準大気圧下での X 線光電子分光測定による 水分子が吸着した極薄 GeO₂/Ge および SiO₂/Si 構造の観察[†]

有 馬 健 太

大阪大学 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2017 年 2 月 10 日受付 ; 2017 年 4 月 9 日掲載決定)

Water-Adsorbed Ultrathin GeO₂/Ge and SiO₂/Si Structures Studied In Situ by Near-Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy

Kenta ARIMA

Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received February 10, 2017 ; Accepted April 9, 2017)

We carried out near-ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS) measurements of water-adsorbed ultrathin GeO₂ films on Ge substrates, and the results were compared with those for SiO₂ films on Si. We obtained NAP-XPS spectra at relative humidity (RH) values of up to ~15% and showed that the GeO₂/Ge structures attract more water molecules than the SiO₂/Si structures at RH above ~10⁻⁴%. This is probably because water molecules infiltrate the GeO₂ films to form hydroxyls. Then we revealed positive charging of the water-adsorbed SiO₂ films by their interaction with X-rays. For the water-adsorbed GeO₂ films, we observed greater positive charging of the films, of which origin is discussed.

KEYWORDS : oxide film, semiconductor, water adsorption, near-ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy

1. は じ め に

ゲルマニウム (Ge) は、電子・正孔ともにシリコン (Si) よりも高い移動度を有しており、次世代の半導体デバイス用チャネル材料として期待されている。既に、Ge 表面上に様々な極薄絶縁膜を形成したり、高い性能を持つ金属 (Metal) - 絶縁膜 (Insulator) - 半導体 (Ge) 構造を作製する多くの試みが報告されている。一方で、ゲルマニウム酸化物 (GeO₂) を Ge 基板上に形成した GeO₂/Ge 構造が電氣的に優れた界面特性を有することは既に知られており¹⁾、GeO₂ は Ge 系トランジスタにおいて鍵となる材料である。しかし、GeO₂ は良く知られたシリコン酸化物 (SiO₂) とは異なり、水溶性を持つ。これは、GeO₂ 薄膜が大気中の水分とも反応し得る

ことを示唆するが、詳細はよくわかっていない。これまでも、GeO₂ 表面に吸着した水 (H₂O) 分子が金属-酸化物 (GeO₂) - 半導体 (Ge) 構造 (MOS 構造) に与える影響を調査した報告はいくつかある。たとえば、GeO₂/Ge 構造を大気に曝し、その上に電極を形成した MOS 構造の容量-電圧特性 (C-V 特性) を測定した例があげられる。この報告では、大気への曝露時間が増すと、フラットバンド電圧 (V_{FB}) が負方向にシフトすることなどが見いだされている²⁻⁴⁾。負方向への V_{FB} のシフトは、GeO₂ 膜中に正の固定電荷が発生することを意味しており、その起源を調査するために赤外吸収分光法や二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) を用いた計測が行われている⁵⁾。しかし、GeO₂ 表面上への気相中の H₂O 分子の吸着量 (吸着水層の膜厚) や、吸着水が GeO₂ 薄膜の電氣的な性質に与える影響については不明な点が多い。

ここで近年、超高真空 (Ultra-High Vacuum : UHV) と

[†] 第 36 回表面科学学術講演会 (2016 年 11 月 29 日~12 月 1 日) にて発表

E-mail : arima@prec.eng.osaka-u.ac.jp

は異なる雰囲気下で行う X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) に注目が高まっている。XPS は、表面科学における代表的な分析法の一つとして、広く知られており、試料に X 線 (あるいは紫外光) を照射した際に放出される光電子の運動エネルギーを計測する。そのため、測定雰囲気は通常、UHV である。しかし、主に触媒や環境科学分野からの要請により、40 年以上も前から、液体試料やより高い圧力 (低真空) 下で光電子分光測定を行うための様々な取り組み^{6~8)}が進められてきた。そして今世紀に入り、海外の研究グループが中心となって、 10^3 Pa 台までの低真空雰囲気下においても内殻の光電子を検出できる、“その場”測定が可能な Ambient-Pressure XPS (AP-XPS) が開発された^{9~12)}。最近では、本手法を適用した様々な報告^{13~23)}とともに、さらなる改良・開発も進み、一気圧 (10^5 Pa) のガス雰囲気中から放出された光電子を分析する実験例も Atmospheric Pressure XPS として報告されている²⁴⁾。そのため、これと区別するため、低真空雰囲気下で行う AP-XPS 測定は、Near-Ambient-Pressure XPS (NAP-XPS) と呼ばれることも多い。本研究では、Ge 基板上に形成された極薄 GeO_2 薄膜表面上での吸着水層の膜厚、および、 H_2O 分子の吸着量に依存した極薄 GeO_2 薄膜の電気的性質の変化を調査することを目的として、NAP-XPS 測定を行った。さらに、得られた結果を Si 基板上に形成された極薄 SiO_2 薄膜表面上での結果と比較した^{19, 20, 22)}。

2. 実験方法

2.1 試料作製

試料として、抵抗率が $0.1 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ (p 型) と $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下 (n 型) の Ge(100) ウエハ、および、 $0.1 \sim 6.0 \Omega \cdot \text{cm}$ (p 型) の Si(100) ウエハを用いた。Ge, Si 基板ともに、湿式洗浄等の前処理の後に、一気圧の酸素ガス雰囲気中で加熱することにより、薄い熱酸化膜 (それぞれ GeO_2 , SiO_2) を形成した。得られた試料は速やかに真空デシケータに導入して真空状態に保ち、NAP-XPS 装置の測定準備室に試料を導入した。導入された試料は、 300°C 30 分の予備加熱を行って吸着した H_2O 分子を除去した後に、分析室にて水蒸気中で NAP-XPS 観察を行った。なお、熱酸化により得た GeO_2 および SiO_2 薄膜の厚さは、それぞれ $1.4 \sim 2.8$ nm および $1.7 \sim 3.7$ nm であった。また、予備加熱後に残留した GeO_2 および SiO_2 表面上の有機不純物層の厚さは、それぞれ $0.1 \sim 0.5$ および $0.05 \sim 0.3$ モノレイヤであった。

2.2 NAP-XPS 測定

本報告で得られた結果はすべて、米国ローレンスバー

Fig. 1. Schematic drawing of differentially pumped electrostatic lens system in NAP-XPS. Modified after Ref. 20), reproduced with permission. Copyright 2015 Vacuum Society of Japan.

クレ研究所内の放射光施設 (Advanced Light Source) のビームライン 9.3.2 において得られた。測定に用いた NAP-XPS 装置の概要を以下に簡単に述べる。本装置は、試料導入室・測定準備室・分析室の三室構成になっており、分析室にはエネルギー検出器が接続されている。試料表面から飛び出す光電子は、雰囲気中のガス分子と非弾性的に衝突する前に検出器に導入する必要がある。そのため、検出器の入り口 (光電子取り込み口) を試料表面との間隔が約 0.8 mm になるまで近接させた。また、検出器内に取り込んだ光電子の強度を下げずにエネルギー分光器に導くため、検出器は静電レンズを組み込んだ差動排気機構を備えている。静電レンズを配した差動排気機構および、試料との位置関係の概略を Fig. 1 に示す。設計の詳細については、関連する論文を参考頂きたい²⁵⁾。

次に、光源には放射光を用いており、入射エネルギーは可変である。ビームラインにおける X 線の強度は、500 eV において 4.6×10^{10} photons/s であった²⁵⁾。本研究では後述の Fig. 6 を除いて、Ge3d, Si2p および O1 スペクトルをそれぞれ、350 eV, 420 eV および 855 eV にて取得した。これにより、各軌道から放出される光電子の検出深さが等しくなるよう配慮した。

ここで、試料表面の相対湿度の制御方法について説明する。まず、水蒸気源には、総有機炭素濃度が 20 ppb 以下の精製水 (BDH 社製) を用い、凍結脱気法により事前に脱ガス処理を施した²⁶⁾。この水蒸気を最大で 1.33×10^2 Pa (1.0 Torr) 導入した。かつ、チラーによる熱交換とペルチェ素子の両方を用いて試料温度を室温から -4°C 付近までの間で制御した。これにより、0~15% 程度までの任意の相対湿度 (Relative humidity: RH) に設定された試料表面から XPS スペクトルを取得するこ

Fig. 2. (color online). Peak-fitted O1s spectra on a GeO₂/Ge sample obtained at different values of RH. (a) in vacuum, (b) at 3.0% RH, (c) at 14.8% RH.

とが可能である²⁷⁾。

得られた光電子スペクトルを解析する際、データベースを用い、エネルギー軸を補正²⁸⁾するとともに、各材料 (Ge 基板, GeO₂ 薄膜, 吸着水層) の中を進む電子の平均自由行程に関する情報を取得した²⁹⁾。次に、O1s スペクトルの解析方法について説明する。**Fig. 2** に一例を示すように、水蒸気が存在する雰囲気下で取得した O1s スペクトルは、酸化膜 (GeO₂ 薄膜や SiO₂ 薄膜) に由来する成分、酸化膜への吸着水に由来する成分、気相に存在するガス状の H₂O 分子からの成分、という三種類で構成される^{19, 22, 27)}。この中で、前者の二つは重なり合って現れるため、ピークフィッティング処理によって互いの成分を分離する必要がある。GeO₂/Ge 試料の場合、これは、UHV 中と各 RH での Ge3d および O1s スペクトルを解析することによって可能である。そして、各 RH の O1s スペクトルで得られた GeO₂ 薄膜と吸着水に由来する成分のピーク面積 (それぞれ、 $I_{O1s(oxide)}$ と $I_{O1s(water)}$) を算出した。同様の手続きを SiO₂/Si に対しても行った。単純な三層構造 (吸着水/酸化膜/半導体基板) を仮定し、得られた $I_{O1s(water)}$ を用いて解析することにより、吸着水の厚さを算出した^{19, 22, 27)}。ここで、吸着水に由来する成分 ($I_{O1s(water)}$) の中には、酸化膜に吸着した分子状の吸着水層と、H₂O 分子が解離して現れる OH 基 (Ge-OH や Si-OH 結合) がともに含まれることに注意されたい^{27, 30)}。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 は、GeO₂/Ge および SiO₂/Si 試料について、各湿度において平衡に達したときの吸着水の厚さを示している。まず SiO₂ 表面においては、10⁻¹% 以上の湿度領域において吸着水が成長し、湿度 10% においておよそ 1 モノレイヤ (約 0.3 nm) となっている。これは、赤外吸収を含む他の測定例で得られた結果と一致してお

Fig. 3. (color online). Water layer thicknesses as a function of RH. Symbols with different shapes indicate samples with different oxide thicknesses. Modified after Ref. 22), reproduced with permission. Copyright 2016 American Institute of Physics.

り^{27, 31)}、前段落で述べた吸着水厚さの算出方法が妥当であることを示唆している。一方、GeO₂ 表面では 10⁻⁴% 程度の低湿度領域から吸着水が成長し始め、約 1% および 10% の相対湿度において、それぞれ、1 モノレイヤおよび 2~3 モノレイヤの厚さとなる。これにより、測定した湿度領域において、SiO₂ よりも GeO₂ 薄膜により多くの H₂O 分子が吸着することが定量的に示された。他の金属酸化物表面への濡れ特性に関する報告結果から考えると、約 1% 以下では主に OH 化が、1% 以上では分子状の吸着水層が形成されるものと考えている²²⁾。また著者は、10% オーダーの湿度領域に曝した GeO₂/Ge 試料を再度真空引きしても、約 1 モノレイヤの吸着水が残留することを確認している¹⁹⁾。これらの結果は、SiO₂ とは異なり GeO₂ の場合は、酸化膜表面だけでなく、GeO₂ 薄膜の内部に H₂O 分子が浸透・吸着することを示唆している^{4, 5)}。

次に、GeO₂/Ge 試料において得られた代表的な Ge3d スペクトルを **Fig. 4** に示す。ピークフィッティングは、以下の手順により行った。始めに、Shirley 法により測定スペクトルからバックグラウンドを差し引いた。次に、スピン軌道分裂幅を 0.59 eV と仮定し、ガウシアン関数とローレンツ関数の加算関数により 3d 軌道のピークを表現した。そして、異なる酸化状態 (Ge⁰⁺~Ge⁴⁺) を表す複数の 3d 軌道により測定スペクトルをフィッティングした。観測されたスペクトル (**Fig. 4** において黒丸でプロット) は主に、Ge⁰⁺ と Ge⁴⁺ シグナルにより構成されている。またそれ以外に、サブオキサイド成分³²⁾ (主に Ge²⁺ と Ge³⁺) も少量ではあるが認められる。ここで **Fig. 4** において、チャンパー内への水蒸気の導入に

Fig. 4. (color online). Ge3d curve fitting results for a GeO₂/Ge sample. The binding energy of Ge3d_{5/2} from the Ge bulk (Ge⁰⁺), as indicated by the dotted lines, was calibrated using the known value for elemental Ge. The broken lines indicate the position of Ge3d_{5/2} from GeO₂ (Ge⁴⁺) at the initial vacuum condition. (a) in vacuum, (b) at 3.0% RH, (c) after evacuation of water vapor.

より、Ge⁴⁺ と Ge⁰⁺ のエネルギー差が顕著に増加していることがわかる。本報告では、Ge3d_{5/2} 成分に関する Ge⁴⁺ と Ge⁰⁺ のエネルギー差を ΔE_{GeO_2} と定義する。詳しい解析によると、初期の真空中 (Fig. 4 (a)) の ΔE_{GeO_2} は 3.10 eV であった。それに対して、水蒸気を導入した雰囲気中で取得した ΔE_{GeO_2} は、3.42 eV まで増加した (Fig. 4 (b))。またその値は、チャンパー内の水蒸気を排気することによりやや減少し、3.38 eV となった (Fig. 4 (c)) が、始めに得られた真空中での ΔE_{GeO_2} 値 (3.10 eV) に比べると、大幅に増加していた。

そこで、Fig. 4 で示したようなスペクトル解析を GeO₂/Ge および SiO₂/Si の両方の試料 (各三種類ずつ) について、湿度ごとに行った。Si の場合は、Si2p_{3/2} 成分に関する Si⁴⁺ と Si⁰⁺ のエネルギー差を ΔE_{SiO_2} と定義した。そして、各試料において、水蒸気を導入して湿度を増加させたときに得られた ΔE_{GeO_2} (もしくは ΔE_{SiO_2}) の UHV 時からの増加分 (ΔE_{change}) を算出した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 から、 $10^{-4}\%$ までの低湿度領域においては、GeO₂ および SiO₂ の ΔE_{change} はともに、微増する傾向を示した。しかし、 $10^{-4}\%$ よりも高い湿度領域においては、GeO₂ の場合に ΔE_{change} の顕著な増加が見られた。湿度 10% においては、GeO₂ における ΔE_{change} は、SiO₂ の場合の 2~3 倍である。ここで Fig. 3 において、湿度 $10^{-4}\%$ は SiO₂ 表面よりも GeO₂ 表面に多くの H₂O 分子が吸着し始める、閾値であると述べた。したがって、Fig. 5 の $10^{-4}\%$ よりも高湿度領域側で GeO₂ の ΔE_{change} が SiO₂ の場合よりも顕著に大きい理由は、GeO₂ 薄膜により多くの H₂O 分子が吸着することと関係があると考えるのが妥当である。

Fig. 5. (color online). Changes in ΔE_{GeO_2} or ΔE_{SiO_2} at elevated RH from those taken in UHV, denoted as ΔE_{change} , for each sample. Oxide thicknesses are indicated in parentheses in the legends. Reprinted with permission from Ref. 22). Copyright 2016 American Institute of Physics.

ではそもそも、H₂O 分子の吸着により、 ΔE_{GeO_2} や ΔE_{SiO_2} が UHV 時よりも増加するのは何故か？ 最も簡単な説明は、GeO₂ および SiO₂ 薄膜の正帯電である。すなわち Fig. 4 や Fig. 5 の結果から、これらの極薄酸化膜に H₂O 分子が吸着すると、XPS 測定において“酸化膜が正に帯電して観測される”ことがわかる。しかし重要なポイントは、これらの正帯電が X 線照射に由来するのか、否かである。そこで、入射 X 線のエネルギーを 855 eV に固定し、 ΔE_{SiO_2} と ΔE_{GeO_2} の X 線照射時間依存性を測定した。このエネルギー (855 eV) の X 線のフラックス (強度) は、今回使用したエネルギー帯 (350 eV~855 eV) の中では小さく、500 eV の X 線と比べておよそ 1/3 であった。得られた結果を Fig. 6 に示す。

まず UHV 中で得た Fig. 6 (a) および Fig. 6 (c) では、X 線照射に伴う ΔE_{SiO_2} や ΔE_{GeO_2} の時間変化はほぼ認められない。これは、UHV 中での本 X 線照射条件下では、SiO₂ 薄膜や GeO₂ 薄膜の正帯電はほぼないことを意味する。一方、モノレイヤレベルの H₂O 分子が吸着した雰囲気下で測定した Fig. 6 (b) や Fig. 6 (d) においては、X 線照射に伴って ΔE_{SiO_2} や ΔE_{GeO_2} は増加し、800 秒後には変化量が約 0.1 eV に達している。これは、H₂O 分子が吸着した極薄酸化膜と X 線との相互作用により、酸化膜が正に帯電することを表す。酸化膜の正帯電が X 線照射に起因するならば、デバイス製造プロセスにおいては大きな問題でないと思うかも知れない。しかし実際には、デバイス分野の研究者が酸化膜/半導体界面のバンドアライメントを決める場合³³⁾ などに、UHV-XPS の結果を利用することは多い。したがって、大気暴露を経て H₂O 分子を内部に含む GeO₂ 薄膜が X

Fig. 6. (color online). (a) and (b) ΔE_{SiO_2} as a function of elapsed time after the start of X-ray irradiation of a 1.73-nm-thick SiO_2 film on Si. (c) and (d) ΔE_{GeO_2} as a function of elapsed time after the start of X-ray irradiation of a 1.51-nm-thick- GeO_2 film on Ge. The plots with different symbols were obtained on different areas of the SiO_2 or GeO_2 surface that had not been exposed to X-rays. Each data plot in (a)–(d) has an error of ± 0.05 eV. Modified after Ref. 22), reproduced with permission. Copyright 2016 American Institute of Physics.

線照射に伴って帯電すれば、その結果がバンドアライメントの解析に影響を与える可能性があり、注意が必要である。

ここで Fig. 6 (a)～Fig. 6 (d) の各試料において、X線照射直後に着目されたい。まず、 SiO_2/Si 試料において得た ΔE_{SiO_2} については、乾燥時 (Fig. 6 (a)) と H_2O 分子吸着時 (Fig. 6 (b)) のどちらも約 3.9 eV と似た値である。次に、乾燥した GeO_2/Ge 試料で得た ΔE_{GeO_2} は約 2.9 eV (Fig. 6 (c)) である。これに対して、 H_2O 分子が吸着した GeO_2 表面上で X 線照射直後に取得した ΔE_{GeO_2} は、乾燥時と比して明らかに 0.2 eV 程度、大きい値を示している (Fig. 6 (d))。また著者は、異なる X 線照射条件 (入射エネルギーや強度) で測定した場合も、同様の結果を得た²²⁾。これは、 GeO_2 薄膜が H_2O 分子の吸着により、X 線照射とは関係なく正に帯電することを示唆しており、 SiO_2 薄膜にはない特徴である。ここで、 H_2O 分子の吸着に伴う GeO_2 薄膜の正帯電は近年、MOS 構造の電気特性測定においても報告されている。たとえば、大阪大学のグループは、MOS ダイオードの C-V 測定の結果から、大気に長時間曝すことによ

り、 GeO_2 薄膜に正の固定電荷が生成することを見いだした²⁾。C-V 特性は、絶縁膜/半導体界面の電気的性質を敏感に反映することから、正の固定電荷は、 GeO_2 薄膜/ Ge 基板の界面に存在すると予想される。また別のグループは、C-V 特性の結果を基に、 GeO_2 薄膜中に現れる正電荷の生成メカニズムについて考察し、 GeO_2/Ge 界面のサブオキサイド層が関与すると提案している^{3,4)}。他の SIMS 測定の結果⁵⁾と併せて考えると、 H_2O 分子の吸着に伴って GeO_2 薄膜が正に帯電する微視的なメカニズムは、以下のように予想される。まず、 GeO_2 薄膜が水蒸気に曝されると、 H_2O 分子が薄膜内部に浸透し、 GeO_2/Ge 界面に到達する。そして、その H_2O 分子が OH 基に解離した際に生じる H 原子等が、 Ge 基板側に電子を放出する。これにより、固定化された正イオンが極薄 GeO_2/Ge 界面に現れる。このように仮定すれば、Fig. 6 (d) で見られた、X 線照射直後から ΔE_{GeO_2} が顕著に大きい実験結果をうまく説明することができる。ただし現時点では、“固定化された正イオン”の具体的な分子式 (局所的な原子構造) については、よくわかっていない。今後、熱酸化条件を変えて作製した GeO_2/Ge 試料において、本稿と同様の測定を行うことにより、水分子に対する GeO_2 薄膜の化学的な安定性等について、より理解が深まると期待される。

上記で提案するように、OH 化に伴う Ge 基板側への電子放出により、 GeO_2 薄膜の正帯電が起こるとすれば、その後の MOS デバイスの性能劣化に繋がる。本報告で示したような NAP-XPS 測定は、吸湿に伴う極薄酸化膜の構造や電気的性質の変化を防ぐための半導体プロセスの開発 (たとえば、水蒸気との接触を完全に制御したプロセス設計や、 GeO_2 薄膜上への保護膜形成、さらにはサブオキサイド層を制御した酸化条件の探索) に繋がると期待される。

4. ま と め

本報告では、NAP-XPS 測定を用いて、熱酸化により形成した GeO_2/Ge 構造上への吸着水の成長や、それに伴う GeO_2 薄膜の電気的性質の変化を“その場”観察した。また、得られた結果を SiO_2/Si 試料の場合と比較し、 H_2O 分子と GeO_2 薄膜との反応性を評価した。

謝 辞

本稿で述べた成果は、大阪大学の学生諸氏 (森大地君、岡博史君) や細井卓治先生、川合健太郎先生、森田瑞穂先生、渡部平司先生、および、ローレンスバークレー国立研究所の Ethan J. Crumlin 博士、Zhi Liu 博士との共同研究により得られたものです。ここに改めて深く御

礼申し上げます。また本研究は、JSPS 科研費 JP24683020, JP26630026, JP16K14133 の助成を受けて行われました。The Advanced Light Source is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U. S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231.

文 献

- 1) H. Matsubara, T. Sasada, M. Takenaka and S. Takagi : Appl. Phys. Lett. **93**, 032104 (2008).
- 2) T. Hosoi, K. Kutsuki, G. Okamoto, M. Saito, T. Shimura and H. Watanabe : Appl. Phys. Lett. **94**, 202112 (2009).
- 3) Y. Oniki and T. Ueno : Appl. Phys. Express **4**, 081101 (2011).
- 4) Y. Oniki and T. Ueno : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 04DA01 (2012).
- 5) S. Ogawa, T. Suda, T. Yamamoto, K. Kutsuki, I. Hideshima, T. Hosoi, T. Shimura and H. Watanabe : Appl. Phys. Lett. **99**, 142101 (2011).
- 6) H. Siegbahn and K. Siegbahn : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 319 (1973).
- 7) H. Siegbahn : J. Phys. Chem. **89**, 897 (1985).
- 8) T. Horie, Y. Takakuwa and N. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4684 (1994).
- 9) D.F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C.S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron : Rev. Sci. Instrum. **73**, 3872 (2002).
- 10) M. Salmeron and R. Schlögl : Surf. Sci. Rep. **63**, 169 (2008).
- 11) D.E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm : Chem. Soc. Rev. **42**, 5833 (2013).
- 12) L. Trotochaud, A.R. Head, O. Karshoğlu, L. Kyhl and H. Bluhm : J. Phys. : Condens. Matter **29**, 053002 (2016).
- 13) S. Yamamoto, K. Andersson, H. Bluhm, G. Ketteler, D.E. Starr, Th. Schiros, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, M. Salmeron and A. Nilsson : J. Phys. Chem. C **111**, 7848 (2007).
- 14) Y. Enta, B.S. Mun, M. Rossi, J.P.N. Ross, Z. Hussain, C.S. Fadley, K.-S. Lee and S.-K. Kim : Appl. Phys. Lett. **92**, 012110 (2008).
- 15) T. Shimada, B.S. Mun, I.F. Nakai, A. Banno, H. Abe, Y. Iwasawa, T. Ohta and H. Kondoh : J. Phys. Chem. C **114**, 17030 (2010).
- 16) S. Yamamoto, T. Kendelewicz, J.T. Newberg, G. Ketteler, D.E. Starr, E.R. Mysak, K. Andersson, H. Ogasawara, H. Bluhm, M. Salmeron, G.E. Brown, Jr. and A. Nilsson : J. Phys. Chem. C **114**, 2256 (2010).
- 17) K. Arima, P. Jiang, X. Deng, H. Bluhm and M. Salmeron : J. Phys. Chem. C **114**, 14900 (2010).
- 18) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B.S. Mun, K. Mase, K. Amemiya and H. Kondoh : J. Phys. Chem. C **116**, 18691 (2012).
- 19) A. Mura, I. Hideshima, Z. Liu, T. Hosoi, H. Watanabe and K. Arima : J. Phys. Chem. C **117**, 165 (2013).
- 20) 有馬健太 : J. Vac. Soc. Jpn. **58**, 20 (2015).
- 21) H. Kondoh, R. Toyoshima, Y. Monya, M. Yoshida, K. Mase, K. Amemiya and B.S. Mun : Catal. Today **260**, 14 (2016).
- 22) D. Mori, H. Oka, T. Hosoi, K. Kawai, M. Morita, E.J. Crumlin, Z. Liu, H. Watanabe and K. Arima : J. Appl. Phys. **120**, 095306 (2016).
- 23) 町田雅武, 野副尚一, Bjorn Ahman, 大岩 烈 : 表面科学 **37**, 173 (2016).
- 24) R.S. Weatherup, B. Eren, Y. Hao, H. Bluhm and M. Salmeron : J. Phys. Chem. Lett. **7**, 1622 (2016).
- 25) M.E. Grass, P.G. Karlsson, F. Aksoy, M. Lundqvist, B. Wannberg, B.S. Mun, Z. Hussain and Z. Liu : Rev. Sci. Instrum. **81**, 053106 (2010).
- 26) D.D. Perrin and W.L.F. Armarego : "Purification of Laboratory Chemicals" (Pergamon Press, 1988) p. 19.
- 27) A. Verdaguer, C. Weis, G. Oncins, G. Ketteler, H. Bluhm and M. Salmeron : Langmuir **23**, 9699 (2007).
- 28) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database ; National Institute of Standards and Technology : Gaithersburg, USA.
- 29) NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database ; National Institute of Standards and Technology : Gaithersburg, USA.
- 30) T.-F. Teng, W.-L. Lee, Y.-F. Chang, J.-C. Jiang, J.-H. Wang and W.-H. Hung : J. Phys. Chem. C **114**, 1019 (2010).
- 31) D.B. Asay and S.H. Kim : J. Phys. Chem. B **109**, 16760 (2005).
- 32) M. Matsui, H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, S. Higashi and S. Miyazaki : Microelectron. Eng. **88**, 1549 (2011).
- 33) W.F. Zhang, T. Nishimura, K. Nagashio, K. Kita and A. Toriumi : Appl. Phys. Lett. **102**, 102106 (2013).