光電子分光法による Si 表面酸化プロセス反応速度と酸化誘起歪みの同時観察[†]

小川修一^{1,*}・吉越章隆²・高桑雄二¹

¹ 東北大学多元物質科学研究所 ☎ 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

² 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

(2019 年 2 月 19 日受付；2019 年 3 月 23 日掲載決定)

Simultaneous Observation of Si Oxidation Rate and Oxidation-induced Strain Using XPS

Shuichi OGAWA^{1,*}, Akitaka YOSHIGOE² and Yuji TAKAKUWA¹

¹Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

(Received February 19, 2019 ; Accepted March 23, 2019)

Thermal oxidation of Si substrate is an indispensable process for the Si device fabrication. However, as the required SiO₂ film thickness becomes thinner, the influence of oxidation induced strain cannot be ignored. We adopted real-time photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation as a method to measure simultaneously the oxidation induced strain and oxidation rate at the same place. Strain causes a photoelectron spectral shift of the inner shell, so we qualitatively estimated the strain from the shift amount. Using the spectral shifts, we found that there is a correlation between the strain and the SiO₂/Si interface oxidation reaction rate. It also revealed that the interfacial oxidation accelerating effect is also obtained by thermal strain due to rapid temperature rise. These results can be explained by our proposed model in which point defects caused by strain become reaction sites at the SiO₂/Si interface.

KEYWORDS : thermal oxidation, real-time XPS, oxidation-induced strain, thermal strain, point defect generation

1. はじめに

ケイ素 (Si) ベースの Metal-Oxide-semiconductor 型電界効果トランジスタ (MOSFET) は、電子および光学産業用アプリケーションにおいて中心的な役割を果たしている。この MOSFET において、ゲート絶縁膜と Si の界面には Si 基板の熱酸化で形成した SiO₂ 膜が必要不可欠である。このような重要性から、Si 熱酸化の研究は多くの研究者によって行われ、膨大な数の論文が発表されてきた。その中でも B. E. Deal と A. S. Grove によって提案された Si 熱酸化反応モデル (Deal-Grove モデル)¹⁾が現在も重要な指針として用いられ続けている。Deal-

Grove モデルでは、Si 基板上における熱酸化での SiO₂ 成長の律速反応を (1) SiO₂ 膜中の O₂ 分子拡散、および (2) SiO₂/Si 界面での反応、と仮定している。近年、プレーナー型 MOSFET だけでなく、三次元の縦型構造 MOSFET の開発も進められ、平坦な Si ウェハ表面の酸化のみならず、Si ナノピラーの酸化も必要とされている。ナノピラーなど三次元形状の酸化では、Si 原子の消失²⁾や酸化の自己停止^{3,4)}など、Deal-Grove モデルでは予測されなかった現象が観測されている。

このような現象を説明するため、近年、酸化膜成長に伴う歪みの寄与を取り込んだ酸化反応モデルが提案されている。Si の亜酸化物は SiO₂/Si 界面に集中して存在し、また sp³ 共有結合である Si-Si-Si 結合角は 109.5° が最安定である。そのため、Si-Si 結合中に O 原子が挿入されることによって SiO₂/Si 界面には数 GPa の極めて大

[†]2018 年日本表面真空学会学術講演会 (2018 年 11 月 19 日～21 日) にて講演

*E-mail : ogasyu@tohoku.ac.jp

きな応力⁵⁾が発生する。この応力による歪みを緩和するために基板から酸化膜中に Si 原子が放出され、この歪み緩和が界面反応を律速するというモデルが提案された⁶⁾。特に放出 Si 原子や原子が抜けた空孔は未結合手を持つために化学的に活性であり、SiO₂/Si 酸化の反応サイトになるというモデル⁷⁾や、放出 Si 原子が Si 酸化物の還元も引き起こすモデルも報告されている⁸⁾。これらのモデルの妥当性を確かめるためには、歪みと酸化速度の相関を実験的に求めれば良い。過去には片持ちはり状の Si ウェハの片面を酸化し、ウェハの反りとエリプソメトリによる膜厚の時分割観察により歪みと酸化速度の同時計測が行われた⁹⁾。しかしながら、現在デバイスの主流となっている厚さ 1 nm 以下の極薄酸化膜領域での歪みと酸化速度の計測は従来のこれらの方法では極めて難しい。また酸化誘起応力は膜厚が薄くなるにしたがって増加するため⁹⁾、応力の大きな極薄酸化膜領域での実測が必要とされてきた。

膜厚 1 nm 以下の極薄酸化膜領域における歪みと酸化速度の同時計測を行うため、我々は放射光を用いたリアルタイム光電子分光を用いることを提案した⁷⁾。歪みによって Si-Si 結合長が伸縮すると、それに依存して Si の内殻スペクトル位置がシフトする。このシフトした成分から酸化誘起歪みを定性的に求めることができる。本稿では、Si 表面酸化プロセスにおける酸化誘起歪みと反応速度の相関関係を本手法で明らかにした研究¹⁰⁾、および急昇温により発生した熱歪みによる界面酸化促進機構の解明の研究¹¹⁾を紹介する。

2. 実験および光電子スペクトル解析方法

放射光を用いたリアルタイム光電子分光測定は SPring-8 の原子力研究開発機構専用ビームライン BL23SU に設置されている表面化学実験ステーションで行なった。本装置の測定室には 5×10^{-4} Pa 程度まで O₂ ガスを導入可能であり、高温試料の酸化反応中に光電子分光測定をリアルタイムで行うことができる。簡易的なウェット洗浄した Si ウェハを測定室まで搬送し、 10^{-8} Pa の超高真空中で 950°C のアニールを 10 分間行い、清浄 Si(001)2×1 表面を得た。放射光エネルギーは 710 eV で、光電子のテイクオフ角度は 20° の表面敏感条件で測定した。酸化反応中に Si 2p と O 1s 光電子スペクトルを繰り返し測定した。

測定した清浄 Si 表面と酸化 Si 表面の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。本スペクトルは Shirley 型のバックグラウンドを除去したのち、フーリエ変換を用いて Si 2p_{1/2} 成分を差し引いた¹²⁾。清浄表面には Si バルクピークに加え、アップ/ダウダイマー由来のピーク

Fig. 1. (color online). Peak decomposition analysis of Si 2p_{3/2} spectra on (a) clean Si(001)2×1 surface and (b) oxidized Si(001) surface.

(S および SS) が見られる¹³⁾。また Si(001) 表面の 2×1 再構成に伴い、表面から二層目の Si 原子層に歪みが生じ、これが S' ピークとして観察される。Si 表面が酸化されて完全に酸化膜で覆われると、Fig. 1 (b) に示すようにダイマー由来のピークは消失し、酸化物 (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺) と歪んだ Si 原子のピーク (Si^α, Si^β) が現れる。歪みにより Si^α と Si^β が観察されることは、コアレベルシフトと Si-Si 結合距離との単純な相関によって理解できる。Si-Si 結合の伸長は結合間の局所電子密度を減少させ高い結合エネルギーとなり、逆に圧縮歪みでは低い結合エネルギーを示す¹⁴⁾。この Si^α, Si^β は SiO₂/Si 界面に局在していることが光電子回折測定から明らかになっており^{15, 16)}、両ピーク強度は酸化誘起歪みの定性的指標として利用可能である。

一方で Si^α, Si^β ピークのシフト量は ±0.3 eV 程度と小さく、酸化物ピークのように肩構造やピーク分裂も見られない。すなわち、Si^α と Si^β を考慮しなくても Si バルクピークのみでスペクトルを再現できる可能性がある。しかし、清浄表面から酸化表面まで時間的に連続した Si 2p スペクトルの解析において、Si^α と Si^β ピークなしでは Si バルクピークの半値幅一定条件では再現よくフィッティングできなかった。これは逆に、酸化の進行に応じて Si バルクピークの半値幅を大きくしていけば Si^α と Si^β を取り込まなくても Si 2p スペクトルを再現できることを示すが、基板温度や測定条件が変わらなければその半値幅も変わらないはずである。酸化の進行に伴うバルクピークの半値幅増大に物理的意味はなく、半値幅

が増大したように見えるのはその近傍に新たなピークが出現したと考えるのが自然である。このようにリアルタイム光電子分光では Si バルクピークの半値幅を常に一定という条件を課すことにより、歪みの評価を行うことが可能になる。本研究では Si バルクピークのガウス関数半値全幅を 0.44 eV, ローレンツ関数半値全幅を 0.10 eV とした。その他のパラメータは文献¹⁰⁾に示す。

3. 結果と考察

3.1 界面酸化速度と酸化誘起歪みの相関

温度 300°C, 酸素圧力 4.1×10^{-5} Pa で Si(001) 表面を酸化中の O 1s 光電子強度と Si 2p スペクトルから求めた Si^α と Si^β 成分の時間変化を Fig. 2 に示す。酸化開始直後から O 1s 強度は急増し、酸化開始後 1500 秒から緩やかな増加になっている。このような指数関数型の時間変化は、Si(001) 表面での酸化膜成長がラングミュア型吸着で進行していることを示している。ラングミュア型吸着による酸化膜成長シミュレーションを Fig. 2 (a) 中に実線で示す。実験結果とシミュレーションは 1700 s まではよく一致しているが、それ以降では両者にズレが生じている。このズレが生じる時点において表面の 2×1 構造は完全に消失するため¹⁷⁾, このズレは SiO₂/Si

界面での酸化を示している。すなわち、Si(001) 表面酸化はラングミュア型吸着の様式で進行するが、表面が完全に酸化膜で覆われた後の界面酸化はラングミュア型吸着とは異なる機構で進行する。

O 1s 強度の時間変化とラングミュア型吸着によるシミュレーションの差 (I_{dif}) を Fig. 2 (a) の下段に示す。この差分から界面酸化速度 $R_{\text{int}}(t)$ を求めるため、 I_{dif} を以下の式でフィッティングした。

$$I_{\text{dif}} = A_1[1 - \exp(-k_1 t)] + A_2[1 - \exp(-k_2 t)] \quad (1)$$

ここで t は界面酸化時間であり、酸化時間 1702 秒が $t=0$ に相当する。式 (1) を t で微分し、 $t=0$ を代入すると界面酸化初期速度 $R_{\text{int}}(0)$ が求まる。すなわち、

$$R_{\text{int}}(0) = \left. \frac{dI_{\text{dif}}}{dt} \right|_{t=0} = A_1 k_1 + A_2 k_2 \quad (2)$$

である。式 (2) は二項からなるが、これは二種類の欠陥が反応に寄与していることに対応する¹⁸⁾。

界面酸化開始時における歪み Si 原子の総量と酸化速度の相関を得るため、酸化温度を 303°C から 547°C まで変えて実験を行なった¹⁰⁾。 $R_{\text{int}}(0)$ と界面酸化開始時における Si^α, Si^β 面積強度の酸化温度依存を Fig. 3 に示す。ここで、Si^α と Si^β は界面酸化開始時 (1702 秒) のデータ点に加え、前後 2 点 (合計 5 点) のデータ点の平均とした。Fig. 3 (b) 中のエラーバーは、5 点のばらつきを示すものである。 $R_{\text{int}}(0)$ は 500°C まで単調に減少し、他方、Si^α と Si^β も温度上昇とともに減少した。303°C では界面酸化開始直後に 0.65 ML の Si^β 原子が存在したが、

Fig. 2. (color online). Time evolution of (a) O 1s intensity and difference between experimental data and simulation based on Langmuir-type adsorption, and (b) amounts of strained Si atoms (Si^α and Si^β).

Fig. 3. (color online). Oxidation temperature dependences of (a) oxidation rate and (b) amount of strained Si atoms at the start of interface oxidation. (c) The amount of strained Si atoms dependence of oxidation rate. Oxidation temperatures are also shown. The closed and open circles indicate the results at the SiO₂/Si interface grown by Langmuir-type adsorption and 2D oxide island growth, respectively.

547°C では 0.35 ML 程度まで減少した。ここで 1 ML は Si(001) 表面の原子面密度に相当し、 $1 \text{ ML} = 6.82 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ である。ML 単位での歪み Si 量は光電子強度から求め、その計算方法は文献¹⁰⁾に示す。Si^α の減少割合は Si^β よりも大きく、547°C では 352°C の 1/3 程度となっている。

このように、表面酸化直後の界面酸化では酸化速度が温度の上昇に伴って減少することが明らかとなった。この結果は Deal-Grove モデルを用いて説明できない。なぜならば、Deal-Grove モデルでは酸化膜成長は O₂ 拡散と界面反応で律速されると考えられており、その活性化エネルギーはそれぞれ 1.2 eV と 2.4 eV と正值であるため¹⁾、温度が増加するにつれて酸化反応速度は増加するはずだからである。したがって、表面酸化から引き続いて進行する界面酸化では Deal-Grove モデルで想定されていない過程が反応律速になっていると考えられる。R_{int}(0) と Si^α、Si^β の両者は似たような温度依存の傾向を示すことから、界面酸化では界面歪みが重要な役割を担っていると考えられる。

R_{int}(0) への界面歪みの効果を定量的に調べるために、R_{int}(0) と歪み Si 原子の総量 (Si^α+Si^β) の相関を Fig. 3 (c) に示す。両者の間には大変により直線的相関が見られる。このことから歪み Si 原子の量に比例して界面酸化速度が増加することが分かる。ただし、その関係を外挿すると (Si^α+Si^β) が 0.32 ML で R_{int}(0) が 0 となっている。このことから歪み Si 原子の量が 0.32 ML 以下では、界面での酸化反応はほとんど進行しないことが示唆される。実際、高温の 640°C の二次元島成長領域¹⁹⁾で Si(001) 表面を酸化させると、界面酸化はほとんど進行せず界面歪みも小さかった。

この結果は、歪みによって発生した点欠陥（放出 Si 原子とその抜けた空孔）が O₂ 分子との反応サイトになるというモデルを用いて説明できる。点欠陥発生を介した Si 酸化反応モデルの模式図を Fig. 4 に示す。ここで放出される Si 原子は Si^α もしくは Si^β 自身か、その近隣

Fig. 4. (color online). Cross-sectional schematic illustration of oxide/Si(001) interface. Si^α and Si^β atoms exist in the first and second Si layers from the oxide.

原子と考えられる。これらの原子は酸化誘起応力により大きな格子歪みを持っており、弾性エネルギーを減少させるため欠陥の発生が必要である。点欠陥は未結合手を持つため、O₂ 分子に対して非常に反応性が高い。界面歪みが大きいほど点欠陥生成が促進され、そのため界面での酸化反応も促進されると考える。空孔は 4 本の未結合手を持つが、未結合手は不安定なため、未結合手の本数を減らすように格子の歪みが発生する。これによりデバイスで問題となる未結合手による不対電子対が解消され、デバイス動作で問題となる欠陥と酸化により発生する欠陥の数は一致しない。一方、放出 Si 原子も SiO₂ を形成する Si 原子と結合することによって未結合手を減らす一方、SiO₂ が還元され重酸化物が形成される。ここで、点欠陥が発生すると界面歪みも緩和されるが、発生した点欠陥により SiO₂/Si 界面で酸化反応が進行し、再び酸化誘起歪みが発生する。それに加え、未結合手を減らすための格子変形も点欠陥を発生させる歪みの原因となる。そのため、表面酸化過程で蓄積された歪みの影響は界面酸化過程においてかなり長い間残ると考えられる。その一方、酸化膜厚の増加に対して酸化速度は指数関数的に減少するため、点欠陥の発生量も膜厚の増加とともに減少していく⁹⁾。

以上のように、界面酸化の進行には歪みによる点欠陥発生が不可欠であることが示唆された。点欠陥を発生する界面歪みには酸化誘起歪みのような真性歪みと熱歪みの二種類がある。近年、Si ウェハのドーパント拡散抑制のため、酸素雰囲気中で Si ウェハ温度を短時間のうちに急昇温し、酸化膜を形成する急速加熱酸化が着目されている。SiO₂ と Si の熱膨張係数が異なるため、急昇温過程では大きな熱歪みが発生する。この熱歪みによる酸化促進効果について次節で述べる。

3.2 界面酸化速度と酸化誘起歪みの相関

急昇温過程における熱歪みによる酸化促進効果を明らかにするため、温度 T_1 で Si(001) 表面を酸化し、表面が酸化膜で覆われて界面酸化に移行した時に温度を T_2 に上昇させる実験を行なった¹¹⁾。なお、表面化学実験ステーションはヒーターを用いた傍熱加熱のために急昇温ができず、本実験には不向きである。そのため酸化速度は、東北大学に設置されている RHEED-AES 装置¹⁷⁾で、O KLL オージェ電子強度の時間変化から求めた。本装置では短冊状の Si ウェハに直接通電し加熱するので 100°C/s 以上の急昇温が可能である。酸化実験中における O KLL オージェ電子強度の時間変化を Fig. 5 に示す。 $T_1 = 268^\circ\text{C}$ から $T_2 = 682^\circ\text{C}$ への温度上昇に伴って、O KLL 強度が急増している。温度上昇後の酸化速度を調べるため、前節と同じ方法で式 (1) を用いてフィッ

Fig. 5. (color online). Time evolution of the O KLL Auger electron intensity during oxidation with the temperature increased at 1420 s.

Fig. 6. (color online). Surface oxidation temperature T_1 dependence of the Arrhenius plot of the initial interfacial oxidation rate $R_{\text{int}}(0)$.¹²⁾

ティングし、初期酸化速度を求めた。

T_1 を RT から 561°C まで変えたときの $R_{\text{int}}(0)$ の T_2 に対するアレニウスプロットを **Fig. 6** に示す。全ての T_2 において、 $R_{\text{int}}(0)$ は T_1 が小さくなるほど大きくなる。具体的には $T_2 = 682^\circ\text{C}$ のとき、 T_2 は同じにもかかわらず、 $T_1 = \text{RT}$ と 561°C で $R_{\text{int}}(0)$ が約 10 倍も異なる。また全ての T_1 において、アレニウスプロットの傾きが一致していることから、界面酸化の活性化エネルギーは T_1 に依存せず、0.27 eV であることがわかった。一方で、アレニウスプロットの切片に相当する頻度因子は T_1 の上昇とともに減少した。 T_1 が高いほど界面酸化の律速過程の発生頻度が小さいことを示している。

これらの実験結果について考察する。はじめに、同じ T_2 において T_1 が低いほど $R_{\text{int}}(0)$ が大きくなる結果について考える。これまでの Deal-Grove モデル¹⁾では、酸化速度は SiO_2/Si 界面における O_2 濃度 (圧力) と基板温度のみで決まると考えている。これは、本モデルにおける律速反応として酸化膜中の O_2 拡散と SiO_2/Si 界面反

Fig. 7. (color online). Dependence of the initial interfacial oxidation rate on the temperature difference ($T_2 - T_1$).¹²⁾ The dotted line indicates the fitted quadratic function.

応のみとしているためである。本結果を Deal-Grove モデルで考える場合、界面反応 O_2 分子の拡散律速を考える必要がある。なぜなら、界面反応の活性化エネルギーは 2.4 eV と正の値であるため¹⁾、界面反応が律速であれば反応速度は T_2 のみに依存するが、これは本実験結果と矛盾する。したがって、 T_1 が高い条件で厚い SiO_2 膜が形成され、 $R_{\text{int}}(0)$ が減少したと解釈する必要がある。しかしながら、表面酸化完了後の酸化膜厚は XPS で求めることができ、その結果、 $T_1 = 145^\circ\text{C}$ で 0.35 nm, 600°C でも 0.50 nm であった¹¹⁾。 T_1 が高くなっても表面酸化完了後の酸化膜厚はわずか 1.4 倍にしかならないため、Deal-Grove モデルにおける O_2 拡散では $R_{\text{int}}(0)$ が 10 倍になることを説明できない。なぜなら、 O_2 拡散律速であれば $R_{\text{int}}(0)$ は膜厚に比例するからである。したがって、急昇温による界面酸化促進では O_2 拡散以外の律速過程の存在が示唆される。

我々のモデルでは、温度変化による熱歪みにより点欠陥発生が増加し、反応サイトとなる点欠陥が増えたために $R_{\text{int}}(0)$ が増加すると考える。熱歪みは、異なる固体の接合部分において温度が変化すると熱膨張係数が異なるために界面に発生する歪みである。このとき、歪みエネルギーは温度差の二乗に比例する¹¹⁾。 $R_{\text{int}}(t)$ と温度差 ($T_2 - T_1$) の相関を **Fig. 7** に示す。様々な T_2 や T_1 に関わらず、 $R_{\text{int}}(0)$ は温度差の二次関数でよくフィッティングできる。点欠陥の発生量が歪みエネルギーに比例すると仮定すれば、我々の点欠陥発生モデルを用いて急昇温過程での反応も説明できる。

このモデルに基づく点欠陥生成が界面酸化の律速反応である。したがって、**Fig. 6** から求められた 0.27 eV は点欠陥発生の活性化エネルギーであると示唆される。一方で、Si バルク中では 4 本の Si-Si 結合を切断し放出 Si 原子を生成するためには 3.6 eV の障壁がある。この異なる活性化エネルギーの要因として、酸化による発熱

の寄与が推測される。Pauling による結合エネルギーの値²⁰⁾である Si-Si (1.83 eV), Si-O (3.82 eV), O-O (5.12 eV) を用いて, Si-Si と O₂ から Si-O-Si 結合を形成するときに発生するエネルギーは 3.3 eV と求まる。つまり, Si-O-Si 結合エネルギー (3.82 eV × 2) から, Si-Si 結合の切断 (1.83 eV) と O 原子を一つ作るエネルギー (2.56 eV) の差分 (3.25 eV) を吸着熱と考えた。このエネルギーが Si 結晶中に散逸せず, 局所的な加熱に用いられると仮定すると, 3.6 eV (バルク中の点欠陥発生) と発熱 (3.3 eV) との差分により酸化が関連する点欠陥発生の活性化エネルギーは約 0.3 eV 程度と見積もることができ, 本研究で求めた 0.27 eV と近い値となる。以上のことから, SiO₂/Si 界面での酸化反応において, 未結合手をもつ欠陥の発生が重要なファクターであると考えられる。

4. ま と め

我々は歪みと酸化速度を同時に測定する方法として, 放射光を利用したリアルタイム光電子分光法を採用した。歪みにより Si 内殻スペクトルのシフトが生じるため, そのシフトしたスペクトル強度から酸化誘起歪みを定性的に見積った。この手法を用いて, 歪みと SiO₂/Si 界面酸化速度に相関があることを見出した。また急昇温による熱歪みによっても界面酸化促進効果があることを明らかにした。これらの実験結果を統一的に説明するために, 歪みによって発生する点欠陥 (放出 Si 原子+空孔) が酸化反応サイトになるというモデルを提案した。光電子スペクトルのシフトから歪みを求める手法は, 金属でも応用できるため, 機械的歪み印加による触媒効率向上など歪みを用いた反応制御の解明などに活用できると期待される。

謝 辞

実験にご協力いただきました寺岡有殿博士 (量研機構), 石塚眞治博士 (秋田高専), 唐佳芸博士 (兵庫県立大) に感謝いたします。本研究は JSPS 科研費 (JP16H05969, JP17KK0125), および「物質・デバイス領域共同研究拠点」の助成を受けました。本研究の一部はナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて実施されました。放射光実験は SPring-8 で行いました (課題番号: 2017A3836, 2017B3836, 2018A3801,

2018A3836, 2018B3801, 2018B3836)。

文 献

- 1) B.E. Deal and A.S. Grove : *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
- 2) H.I. Liu, D.K. Biegelsen, N.M. Johnson, F.A. Ponce and R.F.W. Pease : *J. Vac. Sci. Technol., B* **11**, 2532 (1993).
- 3) H.I. Liu, N.I. Maluf, R.F.W. Pease, D.K. Biegelsen, N.M. Johnson and F.A. Ponce : *J. Vac. Sci. Technol., B* **10**, 2846 (1992).
- 4) H.I. Liu, D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, N.M. Johnson and R.F.W. Pease : *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1383 (1994).
- 5) R.J. Jaccodine and W.A. Schlegel : *J. Appl. Phys.* **37**, 2429 (1966).
- 6) H. Kageshima and K. Shiraishi : *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5936 (1998).
- 7) S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3244 (2007).
- 8) S. Ogawa and Y. Takakuwa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7063 (2006).
- 9) E. Kobeda and A. Irene : *J. Vac. Sci. Technol., B* **7**, 163 (1989).
- 10) S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110128 (2013).
- 11) S. Ogawa, J. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka and Y. Takakuwa : *J. Chem. Phys.* **145**, 114701 (2016).
- 12) 高桑雄二編: “X 線光電子分光法 (分光法シリーズ)” (講談社, 2018).
- 13) E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao and R.I.G. Uhrberg : *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1588 (1992).
- 14) O.V. Yazyev and A. Pasquarello : *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157601 (2006).
- 15) S. Dreiner, M. Schürmann and C. Westphal : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126101 (2004).
- 16) S. Dreiner, M. Schürmann, M. Krause, U. Berges and C. Westphal : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 405 (2005).
- 17) S. Ogawa, J. Tang and Y. Takakuwa : *AIP Adv.* **5**, 087146 (2015).
- 18) S. Ogawa and Y. Takakuwa : *AIP Adv.* **8**, 075119 (2018).
- 19) S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : *Thin Solid Films* **508**, 169 (2006).
- 20) L.C. Pauling : “The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals” (Cornell Univ Pr., 1960).