表面・界面の新しい評価法

大阪大学・工学部 伊藤利道, 平木昭夫

Toshimichi ITO and Akio HIRAKI: Newly Developed Methods for Characterization of Surfaces and Interfaces.

Several Methods recently developed for characterization of solid surfaces and solid-solid interfaces, mainly ion scattering techniques, are described. Channeling techniques utilizing high energy ($\sim$ MeV) ions and channeling-blocking effects for medium energy ($\sim$ 0.1 MeV) ions have successfully been applied to structure analysis with small ($\sim$ 0.1–1 Å) displacements of crystal atoms near surfaces and interfaces. Basic principles of those methods are explained, including computer simulations of particle trajectories. Low energy ($\sim$ keV) ion scattering and scanning tunneling microscopy are shown to be fruitful techniques for surface characterization. A non-destructive method for interface analysis using energy dependent escape depths of keV electrons is also briefly mentioned. [J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 160 (1986)].

1. はじめに

固体の表面と界面とではその地点でバルク母体の性質（例えば結晶の周期性）が終端している点で同一であるが、これを分析評価する場合には探査粒子の物質中での相互作用のため大きな相違がある場合が多い。従って表面の分析方法で界面の評価に使用されるものには限りがある。表面の分析は超高真空技術の確立と共に再現性の良い表面が得られるようになって以来、盛んに成功裏に行われてきている。電子線回折 (LEED や RHEED) を利用して表面構造が調べられ、電子分光法 (XPS, UPS, ELS 等) によって表面の元素分析や電子状態が研究されるようになった¹⁾。これらの方法を固体-固体界面の評価に適用するには非常な困難が伴う。即ちこれらの手法の探索粒子である電子 ($\leq$ keV) は物質中で多重散乱を起こし、その電子が運ぶ情報 (運動量やエネルギー) が変化するため、いわゆる電子の脱出深さ ($\leq$ 数十 Å) により探査領域が限定されるからである²⁾。従って、電子分光法を用いた界面分析方法として、低速 ($\leq$ keV) イオン衝撃によるイオンスパッター法の電子分光との併用が通常広く利用されているが、イオン衝撃の影響は種々あり³⁾、その手法が破壊性であるため、在るがままの (埋れた) 界面を観察することはできない。それ故、埋れた界面は非破壊的に調べることが究極的には不可欠である。

これに対し、中高速 ($\geq$ 0.1 MeV) のイオンを利用すれば試料表面から数千 Å $\sim$ 数 μ m にわたって非破壊的深さ分析が可能である^{4,5)}。更に試料が結晶性を持てば、探査粒子の結晶中でのチャネリング現象を利用して、結晶の表面および界面の原子変位を $\sim$ 0.1 Å の精度で検出することが可能になる。ここではイオンを利用した手法を中心に表面及び界面の新しい評価法を述べることにする。

2. ラザフォード後方散乱法 (Rutherford backscattering spectrometry, RBS)

2.1 イオン散乱の基本原理解

ラザフォード後方散乱分光法には次の四つの基本的な物理概念が含まれる^{4,5)}。

(1) 二体衝突によりエネルギーは入射粒子から試料中の原子核へ弾性的に与えられ、散乱粒子のエネルギーが決定されるので、運動学 (kinematical) 因子 K_2 により原子核の質量の相違が検出 (定性分析) 可能である。

一定速動で運動している入射粒子の質量を M_1 , そのエネルギーを E とすると、この粒子が静止している試料中の質量 M_2 の原子と弾性的に衝突し入射粒子のエネルギーが E_1 に減少した場合には運動学因子は $K_2 = E_1/E$ であるので、衝突前後の運動量及びエネルギー保存則から K_2 は容易に求められる。

$$K_2 = \{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta] / [M_1 + M_2]\}^2 \quad (1)$$

ここで θ は実験室系での入射ビームの運動方向から測った散乱角である。この式から試料中の原子の質量の分離を良くするには入射粒子のエネルギーを増加し、散乱角を大きくし、大きい質量の入射粒子を使う (ただし $M_2 > M_1$ では後方散乱粒子は存在しない) と良いことが分かる。

(2) 二体衝突による散乱断面積は既知であるので原子組成の定量分析が可能である。

入射粒子の総数を Q とし、立体角 $d\Omega$ の検出器により記録された粒子数を dQ とすると、微分散乱断面積は $d\sigma/d\Omega = (1/Nt) \{ (dQ/d\Omega)/Q \}$ と定義される。ここで N は試料中の原子の体積密度、 t はその厚さを表し、積 Nt はその原子の面積密度を与える。弾性散乱衝突の場合にはクーロン散乱を仮定すると、微分散乱断面積はラザフォード公式により解析的に表せ実験室系では次のようになる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(Z_1 Z_2 e^2 / 2E \sin^2 \theta)^2 \{ (1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2)^{1/2} + \cos \theta \}^2}{\{ 1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2 \}^{1/2}} \quad (2)$$

ここで $Z_1 e$, $Z_2 e$ は入射粒子及び試料原子の核電荷である (典型的なラザフォード散乱の微分断面積は単位立体角当り $\sim 10^{-24} \text{cm}^2$)。この式は広角散乱に対してのみ有効である。それは殻電子による遮蔽効果が、小角散乱の場合には無視できないためである。

(3) 固体中を通過する粒子の平均的なエネルギー損失は阻止断面積 (stopping cross section) を与え、深さ方向の非破壊分析が可能となる。

広角散乱が生じる確率は非常に少ないので、ほとんどの入射粒子は試料固体中に侵入し、粒子の進行と共にそのエネルギーを少しずつ失なう。このようなエネルギー損失は入射粒子と試料中の束縛電子や自由電子との相互作用と、入射粒子と試料原子との核間相互作用によるが、通常電子的な阻止能が重要であり、阻止断面積 $\epsilon = (1/N) dE/dx$ には Bragg 則と呼ばれる加法性がある。深さの尺度は入射粒子が表面下 t で後方散乱されるまでに失われるエネルギー損失と、後方散乱された後、試料表面から出るまでのエネルギー損失とにより決定され、合計のエネルギー損失は

$$\Delta E = (K_2 \epsilon_{in} / \cos \theta_{in} + \epsilon_{out} / \cos \theta_{out}) Nt \quad (3)$$

と表せる。ここで θ_{in} , θ_{out} はそれぞれ試料法線に対する入射角及び検出角であり、 ϵ_{in} , ϵ_{out} は広角散乱前後のそれぞれの過程における阻止断面積である。通常 MeV イオンを使用する場合の検出器は固体素子であるのでエネルギー分解能は $\sim 15 \text{keV}$ (He) であり、深さ分解

能は $\sim 100 \text{ \AA}$ となるが、(3)式により検出角を試料表面すれすれ (glancing angle) にすれば深さ分解能を向上できる。

(4) 固体中を運動する個々の粒子エネルギー損失の統計的なゆらぎは後方散乱分光法における精密な質量の検出や深さ分解能の限度を与える。つまり高速粒子が固体中を通過する時のエネルギー損失は多くの個々の衝突により生じるが、これらは量子化されている不連続な過程なのでエネルギーの損失量はエネルギー straggling と呼ばれる統計的なゆらぎを持つためである。しかし、この効果はシステムのエネルギー分解能に比べ通常充分小さい。

2.2 結晶に対するチャネリング効果⁴⁻⁶⁾

入射ビーム方向と結晶軸方向とが一致すると、結晶内部にある原子からの後方散乱確率は大きく減少し、入射粒子は結晶中の“チャネル”に沿って蛇行するようになり、広角散乱過程が起きる程度に接近することが非常に稀になる。結晶表面に対して一様に粒子を照射した場合、入射方向が結晶軸方向とほぼ平行ならば小角散乱によって次の原子群に対する衝突パラメータの原子群にわたる平均分布は一原子列中の原子に対してはやはり一様ではなくなる。結晶原子列に対して起こる相互に関連した小角散乱過程によって結晶内の入射粒子の粒子束分布は結晶と入射粒子によって一意的に定まり、散乱確率も測定できるのでチャネリング効果は有効な構造解析手段となる。結晶中での粒子束分布を知るために小角散乱の効果を考えてみよう。静止している二原子 (原子間距離 d) に対し、軸方向に平行に粒子が入射された場合には衝突パラメータが小さければ大きく散乱され、衝突パラメータの増加と共に散乱角

第1図 (a)シャドウ効果の原理図および(b)その計算機シミュレーション。(a)は静止原子に対して生じるシャドウコーン、(b)はSi (001)に1 MeV He⁺を垂直入射した場合に得られる各原子位置 (# n は各原子列の第1原子から n 番目を意味する)での試料表面に平行な面内での入射イオン分布。入射粒子数は各原子列に対し、256 (総数1024)。×印はSi原子の熱平衡位置。

は大きく減少するので, 第二原子近傍の粒子束は一様分布でなくなる (第1図(a)). クーロン散乱の場合にはエネルギー E の入射粒子が第二原子へ最も接近できる距離 R は

$$R = 2(Z_1 Z_2 e^2 d / E)^{1/2} \quad (4)$$

となり⁶⁾, 第一原子の存在により入射粒子が到達できない遮蔽領域が後続の原子の周囲にできる. 典型的な R の値は $\sim 0.1 \text{ \AA}$ であるので結晶原子の熱運動を考慮してもシャドウ (遮蔽) 効果は充分存在する. この遮蔽領域はシャドウコーンと呼ばれている. 結晶原子列の場合には原子列 (結晶軸) 方向に入射された粒子は表面近傍の数原子層 (原子列当たり通常約十個以下の原子に対する実効的な値) から広角散乱を受け, エネルギースペクトル中での表面ピークを形成する.

以上は結晶表 (界) 面近傍 ($\leq 100 \text{ \AA}$) で観測されるが, チャネル方向に入射した粒子の空間的分布は粒子の進行距離と共に無数の多重散乱の結果, 一定の分布に近づく. これは結晶ポテンシャル分布に基づいた平衡粒子束分布であり, 解析的な方法でも良い近似が得られる. 軸チャネリングの場合には粒子束は原子列間の中間部分に集中ようになる. この分布は入射ビームのチャネリング方向からの微小なずれ ($\leq 1^\circ$) に対して大きく変化するので, 原子位置を知る上で非常に重要な情報をもたらす. 通常のチャネリング手法を表 (界) 面近傍に適用する場合には $\sim 0.1 \text{ \AA}$ 領域の変位に対して有効であるが, $\text{\AA}$ 程度の大きい原子変位に対しては検出感度の飽和により有効性が減少する. これに対して, 結晶深部での平衡状態のチャネリング粒子を利用すれば, $\text{\AA}$ 程度の変位に関する情報が得られる. この手法は結晶中での不純物の原子位置の決定に重要な役割を果たしてきた^{4,5)}.

2.3 計算機シミュレーション

実際に結晶中の詳細な粒子束分布を求める場合は, 結晶原子が熱振動しており, また散乱ポテンシャルが電子の遮蔽効果により変形を受ける (小角散乱には特に重要) ため, 解析的な方法では結晶表面近傍の入射粒子の正確な粒子束分布を求めるのは困難である. 従ってモンテカルロ法等による計算機シミュレーションによる方法が最も直接的で信頼性の高い方法である. Barrett⁷⁾ が示した計算方法により, 任意のモデル構造に対して多数の入射粒子の軌跡を計算すれば, 各原子層からの広角散乱確率 (あるいは核遭遇確率 nuclear encounter probability) が求められる. 1 イオンに対する結晶格子の色々な位置における入射は 1 格子位置を通過する多くの入射粒子の運動と等価であるものとする, 結晶原子列の i 番目の原子に対する遭遇確率 P_i は

$$P_i = (\cos \phi / 2\pi u_1^2) \Delta S \sum_j \exp(-(x_j^2 + y_j^2) / 2u_1^2) \quad (5)$$

と表せる. 但し ϕ はチャネリング方向から測った入射角, u_1 は結晶原子の熱振動の一次元振幅, ΔS は入射粒子一個当たりの入射領域で, (x_j, y_j) は i 番目の原子が j 番目の入射粒子に対して広角散乱を与える位置の座標を意味する. 得られた実測値と計算値との比較により原子変位が定量的に議論できる. この種の計算の問題点は入射粒子の散乱及び結晶原子の熱振動の取り扱いにある. 通常, トーマス-フェルミ型ポテンシャルを近似するのにモリエポテンシャルが最良とされ, 多用されている. 一方, 入射粒子 ($\sim 10^8 \sim 10^9 \text{ cm/s}$) が結晶原子間距離を通過する時間はフォノンの運動 ($\sim 10^5 \text{ cm/s}$) に比べ充分短いので, 入射粒子にとって固体は熱振動による統計的な分布 (ガウス型) に従って変位し静止している原子列と見なされる. 更に熱運動における原子間の相関や, 表面原子の熱運動の大きさが増大する効果も容易に考慮される⁸⁾. 第1図(b)は Si (001) へ 1 MeV の He イオンを垂直入射した場

第2図 チャネリング法による結晶表面原子変位の検出法の原理図。(a)理想表面(無変位)，(b)表面に垂直方向にのみ変位(relaxation)および(c)表面に平行にのみ変位(reconstruction)した場合，模式的な後方散乱スペクトルは実線が変位のある場合で，破線は理想表面の場合を表す。同様な方法で界面の解析にも応用できる。

合の入射粒子の空間分布をこのようなシミュレーションで得たものである⁹⁾。

3. イオン散乱法による表面界面の研究

3.1 ～MeV イオンによる構造解析

(a) チャネリング-後方散乱

第1図に示したように結晶試料ではシャドウ効果のため表面近傍原子からの散乱強度の変化はビーム入射方向に垂直面内での微小($\sim 0.1 \text{ \AA}$)変位に鋭敏である(ビーム進行方向の原子変位に対してはあまり感度が良くない)。この性質を利用すると結晶表面の原子構造を実空間で解析できる^{4,6)}。第2図にその原理図を示す。垂直入射によるチャネリングでは表面に平行な変位(reconstruction)を検出でき，斜め入射のチャネリングでは垂直方向の変位(relaxation)も合わせて検出できる。これらの原子変位は，理想結晶の場合に比べると表面ピークの増加となって表れ，計算機シミュレーションにより定量的に解析できる。チャネリング方向を含むある面内でチャネリング方向の近傍で入射角を僅かに($\leq 1^\circ$)変化させる(これを角度スキャンと呼ぶ)と原子変位に関するその面内での情報が得られる。従って相異なるチャネリング方向で角度スキャンを行うことにより，三次元的に極微小な($\sim 0.1 \text{ \AA}$)原子変位を決定することができる^{10,11)}。また(4)式から類推されるように入射エネルギーを変化させれば(エネルギースキャンと呼ぶ)シャドウコーンの大きさが変化するので，エネ

第3図 Ag (111) 面上への Au の成長過程¹³⁾. (a) [110] 入射のチャネリングスペクトル, (b) Ag の表面ピークと $\chi_{\min}$ の Au 膜厚に対する依存性. 実線および点線は Au の層成長を仮定した場合のシミュレーション結果.

ギースキャンによっても原子変位に関する知見が得られる¹²⁾.

チャネリングを利用して結晶銀上への金の成長過程を明瞭に解析した結果¹³⁾を紹介する. 第3図(a)に示すように金の膜厚の増加と共に金のシャドウ効果によって基板の銀からの信号が消失していることが分かる. 同図(b)にはその詳細な結果として銀の表面ピーク値と金の信号の $\chi_{\min}$ との変化を示している. ここで $\chi_{\min}$ とはチャネリング状態での金の信号のランダム信号に対する比である. 金が結晶銀 (111) 基板上に層成長 (Frank-vander Merwe 型) しているとした場合の計算機シミュレーションの結果もあわせて示すが, 実験値との一致は非常に良い (1 ML 以下で島状成長が起こっているとすると, 金の金に対するシャドウ効果により $\chi_{\min}=1$ が続かない).

(b) 透過チャネリング

近年, 薄膜結晶 ($\sim 1 \mu\text{m}$) を使用して高速イオンを興味ある面とは反対の面から照射してチャネリングさせることにより調べたい結晶の表面原子のつながり方 (registry) を決定するような, 透過型チャネリングを利用した表面界面の研究も行われるようになってきている. 平衡状態にあるチャネリング粒子の粒子束分布は距離 r の関数として

第4図 透過チャネリング法の原理図。(a)入射イオンビームは原子列間中央部に集中する。(b)散乱スペクトル, (c)異付原子の基板原子との継続の仕方の相違による散乱収量の tilt 角 ϕ 依存性の変化。

$$F(\mathbf{r}, \phi) = \int_{E_{\perp} \geq U} \frac{dA(E_{\perp} - E\phi^2)}{A(E_{\perp})} \quad (6)$$

と表せる⁴⁾。ここで $E_{\perp}$ はチャネリング方向に対して垂直方向のエネルギー成分で、微小角 ϕ (tilt) は入射角すなわちチャネリング方向からのずれであり、 $A(E_{\perp})$ は $E_{\perp}$ を持つイオンが到達できる領域 (結晶ポテンシャル U に依存) を表す。第(6)式に従って、入射ビームの角度スキャンにより結晶深部 (この場合は入射側とは反対の表面) での粒子束分布は大きく変化する。これを利用すると第4図に示すように散乱収量の角度依存性から比較的大きい ($\sim \text{\AA}$) 原子変位に関する情報が得られる。基板原子に対して異種原子の界面でのつながり方 (registry) は質量の分離が十分であれば、容易に調べることができる。この手法により Pd/Si(111)¹⁴⁾ や Au/Si(100)¹⁵⁾ の界面初期反応の研究が報告されている。一方、清浄な結

晶表面の超構造のような同一原子の変位に対しても透過チャネリングは有効である。これはチャネリング粒子とランダム方向に散乱された(ディチャネリング)粒子との試料中の径路の相違によりエネルギー損失が異なるために表面(裏面)で散乱される入射粒子のエネルギーが異なり信号が分離できることによる。たとえば Si (100) 2×1 表面の変位が調べられている¹⁶⁾。

3.2 ~ 100 keV イオンによる構造解析

これまで入射粒子のチャネリングのみを考え、広角散乱後の検出粒子の軌跡はランダム方向だとしていた。チャネリングと同様に後方散乱後の粒子に対してもその方向が結晶軸方向にはほぼ一致すればシャドウ効果が生じる。この効果、即ち入射粒子が結晶から外へ出るとき外部層の原子群によりブロックされる現象を特にブロックと呼んでいる。チャネリングとブロックを併用すれば(ダブルアライメント)、表面近傍の精密な構造解析ができる。オランダの FOM グループは中エネルギーイオンを利用したこの手法により先駆的な研究を行い、表面近傍の構造解析手法として不動のものとした¹⁷⁻²⁰⁾。かれらの装置は静電型のエネルギー分析器を使用しているため空間分解能は約 $5\text{\AA}$ になっており、さらに約 25° にわたり散乱粒子を同時検出できる。第5図に表面原子の微小変位を検出する原理を示す。原子変位のために表面

ピークの信号がブロックされる角度が理想結晶(バルク)に比べ変化し、その変化の方向および大きさから原子変位が決定できる。精密な解析には入射粒子の試料中での軌跡の計算機シミュレーションが用いられる。時間反転の原理を利用すれば第(5)式に基づいてシミュレーションが行える FOM グループはこれまで Ni 清浄表面やその吸着表面¹⁷⁾、種々の Si 清浄表面¹⁸⁾、あるいは Si-金属系¹⁹⁾ について多くの報告をしている。最近の報告の中から NiSi₂/Si の界面構造の解析結果²⁰⁾を紹介することにする。第6図は入射角をパラメータとして得た界面ピークの実測値および計算値の検出角依存性を示している。NiSi₂ 層は Si (111) 上に 180° 回転したいわゆる B 型であることがイオン散乱法により同定されているが、Ni 原子の配位数が5又は7のいずれかであるかは解明されていなかった。第6図から7配位構造が良い一致をしていることが分かる。また界面をまたぐ結合が若干($\sim 0.06\text{\AA}$) 収縮していることも示されている。

3.3 低速($\sim \text{keV}$) イオンによる表面解析

第5図 ダブルアライメントによる表面原子変位の測定の実験原理図。(a)幾何学的配置、(b)後方散乱スペクトル、および(c)表面ピークとバルク収量の散乱角(検出角)依存性。表面の原子変位に対応して、収量-散乱角プロットの谷(dip)に $\Delta\theta$ の角度変化が検出される。

第6図 $NiSi_2/Si(111)$ に対する(a)後方散乱スペクトル例と(b)界面ピークの入射角および検出角依存性²⁰⁾。角度はいずれも $Si(111)$ 面から測った角。黒丸は実測値、実線はモンテカルロ法による計算値。

低速イオン散乱 (Ion Scattering Spectroscopy, ISS) による表面の構造解析も有力であるが、イオンの中性化や再イオン化等未解決の問題がある²⁰⁾。アルカリ金属イオンを利用するとこの問題は軽減される²¹⁾。もう一つの問題は正確なシャドウ効果が容易に求められないことである。これは低速イオンの場合には電子による原子核電荷の未知の遮蔽効果により衝突パラメータと散乱角との一対一対応を得ることが困難になるからである。ところが青野等が提唱している直衝突 (Impact Collision, IC) ISS を利用するとこの困難を避けることができる^{23,24)}。これは ISS の特殊化散乱角を $\sim 180^\circ$ にし正面衝突を行う方法である。この幾何学的配置では遮蔽ポテンシャルに依存せずに実験的にシャドウ効果を定量解析できるからである。青野等は ICISS を利用して、TiC, Si 清浄表面等の表面の明瞭な構造解析を行っている^{23,24)}。

4. その他の表面・界面分析方法

4.1 高分解能電子顕微鏡による構造解析

二次元的な構造解析法で現在最も有力視されているのは、その分解能の点から言って電子顕微鏡による観察である。最近の著しい性能の向上により透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 分解能は $2 \text{ \AA}$ を切っており、結晶原子の位置に関する情報が得られるようになりつつある²⁵⁾。界面の断面における原子配列を観察する目的に対しては他に匹敵するものは見当たらない。詳しい解説は文献に譲り、ここでは界面構造解析に多用されている例を挙げることにする。たとえば Si-SiO₂²⁶⁾, Si-シリサイド²⁷⁾、あるいは種々の超格子構造²⁸⁾等の界面の急峻性が調べられている。また超高真空中で使用できる反射型の電子顕微鏡の開発により、表面構造や薄膜の成長過程のその場観察が行われている²⁹⁾。

4.2 低速 (keV) 電子の脱出深さのエネルギー依存性を利用した非破壊深さ分析

前述したように keV 領域の電子は固体中で相互作用を行うため、エネルギーと物質により定まる脱出深さを持っている²⁾。これは電子の運ぶ情報が不変であるビーム強度が $1/e$ になる距離 λ で定義される。 λ はエネルギー E には強く依存し、 $E \geq 0.3 \text{ keV}$ に対して、 E^α ($\alpha = 0.54 - 0.81$) に比例して変化するので²⁾、探査電子のエネルギーを自由に変化させることにより、検出深さを制御することができる。励起源として光子を利用する場合にはエネルギーが可変できる強い光源として軌道放射光を利用できるが、非常に大規模な装置となってしまう³⁰⁾。これに対して入射励起源を電子とする場合には電子のエネルギー損失スペクトルを測定することにより、比較的容易に非破壊深さ分析が行える。一例として Si-SiO₂³¹⁾ や Si-シリサイド系³²⁾の解析を行ったものがある。

4.3 走査型トンネル顕微鏡による表面原子配列の観察

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の原理は非常に明瞭である。詳細な解説は文献に譲り³³⁻³⁶⁾、原理のみを述べることにする。約 $10 \text{ \AA}$ の曲率半径を持つ短針先端から $2 \sim 5 \text{ \AA}$ 離れた試料表面に流れるトンネル電流が一定値になるように短針と試料との距離を圧電素子を利用して制御し、この時の圧電素子への印加電圧を信号として試料表面の三次元的な地図を作る方法である。表面に平行な二次元のスキャンはやはり圧電素子を用いており、その印加電圧を信号として短針の走査に使用する。原理は簡単であるが実現する上で問題となるのは短針の先端の曲率と防振である。最初の装置は超伝導磁気浮上により振動を防いでいたが³⁴⁾、近年か

なり簡単な二重バネを用いる防振方式が採用されている³⁵⁾。応用例としては金, GaAs, Si 7×7 超構造, 白金等の表面のステップ, 表面の凸凹を 0.1 Å の精度で明瞭に示したものなどがある。この顕微鏡像の意味するものは単に試料表面のトポロジーを表すのではなく, 表面の電子配置を反映した像であることが明らかにされた^{33, 36)}。

4.4 その他の非破壊的界面分析法

他にも有力な非破壊的な界面分析法が多くある。X線の定在波を利用する方法や³⁷⁾、蛍光 EXAFS³⁸⁾ が挙げられる。超薄膜中の量子サイズ効果に基づく吸収電流の振動現象も界面の急峻性に関する重要な情報を与える³⁹⁾。イオンを用いる分析方法においても, 新たな試みとして極微領域の分析を目的として入射ビームのマイクロビーム化⁴⁰⁾等も報告されている。

5. おわりに

以上中高速イオンによる表面および界面の研究の新しい局面を中心に述べてきたが詳細な応用例については文献を参照して頂きたい。もちろん上記の方法以外にも有力なものも多い。静電型分析器を使用する中速エネルギーイオンによる分析方法は高い深さ分解能(～5 Å)で解析でき, 特に表面および表面近傍の分析に有効性が強調されるが, イオンの中性化現象を正しく把握する必要がある。界面の構造解析には試料が厚くなればなるほど高速イオンによる解析が相対的に有利になる。今後ますますこれらの手法による研究が進むものと思われる。一方, 表面解析での STM や (IC) ISS の利用が増加し, TEM もますます多用されるであろう。

文 献

- 1) 菅野, 御子柴, 平木共著: 表面電子工学, コロナ社 (1978).
- 2) C. J. Powell: J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1338 (1985).
- 3) M. P. Seah: J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1330 (1985).
- 4) L. C. Feldman, J. W. Mayer and S. T. Picraux: *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York (1982).
- 5) W. K. Chu, J. W. Mayer and M.-A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
- 6) L. C. Feldman: *Surface Science: Recent Progress and Perspectives*, ed. Vanselow, CRC Press, Ohio (1980).
- 7) J. H. Barrett: Phys. Rev. B **3**, 1527 (1971).
- 8) D. P. Jackson and J. H. Barrett: Comp. Phys. Commun. **13**, 157 (1977); J. H. Barrett and D. P. Jackson: Nucl. Instr. Meth. **170**, 115 (1980).
- 9) T. Ito and W. M. Gibson: Surf. Sci. **161**, 115 (1985).
- 10) J. A. Davies, D. P. Jackson, N. Matsunami, P. R. Norton and J. U. Anderson: Surf. Sci. **28**, 274 (1978).
- 11) L. C. Feldman: Nucl. Instr. Meth. **191**, 211 (1981); S. T. Picraux, L. R. Dawson, G. C. Osbourn, R. M. Biefeld and W. K. Chu: Appl. Phys. Lett. **43**, 1020 (1983); T. Narusawa, W. M. Gibson and A. Hiraki: Phys. Rev. B **24**, 4835 (1981); T. Narusawa and W. M. Gibson: Phys. Rev. Lett. **47**, 1495 (1981).
- 12) W. C. Turkenburg, W. Soszka, F. W. Saris, H. H. Kersten and B. G. Colenbrander:

- Nucl. Instr. Meth. **132**, 587 (1976).
- 13) R. J. Culbertson, L. C. Feldman, P. J. Silverman and H. Boehm: Phys. Rev. Lett. **47**, 657 (1981).
 - 14) R. Haight, T. Itoh, T. Narusawa, W. M. Gibson and A. Hiraki: J. Vac. Sci. Technol. **20**, 689 (1982).
 - 15) A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 549 (1983); H. S. Jin, T. Ito and W. M. Gibson: J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 942 (1985).
 - 16) H. S. Jin, T. Ito and W. M. Gibson: J. Vac. Sci. Technol., to be published.
 - 17) J. F. van der Veen, R. G. Smeenk, R. M. Tromp and F. W. Saris: Surf. Sci. **79**, 212 (1979).
 - 18) R. M. Tromp: J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1047 (1983).
 - 19) R. M. Tromp, E. J. van Loenen, M. Iwami, R. G. Smeenk, F. W. Saris, F. Nava and G. Ottaviani: Surf. Sci. **124**, 1 (1983).
 - 20) E. J. van Loenen, J. W. M. Frenken, J. F. van der Veen and S. Valeri: Phys. Rev. Lett. **54**, 827 (1985).
 - 21) K. Oura, M. Katayama, F. Shoji and T. Hanawa: Phys. Rev. Lett. **55**, 1486 (1985).
 - 22) 左右田竜太郎, 青野正和: 応用物理 **54**, 917 (1985).
 - 23) M. Aono: Nucl. Instr. Meth. B **2**, 374 (1984).
 - 24) M. Aono and R. Souda: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1249 (1985).
 - 25) 橋本初次郎, 高井義造: 日本金属学会誌 **22**, 555 (1983).
 - 26) J. Blanc, C. J. Buicocchi, M. S. Abrahams and W. E. Ham: Appl. Phys. Lett. **30**, 120 (1977).
 - 27) J. M. Gibson, R. T. Tung and J. M. Poate: *Defects in Semiconductors II*, p. 395 North-Holland, New York (1983).
 - 28) 岡本紘, 堀越佳治, 岩村英俊: 応用物理 **52**, 844 (1983).
 - 29) 八木克道, 高柳邦夫, 小林国男: 電子顕微鏡 **16**, 128 (1981).
 - 30) L. J. Brillson, R. S. Bauer, R. Z. Bachrach and G. Hansson: Appl. Phys. Lett. **36**, 326 (1980).
 - 31) T. Ito, M. Iwami and A. Hiraki: J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2704 (1981).
 - 32) K. Okuno, T. Ito, M. Iwami and A. Hiraki: Solid State Commun. **44**, 209 (1982); M. Iwami, S. Hashimoto and A. Hiraki: Solid State Commun. **49**, 459 (1984).
 - 33) 市ノ川竹男: 応用物理 **54**, 682 (1985).
 - 34) G. Binnig, H. Rohrer, G. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
 - 35) G. Binnig and H. Rohrer: *Scientific American*, Aug. p. 40 (1985).
 - 36) R. V. Coleman, B. Drake, P. K. Hansma and G. Slough: Phys. Rev. Lett. **55**, 394 (1985).
 - 37) K. Akimoto, T. Ishikawa, T. Takahashi and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1425 (1985).
 - 38) H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishi and K. Kohra: *Proc. 3rd. Int. EXAFS Conf.*, Stanford (1984); Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 610 (1985).
 - 39) 岩崎裕: 応用物理 **54**, 906 (1985).
 - 40) G. J. F. Legge: Nucl. Instr. Meth. B **3**, 561 (1984).