

内殻光電子を用いる高エネルギー放射光光電子顕微鏡の開発[†]

安福秀幸・吉川英樹・木村昌弘*・福島 整

物質・材料研究機構 ☎ 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 SPring-8 BL 15 XU

*スプリングエイトサービス (株) ☎ 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 SPring-8

(2005 年 4 月 1 日受付; 2005 年 6 月 15 日掲載決定)

Development of Photoemission Electron Microscope by Imaging Inner Shell Photoelectrons Excited by High Energy Synchrotron Radiation X-rays

Hideyuki YASUFUKU, Hideki YOSHIKAWA, Masahiro KIMURA* and Sei FUKUSHIMA

National Institute for Materials Science, SPring-8 BL 15 XU, 1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

*SPring-8 Service Co., Ltd., SPring-8, 1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

(Received April 1, 2005 ; Accepted June 15, 2005)

We have been developing photoemission electron microscopy (PEEM) using both soft and hard X-rays at SPring-8 beamline BL 15 XU, in order to realize two-dimensional chemical analysis for commercial materials. In order to clarify the sub-surface of specimens, high kinetic energy photoelectrons are appropriate owing to their longer inelastic mean free path. Low kinetic energy photoelectrons, such as secondary electrons, have a high electron yield so that one can easily adjust the PEEM lens condition in real-time with a high spatial resolution image and obtain the bulk sensitive information. Therefore, detecting both high energy photoelectrons and low energy secondary electrons is highly desirable for the practical PEEM system. Our PEEM can also observe several materials including thick insulators and rugged specimens. Using our PEEM, we realized a wide energy scan, and successfully observed the energy filtered image using photoelectrons emitted from deep inner shell for the first time. In this paper, we present the performance of our XPEEM and a finding of the micro-area X-ray absorption near-edge structure (μ -XANES) of DVD+RW for a practical material.

1. は じ め に

光電子顕微鏡(photoemission electron microscopy: PEEM)は、高い空間分解能を持ちながら表面の化学状態をリアルタイムで観測できる手法として注目されており、半導体、磁性体、高分子、生体膜などの研究に用いられている^{1~10)}。PEEMの観測手法には、(i)全電子収量(total electron yield: TEY)を用いる方法と(ii)エネルギー分析を行う、2つの方法がある。(i)全電子収量を用いる観測では、光源として歴史的に紫外線(UV)ランプが多用されており、UV-PEEMは、試料表面の仕事関数の違いをイメージングできる。近年では、放射光を使った全電子収量によるPEEM像の観測も行われるようになった。特に、X線領域の放射光を用いたX-PEEMでは、入射光のエネルギーを連続的に変えられる放射光の特徴

を利用し、極微小領域のX線吸収端微細構造(μ -XAFS)スペクトルを得ることができる^{11, 12)}。このような全電子収量を用いたPEEMでは、電子の強度が大きいため、リアルタイムでの観測が可能である。ただし、全電子収量法は、光源のエネルギーを吸収端近傍で掃引する技術を用いない限りは、物質の元素を特定した化学状態分析は不可能である。一方、(ii)PEEMを用いて光電子のエネルギー分析を行うと、選択した微小領域でのスペクトルの測定や特定の化学状態をマッピングするエネルギー選別像の観測が可能となり、光源のエネルギーは固定のままでも局所化学状態の解析ができる。ただし、特定の光電子ピークのみをとらえてイメージングするため、光電子の強度が必要であり、大きな光イオン化断面積が望ましい。このため、エネルギー選別型のPEEMでは、光源として主に極端紫外線~軟X線の放射光が用いられてきた。

しかし、従来のPEEMで観測できる試料には次の2つの制限がある。1つ目の制限は、光源に紫外光から軟

[†] 第24回表面科学講演大会(2004年11月8日~11月10日)にて発表

E-mail: hyasu@spring 8.or.jp

X線（数百 eV 以下の光）を用いているために、表面敏感な情報が得られる一方で、清浄表面が求められることである。このため、表面化学状態を壊さずに表面清浄化処理を行うことが困難な実用材料は観測できない。この問題を解決するためには、sub-surface の情報が得られる高い運動エネルギーを持つ光電子をとらえる必要がある。2 つ目の制限は、一般に高空間分解能タイプの PEEM では試料と対物レンズの間に強電界がかかっているため、凹凸のある表面や厚い絶縁材料などが観測できないことである。これらの制限を克服すると、PEEM で様々な実用材料の観測が可能となる。

そこで、我々は様々な実用材料の観測・評価ができるより実用的な PEEM として、高エネルギー放射光を用いた光電子顕微鏡（PEEM）の開発を行っている^{13, 14)}。この装置の開発コンセプトは、(i) 化学状態分析ができること、(ii) 実用材料を評価するために特別な表面処理なしで試料が観測できること、および埋もれた界面が観測できること、(iii) 2 次電子から内殻光電子まで幅広い運動エネルギーを持つ光電子を結像できること、(iv) 絶縁体や凹凸のある材料など幅広い試料に適用できること、の 4 つである。(i) を行うために PEEM 本体にエネルギー分析器を内蔵させた。また (ii) を可能にするために、PEEM を硬 X 線に対応させた。その結果、高運動エネルギーの内殻光電子をとらえることができるようになり、sub-surface からの化学状態の情報が得られる。しかし、硬 X 線を用いると光イオン化断面積が小さくなる。そこで我々は、第 3 世代の放射光施設 SPring-8 で軟～硬 X 線の幅広いエネルギーの放射光を高輝度で得られるビームライン BL 15 XU を光源として用いた。(iii) のコンセプトは、以下の理由による。高運動エネルギーの内殻光電子を選別してイメージングする場合は、強度が弱い場合像を積算する必要がある。それに対して強度の強い 2 次電子をイメージングする場合は、明るい像が得られるため、リアルタイム観測が可能であり、電子レンズ条件の決定までも容易に行うことができる。さらに、2 次電子のような 10 eV 以下の低運動エネルギーの電子は、非弾性平均自由行程（IMFP）が長いバルクの情報も得られる。したがって、我々は高運動エネルギーの光電子だけでなく 2 次電子にも着目して、1 eV～数 keV の幅広い運動エネルギーの光電子に対して高い空間分解能で結像できる対物レンズを新規に開発した。さらに (iv) に対応させるために、この対物レンズに試料上の強電界をキャンセルする機能（電界シールドモード）を持たせて絶縁体や凹凸のある試料に対しても適用できるようにした。

本稿では、我々が開発した PEEM 装置の現在の性能

として、全電子収量像における空間分解能および、分析モードにおけるエネルギー分解能、エネルギー選別像の空間分解能に関して述べる（3 節）。さらに実用材料として DVD+RW の記録ビットの μ -XANES を観測した結果¹⁴⁾についても述べる（4 節）。

2. 実験装置

本光電子顕微鏡は、メタステーブル電子放射顕微鏡（Metastable atom electron emission microscope : MEEM）^{15~22)} およびエネルギー分析型 X 線光電子放射顕微鏡（Energy filtered X-ray photoelectron emission microscope: EXPEEM）^{23~26)} をベースに開発したものである。この顕微鏡の電子光学系の概略図を Fig. 1 に示す。本 PEEM は、試料に -10 kV の電圧を印加しており、加速電圧 10 kV で動作する。全電子収量像は、対物レンズ・中間レンズ・着脱型 MCP-1/スクリーンを用いて、半球型エネルギー分析器の外球に開けた窓を通して CCD で検出する。このため制御する電子レンズの数が減り、結像光軸を直線に保てるので、像の観測は容易になる。また、局所光電子分光スペクトル (μ -XPS) やエネルギー選別像は、MCP-1 を外し、半球型エネルギー分析器・投影レンズ・MCP-2/スクリーンを用いて CCD で検出する。

新規に開発した対物レンズには、幅広い運動エネルギー（1 eV～10 keV）の光電子に対して高い空間分解能が得られること、絶縁体など幅広い試料を観測することを目的として磁場電場重畳型レンズを採用した¹³⁾。この対物レンズでは Snorkel 型のポールピースを用いて試料側に磁束が漏れるように設計した。このため、低運動エネルギーの光電子に対しては静電場が有効に作用し、高運動エネルギーの光電子に対しては磁場が有効に作用するので、低～高運動エネルギーの光電子に対して収差を抑えたイメージングができる。さらに、本対物レンズの外側ポールピースを前後に分割して互いを電氣的に絶縁し、試料上の電界強度を制御する電極としての機能を持たせた。本対物レンズは、この電極に電圧を印可しない通常モードと、高電圧を印可する電界シールドモードを持つ。通常モードでは、試料近傍に強電界が印加されているため高い理論空間分解能（4.2 nm）* が得られるが、絶縁体や凹凸のある試料は観測できない。一方、電界シールドモードでは、外側ポールピースの電極に高電圧を印可して試料近傍の高電界をキャンセルさせている。このため理論空間分解能は 8.7 nm* と通常モードよりも劣るが、絶縁体や表面凹凸のある材料などに対応できる。

* 理論空間分解能は、初速 1,000 eV でエネルギー幅 1 eV の光電子に対して求めたものである。

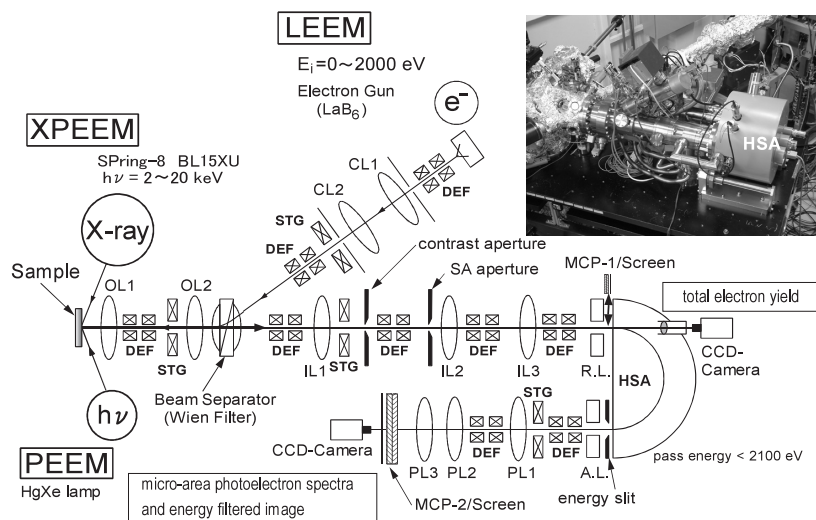


Fig. 1. Schematic diagram of the X-ray photoemission electron microscope: objective lenses (OL 1-2), condenser lenses (CL 1-2), intermediate lenses (IL 1-3), retarding lens (R.L.), acceleration lens (A.L.), hemispherical analyzer (HSA), projective lenses (PL 1-3), electron deflectors (DEF), stigmators (STG), contrast aperture, selected area aperture (SA). This instrument is operated at 10 kV.

本顕微鏡のエネルギー分析器には、容易に高感度が得られる半球型アナライザーを採用した。この分析器の電子軌道半径は 100 mm である。パスエネルギーの最大設定値は 2,100 eV である。本分析器では、像の明るさが必要なときは高いパスエネルギーで使用し、エネルギー分解能を優先するときは低いパスエネルギーで使用する、というように目的に応じて適宜パスエネルギーを使い分けられるように設計した。

PEEM で内殻光電子のイメージングを行うときには、強度の弱いエネルギー選別像のピントをいかに合わせるかが、最も重要な課題である。その解決法として、我々は強度の強い 2 次電子を利用することを考えた。具体的には、強度の強い 2 次電子を用いて電子レンズ系のフォーカス条件を決定し、そこからエネルギーをスキャンして狙った高運動エネルギーの内殻光電子をとらえる。ここで、2 次電子に対するフォーカス条件と高運動エネルギーの光電子に対するフォーカス条件との間に簡単な関係が成り立つならば、高運動エネルギーの光電子像の最適フォーカス条件は、2 次電子像のフォーカス条件から容易に決めることができる。しかし、Fig. 1 に示したように PEEM では非常に多くの電子レンズがあるため、市販の XPS 装置で行っているアナライザーバイアスのスキャンと連動して、全ての電子レンズや偏向器やスティグマの条件を広いエネルギー範囲にわたって最適に変化させることは至難の業である。そこで我々は、新たに Sample Bias Scan 法を用いた。この方法は、サンプルバ

ィアスを観測したい光電子の運動エネルギーとの和が常に一定になるように変えることで、光電子の運動エネルギーをスキャンする簡素な方法である。Sample Bias Scan によってずれた像のフォーカスは、磁場電場重畳型の対物レンズの磁場を調整して合わせるができる。この方法を用いると、光電子が結像光学系を一定の運動エネルギーで通過するため、サンプルバイアスと対物レンズを除く全ての電子光学系の条件を変えることなく、広い範囲のエネルギーをスキャンが可能となる。制御するパラメータの数がサンプルバイアスと対物レンズの励磁電流の僅か 2 つであるため、結像光電子の運動エネルギーと電子レンズ系のフォーカス条件の間には単純な関係が成立し、暗い内殻光電子でも just focus 像が容易に得られる。

本顕微鏡では、光源として第 3 世代放射光施設 SPRING-8 の物質・材料研究機構専用ビームライン BL 15 XU を使用している^{27~29)}。このビームラインでは、挿入光源としてアンジュレータを用いている。また、モノクロメータには YB₆₆(400) と Si(111) の 2 結晶分光器を使用しており、1~20 keV と非常に幅広いエネルギーの放射光が利用できる。フォトンフラックスは、Si(111) を用いた場合におよそ 10¹² photons/sec である。放射光の入射角度は、結像光軸に対して 65° である。さらに、この他の光源として、HgXe ランプと電子銃も付属している。

3. Ag/Si(100) 試料を用いた PEEM 性能評価

ここでは、本 PEEM の全電子収量モードにおける空

間分解能と、エネルギー分析モードにおけるエネルギー分解能・空間分解能を評価した結果について述べる。試料には、局在プラズモン励起を利用したナノ光デバイスへの応用が期待される系の1つであるAg/Siを用いた。この試料は、Si(100)基板上にAgパターンをフォトリソ法により作製したもので、Agの膜厚は100 nmである。この試料をSEMで観測した結果をFig. 2(a)~(d)に示す。明るい領域がAgパターンで暗い領域がSi基板である。Fig. 2(b)~(d)に示したそれぞれのパターンを用いて、全電子収量PEEM像、エネルギー分散像、およびエネルギー選別像を観測した。この試料は長期間大気中に保存しており、観測前には何の表面清浄化処理も行っていない。

まず、全電子収量モードで空間分解能を評価した結果について述べる。観測したPEEM像をFig. 3に示す。入射光のエネルギーは、Ag L_I吸収端直上の3,810 eVである。Agドットパターンの大きさは直径200 nmである。明るい領域がAgドットで、暗い領域がSi基板である。最高空間分解能を評価するにあたって像の積算時間は10分とした。空間分解能はドットのエッジで見積もって30 nmであった。

次に、本装置のアナライザーを用いて得られたデータからエネルギー分解能を評価した結果について述べる。

Fig. 4(a)~(c)にSi 1s, Ag 3d, Ag LMM オージェピークのエネルギー分散像とその強度プロファイルを示す。それぞれの分散像は、Fig. 2(c)で示した領域で測

定したもので、測定領域の大きさは直径60 $\mu\text{m}\phi$ である。入射光のエネルギーは、Ag L_{II}吸収端上の3,555 eVである。光電子強度を得るためにパスエネルギーは1,900 eVで観測しており、Fig. 4に示した分散像のエネルギー幅は66 eVである。なお、コントラスト絞りは直径150 μm で測定した。Fig. 4(a)に示したSi 1sの分散像では、バルクのSi 1s, Si oxideおよびプラズモンのピークが明確に観測される。Si 1sのピークの半値幅から見積もったエネルギー分解能は、1.9 eVである。Fig. 4(b)のAg 3dの分散像では、3d_{5/2}および3d_{3/2}の2つのピークが観測される。Fig. 4(c)のAg LMM オージェの分散像では、981 eVにわずかにピークが観測される。これらの分散像はS/N比を上げるために積算時間2, 3分で取得しているが、リアルタイムでピークの有無を観測することが十分可能である。以上の結果から、運動エネルギーの高い内殻光電子やオージェ電子がとらえられることが確認できた。さらにエネルギー分解能を向上させると、微小なケミカルシフトをとらえて、リアルタイムで化学状態の変化の観測が可能になる。

さらに、エネルギー選別像における空間分解能を評価した結果について述べる。Fig. 5(a)~(c)に2次電子、Si 1sおよびAg 3d_{5/2}のエネルギー選別像を示す。観測したAgパターンは、数字8を象ったもので、その線幅は7 μm である(Fig. 2(d)参照)。入射光のエネルギーはAg L_{II}吸収端の上の3,555 eVを用いた。より強度が強くてS/N比の良い像を得るために、エネルギー分析器のパスエネルギーは1,000 eV、コントラスト絞りの径

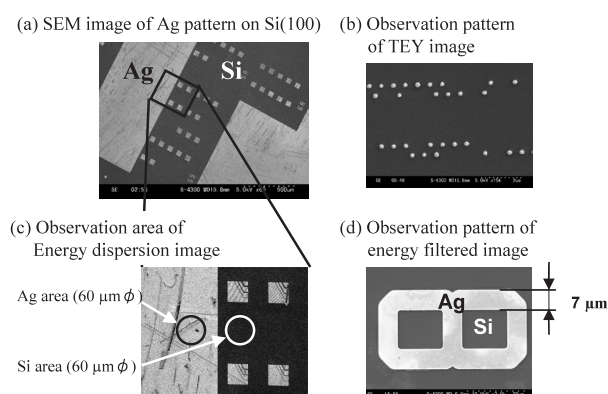


Fig. 2. (a) SEM image of the Ag/Si(100) sample. Bright area is corresponding to the Ag region and dark area is Si substrate. (b) SEM image of the Ag dot with diameter of 200 nm where TEY (total electron yield) PEEM image was observed. (c) magnification SEM image of the sample. Two circles indicate the measurement position of energy dispersion image for both Si area and Ag area with a diameter is 60 μm . (d) SEM image of Ag pattern where the energy filtered image was observed by PEEM. This sample was kept in the air.

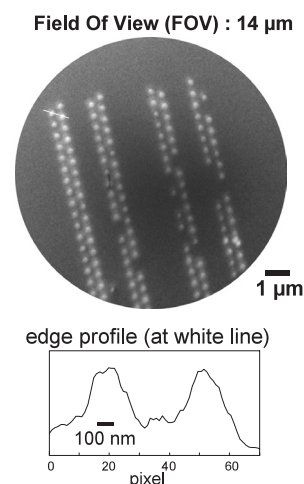


Fig. 3. TEY PEEM image of Ag dot on Si(100) substrate and edge profile at white line. Diameter of Ag dot is 200 nm. Photon energy is 3,810 eV. The accumulation time of the image is 10 min in order to obtain smooth contrast. The spatial resolution is estimated to be 30 nm.

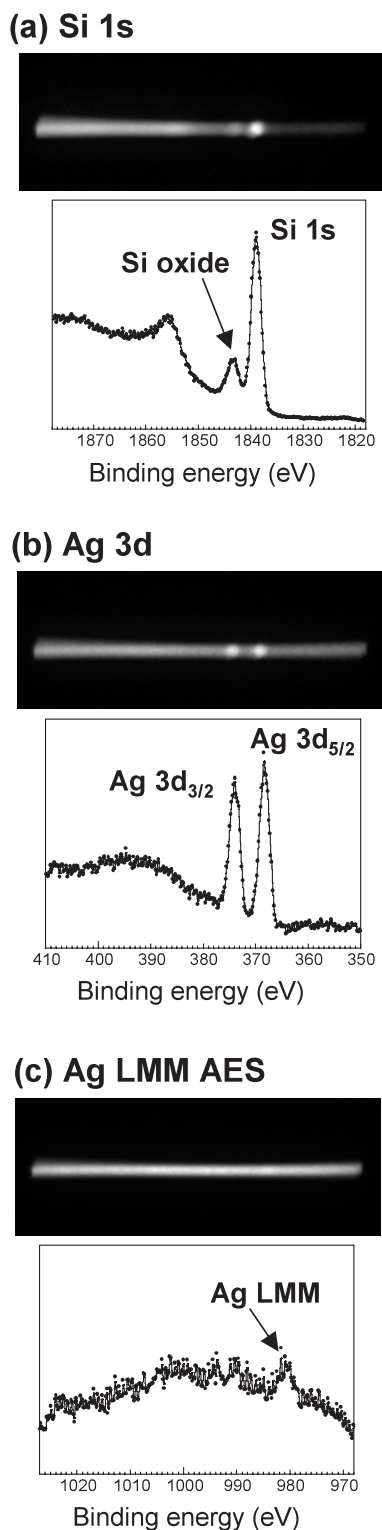


Fig. 4. Energy dispersion spectral images and their intensity plot profile of (a) Si 1s photoelectrons, (b) Ag 3d photoelectron, and (c) Ag LMM Auger electron. The horizontal axis of profiles indicates binding energy. Photon energy is 3,555 eV. Pass energy of energy analyzer is 1,900 eV. The accumulation time of the images is 3 min, 2 min, 3 min, respectively. The energy resolution estimated from Si 1s peak is 1.9 eV.

は $400\ \mu\text{m}\phi$ とした。イメージングに用いた光電子のエネルギースリット幅は 1 eV である。Fig. 5 (a) の 2 次電子のエネルギー選別像では、Ag 吸収端直上のエネルギーの放射光を照射しているため、Ag パターンが明るく、Si 基板が暗く観測される。ここでの画像積算時間は 1 秒であるが、強度は非常に強くビデオフレームでの観測が十分に可能である。Fig. 5 (b) に示した Si 1s 内殻光電子のエネルギー選別像では、2 次電子選別像とはコントラストが反転しており、Si の領域は明るく、Ag の領域は暗く観測される。空間分解能評価にあたって画像積算時間は 10 分とした。空間分解能は、パターンエッチで見積もって 300 nm であった（強度プロファイル参照）。この値は、以前の EXPEEM²⁶⁾ の空間分解能よりもおよそ 4 倍も良く、これはより高い空間分解能を持つ対物レンズ、より感度の高いエネルギー分析器および明るい放射光源を用いたためである。Fig. 5 (c) に示した Ag 3d_{5/2} のエネルギー選別像の積算時間は 5 分である。再びコントラストが反転して Ag が明るく、Si が暗く観測される。これらの結果から、Fig. 5 (b) に示した選別像は、確かに Si 1s の分布を示していることがわかる。これは今まで困難であった深い内殻準位のマッピングに初めて成功した結果である。Fig. 5 (b) の Si 1s 選別像をさらに詳細に見ると、Ag 領域にもシグナルが観測される。このシグナルは、Ag LMM オージェ電子に起因するバックグラウンドによるもので、Si 1s 光電子と同じエネルギーを持つ電子がバックグラウンドとして検出されたものである。また Fig. 5 (b) では、Ag パターンの縁が最も暗く観測されている。これは、Ag パターンの縁では Si 1s の強度が弱くかつ Ag LMM オージェ電子に起因するバックグラウンドのレベルも低いことを意味している。この原因は、パターンの縁に粒径およそ 30 nm の Ag 粒子が密に残っているためである。つまり、基板から放出された Si 1s 光電子は、この Ag 粒子によって非弾性散乱されて強度が減衰する。加えて、Ag LMM オージェ電子が十分多数回の非弾性散乱を受けてバックグラウンドを形成するには 30 nm の Ag 粒子群の厚さが薄いことに因る。

なお、本観測では表面清浄化処理を行っていないが、今回の測定で C 1s のピークは Si 1s のピークとほぼ同じ強度で観測された。C 1s の光イオン化断面積は Si 1s のおよそ 1/20 である³⁰⁾にもかかわらず、両者が同程度の強度で観測されたことから、表面はかなり汚染されていると考えられる。しかし、これらの結果から、我々の PEEM を用いると炭化水素などによる汚染層の下にある試料の観測が可能であることを確認した。

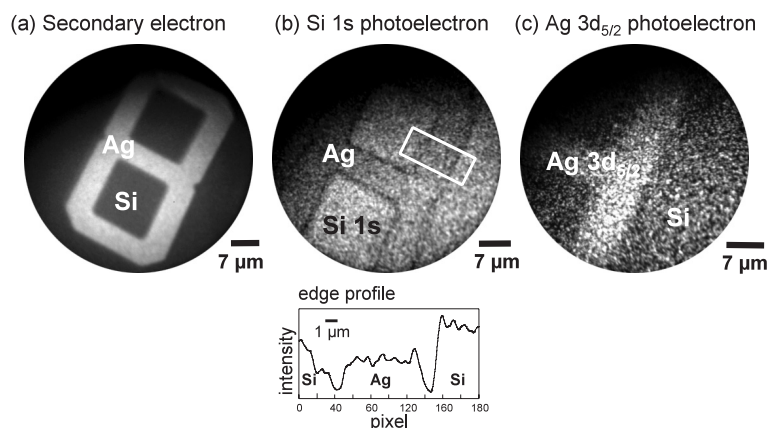


Fig. 5. (a) energy filtered image of secondary electron. (b) energy filtered image of Si 1s photoelectron and edge profile of delineated area with white line. (c) energy filtered image of Ag 3d_{5/2}. The accumulation time is 1 sec, 10 min, and 5 min, respectively. Photon energy is 3,555 eV. Pass energy of energy analyzer is 1,000 eV. The upside eclipse of the image in (a)–(c) was due to the shadow of fixed aperture in the electron optics since the adjustment of incident condition to the energy analyzer was not good enough. The spatial resolution estimated from Si 1s filtered image is less than 300 nm.

4. 実用材料 DVD+RW 記録層の観測

実用材料 DVD+RW の記録層を、全電子収量による μ -XANES を用いて測定した結果を示す。これは、アモルファスと結晶が共存している系で、書き込み精度や耐久性などの面から両者の構造の違いや変化に興味を持たれており、空間情報と共に XAFS の情報を得ることは有益である。用いた試料は、ピッチ 0.74 μ m のトラックが刻まれたポリカーボネート基板上的 SbTe 膜で、一回書き込みしたものである。この試料の保護膜を大気中で取り除いた後、表面清浄化処理を行わずに観測を行った。**Fig. 6** (a), (b) に PEEM 像とそれから得た μ -XANES の結果を示す。Fig. 6 (a) に示した PEEM 像は、画像取得時間 2 分で、入射光エネルギーは Sb L_{III} 吸収端上の 4,172 eV で観測した結果である。明るい波線状に観測される領域がアモルファスドット（線幅 0.3 μ m）で、その周りの暗い領域が結晶である。このコントラストは、アモルファスと結晶の構造の違いによる 2 次電子放出確率の違いを反映している。なお、この像の上部の明るい領域は、放射光ビーム強度をモニターするために蒸着した Au アイランドである。Fig. 6 (b) にアモルファス領域と結晶領域の μ -XANES の測定結果を示す。これらのスペクトルは、放射光のエネルギーを Sb の L_{III} 吸収端の上から下まで振って各エネルギーで PEEM 像を取得し、それらの像から図中の白い枠で囲った領域の輝度を抽出して得た。スペクトル

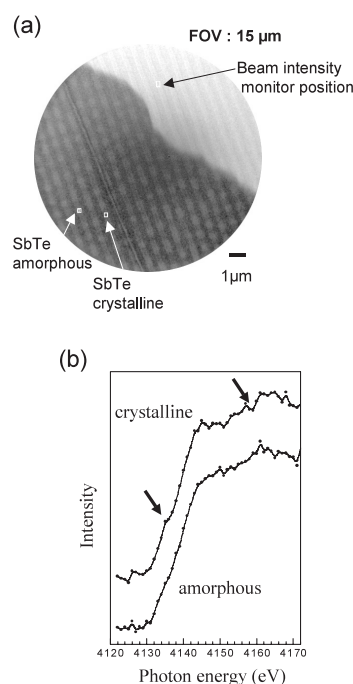


Fig. 6. (a) PEEM image taken with photon energy of 4,172 eV and accumulation time of 2 min. (b) micro-area XANES spectra of the basal crystalline region and recording amorphous bit mark in the DVD + RW sample, the areas of which are shown in (a) by white squares. The size of selected area is 200 nm $\times$ 200 nm. Photon energy was tuned from 4,122 eV to 4,172 eV (around the absorption edge of Sb L_{III}) in 1 eV steps.

取得領域の大きさは、200 nm×200 nmである。この2つのスペクトルを比較すると、2か所で構造の違いが観測された (Fig. 6 (b) 中の矢印参照)。この結果から、微小な領域で同じ物質のアモルファスとクリスタルの状態の違いをとらえられることが確認できた。スペクトルのS/Nが良くないのは、ポリカーボネート基板が放射光による照射損傷を受けて変形して、観測した像がドリフトしたためである。このドリフトを押さえて測定を行えば、より詳細な解析が可能になる。今後は、さらに入射光のエネルギー範囲を広げてμ-EXAFSによる局所構造解析へと展開していく予定である。

5. ま と め

我々は、絶縁体も含めた幅広い実用材料に適用するために、高エネルギー放射光に対応し内殻光電子をとらえるエネルギー分析型光電子顕微鏡の開発を行っている。現在のところ、全電子収量の観測では空間分解能は30 nmを達成した。また、μ-XANESの観測可能領域の大きさは200 nm四方まで確認した。エネルギー分析モードではSample Bias Scan法により2次電子から数keVまでの幅広いエネルギー範囲の光電子に十分に対応できることを確認した。さらに、エネルギー分散像(μ-XPS)を測定し、エネルギー分解能は1.9 eVを達成した。また、今まで困難とされてきた深い内殻光電子を用いたエネルギー選別像の観測に初めて成功し、その空間分解能は300 nmという高い値を得ることができた。深い内殻準位からの光電子を高い空間分解能でイメージングできたのは、高輝度光源と新たに開発した対物レンズを用いたためである。エネルギー分析モードでは、コントラスト絞りの径やエネルギー分析器のパスエネルギーといった電子レンズ系の条件をさらに最適化することで、エネルギー分解能および空間分解能の向上を図ることができる。我々が開発したPEEMは、実用材料の表面・界面の特性の評価を行う上で重要な空間分解能・エネルギー分解能を持った情報を与えることができ、新規機能材料・デバイスの開発に大いに役立つと期待される。

謝 辞

この研究は、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト費によって行われています。本研究のご支援を頂きました中沢弘基博士、ビームラインのモノクロメーター調整・最適化をして頂いた奥井真人博士に深く謝意を表します。さらに、装置の技術的なご助力を頂きました日本電子(株)の工藤政都氏、嘉藤誠博士、境悠治氏、小川武人氏、高田尚典氏、試料を提供して頂き有益な議論をして頂いたNECの藤方潤一博士、(株)リコー

の谷克彦博士に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Giesen, R.J. Phaneuf, E.D. Williams and T.L. Einstein: *Surf. Sci.* **396**, 411 (1998).
- 2) V.W. Ballarotto, M. Breban, K. Siegrist, R.J. Phaneuf and E.D. Williams: *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2514 (2002).
- 3) Th. Schmidt, U. Groh, R. Fink, E. Umbach, O. Schaff, W. Engel, B. Richter, H. Kühlenbeck, R. Schloegl, H.-J. Freund, A.M. Bradshaw, D. Preikszas, P. Hartel, R. Spehr, H. Rose, G. Lilienkamp, E. Bauer and G. Benner: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 223 (2002).
- 4) E. Bauer: *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 11391 (2001).
- 5) T. Kinoshita: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 175 (2002).
- 6) S. Aggarwal, A.P. Monga, S.R. Perusse, R. Ramesh, V. Ballarotto, E.D. Williams, B.R. Chalamala, Y. Wei and R.H. Reuss: *Science* **287**, 2235 (2000).
- 7) M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund and G. Ertl: *Science* **292**, 1357 (2000).
- 8) M.R. Freeman and B.C. Choi: *Science* **294**, 1484 (2001).
- 9) B.H. Frazer, M. Girasole, L.M. Wiese, T. Franz and G. De Stasio: *Ultramicroscopy* **99**, 87 (2004).
- 10) Y. Sato, T.F. Johnson, S. Chiang, J.A. Giacomo, X.D. Zhu, D.P. Land, F. Nolting and A. Scholl: *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 135 (2004).
- 11) Y. Hwu, W.L. Tsai, B. Lai, J.H. Je, G.H. Fecher, M. Bertolo and G. Margaritondo: *Surf. Sci.* **480**, 188 (2001).
- 12) K. Müller, Y. Bürkov and D. Schmeißer: *Thin Solid Films* **431/432**, 307 (2003).
- 13) 吉川英樹, 嘉藤 誠, 境 悠治, 福島 整: *表面科学* **23**, 25 (2002).
- 14) H. Yasufuku, H. Yoshikawa, M. Kimura, K. Ito, K. Tani and S. Fukushima: *Surf. Interf. Anal.* **36**, 892 (2004).
- 15) Y. Harada, S. Yamamoto, M. Aoki, S. Masuda, T. Ichinokawa, M. Kato and Y. Sakai: *Nature (London)* **372**, 657 (1994).
- 16) S. Yamamoto, S. Masuda, H. Yasufuku, N. Ueno, Y. Harada, T. Ichinokawa, M. Kato and Y. Sakai: *J. Appl. Phys.* **82**, 2954 (1997).
- 17) H. Yasufuku, K. Meguro, K.K. Okudaira, N. Ueno and Y. Harada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4126 (2000).
- 18) H. Yasufuku, M. Okumura, S. Kera, K.K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 1025 (2001).
- 19) H. Yasufuku, M. Okumura, T. Ibe, K.K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2447 (2001).
- 20) H. Yasufuku, T. Ibe, M. Okumura, S. Kera, K.K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: *J. Appl. Phys.* **90**, 213 (2001).
- 21) M. Onoue, M. Shionoiri, J. Miyauchi, S. Kera, K.K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 131 (2004).
- 22) S. Takakusagi, M. Kato, Y. Sakai, K. Fukui, K. Asakura and Y. Iwasawa: *J. Microsc.* **200**, 240 (2000).

- 24) H. Yasufuku, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, K. Asakura, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa: Chem. Lett. **8**, 842 (2002).
- 25) 堤 哲也, 大南祐介, 朝倉清高, 安福秀幸, 嘉藤 誠, 境 悠治, 北島義典, 岩澤康裕: 表面科学 **24**, 509 (2003).
- 26) H. Yasufuku, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, K. Asakura, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7682 (2004).
- 27) S. Fukushima, H. Yoshikawa and A. Nisawa: Annual Report (SPRING-8) (1999) p. 97.
- 28) M. Kitamura, H. Yoshikawa, T. Mochizuki, A.M. Vlaicu, A. Nisawa, N. Yagi, M. Okui, M. Kimura, T. Tanaka and S. Fukushima: Nucl. Instrum. Methods A **497**, 550 (2003).
- 29) A. Nisawa, M. Okui, N. Yagi, T. Mizutani, H. Yashikawa and S. Fukushima: Nucl. Instrum. Methods A **497**, 563 (2003).
- 30) J.H. Scofield: "Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 eV" (Lawrence Livermore Laboratory, Univ. of California, California, 1973).