部分酸化 Si(001)表面の O2 並進運動エネルギー誘起酸化と その場放射光光電子分光観察[†]

寺岡 有殿・吉越 章隆

日本原子力研究所 📼 679 5148 兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目11

(2001年3月12日受付; 2001年5月10日掲載決定)

In Situ Photoemission Spectroscopy Using Synchrotron Radiation for O₂ Translational Kinetic Energy Induced Oxidation Processes of Partially-oxidized Si(001) Surfaces

Yuden TERAOKA and Akitaka YOSHIGOE

Japan Atomic Energy Research Institute 1 1 1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679 5148

(Received March 12, 2001 ; Accepted May 10, 2001)

The influence of translational kinetic energy of incident O_2 molecules for the passive oxidation process of partiallyoxidized Si(001) surfaces has been studied by photoemission spectroscopy. The translational kinetic energy of O_2 molecules was controlled up to 3 eV by a supersonic seed beam technique using a high temperature nozzle. Two translational kinetic energy thresholds (1.0 eV and 2.6 eV) were found out in accordance with the first-principles calculation for the oxidation of clean surfaces. Si-2p photoemission spectra measured in representative translational kinetic energies revealed that the translational kinetic energy dependent oxidation of dimers and the second layer (subsurface) backbonds were caused by the direct dissociative chemisorption of O_2 molecules. Moreover, the difference in chemical bonds for oxygen atoms was found out to be as low and high binding energy components in O-1s photoemission spectra. Especially, the low binding energy component increased with increasing the translational kinetic energy that indicates the translational kinetic energy induced oxidation in backbonds.

1.はじめに

固体表面と気体原子・分子との表面反応においては, 入射する原子・分子の持つ並進運動エネルギーが吸着の 重要なパラメータと成り得る。すなわち,表面反応を表 面温度によらずに,非熱的に制御できる可能性がある。 良く知られた O₂ 分子によるシリコンの酸化反応では, O₂ 分子の供給量と表面温度により酸化膜形成(パッシ プ酸化)または生成物(SiO)の脱離(アクティブ酸化) が起こる¹⁾。O₂ 分子の並進運動エネルギーが初期解離吸 着確率や SiO 生成速度に影響を与えることは既に報告 されている²⁻⁴⁾。また,第一原理計算では清浄 S(001) 面上での O₂ 分子の解離吸着位置によって並進運動エネ ルギー障壁(0 eV, 0.8 eV, 2.4 eV)が異なることが予 想されている⁵⁾。しかし,従来の実験的研究では概ね 1 eV 以下の並進運動エネルギーに限定されていたため,実験 的に並進運動エネルギーの効果を総合的に理解するには 至っていない。O₂/Si 系はシリコン電子デバイスにおけ る MOSFET のゲート酸化膜の開発にとって重要な表面 反応系であるため,我々は S(001)表面の初期酸化過 程を O₂ 分子の並進運動エネルギーを利用して原子層レ ベルで制御し,また,その初期酸化表面の化学結合状態 を単色放射光を用いて実時間その場分析することを試み ている。アクティブ酸化において SiO の生成速度が並 進運動エネルギーの作用で著しく増加する現象について は既に報告した⁶⁾。本報告では表面清浄化直後に残留 H₂O 分子の再吸着と思われる部分的に酸化された S(001)

^{*} 第 20 回表面科学講演大会(2000年11月29日~12月1日) にて発表

E-mail: yteraoka@spring8.or.jp

表面を出発表面としたときの室温でのパッシブ酸化に限 定して O₂ 分子の並進運動エネルギーと Si, O 原子の化 学結合状態の関係について報告する。

2.実験方法

本実験は全て SPring-8 における原研軟 X 線ビームラ イン (BL 23 SU)^{*8}に設置した表面反応分析装置⁹⁻¹¹⁾で 行われた。このビームラインの挿入光源は円偏光,直線 偏光,楕円偏光を任意に選択できる特徴を持つ可変偏光 アンジュレータである¹²⁾。分光光学系としては不等間隔 平面回折格子を用いた斜入射分光系が採用されている。 おおよそ 400 eV から 2000 eV の範囲の放射光をE/ $\Delta E = 10000$ 前後のエネルギー分解能で単色化できる性 能を持っている¹³⁾。

用いた試料は,比抵抗 0.5 10 Ωcm 仕様の N 型 Si(001) 単結晶である。Shiraki 法¹⁴)により表面を清浄化した。ま ず,薬液処理した試料を表面反応分析装置の表面構造分 析用真空チェンバ内で裏面からの熱放射により1300K 程度の加熱を数回繰り返した。室温まで自然放冷した後、 ダブルドメインを示す2×1構造のLEED像が観察され た。試料を表面構造分析チェンバから通常 3×10⁻⁸Pa 以 下の圧力の表面反応分析チェンバに搬送し,再度裏面か らの熱放射で試料表面を1400 K 程度に加熱し,最終的 に 5×10⁻⁸Pa 以下の圧力を保ったまま 1070 K 程度にフ ラッシュ加熱して表面清浄化を行った。放射光光電子分 光で O-1s の光電子ピークを観察すると, 1070 K からの 降温開始直後には表面に酸素は検出されないが,試料が 室温まで降温する間に表面の再酸化が起こることが確認 された。Si-2p 光電子スペクトルの形状から主に Si¹⁺ま での酸化が認められることから,降温中に残留 H₂O 分 子の解離吸着が起こると考えている。O-1s 光電子ピー クの面積強度の計測から,初期の再吸着酸素量は,後に 説明する O₂ 暴露で形成される飽和吸着酸素量の少なく とも 60% である。このような部分的に酸化された表面 に対して O2 暴露とそれに続いて O2 分子線照射を行っ た。試料表面の温度は赤外線放射温度計で計測した(下 限870 K)。

O₂ 分子とHe,Arの混合ガスをオリフィス直径 0.1 mm のノズルから超音速分子線発生装置の真空チェンバ内に 断熱膨張させることにより O₂ 分子線を発生させた。今 回の実験ではノズル温度を1400 K に固定し,O(1%)/ He(99%)の混合ガスをベースとして,さらにHeやAr をそれぞれ流量を制御しながらガスミキサー内で予め混 合してからノズルに供給することで O₂ 分子の並進運動 エネルギーを制御した。本実験では O₂ 分子(m/e=32) に最大で 3 eV の並進運動エネルギーを与えることがで

きる (計算値)。O2 ガスは純度 99.9995 % 仕様, He ガ スと Ar ガスは純度 99.9999 % 仕様とし, ガスミキサー 内にピュリファイヤーを設置して H₂O 濃度を 1 ppb 以下 に抑制する仕様とした。タンタルリボンをノズルヒータ -の外周に巻き付け,放射温度計を用いてノズル温度を 計測した。O2分子線の粒子束密度は,分子線導入によ る表面反応分析チェンバの圧力上昇,排気速度,分子線 の化学組成とスポット断面積から求めた。表面反応分析 チェンバとの間に直径3mmの小穴を隔てて差動排気チ ェンバを設け,分子線検出用の質量分析器を設置して分 子線の中心軸上の化学組成を計測した。表面反応分析チ ェンバの圧力上昇は電離真空計で実測した。排気速度は ターボ分子ポンプのカタログ値を用いた。試料表面上で の分子線スポットの直径は9mm である。典型的な実験 条件ではO₂分子線の粒子束密度は2×10¹⁴ molecules/ cm²/sec 程度である。

Al と Mg のツインアノード型の X 線源を表面反応分 析チェンパに設置し,光電子分光計測時の装置関数の測 定と ESCA 測定に使用した。放射光を用いた光電子分 光計測では Si-2p 準位の光イオン化には約 400 eV の楕 円偏光放射光を用い,O-1s 準位の光イオン化には約 950 eV の円偏光放射光を用いた。また,表面敏感な計測と するため,光電子の検出角度を試料の法線方向から計っ て 70 度とした。これによって Si-2p 準位からの光電子 の脱出深さは約 0.3 nm となる。

第一に,超音速 O2 分子線を表面反応分析チェンバに 導入し,前述の通りフラッシュ加熱後室温まで降温する 間に部分酸化した Sí(001) 表面に直接分子線を当てな いで2時間 O2 ガスに試料表面を暴露することによって 飽和吸着面を形成した。O2 暴露時の吸着酸素の増加曲 線は Langmuir 型を示した。このようにして形成した酸 素飽和吸着面にさらに大きな並進運動エネルギーを持つ O2分子線を照射すると吸着酸素量がさらに増加し,2時 間以内に第二の飽和吸着に至った。反応終了直後に O-1sの光電子ピーク面積をその場計測した。この測定に は X 線管の Mg-Ka 線を用い, 光電子の検出角度を試料 の法線方向から計って零度とした。その第二の飽和吸着 酸素量と並進運動エネルギーの関係を Fig.1 に示す。代 表的な並進運動エネルギーでの飽和吸着面の Si-2p およ び O-1s 放射光光電子分光スペクトルをそれぞれ Fig.2 および Fig.3 に示す。初期酸化表面の模式図を Fig.4 に 示す。

3. 飽和吸着酸素量の並進運動エネルギー依存性

Fig. 1 に示した O-1s 光電子強度には清浄化の際のフラ ッシュ加熱後に再吸着した H₂O 分子の寄与も含まれて



The saturated oxygen amount on Si(001) surfaces as a Fig. 1 function of translational kinetic energy of incident O2 molecules. The amount of oxygen on the surface was measured as O-1s photoemission peak area intensity by using Mg-K α line with the take-off angle of zero degree with respect to the surface normal. The symbol represents the results obtained by a variation method of translational kinetic energy with constant nozzle temperature of 1400 K and varied mixing ratio of $O_2/He/Ar$. The symbol and represent the results obtained by variation methods of translational kinetic energy with varied mixing ratio of O2/He and constant nozzle temperature of 940 K and 1160 K, respectively.

いる。並進運動エネルギーが 1.0 eV 以下では飽和吸着 量はほとんど一定であるが, 1.0 eV 以上では飽和吸着量 が並進運動エネルギーに直線的に依存することが確認さ れ, また, 1.0 eV と 2.6 eV に閾値が見出された。この 事実は並進運動エネルギーが極薄酸化膜形成にとって有 用な制御パラメータになることを示している。ちなみに, 並進運動エネルギーが 3.0 eV のときの酸化膜厚は 0.53 nm (3.9 ML) と見積もられた。第一原理計算では清浄 S(001) 面ダイマーのブリッジ位置への解離吸着には O2 分子の配向によってはエネルギー障壁がない場合がある とされている⁵)。部分酸化表面へのO2暴露の際に観測 された Langmuir 型の吸着曲線はまだ残留 H₂O 分子で酸 化されていないダイマーのブリッジ位置への O₂ 分子の 解離吸着に対応すると思われる。実測された閾値は理想 的な清浄 Si(001) 表面に O2 分子が一個接近して解離吸 着する過程の並進運動エネルギー障壁の理論値(0.8 eV, 2.4 eV ŷに非常に近い。また, Fig. 2(a) に示されてい るように並進運動エネルギーが 0.04 eV では Si の酸化数 が概ね1価に留まり, Fig. 2(b)に示されているように, 第一の閾値を越えた並進運動エネルギーで初めて Si⁴⁺ま で酸化が進行することから,実測されたふたつの並進運 動エネルギー閾値は第一原理計算の結果から類推して,



Fig. 2 Si-2p photoemission spectra for Si(001) surfaces oxidized up to saturation coverage at room temperature by O₂ molecules with various translational kinetic energies (E_t): (a) for $E_t = 0.04$ eV, (b) for $E_t = 2.0$ eV and (c) for $E_t = 3.0$ eV, respectively. The take-off angle for photoelectrons is 70 degrees and the photon energy is 403.5 eV. The escape depth of photoelectrons is estimated to be 0.3 nm. The photoemission intensity is normalized by relative photon flux.

最表面ダイマー Si 原子のバックボンドへの O₂ 分子の解 離吸着(1.0 eV)と第 2 層(サブサーフェイス)第 3 層 (バルク)間への O₂ 分子の解離吸着(2.6 eV)に対応し ていると解釈された。その様子を模式的に Fig. 4 に示し た。

ノズル温度(T_N)を 1400 K という高温にしているた めに,O₂分子の一部は振動励起されている。また,O₂ 分子の熱分解で生成したO原子が分子線に僅かに混入 している可能性もある。さらに,混合したArがO₂分 子以上の並進運動エネルギーを持つために,その衝撃の 効果も懸念される。これらが Fig.1の結果に影響を及ぼ すか否かを検証するために,Arガスを混合せずノズル 温度を下げて同様の実験を行った。結果を Fig.1中に (T_N = 940 K)と (T_N = 1160 K)で示した。いずれも実 験誤差の範囲内でノズル温度が 1400 K での結果と一致 していると判断される。また,分子線検出用の質量分析 器による観察では,使用したノズル温度の範囲ではO 原子の増加は検出されなかった。したがって,Fig.1の 結果にはO₂分子の振動励起の効果,O原子の効果,Ar



Fig. 3 O-1s photoemission spectra for Si(001) surfaces oxidized up to saturation coverage at room temperature by O₂ molecules with various translational kinetic energies (E_t): (a) for E_t = 0.04 eV, (b) for E_t = 2.0 eV and (c) for E_t = 3.0 eV, respectively. The take-off angle for photoelectrons is 70 degrees and the photon energy is 951.7 eV. The photoemission intensity is normalized by relative photon flux.

衝撃の効果は含まれていないと考えられる。Fig.1で見 られる変化は純粋に O2 分子の並進運動エネルギーの効 果である。

4.初期酸化 Si(001)表面の放射光光電子分光

前節の結果から 1.0 eV と 2.6 eV を境にした 3 つの並 進運動エネルギー領域(I:1.0 eV 以下,II:1.0 2.6 eV, III:2.6 eV 以上)で酸化表面の化学結合状態が異なるこ とが予想される。それを確認するために 403.5 eV と 951.7 eV の単色放射光を用いて Si-2p 準位と O-1s 準位か ら放出される光電子のエネルギーを分析し,サテライト ピークの化学シフトを計測した。

フラッシュ加熱直後の降温途中でまだ再酸化されてい ない清浄表面のSi-2p光電子スペクトルではバルクから の寄与が主であるが,2p3/2の光電子ピークより約0.6 eV 高運動エネルギー側にショルダーが観測された。表面を 酸化するとこのショルダーが消失し,2p1/2と2p3/2の光 電子ピーク間の谷が深く明瞭になることから,バックリ ングしたダイマーのアップアトムからの寄与がショルダ ーを成し,ダウンアトムからの寄与が2p1/2と2p3/2の光 電子ピーク間の谷を埋めていると解釈した¹⁵)。バルク, アップアトム,ダウンアトムの3種類のSiに2p1/2と 2p3/2のスピン 軌道分裂した微細構造成分を考慮するこ とによって清浄表面のSi-2p光電子スペクトルのピーク 分離が可能である。

O₂分子線を直接試料表面に当てずにO₂分子を飽和吸 着させた O₂ 暴露面(並進運動エネルギー: E_t = 0.04 eV) の Si-2p 光電子スペクトルを Fig. 2 (a) に示す。この光 電子スペクトルの形状は H₂O 分子が解離吸着した場合 に酷似している¹⁶⁾。Si¹⁺にはスピン 軌道分裂を考慮し, Si²⁺とSi³⁺の成分はそれぞれ単一のガウス関数で表現し てピーク分離した。これらの酸化 Si 成分には H₂O 分子 が解離吸着したダイマー Si 原子からの寄与に加えて, O2暴露によって新たに酸化されたダイマー Si 原子から の寄与も含まれていると考えられる。その様子を Fig.4 (b) に模式的に示した。OH 基と結合した Si, O 原子を ブリッジ位置に抱えた Si が Si¹⁺となる。Fig. 4 (b) で は割愛したが,ブリッジ位置からダイマーのバックボン ドへのO原子の拡散も可能である5)。それによって Si2+ 以上の酸化数のダイマー Si が生成される。実際に Fig. 2 (a)ではSi²⁺,Si³⁺も僅かに観測されている。文献^{16~18)} によれば清浄 Si(001)面に対する O2 暴露によって Si4+ まで酸化が進行することが報告されている。我々の実験 でも液体窒素トラップを用いて残留 H₂O 分圧を下げて 降温中の再酸化をできるだけ抑え,再吸着酸素量を O2 暴露した場合の飽和吸着酸素量の10%程度に抑制した 場合にはSi⁴⁺まで酸化が進行することが確認されてい る¹⁹⁾。また,その場合には並進運動エネルギーが1.0 eV 以下でも飽和吸着酸素量が並進運動エネルギーに依存し て増加する(未発表)。Fig.1で示されたように1.0 eV まで, すなわち, ダイマーのバックボンド位置での解離 吸着が始まるまで飽和吸着酸素量がほとんど変化せずに 一定であり, また, Fig. 2 (b) で見られるように Si⁴⁺ま で形成されていないことから,H2O分子が解離吸着した ダイマー (Si-OH と Si-H を含む^{19,20)}) では O₂ 分子の解 離吸着が抑制されると推測している。これは高分解能電 子エネルギー損失分光法を用いた実験でも報告されてい る²⁰⁾。また,バルク部分では2p1/2と2p3/2の主要な光電 子ピークだけではフィッティングが不十分であるため、 それらのピークの間にもう一種類のガウス関数ピーク (C)をスピン 軌道分裂を考慮して導入した。そのピー ク強度は酸化の進んだ Fig. 2 (b), (c) の場合と異なり Si¹⁺成分の強度に近いことから,H原子が終端したダイ マー Si 原子が主に寄与している可能性がある。

E_i = 2.0 eV 照射面の Si-2p 光電子スペクトルを Fig. 2 (b) に示す。Fig. 1 に示した結果から,この並進運動エ



Fig. 4 Schematic views of an initially-oxidized Si(001) surface: (a) for partial oxidation by residual H₂O molecules during cooling down of surface temperature, (b) for dimer bridge site oxidation by O₂ molecules with 0.04 eV translational kinetic energy without any potential energy barrier, (c) for backbond oxidation of dimer bridge sites by O₂ molecules with 2.0 eV translational kinetic energy and (d) for backbond oxidation of the second layer (subsurface) Si atoms by O₂ molecules with 3.0 eV translational kinetic energy.

ネルギーではダイマーのバックボンドの直接酸化が可能 であるが,第二層(サブサーフェイス)の直接酸化には 至らないと考えられる。ダイマーのダングリングボンド とブリッジ位置,および,バックボンド2本が酸素で埋 まるとそのダイマーSi原子はSi⁴⁺となる。その様子を Fig.4(c)に模式的に示した。実測スペクトル上では明 らかにSi⁴⁺まで観測されている。Si⁴⁺成分まで酸化が進 行するとバルク部分のカーブフィッティングにふたつの 成分(A,B)が必要になる。特にBピークはFig.2(a) には観られない成分であり,Si-Hとは明らかに異なる 起源を持つと思われる。既報^{17,18}にもあるように界面の 歪みに起因すると考えている。

ところで,ピーク分離の際にスピン 軌道分裂をどの 酸化数成分まで考慮すべきかにはまだ定説はない。近年 の高分解能光電子分光の結果¹⁶⁻¹⁸からも,Si¹⁺成分にス ピン 軌道分裂を考慮すべきことは明らかと思われる。

ー方,酸化数が大きくなるに従って酸化Siの光電子ピ ーク幅が広がるため,Si⁴⁺に0.6eVの分裂を仮定した2 つのスピン軌道成分を適用してもカーブフィッティン グは困難である。また,酸素のつくる結晶場によってSi²⁺ であってもLS結合の量子数は良い量子数ではなくなる という考え方も提出されている²¹⁾。本報告ではバルクの 2p準位,界面歪の成分(A,B),Si-Hの成分(C),お よび,Si¹⁺成分にはスピン 軌道分裂を考慮し,Si²⁺,Si³⁺, Si⁴⁺成分をそれぞれ幅の広い単一のガウス関数で表現し た。

E_i = 3.0 eV 照射面について Si-2p 光電子スペクトルを Fig. 2(c)に示す。この並進運動エネルギーは第二の閾 値を越えているので第二層(サブサーフェイス)Siの バックボンドの直接酸化も可能になる。第二層 第三層 間の Si-Si 結合はその直上に Si 原子が存在していないた め,直接 O₂ 分子と相互作用する可能性がある。第二層 第三層間に O 原子が挿入された様子を Fig. 4(d)に示 した。Fig. 2(b)と比較して Si⁴⁺が増加しているのは, ダイマー原子のみならずサブサーフェイスの Si 原子も 一部が SiO₂ 化したためと思われる。

Fig.3(a)に部分酸化 S(001)面に O₂ ガスを暴露し た場合の O-1s 光電子スペクトルを示す。この光電子ピ ークは単一のガウス関数でフィッティングできることか ら,降温中にダイマーのダングリングボンドを終端した OH 基の O 原子が表面に多く存在していると考えられ る。

E_i = 2.0 eV 照射面の O-1s 光電子スペクトルを Fig. 3 (b)に示す。Fig. 3(a)と比較して面積強度の増加は Fig. 1の結果にほぼ対応しているが,明らかに高結合エネル ギー側に裾を引いた非対称ピークとなっている。表面温 度を上げて酸素の拡散を促進するとピーク面積を保ちな がら対称的な形状に変化することから(未発表),この 非対称性はO原子の化学結合環境の違いに起源がある と考えられる。2つの化学結合状態を仮定し,高結合エ ネルギー成分(HBC)と低結合エネルギー成分(LBC) をそれぞれガウス関数で表現して合成することで非対称 ピークが再現できる。LBC成分とHBC成分の比LBC/ HBCはFig.3(b)では約0.88である。

Fig.3(c)に示したように,並進運動エネルギーが3.0 eVの場合も O-1s 光電子ピークは高結合エネルギー側に 裾を引いた非対称ピークとなっている。Fig.3(b)に比 べて LBC 成分が増加していることがわかる。LBC/HBC 比は約 3.2 であり, LBC 成分は Fig. 3 (b) と比較して 約3.6倍に増加したことになる。LBC成分は並進運動エ ネルギーが第一の閾値を超えてから顕著に現れること, また,並進運動エネルギーに依存して大きく増加するこ とから,ダイマー Si や第二層(サブサーフェイス) Si のバックボンドに存在するO原子に対応していると解 釈している。逆に, HBC 成分にはダイマー Si のダング リングボンドを終端した OH 基の O 原子からの寄与が 含まれると思われる。この O-1s 光電子ピークの非対称 性はこれまでにも報告され²²⁾, HBC はオントップ位置 (Si-O)のO原子,LBCはSi原子間位置(Si-O-Si)の O原子と同定され,本実験結果の解釈と概ね合致してい る。

5.結 論

部分的に酸化された S(001)表面の初期酸化に対す る O2 分子の並進運動エネルギーの影響を 3 eV までの範 囲で実験的に研究した。室温でのパッシブ酸化では飽和 酸素量を並進運動エネルギーで制御できる事実を見出 し,エネルギー閾値(1.0 eV と 2.6 eV)が存在すること を確認した。第一原理計算によって既に報告されている 清浄表面上での解離吸着のエネルギー障壁(0.8 eV と 2.4 eV)との類似性から,前者がダイマーSiのバックボン ドの直接酸化,後者が第二層(サブサーフェイス)Si のバックボンドの直接酸化と解釈された。また,高分解 能放射光を用いた Si-2p と O-1s の光電子分光計測によ って飽和吸着面の化学結合状態を分析した結果,並進運 動エネルギーに依存して酸化数の大きな Si 原子が増加 すること, また, O原子の結合位置によって O-1s 準位 の内殻結合エネルギーに1eV 程度の差が生じ,ダイマ ーのブリッジ位置やサブサーフェイスのバックボンドに 挿入された Si-O-Si 構造の O 原子が起源と思われる低結 合エネルギー成分が並進運動エネルギーに依存して増加 することが明らかとなった。

謝辞

共に原研軟 X 線ビームライン (BL 23 SU)の建設に 携わった横谷明徳博士,斎藤祐児博士,中谷 健博士, 岡根哲夫博士,また,挿入光源 (ID 23)製作の中心と なった宮原義一博士,島田太平氏,平松洋一氏,備前輝 彦氏,さらに,分光光学系の立ち上げに貢献した安居院 あかね博士,水牧仁一郎博士に深く感謝します。

文 献

- 1) T. Engel: Surf. Sci. Rep. 18, 91 (1993).
- M.L. Yu and B.N. Eldridge: Phys. Rev. Lett. 58, 1691 (1987).
- U. Memmert and M.L. Yu: Surf. Sci. Lett. 245, L 185 (1991).
- T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura, A. Namiki, H. Kamba and T. Suzaki: Phys. Rev. B 41, 11801 (1990).
- 5) 宇田 毅,加藤弘一:応用物理 66,1199(1997);宇 田 毅,加藤弘一:表面科学 19,173(1998);K.Kato, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. 80, 2000 (1998).
- 6) 寺岡有殿,吉越章隆,佐野 睦:表面科学 21,444 (2000).
- A. Yokoya, T. Sekiguchi, Y. Saitoh, T. Okane, T. Nakatani, T. Shimada, H. Kobayashi, M. Takao, Y. Teraoka, Y. Hayashi, S. Sasaki, Y. Miyahara, T. Harami and T.A. Sasaki: J. Synchrotron Rad. 5, 10 (1998).
- T. Nakatani, Y. Saitoh, Y. Teraoka, T. Okane and A. Yokoya: J. Synchrotron Rad. 5, 536 (1998).
- Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Jpn. J. Appl. Phys. 38, Suppl. 38 1, 642 (1999).
- Y. Teraoka, A. Yoshigoe and M. Sano: JAERI-Tech 2000 080 (2000).
- Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci. 169 170, 738 (2001).
- S. Sasaki, K. Kakuno, T. Takada, T. Shimada, K. Yanagida and Y. Miyahara: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 331, 763 (1993); S. Sasaki: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 347, 83 (1994).
- 13) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: submitted to Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.
- 14) A. Ishizaka and Y. Shiraki: J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986).
- 15) T.-W. Pi, C.-P. Cheng and I.-H. Hong: Surf. Sci. 418, 113 (1998); T.-W. Pi, I.-H. Hong, C.-P. Cheng and G.K. Wertheim: J. Electron Spectrosc. Relat. Phonom. 107, 163 (2000).
- 16) 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).
- 17) H.W. Yeom and R. Uhrberg: Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4460 (1999); H.W. Yeom, H. Hamamatsu, T. Ohta and R.I.G. Uhrberg: Phys. Rev. B 59, R 10413 (1999).

- 18) 尾嶋正治,呉鎮浩,小野寛太,中村健哉,廉罕雄, 平下紀夫,丹羽正昭,臼田宏治:"「極薄シリコン酸 化膜の形成・評価・信頼性」第六回研究会報告"(応 用物理学会,2001)p.31.
- 19) M.K. Weldon, B.B. Stefanov, K. Raghavachari and Y.J. Chabal: Phys. Rev. Lett. **79**, 2851 (1997); M.K. Weldon, K.T. Queeney, A.B. Gurevich, B.B. Stefanov, K. Raghavachari, Y.J. Chabal and K. Raghavachari: J. Chem.

Phys. 113, 2440 (2000).

- 20) H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima and Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. 34, 2191 (1995).
- 21) 宮本良之, 押山 淳: 固体物理 26, 483 (1991); Y. Miyamoto and A. Oshiyama: Phys. Rev. B 44, 5931 (1991).
- 22) T. Rusyanto,池田正則,長嶋直之:表面科学 18,85 (1997) and references therein.