

解説

結晶表面微形態の光学的観察

小松 啓

東北大学金属材料研究所 〒980 仙台市片平 2-1-1

(1983年2月24日受理)

Optical Observation on Surface Microtopography of Crystals

Hiroshi KOMATSU

Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University,
2-1-1, Katahira, Sendai 980, Japan

1. はじめに

光学的手段は結晶成長の研究でも広く応用されている¹⁻³⁾。日頃、研究に使っている手段をユーザーの立場でここに報告することにしたい。筆者は光学の素人である。したがって思いちがいや独断が多いと思う。専門家のご教示が得られることを期待している。

結晶は表面から成長し、表面から溶解する。すなわち1個の結晶は表面の積分であるともいえる。表面には成長機構を解く鍵がかくされている。これを見つけるのには簡単で精度のよい観察と測定の手段が必要である。しかも非破壊でなければならない。以下に紹介する手段は数ある光学的手段のなかから、とくに観察用として反射位相差顕微鏡と微分干渉顕微鏡を選び、測定用に二光束干渉法 (Fizeau の干渉縞とマイケルソン干渉計) および多光束干渉法 (トランスキーの繰返し反射干渉法) を選んだ。これらは互いに相補的であり、実用上たいへん都合がよい⁴⁾。

このような古典的な光学的手段は原理がよくわかっている。像の特性などをきちんと観察すれば、正確なサブミクロンの情報が得られる。一見、鏡面のような結晶表面もこのような手段で見るといろいろなパターンがあって、それが一つ一つ意味をもっている。

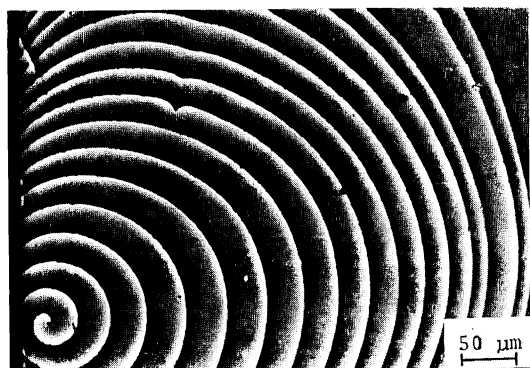
2. 位相差顕微鏡と微分干渉顕微鏡

医学・生物学で両方の光学顕微鏡が用いられていることはよく知られている。これが反射型の顕微鏡に組み込まれた金相位相差顕微鏡となると、それほどよく知られ

ていない。原理はまったく通常の位相差法と同様である。透明体なら光学距離の差は主として屈折率であるのに対し、不透明体では表面の微細な段差による。

反射位相差顕微鏡の第1の特色は像のコントラストの特徴から凹凸が一義的に判断できることである。ミクロン単位の段差なら高倍率の対物レンズのピント上下で判断がつく。これが $\lambda/4$ 以下の段差になると、ステップのどちらが相対的に高いか判断することは簡単ではない。たとえば渦巻成長模様をポジティブコントラストの位相差で見よう。Fig. 1(a) で明瞭のように、ステップの段差の高い側に明るいハローが出、低い側には暗いコントラストがつく。位相差によるこのコントラストをマイクロフォトメータで調べた。ステップエッジでの強度分布は、Fig. 2 に示したような特徴をもつ。エッジのところ、明暗ともに誇張されている (このようなコントラストは位相差法本来のものに加えて暗視野やシュリーレン効果が重なりあった結果ともいわれる)。とにかく、このようなコントラストのため、数オングストロームの段差まで検出できる⁵⁾。

同一の結晶表面をネガティブコントラストの位相差で見ると、Fig. 1(b) に示したようにコントラストが逆転する。この結晶表面のステップはたまたま10nm以上で比較的高い段差なので、相対的な高低の判断はどちらか一方のコントラストを用いて観察すれば一目で判定がついた。しかし、ステップの高さが分子・原子のオーダーとなり1nm程度になると、ステップのどちらが相対的に高いかを判定するのは容易ではない。後述する微分干渉顕微鏡でも、1nm程度のステップの存在は検出でき



(a)



(b)

Fig. 1 SiC 単結晶表面の渦巻成長模様の位相差顕微鏡写真

- (a) ポジティブコントラスト像
(b) ネガティブコントラスト像

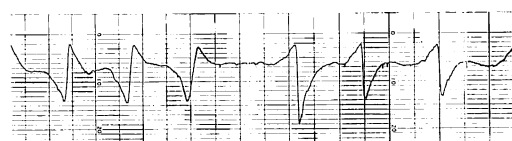
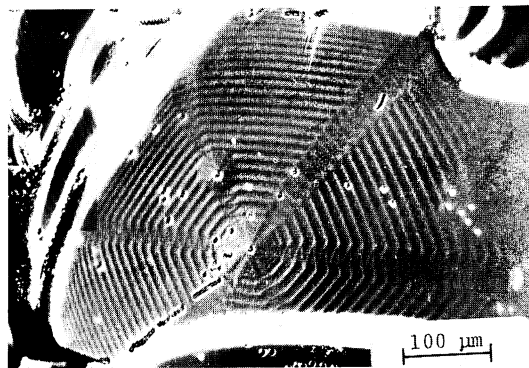


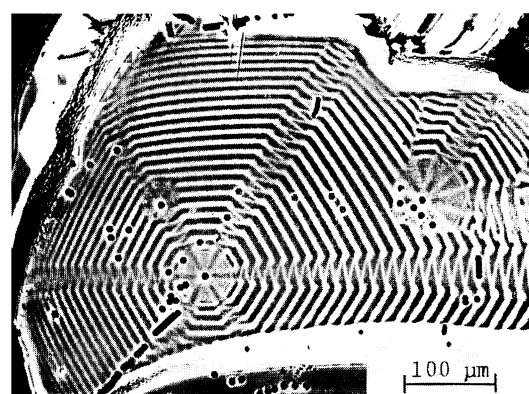
Fig. 2 渦巻成長模様の位相差像の強度分布 (ステップの幅約 $20\ \mu\text{m}$, タチのスケールは任意)

るが、凹凸の判定は困難である。位相差顕微鏡はポジティブとネガティブの両コントラストがあるので、両方を同一表面に用いて、だめ押しの確認をすることができる。写真になっている場合、微分干渉像では絶対的凹凸を決定できない。ところが位相差コントラスト像だと、使用した位相差コントラストさえ記録されていれば一義的に凹凸の判定ができる。

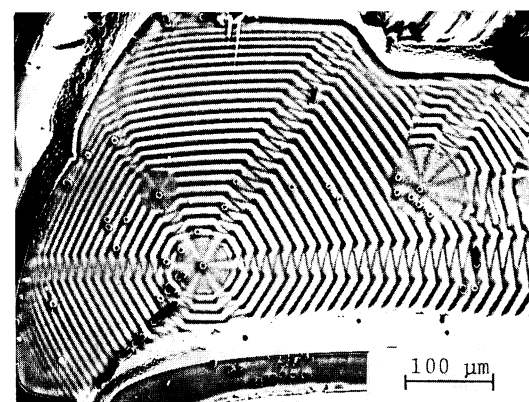
なぜ凹凸の判定にこだわるのか？ それは結晶成長の機構を解析するうえで決定的な情報となるからである。突出した渦巻なら、らせん転位を媒介にした Frank ス



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 磁鉛鉛の溶解表面の写真

- (a) 微分干渉顕微鏡の像, (b) 位相差顕微鏡の像(ポジティブコントラスト), (c) 位相差顕微鏡の像(ネガティブコントラスト)

パイラルだが、窪んだ渦巻模様なら、反対に溶解か蒸発を意味するから、解釈が逆転することになる。

実際の結晶表面は成長後に溶解を受けたりして、複雑な模様となっているものも少なくない。Fig. 3に示すのは成長後、わずかばかり溶解された結晶表面の模様であ

る。Fig. 3(a) は微分干渉顕微鏡写真で、表面の微係数の大小がコントラストになって表現されている。そのため成長丘の盛りりのようすやステップエッジの丸味までわかる。しかし、この写真のみから凹凸を判断することはできない。位相差顕微鏡の助けがある。同一部分をポジティブコントラストの位相差顕微鏡で撮影したのが Fig. 3(b) である。ステップエッジが明るく表現されているので、これが突出したものだ判断できる。だめ押しにネガティブコントラストの位相差顕微鏡で写真撮影したものが Fig. 3(c) である。当然のことながらコントラストが逆転している。

位相差と微分干渉の像の特徴は Fig. 3 の3枚の写真と比較するとよくわかる。微分干渉の表面のレリーフに対する感度はシヤア方向に垂直な構造が最高で、シヤア方向に平行だとゼロである。たとえば、Fig. 3(b), (c) できちんと見えている綾織り模様のステップが、Fig. 3(a) の右上に伸びる部分では消えていて、通常の平行ステップにしか見えない。なお、このステップの微細な三次元形態を多光束干渉縞に表現し、それをポジティブに位相差写真に重ね焼きしたものを Fig. 4 に示した。これによって、定性的な位相差写真のコントラストをより定量的に表現できたことになる。ちなみにこのステップの突出の高さは約30nmである。ここで、改めて30nmのレベル差が Fig. 3 の微分干渉や位相差のコントラストとしてたいへん明瞭に見えていることに気づく。

反射位相差顕微鏡の第2の特色はステップの高さが定性的に判断できることである。Fig. 5 に示したように、高いステップはハローが強く、低いステップはそれなりにハローが弱く出ている。位相差写真を撮り、それを干渉写真と較べることを幾度かやっていると、位相差のコントラストを見ただけで半定量的にステップの高さの見当

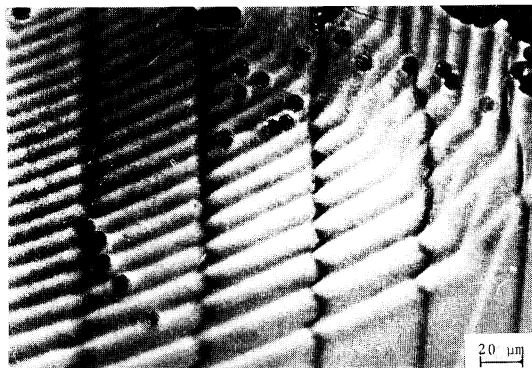


Fig. 4 磁鉛鉱の溶解表面の綾織り模様
位相差顕微鏡写真 (ポジティブコントラスト)
に多光束干渉縞を重ねた写真

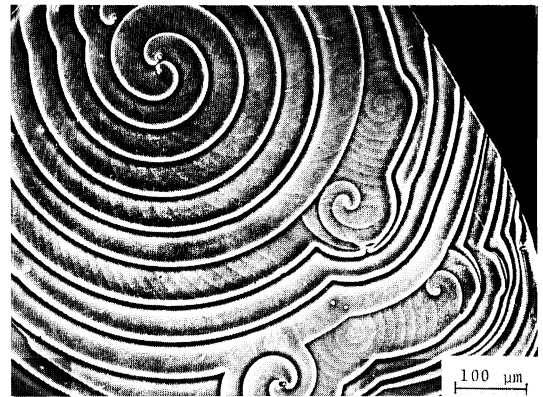


Fig. 5 SiC 単結晶の渦巻成長模様
ポジティブコントラストの位相差顕微鏡写真

がつくようになる。10nm 台か 100nm 台か推定できる。もちろん、この推定は大ざっぱであって、試料表面の反射率 (通常銀を 100nm ほど蒸着して高反射率にする) やステップの形態、位相板の吸収係数やリングスリットの大きなどに左右されることはいうまでもない。しかし、たくさんの結晶表面を迅速に観察するうえでこのような位相差顕微鏡の特長はたいへん助けになる。

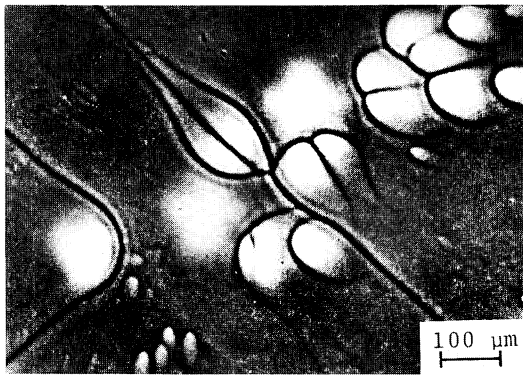
位相差顕微鏡の短所は曲面に弱いことである。百聞は一見にしかず。Fig. 6(a) は YAG 単結晶の成長表面上の成長丘群をポジティブ位相差で撮ったものである。コントラストからたしかに盛り上がった小丘群があることはわかるが、その曲面のレリーフはよくわからない。Fig. 6(b) にこの微分干渉写真を示した。位相差で盛り上がり確認されているので、安心して表面のレリーフの判定ができる。これでもわかるように、位相差と微分干渉は相補的であり、両者を併用してはじめて表面のマイクロトポグラフィが掴めるのである。

反射位相差顕微鏡のもう一つの弱点は、試料の反射率が高くないと十分な観察ができないことである。これはよく知られているように、物の構造による回折波の強度が背景を構成する 0 次の反射波に較べて桁ちがいに小さいためである。コントラストを最上にして可視度を上げるためには、0 次の反射波を位相板で吸収するしかない。試料によっては銀の真空蒸着をするとよい⁹⁾。これに対し微分干渉顕微鏡はコンデンサーの開口をすべて使えるので明るい視野が得られる。数%の反射率の試料でも十分観察可能である。

3. 二光束および多光束干渉法

3.1 二光束干渉法

結晶表面の微形態を測定するのに最も簡単な方法は二



(a)



(b)

Fig. 6 YAG 単結晶表面の成長丘

(a) ポジティブコントラストの位相差写真, (b) 微分干渉顕微鏡写真

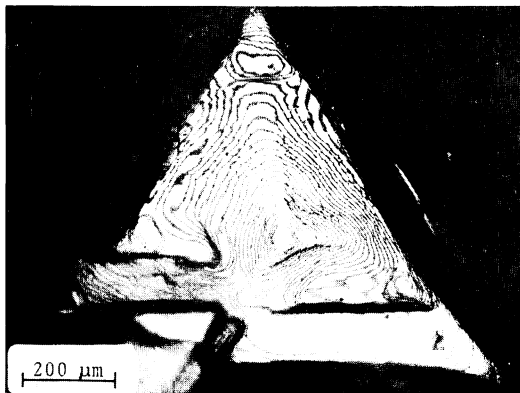
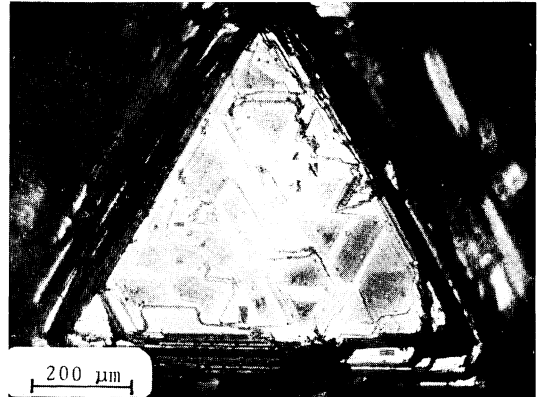
Fig. 7 天然ダイヤモンド(111)面の等厚干渉縞
(二光束干渉)

Fig. 8 天然ダイヤモンド(111)面の高分散干渉縞によるコントラスト(二光束干渉)

光束干渉によるニュートンリングの応用であろう。ニュートンリングは試料と参照平盤の距離が $\lambda/2$ の整数倍の位置に生じる等厚干渉縞がある。これを利用して、1辺が0.5mmほどの砂粒大の天然ダイヤモンドの(111)面上にニュートンリングをつかったものが Fig. 7 である。通常の倒立型の反射顕微鏡のステージにスライドガラスを置き、その上にダイヤモンドを載せ、ガラスとダイヤモンドのすき間に生じた干渉縞を下から546nmの単色光で撮影した。こんな簡単な方法で微細な結晶表面に273nmごとにも等高線を描くことができる。これからマイクロトポグラフィーを定量的に読みとることができる。ただし凹凸を判定するためには白色光による干渉縞を出し、その干渉の次数を確かめねばならない。最も確実な手順は0次の暗黒縞と1次の鮮やかな干渉縞の配列に注目することである。0次の干渉色の部分が最も突出した部分であることはいうまでもない。

表面が平坦な成長層などの集合で構成されているとき

には、結晶表面と参照平盤とが平行になると、Fig. 8のような、一見、位相差写真に似たコントラストが得られる。よく見るとハローがないという長所もある。このような簡単な方法でも2nm程度のステップまで検出できる。以上の手法で天然ダイヤモンドの(111)面を KNO_3 でエッチングした表面をみたものの例をもう一つ示そう (Fig. 9)。尖底の三角形のピットの形態が二光束干渉縞による等高線で示され、平底のピットが高分散干渉縞によるコントラストで表現されている。結晶の稜の傾斜も平行に密集した干渉縞で現わされている。この写真から尖底ピットの底面の傾斜は約 5° 程度であって、たいへん緩い勾配をもつことがわかる。すなわち、エッチピットを構成する三つの面は(111)のような低指数面ではなく(11 $\bar{1}$)のような高指数面であることがわかる。

ニュートンリングによる干渉法では、コントラストのよい干渉縞を得るためには、試料表面と参照平盤をほとんど接触しなければならなかった。対象によっては汚し

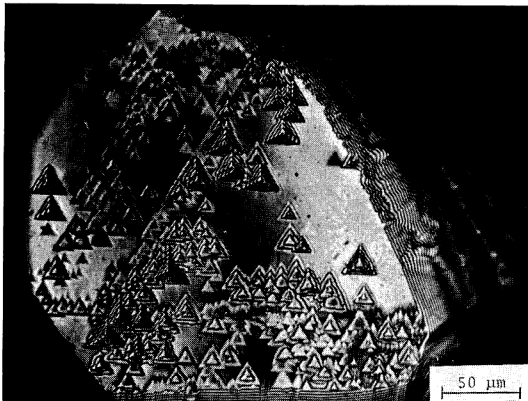


Fig. 9 化学エッチングによるダイヤモンドの(111)面

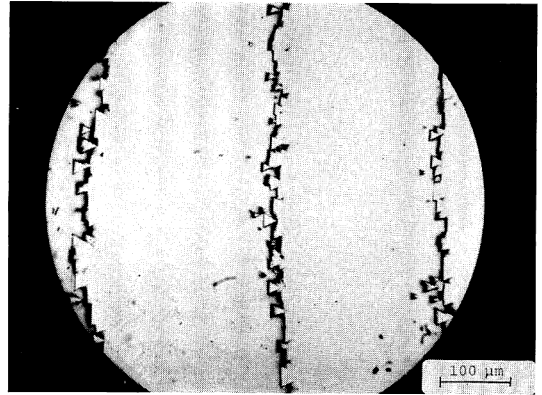


Fig. 12 多光束干渉縞 (Fig. 11のダイヤモンド表面上)

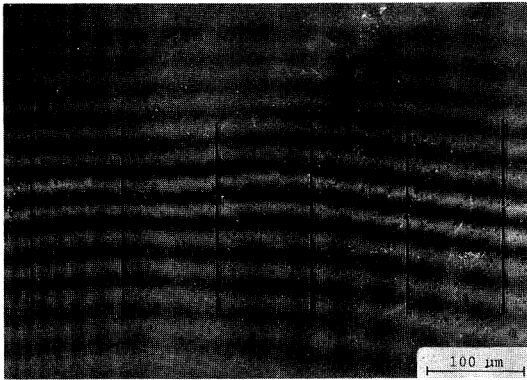


Fig. 10 SiC 単結晶の渦巻成長層の二光束干渉縞 (マイケルソン型干渉計による. ステップの高さは37nm前後. 0次の干渉縞の判定が簡単に行える. 1目盛は100μm)

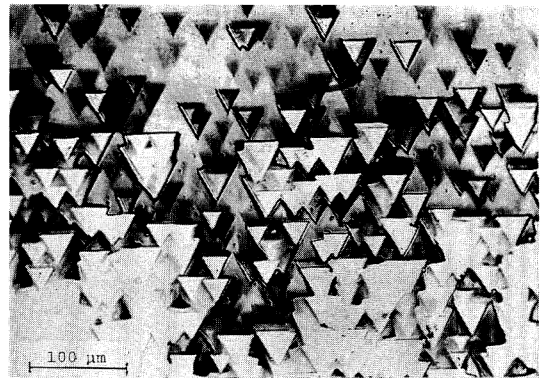


Fig. 13 多光束干渉縞の高分散によるコントラスト (Fig. 11と同じ面)

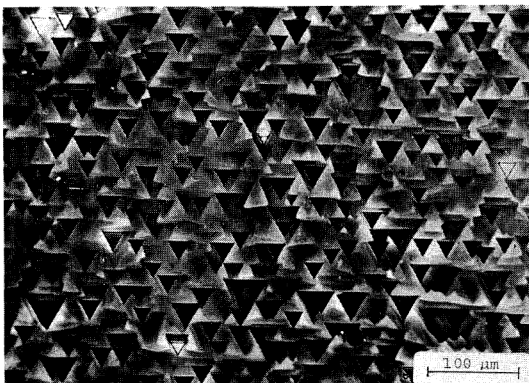


Fig. 11 天然ダイヤモンドのポジティブコントラストの位相差顕微鏡写真

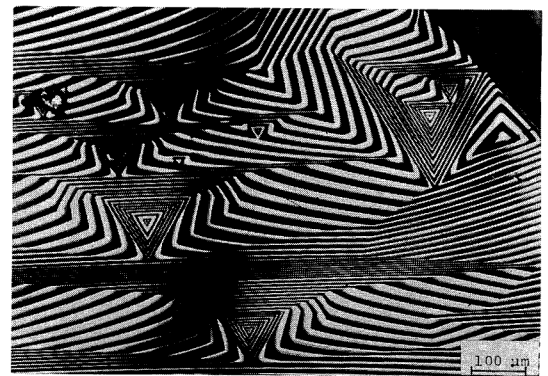


Fig. 14 透過の多光束干渉法による天然ダイヤモンドの表面

たり傷つけたりしたくない。そのときは、ミラー干渉対物鏡やマイケルソン型の二光束干渉計がよい。二光束干渉縞のシフト量で段差を測定する場合、1本の干渉縞の1/10まで読みとれるとして、 $\lambda/20$ が測定限界である。し

かし、これは一つの段差についての話である。結晶成長表面でよく見られる Frank の渦巻成長層は、ステップの高さがバーガースベクトルの大きさと規定されるのでどこまでも同一の高さの階段が続いていることになる。そこで、渦巻成長丘の高さを二光束干渉法で求め、それをステップの数で割ってやれば1本のステップの高さが

高精度で得られる。Fig. 10 は SiC 単結晶表面上の渦巻成長層で、ステップの高さは $\lambda/16$ である。これでわかるように、単純渦巻成長のパターンは、ステップの高さを一度測定しておけば高低差の検出や測定のための良いスケールとして役立つ。とくに SiC は大へん硬く、化学的にも安定なのでこの目的に適している。最近ではシリコンウェーハのリソグラフィで加工したものを利用できる⁵⁾。

3.2 多光束干渉法

トランスキーの研究でよく知られているように、フィゾーの繰返し反射干渉縞の半値幅は二光束干渉縞の $1/50$ 程度にすることができる⁶⁾。したがって単純に $\lambda/1,000$ の微小高低差が測定可能と考えられる。実際には高反射率で低吸収率の銀蒸着の仕方によって結果が異なり、通常 $\lambda/500$ と思えばよい。実際に結晶表面を測定する場合は、まず位相差や微分干渉顕微鏡で像の観察を行なって目標を定めた後に、いったん二光束干渉法で測定する。全体のレリーフの程度を掴んでおかないと、多光束干渉法では二光束干渉法のように 0 次の干渉縞を見つけ出すのが意外にむずかしくて、凹凸の判定を誤りがちである。

Fig. 11 はポジティブコントラストの位相差による天然ダイヤモンドの平底トライゴンである。これを多光束干渉法で撮ったものを Fig. 12 に示した。546 nm の単色光なので最も薄い層の厚さが $2\sim 3$ nm であることがわかる。

多光束干渉法でも、二光束干渉法と同じく高分散縞による観察ができる。試料表面と参照平盤が平行になったときにステップの検出感度が最高になる (もっとも、ピークの勾配が最高になるギャップにしたときの話である)。

しかし、完全に平行でなくても、1本の干渉縞がある程度分散させれば Fig. 13 のような写真が得られる。これは Fig. 11 と同じ表面を見たものである。

多光束干渉法の高分散による高低差の検出限界は、くりかえし反射の干渉縞の強度分布式から計算できる⁶⁾。参照平盤と試料表面の反射率が 95% で、10% の干渉強度差が検知可能とし、 $\lambda=550$ nm としたとき、0.24 nm までの段差が検出できることになる。原子・分子レベルのステップの高さがこんな簡単な方法で見えるのである。

透明体の表面の多光束干渉法だと、透過のくりかえし干渉縞を得ることもできる。Fig. 14 は天然ダイヤモンドの尖底トライゴンのそれである。この写真は干渉縞が

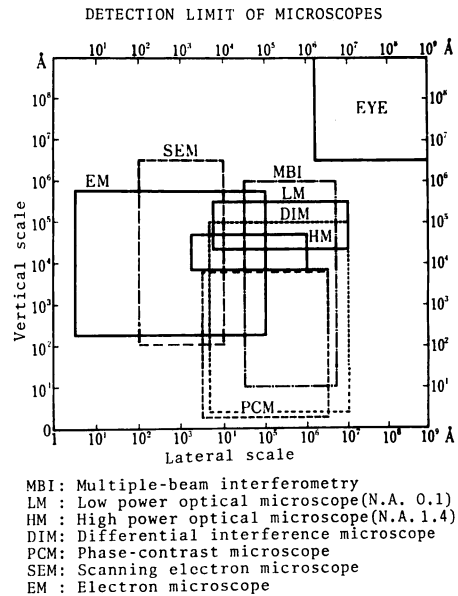


Fig. 15 各種の顕微鏡のタテとヨコの検出能

大きく二光束干渉縞と見まちがえられるかもしれない。反射率が十分でなかったときの失敗作である。しかしマイクロトポグラフィーに関する情報はそれなりに得られる⁷⁾。

4. おわりに

最後に、現在われわれが通常用いることができる結晶表面のマイクロトポグラフィーの観察と測定の手段をいくつか挙げ、タテとヨコの検出限界を示した⁴⁾(Fig. 15)。これでわかるように、ヨコが $1\mu\text{m}$ 以上でタテが 10 nm 以下の表面微形態の観察と測定では光学的手段が実有效である。検出限界が同等であっても、手段が異なれば異なった特性の像が得られることはこれまでご紹介したとおりである。したがって同一対象をいくつかの手段で観察し、組み合わせて比較することができる。このようにしてはじめて、二次元的世界の微細な幾何学的情報が得られる。

文 献

- 1) A. R. Verma: *Crystal Growth and Dislocations* (Butterworths Scientific Publ., London, 1953).
- 2) S. Tolansky: *Surface Microtopography* (Longmans, London, 1960).
- 3) 砂川一郎: 日本結晶学会誌, 3 (1961) 14.
- 4) H. Komatsu: *Crystal Growth and Characterization* (North Holland Publ., Amsterdam, 1975) p. 333.
- 5) 小松 啓: 応用物理, 44 (1975) 1279.
- 6) S. Tolansky: *Multiple-beam Interferometry of Surfaces and Films* (Clarendon, Oxford, 1948).
- 7) F. Bedarida and H. Komatsu: *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 276.