

解説

Si と Ti 表面での極薄酸化膜形成のリアルタイム表面分析

高桑 雄二^{a,b,*}, 小川 修一^a, 石塚 眞治^c, 吉越 章隆^d, 寺岡 有殿^d

^a 東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

^b 科学技術振興機構戦略的創造科学推進事業 (CREST)

〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉山6-3

^c 秋田工業高等専門学校 物質工学科 〒011-8511 秋田市飯島文京町1-1

^d 日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット 〒679-5148 佐用郡佐用町光都1-1-1

*takakuwa@tagen.tohoku.ac.jp

(2006年1月30日受理; 2006年4月12日掲載決定)

本稿では、Si と Ti 表面での酸化反応をリアルタイム観察するために開発した表面分析法による最近の研究成果を紹介する。酸素吸着曲線、酸化状態、酸化膜厚、酸化膜の表面構造・形態、電子状態の時間発展から極薄酸化膜形成過程を相補的に調べるために、オージェ電子分光と複合化した反射高速電子回折(RHEED-AES)、SPring-8 の第三代高輝度光源からの放射光を用いた内殻準位光電子分光(SR-XPS)、He-I 共鳴線を用いた価電子帯光電子分光(UPS)を、リアルタイム表面分析のために用いた。RHEED-AESにより Si 表面酸化反応中に酸素吸着速度とエッチング速度を同時に求めることができ、さらに、酸化の体積膨張にともなう Si 原子放出を観察することが可能である。単結晶 Ti(0001)表面酸化の RHEED-AES 観察では、酸化膜がエピタキシャル成長し、酸素吸着曲線の変化に対応して酸化膜の表面形態が周期的に変化することを明らかにした。O 1s, Si 2p, Ti 2p 光電子スペクトルにおいて化学シフトが明瞭に観察され、SR-XPS を用いて酸化状態と酸化膜厚の時間変化を追跡できる。UPS は価電子帯の状態密度だけでなく、欠陥準位によるバンドベンディングと仕事関数の情報を酸素吸着曲線と一緒に得るために有用である。

Growth Kinetics of Very Thin Oxide on Si and Ti Surfaces Studied by Real-Time Surface Analytical Methods

Y. Takakuwa^{a,b,*}, S. Ogawa^a, S. Ishidzuka^c, A. Yoshigoe^d and Y. Teraoka^d

^a*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan*

^b*CREST, Japan Science and Technology Corporation,
6-3 Aoba-yama, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan*

^c*Department of Applied Chemistry, Akita National College of Technology,
1-1 Iijima-Bunkyo-cho, Akita 011-8511, Japan*

^d*Synchrotron Radiation Research Unit, Japan Atomic Energy Agency,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun 679-5198, Japan*

*takakuwa@tagen.tohoku.ac.jp

(Received: January 30, 2006 ; Accepted: April 12, 2006)

In this article, we reviewed our recent studies using the surface analytical methods developed for monitoring in real-time oxidation reactions on Ti and Si surfaces. To clarify comprehensively the growth kinetics of very thin oxides based on oxidation time evolutions of the oxygen uptake, oxidation state, oxide thickness, surface structure and morphology of oxides, and electronic state, reflection high energy electron diffraction combined with Auger electron spectroscopy (RHEED-AES), core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation from a third-generation electron storage ring of the SPring-8 (SR-XPS), and valence-band photoelectron spectroscopy using a He-I resonance line (UPS) were employed as a real-time monitoring method. RHEED-AES made it possible to measure the oxygen uptake and etching rate simultaneously during oxidation on a Si(001)2 × 1 surface. In addition, emission of Si atoms resulting from the volume expansion due to oxidation can be observed by RHEED-AES. For single crystal Ti(0001) surfaces, RHEED-AES revealed that oxides can grow epitaxially with an oscillatory behavior in the surface morphological change corresponding to changes in the oxygen uptake. Chemical shifts in O 1s, Ti 2p and Si 2p can be observed clearly, so that SR-XPS can be used to monitor time evolutions of the oxidation state and oxide thickness. UPS is useful to obtain information on the work function and band bending due to defect states in connection with the oxygen uptake curve as well as the density of states in valence bands.

1. はじめに

近年、ナノテクノロジー／ナノサイエンスの必須要素として急速な発展を見せている表面分析は、物質の三相(固相、液相、気相)の組み合わせの中で、固相と気相、固相と液相、もしくは、固相と固相の大きく異なる三種類の界面を測定対象としている。その中で、残留ガスの分圧を超高真空領域($\sim 10^{-9}$ Pa)まで下げても表面汚染は時間とともに進行するので[1]、基礎科学分野で通常行われている超高真空下での表面分析は、気相のガス分圧を極限まで低下させた条件での固相／気相界面の観察と考えることができる。観察対象が酸化膜の場合、その表面は大変に安定なので、酸化膜の表面分析において気相の分圧(測定時の真空度や残留ガスの成分)に注意が払われることは殆どない。他方、最も多くの需要がある薄膜評価では化学組成の深さ分布やヘテロ界面の物理特性などが観察対象なので、表面分析よりも固相／固相界面分析と呼ぶ方が適切である。このような固相／固相界面分析において、近年、代表的な表面分析法である XPS についても、より深くまで非破壊で調べるために「バルク感度」の向上が図られている[2, 3]。固体／液体界面についても、その実用的重要性から、走査プローブ顕微鏡[4]や赤外吸収分光[5]などを用いた分析方法の開発と応用が進められている。

固相／気相界面分析における気相の分圧、つまり、測定装置の到達圧力(残留ガスの圧力)をできるだけ下げ努力がなされている一方[6, 7]、測定装置の動作圧力をできるだけ高くして固相／気相界面での化学反応を「その場」観察する研究が、最近急速に展開している[8-10]。その理由は、例えば、酸化膜の不動態特性や触媒機能を調べるためには、高い分圧のガス雰囲気下に置かれた酸化膜表面を調べなければならないからである[11]。さらに、半導体[12]や金属表面の酸化反応[13]を用いて酸化膜を形成するとき、酸化反応機構の解明のために酸化ガス雰囲気下の固相／気相界面の観察が重要だからである。このような酸化膜形成機構や触媒機能に限らず、微細加工の極限化にともない表面反応律速となるため、多くのドライプロセスにおいても固相／気相界面の「その場」観察が必要となっている[14]。高いガス分圧下での「その場」観察を実現するための装置開発により、例えば、XPS においても $\sim 10^3$ Pa のガス圧力まで観察可能になった[9]。その上限は、ガス分子による光電子の非弾性散乱により決まるので、ガス分子による吸収断面積

の小さな可視光[15]や X 線[16, 17]をプローブとする表面分析法では、観察中のガス圧力を原理的に大気圧まで上げることができる。

このような高圧力での「その場」観察に加えて、最近、固相／気相界面分析の複合化とリアルタイムモニタリングが注目されている。SEM(走査電子顕微鏡)を用いた表面分析では、プローブ電子により二次電子だけでなく、反射電子、特性 X 線、オージェ電子、カソードルミネッセンスなどが試料表面から放出されるため、表面形態だけでなく、化学組成分析や結晶欠陥観察などと複合化できることはよく知られている。これまで XPS は組成分析のために用いられることが多かったが、例えば、極薄酸化膜の XPS 分析において酸化膜厚と化学組成だけでなく、エネルギーバンドギャップ E_g 、バンド不連続、欠陥準位のエネルギー分布なども複合測定可能なことが示された[18]。極薄酸化膜中の電荷トラップも XPS で追跡できる[19]。ジシラン(Si_2H_6)を用いたガスソース分子線エピタキシーの UPS 観察では、表面水素被覆率だけでなく、水素吸着状態、表面未結合手、Si 成長速度、仕事関数も一緒に測定できる[20]。また、RHEED は表面構造／形態観察法として有用であるが、斜入射電子プローブにより励起されるオージェ電子[21, 22]や特性 X 線[23]を用いて、SEM と同様に化学組成も複合解析できることが示された。さらに、固相／気相界面での反応ダイナミクスやキネティクスを調べるために、時間分解能を向上させた観察、つまり、リアルタイムモニタリングによる表面計測が近年急速に発展してきている[24, 25]。高輝度放射光を用いた XPS では、一つの内殻準位光電子スペクトルを ~ 50 ms で得ることができ、今後、 ~ 100 μs までの高速化が目標とされている[26, 27]。このような高速 XPS は組成分析だけでなく、光電子回折効果を用いた表面構造決定も迅速に行うことを可能とする[27, 28]。

本稿では、上で述べた固相／気相界面分析に必要とされる三つの機能、つまり、ガス雰囲気下での「その場」観察、複合計測、リアルタイムモニタリングを一緒にできる表面計測法を用いて調べた、Si と Ti 表面酸化による極薄酸化膜形成機構の研究成果を紹介する。以下では、第 2 節において、Si と Ti 表面酸化による極薄酸化膜の物性と応用、そして、極薄酸化膜形成機構を解明するために必要とされる表面情報と表面分析方法を説明する。その目的のために、本研究では RHEED と複合化した AES(RHEED-AES)、高輝度放射光を用いた XPS、He-

I 共鳴線を用いた UPS の三種類のリアルタイム表面計測法を用いたので、その原理と実験装置について第3節で述べる。第4-8節では、それぞれ酸素吸着曲線、酸化状態、酸化膜厚、結晶構造、電子状態のリアルタイム表面分析について具体的に述べる。

2. Si と Ti 表面に形成された極薄酸化膜

2.1 酸化膜の物理的特性と形成プロセス

シリコン酸化膜(SiO₂)は、Si 表面の直接酸化もしくは CVD により形成される。MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)のゲート絶縁膜などに求められる高品質 SiO₂ 膜は、現在のところ、O₂ による Si 表面酸化(ドライ酸化)によってしか形成されないため、Si 表面酸化による SiO₂ 膜形成機構については、これまで膨大な研究がなされてきた[12, 29]。その結果を、Fig. 1(a)と Table 1 にまとめる。SiO₂ 膜はアモルファスであり、膜中だけでなく SiO₂/Si 界面でも構造欠陥が極めて少なく、E_g が ~9 eV と大きいために、絶縁体としての良好な電気特性を示す。ただし、Si 基板から SiO₂ 膜への構造/組成遷移領域があり、界面にサブオキサイド Si_{0.5}O (Si¹⁺), SiO (Si²⁺), Si_{1.5}O (Si³⁺)が分布している。このような遷移領域にもかかわらず、界面では Si-Si 結合から Si-O-Si 結合への変化による体積膨張のために、~GPa の格子歪みが発生する[30]。この格子歪みのために点欠陥(空孔+格子間位置 Si 原子)が発生し、Si 基板側だけでなく、SiO₂ 膜中にも格子間位置 Si 原子が放出され、Si 基板側では酸化誘起積層欠陥の成長

や、不純物拡散の促進から放出 Si 原子量が見積もられている[31]。また、SiO₂ 膜中の O₂ 濃度は ~5 × 10¹⁶ cm⁻³ 程度であり[12]、Si 結晶中の酸素固溶度 10¹⁷-10¹⁸ cm⁻³ よりも小さい。しかし、SiO₂ 膜中の O₂ 拡散は十分に速いので、小さな O₂ 濃度にもかかわらず、O₂ 拡散が律速となるのは 100-500 nm 以上の厚い酸化膜の成長においてであり、それ以下では界面反応により SiO₂ 膜成長は律速されている[12]。それぞれの

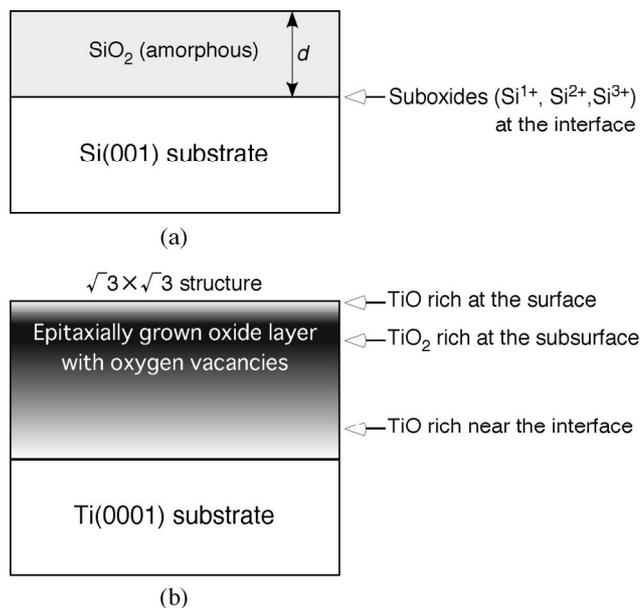


Fig. 1. Schematic model of the oxide grown on (a) a Si(001) and (b) a Ti(0001) surface with regard to a crystallographic nature and a depth profile of oxidation states.

Table 1. Crystallographic and electronic properties of oxide grown on Ti and Si surfaces and their applications.

	Oxides grown on Ti surfaces	Oxides grown on Si surfaces
Crystal structure	Crystalline	Amorphous
Oxidation state	Solid solution of oxygen, Ti ₂ O, TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , Ti _n O _{2n-1} (n=4, 5, . . . , 10), TiO ₂	Si _{0.5} O, SiO, Si _{1.5} O, SiO ₂
Electronic structure	E _g ~ 3.4 eV (Semiconductor with n-type conductivity)	E _g ~ 9 eV (Good insulator)
Lattice strain	Small	Large (~GPa)
Diffusion species	Oxygen ion	Oxygen molecule
Diffusivity of oxidant	Easy through oxygen vacancies	Easy through SiO ₂ network
Relative dielectric constant	~80 (for rutile-type TiO ₂)	~4
Applications	<ul style="list-style-type: none"> • Passivation layer • Photocatalyst • Biocompatibility 	<ul style="list-style-type: none"> • Gate insulator in MOSFET • Device isolation • Planer technology

領域において、酸化膜の厚さ X_0 は酸化時間 t の平方根(拡散律速), もしくは t に比例する(界面反応律速)として近似的に表すことができる(Deal-Grove モデル)[12].

SiO_2 膜が 30 nm 以下まで薄くなると、酸化速度が X_0 の減少とともに増加する傾向が見られ(初期増速酸化)[32], Deal-Grove モデルでは記述できなくなる. そのため、経験式に基づく熱酸化シミュレータがプロセス設計で用いられているが、今後必要とされる ~ 1 nm 程度の極薄 SiO_2 膜形成は経験式でも記述できない[33]. それに加え、極薄 SiO_2 膜形成では層状酸化[34]や自己停止酸化[35, 36], さらに、ナノ Si 構造体のパターン形状に依存した酸化や[35, 37], SOI ウェハの埋込み SiO_2 層が酸化により増大するなど[38], これまでの Si 酸化の基本概念では説明できない現象が見られる. そのため、極薄 SiO_2 膜形成の実験と理論の系統的研究により[39], Si 酸化の物理的描像を再構築することが必要とされている[40-42].

他方、チタニア(TiO_2)は Ti 表面の直接酸化, CVD, スパッタ, そして、ゾル-ゲル法などで形成される[43]. その中で塩素法やゾル-ゲル法により作製した TiO_2 微粒子が、光触媒や超撥水/超親水などのために広く用いられている. TiO_2 微粒子は凝集しやすく、また、そのままでは基板への担持が難しいので、実用化においては TiO_2 微粒子をコーティング材により塗布することが必要とされている. このとき、コーティング材により TiO_2 微粒子表面の一部もしくは全面が覆われてしまい、機能発現できる表面領域が制限されてしまう. さらに、 TiO_2 の光触媒効果によりコーティング材自身が劣化してしまい、 TiO_2 微粒子が剥がれ落ちる問題も生じる. これらの問題を回避するために、 TiO_2 基板の利用が考えられ、実際、 TiO_2 単結晶ウェハも商業的に利用可能である. しかし、 TiO_2 の表面機能のためには必ずしも TiO_2 のバルク結晶を必要とせず、例えば、 $\text{TiC}(001)$ 表面酸化による触媒機能の向上は、わずか 0.13-0.2 nm の極薄 TiO 膜が原因であることが示された[44]. そのため、Ti 表面酸化による TiO_2 膜形成は、材料劣化防止の不動態膜としてだけでなく、表面機能制御からも注目されている[45].

Ti 表面酸化機構の研究は、Si 表面酸化の場合と同様に 1950 年代からの長い歴史をもっている[46]. その多くは、 $\sim \mu\text{m}$ 以上の厚膜領域における重量変化測定に基づくものであった[13]. その結果、酸化条件や酸化膜厚に依存して多くの成長様式が存在す

ることが明らかにされた[46]. 一般に、金属酸化では中性の酸素分子/酸素原子の拡散は無視でき、酸素イオンもしくは金属イオンの拡散が支配的であることが知られている[47, 48]. 前者では酸化膜/金属界面、後者では酸化膜表面近傍で酸化反応が進行する. Ti 表面酸化では多くの結晶粒界をもつ魚鱗状の皮膜が層状に成長して厚膜を形成し、界面で酸化反応が進行することから、酸素イオンの拡散が支配的と考えられている[13]. このような酸素イオンの拡散が酸化膜中に分布する電界により促進されることを考慮して、反応速度論的に金属酸化が説明されている(Mott-Cabrera モデルなど)[48]. そのため、厚膜領域での酸化膜形成において、Si 表面酸化の Deal-Grove モデルでは酸素分子の化学ポテンシャル勾配だけであるが、金属酸化では化学ポテンシャル勾配に加え電位勾配(電界)が重要な役割を担っている[47]. このような Mott-Cabrera モデルでは、酸化膜が薄いとき酸化膜形成過程は対数則もしくは逆対数則で表されることになり、その酸化膜厚領域は ~ 10 nm 以下と考えられている[47]. しかし、Ti(0001)表面の室温酸化では、 ~ 2 nm までの初期酸化膜成長が対数則もしくは逆対数則でよく近似できないだけでなく、酸素吸着曲線にいくつかの折れ曲がりが見られ、酸化速度が複雑に変化していることを示している[49]. このことに加え、電位 V がほぼ一定のとき膜厚 X_0 が減少するにつれ電界 V/X_0 が理論的に発散することからも、極薄 TiO_2 膜成長には Mott-Cabrera モデルがそのまま適用できないことは明らかである.

ここで、金属酸化の Mott-Cabrera モデルでは、酸化膜が一様な膜質で近似され、結晶学的な特徴も考慮されていないことに注意する必要がある. 室温の陽極酸化で形成される TiO_2 膜はアモルファスであるが[50], 高温酸化では正方晶系のルチル型(高温型)もしくはアナターゼ型(低温型) TiO_2 膜となることが知られている[51]. 天然には斜方晶系のブルッカイト型 TiO_2 も存在する[52]. また、Ti- TiO_2 系相図には、Table 1 に示すように固溶酸素から Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4, 5, \dots, 10$), TiO_2 までの多くの酸化状態が存在する[52]. Ti 表面酸化では、それぞれの酸化状態を経て TiO_2 まで進行するので、Fig. 1(b)に模式的に示すように、酸化状態が酸化膜内で不均一な空間分布をしている[53]. ここで、 TiO 膜は NaCl 型結晶構造($a = 0.417$ nm)であり、多くの酸素空孔($\sim 15\%$)をもっている[54]. このように酸素空孔濃度が高いことが、酸素イオン拡散を

容易にし、Ti 表面酸化による急速な酸化膜成長を可能にしていると考えられる[55]. 上で述べたように TiO₂ は n 型半導体であるが、それよりも低い酸化状態の TiO など金属的性質をもっている[56]. そして、Ti 結晶は ~882°C で六方最密構造の α 相 ($a = 0.2953$ nm, $c = 0.4729$ nm) から体心立方格子の β 相 ($a = 0.333$ nm) へと構造相転移する. このように、Ti 基板と TiO₂ 膜の結晶構造は全く異なるわけであるが、Ti(0001) 表面の高温酸化において $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造もしくは 1×1 構造が RHEED や LEED で観察されることから、酸化膜がエピタキシャル成長していることが示された[53]. このようなエピタキシャル成長は、Fig. 1(b) に示すような TiO₂/Ti 界面での化学組成と結晶構造の傾斜した変化のためであると考えられる. つまり、酸化膜を均質な連続媒体として取り扱うのではなく、結晶構造、酸化状態、電子状態、結晶欠陥の情報に基づいて、極薄 TiO₂ 膜形成機構を調べる必要がある. そのためには、厚膜で行われたような重量変化測定ではなく、それぞれの情報が得られる表面分析法が必要とされる.

2.2 酸化過程と表面計測

Si と Ti 表面は大変に化学的活性であり、どちらの表面酸化においても極薄酸化膜は急速に形成される. 酸化速度は X_0 とともに著しく遅くなるので、~30 μm の TiO₂ 膜形成のために、大気圧の O₂ 雰囲気と 780°C の酸化温度で約 60 時間を必要とする[13]. また、大気圧の O₂ ガスによる Si 表面酸化の場合、酸化温度 1200°C でも約 30 時間後に SiO₂ 膜が 1 μm 程度しか形成されない[12]. そのため、厚い酸化膜形成過程は、酸化反応(酸素雰囲気/高温)と表面分析(大気もしくは真空/室温)の繰返しにより研究された[12, 13]. この場合は“ex-situ measurement”と呼ばれ、試料は酸化炉と分析装置との間を移動されるが、酸化膜の不動態効果のために大気暴露による試料への影響は無視できる. XPS による薄い酸化膜の研究においても、'70 - '80 年代においては酸化反応/表面分析の繰返しで行われていた[57-60]. 酸化炉を用いた研究もあるが[57], 大気暴露の影響を避けるため、表面分析装置に O₂ ガスを導入して Si 表面酸化が行われた[58-60]. この場合は“in-situ measurement”と呼ばれ、O₂ ガスの急速排気と室温への急冷により酸化反応を中断して作製した試料(クエンチ表面)について、XPS 観察がなされた. しかし、クエンチ表面の観察において、(1) Si 表面の高温酸化では SiO 脱離によるエッチング反応が酸化膜

成長と競合して進行し[61, 62], (2) 急速排気中の残留 O₂ ガス吸着による酸化、さらに、(3) O₂ ガスの排気/再導入と基板温度の冷却/再加熱の時間のズレに関係して、低 O₂ 分圧/高温において酸化膜の熱分解・除去が進行するため、酸化反応中の「その場」観察が必要とされた.'90 年代に入り、実験装置の工夫により XPS だけでなく[63-65], UPS を用いて Si 表面酸化の「その場」観察が実現された[66-68]. 以下では、この表面計測を“real-time monitoring”と呼ぶ. O₂ ガス圧力は、当初 ~10⁻⁴ Pa と低いものであったが、Si 2p 光電子スペクトル解析からサブオキサイドが階段状に変化することが示され、第三層酸化膜まで層状に酸化が進行することが発見された[63]. 最近では、~10³ Pa までの O₂ ガス雰囲気下で XPS 観察が可能となっている[9]. また、Si 2p 光電子スペクトルの測定時間も、当初の ~190 s[63] から ~12 s[69], そして、現在では ~0.1 s まで短縮されている[26]. 次に、今後必要とされる極薄 SiO₂ 膜の形成過程において、どのような情報をリアルタイムモニタリングするべきかについて述べる.

MOSFET のゲート長が 60 nm まで縮小するとき、ゲート絶縁膜は 1.2 nm まで極薄化し、これは約 4 原子層の Si 酸化に相当する[33]. 上述の Deal-Grove モデルでは、SiO₂ 膜も Si 基板も均質な連続媒体として酸化反応が取り扱われているが[12], このような極薄 SiO₂ 膜形成では、Si 基板だけでなく SiO₂ 膜の結晶構造を考慮することが必要になってくる. なぜなら、このような極薄 SiO₂ 膜領域では Si 原子層毎に酸化反応が進行するだけでなく(layer-by-layer oxidation)[34, 41], 完全なアモルファスとして取り扱われる SiO₂ 膜に局部的秩序構造が顕在化し[70-74], そのため、SiO₂/Si 界面の格子歪みが大変に大きくなるためである[75]. 格子歪みが大きいことは、上で述べた SiO₂/Si 界面での Si 原子放出の頻度の増大が考えられ、Si 酸化反応において酸素だけでなく、Si 原子の挙動を調べるが必要になってくる[42, 61]. つまり、Si 原子放出にともなって界面で発生する空孔は界面平坦性の低下をもたらすだけでなく[76], P_b センター[77-79]などの欠陥として振る舞うことが考えられ、さらに、SiO₂ 膜中に放出された Si 原子は E' センター[29]などの欠陥発生をもたらすことが考えられるので、吸着酸素の表面被覆率や酸化膜厚に加え、界面荒れや構造欠陥、さらには、欠陥準位やバンドベンディングなどもリアルタイム計測することが求められる. この必要性について、Fig. 2 の Si(001)2 × 1 表面酸化を例として具体的に述べる.

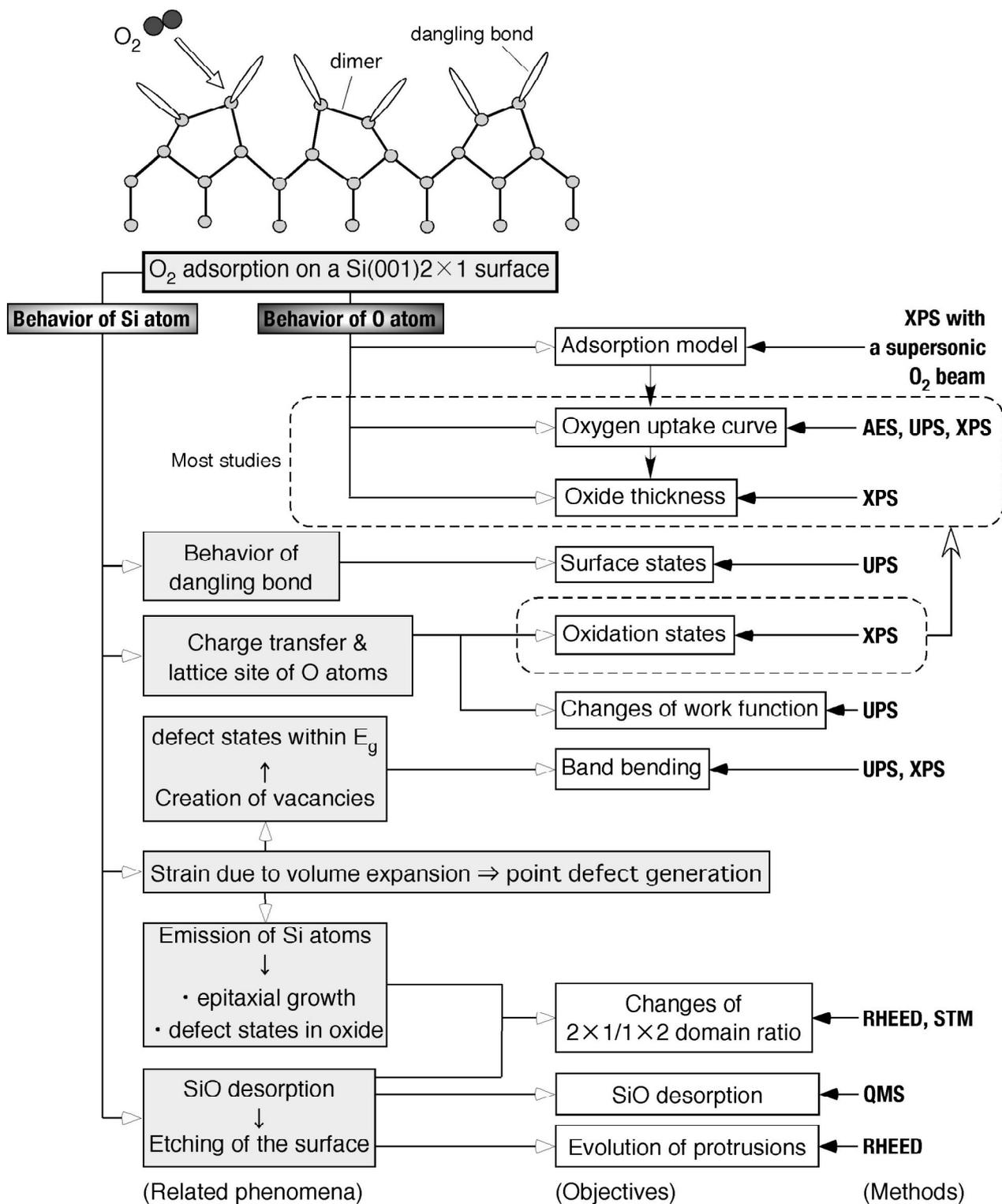


Fig. 2. Objectives in surface analysis, which are necessary for investigating oxidation-related phenomena on a Si(001)2x1 surface, and corresponding surface analytical methods employed in the present study.

Si(001)2 × 1 表面のダイマー・ダングリングボンドは化学的に活性化ため[80], O₂ 分子は活性化エネルギー障壁なしで解離吸着し, 吸着酸素はダイマー・バックボンド位置まで潜り込むことが第一原理計算から示された[81]. Si(001)2 × 1 表面で測定された O₂ 分子の初期吸着係数 S₀ が 730-980°C の温度領域ではほぼ一定であり[82], 350-600°C の温度領域での初期酸化速度がほぼ同じことから[68], Si(001)2 × 1 表面酸化が O₂ 吸着ではなく, 気相から表面への O₂ 供給で律速されていることが分かる. ただし, ~600°C 以上では SiO 脱離が顕著になるため, 第一層酸化膜形成過程は 700-800°C 付近でパッシブ酸化(酸化膜形成)からアクティブ酸化(エッチング)に相転移し, さらに, パッシブ酸化は 600°C 付近でラングミュア型吸着から二次元島成長に相転移する[61, 62, 83]. そして, Si(001)表面の層状酸化において, 第二, 三, 四層酸化膜形成の活性化エネルギー E_a は, それぞれ, 1.2 eV, 2.0 eV, 2.2 eV と求められた[84]. 第三と第四層酸化膜の値は, ~300Å 以上の厚膜についての Deal-Grove モデルでの界面反応律速の 2.0 eV[12]とほぼ同じである. ところが, 第二層酸化膜形成については, 0.3 eV と大変小さな値も報告されている[41]. この E_a の大きな相違は, 第二層酸化膜形成が第一層酸化膜形成条件に強く依存するためであることが指摘され[84], このことはラングミュア型吸着から二次元島成長への相転移近傍での第二層酸化膜成長速度の温度依存からも明瞭に示された[36]. このように Si 層状酸化が, 各層毎に独立に進行するのではなく, 互いに関連してカスケード的に進行するため, 最初の第一層酸化膜形成機構の解明と制御が重要になってくる.

以上で述べたことから, 第一層酸化膜形成機構の研究を例にすると, Fig. 2 に示すように, 酸素原子の挙動に着目した(a) 酸素吸着曲線と酸化膜厚の情報だけでなく, Si 原子の挙動に着目した(b) O₂ の解離吸着位置であるダイマー・ダングリングボンドの挙動, (c) 吸着酸素と Si 原子との電荷移動に伴う酸化状態, (d) SiO 脱離による表面形態の変化とエッチング速度, (e) 酸素吸着による格子歪みに伴う Si 原子放出がもたらす表面形態の変化と欠陥準位の発生, そして, SiO₂/Si 界面での律速反応を解明するためには, (f) O₂ の解離吸着反応ダイナミクスを調べる必要があることが分かる. これまでの多く研究では主に酸化様式の相転移や酸素吸着位置が注目され, 酸素吸着曲線に加え酸化状態(サブオキサイド)の情報から第一層酸化膜形成機構が検討

されてきた[65, 68, 83, 85, 86]. 他方, 表面形態とエッチング速度は STM で計測されたが[87], 吸着酸素の表面被覆率 θ_{oxide} を STM で得るのが難しいため, 例えば, 表面形態と θ_{oxide} の相関は検討されていない. また, Si(001)表面酸化に伴う格子歪みが測定され[88], 放出された Si 原子も STM で孤立ダイマーとして観察されたが[89], θ_{oxide} の情報が一緒に, もしくは同条件で得られていないため, 酸化膜成長との関連は明らかになっていない. さらに, P_b センターなどの構造欠陥を調べる手法として ESR(電子スピン共鳴)[79], ダイマー・ダングリングボンドの挙動を調べるために SHG(第二高調波発生)[90, 91], 表面から脱離した SiO を検出するために LIF(レーザー誘起蛍光分光)[92]が有効であり, Si 表面酸化に適用されたが, θ_{oxide} が一緒に測定されていないため, それぞれの情報が Si 表面酸化機構の解明に有効に利用されていない.(f)の O₂ 解離吸着反応ダイナミクスの解明のために, 超音速酸素分子線ビームを用いて O₂ の並進運動エネルギー E_t を制御し, S₀ の E_t 依存を調べることが有効である[93]. しかし, これまでの Si 表面での O₂ 解離吸着の研究では[94], 反応槽内の O₂ 分圧変化から S₀ が求められ(King-Wells 法)[95], 吸着酸素を直接に観察していないため, 反応モデル(trapping-mediated adsorption + direct adsorption)における物理吸着状態は O₂ 分子と明瞭に仮定されているが, 化学吸着状態について具体的にサブオキサイドなどは議論されていなかった. このように, 既存の表面分析法を用いて Si 表面酸化の観察対象(a)-(f)の情報を全て得ることができるが, それらの情報が互いの関連なしに測定されているため, 有効利用されていなかった.

そのため, 本研究では Si 表面酸化のリアルタイムモニタリングにおいて, いくつかの情報を一緒に得ることを特徴とする表面計測法を開発した. 具体的には, AES と複合化した RHEED[61], He-I 共鳴線による価電子帯光電子分光[96]と高輝度放射光による内殻準位光電子分光[24, 97]である.(a)-(e)の情報に対応する表面分析法は, Fig. 2 と Table 2 に比較して示す. とりわけ, (f)の情報のために超音速酸素分子線ビームを XPS と組み合わせる用い[24, 97], SiO 脱離を追跡するために QMS(四重極質量分析器)を採用した[98]. QMS による表面脱離種の測定中に, XPS により表面状態を「その場」観察することが可能である[24]. それぞれの表面分析法で得意とする観察対象があり, 三つの表面分析法と超音速酸素分子線ビーム, さらに QMS を組み合わせること

により、必要とされる観察対象を全て網羅することができる。例えば、酸素吸着曲線は全ての方法で得られるが、それ以外については Table 2 で見られるように一長一短がある。どのように複合化して、それぞれの情報を一緒に得るかについては次節で詳しく述べる。

次に、Ti 表面酸化のリアルタイム表面計測における要点を、上で述べた Si 表面酸化と比較して述べる。Si 酸化では SiO_2 膜中を O_2 分子が拡散し、界面で解離吸着反応を生じて酸化膜の形成が進行する。この界面反応の E_a が ~ 2 eV と大きいため[12, 84]、極薄 SiO_2 膜形成では界面反応が律速となり、界面反応を調べることが不可欠とされる[40-42]。これに対して、Ti 酸化では、 TiO_2 膜中を拡散するのは酸素イオンである。酸素イオンは化学的に活性であることに加え、酸素原子が Ti 基板中に高い濃度で容易に固溶できるため、界面での酸素イオンによる Ti 基板の酸化反応は律速にならない。そのため、Mott-

Cabrera モデルでは律速過程として界面反応は考慮されず、酸素イオン拡散のみが取込まれている。このような簡単な仮定にもかかわらず、2.1 で述べたように化学ポテンシャル勾配と電位勾配の組み合わせにより、多様な酸化様式を記述可能としている。ここで、酸化膜表面での O_2 分子から酸素イオンへの解離反応が Mott-Cabrera モデルや他の金属酸化モデルにおいて無視されているのだが[47, 48]、酸化膜表面での O_2 解離反応が無視できるほどに反応速度が速い理由を調べる必要がある。なぜなら、 TiO_2 表面の光触媒において、 O_2 分子から酸素原子への解離反応が重要であることが指摘されているからである(吸着酸素原子はイオン化して O^- であると考えられている)[100]。この原子状酸素の反応性が高いために、 TiO_2 表面に吸着した有機分子などを酸化・分解するとされている。これに対して、光触媒の多くの解説書では、 TiO_2 の光吸収による H_2O からのスーパーオキシドラジカル(O_2^-)とヒドロキシラ

Table 2. Objectives for the surface analysis of oxidation on Ti and Si surfaces and degrees of usefulness for three kinds of real-time monitoring methods; core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation, valence-band photoelectron spectroscopy using He-I resonance line, and RHEED combined with AES. Symbols \odot , \circ , \triangle and \times indicate “very powerful”, “useful”, “available with some limitations” and “not applicable”, respectively.

	Core-level photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation	Valence band photoelectron spectroscopy with He-I resonance line	RHEED combined with AES
Oxygen uptake	\circ (O 1s)	\circ (O 2p)	\circ (O KLL)
Oxidation state	\odot (chemical shift in Si 2p and O 1s)	\triangle (spectral feature of O 2p)	\times
Oxide Thickness	\circ	\times	\triangle
Crystallographic nature	\triangle (short range order by photoelectron diffraction)	\times	\odot
Surface/Interface morphology	\circ (fractional ratio among suboxides)	\times	\odot (specular reflection and bulk diffraction spots)
Surface structure	\times	\times	\odot
Etching rate	\times	\circ (periodic oscillation in surface state intensity)	\odot (periodic oscillation in half-order spot intensity ratio)
Band bending	\odot	\circ	\times
Defect states in oxide	\odot	\triangle	\times
Band discontinuity	\circ	\odot	\times

ジカル($\cdot\text{OH}$)の生成を用いて説明がなされている[43]. このモデルでは、価電子帯の正孔が関与して $\cdot\text{OH}$ が($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$), 伝導帯の電子が関与して O_2^- が($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$)生成される. 両者の中でも、光触媒へのヒドロキシラジカルの寄与が強調されている. しかし、 H_2O がなくても TiO_2 の光触媒機能が発現すること、 O_2^- は酸素原子に比べて著しく酸化力が弱いので、 O_2^- と $\cdot\text{OH}$ は光触媒効果の主要因ではないと考えられている. このように、 TiO_2 膜形成における酸化膜表面での解離反応($\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$)と、 TiO_2 の光触媒活性は強い関連をもっているため、酸化反応中に表面状態を「その場」観察することが必要とされる. 本研究では仕事関数の変化から、酸化膜の表面状態を検討した. なぜなら、価電子帯光電子分光では後で述べるように、 $\text{O} 2p$ 光電子強度から酸素吸着曲線が得られるだけでなく、酸化による電荷移動に伴う価電子帯の状態密度の変化、さらには、二次電子スペクトルの低エネルギー・カットオフから仕事関数を一緒に求めることができるからである. これまでにも、MEM(鏡面反射電子顕微鏡: LEEMにおいて入射電子のエネルギーをほぼゼロにしたもの)を用いてTi表面酸化反応中に仕事関数が測定されたが[101], θ_{oxid} はAESで別に測定された. そして、 TiO_2 結晶表面の構造欠陥がSTMにより明らかにされただけでなく[52], UPS観察からも E_g 中に分布する欠陥準位として調べられた[102]. このように、仕事関数だけでなく価電子帯の光電子スペクトルも酸化膜の表面状態を調べるために有用と考えられる.

Ti酸化におけるリアルタイム表面計測のもう一つの要点は、Fig. 1(b)に示すように酸化状態が深さに依存して顕著に変化することである. Si表面酸化では、酸化膜は界面に構造遷移層をもつものの、Fig. 1(a)に示すように化学量論的組成は全領域にわたって SiO_2 であり、サブオキサイドを含む化学組成の遷移領域は一分子層程度である[103]. 最近のSTEM(走査型透過電子顕微鏡)とEELS(電子エネルギー損失分光)を組み合わせた研究からも、Siから SiO_2 への電子状態の遷移も一分子程度で生じていることが示された[104]. これに対して、Ti酸化膜では酸化状態が連続的に変化している. そのため、酸化状態の深さ分布を調べることが必要とされる. 破壊的な化学組成プロファイル測定では、 Ar^+ イオンスパッタリングにより酸化状態が変わってしまうため[102], 本研究ではXPSの励起光エネルギーを調節して表面感度を変え、化学組成の深さ分布の

変化を定性的に追跡した[53, 105].

3. リアルタイム表面分析のための複合表面解析装置

3.1 オージェ電子分光と複合化した反射高速電子回折

RHEEDは固体表面の精密構造解析だけでなく、薄膜成長における成長速度や成長様式などのリアルタイムモニタリング法として広く用いられている[106]. '60年代初期に実用化された表示型LEEDに比べて[107], RHEEDは電子顕微鏡の開発とともに'30年代に開始されたが、表面分析法として実用化したのは'70年代後半からである[108]. とりわけ、'80年代はじめにGaAs膜のMBE成長においてRHEED強度の周期的振動が発見されて以来[109], 表面科学だけでなく材料科学などの広範な分野で使用されるようになった. 例えば、Siホモエピタキシャル成長では、UHVでの固体ソースMBEだけでなく[110], ジシラン(Si_2H_6)を用いたガスソースMBEでもRHEED強度振動から成長速度を計測できることが示された[111]. この場合、薄膜の化学組成はSiだけなので、構造情報だけで十分であるが、GaAsや3C-SiC[112]などの化合物半導体の薄膜成長や、表面変性エピタキシーにおける変性原子の表面析出[113]などの研究においては、構造情報とともに化学組成の知見も必要とされる. 化学組成のリアルタイムモニタリングにおいて、AlAs/GaAs超格子のMBE成長において示されたように最表面層の元素分析のためにISS(イオン散乱分光)が有効であり[114], XPSも効果的であるが、得られる化学組成は光電子脱出深さの約3倍の範囲(数nm)についてのものである[86, 115]. 前者では、構造情報も得ることができ、表面ステップ密度の変化に対応したイオン散乱強度の周期的振動から成長速度も測定可能である[116]. しかし、ISSにおいて化学組成と構造解析を一緒にリアルタイムで実行するのは難しい[117]. 後者では、光電子回折により局所構造の決定ができるが[28], ISSと同様に化学組成分析と一緒にリアルタイムで行うのは困難である. 他方、両者を同時に高速で行える方法として、放射光を用いたエネルギー分散型表面XAFS(X線吸収微細構造)がある[118]. 現在のところ、偏向電磁石からの放射光を用いたときサンプリング速度は ~ 30 s程度あり、高速化のために数十eV幅の強力な放射光が必要とされるので、特殊な挿入光源であるテーパー型アンジュレータの開発が進められている.

本研究では、化学組成と表面構造・形態のリアルタイムモニタリングを簡便かつ汎用的に遂行できる方法として、SEMの複合化の場合と同様に、Fig. 3に示すようにRHEEDの斜入射電子プローブにより励起されたエネルギー損失電子[119, 120]、オージェ電子[121-124]、特性X線[23, 125-127]に着目した。それぞれを用いて、RHEED観察中に化学組成分析が同一場所で同時に可能である。REELS(反射電子エネルギー損失分光)では、エネルギー損失電子がプローブ電子とほぼ同じ10-30 keVの運動エネルギー E_k をもつため、XPSやAESのための通常の静電偏向型電子エネルギー分析器は使用できず、磁場偏向型[119]もしくは Ω フィルター[120]が使用されている。他方、特性X線を用いるTRAXS(全反射角X線分光)では、エネルギー分散型X線分光器(Si(Li)型SSD)を真空槽外の大気中に設置できるので測定機器の調整は容易である。しかし、表面感度を高くするため特性X線の取り出しを 1° 以下の全反射角で行うので、試料の角度・位置調整が難しい問題がある。さらに、SiとTi表面酸化で観察対象となるO, Si, Tiは軽元素であり、K殻に生成したホールの緩和過程は特性X線を放出する輻射遷移よりも、KLLオージェ電子を放出する無輻射遷移の収率が高い[128]。さらに、O KLLオージェ電子($E_k \sim 500$ eV)の脱出深さでAESの表面感度は決まるので、電子エネルギー分析器を表面垂直方向に設置しても ~ 1 nmの表面感度となる。そのため、SiとTi表面酸化過程における表面構造/形態と化学組成を一緒にリアルタイムモニタリングする方法として、AESと複合化したRHEED(RHEED-AES)を開発した。その結果、通常のRHEED観察条件でも、高いS/N比のAESスペクトルが得られるだけでなく、斜入射電子励起なので試料内部からの二次電子の寄与が少なく(高いS/B比)、さらに、プローブ電子の入射角が $\sim 5^\circ$ 以下のとき、表面感度はオージェ電子の脱出深さよりも浅くなり、入射電子の侵入深さで決まることが分かった[129]。このようにRHEED-AESは高い表面感度をもつため、Si表面酸化[36, 131-134]とTi表面酸化[135, 136]だけでなく、Si表面での金属原子の吸着・脱離[22, 130]、Si-MBE成長中のSb表面偏析[113]、エチレン(C_2H_4)によるSi表面炭化[112]、ハードディスクの磁気記録層形成[137]の複合表面計測にも適用された。

RHEED-AESのための複合表面解析装置のブロックダイアグラムをFig. 4に示す。この装置は、自作の差動排気付き電子銃、蛍光スクリーン、CCDカメラ

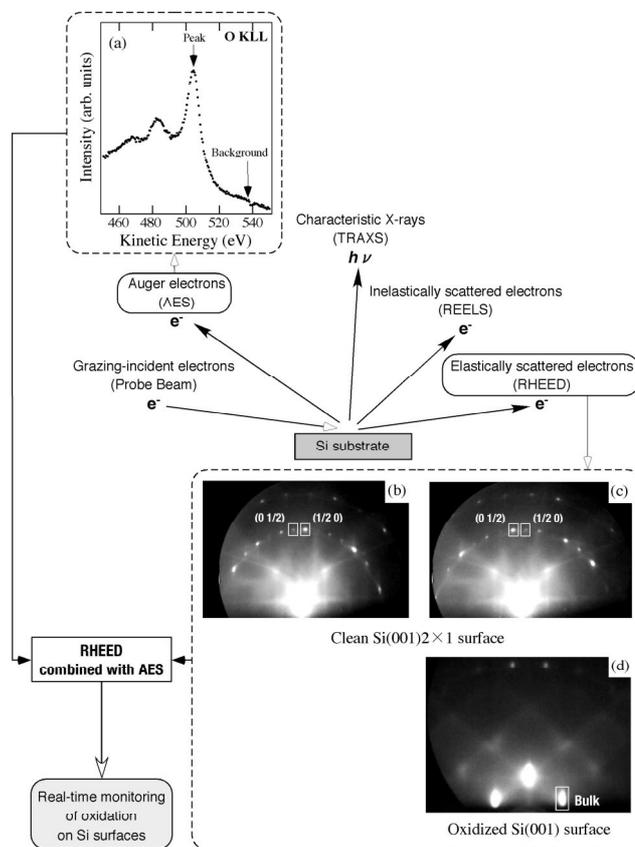


Fig. 3. Schematic illustration of a principle of RHEED combined with AES. During RHEED observation using a grazing incident electron beam with a kinetic energy of a few tens keV, Auger electrons, inelastically scattered electron with core-level excitations and characteristic X-rays are emitted from the surface of a sample. They are available for surface chemical analysis by Auger electron spectroscopy (AES), reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and total reflection angle X-ray spectroscopy (TRAXS), respectively. (a) O KLL Auger electron spectrum and (d) RHEED pattern obtained for the wholly oxide covered Si(001) surface. RHEED patterns of a clean Si(001) 2×1 surface with (b) a 2×1 and (c) 1×2 preferential domain before oxidation.

ラ + DVD レコーダ, 自作の完全半球型電子エネルギー分析器(平均軌道半径: 132 mm), O_2 ガス供給系, Si と金属蒸着源, 2段差動排気付き希ガス放電管, そしてQMS から構成されている。反応槽の到達真空度は $\sim 7 \times 10^{-9}$ Paであり、 $\sim 7 \times 10^{-2}$ Paまで O_2 ガスを導入してRHEED-AES観察が可能である。真空排気系はスパッタ・イオンポンプ(SIP), チタンサブリーメーションポンプ(TSP), そして、ターボ分子ポンプ(TMP)から構成され、 $\sim 10^{-9}$ Paの到達真空度を達成して、酸化反応中に O_2 ガスの不純物ガスを抑制

するとともに、酸化反応後に O_2 ガスの急速排気を可能とした。電子銃と電子エネルギー分析器の入射レンズとの角度は 80° に設定されているので、RHEED 観察時(入射角度 $\theta_i = 1-3^\circ$)の AES 検出角度は $81-83^\circ$ とほぼ表面垂直方向となる。

RHEED-AES 観察ではプローブ電子の強度や照射位置の揺らぎによる影響を除くため、O KLL オーギュ電子スペクトルのピーク位置(Fig. 3(a)の挿入図では $E_k = 503.5$ eV)とバックグラウンドとして立ち上がり位置(ピーク位置の $E_k + 25$ eV)の2点の強度を交互に測定し、前者を後方で規格化することにより O KLL オーギュ電子強度 I_{O-KLL} を求めた。Si 基板は直接通電加熱で温度制御をしているので、加熱電流による試料電位の分だけ O KLL オーギュ電子スペクトルはシフトするため、酸化温度で O KLL オーギュ電子スペクトルを測定して、各温度での測定位置の E_k を調節した。RHEED 回折パターンは CCD カメラで測定し、DVD レコーダで記録した。実験終了後に、画像解析ソフトウェア(Staib, RHEED Vision)を用いて RHEED 強度を解析した。Si(001)表面酸化において、未酸化領域の 2×1 と 1×2 構造の分域比を求めめるため、プローブ電子を[001]方位から入射させ、 $1/2$ 次の $(1/2\ 0)$ と $(0\ 1/2)$ 回折スポットを同じ条件で観察した。各スポットを中心として \square で囲んだ領域内の積分強度と(Fig. 3の挿入図を参照)、その近傍で同面積の領域をバックグラウンドとして測定し、両者の差分からスポット強度 $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ を求めた。加熱電流の向きを逆転させることで、酸化前の Si(001)表面の $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比 R_{domain} を制御することができる[138]。Fig. 3(b)と 3(c)において、 R_{domain} はそれぞれ 3.9 と 0.17 である。酸化により凸などが成長して SiO_2/Si 界面が荒れると[87]、Fig. 3(d)に示すように透過スポットが出現する。このような荒れの程度を見積もるため、 $1/2$ 次スポットと同様に透過スポット強度 I_{bulk} を求めた。また、酸化膜は基本的にアモルファスなのでハローパターンのバックグラウンドを与えるため、酸化膜で覆われているにもかかわらず SiO_2/Si 界面の原子スケールでの平坦性を、鏡面反射スポット強度 $I_{(0\ 0)}$ から評価することができる[132, 139-141]。

3.2 高輝度放射光を用いた内殻準位光電子分光

内殻準位光電子分光による表面反応のリアルタイムモニタリングのためには、挿入光源(アンジュレータ)からの高輝度放射光を必要とする。その理由は、アンジュレータからの大強度光を得られる

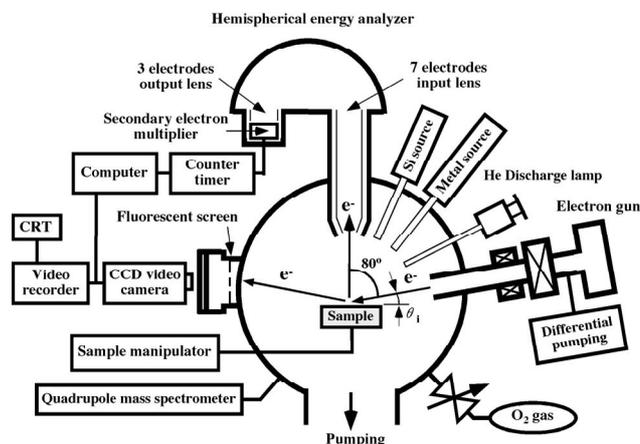


Fig. 4. Block diagram of a UHV surface analysis apparatus equipped with facilities of RHEED combined AES, UPS, metal and Si evaporation, O_2 gas introduction, and residual gas analysis. The base pressure of the apparatus was $\sim 7 \times 10^{-9}$ Pa and the surface observation was possible under an O_2 atmosphere up to $\sim 7 \times 10^{-2}$ Pa.

ため、低い統計誤差で速い時間分解測定を達成できるだけでなく、同時に高輝度なので分光器のスリット幅を狭めて高いエネルギー分解能(10,000-100,000)を可能とし、さらには、円偏光を切り替えて利用できるためである[25]。とりわけ、300-3,000 eVの軟X線領域では数百 eV までの浅い内殻準位が大きな光イオン化断面積をもつので[142]、光電子強度が著しく増大する[143]。そのため、世界の第三世代光源では Advanced Light Source(米国)[9, 26]、Elettra(イタリア)[144]、BESSY(ドイツ)[145]、MAX lab(スウェーデン)[146]、そして、日本では SPring-8[24, 97]において、ガス雰囲気下の固体表面をリアルタイム観察できる光電子分光ステーションの開発・建設が進められた。リアルタイム光電子分光では、放射光源だけでなく、電子エネルギー分析器の改良も必要とされる。現在、リアルタイム光電子分光に用いられている電子エネルギー分析器は、全て電子レンズ付きの完全半球型である[147]。高速サンプリングのためには、電子エネルギー分析器の出射スリットを広げ(取り去り)、エネルギー分散と角度分散した光電子を同時計測することが効果的である。このような同時計測のために、多チャンネル検出器[26, 27, 115, 148, 149]、位置敏感型二次元検出器[150]、ディレーライン型二次元検出器[151]の開発が進められ、実用化されている。また、表面反応のガス圧力を高めると、電子エネルギー分析器内の光電子軌道においてガス分子との非弾性散

乱による減衰，検出器へのガス吸着による電子増倍率の低減，さらには放電による検出器の破壊が生ずる．これらの問題を解決するために，入射電子レンズと電子エネルギー分析器本体の差動排気が必要とされる[8-10]．既に $\sim 10^3$ Paまでのガス雰囲気下でリアルタイム光電子分光が，入射電子レンズに三段の差動排気を組込むことで実現されており[9]，本研究で行っている $\sim 10^{-2}$ Paまでの「その場」観察であれば，電子エネルギー分析器本体に一段の差動排気を設けるだけで十分である[25]．

本研究では，SPRING-8のビームラインBL23SUに設置された日本原子力研究開発機構の表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いた[24, 97, 152]．BL23SUでは可変偏光型アンジュレータからの，330-2,000 eVの軟X線領域の円偏光・直線偏光・楕円偏光が利用できる．SUREAC2000はFig. 5(a)に示すように，放射光ビーム・モニター槽，超音速酸素分子線発生源付き反応槽，SPM槽，LEED/AES付き試料準備槽，ロードロック槽から構成されている． O_2 / He / Arの混合比率と，この混合ガスの断熱膨張のためのノズル(カーボン・ヒータ付き窒化ホウ素製)の温度を変えることで， O_2 分子の並進運動エネルギー E_t を2.3 eV程度まで制御することができる[153]． $E_t = 2.3$ eVのとき， $\sim 2 \times 10^{14}$ molecules/cm²/sの O_2 フラックス密度が利用できる．反応槽の到達真空度は $\sim 7 \times 10^{-9}$ Paであり，超音速分子線を使用中には 10^{-6} - 10^{-5} Paまで上昇するが，その分圧の殆どはHeとArによるものである．放射光ビーム・モニター槽が多段の差動排気として機能するので，分光器などへの反応ガスの流入を抑制できる． $E_t = 0.03$ eVのときバリアブル・リークバルブを用いて，純度99.9999%の酸素ガス(室温)を反応槽に導入した．SiとTi基板は直流通電したTaリボン・ヒータからの輻射熱で加熱し，温度はK熱電対と放射温度計で測定した．

反応槽の拡大図をFig. 5(b)に示す．超音速分子線発生源と対向した位置にあるQMSを用いて O_2 / He / Arの各分圧を測定し， O_2 分子の E_t とフラックス密度を求めた[153]．電子エネルギー分析器(OMICRON, EA125-5MCD)の電子レンズと放射光，そして，超音速分子線とはそれぞれ 53° と 40° の角度で設置されている．超音速 O_2 分子線による酸化反応のリアルタイムモニタリングは，試料表面垂直方向から測った超音速 O_2 分子線の入射角度を 10° ，光電子検出方向を 30° で行った． O_2 ガスによる酸化のとき，光電子検出角度はSi表面で 70° ，Ti表面で 0° とした．Si表面の場合，実験当時にBL23SUで実用

的に利用できた下限の400 eVに放射光を設定しても，Si 2p光電子の E_k が ~ 300 eVと大きいので，表面感度を高めるために検出角度を 70° とした[97]．Fig. 2で述べたように，酸化条件に依存してSi表面からSiO脱離が生じる[61]．また，Si表面に形成されたSiO₂膜の熱分解のときにも顕著なSiO脱離が見られる[154]．Fig. 5(b)から分かるように，超音速 O_2 分子線によるSi表面酸化反応をリアルタイム光電子分光で「その場」観察中に，QMSでSiOの脱離取率を同時測定することが可能である[24]．つまり，Si表面の酸化状態の光電子分光解析と関連づけて，SiO脱離過程を調べることができる．ここで，残留ガスのCO₂の質量数が44であり，²⁸Si¹⁶Oのものと同じである．そのため，酸素同位体¹⁸O₂を酸化反応に用いて，CO₂によるバックグラウンドの寄与を抑制した(²⁸Si¹⁸Oの質量数46の位置に，他の残留ガスは存在しない)[24, 154]．

3.3 He-I 共鳴線を用いた価電子帯光電子分光

価電子帯光電子スペクトルでは，表面の化学結合に関与している電子状態を直接観察できるので，酸化やCVDなどのドライプロセスの表面反応機構を調べる手法として大変に有効である[14]．その励起光源として放射光だけでなく[20, 155]，HeやNeなどの希ガスを直流放電，もしくはマイクロ波放電により真空紫外線を発生させる希ガス放電管が使用できる[156, 157]．多くの場合，強度の観点からHe-I共鳴線($h\nu = 21.22$ eV)が用いられるが，マイクロ波型ではHe-II共鳴線($h\nu = 40.8$ eV)も十分な強度が得られる．希ガス放電管では二段(直流放電型)，もしくは一段(マイクロ波放電型)の差動排気が付随しているので，光源に対する反応ガスの逆流対策は必要ない．そのため，内殻準位光電子分光と異なり，価電子帯のリアルタイム光電子分光を実験室でも容易に遂行することができる[96]．これまで，価電子帯光電子分光によるリアルタイムモニタリングはSi酸化だけでなく[66, 96]，SiガスソースMBE[20, 158-163]，塩素によるSiエッチング[164, 165]，そして，水素終端Si表面の放射光励起清浄化[166, 167]に適用された．

本研究では，希ガス放電管と放射光を併用するとき移動型の複合表面解析装置[155]，He-I共鳴線のみを使用するとき固定型のもの(Fig. 4)を用いた．二段差動排気付き直流放電管は，自作[155]と市販(Thermo, UVL)のものを用いた．価電子帯光電子分光において，Ti基板はMoリボン・ヒータにTa線を

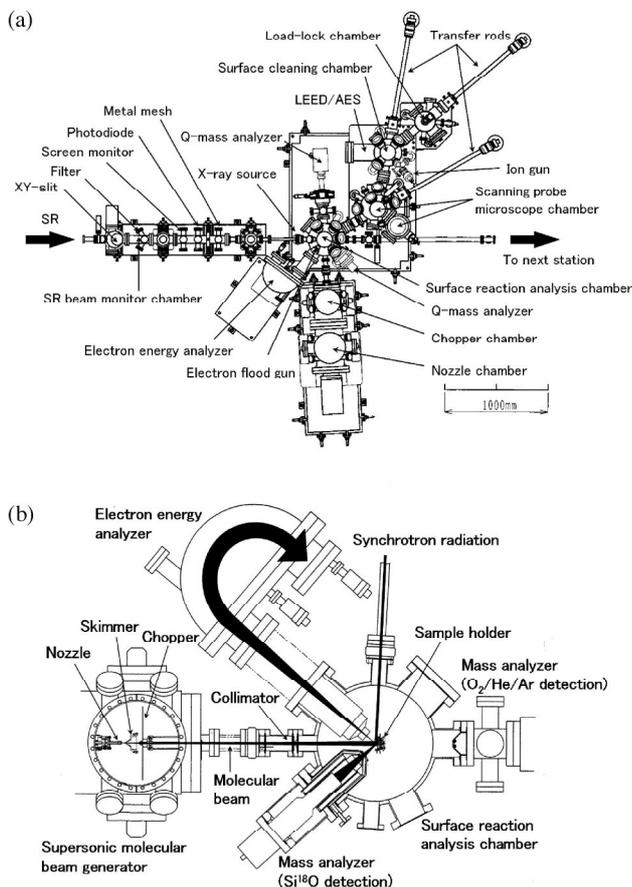


Fig. 5. (a) Block diagram of a surface reaction analysis apparatus (SUREAC2000) installed at the beam line BL23SU of the SPring-8, Sayo-cho, Japan. It is mainly composed of a surface reaction analysis chamber combined with a supersonic molecular beam generator, a scanning probe microscopy chamber, a surface-cleaning chamber with LEED/AES and a load-lock chamber. The base and working pressure of the surface chemical reaction chamber was $\sim 2.6 \times 10^{-8}$ Pa and up to $\sim 10^{-2}$ Pa, respectively. (b) Cross sectional view of the surface reaction analysis chamber at the horizontal plane, where includes a supersonic molecular beam generator, an input lens of a hemispherical energy analyzer, an input port for synchrotron radiation, and quadrupole mass analyzers for measuring O_2 , He and Ar fluxes of the supersonic molecular beam, and detecting SiO molecules desorbing from the surface.

用いて直接固定し, Mo リボンへのパルス電流による直接通電により加熱した. また, Si 基板は Ta 箔電極で支持し, 試料にパルス電流を直接通電して加熱した. この場合, 加熱電流による磁場により, 光電子の軌道は偏向され, とりわけ, 真空準位を求めるために測定する低エネルギー・カットオフ近傍の二次電子は, 試料表面から飛び出すときの E_k が極めて小さいために著しく磁場の影響を受ける.

さらに, Si 基板や Mo リボンでの試料電位(加熱電流による試料位置に依存した電圧降下)のために, 試料温度に依存した光電子スペクトルのエネルギー・シフトを引き起こす. これを防ぐため, 光電子計数のゲート回路とパルス電流を加熱に用いた [96, 155]. 加熱用直流電源の出力を直接にオン/オフすると, 電源動作が不安定になるだけでなく, パルス波形も歪む. そのため, 試料とダミー抵抗(試料とほぼ同じ抵抗に調整されたパワー・トランジスタ)を高速スイッチング用トランジスタで切り替えることにより, 直流電源の出力を一定に保ったままで, 試料にパルス電流を供給した(繰返し周期の $\sim 70\%$ のデューティ比). オフ後の電流の過渡変化を考慮して, $\sim 10\%$ の待ち時間を設け, その後にデューティ比 $\sim 20\%$ でゲート回路をオンにして, 光電子信号を計数した. そして, Ti 試料の温度は Mo リボンに取り付けた K 熱電対, Si 試料は光学と赤外線パイロメータで測定した. 赤外線パイロメータは予めテスト用 Si ウェハを用いて, その裏面に K 熱電対を Ag で接着させ, $300\text{-}800^\circ\text{C}$ の範囲で温度校正した [113].

Si(001) 2×1 表面の酸化前後での価電子帯光電子スペクトルを, それらの表面構造モデルと一緒に Fig. 6 に示す. 二次電子スペクトルの低エネルギー・カットオフを観察するため, 試料に -5.0 V のバイアス電圧を印加した. 清浄表面で束縛エネルギー $E_B = \sim 0.7$ eV に見られるピークは, ダイマー・ダングリングボンドに起因する表面状態である. ここで, バイアス電圧のため光電子が集められ, Fig. 6 はある範囲の立体角について積分された光電子スペクトルとなっているのだが, 表面垂直で検出しているため表面二次元ブリュアン・ゾーンの主に Γ 点近傍で表面準位を観測していることになる [168]. 酸化により表面準位ピークが完全に消失しているのは, Fig. 6(a) に示すようにダイマー・ダングリングボンドに酸素が結合したためである. 表面準位ピーク強度 I_{ss} は, 2×1 と 1×2 構造の分域比に依存した変調を受ける. なぜなら, それぞれの分域の二次元ブリュアン・ゾーンで異なる波数ベクトル位置で観測しているので, 表面準位のエネルギー分散による影響を受けるためである. とりわけ, 直線偏光した放射光を用いた Si ガスソース MBE の観察において, Si 層状成長に対応して I_{ss} は周期的振動を示す [161, 162]. He-I 共鳴線を用いた Si 酸化の観察では, このような強度変調は見られず, I_{ss} は未酸化領域の面積に比例すると考えられる [66]. また, $E_B = 2-$

10 eVの構造は、Siバルク結晶の三次元電子状態によるものである。酸化後に $E_b = \sim 7$ eVと ~ 11 eVに現れたダブルピークはO 2p準位によるものであり、二つのピーク強度比は酸化状態に依存して変化することが知られている[59]。低エネルギー・カットオフが酸化によりシフトしており、仕事関数 ϕ が増大したことを示している。以上のことから、価電子帯光電子分光により、Si酸化過程において未酸化領域、酸素吸着量、酸化状態の変化、そして、仕事関数を一緒にリアルタイムモニタリングできることが分かる。

3.4 測定試料

Si酸化において、高輝度放射光を用いた実験では比抵抗0.5-10 Ω cmのn型Si(001)ウェハー、He-I共鳴線を用いた実験では比抵抗0.01-0.02 Ω cmのp型Si(001)ウェハーを用いた。

Ti酸化には、単結晶 α -Ti(0001)(六方晶系)を用いた。この結晶は、99.995%の多結晶Ti粉末から歪焼鈍法で結晶化させ、粒界を全く含まない大きな結晶粒から切り出し、機械研磨と化学研磨により作製したものである[135]。エチルアルコールとアセトン洗浄後に反応槽に入れ、 Ar^+ イオンスパッタリング(1 k eV, ~ 1 μA)とアニーリング(600 $^{\circ}C$)の繰返しで表面清浄化を行った。

清浄化処理後のTi表面のサーベイスキャンをFig. 7(a)、LEEDとRHEED回折パターンをそれぞれFig. 8(a)と8(c)に示す。炭素、塩素、硫黄は検出限界以下であり、わずかに酸素が吸着していることがOKLLピークから分かる。TiCl₄ガスのマグネシウム還元で多結晶Ti粉末が作製されるため[169]、それから成長したTi(0001)結晶にも不純物として塩素、さらには硫黄が多く含まれている。アニール温度が適切でないとき塩素や硫黄が表面析出し[170]、 ~ 880 $^{\circ}C$ 以上で加熱すると α 相(六方晶系)から β 相(立方晶系)へ相転移してしまう[52]。本研究の表面清浄化法により、これらの不純物が検出限界以下にできるだけでなく、Fig. 8で六方晶系の1 \times 1構造のシャープな回折スポットが観察されることから、結晶構造と表面平坦性も大変に良いことが分かった。また、Ti結晶は水素を吸蔵しやすいことから[170]、バルク水素の表面偏析[45]、もしくは、表面清浄化における真空度が $\sim 10^{-8}$ Paであるが、残留ガスとしてH₂分圧がもっとも高いので、その表面吸着が考えられる。Ti表面の水素はXPSで調べるのは難しいが、UPSでは $E_b = \sim 5$ eV付近に吸着水素による特徴

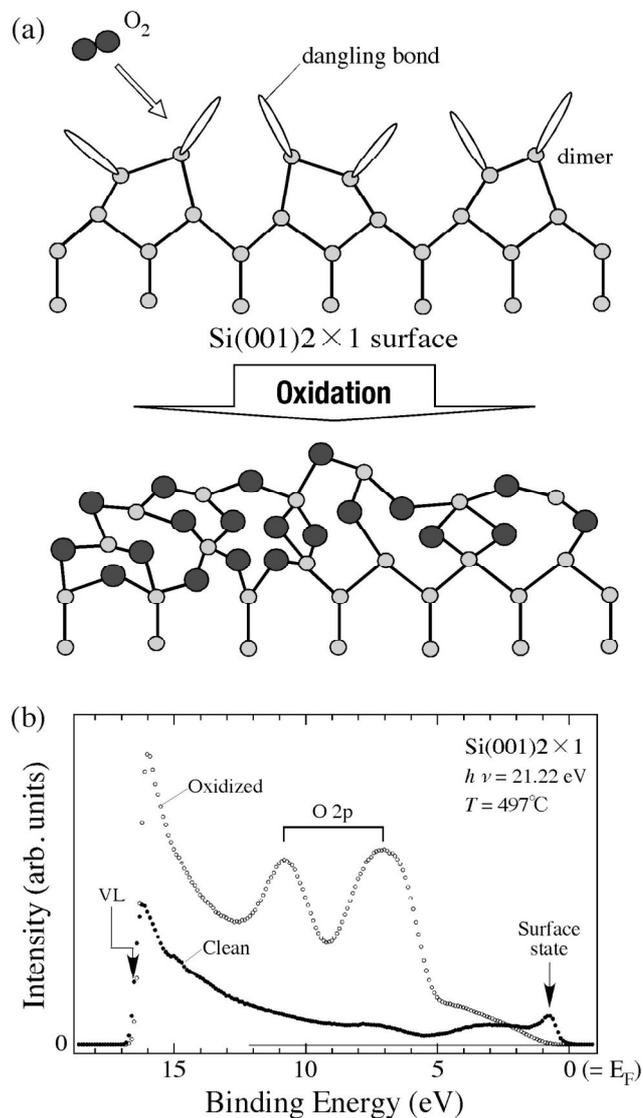


Fig. 6. (a) Structural models of a Si(001)2 \times 1 surface before and after oxidation. (b) Typical valence band photoelectron spectra taken *in situ* at 497 $^{\circ}C$ before (solid circles) and after oxidation on the Si(001)2 \times 1 surfaces (open circles). The photon energy and O₂ pressure were 21.22 eV (He-I resonance line) and 4.0×10^{-5} Pa, respectively.

的なピークが観察できる[171]。Fig. 7(b)の清浄化表面の光電子スペクトルにおいて、そのような構造は全く見られないことから、表面水素も検出限界以下であることが分かった。

3.5 プロブビームによる酸化膜分析への影響：損傷と帯電効果

SiO₂膜のAES分析において、プローブ電子によりSiO₂膜の損傷、さらには、分解・除去が生じることが知られている[172-174]。また、積極的に電子照射することにより、SiO₂膜の分解も可能である[175、

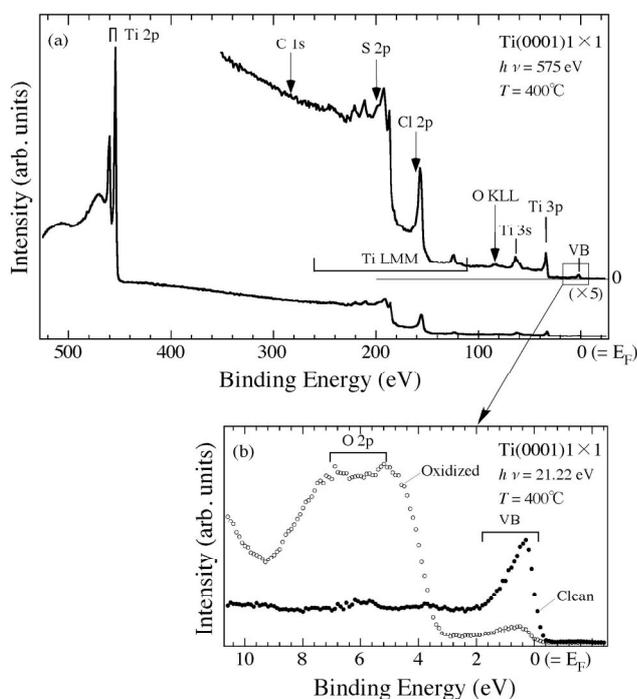


Fig. 7. (a) Wide-scan photoelectron spectrum of a clean Ti(0001)1 × 1 surface at 400°C. (b) Valence band photoelectron spectra of a Ti(0001)1 × 1 surface before and after oxidation at 400°C under an O₂ pressure of 4.0 × 10⁻⁵ Pa. The photon energy was 575 eV and 21.22 eV (He-I resonance line) in (a) and (b), respectively.

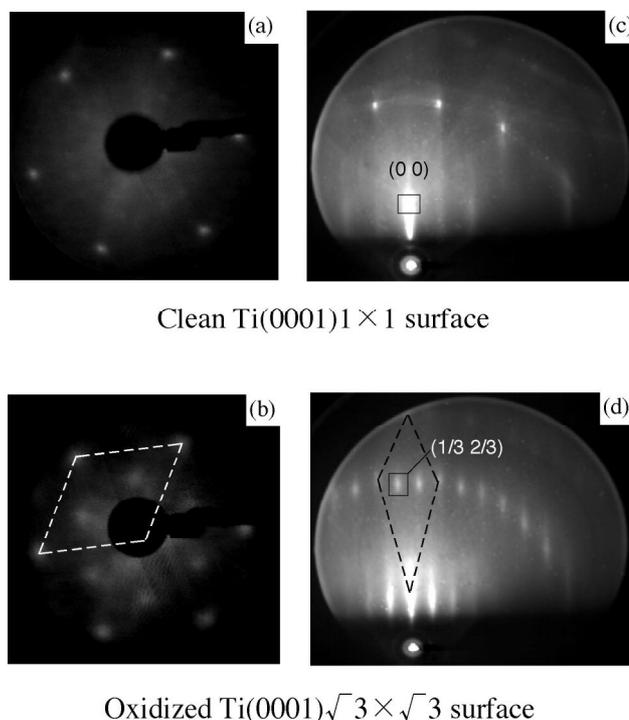


Fig. 8. LEED and RHEED patterns of a clean Ti(0001)1 × 1 surface [(a) and(c)] and an oxidized Ti(0001)√ 3 × √ 3 surface [(b) and(d)], respectively.

176]. 本研究では、Si表面酸化過程のRHEED-AES観察においてプローブ電子の入射角度、エネルギー、電流、スポット径は、それぞれ $\sim 1^\circ$ 、10 k eV、 $\sim 1 \mu\text{A}$ 、 $\sim 1 \text{ mm } \phi$ である。Si基板が $3.5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の形状なので、試料表面での電子照射領域は $\sim 1 \times 3.5 \text{ mm}^2$ となる。そのため、単位面積当りの電流密度は、 $\sim 3 \times 10^{-5} \text{ A}$ となる。2時間観察したとき、電子照射量は 0.22 C/cm^2 となる。この値は、これまでに報告された10 keVの電子により SiO_2 膜の1%が還元される臨界量($\sim 1 \text{ C/cm}^2$)[174]よりも約一桁小さい。そのため、RHEED-AESのプローブ電子による還元はあるとしても1%以下であり、実験誤差内で無視できると考えられる。実際、Si表面酸化反応の途中でプローブ電子をオフにし、オンのままで測定したときの $I_{\text{O-KLL}}$ の時間発展と比較したとき、両者は実験誤差内で一致した。

AESで見られる電子照射による SiO_2 膜の還元は熱励起ではなく、電子励起により生成された内殻準位のホールの緩和過程における原子位置の変位、化学結合の切断、さらには、酸素脱離により生じるものである[177-179]。そのため、電子照射だけでなく、光照射によっても SiO_2 膜は還元される[180]。こ

のような光、もしくは電子照射による酸化膜表面の還元は、その反応機構が TiO_2 の実験から初めて明らかにされた[181]。そのため、Ti表面酸化反応のRHEED-AES観察だけでなく、高輝度放射光を用いた光電子分光観察においても、電子励起によるTi酸化膜の還元を考慮する必要がある。直接的に確認するため、 $\text{TiO}_2(001)$ 単結晶に単色放射光($h\nu = 662 \text{ eV}$)を1時間照射してもO 1s光電子強度の変化は観察されなかった。このことは、光照射量に対応して TiO_2 の還元は生じているものの、酸素脱離収率が小さいために実験誤差以内の変化に止まっているためと考えられる。これに対して、Ti酸化膜は 300°C 以上の加熱で容易に還元されるので[182]、高温でのTi表面酸化機構の研究では熱励起によるTi酸化膜の還元反応を考慮する必要がある[101]。他方、 SiO の熱脱離による SiO_2 膜の還元とSi表面エッチングが $\sim 600^\circ\text{C}$ 以上で顕著になるので[61, 62]、Si表面酸化では SiO 脱離の検出[24]、もしくは、 SiO 脱離の結果生じる表面形態の観察が必要とされる[87, 132, 133]。

O₂分子に比べて酸素原子は高い反応性をもつため、酸素原子によるSi表面酸化初期では酸化膜成長速度が大きいことが観察された[62]。 SiO_2 膜が厚

くなると両者の違いは見られなくなり、 SiO_2 膜中での酸素原子拡散が O_2 拡散よりも遅いことと、 SiO_2 膜中で酸素原子が会合して O_2 になるためと考えられる[183, 184]. このような理由から、Si 表面酸化のリアルタイムモニタリングにおいてプローブ電子と光による O_2 解離を考慮しなければならない。電子による軽元素原子・分子のイオン化断面積は、100 eV 近傍に極大をもち、エネルギーの増加とともに急速に減少する[185]. したがって、10 keV のプローブ電子を用いる RHEED-AES 観察では、プローブ電流が $\sim 1 \mu\text{A}$ と少ないこともあって、 O_2 解離による効果は無視できると考えられる。これに対して、 O_2 の光吸収スペクトルには He-I 共鳴線 ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$) 近傍に $\text{B}^2 \Sigma_g^-$ 状態の関与した極大が存在するので[186], UPS 観察ではプローブ紫外光の吸収による O_2 解離が無視できないと考えられる。このようなプローブによる影響の相違は、 $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面の層状酸化で観察された。第一層酸化膜を $\sim 600^\circ\text{C}$ 以下のラングミュア型吸着で形成したとき、その後の第二層酸化膜形成が緩やかに進行し、 $\sim 630^\circ\text{C}$ 以上での二次元島成長後に、ラングミュア型吸着よりも高温であるにもかかわらず、第二層酸化膜形成は進行しないことが、RHEED-AES で観察された[36]. ところが、二次元島成長後に緩やかな第二層酸化膜形成が UPS では見られた[68]. 前者の RHEED-AES では、 SiO_2/Si 界面で O_2 が解離反応しないために酸化反応の自己停止をもたらしたと考えられるが、後者では酸化条件が同じであるにもかかわらず界面酸化が進行したのは、プローブの He-I 共鳴線により O_2 解離が高い頻度で生じ、UPS 観察中に酸素原子が Si 表面に供給され、第一層酸化膜 (0.3-0.4 nm の厚さ) を通り抜けた酸素原子が界面で容易に酸化反応できるためと考えられる。このように UPS では、プローブ誘起 O_2 解離を考慮しなければならない。この点について、RHEED-AES 観察においては2時間にもわたって SiO_2/Si 界面酸化の自己停止が持続することから、プローブ電子による O_2 解離は無視できることが分かった。他方、 $\text{O} 1s$ 準位 ($E_b = \sim 530 \text{ eV}$) を励起できる軟 X 線を用いた光電子分光では、 O_2 の光吸収が可能になるので、光誘起 O_2 解離により酸素原子が Si 表面に供給される可能性があるので注意を要するが、He-I 共鳴線による価電子励起に比べて光吸収係数が著しく小さいので[142], 酸素原子による影響は少ないと考えられる。

次に、酸化膜の表面分析で問題となる帯電効果について述べる[187]. TiO_x ($x < 2$) は金属的、 TiO_2 は

n 型半導体なので、Ti 表面酸化過程の RHEED-AES と光電子分光による「その場」観察において、試料帯電による問題は生じない。 TiO_2 結晶では構造欠陥などによる表面準位のためにバンドベンディングが生じ[43], TiO_2 の $E_g (= \sim 3.4 \text{ eV})$ 以上の紫外線照射により生成した電子-正孔はバンドベンディングを平坦化する方向に作用する(表面光起電力効果)ので[188], 試料表面状態と光電子分光の励起光強度に依存して光電子スペクトルはエネルギー・シフトすることになる。ところが Ti 表面酸化では、Ti 基板が金属であり、Fig. 1(b) に示すように極薄酸化膜では TiO_x を多く含み金属的なので、バンドベンディングや表面光起電力効果は殆ど見られない。これに対して、Si 表面酸化では SiO_2/Si 界面に発生する欠陥準位のためにバンドベンディングが生じ[189], 顕著な表面光起電力効果による Si 2p 光電子ピークのエネルギー・シフトが生ずる[190, 191]. そして、数十 nm の SiO_2 厚膜では XPS 観察中に帯電が生じ、 SiO_2 膜からの Si 2p 光電子スペクトルが数十 eV も低運動エネルギー側にシフトすることが報告された[192]. しかし、 $\sim 30 \text{ \AA}$ までの SiO_2 薄膜では帯電効果が無視できるほど小さいことが示され、これは電子のトンネル注入により SiO_2 膜の正の帯電が補償されたためと考えられる。このような帯電効果は、光吸収により内殻準位に生じた正孔が輻射・無輻射過程を通して緩和するとき価電子帯に残された正孔、もしくは価電子励起により価電子帯に直接生じた正孔が補償されずに SiO_2 膜中に残るために生じたものである。この帯電効果によるエネルギー・シフトは数十 eV と大きく、UPS 測定を不可能にしてしまう場合もある。これに対して、光電子分光観察中に SiO_2 膜中の欠陥準位に電子もしくは正孔がトラップされて、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 程度のエネルギー・シフトを生じることが知られている[19, 193-195]. この現象によるエネルギー・シフトは、 $\sim 1 \text{ nm}$ 程度の極薄 SiO_2 膜の XPS 観察でも見られることから[19], 価電子帯中の正孔とは異なり、欠陥準位にトラップされた電子や正孔は補償されにくいことを示している。このエネルギー・シフト情報から、欠陥準位のエネルギー位置や状態密度を調べることができる。また、極薄 SiO_2 膜に白金 ($\sim 3 \text{ nm}$) を蒸着して MOS 構造を作製し、Si 基板と白金電極(接地電位)の間にバイアス電圧を印加して XPS 観察するとき、バイアス電圧の変化に対応して Si 基板からの Si 2p 光電子スペクトルがエネルギー・シフトしないことを用いて、欠陥準位のエネルギー位置や状態密度を調べ

ることができる[196]. その原理は, バイアス電圧の印加によるフェルミ準位の移動のため SiO_2/Si 界面の欠陥準位に電荷 Q_{it} が蓄積され, SiO_2 膜の静電容量を C_{ox} とすると, これにより Q_{it}/C_{ox} の電位分だけ SiO_2 膜中のポテンシャル勾配が変化し, それに応じて Si 基板からの Si 2p 光電子スペクトルの E_B がシフトするからである. これまで極薄 SiO_2 酸化膜の XPS 測定は室温で行われているが, 本研究のように Si 表面酸化を高温で「その場」観察するとき, Si 基板での真性キャリアの熱励起の効果を考慮する必要がある. なぜなら, 熱励起による真性キャリアの増加にともない, p 型と n 型のいずれにおいても温度を上げると, フェルミ準位がエネルギーバンド・ギャップの中央に近づいていく[197]. このフェルミ準位の移動に対応して, SiO_2 膜の光電子スペクトルがエネルギー・シフトすることになる. このように SiO_2 膜の光電子分光では, (a) 光電子放出による帯電, (b) 表面光起電力効果, (c) 欠陥準位によるキャリア捕獲, そして, (d) Si 基板のフェルミ準位の温度依存によるエネルギー・シフトを考慮することが重要である.

4. 酸素吸着曲線のリアルタイム表面分析

4.1 O 2p 光電子スペクトル

Si(001)2 × 1 と Ti(0001)1 × 1 表面の酸化過程の「その場」観察で得られた価電子帯光電子スペクトルの酸素暴露量依存 D_{O_2} を, それぞれ Fig. 9(a) と 9(b) に示す. どちらの表面も化学的活性が高いため, O_2 解離吸着が急速に進行し, それにともない O 2p 光電子強度が急増している. 吸着酸素の表面被覆率 θ_{oxide} の増加に対応して, Si(001)2 × 1 表面ではダイマー・ダングリングボンドが消失するので, $E_B = \sim 1.0$ eV の表面準位ピークが減少している[66]. Ti(0001)1 × 1 表面ではフェルミ準位での強度が減少するとともに, 価電子帯の状態密度も変化している[56, 198]. 価電子帯の変化については, 以下の 8 節で詳しく述べる. ここでは O 2p 光電子スペクトル形状の変化に着目する. Si(001)2 × 1 表面では酸素吸着初期からよく分離されたダブルレット・ピークが出現し($E_B = \sim 7$ eV と ~ 11 eV のピークを, それぞれ O_{π} と O_i と呼ぶ[59]), その強度比を変えながら成長するのに対して, Ti(0001)1 × 1 表面では最初に鋭いシングルレット・ピークが現れ, ~ 100 L 以降でブロードなダブルレットとなっている. Si-O 結合では共有結合性が強く, O_{π} は π 結合軌道(表面に吸着した酸素で強く観察される), O_i は σ 結合軌道と非結合軌道の間中間的性格

をもつ(サブサーフェスに潜り込んだ酸素で強く観察される)と帰属されている[59]. そして, 二つのピークの強度比 $I(O_i)/I(O_{\pi})$ は, 酸化状態が進行(SiO_x の x が増加)するにつれ大きくなる. Fig. 9(b) の Ti 表面酸化の初期段階で $E_B = \sim 6.5$ eV に出現するピークは, NaCl 型結晶構造をもつ TiO に特徴的な構造である[56, 198]. TiO のような金属酸化物ではイオン結合性が強く, O 2p は価電子帯に一部混成しているものの, 局在の状態なので鋭いシングルレット・ピークとなる[199]. そして, TiO_2 では酸素原子の O 2s と 2p に加え, Ti 原子の 3d, 4s, 4p が強く混成して価電子帯が形成され, これに八面体配位(TiO_2 結晶中で Ti 原子は六個の最隣接 O 原子に囲まれている)の結晶場分裂が加わるため, 価電子帯の状態密度は大きく二つの構造に分かれるものの, ブロードな構造となる[200]. そのため, Fig. 9(a) の Si-O 結合とは著しく異なった O 2p 光電子スペクトルが, Fig. 9(b) の初期段階だけでなく, 酸化状態が進んだ表面でも観察されたのである. 次の 5 節で述べるように, $D_{O_2} = \sim 100$ L で TiO から Ti_2O_3 や Ti_3O_5 へと急激に酸化状態が変化しており, これに対応して Fig. 9(b) でのスペクトル形状も顕著に変化している. ただし, 酸化膜中に占める TiO_2 の割合が 250 L でも $\sim 40\%$ であることから, 観察された光電子スペクトル中における Ti_2O_3 と Ti_3O_5 の寄与が大きく, また, それらのスペクトル形状も TiO_2 のものと似ていることが分かった.

Fig. 9 から求めた O 2p 光電子強度 I_{O-2p} の D_{O_2} 依存性を, Fig. 10 に比較して示す. バックグラウンドは直線で近似して, それぞれの光電子スペクトルから差し引いた. Ti(0001)1 × 1 表面では酸化開始のとき, 残留ガスによる酸素吸着が既に見られるので, この成分を差し引いて I_{O-2p} を求めた. Si(001)2 × 1 表面で, I_{O-2p} は最初急速に増加し, ~ 300 L で緩やかな増加に変化している. 初期急増は次式でよくフィッティングすることができ, 酸化様式がラングミュア型吸着であることを示している[61].

$$I_{O-2p} = I_{1st}[1 - \exp(-kt)] \quad (1)$$

ここで, k は O_2 分子の吸着確率と表面への O_2 供給量の積で表される反応係数[162], t は酸化時間である. また, I_{1st} は第一層酸化膜形成の飽和膜厚であり, Fig. 10(a) では 1 に規格化してある. ~ 250 L からシミュレーションとの不一致が大きくなるのは, ラングミュア型吸着による第一層酸化膜形成に引き続いて, 第二層酸化膜形成が進行しているから

である。第一酸化膜の厚さは0.3-0.4 nmであり、概ね表面ダイマーと第二層のSi原子が酸化されただけである[97]。

これに対して、Ti(0001)1×1表面での $I_{O_{2p}}$ は~50 Lまで急増し、その後の増加が著しく遅くなるが、~100 Lから再び急増して、~200 Lで急激に飽和後に、~300 L以降で緩やかに減少し、Si(001)2×1表面とは全く異なる酸素吸着曲線を示している。~200 Lでの飽和は酸化膜成長が停止したためではなく、光電子の脱出深さよりも酸化膜が厚くなったためである。このときの酸化膜は~3 nmと見積もられ、Si(001)2×1表面の飽和値0.3-0.4 nmと比べて大変に厚い。この相違は、 SiO_2/Si 界面での O_2 分子解離吸着の E_a が大きいこと、表面の解離吸着サイトであるダイマー・ダングリングボンドが消失すると、 SiO_2 膜が0.3-0.4 nmと極限の薄さでも不動態効果が顕著に現れるのに対して、Ti酸化では2.2節で述べたように酸化膜表面での O_2 分子解離吸着が容易に進むことに加え、酸化膜中での酸素イオンの速い拡散、さらには界面での酸化反応が容易に可能なので、~3 nm以上の厚さまで酸化膜形成が急速に進行するためである。このようなTi表面酸化において50-100 Lで見られる $I_{O_{2p}}$ の増加速度の低減は、酸化膜表面での O_2 解離反応の変化が原因と考えられる。以下の8節で述べるように、~100 Lで仕事関数の増減がみられ、この変化は酸化膜表面の還元を示唆しており、この還元と~100 Lからの急増の再開は結びついているものと考えられる。400°CでのTi酸化反応中に酸化膜表面で還元が生じていることは、Ti 2p光電子スペクトルの時間発展からも示唆された[201]。ただし、この還元は酸化膜の極表面に限られ、酸化膜のサブサーフェスでは TiO_2 の割合が増加し酸化状態は進んでいる。そして、~200 L以降で見られる $I_{O_{2p}}$ の減少は、表面敏感条件(光電子脱出深さ: ~0.7 nm)で測定したO 1s光電子強度 $I_{O_{1s}}$ でも同様に見られた[105]。このときTi 2p光電子スペクトルから酸化状態の進行が確認されたので、光電子分光観察している深さ領域で酸化膜の還元が進行しているのではなく、吸着酸素量を減少させながら酸化状態を進行できること示唆しているが、その反応機構はまだ明らかになっていない。このようにO 2p光電子スペクトルは酸素吸着曲線を求められるだけでなく、酸素原子の化学結合を直接観察しているので、酸化状態の変化を調べるためにも有用である。

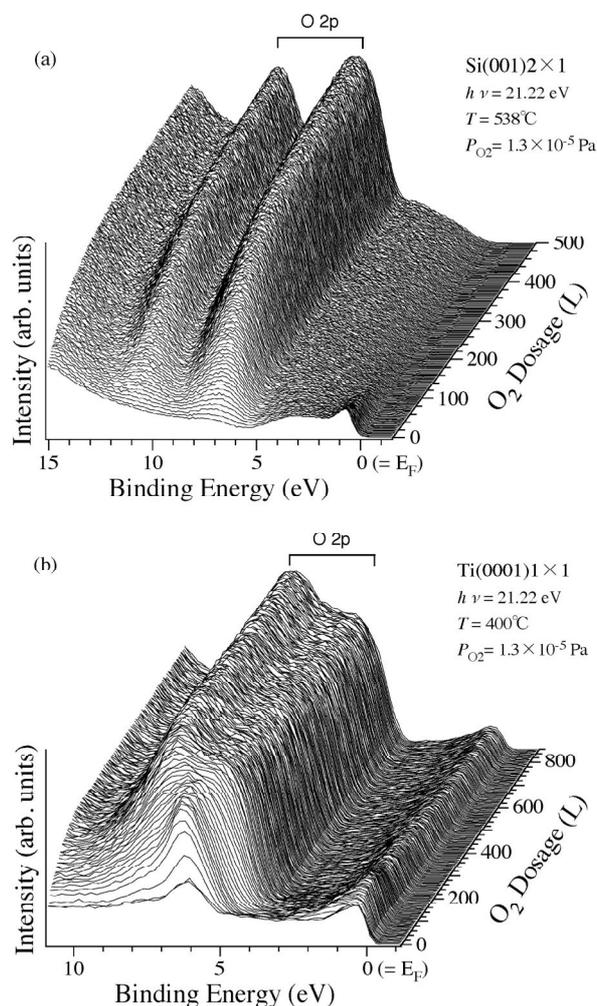


Fig. 9. O_2 dosage dependence of valence-band photoelectron spectra taken *in situ* during oxidation on (a) a Si(001)2×1 surface at 538°C under an O_2 pressure of 1.3×10^{-5} Pa, and (b) a Ti(0001)1×1 surface at 400°C under an O_2 pressure of 1.3×10^{-5} Pa.

4.2 O 1s 光電子スペクトル

酸素吸着曲線と酸化状態の情報は、O 2pと同様にO 1s光電子スペクトルを用いても得られる。以下では、超音速 O_2 分子線によるSi(001)2×1[98, 202-204]とTi(0001)1×1表面酸化過程[24, 25, 153]におけるO 1s光電子スペクトルのリアルタイムモニタリングについて述べる。どちらの表面でも熱励起の影響を抑制するため、超音速 O_2 分子線による酸化反応は室温で行った。

Si(001)2×1表面は加熱清浄化後に室温まで冷却し、超音速 O_2 分子線からずらした位置で2時間放置して表面を部分酸化させた。このとき $I_{O_{1s}}$ は十分に飽和値に達している。次に、超音速 O_2 分子線を入射角 9° で表面に導入し、酸化とXPS測定を交互に

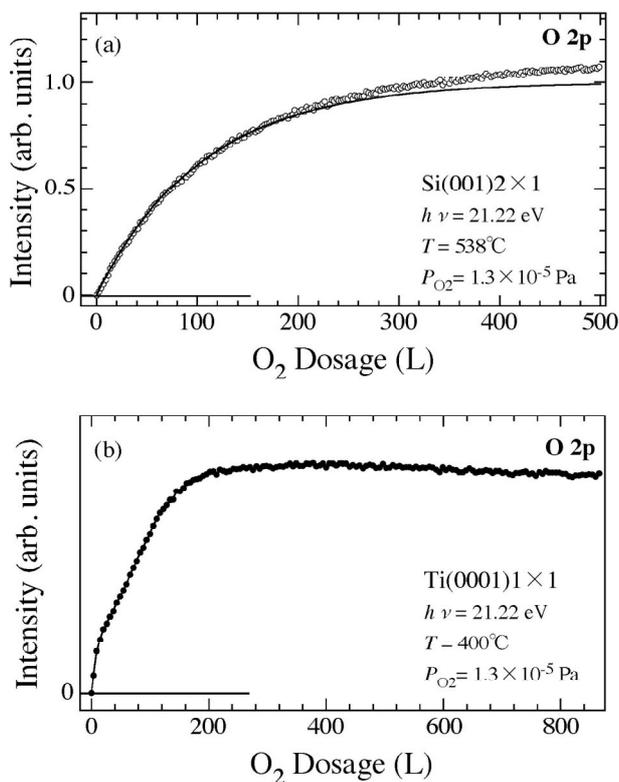


Fig. 10. O₂ dosage dependence of O 2p photoelectron intensity during oxidation on (a) a Si(001)2 × 1 and (b) a Ti(0001)1 × 1 surface obtained from Fig. 9(a) and 9(b), respectively. The solid line in (a) represents a least squares fitted curve to the data obtained using an equation based on a Langmuir-type adsorption model (see text).

行った。部分酸化は Fig. 11(b)に示すように、残留ガス中の O₂ではなく、主に残留 H₂Oの解離吸着[205-207]によるものであった。このため、ダイマー・ダングリングボンドはHとOHで終端されて Si(001)2 × 1表面は不動態化されているので、 $E_t = \sim 0.7$ eVまでの超音速 O₂分子線に直接暴露しても酸素吸着量の増加は見られなかった。しかし、 ~ 0.7 eV以上では $I_{\text{O}_{1s}}$ の増加が見られ、2時間暴露後に求めた $I_{\text{O}_{1s}}$ 飽和値の E_t 依存性を Fig. 11(e)に示す。概ね $E_t = 0.8$ eVと 2.0 eVに折れ曲がりが見られる。これらの値は、第一原理計算[81]から見積もられた清浄 Si(001)2 × 1表面のダイマー・バックボンドと第二層 Si原子のバックボンド位置での O₂解離吸着のポテンシャル障壁(それぞれ 0.8 eVと 2.4 eV)と良く一致している。この一致は、Fig. 11(e)の領域Iでは、OH基による酸化の他にせいぜいダイマー架橋位置での酸素吸着に止まっている[Fig. 11(b)]のに対して、領域IIではダイマー・バックボンド位置[Fig. 11(c)]、さらに、領

域IIIでは第二層 Si原子のバックボンド位置まで酸素が入り込んでいること[Fig. 11(d)]を意味している。これに対して、部分酸化されていない清浄表面では $I_{\text{O}_{1s}}$ 飽和値に折れ曲がりは見られず、 E_t とともに単調増加するだけであった[203]。この理由は、ポテンシャル障壁のないダイマー架橋位置での酸素吸着過程が約 6 eVの発熱反応であるため、ダイマー・ダングリングボンドを経由してバックボンドで安定化する過程(Fig. 11(c))が、室温($E_t = \sim 0.03$ eV)でも起きるためである。

水素終端 Si表面を大気中に曝しても酸化されにくいことはよく知られているが[208]、Fig. 11の実験結果が明瞭に示すように、水素終端されたダイマー(H-Si-Si-H)ではダングリングボンドが既に終端されているために室温($E_t = \sim 0.03$ eV)の O₂では前記のようなバリアレスのバックボンド酸化が起こらないためである。また、極薄 SiO₂膜でも大気暴露に対して強い不動態効果をもつのは、同じ理由のためである。そして、700°C以上にすると SiO₂/Si界面での酸化が進行するが[41]、そのときの O₂が基板温度と熱平衡にあるとしても E_t は ~ 0.1 eVにしかならず、Fig. 11によればダイマー・バックボンドですら酸化することができないことになる。ダイマー・バックボンド酸化の臨界値以下の E_t で界面酸化が進行する理由を清浄 Si表面との類推で考えれば、界面にダングリングボンドが存在すれば良いことになる。実際、界面には P_b センターと呼ばれるダングリングボンドをもつ Si原子が分布しているので[77, 78]、これが界面反応に関与している可能性がある。このことを考慮して、酸化の体積膨張と熱膨張による格子歪みによる界面での点欠陥発生(空孔+格子間位置 Si原子)に基づく Si酸化モデルが提案されたが、詳しくは文献[40, 61, 209-211]に述べられている。

Fig. 11の各 E_t 領域での典型的 O 1s光電子スペクトルを、Fig. 12に比較して示す。 $E_t = 0.03$ eV(領域I)ではほぼ対称なピークが $E_B = 531.5$ eVに観察され、これは Fig. 11(b)の構造モデルで示すように主に Si-OH結合によるものである。 $E_t = 1.5$ eV(領域II)と $E_t = 2.3$ eV(領域III)において、O 1s光電子スペクトルは高 E_B 側に裾を引いた非対称となり、少なくとも二成分以上の化学シフトが含まれていることを示唆している。これまでの報告をもとに[212]、低 E_B 成分(LBC)と高 E_B 成分(HBC)を用いてピーク分離した結果を、Fig. 12に実線で重ねて示す。 E_B (LBC)と E_B (HBC)は、それぞれ $E_t = 1.5$ eVのとき 531.1 eVと 531.9

eV(0.8 eVのシフト), $E_t = 2.3$ eVのとき 531.5 eVと532.5 eVである(1.0 eVのシフト). 両者の強度比 $I(\text{LBC})/I(\text{HBC})$ は, 1.2($E_t = 1.5$ eV)から3.2($E_t = 2.3$ eV)へと増加している. LBCが第一の閾値($E_t = 0.8$ eV)を越えてから顕著に現れること, その後に E_t とともに増加することから, ダイマーやサブサーフェスのSi原子のバックボンド位置に結合している酸素原子と考えられる. 他方, HBC強度は E_t による増加は少しであること, $E_t = 0.03$ eVでのピーク位置に近いことから, 表面の吸着酸素とSi-OHと考えられる. $E_t = 0.03$ eVでのSi(001)表面酸化において, O 1s光電子スペクトル形状の D_{O_2} と加熱処理温度依存から, HBCはオントップサイト(Si-O)及びLBCはブリッジサイト(Si-O-Si)の酸素と同定されたことと[212], Fig. 12の結果は一致している. また, 高輝度放射光($h\nu = 951.7$ eV, $\Delta h\nu = 0.01$ eV)によるO 1s光電子スペクトルにもかかわらず, LBCとHBCのFWHMは1.30 eVと大き

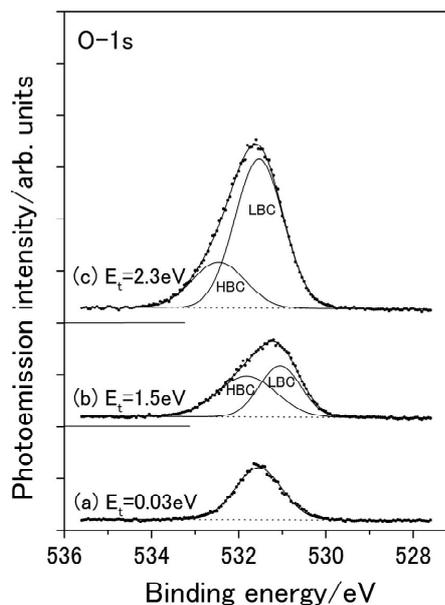


Fig. 12. O 1s spectra of an oxidized Si(001) surface at room temperature using a supersonic O_2 molecular beam at a translational kinetic energy of (a) 0.03 eV, (b) 1.5 eV and (c) 2.3 eV. The photon energy was 951.7 eV

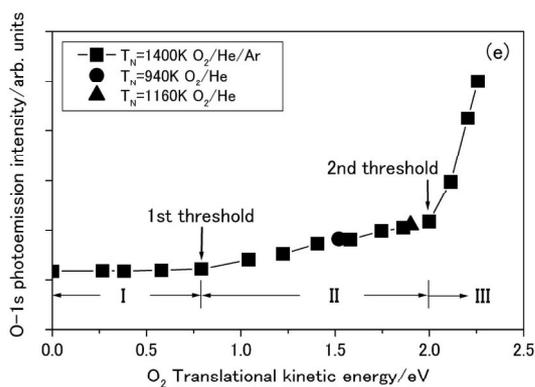
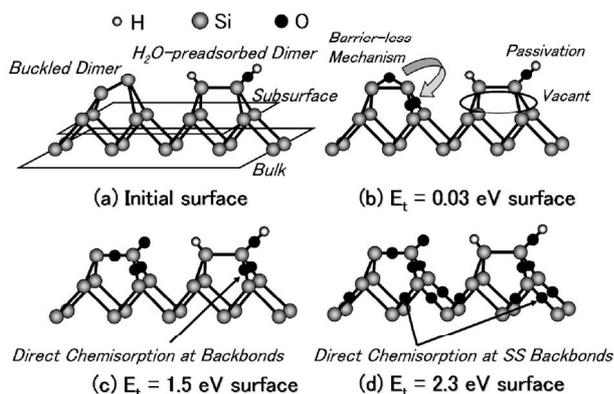


Fig. 11. Structural models of oxidized Si(001) surfaces at room temperature for the exposure to (a) residual gases of $\sim 10^{-6}$ Pa, and a supersonic O_2 molecular beam with a translational kinetic energy of (b) 0.03 eV, (c) 1.5 eV and (d) 2.3 eV. (e) O 1s photoelectron intensity of an oxidized Si(001) surface at room temperature obtained as a function of translational kinetic energy of incident O_2 molecule.

な値となっている. これは Si 2p 光電子スペクトルと同様に, 第二隣接原子の化学結合状態の相違に加え, Si-O-Siの結合角に依存して O 1sの E_B が変化するためと考えられる[213].

Fig. 13(a)に, Si(001) 2×1 表面における O_2 の S_0 の E_t 依存を示す[99]. O 1s光電子スペクトルの全積分強度から S_0 を求めているのでLBCとHBCの両者の寄与を含み, King-Well法で求めた結果[94]と比較することができる. Fig. 13(a)の特徴は, (1) 0.23 eV付近に極小をもつ, (2) ~ 0.8 eV以上でわずかに減少, (3) ~ 0.35 eV以下ではノズル温度が高いとき S_0 は小さい, (4) $E_t = 0.03$ eVの値が2.3 eVのものよりも大きいことである. E_t が ~ 0.23 eVまで S_0 が減少する傾向は, Fig. 13(b)に示す物理吸着を介した化学吸着モデル(trapping-mediated adsorption model)で説明することができる. O_2 が物理吸着状態にトラップされる確率は, E_t の増加とともに減少する[94]. これは, E_t が大きくなると非弾性散乱後でも O_2 が十分なエネルギーをもっているため, 物理吸着状態にトラップされずに表面から飛び去ってしまうからである. また, 物理吸着ポテンシャルと化学吸着ポテンシャルのクロスオーバーが正のとき($E_A > 0$), 基板

温度を上げると物理吸着した O_2 は表面から脱離する確率が増し、 S_0 が減少することになる[214]. ノズル温度を高くしたとき、 O_2 の振動・回転エネルギーが高くなるので、基板温度を上げた場合と同様に[94], Fig. 13(a)で見られるように S_0 は減少することになる. また、 E_A のポテンシャル障壁をトンネル効果で通り抜けた O_2 が、化学吸着ポテンシャル内の存在確率が高くなるので直接の解離吸着が可能となる(direct adsorption model). この過程では E_t が大きいほどポテンシャル障壁のトンネル確率が増すので、 S_0 が増大する[94]. E_A よりも E_t が大きくなっても、ポテンシャル障壁により O_2 の波動関数の位相や振幅が影響を受けるため、内側での存在確率が急激にゼロになるのではなく、緩やかに減少するので、Fig. 13(a)で見られるように S_0 は 0.8 eV 付近で極大を示した後に、緩やかな減少となっているのである.

次に、超音速 O_2 分子線による Ti(0001) 1×1 表面の酸化反応について述べる[24, 153]. Fig. 14 に示す O 1s 光電子スペクトルの D_{O_2} 依存性において、10 秒間隔でサンプリングされているにもかかわらず、高い S/N 比の光電子スペクトルが得られている. 超音速 O_2 分子線に暴露開始のときに見られるダブルレット・ピークは、加熱処理から室温までの試料冷却過程で吸着した O_2 もしくは H_2O によるものである. $E_t = 0.03$ eV において、ダブルレット・ピークは D_{O_2} を増すにつれ、強度比を変えながら増加し、 ~ 30 L 以降ではシングレット・ピークとなって増加を続けている. $E_t = 0.9$ eV にすると、初期のダブルレット・ピークは変わらないものの、よく分離されており、 ~ 100 L 以降でシングレット・ピークとなっている. このような O 1s 光電子スペクトルの形状変化は、酸素吸着量のみならず、酸化状態も E_t に強く依存することを示している.

Fig. 15(a)に、O 1s 光電子スペクトルのピーク分離解析の結果($E_t = 0.03$ eV, $D_{O_2} = 4.7$ L)を示す. 200 L までの D_{O_2} 範囲では、少なくとも三成分で全ての光電子スペクトルをフィッティングすることができた. これ以上の D_{O_2} では、四成分もしくは五成分が必要とされることが報告されている[49]. 成分 A, B, C の E_B はそれぞれ、528.9 eV, 529.6 eV, 530.4 eV と求まり、各 D_{O_2} でのシミュレーションではピーク位置は固定して、強度のみを変数とした. ここで、Fig. 12 の酸化 Si 表面の O 1s 光電子スペクトルに比べて、Fig. 15(a)の O 1s 光電子スペクトルは高 E_B 側に長い裾を引いている. 後で述べるように、成分 B は TiO_2

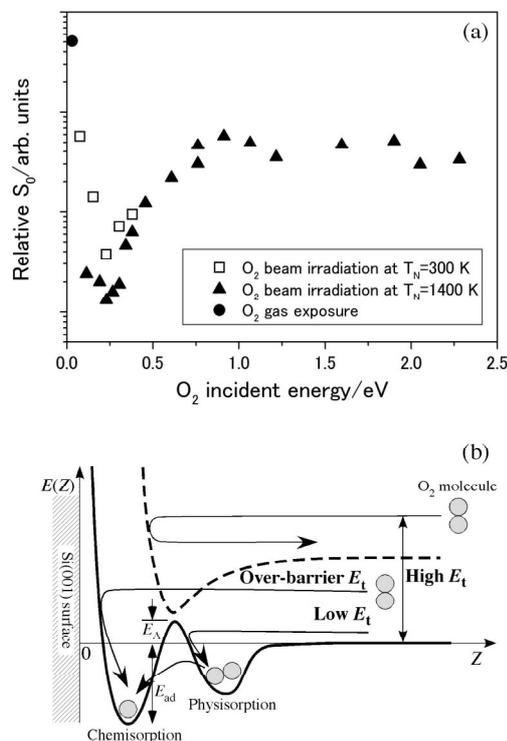


Fig. 13. (a) Translational kinetic energy dependence of the initial sticking probability for O_2 molecule on a Si(001) 2×1 surface at room temperature. (b) Schematic illustration for a trapping-mediated adsorption and a direct adsorption model.

などの高い酸化状態、成分 C は TiO などの低い酸化状態を主に含み、そして、成分 A はほぼ全ての酸化状態を含んでいるものの高い酸化状態を多く含んでいる[25]. このように成分 C は TiO などの金属的成分から構成されているので、内殻光電子スペクトルは内殻ホールの緩和過程で生じる電子-正孔対生成による赤外発散のため、高 E_B 側に裾を引く非対称なピーク形状となることが考えられる[215]. この寄与を Doniac-Sunjic のピーク形状関数[216]

$$I(E) = \cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\arctan\frac{E}{\gamma}\right] / (E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2} \quad (2)$$

で取込んだ. ここで、 γ は内殻ホールの寿命 (Δt) によるエネルギー広がり ($\gamma = \hbar / \Delta t$), α は非対称パラメータである. 成分 A と B は酸化状態が高く、半導体的なので、この赤外発散の寄与は無視できるため、対称なローレンツ関数とガウス関数、成分 C は非対称な式(2)とガウス関数の合成積で表した. その結果、Fig. 13(a)では成分 A と B の FWHM は 0.89 eV, 成分 C は 1.01 eV となり、 α は 0.012 とした. こ

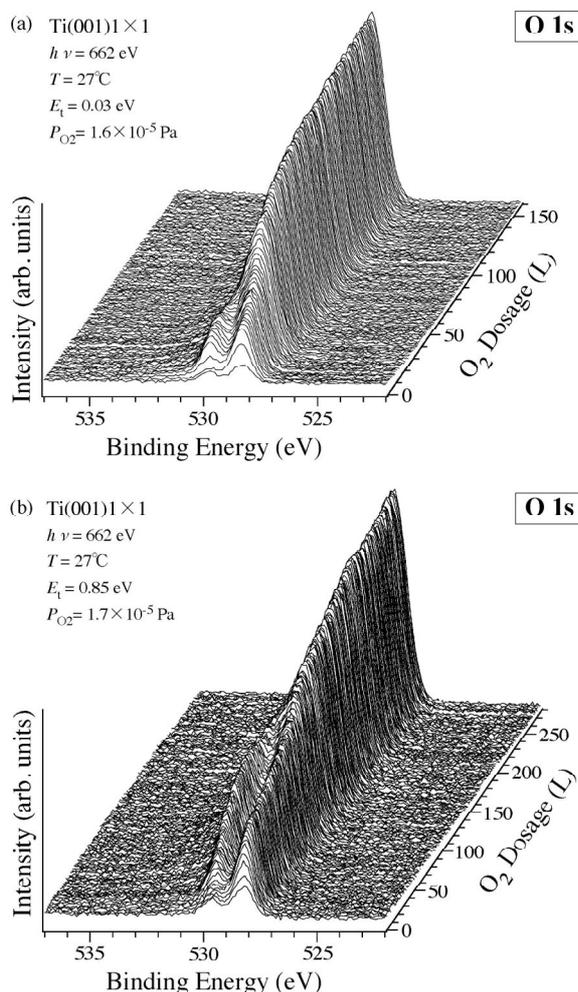


Fig. 14. O₂ dosage dependence of O 1s spectra taken *in situ* during oxidation on a Ti(001)1 × 1 surface at a translational kinetic energy of (a) 0.03 eV and (b) 0.85 eV. The partial O₂ pressure was 1.6×10^{-5} Pa in (a) and 1.7×10^{-5} Pa in (b). The substrate temperature and photon energy were 27°C and 662 eV, respectively.

のように電子状態を考慮して対称と非対称な関数を組み合わせたピーク分離は、Si(001)2 × 1表面のSi 2p光電子スペクトルの解析でも行われている[217].

Fig. 14(a)の解析結果について、全酸素量(A + B + C)と各成分の吸着曲線を、それぞれFig. 15(b)と15(c)に示す。Fig. 15(b)では、O₂導入後に急増し、~5 Lで減速した後も増加を続け、~40 Lでさらに減速され、~100 Lでほぼ飽和している。このように酸素吸着曲線は、いくつかの顕著な折れ曲がりを持ち、2.1節で述べたように既存の酸化反応モデルで記述することは困難である。そして、酸素吸着曲線の変化は、Fig. 15(c)で明瞭に見られるように酸化状態の変化と密接に関連している。最初、成分AとCが出現し、これがダブルット・ピークをもたらしているの

であるが、~5 Lで成分Bが出現するとともに、酸素吸着曲線の増加が減速され、成分Cは~10 Lで飽和し、~20 L以降では減少している。~40 Lで成分Cの減少速度が鈍るとともに、成分AはFig. 15(b)の全酸素量と同様な変化を示す。~100 L以降で全酸素量はほぼ飽和していたのであるが、このとき成分Cは緩やかな減少、成分Aは緩やかな増加が持続している。つまり、~100 L以降で酸化反応が停止しているわけではなく、酸化状態が移行し続けているのである。光電子分光で観察している深さ領域で、吸着酸素量をほぼ一定に保ったまま、酸化状態が入れ替わることは、高温で顕著に観察される[53, 201]。これらの結果は、酸化膜成長と酸化状態が強く結びついており、酸化状態を識別した酸化モデルが必要なことを示している。

これまでのTi酸化モデルでは酸化膜成長に限らず[46]、O₂解離吸着[101]も化学吸着状態(酸化状態)が考慮されないものであった。Fig. 15(c)において、O₂暴露直後に成分AとCが出現することは、少なくとも二つ以上の化学吸着状態がO₂解離反応に関与していることを示している。そのため、成分AとCの吸着曲線を多項式でフィッティングし、微分して $D_{O_2} = 0$ Lの外挿値を求めることにより、それぞれの成分に対応する S_0 を求めた。成分Cの S_0 は E_i とともに単調減少し、~0.5 eV以上ではほとんど一定となった。この傾向はFig. 13(b)のO₂解離吸着モデルで述べたように、物理吸着を介した化学吸着モデル(trapping-mediated adsorption model)で説明できる。これに対して、成分Aの S_0 も最初 E_i とともに減少し、~0.5 eVで極小となって増加に転じ、~0.85 eVで極大となり減少後に~1.5 eVで再び極小となり、その後も~1.7 eVで2度目の極大を示してから、急速に減少している。これらの極小と極大の存在は、Si表面[94, 99]におけると同様に直接解離吸着(direct adsorption model)の寄与で説明することができる[24]。このように化学吸着状態の相違に対応して、O₂解離吸着の反応経路が異なることが分かった。Si表面でも、King-Wells法では全吸着酸素量から S_0 の E_i 依存を求めてO₂解離反応モデルが議論されているが[94]、超音速O₂分子線によるSi(001)2 × 1表面の酸化過程におけるSi 2p光電子スペクトルのリアルタイムモニタリングから、各酸化状態(Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺)の吸着曲線が互いに異なるだけでなく、異なる E_i 依存が観察された[204]。このことは、物理吸着を介した化学吸着と直接解離吸着では、解離吸着後の酸素の化学結合状態が異なることを示し

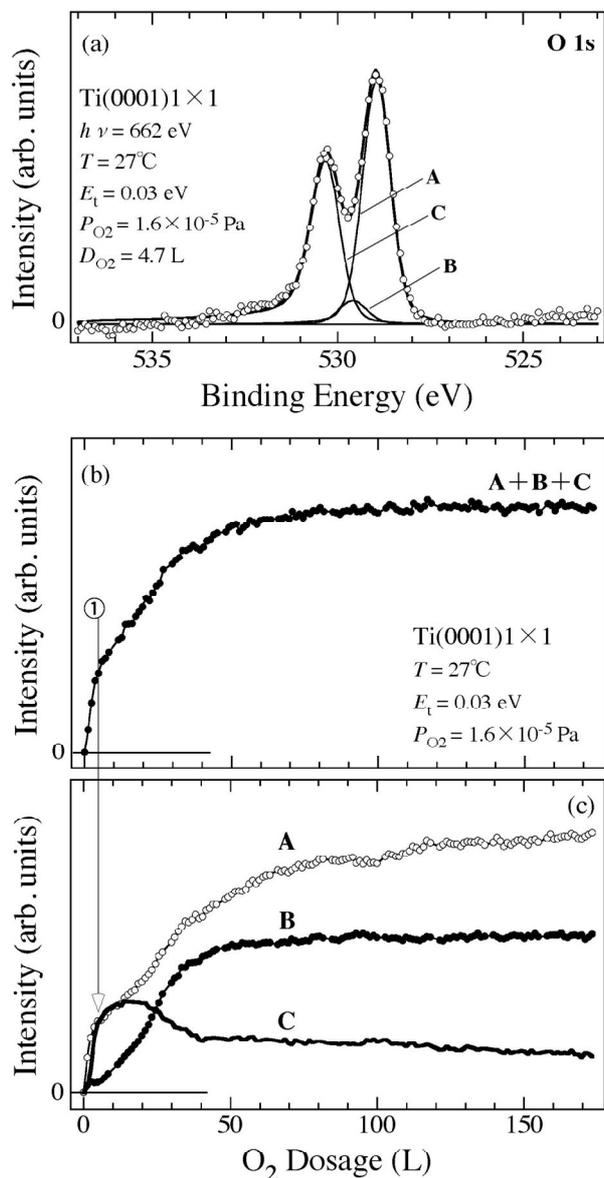


Fig. 15. (a) Peak fitting analysis of O 1s spectrum measured at 4.7 L in Fig. 14(a) with three chemically shifted components A, B and C. O₂ dosage dependence of (b) the sum of intensities for three components and (c) each intensity for component A (open circles), B (solid circles) and C (solid line) obtained from Fig. 14(a).

ている。このように、Si と Ti 表面のどちらにおいても、O₂ 解離吸着の反応ダイナミクスの研究においては、酸化状態の識別が必要なことが分かった [24].

4.3 O KLL オーজে電子スペクトル

酸素吸着曲線を得るために、O 2p と O 1s 光電子スペクトルと同様に、O KLL オーজে電子スペクトルも有用である。Fig. 3(a)に示すように O KLL オーजे電子スペクトルは、 $KL_{\text{I}}L_{\text{I}}(E_{\text{k}} \sim 470$ eV), $KL_{\text{I}}L_{\text{II,III}}(E_{\text{k}}$

~ 490 eV), $KL_{\text{II,III}}L_{\text{II,III}}(E_{\text{k}} \sim 510$ eV)の三つのピークをもつ。Si 表面酸化の場合、O KLL オーजे電子スペクトル形状から酸化状態を調べることは原理的に可能であるが、実用的ではなく、Si LVV オーजे電子スペクトルの方が有用である [172-174]。この相違は、O KLL オーजे電子スペクトルでは O 2p 価電子数の変化 (6 → 8 : 33% の増加) が反映されるのに対して、Si LVV では Si 側の価電子の変化 (4 → 0 : 100% の減少) が現れるためと考えられる。このことに関連して、Si LVV では Si⁰(未酸化 Si) から Si⁴⁺(SiO₂ 膜) までの酸化状態の変化を連続的に追跡できるのに対して [218], O KLL では Si 基板からの寄与を考慮することなく、バックグラウンドを差し引くだけで全酸素吸着量を求めることができる。Ti 表面酸化では、Fig. 7(a)で見られる Ti LMM(LVV) オーजे電子スペクトル形状の変化から、酸化状態の情報を得ることができる [219, 220]。しかし、全酸素吸着量を求めるためには、Fig. 9 の O 2p 光電子スペクトルや Fig. 14 の O 1s 光電子スペクトルのように、Si LVV もしくは Ti LVV オーजे電子スペクトルの全形状を測定し、その積分をしなければならない。これに対して、O KLL オーजे電子スペクトル形状は酸化状態に敏感ではないので、Fig. 3(a)に示すように $E_{\text{k}} = 450$ -540 eV ($\Delta E_{\text{k}} \sim 90$ eV) の広範囲にわたって全スペクトルを測定する必要はなく、500 eV 付近の $KL_{\text{II,III}}L_{\text{II,III}}$ ピーク強度と高 E_{k} 側のバックグラウンドの 2 点の強度を測定するだけで十分である。O KLL の全スペクトル形状から得た酸素吸着曲線と比べて、2 点測定からのものは実験誤差内で同じであった。前者に比べ、後者の測定モードでは統計誤差を少なくして、サンプリング速度を上げることが可能である。O 2p と O 1s 光電子スペクトルでは、測定範囲 ΔE_{k} がそれぞれ ~ 15 eV と ~ 10 eV と狭いため、全スペクトル形状の測定モードでも 10 秒以下での高速サンプリングが可能となる。

Si(001)2×1 表面酸化過程における O KLL オーजे電子強度 $I_{\text{O-KLL}}$ の時間発展を、1/2 次スポットの RHEED 強度 $I_{(020)}/I_{(012)}$ と比較して Fig. 16 に示す [61]。448°C での $I_{\text{O-KLL}}$ は、初期の急増後に急に緩やかな増加に変化している。このような傾向は、625°C までほぼ同じである。この温度領域での初期急増は式 (1) でよくシミュレーションできることから、第一層酸化膜の酸化様式がラングミュア型吸着であることを示している。652°C で初期急増の減速が見られ、669°C では酸素吸着曲線の形状が指数関数型から sigmoid 型に変化している。この sigmoid 型吸着曲

線は二次元島成長の酸化様式を示しており、自己触媒反応モデルに基づく次式でシミュレーションできることが知られている[83].

$$I_{\text{O-KLL}} = \theta_0 \frac{[1 - \exp(-\kappa t / \tau_0)]}{[\theta_0 + \exp(-\kappa t / \tau_0)]} \quad (3)$$

ここで、 θ_0 (ML)は酸化膜が急増を開始する臨界被覆率、 τ_0 (s)は初期増加速度を与え、 $I_{\text{O-KLL}}$ は第一層酸化膜の形成終了時の値で規格化されており、そして、

$$\kappa = \frac{(\theta_0 + 1)}{\theta_0} \quad (4)$$

である。680°CになるとSiO脱離が優勢になるため、 $I_{\text{O-KLL}}$ の増加速度が著しく遅くなっている。700°C以上では、7200 sまでの測定時間において $I_{\text{O-KLL}}$ の増加は殆ど認められない。このような $I_{\text{O-KLL}}$ の時間発展の温度依存から、パッシブ酸化からアクティブ酸化への相転移が~700°C、そして、ラングミュア型吸着から二次元島成長への相転移が~630°Cで起きていることが分かる。

Si(001)2×1表面酸化過程のRHEED-AES観察では、酸化領域からの $I_{\text{O-KLL}}$ だけでなく、未酸化領域からの表面構造情報も得られるので、 $I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$ の時間発展もFig. 16に比較して示す。ラングミュア型吸着の温度領域において、 $I_{\text{O-KLL}}$ の増加に対応して $I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$ は単調に減少している。このことは7節で詳しく述べるように、ラングミュア型吸着により2×1/1×2分域比の変化がもたらされることを示しており、酸化の体積膨張にともなうSi原子放出が関与している[89]。~630°Cでの二次元島成長への相転移とともに、 $I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$ は減少に引き続いて回復を示し、669°C以上では周期的に振動している。この周期的振動は、Siエッチングが層状に進行しているためである。このときの振動周期は二次元島成長速度の変化に無関係であり、酸化時間に依存せず39.1 sで一定であり、 2.6×10^2 ML/sのエッチング速度に対応する(詳しくはFig. 26で述べる)。この振動はパッシブ酸化からアクティブ酸化への相転移後もみられ、振動周期は温度にも依存せず、エッチング速度は 2.6×10^2 ML/sで一定のままである。このように $I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$ の時間発展を用いて、ラングミュア型吸着から二次元島成長への相転移を識別するのは容易であるが、パッシブ酸化からアクティブ酸化への相転移を見分けるのは難しい。後者の理由は、パッシブ酸化からアクティブ酸化への相転移温度前後で O_2 吸着係数が変わらないこと、

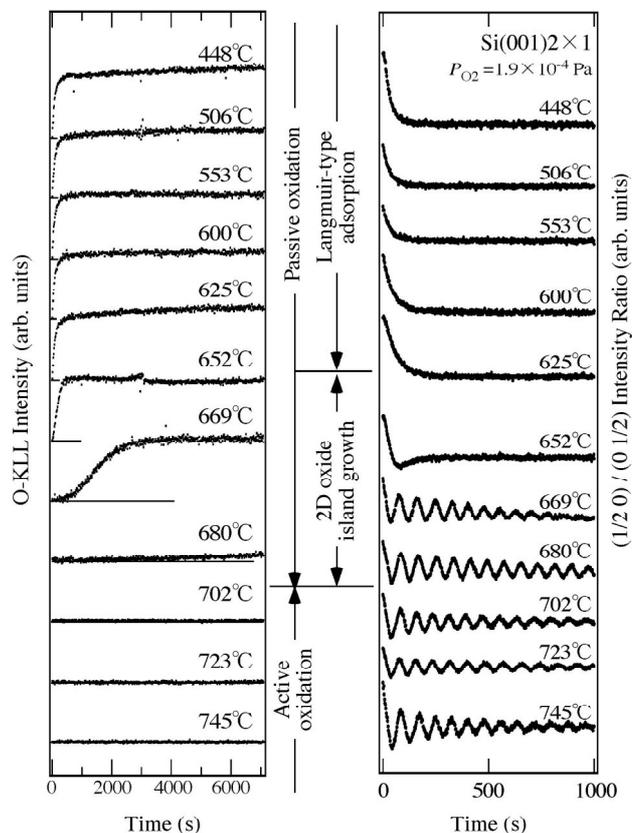


Fig. 16. Oxidation time evolutions of O KLL Auger electron intensity and RHEED intensity ratio between (1/2 0) and (0 1/2) half-order spots taken *in situ* as a function of temperature during oxidation on a Si(001)2×1 surface at an O_2 pressure 1.9×10^{-4} Pa. The temperature region of the oxidation manner for the first oxide layer growth is indicated with arrows.

そして、二次元島成長の温度領域においてSiO脱離だけでなく、酸化膜成長によってもエッチングされるのでエッチング速度が O_2 供給律速で決まっているためである[61].

ラングミュア型吸着から二次元島成長への相転移前後における $I_{\text{O-KLL}}$ の時間発展は、Fig.17に示すように549°Cと616°Cは式(1)で、638°Cから669°Cは式(3)を用いて、初期急増を大変によくフィッティングすることができた[36, 61]. ラングミュア型吸着の温度領域では、初期急増から緩やかな増加に変化する酸化時間(~500 s)において、未酸化領域からの1/2次のRHEEDスポットが消失することから、Si表面が酸化膜で覆われたこと、すなわち、第一層酸化膜形成が完了したことが分かる。このことは、~500 s以降にシミュレーション(実線)と測定結果とのズレが大きくなっている原因が、第二層酸化膜が緩

やかに成長しているためであることを明瞭に示している。これに対して、二次元島成長の温度領域では、初期の sigmoid 型増加後に $I_{\text{O-KLL}}$ は完全に飽和している。そのため、測定した酸化時間の全領域にわたって、式(3)のシミュレーションと測定データがよく一致している。このことは、二次元島成長後に第二層酸化膜形成が進行しないこと、つまり、界面での酸化反応の自己停止を意味している。この傾向は 669°C でも見られ、相転移温度から 40°C も昇温しても界面反応を活性化できないことが分かる。相転移前後の二つの酸化様式で形成された第一層酸化膜は $0.3\text{-}0.4\text{ nm}$ でほぼ同じ厚さで大変に薄いことから、 O_2 供給が反応律速となる可能性は除かれる。その原因として文献 61 に詳しく述べたように、第一層酸化膜形成における歪みの蓄積と、それにとともなう点欠陥発生(空孔+放出 Si 原子)を考慮することが必要である。ラングミュア型吸着では上で述べたようにダイマー・バックボンドまで潜り込む吸着酸素があるため、格子歪みが大きく、点欠陥発生頻度が高いと考えられる。これに対して、二次元島成長は吸着酸素が表面拡散して、Si 原子と一緒に集合して酸化膜を形成するため、格子歪みは小さく、点欠陥発生頻度は小さいと考えられる。空孔や放出 Si 原子はダングリングボンドをもつので化学的に活性であり、 SiO_2/Si 界面では空孔が、酸化膜中においては放出 Si 原子が O_2 分子の解離吸着の活性サイトの役割を担うことが期待される。さらには、Fig. 11 で述べたように SiO_2/Si 界面のバックボンドと O_2 分子の直接反応において、大きなエネルギー障壁が存在する ($0.8\text{-}2\text{ eV}$)。そのため、ラングミュア型吸着では多くの点欠陥が存在するために界面酸化が容易に進行し第二層酸化膜形成が見られたのに対して、二次元島成長では点欠陥が少ないために高温にもかかわらず界面酸化が自己停止したものと考えられる[61]。このように第二層酸化膜形成過程が第一層酸化膜形成のプロセス条件に強く依存することは、他の実験手段でも観察されており[41, 84]、そのため基礎科学としてだけでなく、実用的観点からも Si 表面の第一層酸化膜形成機構の解明が重要である。

5. 酸化状態のリアルタイム表面分析

Si 表面での極薄酸化膜形成における酸化状態を調べるため、Si 2p 光電子スペクトルの化学シフトを調べるのが有効である。X線管[57, 60]、そして、初期の放射光[58, 59, 189]用いた Si 2p 光電子スペク

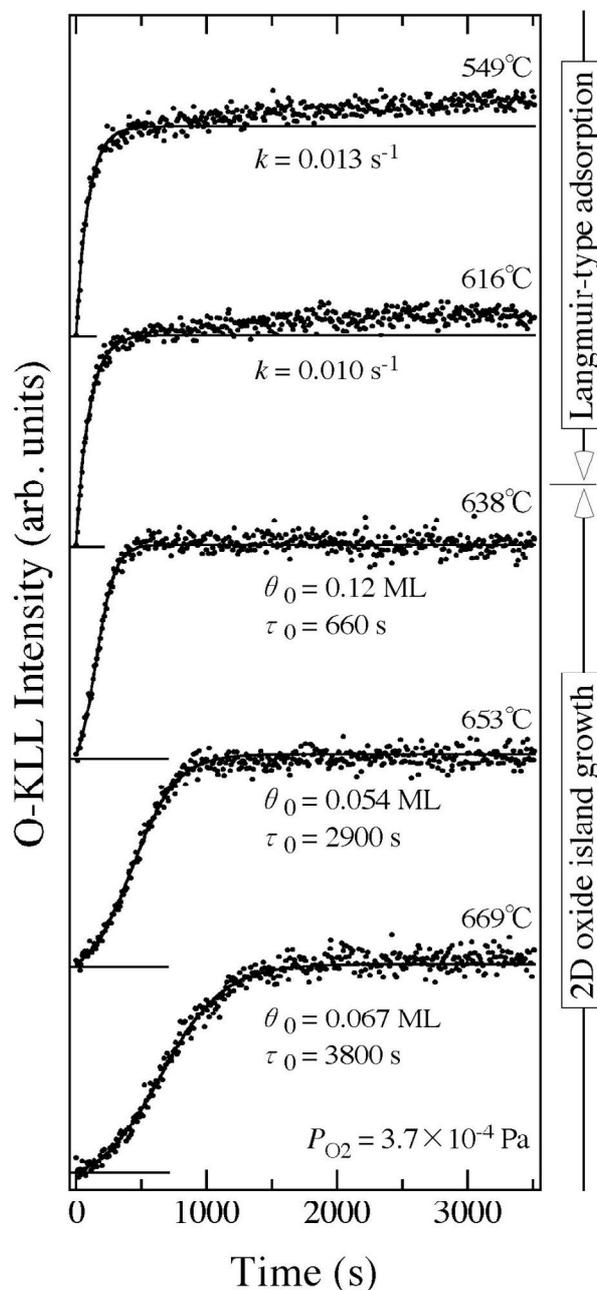


Fig. 17. Time evolution of O KLL Auger electron intensity taken as a temperature during oxidation on a $\text{Si}(001)2 \times 1$ surface under an O_2 pressure of $3.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$.

トルではエネルギー分解幅が大きいいため、Si 基板からの Si^0 に酸化膜からの各酸化状態 (Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}) を加えた 5 成分のピークを用いて、かなりよいフィッティングを得ることができた。このときピーク数が 5 成分に限定されているため、各ピークの半値幅を調整することでフィッティングの向上が図られた。例えば、放射光実験 ($h\nu = 130\text{ eV}$) では、 Si^0 , Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} の各ピークの半値幅 (FWHM)

と Si^0 からの化学シフトが、それぞれ 0.28 eV と 0 eV, 0.44 eV と 0.95 eV, 0.58 eV と 1.75 eV, 0.66 eV と 2.48 eV, 1.15 eV と 3.9 eV に調節された[189]. このような酸化状態に依存した FWHM の物理的根拠は明らかではなく、定性的には Si-O-Si の結合角に依存して化学シフトが変化すること[213], そして、酸化状態が Si^+ から Si^{4+} へと進むにつれて Si-O-Si 結合の数が増えるためと考えられている. Si 基板面方位やオフ角度依存、そして酸化温度依存から、 SiO_2 膜からの化学シフトに 2 成分(Si^{4+} , Si^{4+*})があること、さらに、 Si^{4+*} は結晶化した SiO_2 であることが指摘された[221, 222]. ドライ酸化で形成した SiO_2 膜でも、界面での Si-H に対応した成分が見られること[221, 222], とりわけ 600°C 以下でのウェット酸化では Si-H ピークが顕著に見られることが知られている[207]. さらに、高エネルギー分解スペクトルでは、 SiO_2 膜中の欠陥 ($\text{H-Si} \equiv \text{O}_3$ など) に起因するピークも考慮する必要があることが指摘された. とりわけ、極薄 SiO_2 膜では Si^{4+} ピーク位置が酸化膜厚に依存してシフトするので注意する必要がある、その原因は終状態における Si 2p 内殻準位のホールの緩和過程であることが示された[224]. 他方、 Si^0 ピーク近傍についても、高エネルギー分解スペクトルでは Fig. 18 に示すように二成分(α , β)の追加を必要とし、それぞれの成分は、各ピークの光電子回折パターンから SiO_2/Si 界面の第一と第二層の Si 原子に帰属された[225]. これらの化学シフトの原因として、第二及び第三隣接原子に O が含まれることだけでなく、酸化の体積膨張による界面近傍の Si 基板の歪みも原因として考えられている[226].

Fig. 12 の SiO_2 膜について測定された Si 2p 光電子スペクトルを Fig. 18 に示す[98]. $E_t = 0.03$ eV のとき Si 2p 光電子スペクトルは、室温での H_2O 吸着 Si(001) 表面のものに類似している[205-207]. これは Fig. 11(b) の構造モデルで示したように、ダイマーに解離吸着した Si-H 及び Si-OH による成分が主であることを示している. Si^{4+} 成分は全く見られず、 Si^{3+} と Si^{2+} 成分も極めて少ないことから、ダイマーのバックボンドまで侵入した O 原子はわずかであることが分かる. また、この表面では α と β 成分を用いなくとも、Fig. 18(a) に示すように Si^0 近傍のスペクトル形状はフィッティングすることができた. ここで、成分 C のピークは Si-H によるものである. ところが、 $E_t = 1.5$ eV と 2.3 eV では α と β 成分なしでフィッティングすることはできなかった. このことから、 α と β 成分は Si 原子のダイマー・バックボンドに O 原

子が入り込むことによる歪みに関与していると考えられる. Fig. 18(b) の $E_t = 1.5$ eV ではダイマー・バックボンドでの O_2 解離反応が可能となるため、 Si^{3+} が著しく増加するとともに Si^{4+} 成分も出現している. $E_t = 2.3$ eV では Si^{1+} と Si^{2+} 成分が減少し、 Si^{4+} が増大している. これはダイマー・バックボンドだけでなく、第二層の Si 原子のバックボンドでの O_2 解離吸着が可能となり、高い酸化状態が増加したためである. このような Si 2p 光電子スペクトルの解析結果は、Fig. 12 の O 1s 光電子スペクトルのものとよく一致している. さらに、Si 2p 光電子スペクトルの解析において、測定したスペクトルをスピン-軌道分裂による $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の 2 成分に先ず分離してから、 $2p_{3/2}$ 成分のスペクトル形状をフィッティングすることにより、各酸化状態の化学シフト成分をより一義的に分離可能となる[64].

Si(001) 2×1 表面酸化のリアルタイムモニタリングにおける、代表的な D_{O_2} での Si 2p 光電子スペクトルの解析結果を Fig. 19(a) に示す[69]. 酸化温度は 587°C で、酸化様式はラングミュア型吸着である. $D_{\text{O}_2} = 0$ L では、非対称ダイマーの up-atom(D_u) と down-atom(D_d) に対応する化学シフト成分が顕著に見られる[226]. D_{O_2} の増加にともない、これらの成分が減少し、 Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} が増加している. そして、30 L でも Si^{4+} 成分は見られないが、300 L では Si^{4+} 成分が主となるとともに、 α と β 成分も出現している. 各酸化状態の D_{O_2} 依存を比較した Fig. 19(b) によると、最初に Si^{1+} が出現し、 Si^{2+} の出現と増加に対応して、 Si^{1+} は減少している. D_{O_2} が増すと、 Si^{3+} が現れ、~40 L 以上では Si^{4+} も出現している. ~100 L で第一層酸化膜形成は終了し、それ以降では緩やかな第二層酸化膜形成が進行している. ~100 L までのラングミュア型吸着において、酸化状態が入れ替わりながら Si^{4+} まで移行する様子は、室温酸化でも観察されている[227]. このように最初に Si^{1+} が現れるのは、ラングミュア型吸着における酸化膜形成がランダムなサイトで進行するだけでなく、吸着酸素によりダイマー・バックボンドが優先的に占有されるためである[227]. Fig. 19(b) で見られるように、ラングミュア型吸着において酸化状態が著しく変化しているにもかかわらず、吸着酸素の総量は式(1)で解析的に表すことができる. これは、ラングミュア型吸着では吸着酸素の脱離が無視できるためである. これに対して、二次元島成長では酸化状態の存在比をほぼ一定に保ったまま、すなわち様な膜質の酸化膜が成長しているにもかかわらず[85],

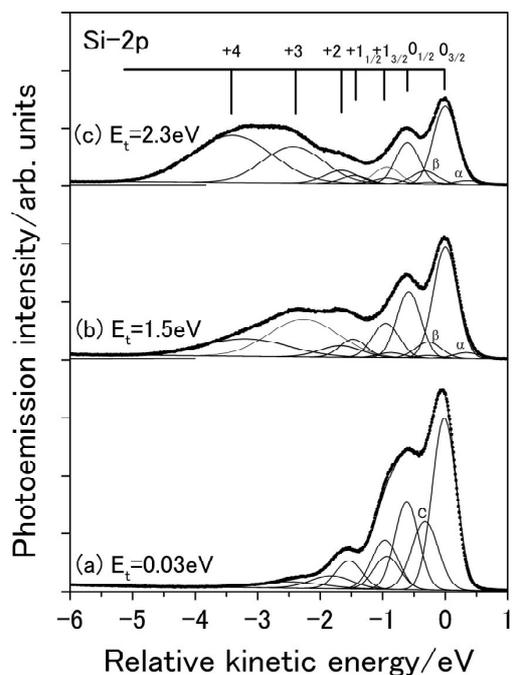


Fig. 18. Si 2p photoelectron spectra of an oxidized Si(001) surface under the same oxidation conditions as in Fig. 12. The photon energy and detection angle were 403.5 eV and 70°, respectively.

SiO 脱離が顕著なために酸素吸着曲線は式(3)の sigmoid 型となる。

次に、Ti(0001)表面酸化における Ti 2p 光電子スペクトルの解析について、Fig. 20 を例として述べる。Ti 2p 光電子スペクトル形状から、~100 L 付近で酸化状態を劇的に変化させて、TiO₂ へと移行していることが分かる。X線管を用いた Ti 2p 光電子スペクトルの解析では、Si 酸化の場合と同じように Ti metal(Ti⁰), Ti₂O(Ti¹⁺), TiO(Ti²⁺), Ti₂O₃(Ti³⁺), TiO₂(Ti⁴⁺) の 5 成分を用いてピーク分離が行われている[49, 182, 228, 229]。Ti の酸化状態として、これ以外にも数多くあるが[52]、X線管からの特性 X 線(Mg K α , Al K α) の自然幅は 0.8-0.9 eV と大きいので、Ti 2p 光電子スペクトルはブロードになり特徴的構造をもたない。酸化状態の成分をこれ以上に増やしても、物理的に意味のある情報を得ることは困難である。高輝度放射光を用いることにより、Fig. 20 では清浄表面の 2p_{3/2} ピークの FWHM は 0.70 eV まで狭くなっているが(Mg K α を用いたとき 1.54 eV[49])、どの D₀₂ においても Ti 2p 光電子スペクトル

はブロードであり、Fig. 18 の Si 2p 光電子スペクトルで見られるような、中間酸化状態による構造は殆ど見られない。これは多くの酸化状態の寄与が無視できなくなったことと、Ti metal だけでなく、TiO などの低い酸化状態も金属的であるため、Ti 2p 光電子スペクトル形状が式(2)で表される非対称となり互いの重なりが大きくなること、さらには、スピン-軌道分裂と化学シフトが同程度であるために各成分が複雑に重なり合うためである。これらの要素を考慮すると、Fig. 19 で行ったような通常のピーク分離ではフィッティング・パラメータが多くなり過ぎ、一義的なシミュレーションを行うことは難しい。そのため、Ti 2p 光電子スペクトルから酸化状態の情報を取り出す方法として、次に述べる Carley らにより提案されたものを用いた[230]。

Ti 2p 光電子スペクトルは Fig. 7(a)で見られるように、ピークの高エネルギー側と低エネルギー側で強度の違いが大きいバックグラウンドが重なっている。このようなバックグラウンドを差し引く方法として、Shirley 法と Tougaard 法が広く用いられている[231]。本研究では、Shirley 法に基づく Proctor-Sherwood 法と呼ばれるアルゴリズムを改良して用いた。Fig. 20 の Ti 2p 光電子スペクトルにおいて、E_B = 450 eV 付近の 10 点を平均したものを始点、470 eV 付近の 10 点を平均したものを終点として、開発したアルゴリズムでバックグラウンドを除去した。D₀₂ = 0 L と 33.4 L で得られたバックグラウンド除去後のスペクトルを、Fig. 21(a)に示す。どちらも高 E_B 側に裾を引き、非対称性の大きなスペクトル形状をもつため、Ti metal のスペクトル成分が低い酸化状態のものと広範囲にわたり重なっていることが分かる。Carley らの方法では[230]、この Ti metal の成分を除去することにより、酸化膜からの寄与のみを取り出して酸化状態を調べる。2p_{3/2} ピーク(Ti metal)よりも低 E_B 側には酸化状態による成分は存在しないので、清浄表面の 2p_{3/2} ピーク強度が半分になる E_B = 452.9 eV で、各 D₀₂ と清浄表面のものを規格化し、差分をとることで Ti metal 成分を除去した Ti 2p 光電子スペクトルを得た。文献 49 で示された化学シフト、0.6 eV(TiO), 1.88 eV(Ti₂O₃), 3.69 eV(Ti₂O₅) による 2p_{3/2} ピーク位置を図中に矢印で示す。矢印位置での光電子強度は、他の酸化状態の寄与も含まれているが、対応する酸化状態の存在量の指標とした。TiO₂ の化学シフトとスピン-軌道分裂は図中にバーで示すように、それぞれ 5.2 eV と 5.8 eV である。2p_{1/2} と 2p_{3/2} の強度比は光イオン化断面積の $h\nu$ 依

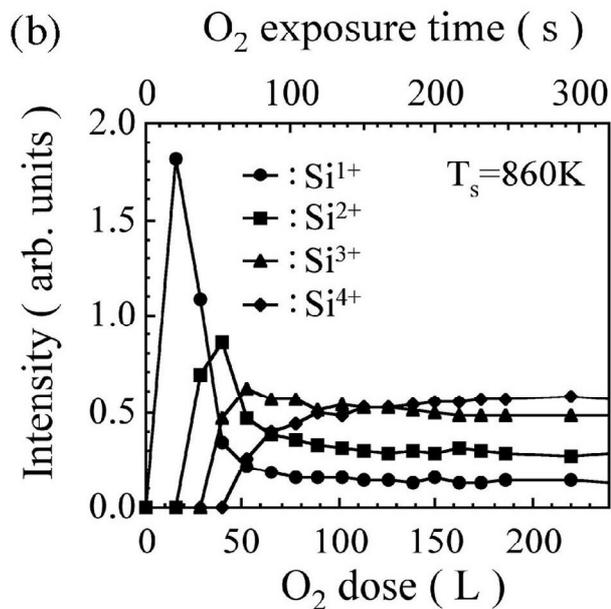
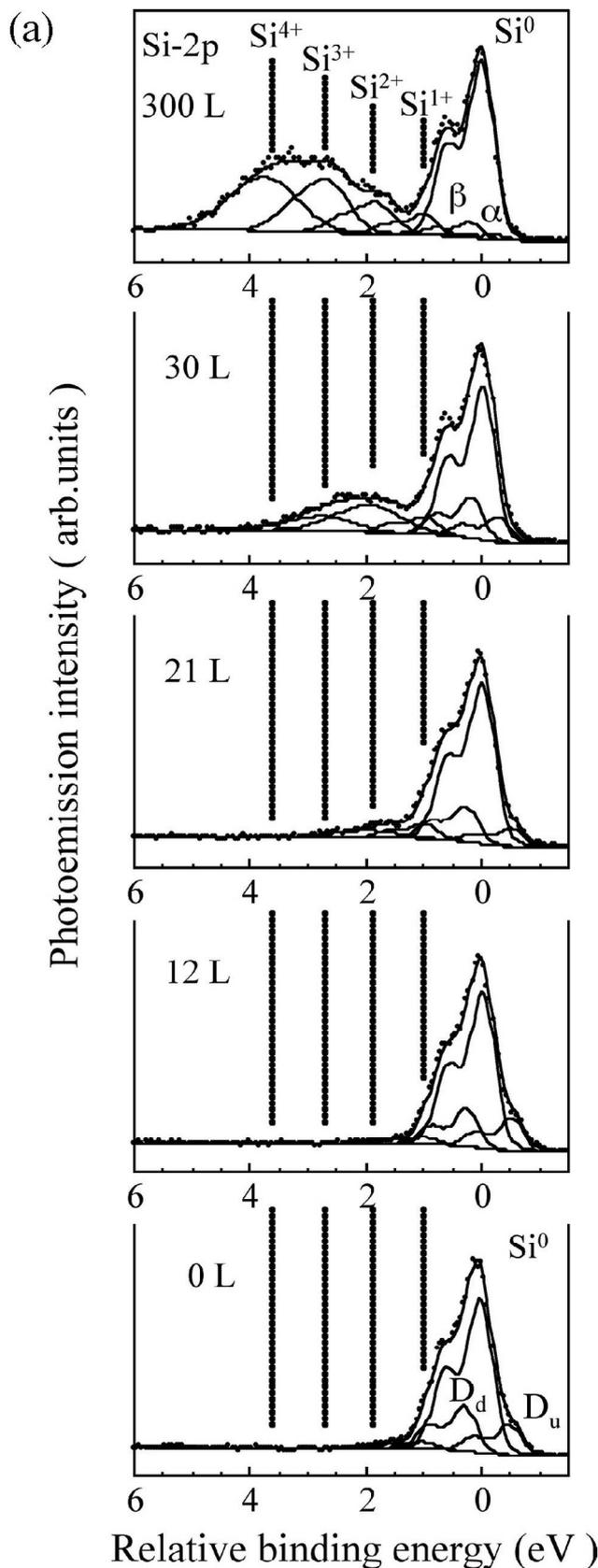


Fig. 19. O₂ dosage dependences of (a) Si 2p photoelectron spectra and (b) intensity for the chemically shifted component of Si¹⁺ (●), Si²⁺ (■), Si³⁺ (▲) and Si⁴⁺ (◆) taken *in situ* during oxidation on a Si(001)2 × 1 surface at 587°C under an O₂ pressure of 1.0 × 10⁻⁴ Pa.

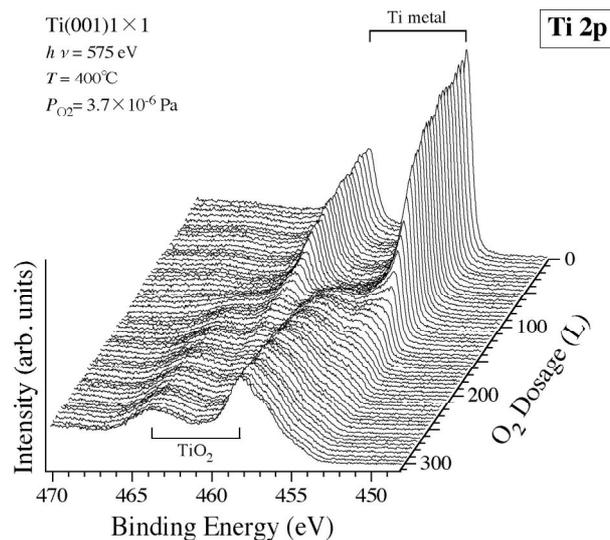


Fig. 20. O₂ dosage dependence of Ti 2p photoelectron spectra taken *in situ* during oxidation on a Ti(0001)1 × 1 surface at 400°C under an O₂ pressure of 3.7 × 10⁻⁶ Pa. The photon energy was 575 eV for the surface sensitive condition.

存の影響を受けて、統計学的重率の2.0から大きくずれて3.8であった。2p_{3/2}ピーク(TiO₂)は低い酸化状態の2p_{1/2}ピークと重なり合っているため、他の酸化状態から十分に離れている2p_{1/2}ピーク(TiO₂)の強度を求め、3.8倍することで2p_{3/2}ピーク(TiO₂)の強度とし、他の酸化状態のものと比較した。

Fig. 20 から求めた各酸化状態のD_{O₂}依存度と、O 1s 光電子強度から求めた酸素吸着曲線を比較して Fig. 22 に示す。酸素吸着曲線は初期急増後に、60-85 L 付近で極めて緩やかになり、~85 L で急増を再開し、~140 L 以降で緩やかな増加に変化している。この傾向は、Fig. 10(b) の O 2p 光電子強度から求めたものと一致している。ここで、Fig. 10(b) に比べて Fig. 22(b) では酸素圧力が1/10まで下がっている。Fig. 22(b) から、最初 TiO が優先的に増加し、このとき Ti₂O₃ も増加するものの、Ti₃O₅ の増加は大変に少なく、TiO₂ は全く成長しないことが分かる。初期に TiO が優先的に成長することは、Fig. 9(b) の O 2p 光電子スペクトル形状からの示唆と一致している。そして、酸素吸着曲線に見られる一時的飽和において、酸化状態の変化もほぼ停止している。ところが、急速な酸素吸着の再開とともに、TiO は急激に減少し、Ti₃O₅ が増加速度を増し、~90 L からは TiO₂ が出現している。このように吸着酸素量の再急増は、酸化状態の急速な移行と結びついていることが分かった[232]。さらに、~140 L での酸素吸着曲線の飽和に対応して、TiO₂ と Ti₃O₅ の増加が緩やかになるだけでなく、Ti₂O₃ が極大を示している。このことは、吸着酸素量の増加速度の減速も酸化状態の変化と強く結びついていることを示している。そして、~140 L 以降では吸着酸素量は大変緩やかに増加するのだが、酸化状態の変化は持続しており、とりわけ TiO が著しく減少している。このように Ti 表面酸化では、酸化状態と密接に関連して酸素吸着曲線が変化するのに対して、Si 表面酸化では Fig. 19(b) で見られるように酸化状態が大きく入れ替わっているにもかかわらず、酸素吸着曲線は単調な式(1)の指数関数型で変化している。この相違は、O₂ 解離吸着の反応機構が原因と考えられる。Si 表面酸化では O₂ が未酸化領域で解離吸着し、酸化領域の SiO₂/Si 界面での O₂ 解離吸着反応は無視できるため、その吸着速度は酸化状態などにかかわらず、未酸化領域の面積(1 - θ_{oxide})に比例するとして記述できる。これに対して、Ti 表面酸化では酸化膜表面でも O₂ 解離吸着が可能であり、次節で述べるように 60-85 L の一時的飽和領域で酸化膜厚は~10Åある。酸

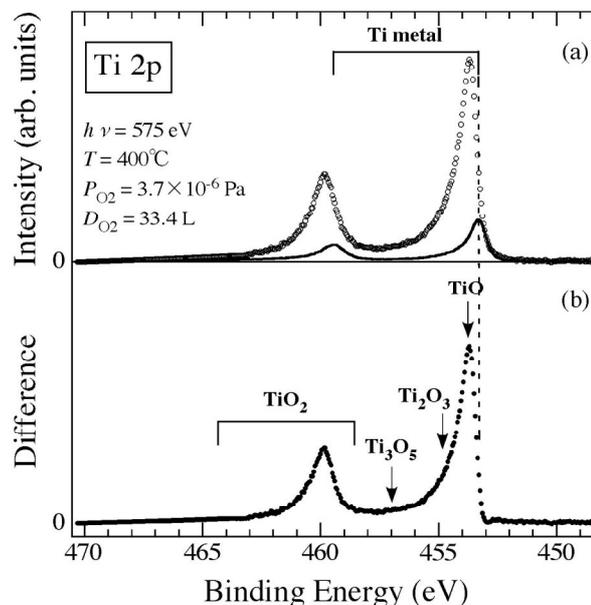


Fig. 21. (a) Ti 2p photoelectron spectrum of a 33.4 L O₂ dosed Ti(0001) surface in Fig. 20, compared with that of a clean Ti(0001) surface which is normalized by the intensity at a binding energy of 453.2 eV, and (b) a difference spectrum between them in (a). The Ti 2p doublet peak position for Ti metal and TiO₂ is indicated with bars and the Ti 2p_{3/2} component position for TiO, Ti₂O₃ and Ti₃O₅ with arrows.

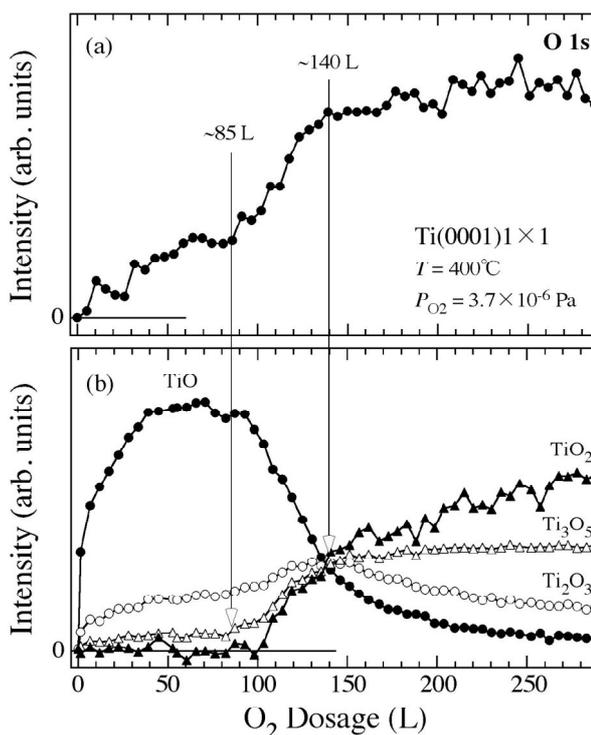


Fig. 22. O₂ dosage dependences of (a) O 1s photoelectron intensity including all oxidation states, and (b) Ti 2p photoelectron intensity for each oxidation state: TiO (●), Ti₂O₃ (○), Ti₃O₅ (△) and TiO₂ (▲) obtained from Fig. 20. The O 1s and Ti 2p photoelectron spectra were alternately taken *in situ* during oxidation on a Ti(0001)1 × 1 surface at 400°C under an O₂ pressure of 3.7 × 10⁻⁶ Pa.

素吸着の急増の再開は、 $\sim 10\text{\AA}$ 以上の厚さの酸化膜で進行しているのである。このとき、 O_2 解離吸着の反応効率が酸化膜表面の酸化状態に強く依存するために、酸素吸着曲線にいくつかの折れ曲がりが出現したものと考えられる。多結晶 Ti 表面酸化では、 TiO と TiO_2 が斑模様様に表面に分布して同時進行で成長する酸化モデルが提案されているが[233]、Fig. 22 の結果は TiO が優先的に成長してから TiO_2 が現れることを示している。そして、表面感度を変えた光電子分光と、後で述べる仕事関数の観察から、 $\text{Ti}(0001)$ 表面の酸化膜は Fig. 1(b) の構造モデルで示すように、酸化状態が深さ方向で不均一に分布していることが分かった。 O_2 解離吸着反応では、酸化膜の最表面の酸化状態が重要な役割を担うので、とりわけ、酸化膜の最表面の酸化状態を調べることが必要とされる。

6. 酸化膜厚のリアルタイム表面分析

Si 表面酸化による極薄酸化膜の厚さ d を XPS で求めるとき、Fig. 1(a) に示すような SiO_2 膜と Si 基板から構成される二層モデルが用いられる。酸化膜の全領域にわたって化学量論的組成の SiO_2 となっているので、化学シフトした Si^{4+} ピークの光電子強度 I_{SiO_2} が酸化膜からの信号に対応し、そのときの Si^0 ピークの光電子強度 I_{Si} を用いて d は次式で与えられる[18, 189].

$$d = \lambda_{\text{SiO}_2} \ln \left(\frac{I_{\text{SiO}_2} I_0}{I_{\text{Si}} I_{\infty}} + 1 \right) \quad (5)$$

ここで I_0 と I_{∞} は、それぞれ清浄 Si 表面からの Si^0 ピーク光電子強度と十分に厚い SiO_2 膜からの Si^{4+} ピーク光電子強度、そして、 λ_{SiO_2} は SiO_2 中での非弾性散乱による光電子の平均自由行程である。酸化膜厚さに依存して化学量論的組成は変化せず、Fig. 1(a) に示すように SiO_2 が保たれたままなので、極薄酸化膜に含まれる Si 原子密度はバルク SiO_2 の n_{SiO_2} ($= 2.28 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^2$) を用いることができ、Si 基板の n_{Si} は $5.00 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^2$ である[189]。このように式(5)に含まれる I_{SiO_2} 、 I_{Si} 、 I_0 、 I_{∞} は実験から求めた値を用いるが、 λ_{SiO_2} は文献などを参照することになる。ここで、 λ_{SiO_2} の値は光電子の運動エネルギーだけでなく、物質の種類にも強く依存する[234, 235]。通常の XPS で用いられる Al K α 線に対して、 $\lambda_{\text{Si}} = 2.7 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\text{SiO}_2} = 3.4 \text{ nm}$ が広く用いられているが[18]、文献によっては値が $\sim 50\%$ も異なっている[236]。さらに、放射光を用いて表面感度を高めた光電子分光では、

光電子の運動エネルギーが 20-200 eV となり、 λ_{SiO_2} が運動エネルギーに依存して大きく変化する領域であるため、 λ_{SiO_2} の値の採用に当たっては注意を必要とする[189]。また、 SiO_2 膜はアモルファス、Si 基板はダイヤモンド構造の単結晶であるため、 I_{Si} と I_0 は光電子回折による強度変調が顕著に現れるが、 I_{SiO_2} と I_{∞} には殆ど見られない[237, 238]。とりわけ、角度分解で測定された光電子強度を用いるとき、この光電子回折効果を考慮することが必要である。

Fig. 18(c) の Si 2p 光電子スペクトルから、上記の方法で求めた SiO_2 膜厚は 0.53 nm と見積もられた[98]。Fig. 11(d) に示すように $E_t = 2.3 \text{ eV}$ のとき、第二層の Si 原子のバックボンド位置でも O_2 解離吸着が可能となる。酸化された各 Si 層の厚さは 0.14 nm であり、各層の Si 原子のバックボンドに O 原子が入り込むことによる体積膨張(約 2 倍)を考慮すると、0.53 nm の酸化膜厚は妥当な値である。Fig. 19 の高温酸化では、酸化膜成長がほぼ飽和した(300 L)とき 0.38 nm と見積もられた[69]。このとき酸化様式はラングミュア型吸着であり、ダイマー・バックボンド位置への O 原子の入り込みは完了し、さらに第二層の Si 原子のバックボンド位置での酸化が緩やかに進行中なので[61]、Fig. 6(a) の構造モデルに対応する酸化膜が形成されている。ダイマーのバックボンドだけでなく、ダイマー・ボンドやダングリグ・ボンドにも O 原子が結合していることを考慮すると、0.38 nm の酸化膜厚も妥当な値である。

超音速 O_2 分子線 ($E_t = 0.5 \text{ eV}$) による清浄 $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面の酸化過程における酸化膜厚の D_{O_2} 依存性を、酸化状態と比較して Fig. 23 に示す[203, 204]。主に H_2O による部分酸化 $\text{Si}(001)$ 表面では、Fig. 11(e) で示したように飽和酸素吸着量において $E_t = 0.8 \text{ eV}$ と 2.0 eV で折れ曲がりが見られたが、清浄 $\text{Si}(001)$ 表面では E_t の増加につれ飽和酸素吸着量は単調に増加するだけである。清浄 $\text{Si}(001)$ 表面で E_t の閾値が見られないのは、ダイマー・ダングリグボンド位置での O_2 解離吸着反応が支配的になるためである。そして、 E_t に依存したわずかな増加は、Fig. 13(a) で示したように O_2 の物理吸着を介した解離吸着(trapping-mediated adsorption)に替わって直接解離吸着(direct adsorption)の反応経路の寄与が大きくなるためである。このような E_t に依存した O_2 解離吸着では、酸化状態だけでなく酸化膜厚の時間発展も E_t に強く依存する。 O_2 暴露初期には、 E_t が 0.5 eV と小さいとき Si^{3+} と Si^{2+} が優先的に現れるが(Fig. 23)、 E_t が大きくなるとこれらはかなり少なくなり、 Si^{3+} や Si^{4+} が

主となる．この変化は酸化膜厚の増加と結びついており， $E_t = 2.3$ eVでは O_2 暴露開始直後に ~ 0.4 nmまで達し，その後に変化が緩やかに成長する．これに対して，Fig. 23の0.5 eVでの酸化膜厚はラングミュア型吸着の成長様式で見られるFig. 10(a)の酸素吸着曲線のように変化している．そして，酸化膜厚は ~ 0.4 nmで飽和し，ダイマー・バックボンドまで酸素が入り込んだところで酸化反応が停止していることを示している．この理由は，第二層Si原子のバックボンド位置で O_2 解離吸着が生じるためには，Fig. 11(e)で示したように0.8 eV以上の E_t が必要とされるからである．このときの酸化状態は， Si^{1+} が単調減少し， Si^{2+} と Si^{3+} はそれぞれ47 Lと165 Lで極大を示して減少している． Si^{3+} の減少開始に対応して， Si^{4+} が出現している．このように酸化状態が入れ替わりながら Si^{4+} まで移行する傾向は，Fig. 19(b)の高温酸化($E_t = 0.03$ eV, $T = 587^\circ C$)と類似している．このことはダイマー・バックボンドでの O_2 解離吸着が支配的に進行し，基本的にはラングミュア型吸着の酸化様式であることを示唆している．しかし，同じラングミュア型吸着でも $E_t = 0.03$ eVと比較すると， S_0 の E_t 依存に対応して酸化膜厚の飽和に要する D_{O_2} は10倍以上となっている[203]．

以上で述べたSi表面酸化に比べて，Ti表面酸化における酸化膜厚を求めるとき工夫が必要とされる．なぜなら，Fig. 1(b)に示すように酸化状態の深さ分布が酸化温度や酸化膜厚に依存して顕著に変化するため[53]，式(5)において酸化膜のTi濃度を TiO_2 の n_{TiO_2} とすることができず，酸化状態 TiO_x ($x \leq 2$)に対応して n_{TiO_x} を求める必要がある．そのため，Ti表面酸化のXPSについての多くの論文では酸化状態のみ記述されており[49, 229]，酸化膜厚について記載されていてもその詳細は述べられていない[228, 233]．本研究において酸化状態の深さ分布を定量的に求めることはできないので， n_{TiO_x} を深さに依存した変数としてではなく，酸化状態を深さで平均したものをを用いた．その方法として，Fig. 21で述べたようにまずTi 2p光電子スペクトルをTi metalとoxideの二成分に分け，それぞれの光電子強度 I_{Ti-2p} (Ti metal)と I_{Ti-2p} (oxide)を求めた．このときのO 1s光電子強度を I_{O-1s} (oxide)とする．また， n_{TiO_x} を求めるための標準試料として単結晶 $TiO_2(001)$ 表面のXPSを測定し， $I_{Ti-2p}(TiO_2)$ と $I_{O-1s}(TiO_2)$ を求めた．表面敏感($h\nu = 575$ eV)とバルク敏感($h\nu = 1549$ eV)条件で測定した光電子強度比 $I_{O-1s}(TiO_2)/I_{Ti-2p}(TiO_2) (= S_{TiO_2})$ は，それぞれ0.70と0.62であった．ここでTi基板と TiO_2 結晶の

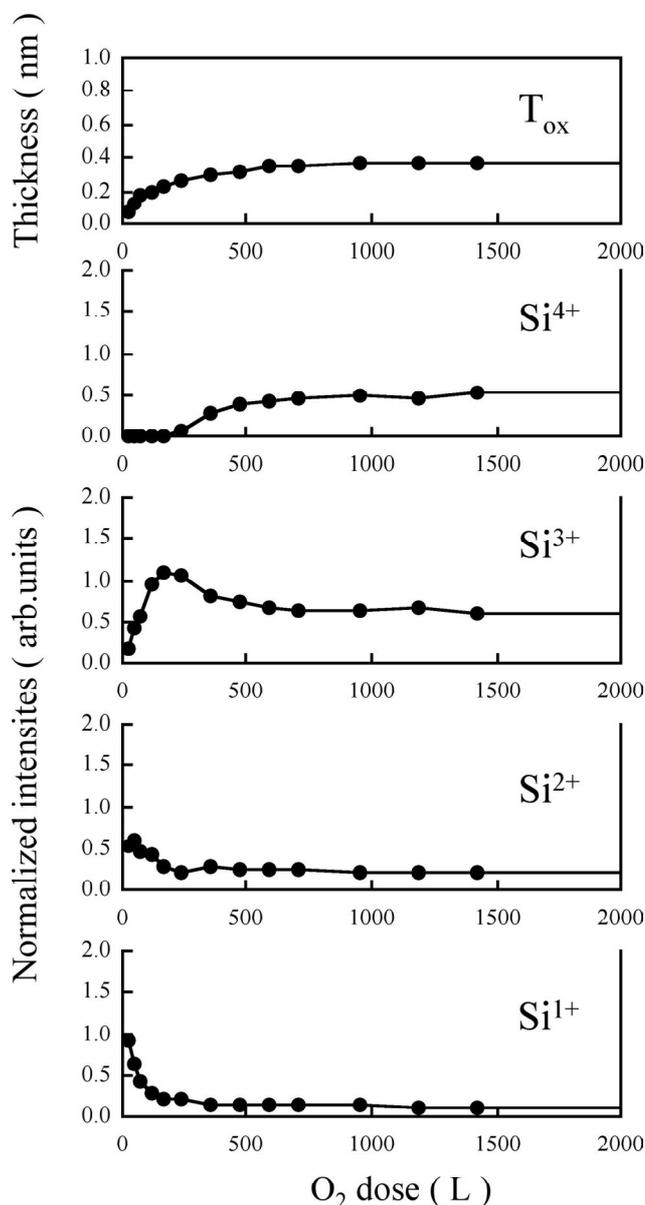


Fig. 23. O_2 dosage dependence of Si 2p photoelectron intensity for Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} and Si^{4+} , and oxide thickness during oxidation on a $Si(001)2 \times 1$ surface at room temperature using a supersonic O_2 beam at a translational kinetic energy of 0.5 eV.

Ti濃度の比 n_{TiO_2}/n_{Ti} は0.56である．

Fig. 20から求めた $I_{Ti-2p}(\text{oxide})/I_{Ti-2p}(\text{metal}) (= R)$ をFig. 24(a)に示す． ~ 50 Lまで指数的に増加し，急に飽和して ~ 90 Lまでほぼ一定の値となっているが， ~ 90 Lから急増が再開されている．このときFig. 22で示したように酸化状態も，とりわけ50-90 Lでの飽和領域を前後して劇的に変化しているのので，式(5)と I_{Ti}

$I_{Ti-2p}(oxide)/I_{Ti-2p}(metal)$ を用いて酸化膜厚を求めることはできない. そのため, TiO_x の x の値(平均的な酸化状態)が $I_{O-1s}(oxide)/I_{Ti-2p}(oxide)$ に比例すると仮定して n_{TiOx} を求めた. $x=2$ のとき $I_{O-1s}(TiO_2)/I_{Ti-2p}(TiO_2)$ となるので, 表面敏感条件では次式が得られる.

$$x = \frac{2}{0.70} \frac{I_{O-1s}(oxide)}{I_{Ti-2p}(oxide)} = 2.86 \frac{I_{O-1s}(oxide)}{I_{Ti-2p}(oxide)} \quad (6)$$

ここで $I_{O-1s}(oxide)/I_{Ti-2p}(oxide)$ は Fig. 24(b) に示すように, ~ 100 L まで 0.05 で分布しているが, ~ 100 L から急に増加している. これは酸化状態が Fig. 22(b) で示したように, ~ 100 L を前後して TiO から TiO_2 への急速な移行に対応している. n_{TiOx} も x に比例して変化すると仮定すると, 次式が得られる.

$$\frac{n_{TiOx}}{n_{Ti}} = 1 - 0.22x \quad (7)$$

この式(7)と二層モデルから, 酸化膜厚は次式で与えられる.

$$d = \lambda_{oxide} \ln \left[\frac{R}{(1 - 0.22x)} + 1 \right] \quad (8)$$

ここで λ_{oxide} として, $Ti\ 2p$ 光電子の E_k が ~ 120 eV なので 0.7 nm とした[239]. このようにして求めた酸化膜厚を Fig. 24(c) に示す. Fig. 22(b) で初期に見られる TiO の優先的な成長は, ~ 1.2 nm の酸化膜厚まで持続していることが分かる. 酸化膜厚さからも, 50-90 L で酸化膜成長の停止が生じていることが分かる. ~ 90 L 以降での酸化膜厚さの急増の再開が, ~ 150 L で飽和しているのは酸化膜成長の停止でなく, 光電子分光の検出深さ以上まで酸化膜厚が厚くなったためである. このことから, Ti 表面酸化では酸化状態と酸化膜成長が密接に結びついていることが直接的に理解できる.

7. 酸化膜の表面形態と結晶構造のリアルタイム表面分析

多くの Si 表面酸化の研究では酸素吸着曲線に関心が集中しているが[63-65], Fig. 2 で述べたように Si 表面酸化による極薄 SiO_2 膜形成では O 原子だけでなく Si 原子の挙動を調べることも必要である. このような観点からの研究が重要なことは, $Ge(001)$ 表面酸化においても RHEED によるリアルタイムモ

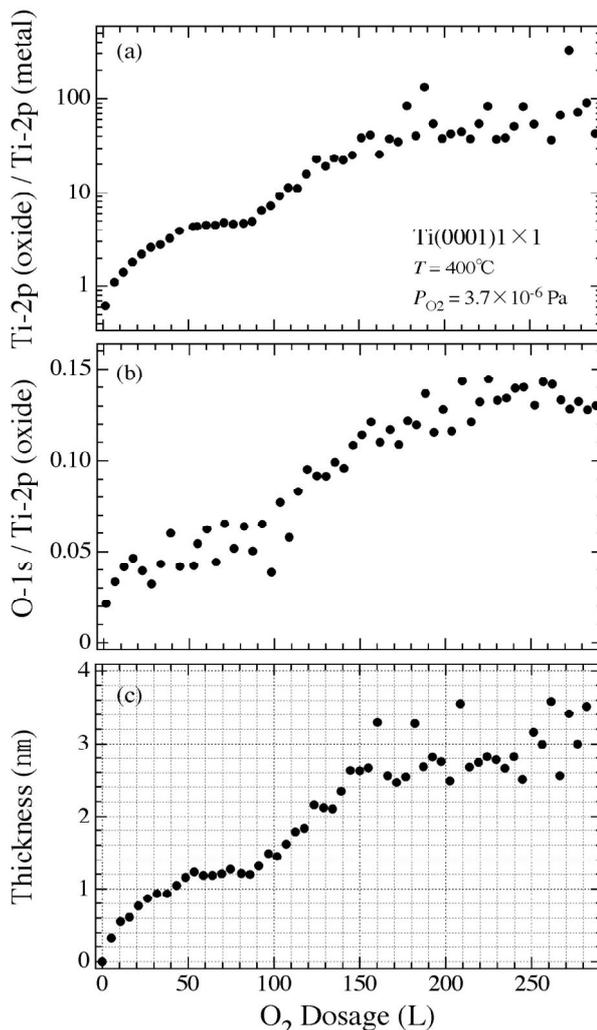


Fig. 24. O_2 dosage dependences of (a) $Ti-2p(oxide) / Ti-2p(metal)$, (b) $O-1s / Ti-2p(oxide)$ and (c) oxide thickness obtained from Figs. 20 and 22, where $Ti-2p(metal)$ and $Ti-2p(oxide)$ are the $Ti\ 2p$ photoelectron intensity for the metallic component and oxide component including all the oxidation states, and $O-1s$ is the $O\ 1s$ photoelectron intensity including all the oxidation states.

ニタリングからも示された[139]. $Si(001)2 \times 1$ 表面での第一層酸化膜形成における $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比の変化は Fig. 16 に示したが, ラングミュア型吸着と二次元島成長の各酸化様式での変化を, それぞれ Fig. 25 と Fig. 26 に詳しく示す. Fig. 25(a) の I_{O-KLL} の時間発展から分かるように, ~ 2500 s でラングミュア型吸着は完了し, 第二層酸化膜の形成が進んでいる. このとき, 酸化前の Si 表面では Fig. 25(b) の RHEED 回折図形から分かるように $(1/2\ 0)$ スポット強度が強く, $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比は 3.9 であった. ラングミュア型吸着の進行にともない, Fig. 25(b) に示すように $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ は指数関数的に減少し, 2500

s 付近で消失している。これは Fig. 6(a)の構造モデルに示すように、酸化によりダイマー構造が壊されるからである。したがって、 $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ は観察されたように、ラングミュア型吸着の完了とともに消失することになる。ラングミュア型吸着では吸着酸素の表面拡散は短く、 2×1 と 1×2 分域の区別なく O_2 解離吸着サイトの近傍でランダムに酸化膜形成する[83]。そのため、各分域が酸化膜で覆われる割合は同じなので、未酸化領域の $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比は一定に保たれるはずである。ところが、Fig. 25(c)に示すように $I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$ は θ_{oxide} の増加につれ急速に減少し、ラングミュア型吸着が完了するときには1以下にまでなる。このような $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比の変化は、Si 原子の供給もしくはエッチングを示唆している。ラングミュア型吸着では SiO 脱離によるエッチングは無視できるので、酸化の体積膨張による Si 原子放出が原因と考えられる[61]。また、 300°C や室温でのラングミュア型吸着でも $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比の変化が見られることから、 600°C 以上の高温で顕著となる Electromigration 効果[138]や歪み誘起効果[240, 241]によるステップ端の Si 原子の移動による寄与は無視できると考えられる。このように、 θ_{oxide} と $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比を RHEED-AES を用いて一緒にリアルタイムモニタリングすることにより、Si 表面酸化にともなう Si 原子放出過程を定量的に議論することが可能となる。

二次元島成長においても Fig. 26(b)に示すように θ_{oxide} の増加にともない、 $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ の全体的な傾向は減少するが、逆位相の周期的振動が重なっている[242]。そして、Fig. 26(a)の $I_{\text{O-KLL}}$ が飽和するとき(~ 1100 s), $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ はともに完全に消失している。 $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ の周期的振動は Si(001)表面が層状にエッチングされているためである。このようなエッチングと酸化膜成長が、二次元島成長では競合している。これは約 600°C 以上で SiO 脱離が活性化するからである。そのため基板温度を一定に保って O_2 供給を停止すると、酸化膜の分解が進むこともある[83]。酸化時間が 600 s までにおける、 $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比の変化を Fig. 26(d)に示す。4.3 節で述べたように、振動の半周期が一原子層の Si エッチングに対応する。酸化開始での $2 \times 1 / 1 \times 2$ 分域比は 0.27 であるが、一原子層のエッチングにより 2 まで増加し、その後の層状エッチングでは振幅を減衰しながらほぼ 1 に収束している。これは各 Si 層のエッチングが完了する前に、次の Si 層のエッチングが始まり、三次元的にエッチングが進むため

に 2×1 と 1×2 分域が平均化されてほぼ等しくなったためである。このような表面平坦性の低下にもかかわらず、Fig. 26(d)では 18 層までのエッチングが観察できる。ここで、各層のエッチング時間は実験誤差内で 23.0 s で等しく、これはエッチング速度が θ_{oxide} に依存せずに 0.043 ML/s で一定であることを示している。このことは 4.3 節で述べたように、エッチング反応が SiO 脱離だけでなく、酸化膜成長によっても生じるためである[61, 242]。

このようなエッチング反応は、既に酸化膜が形成された領域では進行しないため、成長中の酸化膜が選択エッチングのマスクとして機能するので、酸化膜の下に凸の荒れが成長することになる[131-133]。この凸の高さは STM から観察されたように、エッチング速度と酸化時間の積になる[87]。この凸の発生は、Fig. 3(d)に示すように RHEED 回折図形で透過スポットとして観察できる。透過スポット強度 I_{Bulk} が出現するときの $I_{(1/2\ 0)}$ と $I_{(0\ 1/2)}$ の振動回数から、三 Si 原子層の高さの凸から RHEED で観察できることが分かった[133]。 I_{Bulk} の時間発展は Fig. 26(c)に示すように sigmoid 型の変化を示し、 θ_{oxide} が 15% 程度に過ぎない ~ 400 s で飽和してしまう。この原因は I_{Bulk} が凸の高さではなく、密度を反映しているからである。STM 観察から[87]、凸の高さが数 nm のとき底面は数十 nm と広く、アスペクト比が小さいことが分かる。プローブ電子の入射エネルギーは 10 keV と比較的小さいため、電子は殆ど凸の頭頂部を通過できるに過ぎない。そのために凸の高さが増しても I_{Bulk} が比例して増えることはないが、凸の数が増えれば、それに対応して I_{Bulk} の強度は増加することができる。実際、二次元島成長における凸密度は酸化開始とともに急速に増加し、酸化初期に飽和してしまうことが STM で観察され[243]、この傾向は Fig. 26(c)の時間発展と一致している。さらに SiO₂ 膜はアモルファスであるため、SiO₂/Si 界面の平坦性が鏡面反射スポット強度 $I_{(0\ 0)}$ を用いて追跡できる[132, 139-141]。

他方、Ti 表面酸化では酸化膜が結晶性であるため、 $I_{(0\ 0)}$ は酸化膜界面ではなく酸化膜表面の平坦性を検出することになる。Fig. 27 に示すように、Ti(0001) 1×1 表面酸化において $I_{(0\ 0)}$ は顕著な振動を示す。ただし、その振動は周期的ではなく、酸化時間に依存して長くなっている。また、 $I_{(0\ 0)}$ の振舞は温度だけでなく、酸素圧力にも依存して変化する[136]。一緒に測定した $I_{\text{O-KLL}}$ の時間発展には、 $I_{(0\ 0)}$ が極大を示すとき(~ 190 L, ~ 530 L, ~ 1330 L)に対応し

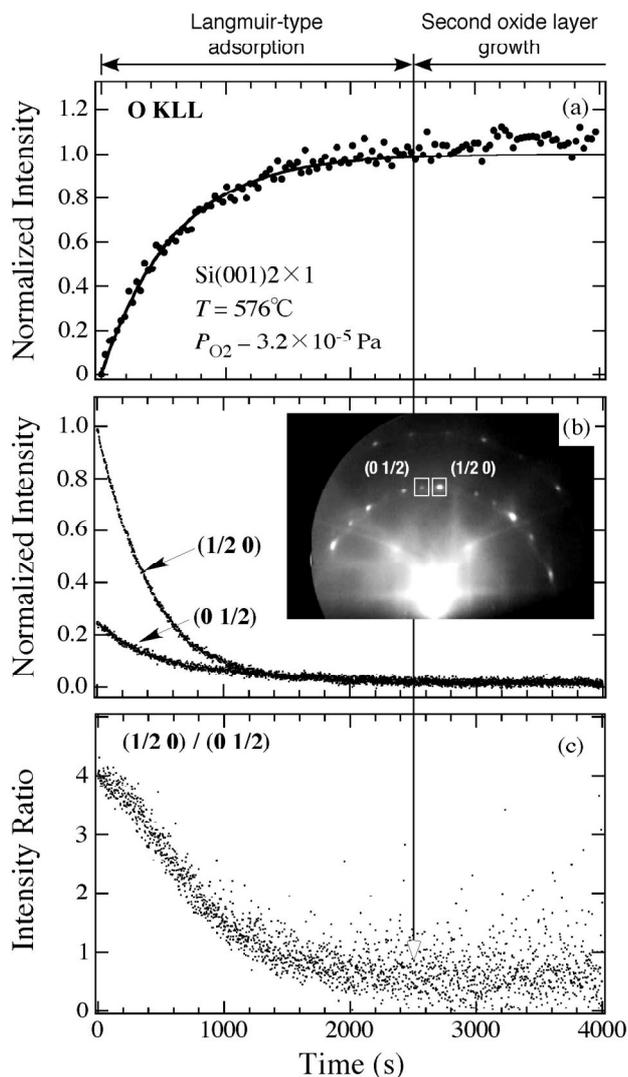


Fig. 25. Oxidation time dependences of (a) O-KLL Auger electron intensity, (b) RHEED intensity of (1/2 0) and (0 1/2) half-order spots, (c) RHEED intensity ratio between (1/2 0) and (0 1/2) half-order spots taken *in situ* during oxidation on a Si(001)2×1 surface at 576°C under an O₂ pressure 3.2 × 10⁻⁵ Pa. The oxide growth progresses under a Langmuir-type adsorption manner.

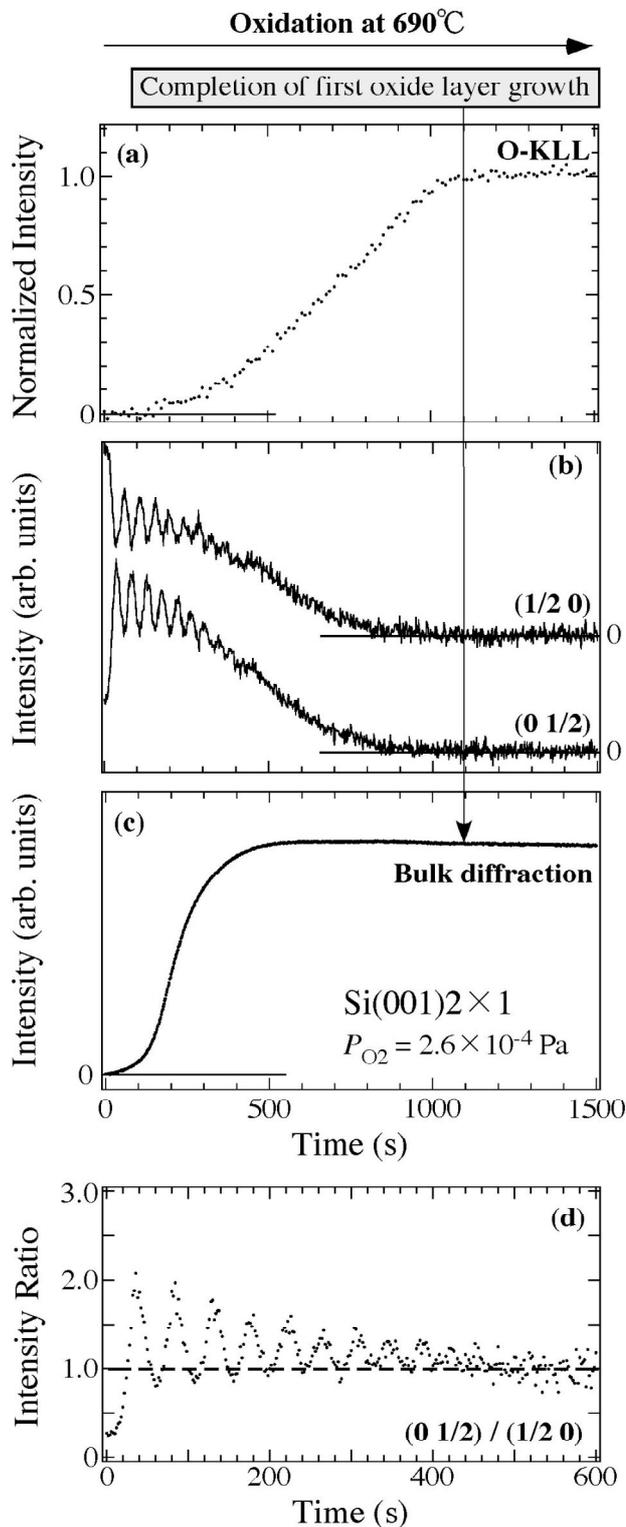


Fig. 26. Oxidation time dependences of (a) O-KLL Auger electron intensity, (b) RHEED intensity of (1/2 0) and (0 1/2) half-order spots, (c) RHEED intensity of bulk diffraction spot, and (d) RHEED intensity ratio between (1/2 0) and (0 1/2) half-order spots taken *in situ* during oxidation on a Si(001)2×1 surface at 690 °C under an O₂ pressure 2.6 × 10⁻⁴ Pa. The oxide growth progresses under a two-dimensional oxide island growth manner with SiO desorption.

て増加速度の変化が見られる。初期段階に着目すると、 O_2 暴露開始とともに $I_{(00)}$ は急速に減少し、 ~ 60 L に極小をもって増加に転じている。 O_2 圧力が 10 倍異なるものの Fig. 22 の酸化状態の時間発展を見てみると、TiO が優先的に増加して飽和するのが ~ 60 L となっている。そして、その後酸化状態が急激に移行して、 Ti_2O_3 が極大を示す D_{O_2} が ~ 140 L となっている。それぞれ、 $I_{(00)}$ の最初の極小と極大の D_{O_2} にかなり近い値となっている。この一致は、酸化膜の表面平坦性の変化が酸化状態の変化と強く結びついていることを示している。 ~ 60 L までの TiO の優先的増加は Fig. 24(c) で見られるように酸化膜厚の急増ともなっている。このときの TiO 膜には、結晶欠陥(酸素空孔)が多いことが知られている[54]。そのため、TiO 膜が不均一なモザイク的成長[233]をしたために表面平坦性が低下したのではなく、一様に成長した酸化膜であるものの結晶欠陥が多いために $I_{(00)}$ が減少したと考えられる。このことは ~ 60 L 以降において酸化状態の移行とともに、酸化膜厚のわずかな変化にもかかわらず表面平坦性が急速に回復することからも支持される。

その後、 $I_{(00)}$ の 2 番目の極小からの回復に対応して、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に起因する回折スポットが現れる。Fig. 8 に示すように、この $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は RHEED と LEED のどちらにおいても明瞭に観察することができる。Fig. 8(d) で示す $(1/3 \ 2/3)$ スポットからの RHEED 強度 $I_{(1/3 \ 2/3)}$ は ~ 390 L から出現して急増し、 ~ 800 L で飽和後に少し減少して、その後ほぼ一定となっている。 400°C では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が見られるものの、 200°C では 1×1 構造が見られ、どちらの温度でも酸化膜がエピタキシャル成長できることを示している[53]。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が出現する ~ 390 L 以降では TiO_2 が多いものの、TiO や Ti_2O_3 などの低い酸化状態も多く含まれている(Fig. 22)。そのため、表面近傍の低い酸化状態の層が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と関連していると考えられるが、詳しいことはまだ分かっていない。そして、 TiO_2 と Ti 基板では結晶構造や格子定数が異なるにもかかわらず、酸化膜がエピタキシャル成長できるのは、Fig. 1(b) のモデルで示すように酸化状態の深さ分布が、組成だけでなく結晶構造も傾斜させて両者を接続することができるためと思われる[53]。このように Ti 表面酸化では、Si 表面酸化と異なって酸化膜の結晶構造や表面形態が酸化状態と結びついて、大変に興味深い挙動を示す。

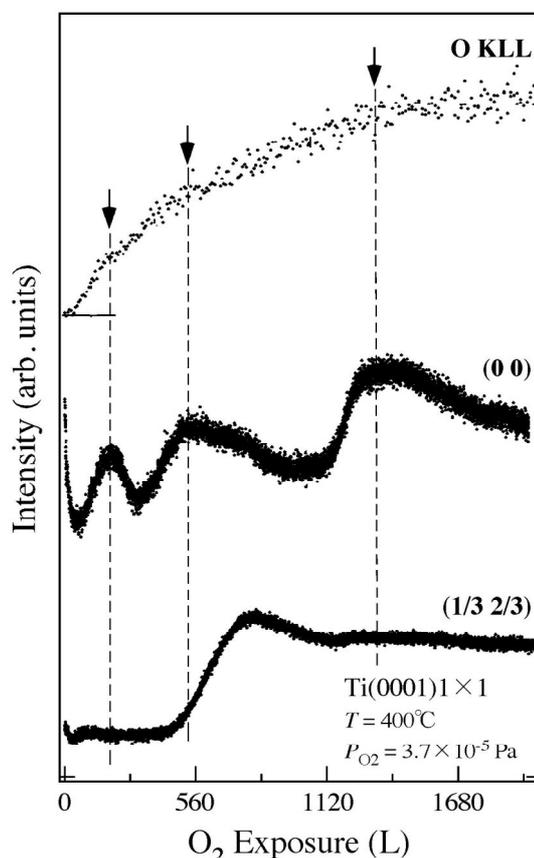


Fig. 27. O_2 dosage dependence of O-KLL Auger electron intensity and RHEED intensities of (0 0) specular and (1/3 2/3) third-order spots taken *in situ* during oxidation on a Ti(0001) 1×1 surface at 400°C under an O_2 pressure of 3.7×10^{-5} Pa.

8. 電子状態のリアルタイム表面分析

Si 表面酸化では、第一層酸化膜形成においても Si 原子放出が顕著に起きることを 7 節で述べた。このような放出 Si 原子は表面拡散を経て、低温では孤立ダイマーとなるか[89]、高温ではステップのキンクなどに捉えられてしまう[61]。一方、Si 原子放出にともない生成された空孔は Si 原子に比べて表面拡散しにくいので[244]、酸化過程において界面にそのまま残ることが考えられる。このような空孔は、 SiO_2/Si 界面の P_b センター[77-79]のようにエネルギーバンド・ギャップ中に欠陥準位をつくり、バンドベンディングを引き起こすことが考えられる。一般に Si 2p 光電子スペクトルからバンドベンディングが求められているが[189]、Si(001) 2×1 表面のダイマー・ダングリングボンドに起因する表面準位を用いた方法について次に述べる[96]。

Fig. 6(b) の価電子帯光電子スペクトルに見られる表面準位ピークを、Fig. 28(a) に拡大して示す。酸化

の進行につれ、その強度が減少するだけでなく、ピーク位置も高 E_b 側にシフトしているのが分かる。表面準位の高さ H_{ss} とピーク位置 E_{ss} を追跡するため、表面準位ピークが消失したスペクトル(7000 s)をバックグラウンドとして各スペクトルから差し引き、表面準位ピークのスペクトル $I_{ss}(E)$ を求めた。 $I_{ss}(E)$ の主な形状は、非対称なガウス関数を用いてフィッティングできることが分かった。フィッティングにより求めた H_{ss} と E_{ss} の時間発展を、それぞれ Fig. 28(b) と Fig. 28(c) に示す。 H_{ss} は指数関数的に減少し、~5000 s で消失している。この傾向はラングミュア型吸着の特徴であり、O 2p 光電子強度のものとは逆の変化となっている。他方、 E_{ss} は酸化時間とともに、ほぼ単調に負の側にシフトしている。試料は p 型伝導なので、Fig. 28(c) の変化は表面近傍で下向きのバンドベンディングが増大したことを示している。つまり、ラングミュア型吸着においても θ_{oxide} に依存して欠陥準位密度が増加していることになる。このようなバンドベンディングの θ_{oxide} 依存は、ラングミュア型吸着の酸化様式の温度領域内においても、温度に依存して著しく変化することが見いだされた[96]。すなわち、同じ θ_{oxide} でも温度によりバンドベンディングの大きさが異なるのである。この結果はバンドベンディングの支配的要因が酸素吸着量ではないことを意味する。その原因を調べるため、次に述べる二次電子スペクトルの低エネルギー・カットオフを用いて仕事関数の変化を調べた。その結果、温度に依存して吸着酸素が占める格子位置が異なることから、酸化の体積膨張による点欠陥発生過程が温度に依存して変化し、同じ酸素吸着量でも放出 Si 原子と空孔の生成量が異なるためであることが示唆された[96]。

次に、Fig. 29 の Ti(0001) 表面酸化を例として、二次電子スペクトルの低エネルギー・カットオフから仕事関数を求める方法について述べる。Fig. 29(a) に示す清浄表面($D_{O_2} = 0$ L)において、 E_k が ~4.6 eV から二次電子強度が立ち上がり、~4.9 eV でほぼ飽和している。この二次電子強度の急激な変化(低エネルギー・カットオフ)は真空準位に対応し、この測定では試料に -5.0 V の負バイアス電圧を印加しているので、~5 eV 付近に見られる。酸化表面($D_{O_2} = 1965$ L)では、カットオフは ~5.9 eV 付近まで移動し、真空準位が著しく変化したことを示している。それぞれの真空準位の位置 $E_k(VL)$ を求めるため、低エネルギー・カットオフ近傍の二次電子スペクトルを次

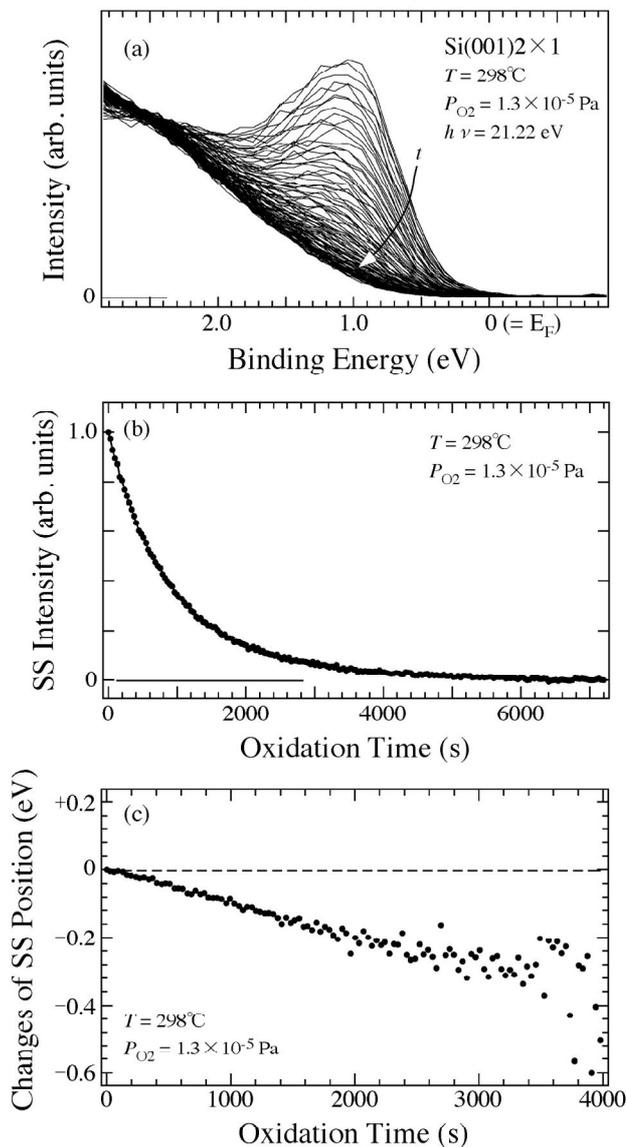


Fig. 28. Oxidation time evolutions of (a) valence band spectra near the Fermi level, (b) integrated intensity of the surface state peak and (c) relative change in the surface state peak position (band bending) taken *in situ* during oxidation on a Si(001)2 × 1 surface at 298°C under an O₂ pressure of 1.3 × 10⁻⁵ Pa.

式でシミュレーションした。

$$I(E) = I_{SE} \int_{-\infty}^E \exp\left(-\frac{(x - E_k(VL))^2}{\omega^2}\right) dx \quad (9)$$

ここで、真空準位近傍の二次電子スペクトルを高 I_{SE} のヘビサイド関数

$$H(E) = I_{SE} (E \geq E_k(VL)), 0 (E < E_k(VL)) \quad (10)$$

測定装置の応答関数をガウス関数

$$G(E) = \exp\left(-\frac{E^2}{\omega^2}\right) \quad (11)$$

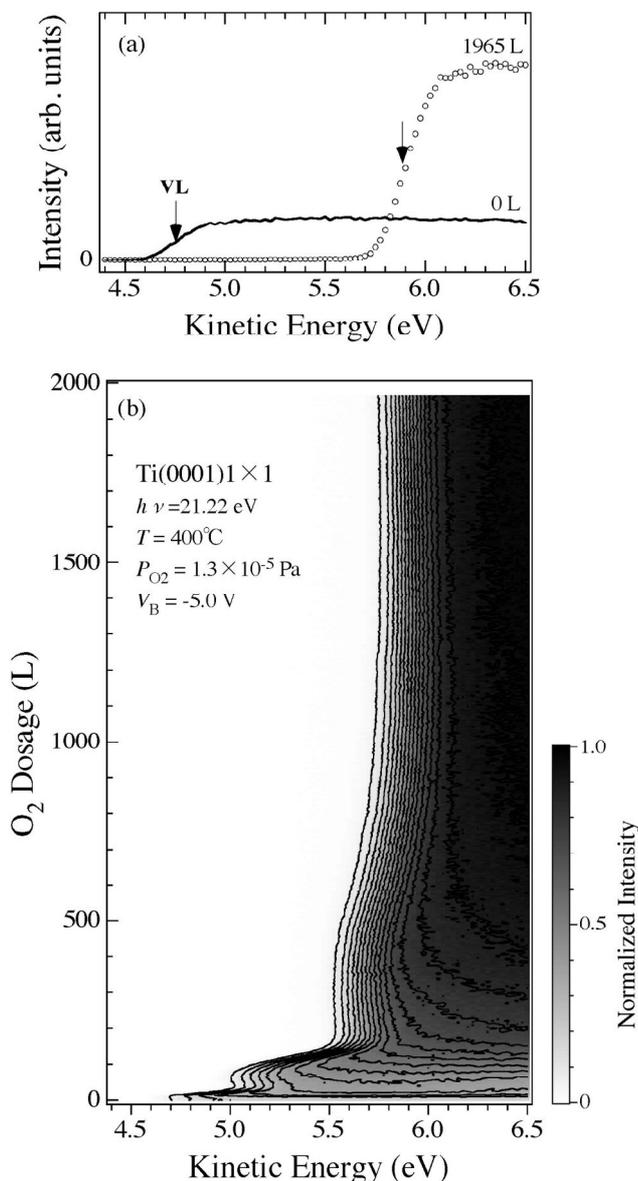


Fig. 29. (a) Secondary electron spectra of a clean and a 1965 L O₂ dosed Ti(001) surface, and (b) Gray-scale plot of secondary electron spectra as a function of O₂ dosage taken *in situ* during oxidation at 400°C under an O₂ pressure of 1.3 × 10⁻⁵ Pa.

で近似し、両者の合成積をとることで式(9)を得た。UPS測定装置の応答関数におけるエネルギー分解幅は、励起光の希ガス共鳴線の自然幅(数 meV)の寄与は無視でき、電子エネルギー分析器のエネルギー分解能で決まる。そのため、金属試料のフェルミ端の光電子スペクトルから求めた電子エネルギー分析器のエネルギー分解幅 ΔE_1 と ω の関係は次式で与えられる。

$$\Delta E_1 = 2\omega\sqrt{\ln 2} \quad (12)$$

タンタル(Ta)表面のフェルミ端の光電子スペクト

ルから求めた $\Delta E_1 = 0.23$ eV と式(9)を用いたシミュレーションにより、清浄表面と酸化表面の $E_k(VL)$ はそれぞれ 4.76 eV と 5.90 eV と求めた。Fig. 29(b)に示す二次電子スペクトルの D_{O_2} 依存から、 $E_k(VL)$ は清浄表面の 4.76 eV から単調に増加するのではなく、酸化途中で増減を繰り返しながら 5.90 eV までシフトしていることが分かる。 $E_k(VL)$ を用いて、仕事関数 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = E_k(VL) - [h\nu(21.22\text{eV}) - E_k(E_F)] \quad (13)$$

ここで $E_k(E_F)$ はフェルミ準位の運動エネルギーであり、Fig. 29 と同条件で測定した清浄 Ti 表面から求めた値は 21.38 eV であった。つまり、酸化前の Ti(0001)1 × 1 表面の ϕ は 4.93 eV と求めた。

上で述べた方法で求めた仕事関数の変化 $\Delta\phi$ を、O 2p 光電子強度、フェルミ準位での光電子強度 I_{EF} 、そして価電子帯光電子スペクトル($E_B = 0-3$ eV の範囲)の積分強度 I_{VB} と比較して Fig. 30 に示す。 $\Delta\phi$ は最初減少し、その後急速に増加し、飽和・減少・急増再開を二度繰り返して、~1400 L で三度目の極大を示している。最初の~50 L までの負側への変化は、吸着酸素の多くがサブサーフェスへ潜り込んでいることを示している。なぜなら、解離吸着後の酸素原子は負に帯電し、その近傍の Ti 原子は正に帯電するので、吸着酸素がサブサーフェスに潜り込むとき表面に正電荷、サブサーフェスに負電荷の表面電気二重層が形成される。これは仕事関数を小さくし、電子が表面から放出されやすくする。つまり、Fig. 30(c)で見られるように、 $\Delta\phi$ の減少となる。表面電気二重層による仕事関数の変化 $\Delta\phi_{SDL}$ は金属の場合には $\Delta\phi$ と同じであるが、半導体の場合には吸着酸素により誘起されるバンドベンディングの変化 $\Delta\phi_{BB}$ が重なっているため次式で与えられる。

$$\Delta\phi_{SDL} = \Delta\phi - \Delta BB \quad (14)$$

Fig. 22(b) から ~60 L まで TiO が優先的に急増する領域であることが示されたことと、このように $\Delta\phi$ から明らかにされた吸着酸素がサブサーフェスに潜り込むことは、よく一致している。そして、その後の $\Delta\phi$ の急増は表面近傍での吸着酸素の増大を示唆しており、このことは酸化状態の移行に結びついていると考えられる。実際、Fig. 22(b) では ~60-90 L において TiO は飽和したままであるが、Ti₂O₃ や Ti₃O₅ が増加している。TiO₂ は ~100 L から成長を開始しているため、Fig. 30(c) においても $\Delta\phi$ は ~100 L で飽和となっている。このような酸化状態の変化

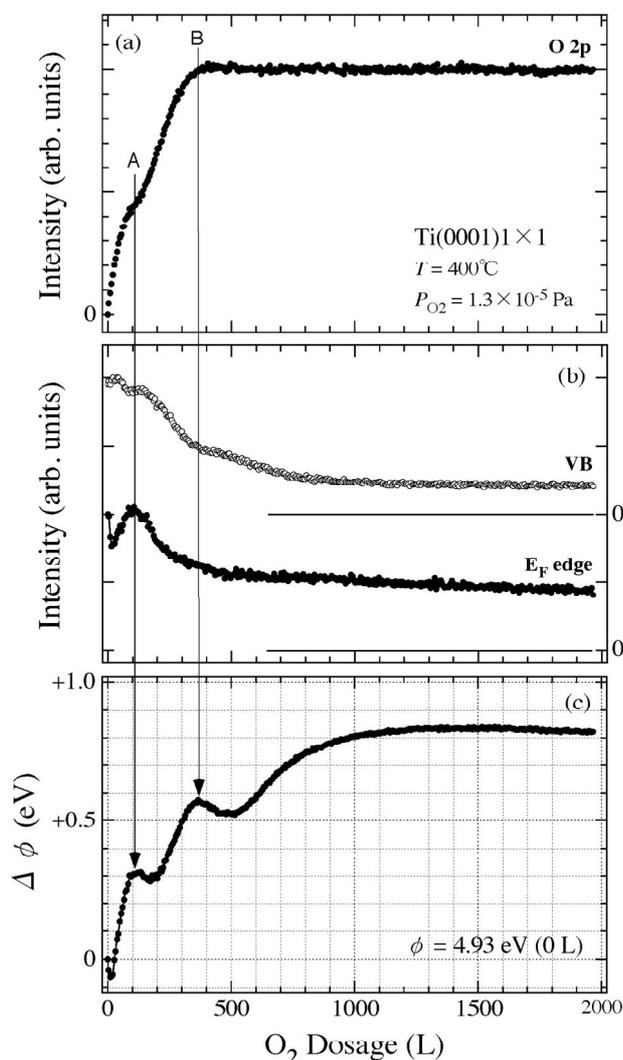


Fig. 30. O_2 dosage dependences of photoelectron intensities of (a) O 2p (oxygen uptake) and (b) valence band and Fermi edge, and (c) changes in work function obtained for oxidation at 400°C under an O_2 pressure of 1.3×10^{-5} Pa.

は I_{VB} ではわずかであるが、 I_{EF} において顕著に現れている。4.1 節で述べたように TiO では、Ti と O 原子の間での電荷移動は少なく、O 2p は原子的な軌道を保っている。そのため、Ti 金属から TiO となっても価電子帯の積分状態密度としてはあまり変化がないので、 I_{VB} はわずかな変化に止まっているが、TiO と Ti 金属ではバンド分散が異なるので、フェルミ準位での部分状態密度の変化が I_{EF} として顕著に現れたと考えられる。そして、 ~ 100 L 以降において I_{VB} と I_{EF} が共に急速に減少していることは、酸化状態が TiO_2 へと急激に進行することで説明できる (Fig. 22)。

さらに、 $\Delta\phi$ の極大 (~ 100 L, ~ 370 L) に対応して、

酸素吸着速度が変化していることが分かる。 $\Delta\phi$ の極大に続いてわずかに減少が見られ、それぞれの極小は ~ 180 L と ~ 500 L に位置している。これらの D_{O_2} は、Fig. 27 の $I_{(00)}$ の第一と第二の極大によく対応している。また、 $\Delta\phi$ の二番目の極大の D_{O_2} は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が出現する値と一致している。 $\Delta\phi$ と $I_{(00)}$ はどちらも最外表面の情報を与えてくれるものであり、両者が一致していることは妥当なことである。 $\Delta\phi$ の飽和・減少・急増再開は、酸化状態が TiO_2 に向かって一様に移行しているのではなく、酸化・還元を繰り返していることを示唆している。このような酸化・還元の繰り返しが、酸素吸着曲線の変化と結びついていると考えられるが、その反応機構については明らかとなっていない。以上で述べたように、Ti 表面酸化における酸素吸着曲線の変化は、電子状態と表面構造・形態の変化と密接に結びついているので、これらの情報を一緒にリアルタイムモニタリングすることが必要とされる。

9. まとめ

Si と Ti 表面酸化による極薄酸化膜形成機構の研究では、酸素吸着曲線だけでなく、酸化状態、酸化膜厚、結晶構造・形態、そして、電子状態の情報も必要とされる。これらの内の複数の情報を一緒にリアルタイム表面計測する方法として、高輝度放射光を用いた内殻準位光電子分光、He-I 共鳴線を用いた価電子帯光電子分光、そして、AES と複合化された RHEED について、測定原理と実験装置について詳しく説明し、Si(001) 2×1 表面と Ti(0001) 1×1 表面の初期酸化過程の実験結果を紹介した。Si 表面酸化では SiO_2 膜中を O_2 分子が拡散するため、 SiO_2/Si 界面での O_2 解離吸着反応と、これに関連して酸化の体積膨張による界面での点欠陥発生(放出 Si 原子 + 空孔)が重要な役割を担うことを指摘した。他方、Ti 表面酸化では O_2 分子は酸化膜表面で解離吸着し、酸化膜内では酸素イオンとして拡散するので、酸化膜の表面状態と関連させて O_2 解離吸着反応を調べることが必要とされることを述べた。どちらの酸化反応においても、 O_2 は気相から供給されるが、酸化される Si もしくは Ti 原子は基板のものに関与するので、酸素側からだけでなく Si もしくは Ti 側からも酸化反応を考察することが重要である。このような考察は酸素吸着曲線のみで行うことは難しく、結晶構造・形態や電子状態の情報も不可欠とされる。Si などの半導体、そして Ti などの金属の酸化膜は優れた機能もつため、多くの産業利用が期

待されているが、その機能制御のためには酸化機構の解明が不可欠とされる。とりわけ、ナノテクノロジーなどに関連して極薄酸化膜の領域では、微視的な反応モデルに基づいた研究が不可欠とされ、その手段として本稿で紹介したリアルタイム表面計測法が有効に活躍できるものと考えられる。

謝辞

本稿で述べた Si 表面酸化に関する研究の一部は、文部科学省科学研究補助金・基盤研究 (課題番号: 12650026, 16360015) と科学技術振興機構・戦略的創造科学推進事業(CREST)の援助の下に行われました。また、高輝度放射光による光電子分光を用いた Ti 表面酸化実験は、SPring-8 のビームライン BL23SU (日本原子力研究開発機構) の共同利用実験課題 (2002B0634-CS1-np, 2003A0602-NS1-np, 2003B0770-NSa-np-Na, 2004A0435-NSa-np-Na, 2004B0633-NSa-np-Na) として行われ、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けました。本研究の一部は、日本原子力研究開発機構との協力研究(平成 16 年度, 平成 17 年度)として行われました。Ti 表面酸化の研究を進めるにあたってご指導いただきました故本間禎一教授(千葉工業大学精密機械工学科), Ti 表面酸化研究の提案と展開にご尽力いただいた水野善之博士(スタンフォード大学スタンフォード線形加速器センター), そして、単結晶 Ti(0001) 試料をご提供いただいた頓田英機教授(熊本大学自然科学研究科)に深く感謝申し上げます。Si 表面酸化実験にご協力いただいた東北大学大学院生の石田史顕氏(現セイコーエプソン)と川和拓央氏(現 NEC トーキン), Ti 表面酸化実験にご協力いただいた東北大学学生の大平雅之氏(現ヒューマン・アカデミー), 日本原子力研究開発機構・博士研究員の盛谷浩右氏(現兵庫県立大), 神戸大学大学院生の鉢上隼介氏(現川崎重工業)に感謝いたします。

Table 3. Abbreviations.

C_{ox}	Capacitance of a SiO_2 layer
D_{O_2}	O_2 dosage in Langmuirs ($1 \text{ L} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)
E_{A}	Energy barrier from a physisorption state to chemisorption state in electron volts
E_{B}	Binding energy in electron volts
ESR	Electron spin resonance
E_{SS}	Binding energy shift of the surface state peak
E_{a}	Activation energy in electron volts
E_{k}	Kinetic energy of a photoelectron, an Auger electron and a secondary electron in electron volts
E_{t}	Translational kinetic energy of O_2 molecule in electron volts
FWHM	Full width at half maximum
HBC	High-binding energy component in O 1s photoelectron spectra
H_{SS}	Height of the surface state peak due to dimer dangling bonds
$I_{(0\ 0)}$	Integrated intensity of a specular reflection spot in RHEED patterns
$I_{(0\ 1/2)}$	Integrated intensity of a half-order (0 1/2) spot due to the 1×2 structure in RHEED patterns
$I_{(1/2\ 0)}$	Integrated intensity of a half-order (1/2 0) spot due to the 2×1 structure in RHEED patterns
$I_{(1/2\ 0)} / I_{(0\ 1/2)}$	Intensity ratio between half-order spots of (1/2 0) and (0 1/2)
$I_{(1/3\ 2/3)}$	Integrated intensity for a third - order spot due to the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure in RHEED patterns
$I(\text{HBC})$	O 1s photoelectron intensity for the high-binding energy component
$I(\text{LBC})$	O 1s photoelectron intensity for the low-binding energy component
$I(\text{O}_i)$	O 2p photoelectron intensity for the intermediate character between nonbonding and σ - bonding states
$I(\text{O}_\pi)$	O 2p photoelectron intensity for the π -bonding state
I_0	Si 2p photoelectron intensity of the Si^0 state for a clean Si surface
I_{Bulk}	Integrated intensity of a bulk diffraction spot due to the interface roughness in RHEED patterns
I_{EF}	Photoelectron intensity at the Fermi level
$I_{\text{O-1s}}(\text{TiO}_2)$	O 1s photoelectron intensity of the Ti^{4+} state for a TiO_2 crystal
$I_{\text{O-1s}}(\text{oxide})$	O 1s photoelectron intensity including all the oxidation states for the oxide layer grown on a Ti substrate
$I_{\text{O-2p}}$	O 2p photoelectron intensity
$I_{\text{O-KLL}}$	O KLL Auger electron intensity
$I_{\text{SS}}(E)$	Surface-state-derived photoelectron spectrum after background subtraction

I_{Si}	Si 2p photoelectron intensity of the Si^0 state for an oxidized Si surface
I_{SiO_2}	Si 2p photoelectron intensity of the Si^{4+} state for an oxidized Si surface
$I_{\text{Ti-2p}}(\text{Ti metal})$	Ti 2p photoelectron intensity of the nonoxidizing state for a Ti metal
$I_{\text{Ti-2p}}(\text{TiO}_2)$	Ti 2p photoelectron intensity of the Ti^{4+} state for a TiO_2 crystal
$I_{\text{Ti-2p}}(\text{oxide})$	Ti 2p photoelectron intensity including all the oxidation states for the oxide layer grown on a Ti substrate
I_{VB}	Photoelectron intensity obtained by integrating the valence band in a binding energy region of 0-2 eV
I_{∞}	Si 2p photoelectron intensity of the Si^{4+} state for a SiO_2 layer which is much larger in thickness than the mean free path of Si 2p photoelectron
L	Langmuirs (1 L = 1.3×10^{-4} Pa · s)
LBC	Low-binding energy component in O 1s photoelectron spectra
LIF	Laser-induced fluorescence
P_{O_2}	O_2 pressure in Pa
Q_{it}	Charges trapped by the defect states at the SiO_2/Si interface
R	Ti 2p photoelectron intensity ratio of all the oxidation states to the nonoxidizing state for the oxide layer grown on a Ti substrate
REELS	Reflection electron energy loss spectroscopy
RHEED-AES	Reflection high energy electron diffraction combined with Auger electron spectroscopy
R_{domain}	Ratio between the 2×1 and 1×2 domain of a $\text{Si}(001)$ surface
S_0	Initial sticking probability of O_2 molecule on a $\text{Si}(001)2 \times 1$ or a $\text{Ti}(0001)1 \times 1$ surface
SHG	Second harmonic generation
S_{TiO_2}	Photoelectron intensity ratio of O 1s to Ti 2p for a TiO_2 crystal
Si^0	Nonoxidizing state of a Si atom bonded with four silicon atoms
Si^{1+}	Oxidation state of a Si atom bonded with one oxygen and three silicon atoms
Si^{2+}	Oxidation state of a Si atom bonded with two oxygen and two silicon atoms
Si^{3+}	Oxidation state of a Si atom bonded with three oxygen and one silicon atoms
Si^{4+}	Oxidation state of a Si atom bonded with four oxygen atoms
T	Temperature of the substrate
T_{N}	Temperature of the nozzle of a supersonic molecular beam generator
TRAXS	Total reflection angle X-ray spectroscopy
Ti^0	Nonoxidizing state of a Ti atom
Ti^{1+}	Oxidation state of a Ti atom with a stoichiometry of Ti_2O
Ti^{2+}	Oxidation state of a Ti atom with a stoichiometry of TiO
Ti^{3+}	Oxidation state of a Ti atom with a stoichiometry of Ti_2O_3
Ti^{4+}	Oxidation state of a Ti atom with a stoichiometry of TiO_2

VL	Vacuum level
X_o	Oxide thickness
d	Oxide thickness in nano-meters
$h\nu$	Photon energy in electron volts
k	Reaction coefficient of O_2 molecule defined by multiplying the sticking coefficient by the O_2 flux impinging on a substrate surface
n_{Si}	Si atom density of a Si crystal ($= 5.00 \times 10^{22}$ atoms/cm ³)
n_{SiO_2}	Si atom density of a SiO_2 layer ($= 2.28 \times 10^{22}$ atoms/cm ³)
n_{Ti}	Ti atom density of a Ti substrate ($= 5.7 \times 10^{22}$ atoms/cm ³)
n_{TiO_2}	Ti atom density of a TiO_2 crystal ($= 3.2 \times 10^{22}$ atoms/cm ³)
n_{TiO_x}	Ti atom density of the oxide layer grown on a Ti substrate
t	Oxidation time
x	Stoichiometry of the oxide layer grown on a Ti surface
ΔBB	Changes of band bending
$\Delta h\nu$	FWHM of an excitation light for photoelectron spectroscopy in electron volts
$\Delta \phi$	Changes of work function
$\Delta \phi_{SDL}$	Changes of work function due to the surface dipole layer induced between adsorbed oxygen and silicon atoms
α	Asymmetric parameter in a Doniac-Sunjic line shape function
γ	Lifetime broadening due to the uncertainty principle given by $\hbar / \Delta t$ where Δt is the lifetime of a hole created in a core level
θ_0	Critical oxide coverage where the burstlike increase starts in oxide coverage
θ_i	Incident angle of a probe electron beam for RHEED observation
θ_{oxide}	Oxide coverage
λ_{Si}	Inelastic-scattering mean free path of Si 2p photoelectron moving through a Si crystal
λ_{SiO_2}	Inelastic-scattering mean free path of Si 2p photoelectron going through a SiO_2 layer
λ_{oxide}	Inelastic-scattering mean free path of Ti 2p photoelectron going through a TiO_2 layer
τ_0	Inverse of the initial increase rate in oxide coverage
ϕ	Work function

参考文献

- [1] M. Nishizawa, T. Yasuda, S. Yamasaki, K. Miki, M. Shinohara, N. Kamakura, Y. Kimura and M. Niwano, Phys. Rev. B **65**, 161302(R) (2002).
- [2] 関山明, 放射光 **16**, 159 (2003).
- [3] 小林啓介, 日本物理学会誌 **60**, 624 (2005).
- [4] 板谷謹悟, 日本物理学会誌 **54**, 947 (1999).
- [5] 宮本浩一郎, 石橋健一, 山口遼太郎, 木村康男, 石井久夫, 庭野道夫, 表面科学 **26**, 553 (2005).
- [6] 塙輝雄編: 実用真空技術総覧 (産業技術サービスセンター, 1990) p.827.
- [7] 吉村長光: マイクロ・ナノ電子ビーム装置における真空技術 (エヌ・ティー・エス, 2003).
- [8] M. A. Kelly, M. L. Shek, P. Pianetta, T. M. G. and M. R. Beasley, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2127 (2001)
- [9] D.F. Ogletree, H. Bluhm, C. S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3872 (2002).
- [10] H. Bluhm, M. Hävecker, A. K. Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, D. F. Ogletree and M. Salmeron, J. Chem. Phys. B **108**, 14340 (2004).
- [11] H.A. Al-Abadleh and V. H. Grassian, Surf. Sci. Rep. **52**, 63 (2003)
- [12] B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965)
- [13] J. E. L. Gomes and A. M. Huntz, Oxid. Metals **14**, 249 (1980).
- [14] 高桑雄二, 東北大学科学計測研究所報告 **47**, 53 (1999).
- [15] Y. Yamaguchi, K. Uwai and N. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3363 (1993).
- [16] P. H. Fuoss, D. W. Kisker, F. J. Lamelas, G. B. Stephenson, P. Imperatori and S. Brennan, Phys. Rev. Lett. **69**, 279 (1992).
- [17] 川村朋晃, 渡辺義夫, 内海裕一, 藤川誠司, 松井純爾, 籠島靖, 津坂住幸, 放射光 **14**, 128 (2001).
- [18] 宮崎誠一, 第34回 薄膜・表面物理基礎講座テキスト (JSAP Catalog Number: AP052348) (応用物理学会, 2005) p.25.
- [19] 村岡浩一, 鳥海明, 真空 **44**, 720 (2001).
- [20] 高桑雄二, 遠田義晴, 坂本仁志, 宮本信雄, 日本物理学会誌 **53**, 758 (1998).
- [21] S. A. Chambers, T. T. Tran and T. A. Hileman, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 83 (1995).
- [22] K. S. Kim, Y. Takakuwa, Y. Mori and S. Kono, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1695 (1996).
- [23] S. Ino, T. Yamanaka and S. Ito, Surf. Sci. **283**, 319 (1993).
- [24] 寺岡有殿, 吉越章隆, 盛谷浩右, 高桑雄二, 小川修一, 石塚眞治, 岡田美智雄, 福山哲也, 笠井俊夫, 放射光 **18**, 298 (2005).
- [25] 高桑雄二, 小川修一, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 触媒 **47**, 352 (2005).
- [26] J. M. Bussat, C. S. Fadley, B. A. Ludewigt, G. J. Meddeler, A. Nambu, M. Press, H. Spieler, B. Turko, M. West and G. J. Zizka, IEEE Trans. Nucl. Sci. **51**, 2341 (2004).
- [27] 南部英, 放射光 **18**, 28 (2005).
- [28] 松下智裕, 安居院あかね, 吉越章隆, 日本物理学会誌 **60**, 195 (2005).
- [29] 山部紀久夫, 半導体プロセス技術, 丹呉浩佑編 (培風館, 1998) p.138.
- [30] E. Kobeda and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 163 (1989).
- [31] S. T. Dunham, J. Appl. Phys. **71**, 685 (1992).
- [32] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, J. Electrochem. Soc. **132**, 2685 (1985).
- [33] M. K. Weldon, K. T. Queeney, J. Eng Jr., K. Raghavachari and Y. Chabal, Surf. Sci. **500**, 859 (2002).
- [34] K. Ohishi and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L675 (1994).
- [35] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson and R. F. W. Pease, Appl. Phys. Lett. **64**, 1383 (1994).
- [36] Y. Takakuwa, F. Ishida and T. Kawawa, Appl. Surf. Sci. **216**, 133 (2003).
- [37] M. Nagase, A. Fujiwara, K. Yamazaki, Y. Takahashi, K. Murase and K. Kurihara, Microelectron. Eng. **41/42**, 527 (1998).
- [38] 高橋康夫, 応用物理 **66**, 703 (1997).
- [39] 最近の研究の解説として, Fundamental Aspects of Silicon Oxidation, edited by Y. J. Chabal (Springer, Berlin, 2001).
- [40] 高桑雄二, 二瓶瑞久, 堀江哲弘, 宮本信雄, 東北大学科学計測研究所報告 **47**, 29 (1999).
- [41] 渡部平司, 宮田典幸, 市川昌和, 日本物理学会誌 **55**, 846 (2000).
- [42] 影島博之, 白石賢二, 植松真司, 固体物理 **37**, 61 (2002).
- [43] 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒 (東京図書, 2004).
- [44] Y. Shirotori, K. Sawada, K. Ozawa, K. Edamoto and S. Otani, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1725 (2003).
- [45] 本間禎一, 真空 **45**, 391 (2002).
- [46] 水野善之, 本間禎一, 真空 **45**, 409 (2002).
- [47] 藤田大介, 薄膜作製応用ハンドブック 権田俊一監修 (エヌ・ティー・エス, 2003) p. 196.

- [48] 解説書として, 齋藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫編訳, 金属の高温酸化 (内田老鶴圃, 1997) p.27.
- [49] D. P. Frikkel · M. V. Kuznetsov and E. V. Shalaeva, Phys. Met. Metallogr. **85**, 452 (1998).
- [50] C. Fonseca, A. Traverse, A. Tadjeddine and M. C. Belo, J. Electroanal. Chem. **388**, 115 (1995).
- [51] K. S. Lee and I. S. Park, Scripta Mater. **48**, 659 (2003).
- [52] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
- [53] 高桑雄二, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 水野善之, 頓田英機, 本間禎一, 表面科学 **24**, 500 (2003).
- [54] M. D. Banus, T. B. Reed and A. J. Strauss, Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).
- [55] 解説書として, 齋藤安俊, 丸山俊夫編訳, 固体の高イオン伝導 (内田老鶴圃, 1999) p.3.
- [56] V. E. Henrich, H. J. Zeiger and T. B. Reed, Phys. Rev. B **17**, 4121 (1978).
- [57] A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki, Surf. Sci. **84**, 355 (1979).
- [58] G. Hollinger and F. J. Himpsel, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 640 (1983).
- [59] M. Tabe, T. T. Chiang, I. Lindau and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **34**, 2706 (1986).
- [60] F. J. Grunthaner and P. J. Grunthaner, Surf. Sci. Rep. **1**, 65 (1986).
- [61] 高桑雄二, 表面科学 **23**, 536 (2002).
- [62] T. Engel, Surf. Sci. Rep. **18**, 91 (1993).
- [63] V. D. Borman, E. P. Gusev, Y. Y. Lebedinski and V. I. Troyan, Phys. Rev. Lett. **67**, 2387 (1991).
- [64] T. Hattori, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1528 (1993).
- [65] Y. Enta, Y. Miyanishi, H. Irimachi, M. Niwano, M. Suemitsu, N. Miyamoto, E. Shigemasa and H. Kato, Phys. Rev. B **57**, 6294 (1998).
- [66] T. Horie, Y. Takakuwa, and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4684 (1994).
- [67] 高桑雄二, 高輝度放射光がめざす戦略的応用研究 -Technology Vision SR 2010-, 尾嶋正治, 太田俊明, 神谷幸秀編著(東京大学 VSX 高輝度光源利用者懇談会, 1998年)p.61.
- [68] Y. Enta, Y. Takegawa, M. Suemitsu and N. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **100/101**, 449 (1996).
- [69] A. Yoshigoe, K. Moritani and Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3976 (2003)
- [70] F. Rochet, M. Froment, C. Dinterroches, H. Roulet and G. Dufour, Phil. Mag. B **59**, 339 (1989).
- [71] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin and L. Ortega, Phys. Rev. Lett. **75**, 4254 (1995).
- [72] 志村考功, 梅野正隆, 放射光 **10**, 286 (1997).
- [73] 金田千穂子, 山崎隆浩, 宇田毅, 内山登志弘, 寺倉清之, 表面科学 **20**, 732 (1999).
- [74] K. Tatsumura, T. Watanabe, D. Yamasaki, T. Shimura, M. Umeno and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 492 (2004).
- [75] 秋本晃一, 長谷川英司, 応用物理 **62**, 1128 (1993).
- [76] S. T. Cundiff, W. H. Knox, F. H. Baumann, K. W. Evans-Lutterodt, M. T. Tang, M. L. Green and H. M. van Driel, Appl. Phys. Lett. **70**, 1414 (1997).
- [77] J. H. Stathis and L. Dori, Appl. Phys. Lett. **58**, 1641 (1991).
- [78] T. Yamasaki, K. Kato and T. Uda, Phys. Rev. Lett. **91**, 146102 (2003).
- [79] 山崎聡, 表面科学 **24**, 648 (2003).
- [80] Ph. Avouris, F. Bozso and R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1387 (1987).
- [81] K. Kato and T. Uda, Phys. Rev. B **62**, 15978 (2000).
- [82] U. Memmert and M. L. Yu, Surf. Sci. **245**, L185 (1991).
- [83] 末光真希, 表面科学 **23**, 95 (2002).
- [84] T. Yasuda, N. Kumagai, M. Nishizawa, S. Yamasaki, H. Oheda and K. Yamabe, Phys. Rev. B **67**, 195338 (2003).
- [85] Y. Enta, Y. Miyanishi, H. Irimachi, M. Niwano, M. Suemitsu, N. Miyamoto, E. Shigemasa and H. Kato, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1716 (1998).
- [86] V. D. Borman, E. P. Gusev, Y. Y. Lebedinski and V. I. Troyan, Phys. Rev. B **49**, 5415 (1994).
- [87] J. V. Seiple and J. P. Pelz, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 772 (1995).
- [88] D. Sander and H. Ibach, Phys. Rev. B **43**, 4263 (1991).
- [89] D. G. Cahill and Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett. **60**, 326 (1992).
- [90] E. S. Tok, R. W. Price, A. G. Taylor and J. Zhang, Appl. Phys. Lett. **76**, 933 (2000).
- [91] A. A. ShklyaeV and T. Suzuki, Surf. Sci. **351**, 64 (1996).
- [92] R. E. Walkup and S. I. Raider, Appl. Phys. Lett. **53**, 888 (1988).
- [93] 総合的解説として, The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. 11, Surface Dynamics, edited by D. P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 2003).
- [94] B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins, J. Chem. Phys. **110**, 11574 (1999).
- [95] D. A. King and M. G. Wells, Surf. Sci. **29**, 454 (1972).
- [96] S. Ogawa and Y. Takakuwa, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1048 (2005).
- [97] 寺岡有殿, 吉越章隆, 放射光 **15**, 27 (2002).

- [98] 寺岡有殿, 吉越章隆, 表面科学 **22**, 530 (2001).
- [99] 寺岡有殿, 吉越章隆, 表面科学 **23**, 519 (2002).
- [100] 佐藤しんり: 光触媒とはなにか (講談社, 2004) p.97.
- [101] J. B. Bignolas and M. Bujor, Surf. Sci. **108**, L453 (1981).
- [102] V. H. Henrich, G. Dresselhaus and H. J. Zeiger, Phys. Rev. Lett. **36**, 1335 (1996).
- [103] 服部健雄, 応用物理 **56**, 1412 (1987).
- [104] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, Nature **399**, 758 (1999).
- [105] K. Nishizaki, H. Nohira, K. Takahashi, N. Kamakura, Y. Takata, S. Shin, K. Kobayashi, N. Tamura, K. Hikazutani and T. Hattori, Appl. Surf. Sci. **216**, 287 (2003).
- [106] 総合的な解説として, A. Ichimiya and P. I. Cohen, Reflection High Energy Electron Diffraction (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [107] L. H. Germer and C. H. Hartman, Rev. Sci. Instrum. **31**, 784 (1960).
- [108] S. Ino, Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- [109] J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- [110] T. Sakamoto, N.J. Kawai, T. Nakagawa, K. Ohta and T. Kojima, Appl. Phys. Lett. **47**, 617 (1985).
- [111] M. Hiroi, K. Koyama, T. Tatsumi and H. Hirayama, Appl. Phys. Lett. **60**, 1723 (1992).
- [112] R. Kosugi, Y. Takakuwa, K.S. Kim, T. Abukawa and S. Kono, Appl. Phys. Lett. **74**, 3939 (1999).
- [113] K.S. Kim, Y. Takakuwa, T. Abukawa and S. Kono, J. Cryst. Growth **186**, 95 (1998).
- [114] N. Sugiyama, A. Hashimoto and M. Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1576 (1991).
- [115] F. Maeda, Y. Watanabe and M. Oshima, Phys. Rev. Lett. **78**, 4233 (1997).
- [116] Y. Fujii, K. Narumi, K. Kimura, M. Mannami, T. Hashimoto, K. Ogawa, F. Ohtani, T. Yoshida and M. Asari, Appl. Phys. Lett. **63**, 2070 (1993).
- [117] 藤居義和, 木村健二, 万波通彦, 応用物理 **60**, 1207 (1991).
- [118] 太田俊明, 雨宮健太, 近藤寛, 放射光 **16**, 34 (2003).
- [119] S. Nikzad, C. C. Ahn and H. A. Atwater, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 762 (1992).
- [120] 谷城康真, 表面科学 **24**, 166 (2003).
- [121] T. Narusawa, S. Shimizu and S. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 721 (1978).
- [122] Y. Horio and A. Ichimiya, Surf. Sci. **164**, 589 (1985).
- [123] S. A. Chambers, T. T. Tran and T. A. Hileman, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 83 (1995).
- [124] H. Watanabe and M. Ichikawa, Rev. Sci. Instrum. **67**, 4185 (1996).
- [125] S. Hasegawa, H. Daimon and S. Ino, Surf. Sci. **186**, 138 (1987).
- [126] 井野正三, 大門寛, 長谷川修司, 松本裕敦, 応用物理 **56**, 843 (1987).
- [127] 山中俊朗, 井野正三, 表面科学 **15**, 585 (1994).
- [128] 福田安生, 表面科学の基礎と応用, 宮崎栄三編 (エヌ・ティ・エス, 1991) p.176.
- [129] F. Shimoshikiryo, Y. Takakuwa and N. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 123 (1998).
- [130] K. S. Kim, Y. Takakuwa, T. Abukawa and S. Kono, Surf. Sci. **410**, 99 (1998).
- [131] 高桑雄二, 石田史頭, 表面科学 **22**, 483 (2001)
- [132] Y. Takakuwa and F. Ishida, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 401 (2001).
- [133] Y. Takakuwa, F. Ishida and T. Kawawa, Appl. Surf. Sci. **190,20** (2002).
- [134] 小川修一, 高桑雄二, 真空 **47**, 235 (2004).
- [135] Y. Mizuno, A. Tanaka, Y. Takakuwa, F. Ishida, K. Takahiro, H. Tonda, K. Ishikawa, T. Takano, T. Ikeuchi, T. Okada, S. Yamaguchi and T. Homma, Met. High Tem. **17**, 13 (2000).
- [136] Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamauchi, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma, Appl. Surf. Sci. **216**, 395 (2003).
- [137] S. Yoshimura, D. D. Djayaprawira, M. Mikami, Y. Takakuwa and M. Takahashi, IEEE Trans. Mag. **38**, 1958 (2002).
- [138] H. Kahata and K. Yagi, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L858 (1989).
- [139] K. M. Horn, E. Chason, J. Y. Tsao, J. A. Floro and S. T. Picraux, Surf. Sci. **320**, 174 (1994).
- [140] N. Miyata, H. Watanabe and M. Ichikawa, Phys. Rev. B **58**, 13670 (1998).
- [141] H. Watanabe, T. Baba and M. Ichikawa, Appl. Phys. Lett. **74**, 3284 (1999).
- [142] J.J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data tables **32**, 1 (1985).
- [143] 高桑雄二, 石塚真治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 化学工業 **54**, 687 (2003).
- [144] A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kishinova and G. Paolucci, Surf. Sci. Rep. **49**, 169 (2003).
- [145] R. Denecke, Appl. Phys. A **80**, 977 (2005).
- [146] M. J. Gladys, A. A. El-Zein, A. Mikkelsen, J. N. Andersen

- and G. Held, MAX lab Activity Report 2004 (National Laboratory, Lund, Sweden, 2005) p. 136.
- [147] 日本化学会編, 実験化学講座 10 ・物質の構造 II 分光下 ・(丸善, 2005) p. 259.
- [148] L. Gori, R. Tommasini, G. Cautero, D. Giuressi, M. Barnaba, A. Accardo, S. Carrato and G. Paolucci, Nucl. Instrum. Methods A **431**, 338 (1999).
- [149] H. Ishii, S. Mamaishin, K. Tamura, W. G. Chu, M. Owari, M. Doi, K. Tsukamoto, S. Takahashi, H. Iwai, K. Watanabe, R. Shimizu and Y. Nihei, Surf. Interf. Anal. **37**, 211 (2005).
- [150] A. Liu, B. Woo and R. W. Odom, Rev. Sci. Instrum. **71**, 4144(2000).
- [151] 日本化学会編, 実験化学講座 10 ・物質の構造 II 分光下 ・(丸善, 2005) p. 348.
- [152] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, Suppl. 38-1, 642 (1999).
- [153] 小川修一, 高桑雄二, 石塚眞治, 水野善之, 頓田英機, 本間禎一, 寺岡有殿, 吉越章隆, 盛谷浩右, 鉢上隼介, JAERI-Tech 2004-046 (日本原子力研究所, 2004).
- [154] Y. K. Sun, D. J. Bonser and T. Engel, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2314 (1992).
- [155] 高桑雄二, 宮本信雄, 放射光 **7**, 215 (1994).
- [156] J. A. R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley, New York, 1967).
- [157] 日本化学会編, 化学総説 No.16 電子分光 (学会出版センター, 1977) p.12.
- [158] Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto, J. Cryst. Growth **136**, 328 (1994).
- [159] T. Horie, Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto, J. Cryst. Growth **136**, 344 (1994).
- [160] Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Hori, M. Niwano, N. Miyamoto, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori and H. Kato, Appl. Phys. Lett. **64**, 2013 (1994).
- [161] Y. Enta, T. Horie, N. Miyamoto, Y. Takakuwa, H. Sakamoto and H. Kato, Surf. Sci. **313**, L797 (1994).
- [162] Y. Enta, N. Miyamoto, Y. Takakuwa and H. Kato, Appl. Surf. Sci. **82/83**, 327 (1994).
- [163] H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Horie, T. Hori, T. Yamaguchi, N. Miyamoto and H. Kato, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 77 (1997).
- [164] H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, T. Horie and N. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **75**, 27 (1994).
- [165] H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, T. Horie, M. Suemitsu and N. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **107**, 68 (1996).
- [166] Y. Takakuwa, M. Nogawa, M. Niwano, H. Katakura, S. Matsuyoshi, H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1274 (1989).
- [167] Y. Takakuwa, M. Nogawa, H. Ishida, M. Niwano, H. Kato and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 7699 (1997).
- [168] R. I. G. Uhrberg and G. V. Hansson, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **17**, 133 (1991).
- [169] 鈴木敏之, 森口康夫, チタンのはなし (日本規格協会, 1995) p.37.
- [170] M. Wilde, 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 水野善之, 本間禎一, 真空 **45**, 458 (2002).
- [171] D. E. Eastman, Solid State Commun. **10**, 933 (1972).
- [172] L. Viscido and J. M. Heras, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 175 (1993).
- [173] 木村隆, 田沼繁夫, 井上雅彦, 鈴木峰晴, 橋本哲, 三浦薫, 表面科学 **23**, 450 (2002).
- [174] 木村隆, 西田憲二, 田沼繁夫, 井上雅彦, 鈴木峰晴, 橋本哲, 三浦薫, 表面科学 **25**, 212 (2004).
- [175] H. Watanabe, S. Fujita, S. Maruno, K. Fujita and M. Ichikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 7777 (1997).
- [176] 岩崎裕, 李楠, 吉信達夫, 表面科学 **20**, 435 (1999).
- [177] M. L. Knotek, Rep. Prog. Phys. **47**, 1499 (1984).
- [178] R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr., Surf. Sci. Rep. **12**, 243 (1991).
- [179] 高桑雄二, 東北大学科学計測研究所報告 **49**, 9 (2000).
- [180] M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa and N. Miyamoto, J. Appl. Phys. **68**, 5576 (1990).
- [181] M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- [182] Y. Mizuno, F. K. King, Y. Yamauchi, T. Homma, A. Tanaka, Y. Takakuwa and T. Momose, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1716 (2002).
- [183] T. Hoshino, M. Hata, S. Neya, Y. Nishioka, T. Watabe, K. Tatsumura and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3560 (2003).
- [184] T. Hoshino, M. Hata, S. Neya, Y. Nishioka, T. Watabe, K. Tatsumura and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6535 (2003).
- [185] Y. K. Kim and M. E. Rudd, Phys. Rev. A **50**, 3954 (1994).
- [186] K. Ellis, R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, A. McConkey, L. Andrić and G. C. King, J. Phys. B **27**, 3415 (1994).
- [187] 漆原宣昭, 諸橋智彦, 山本公, 岩井秀夫, 大岩烈, 表面科学 **25**, 217 (2004).
- [188] L. Kronik and Y. Shapira, Surf. Sci. Rep. **37**, 1 (1999).
- [189] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi and J. A.

- Yarmoff, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988).
- [190] J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife and M. N. Kabler, Phys. Rev. Lett. **64**, 1158 (1990).
- [191] W. Widdra, D. Bröcker, T. Gießel, I. V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P. M. Schmidt, R. Weber, I. Will and B. Winter, Surf. Sci. **543**, 87 (2003).
- [192] I. Jiménez and J. L. Sacedón, Appl. Phys. Lett. **68**, 3602 (1996).
- [193] S. Iwata and A. Ishizaka, J. Appl. Phys. **79**, 6653 (1996).
- [194] K. Hagimoto, T. Fujita, K. Ono, H. Fujioka, M. Oshima, K. Hirose and M. Tajima, Appl. Phys. Lett. **75**, 2011 (1999).
- [195] K. Hirose, K. Sakano, K. Takahashi and T. Hattori, Surf. Sci. **507-510**, 906 (2002).
- [196] 小林光, 表面科学 **16**, 251 (1995).
- [197] A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1967)
- [198] T. Suzuki, R. Souda, W. Maus-Friedrichs and V. Kempter, Phys. Rev. B **62**, 8306 (2000).
- [199] R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills and B. Johansson, Phys. Rev. B **53**, 3072 (1996).
- [200] P. J. Hardman, G. N. Raikar, C. A. Muryn, G. van der Laan, P. L. Wincott, G. Thornton, D. W. Bullett and P. A. D. M. A. Dale, Phys. Rev. B **49**, 7170 (1994).
- [201] Y. Takakuwa, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma, Nucl. Instrum. Methods B **200**, 376 (2003).
- [202] A. Yoshigoe, M. Sano and Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 7026 (2000).
- [203] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4253 (2002).
- [204] A. Yoshigoe and Y. Teraoka, Surf. Sci. **532-535**, 690 (2003).
- [205] C. U. S. Larsson, A. L. Johnson, A. Flodström and T. E. Madey, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 842 (1987).
- [206] P. McGrath, R. Cimino, W. Braun, G. Thornton and I. T. McGovern, Vacuum **38**, 251 (1988).
- [207] Y. Enta, D. Shoji, M. Shinohara, M. Suemitsu, M. Niwano, N. Miyamoto, Y. Azuma and H. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, Suppl. 38-1, 253 (1999).
- [208] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji and N. Miyamoto, J. Appl. Phys. **79**, 4373 (1996).
- [209] Y. Takakuwa, M. Nihei and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L480 (1993).
- [210] Y. Takakuwa, M. Nihei, T. Horie and N. Miyamoto, J. Non-Cryst. Solids **179**, 345 (1994).
- [211] Y. Takakuwa, M. Nihei and N. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 141 (1997).
- [212] T. Rusyanto, 池田正則, 長嶋直之, 表面科学 **18**, 85 (1997).
- [213] F. J. Grunthaler, P. J. Grunthaler, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian and A. Madhukar, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1443 (1979).
- [214] 川合真紀, 堂面一成, 表面科学・触媒科学への展開 (岩波書店, 2003) p.100.
- [215] P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer, Phys. Rev. B **16**, 4256 (1977).
- [216] S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C **3**, 285 (1970).
- [217] G. K. Wertheim, D. M. Riffe, J. E. Rowe and P. H. Citrin, Phys. Rev. Lett. **67**, 120 (1991).
- [218] S. S. Chao, J. E. Tyler, Y. Takagi, P. G. Pai, G. Lucovsky, S. Y. Lin, C.K. Wong and M. J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1574 (1986).
- [219] H. D. Shih and F. Jona, Appl. Phys. **12**, 311 (1977).
- [220] I. Vaquila, M. C. G. Passeggi, Jr., and J. Ferrer, Appl. Surf. Sci. **93**, 247 (1996).
- [221] M. Niwano, H. Katakura, Y. Takeda, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa and K. Yagi, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 195 (1991).
- [222] M. Niwano, H. Katakura, Y. Takeda, Y. Takakuwa, N. Miyamoto and M. Maki, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 339 (1992).
- [223] N. Terada, H. Ogawa, K. Moriki, A. Teramoto, K. Makihara, M. Morita, T. Ohmi and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3584 (1991).
- [224] T. Eickhoff, V. Medicherla and W. Drube, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **137-140**, 85 (2004).
- [225] S. Dreiner, M. Schürmann, M. Krause, U. Berges and C. Westphal, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 405 (2005).
- [226] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y. C. Chao and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. **69**, 1588 (1992).
- [227] Y. Harada, M. Niwa, T. Nagatomi and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 560 (2000).
- [228] P. A. Lee, K. F. Stork, B. L. Maschhoff, K. W. Nebesny and N. R. Armstrong, Surf. Interf. Anal. **17**, 48 (1991).
- [229] C. Oviedo, J. Phys. Condens. Matter **5**, A153 (1993).
- [230] A. F. Carley, P. R. Chalker, J. C. Riviere and M. W. Roberts, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **83**, 351 (1987).
- [231] 日本表面科学会編, X線光電子分光法 (丸善, 2003) p.112.
- [232] 高桑雄二, 石塚真治, 吉越章隆, 寺岡有殿, 盛谷浩右, 小川修一, 水野善之, 頓田英機, 本間

禎一, 真空 **47**, 457 (2004).

[233] A. Azoulay, N. Shamir, E. Fromm and M. H. Mintz, Surf. Sci. **370**, 1 (1997).

[234] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interf. Anal. **1**, 2 (1979).

[235] A. Jablonski and C. J. Powell, Surf. Sci. Rep. **47**, 33 (2002).

[236] Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wilk, R. M. Wallace, L. C. Feldman and S. P. Tay, Appl. Phys. Lett. **71**, 2764 (1997).

[237] T. Katayama, H. Yamamoto, M. Ikeno, Y. Mashiko, S. Kawazu and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4172 (1999).

[238] T. Katayama, H. Yamamoto, M. Ikeno, Y. Mashiko, S. Kawazu and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L770 (1999).

[239] M. C. Schabel, I. M. Vitomirov, G. D. Waddill and J. H. Weaver, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **56**, 211 (1991).

[240] M. B. Webb, F. K. Men, B. S. Swartzentruber and M. G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2658 (1990)

[241] W. E. Packard, N. Dai, J. D. Dow, R. C. Jaklevic, W. J. Kaiser and S. L. Tang, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3512 (1990).

[242] S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa, Thin Solid Films **508**, 169 (2006).

[243] C. Ebner, J. V. Seiple and J. P. Pelz, Phys. Rev. B **52**, 16651 (1995).

[244] N. Kitamura, M. G. Lagally and M. B. Webb, Phys. Rev. Lett. **71**, 2082 (1993).

[245] J. Hölzl and F. K. Schulte, Solid Surface Physics (Springer, Berlin, 1979).