Si(111) 7×7 基板上に成長する CaF₂ 薄膜 表面形態の AFM 観察[†]

堀尾 吉己・佐藤 誓一

大同工業大学応用電子工学科 ☎ 457-8530 愛知県名古屋市中区滝春町 10-3

(2001 年 3 月 16 日受付; 2001 年 5 月 11 日掲載決定)

AFM Observation of the Surface Morphology of CaF₂ Film Grown on Si(111) 7×7 Substrate

Yoshimi HORIO and Seiichi SATOH

Department of Applied Electronics, Daido Institute of Technology
10-3 Takiharu-cho, Minami-ku, Nagoya, Aichi 457-8530

(Received March 16, 2001; Accepted May 11, 2001)

Surface morphology of CaF₂ film grown up to 500 nm thickness on a Si(111) 7×7 substrate in the temperature range from room temperature (RT) to 700 °C has been observed by atomic force microscopy (AFM) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED). It was found that three dimensional (3D) islands of CaF₂ were grown at RT, however, relatively flat surface appears at over 300 °C. Especially, at a high temperature of 700 °C, equilateral triangular shape islands with wide flat terrace were formed. On the other hand, desorption process of the CaF₂ film due to electron stimulated desorption (ESD) was also investigated. It was found as a remarkable point that equilateral triangular shape craters were formed on the film surface at 300 °C by ESD.

1. 緒 言

最近のデバイス技術の流れの一つは低次元構造の量子デバイスの開発に向けられている。そのためには絶縁層の構築が原子レベルで制御されなければならない。一般に、アモルファスの SiO₂ は絶縁層として用いられているが、ナノレベルのデバイスになると酸素の Si 基板中への拡散による界面の急峻性に問題を投げかけ、デバイス特性の劣化を引き起こす。それに対して結晶性の CaF₂ 絶縁膜は、その格子定数が Si 基板と室温で高々 0.6% の違いのため、エピタキシャル成長が容易に発現すると同時に界面の急峻性も期待される材料である。

Si(111) 上の CaF₂ 薄膜の結晶性や界面構造について、これまで X 線回折¹⁻⁸⁾を中心に、イオン散乱⁹⁻¹¹⁾、透過電子顕微鏡の断面観察¹²⁻¹⁴⁾、光電子分光¹⁵⁻¹⁷⁾、反射高速電子回折¹⁸⁻²⁰⁾、そして走査トンネル顕微鏡²¹⁻²³⁾等が用いられてきたが、試料作成条件や作成後の経過時間に依存

して、界面構造の解析結果はかなりばらついている。特に電子線を用いた分析研究は CaF₂ の電子刺激脱離 (electron stimulated desorption, ESD) を誘発するため、これまで X 線を用いた分析研究が主流を占めている。また、実空間のその場観察として低速電子顕微鏡 (low energy electron microscopy, LEEM) により、CaF 界面層の界面エネルギーとその上の CaF₂ 核形成カインティクスが初期成長を支配することが報告されている²⁴⁾。Si(111) 7×7 表面基板温度に対する CaF₂ 成長は、室温での物理吸着から始まり、約 450 °C から 600 °C にかけての F の解離による CaF 界面形成、そしてその界面構造は 200 °C 以下でタイプ A 構造 (基板表面と同位相で積層)、それ以上の温度でタイプ B 構造 (基板表面と逆位相で積層) を取るなど特に初期成長について文献²⁵⁾にまとめられているので参照されたい。

これまで我々は ESD 効果のため CaF₂/Si(111) 7×7 の系に対してあまり用いられていない反射高速電子回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) を ESD 効果が抑えられた条件下で用い、CaF₂ 薄膜成長様式の基板温度依存性や界面での結晶方位をその場観察し、ま

[†] 第 20 回表面科学講演大会 (2000 年 11 月 29 日 ~ 12 月 1 日) にて発表

E-mail: horio@daido-it.ac.jp

た、さらには積極的にESDを引き起こした時の表面再構成について報告した²⁰⁾。本研究では500 nmまでの比較的厚い膜厚領域までの基板温度に依存した表面形態変化、並びにESD効果を積極的に利用した表面形態変化を原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM) により観察し、いくつかの興味深い知見が得られたので報告する。特に前者についてはRHEED強度振動から既に得られた薄膜成長の知見と関連付けて報告する。

2. 実験

$Sr(111) \sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 基板表面上の CaF_2 薄膜作成は、基本真空度 3×10^{-6} Pa の超高真空チャンバー内でWボートに担持された CaF_2 粉末を約1100–1200 Kに通電加熱することにより $Sr(111) \sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 清浄表面基板上に成長させた。蒸着速度は約 $0.2 \text{ \AA/s}$ であり、膜厚500 nmまで成長させた。作成方法の詳細については参考文献20)を参照されたい。

本研究では、基板温度を室温、300 Kそして700 Kの3種類の条件で CaF_2 薄膜を作成し、その薄膜表面形態をAFMにより観察した。用いたAFM装置はSPA 300 (セイコー電子工業(株)製)であり、実際の観察では高さ方向が数 nm、表面平行方向が数十 nmの空間分解能であった。なお、AFM観察は、試料を大気中に取り出して行った。

RHEED観察は電子刺激脱離 (ESD) の影響を最小限に押さえるため、電子線電流を $0.01 \mu A$ (試料表面上のビーム径は $\phi 0.5 \text{ mm}$) に落とし、観察時以外は電子線を試料表面に照射しないよう注意した。一方、ESD効果を積極的に用いて表面形態変化を観察するいわゆるESD実験では、電子線電流を10倍に上げて $0.1 \mu A$ の条件下で試料薄膜表面に所定時間照射した。

3. 結果と考察

3.1 基板温度に対する CaF_2 薄膜表面形態

既に報告したRHEEDの鏡面反射電子の強度振動測定²⁰⁾から以下のことが明らかになった。基板温度が室温の場合は強度振動が現れず、強度が急激に減衰するのに対し、100–500 Kの低温領域では強度振動が現れ、そして500–700 Kの高温領域では強度振動は消失するが、鏡面反射強度は増大し、高い強度レベルで維持する。このような結果から基板温度に対する成長様式として、室温では3次元島成長、低温領域では2次元層状成長、そして高温領域ではステップフロー成長することを見出した。RHEEDから得られたこのような3つの温度領域に対する成長様式の違いをAFMを用いた薄膜表面形態の実空間観察により確認した。

Fig. 1は3つの温度領域の代表的温度として、室温、

300 K、そして700 Kの基板温度における膜厚200 nm、と500 nmの CaF_2 薄膜表面のAFM像と膜厚200 nmのときのRHEED図形である。ただし、Fig. 1(b),(d),(e)については立体処理を施したため、他のAFM像に比べ立体的に見える点が異なる。なお、AFM像の上方向は $Sr(111)$ 基板の $[11\bar{2}]$ 方向に揃えてある。

室温基板では3次元島が観察され、島成長様式であることがわかる。膜厚200 nmに比べ膜厚500 nmの方が島の密度は高いものの、両膜厚試料にはサイズ約500 nm、高さ約100 nmのほぼ同じ大きさの3次元島が密集している様子が観察される。また、RHEED図形はデバイスレーン環がかすかに現れるが、全体としてディフューズな透過図形である。

基板温度300 Kの低温では膜厚200 nmの段階において、基板 $Sr(111)$ の3回対称性を反映してか、120°で交差する溝状のラインが走っている様子が見られる。これらのラインに挟まれる領域、或いはラインに沿って2次元島が観察される。明るさの1段階の違いは1成長層 (1成長層の厚さは $CaF_2(111)$ のF-Ca-Fの3重層の厚さ3.15 Åを意味する。) の高さの違いを表しているので、これらの2次元島は高さが数成長層程度 (10以下) で、サイズが100 nm程度の極めて平坦なものであることがわかる。500 nmの膜厚では、ライン状の溝や2次元島は消失し、数十 nm程度の極めて穏やかな起伏を有す2次元薄膜表面が形成される様子が伺える。

基板温度700 Kの高温では膜厚200 nmの段階において、特徴的な正三角形のテラス (或いは島) が形成されている。この正三角形のテラスのサイズは比較的大きく、1辺の長さは約3000 nmであるが、高さは約30 nm (10成長層程度) の低いものであるため、今後これを正三角形テラスと呼ぶことにする。また、この正三角形テラスの上面或いは下面 (下地) には1成長層分の高さのステップが走っている様子も伺える。膜厚500 nmになると、正三角形テラスは1辺の長さが約4000–7000 nm程度にまで大きく成長し、隣同士の正三角形テラスと合体し始める様子が観察される。これらの正三角形テラスの高さは40 nm程度であり、200 nm膜厚のときの高さとそれほど大きな変化はない。この700 Kの基板温度で作成した薄膜表面に現れる特徴的な正三角形テラスの形成過程については次節で詳細に述べる。

以上の各基板温度に対する成長薄膜表面形態は、既に報告したRHEED強度振動の結果、すなわち (a) 室温では振動は現れず、強度の急激な減衰から島成長様式、(b) 低温領域では強度振動が現れるため、2次元核の発生に基づく層状成長様式、そして (c) 高温領域では強度振動は消失するが反射強度はかなり増大し維持するこ

Fig. 1 AFM images of CaF_2 film surfaces of three different substrate temperatures, RT, 300 and 700 at 200 and 500 deposition thickness. RHEED patterns taken from the film surfaces of (a), (c) and (e) at $[11\bar{2}]$ azimuth are insetted in their AFM images.

とからステップフロー成長様式（この場合は表面に到達した CaF_2 が熱拡散により正三角形のテラスエッジに取り込まれてゆくものと考えられる）とほぼ対応することが確認された。ただし、RHEED 強度振動測定は膜厚 40 までの比較的薄い膜厚段階までの結果であるため、詳細な比較は今後の課題である。

3.2 高温基板上的 CaF_2 成長過程に対する薄膜表面形態

$\text{Si}(111)7\times7$ 基板表面を 700 に保ち、 CaF_2 薄膜が成長する過程において正三角形テラスが形成される点は大

変興味深い。そこで、成長膜厚に対する表面形態の変化の過程を詳細に観察した。Fig. 2 は、蒸着膜厚 1, 10, 40, 100, 200, そして 500 の各段階における AFM 像並びに RHEED 図形である。なお、AFM 像の上方向は $\text{Si}(111)$ 基板の $[11\bar{2}]$ 方向に揃えてある。

Fig. 2 (a) の 1 の蒸着膜厚では、完全に $\text{Si}(111)7\times7$ 表面を覆う蒸着量ではないため、RHEED 図形には弱いながらも 7×7 超格子斑点が残っている。AFM 像で注目すべきは、基板 $\text{Si}(111)$ の 3 回対称性を反映してか、ステップエッジから矢印で示すような細長い島が 120°

Fig. 2 A series of the growth stages of CaF_2 film at 700 °C; (a) deposition thickness 1 Å, (b) 10 Å, (c) 40 Å, (d) 100 Å, (e) 200 Å, (f) 500 Å. Each RHEED pattern at $[11\bar{2}]$ azimuth is insetted in its own AFM image.

ずつ回転した3方向に伸びている。このAFM像では十分な空間分解能がないため、これらのライン状の島の幅は正確にはわからないが、100 Å以下であると見積もられる。長さについては1000–3000 Å程度である。このようなライン状の島の実態については本研究手段からでは解明できない。これまでの研究報告^{17, 21)}によれば、 CaF_2 の第1層目の吸着は、基板Siと CaF_2 から解離したFが SiF_x として脱離することにより、残されたCaFが界面層として成長し、その上に CaF_2 の2次元膜が成長することが報告されている。すなわち、Fig. 2(a)は、Fでステップエッジが侵食された $\text{Si}(111)$ 表面上にCaF層がステップエッジから部分的に成長し、その上に CaF_2

がライン状に成長しているものと考えられる。須藤らによるSTM観察でも初期成長の段階でこのようなライン状の成長形態が観察されている²⁷⁾。

Fig. 2(b)の10 Åの蒸着膜厚では、AFM像の高さ情報から(明るさの1つの段差は CaF_2 の1成長層分の厚さを示す)2次的に広がった3成長層程度の層状成長が観察される。RHEED図形には 7×7 超構造が消失し、ストリーク状の図形に変化している。これは、 $\text{CaF}_2(111)$ 1×1 表面を示すRHEED図形である。 CaF_2 の格子定数はSiと室温で高々0.6%の違いのため、 $\text{CaF}_2(111)$ 表面の回折斑点の位置は $\text{Si}(111)$ 表面の整数次斑点とほぼ同じである。方位を変えたRHEED観察から

$(111)_{\text{CaF}_2} // (111)_{\text{Si}}$ および $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{CaF}_2} // [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$ の関係でエピタキシー成長しているものと理解される。

Fig. 2(c) の 40 の蒸着膜厚では、平均サイズ約 1000 程度、平均高さ約 10 (数成長層分の厚さに相当) の 2 次元島が成長し始め、Fig. 2(d) の 100 の蒸着膜厚ではこれらの 2 次元島が互いに合体しながら成長するためか、密度は減少し、平均サイズは約 2000、平均高さは依然として 20 程度とさらに横に広がった島となる。よく観察すると角が取れて丸くはなっているものの正三角形テラスの前駆形態を有している。

Fig. 2(e) の 200 の蒸着膜厚では、これらの極めて平坦な 2 次元島がそれぞれ同一方向に向いて並ぶ正三角形テラスへと発展する。正三角形の頂点の方向は基板 Si (111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に揃っている。この段階での正三角形の 1 辺の長さは 2000–4000 と広いが、平均の高さは約 20–30 とかなり低く、平坦なテラスであることがわかる。このことは、RHEED 図形が 10 の成長膜厚の段階からほとんど変化のない平坦表面の反射図形を示すことから理解できる。

Fig. 2(f) の 500 の蒸着膜厚では、これらの正三角形テラスはさらに横方向に広がり、一辺の長さは 4000

7000 程度に大きく成長するが、高さ方向は 40 程度とそれほど大きく増加していない。この段階において、隣同士のテラスが合体を始める様子が観察される。

次に、このような高温基板表面に出現する特徴的な正三角形テラスの形態について詳細に述べる。Fig. 3(a) は、蒸着膜厚 200 のときに形成された正三角形テラスの 1 つを立体的に示した AFM 像であり、Fig. 3(b) は、その概念図である。この正三角形テラスの一辺の長さは約 3000 で高さは約 30 (約 10 成長層分に相当する) の扁平な形状である。このテラスの上面は $\text{CaF}_2(111)$ 面であり、上面と 60° の角をなす (100) , (010) そして (001) 面を側面として囲まれていることがわかる。また、3 つの頂点の方向は基板 Si の $[\bar{1}\bar{1}2]$ およびそれに等価な方向を向いている。テラス上面および下面 (下地) には 1 成長層毎のステップ模様が観察される。特に上面にはスパイラル状のステップがしばしば観察された。

このような正三角形テラスが蒸着膜厚に依存してどのように成長するかをまとめた結果を Fig. 4 に示す。正三角形テラスの 1 辺の長さ l ( ) とテラスの高さ h ( ) の変化をそれぞれ左右の縦軸目盛で示す。エラーバーは $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ の任意領域で観察されたテラスの 1 辺の長さ

Fig. 3 (a) stereoscopic AFM image of equilateral triangular terrace of CaF_2 film and (b) the schematic diagram.

Fig. 4 Deposition thickness dependence of the width t and height h of the equilateral triangular terrace of CaF_2 .

及びテラスの高さの分布範囲を示し、丸印はそれらの平均サイズを示す。正三角形テラスは蒸着膜厚 100 Å あたりから形成し始める。正三角形テラスの高さはそれほど大きな変化がないが、正三角形テラスの 1 辺の長さは膜厚と共にその変化率は減少するものの単調増加することがわかる。かなり荒い考察であるが、もし堆積する CaF_2 のある一定割合が正三角形テラスの形成に寄与するものと仮定し、この正三角形テラスの密度及び高さは変化しないと仮定すれば、正三角形テラスの 1 辺の長さは蒸着膜厚（蒸着量）の平方根に比例して広がることになる。実験的に観察される正三角形テラスは平坦な形状を保ちつつ、主として横方向に広がり、その一辺の長さの変化はほぼ蒸着量の平方根に比例していると思なうことができるため、このような成長が進行したものと考えられる。

3.3 電子刺激脱離(ESD)による薄膜表面形態の変化

CaF_2 はハロゲン化合物であり、電子刺激脱離しやすい物質であることが知られている。田中らのイオン・電子コインシデンス分光測定によれば、F の 1 s 内殻励起子の緩和に伴い F イオンが脱離することが報告されており²⁶⁾、残留する Ca イオンはクーロン反発力で脱離する描像が考えられるが、詳細な脱離機構については著者らの知る限りではない。本節では電子線照射による ESD 効果が CaF_2 薄膜形態にどのような影響をもたらすかを述べる。各基板温度（室温、300 °C 及び 700 °C）で 500

Å 成長させた CaF_2 薄膜に電子線（電子線電流 0.1 μA ）を 2 分間照射した後の AFM 像と RHEED 図形を Fig. 5 に示す。ただし、室温で作成した薄膜試料に対しては室温で ESD 実験を行ったが、300 °C および 700 °C で作成した両薄膜試料に対しては 300 °C の温度条件下で ESD 実験を行った。というのは 700 °C の ESD 実験は CaF_2 の熱拡散により表面が直ちに修復されるため RHEED 図形に興味深い変化は現れなかったためである²⁰⁾。なお、

AFM 像の上方向は $S(111)$ 基板の $[11\bar{2}]$ 方向に揃えている。

室温で作成した試料薄膜の室温での ESD 効果は、ESD 処理前の Fig. 1 (b) と異なり、Fig. 5 (a) に示すように 3 次元島のサイズが 2000 Å 3000 Å、高さが約 300 Å と比較的大きな島に成長している様子が観察される。それらに注意して見ると矢印で示すように弱いながらも 110 方向に列を作って並ぶ傾向が伺える。このような島の成長要因については、室温条件下での熱拡散はあまり期待できないため、むしろ電子刺激に誘発された CaF_2 の解離・イオン化に伴う静電気力による離合集散の結果と考えることができる。部分的ではあるが点線で囲んだ領域のように ESD 処理前の小さな 3 次元島も残存している。また、RHEED 図形はかなりディヒューズになっていることから欠陥が相当多く発生したものと考えられる。

Fig. 5 (b) に示すように 300 °C で作成した試料薄膜の 300 °C の ESD 効果は、ESD 処理前の Fig. 1 (d) から CaF_2 層が 2 次元的に脱離し、高さ約 100 Å 毎のステップテラスが随所に見られる。その拡大図を Fig. 5 (c) に示す。テラス面上には電子線の入射方向すなわち $[11\bar{2}]$ 方向を長辺とし（約 1800 Å）、その直角方向を短辺（約 800 Å）、そして高さが 100 Å 200 Å のサイズがよく揃った島が多数存在する。何故、電子線の照射方向が島の長辺方向となっているかは大変興味深い現象である。また、これらの島はテラスエッジに沿って並ぶ傾向もあるように見える。これらの島の存在によるためか、RHEED 図形内のストリークの強度分布に z 方向の強度変調がかすかに現れている。前回報告した²⁰⁾ 4 分間の ESD 処理では 10 Å 100 Å の膜厚試料の RHEED 図形に超格子斑点が現れたが、ここでの結果は電子線の照射時間が 2 分間と短く、膜厚も 500 Å と前回よりかなり厚いため、RHEED 図形には超格子斑点がまだ現れていない。超格子斑点が現れる段階は大部分の薄膜が脱離して、 $S(111)$ 基板が顔を出し始めるあたりと推測されるため、この段階ではまだそのような状況に至っていないものと考えられる。

Fig. 5 (d) に示すように 700 °C で作成した試料薄膜の 300 °C の ESD 効果は ESD 処理前の Fig. 1 (f) に見られる正三角形テラスは消え、反対に正三角形の穴が正三角形テラスと反対向きの $[11\bar{2}]$ 方向に頂点の向きを揃えて並んでいる様子が観察され、大変興味深い。Fig. 5 (b), (d) は 300 °C の同一温度条件下で ESD 処理をしているにもかかわらず 300 °C 及び 700 °C で作成した両者の薄膜表面の形態変化が異なるのは、基本的に両者の膜質が異なるものと考えられる。Fig. 5 (d) の拡大図を Fig. 5 (e) に示すように、この正三角形穴の 1 辺の長さは約 2000 Å、深さは約 100 Å である。しかしながら、穴

Fig. 5 AFM images of CaF_2 films after ESD for 2 mm. The CaF_2 films which were grown at (a); RT, (b); 300 and (d); 700 were treated with ESD at RT, 300 and 300, respectively. (c) and (d) are magnified images of the square regions indicated in (b) and (d), respectively. RHEED patterns taken from sample surfaces of (a), (b) and (d) at $[11\bar{2}]$ azimuth are insetted in their own AFM images.

の底面は極めて平らであることから、AFMの深さ分解能を越えている可能性もあり、深さについては明確ではない。一方、RHEED図形はストリーク状であることから三角形の穴を除けば表面の平坦性は保たれていると思われる。これらの正三角形穴の向きは、ESD処理前の正三角形テラスの向きと何故反対向きに揃っているのかを調べるため、正三角形穴の形成過程について観察したので、その結果を次に述べる。

3.4 高温基板薄膜の電子刺激脱離 (ESD) による薄膜表面形態の変化

700 で作成した膜厚 500 の試料について、電子線照射時間に対する表面形態変化の結果を Fig. 6 に示す。

ただし、これらの結果は毎回同じ条件で薄膜試料を作成し、その表面に所定時間の電子線を照射した表面を観察したものであるが、同一試料表面の同じ場所を観察したものではない。

Fig. 6 (a) に示すように、ESD 処理 60 秒の薄膜表面ではまだ正三角形テラスの存在は確認できるが、下地表面にもこれらのテラスと同じ向き、ほぼ同じサイズの正三角形テラスが僅かに浮かび上がってきている様子が伺える。これは当初から存在する正三角形テラス表面のみならず、下地表面も ESD 効果により削り取られてゆく中で、相対的に下地から正三角形テラスが浮き出てきたものと思われる。すなわち、下地薄膜内部に比較的強固

Fig. 6 A series of desorption stages of CaF_2 film by ESD at 300 K for the periods of electron beam irradiation (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 240 s, (d) 360 s and (e) 600 s. Insets are RHEED patterns taken from their own surfaces at $[11\bar{2}]$ azimuth.

で薄い正三角形板状の結晶分域が同じ向きに何層にも重なって敷き詰められ、ESD 効果により複数の結晶分域の間の比較的結合の弱い部分から優先的に削り取られてゆき、相対的に正三角形板状の結晶分域がテラスとして薄膜表面から顔を出したものと考えられる。

Fig. 6 (b) に示す ESD 処理 120 秒の薄膜表面では、上述の正三角形板状の結晶分域の隙間部分の脱離が一層進むことにより、正三角形テラスとは逆向きの正三角形形状の穴が形成されたものと推測される。また、表面から突き出た正三角形テラスは電子線照射に直接曝されるため、下地の脱離の速度を上回り、下地とほぼ同じ高さになるまで削り取られる。そのため正三角形テラスはほとんど観察されなくなり、穴だけが目立つようになったも

のと考えられる。この時の正三角形の穴の大きさは既に述べたように、1 辺の長さが約 2000 nm である。Fig. 6 (c) の ESD 処理 240 秒の薄膜表面ではこれらの穴のサイズは大きくなり 1 辺約 4000 nm、深さ約 150 nm となる。

Fig. 6 (d) の ESD 処理 360 秒の薄膜表面では正三角形の穴の一边が約 5000 nm とサイズはさらに大きくなるが、深さは 50 nm と浅くなる。ただし、この深さ情報は既に述べた理由から信頼性に欠ける。また、約 100 nm 高さ毎のステップテラスが現れているが、このステップは矢印で示すように表面に残存する島でピン止めされているように見られる。RHEED 図形には極めて弱く 2 倍周期のストリークが観察されるが写真では判別困難である。

Fig. 6 (e) の ESD 処理 600 秒の薄膜表面では、さら

に薄膜の脱離が進行し、点在する正三角形の島(1辺の長さは約8000, 高さ約1000の大きさ)でステップの動きは完全にピン止めされている様子が観察される。この段階ではかなり薄膜の厚さは薄くはなっていると思われるが、ステップテラスは依然として100程度の高さを有していることが観察される。なお、ピン止める島の高さが非常に増加している点は不明である。

このようなESD効果を一層効果的に観察するため、電子線電流を0.1 μ A以上に大きくし、30分間以上照射したところ、かすかに3 $\times$ 1構造のRHEED図形が観察された。これは、薄膜CaF₂の大部分が脱離し、最後に解離して残ったCa原子がS($\bar{1}11$)表面上で局所的に3 $\times$ 1構造を形成したものと考えられる。

4. 結 言

本研究では、S($\bar{1}11$) $\times$ 7基板表面上のCaF₂薄膜の成長過程、或いはESDによる脱離過程をAFMとRHEEDを用いて観察した結果、基板の各温度条件下でいくつかの特徴的表面形態が出現することがわかった。

基板温度700におけるCaF₂成長では約100の蒸着膜厚のあたりから正三角形のテラスが形成され始め、約200の蒸着膜厚では1辺の長さが約3000, 高さが約30程度の平坦な正三角形のテラス群が形成されることがわかった。それらの頂点の方向は基板Si($\bar{1}11$)の[112]方向に向いて配列する。一方、CaF₂の脱離実験においては、上述の薄膜試料(約500の蒸着膜厚)を用いて、300の基板温度条件下で0.1 μ Aの電子刺激脱離(ESD)実験を2分間行くと、一辺の長さが約2000, 深さが100程度の正三角形の穴が数多く形成されることがわかった。これらの頂点の方向は上述の正三角形の配向とは逆向きの[$\bar{1}12$]方向である。このきれいな正三角形の穴の形成には電子線によるCaF₂の脱離現象と同時に300の温度条件が脱離により荒れた穴の内部を適度な熱拡散により平坦な側面を有する三角形の穴に修復する(脱離により孤立化したCaF₂分子を熱拡散でキンクサイトに埋めてゆく)効果との共同作用で生じたものと考えられる。

本研究から、温度条件或いは電子照射によりCaF₂エピタキシャル薄膜の表面形態制御が可能であることが明らかになった。このような知見は今後CaF₂を絶縁薄膜として用いるデバイス開発に広く応用が期待されるところである。

謝 辞

本研究の一部は大幸財団・学術研究助成ならびに日本学術振興会の科学研究費補助金・基盤研究(C)(2)の援助を受けて行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) D. Rieger, F.J. Himpsel, U.O. Karlsson, F.R. McFeely, J. F. Morar and J.A. Yarmoff: Phys. Rev. B **34**, 7295 (1986).
- 2) J. Zegenhagen and J.R. Patel: Phys. Rev. B **15**, 5315 (1990).
- 3) H. Mizukami, A. Ono, K. Tsutsui and S. Furukawa: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **237**, 505 (1992).
- 4) C.A. Lucas, G.C.L. Wong and D. Loretto: Phys. Rev. Lett. **70**, 1826 (1993).
- 5) K.G. Huang, J. Zegenhagen, J.M. Phillips and J.R. Patel: Phys. Rev. Lett. **72**, 2430 (1994).
- 6) C.A. Lucas, D. Loretto and G.C.L. Wong: Phys. Rev. B **50**, 14340 (1994).
- 7) 筒井一生, 大見俊一郎, 川崎宏治, 古川静二郎, N. S. Sokolov: 日本結晶学会誌 **21**, S 177 (1994).
- 8) 高橋 功, 伊藤洋文, 原田仁平: 日本結晶学会誌 **38**, 400 (1996).
- 9) R.M. Tromp and M.C. Reuter: Phys. Rev. Lett. **61**, 1756 (1988).
- 10) R.M. Tromp, M.C. Reuter, F.K. LeGoues and W. Krakow: J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1910 (1989).
- 11) M. Katayama, B.V. King, E. Nomura and M. Aono: Prog. Theor. Phys. Suppl. **106**, 315 (1991).
- 12) F.A. Ponce, G.B. Anderson, M.A. O'kefte and L.J. Schowalter: J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1121 (1986).
- 13) J.L. Batstone, J.M. Phillips and E.C. Hunke: Phys. Rev. Lett. **60**, 1394 (1988).
- 14) G.C.L. Wong, D. Loretto, E. Rotenberg, M.A. Olmstead and C.A. Lucas: Phys. Rev. B **48**, 5716 (1993).
- 15) U.O. Karlsson, F.J. Himpsel, J.F. Morar, D. Rieger and J. A. Yarmoff: J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1117 (1986).
- 16) M.A. Olmstead, R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans and R.Z. Bachrach: J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1123 (1986).
- 17) M.A. Olmstead, R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans and R.Z. Bachrach: Phys. Rev. B **35**, 7526 (1987).
- 18) N.S. Sokolov, J.C. Alvarez and N.L. Yakovlev: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 421 (1992).
- 19) A. Daniluk, P. Mazurek, K. Paprocki and P. Mikolajczak: Phys. Rev. B **57**, 12443 (1998).
- 20) 堀尾吉己, 佐藤誓一, 岩間三郎: 表面科学 **21**, 473 (2000).
- 21) T. Nakayama, M. Katayama, G. Selva and M. Aono: Phys. Rev. Lett. **72**, 1718 (1994).
- 22) T. Nakayama and M. Aono: Phys. Rev. B **57**, 1855 (1998).
- 23) A.A. Saranin, A.V. Zotor, V.G. Lifshits, M. Katayama and K. Oura: Surf. Sci. **426**, 298 (1999).
- 24) R.M. Tromp and M.C. Reuter: Phys. Rev. Lett. **73**, 110 (1994).
- 25) M.A. Olmstead: "Thin Films: Heteroepitaxial Systems", ed. by W.K. Liu and M.B. Santos (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1999) p. 211.
- 26) 田中慎一郎, 間瀬一彦, 永園充, 鎌田雅夫: 日本物理学会講演概要集(1997年秋の分科会) **52**, 第2分冊(1997) p. 196.
- 27) 須藤孝一, 亀谷圭介, 岩崎 裕: 日本物理学会第55回年次大会(2000) p. 782.