物性研だより

第35巻
第5号
1996年1月

目　　次

研究室だより

○ 加倉井研究室 …… 加倉井　和久 …… 1

第3回物性専門委員会（第16期）議事録 …… 6

物性研短期研究会報告

○ 「Ｓｉ（００１）表面およびＳｉO_2との界面の基礎と応用」 …… 11

世話人　村田　好正，廣瀬　全孝，寺倉　清之，伊藤　隆司，有賀　哲也

竹内伸氏の「物性研の改組移転計画について」を読んで …… 斯波　弘行 …… 47

高輝度光源計画について …… 竹内　伸 …… 49

物性研究所談話会 …… 51

物性研ニュース

○ 退官記念講演会 …… 52

○ 人事異動 …… 54

○ 第5回ＩＳＳＰ国際シンポジウム・東大シンポジウム

「レーザー物理と分光学の最前線」報告 …… 渡部　俊太郎 …… 55

○ テクニカル・レポート　新刊リスト …… 59

編集後記

東京大学物性研究所

ISSN　0385－9843

研究室だより

中性子散乱研究施設：加倉井研究室

加倉井　和　久

物性研の中性子部門に着任してすでに4年が経ちました。私は着任の際に東海常駐を条件として当時のグループリーダーの山田安定教授にお願いしておりました。これは中性子散乱全国共同利用の装置を預かるものとして，分光器の近くに居座り利用者と共に有益な結果を作り出すことが重要と考えたからです。その為に六本木には所員会などの会合を除いてはなかなか行く余裕が無く，存在感が薄いかもしれません。私としてももっと物性研のセミナーに出席して勉強をしたいと考えておりますが，原研の改3号炉が順調に稼働しているので東海をなかなか離れられません。しかしお陰様で私の担当する“PONTA”(Polarized Neutron Triple Axis Spectrometer)偏極中性子散乱装置の整備は，西正和氏の強力な援助により，順調に進み，1~2.4Åの波長を使用した偏極中性子散乱ができるようになりました。同時に共同利用の体制作りもNSPAC(Neutron Scattering Program Advisary Committee)の設置から始まり，藤井施設長のご努力による中性子散乱施設及び宿泊施設の開設に及ぶまで，(利用者の方々にはまだ色々な不満はあるとは思いますが）進展していると思っています。この健全な共同利用を反映するように，高温超伝導体，ハルデーン磁性体，スピンパイエルス磁性体，マルテンサイト相転移，フラストレートした反強磁性体等の非偏極及び偏極中性子散乱実験がPONTAで行われ，現時点までに56の論文がこの実験結果に基づいて発表されました。これも一途に利用者，技術的及び事務的支援をしてくださる方々の努力の賜と思います。

又中性子散乱施設の一研究室としては中性子散乱技術の開発を行い，その新技術を一般共同利用に役立てるという任務があると思います。折りよくInstitut Laue Langevinと東北大学理学部との共同開発研究としてPONTAの「熱中性子スピンエコーオプション」を世界に先駆けて設置することができ，この手法により可能になる桁違いに良いエネルギー分解能を駆使して後で述べるような新しい構造相転移のダイナミックスを検証することができました。今年度もすでに利用者からスピンエコーオプションの使用の申請があり，新しい結果がこの装置から生まれてくることを切望しています。勿論この熱中性子スピンエコーの開発研究は終了したわけではなく，一般の励起寿命の観測に向けて次の段階の開発が予定されています。

もう一つの課題として中性子散乱の試料環境の極限化が色々な方面で望まれているなかで，特に低温，高磁場の環境作りがあげられると思います。低温に関しては希釈冷凍器を使用する散乱実験の整備が重要と思われ，東北大学との共同研究により200μmolの希釈冷凍器の整備が行われています。まだ残念ながらbase temperatureの6mKには到達しないものの，heavy fermion関連の実験として$CeCu_{6-x}Au_x$単結晶を分光器上で~70mKに冷やすことができ，この物質が480mKでincommensurate

の三次元的反強磁性秩序を起こすことを観測しました。将来はこの冷凍器に多結晶用サンプルホルダーを取り付け，100mKでの磁気転移の測定を可能にして，一般利用者の要望に答えたいと思っています。

高磁場の環境に関しては入所の際に少し無理をして購入した6 Tesla横磁場マグネットが順調に稼働しており，三角格子反強磁性物質における磁場中のcritical exponentの測定，メタ磁性物質の磁気構造，そして後で述べる$CuGeO_3$の3重項磁気励起の検証等に不可欠な役割を果たしています。

このように少しずつではありますが中性子散乱共同利用の環境は（改善）進展していると思いますが，特に超低温環境における実験設備（希釈冷凍器）の整備は満足といえるものではなく，これからの重要な課題の一つとして考えています。この低温環境の整備において最も強く感じるのはこの中性子散乱全国共同利用に携わる技術者の数の少なさです。現在14台の大学側の中性子散乱装置における共同利用を5人の技術者の方が援助して下さるわけですが，この比率では日常のメンテナンス及び実験準備に追われ，長期的な環境開発，例えば超低温環境，までにはとても手が回らないのが現状です。共同利用の低温環境を改善するためには，少なくとも自分の時間の半分でも環境作りに専念できる技術者が必要と思われます。前回の外部評価委員会の提言にもありましたように物性研が効率良い中性子散乱全国共同利用を目指すならば，技術者の人員増加が絶対に必要条件であると思います。

残りの紙面で研究室で行われている研究活動のトピックスとして横磁場マグネット及び偏極中性子散乱が威力を発揮してくれた$CuGeO_3$の磁気励起の実験結果及び熱中性子スピンエコーオプションによる$KDCO_3$の構造相転移の際に観測されたdynamical Huang散乱を簡単に紹介したいと思います。

$CuGeO_3$は長谷等により無機化合物では初めてスピン・パイエルス転移が発見されて以来大変注目されている物質です。スピン・パイエルス転移を証明する二つの必要条件として1)非磁性基底状態とエネルギーギャップと2)格子のdimerizationが挙げられますが，エネルギーギャップとその第一励起状態の3重項状態的性格の検証に中性子散乱は重要な役割を果たしました。西氏が中心となり青山学院大学の秋光純教授との共同研究により，非弾性中性子散乱実験が行われ，ゾーンセンターにおけるスピン・パイエルス転移温度以下のゼロ磁場中のギャップの値は2.1meVと測定されました。このギャップ励起に横磁場マグネットを使いb，c面内に散乱ベクトルにi)ほとんど平行及びii)ほとんど垂直に磁場をかけた時のゾーンセンターにおけるスペクトルが図1および図2に示してあります。図2からギャップモードが3つに分裂するのが観測され，この励起状態の3重項状態的性格を明確に表わしています。又図1の条件下で両サイドのピークしか観測されないことから，磁気中性子散乱選択則により，中央の磁場にほとんど依存しないピークが磁場に水平なスピンの揺らぎ（S^{zz}），そして両サイドのピークが磁場に垂直なスピンの揺らぎ（S^{+-}）によるものであることが解ります。図3a）に磁場をb，c－面と散乱ベクトルに垂直に掛けた場合の分裂が示してあり，

b－c面内に散乱ベクトルに垂直に磁場をかけた時と同じ分裂を見せています。図3 b）にこの条件で偏極中性子を用いてnon spin flipおよびspin flip散乱とを個別に観測した結果が示してあり，ここでも中央のモードがnon spin flip散乱のみを含み，S^{zz}であること，そして両サイドのピークがspin flip散乱のみを含み，S^{+-}であることが明瞭です。この一連の中性子散乱実験の結果か

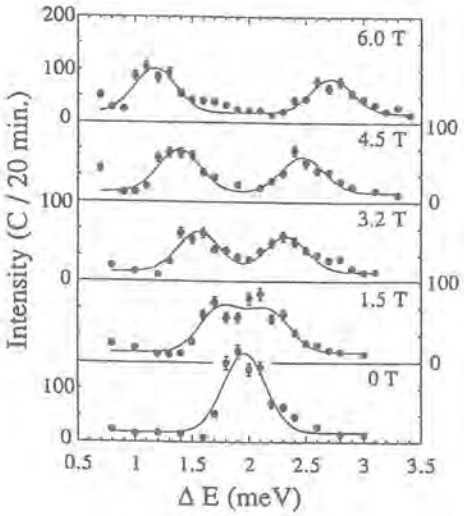


図1

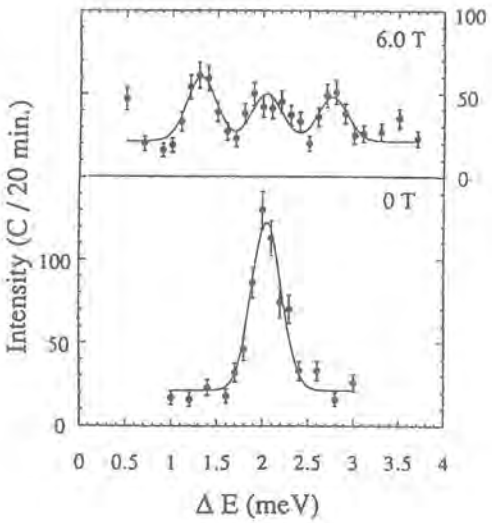


図2

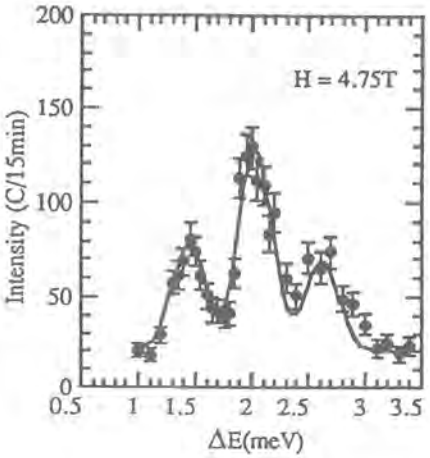


図3 a）

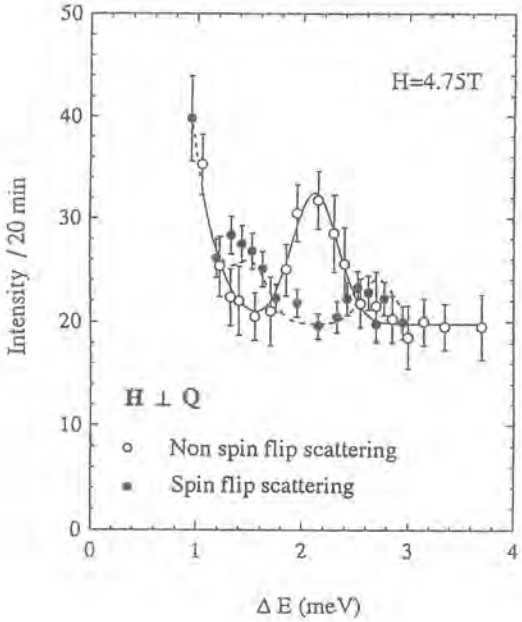


図3 b）

ら，$CuGeO_3$のスピンダイマーに特有な第一励起状態の等方的3重項的性格が初めて直接検証されました。

次に上で述べた新しく開発された熱中性子スピンエコーオプションを使った実験例として$KDCO_3$の構造相転移の研究を紹介します。スピンエコー法は偏極中性子の磁場中における歳差運動を利用して中性子の散乱前と後の微細なエネルギー変化を検出しようとするものです。$KDCO_3$は典型的な水素結合を含む系として，興味の対象となってきました。この物質は80℃で図4 a）の高温相から図4 b）に示す様な，対称性の低い構造へとorder-disorder的構造相転移を起こします。この高温相における個々の（DCO_3）$_2$分子は実は低温相の対称性を持っており，揺らぎにより時間的に平均化されたものが結晶の高い対称性を生み出すものと解釈できます。その対称性の低い分子が高温相において作り出す歪みの場を従来の三軸分光器のエネルギー分解能で測定したものが図4の挿入図に示してあります。従来の三軸分光器のエネルギー分解能で観測する限り静的なものとして扱うこと

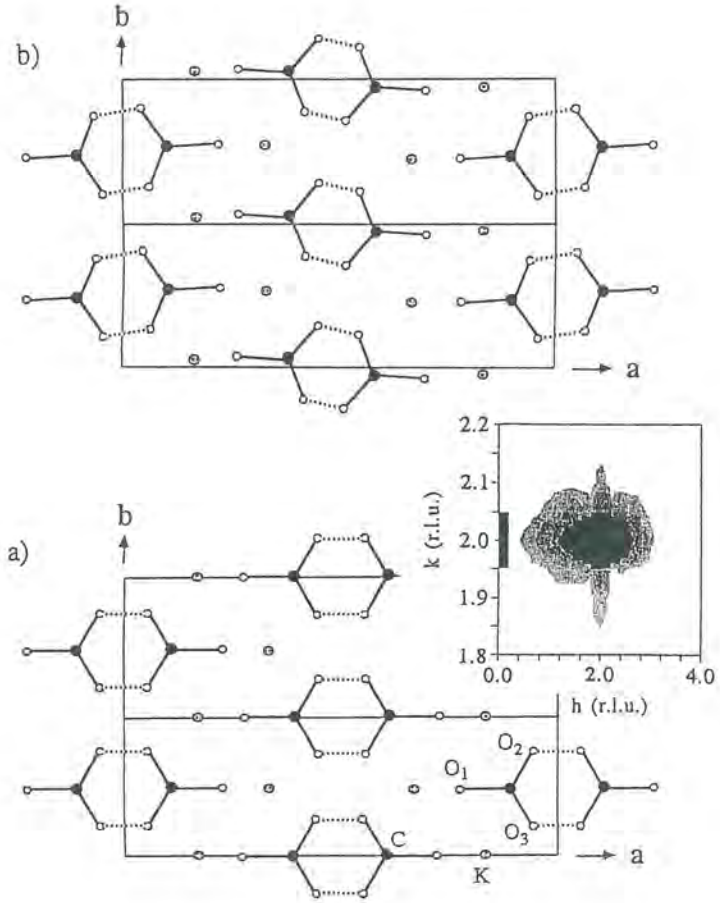


図4

ができ，格子欠陥などにより引き起こされるHuang散乱と同等の記述が適応できます。しかし上の考察から解るようにこの物質の歪みの場は揺らいでいるはずで，このHuang散乱の揺らぎによる線幅をPONTAの熱中性子スピンエコーオプションで測定した結果が図５に纏めてあります。詳細は文献を見て頂くことにして，ここではこの揺らぎのエネルギー単位とその温度変化に注目します。線幅の単位はμeVで従来の三軸分光器ではこのゆっくりとした揺らぎは観測できません。またこの歪みの揺らぎは転移点に向かい不完全なslowing downを示し，転移点以下で再び早くなっています。

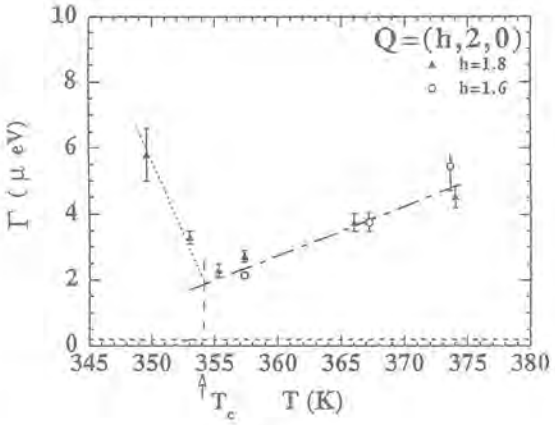


図５

この様な歪みの揺らぎは予想されていたものの，実際に観測されたのは初めてで，歪みの場を介した相互作用の動的研究として相転移の新しい側面を開拓するものと期待できます。この成果は早稲田大学に移られた山田安定教授との共同研究から生まれたもので，私が着任したときのグループリーダーに一利用者として物性研の中性子散乱全国共同利用の装置を使っていただき，有意義な成果を出せたことは，今までこの施設を推進してきた方々の御苦労に少しでも報えたのではないかと思っております。これからも最初に述べた精神で全国共同利用に寄与したいと思いますのでどうぞ宜しくお願いいたします。

最後になりましたがこの紙面を借りて中性子散乱施設，物性研，原総センター開放研の事務および技術の方々，そしてlast but not least大学院生を含む中性子散乱施設のメンバー全員に色々お世話になりましたので心からお礼申し上げます。

第３回物性専門委員会（第16期）議事録

日　時　1995年４月24日（月）　13：00～16：00

場　所　日本学術会議第４部会議室

出席者　伊達　宗行　長岡　洋介　秋光　純　家　泰弘　池田　宏信
石井武比古　石黒　武彦　遠藤　康夫　興地　斐男　川村　清
金原　粲　小林　俊一　斯波　弘行　鈴木　増雄　高橋　利宏
竹内　伸　中嶋　貞雄　福山　秀敏　藤田　敏三　目方　守
安岡　弘志

（出席者は下線で表示）

報　告

1.　学術会議関係

○（伊達委員）

(1)　121総会（４月19～21日開催）において物研連が申し入れた阪神淡路大震災調査特別委員会を設置することとなった。伊藤学第５部会員を委員長とし４部よりは伊達部会長の他，地震研連より参加。

(2)　国際農業工学会の加入を認めた。学術会議における国際対応を調べることとなったが，４部以外では国際対応は充分進んでいるとはいえない。

(3)　脳の科学と心の問題特別委員会が中間報告を行った。

(4)　伊藤正男会長が日本学術会議の課題と題する基調報告を行った（学術におけるパラダイムの変換，学術研究と国家利益，戦略研究のコンセプトなどについて）。

(5)　第４部会でＩＣＧＰ（国際陸上科学掘削計画）について提案有り。海底だけでなく，陸上についても調査を。結論は次回に持越し。

(6)　Large Scale Researchへの学術会議の対応が問題となりつつある。深い係わりをもつ４部に，原則をつくるための素案づくりが求められている。

(7)　理論関係の新研究所について（後述）。

(8)　第７常置委員会より未加入の国際学術団体及び協力事業についてのアンケート調査が有った。学術会議の中で75名より構成されている物研連は大き過ぎるという批判がある。当方はむしろ細分化され過ぎた他研連にこそ問題ありと思っている。

○（長岡委員）

(1)　前期に勧告された新しい方式の研究所（国際数理科学研究所）についての推進委が開かれたが，ゼロから設置することについては困難とされている。数学研連に小委員会を設けて国際高等研との関係，既設研究所をベースにするケースなど具体案の検討を進めることとした。

(2) アジア太平洋理論物理センターについて（後述）。

2. 物性研究所関係

（竹内委員）

人事：3月末で石井，木下，松岡3所員退官。武居所員阪大へ転出。4月1日付で高山教授理論部門に着任。

軌道放射光助教授を選考中。近々2所員の公募を開始すべく検討中。

予算：今年度中に液化機更新の予定。

ＣＯＥ関係予算で

(1) 中核的研究機関支援プログラムにより，研究高度化推進経費として2000万円を得ることとなったが，先導的研究設備費は申請中。また，非常勤研究員4名，外国人研究員3名を採用することができるようになった（非常勤研究員は日程的制約により今回は公募せず所内で選考することとした）。

(2) ＣＯＥ形成基礎研究費として

「原子制御人工物質の新物性」を申請。

概算要求：8年度に移転することを前提として拡充改組計画を立て大学当局と接渉中。

4大部門8研究組織の構成は5大部門4研究施設1センターという形とすることとなっている。高輝度光源は平成8年には準備室として入れるにとどめる。平成9年には物性情報センターを設置。柏キャンパスは東京大学が平成8年度に取得の要求。

3. 基礎物理学研究所関係

（長岡委員）

新建物の建築は順調に進行。7月に完成予定。これを以て5年越で統合が完了。研究所としては余裕のあるスペースが出来る。

これを用いた滞在型プロジェクト研究の第1号として斯波氏が中心となり，強相関電子系の合同研究会を来年夏に予定（旅費は主として科研費より）。

概算要求：レンタルで2億程度の並列型コンピュータを申請。大部門化の改組を申請。非線形物理学部門の時限が2年後に迫っているので，この前に定員化を目指す。

ＣＯＥでは外国人3名，非常勤研究員3名。外国人枠はすでにあるものが姿を変えた形（実質減，一昨年までは7～8人あった）。非常勤研究員には湯川奨学生をあてた。高度化関係では2300万円。

4. 高エネルギー研究所関係

（池田委員）

ＣＯＥでは非常勤研究員10名を公募中。

概算要求：平成9年の東大原子核研のつくば市移転に伴う新研究機構発足を目指して，文部省に

調査員会発足。

5. 物性グループ関係

（興地委員）

3月の学会の時に物性グループの会合を公開の形で開催。各種委員会の報告の他，将来計画の議論などをした。

6. その他

（遠藤委員）

高エ研の改組に際し，ユーザーグループの意見を反映させることを目的とした会合を学会の際に持った。

（石井委員）

高エ研の改組については，現時点では原子核ソサェティの意志が最終的に統一されているという状況ではなさそうだ。

（池田委員）

日英中性子散乱協力事業は10年計画のうち8年を経過した。これまでの研究成果に対して国際的な評価委員会による評価作業がこの3月になされたが，非常に高い評点が与えられた。

議　事

1. 基礎物理学研究所運営委員の推薦

物性関係の所外委員として次の4名を投票にて選出

斯波弘行（東工大理），川村　清（慶応大理工），鈴木増雄（東大理），興地斐男（阪大理）

2. アジア太平洋理論物理学センター

（山口委員）

韓国が積極的に受け入れをアピールしている。

同国の文部省，学振相当機関，物理学会の3者がセンターについて検討しつつあり，日本にも支援を求めている。

国際的な準備委員会に日本からは山口，有馬，藤川氏が加わっている。

日本には5億円／年程度の負担を求めて来ている。

物研連にも小委員会がつくられており，これを中心として学術会議としての支持を得る方向で働きかける。藤川氏を中心に草の根委員会をつくり，素粒子，原子核のほか，物性，天体物理にも働きかけている。物性専門委としても支持するよう要望する。

質疑

（Q）韓国の国立とするのか，民間で進めるのか，またユネスコ扱いとするのか。

（A）懸案となっている。

（Q）マンネリ化への対策はあるか。

（A）5年毎に抜本的に検討し存続させるか否かを決める。

（C）まだ，案の形をなしていない。しかし，アジア諸国には（戦後の日本のように）理論物理学者が増えつつあることに配慮した対応が必要であるかと思う。日本のサポートがないと動けないだろう。

（Q）基本を決める委員会は（韓国に任せきらず）日本を含めて対等の資格で構成されることが必要ではないか。

（A）当然。費用負担のレベルに応じてランク分けすることも考えられる。

（C）素粒子・原子核が中心となってスタートしたが，物性も加わるようにしてほしいと言われ，小委員会には長岡委員が参加している。

基本的に設立を支援する方向で対処することで意見一致。

3. 物性研究将来計画について

（興地委員）

物性研究将来計画ワーキンググループを下記のメンバーでスタートさせた。

家　泰弘，池田宏信，石黒武彦，遠藤康夫，興地斐男（委員長），小林俊一，斯波弘行，

菅　滋正，高橋利宏，（伊達宗行），（長岡洋介），福山秀敏，藤田敏三，安岡弘志

3月の学会の際，公開の形で第1回，4月24日午前には第2回の会合を持った。

1994年6月（案）（長岡案と呼ぶこととする）は物性物理専門委で承認済みであるが，対外的に出すまでには至っていない。見直すべき点はあるが，これまで検討が重ねられて来たものであり，中型設備を考えた提案として大筋においてこのままで良かろうとされている。今後，物性科学が重要であるという視点，日本における過去の実績を踏まえる視点が盛り込まれる必要があるという意見が寄せられている。対外報告とするときにはインパクトがあるものとすべきで強引と思われるやり方も必要だろう。来年の4月までには完了していることが必要で，そのためには秋の学会時には煮つまっている必要がある。

（長岡委員）

対外報告しなかったのは時間的制約のほか，内部より活発な意見を求めること，インパクトのあるものにすること，が必要と考えたためである。これまでの経緯も考え今期の早い機会に対外報告として出してほしい。尚，個々の分野の議論は参考資料として用意することも考えた。

（伊達委員）

最近，基礎研究と応用研究の間に戦略研究が位置づけられるようになった。昨年6月クリントン・ゴア文書では国家利益（national interest)としての科学を考え，研究をストラテジィティックにとらえようとしている。国会では科学技術基本法が作成されようとしているが，宇宙開発，原子力，核融合などのプロジェクトを見るにつけ物性科学の存在感が稀薄である。法案が陽の目を見るときには長岡案を肉付けし物性科学がいかに重要か，人間社会にどう貢献するかを示せるものとすると共にアクセントをつけて提示できるようにすべきではないか。

また，以下のような意見が出た。

○　脳の科学と心の問題に匹敵する重要性を持つことを示すとか，20年後に役立つ科学であることを示すとか，戦略研究としての位置づけ方を考える必要がある。

○　戦略的研究の考え方は基礎科学に資金を入れるための一つの方策と考えるべきだろう。

○　Physics Today誌にもstrategic curiocityについて書かれている。Bell,IBMの半導体に密接するもの以外のものもとりあげられている。

○　世界のどこかで生み出された知識を使えるように対処させるための研究。

○　物性科学ではバラバラのメリットもあるが，今は物性グループよ団結せよと訴えたい。

○　ナノテクノロジーのようなものの一部に位置づけられるのではなく，むしろそれを包み込む方向で。

○　物性研は唯一の共同利用研であり，物性科学の拠点となるべきものである。

○　長岡案の300億円という値の是非については色々議論があるが，文部省が扱える最大規模と考えられ，実践的な数字ととらえたい。

○　将来計画に関連して方策まで指示すると文部省はovercommitと不満を持つ可能性がある。

○　予算獲得のためにはネットワーク組織をつくる。その中心に物性研を位置づける。これに関連して物性科学連絡機構をつくる。

○　物性研より（物性科学研究推進についての）発信を。

○　脳の科学と共に物性科学は等しく重要であるべきなのに，インパクトが弱い。キャッチフレーズを作ってプロジェクト的に資金を導入することも考える必要があろう。

○　キャッチフレーズを作って訴えるとき総花的という訳にはいかず，一部を強調することとなろう。プロジェクトを推進するネットワークを考えることとなろうが，これで全てを尽くすような印象を与えると誤解が生じる。

改訂案づくりは将来を担う若手が軸となるべきだろう。大型装置については中性子関連は遠藤委員，放射光関連は菅委員はとりまとめているところであり，中型装置については家委員が中心となって対応する。

以　上

物性研短期研究会報告

Si(001)表面およびSiO_2との界面の基礎と応用

日　時：1995年11月13日　9:00～18:00
　　11月14日　9:00～16:00
場　所：東大物性研究所　講義室

世話人　東　大・物性研　村田好正
　　広島大・　工　広瀬全孝
　　工技院・融合研　寺倉清之
　　富士通・基盤技研　伊藤隆司
　　京　大・　理　有賀哲也

半導体デバイスにとって，Si(001)は最も重要な基板である。基礎研究の立場からはSi(001)表面はかなりの程度解明されてきた。例えば実験面からは，表面構造は200Kでc(4×2)⇄2×1の秩序・無秩序転移をする。そして表面欠陥と相転移の関係が重要であるなどが考察されてきた。理論面からは，第一原理分子動力学法やモンテカルロ・シミュレーションにより，安定構造，相転移での表面欠陥の役割，表面欠陥とその反応性などが明らかにされてきた。

一方応用面にとって，LSI・超LSIなどはもっぱらシリコンの(001)表面が基板として用いられている。そして微細化，高速化が進むと，絶縁体としてのSiO_2は3.0nm近くまで薄くなると予想される。従って，膜厚の均一性，SiO_2/Si(001)界面の原子レベルでの構造制御，酸化前のSi(001)表面の原子スケールでの平坦性の確保が必要である。またSiO_2/Siヘテロ界面の電子状態，水素の存在量は，酸化膜を流れるトンネル電流を支配するので，この方面の研究も重要になっている。

以上のように半導体技術の流れは，Si(001)表面の物理，SiO_2/Si界面の基礎研究の重要性を示すものである。このような状況下にあるので，基礎研究と開発研究の研究者間の討議が大変有意義であった。今回の研究会では，特に応用研究の研究者からの広範囲な講演があり，その結果，基礎と応用の接点での熱気にあふれた討論が活発に行われた。そしてこの研究会をきっかけに，このような討論の場が近い将来開催されることになるであろう。最後に，このような応用面にも目を向けた物性研短期研究会が今後も開かれることを望む次第である。

プログラム

Si(001)表面およびSiO_2との界面の基礎と応用

日　時　：　平成1995年11月13日（月）　9：00～14日（火）15:55

場　所　：　東大物性研究所　講義室

11月13日（月）

挨拶（ 9：00～ 9：05）　村田好正（東　大・物性研）

基調講演（ 9：05～ 9：50）

ゲート酸化膜の構造と信頼性　石谷明彦（ＮＥＣ・ＵＬＳＩデバイス開発研）

セッションＩ：Si(001)表面構造と相転移・欠陥・反応性（ 9：50～12：45）

（講演30分　討論15分）

1. Si(001)の相転移

有賀哲也（京大・理）・窪田政一（職業能力開発大）・村田好正（東大・物性研）

2. Si(001)表面の欠陥構造と酸化過程　宇田　毅（ＪＲＣＡＴ）

11：20～11：25　休憩

コメント（各15分　討論５分）

Si(100)の非対称ダイマーの相互作用　吉森昭夫（岡山理大・工）

反射率差スペクトロスコピー（ＲＤＳ）によるSi(100)２×１面の評価

塩田　隆（電総研）・安田哲二（ＪＲＣＡＴ）

モンテカルロシミュレーションによるSi(001)ホモエピタキシャル成長の運動

川村隆明（山梨大・教育）

Si(001)表面でのホモエピタキシャル成長の素過程　山崎隆浩（ＪＲＣＡＴ）

12：45～13：40　昼食

セッションⅡ：Si(100)表面の初期酸化素過程と界面形成及び構造遷移領域（13：40～17：30）

（講演30分　討論15分）

1. Si(100)２×１表面の初期酸化　安田幸夫・財満鎮明（名大・工）
2. Si(100)初期酸化と界面形成過程　服部健雄（武蔵工大）
3. 原子スケール平坦化Si(100)表面の酸化と表面界面観察　丹羽正昭（松下電器）

15：55～16～10　休憩

コメント（各15分　討論５分）

水素終端シリコン表面の大気中初期酸化過程

庭野道夫・三浦貴晶・庄子大生・宮本信雄（東北大・電通研）

SiO_2/Si(100)界面近傍SiO_2中の構造歪のFT-IR-ATR測定　宮崎誠一（広　大・　工　）
熱酸化膜の深さ方向IR-RAS分析　藤村修三（富士通）
Si/SiO_2界面微細構造解析　渡辺　悟（富士通）
懇親会　物性研第１会議室（18：00〜19：30）

11月14日（火）
セッションⅢ：薄い酸化膜のバルク及び界面領域の構造と電子状態（９：00〜11：50）
（講演30分　討論15分）
1. 酸化膜中のSiO_2微結晶相　梅野正隆（阪　大・　工　）
2. ＥＢ励起ＳＴＳによるSiO_2膜の電子状態　和田恭雄（日　立）
コメント（各15分　討論５分）
SiO_2/Si(100)界面の価電子帯状態密度　J.Alay・廣瀬全孝（広大・集積化センター）
SiO_2/Si(100)界面構造と電子状態　押山　淳（筑波大）
SiO_2中の局所歪によるトラップ生成　金田千穂子（富士通）
SiO_2構造欠陥の評価　奥山雅則（阪　大・基礎工）
11：50〜13：00　昼食
セッションⅣ：Si表面クリーニングとゲート酸化膜の信頼性（13：00〜15：15）
（講演30分　討論15分）
1. オゾン処理によるゲート絶縁膜の高信頼化　高崎金剛（富士通）
2. 極薄酸化膜の形成　岩本敏幸・三宅利紀・大見忠弘（東北大・　工　）
3. 極微細デバイスにおけるゲート酸化膜の課題　鳥海　明（東　芝）
15：15〜15：55　総合討論及びコメント

ゲート酸化膜の構造と信頼性

ＮＥＣ・ＵＬＳＩデバイス開発研　石　谷　明　彦

シリコンLSIが幸運だった理由は，シリコンという使いやすい半導体が存在しただけではなく，厚さ５nmでもシリコンと電極（多結晶シリコン）とを電気的に絶縁できるSiO_2（熱酸化膜）があったからです。intrinsicな観点からは，シリコンも熱酸化膜もすでに過去の物質でしょう。しかし，LSIで問題となるextrinsicな物性は十分明らかとは言えません。作り方や処理の方法に依存して，実に様々な性質が現れます。LSIの技術開発競争は激しく，学問的にextrinsicな熱酸化膜の性質を議論していたのでは，遅れてしまいます。そこで，現象に対する大雑把なモデルをたて，そのモデ

ルにもとづいて技術開発を行います。そのモデルが真実により近ければ，技術開発に成功する可能性はより高いでしょう。技術開発には完璧な勝ちも負けもありませんから，十人十色のモデルが存在できます。もちろん，私たちは以下に述べる私たちのモデルが正しいと信じており，技術開発の結果で確認する努力と，学問的に検証する努力を続けています。

シリコン結晶と酸素分子との相互作用においては，酸素分子が大きな電気陰性度を有することが重要である。酸素分子の電気陰性度は約6eVである。このように大きな電気陰性度を有する酸素分子は，電荷移動反応によって酸素原子に解離し，ボンドセンター位置に割り込んでSi-O-Si結合を形成する。解離吸着反応過程における遷移状態をO_2^-で近似すると，活性化エネルギーは約2eVになる。ゆえに，シリコンが酸素分子で酸化されるためには高温を必要とすることになる。水分子の電気陰性度は酸素分子の電気陰性度に比べればかなり小さい。水分子の電気陰性度は約2.7eVである。このように小さな電気陰性度では電荷移動反応による解離吸着は起きない。そのかわり，水分子はシリレン置換体に相当する界面シリコン原子と挿入反応する。挿入反応は一般に活性化エネルギーが低い。ドライ酸化には高温を要し，ウェット酸化には低温でも十分であることは，以上のような酸化種の性質に起因している。水分子と酸素分子はシリコン結晶を攻撃する場所が異なるので，両者が存在するときに最も早く酸化が進む。

熱酸化膜の性質に重要な影響を与えているのは，酸化に伴う体積変化である。ある体積のシリコン結晶がすべて酸化膜に変わったとき，もとのシリコン結晶の体積よりも大きな体積を必要とする。酸化膜をクォーツで近似すると，1.89倍もの体積が必要である。界面では自由な体積膨張は許されないので，界面近傍には大きな圧縮応力が存在する。この圧縮応力によって4配位のシリコン原子に電気陰性度の高い酸素原子が接近したとき，シリコン原子は超原子価状態になる。この超原子価状態からの解離反応系として，酸素分子が脱離する経路がある。この経路は高い活性化エネルギーで阻まれているが，電子が与えられれば低い活性化エネルギーの経路が現れ，容易に酸素が脱離してSi-Si結合が形成される。このようなSi-Si結合が多く形成されて酸化膜の伝導性が増し，熱破壊（絶縁破壊）に至る。この絶縁破壊メカニズムは酸化の逆過程である。熱酸化の場合には温度を与えることによって酸化が起こり，絶縁破壊の場合には圧縮応力と電子の存在のもとで「還元」が起きる。「還元」が起きることによって酸化膜は収縮し，界面酸化によって発生した歪みや応力が緩和されてより安定になる。

Si(001)の相転移

京大・理　有賀哲也
職業能力開発大　窪田政一

東　大・物性研　　村　田　好　正

清浄なSi(001)表面において見られる，p(2×1)，p(2×2)，p(2×8)，c(4×2)，c(4×4)等のさまざまな構造は，２種類の基本構造により理解される。一つは，隣接した表面原子がダングリングボンドにより結合して形成する「ダイマー」であり，もう一つはこのダイマーが欠損した「ダイマー空孔」である。本講演では，これらの基本構造の秩序配列に由来する表面相転移の概要を述べた。

種々の実験事実から，200K以下において観測されるc(4×2)相は，非対称に傾斜したダイマーが「反強磁性」的に配列した秩序相であることがわかる。また，高温のp(2×1)相でも，ダイマーは低温相と同様の局所構造を保っていることから，c(4×2)，p(2×1)の間の転移はIsing的な秩序－無秩序転移であることがわかる。また，低速電子回析で観測されるストリークの解析から，微量のダイマー空孔の存在が，相転移の様相に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

ダイマー空孔の生成エネルギーは0.22eVとかなり小さく，1200K付近では，（平衡であれば）ダイマーの～13％が欠損することになる。この表面を急冷すると，ダイマー空孔が秩序配列したp(2×8)相が実現する。また，>1200Kから900K付近に急冷した後，数分保持し，室温まで冷却すると，c(4×4)相が生成する。これらの結果はダイマー空孔間の相互作用を明らかにする上で重要であろう。また，経験的知識によれば，ダイマー空孔の生成に伴う活性化障壁は，清浄表面では比較的大きく，吸着原子等の存在により小さくなると推定されることを指摘した。

Si(001)表面の欠陥構造と酸化過程

ＪＲＣＡＴ　　宇　田　　毅

JRCAT理論グループではSi表面の初期酸化過程を重点テーマの一つに取り上げ，第一原理計算による解析に着手している。本プログラムでは（i)表面での酸素分子（O_2）の物理吸着，(ii)O_2の解離吸着，および，(iii)O原子のバルク中への拡散について調べていく。また，Si(001)表面は多くの欠陥を含んでいるため，(iv)欠陥上での反応解析もターゲットに含まれる。

Si(001)-c(4×2)表面へのO_2分子の可能な吸着サイトは数多いが，化学的に活性な軌道はπ軌道であるため，分子軸が表面に平行で，また，O原子のπ軌道と表面Si原子のダングリング・ボンド（DB）の距離が比較的近い，図に示した４例について，最初に調べることにした。例１，例３では化学結合は起こらず，O_2分子としての性格は保たれており，スピンも３重項状態のままである。例２ではO原子間の距離は殆ど変化しないにもかかわらず，スピンは１重項状態に変化し，また，下方のSiダイマーは対称になる。生成エネルギーは2.8eVとかなり大きい。例４では，図に矢印で示した方向にO原子は移動し，ダイマー原子を結ぶブリッジ・サイトに解離吸着する。生成エネルギーは5.9eVと大きく，また，スピン１重項である。以上の反応は，スピン反転に要するエネルギー

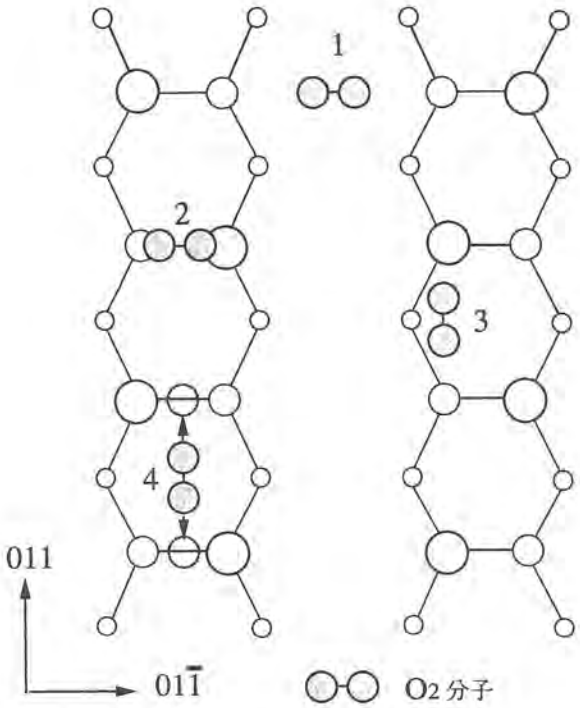


図　Si(001)-c(4×2)表面上のO_2分子の初期配置図
原子サイズは表面に近いほど大きく表示してある

損失と強いSi－Oボンド形成によるエネルギー利得の差によってほぼ理解される。

その他，初期酸化に敏感であると言われているC欠陥の構造や，その酸化についても調べている。我々の「C欠陥」の上でO_2分子は活性エネルギーなく解離するが，その電子状態の変化はまだよく理解できていない。

1) Y.Miyamoto and A.Oshiyama, Phys. Rev. B41, 12680(1990).
2) J.Hammers and K.Koehler, J.Vac. Sci. Technol. A7, 2854(1989).
3) Ph. Avouris and D.Cahill, Ulytramicroscopy 42-44, 838(1992).

Si(100)表面非対称ダイマーの相互作用

岡山理大・工　　吉森昭夫

Si(100)表面での非対称ダイマー間の相互作用については，第1原理計算を行い，その結果を用いて第3隣接対までの短距離相互作用定数を定め，見事に秩序相のc(4×2)から無秩序相の2×1へ

の相転移を説明したInoue, Morikawa, Terakura, Nakayamaの理論計算[1]がある。一方非対称ダイマーはかなり大きな電気双極子を持つので，双極子相互作用が利いているのではないかという疑問がある。2次元系では双極子相互作用は収斂するので，相互作用のクラスとしては短距離相互作用と同じである。従って相転移のようすとして双極子相互作用が含まれていてもそんなに違いはない[2]。もし双極子相互作用が含まれていればこの系でどんな違いがあるだろうかというのがこの小論の主題である。一つは有限系の秩序がp(2×2)かc(4×2)かという問題で[3]，もう一つは室温での短距離秩序のコヒーレンス長[4]である。

論文[1]では3個の相互作用常数が定められたが（モデル0），同じ情報を用いて，双極子相互作用が含まれるとして双極子の大きさをモデル0で採用された短距離相互作用の中から残り2個を定める。第2近接ダイマー間の相互作用を0としたものをモデル1，第3近接ダイマー間を0としたものをモデル2，最近接ダイマー間を0としたものをモデル3として調べる。モデル1から3までは双極子の大きさの順になっており，3で最も大きくなっている。その大きさはダイマーのものとしておかしくない程度である。

ダイマー列が並んだ長方形の島で有限系の秩序を考える。ダイマー列に沿っての長さが本質的で（従って幅の狭いステップがダイマー列に垂直なテラス（bテラス）でもよい），ダイマーの数で10程度以下でp(2×2)の方が全エネルギーで安定になるということが起こる。その境界のダイマーの数は，モデル0で12，モデル1で9，モデル2で8となる。モデル3は例外でc(4×2)がいつも安定と言うことになる。このp(2×2)が安定になるのは実はbステップ端の秩序への効果である[3]。

アルカリ金属がダイマー列間のホロー席に孤立して吸着すると，その周りにc(4×2)の短距離秩序をつくるのが室温でSTMで観測されている。室温に相当する温度で上の4つのモデルで短距離秩序を調べてみると，モデル3が一番実験結果に近いということになる。

以上まだモデルの設定にも問題があり，また上記のシミュレーションも結果がでたばかりでの検討を要するので，この問題に結論がでたわけではない。

[1] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura and M. Nakayama, Phys. Rev. B49 (1994) 14774 and in : Interatomic Potential and Structural Stability, Eds. K. Terakura and H. Akai (Springer Verlag, Berlin, 1993) P. 77.

[2] K. Kakitani and A. Yoshimori, in : Ordering at Surfaces and Interfaces, Eds. A. Yoshimori, T. Shinjo and H. Watanabe (Springer Verlag, Berlin, 1992) p. 137.

[3] K. Kakitani, R. Sakagami, T. Kawamura, Y. Yagi and A. Yoshimori, Sueface Sci. in press.

[4] R. Sakagami, K. Kakitani and A. Yoshimori, to be submitted to Surface Sci.

反射率差スペクトロスコピー（RDS）によるSi(100) 2×1面の評価

電総研　塩田　隆
アトムテクノロジー研究体　安田哲二

反射率差スペクトロスコピー（Reflectance Difference Spectroscopy)は，ほぼ垂直入射のs偏光に対する反射率の面内異方性Δr/rを測定する手法であり，バルクの誘電応答が等方的な物質系では，表面（あるいは界面）敏感な測定である。主に近距離秩序に依存するため，LEEDやRHEEDなどの回析法に対して相補的な情報を与える。

本法をSi(100)の2×1面に応用した結果を，図に示す[1,2]。netの異方性を得るためには，dimerがある方向に向いたdomainが優勢であることが必要であり，そのために，(a)ではelectromigrationを，(c)では，vicinal面を用いている。テラス幅は，前者ではほぼ10μmにも達するのに対し，後者では高々4nmである。両者でスペクトルの形は大きく異なっており，テラス幅に強く依存する結果となった。なお，vicinal角を変えた実験より，(c)のスペクトルは主にテラス由来と解釈され，ステップ由来の信号の寄与は小さいことがわかっている。

興味深いことに，(a)および(c)のいずれの場合も，超高真空下でスペクトルが，30分から3時間程度の間に徐々に変化する現象が観測された。図中の(b)と(d)は，それぞれ(a)および(c)の経時変化した後のスペクトルである。原子状水素暴露の実験や900K程度のアニール実験より，現在の所，この変化は，超高真空中で水素原子がSi表面に微量付着することによって引き起こされていると解釈している。テラス幅依存性のデータとともに，この表面上でのbuckled dimerの振る舞いについての，示唆的なデータとなっている。

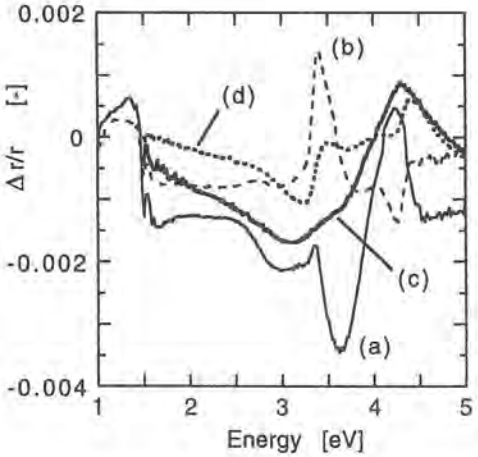


図　Si(100)2×1面のRDS。スペクトルはそれぞれ，on-axis表面の(a)作成直後と(b)3時間後，4°off表面の(c)作成直後と(d)30分後，に測定した。

[1] R. Shioda et al., in preparation for submission
[2] T. Yasuda et al., PRL, 74 (1995) 3431

モンテカルロシミュレーションによるSi(001)ホモエピタキシャル成長の運動学

山梨大・教　育　　川　村　隆　明

現在Si(001)面上のホモエピタキシャル成長を原子レベルで解析する上で理論的なシミュレーションは最も有力な手段である。ごく最近になってSTM(走査トンネル顕微鏡）を用いた成長のその場観察がVoigtlanderらによって行われたが，この方法も原子レベルで実際的速度での成長を観察するにはいたっていない。このような状況からモンテカルロ法を用いた現実的な大きさの表面を取り扱ったシミュレーションは極めて有効な方法になっている。本講演ではSi(001)上のMBE（分子線エピタキシー）成長の原子レベルでの解析について，最近の３つの話題について紹介した。

1) 遷移的成長モード：Si(001)微斜面上での成長では２種類の単原子高さのステップ（ＡステップおよびＢステップとよぶ）が存在し，成長に対してはＢステップの活性が高い。低温の成長ではステップの活性の差は顕著にならず島状成長が起こるが，高温ではＢステップがＡステップの上側から合体し２原子層高さのステップのステップフロー成長モードが起こる。これらの成長モードは良く知られていたが，中間のある温度ではこの２つの成長モードが交互に現れかつ一時的に共存する遷移的な成長モードが存在する。これをシミュレーションで示し，さらにVoigtlanderらの実験結果と比較した。この成長モードは理論で予想し，実験で後から実証された極めて少ない例である。

2) 量子デバイスなどの作製のためには量子細線などの必要な原子配列あるいは形状を保ちながら成長させることが必要で，このため低温での成長が重要になっている。低温成長での最適条件を見いだすため，低温成長とフラッシングを組み合わせ成長と表面形状回復とを交互に行う場合についてモンテカルロシミュレーションで検討した結果について紹介した。

3) 成長の基本である平坦な表面の形成のため超高真空中での原子層単位でのエッチングがGaAsおよびSiについて可能であることを実験例とシミュレーションで示した。これはSiについて酸化膜除去から表面の平坦性の実現までが超高真空中で一貫して行うことを可能にするものである。

Si(001)表面でのホモエピタキシャル成長の素過程

アトムテクノロジー研究体　　山　崎　隆　浩

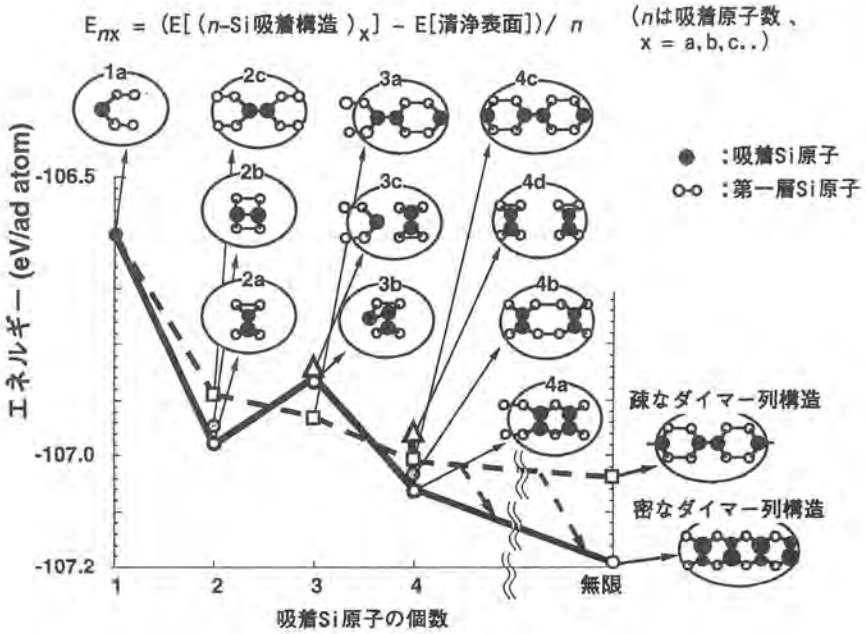
Si(001)表面は科学的工業的観点から最も重要な固体表面であり，実験的理論的な研究により，様々な現象か解明されて来た。分子線エピタキシ法によりホモエピタキシャル成長すると，一次元

的なダイマー列が形成される[1]ことはよく知られている。しかしながら，その素過程については，非常に多くの実験がなされているにも関わらず未だ明かではない。

われわれは，このSiの成長機構を解明するために，密度汎関数法と擬ポテンシャル法に基づいた第一原理分子動力学法を用いて計算を行った。波動関数の平面波展開の切断エネルギーは9.0Ryである。単位格子はSi(001) 4 × 4あるいは4 × 6で，Si10層のスラブ構造とそれと同じ厚みをもつ真空層からなる。このスラブの両面に1～4個の原子からなる様々なSiクラスターを置き，構造を最適化しエネルギーを求めた（図参照）。また，幾つかの重要な成長反応過程に必要な活性化エネルギーを求めた。結果をまとめると次のようになる。

（Ⅰ）最も単純な成長機構（図の実線で示す経路。最安定ダイマーが次々とモノマーを引き寄せ，密なダイマー列構造が形成される）は現実には起こり難い。（Ⅱ）ダイマー構造としては，基板ダイマー列の上の垂直ダイマー構造が最も安定である。2ａと2ｂの構造のエネルギー差はダイマー当たり0.073eVで，これは実測値0.06eV[2]に近い。（Ⅲ）2つのモノマーが出合えば，非常に容易に，つまり活性化エネルギーなしに，ダイマー構造（図の2ａ）が形成される。（Ⅳ）ある程度高温では，吸着Siダイマーは基板ダイマー列と同じ方向に拡散し得る（拡散障壁は1.45eV）。

（Ⅴ）低い温度では，準安定なダイマー（図の2ｃ）が核となって，モノマーを次々に引き寄せ，疎なダイマー列を形成する（図の点線で示す経路）。（Ⅵ）しかし，この疎なダイマー列構造は長くなると，その不安定性を増し，密なダイマー列に構造変化していく。例えば，拡散してきた吸着Siダイマーが衝突することによって，局所的に密な構造に変化する可能性がある。（Ⅶ）吸着ダイ



最適化した構造とエネルギー

マーが容易に拡散できる温度領域では，直接的なダイマーの凝集機構（図の４ｄ－４ｂ－４ａの経路。この反応の臨界的なエネルギー障壁は1.3eVである）が密なダイマー列を伸ばすのに重要な役割を果たす。

参考文献

[1] Y.W.Mo et al., J. Vac. Sci. Technol. A8, 201 (1990).

[2] Z.Zhang et al., Phys. Rev. Lett. 74, 3644 (1995).

Si(100) 2 × 1 表面の初期酸化

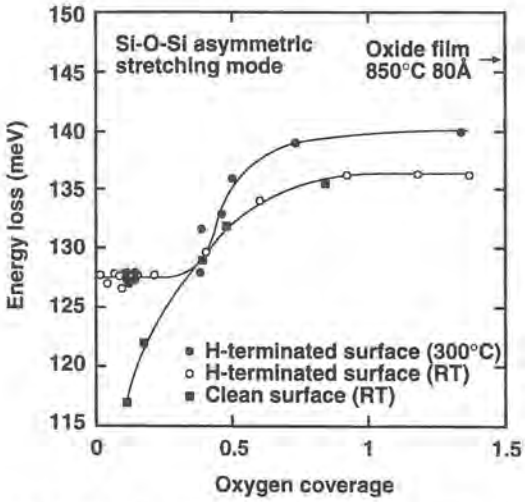
名大・工　安田幸夫

財満鎮明

高分解能電子エネルギー損失分光（HREELS）法を用いてSi表面における水素・酸素の吸着状態を調べることにより，Si(100)表面，特に水素終端表面の初期酸化過程を明らかにした。

水素終端Si(100)表面は基板温度380℃まで酸素分子の吸着に対して安定であり，それ以上の基板温度では酸素の吸着が観察される。この温度はSi表面からの水素の脱離が顕著になる温度と一致しており，ダングリングボンドが現れて酸素分子が解離吸着すると考えられる。一方，水素終端表面を原子状酸素に露出した場合には，室温においても酸素の吸着が起こる。

図は，水素終端Si(100)表面を原子状酸素に露出した場合のSi-O-Si反対称伸縮振動モードの振動エネルギーの酸素被覆率依存性である。基板温度300℃以下では、原子状酸素による水素終端Si(100)表面の酸化には二段階の酸化過程が現れることがわかる。すなわち，Siバックボンドの数に対して約0.4以下の酸素被覆率では，振動エネルギーは基板温度に依存せず一定であり，その値は清浄表面の酸化の場合よりも大きい。この被覆率以下の領域では，酸素原子は表面Si原子のバックボンドの一方に吸着していると考えられる。一方，被覆率0.4から1.4の間では，酸素の吸着と共に振動エネルギーが高エネルギー側にシフトし，酸化温度の上昇と共に，850℃で形成した熱酸化膜の値に近づく傾向がある。振動エネルギーは力の定数や結合角のような局所構造を強く反映しており，高い振動エネルギーを持つSi-O-Si構造ほどより緩和したSi-O-Si構造であると考えられる。従って，水素終端されたSi(100)表面では，水素原子による電荷移動によりSiバックボンドが弱められているため，表面Si原子の一方のバックボンドに酸素が吸着した場合のSi-O-Si構造は，清浄表面に比較して，より緩和していると考えられる。また，さらに酸化が進行し，表面Si原子が２個目の酸素原子と結合する際には、Si-O-Si構造の緩和を伴う吸着が起こると考えられる。central force network モデルによる計算の結果，被覆率0.4以上での構造緩和は，主として力の定数の変化に起因していることが示唆された。



水素終端Si(100)表面を原子状酸素に露出した場合のSi-O-Si反対称伸縮振動モードの振動エネルギーの酸素被覆率依存性

Si(100)面の初期酸化と界面形成過程

武蔵工大・工　　服部健雄

水素で終端したSi(100)-2×1面の初期酸化は，水素で終端したSi(100)-1×1面に比べて，より均一に進行する。しかし，SiO_2/Si(100)界面は原子スケールで平坦とはならず，酸化の進行とともにそのずれは大きくなる。これに対して，SiO_2/Si(111)界面は単原子ステップはあるものの原子スケールで平坦となり，その構造はSi基板の面方位を反映して酸化の進行とともに周期的に変化する。

原子スケール平坦化Si(001)表面の酸化と表面界面観察

松下電器・半導体研究センター　　丹羽正昭

1. はじめに

超LSI(大規模集積回路）の極微細化実現においてゲート酸化膜の極薄化に関連したプリゲート表面の平坦化について検討する。チャネル長（幅）をL（W）とし，ドレイン電圧をV_d，反転層中のキャリア移動度をμ，ゲート酸化膜容量をC_{ox}とすると，MOSFETの信号増幅度を示す相互コンダクタンスg_mはMOSFETのスイッチングスピードを決定づける極めて重要なパラメータで，

$$g_m = (W/L)\,\mu C_{ox} V_d$$

で与えられる。ゲート絶縁膜を酸化膜に限定し，常温動作の極微細MOSを考えるならば，より大きなg_mを得る為にはμの増大とC_{ox}の増大（酸化膜T_{ox}を小さくすること，高誘電率絶縁材料を用いること）が平滑なシリコン－酸化膜界面の形成と薄いシリコン熱酸化膜の形成がg_mの向上に必要不可欠となる。

μの増大に対する阻害要因は，高垂直電界下では主として反転層中電子の界面散乱と考えられ[1]、界面ラフネスを可能な限り小さくしてμを向上させる必要がある。界面移動度は界面ラフネスの凹凸の自乗平均平方根高さ（Δ）と凹凸の相関長（L）で記述される[2]。

本報告では，熱酸化前のシリコン表面を超高真空（UHV)中で加熱清浄化して，原子レベルで平滑な表面を酸化前に得る事によるシリコン－酸化膜界面ラフネス（Δ）の低減を検討した結果について述べる。

2. 実　験

シリコン基板はｐ形Si(001)で，基板のオフ角が<100>方向に約0.2度，比抵抗が10～15Ωcmのものを用い，熱酸化は900℃の乾燥酸素雰囲気（酸素100％）中で行った。なお，電気炉への基板の挿入取り出しの炉芯管温度は800℃である。表面界面の構造評価は主に透過型電子顕微鏡（加速電圧；200kV)の断面観察（XTEM）を用いて評価した。XTEM観察は<110>方向から行い，シリコン－酸化膜界面のラフネス測定は，シリコン格子に離散化してプロットした界面凹凸データから自己共分散関数（C(m))を求め，得られたC(m)からΔを求めた[3]。XTEMの投影効果を考慮すると実際の凹凸はこれよりやや大きいと推察される。表面形態の観察にはUHV-STMやAFMなどの走査型プローブ顕微鏡を用いた。

3. シリコン－酸化膜界面ラフネス

3－1　ウェット洗浄表面

図１はRCA洗浄（アンモニア過水洗浄＋希釈弗酸洗浄＋塩酸過水洗浄）を施したシリコン基板の酸化前のXTEM像である。同図より，観測視野内において自然酸化膜は0.66nm成長し，界面凹凸のデジタイジングからシリコン基板との界面ラフネスはΔ＝0.16nmであった。この表面モフォロジは等方的な形態を示した。便宜上，この基板を“ウェット洗浄”試料と呼ぶことにする。

図２に示すXTEM像は，図１の試料を800℃の乾燥酸素雰囲気に挿入し，900℃で酸化することなしに直ちに取り出した場合の観察結果である。この観察視野においてΔ＝0.25nmで，酸化膜は既に平均1.1nm程度成長している。シリコン－熱酸化膜界面の組成遷移層が１～３nm程度であるとすると，この酸化膜は基板を電気炉に出し入れする時に形成された亜酸化物（SiO_x）であると考えられる。この酸化膜界面は，大小様々な凹凸が混在し，Δも観察する視野に大きく依存し，ばらつきが大きい。また，酸化膜厚の均一性も極めて悪い。このことが酸素の不均一な侵入経路，ひいては界面凹凸を発生させる一因を誘発すると考えられる。

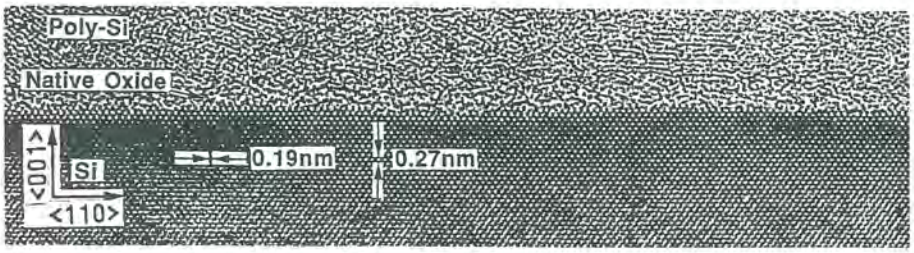


図1　ウェット洗浄試料のXTEM観察結果（RCA洗浄後）

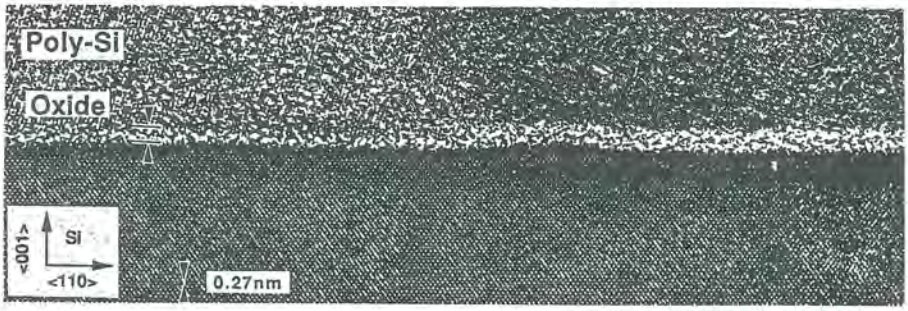


図2　ウェット洗浄試料のXTEM観察結果
（800℃の乾燥酸素雰囲気への基板挿入，取り出し）

酸化膜厚（T_{ox}）が増加して行くと，T_{ox}＝4.3nmでΔが最大値を呈し，0.26nmとなった。しかし，それ以下の極薄領域ではT_{ox}やΔにばらつきが生じるため，この最大点が本質的な意味を持つか否かは必ずしも明確ではない。さらに，T_{ox}が増加すると，Δは減少し，一定の膜厚値に落ち着く傾向が認められ，T_{ox}＝50nmではΔ＝0.15nmとなった。

3－2　UHV中加熱清浄化表面

図3(a)は，図1の試料を超高真空（～3×10^{-11}Torr)中の高温瞬時加熱により自然酸化膜を除去し，基板表面のSi原子の再配列をさせて形成したSi(001)-2×1清浄表面の室温でのUHV-STM像である。この加熱プロセスは，まずシリコン基板を800℃までの温度範囲で通電加熱し，脱ガスを行う。その後，800℃を基準温度として5×10^{-10}Torrを超えない真空度で1～2秒間加熱しては800℃に戻す過程を繰り返し，そのピーク温度を上げて行く。最後に1100～1200℃で1～2秒間加熱して－3度／秒の速度で降温し，室温まで下げる。同図から，シリコン表面は原子的に平坦な再配列構造を呈していることを確認した。各ステップは単原子ステップ（0.14nm）で，複数のステップ段差は観測されなかった。それらの間隔は<100>方向で平均30nm程度で，このステップの段差と間隔より基板の(001)面が約0.26度<100>方向に傾斜していることが判明した。この値は，用いた基板のオフ角の公称値と同程度であることから，基板のオフ角を表すと考えられる。

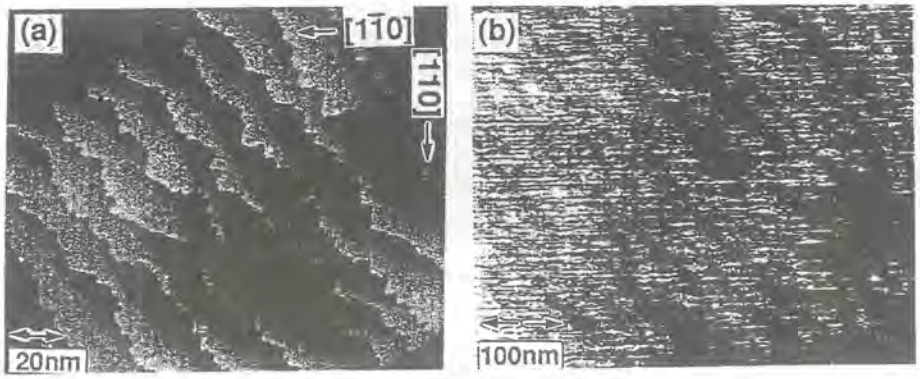


図3　UHV加熱清浄化試料Si(001)表面のモフォロジ
(a)　Si(001)-2×1表面(UHV-STM)，(b)自然酸化膜成長後（AFM）

図3(b)は，先の超高真空中で形成した原子的に平滑な清浄表面を大気中に取り出し，その表面を大気中で測定したAFM像である。STMでは自然酸化膜表面を測定できない為，AFMを用いた。同図よりステップと思われる段差が観測され，その間隔はおおよそ30nm程度で，同図(a)で示したステップ間隔と一致する[4]。このことは自然酸化膜が成長した後でも下地であるシリコン基板表面の原子凹凸が保持されていることを示唆するもので，Si(111)表面での結果[5]と同様であった。

次に，このSi(001)-2×1清浄表面を大気中で自然酸化させた表面を初期表面として，900℃の乾燥酸素雰囲気中で通常の熱酸化を行った[4]。酸化時間が0，25，60，120，300，600secの6種類の基板を用意した。“ウェット洗浄”試料と区別するために，これらUHV中で形成した2×1清浄表面に通常の熱酸化（ドライ酸化）した試料を“UHV加熱清浄化”試料と呼ぶことにする。両者の違いはドライ酸化前のシリコン基板洗浄の違いにあり，“ウェット洗浄”試料は通常のRCA洗浄を施すのに対し，“UHV加熱清浄化”試料は，その後にUHV中の高温加熱による清浄表面形成がなされる点にある。

図4は，Si(001)-2×1清浄表面上に自然酸化膜を成長させた試料（図3(b)）のXTEM像を示す。自然酸化膜が約0.8nmで，酸化膜界面ラフネスはΔ≦0.10nmとなり，酸化前の“ウェット洗浄”試料表面（図1）と比べてきわめて平坦な表面が形成されているのがわかった。このことは図3の結果からも予想され，清浄表面に自然酸化膜を形成しても下地であるシリコン基板表面の形態がおおよそ保持されていることを裏付ける結果となった。

図3(b)の試料に対して熱酸化膜を1.0nm(T_{ox}=1.0nm)形成した場合，<110>方向の最大距離48nmにおいて凹凸は認められず，ラフネスはΔ=0.07nmであった。図2と比べるとΔやT_{ox}のばらつきが著しく改善されている事が理解できる。T_{ox}=3.4nmの場合でも同様の効果が確認された。（Δ=0.09nm）

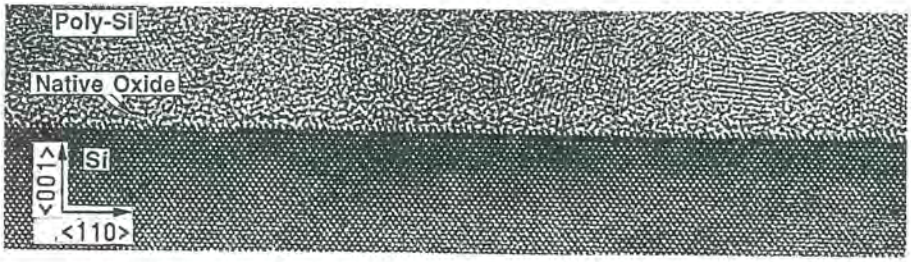


図4　UHV熱清浄化試料のXTEM像（自然酸化膜を成長後）

その後，T_{ox}を増加させて行くとΔは漸増傾向を示し，T_{ox}＝8.9nmではΔ＝0.17nmとなり，“ウェット洗浄”試料の酸化膜界面凹凸に似た形態を示し始めた。

“ウェット洗浄”試料と“UHV加熱清浄化”試料とは同一基板を用いて作製したので，両者の結果は比較可能である。これらを図5にまとめて併記する。図中，（　）は自然酸化を示す。注目すべきは，界面ラフネスが熱酸化前のシリコン表面の状態に大きく依存することであり，“UHV加熱清浄化”試料ではT_{ox}＜～9nmで，“ウェット洗浄”試料に比べて原子オーダで平滑化が実現されているのがわかる。この平滑化はT_{ox}＜～4nmの極薄領域で顕著で，界面の原子的な平滑性，酸化膜厚の均一性が著しく改善された。T_{ox}～9nmでは両者のラフネスは接近する。これは酸化膜厚の増加にともない，初期表面形態の影響は消滅しつつあることを示唆する。

つぎに，これら“ウェット洗浄”と“UHV加熱清浄化”試料表面の酸化機構について考察する。前者の場合は酸化前の基板表面の不均一な凹凸やウェット洗浄時に発生した比較的大きい凹凸部分が存在する。この部分ではSi-Si結合のバックボンド部である(111)面に対し酸素が入れ易くなり，開口部の大きな酸素の侵入経路が形成されて行き，酸化の進行に伴って適宜，応力緩和を伴いながら界面が形成されてゆくと考えられる。

一方，“UHV加熱清浄化”試料の場合，酸化に伴う体積増加を考えると，界面に原子の配列の乱れもなく初期酸化が進行するとは考えにくく，“ウェット洗浄”の場合と同様に，応力緩和を伴いながら酸素の侵入経路が形成されるものと思われる。このことに関し，我々は以前に各テラス上にランダムに存在するC欠陥やBステップなど，ダングリングボンドが高密度である部分の酸化が優先的となって酸素の侵入経路が形成されると考えら

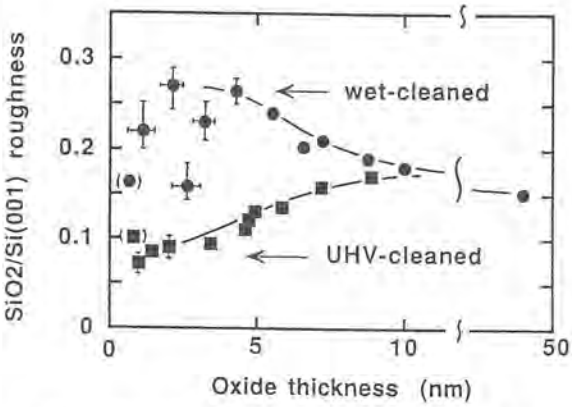


図5　SiO_2(001)界面ラフネスの酸化膜厚依存性
（　）は自然酸化膜の形成を意味する。

れることを報告した[6]。しかも，これら高密度部分の欠陥は高々１～２原子層程度の深さに存在する。応力緩和は，このような極めて浅い領域で実現され，室温酸素吸着の場合，活性化エネルギーが小さいため，自然酸化は二次元的に進行するものと推察される。XTEM観察ではシリコン結晶の凸部は結像されるため観測可能であるが，凹部は測定できないため，実際の界面凹凸よりやや平坦に見えていると考えられる。従って，“UHV加熱清浄化”界面の場合，“ウェット洗浄”界面に比べて浅い凹凸がランダムに存在していると推察される[4]。また，酸化膜厚の酸化時間依存性からUHV加熱清浄化処理基板，ウェット清浄処理基板ともに極初期の酸化の高速酸化領域の後に現れる直線則領域の外挿により炉芯管への挿入，取り出しに形成される酸化初期膜厚（約3.8nm)を考慮すると極初期からDeal-Groveの直線則，即ち反応律速の酸化現象で説明できそうである。一方，この極初期の高速酸化領域をいわゆる金属の酸化機構[7]で説明するならば，

$$1/T_{ox}=A-B\log t \quad (A,B;\mathrm{const.},\ t;\mathrm{time})$$

で表現できる領域が確かに存在することも判った。ただし，この場合，酸化のデバイ長は約15nm（900℃，ドライ酸化）と求まり，酸化初期膜厚（約3.8nm)に比べて大きな値となった。

以上は切り出したシリコン基板片での結果であった。現在，この成果をデバイスレベルで検証する事を目的として，６インチシリコン基板用平滑表面形成装置を試作し，清浄表面形成とその低温化検討を行っている[8]。アンモニア過水洗浄における過酸化水素水の比率を増加させた溶液による改良RCA洗浄処理を予め施すことにより，UHV中の加熱処理条件を1100℃瞬時加熱から600℃，５時間以上の加熱にした場合でもウエハレベルで原子的に平滑なSi(001)表面が得られることを確認した。この低温平滑化については引続き検討中である。

4. おわりに

UHV加熱清浄化処理したSi(001)表面の酸化膜界面は，ウェット洗浄表面に比べて～９nm以下の酸化膜厚領域で平坦化され，４nm以下の極薄領域で界面平坦性と酸化膜厚の均一性において著しい改善効果が認められた。この膜厚領域での界面平滑化は，今後の超ＬＳＩ開発にとって重要な知見を提供するものと思われる。また，酸化機構については初期酸化膜厚を考慮するとDeal-Groveの酸化則で全膜厚領域で説明可能であることを示唆する傾向が認められた。

謝　辞

本報告の一部は，Stanford大学　R.Sinclair教授，松下電子工業㈱岡田健治氏，松下テクノリサーチ㈱神前隆氏，松下技研㈱宇田川昌治氏，半導体研究センター井戸田健氏らとの共同研究成果に基づいてなされたものである。

参考文献

(1) T.Ando, A.B.Fowler, and F.Stern, Rev. Mod. Phys., 54, 437 (1982).

(2) S.M.Goodnick, D.K.Ferry, C.W.Wilmsen, Z.Liliental, D.Fathyand and O.L.Krivanek,

Phys. Rev., B32, 8171 (1985).

(3) M.Niwa, H.Iwasaki, Y.Watanabe, I.Sumita, and N.Akutsu, Proc. of 1st Int. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, ACSI-1, E-2, p89 (1991).

(4) M.Niwa, T.Kouzaki, K.Okada, M.Udagawa, and R.Sinclair, Jpn. J.Appl. Phys. 33, Pt.1. 1B, 388 (1993).

(5) Y.Honma, M.Suzuki, and N.Yabumoto, J.Vac. Sci. Technol. A10(4), 2055 (1992).

(6) M.Udagawa, Y.Umetani, H.Tanaka, M.Itoh, T.Uchiyama, Y.Watanabe, T.Yokotuka and I.Sumita, Ultramicroscopy, 42-44, 946 (1992).

(7) N.Cabrera and N.F.Mott, Rep. Progr. Phys., 12, 163 (1948).

(8) 丹羽, 井戸田, 森本, 平井, 住田, 成沢, 第41回 応用物理学関係連合講演会予稿集p.653 (1994).

水素終端シリコン表面の大気中初期酸化過程

東北大・電通研　庭野道夫
三浦貴晶
庄子大生
宮本信雄

シリコン表面を沸酸（HF）などのエッチング溶液で洗浄すると，表面シリコン原子のダングリング・ボンドが水素で終端され化学的に安定になる。熱酸化膜形成やシリコンエピタキシャル成長を行うには，初期表面としてこのような化学的に安定な表面が必要不可欠であり，現在シリコン半導体プロセスにおけるシリコンウェーハの前処理工程にこの沸酸処理が多用されている。ところで，水素終端シリコン表面は安定であるといっても，長時間大気中に放置すると酸化され，いわゆる自然酸化膜が形成される。この自然酸化膜がどのように形成されるか，どのくらいの時間大気に放置したら酸化膜が形成されるかはデバイス製造プロセス上非常に興味があるところである。

そこでわれわれは，表面水素量と酸化膜形成速度の相関に注目して，大気中に放置した水素終端シリコン表面の酸化過程を赤外分光法と光電子分光法で調べた。赤外分光測定では多重内部反射法を用い，光電子分光測定では光源として東大物性研のINS-SORリングからのシンクロトロン放射光を用いた。その結果，最表面シリコン原子の酸化速度は大気の湿度に依存すること，すなわち，大気中水分濃度が増加すると水素で終端された表面シリコン原子は酸化され易くなること，また，表面原子が酸化されると自然酸化膜形成速度が増加することが分かった。

図1は，10%湿度の大気中に放置した水素終端Si(100)表面のSi－H伸縮振動領域の赤外吸収ス

ペクトルである。放置時間の増加に伴うスペクトルの変化を示している。沸酸処理直後のスペクトルにはダイハイドライドSiH_2（～2100cm^{-1}）による吸収ピークが強く現れている。これは，ダングリングボンドを二本もつSi(100)表面上のSi原子が水素で終端されていることによる。放置時間が増加すると，ハイドライドのピーク強度が減少し，2200cm^{-1}と2250cm^{-1}に表面のSi原子の酸化によるピークが現れている。2200cm^{-1}のピークは水素が2個ついた表面Si原子の2本のバックボンドが酸化した状態，2250cm^{-1}のピークはSi原子の周りの3本のボンドに酸素がついた中間酸化状態に対応する。これらのピークの出現とハイドライドピーク強度の減少は表面Si原子が酸化したことによる。

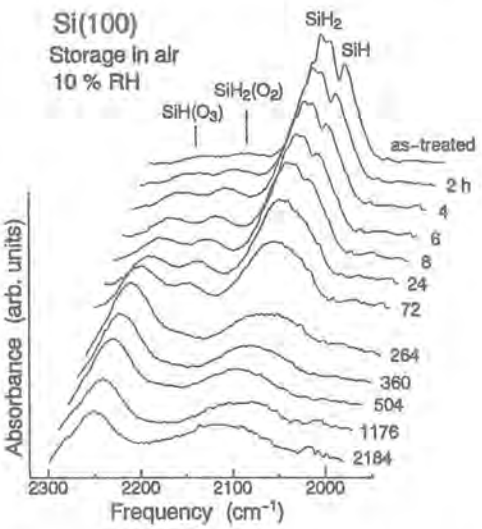


図1　大気中に放置した水素終端Si(100)表面のSi-H伸縮振動スペクトル。各スペクトルにつけられた数字は放置時間（単位は時間）。

さて，表面Si原子の酸化と自然酸化膜の形成はどのように関係するか。

図2は，SiH_2ピーク強度と光電子分光測定から得られた自然酸化膜厚の大気放置時間依存性を，異なる湿度に対して示したものである。自然酸化膜の厚さは長時間（およそ1000時間）の大気放置で飽和し，飽和膜厚は～6 Åであった。図2に示されている酸化膜厚はこの飽和酸化膜厚で規格化したものである。また，SiH_2ピーク強度は沸酸処理直後の強度で規格化してある。図2から，まず第1に，表面Si原子の酸化は湿度が下がると遅くなることが分かる。酸化膜形成も湿度の減少とともに遅延する。このことは，最初水素で覆われたシリコン表面の酸化は，主に大気中に含まれる水分によって引き起こされることを示唆している。第2に，SiH_2ピーク強度が減少する時点で酸化膜厚が増加し始めることが分かる。このことは，表面Si原子が酸化すると自然酸化膜形成が促進されることを示している。良く知られるように，もともとの水素終端Si表面は疎水性である。ところが，この表面が酸化すると親水性に変化する。親水性になると表面は水に濡れやすくなる，言い換えると，水分子や酸素分子と反応しやすくなり，その結果として，自然酸化膜形成が促進されると考えられる。

同様の結果は，Si(111)面に対しても得られた。図3は，モノハイドライド(SiH)ピーク強度と自然酸化膜厚の大気放置時間依存性である。(111)面の場合には表面Si原子はダングリングボンドが1本であるため，水素終端面にはSiH伸縮振動モードが強く現れる。(100)面と同様，表面Si原子の酸化は湿度が下がると遅くなり，酸化膜形成も湿度の減少とともに遅延すること，また，SiHピーク強度が減少する時点で酸化膜厚が急激に増加し始めることが分かる。

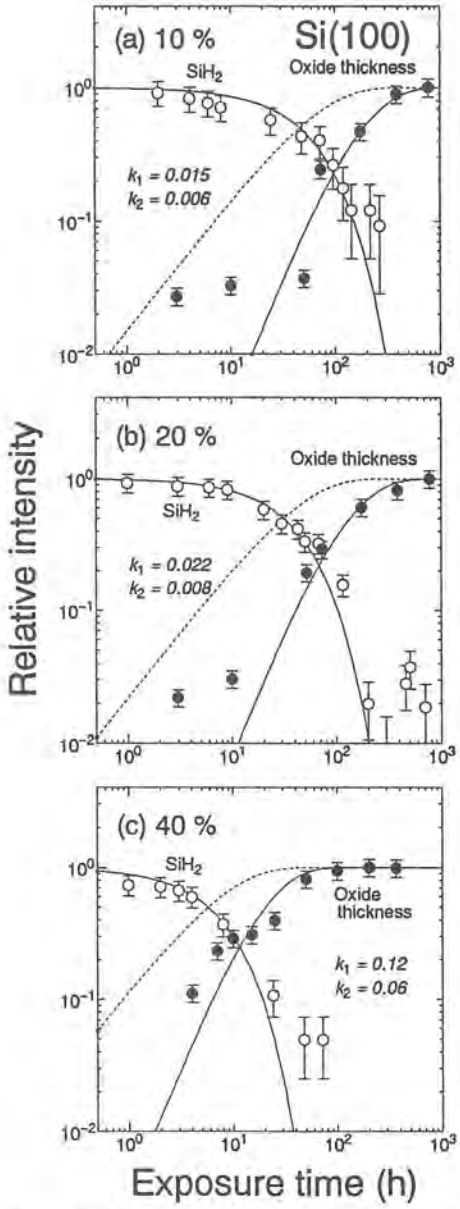


図2　Si(100)面のSiH_2ピーク強度と自然酸化膜厚の大気放置時間依存性。
(a)10%，(b)20%，(c)40%大気湿度。

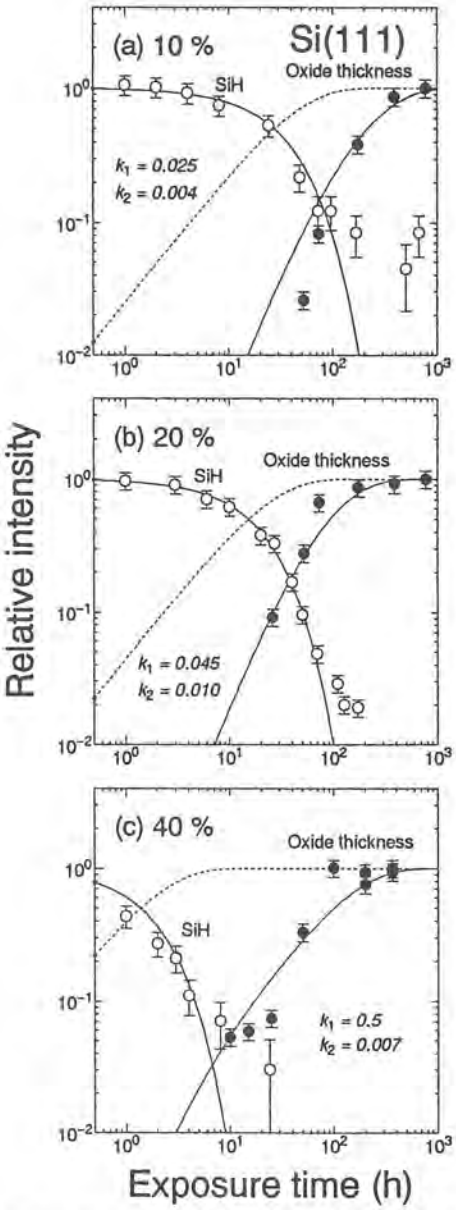


図3　Si(111)面のSiHピーク強度と自然酸化膜厚の大気放置時間依存性。
(a)10%，(b)20%，(c)40%大気湿度。

われわれは，ハイドライドピーク強度の変化と自然酸化膜厚の変化を2段階酸化モデルで説明することを試みた。すなわち，まず第1段階として，表面Si原子が主に大気中の水分子に依って酸化する。この酸化によって表面ハイドライド成分濃度は減少する。続いて，表面の酸化された部分に

おいて選択的に自然酸化膜形成が起こる。図2，3中の実線は，このモデル計算の結果であり，特に(111)面において実験結果を良く説明している。しかし，図2の(100)面の放置時間の小さいところでの酸化膜厚がモデルで説明できていない。(100)面の場合，沸酸処理直後に，平均膜厚にして0.2Åの自然酸化膜が形成された。この極薄の自然酸化膜は，表面水素原子量が減少する時点までほぼ一定であった。このことは，極微量の自然酸化膜が水素終端Si(100)表面構造を安定化しているのではないかと思われる。この極微量の自然酸化膜の存在を無視すれば，図2のモデル計算結果は実験をおおむね説明している。

以上要約すると，水素終端シリコン表面の酸化に対する安定性は表面水素に依るということが確認できた。しかし，水素で覆われた表面も大気中に含まれる水分子に依って攻撃され，そのことによって表面が疎水性から親水性に変化して自然酸化膜の形成が促進される。実際のプロセスでは，水素終端表面といえども，湿度の高い環境に置かないことが肝要である。また，水素終端表面がなぜ水分子に攻撃されやすいか，現在のところ明快な回答がない。分子動力学を含めた，理論的な取り組みも必要である。

SiO_2 /Si(100)界面近傍SiO_2 中の構造歪みのFT-IR-ATR 測定

広 大・工　　宮 崎 誠 一
広 瀬 全 孝

SiO_2/Si界面及び界面近傍のSiO_2ネットワーク構造をフーリエ変換全反射赤外吸収分光（FT-IR-ATR)により調べた。具体的には，Si(100)基板上に形成した熱酸化膜を希HF処理によってエッチバックし，その各ステップにおいてGeプリズムを用いてATR測定を実施した。希HF処理において，SiO_2エッチングが面内均一に進行することは，原子間力顕微鏡によって確かめられている。また厚さ3nm以下の酸化膜厚は，X線光電子分光（XPS)によって測定されたSi2p内殻スペクトルの解析及びATR測定で求められるSiO_2吸収積分強度より決定した。酸化膜厚が3nmから0.57nmに減少するとp偏光測定されたLOフォノン吸収ピーク位置は，～1250cm^{-1}から約50cm^{-1}低波数シフトする。十分構造緩和したSiO_2ガラスの光学定数を用いて，理想的に平坦な界面を持つSi/SiO_2/Ge三層モデルに対するフレネル反射係数から計算されたATRスペクトルでは，低波数シフトは生じない。実測されたLOフォノンの低波数シフトの要因として，(1)界面における圧縮性歪み及び(2)表面・界面におけるラフネスあるいはサブオキサイドの存在が上げられる。(1)に対しては中心力モデルに従うと，界面近傍で平均的なSi-O-Si結合角が減少していることになる。(2)については，有効媒質近似を用いたローレンツ型双極子モデルを仮定することで定性的には説明される。(2)の寄与を削除するために，AFMで評価される表面ラフネス及びXPS測定で求めたサブオキサイドの分布を考慮して，厚さ5.7Åの酸化膜で測定したATRスペクトルを差し引いてLOフォノンピーク位置を求めた。その結果，膜厚

約2nm以下の領域でLOフォノンは，徐々に低波数シフトし，そのシフト量は界面近傍で約20cm^{-1}に達する。これは，界面における圧縮性ストレスの発生を示している。また，800℃で形成した熱酸化膜の場合には，LOフォノンピーク位置は各酸化膜厚において約5cm^{-1}更に低波数シフトし，1000℃熱処理後は，1000℃熱酸化膜の値にほぼ一致することも分かっている。この結果は，SiO_2軟化温度（～970℃）より高温では，界面での歪みを低減するように構造緩和が生じていることを示唆している。更に，希HF処理時の酸化膜厚の時間変化を調べてみると，800℃熱酸化膜の場合，界面近傍でエッチング速度が明らかに低下し，1000℃熱処理後は，このエッチングレートの低下は低減され，1000℃熱酸化膜と同様になることが分かった。この結果も，800℃熱酸化では1000℃熱酸化に比べ，界面近傍に高い圧縮性ストレスの入ったSiO_2ネットワークが形成される事を支持する。

熱酸化膜の深さ方向IR-RAS分析

富士通・プロセス開発部　藤村修三
石川健治

熱酸化薄膜の化学構造はSiO_2/Si界面付近で変化していると考えられている。Lucovsky等は赤外透過スペクトルの変化から界面より30nm付近まで酸化膜構造は緩やかに変化するとした[1]。しかし，透過法による赤外吸光分析は酸化膜を膜厚方向に平均化して見るため，構造変化が界面などの一部に集中しているのか，全体に渡るものなのか区別できない。そこで我々はIR-RASを用いて酸化膜の膜厚方向に対する組成変化の解析を試みた。

試料にはSi(111)0.02Ω-cmのウェーハ上にDry $O_2$950℃雰囲気中で80nmの熱酸化膜を成長させたものを用いた。酸化膜の深さ方向に対する構造変化を測定するために，希フッ酸で酸化膜表面を少量エッチングしてはIR-RAS測定を行う作業を酸化膜が無くなるまで繰り返した。この際，酸化膜厚5nmまでは1％のフッ酸を用い，5nm以下では0.2％のフッ酸を用いた。酸化膜厚は5nmまではエリプソメトリーにより測定した値を用い，5nm以下はTOフォノンによる赤外吸収ピークの高さから膜厚を推定した。リファレンススペクトルには酸化膜が除去された後のSi表面のスペクトルを用いた。図1に得られたスペクトルを示す。

膜厚方向の酸化膜構造を議論するために，まず得られた各スペクトルに対して，Brendel等の振動子モデル[2]を用いて計算したスペクトルをフィティングさせることにより，誘電関数を振動子パラメータとしてとりだした。次に，厚さy nmの酸化膜は0～x nmとx～y nm(y>x) の2層の酸化膜よりなるとして，膜厚y nmの誘電関数とx nmの誘電関数からFresnelの式を用いて，界面よりx～y nmの部分の誘電関数を求めた[3]。界面から距離xの部分の誘電関数を持つ酸化膜がSi上に一定膜厚で存在するとしてスペクトルを計算し，そのTOフォノン吸収ピークの位置を界面からの距離に対

してプロットしたのが図2である。

図2でTOフォノンピーク位置は界面より3nm付近まで特に1nm以下で大きくシフトしており，それ以上の部分では緩やかに高波数側へシフトしている。このことは，酸化膜の構造は界面より3nm付近まで特に1nm以下で大きく変化しており，それ以上ではあまり変化していないことを示す。この結果は酸化膜の構造は界面より連続的に緩やかに変化するとしたLucovsky等の結果よりも，酸化膜は薄い界面領域と一様な構造を持つバルク部分の2層に近似できるとしたTaft等やAspnes等の結果を支持するものである[1)3)]。

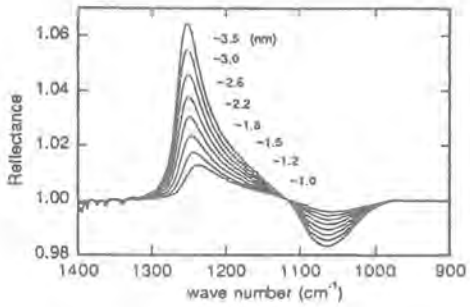


図1　FT-IR-RASスペクトル

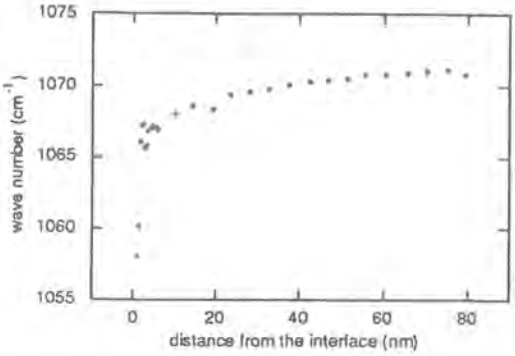


図2　SiO_2/Si界面からの距離に対するTOフォノンピーク位置の波数

1) Lucovsky et al., The Physics and chemistry of SiO_2 and Si-SiO_2 Interface, ed., C.R. Helms and B.E.Deal, Plenum Press, New York, 1988, p.139.
2) R.Brendel et al., J.Appl. Phys., 71, 1 (1992).
3) K.Ishikawa et al., Extended Abstracts of the 1995 Int. Conf. Solid State Device and Materials, Aug. 21-24, 1995, Osaka, Japan, Jpn. Soc. Appl. Phys., p.500 (1995).
4) Taft et al., J.Electrochem. Soc., 126, 131 (1979).
5) Aspnes et al., J.Electrochem. Soc., 127, 1359 (1980).

Si/SiO_2 界面微細構造解析

富士通研究所　渡辺　悟

Siを熱酸化したときにその界面構造が変化している，いわゆる遷移層の存在は古くから議論されており，現在では化学的な遷移層は存在しないと考えられている。しかしSiとSiO_2との熱膨張率差

から，a－SiO_2の界面領域には圧縮性の応力による構造変化層の存在が想像されている。赤外分光法は分子の構造変化を熱振動周波数の変化として敏感に検出できるので，この構造変化を捕らえようとする試みが多く行われてきた。従来は，大きな入射角で赤外線を入射させ，その反射波スペクトルにあらわれるSi-O結合非対称伸縮振動によるTransverse optical, TO(～1050cm^{-1}）およびLongitudinal optical, LO(～1250cm^{-1}）モードのピークを膜厚を変えながら検出することを基本としていた。この方法の問題点はBerreman効果として知られているように，TO，LOモードとも膜厚の関数として純粋に光学的にシフト（5％程度）することである。したがって，界面近傍の局所的な構造変化を捕らえるためには，この効果をまず正確に差し引く必要があった。報告されている構造変化によると思われるシフト量は1％以下と小さく，薄膜状態でのS/Nが悪いこともあり，構造変化の有無の議論は困難であった。

我々は両面鏡面のSi基板を熱酸化し，p偏光された赤外線をBrewster角で入射し，透過スペクトルを観察した。この方法によってBerreman効果によるTO，LOモードのピーク位置の酸化膜厚依存性を実験的になくすことができ，構造変化によるシフトを厳密に議論できた。さらに，赤外線の透過率が高いため，反射法に比べて高いS/Nのスペクトルが得られた。乾式および湿式で1000～850℃で酸化した試料について，酸化膜をフッ酸中で除去，スペクトル観察を繰り返した。どの試料についても，40Å以下の酸化膜厚の時にTOモードのシフト（最大5cm^{-1}），LOモードのシフト（最大15cm^{-1}）が観察された。TOモードの低波数シフトはSiO_2ネットワークの構造変化が界面極近傍で起こっていることを明確に示している。一方LOモードの大きな低波数シフトは構造変化だけでは説明されず，可視域の誘電率の5％程度の増加を示唆している。これらのことは，界面から10Å程度のSiO_2ネットワーク中で圧縮性の応力による結合角，結合長の減少とこれに伴う密度の増大が起こっていると考えると理解される。この界面構造が広い酸化条件においても観察されたことは，約950℃でおきる酸化膜の流動化による応力の緩和現象と整合しないように見える。界面での酸化過程での応力発生を考える上で重要な結果を得られた。

酸化膜中SiO_2 微結晶相

阪大・工　　梅野正隆

熱酸化Si上のSiO_2/Si界面には結晶性SiO_2遷移層が存在することは，以前から電子顕微鏡による断面観察から指摘されていた。最近名大の原田らのグループは熱酸化した(001)SiのX線CTR散乱強度を測定したところ，111ブラッグピークから伸びている低角側のCTR散乱上に明瞭な回析スポットが生じることを見つけた。このスポットは酸化膜を除去すると消滅し，また酸化膜厚と共に強度が増すこと等から酸化膜中の結晶相によるものと考えられ，SRを用いた高分解能の強度分布の測定結

果の解析から次の結論を得ている。（Ⅰ）回析スポットを生じる結晶相は，界面で基板と整合した方位のクリストバライト構造が垂直方向に伸びた構造（pseudo cristobalite)を持ち，伸びの量はほぼ酸化反応に伴う体積膨張に対応する。（Ⅱ）結晶相は界面近傍に多く分布するが，膜の上の方までほぼ膜厚全体に亘って存在する。しかし，体心正方のpseudo-cristobalite相が基板と整合して存在し得るのは（001)ウェーハの場合のみである故，他の面方位ではたとえこの結晶相が存在しても明瞭なスポットにはなり得ないと考えられる。そこで，140Å～860Åの膜厚を持つ，(111)および(011)ウェーハについて111から伸びるCTR散乱の強度分布を測定した。その結果熱酸化することにより，(001)の場合と全く同じように明瞭な回析スポットが低角側のCTR散乱上に観測され，基板結晶と界面で整合し垂直方向に2倍強伸びた格子定数を持った，SiO_2結晶相が基板方位に関係なく酸化膜中に存在することが分かった。3回対称の(111)ウェーハではSiO_2中に存在する結晶相はトリジマイトのような六方晶であることを示唆し，熱酸化の際生じるSiO_2結晶相は面方位により自在に変形して基板と整合するという，興味深い結果を示している。このことは非常に薄い結晶や微結晶ではバルク状態での力学的性質を失っていることを意味する。またこの結晶相の非晶質相に対する割合は酸化条件，基板結晶の成長条件や成長部位などに依存し，酸化膜耐圧にも関係するらしいことが分かっており，今後の検討課題となっている。

猶，CTR散乱上に回析スポットが生じる原因について村田好正教授から，111回析波が非晶質層への入射波となり，それがtruncation rodを介して回析したものがSiO_2/Si界面で全反射して強められると解釈するのが妥当ではないかとのコメントがあったことを付記しておく。

励起型STMによる絶縁体の構造と電子状態の評価

日　立・基礎研　　和　田　恭　雄

絶縁体試料表面に電子線を照射しながらSTM観察を行うことにより，本来，不可能であるSTMによる絶縁体表面観察と，電子状態の評価が可能となる（励起型STM : Beam Assisted Scanning Tunneling Microscope : BASTM）。これは，電子線照射により絶縁体中にキャリアが励起され，導電性が生ずるためと考えられる。試料は，膜厚10nmのシリコン酸化膜に100nmのライン－アンドースペースパターンを形成し，さらに，分解能を検証するため直径数10nm程度のレジスト粒を表面に付着させたものを用いた。STM探針側電圧500mV，トンネル電流1nAの測定条件で，励起源として，加速電圧20kV，電流20pAの電子線を照射しながら測定した結果，酸化膜パターン及びレジスト粒の形状が再現され，正常なSTM像が得られた。また，電子線照射停止時には像が得られないことも確認した。分解能は少なくとも1nm以下であることが分かった。さらに，シリコン酸化膜に対するI-V特性を測定し，5～6eV程度のバンドギャップを示すスペクトルが得られた。この値はバルクの

値として報告されているもの（約8 eV）よりも低いが，これは酸化膜の膜厚が薄いためである可能性がある。

SiO_2 /Si(100)界面の価電子帯状態密度

広　大・集積化センター　　アライ・ジョゼブ
廣　瀬　全　孝

極薄ゲート酸化膜を有するMOS構造において，トンネル電流を見積もる為にはSiO_2/Si界面の障壁高さに関する正確な知識が必要である。厚い酸化膜ではSiO_2 /Si(100)界面の伝導帯側障壁高さは3.20eVの値が得られているが，極薄酸化膜（厚さ約4.0nm以下）の障壁高さについては良く分かっていない。本研究では，高分解能XPS(ESCA-300) によってdry酸化膜とwet酸化膜の価電子帯状態密度を測定した。またX線照射によるSiO_2膜のcharging effectを注意深く補正している[1]。このようにして得られた極薄SiO_2/Si系の価電子帯スペクトル（図1）は，基板SiとSiO_2膜の価電子帯スペクトルが重畳している。水素終端Si(100)の価電子帯スペクトルを用いて，測定されたスペクトルを各成分に分離すると，極薄酸化膜の価電子帯上端は酸化膜厚に関係なく，基板Siの価電子帯上端より4.49eV高エネルギー側に位置することが判る[2]。極薄酸化膜のバンドギャップを8.80eV

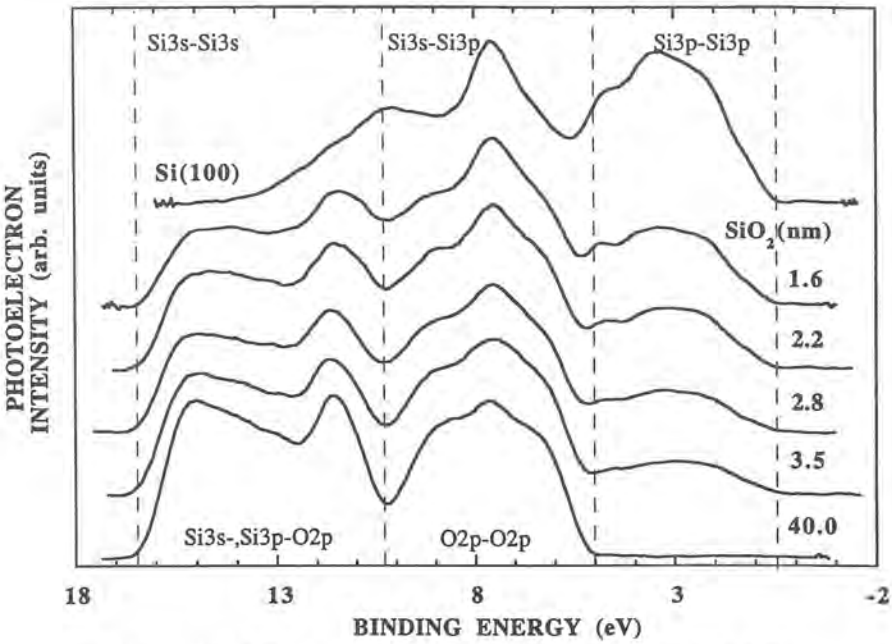


図1　XPSによる極薄いSiO_2/Si(100)界面の価電子帯スペクトル

（文献値）と仮定すると，伝導帯側の障壁高さは3.19eVとなる。また，SiO_2/Si(100)界面の伝導帯側障壁高さは，SiO_2/Si(111)界面の障壁高さよりも0.13eV低い結果が得られた。この結果は電荷輸送双極子モーメントモデルでは十分に説明できず，SiO_2/Siの界面ストレスの影響を考慮した新しいモデルが必要であることを示唆している。

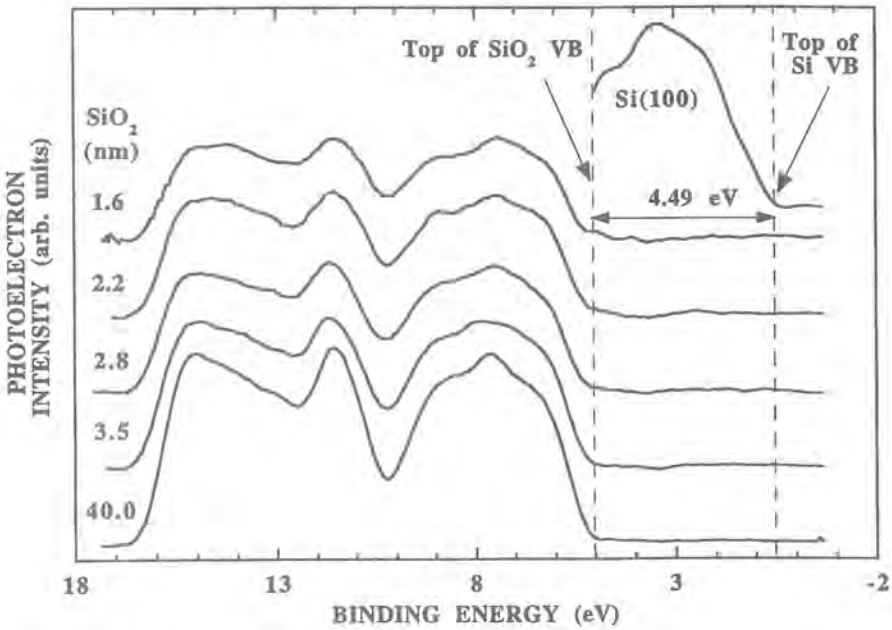


図2　膜厚dry極薄酸化膜の価電子帯スペクトル。水素終端Si(100)基板の価電子帯の上端付近の状態密度も示している。

文　献

[1] J.L.Alay, M.Fukuda, C.Bjorkman, K.Nakagawa, S.Yokoyama, S.Sasaki, and M.Hirose, Jpn. J.Appl. Phys. 34 (1995) L653.

[2] J.L.Alay, M.Fukuda, K.Nakagawa, S.Yokoyama, and M.Hirose : Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, 1995, Osaka (Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 1995) p.28.

SiO_2 /Si(100)界面構造と電子状態

筑波大・物理学系　押　山　　淳

Si酸化の初期過程での原子構造と電子状態，及びSi/SiO_2界面での結晶SiO_2の存在の可能性，についての，第一原理に立脚した（密度汎関数法の局所密度近似による）全エネルギー・電子構造計算を報告した。計算の側からのコメントとして，(1)酸素初期吸着形態には多重安定性があること，(2)界面ではストレス起因の，SiO_2の高圧下結晶型と結びついた，特徴的な構造が見られること，(3)STM観察による酸素吸着形態の同定には，詳細な原子及び電子構造計算が不可欠なこと，(4)界面構造の詳細な決定のためのXPS実験の解析には，電荷移動に起因する異方的電場の影響も見逃せないこと，(5)界面ではCristobaliteというSiO_2の結晶が存在しうること，の５点を議論した。

またSiO_2の電気的性質に大きな影響を及ぼすと考えられる，固有欠陥についての計算結果も報告した。(1)酸素欠陥の生成エネルギーが比較的小さいこと，(2)酸素欠陥の周囲の格子緩和には二つのタイプがあり，双安定性を示すこと，(3)この二つのタイプの相対的生成エネルギーは，酸素欠陥の荷電状態に大きく依存し，負の電子相関（negative U）を示す系であること，の３点を報告した。SiO_2というイオン性と共有性を合わせ持つ物質での欠陥の振る舞いは，これまでの半導体中の欠陥研究とアルカリ・ハライド中の欠陥研究とを，統一的に理解する鍵になるかもしれない。

SiO_2 中の局所歪によるトラップ生成

富士通研究所　金　田　千穂子

ゲート酸化膜中に捕獲された電荷は，酸化膜の電気的性質を変化させ，デバイス特性に悪影響を及ぼすことが知られている。しかし，電荷捕獲の原因や，捕獲に伴ってシリコン酸化膜（アモルファスSiO_2）中でおこる現象の詳細に関してはよくわかっていないことが多い。

そこで，アモルファス構造の特徴を部分的に盛り込んだSiO_2のモデルクラスター$Si_5O_{16}H_{12}$に対して，非経験的分子軌道法による計算を行い，電荷捕獲に伴うSiO_2の構造変化とその結果生じる欠陥の性質，及び，局所的構造変化の電荷捕獲への影響を調べた。

計算の結果以下のことがわかった。①SiO_2中に正孔が供給されていれば，正孔が特定の酸素に局在した状態が安定な状態として出現する。②このとき，酸素のまわりの構造が変化し，酸素の両側のSi-O結合は電荷を捕獲していない場合と比べ，それぞれ約0.2Å伸びる。構造緩和による全エネルギーの得は約２eVである。③捕獲された正孔はこの酸素のnonbonding 2p軌道に強く局在している。このため，この状態が安定に存在しうる条件下では，酸素は電子に対して捕獲中心として働くことが予想される。④伸びたSi-O-Si構造があると，中心の酸素は他の酸素よりも大きい負の電荷

を持つようになる。同時に，主に中心の酸素nonbondingの2p軌道に由来するレベルが価電子帯からバンドギャップ中に出現する。軌道の局在性は伸びが大きいほど強い。これらの変化は中心の酸素への正孔の捕獲を誘発し，注入された正孔は中心の酸素のnonbonding 2p軌道に強く局在する。⑤Si-O-Siの結合角の変化は正孔捕獲に大きな影響を与えない。⑥電子に対しては上記のような局在状態および構造変化は見いだされなかった。

正孔を捕獲した酸素のうちの大部分は更に電子を捕獲して元の構造に戻るが，あるものは電子と正孔の再結合で放出された数eV程度のエネルギーを得て，伸びて弱くなったSi-O結合を切って格子間へ飛び出し，酸素欠損のような欠陥に発展すると考えられる。こうして，不純物等の外因性欠陥や酸素欠損等の化学量論的欠陥がもともとなくても，電荷との相互作用を繰り返すうちに，SiO_2中にはデバイス特性に影響を及ぼす欠陥が生成され得る。このような連続的な反応は酸素膜の局所的構造そのものを変化させ，酸化膜劣化の一因になると考えられる。

SiO_2 構造欠陥の評価

阪 大・基礎工　奥 山 雅 則
金 島 岳
山 本 英 明
浜 川 圭 弘

SiO_2膜中の欠陥について分子軌道法によるエネルギー計算を行いその光学的特性－吸収やフォトルミネッセンスと比較することにより欠陥構造と光学的，電気的性質を関係付ける検討を行った。

エキシマレーザからの真空紫外光を励起光源としたフォトルミネッセンスの測定より光CVD SiO_2膜は2.4,3.5,4.4eV付近に発光を持つことが分かった。前2つのピークは雰囲気熱処理依存性から酸素過剰性欠陥であることが推論された。そこで，これらの発光の原因となる欠陥の具体的構造を知るために酸素過剰性欠陥（Si-O-O-Si, Si-O-O-Hなど）について半経験的分子軌道法を用いてその構造を包括的に検討した後，非経験的分子軌道法を用い正確な励起エネルギーを計算した。Si原子2～3個に酸素原子を2つ挿入したクラスターモデルに対して半経験的分子軌道法で安定構造を調べた。その結果，Si原子およびそのまわりの4つの酸素原子のうち欠陥とは関係無い3つの酸素原子

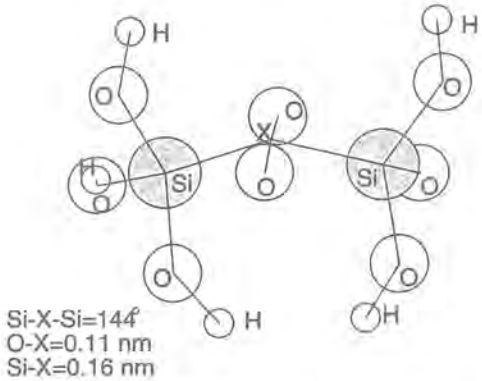


図1　酸素過剰性欠陥のクラスターモデル

の回りの影響を受け固定されているモデルが最も実験とよい一致を示した。安定状態は図1に示すようにSi-Si結合へ垂直にO-Oが結合した構造である。そして基底状態および励起状態で準安定をとり，遷移エネルギーが2.4eVと実験結果と非常によい一致を示す。よって，このような欠陥が光CVD SiO_2膜中に存在することが示唆される。さらに，構造が決まれば電荷分布や結合状態なども計算可能であり，欠陥について多くの知見が得られることが期待できる。

オゾン処理によるゲート絶縁膜の高信頼化

富士通研究所・ＵＬＳＩ研究部門　　高　崎　金　剛

〔はじめに〕

ULSIの微細化に伴い，ゲート絶縁膜厚も減少するが，ゲート絶縁膜を絶縁破壊，リーク電流の増大さらにはホットキャリア劣化から守るための様々な工夫と劣化現象の解明の試みがなされている。

〔オゾン酸化の狙い〕

上に述べた種々の劣化モードには，酸化膜中の不純物（H,OH,Cl等）が形成した電荷（電子，正孔）のトラップ準位が深く関連しているが，これらの不純物を含まず，同じく電荷トラップの原因となる酸素欠損も少なくなると考えられる強い酸化力を有するオゾンを含む雰囲気で成長を行うことを試みた。その結果O_3酸化法は経時絶縁破壊特性（TDDB特性）に優れ，界面準位密度の少ない良質なゲート絶縁膜をもたらすことを明らかにした。

〔界面の歪み〕

SiO_2/Si界面には歪みの多い層が存在することが，Ｘ線反射スペクトル法等で明らかにされており，またこの界面付近で電荷のトラップが起こりやすいことも知られている。アモルファスSiO_2のクラスターを用いた分子軌道計算の結果からも，SiO_2中の歪みは正孔をトラップし易いことが示された。この界面の歪み層の厚さをＸ線反射スペクトル法で評価すると，オゾン酸化はドライ酸化よりも薄くなるが，Cl等の不純物を含んだ場合ほどは下がらない。従って，不純物と歪みを減らすことがトレード・オフの関係になっている。

〔オゾン前処理の効果〕

ゲート酸化膜の形成前に行われる，パーティクル，金属汚染の除去を目的としたウェット洗浄の際に２nm程度の自然酸化膜が形成される。この自然酸化膜部はゲート酸化膜形成時に表面方向に移動し緻密化されるが，ゲート酸化膜ほどの完全さは有しておらず多くの欠陥・不純物等を含んでいる。ゲート酸化膜厚の減少に伴いこの自然酸化膜の全ゲート酸化膜に占める割合は多くなり，1GDRAMの場合には４割以上を占めることになる。そこでゲート酸化に先立ちUV/O_3処理を行うことにより，自然酸化膜を緻密化することを試みた。その結果４nmのゲート酸化膜の場合リーク電流の低減

はもとより，SiO_2/Si界面の界面準位密度の減少も確認された。これはゲート酸化膜厚の薄い場合には自然酸化膜の痕跡が，酸化の最終段階に形成される界面の部分にも影響を及ぼしていることを意味している。

〔今後の課題〕

ゲート酸化膜の劣化の要因と考えられる不純物と歪に関するトレード・オフの解消がプロセス面から見た課題となる。その際にオゾン酸化のメカニズムの解明が必須である。さらに不純物・歪みと酸化膜の劣化機構との関連について一層の解明も待たれる。そのためにもプロセス，デバイス評価，物性評価，理論的解析の各分野に従事している人達の密接な交流が益々重要になっており，この種の研究会の持つ意味は大きい。

極薄酸化膜の形成

東北大・工　岩本敏幸
三宅利紀
大見忠弘

近年，書き込み消去可能なデバイスとしてフラッシュメモリーが注目されている。フラッシュメモリーは，フローティングゲートに電荷をF-Nトンネル電流を用いゲート酸化膜を通じて注入，注出することによって情報を書き込み消去を行っている。また，デバイスの高密度化にともないデバイスサイズは縮小されている。したがって，高電界におけるF-Nトンネル電流に対しても劣化しない高品質な極薄酸化膜が要求されている。本稿では，高品質な極薄酸化膜を実現するために，酸化直前処理としてケミカルオキサイド，そして酸化方法として強還元雰囲気で行う水素ラジカル水分酸化法，そして，RCA洗浄[1]にかわる希HF，O_3，メガソニック，界面活性剤を用いた全工程室温の洗浄方法を紹介する。

1. 酸素直前処理（ケミカルオキサイド）

ウェハー表面の不純物汚染が絶縁耐圧等の酸化膜の信頼性に悪影響を与える。洗浄装置から，酸化装置にウェハーを搬送する際にクリーンルームエアーにさらされる。理想的には，高純度窒素ガストンネルなどを利用した搬送システムが利用されるべき[2]であるが，コスト面から量産システムには受け入れにくい。そこで，我々は最終洗浄プロセスで酸化性の薬液によりケミカルオキサイドを形成し，保護膜として利用することを提案する[3]。表1に種々のケミカルオキサイドを示してある。比較対象用として，300℃ドライ酸素雰囲気中で形成した薄い酸化膜のサンプルを使用した。これは，アルゴン雰囲気中で900℃まで昇温する際に基板表面が荒れるのを防ぐためである。サンプルはp型ウェハー上にフィールド酸化膜を形成し，デバイス領域をエッチングしRCA洗浄後，

種々のケミカルオキサイドを形成した。ゲート酸化は，ロードロックタイプのIR加熱による超高清浄酸化装置を使用し，高純度アルゴンガス中で酸化温度まで昇温し，900℃ドライ酸素雰囲気中で形成した。ゲート電極には燐ドープポリシリコンを用いた。図1に表1に示された種々のサンプルの定電流ストレス（0.1A／cm²）条件下でのTDDB特性を示す。これらの結果より，O_3/H_2Oによって形成したケミカルオキサイドを保護膜として用いたサンプルの電荷注入量が最も大きいことが分かる。図2には，タイムゼロ絶縁破壊特性を示す。APM, HPMの結果が他の4サンプルよりも劣っていることが分かる。図3(a), (b)には，n型ウェハーで表1に示した種々のケミカルオキサイドのアルゴン雰囲気中におけるアニール前後の酸化膜の状態をESCA300を用いて調べた結果である。これらのサンプルはコンベンショナル酸化炉を用いて，900℃アルゴン中に搬送し20分間後搬出したもの

表1　種々のケミカルオキサイドの形成法

CHEMICAL OXIDE

SPM	H_2SO_4:H_2O_2=4:1 120°C, 5min
O_3/H_2O	Ultrapure water + O_3 (2ppm) R.T., 20min
hot H_2O_2	30% H_2O_2 80-90°C, 10min
APM	NH_4OH:H_2O_2:H_2O=0.05:1:5 80-90°C, 10min
HPM	HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:6 80-90°C, 10min

LOW TEMPERATURE OXIDE

Control	in dry O_2 300°C, 20min

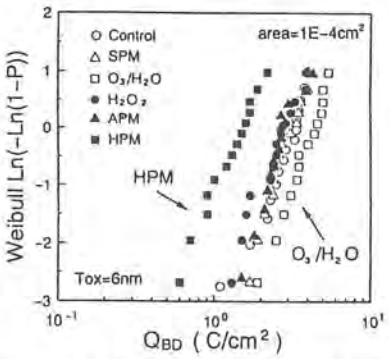


図1　種々のケミカルオキサイドを含む酸化膜の定電流TDDB特性

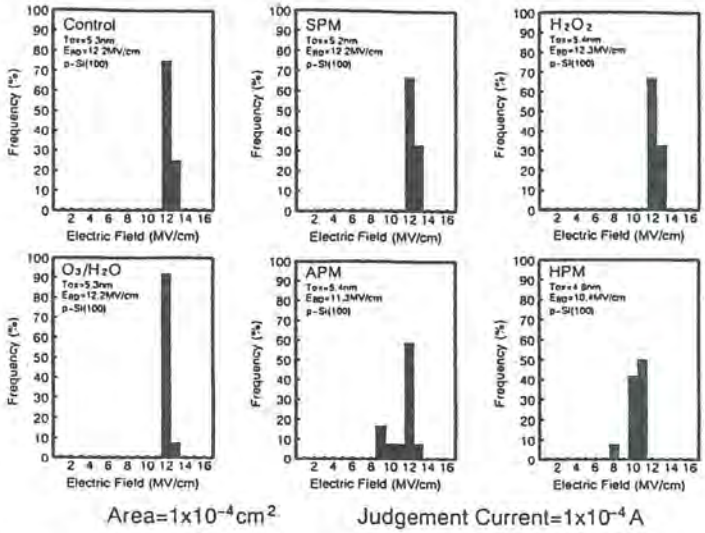


図2　種々のケミカルオキサイドを含む酸化膜のタイムゼロ絶縁破壊特性

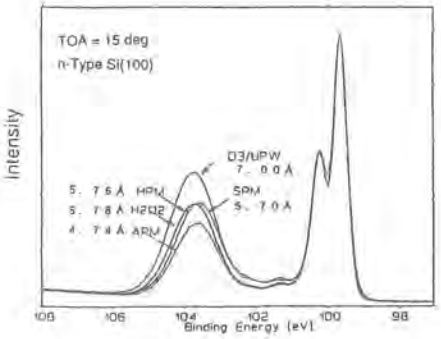


図3(a) アニール前

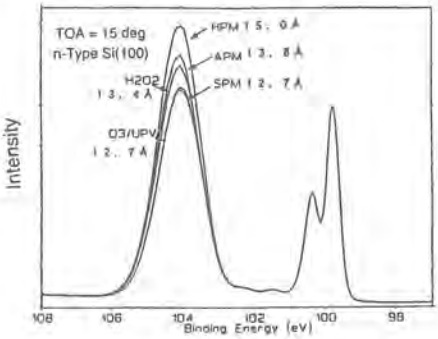


図3(b) アニール後

である。コンベンショナル酸化炉を用いているため大気巻き込みがあるためにアルゴン搬送中に酸化膜が形成されているが，形成される酸化膜厚の変化からO_3/H_2Oのサンプルが最も変化量が小さいことが分かる。つまり，O_3/H_2Oによって形成されるケミカルオキサイドは緻密であることが考えられる。これらの結果より，O_3/H_2Oによって形成されたケミカルオキサイドが保護膜として最適であると言える。

2. 水素ラジカル水分酸化法

シリコン酸化膜を形成する際に$Si-SiO_2$界面における応力や歪みによりトラップを形成する原因となる弱い酸化膜が形成される。従来の酸化方法では，酸化反応のみが進行するので最終的に形成される酸化膜中に弱い酸化膜が残ってしまう。そこで，我々は強還元雰囲気で行う酸化方法を提案する。概念図を図4に示す。この酸化方法は，水分雰囲気中に水素ラジカルを存在させた酸化方法であり，酸化過程でたまたま形成された弱い酸化膜を水素ラジカルにより還元し，そして再酸化する方法である。この酸化形成方法により強還元雰囲気によっても還元されない強い酸化膜のみが形成される。我々はこの酸化形成方法を水素ラジカル水分酸化法[4]と呼ぶ。水素ラジカルの発生方法は従来，Cr_2O_3不動態処理したSUS管を昇温しSUS管の触媒効果によって発生させていたが，IR加熱によってシリコンウェハーのみを加熱しても発生していることが露点計を用いた実験により明らかになっている。実験結果は図5で，シリコンウェハーを加熱した場合600℃以上で水分が100％発生していることから，水素がすべて活性状態にあることが分かる。したがって，配管温度を上げなくても酸化温度である900℃では，水素ラジカルがシリコンウェハー表面で発生している。図6にドライ酸素酸化，水素ラジカル水分酸化（1％O_2/アニール15分，60分）の定電流ストレスによるTDDB特性である。水素ラジカル水分酸化は水分酸化を特徴としているために残留水分によるキャリアトラップが発生するために，従来900℃Ar雰囲気中で5時間要していたがAr雰囲気中に微量の酸素を添加することによってアニール時間を飛躍的に短縮することが可能となった。図5から従来の酸化法に比べて水素ラジカル水分酸化は非常に電荷注入量の大きい酸化膜を形成できる。図7には、

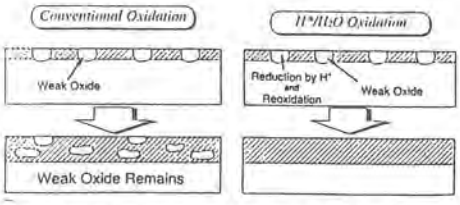


図4　水素ラジカル水分酸化の概念図

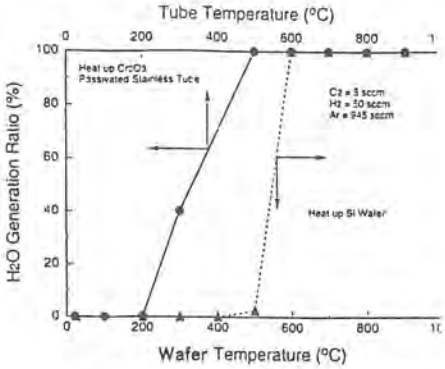


図5　配管，ウェハー温度と水分発生量

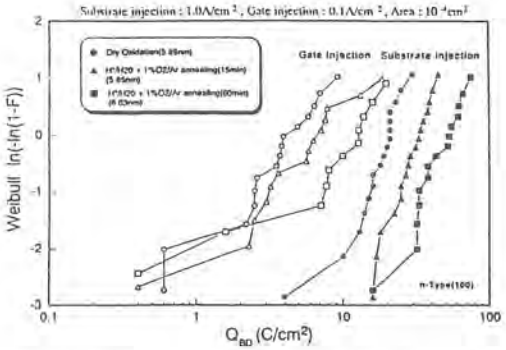


図6　定電流ストレスによるドライ酸化膜と水素ラジカル酸化膜のTDDB特性

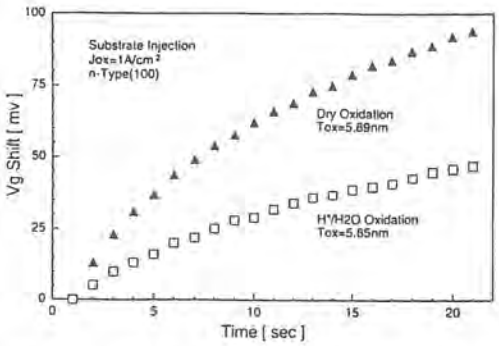


図7　定電流ストレス下でのゲート電圧変化量

ドライ酸素酸化と水素ラジカル水分酸化のVg Shiftを示している。結果より水素ラジカル水分酸化はキャリアトラップの少ない酸化膜が形成されていることが分かる。

3. RCAにかわる全工程室温の新しい洗浄方法

W.Kern等が開発したRCA洗浄がゲート酸化工程前に行われている。しかし，RCA洗浄は，使用薬液が多く，高温かつ長い洗浄時間を要していた。我々は，洗浄メカニズムを明らかにすることにより，希HF，O_3/H_2O，界面活性剤，過酸化水素水，メガソニックを用いた全工程室温の洗浄技術を開発した。図8に，従来のRCA洗浄と新しい洗浄方法の比較を示したものである。従来の洗浄技術に比べ薬液，工程面からも簡略になっていることが分かる。洗浄メカニズムであるが，洗浄対象としてパーティクル，有機物，メタルがある。まず，パーティクルの除去メカニズムはウェハーの表面のゼータポテンシャルとパーティクルのゼータポテンシャルを同極にすることである。そして，表面をわずかにエッチングしパーティクルを表面から離脱させ，ゼータポテンシャルの反発により再付着を防止する。図9に各種基板，PSL(Polystyrene Latex)のpHとゼータポテンシャルの関係を示した図である。図より，従来RCA洗浄においてアルカリ溶液に洗浄工程が必要であったのはアルカリ領

域ではゼータポテンシャルが同極であるためであったことが分かる。我々は，ゼータポテンシャルを同極にするために界面活性剤を利用してゼータポテンシャルをコントロールした。つぎに，有機物，メタルの除去であるが酸化還元電位の高いほど有機物，メタルの除去ができる。図10には，pHに対する酸化還元電位を表したものである。従来，酸性溶液で有機物，メタルが除去できたのは酸化還元電位が高いためであることが分かる。図より，O_3/H_2Oが非常に酸化還元電位が大きい。これらの洗浄メカニズムを明らかにすることにより，全工程室温の新しい洗浄技術が生まれたのである。

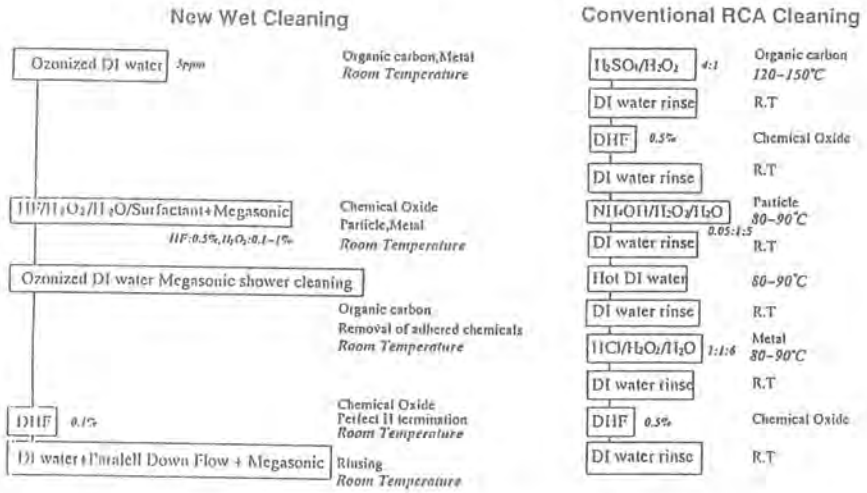


図８　RCA洗浄法と新しい洗浄方法

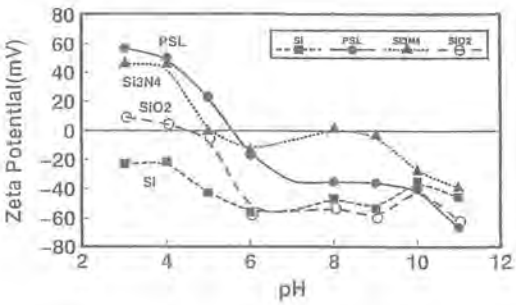


図９　pHとゼータポテンシャルの関係

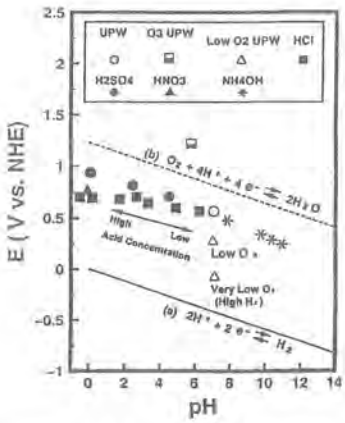


図10　pHと酸化還元電位の関係

謝　辞

ここで述べた成果の多くは東北大学電気通信研究所付属超高密度・高速知能システム実験施設で

得られたものである。

参考文献

(1) W.Kern and D.A.Poutien, RCA Rev, 31, 187 (1970).

(2) T.Ohmi and T.Shibata, Microcontamination, Vol.8, No.6, pp.25-32 (1990).

(3) J.Takano, K.Makihara and T.Ohmi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.315, pp.381-386(1993).

(4) K.Ohmi. et al., Ext. Abstr. Int. Conf. SSDM, Osaka, pp.258-260.

極微細素子におけるゲート酸化膜の課題

東芝・ＵＬＳＩ研究所　　鳥　海　　明

LSIに使われているMOSFETの微細化は，典型的なサイズで言えば0.5ミクロンを切っており，一方ゲート酸化膜の厚さは10nm程度にもなっている。来世紀までの今後５年間の進展を考えると，サイズで言えば0.2ミクロンを，ゲート酸化膜厚で言えば５nm以下になってしまう事が予想される。その意味でゲート酸化膜の質については，従来以上にシリコン基板，ゲート電極，界面に注意を払う必要がある。しかしながらデバイスの信頼性という観点から見ると，界面一層の酸素の物理吸着および挿入反応という理解だけでは酸化膜の信頼性は理解できないし，またいかに精度の高い第一原理計算においても，いまだトラップの実体すらわかっていない事は大いに不安を与える。一方，電気的測定による現象論的結果からだけでは酸化膜の中で何が起きているかわからないが，ここでは電気測定結果から得られた大まかではあるが重要な二点についてだけ以下に言及する。

第一点は酸化膜の信頼性が悪くなるのは，酸化膜中の欠陥にぽろりと電子あるいはホールが落ち込む事だけで起きるのではなく，高エネルギーを持った電子が酸化膜中に欠陥を作っている事に注意しなくてはいけない事である。つまり，第一原理計算で行われるような，キャリア捕獲による構造変化があったとしても，それはもともと酸化膜中にあった欠陥に捕まった（だけ）というのではなく，高エネルギー電子によって作られた欠陥サイトである事を認識する必要がある。第二点は，MOS構造における酸化膜の劣化が，ゲート側から電子を注入するかシリコン基板側から注入するかでまったく違う事に注意を払う必要がある点であり，我々は信頼性に及ぼす温度効果や酸化膜の赤外吸収の実験から，この事が酸化膜中の構造歪みと結びついしいるらしいと考えている。

上記二点についてだけでも，分析的，理論的に明確にする事は信頼性向上という現実的側面からも極めて重要であり，その中からマクロな歪みの修復技術や信頼性の高い酸化膜形成技術という高度なテクノロジーが生まれてくると思われる。今後も，上記の観点から基礎と応用の双方からの積極的アプローチが望まれる。

竹内伸氏の「物性研の改組移転計画について」を読んで

東京工業大学　斯 波 弘 行

「物性研だより」11月号に掲載された上記の短い報告について意見を述べたい。実は，11月に開かれた物研連の会合において，竹内氏が印刷前のもののコピーを配付された際，一部についてコメントしたが，時間もなかったので，ここで詳しく述べる。

竹内氏のこの報告の前半は「物性研改組」の概算要求が順調に進んでいるということで，これは大変結構なことである。問題は後半である。竹内氏は，ついでに，といった調子で軽く書いているが，これは物性研の今後を考えるとき重要な問題を含んでいて，ついでに書くような事柄ではない。

竹内氏は「…物性研の将来計画の大きな柱の一つである高輝度光源の建設については，…早期に計画を具体化することが強く望まれている一方，東京大学全体の支援体制の下に具体的な検討を進めるべきであるとの意見が強い。7月に行われた外部評価委員会の報告書の中でも，高輝度光源計画は別の組織で進めるべきであると提言されている。このような意見をふまえて，…全学的な…「加速器科学研究センター（仮称）」を構想し，本センターが設立されたあかつきには，…「軌道放射物性研究施設」は本センターに移されることになる。…」と述べている。この説明には誤りと所長として言うべきでないことが述べられている。

元来，ＳＯＲの将来計画は，予算の上でも，人員の上でも，物性研の将来計画の中で突出していて，将来計画の中でこれをどうするか，がずっと課題になっていた。私がまだ物性研に在籍していた頃，竹下首相の下でのバブル経済の中で物性研の移転計画が一部の熱心な実験屋さんたちの支持で始まったが，移転先の選択でも，また，将来計画全体を考える上でも，一番難しいのがＳＯＲであった。将来計画立案の最初の頃から，ＳＯＲを切り離す，という考えはあったのである。しかし，そうではなく物性研中心にやってゆく，という道を選択し進んできた。従って，ＳＯＲを東大全体でやる，というのは大幅な方針の変更であって，ついでに述べるような事柄ではない。私は東大全体でやるのはいけない，と言いたくて書いているのではない。万事あいまいなままに，しかし，いつの間にか方針が変わっている，といった手法を批判しているのである。「東大全体の支援」という甘い言葉を使っているが，一番頭の痛い人員の問題について「支援」という言葉が何を意味するか，冷静な判断が必要になる。本誌の性格上これ以上詳しく述べないが，東大全体でやる，ということにはこれに伴う困難もあるのである。方針を変更するなら，所長として早く提起して，所員会その他でよく議論してからすべきであろう。しかし，事実は，所員会での議論は9月から始まったに過ぎない。

ＳＯＲを東大全体でやるという話合いは，遅くとも，1995年1月から3月の間に竹内氏（および，物性研ＳＯＲ関係者）と東大の関連部局の間で始まっていたようである。実は，これとほぼ並行して，ＳＯＲの新所員の公募が進み（3月17日〆切），8月開かれた人事選考協議会の席上で，はじめ

てＳＯＲを東大全体でやるという計画が竹内氏から説明された。その新計画と所員公募との整合性についての長時間の議論の末，９月の所員会での検討を竹内氏が約束した。９月の所員会での議論は，このように，外部委員から言われてはじめて行われたのである。以上が私の知る11月までの経過である。

竹内氏の報告に書かれていることは以上の事実と違っている。外部評価委員のコメントは７月のことである。東大の他部局との話合いはそれより６カ月以上前に始まっている。外部評価委員会の報告のあと「それをふまえて」始まったのではない。

更に，竹内氏は報告で「軌道放射施設は新センターに移ることになる」と述べている。これは言うべきでない事柄であろう。東大全体の計画になれば人員の振替をどうするか，という難題に直面する。これは東大や文部省との困難な交渉になる。今から「軌道放射施設は新センターに移ることになる」などと書くのは，よく言って「お人好し」である。所長としてすべき，また，すべきであったことは，新計画に含まれる困難を所員と分かち合い，所内の議論をリードし，決断することである。

最後に，この５年間竹内氏の下で展開された物性研の将来計画について少し述べたい。上に述べたＳＯＲ計画もそうだが，物性研は所内において困難な問題に目を向けて真剣に議論する姿勢に欠けている。よく検討もせず「柏移転」を打ち出し，その帰結として起こる困難に備えはあるのであろうか。「移転すれば何かいいことがあるだろう」という一部の欲張りな実験屋の期待と附置研志向の所員の意識の上に乗って，流れに任せてやってきたのがこの５年間ではなかったのか。

高輝度光源計画について

竹内　伸

物性研の移転を前提とした改組計画は高輝度光源計画を含むものであり，物性研は柏キャンパスにできるだけ早期に高輝度放射光施設を建設しなければならない責任を負っている。この点，今回の改組の中に「軌道放射物性研究施設」から「高輝度光源研究施設」への転換を盛り込めなかったことを甚だ残念に思っている。高輝度光源計画の推移については次号で詳しく記述することにしたいが，以下に少し事実関係だけを明らかにしておきたい。

学術審議会加速器科学部会に平成6年度に設けられた放射光科学ワーキンググループのヒアリングが平成7年3月22日に行われ，その時点およびその後に，ワーキンググループの委員から物性研の計画について支援体制が不充分であるなどの問題点が指摘された。我々はこれらの対応から，物性研独自で計画を進めることに固執すると計画が大幅に遅れるのではないかと強い危惧をいだき，4月末より，高輝度放射光施設を柏キャンパスにおける東大全体の施設として運営する可能性について，理学部，工学部，原子核研究所などの関係者と話し合いを開始した。

その結果，6月の評議会で承認された「新キャンパス等構想委員会報告書」の中に加速器科学研究センター（仮称）構想を盛り込むことになったのである。このような物性研の将来計画の方針変更については所員会にも報告し議論されて来た。4月から7月までの所員会の議事録から関連する記述を抜粋する。

4月11日の所員会議事録より；

所長から，高輝度光源計画に関連して，3月22日に文部省で学術審議会加速器科学部会の中に設けられた放射光科学ワーキンググループによるヒアリングが実施され，所長，神谷所員，柿崎所員の3名が出席して現状及び将来計画について説明し，質疑応答が行われた旨の報告があった。

なお，所長から，高輝度光源施設の運営体制については，将来，本施設を東京大学の全学共通施設とする可能性も配慮しながら，早期実現に向けて柔軟に対応して行きたい旨発言があり，了承された。

5月18日の所員会議事録より；

所長から，高輝度光源計画については，物性研究所で建設を進めるが，将来は柏キャンパスの中の全学共通センター組織に組み入れる計画が関係者の間で検討されている旨の報告があった。

6月22日の所員会議事録より；

所長から，柏新キャンパスに設置することが計画されている高輝度放射光施設など，加速器関連の諸計画を統合し，加速器科学研究センター（仮称）を設置する構想について全学的見地から検討するために「加速器科学研究センター（仮称）に関する懇談会」が設置され，また，計画の立案及び検討をするために，懇談会の下に加速器科学研究センターに関する検討小委員会が設けられる旨

の説明があった。

7月20日の所員会議事録より；

高輝度光源計画に関連して，加速器科学部会の放射光科学に関するワーキンググループから「放射光を利用する研究について」の報告が6月28日に行われ，その結果について7月3日に文部省から説明があった。

報告書の中で，物性研究所の計画についてはSX・VUV第3世代光源として計画を具体化することが強く要望されているが，全学的支援体制（マンパワーの確保，共同利用体制など）について具体的な検討が必要であると指摘されている。早期実現は，柏キャンパス計画の進捗状況を含め東京大学の対応にかかっているとの文部省の見解であった。

所長から，高輝度光源計画の推進に当っては，全国の研究者の理解と協力が必要であるので，所内，学内，学外の関係者を含めた委員会を物性研究所の中に設置し，計画推進に当たっての基本方針を審議し決定する場としたい旨説明があり，高輝度光源計画推進委員会の設置及び同委員会委員の提案が承認された。

以上のような経緯であるが，このような物性研の将来計画の変更について，外部の物性研究者に広く理解を求める機会が充分に得られなかった点は反省すべきであると考える。

物性研究所談話会

日　時　1995年11月2日（木）午後3時00分～4時00分

場　所　物性研究所　Q棟1階　講義室

講　師　Dr. M. Salmeron

（所属）　Lawrence Berkeley Laboratory

University of California

題　目　The meaning of STM images : Crystallography with the STM ?

要　旨

A theoretical approach based on a scattering formalism where the tip, gap and surface atoms are treated as an impurity in a one-dimensional conductor is applied to describe theoretically the tunneling phenomenon in STM. The model explains most of the important effects observed experimentally in our laboratory, including S/Mo, S/Re and othe systems.

日　時　1995年12月11日（月）午後1時30分～2時30分

場　所　物性研究所　Q棟1階　講義室

講　師　Prof. Patrick A. Lee

（所属）　M.I.T.

題　目　Photoemission from Underdoped Cuprates

要　旨

東京にしばらく滞在されている機会に講演をお願い致しました。

退官記念講演会

日　時　　平成8年3月25日（月）　　14：00～

場　所　　東京大学生産技術研究所　第1会議室（3階）

○　挨　拶

○　竹　内　　伸　　「35年の研究を回顧して」

業績紹介　石　川　征　靖

○　村　田　好　正　　「表面物性研究の発展を目指して」

業績紹介　田　中　虔　一

記念パーティー

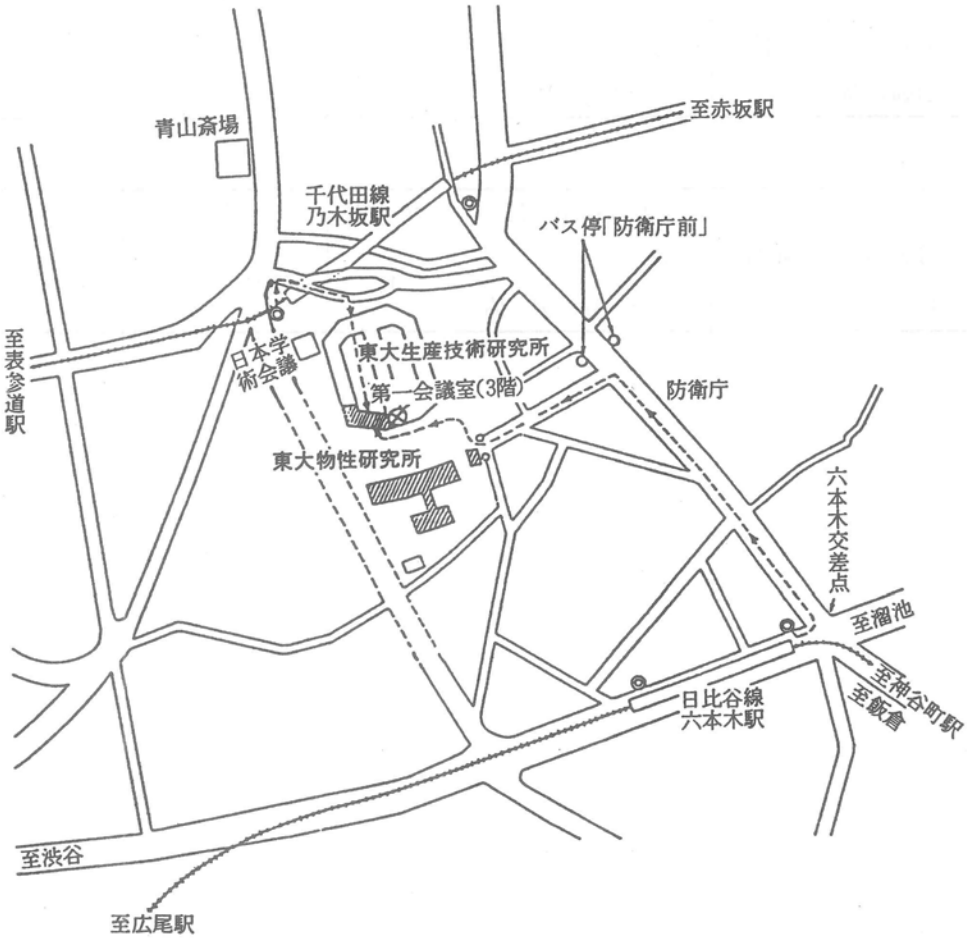
開宴時間　　記念講演会終了後（17時00分頃から）

場　　所　　物性研究所第1会議室（2階　上記講演会会場の真下です）

東京大学麻布キャンパス（物性研究所・生産技術研究所）

場所　東京都港区六本木７丁目22番１号

電話　(03)3478-6811



地下鉄（千代田線）　「乃木坂駅」下車　４分

地下鉄（日比谷線）　「六本木駅」下車　７分

◎印　地下鉄出入口

人　事　異　動

研究部

（採　用）

所　　属	職・氏名	発令日	備　　考
極限物性第一部門 超強磁場	助　手 三田村　裕　幸	7.10.16	

（転出等）

所　　属	職・氏名	発令日	備　　考
極限物性第一部門 極限レーザー	助　手 近　藤　公　伯	7.11. 1	筑波大学物質工学系講師へ

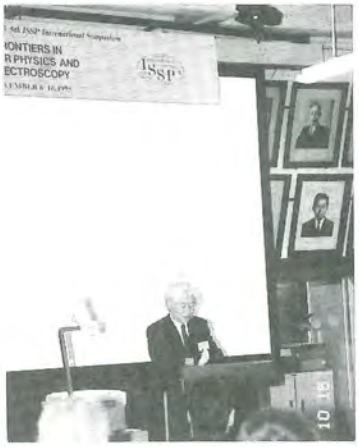
第5回ISSP国際シンポジウム、東大シンポジウム「レーザー物理と分光学の最前線」(Frontiers in Laser Physics and Spectroscopy) 報告

物性研究所では、1年ないし1年半の間隔で国際シンポジウムを開催しているが、平成7年11月8日から10日まで、第5回の物性研究所国際シンポジウムとして「レーザー物理と分光学の最前線」と題するシンポジウムが開催された。幸い今回も前回にひき続き東大シンポジウムとしても認められたので、両シンポジウムを兼ねる形で実施された。

レーザーの科学技術への応用は近年非常な速さで進んでおり、レーザー物理学に関連する研究分野は、21世紀を目前として新たな段階へと突入しつつあるといえる。最近特に注目されている新しいトピックスとしては、光の量子論的研究、光学的トラップや固体における単一原子分子の分光、各種緩和過程の超高速検出、X線レーザー、高光電場におけるコヒーレント軟X線の発生などがあげられるが、今回のシンポジウムでは各分野の指導的な研究者を招待し、最前線の研究を紹介していただいて、将来への展望を開くとともに、若手研究者を中心に最新の研究成果を発表し、活発な議論を喚起することを目標とした。

シンポジウムは生産技術研究所大会議室および物性研究所Q棟において行われた。第1日目は組織委員長開会の辞に始まり、竹内物性研究所所長、吉川東京大学総長から挨拶があった。特に総長からのお話は物理学の歴史にふれる内容で、物性研究所の活動をよく理解していただいたものと感じられた。講演のトップを切ったのは、Moerner氏 (USA)であったが、精密分光や光子統計の手法を駆使したSingle Moleculeの検出や近接場分光のビデオ投影を交えての話は明快であり、専門外の聴衆にも深い感銘を与えた。口頭発表は単一セッションで行われ、40分ないし20分の招待講演にあてられたが、第一線で活躍されている研究者（主として海外）が予想以上に多数参加していただけたので、3日間にわたる24の講演はどれも非常に興味深く、すばらしいものであった。特に10分間の質疑応答の時間には活発な議論がくりひろげられ、正に最先端における研究の息吹を感じとることができた。またこの際、物性研究所における研究活動を紹介し、批判を仰ぐという意味で、極限レーザーの4グループからも口頭発表を行った。2日目は、講演の他に極限レーザー実験室の見学、ポスター発表、バンケットが行われ、様々の場面で自由なディスカッションを通じて親交を深めることができた。これは、特に大学院生を含めた国内の若い研究者にとって得難い機会であったと思う。また、ハイパワーレーザーから、量子光学、固体物性までひろいスペクトルの研究者が一堂に会したことは、参加者に新鮮な印象を与えたようで、国内外の研究者から評価の言葉を受けたのは、主催者側としては大変うれしいことであった。一見かなり異なった分野でも意外に共通の興味があることがわかり、光およびレーザーの未来の方向が一つ示唆されたように感じられた。

シンポジウムへの参加者は合計182名であったが、外国からも7ケ国22名の参加があり、国際性



1. 吉川東京大学総長の挨拶

2. 第一講演者Moerner氏（講演会場にて）

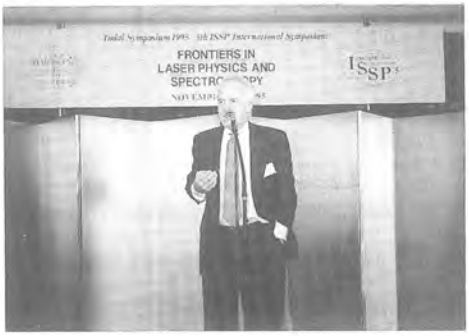
3. 講演会場風景

4. ポスター会場にて

5. コーヒー・ブレーク（Froehlich氏と）

6. 極限レーザー実験室の見学会（Corkum氏と）

7. バンケット会場風景



8. Rohdes氏のスピーチ（バンケットにて）

9. 招待講演者と共に（バンケットにて）

豊かな会議となった。招待講演（Oral）28件、一般講演(Poster)52件、合計80件の発表があったが、各分野の発表件数と招待講演者名は次のとおりである。

分野	件数	招待講演者
Solid State Spectroscopy	27	T. Elsaesser, D. Froehlich, T. Kobayashi, T. Kushida, Y. Masumoto, G. Mizutani, W. Moerner, T. Suemoto.
Microstructure	8	D. Kim, A. Nakamura, T. Norris, M. Yamanishi.
Strong-Field Interaction	11	P. Corkum, K. Kulander, C. Rhodes, S. Watanabe.
X-ray Lasers	9	Y. Kato, H. Kuroda, D. Matthews.

Quantum Optics	18	R.Chiao, R.Glauber, S.Hartmann, N.Imoto, M.Matsuoka, T.Yabuzaki.
Atom-Trapping	17	F.Shimizu, S.Urabe, M.Wilkens.

なお、本シンポジウムの会議録(Proceedings) は1996年に、オランダのElsevier社より発刊のProgress in Crystal Growth and Characterization of Materialsに掲載予定である。

本シンポジウムを開催するにあたって、その準備の段階より物性研究所事務部の方々には並々ならぬご協力をいただいた。また、小笠原科学振興財団および、三菱電機株式会社、㈱コマツ、㈱東芝をはじめ、25社から財政的なご援助をいただいたことに対し、心より感謝申し上げたい。

渡部　俊太郎（実行委員長）

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A

No. 3051 Spin-and *k* -Dependent Electronic Structure of Ferromagnetic Nieckel, by Kanta Ono, Kenya Shimada, Yuji Saitoh, Tsuyoshi Sendohda, Akito Kakizaki, Takehiko Ishii and Ken-ichi Tanaka.

No. 3052 Spin-resolved Photoemission of Valence Band and Core Level Satellites of Ni, by Akito Kakizaki, Kanta Ono and Yuji Saitoh.

No. 3053 Spin Polarization of Valence Band Satellites of Nickel, by Kanta Ono, Akito Kakizaki, Kenya Shimada, Shan Qiao, Takehiko Ishii, Ken-ichi Tanaka, Tsuyoshi Sendohda and Hirohito Fukutani.

No. 3054 Resonant Soft X-ray Flurescence Study of Rutil (TiO_2), by Yasuhisa Tezuka, Shik Shin, Akane Agui, Masami Fujisawa, Takehiko Ishii and Akira Yagishita.

No. 3055 Coulomb Hole in a He Atom, by Yasutami Takada and Hiroshi Yamagami.

No. 3056 High Power Test of a Damped Cavity for High-Brilliant Synchrotron Radiation Source, by T. Koseki, M. Izawa, S. Tokumoto, K. Shinoe, Y. Kamiya, T. Nagatsuka, T. Miura, K. Sato, T. Naba, Y. Ohnishi and S. Fujii.

No. 3057 T_c-Suppression Mechamism of Pr-Doping in $(R,Pr)Ba_2Cu_3O_7$, by Katsuaki Kodama, Shin-ichi Shamoto, Hiroshi Harashina, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai and Masakazu Nishi.

No. 3058 Superconductivity-Induced B_{2u} Phonon Anomalies of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ and Symmetry of the Order Parameter -elastic Scattering Studies-, by Hiroshi Harashina, Katsuaki Kodama, Shin-ichi Shamoto, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai and Masakazu Nishi.

No. 3059 Subpicosecond Hot Hole Relaxation in Germanium Studied by Time-Resolved Inter-Valence-Band Raman Scattering, by Koichiro Tanaka, Hideyuki Ohtake, Hiroyuki Nansei, Tohru Suemoto.

No. 3060 Static Properties of a Quasi One-Dimensional Antiferromagnet in Magnetic Field, by M. E. Zhitomirsky and I. A. Zaliznyak.

No. 3061 Study of the Si(001) Clean Surface Structure Using a Six-Circle Surface X-Ray Diffractometer, by Masamitu Takahasi, Shinichiro Nakatani, Yoshihito Ito, Toshio Takahashi, Xiaowei Zhang and Masami Ando.

No. 3062 Atom-Resolved Study of Laser-Induced Etching Processes at Chlorine-Adsorbed Si(111) Surfaces, by Fumio Komori and Ken Hattori.

No. 3063 Resonant Soft X-Ray Emission Study of Rutile (TiO_2), by Yasuhisa Tezuka, Shik Shin, Akane Agui, Masami Fujisawa and Takehiko Ishii.

No. 3064 Insulator-Metal Transition in the One and Two-Dimensional Hubbard Models, by Fakher F. Assaad and Masatoshi Imada.

No. 3065 Ethylenedithio(ethylenedioxo)diselenadithafulvalene (TOST) and Ethylenediseleno(ethylenedioxo)tetrathiafulvalene (SO): New Unsymmetrical π-Doners Containing Three Elements in the Group 16 (O,S, and Se), by Tatsuro Imakubo, Yoshinori Ikano, Hiroshi Sawa and Reizo Kato.

No. 3066 Use of X-ray Reflectivity for Determining the Si(111)$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$-Bi Surface Structures, by Shinichiro Nakatani, Toshio Takahashi, Yuji Kuwahara and Masakazu Aono.

No. 3067 Magnetic Field Induced Metal-Insulator Transition in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, by H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka and Y. Tokura.

No. 3068 In-Plane and Out-of-Plane Magnetoresistance in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ Single Crystals, by Tsuyoshi Kimura, Shigeki Miyasaka, Hidenori Takagi, Kenji Tamasaku, Hiroshi Eisaki, Shin-ichi Uchida, Koichi Kitazawa, Masahiro Hiroi,Masafumi Sera and Norio Kobayashi.

No. 3069 Possible Quadrupolar Ordering in a Kondo Lattice Compound $Ce_3Pd_{20}Ge_6$, by J. Kitagawa, N. Takeda and M. Ishikawa.

No. 3070 Canted Antiferromagnetism in an Insulating Lightly-doped $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ with $x \leqq 0.17$, by H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota and H. Yoshizswa.

No. 3071 Time and Space Resolved Observation of Population Inversion in a He-Like AL Plasma Pumped by Fundamental and Second Harmonic of a Nd:Glass Laser, by Satoshi Orimo, Masayuki Katsuragawa, Tsuneyuki Ozaki and Hiroto Kuroda.

No. 3072 Systematics in Commensurate-Incommensurate Phase Transition in $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$ (M=Zn, Fe and Mn) under Pressure, by Susumu Shimomura, Nozomu Hamaya and Yasuhiko Fujii.

No. 3073 Development of UHV-STM/STS at 2 K, by Ken Hattori, Takushi Iimori and Fumio Komori.

No. 3074 Hydrostatic Pressure Effect on the Ferroelastic Monoclinic Phase of $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$ (M=Fe,Mn), by Susumu Shimomura, Yasuhiko Fujii and Nozomu Hamaya.

No. 3075 Low-Frequency Spin Dynamics in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ derived from T_1 of ^{63}Cu Measured up to 800 K, by Masahiro Matsumura, Yutaka Itoh, Hiroshi Yasuoka, Yutaka Ueda and Hideki Yamagata.

No. 3076 A Continuous Evolution from Kondo Lattice to Impurity Kondo Regime in $Ce_{1-x}La_xFeGe_3$, by H. Yamamoto and M. Ishikawa.

No. 3077 Energy Bands of Carbon Nanotubes in Magnetic Fields, by Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando.

No. 3078 Magnetic and Transport Properties of $(La,Sr)MnO_3$, by Nobuo Furukawa.

No. 3079 LT-STM/STS Studies of Ag/Ge(100) Surfaces: Growth, Coulomb Blockade and Superconductivity, by Ken Hattori, Yoshihiro Takahashi, Takuji Iimori and Fumio Komori.

No. 3080 Phase Diagram of Depleted Heisenberg Model for CaV_4O_9, by Matthias Troyer, Hiroshi Kontani and Kazuo Ueda.

編　集　後　記

物性研だより第35巻第５号をお届けします。新しい年、1996年の１月号ということで、これを書いているのが暮れの押し迫った時期であるにもかかわらず、なぜか少々新鮮な気分になります。今号では加倉井先生に、シンポジウム開催等でお忙しい中、かなり無理を言って「研究室だより」を書いていただきました。この場をお借りして改めて感謝の意を表させていただきたいと思います。渡部先生には第５回ISSPシンポジウムの報告を書いていただきました。外国７ケ国からの参加者を含む182名が参加し、充実したシンポジウムであったようです。また短期研究会「Si(001)表面…」の報告が収められています。基礎と応用にまたがったテーマであるため、こちらも参加者が多く盛況だったようです。年が明けるとまもなく３月、別れの季節、今春物性研を退官される先生方の退官記念講演会の案内なども掲載されています。

なお、次号の締め切りは２月10日です。

所属、住所変更の場合等は事務部共同利用掛まで連絡願います。

遠藤　　彰
安藤恒也