PMIR) はそのような条件を満たすユニークな手法である。この方法は、気相分子の赤外吸収と試料 (薄膜) からの自然発光の双方を反射スペクトル上から取り除くことが可能であるので、高温・高圧下にある表面化学種のその場測定に対して非常に有用である。これまでに偏光変調法を用いて行われた固体表面過程の研究例として、金属表面上の吸着種と反応中間体⁶⁻⁹⁾、高温における金属酸化物触媒とその表面化学種の挙動⁹⁾、表面修飾による反応化学種の吸着姿勢の変化¹⁰⁾、紫外光照射下での光触媒の変化と反応中間体¹¹⁾、電極表面反応過程における吸着種の挙動¹²⁻¹⁵⁾などが挙げられる。さらに Si や Ge といった半導体表面上の薄膜についても、金属表面に比して感度は 1/10 程度となるが同様な測定が可能である¹⁶⁾。

このような特長を有する偏光変調法 CVD を過程に適用して得られる知見は、表面科学の基礎としてのみならず工学的見地からも重要であり、膜質の制御に対して有用な指針を与えると期待される。本稿では、我々の研究結果を中心に、偏光変調法のもつ特長とそれを利用した CVD 過程のその場赤外観察について述べて行きたい。

2. 測定原理と装置

赤外反射測定に組み合わせて用いられる各種の変調分光法は、その方式により波長変調法、電位変調法、偏光変調法などに分けることができる。このうち波長変調

法^{17,18)}は吸着種-基板間相互作用の研究に、また電位変調法¹⁹⁾は電極表面におけるイオンの可逆的吸着過程の測定に対して威力を発揮する。これらについては本稿の目的からはずれるので、詳しくは成書²⁰⁾を参考にしていただきたい。

偏光変調法は、高感度反射法のもつ表面化学種に対するスペクトルの偏光依存性を利用し、位相敏感検波を行うことで S/N 比を向上させる手法である。これにともなう、偏光状態に依存しない等方的な媒質の赤外吸収や試料からの自然発光の除去が可能となる。このような特長は他の電子分光法にはみられないもので、偏光変調法がさまざまな雰囲気中におけるその場測定法として有用であることの最大の理由となっている。しかしながら、この方法によって得られる結果は高感度反射スペクトルそのものであるため、ここではまず高感度反射法について述べ、それに引き続き偏光変調法について説明を加える。なお、偏光変調法自身はスペクトルに偏光依存性があれば他の手法にも導入することが可能であり、全反射 (ATR) 法への応用はその一例²⁰⁾である。また本稿において4章で取り上げる偏光変調赤外発光分光法も、表面化学種からの発光スペクトルに偏光依存性があることを利用しているに他ならない。

2.1 高感度反射赤外分光法

2.1.1 偏光依存性

一般に金属表面に存在する化学種の赤外吸収はかなり弱いので、その検出には振動励起に使われる表面電場強度を最大にする工夫が求められる。この工夫とは、入射光と反射光の作る電場の干渉により合成される表面定在波の振幅を最大とする条件を求めることに外ならない。表面定在波の振幅は、赤外線金属表面に対する入射角やその偏光状態に依存して大きく変化する。この基礎的条件について最初に説明を与えたのが Greenler²¹⁾ や末高^{22,23)}である。それらによれば、入射面に対して平行な偏光 (*p*-偏光) を金属表面に対して 80° 以上の大きな角度で入射した場合に定在波の振幅が最大、すなわち最良のスペクトル感度が得られる。以下に、金属表面電場強度が入射光の偏光状態や基板に対する入射角によりどのように変化するかをより具体的に説明する。

いま、入射赤外線の直線偏光成分をその電気ベクトルの向きが入射面に対して垂直および平行方向成分に分けてそれぞれ *s*-, *p*-偏光とする。金属表面電場は入射光と反射光の干渉によって生じる定在波により形成される。*s*-偏光の作る表面電場 E_s は入射光の位相を ϕ 、反射による位相変化を δ として

$$E_s = E_s^i \{ \sin \phi + |r_s| \sin(\phi + \delta) \} \quad (1)$$

図 2 s-偏光 (a) および p-偏光 (b) の作る表面電場.

と表される. ここで E_s^i および r_s はそれぞれ s-偏光の入射電場強度と金属表面における振幅反射率である. また, 反射による位相変化 δ は

$$\delta = \tan^{-1}\{\text{Im}(r)/\text{Re}(r)\} \quad (2)$$

で示される. s-偏光の場合, δ は入射角によらずほぼ $-\pi$ なので, 図 2a に示されるように反射によって電場の位相は反転し, (1) 式は近似的に

$$E_s \approx E_s^i \sin(1 - |r_s|) \quad (3)$$

となる. $|r_s|$ は入射角によらず 1 に近いので, 入射光と反射光両者の合成電場は非常に小さくなり, 結果として表面化学種に関する有意のスペクトルは得られない.

一方 p-偏光の場合の異相変化 δ は, 入射角 θ に依存して $0 \sim \pi$ まで連続的に変化する. いま, p-偏光の表面電場 E_p を基板表面に対して垂直 ($\perp$) および平行 ($\parallel$) 成分についてわけて考えてみると, それぞれ

$$E_{p\perp} = E_p^i \sin \theta \{\sin \phi + |r_p| \sin(\phi + \delta)\} \quad (4)$$

$$E_{p\parallel} = E_p^i \cos \theta \{\sin \phi - |r_p| \sin(\phi + \delta)\} \quad (5)$$

と表すことができる. 詳しくは McIntyre による取扱²⁴⁾を参照していただきたいが, 実際に得られるスペクトル強度に対応するのは $|E|^2$ であり, 用いる金属の光学定数などを考慮すれば, p-偏光が形成する $\perp$ 方向の表面電場強度は入射光と反射光電場の合成により大きくなり (図 2b),

$$|E_{p\perp}|^2 \approx |E_p^i|^2 \cdot 4 \sin^2 \theta \quad (6)$$

となる. 一方, 同じ p-偏光でも $\parallel$ 方向ではほぼ 0 に近い.

(6) 式からわかるように, 高感度反射法では透過法に比較して最大 4 倍の測定感度が得られる. さらに赤外光の試料照射面積が $\sec \theta$ に比例して広くなることを考慮

図 3 各偏光状態における金属表面電場強度の入射角依存性.

基板; Au, 入射波長; $10 \mu\text{m}$

すれば, その測定感度は透過法の数十倍にも達する. 図 3 に, Au を基板とした場合の入射波長 $10 \mu\text{m}$ における p- および s-偏光の表面電場強度と入射角の関係を示した. 赤外域で高い反射率を示す金属の場合, これとはほぼ同様の入射角依存性を示す²⁵⁾. すなわち, p-偏光を 90° に近い角度で入射することが反射スペクトル測定の最適条件となる.

いま, 薄膜の存在の有無による赤外光の反射率をそれぞれ R, R_0 として, 薄膜が存在する場合の金属表面の反射率変化 $\Delta R (= R - R_0)$ について考えてみると, ΔR は真空/薄膜/金属各界面におけるフレネル係数と光の多重反射を考慮して求めることが可能である. McIntyre による一次近似の取扱い²⁴⁾によれば, p-偏光の場合の ΔR の R に対する比 $(\Delta R/R)_p$ は, 入射波長を λ とし, 試料膜厚 d が λ に対して十分に薄ければ,

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_p = \frac{-16\pi n_1^2 n_2 k_2 \sin^2 \theta}{(n_2^2 + k_2^2)^2 \lambda \cos \theta} d \quad (7)$$

で表される. ここで n_1 は雰囲気屈折率であり大気や真空中では 1 である. また, n_2, k_2 は試料薄膜の屈折率と吸収係数である. (7) 式から明らかなように, $d \ll \lambda$ であり試料の光学定数が膜厚方向で一定と見なせる場合, 吸収帯の強度は d に比例するので, 膜厚についての定量的議論が可能となる.

ところで, 高感度反射法で測定されるスペクトルを試料の透過スペクトルと比較する場合には注意が必要であ

る。すなわち透過スペクトルにおいて各バンドの吸収強度を決めるのは、Lambert-Beer の法則から明らかなように、試料固有の吸収係数と濃度である。これに対して(7)式からわかるように、反射法により得られるスペクトルは試料の屈折率 n_2 の項を含むため、吸収係数だけでなく屈折率によってもスペクトルの感度やコントラストが変化する。このことは有機化合物系の薄膜についてはあまり問題とならないが、無機化合物薄膜では吸収領域における屈折率の異常分散のためスペクトルが著しく変形し高波数側にシフトすることがある。そのような場合には吸収帯のピーク波数に基づいて試料の同定を行うことには無理があり、Kramers-Kronig 変換を用いたスペクトル解析によってピーク位置のシフトやバンドの変形が屈折率の異常分散による見かけ上のものなのか、試料の本質的な変化を示唆するのかについて確かめる必要がある。これについては、光 CVD 法により製膜した窒化シリコン (SiN_x) 膜の反射スペクトルを例に 3.3 節において述べる。

2.1.2 表面分子配向

図3からわかるように、 p -偏光が金属表面に対して垂直方向に作る電場 $E_{p\perp}$ は、 s -偏光や p -偏光の場合でも金属表面に対して平行成分をもつ電場強度 (E_s および $E_{p\parallel}$) に比較すると 10^3 倍以上になる。このことはすなわち、反射スペクトル上で観測されるのは、表面に対して垂直方向の遷移モーメント成分を有する振動モードに限られることを意味する。これは表面選択律と呼ばれ、透過スペクトルとの比較対照により化学種の表面分子配向を理解する上で非常に有効である。

この表面選択律を利用した分子配向の議論としては、吸着イオン²⁶⁾、L-B 膜^{27,28)} やその光重合時の配向変化²⁹⁾、さらに自己集合性単分子膜³⁰⁾ や腐食抑制剤皮膜³¹⁾ といったものが報告されている。しかしながら同時に、遷移モーメントの方向が基板に対して平行に近い振動モードについては、そのスペクトル感度が著しく低下することに注意しなければならない。気相成長法による膜堆積過程の考察においても、本稿で紹介するようなアモルファス系薄膜の場合にはほとんど問題にならないが、エピ膜など特定の異方性を示す薄膜についてはこのことを念頭に置く必要がある。

2.2 偏光変調赤外分光法

偏光変調法は高感度反射スペクトルの偏光依存性を巧みに利用し、さまざまな雰囲気中にある固体表面化学種のその場測定を実現している。以下に、偏光変調方式の赤外分光計とこの方法のもつ特長についてまとめてみる。

2.2.1 偏光変調赤外分光計

偏光変調赤外分光計は、反射スペクトル測定用の分光計に変調を行うための偏光素子を組み込んだもので、基本的に p -偏光の出力 I_p と s -偏光の出力 I_s との差 $|I_p - I_s|$ を出力する。図4に、偏光変調赤外分光計の原理図を示した。光源 (LS) からの赤外光は偏光素子 (P) で変調され、試料基板 (S) に対して大きな角度で入射する。基板からの反射光はモノクロメーター (M) で分光し半導体検出器 (D) を用いて検出する。最終的に検出器からの強度変調された信号をロックイン増幅器により位相敏感検波して目的とする試料の $|I_p - I_s|$ を得る。図中の C は p -, s -両偏光の反射鏡や試料鏡における反射率の差を補償するための薄板で、これについては 2.2.2 節で述べる。なお分光計の試料室は反射光学系や配管を含めた堆積セルを組み込む関係上、スペース的になるべく広いことが望ましい。

変調方式には、回転偏光子を用いて単純に $|I_p - I_s|$ を出力するもの^{4,7)} や、チョッパーと光弾性素子 (Photoelastic Modulator; PEM) を組み合わせ二重変調を行い $|I_p - I_s| / |I_p + I_s|$ を出力するもの³²⁾ があり、またモノクロメーターとしては可変波長フィルター^{4,33)} や回折格子^{16,34)} を用いる分散型のもの、さらに FTIR と PEM を組み合わせ偏光変調を行うもの (PM-FTIR)³⁵⁻³⁷⁾ など多様である。それぞれの分光計においては、用いる光学部品の偏光特性の解消や情報処理系などにさまざまな工夫がほどこされている。詳しくは文献を参照されたい。

ところで、PEM と固定偏光子を組み合わせ偏光素子とする場合、最適の直線偏光特性を得るためには波長に応じて PEM のバイアス電圧を変える必要がある。したがって、全波数領域を一度に測定する PM-FTIR では、PEM の偏光特性が波長によって変化することを考慮に入れる必要がある。また PM-FTIR の場合、用いるロックイン増幅器の時定数の関係から干渉計の走査速

図4 偏光変調赤外分光計の原理図。
LS; 光源, P, P'; 偏光素子, S; 試料基板,
M; モノクロメーター, D; 半導体検出器,
C; 補償板

度をあらかじめ落とすことや干渉計をステップ走査する方式の分光計を利用することが行われている^{38,39)}。Tochigi ら³⁹⁾は干渉計を通常の連続走査方式とステップ走査方式にした場合について、それぞれの偏光変調スペクトルの比較を行っている。それによれば、ステップ走査方式の方がスペクトルの安定性や S/N 比の点で良好な結果が得られている。いずれにせよ、PM-FTIR の特長は高い S/N 比で、しかも短時間に全波数領域のスペクトルが得られることにあり、干渉計の走査速度はできるだけ速いことが望ましい。最近 Corn ら⁴⁰⁾は専用の電子回路を FTIR に組み込み、干渉計の走査速度を下げることなく偏光変調スペクトルを得ることに成功している。

CVD 過程のその場赤外測定について、基本として用いる分光計の面から考えてみると、堆積速度が比較的遅く限られた波長領域での変化を追跡する場合には、分散型の分光計に偏光子を組み合わせたもので十分である。一方、高速膜堆積過程をその場で追跡するためには、一回の測定に要する時間の関係上 PM-FTIR が有利となるであろう。

2.2.2 偏光変調法の特長

a) S/N 比の改善 Bradshaw ら⁹⁾はこの方法により、Ru(001) 上に被覆率 0.3% で吸着した CO による赤外吸収が検出可能であることを示した。CO は吸着化学種としては例外的に強い赤外吸収を示すため分光計の測定感度の指標としてよく用いられるが、一般的には金属表面の吸着化学種による信号強度は飽和吸着の場合でも 10^{-3} ~ 10^{-4} 程度以下で非常に微弱である。偏光変調法は位相敏感検波法の一つであるから、より良い S/N 比を得るためにはできるだけ高い変調周波数を利用することが重要となる。実際には偏光子を回転させたり、チョッパーを用いたりすることで数十~200 Hz 程度、また PEM を用いることにより数十 KHz の変調周波数が得られる。変調周波数のほかにも、用いる半導体検出器のピーク波長や D* 値、また同じ仕様の検出器でも個体差があること、さらに分光計の電源やアースの問題など良好なスペクトルを得るための条件は多い。

b) 偏光状態によらない等方的吸収の除去 先に2.1.1節で述べたように、金属表面に赤外光を入射して得られる表面定在波の電場強度には偏光依存性がある。そのため、実質的には *p*-偏光のみが表面化学種に関する情報を与える。一方、光路中に存在する CO₂ や水蒸気あるいは堆積セル中の原料ガスなどの赤外活性な分子による吸収は等方的であって偏光状態に依存しない。したがって入射光の偏光面を周期的に変化させた場合、それによ

図5 表面および気相化学種の赤外吸収に対する偏光変調法の出力。

って強度変調を受けるのは表面化学種からの信号のみで、その検出を妨害する気相の赤外吸収は変調されない。このことを模式的に図5に示した。偏光変調法では、*p*-偏光の信号強度 I_p と *s*-偏光の信号強度 I_s との差 $|I_p - I_s|$ を出力するので、 I_p にのみ含まれる表面化学種の赤外吸収はそのまま得られることになる。一方、気相化学種の赤外吸収は、 I_p と I_s に等量含まれるので見かけ上キャンセルされスペクトル上には原理的に現れない。

ところが現実には、分光計や付属光学系に用いられる反射鏡には偏光特性がある。すなわち、*s*-偏光の反射率 (R_s) は入射角によらずほぼ1に近い値をとるのに対し、*p*-偏光では特に高感度反射法の条件である入射角 80° 以上においてその反射率 (R_p) が急激に減少する。 R_s と R_p の差は、赤外光の波長や金属の種類にもよるが最大で 20~40% にも達する。この差は、気相中に存在する赤外活性な分子の振動励起に使われるエネルギーに差を生じさせ、結果的にそのような雰囲気による等方的吸収もスペクトル上に出力してしまう。この問題は、光路中に KBr などの赤外域に吸収を持たずしかも屈折率の比較的低い薄板を適当な各度で挿入することによって解消される⁴¹⁾。これは両偏光の反射率の差を、KBr 板の *p*-偏光に対する赤外透過率が *s*-偏光の場合より高いことを利用し補償するもので、ロックイン増幅器のダイナミックレンジを広げる意味からも重要である。

c) 試料からの自然発光の除去 一般に、発光を与えるより高い準位 n から低い準位 m への遷移にともなって観測される発光強度 I は、外部からの電磁波によらない自然発光 (Spontaneous Emission) と外部からの電磁波に起因する誘導発光 (Induced Emission) の項よりなり

$$I \propto N_n \{A_{n \rightarrow m} + B_{n \rightarrow m} \cdot \rho(\nu_{mn})\} \quad (8)$$

で示される。ここで N_n は準位 n における分子数、

図6 偏光変調赤外スペクトルの基板温度による変化 (文献 41).

I; 偏光面を入射光側で変化, R; 偏光面を反射光側で変化, 基板; Au, 試料; Al 酸化物, A; 室温, B; 200°C, B'; 200°C における偏光変調赤外光スペクトル

$A_{n \rightarrow m}$, $B_{n \rightarrow m}$ はそれぞれアインシュタインの自然放出係数, 誘導放出係数, $\rho(\nu_{mn})$ は $m \rightarrow n$ の遷移の起こる振動数における入射エネルギー密度である. 準位 m と n における分子数 N_m と N_n がボルツマン分布に従うとすれば, この自然発光と誘導発光の比は

$$A_{n \rightarrow m}/B_{n \rightarrow m} \cdot \rho(\nu_{mn}) = \exp(h\nu_{mn}/kT) - 1 \quad (9)$$

とかける. ここで h はプランク定数, k はボルツマン定数, T は絶対温度である. (9) 式からわかるように, 発光帯の振動数の大きいほど, また絶対温度の低いほど指数関数的に自然発光の割合が高くなる. 200°C における両者の比は, 振動数 3×10^{13} Hz (1000 cm^{-1}) で約 20 であり自然発光が支配的となる. 自然発光は外部からの電磁波に対して独立, すなわち入射光の偏光状態に依存しない. したがって, 偏光変調法を用いれば試料からの発光の大部分を占める自然発光の除去が可能となる.

ところで試料からの発光が吸収に与える影響を考える場合, 実際の分光計においては偏光素子の基板に対する位置が問題となる. 図6は, 偏光子の位置を入射光側 (図4の P) と反射光側 (図4の P') として変調を行った場合の Al 酸化物 (膜厚; 10nm) に対する測定結果を比較したものである⁴¹⁾. 室温におけるスペクトル A では, I 側でも R 側でもその吸収強度にほとんど差はみられない. ところが基板温度 200°C における測定の B では, R 側に偏光子をおいた場合吸収強度が著しく減少している. つまり基板温度が高温になるにつれ (試料からの発光が増加するにつれ), 偏光状態は入射光側で変

化させる必要があるといえる.

Greenler の金属表面化学種からの発光の理論⁴²⁾によると, 表面化学種からの発光は基板に対して垂直な面に偏っていて, しかも大きな測定角でその強度が増加する. このため R 側で偏光状態を変化させると, 図4に示したように, 試料からの発光についても吸収と同様に強度変調を受けることになる. このことは試料の赤外吸収強度が発光の影響により減少することを意味し, 測定結果に一致している. 実際に 200°C において光源からの赤外光を遮断し, 同一試料からの発光スペクトルを R 側で偏光変調して得たのが図6のスペクトル B' である. B' は試料からの自然発光の寄与を表しており, 加熱による吸収強度の減少分が自然発光強度に対応することがわかる.

偏光変調法のもつ以上述べてきたような特長, とりわけ等方性の赤外吸収および試料からの自然発光の双方をスペクトル上から取り除けることが, さまざまな雰囲気にある実在表面上での化学種の挙動の追跡を可能にしている. 本稿で紹介する CVD 薄膜成長過程の赤外その場観察もそのような特長に基づいて行ったものである.

2.2.3 その場赤外測定用堆積セル

図7は, CVD 法による膜堆積を行いながらその場赤外測定を行うためのセルの一例⁴³⁾である. この例では光 CVD 用の紫外光源およびその透過窓が示されているが,

図7 その場赤外測定用 CVD セル (文献 43). L; 低圧水銀灯, UV-W; 紫外光照射窓 (人造石英), F; マスフローコントローラー, S; 試料基板, H; 基板加熱用ヒーター, CM; キャパシタンスマノメーター, IR-W; 赤外透過窓 (KBr)

図8 a-Si:H 薄膜製膜過程のその場赤外スペクトル (文献 43).
基板温度; 25°C, A; 製膜開始 30 分, B; 60 分, C; 90 分

プラズマ CVD の場合その部分を電極に置き換えればよい。赤外透過窓には KBr を用いているが、その上に膜堆積が起こると試料の赤外吸収強度の低下を招き測定結果の解釈上問題となる。そのため、希釈を兼ねた N_2 を直接吹き付けることにより赤外透過窓への膜堆積を防いでいる。気相中の原料分子や反応生成物については、基板近傍から細管および微量流量調整バルブを通じて採取し、差動排気された四重極質量分析計に導くことにより、赤外測定と同時にその質量分析ができるようになっている。

3. 偏光変調法による CVD 過程の測定例

ここでは、偏光変調法を実際に CVD 過程のその場観察に適用して得られる結果について我々の研究を中心に述べる。赤外分光法による薄膜気相成長過程のその場解析としてはこれ以外にも、反射法による Toyoshima ら (a-Si:H)⁴⁴⁻⁴⁶⁾ や, Butler ら (SiO_x) の報告⁴⁷⁾, また多重反射 ATR 法による Kawamura ら (SiO_x) の研究⁴⁸⁾, さらに Drevillon ら (a-Si:H) の赤外エリブソメトリを用いたもの^{49,50)} などを挙げるができる。また Kobayashi らは気相化学種の動的挙動に着目し, W 膜選択成長過程を透過法によりその場測定し膜成長機構を議論している⁵¹⁾。

3.1 光 CVD 法による水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 薄膜堆積過程⁴⁹⁾

図8に、基板温度 25°C においてジシラン (Si_2H_6) を原料とし Au 上に a-Si:H を製膜した場合の赤外スペクトル変化を示した。スペクトル A, B, C は堆積開始後 30, 60, 90 分の測定にそれぞれ対応するが、2140, 920 および 870 cm^{-1} に吸収帯が現れ製膜時間とともにその強度を増している。なお気相の Si_2H_6 分子による吸収位置を図中に矢印で示したが、原料分子による吸収はスペクトル上から除去されていることがわかる。赤外透過法による a-Si:H 薄膜中の結合水素に関する測定結果^{52,53)}を参考にすれば、製膜により現れた吸収帯は高波数側からそれぞれ SiH_3 種の伸縮、縮重変角および対称変角振動に帰属される。

図9は、水晶振動子法により評価した a-Si:H の重量膜厚および SiH_3 種の二つの変角振動の吸収強度が製膜時間とともにどのように変化するかをまとめたものである。両者の製膜時間依存性は明らかに異なっている。すなわち、重量膜厚は製膜時間に比例して増加するのに対して、膜中の結合水素による赤外吸収は膜厚が約 1.5 nm 以上になると飽和するような傾向を見せている。この結果は、堆積初期における結合水素濃度が高いことを示唆する。

Toyoshima ら^{44,45)}は高感度反射法を Ar 励起種 CVD 法やプラズマ CVD 法による a-Si:H 製膜過程のその場測定に対して適用し、膜中の SiH と SiH_2 の二つの結合水素の挙動について検討した。その結果、 SiH 種によ

図9 膜中結合水素 (SiH_3) の赤外吸収強度および薄膜の重量膜厚の製膜時間依存性 (文献 43).

る赤外吸収は製膜時間とともにその強度が増加することから薄膜内部の結合水素に対応するとした。一方 SiH_2 種のような高次の結合水素は、製膜開始直後その吸収強度を急激に増すもののそれ以降飽和することから、膜成長表面あるいは膜と基板との界面に存在することが推定された。さらに彼らは、通常のシラン (SiH_4) と重水素

シラン (SiD_4) とを用いて a-Si:H と a-Si:D を交互に堆積し、その過程で測定された結合水素 (SiH_x) と結合重水素 (SiD_x) による吸収の変化に基づき、成長表面側と基板界面側にあるそれぞれの高次結合水素を分離した。

このように、原料分子を気相において励起・分解するためのエネルギーが紫外線や Ar 励起種あるいはグロー放電と異なっても、膜中の高次結合水素による赤外吸収強度の変化が類似していることは興味深い。また SiH_4 と F_2 間の気相反応を利用し a-Si:H や微結晶 Si の製膜を行う化学堆積法 (Spontaneous Chemical Deposition)^{54,55)} の場合にも、膜中化学種の種類によって堆積過程における赤外吸収強度の変化が異なることが観察されている⁵⁶⁾。このように CVD 法により得られる薄膜は、膜厚方向に一様ではなく、成長表面や基板界面の組成はその内部とは異なっていることが推定される。

図 10 に、基板温度 25°C において製膜した a-Si:H 薄膜を大気に曝した際のスペクトル変化を示した。大気を導入する前のスペクトル A には、膜中の結合水素による吸収帯のみがみられる。これに対し大気導入後の B および C においてその強度を増す 1200 cm^{-1} 付近の吸収帯は、屈折率の異常分散により高波数シフトした $\nu\text{Si-O}$ と推定された。したがってこの場合に検出される膜中酸素の起源は、原料や希釈ガス中の不純物にあるのではなく、水蒸気や酸素といった大気中の酸化性物質であることが容易にわかる。

図 10 a-Si:H 薄膜を大気に暴露した場合のスペクトル変化 (文献 43).
基板温度; 25°C , A; 大気導入前, B; 導入後 30 分, C; 120 分

3.2 $WF_6/a\text{-Si:H}$ 間反応⁵⁷⁾

W薄膜はその電子伝導度や耐エレクトロマイグレーション (electro-migration) 性の観点から、LSI におけるゲート材等としての応用が考えられている。とくに原料として六フッ化タングステン (WF_6) を用い、これを H_2 や SiH_4 によって還元して W 膜を得る場合、金属や Si 上には W が堆積するが酸化物上には堆積しないといった“選択性”が現れる^{58,59)}。この基板に対する選択性の基礎的解明のためには、 WF_6 と Si あるいは SiH_4 との反応過程における基板表面化学種や気相中の反応副生成物の挙動についての理解が肝要である。本節ではそのような観点から、光 CVD 法により堆積した $a\text{-Si:H}$ と WF_6 間の反応について、 $a\text{-Si:H}$ 中の結合水素に着目し検討した結果について述べる。

図 11 に、 50°C において製膜した $a\text{-Si:H}$ に対して、基板温度 230°C で WF_6 を暴露した場合の SiH 変角振動領域の測定結果を示した。 $a\text{-Si:H}$ 上への W の堆積は AES により確認した。以前の我々の研究によれば⁴⁹⁾、今回の条件で製膜した $a\text{-Si:H}$ 膜中に水素は、 SiH_2 および SiH_3 の形で取り込まれる。そのような結合水素 (SiH_2 および SiH_3) はそれぞれ二つの変角振動を持つので、この領域には合計四つの吸収帯が存在する。そこ

図 11 $a\text{-Si:H}$ 薄膜に WF_6 を暴露した場合のスペクトル変化 (文献 57)。
A; WF_6 導入前, B; 導入後 30 秒, C; 150 秒, D; 270 秒, E; 390 秒, F; 510 秒

で各スペクトルについて、四つのローレンツ波形を仮定し波形分離を行った結果を図中に点線で示した。915 および 870 cm^{-1} の吸収帯は SiH_3 種の縮重および対称変角振動に、また 895 および 850 cm^{-1} は SiH_2 種による縮重および対称変角振動に対応する。暴露時間とともに吸収帯の強度が減少することから、 $a\text{-Si:H}$ 膜中の水素化シリコンが WF_6 との反応によって消費されることがわかる。この時、気相中に放出される副生成物についてその質量分析を行うと、 H_3^+ ($m/e=2$) や SiF_3^+ 種のフラグメントと考えられる SiF_3^+ ($m/e=85$) といったイオンが確認される。

図 12 は、赤外測定に基づく二つの結合水素 (SiH_2 および SiH_3 種) および質量測定による水素 (H_3^+) とフッ化シリコン (SiF_3^+) のそれぞれについて、 WF_6 暴露時の変化をまとめたものである。赤外測定の結果から明らかのように、 WF_6 を導入して 200 秒後には SiH_3 種による吸収帯は消失しているのに対し、 SiH_2 種については約 30% その強度を減じているにすぎない。さらに WF_6 暴露温度を 230 から 180°C にすると、 SiH_2 種による吸収帯は 600 秒後においてもほとんど変化しない。結合水素による赤外吸収の変化がその種類によって異なることは、前節で触れた Toyoshima らの $a\text{-Si:H}$ 堆

図 12 結合水素の赤外吸収強度および気相化学種のイオン電流強度の WF_6 暴露による変化 (文献 57)。
基板温度; 230°C

図 13 a-Si:H 薄膜上への W 堆積モデル (文献 57).

A; WF_6 暴露前 (○は成長表面層中の高次結合水素を示す), B; WF_6 と成長表面層との反応による W 核の生成, C; WF_6 とパルクとの反応による W 核の成長

積過程での結果と類似しており, 今回製膜した a-Si:H にも SiH_3 種に富む成長表面層が存在することに対応した結果と考えられる. 一方副生成物の質量測定からは, フッ化シリコンに先だって H_2 が気相中に放出されることがわかる. 以上の事実に基づいて推定した, WF_6 /a-Si:H 間反応による W 堆積過程のモデルを図 13 に示す. W の堆積は成長表面層に存在する SiH_3 種と WF_6 とが反応することにより開始され, 気相中への H_2 やそれに引き続く SiF_4 の放出をともなって W の核が生成する (図 13B). さらに膜内部の Si と WF_6 との反応によって, 生成した W 核の成長が進行すると考えられる.

このように, 表面化学種に関する赤外測定に気相化学種の質量分析による結果を加えて「複合」その場解析を行えば, より具体的に堆積過程に関する知見が得られる.

3.3 光 CVD 法による窒化シリコン (SiN_x) 薄膜堆積過程^{60, 61)}

図 14 に基板温度 $100^\circ C$, $Si_2H_6/NH_3=10/150$ ccm, $N_2=50$ ccm, 全圧 1.4 Torr の条件で SiN_x の製膜を行った場合の Si-N 伸縮振動領域のスペクトル変化を示し

図 14 SiN_x 薄膜製膜過程のその場赤外スペクトル (文献 61).

基板温度; $150^\circ C$, A; 製膜開始 15 分, B; 30 分, C; 45 分, D; 60 分, E; 理論計算によって得た SiN_x 薄膜の反射スペクトル

た. 製膜開始 15 分の測定 (A) では 965 cm^{-1} にのみ吸収帯が認められる. 30 分後 (B) の測定からは新たに 1030 cm^{-1} にも吸収帯が現れ時間とともにその強度が増加している. このほか, $\nu\text{-Si-H}$ や $\nu\text{-N-H}$ に対応する吸収帯がみられ, 膜中に水素が Si-H や N-H 結合の形で取り込まれることがわかる.

ところで, 同一条件で KBr 基板上に堆積した SiN_x 膜を赤外透過法により測定すると, そのメインピークは SiN_x についての文献値⁶²⁻⁶⁴⁾と同様 820 cm^{-1} 付近に現れた. すなわち反射スペクトル上のメインピークは, 透過法に比較し約 200 cm^{-1} も高波数シフトしている. 2.1.1 節で述べたように, 反射スペクトルには薄膜の吸収係数 k だけでなく屈折率 n の変化も含まれる. 屈折率は吸収のある領域で異常分散を起こすため, とくに無機化合物薄膜を取り扱う場合注意を要する. そこで, SiN_x の透過スペクトルに基づいて反射スペクトルを計算し, これを実測のスペクトルと比較することを試みた. すなわち, 試料の透過スペクトルから各波数における吸収係数 $k_s(\nu)$ を評価し, (10) 式に示した Kramers-Kronig の関係^{5, 65, 66)}からそれぞれの波数における試料の屈折率 $n_s(\nu_0)$ の値を計算した.

$$n_2(\nu_0) - n_0 = \frac{2}{\pi} \int_{\text{band}} \frac{\nu k(\nu) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \quad (10)$$

ここで、 n_0 は求めたい振動遷移以外の全遷移による屈折率で、近似的には吸収のない可視部の屈折率としてよい。 $k_2(\nu)$ および (10) 式より求めた $n_2(\nu_0)$ の値をもとに適当な膜厚を仮定すれば、3 層系モデル⁶⁷⁾によって反射スペクトルを計算することが可能となる。その計算結果を図 14 のスペクトル E に示した。E は実測によく一致しており、また堆積した SiN_x が非晶質であり特定の配向をしていないことを考えあわせれば、測定された吸収帯が $\nu\text{Si-N}$ に基づくことが確認される。

図 14 において二つの吸収帯が認められることは、二種類の Si-N 結合の存在を示唆する。 1030 cm^{-1} は、その吸収強度が製膜時間に対してほぼ直線的に増加することから、薄膜中の Si-N ネットワークに対応し、それが時間に比例して成長すると推定した。一方、 965 cm^{-1} の吸収は堆積開始 15 分後の測定から現れるものの、その強度は時間によらずほとんど変化しない。他の堆積条件を一定とし、 NH_3 流量だけを 150 から 50 ccm に低下させて気相における Si/N 比を相対的に増加させると、 965 cm^{-1} の吸収帯の 1030 cm^{-1} に対する強度比は大きくなる。このことから堆積初期に現れる 965 cm^{-1} の吸収帯は、膜成長表面に存在する、 Si が過剰に配位した窒化シリコンの $\nu\text{Si-N}$ に対応することが考えられる。

図 15 SiN_x 薄膜に F_2 を暴露した場合のスペクトル変化 (文献 61)。

A; F_2 導入前, B; 導入後 6 分, C; 差スペクトル (A-B)

この二つの吸収帯についてさらに検討を加えるために、堆積後の SiN_x 膜に F_2 を暴露した場合のスペクトル変化を測定した。その結果を図 15 に示す。暴露前後の差スペクトル C から明らかなように、 F_2 暴露により 965 cm^{-1} の吸収強度が減少する一方で 1030 cm^{-1} 吸収はその強度を増している。この時同時に、 $\nu\text{Si-H}$ の吸収強度も減少した。また四重極質量測定によれば、 F_2 の暴露により生じる主な反応副生成物は SiF_4 や H_2 であった。 SF_6 , CF_4 , NF_3 などのフッ素系分子による Si のドライエッチング過程では、 Si 原子とそれらの分子間の反応により SiF_4 が生成・脱離することが知られている^{68,69)}。先に述べた Si が過剰に配位した成長表面の窒化シリコン層は Si-Si や Si-H 結合に富むと考えられるが、そのような結合は膜内部のネットワークを形成する安定な Si-N 結合に比較して F_2 との反応により容易に切れることが予想される。したがって上記の測定結果は、成長表面の Si-Si や Si-H 結合と F_2 との反応により生成した Si 未結合手が、近傍に存在する窒素と再結合することにより安定な Si-N 結合を形成し、その一部が SiF_4 や H_2 となって気相中に放出されたものと説明される。

4. 偏光変調赤外発光分光法

これまでは高感度反射法に偏光変調法を導入し、CVD 過程のその場赤外測定を行った結果について述べてきた。ところで基板の熱エネルギーのみを原料分子の分解に利用する通常の熱 CVD 法では、プラズマあるいは光 CVD 法に比べより高温の基板温度を必要とする。そのような場合、試料薄膜の吸収スペクトルを測定するよりも発光スペクトルを測定する方が有利となることも考えられる。ここではまず、金属表面化学種の発光スペクトルを感度よく測定するための条件について簡単に触れる。続いて、発光スペクトルの偏光依存性を利用する二重変調赤外発光分光法を CVD 法による Ti 酸化物薄膜堆積過程に応用して得られる結果について述べる。

4.1 金属表面の発光スペクトル測定

金属表面化学種の発光については、Greenler によって説明がなされている⁴²⁾。それによれば化学種からの赤外発光は、発光体からの直接光とそれが金属表面で反射してくる光とによる干渉光としてとらえることができ、その強度は干渉光の振幅の大きさに比例する。そしてこの振幅は、基板表面法線方向と干渉光の進行方向とのなす角度を測定角とすれば、大きな測定角でしかも発光体が表面に対して垂直な遷移モーメントを有する場合に最大となる。さらに金属表面薄膜の発光強度は、その膜厚

が光の波長に対して十分に薄い場合、膜厚に比例して大きくなる。発光スペクトルの測定角や偏光依存性については牧野内ら⁷⁰⁾によって実験的にも確認されており、それに基づいて金属表面のポリマーの劣化機構の議論⁷¹⁾や航空機燃料の付着物の分析⁷²⁾が行われた。

この金属表面化学種からの発光スペクトルを感度よく測定するための条件は、高感度反射法の原理と類似しており、2.2.2 節で述べたように偏光変調赤外分光計における偏光素子の位置が、とくに高温における測定の場合に問題となるのもこのためである。逆にこの条件を積極的に利用すれば、発光スペクトルの S/N 比を向上させることができる。すなわち、基板表面に対して垂直な遷移モーメントを有する振動モードが発光スペクトル上で強く観測されることは、表面化学種からの赤外発光に偏りがあることを意味し、それに基づいて偏光変調法を導入することが可能である⁷³⁾。この方法の光学系は図4のシステムにおいて光源部をなくし、偏光素子を P' の位置に移動したもので非常に単純である。このような単光束型の偏光変調発光分光計を用いて、MoO₃ の H₂ 還元挙動が検討された⁷⁾。

発光スペクトルにおける雑音の大部分は、試料以外の分光計自体からの迷光と考えられる。この迷光の除去には分光計全体を液体窒素で冷却することが極めて有効であり、室温における化学種の発光スペクトル測定も可能となる。Allara ら⁷⁴⁾による *p*-ニトロ安息香酸単分子膜や Richards ら⁷⁵⁾の吸着 CO の発光スペクトル測定は、そのような低温分光計を用いて行われたものである。しかしながら、低温分光計を比較的高温の基板温度を条件とする CVD 過程へ応用することは、装置が大規模になるなど実用的に難があると思われる。

4.2 二重変調赤外発光分光法

前節で述べた単光束型の偏光変調赤外発光分光計では、光路中に存在する原料分子などの気相化学種による赤外吸収を発光スペクトル上から除去できない。またプランクの輻射則から明らかなように、発光帯の最大強度を与える波長は基板温度に依存して変化する。このことは、発光帯の強度に基づいて薄膜の膜厚などの評価を行う場合に困難を生じさせる。上記の問題の解決には試料と同温度にある黒体を参照光側に置き、試料からの発光との比をとる方式の分光計を用いればよい。

図16に我々が開発した二重変調赤外発光分光計⁷⁶⁾の概略を示す。試料および黒体からの光は Ge 製のビームスプリッターを通じて可変波長フィルターにより分光され、半導体検出器に到達する。試料 (P; 回転偏光子) および参照側 (C; チョッパー) の変調周波数はそれぞれ

32 Hz および 2.3 kHz である。検出器からの信号は、試料側および参照側それぞれの変調周波数で位相敏感検波し、両者の出力比を二重変調赤外発光スペクトルとして記録する。なお、試料側の偏光素子として PEM を用いた測定も行ったが、光の損失が大きくこのような分散型分光計においては良好な結果は得られなかった。

図16 二重変調赤外発光分光計の概略 (文献 76). S; 試料基板, P; 回転偏光子, BB; 模擬黒体, C; チョッパー, BS; ビームスプリッター (Ge), F; 可変波長フィルター, D; HgCdTe 半導体検出器, LIA1, 2; ロックイン増幅器, AD; アナログ除算器, PA; プリアンプ, R; レコーダー

図17 二重変調赤外発光スペクトルの基板温度による変化 (文献 76). 基板; Au, 試料; Al 酸化物 (膜厚 13 nm) A; 基板温度 250°C, B; 200°C, C; 150°C, D; 100°C

図 17 は、上記の分光計を用いて Al 酸化物薄膜の発光スペクトルを基板温度を変えて測定した場合の結果である。参照黒体を用いない単光束型の偏光変調方式では、基板温度に依存して発光帯の強度も変化する。これに対して試料と黒体からの発光の比を出力する二重変調法では、基板温度の低下とともに試料からの発光も弱くなるためスペクトルの S/N 比は低下するものの、発光帯の強度自体には変化がないことがわかる。このように二重変調方式の採用により基板温度の変化が試料の発光強度に与える影響を取り除けることは、CVD 過程における基板温度に依存した膜質の変化を検討する場合とくに有用である。

4.3 光 CVD 法によるチタン酸化物製膜過程⁷⁷⁾

ここでは、前節で述べた二重変調赤外発光分光分光計を用い、光 CVD 法による Ti 酸化物製膜過程をその場観察した例について紹介する。

Ti 酸化物の堆積はイソプロポキシチタン($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)を原料とし、その蒸気を N_2 をキャリアガスとしてセル中に導入することにより行った。原料による赤外吸収は試料薄膜からの赤外発光スペクトル測定の際の障害となる。このため、参照光側に堆積セルと同一光路長の補償用セルをおいた。また原料の光励起には低圧水銀灯を用いた。

図 18 に、紫外光照射下における Ti 酸化物薄膜堆積過程の赤外発光スペクトル変化を示した。堆積条件は、原料温度 50°C 、基板温度 250°C 、キャリアガス流量 20 ccm、全圧 1.0 Torr である。製膜開始 10 分後に 870 cm^{-1} 付近に発光帯が現れ、堆積とともにその強度を増しながら高波数側に移動することがわかる。製膜後、得られた薄膜の結晶構造を X 線回折を用いて調べるとアナタース型の TiO_2 であった。アナタース型の TiO_2 による赤外吸収スペクトルは、 $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ にかけて格子振動によるバンドを示す。ところがここに得られた発光スペクトルは、吸収スペクトルに比較しかなり高波数側へシフトし変形している。この原因の一つに、先に窒化シリコンのところでも述べたような薄膜の屈折率の異常分散が発光スペクトルに与える影響が考えられる。そこで Kramers-Kronig 変換を用いて屈折率の異常分散を評価し、発光の薄膜内での多重反射およびその自己吸収を考慮して理論計算を行った。詳しくは文献を参照されたいが、計算によって得られたスペクトルは図 18 に示された実測の発光スペクトルに一致せず、堆積初期の膜は完全な結晶構造をとっていない非量論組成の Ti 酸化物であることが推定された。また製膜時間に対する発光帯強度の増加率について見ると、堆積開始 10 分までは

図 18 Ti 酸化物薄膜製膜過程のその場赤外発光スペクトル (文献 77)。

基板温度; 250°C , A; 製膜開始前 (バックグラウンド), B; 製膜開始 10 分後, C; 30 分, D; 50 分, E; 70 分, F; 110 分, G; 130 分

それ以後に比べかなり低く、製膜の初期に膜堆積速度の遅い領域が存在することがわかる。

ところで先にも述べたように、試料薄膜による発光スペクトル強度は、その膜厚が光の波長に対して十分に薄い範囲内では、近似的に膜厚に比例する^{48,70)}。しかしながら、たとえば CVD 過程の場合製膜時間とともに膜厚が増加するが、膜厚が厚くなると薄膜の自己吸収が発光

図 19 二酸化チタン (アナタース) の発光ピーク強度と膜厚との関係 (文献 77)。

強度に与える影響を無視できなくなる。図 19 に TiO_2 (アナタース) を例として、自己吸収を考慮して計算した発光帯のピーク強度と膜厚との関係を示した。膜厚が厚くなるほど直線関係からのズレが顕著となることが明らかである。したがって、発光スペクトル強度に基づいて試料の膜厚などを評価する場合、測定する試料の吸収係数の大きさを考慮し、発光強度が膜厚に比例する領域であるかどうかについて十分留意する必要がある。

5. む す び

本稿では、偏光変調赤外分光法を用いて薄膜気相成長過程のその場測定を行う観点から、我々の研究結果を中心に述べてきた。偏光変調法は膜成長過程に限らず、たとえば 3.3 節で述べた SiN_x 薄膜の F_2 暴露時の変化のようにドライエッチング過程のその場測定にも適用することが可能であり、その応用範囲の広さが最大の長特長といえる。

ここでは触れなかったが、偏光変調法以外にも薄膜気相成長過程のその場測定法をいくつか挙げるができる。多重反射赤外 ATR 法はその測定感度の高さから、水素終端 Si 表面や GaAs 表面上の吸着水素の測定などに用いられている⁷⁸⁻⁸²⁾。また表面の非線形光学現象の一種である和周波発振 (Sum Frequency Generation; SFG)⁸³⁻⁸⁷⁾ を利用すれば、成長表面第一層における堆積反応の追跡が可能となると期待される。さらに MBE (Molecular Beam Epitaxy) 過程における原子層成長のモニターに対しては、RHEED^{88,89)} や μ RHEED^{90,91)} といった電子線回折強度の振動現象を利用することが日常化している。このほか、光学的反射率の偏光依存性を利用する反射率差分光法 (Reflectance Difference Spectroscopy; RDS)^{92,93)} や、表面光吸収法 (Surface Photo-Absorption; SPA)⁹⁴⁻⁹⁶⁾ といった手法も原子層成長時のその場測定法として有効であることが報告されている。

本稿で取り上げた CVD 法による薄膜堆積過程は、固体表面現象の中でも複雑な研究対象といえる。したがってその堆積過程を総合的に理解するためには、今後より一層各方面の研究者がさまざまな手法を駆使して理論および実験の両面から活発な議論を行う必要があると思われる。最後に本稿における記述などの誤り、また取り上げることでできなかった興味ある事実について御教示いただければ幸いである。今後この分野の研究が進展し、薄膜気相成長過程が真の意味で研究技術者の意のままに制御可能になることを期待して筆をおく。

謝 辞

本研究は、東北大学工学部材料物性学科において行わ

れたものである。常に有益な御指導・御助言をいただいた末高治東北大学教授 (現名誉教授) ならびに八田有尹東北大学教授に感謝いたします。また本研究の一部は、池谷科学技術振興財団ならびに日産科学振興財団の助成金に基づいて行われた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) A. M. Bradshaw and F. M. Hoffman: *Surface Sci.* **52**, 449 (1975).
- 2) W. G. Golden, D. S. Dunn, and J. Overend: *J. Phys. Chem.* **82**, 843 (1978).
- 3) D. S. Dunn, M. W. Severson, W. G. Golden, and J. Overend: *J. Phys. Chem.* **84**, 336 (1980).
- 4) T. Wadayama, K. Monma, and W. Suëtaka: *J. Phys. Chem.* **87**, 3181 (1983).
- 5) 末高治編: 表面赤外およびラマン分光 (アイシービー, 東京, 1990).
- 6) H. Pfnur, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, and A. M. Bradshaw: *Surface Sci.* **93**, 431 (1983).
- 7) T. Wadayama, Y. Hanata, and W. Suëtaka: *Surface Sci.* **158**, 579 (1985).
- 8) D. S. Dunn, M. W. Severson, W. G. Golden, and J. Overend: *J. Catal.* **65**, 271 (1980).
- 9) T. Wadayama, T. Saito, and W. Suëtaka: *Appl. Surface Sci.* **20**, 199 (1984).
- 10) A. Hatta, T. Kobayashi, T. Wadayama, and W. Suëtaka: *Chem. Lett.* 843 (1985).
- 11) T. Wadayama, M. Wada, and W. Suëtaka: *Appl. Surface Sci.* **25**, 231 (1986).
- 12) J. W. Russell, J. Overend, K. Scanlon, M. W. Severson, and A. Bewick: *J. Phys. Chem.* **86**, 3066 (1982).
- 13) K. Kunitatsu, W. G. Golden, H. Seki, and M. R. Philpott: *Langmuir* **1**, 245 (1985).
- 14) F. Kitamura, M. Takahashi, and M. Ito: *Surface Sci.* **223**, 493 (1989).
- 15) 伊藤正時: 表面科学 **13**, 88 (1992).
- 16) A. Hatta, T. Wadayama, and W. Suëtaka: *Anal. Sci.* **1**, 403 (1985).
- 17) K. Horn and J. Pritchard: *Surface Sci.* **52**, 437 (1975).
- 18) R. Ryberg: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1579 (1982).
- 19) A. Bewick, K. Kunitatsu, and B. S. Pons: *Electrochim. Acta* **25**, 465 (1980).
- 20) K. Scanlon, R. J. Kvitek, S. F. Schulthesz, J. F. Evans, and J. Overend: *J. Phys. Chem.* **87**, 730 (1983).
- 21) R. G. Greenler: *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
- 22) 末高 治: *Jasco レポート* **4**, 1 (1967).
- 23) 末高 治: 表面 **6**, 751 (1968).
- 24) J. D. E. McIntyre: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* **9** (John Wiley and Sons, New York, 1973) p. 61.

- 25) F. M. Hoffman: Surface Sci. Rept. **3**, 107 (1983).
- 26) M. Ito and W. Suëtaka: J. Phys. Chem. **79**, 1190 (1975).
- 27) W. Knoll, M. R. Philpott, and W. G. Golden: J. Chem. Phys. **77**, 219 (1982).
- 28) J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai, and T. Takenaka: J. Phys. Chem. **94**, 62 (1990).
- 29) 和田山智正, 百生秀人, 末高 治: 分光研究 **38**, 192 (1989).
- 30) D. L. Allara and R. G. Nuzzo: Langmuir **1**, 52 (1985).
- 31) 森戸延行, 末高 治: 日本金属学会誌 **35**, 1165 (1971).
- 32) W. G. Golden, D. S. Dunn, and J. Overend: J. Catal. **71**, 395 (1981).
- 33) J. F. Blanke, S. E. Vincent, and J. Overend: Spectrochim. Acta **32A**, 163 (1976).
- 34) W. Knoll, M. R. Philpott, and W. G. Golden: J. Chem. Phys. **77**, 219 (1982).
- 35) W. G. Golden and D. D. Saperstein: J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom. **30**, 43 (1983).
- 36) W. G. Golden: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* **4**, Ed. J. R. Ferraro and L. J. Basile (Academic, 1985) p. 315.
- 37) W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, and J. Overend: J. Phys. Chem. **88**, 574 (1984).
- 38) T. Buffeteau, B. Desbat, and J. W. Turlet: Appl. Spectrosc. **45**, 380 (1991).
- 39) K. Tochigi, H. Momose, Y. Misawa, and T. Suzuki: Appl. Spectrosc. **46**, 156 (1992).
- 40) B. J. Barner, M. J. Green, E. I. Saez, and R. M. Corn: Anal. Chem. **63**, 55 (1991).
- 41) 和田山智正: 表面 **24**, 620 (1986).
- 42) R. G. Greeler: Surface Sci. **69**, 647 (1977).
- 43) T. Wadayama, W. Suëtaka, and A. Sekiguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 501 (1988).
- 44) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda, and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. **56**, 1540 (1990).
- 54) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda, and K. Tanaka: Appl. Phys. Lett. **57**, 1028 (1990).
- 46) 豊島安健: 応用物理 **59**, 1340 (1990).
- 47) K. B. Koller, W. A. Schmidt, and J. B. Butler: J. Appl. Phys. **64**, 4704 (1988).
- 48) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue, and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3215 (1991).
- 49) S. Kumar and B. Drevillon: J. Appl. Phys. **65**, 3023 (1989).
- 50) N. Blayo and B. Drevillon: Appl. Phys. Lett. **57**, 786 (1990).
- 51) N. Kobayashi, H. Goto, and W. Suzuki: J. Appl. Phys. **69**, 1013 (1991).
- 52) G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights: Phys. Rev. **B19**, 2064 (1979).
- 53) M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo: Phys. Rev. **B16**, 3556 (1977).
- 54) 半那純一, 小門 宏, 清水 勇: 日化 **2010** (1987).
- 55) J. Hanna, K. Kamo, M. Azuma, N. Shibata, H. Shirai, and I. Shimizu: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **118**, 79 (1988).
- 56) T. Wadayama, H. Kayama, A. Hatta, W. Suëtaka, and J. Hanna: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1884 (1990).
- 57) T. Wadayama, H. Shibata, T. Ohtani, and A. Hatta: Appl. Phys. Lett. **61**, 1060 (1992).
- 58) N. E. Miller and I. Beinglass: Solid State Technol. **23**, 79 (1980).
- 59) M. Suzuki, N. Kobayashi, S. Kondo, and K. Mukai: J. Electrochem. Soc. **137**, 3213 (1990).
- 60) T. Wadayama and W. Suëtaka: Surface Sci. **218**, L490 (1989).
- 61) T. Wadayama, T. Hihara, A. Hatta, and W. Suëtaka: Appl. Surface Sci. **48/49**, 409 (1991).
- 62) G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubatyj: Phys. Rev. **B28**, 3234 (1983).
- 63) S. Narikawa, Y. Kojima, and S. Ehara: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L861 (1985).
- 64) M. Maeda and H. Nakamura: J. Appl. Phys. **58**, 484 (1985).
- 65) 末高 治: 分光研究 **26**, 251 (1977).
- 66) D. L. Allara, A. Baca, and C. A. Pyryde: Macromolecules **11**, 1215 (1978).
- 67) O. S. Heavens: *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New York, 1965).
- 68) T. J. Chang: Surface Sci. Rept. **3**, 1 (1983).
- 69) 田地新一: 応用物理 **59**, 1428 (1990).
- 70) 牧野内謙三, 我妻和明, 末高 治: 分光研究 **29**, 23 (1980).
- 71) 我妻和明, 末高 治: 分光研究 **30**, 258 (1981).
- 72) J. E. Lauer and P. Vogel: Appl. Surface Sci. **18**, 182 (1984).
- 73) K. Wagatsuma, K. Monma, and W. Suëtaka: Appl. Surface Sci. **7**, 281 (1981).
- 74) D. L. Allara, D. Teicher, and J. F. Durana: Chem. Phys. Lett. **84**, 20 (1981).
- 75) S. Chiang, R. G. Tobin, and P. L. Richards: J. Vac. Sci. Technol. **A2**, 1069 (1981).
- 76) T. Wadayama, W. Shiraishi, A. Hatta, and W. Suëtaka: Appl. Surface Sci. **44**, 43 (1990).
- 77) T. Wadayama, H. Mizuseki, and A. Hatta: Vibrational Spectroscopy **2**, 239 (1991).
- 78) V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and S. B. Christman: Appl. Phys. Lett. **53**, 998 (1988).
- 79) Y. J. Chabal, G. S. Higashi, and K. Raghava-

- chari: J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2104 (1989).
- 80) Y. J. Chabal: Surface Sci. Rept. **8**, 211 (1988).
- 81) 高萩隆行: 応用物理 **59**, 1441 (1990).
- 82) T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito, and S. Wakao: J. Appl. Phys. **68**, 1 (1990).
- 83) X. D. Zhu, H. Suhr, and Y. R. Shen: Phys. Rev. **B35**, 3047 (1987).
- 84) P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **59**, 1597 (1987).
- 85) A. L. Harris, C. E. D. Chidsey, N. J. Levinos, and D. N. Loiacono: Chem. Phys. Lett. **141**, 350 (1988).
- 86) P. Guyot-Sionnest, P. Dumas, Y. J. Chabal, and G. S. Higashi: Phys. Rev. Lett. **64**, 2156 (1990).
- 87) 堂免一成, 広瀬千秋: 表面科学 **13**, 64 (1992).
- 88) J. J. Harris, B. A. Joyce, and P. J. Dobson: Surface Sci. **103**, L90 (1981).
- 89) Chin-An Chang: J. Vac. Sci. Technol. **21**, 663 (1982).
- 90) J. M. Cowley, J. L. Albain, G. G. Hembree, P. E. Hojlund-Nielsen, F. A. Koch, J. D. Landry, and H. Shuman: Rev. Sci. Instrum. **46**, 826 (1975).
- 91) M. Ichikawa, T. Doi, M. Ichihashi, and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 913 (1984).
- 92) D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florez: Phys. Rev. Lett. **59**, 1687 (1987).
- 93) E. Colas, D. E. Aspnes, R. Bhat, A. A. Studna, M. A. Koza, and V. G. Keramidas: J. Crystal Growth **94**, 613 (1989).
- 94) N. Kobayashi and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1880 (1989).
- 95) Y. Horikoshi, M. Kawashima, and N. Kobayashi: Crystal Growth **111**, 200 (1991).
- 96) 小林直樹, 堀越佳治: 応用物理 **61**, 174 (1992).