準安定凝縮相の作り分けに用いる 高品質中性フリーラジカルビームの生成*

林 啓 治^{*1}

(受理2004年1月15日, 掲載決定2004年5月1日)

Production of Refined Beams of Neutral Free Radicals for
Selective Growth of Metastable Condensed Phases

Keiji HAYASHI^{*1}

^{*1}Advanced Materials Science R&D Center, Kanazawa Institute of Technology
3-1, Yatsukaho, Matto, Ishikawa 924-0838, Japan

(Received January 15, 2004, Accepted May 1, 2004)

1. はじめに

高機能のマイクロデバイス・ナノデバイスには材料の特定の準安定凝縮相においてのみ発現される電子物性を利用したものが多い。今日までの半導体デバイスの開発の歴史を振り返っても、具体例は、急峻なヘテロ界面を有する人工超格子などにおける量子効果、自己補償の回避による伝導型制御、など枚挙に暇がない。今後のナノデバイスの更なる進化に向けてプロセス開発の効率化を図るため準安定凝縮相を精密に作り分ける薄膜成長技術の確立が望まれる。所望の準安定相のみを選択的に効率良く成長させるには、成長表面においてその準安定相に至る経路を優先的に経て化学反応が進行するような原料分子を選んで用い、原料分子の反応選択性を活用して表面素過程を速度論的に制御することが不可欠である。そのためには例えばプロセスの低温化が必須となる。準安定相のこのような選択的成長法として期待されるのが、化学反応性の高い所望の中性フリーラジカル種（荷電を持たず電子状態が開殻の化学種）の高純度かつ運動量の揃った原子・分子ビームすなわち Refined Beam of Neutral Free Radical (RBNR) を利用する高品質中性フリーラジカルビームプロセス技術である。ここで、静電磁場

により質量分離や運動量制御の容易なイオンではなく敢えて電気的に中性の原子・分子を用いることには以下の利点がある。ワイドバンドギャップ化合物半導体や強誘電体を始めとする構造欠陥を誘起されやすい有極性結晶のエピタキシャル成長においては、イオンは、成長表面に飛来するとき、距離に反比例するクーロンポテンシャルによって共有結合半径に比べ遙かに広い範囲に存在する周りの原子に影響を与えてしまう。このため、準安定凝縮相の成長表面に例えば二次電子放出の無視できる低速でイオンをソフトランディングさせる場合、飛来したイオンの及ぼすクーロン力によって表面の原子が揺さぶられ格子欠陥が結晶中に取り込まれるケースがある。すなわち、イオンは周りを巻き添えにして表面を熱平衡構造に近づけてしまう可能性がある。これに対し中性の原子・分子では、弱いファンデルワールス力を無視すれば、その影響の及ぶ範囲は電子雲の拡がり程度のごく狭い周囲の領域に限られる。なお、従来のチャージアップによるデバイス損傷はミクロな観点から上に述べた荷電粒子の弊害がマクロに顕在化したものに他ならない。

さて、電子デバイスプロセスに利用できる中性フリーラジカルビームの生成法は既に様々開発され¹⁾それぞれに特長がある。しかしながらこれらの既存の生成法では、成長表面に連続照射したい中性フリーラジカル種の高品質なビームを効率良く得ることは困難であった。
〔i〕従来の中性分子ビームに光を照射して光解離により

* 平成15年9月10日 日本真空協会2003年9月研究例会にて講演

^{*1} 金沢工業大学高度材料科学 R & D センター
(〒924-0838 石川県松任市八東3の1)

中性フリーラジカルビームに変換する方法²⁾は分子構造の比較的複雑な中性フリーラジカル種でも高純度ビームを原理的に得られるという利点を有するものの、この方法では、分子の解離に必要なエネルギーを光子で賄うために一般には真空紫外光源が必要となり、continuous wave (CW) 光源には真空紫外域で高出力のものが殆ど無いため、フリーラジカルの連続ビームを生成する場合には変換効率が極めて低い。スルーputを重視する量産プロセスにも充分な高フラックスの中性フリーラジカルビームを生成できる方法もいろいろ実用化されている。しかし、例えば、[ii]プラズマから中性フリーラジカルを差圧により引き出す諸法（市販のラジカルガンに使われている生成法、プラズマアークから超音速ビームを引き出す生成法など^{3,4)}）では意図した化学種のみを選択的に生成しあるいは高純度化して得ることが原理的に不可能であり、[iii]ワイヤー状の遷移金属触媒を用いた中性分子の熱解離による生成法⁵⁾でも単一のフリーラジカル種の高純度ビームを得られるのは水素分子などの等核二原子分子を熱解離させた場合などに限られる。[iv]プラズマから引き出した正または負のイオンを表面などとの衝突により中性化する生成法⁶⁻⁸⁾についても中性フリーラジカルビームの高品質化と量産プロセスに要求される高フラックス化とはトレードオフの関係にある。[v]質量分離した正イオンビームを電荷移行衝突によって中性化する方法⁹⁾では、高純度の中性フリーラジカルビームが得られしかも後述のPDINIB法に比べるとビームの高フラックス化が容易である。しかし、差動排気により電荷移行セルの圧力を高くして衝突頻度を稼ぐ必要があるため、中性フリーラジカルビームの生成を一貫して超高真空条件下で行なうことができず、また電荷移行セルのガス圧を高くすると不可避免的に運動量移行衝突の頻度も高くなりこれによる運動量スペクトルの拡がり懸念される。

以上の背景から筆者は、真空条件下で定常フラックスのRBNRを効率良く生成して材料清浄表面に照射する諸法を提案し、RBNRプロジェクトとして技術開発に取り組んできた。本稿では、これらの生成法のうちPhoto-Deionization of Negative Ion Beam (PDINIB)法¹⁰⁻¹²⁾およびPhoto-Dissociation of Energetic Compound Beam (PDECB)法¹³⁻¹⁶⁾の二つを紹介する。PDINIB法の特徴は、生成されるRBNRのビームエネルギーを広い範囲に渡って制御できる点にある。また、PDINIB法は単原子のビームあるいはせいぜい数個の原子から成る小さな分子やクラスターのビームを生成するのに向く。例えば、とするとC₆₀などの大きなクラスターを作りやすい炭素について、PDINIB法では、負イオン源プラ

ズマのモード制御によって、もっと小さなクラスターのビームや原子ビームも生成することが可能である。一方、PDECB法には、分子構造の比較的複雑な中性フリーラジカル種でも高純度の連続ビームを効率良く生成できる特長がある。なお、頁数の制約のため本稿では、RBNR生成についてPDINIB法とPDECB法の勘所的に絞って平明な解説を心掛け、これらの方法により生成したRBNRを準安定凝縮相薄膜の作製に利用してこれまでに得た成果の列記は割愛する。

2. PDINIB 法

PDINIB法¹⁰⁻¹²⁾によってRBNRを生成しこれを用いて表面プロセッシングを行なう装置（以下ではPDINIB装置と略記）の試作機の鳥瞰図を模式的に図1に示す。この試作機は、プロセスチャンバー（図1中のPC）、ロードロックチャンバー（SC）、負イオンビーム生成系から成る超高真空プロセス装置、および、光学定盤上のCWレーザー（L）と光学系（LO）、によって構成される。PDINIB法ではRBNRを以下の手順で生成する。まず、大電流負イオン源（NIS）から負イオンの連続ビームを引き出し、質量分離器（MS）で所望の化学種の高純度なビームにした後、減速器（D）において静電場で所望の運動エネルギーまで減速し、得られた高品質な負イオンビームをプロセスチャンバーに入射させる。減速器を通過した直後の負イオンビームに、プロセスチャンバー内に装着したMultiple-Pass Photo-Deionizer (MPDI)において、光子エネルギーが化学種の電子親和力以

図1 PDINIB装置試作機の鳥瞰模式図。

上のCWレーザー光を照射し、負イオンビームを光電子放出によって中性フリーラジカルビームに変換する。変換効率を高めるためMPDIでは、後述するように、レーザー光を多重反射させ集光して負イオンビームウエスト位置における光電場強度を強める。MPDIを通過した粒子ビームから残留する荷電粒子（イオンおよび電子）を、MPDIの下流に取り付けた荷電粒子除去フィルター（CPF）において、静電場により軌道を曲げて除去し、得られたRBNRをビームに対向させた試料（S）の清浄表面に照射する。このようにPDINIB法は原理面ではオーソドックスなRBNR生成法であるが、レーザー物理応用や負イオンビーム生成・輸送など要素技術が近年長足の進歩を遂げたことによってその実用化が可能となってきた。

光電子放出によるとイオンから中性フリーラジカルへの変換を超高真空条件下で行なうことができる。しかも、負イオンから光電子が放出されて中性原子・分子が生成される素過程で中性原子・分子の運動量に生ずるばらつきは原理的に極めて小さい⁽¹⁾。これらの特長からPDINIB法は、RBNRの品質を最重要視する用途には、第1節に既存の生成法の〔v〕として触れた電荷移行衝突による方法よりも優れたRBNR生成法である。また、PDINIB法と第1節〔v〕の方法に共通する特長として、生成できるRBNRのビームエネルギーの範囲が、誘電材料への中性フリーラジカル注入に必要となる10 keV オーダーから薄膜成長などに必要となる10 eV オーダー以下までと、広い。PDINIB装置試作機の負イオンビーム生成系（ ULVAC 製 IBD-1000NB）は、イオン源またはイオンビームラインを高電圧に浮かせることで、それぞれ、運動エネルギーが10 keV～30 keVの高エネルギービームと100 eV以下の低エネルギービームを生成できる仕様とした。また、負イオン源を使い分け、種々の高融点金属原子や炭素などのRBNRの生成時にはCsによる荷電交換を利用したスパッタ型負イオン源を用い、酸素やハロゲンなどのRBNRの生成時にはマイクロ波負イオン源を用いる。試作機では例えばビームエネルギー15 keVの $^{63}\text{Cu}^-$ イオンビームについて質量分離後で0.2 mAの電流値を長時間安定して維持することができる。CWレーザーには高出力（可視25 W、紫外7 W）の Ar^+ レーザーと波長可変レーザー（色素レーザー、titanium: sapphireレーザー）のセット（Coherent, Inc. 製 Sabre-T）を採用した。

“高品質”に主眼を置いて中性フリーラジカルビームを負イオンからの光電子放出により生成しデバイスプロセス開発に利用する提案は筆者の知る限り本研究が初めてであるが、他の研究分野に目を向けると、負イオンか

らの光電子放出の応用に関する研究として、クラスター化学の分野における例⁽⁷⁾、制御核融合プラズマの分野における中性粒子入射加熱法の例、およびlow-earth orbit衛星の表面などに用いる材料の開発を目的とした宇宙環境シミュレーションの例^(18,19)がある。それらの分野で、負イオンからの光電子放出に励起光源として高出力YAGレーザーなどのパルスレーザーを用いて、光電子放出確率100%が実現されている。一方、薄膜成長時の成長表面におけるラジカル反応素過程の研究などに利用することを目的としたPDINIB法では、定常的なフラックスの中性フリーラジカルビームを生成し材料表面に照射できることが望ましく、このためには負イオンからの光電子放出に励起光源としてCWレーザーを用いる必要がある。高出力パルスレーザーのピーク出力に比べるとCWレーザーの出力は小さいことから、負イオンビームから中性フリーラジカルビームへの変換効率を如何にして高めるか、という技術課題の克服がPDINIB法の実用化の鍵となる。Whiteセルおよびスーパーキャビティを参考にした上述のMPDIはこのための工夫であり、MPDIの採用によりCWレーザーを光電子放出の励起光源に用いた場合でも実用化に必要な値まで変換効率を高めることが可能になる。MPDIの設計に際し留意点として、MPDI内部の負イオンとレーザー光が相互作用する空間領域に電位分布があると生成される中性原子・分子の運動量が光電子放出の起こった位置によって異なりRBNRの品質の低下を招くので、相互作用領域を狭くし等電位空間にする必要がある。殊に運動エネルギーが100 eV以下の低エネルギーの中性フリーラジカルビームを生成する場合には空間電荷効果による負イオンビームの発散の影響を抑えるための対策が不可欠である。減速器の3枚の電極および静電シールド用スリット（MPDIと荷電粒子除去フィルターとを仕切る接地電極）で構成される電極系に静電レンズ効果を持たせて負イオンビームをプロセスチャンバー内に集束させ、負イオンビームのビームウエストの位置が減速器の出射端より数cm下流になるように調整する。負イオンビームのこのビームウエスト位置におけるレーザー光の光電場強度を、MPDIによりレーザー光ビームを集光して強め、負イオンビームをRBNRに効率良く変換する。PDINIB装置の試作機では、MPDIの多重反射ミラーとして、ビーム径が5 mm程度以下の細いRBNRの生成には共焦点系に近いレーザー共振器系を用い、ビーム径が5 mm程度以上の太いRBNRの生成には円筒面凹面鏡を用いる。後者では、断面形状が矩形の約1 mm厚のシート状平行ビームにしたレーザー光（図2中のSBL）をMPDIに入射して多重反射させ、ここにシー

図2 プロセスチャンバー内部の模式図。MPDIに円筒面凹面鏡を用いて、レーザー光のシート状ビーム(SBL)を負イオンビーム(NIB)のビームウェスト位置に集光する例。SH：試料基板ホルダー。

トを串刺しにする向きに負イオンビームを通す。多重反射ミラーとして円筒面凹面鏡を用いたMPDIを内部に装着したプロセスチャンバーの鉛直断面を模式的に図2に示す。PDINIB装置試作機においてMPDIを装着した時の負イオンビームから中性フリーラジカルビームへの変換効率は、最適化を進めているまだ途中ではあるが現時点での実験結果に基づくと、共焦点系に近いレーザー共振器系を用いてAr⁺レーザーからのCW光(all line visible, 実効パワー20 W)を20回多重反射させビーム径5 mmの⁶³Cu⁺イオンビームを中性化する場合、ビームエネルギー15 keVのとき9%、100 eVのとき約60%である。なお、変換効率は、原理的には負イオンがレーザー光と相互作用する時間に比例し従って負イオンのビームエネルギーの平方根すなわち速度に反比例するが、実際には低エネルギービームでは空間電荷効果による発散のためビームの制御をしてもロスが避けられず、上述の値となる。

MPDIにおけるレーザー光ビームと負イオンビームとのアライメントを調整する作業の効率化を図るため、PDINIB法による中性フリーラジカル生成のレート(単位時間に生成される中性原子・分子数)をリアルタイムで評価できる高精度 *in situ* 測定法の開発にも取り組んだ。具体的には、高エネルギービームについて簡便に評価を行なえる Ion-Current Difference Measurement by Laser Intensity Modulation (ICD) 法、および、低エネルギー

図3 PDINIB装置試作機で生成したRBNRの例。ICD法により測定したビームフラックスの空間プロファイル。横軸xはイオンビームラインの中心軸からの距離。

ギービームにも適用可能な Photoelectron-Current Measurement by Low-Frequency Electro-Modulation Probe (PMMP) 法を実用化した¹⁰⁾。荷電粒子除去フィルターをoffにして、ICD法では負イオン、PMMP法では光電子、に関する計測を行ない、その結果をもとに中性原子・分子の生成レートを評価する。イオン源プラズマの不安定性などのためイオン源から引き出される負イオンビームの電流は絶えず揺らいでおり、この揺らぎが中性フリーラジカル生成レートを測定する際のバックグラウンドノイズの主な要因になる。ICD法では、プロセスチャンバー内部のレーザー光との相互作用領域を通過した負イオンビームの電流を、ファラデーカップを用いてモニターする。自作した高出力レーザー用オプティカルチョッパーを用いてレーザー光に強度変調をかけ、レーザー光を負イオンビームに照射している時と照射していない時とでの負イオンビーム電流の減少量を位相敏感検波により高いS/N比で計測して、中性フリーラジカル生成レートを評価する。PDINIB装置試作機においてRBNRを生成した実験で、試料基板ホルダー(図2中のSH)位置のファラデーカップを水平方向(図2の紙面垂直方向)に走査しICD法によってRBNRフラックスの空間プロファイルを測定した結果の一例(中性フリーラジカル種：⁶³Cu原子、ビームエネルギー：15 keV、RBNRの直径：3 mm)を図3に示す。PDINIB装置試作機で生成される中性フリーラジカルビームの指向

性についても ICD 法を用いて評価を行ない、運動量の揃った平行ビームが得られることを確かめた。さて、低エネルギー負イオンビームからビームエネルギー100 eV 以下の RBNR を生成する際の中性フリーラジカル生成レートの測定には ICD 法は不向きである。なぜなら、低エネルギー負イオンビームは空間電荷効果による発散が著しいためファラデーカップを減速電極の直下流まで近づけないと負イオンビーム電流値を正確にモニターできないが、それではファラデーカップが MPDI 内部のレーザー光ビームの光路を遮り負イオンビームから中性フリーラジカルビームへの高効率変換の妨げになってしまう。このため、ICD 法とは異なる原理に基づく PMMP 法を開発して併用した。PMMP 法については原報¹⁰⁾を参照されたい。

3. PDECB 法

Photo-Dissociation of Energetic Compound Beam (PDECB) 法¹³⁻¹⁶⁾は、高純度原料化合物を真空条件下で分子ビームにしこれに単色の CW 光ビームを照射して波長選択的に光解離させ中性フリーラジカルの連続ビームを生成する方法の一種であるが、Unimolecular Energetic Dye (UED) と総称される化合物を原料として採用する処に既存の方法と異なる特徴を有する。この採用によって PDECB 法では、原料化合物の光解離に用いる CW 光源を近紫外ないし可視波長域の高出力レーザーから選ぶことが可能となり、中性フリーラジカルの定常フラックスビームを効率良く生成することができる。光プロセッシング分野でフリーラジカル生成の原料化合物として従来試された disilane など様々な分子の光ラジカル解離のエネルギーダイアグラムに共通する特徴と UED 分子のそれとを対比してみると PDECB 法のコンセプトが明確になる。UED でない分子の光ラジカル解離においては励起光フォトンのも最も重要な役目は化学結合を切断するために必要なエネルギーを供給することにある。このため電子励起に一般には波長250 nm 未満の紫外光が必要となり、CW 励起光源に限られることから、従来の光プロセッシングではフリーラジカルの連続ビームを効率良く生成することが困難であった。これとは対照的に、PDECB 法では化学結合の切断には励起光フォトンではなく UED 分子に内蔵されている化学エネルギーが用いられる。同法において励起用レーザーは、原料に用いた UED 分子の電子状態を基底状態の断熱ポテンシャル面から解離性電子状態の断熱ポテンシャル面にスイッチする言わばリモートコントローラーとして機能する。しかも UED は発色団を有する色素分子であり解離性光吸収端波長が近紫外ないし可視域まで伸び

ている。これらのお蔭で PDECB 法では、光解離に利用できる高出力の CW 光源の選択肢が広く、定常フラックスの中性フリーラジカルビームを効率良く生成することができる。さらに UED は、分子の電子論的特徴に由来して、容易に光ラジカル解離するにもかかわらず熱的には (chemical beam epitaxy (CBE) 法や organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE) 法に原料として従来用いられてきた有機金属化合物と同程度には) 安定な化合物である。なお UED のうち低分子量のものは蒸気圧も高い。これらのことは原料を分子ビームにする際に安定かつ安全に輸送・気化できるために原料として採用する化合物に求められる要件である。

実験実績として筆者は1993年には PDECB 法によって生成した alkyl nitrene フリーラジカルを利用し OMVPE 法による ZnSe の薄膜成長において窒素アクセプターのラジカルドーピングに成功した¹³⁾。また、有機金属原料を交互供給し ZnSe を一原子層ずつ成長させた際の表面反応機構の解明にも役立てた¹⁴⁾。これらの実験では、自作の OMVPE 装置を用い、縦型リアクターに取り付けた一對の suprasil 製窓を介してレーザー光ビームを試料基板表面に平行に通した。レーザー光ビームから試料基板表面までの距離を近くとすることで、OMVPE 装置のような低真空条件下でも特定の中性フリーラジカル種のみを成長表面に供給できることは、PDECB 法の一つの特長である。

本節では、CBE 装置を用い PDECB 法によって dimethylgalliumnitrene ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN}$) および dimethylaluminumnitrene ($(\text{CH}_3)_2\text{AlN}$) の中性フリーラジカルビームを生成し III 族窒化物半導体 (GaN および AlN) の極低欠陥密度エピタキシャル薄膜の低温成長に活用する最近の取り組み^{15,16)}を紹介するとともに、これを具体例に採って、UED とはどのような化合物か量子化学的な観点から解説する。III 族窒化物半導体薄膜の従来の成長法ではストイキオメトリの精密な制御が困難であった。すなわち、供給律速に近づけた条件下で III 族原料 (分子ビーム・有機金属原料など) と窒素原料 (フリーラジカルビーム・ammonia・hydrazine など) の供給比によりストイキオメトリの制御をしようとしても、薄膜中への原子の取り込み効率は各原料の熱分解効率、各分解生成種の成長表面への付着係数・再脱離確率などに依存し原料供給比以外の様々な実験条件を反映するため、成長した III 族窒化物薄膜中の点欠陥密度が不可避的に高くなり、量子機能デバイス材料としての特性の劣化を余儀なくされた。この問題の克服を目的に開発を進めてきた成膜法を図 4 に模式的に示す。III 族と窒素の原子の供給に用いる化学種として $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}$ や $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}$ (図 4

図4 PDECBC法の概念図．六方晶AlN (*h*-AlN)のエピタキシャル成長に利用した例．NFR：中性フリーラジカル．

中のNFR)は、分子内にⅢ族原子と窒素原子を1対1の比で含みしかもその原子間に比較的強い化学結合を有しており、GaNやAlNのストイキオメトリックなエピタキシャル薄膜の成長に好都合である．さらに、これらのdimethyl group-Ⅲ nitreneは電子基底状態が開殻三重項のビラジカロイドであり窒素原子にはば局在化した不対電子を二個持つことから、これらフリーラジカルを用いることによって成膜温度をエピタキシャル温度もしくは成長表面からのメチル残基の脱離に必要な温度まで低温化することが可能になる． $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}$ および $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}$ のフリーラジカルビームはそれぞれdimethylgallium azide ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$)およびdimethylaluminum azide ($(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$) (図4中のUED)を原料化合物としてPDECBC法により生成することができる．図5の(a), (b), (c)にそれぞれ $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$, dimethylboron azide ($(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$)分子について*ab initio*分子軌道法に基づいて予測した主たる光解離および熱解離反応経路のエネルギーダイアグラムを示す．なお、この種の系について熱解離反応経路および電子励起状態を正しく予測するには電子相関を的確に考慮することが不可欠である¹⁶⁾．三種の化合物のうち $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ は典型的なUEDであることが図5(a)から分かる．まず、

図5 PDECBC原料(a) $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$, (b) $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$, および(c) $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$ について、理論予測された熱解離と光解離の反応経路のエネルギーダイアグラム．

$(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ は電子基底状態 (図5(a)中の S_0)において次の特質を有する準安定化合物である．

- 単分子についての配位空間で大域的に見るとラジカル解離生成系 ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN} + \text{N}_2$)に匹敵する高い断熱ポテンシャルエネルギーを持つ．一方で、閉殻一重項の断熱ポテンシャル面上で局所的に見ると活性化障壁によって隔てられており、trimethylgalliumなどOMVPE法やCBE法の原料として広く用いられてきた有機金属化合物と同程度には熱的に安定である．

なお、 $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ 分子の熱解離反応経路のうち活性化障壁が最も低いものは窒素分子の脱離とメチル基の転位が協奏的に進みimine種 ($\text{CH}_3\text{GaNCH}_3$)の閉殻一重項電子基底状態の分子を生成するパスである．さらに、

- 分子内に発色団としてazido基を有する $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ の光吸収端波長は Ar^+ イオンレーザーなどを用いて励起可能な近紫外域まで伸びている．

$(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ 分子は、一重項第一励起状態 (S_1)に光励起されると、高い量子収率で項間交差を起こし、その後、より低い電子状態に内部転換によって移る．励起状態のうちで最も低い三重項状態 (T_1)における断熱ポ

テンシカル面は解離性であり、活性化障壁なく電子基底状態の $(\text{CH}_3)_2\text{GaN}$ フリーラジカル分子と窒素分子を生成する。

4. おわりに

本稿で紹介した PDINIB 法や PDECB 法のような精密実験技術はコストもかかりスループットも概して低いことから量産には向かず、今後とも量産工程においてはコスト面からプラズマプロセスなどが引き続き用いられるであろう。しかし、量産用プロセス装置を設計する際および量産プロセスの条件出しを行なう際の指針を得るための基礎研究に用いる実験技術として、どのような中性フリーラジカル種をどのような運動量で表面に照射すれば所望の機能を発現する材料の作製に最適かを見極める術を持つことは、デバイスプロセスに原子スケールの精密制御が要求されるこれからの時代、効率的にプロセス開発を進めるために必須であると考える。筆者は、実践例とすべく、PDECB 法を利用した $(\text{Al}, \text{Ga})\text{N}$ の薄膜成長時に、PDINIB 法により生成した Cr 原子の hyperthermal ビームを成長表面に照射して $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr})\text{N}$ の成膜を行なうなど、希薄磁性半導体のエピタキシャル成長法の開発、および、PDINIB 法を利用した diamond 層・graphite 層の成膜時に、PDECB 法によりフリーラジカル化した機能性有機分子を成長表面に共有結合させてナノ積層構造を作製する、分子デバイスの集積化手法の開発、に着手している。

謝辞

日頃励ましを頂く金原繁先生、恩師の霜田光一先生、阿部龍蔵先生、川合敏雄先生、桑野 博先生に感謝申し上げます。筆者の研究は文部科学省の科学研究費および私立大学ハイテクリサーチセンター整備事業の助成による。

〔文 献〕

- 1) J. C. Whitehead: Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 993.
- 2) 真下正夫, 吉田政次(編): 薄膜工学ハンドブック (講談社サイエンティフィク, 東京, 1998) 5.2.1節.
- 3) W. A. D. Greer, N. H. Pratt and J. P. W. Stark: Geophys. Res. Lett., **20** (1993) 731.
- 4) J. E. Pollard: Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 1771.
- 5) 増田 淳, 和泉 亮, 梅本宏信, 松村英樹: 真空, **46** (2003) 92.
- 6) 寒川誠二: 応用物理, **72** (2003) 1536.
- 7) T. Mizutani: J. Non-Cryst. Solids, **181** (1995) 123.
- 8) J. W. Cuthbertson, R. W. Motley and W. D. Langer: Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 5279.
- 9) R. J. Shul, R. S. Freund and R. C. Wetzel: Phys. Rev., A **41** (1990) 5856.
- 10) K. Hayashi, H. Konno, T. Oseki, H. Kojima and T. Kanayama: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **206C** (2003) 403.
- 11) K. Hayashi, N. Sakudo, T. Noda, A. Takeda, K. Fujimura and N. Shimizu: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **127/128** (1997) 918.
- 12) K. Hayashi, K. Kameko, S. Kawakita, Y. Kawamura, H. Konno, H. Kojima and T. Kanayama: J. Vac. Sci. Technol., A **20** (2002) 991.
- 13) K. Hayashi: Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 2084.
- 14) K. Hayashi, A. Maeda, M. Fujiyama, Y. Kitagawa and N. Sakudo: Appl. Surf. Sci., **154-155** (2000) 542.
- 15) K. Hayashi, T. Kanayama, H. Kojima, N. Omote and T. Shimizu: Materials Sci. in Semiconductor Processing, **6** (2003) 159.
- 16) K. Hayashi, T. Kanayama, T. Shimizu, Y. Kawamura, K. Kameko and S. Kawakita: J. Vac. Sci. Technol., A **20** (2002) 995.
- 17) 例えば, N. Pontius, M. Neeb, W. Eberhardt, G. Luttgens and P. S. Bechthold: Phys. Rev., B **67** (2003) 35425.
- 18) A. Chutjian and O. J. Orient: Exp. Methods Phys. Sci., **29B** (1996) 49.
- 19) 井口洋夫(監修): 宇宙環境利用のサイエンス (裳華房, 東京, 2000) 6章.