

# 表面、薄膜と電子工学

大阪大学工学部 塙 輝 雄

## はじめに

情報化社会において電子工学の占める基本的な重要性や、アポロ計画における電子工学の花々しい成果について疑をはさむ者はない。しかし、電子工学とは具体的に何を意味し如何なる範囲を指すのかと問はれると答はそう簡単ではない。特に大学に於て電子工学の名の下に何を研究し、如何なる教育をなすべきか、という問題になると、人により考え方にかなりの巾があるようである。それは電子工学 (electronics の訳) という言葉の呼び起すイメージが、その言葉の使はれ始めた時から絶えず変化して来たためであると思はれる。実際二三の辞書を調べて見ると electronics は物理学の一分野であったり、科学の一分科として扱われていたりすることが判る。恐らく最も妥当な説明はエンサイクロペジア、ブリタニカに見られるように、"electron device の理論、設計、応用に関するエンジニアリングで、その言葉の使はれ方によって最も良く記述される" というものであろう。このような implicit な定義が与えられていることは注目すべきことで卓抜な見解と言はざるを得ない。ここではまづブリタニカの立場に立ち、電子工業との関連の下に、電子工学のイメージを明らかにすることから始めよう。これは表面や薄膜の物性研究が電子工学において占めるべき地歩を明確にすると共に、大学における研究や教育の問題に対する implicit な解答ともなる筈である。次いでこの分野の研究の歴史を概観し、現状と今後の問題について述べようと思う。

### 1. 変貌する電子工学の様相

電子工学のイメージを明らかにするには、電子工業の様相を見るのが最も適当であることは既に述べた。この線に沿って考えるとき、Petritz により与えられた。電子工業の構造に対する図表 1<sup>1)</sup> は大変有効である。図において使はれている言葉については、改めて説明するまでもないが、device に対しては適当な訳語がないこと、又、ソフトウェアは、本来ハードウェア (金物) に対比するもの、すなわち非ハードウェアを指す言葉として作り出されたものであることに注意しよう。第 1 世代は 1950 年初期ごろまでと考えられ、真空管が active device

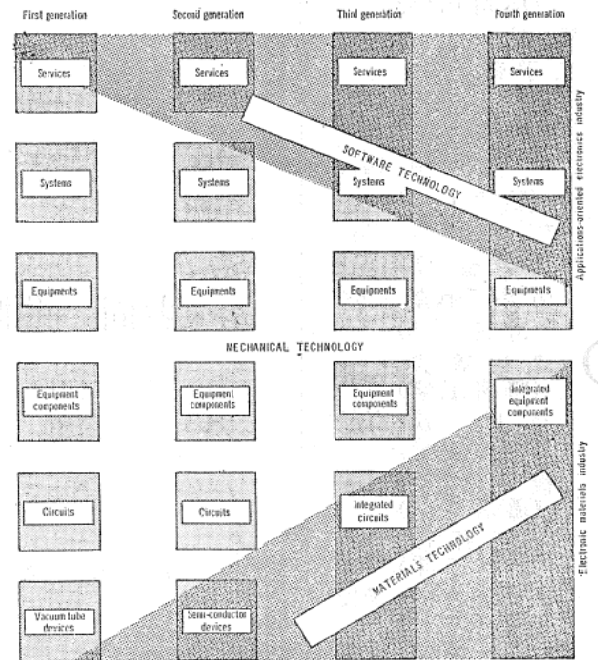


図1 電子工業の構造

として用いられていた時代である。ここではサービス、システム、装置、等の分野は、はっきりと区分できる状態にあり、materials technology (以下物性技術と訳) の占める役割は、図の陰影を付した部分が示すように極めて僅かであった。又、サービス、システム等の概念も確立していなかった筈である。このような時期における電子工学のイメージは、真空管およびその回路に関するものであったことは明らかである。第2世代は1950年初期から1960年中期にかけての期間、すなわち、トランジスタ、ダイオード等、半導体デバイスが本質的に真空管にとって代った時期である。

半導体デバイスの製作に当っては、真空管の場合と異なり、ゾーン精製法、拡散プロセス、化学エッチング、結晶成長、エピタキシー等の物性技術が世役を演ずることになった。この事情は図の陰影部分の増大によって示されている。半導体デバイスの進歩電子計算機の急速な進歩と普及をうながしたが、電子計算機自体、本質的に利用技術を伴うものであるから、この時期にソフトウェアの概念が確立し、その重みは次第に増して行くことになっ

た。

現在は IC (集積回路) が主役を演ずる第 3 世代から, LSI (大規模集積回路) の時代である第 4 世代への転換期にあると考えられている。第 3 世代ではデバイスと回路は融合し, 第 4 世代では装置の構成要素に至るまで集積化が進む筈である。この事情は図において陰影部の拡大と区分の消滅によって表現されている。さて, このような工業構造の変化は電子工学に対するイメージの変化として反映してくるのが当然である。第 2 世代ではトランジスタの花々しい出現の故に物性技術が脚光を浴び, 電子工学のイメージの中に大きな位置を占め, 第 3 世代に入ると, 電子計算機の飛躍的な性能向上に伴いソフトウェア技術がクローズアップされる段階になったと見ることもできる。今や, 電子工業はソフトウェア技術と物性技術とを二本の柱として立つ巨大な存在に変貌しつつあり, 且って電子工業の基礎として考えられた電子工学は, その内容が増えすぎてそれ自体最早意味をもたない言葉となり出したのではないだろうか。電子工学の名の下に何を為すべきかと考えるより, 電子工業に対し寄与すべく志向するならば如何なる分野の学問であっても電子工学のカテゴリーに入れるべきで, むしろその方が電子工業に豊かな実りをもたらすであろうと筆者は思うのである。

## 2. 電子工学における表面物性研究の意義

電子装置の集積化はその構成部分の微小化を意味し微小化は物質の表面 (以後二相の界面を一般に表面と呼ぶことにする) のバルクに対する相対的な重みを増大させる。また, その製造時における物質加工技術—結晶成長, エッチング, 薄膜の形成等—はすべて表面を通じて行はれる過程である。等を考えると, 表面物性研究の必然性と重要性は容易に想像されるであろう。このように書くとき集積化のみが突然表面物性の研究を促進したかの如き印象を与えるが, 実は表面の問題は古くから, 半導体における中心課題であったことを指摘しようと思う。

半導体の整流性が発見されたのは, 19 世紀末, PbS, Cu<sub>2</sub>O, Se 等においてであった。勿論当時は半導体という考えは無かったわけであるが, 経験の積重ねによって 1920 年代には, セレン整流器, 亜酸化銅整流器として商品化され, ラジオの普及の初期には PbS-金属の接触を利用した高周波用の検波器が用いられ, セレン光電池も市販された。当時は整流作用の機構については殆んど判らず, 整流性が半導体と金属との界面に関係があることが認識されたのは 1930 年頃である。それから第 2 次世界大戦前後に及ぶ期間は, 実用上の要求からセレン整流器の特性向上と大規模生産が行はれた時期であるが, 良好

な整流特性は Se 膜の付け方, 金属板の処理, 接触面の熱処理等に複雑に依存し black art と呼ばれたのである。1940 年になるとマイクロ波用検波器として, シリコンとタングステン線との接触を利用したデバイスが作り出されたが, 良い特性を得るための条件は出来るだけシリコンの純度を上げるという点にあり, 表面に関する問題は art の段階に止まらざるを得なかった。一方理論の面では既に 1932 年 Tamm<sup>2)</sup> が一次元モデルを用いて表面準位 (表面に局在した電子のエネルギー準位) の存在を示したが, 当時は誰もその重要性に気が付かなかった。表面準位こそ後にトランジスタを生み出す力となり, 現在でも尚十分な理解に達していない問題なのである。さて, 整流作用に関しては固体のバンド理論の進歩に伴い 1939 年 Schottky バリアーモデルが提案された事は最も重要な出来事であった。

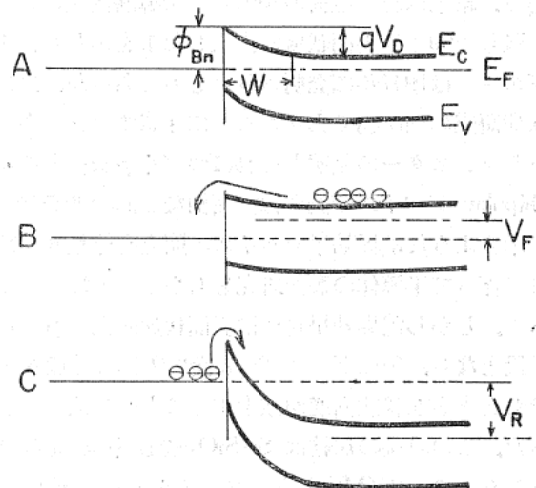


図 2 Schottky バリアーと整流作用

図 2 は n 型半導体と金属との接触による Schottky バリアーの形成と整流作用を示すバンド図である。ここで  $qV_D$  半導体側の電子に対する障壁で, 金属の仕事関数と半導体の仕事関数との差で与えられ, 金属側の電子に対する障壁  $\phi_{Bn}$  は金属の仕事関数と半導体の電子親和力 (伝導帯の底の電子を外へ取出すに要する仕事) との差である。整流作用は図の B, C から容易に理解されるであろう。このような組合はせにおいては高い仕事関数の金属はより高い障壁  $\phi_{Bn}$  を, すなわち, より良好な整流特性を示すと期待された。所が多くの場合金属の仕事関数は整流特性と殆んど何の関連性をも示さないことが知られた。この実験と理論との不一致を説明するため 1947 年 Bardeen<sup>4)</sup> は, 半導体表面の障壁は金属との接触電位差によるのではなく半導体表面に局在した電荷, すなわち, 表面状態によって決まされると仮定した。

表面状態の実在は 1948 年 Schockley, Pearson によって Ge について実験的に証明された<sup>5)</sup>。彼等は図 3 に示

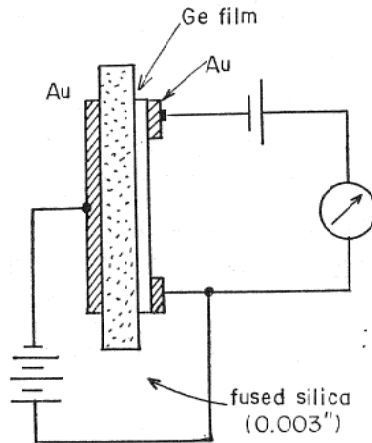


図3 電界効果の実験装置

すように Ge 薄膜を一つの極とするコンデンサーを作り、誘導された電荷による Ge の伝導度の変調を測定したのである。結果は誘導電荷の10%しか伝導度変化に寄与せず、残りの90%は表面状態に出入した事を示した。トランジスターは1947年に発明されたものであるが、之は表面状態研究の副産物であったことに注意すべきである。

トランジスターの発明とそれにつづく  $p-n$  接合を用いた bipolar デバイスの発達は、面倒な表面状態を持つ図3に示すような電界効果デバイスの開発を停頓せしめ、それに伴って半導体の表面研究をもやや下火にさせてしまった。しかし電界効果自体は表面状態研究の有力な実験手段となり、後に至って Si 表面に<sup>6)</sup> 熱酸化膜を形成させたとき表面状態密度が減少することを教えることになった。この直接の帰結は Si-SiO<sub>2</sub>-金属系の電界効果トランジスター<sup>7)</sup> (MOS トランジスター) の成功であった。MOS トランジスターは高入力インピーダンスのデバイスの要求を満足するものであったが、之は、1961年 Weimer<sup>8)</sup> が成功したガラス板上の蒸着膜により作られた CdS-SiO-金属系の電界効果を利用した薄膜トランジスター (TFT) に続くものであった。

MOS トランジスターや TFT は bipolar デバイスに比して本質的に製造工程が簡単であるため、LSI への応用に適していると考えられる。しかしこれらのデバイスの安定性やノイズ等を改善するには誘電体薄膜の生成法や半導体との界面現象を良く理解する必要がある。また、bipolar デバイスの劣化や  $1/f$  ノイズの原因も表面に関係することが判って来た。これらは最近の半導体表面への関心の高まりの理由の一つである。

以上は半導体デバイスに関するものであったが、電子デバイスの世界には薄膜でなければ実現され得ないデバイスの一群がある。例えばリニア IC における精密な C や R、壁掛テレビに以表される固体表示装置、ポロメーター、大面積の太陽電池、ビデオンのターゲットで代表

される光電子面、光と結合するデバイスの反射防止膜、高密度磁気メモリー、超伝導を利用した各種のデバイス、等は直ちに思い付く例である。また、物理現象を直接利用する functional デバイスにおいても薄膜は重要な役割を果たすであろうし、半導体によっては薄膜状でしか利用し得ないものもあるかも知れない。物理学的に見ても、薄膜は、幾何学的な大きさを制約することから由来する物性のサイズ効果が期待されるので、物性研究の有力な手段ともなり得るものである。このような理由で薄膜を研究対象とする研究者はかなりの数に上っている。表1は、アメリカ物理学会に属する研究者の研究分野別の統計<sup>9)</sup> であるが、薄膜がかなりのウェイトを占めていることを示している。

表1 アメリカに於ける物理学の研究分野と研究者数

Solid State Physics (Amer. Phys. Soc.)	1892
Nuclear Physics (Amer. Phys. Soc.)	1338
Chemical Physics (Amer. Phys. Soc.)	1041
Plasma Physics (Amer. Phys. Soc.)	965
Thin Films (Amer. Vacuum Soc.)	925
Electron and Atomic (Amer. Phys. Soc.)	924
Particles & fields (Amer. Phys. Soc.)	915
Fluid dynamics (Amer. Phys. Soc.)	789
High-polymer phys. (Amer. Phys. Soc.)	394

さて薄膜デバイスの成否を決定するものは、安定な薄膜を再現性良く作ることにある。現在 TFT が伸び悩んでいるのは半導体薄膜および誘電体薄膜の形成過程に対して十分な理解に達していないためと言ってよい。これは良質な単結晶が多量に作られるようになって始めて半導体デバイスの進歩があったことと対比される。薄膜の場合は一般に異物質基板上に形成されるので、現在は未だよく判っていない型板表面の諸因子が結晶成長に大きな影響を与え、バルクの結晶成長に比して格段の難かしさを生じているものと思われる。

以上、電子工学における表面研究の重要性を歴史的に概観した。ここで注意すべき事は、これまで為されて来た表面物性に関する議論はバルクに関する場合と異り、確実な結晶学的知識に基いたものではない、という点である。実際、Ge や Si の清浄な表面の構造ですら詳しい事は判っていないのである。以下の節で最近の表面研究の方法や得られた成果について述べることにしよう。

### 3. 表面研究の方法と最近の成果

#### 3.1 Real Surface と Clean Surface

前節では、表面物性の基礎である表面構造に関する知

識の不足を指摘した。表面構造といっても、固一固、固一液相間の界面については調べようがないので当然固体の自由表面が研究の対象となる。更に表面物性を表面構造(原子の配列)との関連の下に研究しようとする単結晶表面が要求される。通常の清浄化処理(脱脂,化学エッチング等)をうけた表面は勿論,劈開した単結晶面でも普通の環境の下では必ず何らかの異物質で汚染されている。後に述べるような特別な表面処理をほどこさない面を *real surface* と呼び,物質固有の面を *clean surface* と呼ぶ。もし, *clean surface* (以後,清浄表面と呼ぶ)を得てかなり長時間保存することが出来,かつ汚染をもコントロールすることが出来るならば, Ge や Si において成功したと同じ意味で,表面物性の研究は大いに進展するであろう。之が表面研究の基本的な方法論である。ここにおいて,清浄表面を判定する手段が要求されるが,それは後に述べる LEED や電子線分光法である。勿論化学的な常識や考察は必要であるが,物理的手段なしでは間違った結論に導く恐れがある。その最も良い例はタングステンである。従来高真空中で長時間白熱したタングステンは清浄表面であろうと考えられて来たが,最近では,そのような面はカーボンで汚染されていることが明らかにされている<sup>10)</sup>。

表2 清浄表面を得る方法

- (1) 真空劈開
- (2) 真空加熱
- (3) 酸化・還元
- (4) イオン衝撃・アニール
- (5) 切削・破砕

### 3.2 清浄表面の作り方

表2は清浄表面を得る手段と適用される対象とをまとめたものである。(1)の劈開法は一見最も清浄な表面が得られそうである。しかし一般に劈開の瞬間かなりのガス放出を示す結晶が多く,実際に劈開する部分な結晶中で何らかの不完全性をもった部分である可能性がある。このような理由で真空劈開のみでは十分でなく,(2)とか(4)の処理を必要とする場合がある。又,劈開面は必ずしも熱平衡状態にあるとは限らない。そのよい例は Ge や Si の (111) 劈開面に見られる<sup>11)</sup>。(2)の真空加熱法は吸着物質の熱脱着,或は試料表面の蒸発に基礎をおいている。Ge<sup>12)</sup> や Si<sup>13)</sup> の場合エッチング処理によって清浄化に難易のあることが知られている。(3)の酸化還元法は W, Mo, Ni 等の金属に適用されて成功している。之は表面

のカーボン,硫黄等を酸化して除去し,残った金属酸化物は水素還元し,更に残った水素は適当な高温で脱着させようとする考えに基いている。(4)のイオンボンバード・アニール法は,100~200 eV の低エネルギー稀ガスイオン(主としてアルゴン)で試料表面をスパッターさせて汚染を取除き,後に残った欠陥を比較的低温(内部からの不純物拡散がいちぢるしくない温度)でアニールする方法で,広い適用範囲をもっている。唯,化合物に対しては回復困難な欠陥を生ずる恐れがある。(5)の方法で得られた面は結晶学的な面が指定できないし熱平衡状態も保障されないで,特別な目的以外には応用されない。

清浄表面が得られたとしても,少くとも1時間以上は清浄に保たれねば十分な研究は行い難い。そのため清浄表面の研究と超高真空技術とは切離すことができない。気体運動論によれば,分子量Mの気体が圧力P,温度Tの状態にあるとき,単位高積の試料表面に毎秒衝突する分子数nは次式で与えられる。

$$n = 3.5 \times 10^{22} \frac{P_{\text{Torr}}}{(MT)^{1/2}} \quad (\text{cm}^{-2}, \text{sec}^{-1})$$

結晶表面における原子密度Nはほぼ  $10^{15}/\text{cm}^2$  であるから,分子量30程度の二原子分子の場合,  $P=10^{-6} \text{ Torr}$   $T=300^\circ \text{ K}$  でnはN程度になる。すなわち,衝突分子の付着率Sが1であると仮定すると  $10^{-6} \text{ Torr}$  の真空度では,一秒で単分子吸着層ができることになる。ここで  $10^{-6} \text{ Torr}$  の真空度は通度の排気装置で得られる真空度であることに注意しよう。表面研究には少くとも  $10^{-10} \text{ Torr}$  の真空度が要求されることは,上の見積りから明らかであろう。

$10^{-10} \text{ Torr}$  の真空度は10年ほど前までは特別な実験室でなければ容易に得ることのできなかつた真空であるが,現在では大型イオンポンプと高信頼度の金属ガスケットの開発の結果,大型金属装置においても容易に得られるようになった。現在の清浄表面研究の隆盛は超高真空技術の確立の結果であるとも言える。

### 3.3 清浄表面の基本的な研究手段

表3は清浄表面の構造および組成の分析に用いられる方法を列挙したものである。表には挙げなかったが,表面物性の研究手段として,仕事函数,外部光電効果,電界効果,吸着熱,偏光解析,等があり,表面の電子状態や,吸着に関する情報を与えることができる。表面の微妙な再現性を考慮すると,同一の試料について,できるだけ多くの物理量の同時測定が強く要求される。

以下表3に挙げた方法について簡単な説明をすることにしよう。

表3 清浄表面の基本的な研究手段

方 法	得られる情報
1) 低速電子回折 (LEED)	単結晶, 二次元格子
2) 高速電子回折 (HEED)	単結晶, 多結晶, 三次元格子
3) 電界イオン顕微鏡 (FIM)	針状試料, 原子配列
4) 走査電子顕微鏡 (SEM)	形態
5) 二次電子分光 (SES) (AEF)	低エネルギー, 吸着分子振動, プラズマ振動 中エネルギー, 原子のエネルギー準位
6) 軟X線励起オージェ電子分光 (ESCA)	原子のエネルギー準位およびその chemical shift.
7) イオン中和分光 (INS)	吸着原子の電子状態 表面の電子状態

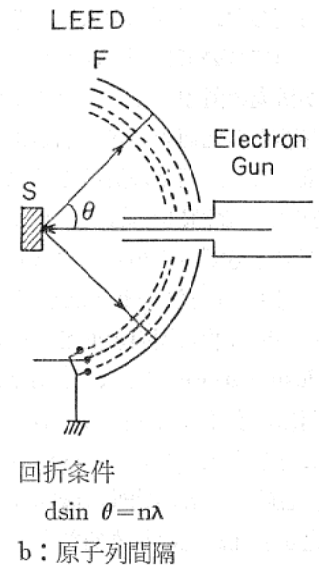
3.3.1 LEED と HEED

100 eV 程度以下の低速電子線が結晶表面に入射するとき表面数層の原子で散乱された電子によって回折波が形成される。之は表面の格子構造を研究する上で極めて好都合である。しかしこの性質は十分平滑な単結晶表面を試料として用意せねばならないことを意味する。

多結晶表面は電子の波長  $\lambda = \sqrt{150/V} \text{ \AA}$  に比して凹凸がいちぢるしいので、多数の小面からの反射は平均されて一様な乱反射を与えるのみである。之に反して数10 KeV の電子線を用いる HEED では電子は数百  $\text{\AA}$  を貫通するので多結晶試料表面からデバイ環パターンを得ることができる。又、LEED では背面反射が十分な強度をもつが HEED では前方散乱しか十分な強度をもち得ない。之は図4に見られる両者の実験装置の大きな差の原因である。

LEEDでは球面蛍光板の半径6cm程度のものが最も多く使用され、HEEDでは試料-蛍光板の距離30~50cmが使い易い。又 LEEDの場合、非弾性散乱電子の割合が大きいので球面グリッドに逆電界を印加してそれらを除かないと回折像は殆んど観察できない。蛍光板には数KVが印加されて、十分な発光強度が得られるようになっている。

さて図5に示すような断面をもつ表面(単結晶表面に微小結晶がランダムに乗っている)に LEED および HEED を適用した場合如何なる情報が得られるかを考えて見よう。LEEDの場合、微小結晶の占める面積が単結晶表面の50%に及んでも尚、かなりはっきりした回折像を出し得るので、LEED だけでは微小結晶については何も判らない。HEED ではデバイ環により微小結晶の同



HEED

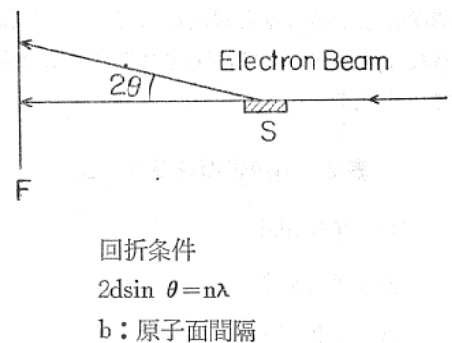


図4 LEED とHEED の装置及び回折条件

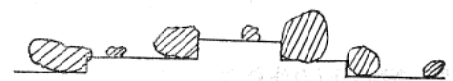


図5 微結晶が乗った単結晶表面

定はできるが、単結晶に相当する図形は微結晶の密度が高い場合得られない。十分微結晶密度が低ければ、単結晶部分の回折像が得られる。HEEDで単結晶表面の二次元格子を完全に知るためには、結晶をその表面に垂直な軸の周りに少しづつ回転して数多くの回折像を観察せねばならない。之に反してLEEDでは唯の一回の観察でよい。このようにLEEDとHEEDは相補的であるから両者を組合はせた装置を利用することが望ましい。最後に、LEEDにせよ、HEEDにせよ直接得られる情報は結晶格子の大きさと周期性であって、原子配列ではないという点に注意せねばならない。

3.3.2 電子分光法

電子ビーム照射により固体表面から放出される二次電子のエネルギー分析を行うと一般に図6のようなエネルギー分布曲線N(E)が得られる。図において領域3は弾性散乱ピークで LEED は之を利用する。分解能を上げて調べるとこのピークの低エネルギー側 1 eV 以内に吸着ガスの分子振動に対応するピーク<sup>14)</sup>が見出され、数Vから数十Vの範囲に固体プラズマ振動に対応するピークが見出される。

領域2は入射電子の多重衝突により、領域1は真の二次電子による部分である。領域1から2にかけていくつかの小さなピークが出現するが、之は表面附近の原子から発射された Auger 電子と同定される。これらのピークはバックグラウンドに比して非常に小さいので、曲線Bのように微分曲線をとらないと位置決めが難かしい。さて、オージェ電子は次のようなプロセスで発射される。すなわち、(1)原子の内殻の電子が電子衝撃、又はX線照射によりはじき出される。(2)その結果できた空席に外側の殻の電子が落ち込む、(3)このとき放出されるエネルギーが光子として発射されたものがX線である。又このエネルギーはX線にならないで他の電子を放出させることによっても消費され得る。これが今問題にしているオージェ効果である。

図7はSとCとについてオージェ電子の記号とエネルギーとを示したものである。図において、K, L, M, 等は内殻のエネルギー単位, Vは価電子バンドを、数字は各単位の真空単位から測ったエネルギーを eV 単位で示したものである。記号の意味は図より明らかであろう。

図よりSの LIIVV オージェ電子は約 150 eV, Cの KVV は約 265 eV のエネルギーをもつことが判る。こ

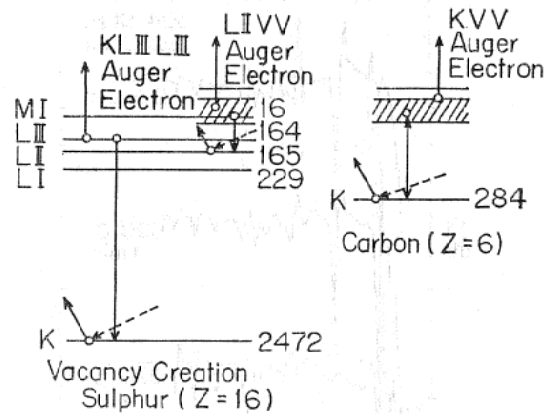


図7 Auger 電子放出機構と記号

これらのエネルギーは少くとも第1次近似では化学結合の影響を受けない、オージェ電子の放出効率は原子番号の小さい元素程大きく、軽元素は殻構造も簡単であるからスペクトルも簡単である。このような理由でオージェ電子分光法 (AES) は固体表面の軽元素分析に特に適している。電子励起の AES は表面数原子層程度の物質同定はできるが、励起過程に内部二次電子が、複雑に関与する<sup>15)</sup>ため定量性は期待できない。検出感度については、真空蒸着法により表面上の付着量をモニターしつつ AES を行った結果、表面原子密度の 1/100 程度に達することが報告されている<sup>16)</sup>。

AES 装置として図8に示すように LEED 装置が、そのまま、又は別の電子銃を付加して使用できることは特に好都合である。この場合阻止電圧を交流で変調しロックインアンプを基本波に同調させると一次微分N(E)が、2倍波に同調させると二次微分, dN/de が求められる。このような阻止電圧法と分散法との比較は Taylor<sup>17)</sup>によりなされている。

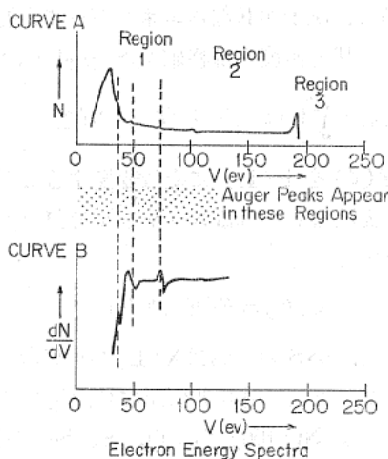


図6 二次電子のエネルギー分布及びその微分曲線

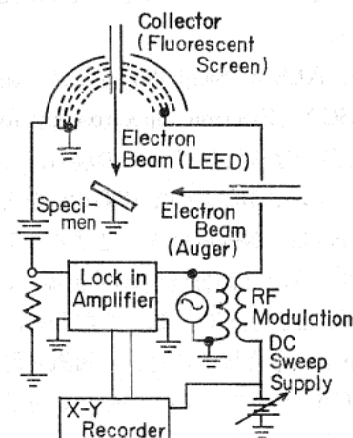


図8 LEED 装置による AES 測定系

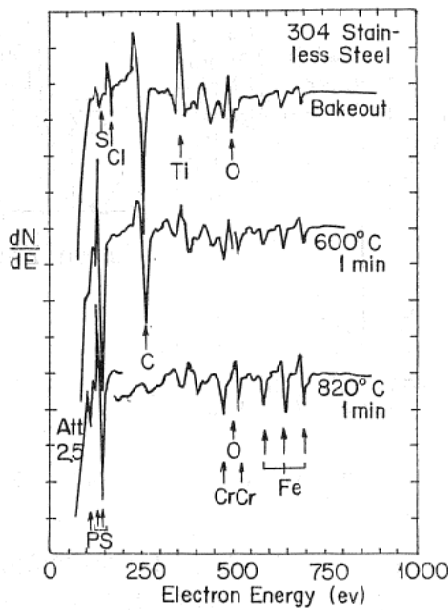


図9 18-8 ステンレス鋼のAES

図9は304ステンレス (18-8 ステンレスに相当) について得られたスペクトルの例<sup>19)</sup>である。上段の曲線で、390 eV のピークは Ti の L<sub>III</sub> M<sub>IV</sub> と同定された。これは低真空時(2×10<sup>-2</sup> Torr)に短時間点火した Ti サブリメーションポンプからの Ti 原子が残留ガスと衝突することにより試料表面に拡散して付着したものと推定された。600°C 1分間の熱処理により、Ti, Cl のピークは消え、C, O, も減少するが、S が非常に増大することが判る。820°Cでは、O ピークは消え、C もいちぢるしく減少しているがSは更に増大し、Pも出現する。アルゴンイオンボンバードによりP, Sは見えなくなるが、Cは再び出現する。これは撰択的スパッタリングの結果と解釈される。この例のように表面の組成が処理方法によってかなり大巾に変化することは表面研究の難しさの原因である。

X線励起の AES は Siegbahn 等により精力的な研究が行はれ ESCA (Electron Spectroscopy for chemical Analysis) と名づけられた<sup>19)</sup>。この場合、二次電子によるバックグラウンドがないので dN/dE をとる必要はなく明確な N(E) 曲線が得られる。之はスペクトルの位置決めを明確にさせるので高分解能の分析器による chemical shift の測定を可能にする。すなわち、元素分析のみならず、原子の結合状態に対する知識も得られることになる。ESCA スペクトルを形成する電子は平均して表面下 100 Å 以内の深さから発射されたものであることが示されているので、ESCA は表研究の有力な手段と

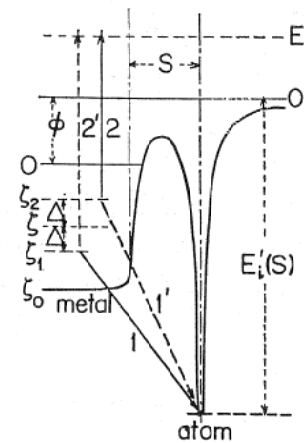


図10 INS の原理

なるであろう。

固体表面からの電子放射は正イオンの衝突によっても起る。この過程は特別のものではなく通常のガス<sup>20)</sup>における冷陰極からの電子放射の原因である。この放射電子の分光によって表面の電子状態に関する情報を得んとするのが INS<sup>20)</sup> である。図10は仕事函数  $\phi$  の金属表面から短い距離 S の位置にイオン化エネルギー  $E_i'$  のイオンが接近した時のエネルギー図である。外部に E なるエネルギーを持って放出される電子は (1, 2) 又は (1', 2') 等のオージェ効果によるものである。ここで 1, 1' 等は薄い表面バリアーをトンネルしてイオンの空準位に落ちる電子遷移を表はす。(1, 2) についてエネルギー関係を調べると、(1)は  $E_i' - \phi - \zeta_1$  (2)は  $E + \phi - \zeta_2$  であるから、 $\zeta$  を  $E_i' + E$  の中点とすると

$$E = E_i' - 2(\zeta + \phi)$$

となる。利用される稀ガスイオンとしては He が最も  $E_i'$  が大きく 22.5 eV である。従って  $\phi = 4.5$  eV の金属の場合放出される電子の最大エネルギーは 18 eV となる。言い換えれば INS の対象となるエネルギーは非常に低い所にある。電子が E なるエネルギーに励起される確率  $F(E)$  は、状態密度と遷移確率との積  $U(\zeta)$  を用いて

$$F(\zeta) = \int_0^{\zeta} U(\zeta - \Delta) U(\zeta - \Delta) d\Delta$$

を計算し  $F(\zeta)$  を  $F(E)$  に変数変換することにより求められる。実際観測されるスペクトル  $X(E)$  は脱出確率を  $P(E)$  とするとき

$$X(E) = F(E)P(E)$$

で与えられる。INS の目的は  $X(E)$  から  $U(\zeta)$  を求めることにあるが、実験、計算共にかなり面倒である。

図11は清浄な Ni(100) 面に O, S, Se を吸着させ、LEED により二種類の 2 倍格子 P(2×2) および C(2×2) を確認し、同時にそれらの各々について INS を行っ

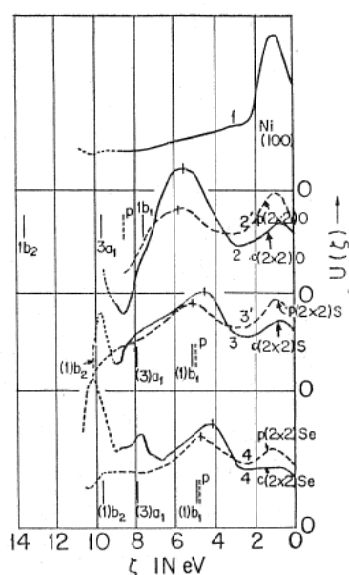


図11 Ni(100)面に吸着したO, S, Se原子の Transition-density 関数

た結果である<sup>21)</sup>。図において、 $\zeta=0$ はNiのフェルミ面を示しエネルギーの低い方へ $\zeta$ を正に測っている。 $\zeta=0$ に近いピークはNiのdバンドに相当する、C(2×2)S, Seは共に三つのピークを持ち、最も高エネルギーのピークは自由原子のP軌道エネルギーに近い。之からSやSeは三つ同等でない軌道をもって $C_{2v}$ 対称の橋かけ構造(Ni<sub>2</sub>X型)をとって吸着していると考えられ、P(2×2)S, Seのピークは一つで、やはり自由原子のP軌道エネルギーと殆んど一致する。之から吸着原子のP軌道は同等で $C_{4v}$ の対称をもつような吸着構造をとると考えられる。C(2×2)O, P(2×2)Oのピークは一つで、自由O原子のP軌道エネルギーよりいぢるしく高い位置にある。之は吸着O原子は同等なP軌道をもっているが、かなりの負電荷をもっていることを示す。又O吸着面の仕事関数の変化がSやSeの場合と大して変わらないことと考へ合はせると、Oはかなりイオン化して表面のNi原子を置換するような型で吸着しているものと推定される。

現在INSの研究者はベル電話会社研究所以外には殆んど居ないが、正しく表面第一層に関する知識を得ることができる点で独得な地歩をもつので、今後の普及が強く期待される。尚INSの詳しい解説は文献(22)に見られる。

以上の外に表面原子の配列を直接観察できる方法としてFIMがあるが、試料や実験条件に対する制約が多いのでここでは特に取上げない。

この章でこれまで表面の構造、化学分析、電子状態に関する研究手段を述べて来た。このような原子論的立場

に立つと表面はあたかも理想的な平面であると思ひ勝ちである。しかし実際は清浄表面といつても、かなり多くの点欠陥、dislocation、エッチピット、不均一な不純物分布等を含むのが普通である。従って結晶成長や触媒反応のように結晶の不完全性がかなり関与しているような対象に対しては表面の高次構造に対する知識が要求されるであろう。又清浄表面から現実表面の理解に至る道にはやはり、表面の形態に対する知識が要求されるであろう。この要求に答え得るのは、超高真空中で働くSEMである。現在市販されているSEMは解像力も真空度も極めて不十分であるが、近い将来優秀な装置が出現すると期待される。又SEMとAESとを組合はせることにより表面のマイクロアナリシスも可能である<sup>23)</sup>。

最後に物理的な表面研究の手段はすべて研究すべき、対象にかなり大きな変化を与える可能性があるということに注意せねばならない。例えば電子ビーム照射による吸着ガスの脱着、化合物の分解、等は良く知られた事実で、X線やイオンの場合も全く影響がないとは言ひ切れない。

#### 4. 成果の一部

最近における表面研究の激増は数多くのデータを生み出し、短いスペースではすべての分野に互って論づることが出来ない。ここでは身近な物質であるSiとAuとを、撰んで清浄表面の構造の研究が如何なる階段にあるかについて述べようと思う。

##### 4.1 Si (111)

LEEDによる共有結合結晶表面研究の最もいちぢるしい成果は、それらの清浄表面がバルクの結晶構造から予想される通りではなく、超格子構造をとるという発見である。Si(111)のバルクから予想される原子配列は図12(a)に示され、(c)のLEEDパターンを生ずる筈である。所が超高真空中で劈開したSiやGeからは(d)のような回折像が得られた。そこで(b)のようなモデルが考えられた。すなわち、劈開することにより切断された化学結合は隣り同志で結合し合つて表面エネルギーを低下させるという考へに基いたモデルで、(1×2)構造と呼ばれる。

この(1×2)構造は700~800°Cのアニールで図13に示すように1/7オーダーの回折像を示すようになる。すなわち、7倍の超格子、(7×7)構造に変化する<sup>11)</sup>。この(7×7)は既にEchlier, Farnsworth<sup>24)</sup>が見出していたもので、エッチングした(111)面を真空加熱しても、イオン衝撃—アニールしても必ず得られる構造で、再現性は極めて良い。従って、(2×1)は熱平衡型ではなく



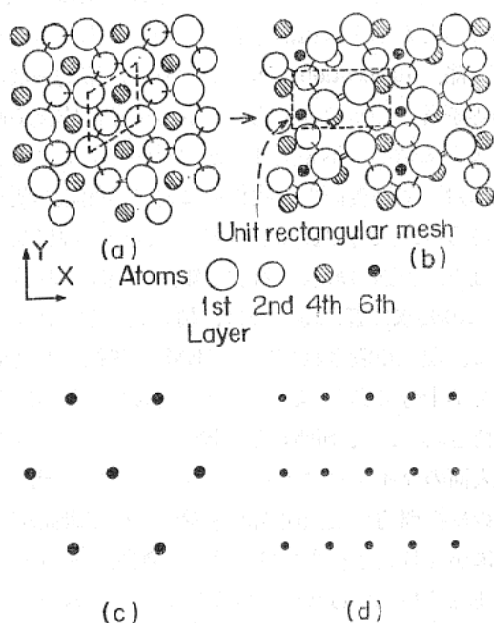


図12 Si(111)面の原子配列と対応する LEED パターン

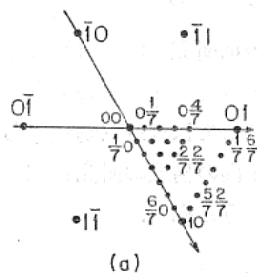


図13 Si(111) 7×7 の LEED パターン

(7×7)こそが熱平衡状態の、清浄表面と考えられた。この考えの下に(7×7)の構造モデルが Lander<sup>25)</sup>, Seiwatz<sup>26)</sup>, Haneman<sup>27)</sup>, 平林<sup>28)</sup> 等によって与えられたが、LEED の理論が不完全なため、どれが妥当であるかは決っていない。

所が最近 Baner<sup>29)</sup> が AES により (7×7) 上に Ee を検出したとして (7×7) は Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> なる化合物の単原子層が Si(111) 上に乗った結果の多重散乱であると主張した。その後、Taylor<sup>30)</sup> はやはり AES の実験を行い、Bauer のスペクトル解釈は誤りであるとして (7×7) は清浄表面であることを主張した。このように表面分析に望みを託された AES も解釈に問題があるとなると他の方法を採用せねばならない。それは多かれ少かれ化学的な考察を含むものである。以下にいくつかの例を挙げよう。

Abbink<sup>31)</sup> 等は超高真空中で Si(111) 面上に Si を蒸着して後高解像力レプリカ法で電子顕微鏡により表面観察を行った。その結果 (7×7) 上には三次元核の形成が認められたが (1×1) 上では結晶成長は step flow メカニズムに従っている証拠が見出された。後者は結晶成長の一般論により真の清浄表面であると考えられる。Ridgway 等<sup>32)</sup> は Si を 850°C で劈開した所 9 秒以内に (7×7) の LEED パターンが出現することを見出した。彼等はこの条件下では、Fe は結晶内部から拡散し得ないと推論し、Li 又は Cu が (7×7) を惹き起す可能性を提案した。又別に Si(111) 面上各種金属を微量 (1 モノレイヤー以下) 蒸着して熱処理するとかガス吸着させるとかして表面構造の変化を見とったアプローチも実行されている。大きな超格子の出現する例として (6×6)-Au<sup>29)</sup>, ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )-Ni<sup>33)</sup>, (7×7)-Fe<sup>34)</sup>, (8×8)-N<sup>35)</sup> が知られている。このような例を見ると、(7×7) の不純物説は捨て難い。(7×7) は AES の検出限界程度 (表面原子数の数%程度) の不純物が原因となっているのかも知れない。

#### 4.2 Au (100)

LEED により金属の清浄表面を調べると、殆んどすべての金属はバルクの構造から予想される通りの表面構造を示す。所が Au や Pt の (100) 面には (5×1) 超格子が見出される。この超格子は Fedak, Gjostein<sup>36)</sup> により始めて発見されたもので、彼等は図14(a)の回折像は、(b)のモデルでうまく説明できると考えた<sup>37)</sup>。このモデルはバルクの、(100) 構造の上に、5d 方向にやや縮んだ二次元六方格子が乗り、一方向は下地と同じ格子常数、これと垂直方向は、六方格子の六列が下地の五列と一致する複合格子である。実際の回折像は 90° 回転した二つの同等な六方格子のドメインが共存すると考えれば説明される。

ここで、Si の場合と同じように六方モノレイヤーが何であるかが問題になる。Palmberg, Rhodin は MgO 上に Au を蒸着してエピタキシャル成長させた結果 (5×1) を得、蒸着条件よりこの六方格子は Au の (111) 配列であると考え<sup>38)39)</sup> 後に AES により少くとも 1/10 モノレイヤー以上の不純物は検出されない<sup>40)</sup> ことから、Au (111) 説を主張している。又、Somorjai は (5×1) が Au でも Pt もではほぼ同じ温度 (Au で 200~400°C, Pt で 350~500°C) でのみ出現することから表面が (111) に再配列したと考えている<sup>41)</sup>。このような表面再配列説に対し不純物説もかなり唱えられている、Bauer 一流<sup>42)43)</sup> は (5×1) は Au<sub>2</sub>Na とか Au<sub>2</sub>K 等の (111) モノレイヤーが乗っていると主張し、Fedak 等<sup>44)</sup> は (5×1) が

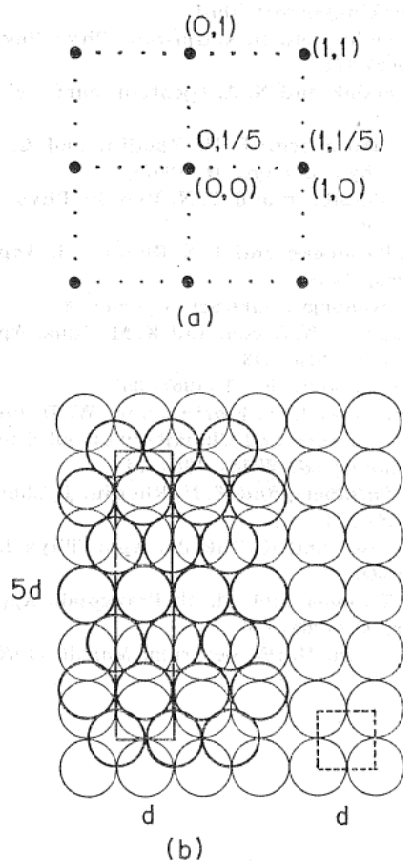


図14 Au(100)5×1 の LEED パターンと構造モデル

非可逆的に (1×1) に変化する 800°C 付近で K<sup>+</sup> がかなり放出されることをマスペクトルで観察し、更に Cl<sub>2</sub> を系内に導入することにより (5×1) が非可逆的に (1×1) に変化することを見出し、不純物説を支持している。現在の所、どちらの説もかなり説得力があるので何れとも決め難いと思はれる。

Au (100) 面について、別に興味ある事実は各種基板上的エピタクシャル成長において見られる。Palmberg, Rhodin<sup>45)</sup> は LEED と AES とを併用した実験において、Cu(100) に合金化を避けるため Au を -50°C 以下で蒸着すると C(14×2) なる超格子、又 じく Pd(100) では、Au 1 モノレイヤーでは 4.7%、収縮して下地と同じ格子 (pseudomorphism)、4 層で (7×1)、10 層以上で (5×1) 等の格子を見出し、之等がすべて (100) 下地上に歪んば Au 六方二次元格子が乗っているとして説明できることを示した。又我々は Au を、PbS (100) 面上に蒸着する場合、単原子層の Au(100) エピタクシャル層が出現し、その上には (5×1) 構造は形成されないことを見出した<sup>46)</sup>。これ等の結果を考え合はせると、(5×1) が出現するためには或る厚さの Au(100) の層が必要であることが判る。

この章では Si, Au のごく限られた研究分野にのみ話

を限定したが、表面不純物の問題はあらゆる表面物性の中心課題の一つであることは明らかである。又表面の規則構造が強調されたが、触媒や、結晶成長の分野では不純物以外に、表面の不規則構造が重要な役割を果たしていることは疑いない。この分野の研究は尚将来に残されたままになっているのが現状である。

#### おわりに

以上は表面物性の一断面を電子工学との関連の下にとり上げたものであるが、最新の物理的研究手段を以てしても、表面とは捉え難いものとの印象を与えたかも知れない。しかし、これらの手段なしで表面に取り組んでいた時代と比較すれば、現在ははるかに堅実な基礎に基いて表面を考察することができるようになったと言える。現に表面問題が密接に関係しているデバイスの進歩の例として、超高真空下蒸着法による Si の低温 (600°C 附近) エピタクシャル、成長法を採用した段階 p-n 接合の成功<sup>47)</sup> や Si 上に普通の条件で Al を蒸着し 500°C 程度加熱するといった簡単な操作で、Si 表面の SiO<sub>2</sub> 薄層を除去し Schottky バリアー、ダイオードが作られる<sup>48)</sup>、といったトピックスを挙げることが出来る。この他表面の基礎的な研究が、余り目立たないが技術上の大きな力になっていることは確実である。現在表面の研究者数は、問題の大きさに比して、尚少すぎるので、この一文が表面や薄膜の世界に興味を向ける機縁となりこの分野の研究者が増えることに少しでも役立つならば筆者にとって望外の幸である。

#### 文 献

- 1) OECD. "Gaps in Technology" (1968) Paris p. 22
- 2) I. E. Tamm, Z. Physik **76** (1932) 849
- 3) W. Schottky, Z. Physik **113** (1939) 367, **118** (1942) 539
- 4) J. Bardeen, Phys. Rev. **71** (1947) 717
- 5) W. Shockley, and G. L. Pearson, Phys. Rev. **74** (1948) 232
- 6) M. M. Atalla, E. Tannenbaum, and E. J. Scheibner, Bell Syst. Tech. J. **38** (1959) 749
- 7) D. Kahng and M. M. Atalla, "Solid-State Device Research Conf., Pittsburgh, Pa. (1960)
- 8) P. K. Weimer. Proc. IRE. **50** (1962) 1462
- 9) Physics Today **23** (1970) 30
- 10) L. H. Germer, 応用物理, **33** (1964) 593
- 11) J. J. Lander, G. W. Gobeli, and J. Morrison, J. Appl. Phys. **34** (1963) 2298
- 12) A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, "Semiconductor Surfaces" North Holland (1965) p. 94
- 13) 武石喜幸集 積回路ハンドブック丸善 (1968) p. 103
- 14) F. M. Propst and T. C. Piper, J. Vac. Sci. Tech. **4** (1967) 53
- 15) J. E. Houston and R. L. Park, Appl. Phys. Letters. **14** (1969) 358
- 16) R. E. Weber and A. L. Johnson, J. Appl. Phys. **40** (1969) 314

- 17) N. J. Taylor, Rev. Sci. Instr. **40** (1969) 792
- 18) N. J. Taylor, J. Vac. Sci. Tech. **6** (1969) 241
- 19) K. Siegbahn et al, "ESCA" Almqvist & Wiksells Boktryckeri, Uppsala (1967)
- 20) H. D. Haegstrum, Phys. Rev. **150** (1966) 495
- 21) H. D. Hagstrum, and G. E. Becker, Phys. Rev. Letters. **22** (1969) 1054
- 22) 武石喜幸, 物性 **11** (1970) 213
- 23) N. C. Mac Donald, Appl. Phys. Letters. **16**(1970) 76
- 24) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30** (1959) 917
- 25) J. J. Lander, "Progress in Solid State Chemistry. Vol 2" Pergamon Press. (1965) p. 26
- 26) R. Seiwatz, Surf. Sci. **2** (1964) 473
- 27) D. Haneman, Surf. Sci. **2** (1964) 566, Phys. Rev. **170** (1968) 705
- 28) K. Hirabayashi, J. Phys. Soc Japan. **22** (1967) 590
- 29) E. Bauer, Phys. Letters **26A** (1968) 530
- 30) N. J. Taylor, Surf. Sci. **15** (1969) 169
- 31) H. C. Abbink, R. M. Broudy, and G. P. McCarthy, J. Appl. Phys. **39** (1968) 4673
- 32) J. W. T. Ridgway and D. Haneman, Appl. Phys. Letters. **14** (1969) 265
- 33) A. J. Van Bommel and F. Meyer, Surf. Sci. **8** (1967) 467
- 34) E. Bauer. "Structure and Chemistry of Solid Surfaces" G. Somorjai ed. Wiley. (1969) 23-1
- 35) R. Heckingbottom, *ibid*
- 36) D. G. Fedak and N. A. Gjostein, Phys. Rev. Letters **16** (1966) 171
- 37) D. G. Fedak and N. A. Gjostein, Surf. Sci. **8** (1967) 77
- 38) P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, and C. J. Todd Appl. Phys. Letters, **11** (1967) 33
- 39) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, Phys. Rev. **161** (1967) 586
- 40) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, J. Appl. Phys **39** (1968) 2425
- 41) G. A. Somorjai, Surf. Sci. **8** (1967) 98
- 42) E. Bauer, A. K. Green, and K. M. Kunz, Appl. Phys Letters. **8** (1966) 248
- 43) E. Bauer, Surf. Sci. **7** (1967) 351
- 44) D. G. Fedak, J. V. Florino, and W. D. Robertson "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces" G. Somorjai ed. Wiley 1969, 74-1
- 45) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, J. Chem. Phys. **49** (1968) 134
- 46) T. Hanawa and K. Takeda, Appl. Phys. Letters. **15** (1969) 360
- 47) R. N. Thomas and M. H. Francomb, Appl. Phys Letters **13** (1968) 270
- 48) A. Y. C. Yu, IEEE Spectrum, March. (1970) p. 83