

# 放射光リアルタイム光電子分光で観る半導体表面の酸素分子の吸着反応

吉越章隆

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

## 要旨

放射光軟 X 線を励起光とする高エネルギー分解能光電子分光は、固体表面の化学状態の精密分析に適した手法である。SPring-8 の軟 X 線放射光を使うと気体孤立分子の固体表面との間で起きる化学反応を実時間“その場”観察する放射光リアルタイム光電子分光が可能となる。酸素分子 ( $O_2$ ) による固体表面の酸化は、半導体絶縁膜の形成などの表面機能化や燃料電池の電極反応、三元触媒反応や錆 (腐食現象) などナノテクノロジー、環境・エネルギー、物質・材料のさまざまな研究分野に関係する重要な反応である。本稿では、シリコン単結晶の表面酸化における  $O_2$  吸着反応に焦点を当てる。著者が進めてきた一連の研究の紹介を通して、固体表面における分子吸着反応研究の重要性とそのメカニズム解明あるいは新規反応探索に対する放射光リアルタイム光電子分光の有用性を述べるとともに将来展望を試みたい。

## 1. はじめに

酸化は、身近な化学反応である。我々をはじめとする多くの生命活動は、大気中の酸素との反応によって維持されている。地面を見れば、土壌はシリコン (Si) とアルミニウム (Al) の酸化物を基本構成物質としている。錆などの金属腐食は酸化と密接に関係しており、それらの原因究明は資産価値の損失対策やインフラの長期利活用など社会経済基盤を支える安心・安全のテーマといえる。地球上の多くの物質が安定な酸化物として存在し、資源として埋蔵されている。先端材料分野に目を向けると、例えば、電子デバイスの半導体酸化膜作成プロセス<sup>1-3)</sup>、排ガス浄化や燃料電池の電極などの貴金属触媒反応に酸化反応は見られ<sup>4)</sup>、ナノテクノロジーや環境・エネルギーといった広範な研究分野と関係している。酸化物が示す多様な物性および機能の解明や酸化物の作成方法の探索は物質材料科学の大きな関心事であり、本誌においてもこれらに関連する多くの放射光利用研究の例を見ることができる。このように酸化はさまざまな場面で起き利用されている化学反応であるが、本稿では、半導体表面における二原子分子の解離吸着のモデルシステムと言える気体の孤立酸素分子 [ $O_2(\text{gas})$ ] による Si 単結晶表面の酸化反応に焦点を当てる。ここでは、筆者が進めてきた放射光軟 X 線を光源とする光電子分光によって観ることができる分子吸着反応に関する研究の一端を紹介する。まず、第 2 項では、Si 単結晶表面の  $O_2(\text{gas})$  による酸化研究の重要性を主に電子デバイス分野への応用という視点から述べる。第 3 項では表面酸化反応における分子吸着反応の概要を述べ、第 4 項に本稿で議論する Si 表面酸化における吸着状態の具体的な観察対

象を述べる。第 5 項では、最初に孤立気体分子と固体表面との間で起きる表面化学反応研究に対する放射光を利用した光電子分光の利点と装置の概要を述べた。Si(111)7×7 および Si(100)2×1 表面の室温酸化に観られる分子状吸着酸素の酸化時間に伴う変化を中心に紹介し、Si 表面の酸化膜形成メカニズムを議論する。一連の結果を通じて、表面化学反応のリアルタイム観察に対する放射光光電子分光の有用性を示した。第 6 項では、残された研究課題の解決に向けた次世代放射光といくつかの表面研究方法の将来像を述べた。

## 2. シリコン単結晶表面の酸化と酸化膜

周期表の IV 属元素である Si は代表的な半導体である。その単結晶を大気中に置くと表面は薄い酸化膜 ( $SiO_2$ ) で覆われる。高温では Si との密着性、緻密性、機械および耐熱特性に優れ、化学的に安定な  $SiO_2$  絶縁膜が形成できる。酸化膜は、金属-酸化物-半導体トランジスター (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor : MOS-FET) のソースドレイン間のゲート絶縁膜、DRAM (Dynamic Random Access Memory) 積層キャパシターの絶縁膜やフラッシュメモリーのトンネル絶縁膜などデバイスの機能および性能を担う部分に使われる。また、素子間分離用のフィールド酸化膜や保護 (パッシベーション) 膜などとしてデバイス作成プロセスのさまざまな部分で利用されている<sup>5,6)</sup>。この優れた酸化膜は、他の半導体や金属では得られない。デバイス作成では 700~1100 °C 程度の熱酸化が利用され、 $O_2(\text{gas})$  を使うドライ酸化、 $O_2(\text{gas})$  に脱イオン水蒸気を加えたウェット酸化、脱イオ

ン水蒸気のみを使うスチーム酸化および  $O_2(gas)$  と水素ガスを燃焼して発生する水蒸気を使う水素燃焼スチーム酸化がある。この中でドライ酸化が膜厚制御や膜の緻密性を優先する場合に利用される。本稿では、ドライ酸化に関連する Si 表面における  $O_2(gas)$  の吸着反応に焦点を絞る。

ドライ酸化は Si 表面が  $O_2(gas)$  と反応して酸化物に改質される反応であり、化学反応式  $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$  で書くことができる。単純な式であるが、酸化膜形成のプロセスは複雑である。歴史的には、酸化剤の酸化膜中の拡散および酸化膜とシリコン界面での拡散種の反応を基にした Deal-Grove モデルが<sup>7)</sup>、上記の各酸化方法での酸化時間と酸化膜厚の関係を説明することから広く受け入れられてきた。一方、近年の MOS-FET の絶縁層酸化膜の厚さは数原子層に達している。このような薄い場合 (概ね 3 nm 以下)、初期増速酸化現象など Deal-Grove モデルとの不一致が起きる。Massoud による修正式<sup>8)</sup>や歪みと放出 Si 原子を基にした反応モデルによって理解が進んでいる<sup>9-12)</sup>。さらなる高品質な酸化膜がデバイスの高性能・高機能化に不可欠である状況において、酸化反応の原子スケールの制御は必須であり、酸化物の化学状態の精密分析および反応の原子レベルの理解と制御は避けられない。代替材料を利用する場合でも極薄 Si 酸化層は、Si 基板表面との界面に存在しその重要性は変わらない<sup>13)</sup>。従って、 $O_2(gas)$  との反応による酸化物の化学状態に関する情報を得ることが重要となるが理解は十分とは言えない。

Si 表面のドライ酸化は、 $O_2(gas)$  の吸着、表面 Si 原子と酸素分子あるいは原子との結合、吸着した  $O_2$  や SiO の表面脱離などのプロセスが含まれ、それらは表面温度や酸素圧力などの条件に依存して進む。通常、酸化膜の形成に SiO 脱離が有るアクティブ酸化 (active oxidation) と無いパッシブ酸化 (passive oxidation) に分けることができる<sup>1)</sup>。本稿ではパッシブ酸化の条件の一つであり、後に述べる分子状吸着酸素が光電子分光によって観察できる Si 単結晶表面における  $O_2(gas)$  の室温吸着現象に着目する。

### 3. Si 単結晶表面における $O_2(gas)$ の分子吸着反応

Fig. 1 は、本稿で述べる Si 表面のドライ酸化を理解するための概念図である。反応の理解には、固体表面および  $O_2(gas)$  の状態を知る必要がある。 $O_2(gas)$  の状態 (基底、励起、イオンなど) と並進、振動および回転の各自由度に対応するエネルギーおよび表面への入射方向やフラックス密度の情報が重要となる。表面温度は、吸着種や基板の状態を規定する。面方位やその構造とともに、吸着原子・分子や微粒子などが共存する場合には、元素の同定やその量と化学状態の情報も重要となり、清浄表面と異なる表面特性や触媒材料等ではその機能が発現する。このような多様性が、気相での衝突反応と異なる特徴と言える。以上の条

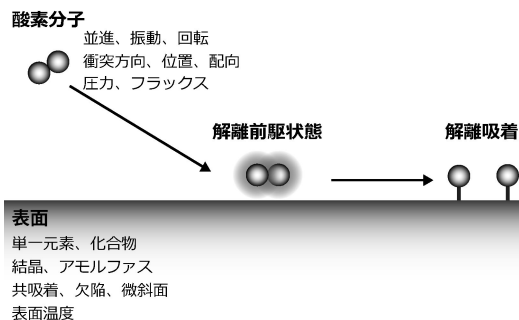


Fig. 1 Illustration of surface chemical reactions of gas molecules with solid surfaces. Several physical parameters characterizing surface reactions are described.

件のいくつかを制御した実験は可能であり本稿ではその一部を紹介する。

$O_2(gas)$  が接近すると表面との相互作用が働き、物理吸着 (physisorption)、分子状化学吸着 (molecular chemisorption) あるいは非解離化学吸着 (non-dissociative chemisorption)、解離化学吸着 (dissociative chemisorption) となる。これらの吸着状態を経由して  $O_2$  分子内の結合切断が起きて最終生成物に至る一連の過程 (解離吸着過程) は、分子と表面間および分子内の原子間距離に依存したポテンシャルエネルギーダイアグラム中の経路で理解できる<sup>14)</sup>。以上のように酸化反応の理解には、吸着状態に至る分子の動的過程 (ダイナミクス) と吸着状態を知る必要がある。4 項で述べるように Si 表面の室温ドライ酸化では、分子状吸着酸素が室温でも観測できるので、以下では Si 表面酸化における  $O_2(gas)$  の解離吸着過程と吸着状態の関係に焦点を絞る。

### 4. Si ドライ酸化中に観られる分子状吸着酸素

Si 表面酸化反応の理解の第一歩は吸着構造の決定である。Si の結晶面に依存して原子配置や電子状態は異なり Si(100)面は  $2 \times 1$  ダイマー構造、Si(111)面は  $7 \times 7$  構造 (DAS モデル) となる。それぞれの表面構造、電子状態および反応性は、表面の物性および化学の研究対象となる。

Fig. 2 に本稿で述べるいくつかの酸素吸着構造モデルの例を示す。Si 酸化状態を  $Si^{n+}$  ( $n$ : 価数) と表記する。Si-Si 原子間に結合する酸素原子 (Si-O-Si) を ins 酸素, Si アドアトムの上に結合した酸素原子を ad 酸素, Si アドアトム原子より下層部分に結合する酸素原子を tri 酸素, 分子状吸着酸素を paul 酸素と表記する。例えば, Si 原子に ad および ins 酸素を各々一つ持つ酸化物は ad-ins 構造と呼ぶ。ここで, 分子状吸着酸素は解離吸着の前駆状態 (precursor) となりうるので, その存在の検証と構造決定は酸化反応モデルを構築するうえで重要となる。

Si 単結晶表面酸化における分子状吸着酸素の研究は, 電子エネルギー損失振動分光を使った Ibach による Si

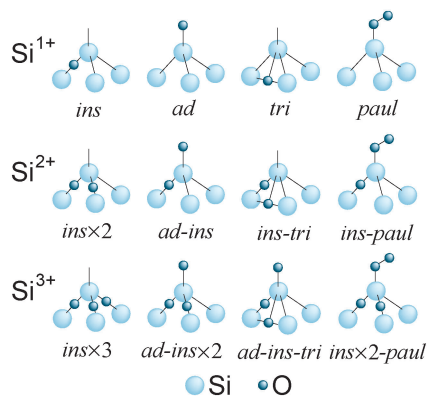


Fig. 2 Ball and stick illustration of oxide models, where the large circle represents the Si atom and the small circle indicates oxygen atom.

(111)7×7表面の酸化研究に遡ることができる<sup>15)</sup>。その後、放射光X線吸収分光や光電子分光などの表面分析を使ったHöferらの研究によって、その詳細が調べられた<sup>16)</sup>。関連する多くの研究から、この分子状吸着酸素は低酸素被覆率および室温以下で酸化初期段階に観察され、1000 s程度と比較的長い寿命を持つ準安定吸着種であり、7×7清浄表面におけるO<sub>2</sub>(gas)解離吸着の前駆的吸着状態という解釈が広く受け入れられてきた<sup>17-30)</sup>。これに対して、この分子状吸着酸素は清浄表面上の吸着物(Fig. 2のpaul構造)ではなく、ins構造あるいはins×2構造のような酸化したSi原子上に吸着した酸素分子(2次の生成物)とする報告<sup>31-40)</sup>やins構造やad-ins構造が生じているという研究もある<sup>41-43)</sup>。このように酸化初期の吸着構造に対するいくつかのモデルがあることから、“paul酸素は酸化開始直後に形成するのか? ”、“酸化した表面上の吸着物とした場合、その構造は? ”、さらに“その形成プロセスは? ”といった議論が今日まで残されている。これらの疑問に対して軟X線放射光を光源とするリアルタイム光電子分光による表面酸化物の化学状態の精密時分割観察が重要となる。

## 5. 軟X線放射光光電子分光による表面反応のリアルタイム観察

光電子分光は、物質の電子状態を調べる分析法である<sup>44-48)</sup>。ここでは、気体孤立分子と固体表面の化学反応のリアルタイム観察に対する軟X線放射光を使った光電子分光の利点を述べる。元素分析とともに高輝度・高エネルギー分解能の放射光を使うと、市販のX線源では不可能な数十meVのエネルギー分解能で吸着種の化学状態の精密情報を非破壊かつ高感度で得ることができる。言い換えれば、反応初期の微量(ミリモノレイヤー相当)の吸着状態の分析や反応中の吸着種を秒オーダー以下の時間分解能でモニタリングが可能となる。光電子の脱出深さを放射

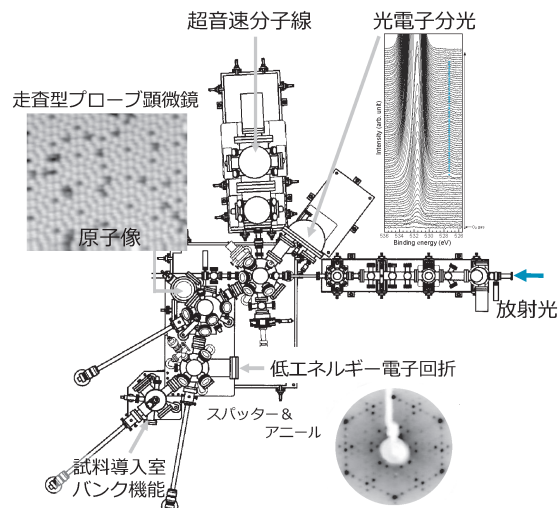


Fig. 3 Top-view of surface chemistry research apparatus constructed at soft X-ray beamline (BL23SU) in SPring-8.

光のエネルギーによって選択することで表面敏感な測定ができる。また、軟X線を励起光源とする場合、光イオン化断面積も相対的に大きくなる利点もある。光源がプロセス環境と離れかつ放射光の持つビーム特性によってプロセス環境の影響を受けずに加熱中や反応ガスが存在する分析位置に光を導くことができる。また、ビーム状の微小光源特性は、微小試料や後に述べる分子線などの照射位置のピンポイント分析を可能とする。これらの特性に加えて数時間にわたる表面反応をリアルタイムモニタリングするには、放射光のエネルギー、照射位置および強度の安定性は極めて重要となる。このような条件を全て満たす表面反応のリアルタイム光電子分光観察が可能な実験ステーション(Fig. 3)が、SPring-8の軟X線ビームライン(BL23SU)に常設稼働している<sup>49-51)</sup>。さらに、清浄表面作成のために、Arイオンスパッター装置、1150°Cまでの試料傍熱加熱機構を備え、超高真空(2×10<sup>-8</sup> Pa以下)から最大10<sup>-3</sup> Pa程度までのガス導入をしながら放射光リアルタイム光電子分光観察が可能である。本装置は、ガスを導入しながらリアルタイム観察を実現するためにターボ分子ポンプが主に使われているが、本稿で議論するSi表面の室温酸化実験では、超高真空内に残留する微量の水分子の表面吸着が問題となる。それを避けるために、液体窒素シュラウドによるトラップ機能とともに、加熱清浄化後に液体窒素を使った速やかな(30分以内)試料冷却を可能としている。さらに、Mg/AlツインアノードX線源や表面キャラクタリゼーションのための低エネルギー電子回折(LEED)と走査型トンネル/原子間力顕微鏡(UHV-STM/AFM)を備え、試料を大気に曝すことなく各機能を超高真空中で利用可能となっている。そして、気体分子の並進エネルギーを制御できる加熱ノズルを使った分子線装置も具備しており、リークバルブによる酸素導入で実現

するバックフィリング酸化に加えて分子線照射中の表面反応のリアルタイム光電子分光観察も可能となっている。

### 5.1 Si(111)7×7 表面室温酸化における酸化物構造の時間変化<sup>52)</sup>

Si(111)表面酸化は、近年の3次元トランジスターの実用化にとまないSi(100)表面酸化と同様に応用上重要となっている。4項で述べたようにSi(111)7×7表面のバックフィリング酸化においては、解離吸着に至る吸着反応において分子状吸着酸素が室温でも観察されるため基礎研究としても注目されてきた。そこで、酸化膜成長中のSi2pとO1s光電子スペクトルをそれぞれ22sおよび18sの時間間隔で交互に連続測定することで、生成酸化物の酸化状態(Si<sup>n+</sup>)および酸素吸着配置(ins, paul, tri, ad酸素)を観察した。Fig. 4にカーブフィットによる典型的なSi2pとO1sスペクトル解析結果を示し、Fig. 5に各酸素吸着配置およびSi酸化状態の酸化時間および酸素曝露量依存性を示す。Fig. 5の横軸のゼロは、酸素導入開始時間に対応する。本稿では、特にO1sスペクトルの主ピークの4eVほど低結合エネルギー側に観察されるpaul酸素の酸化の進行に伴う変化に注目する。O1sスペクトルの面積からアップテイクカーブ(図中のTotal)を求めた。酸化開始点でのカーブの傾きから求めた初期吸着確率(s<sub>0</sub>)は0.24となり、過去の報告<sup>53)</sup>との比較から吸着量評価の妥当性が示された。特徴的な成分変化が観測された領域を(I, II, III)と分けて、以下では各成分の時間相関を詳細に見る。

領域Iでは、酸化開始と同時にins酸素とSi<sup>1+</sup>成分が観察された。Si(111)7×7表面の初期酸化段階での酸素吸

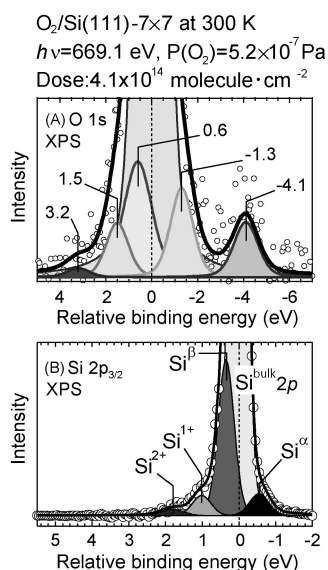


Fig. 4 Curve-fitting results of (A) the O 1s and (B) the Si 2p<sub>3/2</sub> synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy (SR-XPS) spectra at the representing O<sub>2</sub> exposure of 4.1 × 10<sup>14</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>. The open circles show the experimental data.<sup>52)</sup>

着サイトは、積層欠陥側のコーナーSiアドアトムであることを考えると<sup>54-60)</sup>, SiアドアトムのバックボンドのSi-Si結合の間に酸素原子が1つ結合したins構造が形成されたと結論される。また、酸化価数がSi<sup>1+</sup>から一つずつ増加する様相から、O<sub>2</sub>(gas)がSi原子と反応してins×2構造やSi原子に2つのO<sub>2</sub>(gas)が解離吸着して4つ酸素原子と結合した構造を形成しないことも分かる。O<sub>2</sub>(gas)の解離吸着によってバックボンドに結合した酸素原子の他の残りの原子状酸素は反応性が高いので<sup>61,62)</sup>, ins成分のみが観察されていることから解離サイトの近くにins構造を形成すると推察される。このように、Fig. 2に示した酸化物の中で酸素導入直後にSi(111)7×7表面に形成される酸化物は、ins構造であることが放射光リアルタイム光電子分光観察から明らかにできた。

次に領域IIでは、Si<sup>2+</sup>とpaul酸素の成分が同時に新たに観察された。paul酸素が、未酸化のSi原子上の解離吸着前の分子状吸着酸素であれば、paul酸素の信号は領域Iの段階でins成分が生成する前に主成分として観察され、その後その減少とともにins信号が増加するはずである。しかしながら、paul酸素の寿命が1000s程度と長い事実と<sup>31-35)</sup>, ins成分の信号強度がpaul成分に比べてはるかに大きいことを考え合わせるとこのシナリオは成立しない。従って、観察されたpaul酸素の有力な吸着構造モデルは、ins-pual構造となる。ここで、O1sに観察されるサ

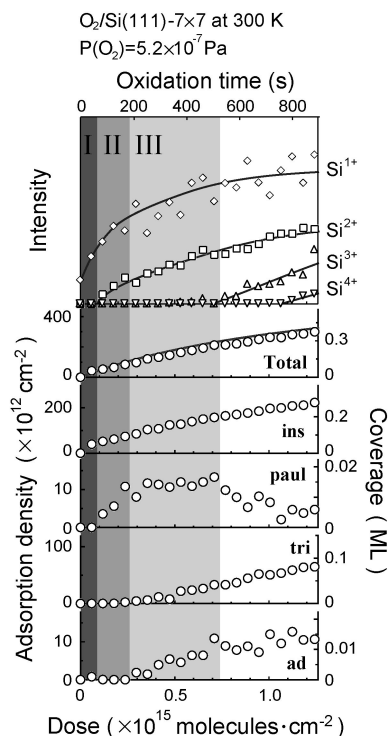


Fig. 5 Dose dependence of the components of oxygen bonding configurations and Si oxidation states as a function of the O<sub>2</sub> exposure on the Si(111)7×7 surface at 300 K to O<sub>2</sub> at 5.2 × 10<sup>-7</sup> Pa.<sup>52)</sup>

テライトピークは表面から遠方で表面から酸素分子への一電子移行により生じる（1 価の Si 価数変化を引き起こす）superoxide ( $O_2^-$ ) と仮定している<sup>63)</sup>。この酸化した Si 原子上での吸着という結果は、過去の報告<sup>31-36)</sup>と矛盾がない。放射光リアルタイム光電子分光観察によって、paul 酸素の吸着した構造が ins-paul 構造であると結論できた。

領域 III では  $Si^{3+}$  や  $Si^{4+}$  などの成分は観察されず、ins 酸素の増加とともに新たに tri 酸素と ad 酸素の成分が観察される。 $Si^{2+}$  成分となる ad-ins 構造および ins-tri 構造が新たな酸化物の候補であるが、成分の強度や時間相間を考えると、ins 構造近くで解離によって生成した酸素原子と ins 構造との反応による ad-ins 構造が考えられる。また、ins 酸素の安定性を考えると ad-ins 構造の ad 酸素が tri 酸素に変化して tri-ins 構造が生成したと推察される。これは、ad-ins 構造の準不安定な特性と一致する<sup>41-43)</sup>。我々の結果は、ad-ins 構造が酸化開始直後の生成物でないことを示している。領域 II および III では paul, ad, tri の各成分に注目したが、ins 成分の増加は続いていることから、ins $\times$ 2 構造の形成は考えられる。領域 I で観測されず、酸化価数が 1 ずつ増加することから、解離生成種である酸素原子と ins 構造との反応が推察される。このように、清浄表面と孤立分子との反応ばかりでなく、酸化物 (ins 構造) の存在を考慮した表面反応の研究が今後重要となることを示す結果である。

paul, ad, tri の各成分の出現にインキュベーション時間があることに注目したい。バックフィリング酸化ではトラップ状態を介した吸着機構 (trapping-mediated 吸着機構あるいは precursor-mediated 吸着機構と呼ばれる。以下、trapping-mediated 吸着機構を使う。) が支配的であることから、物理吸着状態にトラップされ  $O_2(\text{phys})$  となり、ナノ秒オーダーの寿命をもつ<sup>64-66)</sup>。酸化初期段階において酸化物凝集が起きることから<sup>67-69)</sup>、 $O_2(\text{phys})$  の表面移動が考えられる。初期酸化物である ins 構造の表面密度が小さい場合、 $O_2(\text{phys})$  が ins 構造と出会う頻度は低く、 $O_2(\text{phys})$  が酸素を持たないコーナー Si アドアトムと出会えば、そこで分子状化学吸着状態 [ $O_2(\text{chem})$ ] になり、即座に解離吸着状態 [ $O(\text{chem})$ ] となる。もちろん、コーナー Si アドアトム位置に  $O_2(\text{gas})$  が衝突する場合、同様のトラッピング状態を経由した解離吸着によって ins 構造となる。表面でエネルギーを散逸した穏やかな (冷めた)  $O_2(\text{phys})$  は、ins 構造と出会うと弱いながらも  $O_2(\text{chem})$  となる。酸素原子をバックボンドに有する ins 構造では、ダングリングボンドの電子が酸素側に偏っていると推察され、そのことが表面との相互作用を弱め、酸素分子の解離を起こす電子移行を阻害すると考えられるので、結果として ins-paul 構造として光電子分光で観察される。従って、インキュベーション時間は、 $O_2(\text{phys})$  の表面移動する範囲に ins 構造が存在する表面密度になるまでの時間と考えることができる。Fig. 6 にリアルタイム光電子分光観

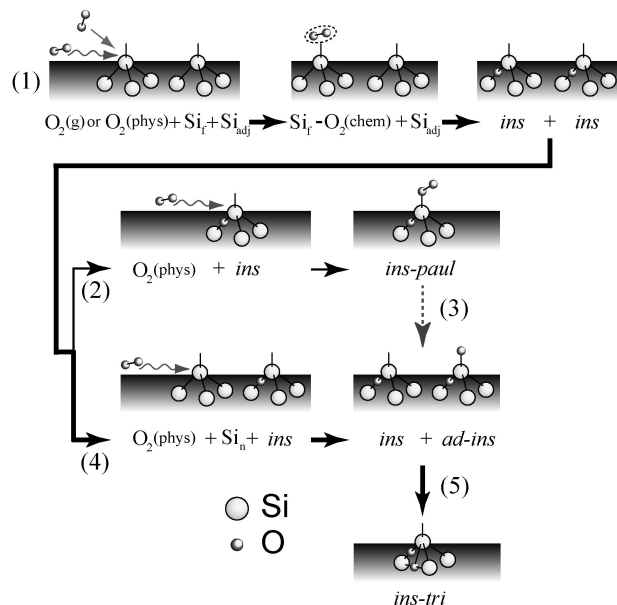


Fig. 6 The adsorption models in the oxidation stages from 0 to  $7.4 \times 10^{15}$  molecules  $\cdot$  cm $^{-2}$ . Silicon and oxygen atoms are represented by the black and the open circle, respectively.<sup>52)</sup>

察から考察された Si(111)7 $\times$ 7 表面酸化プロセスを示す。領域 I と II では、反応 (1) と (2) がそれぞれ起きる。そして、反応 (2) および (4) に可動性  $O_2(\text{phys})$  が関与する。ここで、酸素フリーな Si 原子上の  $O_2(\text{phys})$  の気相への脱離や  $O_2(\text{chem})$  への移行および  $O_2(\text{chem})$  の解離状態への移行が起きるまでに存在できる寿命は、光電子分光の測定時間より遥かに短いので捉えることができないのは言うまでもない。領域 III で反応 (2) と反応 (4) に続いて反応 (5) が起きる。paul 成分の信号強度が ins 成分および tri 成分に比べて小さいためそれらの生成を説明できないことから、反応 (2) と (3) を経由するルートはマイナーであろう。また、ins-tri 構造は反応 (5) によって形成すると考えられる。

## 5.2 Si(111)7 $\times$ 7 表面の室温における酸素吸着ダイナミクス<sup>70,71)</sup> —分子線実験で捉えるトラップ状態と分子状吸着酸素—

5.1項で述べたように光電子分光で観察される分子状吸着酸素 (paul 酸素) は、酸化した Si 上の吸着状態 (ins-paul 構造) であることが示唆された。一方、分子線を使った初期吸着確率 ( $s_0$ ) に対する  $O_2(\text{gas})$  の並進エネルギー依存性から 3 項で述べた吸着ダイナミクスに関する情報が得られる<sup>72,73)</sup>。Si 表面のドライ酸化に関しても、 $O_2(\text{gas})$  の  $s_0$  に対する並進エネルギー依存性の測定から、吸着機構が議論されている<sup>65,66,74)</sup>。Si(111) および Si(100) のどちらの表面酸化に関しても、2000 年頃までに分子線を利用した実験が行なわれ、概ね 0.08 eV より小さい

並進エネルギーでは, trapping-mediated 吸着機構が支配的あり, 0.08 eV を越えたエネルギーでは活性化吸着 (activated adsorption) であることが報告されている<sup>65)</sup>。しかしながら, 分子線散乱等の実験では生成物の化学状態は不明である。言い換えれば, Fig. 5 のようなアップテイクカーブや酸素吸着状態の並進エネルギーによる変化は分からない。また, しばしば問題となる反応前後の不純物の影響なども確認できない。Si 酸化に関する多くの研究にも関わらず, 光電子分光などの表面分析によって観測される分子状吸着酸素 (本稿で注目している paul 酸素) と分子線実験で捉える吸着ダイナミクス (trapping-mediated 吸着機構のトラップ状態) との関係は不明であった。また, 並進エネルギーによって, 熱反応では不可能な活性化吸着や酸化状態の選択的反応も分子線によって期待でき<sup>75-77)</sup>, 本稿で取り上げる酸化反応のような表面の生成物に興味がある場合には, 反応前後および反応中の構造, 化学組成および化学結合状態の情報が重要となる。ここでは, ノズル分子ビームと放射光リアルタイム光電子分光によって O<sub>2</sub>(gas) の並進エネルギーに注目した吸着ダイナミクスと生成酸化物との関係を述べる。

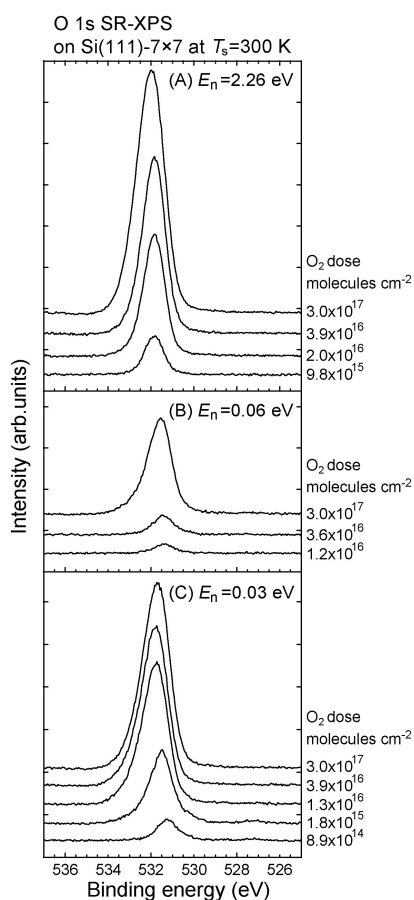


Fig. 7 O 1s synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy (SR-XPS) spectra as a function of O<sub>2</sub> dose on Si(111)7×7 at T<sub>s</sub>=300 K for incident energy (E<sub>n</sub>) of (A) 2.26, (B) 0.06, and (C) 0.03 eV.<sup>70)</sup>

Fig. 7 に O1s 光電子スペクトルと Fig. 8 にリアルタイム光電子分光測定で得られるアップテイクカーブから求めた s<sub>0</sub> の並進エネルギー依存性を示す<sup>70)</sup>。バックフィリング酸化 (26 meV) から 0.06 eV へ並進エネルギーが増加あるいは表面温度を上昇させると s<sub>0</sub> は減少するので, 物理吸着をトラッピング状態とした trapping-mediated 吸着機構によって説明できる。そして, 5.1 項に述べたように初期生成物として 7×7 の Faulted half サイトのコーナーの Si アドアトム位置にバリアレスで解離吸着が起き ins 構造が形成される。他の位置に酸素が飛来した場合は, エネルギーバリアーが存在し, 弱く束縛された O<sub>2</sub>(phys) として解離吸着サイトへ表面移動が表面から気相への脱離と競争的に起きる。一方, 並進エネルギーの増加にともない s<sub>0</sub> の増加が観察される。0.4 eV および 2.3 eV 付近のように s<sub>0</sub> が表面温度に依存しない場合, 表面温度の影響を受けるトラッピング状態を経由しない直接吸着 (direct adsorption) が起きる。また, 1.2 eV 付近からの吸着確率の減少は, 並進エネルギーの増加による表面での反発効果と理解される。このように, 放射光リアルタイム光電子分光によって, 分子線散乱実験と同様の並進エネルギー依存性を吸着量および s<sub>0</sub> の絶対値として知ることができる。それでは, 0.4 eV 付近を越えた場合, どのような吸着が起きているのであろうか。放射光リアルタイム光電子分光は, 吸着量の情報に加えて化学状態分析が可能であることが特徴である。次にこの点に注目する。

Fig. 9 (A) に飽和酸化後の O1s 光電子スペクトルと解析結果および Fig. 9 (B) に O1s 成分強度の並進エネルギー依

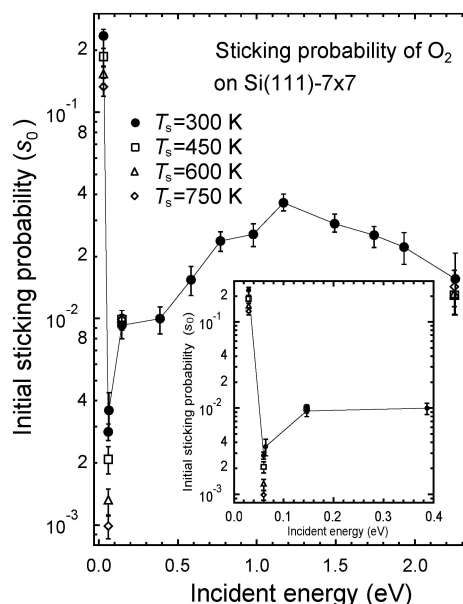


Fig. 8 Initial sticking probability (s<sub>0</sub>) of O<sub>2</sub> on Si(111)7×7 as a function of E<sub>n</sub> at surface temperature (T<sub>s</sub>) of 300 K (●). Also s<sub>0</sub> at E<sub>n</sub>=0.03, 0.06, 0.15, and 2.26 eV are plotted for T<sub>s</sub>=450 (□), 600 (△), and 750 K (◇). Inset is enlargement of region between 0.0 and 0.4 eV.<sup>70)</sup>

存性を示す。並進エネルギーによって ins 酸素の成分はほぼ一定であるが、0.4 eV 付近から tri 酸素の増加が確認できる。従って、並進エネルギーによって tri 酸素を生成する直接解離吸着が起きることがわかった。バックフィリング酸化では、tri 酸素は加熱によってその量が増加する活性化エネルギー (activation energy) が必要なケースである<sup>34)</sup>。一方、0.4 eV に確認された tri 酸素の形成には並進エネルギーが有効に働いていることから、気相から接近する O<sub>2</sub>(gas) が直接解離吸着状態になる非断熱遷移過程が起きたといえる。このように、エネルギー障壁を乗り越える活性化吸着 (activated adsorption) によって、加熱と同様の吸着状態を室温で実現できることを放射光光電子分光に

よって明らかにできた。

さて、Fig. 8 のバックフィリング (26 meV) と 0.06 eV のアップテイクカーブで確認できる初期酸化速度の違いは、Fig. 10 に示す各成分の時間変化として観察され、並進エネルギー毎の吸着ダイナミクスの類似性あるいは相違として確認できる<sup>71)</sup>。並進エネルギーの小さな 26 meV と 0.06 eV では、トラッピング状態を経由する過程が支配的であり、物理吸着状態に捕らえられて表面と熱平衡状態となる (気相の情報が見失われる)。トラップした後の解離吸着プロセスは同じとなるので、各成分の時間相関は類似のものとなる。従って、s<sub>0</sub> の違いはトラッピング状態への捕獲確率の並進エネルギー依存性を反映している。低エネルギーである両条件ともにトラッピング状態に捉えられた吸着酸素分子の表面移動過程の介在が示唆される。ins-paul 構造の形成に酸素分子の表面移動の関与が示唆されたこと (5.1 項) に加えて、表面移動種が特異的な一次元状酸化物ナノ構造の形成に寄与することが STM による実空間リアルタイム観察からも示されている<sup>78)</sup>。0.06 eV 付近を越えるとトラップ状態を経由する経路に加えて、清浄表面上の分子状化学吸着状態への直接吸着が可能となるとともに、トラップ状態を経由した吸着反応の寄与が並進エネルギーの増加によって小さくなる。さらに 0.4 eV 付近を越えると、トラップ状態への捕獲確率はほとんど無くなり<sup>66)</sup>、tri 酸素が生成する直接解離吸着過程が可能となる。このように酸素分子の並進エネルギーによって吸着反応経路を調べることあるいは反応経路の選択が可能であることが分かる。Fig. 11 に酸素吸着のポテンシャルエネルギーダイアグラムを示す。低エネルギーでは物理吸着状態を経由して分子状

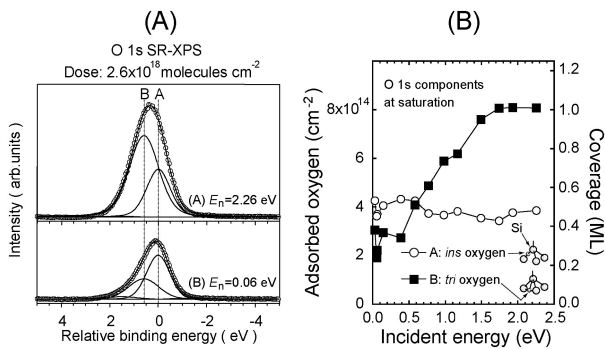


Fig. 9 (A) Curve-fitting results for O 1s synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy (SR-XPS) spectra of oxidized Si(111) at saturation for E<sub>n</sub>=0.06 and 2.26 eV at T<sub>s</sub>=300 K. (B) Dependence of peak areas of component A (ins oxygen) and component B (tri oxygen) on E<sub>n</sub> at T<sub>s</sub>=300 K.<sup>70)</sup>

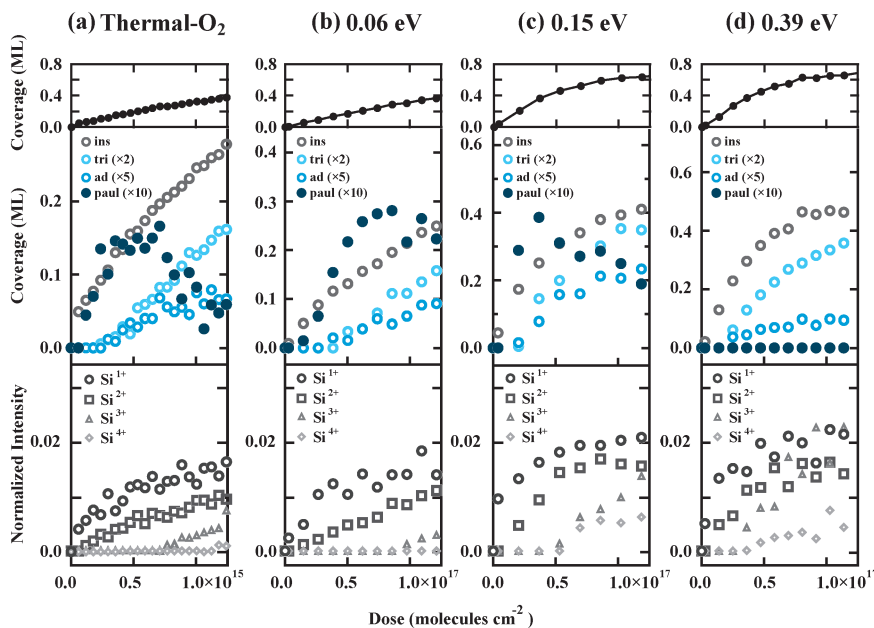
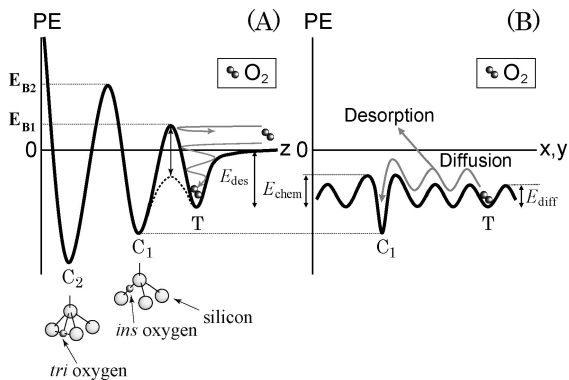


Fig. 10 Plots of oxygen uptake curves, evolution of oxygen bonding configurations, and Si oxidation states as a function of O<sub>2</sub> dose for room-temperature oxidation of a Si(111) 7×7 surface by thermal-O<sub>2</sub> and supersonic O<sub>2</sub> molecular beams.<sup>71)</sup>

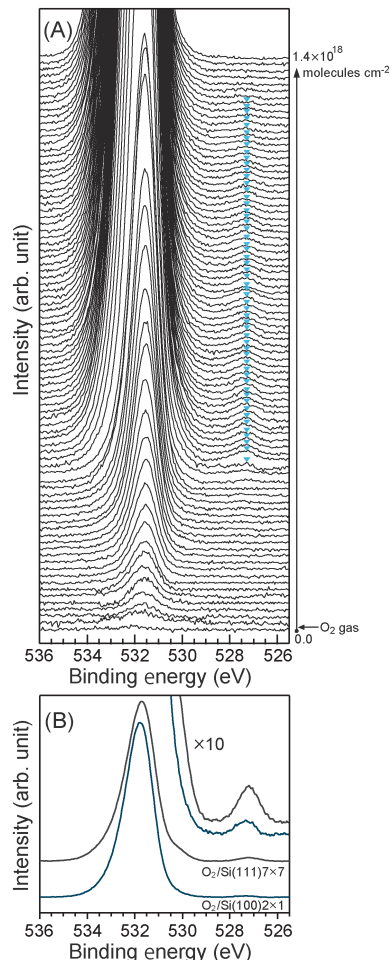


**Fig. 11** Schematic potential energy (PE) diagram for  $O_2$  adsorption on the  $Si(111)7 \times 7$  surface with respect to (A) the distance between  $O_2$  and the surface ( $z$ ) and (B) the coordinate on the surface ( $x, y$ ).  $E_{B1}$  and  $E_{B2}$  is lower and higher energy barriers.  $T$  describes trapping state (physisorption state).  $C_1$  and  $C_2$  denote the formation of *ins* oxygen and of *tri* oxygen, respectively.  $E_{chem}$  is an energy barrier from  $T$  to  $C_1$ .  $E_{des}$  indicates a desorption energy barrier from  $T$ .  $E_{diff}$  is a diffusion energy barrier on the surface.<sup>70)</sup>

化学吸着状態から解離吸着状態までバリアレスで進行する。Faulted half サイトのコーナー Si アドアトム以外の位置では図のようにバリアーがあり、解離吸着サイト ( $C_1$ ) まで表面移動する。0.4 eV 以上ではバリアー  $E_{B2}$  を越えて *tri* 酸素の形成が可能となる。以上のように、放射光リアルタイム光電子分光によって  $Si(111)7 \times 7$  表面室温酸化の酸素吸着ダイナミクスと生成物の関係を明らかにするとともに、並進エネルギーによる吸着状態の選択が可能であることが実証できた。

### 5.3 $Si(100)2 \times 1$ 表面の室温ドライ酸化と分子状吸着酸素<sup>79)</sup>

本稿では分子吸着反応の一例として Si 表面の酸化反応を取り上げてきた。これまで見てきた  $Si(111)7 \times 7$  表面のドライ酸化における分子状吸着酸素の研究は多い。一方、 $Si(100)2 \times 1$  表面に対しては、その応用上の重要性から多くの酸化研究があるにもかかわらず、光電子分光などの表面分析による分子状吸着酸素の観察例は無い。そのため、 $Si(111)$  以外の他の結晶表面には分子状吸着酸素は存在しないものと信じられてきた<sup>66)</sup>。一方、Sturm らは仕事関数の酸化時間依存性の測定から  $Si(100)2 \times 1$  表面酸化中に準安定な吸着種の存在を報告した<sup>80)</sup>。Chung らは、STM による観察から  $Si(100)$  表面酸化に表面移動する分子状吸着酸素の関与を報告している<sup>81)</sup>。Tang 等も放射光光電子分光を使った熱酸化のキネティクスの解釈に分子状吸着酸素の必要性を述べている<sup>82)</sup>。Ferguson らは、分子線散乱実験から  $Si(100)2 \times 1$  表面の  $O_2$  (gas) 解離吸着の前駆状態を述べている<sup>66)</sup>。また、理論研究でも  $Si(100)$  表面酸化中の分子状吸着酸素の存在が報告されている<sup>83,84)</sup>。このように、 $Si(100)2 \times 1$  表面酸化中の分子状吸着酸素を示

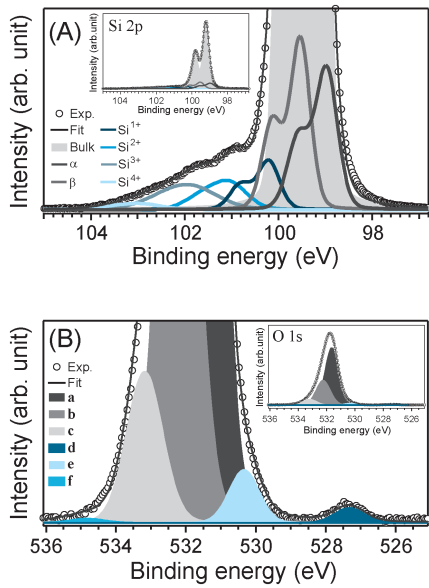


**Fig. 12** (a) Dose dependence of O 1s photoelectron spectra for room-temperature oxidation of  $Si(100)2 \times 1$  surfaces. (b) Direct comparison O 1s spectra between  $Si(100)2 \times 1$  surface and  $Si(111)7 \times 7$  surface.<sup>79)</sup>

唆する報告があり、その構造や形成過程に関する疑問は残っている<sup>26,85-87)</sup>。そこで、表面不純物などに注意を払いながら  $Si(100)2 \times 1$  表面室温バックフィリング酸化中の分子状吸着酸素の観察を試みた。

$Si2p$  と  $O1s$  スペクトルをそれぞれ 47 s および 22 s 間隔で交互に連続測定した。Fig. 12 は、 $O1s$  光電子スペクトルの時系列変化および  $Si(111)7 \times 7$  と  $Si(100)2 \times 1$  酸化のスペクトルの比較を示す。Fig. 13 に典型的なスペクトル解析結果を示す。Fig. 12 中の三角印で示したように主ピークの低結合エネルギー側にサテライトピークが、 $7 \times 7$  とほぼ同じ結合エネルギー位置に観察された。また、 $Si(111)7 \times 7$  表面酸化と同様に 4 eV 付近のサテライトピークは酸化直後に生成しないことも分かった。ここで、423 K と酸化温度を上昇させると、同一測定条件では観察できなかったため、観測される信号が表面吸着に関係するとともに、非常に弱い束縛状態にある吸着種であることを示している。また、このピークを観察するには、炭素や Mo など表面不純物を放射光光電子分光の検出限界以下にする必要が





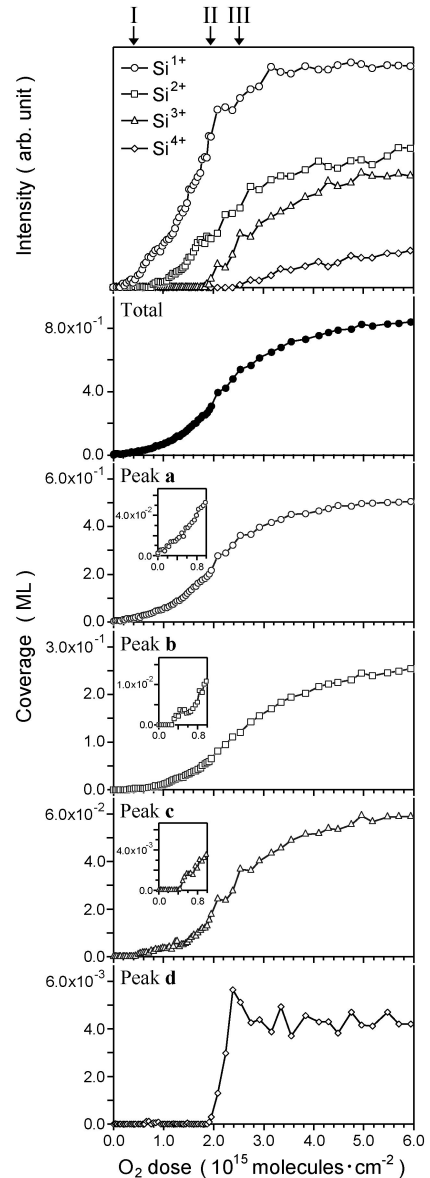
**Fig. 13** Curve fitting results for Si 2p and O 1s photoelectron spectra for Si(100)2×1 surface oxidation using O<sub>2</sub> at room temperature.<sup>79)</sup>

あり、極めて表面純度に敏感であった。また、サテライトピークの強度は、Si(100)の方がSi(111)の場合より小さく (Fig. 12(B)), 先に述べた表面不純物の影響とともに、これまで観察されなかった原因と考えられる。Fig. 12(A)は、表面生成種の時分割観察にリアルタイム光電子分光が極めて有効であることを示している。カーブフィット解析によって各成分の酸化時間依存性がわかり、3つ位置 (I, II, III) を境界とした領域に分けることができる (Fig. 14)。

ガス導入から矢印Iまでの領域において、insとSi<sup>1+</sup>成分が同時に観察される。Si(100)2×1表面においてO<sub>2</sub>(gas)はダイマーSi原子のバックボンドにバリアレスで解離吸着するので<sup>88,89)</sup>、最初の酸化物はSi(111)7×7と類似のins構造が形成すると結論できる。矢印Iまでの領域でadとtriの各成分が観察されないことから、Si<sup>1+</sup>となるad構造およびtri構造は生成しない。

次に、矢印IとIIの間の領域では、ins成分の増加とともに、ad、triおよびSi<sup>2+</sup>成分が殆ど同時に表れる。ad-ins構造とins-tri構造、ins×2構造が生成することが考えられ、5.1項で述べたように酸化したSi(ins構造)と酸素原子との反応が推察される。

矢印IIとIIIの間の領域では、paul酸素とSi<sup>3+</sup>が同時に観察された。Si(111)7×7の場合と同様に、paul成分は酸化物が生成した後に観察されたので<sup>52,71)</sup>、清浄表面の解離吸着の前駆的吸着状態ではない。この結果から、(i) ins×2-paul構造あるいはins-tri-paul構造、(ii) 既に存在するSi<sup>2+</sup>の酸化物 (ins×2, ad-ins, ad-triやins-tri構造) が変化し、ins×3, ad-ins×2およびins×2-tri構造が生じた可能性がある。5.1項で述べたSi(111)7×7表面酸



**Fig. 14** Dosage dependences of Si oxidation states and oxygen bonding configurations for room-temperature oxidation of Si(100)2×1 surface. The components (a, b, c, d) are assigned with the resolved peaks described in Fig. 13(B).<sup>79)</sup>

化の場合、ins-paul構造であった事実<sup>52)</sup>との類推から、ins×2-paul構造がSi(100)2×1表面酸化の尤もらしい酸化物と考えている (Fig. 15)。このようにO1sスペクトルに観察されるpaul成分がO<sub>2</sub>(gas)の清浄表面における解離吸着前の前駆状態でないという点で共通しているが、Si(100)とSi(111)のそれぞれで酸化物構造は異なる。

矢印IIIを越えた領域では、他の成分の増加とともにSi<sup>4+</sup>成分が表れた。Si(111)と同様に、Si(100)でも酸化初期にSiO<sub>2</sub>が生成することなく酸化価数は1ずつ増加する。さらに、注目する点としてpaul酸素が高価数状態の酸化物が存在する高ドーズ領域で観察されたことである。

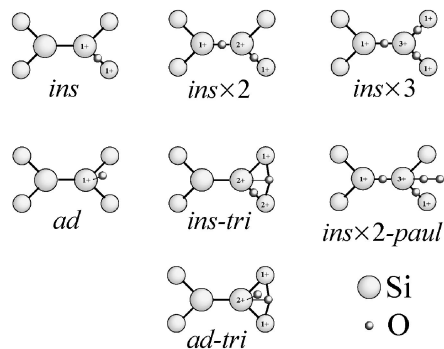


Fig. 15 Possible oxide structures during room-temperature oxidation of Si(100)2×1 surface.<sup>79)</sup>

これは、吸着酸素分子への電子移行が周囲の酸化によって影響を受けると推察され、酸化が進行した表面反応を調べることの重要性を示している。以上、Si(111)7×7表面で発見されて以来、30年以上にわたって謎であったSi(100)2×1表面酸化における分子状吸着酸素の存在とその吸着構造を放射光リアルタイム光電子分光によって明らかにすることができた。

## 6. まとめと今後の展望

放射光リアルタイム光電子分光観察の実例として、単結晶Si表面の室温ドライ酸化（バックフィリングあるいは分子線照射中の固体表面の化学反応）の研究を紹介した。高感度かつ高エネルギー分解能で時分割測定することにより、極微量（ミリモノレイヤー相当）から吸着酸素量およびSi酸化状態の変化を追跡し、酸素吸着構造の精密分析が可能であることを示した。また、表面温度を変えて酸化速度変化や吸着の動的側面を明らかにできる。Si酸化反応に特徴的な分子状吸着酸素の研究を通じて、分子吸着反応研究の意義とその研究に対する放射光光電子分光の有用性を示した。酸素の吸着配置およびSi酸化価数の酸素曝露量依存性から、O1sスペクトルに観察される分子状吸着酸素が清浄表面における解離吸着の前駆的分子状吸着状態ではなく酸化したSi原子上の吸着種であることを示した。時分割スペクトルの精密解析および成分の相関関係などから、Si(111)7×7およびSi(100)2×1のそれぞれの酸化でins-paul構造およびins×2-paul構造となることが分かった。我々の実験は限定的ではあるものの、Si表面のドライ酸化の初期生成物および反応機構に関する極めて重要な知見を与えている。

本研究の残された課題として、Si(111)7×7表面酸化<sup>71)</sup>と同様にSi(100)2×1表面酸化に対する分子状吸着酸素を含む各成分の酸化時間変化の並進エネルギー依存性の測定がある。分子状吸着酸素の生成にトラップ状態を経由した機構が重要と推察されるので、各並進エネルギーに対する各スペクトル成分の酸化時間に対する変化や相関関係の

類似あるいは差異を明らかにすることは、分子吸着状態の形成ダイナミクスの解明に繋がる。本稿では、O1sに観察されるサテライトピークを1価のSi価数変化を引き起こすsuperoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>)と仮定したが<sup>63)</sup>、peroxide (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)やgrifあるいはparaといった別の吸着形態が予想されているので<sup>26)</sup>、本稿で紹介した実験事実を基にした相補的な実験および吸着構造の安定性などの理論的な考察が今後重要となるであろう。また、表面と気体孤立酸素分子との反応ばかりでなく、酸化したSi原子の反応性や酸化したことによる周囲の変化を考慮した吸着種の安定性や内殻スペクトルの理論的な考察も必要であろう。さらに、分子状吸着状態の理解にX線吸収分光は重要な情報を与えるので<sup>90)</sup>、リアルタイム光電子分光との併用実験に期待している。

本稿ではSi酸化価数を基にして酸化物の構造を考察した。電子の回折現象を利用した局所的表面吸着構造の情報を得ることができる光電子フォログラフィーは相補的な情報を与える有力な方法であり、近年のデータ解析アルゴリズム<sup>91,92)</sup>および装置開発<sup>93)</sup>によって、本稿で述べた準安定な分子状吸着酸素を含む各酸素吸着種の時系列追跡が可能になりつつあり、今後の応用に注目している。

分子状吸着酸素に関連するO1sスペクトル成分は、触媒で重要なPt表面での酸化反応でも重要である<sup>4,63,94-96)</sup>。Pt表面上で起きる酸化反応に関与する吸着状態とその条件が特定できれば、代替触媒のデザイン構築に重要な知見となるので、関連研究の発展が期待される。また、パワーデバイス材料である炭化珪素(SiC)の表面酸化でも同様のO1sスペクトルにサテライトピークが観測されるが<sup>97,98)</sup>、Siと類似のGe表面では観察されていない。また、Si酸化では結晶面によらずSi<sup>4+</sup>となるがGe<sup>2+</sup>に留まるなど<sup>99,100)</sup>、材料毎に系統的に調べることは、表面酸化の統一的理解に繋がると信じている。また、酸化反応に関しては金属も重要な対象であり、二元合金ではO<sub>2</sub>(gas)によって一方の元素が酸化されるといった興味深い結果が得られている<sup>101-105)</sup>。実用プロセスの多くが複数元素から構成される物質の反応であることを考えると、今後、NOやCOのような異種元素からなる分子との反応も含めた系統的な研究が重要であり、放射光リアルタイム光電子分光は重要な情報を与えるであろう。

ガス中の固体表面の光電子分光観察は、1970年代の後半から1980年代までに実験室光源を使って行われていた<sup>106)</sup>。放射光を利用したリアルタイム観察は、1990年代に東北大学で独自開発した電子エネルギー分析器を使ってスタートした<sup>107-109)</sup>。1998のワークショップの報告にあるように<sup>110)</sup>、材料プロセスのその場観察に対する放射光光電子分光の有用性が注目され、2000年以降、世界の放射光施設で大気圧までを測定範囲とした装置開発が続いており、今日まで多くの成果が出ている<sup>111,112)</sup>。微小窓反応セル、微小アパーチャーを入射レンズ部分に持つ電子エネル

ギー分析器と多段の差動排気との組み合わせやグラフェンメンブレンのような窓を介した方法<sup>113)</sup>などナノテクノロジーとの融合による観察技術の進歩は目覚しく、気体/固体表面ばかりでなく、液体/固体界面および液体も観察ターゲットになっている。いずれの場合にも、ミクロンオーダーの穴を通し、微小領域に放射光を導く必要があり、ガス中での放射光強度の減衰を補うためにも次世代放射光のナノビームは本研究分野の発展に必須である。

本稿の光電子分光は、放射光照射領域（概ね100  $\mu\text{m}$   $\times$  200  $\mu\text{m}$ ）の平均的な情報である。一方、光電子顕微鏡（photoemission electron microscopy: PEEM）は、触媒反応や結晶成長などのナノスケールの表面実空間リアルタイム観察が可能な分析方法であり、例えば Stum 等の報告<sup>80)</sup>した Si 酸化反応における仕事関数変化と表面モルフォロジーとの関係が明らかにできる可能性がある。また、最近では、準大気圧での動作が可能な PEEM 装置も市販されつつあり、広範囲のガス圧力条件をカバーできるようになっている<sup>114,115)</sup>。現状では、電子レンズ系の透過特性などから秒オーダーの時分割観察は難しいようであるが、装置開発とともに次世代高輝度放射光との組み合わせによって微小試料や表面の特定位置（テラス、ステップ）におけるガス存在下での X 線吸収分光あるいは光電子分光によるリアルタイム観察も夢ではないと期待している。

分子吸着反応の理解を進めるためには、物理吸着状態を実現できる低温から脱離が起きる高温までをカバーする温度調整機能が必要である。また、清浄表面を作るイオンやプラズマによる表面処理機能や電子線回折や表面形状観察が可能な顕微鏡（電子顕微鏡、走査型顕微鏡）による表面キャラクタリゼーション機能も必須となる。時には反応を数時間にわたってモニタリングするために、放射光のエネルギー、エネルギー分解能、光強度、照射位置の安定性は必須である。電子エネルギー分析器に対してはスループット、検出系のダイナミックレンジや応答速度の向上によってマイクロ秒オーダーの高速測定（ハイスループット）が実現しつつある<sup>116,117)</sup>。

本稿では、ノズル分子線を使った実験を紹介した。海外でも2000年以降分子線と放射光を組み合わせた研究が進められている<sup>118-120)</sup>。分子線を使った表面反応研究としては、レーザーとの組み合わせ<sup>121-123)</sup>や配向分子ビーム<sup>124-126)</sup>などが気体分子の状態選別実験として重要となるであろう。また、プラズマ、イオンビーム、クラスタービームや高速中性分子ビームなどによる表面反応も興味深いテーマである。このように複合化と高機能化したエンドステーションによって次世代放射光の特徴を最大に活かしたリアルタイム光電子分光実験は、基礎科学ばかりでなく産業界などの実プロセスの多様なニーズにも対応できる表面反応研究を可能としていくものと確信している。そして、物質探索や材料プロセスの情報化によって、高信頼、高機能かつ高付加価値を有する材料・デバイス開発が効率

的に進むと信じている。本稿が、関連分野の進展と研究者の参加を促す一助となれば幸いである。

## 謝辞

本稿の研究成果は、数多くの共同研究者ならびに関係するスタッフの方々のご協力によって得られたものです。この場をお借りして厚く御礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) T. Engel: Surf. Sci. Rep. **18**, 93 (1993).
- 2) M. K. Weldon, K. T. Queeney, J. Eng. Jr., K. Raghavachari and Y. J. Chabal: Surf. Sci. **500**, 859 (2002).
- 3) Fundamental Aspects of Silicon Oxidation, ed. Y. J. Chabal (Springer, Heidelberg, 2001) Springer Series in Materials Science, Vol. 46.
- 4) A. Bielanski and J. Haber: Oxygen in Catalysis (Marcel Dekker, New York, 1991).
- 5) Semiconductor devices-Physics and Technology, S. M. Sze (Wiley, Hoboken, 2002).
- 6) シリコンの熱酸化, <https://www.rs.tus.ac.jp/a26259/>
- 7) Deal & Grove: J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).
- 8) H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene: J. Electrochem. Soc. **132**, 2693 (1985).
- 9) H. Kageshima and K. Shiraiishi: Phys. Rev. Lett. **81**, 5936 (1998).
- 10) H. Kageshima, K. Shiraiishi and M. Uematsu: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L972 (1999).
- 11) S. Ogawa and Y. Takakuwa: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 7063 (2006).
- 12) S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka and Y. Takakuwa: J. Chem. Phys. **145**, 114701 (2016).
- 13) 奈良安雄: 応用物理 **76**, 1006 (2007).
- 14) 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一, 吉信淳著, 「ベーシック表面化学」, 化学同人(2010).
- 15) H. Ibach, H. D. Bruchmann and H. Wagner: Appl. Phys. A **29**, 113 (1982).
- 16) U. Höfer, P. Morgen, W. Wurth and E. Umbach: Phys. Rev. B **40**, 1130 (1989).
- 17) B. Lamontagne, D. Roy, R. Sporken and R. Caudano: Prog. Surf. Sci. **50**, 315 (1995).
- 18) G. Dujardin, A. Mayne, G. Comtet, L. Hellner, M. Jamet, E. Le Goff and P. Millet: Phys. Rev. Lett. **76**, 3782 (1996).
- 19) K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi and M. Nishijima: J. Chem. Phys. **83**, 428 (1985).
- 20) G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin and K. Bobrov: Phys. Rev. B **65**, 035315 (2001).
- 21) I.-S. Hwang, R.-L. Lo and T. T. Tsong: Phys. Rev. Lett. **78**, 4797 (1997).
- 22) U. Höfer, P. Morgen, W. Wurth and E. Umbach: Phys. Rev. Lett. **55**, 2979 (1985).
- 23) A. J. Schell-Sorokin and J. E. Demuth: Surf. Sci. **157**, 273 (1985).
- 24) C. Silvestre and M. Shayegan: Phys. Rev. B **37**, 10432 (1988).
- 25) C. Silvestre, J. Hladky and M. Shayegan: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2743 (1990).
- 26) B. Schubert, Ph. Avouris and R. Hoffmann: J. Chem. Phys. **98**, 7593 (1993).
- 27) T. Hoshino and Y. Nishioka: Phys. Rev. B **61**, 4705 (2000).
- 28) R. Martel, Ph. Avouris and I.-W. Lyo: Science **272**, 385 (1996).

- 29) I.-S. Hwang, R.-L. Lo and T. T. Tsong: *Surf. Sci.* **399**, 173 (1998).
- 30) T. Jensen, L.-B. Taker, C. Gundlach, F. K.-Dam, P. Morgen, S. V. Hoffman, Z. Li and K. Pederson: *Phys. Rev. B* **64**, 045304 (2001).
- 31) K. Sakamoto, S. Doi, Y. Ushimi, K. Ohno, H. W. Yeom, T. Ohta, S. Suto and W. Uchida: *Phys. Rev. B* **60**, R8465 (1999).
- 32) K. Sakamoto, F. Matsui, M. Hirano, H. W. Yeom, H. M. Zhang and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev. B* **65**, 201309 (2002).
- 33) K. Sakamoto, H. M. Zhang and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev. B* **68**, 075302 (2003).
- 34) K. Sakamoto, H. M. Zhang and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev. B* **70**, 035301 (2004).
- 35) K. Sakamoto, H. M. Zhang and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev. B* **72**, 075346 (2005).
- 36) F. Matsui, H. W. Yeom, K. Amemiya, K. Tono and T. Ohta: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 630 (2000).
- 37) K.-Y. Kim, T.-H. Shin, S.-J. Han and H. Kang: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1329 (1999).
- 38) S.-H. Lee and M.-H. Kang: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 968 (1999).
- 39) S.-H. Lee and M.-H. Kang: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1724 (2000).
- 40) S.-H. Lee and M.-H. Kang: *Phys. Rev. B* **61**, 8250 (2000).
- 41) H. Okuyama, T. Miki, T. Aruga and M. Nishijima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L1419 (2002).
- 42) H. Okuyama, T. Aruga and M. Nishijima: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256102 (2003).
- 43) H. Okuyama, Y. Ohtsuka and T. Aruga: *J. Chem. Phys.* **122**, 234709 (2005).
- 44) 日本表面科学会編, 「X線光電子分光法」, 丸善(1998).
- 45) 高桑雄二著, 「X線光電子分光法(分光法シリーズ)」, 講談社(2018).
- 46) *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant ed. (IM publications, West Sussex, 2003).
- 47) *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Stephan Huefner (Springer, Berlin Heidelberg, 2010).
- 48) *Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures*, S. Suga and A. Sekiyama (Springer, Berlin Heidelberg, 2014).
- 49) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 642 (1999).
- 50) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: *Nucl. Instr. and Meth. A* **474**, 253 (2001).
- 51) Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.* **19**, 388 (2012).
- 52) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 115704 (2010).
- 53) P. Gupta, C. H. Mak, P. A. Coon and S. M. George: *Phys. Rev. B* **40**, 7739 (1989).
- 54) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- 55) C. Yan, J. A. Jensen and A. C. Kummel: *J. Chem. Phys.* **105**, 773 (1996).
- 56) Ph. Avouris, I.-W. Lyo and F. Bozso: *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 424 (1991).
- 57) Ph. Avouris and I.-W. Lyo: *Appl. Surf. Sci.* **60-61**, 426 (1992).
- 58) K. Sakamoto, S. T. Jemander, G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg: *Phys. Rev. B* **65**, 155305 (2002).
- 59) R. D. Meade and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **40**, 3905 (1989).
- 60) I. Štich, M. C. Payne, R. D. King-Smith, J.-S. Lin and L. J. Clarke: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1351 (1992).
- 61) L. C. Ciacchi and M. C. Payne: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196101 (2005).
- 62) C. Yan, J. A. Jensen and A. C. Kummel: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4017 (1994).
- 63) P. D. Nolan, M. C. Wheeler, J. E. Davis and C. B. Mullins: *Acc. Chem. Res.* **31**, 798 (1998).
- 64) M. P. D'Evelyn, M. M. Nelson and T. Engel: *Surf. Sci.* **186**, 75 (1987).
- 65) E. R. Behringer, H. C. Flaum, D. J. D. Sullivan, D. P. Masson, E. J. Lanzendorf and A. C. Kummel: *J. Phys. Chem.* **99**, 12863 (1995)とその引用文献.
- 66) B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins: *J. Chem. Phys.* **110**, 11574 (1999)とその引用文献.
- 67) C.-H. Chung, H. W. Yeom, B. D. Yu and I.-W. Lyo: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036103 (2006).
- 68) T. Hasegawa, M. Kohno and S. Hosoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3702 (1994).
- 69) F. M. Leibsle, A. Samsavar and T.-C. Chiang: *Phys. Rev. B* **38**, 5780 (1988).
- 70) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *J. Phys. Chem. C* **114**, 22539 (2010).
- 71) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *J. Phys. Chem. C* **118**, 9436 (2014).
- 72) K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* (John Wiley & Sons Ltd, UK, 2008).
- 73) D. A. King and M. G. Wells: *Surf. Sci.* **29**, 454 (1972).
- 74) M. L. Yu and L. A. DeLouise: *Surf. Sci. Rep.* **19**, 285 (1994).
- 75) D. Woodruff, Ed., *The Chemical Physics of Solid Surfaces; Vol. 11 Surface dynamics* (Elsevier: Amsterdam, 2003).
- 76) A. Yoshigoe, M. Sano and Y. Teraoka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 7026 (2000); **54**, 039203 (2015).
- 77) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Surf. Sci.* **532-535**, 690 (2003); **637-638**, 158 (2015).
- 78) A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *J. Phys. Chem. C* **116**, 4039 (2012).
- 79) A. Yoshigoe, Y. Yamada, R. Taga, S. Ogawa and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 100307 (2016).
- 80) J. M. Sturm and G. O. Croes: *Surf. Sci.* **601**, 2498 (2007).
- 81) C.-H. Chung, H. W. Yeom, B. D. Yu and I.-W. Lyo: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036103 (2006).
- 82) J. Y. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa and Y. Takakuwa: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10**, 525 (2012).
- 83) A. Redondo, W. A. Goddard, C. A. Swarts and T. C. McGill: *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 498 (1981).
- 84) X. M. Zheng and P. V. Smith: *Surf. Sci.* **232**, 6 (1990).
- 85) M.-H. Tsai, Y.-H. Tang, I.-S. Hwang and T. T. Tsong: *Phys. Rev. B* **66**, 241304(R) (2002).
- 86) J. Onoda, M. Ondráček, A. Yurtsever, P. Jelínek and Y. Sugimoto: *Appl. Phys. Lett.* **104**, 133107 (2014).
- 87) C.-Y. Niu and J.-T. Wang: *J. Chem. Phys.* **139**, 194709 (2013).
- 88) K. Kato, T. Uda and K. Terakura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2000 (1998).
- 89) H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita and M. Ichikawa: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 345 (1998).
- 90) J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1992).
- 91) T. Matsushita, A. Yoshigoe and A. Agui: *Europhys. Lett.* **71**, 597 (2005).
- 92) T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, N. Happo, S.

- Hosokawa, K. Ohoyama, A. Sato-Tomita, Y. C. Sasaki and K. Hayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061002-1 (2018).
- 93) T. Muro, T. Ohkouchi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara and T. Matsushita: *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 123106-1 (2017).
- 94) W. Wurth, J. Stohr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker and D. Menzal: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2426 (1990).
- 95) J. Grimblot, A. C. Luntz and D. E. Fowler: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 161 (1990).
- 96) A. Eichler and J. Hafner: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4481 (1997).
- 97) C. Virojanadara and L. I. Johansson: *Surf. Sci.* **519**, 73 (2002).
- 98) S. Takahashi, S. Hatta, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Aruga: *Surf. Sci.* **603**, 221 (2009).
- 99) A. Yoshigoe, Y. Teraoka, R. Okada, Y. Yamada and M. Sasaki: *J. Chem. Phys.* **141**, 174708 (2014).
- 100) R. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamada and M. Sasaki: *APEX* **8**, 025701 (2015).
- 101) Y. Tsuda, K. Oka, T. Makino, M. Okada, W. A. Dino, M. Hasginokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and H. Kasai: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3815 (2014).
- 102) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Okada: *Mater. Res. Express.* **3**, 035014 (2016).
- 103) Y. Xu, J. Sakurai, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Demura and T. Hirano: *Appl. Surf. Sci.* **391**, 18 (2017).
- 104) T. Doi, Y. Nishiyama, A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Surf. and Interface Anal.* **48**, 685 (2016).
- 105) M. Fan, Y. X, J. Sakurai, M. Demura, T. Hirano, Y. Teraoka and A. Yoshigoe: *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 12663 (2015).
- 106) R. W. Joyner and M. W. Roberts: *Surf. Sci.* **87**, 501 (1979).
- 107) Y. Takakuwa, T. Yamaguchi, T. Hori, T. Horie, Y. Enta, H. Sakamoto, H. Kato and N. Miyamoto: *J ELECTRON SPECTROSC. RELAT PHENOM.* **88-91**, 747 (1998).
- 108) Y. Takakuwa: *J ELECTRON SPECTROSC. RELAT PHENOM.* **101-103**, 211 (1999).
- 109) 高桑雄二, 宮本信雄: *放射光* **7**, 215 (1994).
- 110) <https://scholarship.org/uc/item/1tj9j9ng>
- 111) D. E. Starr, Z. Liu, M. Havecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm: *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5833 (2013).
- 112) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: *Appl. Phys. Express* **10**, 076603 (2017).
- 113) A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günther and M. Kiskinova: *Nat. Nanotechnol.* **6**, 651 (2011).
- 114) <https://elmitec.de/>
- 115) [http://www.specs.de/cms/front\\_content.php?idcat=382](http://www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=382)
- 116) O. Höfert, C. Gleichweit, H.-P. Steinrück and C. Papp: *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 093103 (2013).
- 117) A. Shavorskiy, S. Neppl, D. S. Slaughter, J. P. Cryan, K. R. Siefertmann, F. Weise, M.-F. Lin, C. Bacellar, M. P. Ziemkiewicz, I. Zegkinoglou, M. W. Fraund, C. Khurmi, M. P. Hertlein, T. W. Wright, N. Huse, R. W. Schoenlein, T. Tylliszczak, G. Coslovich, J. Robinson, R. A. Kaindl, B. S. Rude, A. Ölsner, S. Mähl, H. Bluhm and O. Gessner: *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 093102 (2014).
- 118) A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova and G. Paolucci: *Surf. Sci. Rep.* **49**, 169 (2003).
- 119) R. Denecke: *Appl. Phys. A* **80**, 977 (2005).
- 120) C. Papp and H.-P. Steinrück: *Surf. Sci. Rep.* **68**, 446 (2013).
- 121) E. Dombrowski, E. Peterson, D. D. Seto and A. L. Utz: *Catal. Today* **244**, 10 (2015).
- 122) R. D. Beck and A. L. Utz, "Quantum-State Resolved Gas/Surface Dynamics Experiments", *Dynamics of Gas-Surface Interactions: Atomic-level Understanding of Scattering Processes at Surfaces*, R. D. Muiño and H. F. Busnego (eds.), (Springer-Verlag, Berlin, 2013).
- 123) L. B. F. Juurlink, D. R. Killelea and A. L. Utz: *Prog. Surf. Sci.* **84**, 69 (2009).
- 124) L. Vattuone, L. Savio, F. Pirani, D. Cappelletti, M. Okada and M. Rocca: *Prog. Surf. Sci.* **85**, 92 (2010).
- 125) V. Aquilanti, M. Bartolomei, F. Pirani, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Y. Shimizu and T. Kasai: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 291 (2005).
- 126) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: *J. Chem. Phys.* **140**, 031102 (2014).

## 著者紹介

## 吉越章隆

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
物質科学研究センター 研究主幹

E-mail: [yoshigoe@spring8.or.jp](mailto:yoshigoe@spring8.or.jp)

専門: 表面科学, 材料工学, 放射光応用

## 【略歴】

1996年3月 総合研究大学院大学 数物科学研究科 構造分子科学専攻博士課程修了。博士(理学)。1996年4月-1998年3月 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系・助手。1998年4月 特殊法人日本原子力研究所 研究員。2015年4月より現職。



---

# Synchrotron radiation real-time photoelectron spectroscopy study on adsorption reactions of oxygen molecule at semiconductor surfaces

**Akitaka YOSHIGOE** Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1, Kouto, Sayo, Hyogo, 679-5148, Japan

**Abstract** High energy-resolution photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation is a beneficial technique for precise analysis of chemical states of solid surfaces. Owing to its high luminosity, it ensures availability of termed synchrotron radiation real-time photoelectron spectroscopy which enables “in situ” observation of chemical reactions with gas molecules occurring at surfaces. In particular, oxygen molecule ( $O_2$ ) is an important gas as an oxidizing agent responsible for the formation of oxides. Oxidation using  $O_2$  is widely observed in applicable surface processes such as the growth of insulating thin films on semiconductor surfaces, formation reactions of functional oxides and corrosion such as rust. It is also found at a fuel cell electrode and in three-way catalysis. Thus, it is known that these research subjects are deeply related to many scientific and technological research fields such as nanotechnology, material sciences, environmental sciences and new energy. In this review,  $O_2$  adsorption reactions in the oxidation of silicon single crystal surfaces are focused. Through the demonstration of a systematic series of our research, the usefulness of synchrotron radiation real-time photoelectron spectroscopy to study molecular adsorption reactions at solid surfaces is briefly described and the future perspective would also be shown.