

# 目 次

## 総 論

1. はじめに.....	1	4. 表面の応用分野.....	3
2. 規整表面の実現.....	1	5. 将来展望.....	4
3. 表面の測定手法.....	2		

## 基 礎 編

### 1. 表面物性の基礎と理論

1.1 表面構造 .....	7	1.4.3 表面電磁応答における非局所効果 .....	37
1.1.1 2次元周期性的のある表面 .....	7	1.4.4 表面状態の電磁応答 .....	38
1.1.2 2次元空間群 .....	11	1.5 物理吸着 .....	40
1.1.3 周期的変調を受けた2次元格子 .....	13	1.5.1 概 説 .....	40
1.1.4 周期性のない表面 .....	14	1.5.2 BET 理論 .....	41
1.1.5 表面相転移 .....	16	1.5.3 吸着分子同士間の相互作用 .....	42
1.2 表面の電子構造 .....	18	1.5.4 二次元凝縮 .....	42
1.2.1 概 説 .....	18	1.5.5 秩序—無秩序転移 .....	43
1.2.2 表面電子構造の計算法 .....	19	1.5.6 吸着分子の運動状態 .....	43
1.2.3 表面における電子波 .....	21	1.6 化学吸着 .....	44
1.2.4 表面電子構造の特徴 .....	22	1.6.1 化学吸着の機構 .....	44
1.2.5 表面構造と電子構造との関係 .....	25	1.6.2 定量的な吸着系電子状態の計算 .....	45
1.2.6 仕事関数 .....	26	1.6.3 吸着層の電子状態 .....	46
1.2.7 界面および超格子の電子状態 .....	28	1.6.4 解離吸着 .....	47
1.3 表面格子振動 .....	29	1.6.5 吸着の動的過程 .....	49
1.3.1 表面フォノン .....	29	1.7 吸着・脱離の熱・統計力学 .....	51
1.3.2 レーリー波 .....	31	1.7.1 簡単な系の吸着子の占有統計 .....	51
1.3.3 表面デバイ温度 .....	32	1.7.2 吸着等温式 .....	52
1.3.4 非線形効果 .....	34	1.7.3 微分吸着熱の表面被覆率による変化 .....	55
1.4 表面電磁応答と表面モード .....	34	1.7.4 付着確率と先駆状態 ——キスリークモデル—— .....	56
1.4.1 概 説 .....	34	1.7.5 吸着子の脱離 .....	57
1.4.2 局所近似と表面ポラリトン .....	35		

### 2. 表面構造の解析手法

2.1 概 説 .....	65	2.2.5 X線回折 .....	86
2.2 回折法による表面構造解析(I) .....	66	2.2.6 原子・分子線回折 .....	90
2.2.1 運動学的回折理論と動力学的回折理論 .....	66	2.3 回折法による表面構造解析(II) ——局所構造解析—— .....	94
2.2.2 低速電子回折 (LEED) .....	72	2.3.1 光電子回折 .....	94
2.2.3 反射高速電子回折 (RHEED) .....	78	2.3.2 表面 EXAFS および XANES .....	97
2.2.4 透過電子線回折 (TED) .....	82		

2.4 イオン散乱	101	STEM)	111
2.4.1 低速イオン散乱分光 (ISS)	102	2.5.2 透過および反射電子顕微鏡法	
2.4.2 高速イオン散乱分光 (HEIS)	107	(TEM-REM)	116
2.5 表面顕微鏡法	111	2.5.3 その他の表面電子顕微鏡	122
2.5.1 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) および走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy,		2.5.4 電界放射顕微鏡と電界イオン顕微鏡	126
		2.5.5 走査トンネル顕微鏡 (STM)	130

### 3. 表面組成の分析手法

3.1 概説	145	3.5 光・X線励起	170
3.2 電子分光	147	3.5.1 粒子線衝撃光放射分析 (SCANIR)	170
3.2.1 オージェ電子分光 (AES)	147	3.5.2 粒子励起X線分光 (PIXE)	173
3.2.2 X線光電子分光 (XPS または ESCA)	152	3.5.3 電子励起X線分光	175
3.3 質量分析	155	3.6 電界蒸発	177
3.3.1 二次イオン質量分析法 (SIMS)	155	3.6.1 アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (AP-FIM)	177
3.3.2 レーザーマイクロプローブ質量分析法 (LAMMA)	160	3.7 核反応の利用	181
3.4 イオン散乱	162	3.7.1 核反応法 (NRA)	181
3.4.1 低速イオン散乱分光 (ISS)	162	3.7.2 粒子励起 $\gamma$ 線分光 (PIGME)	183
3.4.2 ラザフォード後方散乱分光 (RBS)	165	3.7.3 共鳴散乱法 (NRSA)	183
3.4.3 弾性反跳粒子検出 (ERD)	168		

### 4. 表面電子構造の解析手法

4.1 概説	189	4.5.2 しきい値分光の測定装置	216
4.2 光電子分光	190	4.5.3 しきい値分光の応用例	217
4.2.1 光電子分光の原理と特徴	190	4.6 イオン中和分光とベニング分光	219
4.2.2 光電子分光の測定装置	195	4.6.1 イオン中和分光の原理, 特徴および測定装置	219
4.2.3 光電子分光の測定手法とその応用例	196	4.6.2 イオン中和分光の応用例	221
4.3 逆光電子分光	202	4.6.3 ベニング分光の原理, 特徴および測定装置	223
4.4 エネルギー損失分光	205	4.6.4 ベニング分光の応用例	224
4.4.1 エネルギー損失分光の原理と特徴	205	4.7 仕事関数の測定法	226
4.4.2 エネルギー損失分光の測定装置	206	4.7.1 仕事関数の測定法の概説	226
4.4.3 エネルギー損失分光の測定手法	209	4.7.2 光電子法	227
4.4.4 エネルギー損失分光の測定例	209	4.7.3 ケルビン法	228
4.4.5 今後の展望	214	4.7.4 減速電位法	230
4.5 しきい値分光	215	4.7.5 その他の測定法	232
4.5.1 しきい値分光の種類と原理	215	4.7.6 まとめ	233

### 5. 表面原子振動の測定

5.1 概説	239	5.3.2 Ni(100)-c(2×2)ΔO 構造の表面フォノン	240
5.2 高分解電子エネルギー損失分光法 (HREELS) による振動スペクトルの測定	238	5.4 吸着原子・分子の振動の解析例	241
5.2.1 表面原子振動による電子の散乱機構	238	5.4.1 吸着位置の決定	241
5.2.2 高分解電子エネルギー損失分光装置	238	5.4.2 炭化水素の吸着構造と軌道再混成	242
5.3 表面フォノンのエネルギー分散関係の測定例	239	5.4.3 未知の表面吸着種の同定	243
5.3.1 NbC(100) 1×1 表面フォノン	239	5.4.4 吸着粒子-基板間の水素結合	244
		5.4.5 倍音, 結合音, 多重損失	245

## 6. 吸着・脱離の測定

6.1 序 論	247	6.5 表面上の化学反応の測定	252
6.2 実験および装置	247	6.6 表面上の分子動力学的測定	255
6.3 吸着量測定による吸着脱離速度の測定	248	6.7 光刺激および電子刺激脱離 (PSD, ESD)	258
6.4 気相圧測定による吸着脱離速度の測定	250		

## 7. 光学的測定法

7.1 概 説	261	7.2.5 赤外発光分光	268
7.2 赤外分光	261	7.3 ラマン分光	268
7.2.1 高感度反射赤外分光	261	7.3.1 SERS	268
7.2.2 変調赤外分光	263	7.3.2 SERS 以外のラマン散乱	269
7.2.3 ATR-IR	265	7.4 エリプソメトリー	270
7.2.4 赤外領域の SEWS	266		

# 応 用 編

## 8. 表面反応と触媒

8.1 表面反応とその機構	277	8.2.1 表面設計の意義	286
8.1.1 吸着分子のダイナミックス	277	8.2.2 触媒作用の機構	286
8.1.2 表面の構造と表面反応	278	8.2.3 単結晶表面の化学加工と触媒作用	289
8.1.3 触媒反応と中間体	282	8.2.4 表面設計と触媒作用	291
8.2 触媒作用および触媒表面の設計	286		

## 9. 表面と結晶成長

9.1 結晶成長における表面素過程	295	9.1.4 モルフォロジー	298
9.1.1 はじめに	295	9.2 ヘテロ成長	299
9.1.2 結晶面のラフニング転移	295	9.2.1 薄膜の成長様式	299
9.1.3 沿面成長 (Kossel 機構)	296	9.2.2 吸着層の形成過程	307

## 10. 半導体界面の電子物性

10.1 界面二次元電子系	313	10.1.5 強磁場下の二次元電子伝導	324
10.1.1 概 説	313	10.2 半導体/金属界面	327
10.1.2 反転層の形成	315	10.2.1 界面形成過程	327
10.1.3 サブバンド構造	317	10.2.2 ショットキー・バリア	334
10.1.4 二次元電子伝導	319		

## 11. 分子線エピタキシー

11.1 はじめに	341	11.3.2 超格子構造の結晶学的評価	348
11.2 MBE プロセス	342	11.3.3 超格子構造の光物性	355
11.3 超格子構造とその光物性	346	11.4 将来展望	360
11.3.1 超格子構造とは	347		

## 12. 半導体素子製造プロセスと表面・界面

12.1 半導体素子製造プロセスにおける表面の諸問題	365	12.1.2 半導体素子製造プロセス	366
12.1.1 半導体素子の発展とプロセス技術の変遷	365	12.1.3 製造プロセスと表面・界面の問題	368

12.2 ウェーハ表面のクリーニング .....	369	12.5.2 反応性イオンエッチング装置とその原理 .....	380
12.2.1 付着粒子の除去 .....	370	12.5.3 エッチング機構 .....	381
12.2.2 有機汚染膜の除去 .....	371	12.5.4 反応性イオンエッチングの問題点 .....	382
12.2.3 無機汚染物の除去 .....	371	12.6 レーザーアニール .....	383
12.2.4 湿式法と乾式法 .....	373	12.6.1 アニール法の特長 .....	383
12.3 酸化膜・窒化膜 .....	373	12.6.2 ビームアニールの種類 .....	383
12.3.1 半導体集積回路における薄い絶縁膜 .....	373	12.6.3 イオン打込み層への応用 .....	384
12.3.2 シリコンの酸化技術 .....	374	12.6.4 電極形成への応用 .....	385
12.3.3 酸化膜中の電荷 .....	374	12.6.5 SOI (Si on Insulator) への応用 .....	386
12.3.4 酸化膜が受ける損傷 .....	376	12.7 光化学反応 .....	387
12.3.5 シリコン窒化膜 .....	376	12.7.1 薄膜形成 .....	388
12.4 イオン打込み .....	377	12.7.2 エッチング .....	388
12.4.1 イオン打込み装置とイオン打込み技術の原理 .....	377	12.7.3 ドーピング .....	388
12.4.2 半導体へのイオン打込み .....	378	12.7.4 酸化・窒化 .....	389
12.4.3 その他の応用 .....	380	12.7.5 装置 .....	389
12.4.4 集束イオン線技術 .....	380	12.8 今後の展望 .....	389
12.5 反応性イオンエッチング .....	380	12.8.1 半導体素子製造プロセスの動向 .....	389
12.5.1 ドライエッチング .....	380	12.8.2 将来プロセスへの展望 .....	391

### 13. 表面を利用したセンサ

13.1 センサの基本原理と分類 .....	397	13.3.3 バイオセンサ .....	401
13.2 センサと表面過程 .....	397	13.3.4 光センサ .....	402
13.3 各種センサの動作原理と特性 .....	398	13.3.5 Saw (Surface Acoustic Wave, 弾性表面波) センサ .....	403
13.3.1 ガスセンサ .....	398	13.4 将来展望 .....	403
13.3.2 湿度センサ .....	400		

### 14. 金属表面処理

14.1 高温酸化と耐熱合金 .....	407	14.2.2 金属材料の腐食挙動とその制御 .....	413
14.1.1 高温酸化の機構 .....	407	14.3 金属表面改質 .....	414
14.1.2 金属・合金の高温酸化挙動とその制御 .....	409	14.3.1 粒子添加法と表面被覆法 .....	414
14.2 腐食と防食 .....	410	14.3.2 イオン注入 .....	415
14.2.1 腐食の機構 .....	410	14.3.3 イオンビームミクシング .....	416

### 15. 電子放出材料

15.1 熱電子放出と電界電子放出 .....	421	15.2.3 BaO を主体とする改良陰極および LaB <sub>6</sub> 陰極 .....	423
15.2 表面構造と仕事関数 .....	422	15.2.4 電界電子放出陰極 .....	424
15.2.1 単原子 (分子) 被覆陰極 .....	422	15.3 表面状態と電子放出の安定性 .....	424
15.2.2 酸化物被覆陰極 .....	423		

### 16. 極限状態下の固体表面

#### 一核融合装置第一壁とプラズマ相互作用一

16.1 プラズマと核融合装置第一壁 .....	429	16.2.2 不純物放出の素過程 .....	433
16.1.1 臨界プラズマ条件と自己点火条件 .....	429	16.3 燃料ガスリサイクリング過程 .....	439
16.1.2 第一壁が置かれる環境 .....	431	16.3.1 粒子バランス (Particle Balance) .....	439
16.2 プラズマ中への不純物放出機構 .....	433	16.3.2 水素リサイクリングの素過程 .....	441
16.2.1 不純物許容濃度 .....	433	16.4 第一壁候補材料 .....	442

## 17. 興味あるトピックス

17.1	マイクロアドヒージョン	445	17.6.1	はじめに	457
17.1.1	摩擦の機構と付着	445	17.6.2	ミュオンと固体表面との相互作用	457
17.1.2	マイクロアドヒージョン	445	17.6.3	ミュオンによる表面研究の原理と特徴	458
17.2	エキソ電子放出	446	17.6.4	ミュオン表面物性測定装置	459
17.2.1	概 説	446	17.6.5	ミュオン表面測定の実例	459
17.2.2	放出機構	446	17.6.6	展 望	460
17.2.3	測定方法	447	17.7	多次元超格子	460
17.2.4	種々の励起処理とエキソ放出	447	17.7.1	半導体超格子とエネルギー準位構造	460
17.3	偏極電子線と磁性体研究	448	17.7.2	超格子構造と物理効果	461
17.3.1	はじめに	448	17.7.3	2次元, 3次元超格子	462
17.3.2	Mott 散乱によるスピンのふり分け	449	17.7.4	その他の超格子	464
17.3.3	スピン分析器	449	17.7.5	超格子構造の形成技術	465
17.3.4	磁性研究への応用	450	17.8	低速電子透過の量子サイズ効果による超薄膜評価法	466
17.4	超微粒子	451	17.8.1	量子サイズ効果の原理	466
17.5	陽電子による表面測定手法	454	17.8.2	理論的モデル	466
17.5.1	はじめに	454	17.8.3	量子サイズ効果によりわかること	467
17.5.2	陽電子と表面の相互作用	454	17.8.4	将来展望	468
17.5.3	陽電子による表面測定法	455			
17.6	ミュオンによる表面測定手法	457			

## 資 料 編

### 1. 技 術

1.1	各種測定用線源	475	1.2.8	電子増倍管	498
1.1.1	電子線源	475	1.3	表面処理技術	500
1.1.2	イオン	479	1.3.1	試料の成形と研摩	500
1.1.3	XPS 用線源	481	1.3.2	試料表面の清浄化手法	501
1.1.4	紫外線源	483	1.3.3	加熱・冷却法	504
1.1.5	シンクロトロン放射	484	1.3.4	種々の蒸着法	506
1.1.6	中性原子線源	486	1.3.5	ガス吸着法	507
1.1.7	レーザ	487	1.4	超高真空機器	508
1.2	電子・イオンの分析・検出器	489	1.4.1	排気ポンプ	508
1.2.1	静電偏向型エネルギー分析器	489	1.4.2	真空計	509
1.2.2	磁場偏向型エネルギー分析器	491	1.4.3	真空バルブ	509
1.2.3	電磁偏向型エネルギー分析器	491	1.4.4	マニピュレーター	510
1.2.4	飛行時間型エネルギー分析器	492	1.4.5	トランスファー機構	511
1.2.5	1次元, 2次元エネルギー分析器	494		(真空中の試料受渡し・移送機構)	511
1.2.6	固体検出器	496	1.5	超高真空用新素材	512
1.2.7	四重極質量分析計	497	1.6	データ処理技術	513

2. データ

2.1 超高真空用フランジ規格 .....	517	2.10 昇華エネルギー .....	537
2.2 各種ガスケット規格 .....	518	2.11 スパッタリング率 .....	538
2.3 超高真空用材料特性表 .....	519	2.12 表面再配列構造 .....	539
2.4 蒸気圧表 .....	522	2.13 吸着構造, 金属上の金属原子 .....	540
2.5 オージェ電子エネルギーおよび感度 .....	526	2.14 金属のガス吸着エネルギー .....	543
2.6 内殻電子の結合エネルギー .....	528	2.15 周期表 .....	544
2.7 XPS の光電子励起断面積 .....	535	2.16 単位の換算表 .....	566
2.8 仕事関数, 電子親和力 .....	535	2.17 基礎物理定数表 .....	567
2.9 表面デバイ温度 .....	536		
索引 .....	569		