

水素終端シリコン表面の酸化と水素の役割

財満鎮明・池田浩也*・安田幸夫*

名古屋大学先端技術共同研究センター ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

*名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

(1999年5月11日受理)

Role of Hydrogen Atoms in the Initial Oxidation Processes of H-Terminated Si(100) Surfaces

Shigeaki ZAIMA, Hiroya IKEDA* and Yukio YASUDA*

Center for Cooperative Research in Advanced Science and Technology, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

*Department of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received May 11, 1999)

Initial oxidation processes and local bonding structures of hydrogen-terminated Si(100)-2×1 and H₂O-terminated Si(100)-2×1 surfaces have been examined by high-resolution energy loss spectroscopy (HREELS). The hydrogen adsorption on Si(100) surfaces suppress the oxidation of dimer bond sites, and oxygen atoms preferentially adsorb on one of the two back-bond sites of surface Si atoms. On the other hand, oxidation proceeds randomly up to an oxygen coverage of 3 ML on H-terminated Si(111) surfaces. The Si-O-Si bonds formed on H-terminated Si(100) surfaces are more relaxed than those on clean Si(100) surfaces, which is considered to originate from the change in bond angles of Si-O-Si bonds. The H₂O-terminated Si(100)-2×1 surfaces are also stable for the adsorption of oxygen molecules. However, the uptake of oxygen atoms of Si-OH species into back-bond sites occurs even at room temperature by the reaction of H₂O-terminated Si(100) surfaces with atomic hydrogen.

1. はじめに

シリコン表面上に吸着した水素原子は、表面反応や薄膜形成過程に対して多彩な役割を演じることが知られている。シリコン清浄表面には未結合手が存在する。水素原子によりその未結合手が終端されると、表面は化学的に不活性になり、その結果、表面の自然酸化は抑制される¹⁾。また、SiH₄などの水素化合物原料ガスを用いたシリコン表面上でのエピタキシャル成長においても、未結合手に吸着した水素原子が吸着・解離反応を阻害するため、表面吸着水素原子の脱離が成長速度を律速することが知られている^{2, 3)}。その他にも、Ge/Siや金属/Siなどのヘテロエピタキシャル成長系では、表面吸着水素が反応種の表面泳動や成長過程に影響を与え、水素が表面原

子の置換反応（表面偏析）の抑制⁴⁾や3次元島成長の抑制⁵⁾などのサーファクタント的な効果を示すこと、あるいは水素誘起反応により特異な表面構造（ナノ構造）が形成される⁶⁾ことなどが報告されている。

シリコン表面の酸化に対しては、上述のような自然酸化の抑制のみならず、酸化反応の素過程自身やSi-O-Si結合構造の緩和などに表面吸着水素が影響を与えることが明らかとなっている⁷⁻¹⁰⁾。特に、シリコン超々大規模集積回路（ultra-large scale integrated circuit: ULSI）分野では、原子尺度で平坦な表面¹¹⁾や制御されたSiO₂/Si界面を得るための手段として水素終端処理に興味を持たれており、酸化初期過程に与える水素の効果を明らかにすることが重要となっている。本稿では、水素終端および水終端Si(100)-2×1表面の酸化過程を高分解能電子エネルギー損失分光法（high-resolution electron energy loss spectroscopy: HREELS）により調べた結果を紹介し、シ

E-mail: zaima@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

リコン表面の酸化過程や酸化膜の結合状態に与える水素の役割について述べる。

2. 実験方法

シリコン表面の水素終端および酸化等は全て超高真空中で行った。本実験に用いた超高真空チェンバには、HREELS 装置、低速電子回折 (low-energy electron diffraction: LEED) / オージェ分光 (Auger electron spectroscopy: AES) 装置が備えられており、到達真空度は 4×10^{-8} Pa 以下であった。さらに、チェンバには水素、重水素および酸素ガスを導入するためのガス導入系とガス分子を解離するためのタングステンフィラメントが取り付けられている。

実験には、主に p 型の Si(100) 基板を用い、化学洗浄後に超高真空チェンバ内で約 1200°C で加熱することにより清浄化を行った。清浄表面での炭素および酸素のオージェ電子ピーク強度は検出限界以下であり、また表面が 2×1 超周期構造を持つことを LEED 観察により確認した。実験には、水素 (重水素) 終端および水終端表面を用いた。これらの表面は、熱清浄化後、室温で原子状水素 (重水素) あるいは水分子を飽和吸着させることにより作製した。水素終端表面は化学的に不活性であるため、真空チャンバ内でシリコン表面を原子状酸素に暴露することにより酸化を行った。原子状水素、原子状重水素および原子状酸素は、約 1500°C に加熱したタングステンフィラメントを用いて分子を解離することにより生成した。

HREELS 測定は、鏡面反射条件で室温にて行った。入射電子線のエネルギーは 7.4 eV であり、入射角および出射角は表面垂直方向に対して 55° であった。酸化膜厚は AES により評価を行った。酸化膜厚の単位として用いたモノレイヤー (monolayer: ML) は、吸着酸素原子密度が表面シリコン原子密度 (Si(100) 面では $6.78 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) に等しい場合を 1 ML とした。

3. 水素終端 Si(100)- 2×1 表面の酸化過程

Fig. 1 は、重水素で終端された Si(100)- 2×1 (monodeuteride) 表面を室温で原子状酸素により酸化した場合の HREELS スペクトルの変化を示している。ただし、図中の露出量は酸素分子に対して示してあり、酸素分子の解離率は約 0.12% と見積もられている¹²⁾。酸素露出量の増加と共に、約 130 meV の損失エネルギー位置に Si-O-Si 結合の反対称伸縮振動 (asymmetric stretching) モード¹³⁾のピークと約 80 meV に Si-OD 結合の伸縮振動モードのピークが現れることがわかる¹⁴⁾。一方、図中に破線で示した損失エネルギーは、それぞれ Si-O-Si 結合の対

称変角振動 (symmetric bending) と対称伸縮振動 (symmetric stretching) モード¹⁵⁾のピーク位置を示しているが、露出量 2000 L (ほぼ酸素被覆率 0.8 ML に対応する) まではほとんどピークは観測されない。

水素終端 Si(100)- 2×1 表面における酸化サイトとしては、表面 Si 原子間のダイマー結合 (dimer bond) サイトと表面と第2層の Si 原子間のバックボンド (back bond) サイトがある。本実験では鏡面反射条件で HREELS 測定を行っているため、スペクトルには双極子散乱に起因するピークが現れ、しかも表面垂直双極子選択則により、表面に垂直な方向の振動成分のみを検知することになる¹⁵⁾。したがって、酸素原子が表面のダイマー結合に吸着した場合には、図中の破線のエネルギー位置に対称変角振動と対称伸縮振動モード¹⁵⁾のピークが現れることが期待できる。すなわち、Fig. 1 の結果は、水素終端 Si(100)- 2×1 表面の酸化は、ダイマー結合からではなく、主にバックボンドから酸化が進行することを示している。清浄表面においては、酸化はバックボンドから始まるという報告¹³⁾とダイマー結合から始まるという報告¹⁶⁾の両者がある。理論計算においては、清浄表面での安定な吸着サイトはバックボンドサイトであることが結論されている¹⁷⁾。われわれの走査トンネル顕微鏡/トンネル分光法 (STM/STS) による実験結果では、 2×1 ダイマー構造が観測される領域においてもバックボンドサイトに吸着している酸素原子が存在することが明らかとなっている¹⁸⁾。いずれにしても、清浄表面の場合に比較すると、水素終端表面ではダイマー結合への酸素吸着はバックボンドよりも遅く、水素終端によりバックボンドの結合が弱くなっている可能性が考えられる。

次に、酸化の進行過程を Si-D の伸縮振動ピークエネルギーの変化から見てみることにする。Si-H あるいは Si-2H の伸縮振動モードは、水素原子と結合した Si 原子の他のボンドに酸素原子が結合することにより、その振動エネルギーが変化し、そのエネルギーのシフト量はシリコンと結合した酸素原子の数に依存することが報告されている^{19, 19)}。これは、電気陰性度が大きい酸素原子と結合するために Si から酸素へ電荷移動が起こり、Si-H 結合にかかわっている軌道が s 軌道的になり、Si-H 結合の距離が短くなるため²⁰⁾と考えられている。本実験においては、分解能の関係から O-Si-D、2 O-Si-D、3 O-Si-D のすべてのピークを完全に分離することはできず、2 つのピークが観測された。それぞれのエネルギーから、低エネルギー側のピークは酸素電子が零あるいは 1 個結合した場合 (nO-Si-D: $n \leq 1$) であり、高エネルギー側のピークは 2 個あるいは 3 個結合した場合 (nO-Si-D: $n \geq 2$) と考えられる。Fig. 2 (a) は、Si-D 伸縮振動モ

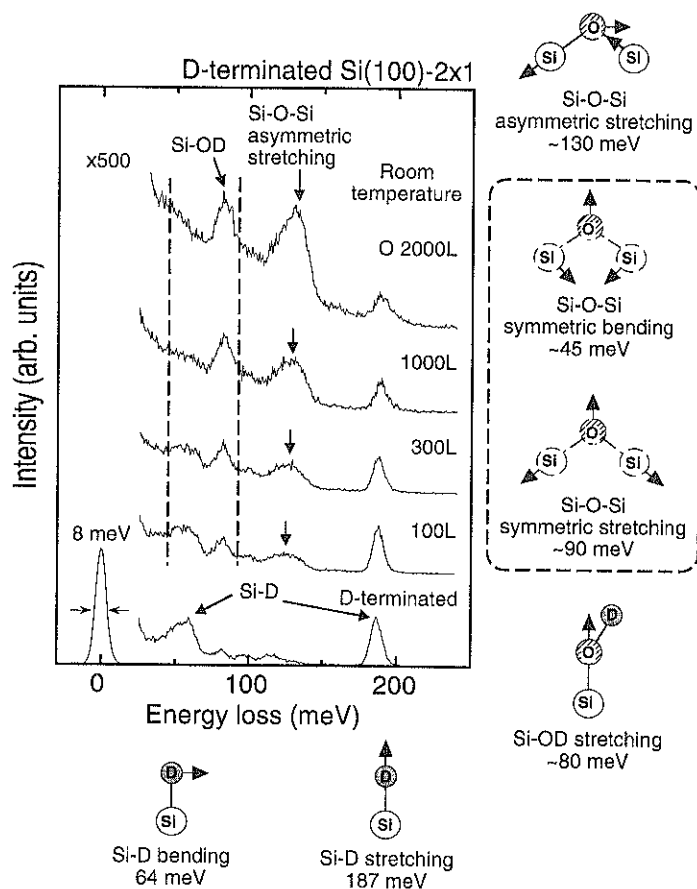


Fig. 1 HREELS spectra of D-terminated Si(100)-2 $\times$ 1 surfaces before and after exposing to atomic oxygen at room temperature.

ードのそれぞれのピーク強度を酸化膜厚に対してプロットしたものである²¹⁾。強度は全ピーク強度で規格化している。図中の実線や破線は、後述のシミュレーション結果を示している。酸化膜厚 0.6 ML までは、2 個以上の酸素原子が吸着した状態はほとんど観測されない。すなわち、0.6 ML 程度までは酸素原子はバックボンドサイトにランダムに吸着するのではなく、表面 Si 原子の 2 つのバックボンドの片方のサイトに優先的に吸着することを示唆している。同様の結果は、水素終端 Si(100)-1 $\times$ 1(dihydride) 表面においても得られており、0.8 ML 程度まで 2 個目の酸素原子のバックボンドへの吸着は観測されていない⁷⁻⁹⁾。

上述の状況をよりわかり易くするために、以下に示すようなシミュレーションを行った。Fig. 2 (b) に示すように、隣り合ったサイトに酸素原子が吸着していないバックボンドサイトへの酸素原子の吸着確率を 1 とし、隣り合ったサイトに酸素原子が吸着している場合のバック

ボンドへの吸着確率を a 、またダイマー結合サイトへの吸着確率を c として、 a と c を変化させて酸化が進行していく様子を再現した。Fig. 2 (a) に、 $a=c$ とした場合のシミュレーション結果を実線あるいは破線で示している²¹⁾。図から明らかなように、酸素原子の吸着サイトに選択性が無くランダムに酸化が進行する場合 ($a=c=1$) には、実験結果は再現できない。一方、2 個目の酸素原子の吸着確率が 1 個目の 1/10 程度であれば、ほぼ実験結果が説明できることがわかる。1 $\times$ 1 表面では、2 個目の酸素原子が吸着する確率として、この場合よりもさらに小さい値が見積もられている¹²⁾。

このような、2 段階の酸化過程が起こる理由は、まだ必ずしも明確ではないが、後述のような 2 つ目のバックボンドサイトが酸化される際に誘起される Si-O-Si 結合の構造緩和が関係していると考えられる。すなわち、Si-O-Si 結合の構造緩和によりむしろ周囲に与える歪は大きくなると考えられるため、酸化初期には隣り合うサイ

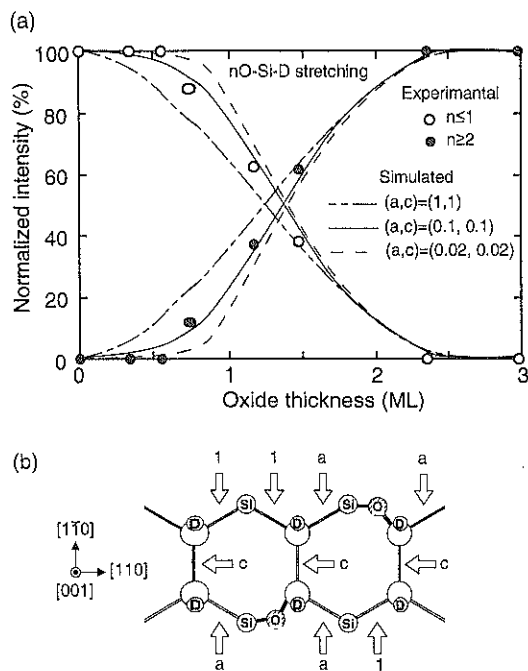


Fig. 2 (a) Normalized peak intensities of Si-D stretching modes of D-terminated Si(100)-2×1 surfaces oxidized at room temperature, as a function of oxide thickness. Simulated results are also shown by changing the oxygen adsorption probability for each site. (b) Schematic diagram of the simulation model.

トに酸素原子が吸着するよりは離れたサイトに吸着する方がエネルギー的に安定であると考えられる。このような2段階の酸化過程が存在することは、酸化速度の結果からも推察できる。水素終端表面では、2段階目の酸化が始まるまでは酸素吸着速度はラングミュア型で良く説明できる^{12, 22)}。それに対して、清浄表面では初期酸化速度が大きく、ラングミュア型の速度式ではフィッティングできない。

Fig. 2と同様の実験を水素終端 Si(111)-1×1 表面に対して行った。Fig. 3 は、Si-H 伸縮振動モードのピークを分離した結果である²³⁾。Si(111) 面の場合には、酸素原子と結合していない場合 ($n=0$)、1つの酸素原子と結合した場合 ($\text{O-Si-H}: n=1$)、2つあるいは3つの酸素原子と結合した場合 ($\text{nO-Si-H}: n=2, 3$) の3つにピークは分離できる。それぞれのピーク強度は、全ピーク強度で規格化してある。図中の破線は表面 Si 原子の3つのバックボンドが3 ML までランダムに酸化されとした場合の各ピーク強度のシミュレーション結果である。実験結果の各点の変化の様子とシミュレーション結果が良く対応していることがわかる。すなわち、(111) 面で

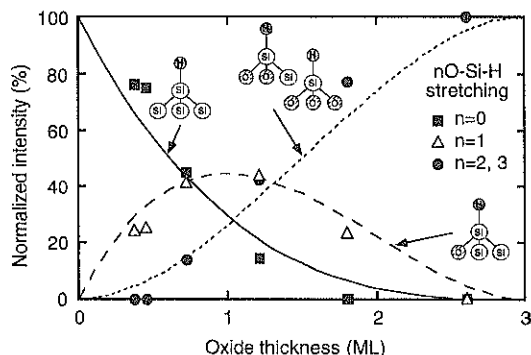


Fig. 3 Normalized peak intensities of Si-H stretching modes of H-terminated Si(111)-1×1 surfaces oxidized at room temperature, as a function of oxide thickness.

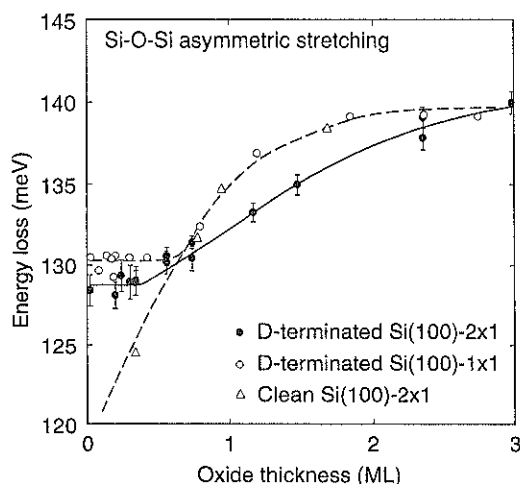


Fig. 4 Changes in the loss energy of a Si-O-Si asymmetric stretching mode with increasing oxide thickness for D-terminated Si(100)-2×1 and -1×1, and clean Si(100)-2×1 surfaces.

は表面 Si 原子の3つのバックボンド全てに酸素が吸着するまで酸化はランダムに進行し、(100) 面のような片方のバックボンドへの優先的な酸化はほとんど起こらないと考えることができる。(111) 面と(100) 面でこの差が生じる原因として、表面構造の相連による歪緩和の仕方の差が関係している可能性がとえられる。

Si-O-Si 反対称伸縮振動ピークのエネルギーの酸化膜厚依存性を Fig. 4 に示す²¹⁾。図中には、比較のため、清浄表面と重水素終端 Si(100)-1×1 表面の結果についても示している。吸着種の振動エネルギーは、結合の力定数と角度を反映している。熱酸化膜の Si-O-Si 結合の振動エネルギーは約 145 meV であることから、Fig. 4 の結

果は酸化膜厚の増加と共に Si-O-Si 結合が構造緩和して行くことを示している。注目すべき点は、約 0.6 ML 以下の酸化膜厚においては、表面構造の差にもかかわらず、重水素終端された 1×1 と 2×1 表面でほぼ同様なピークエネルギーの振舞いを示すことである。清浄表面の場合に比較して、水素終端表面では酸化の初期から Si-O-Si 結合の振動エネルギーが高エネルギー側にシフトしており、しかも 1 ML 以下の酸化膜厚ではそのエネルギー変化は非常に小さい。すなわち、水素終端表面では酸化初期から Si-O-Si 結合が緩和しており、表面吸着水素が緩和を誘起する効果を持っていることを示している。

Si-O-Si 結合の反対称伸縮振動と対称変角振動モードによる損失エネルギーから、中心力ネットワークモデルを用いて求めた力定数と結合角の酸化膜厚依存性を Fig. 5 に示す²¹⁾。表面にダイマー結合の存在する清浄表面と重水素終端 2×1 表面では、酸化膜厚に対する力定数の変化はほぼ同じである。一方、重水素終端された場合には、表面構造によらず結合角の酸化膜厚依存性はほとんど無く、しかも清浄表面よりも結合角は小さくなっている。このことは、Si-O-Si 結合の構造緩和に与える水素

の効果は、主に結合角の変化として現れることを示唆している。

以上のように、Si(100) 表面が水素終端されることで、ダイマー結合への酸素吸着は抑制され、しかも酸化初期の表面 Si 原子の片方のバックボンドサイトの優先的酸化や Si-O-Si 結合の構造緩和に水素が影響を与えていると考えられる。

4. Si(100) 表面の水吸着と水素誘起酸化

水分子は、Si 表面上に室温でもほぼ吸着確率 1 で解離吸着することが知られている^{9, 24)}。Fig. 6 は水吸着した Si(100) 表面およびその表面を 1136 L の酸素分子 (W filament off) および原子状酸素 (W filament on) に暴露した場合の HREELS スペクトルを示している²⁴⁾。水分子が飽和吸着した表面では、100 meV に Si-OH 結合の伸縮振動と、76 および 256 meV にそれぞれ Si-H 結合の変角 (bending) および伸縮振動モードのピークが観測できる。LEED 観察の結果からは、この表面は 2×1 構造であることがわかっている。すなわち、水分子は解離吸着し、ダイマーの両側の未結合手をそれぞれ H と OH

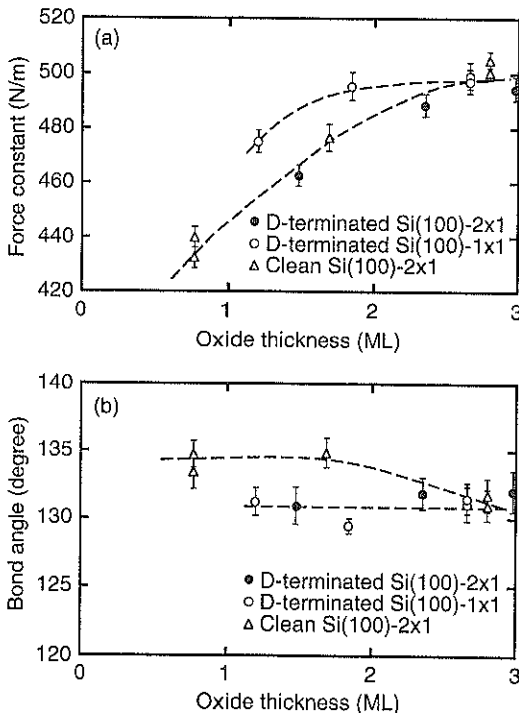


Fig. 5 (a) Force constants and (b) bond angles of Si-O-Si bonds evaluated by using the central-force-network model for D-terminated Si(100)- 2×1 and - 1×1 , and clean Si(100)- 2×1 surfaces, as a function of oxide thickness.

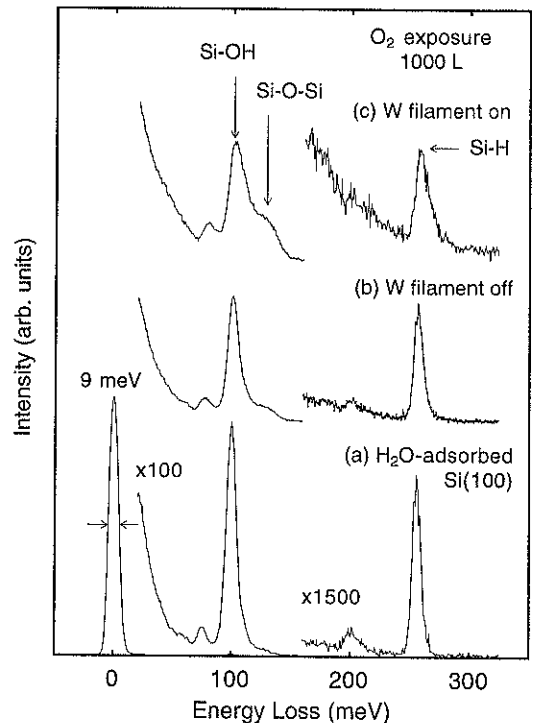


Fig. 6 HREELS spectra of (a) an H_2O -adsorbed Si(100)- 1×1 surface and the surfaces exposed to molecular oxygen of 1136 L (b) without and (c) with W-filament heating at room temperature.

基で終端すると考えられる。ただし、24と210 meVのエネルギーに水分子の振動を示す小さなピーク (Fig. 7中の矢印のエネルギー位置) も観測されることから、分子状の吸着も極僅かではあるが存在していることがわかる^{9, 24)}。

このような水分子により終端された表面も水素終端表面と同様に酸化に対して安定となる²⁴⁾。Fig. 6に見られるように、水終端面を酸素分子に露出してもスペクトルはほとんど変化しない。一方、原子状酸素に露出した場合には、Fig. 1の場合と同様に Si-O-Si 反対称伸縮振動モードのピークのみが観測される。すなわち、水終端面においても、初期酸化サイトはダイマー結合ではなく、バックボンドであると結論できる。

水終端面 Si(100) 面を、室温で原子状水素に露出した場合の HREELS スペクトルの変化を Fig. 7 に示す²⁴⁾。原子状水素の露出量の増加と共に、Si-O-Si 反対称伸縮振動モードと、Si-2 H 結合の縦揺れ振動 (wagging)、変角はさみ振動 (scissors)、伸縮振動の各モードに対応するそれぞれのピークが大きくなり、12000 L では Si-OH のピークは非常に小さくなる。このことは、水終端面に原子状水素を露出することにより、ダイマー結合が切れて Si-2 H が生成される反応と Si-OH から水素原子が H₂ として脱離して酸素原子がバックボンドに取り込まれる反応が起きることを意味している²⁴⁾。同様な Si-OH 種からのバックボンドへの酸素の取込みは、基板温度を約 150°C に上げた場合にも観測されている⁹⁾。また、これらのことは、Si-OH から H が取れた Si-O のような結合状態、すなわち Si 原子の未結合手に酸素原子が吸着した状態は安定ではなく、そのような状態が生成されると酸素原子は安定なバックボンドサイトへと容易に移動することを示している²⁵⁾。

さらに、Fig. 1 の重水素終端表面の酸化のスペクトルにおいても、僅かな量ではあるが Si-OD 結合が生成されていることがわかる。したがって、水素終端表面の原子状酸素による酸化過程においては、バックボンドへの直接的な酸素吸着過程の他に、Si-OH の生成を介した反応経路も存在すると考えられる。

以上のように、原子状酸素による Si-OH からの水素引き抜き反応により、低温でも酸素のバックボンドへの取込みが促進されることが興味深い。

5. 酸化による Si-H 結合の安定化

最後に、酸化膜形成後に表面に存在する水素原子の結合状態について述べる。Fig. 8 は、重水素終端 Si(100)-1×1 表面上に室温で膜厚約 0.8 ML の酸化膜を形成した後に、基板温度を上昇させて熱処理を行い、熱処理後の

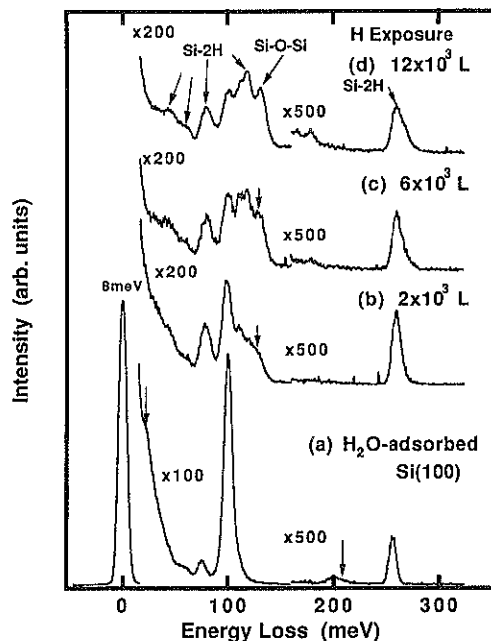


Fig. 7 HREELS spectra of (a) an H₂O-adsorbed Si(100) surface and the surfaces exposed to atomic hydrogen of (b) 2×10^3 , (c) 6×10^3 and (d) 1.2×10^4 L at room temperature.

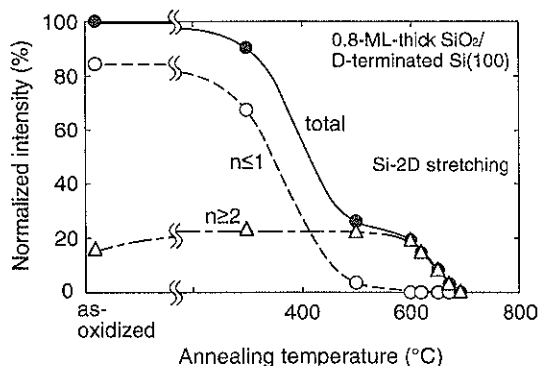


Fig. 8 Changes in the intensities of Si-2 D stretching modes of 0.8-ML-thick oxide films formed on D-terminated Si(100)-1×1 surfaces at room temperature, as a function of annealing temperature.

Si-2 D 伸縮振動モードのエネルギー損失ピーク強度を測定した結果である¹⁰⁾。損失ピーク強度は、室温で酸化後の全 Si-2 D 強度で規格化している。また、それぞれの損失ピークのエネルギー位置が熱処理により変化しないことも確認している。 $n \leq 1$ の Si-2 D ピーク強度は、熱処理温度の増加とともに減少し、500°C 付近でほぼ完全に消失することがわかる。このとき、AES 測定によつ

て、500°Cの熱処理では吸着酸素量に変化はなく、 $n \leq 1$ のSi-2Dピーク強度の減少が酸化膜の蒸発（あるいは酸素の脱離）とは無関係であることを確認している。また、500°Cの熱処理により、重水素はSi(100)表面からほぼ完全に脱離することも別の実験により確認している。すなわち、 $n \leq 1$ の結果は、清浄表面からの重水素の脱離と同様の振る舞いであると結論できる¹⁰⁾。

一方、2個以上の酸素原子と結合した $n\text{O-Si-2D}$ ($n \geq 2$)では、600°Cの熱処理まで安定にSi-D結合が存在することがわかる。600°C以上での強度の低下は酸化膜の蒸発に起因しており、2ML程度の酸化膜厚では、700°C以上でもSi-D結合は安定に存在することがわかっている¹⁰⁾。以上のことは、Si-D結合は、バックボンドに酸素原子が2個吸着することにより安定化されることを示している。

先に述べたように、Si-D伸縮振動モードの損失ピーク位置の高エネルギーシフトは、Si-D結合距離が短くなることによる力定数の増加を反映していると考えられる。一方、力定数と結合エネルギーは、それぞれポテンシャルの曲率とポテンシャルの深さに対応した独立の量であるが、経験的には力定数の増加とともに結合エネルギーが大きくなることが知られている。Si-2Dの振動エネルギーは、188 meV ($n=0$) から、吸着酸素の数により193 meV ($n=1$)、201 meV ($n=2$)と変化する²⁰⁾。したがって、酸素原子が2個吸着した場合にSi-D結合の振動エネルギーが比較的大きく変化しており、このときにSi-D間の結合エネルギーも大きくなると考えられる。前述のSi-O-Si結合の構造緩和とSi-H結合状態の変化との関係についての詳細は現在のところ不明であるが、酸素の吸着によりSi-H結合が強くなることは理論計算においても示されている²⁷⁾。

6. ま と め

水素終端シリコン表面の酸化過程と水素が与える影響について述べた。Si(100)表面に吸着した水素は、ダイマー結合への酸素原子の吸着を抑制し、しかも表面Si原子の片方のバックボンドサイトへの選択的反応を誘起する。ただし、このような選択的酸化過程は(100)面の特徴であり、Si(111)表面では起こらないと考えられる。また、水素終端表面上に形成されるSi-O-Si結合は、清浄表面に比較して緩和した構造を持ち、その構造緩和は主に結合角の緩和として起こることが明らかとなった。一方、Si-H結合は、Si原子のバックボンドに2個の酸素原子が吸着することにより安定化される。

水終端表面も、未結合手が水素原子およびOH基で終端されることにより酸化に対して不活性になる。しかし、

室温での原子状水素露出によってOH基の水素原子が引き抜かれると、酸素原子は容易にバックボンドサイトに移動する。このことは、水素介在反応による低温酸化の可能性を示唆している。

本稿で示したような水素が関与した選択的吸着や局所的な構造緩和は、いずれも酸化に伴う局所的な歪の発生と関係していると考えられる。今後、局所的な歪が電子状態に与える影響や電気的特性との関係を明確にする必要がある。

文 献

- 1) N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa and T. Ajioka: Appl. Phys. Lett. **56**, 451 (1990).
- 2) S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach and P.A. Halbert: J. Chem. Phys. **92**, 3144 (1990).
- 3) Y. Yasuda, Y. Koide, A. Furukawa and S. Zaima: J. Appl. Phys. **73**, 2288 (1993).
- 4) S. Zaima, K. Sato, T. Kitani, T. Matsuyama, H. Ikeda and Y. Yasuda: J. Cryst. Growth **150**, 944 (1995).
- 5) M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras and R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 6) 片山光浩, 柳 正鐸, 久保 理, A.A. Saranin, Z.V. Zotov, 尾浦憲治郎: 表面科学 **19**, 579 (1998).
- 7) H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1069 (1996).
- 8) H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima and Y. Yasuda: Appl. Surf. Sci. **104/105**, 354 (1996).
- 9) Y. Yasuda, H. Ikeda and S. Zaima: Appl. Surf. Sci. **113/114**, 579 (1997).
- 10) Y. Nakagawa, M. Higashi, H. Ikeda, S. Zaima and Y. Yasuda: Appl. Surf. Sci. **130-132**, 192 (1998).
- 11) G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- 12) H. Ikeda, Y. Nakagawa, S. Zaima, Y. Ishibashi and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3422 (1999); J.C. Batty and R.E. Stickney: J. Chem. Phys. **51**, 4475 (1969).
- 13) J.A. Schaefer and W. Göpel: Surf. Sci. **155**, 535 (1985).
- 14) H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann: Solid State Commun. **42**, 457 (1982); H. Froitzheim, U. Köhler and H. Lammering: Surf. Sci. **149**, 537 (1985).
- 15) H. Ibach and D.L. Mills: "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations" (Academic Press, New York, 1982) p. 298.
- 16) H. Bu and J.W. Rabalais: Surf. Sci. **301**, 285 (1994).
- 17) T. Uchiyama and M. Tsukada: Phys. Rev. B **53**, 7917 (1996).
- 18) H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1593 (1996).
- 19) J.A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Göpel and G.J. Lapeyre: Surf. Sci. **139**, L 209 (1984).
- 20) G. Lucovsky: Solid State Commun. **29**, 571 (1979).
- 21) H. Ikeda, Y. Nakagawa, K. Sato, M. Higashi, S. Zaima

- and Y. Yasuda: *Thin Solid Films* **343-344**, 408 (1999).
- 22) H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima, H. Iwano and Y. Yasuda: *J. Appl. Phys.* **77**, 5125 (1995).
- 23) H. Ikeda, Y. Nakagawa, M. Toshima, S. Furuta, S. Zaima and Y. Yasuda: *Appl. Surf. Sci.* **117/118**, 109 (1997).
- 24) H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima and Y. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2191 (1995).
- 25) K. Sakata, A. Tachibana, S. Zaima and Y. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4962 (1998).
- 26) H. Ikeda, S. Furuta, S. Zaima and Y. Yasuda: *Proc. of the 3rd Int. Symp. on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, Los Angeles (1996) p. 709.
- 27) A. Tachibana: *Abst. of JRCAT Int. Workshop on Science and Technology of Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces*, Tsukuba (1997) p. 25.