

X線光電子分光によるガス雰囲気中の表面反応観察：歴史，応用，課題，将来展望

高桑雄二

東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 〒980-0845 仙台市青葉区荒巻字青葉519-1178

小川修一

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

吉越章隆

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



放射光を用いた大気圧光電子分光 (Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy: APXPS) による表面反応観察は2005年頃より急速に普及し，触媒などの固相/気相界面，電池などの固相/液相界面，イオン液体などの気相/液相界面の実用的研究分野で広範囲に利用されている。本解説では APXPS 開発の黎明期，Si 気相成長と Si 酸化反応キネティクスのリアルタイム観察，APXPS の課題と今後の展望について述べる。

1. はじめに

大気圧光電子分光 (Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy: APXPS) の観察対象は1960年代に気相中の原子・分子から始まり^{1,2)}，現在では気相/固相界面，液相/固相界面，気相/液相界面の実用的研究において化学結合状態分析の手法として広範囲に利用されている (文献4の Fig. 2 に研究分野の区分)^{3,4)}。APXPS 関連の掲載論文数は2000年に50件程度であったが2005年頃より急増し，2018年には700件を越えるまでになっている (文献4の Fig. 1 に年次推移)。その要因は電子エネルギー分析器の入射レンズに組み合わせる差動排気付き前置レンズの開発が，2000年前後に進められたからである⁵⁾。開発された装置は ALS (米国)，BESSY-II (ドイツ) のビームラインに設置された。その後，SPECS 社から PHOIBOS 150 NAP (動作圧力：<2500 Pa，運動エネルギー：5-3,500 eV) として市販され⁶⁾，さらに2011年には VG SCIENTA 社から R4000 Hipp-2 (<2000 Pa，5-10,000 eV) が販売された^{7,8)}。これらの差動排気付き電子エネルギー分析器は放射光施設だけでなく，大学や研究所などでも設置され，実験室での APXPS の急速な普及をもたらしている (文献9の Tables 1, 2 に設置場所の詳細)⁹⁾。前置レンズなしの差動排気系を入射レンズに取り付けても APXPS 観察は可能である^{6,10)}。30 $\mu\text{m}\phi$ のアパーチャーを差動排気系の先端に取り付けることにより，N₂ ガス雰囲気下で Au(111) 表面の APXPS 観察が100 kPa まで動作圧力を上昇させて実現された¹¹⁾。

APXPS の急速な進展にともない，これまでに数多くの総説論文が出版されている^{4,6,9,10,12)}。超高真空 (UHV:

10⁻⁹-10⁻⁸ Pa) の到達真空度をもつ表面分析装置に高真空 (10⁻⁵-10⁻¹ Pa) でのガス導入により観察された触媒反応と比べて¹³⁾，低真空 (10²-10⁵ Pa) では異なる化学結合状態が APXPS 観察され，圧力ギャップが存在することが示された^{3,10)}。そのため持続可能な低炭素社会に不可欠な触媒だけでなく燃料電池などの実用研究のため，より低真空での APXPS 観察が必要とされている。この目的で使用される APXPS 装置はベーキングされず到達真空度は $\sim 10^{-5}$ Pa 程度であり，1-10⁴ Pa の動作圧力に特徴がある。

他方，高度情報化社会を支える半導体デバイスの超高密度集積化・高機能化・高速化・低消費電力化のために，設計サイズが二次元的に縮小するだけでなく，縦方向にも薄膜化し，原子スケールでの膜厚・界面荒さ制御が必要とされている。そのためにプロセス温度の低温化 (不純物ドーピング分布の広がり防止) だけでなく供給ガスの低圧力化 (薄膜堆積速度の低減) が求められる。例えば，Si 薄膜エピタキシャル成長のための化学気相堆積 (CVD) は1960年代に大気圧より始められたが ($\sim \mu\text{m}$ の膜厚)，1980年代にはガスソース分子線エピタキシー (GSMBE)，固体ソース分子線エピタキシー (SSMBE) を用いて原子スケールで層数制御された Si/Ge 超格子が作製できるまでになった。GSMBE では UHV の到達真空度をもつ反応槽が用いられ，供給されるシラン (SiH₄)/ジシラン (Si₂H₆) の圧力は10⁻⁴-10⁻¹ Pa 程度である¹⁴⁾。また，RF-DC 結合バイアスパッタリングによる320-350°Cでの Si 基板温度で，成膜前の真空度が1.1 $\times 10^{-6}$ Pa 以下のとき Si エピタキシャル成長が可能であるが，5.3 $\times 10^{-6}$ Pa 以上ではアモルファス Si しか得られず，反応槽の到達真空度として $\sim 10^{-8}$ Pa 以下が必要なことがわかった¹⁵⁾。その

原因は残留ガス中の H_2O が Si と反応して SiO_2 粒子を形成し、それが多結晶 Si 成長を促し、結晶性の低下をもたらすからである¹⁶⁾。 SiO_2 膜形成や Si エッチングでもプラズマ生成のため中真空まで減圧し、さらに希ガスで希釈することで反応速度と表面形態が制御するので、例えば O_2 分圧は $\sim 1 \text{ Pa}$ 以下となる。米国の Applied Materials 社の CVD 量産装置でも、反応槽の到達真空度は $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ であり、中真空 (10^{-1} – 10^2 Pa) でのプロセスが行われ、数分間隔でガス導入・排気が行われている。これらのことから半導体プロセスの研究分野では、UHV の反応槽に高真空から低真空までの連続的な圧力範囲でガス導入して APXPS 観察することが求められている。実際、韓国の PLS-II/BL8A2 では 10^{-7} – 10^3 Pa の範囲で動作圧力を制御して APXPS 観察できるエンドステーションが整備されている¹⁷⁾。

以下では第 2 章において 2000 年前後に急展開した APXPS 装置開発につながる歴史を紹介する。その前半では 1986 年頃から東北大学で行った UHV 表面分析装置の開発に至る経緯、後半では東北大と ALS の交流について述べる。第 3 章では半導体プロセスの表面反応キネティクスの研究の必要性、東北大での APXPS 専用の表面分析装置の試作、反応性ガスを導入して Si 表面状態のその場観察例として GSMBE による Si エピタキシャル成長と Si ドライ酸化について述べる。第 4 章では APXPS の課題として、放射光及び光電子・二次電子による気相反応と表面反応について述べる。第 5 章では APXPS の今後の展開として、日本と世界の放射光施設に設置された APXPS エンドステーションの概要と、今後の技術展望について述べ、最後に第 6 章でまとめる。

2. APXPS の黎明期：ガス雰囲気中での表面反応観察

Si 半導体プロセス（エピタキシャル成長、エッチング、酸化、炭化、不純物ドーピング、金属薄膜形成）における表面反応キネティクスの解明と制御を目的として、これまで 40 年近くにわたり東北大において APXPS 研究を展開してきた。1982 年に研究を始めた頃、大気圧 CVD 装置（電気炉によるホットウォール型、RF 加熱によるコールドウォール型）、表面形態観察のための微分干渉顕微鏡、そしてバードウォッチングなどで用いるカウンターを用いて、成長温度の低温化にともなう成長欠陥発生過程を調べていた。 SiO_2 パターン付きの Si 基板を用いた選択成長により求めた Si 成長速度（GR）は Fig. 1(a) に示すように、基板温度の低下とともに減少し、 982°C 以下では減少が増加する。GR のアレニウスプロットから 982°C より高温域と低温域での活性化エネルギーはそれぞれ 0.42 eV と 1.1 eV と求まり、前者は気相中でのジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 ）拡散、後者は $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{SiCl}_2$ 脱離の表面反応が律速であ

る¹⁸⁾。他方、Fig. 1(b) の挿入図の写真に示すように、Si (111) 表面には CVD 成長後に三角形のピラミッド状丘が現れる¹⁹⁾。これは表面荒れをもたらしてリソグラフィにおいて結像精度を低下させるので、その発生原因を解明して抑制することが求められた。化学エッチング（ $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}/\text{CrO}_3$ ）すると頂上の平坦部のみに三角形のエッチピットが出現し、積層欠陥の存在を示している。このため頂上部が平坦なピラミッド状丘は積層欠陥の核発生後に、その周囲に異常成長したものであることが分かった。積層欠陥のエッチピットサイズよりもピラミッド状丘の底面は 100 倍以上も大きいので、化学エッチングなしで低倍率の微分干渉顕微鏡を用いて積層欠陥密度を定量評価できる¹⁸⁾。積層欠陥密度の急増は CVD の表面反応律速領域で生じている（Fig. 1(b)）。さらに、積層欠陥密度は H_2 希釈した SiH_2Cl_2 濃度の 2 乗で増加し、二次の表面反応で積層欠陥の核発生が生じることが示唆された²⁰⁾。したがっ

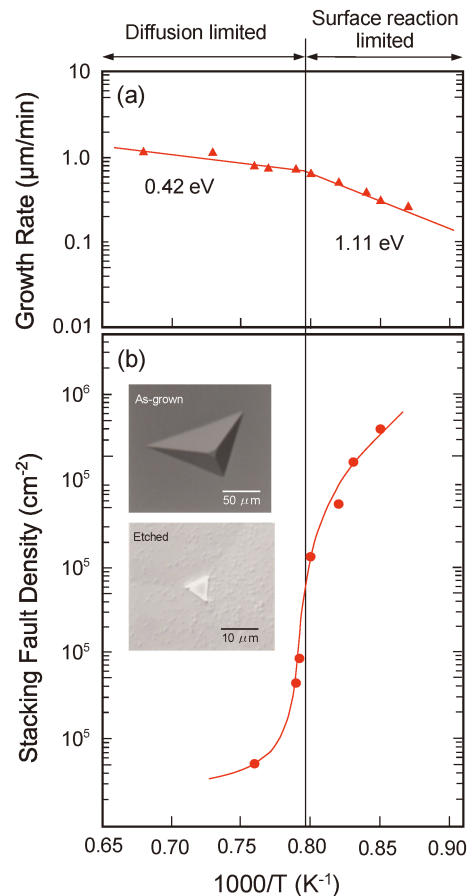


Fig. 1 (Color online) Arrhenius plots of (a) growth rate and (b) stacking fault density for atmospheric pressure chemical vapor deposition on Si(111) surfaces with H_2 -diluted SiH_2Cl_2 gas¹⁸⁾. The growth rate was measured by selective epitaxial growth with SiO_2 -patterned Si substrates. The stacking fault density was estimated by counting the numbers of flat-top pyramidal hillocks, at the apex of which a triangle etch pit appears after chemical etching as shown in the photographs in Fig. 1(b).

て、積層欠陥の核発生機構を明らかにするため気相成長中に Si 表面状態をその場観察して、表面反応律速領域での吸着種と被覆率を調べることが必要とされる²¹⁾。

表面反応律速領域での GR の増加と積層欠陥に抑制のため、原料ガスの吸着を阻害している表面吸着種を非熱的手法で除去することが有効と考えられる。その手法として東北大では低圧水銀ランプを用いた紫外線照射（波長：254 nm, 185 nm）、CO₂ レーザーを用いた赤外線照射（波長：10.6 μm）、2.45 GHz のマグネトロンを用いたプラズマ生成を適用した。紫外線照射で積層欠陥だけでなくらせん転位、さらには SiO₂ も効率的に抑制できることを見出したが^{16,18)}、表面吸着種の知見がないために表面反応メカニズムを解明するまでには至らなかった。

当時、東北大には CVD 装置のみで表面分析装置はなく、KEK-PF/BL11D に設置された光電子分光装置の利用を思いついたが、反応性ガスの導入中に表面観察は困難であった。そのため塩素系ガスや O₂、Si₂H₆などを導入できる UHV 表面分析装置を、1986年から東北大で試作した。Si 気相成長で不可欠な GR、水素被覆率 (θ_H)、水素吸着状態の情報を得ることを、装置設計の指針とした。反射高速電子回折 (RHEED) は GR、イオン散乱分光 (ISS) は θ_H の情報に限られ、赤外反射吸収分光は水素吸着状態に対して有効であるが GR が測定できない。これに対して紫外光電子分光 (UPS) では全ての情報が得られる可能性がある。冷陰極放電管からの He-I 共鳴線や偏向電磁石からの放射光を用いても、真空紫外領域では Si 価電子帯の光イオン化断面積が大きいのでリアルタイム観察も期待された。XPS もしくは UPS を用いて反応性ガス導入中に高温の Si 基板表面をその場観察した研究報告は、1986頃の知見ではなく、入手できた全ての論文では表面反応後にガス排気して急冷した表面 (クエンチ表面) についてのものであった²¹⁾。いずれにしても予算の裏付けなしで始めたので、電子エネルギー分析器、試料マニピレータ、RHEED 用電子銃、真空槽、架台、試料加熱電源、希ガス放電管、測定制御インターフェース、測定プログラムなどを全て自作することになり完成までに 2 年以上の時間を要した。1988年から KEK-PF でのビームタイムのとき自作装置を搬入し、BL11C の瀬谷-浪岡分光器 ($h\nu=10-40$ eV) に接続して実験した。当初、GSMBE による Si 気相成長機構だけでなく²²⁾、光刺激脱離 (PSD) による光励起表面反応の解明を進めた²³⁾。

GSMBE による Si 気相成長にとどまらず、Si ドライ酸化、塩素による Si エッチングなどへと研究対象は広がり、1997年に千葉で開催された ICESS-7 で研究紹介の機会を得た²⁴⁾。講演後の休憩時間中に ALS の C. S. Fadley 先生と大学院生から呼び止められて議論をする中で、同様の実験を ALS でも是非行いたいとのことであった。Fadley 先生は1995年に東北大で自作装置を見学し、研究内容も事前に把握されていた。その後、Fadley 先生から関連論文

や講演の PPT スライドを欲しいとのことで、詳しい技術資料も含めて送付した。そのためかどうかは分からないが、1998年に米国サンフランシスコで開催された ICVURP-12にて研究紹介の機会が得られた²⁵⁾。このとき入手した ALS activity Reports 1998で、Fadley グループが既にガス導入実験を行なったことを知った。室温の W(011)表面に導入された O₂ 圧力は 4×10^{-7} Pa に過ぎないが、W 4f_{7/2} の表面内殻単位シフト (SCLS) 成分や酸化による化学シフト成分の時間発展が観察された²⁶⁾。このとき国際会議場で配られていた「Workshop on Scientific Directions at the Advanced Light Source—Summary and Reports of the Workshop Groups (June 19, 1998)」を読んで、ALS でガス導入実験を急いで行った理由が分かった。1992年に ALS が建設されて以来、第 3 世代の高輝度放射光として特徴的な研究成果が出ていないことが政府機関から厳しく指摘され、1997年から Workshop を開催して研究の展開方向を議論していたのである。その報告書の中で表面・界面研究分野で進むべき方向のキーワードは、圧力 (環境雰囲気制御)、空間 (顕微観察)、そして時間 (高速サンプリング) と述べられている。とりわけ、APXPS では飽和水蒸気圧 (室温：~2800 Pa) まで導入できれば、生体物質や液体などへの展開が可能になることが述べられている。この報告書の指針に沿って、その後の高輝度放射光利用研究は展開しており、286頁に及ぶ大著の報告書は現在でも一読する価値がある。2022年の現在において APXPS の有用性と威力は常識となっているが、環境雰囲気制御 XPS が初めて公的に認められたのは本報告書においてである。その潜在力を裏付けるために東北大のデータが掲載されており、その場観察 UPS の開発を1986年に始めた頃の厳しい、もしくは無視された状況を考えて、東北大で進めてきた研究開発が米国で認められたことは感慨深かった。W(011)表面酸化の実験から APXPS の有用性を裏付けるデータが得られたことから、APXPS 開発が ALS として開始された。前置レンズと組み合わせた差動排気系を採用することで~2700 Pa のガス圧力で APXPS 観察が実現されたことを、その後送られてきた ALS Activity Reports 1999で知った。この成功が2000年以降における ALS での APXPS の急速な展開に結びついており、その様子は文献 5 に詳しく述べられている。

2000年頃、日本では APXPS は興味をもたれておらず放射光施設のエンドステーションとして UHV 表面分析装置へ反応性ガスを高真空領域でも導入できるのは、Spring-8 の BL23SU に設置された日本原子力研究開発機構 (日本原子力研究所、当時) の表面反応解析装置 (SUR-EAC2000) のみであった^{27,28)}。SUREAC2000 (電子エネルギー分析器：OMICRON EA125) の建設は1998年から始められ、超音速分子線 (SSMB) を用いて表面反応の並進運動エネルギー依存を調べることができると^{29,30)}。東北大でも第二世代の表面分析装置 (電子エネルギー分析器：

OMICRON EA125)の開発が、1997年より進められた³¹⁾。2010年代に入り日本の放射光施設でも APXPS の整備が図られ、2010年に KEK-PF/BL13A/B (10^{-2} – 10^4 Pa)¹⁰⁾、2011年に SPring-8/BL36XU (SCIENTA, R4000 Hipp-2)³²⁾、2014年に SPring-8/BL07LSU (SPECS, PHIBOS 150 NAP)³³⁾、そして2017年に SPRING-8/BL24XU (SCIENTA, R4000 Hipp-2)³⁴⁾が利用可能となった。

3. 半導体プロセスの表面反応キネティクスのその場観察

3.1 反応性ガス導入可能な超高真空表面分析装置の開発

1986年から試作を開始した第一世代の表面分析装置 (Fig. 2) は東北大と KEK-PF で移動して使用され、実験室では冷陰極放電管 (He-I: 21.22 eV, Ne-I: 16.8 eV)、KEK-PF で BL11C (10–40 eV) もしくは BL11D (20–140 eV) に接続して実験した³⁵⁾。その構成と動作特性について文献³⁵⁾に詳しく述べたが、UPS/XPS による表面電子状態観察に加えて、液体窒素シュラウドで囲まれた四重極質量分析器 (QMS) による PSD イオン測定、そして全電子収率 (TEY) による光吸収測定が主な機能である。到達真空度は $\sim 2 \times 10^{-8}$ Pa であり、 Si_2H_6 、 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 O_2 、 H_2 、 CH_4 などの反応性ガスを導入中に高温 Si 表面をその場観察できる。そのために以下の工夫をした。

- (1) 自作の電子エネルギー分析器 (軌道半径 = 50 mm, 3 電極の入射レンズ) の検出器として二次電子増倍管 (二次電子放出面と分割抵抗が分離されているので、 Si_2H_6 吸着により増倍率が低下しない) を使用。
- (2) 分光器の上流側に 50 l/s のターボ分子ポンプ (TMP) を設置して、2–3 桁の圧力差を設けてガスの逆流を

抑止した。

- (3) ガスドーズ³⁶⁾を用いてコリメートしたガス分子線を表面に供給することで、反応槽圧力 (P_{gauge}) に比べて基板表面圧力 (P_{surface}) を約10倍高め、主排気用 TMP への負荷を低減し、上流側への逆流を低減した³⁵⁾。
- (4) Si 基板をパルス電流で通電加熱し、電流オフのときにゲート回路を用いて信号を蓄積することで、加熱電流の磁場による光電子強度の変調、加熱電圧の Si 基板内での分布による光電子スペクトルのシフトを防いだ³⁵⁾。
- (5) PSD イオン測定のために QMS だけでなく、飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) も開発した³⁷⁾。

Si_2H_6 を用いた GSMBE 中の Si(001) 表面の価電子帯スペクトルを Fig. 3 に示す²²⁾。フェルミ準位近傍のピークは 2×1 構造のダイマー未結合手による表面準位 (SS) に起因し、これに加えて Si-H (monohydride) と Si-H₂ (dihydride) のピークが見られる。SS ピーク強度 (I_{SS}) の減少分が θ_{H} に対応する。 θ_{H} だけでなく水素吸着状態が識別できることは Si 気相成長機構を理解するために重要である。なぜなら水素吸着状態に依存して H_2 脱離温度・反応経路が異なるからである³⁸⁾。また、 $E_{\text{B}} = \sim 16$ eV 付近の急峻な構造は真空準位による二次電子のカットオフである。Si 基板の通電加熱のための Ta 電極の光電子スペクトルから、フェルミ準位の位置を決定した。

熱陰極三極管型イオンゲージ (B-A ゲージ) を用いて Si_2H_6 圧力を長時間測定していると、圧力が徐々に低下し、ついには真空度を計測できなくなる。反応槽から取り外して観察すると、フィラメントは切断していないのだ

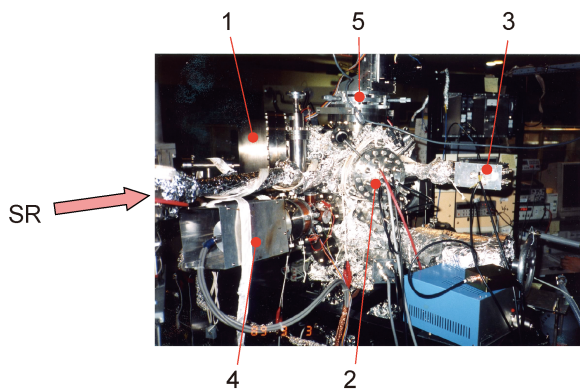


Fig. 2 (Color online) Photograph of a UHV surface analysis apparatus installed with a Seya-Namioka monochromator at beamline 11C of Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japan. 1: Electron energy analyzer, 2: Quadrupole mass spectrometer with a Liq. N₂ shroud, 3: Electron gun for electron-stimulated desorption and Auger electron spectroscopy, 4: Electron gun for reflection high energy electron diffraction, 5: Sample manipulator.

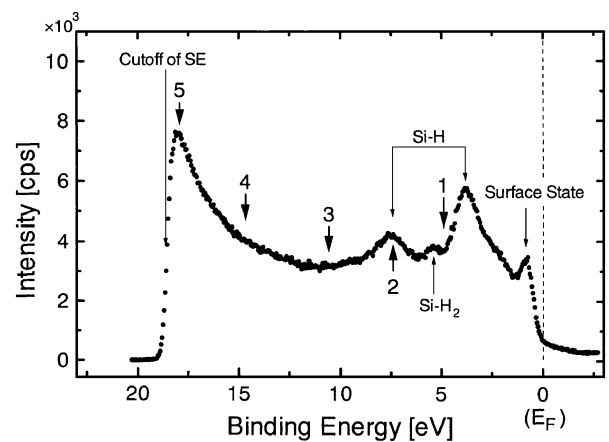


Fig. 3 Valence band photoelectron spectrum taken *in situ* during gas-source molecular beam epitaxy at $P_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 6.7 \times 10^{-5}$ Pa and $T = 380^\circ\text{C}$ ²²⁾. The photon energy was 23.3 eV. The bias voltage of the sample was -20 V to observe the low-energy cutoff of secondary electrons due to the vacuum level. The arrows with numerical characters indicate the binding energy positions to monitor the photoelectron intensities in real time during GSMBE. See Ref. 22 in detail.

が、グリッドやコレクターに白っぽい膜が厚く堆積している。これは Si_2H_6 の電子衝撃解離により堆積した Si もしくは SiO_2 である。このような膜堆積によりフィラメントからの熱電子の加速、もしくは電離イオン捕集効率が低下するためと考えられる。この問題を解決するために、B-A ゲージが問題ないときに I_{SS} と $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ の関係を測定した。広い圧力範囲で Semi-Log プロットにおいて直線的な相関が見られる (Fig. 4)³⁹⁾。そのため実験中には B-A ゲージだけでなく、この相関をもとに $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ を見積もった。ガスドーズからの Si_2H_6 ビームの入射方向を調整するとき、 I_{SS} をリアルタイムモニタリングして最低となるときに Si_2H_6 ビームの中心軸と Si 表面の光照射位置が一致したことになり、そのときの $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ を Fig. 4 の関係から評価した。その結果 Si 基板表面の $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ と、反応槽の残留 Si_2H_6 の分圧の比は約10倍となった。このことはガスドーズを用いることにより同じ表面圧力に対して、主排気系への負荷が1/10まで低減できることを意味している。

2000年頃まで P_{gauge} を用いていたのだが、それ以降は Si 表面酸化のリアルタイム観察から P_{surface} を評価した。Si 表面酸化反応中に RHEED 用射入射電子で励起された O KLL オージェ電子を検出することより、酸化膜被覆率 θ_{oxide} と Si エッチング速度を同時にリアルタイム計測できる^{31,40)}。Si 表面酸化は温度に依存して SiO_2 成長のみのラングミュア型吸着、 SiO_2 成長と SiO 脱離が共存する二次元酸化膜島成長、SiO 脱離による Si エッチングのみが進行するアクティブ酸化への相転移が見られる³¹⁾。Fig. 5(a) の RHEED 像に見られる 1/2 次の回折スポット強度比 $I_{(0\ 1/2)}/I_{(1/2\ 0)}$ から、Si(001) 2×1 表面の 1×2 と 2×1 分域の比を求めることができる。Fig. 5(b) の酸化条件では酸化膜成長は全く見られず (アクティブ酸化)、 $I_{(0\ 1/2)}/I_{(1/2\ 0)}$ から求めた $1\times 2/2\times 1$ 分域比が周期的に振動している。この振動の半周期が一原子層の Si エッチングに対応す

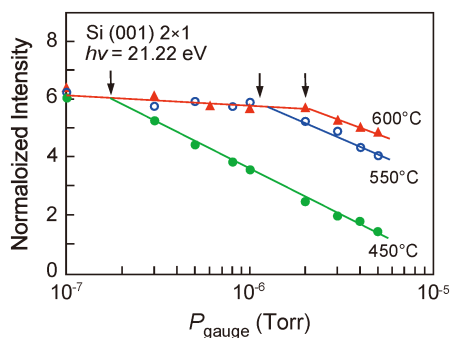


Fig. 4 (Color online) I_{SS} due to the dimer dangling bond of Si(001) 2×1 surface taken as a function of $P_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ at $T=450, 550,$ and 600°C ³⁹⁾. The excitation light was He-I resonance line of $h\nu = 21.22\text{ eV}$. The arrows indicate the critical Si_2H_6 pressures where the rate-limiting reaction of Si epitaxial growth during GSMBE changes from Si_2H_6 adsorption to H_2 desorption. See Ref. 39 in detail.

る。原子層エッチングにもかかわらず $1\times 2/2\times 1$ 分域比が反転しないのは、Si 表面に凹凸があるためである。各 Si 層のエッチングに要する時間の平均は 477 s となり、エッチング速度は 0.0021 ML/s と求まる (Fig. 5(c))。この温度領域での O_2 分子の解離吸着確率 α を 0.015 とし⁴¹⁾、Si(001) 表面での Si 原子密度は $1\text{ ML} = 6.78\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2$ なので、0.0021 ML/s の Si エッチング速度から Si 表面に入射した O_2 分子数は $4.7\times 10^{13}\text{ molecules/cm}^2/\text{s}$ と求まる。Si 表面に入射する室温の O_2 分子数 N ($\text{molecules/cm}^2/\text{s}$) と分圧 P_{surface} (Pa) の関係は、

$$N = 3.58 \times 10^{20} \times P_{\text{surface}} \quad (1)$$

で与えられる。したがって、 $P_{\text{surface}} = 1.8 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ と求まる。反応槽への B-A ゲージの取り付け位置、排気ポンプの交換などにより P_{surface} と P_{gauge} の関係は異なってくる

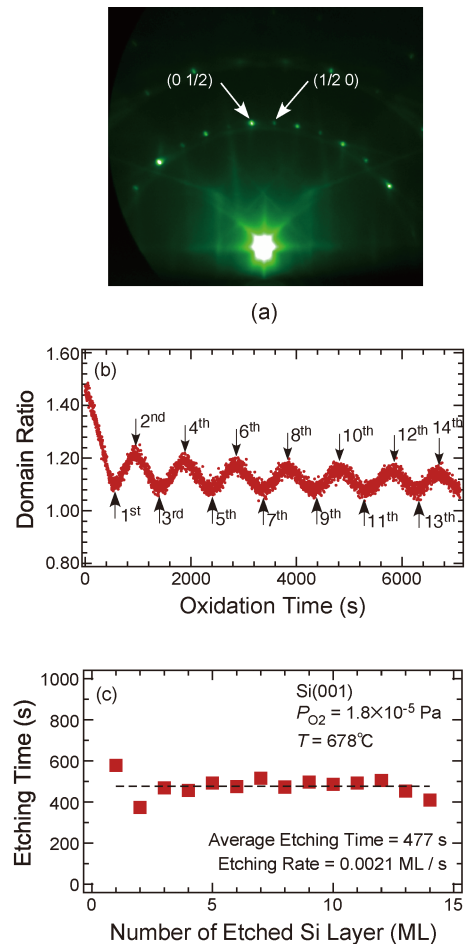


Fig. 5 (Color online) (a) RHEED pattern of a Si(001) 2×1 surface taken at room temperature. (b) $1\times 2/2\times 1$ domain ratio estimated by half-order diffraction spot intensity ratio, $I_{(0\ 1/2)}/I_{(1/2\ 0)}$, during oxidizing the Si(001) surface at $P_{\text{O}_2} = 1.9 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ and $T = 678^\circ\text{C}$. (c) Half period of the $I_{(0\ 1/2)}/I_{(1/2\ 0)}$ oscillation obtained in Fig. 5(b) versus the number of etched Si layers. The Si etching rate was estimated to be 0.0021 ML/s.

が、 O_2 圧力校正した圧力範囲 (10^{-6} – 10^{-2} Pa) で両者の正比例関係が成り立ち、東北大の第二世代表面分析装置で $P_{\text{surface}} = 7.36 \times P_{\text{gauge}}$ 、SPring-8/BL23SU の SUREC2000 で $P_{\text{surface}} = 8.2 \times P_{\text{gauge}}$ であった。このような直線的相関の理由は、測定した圧力範囲は分子流なのでコンダクタンスが圧力によらず一定なためと考えられる。

高真空から中真空領域で用いる SUREAC2000/SPring-8 と第二世代表面分析装置/東北大の電子エネルギー分析器 (OMICRON, EA125) の検出器は差動排気されているものの、入射電子レンズの先端は試料表面から 30 mm 離れているので P_{surface} への差動排気による影響は無視できる。これに対して低真空で APXPS を可能にしている電子エネルギー分析機 (SPECS PHIBOS 150 NAP, SCIENTA R4000 Hipp-2) の初段差動排気のノーズコーン先端を 1 mm 以下まで近づける必要がある。初段前置レンズの分圧は $\sim 10^{-2}$ Pa と保持されているため、試料表面近傍でアパーチャーを通しての真空排気が無視できなくなる。 P_{surface} はアパーチャーの開口半径 R 、アパーチャーと試料間の距離 d に依存して強い影響を受け、 $P_{\text{surface}} < P_{\text{gauge}}$ となる。実際には、 R は d の 1/2 以下程度で設定されている³⁾。 R を小さくすれば圧力差は大きくなるが取り込める光電子強度は著しく減少し、 d を大きくすれば P_{surface} への影響は小さくなるが光電子の非弾性散乱の頻度は大きくなる。 R と d を変数とした圧力分布から P_{surface} を評価することが試みられているが、このシミュレーションの問題点はアパーチャーにおける実効排気速度を見積もることが難しいことである⁴²⁾。また、低真空の粘性流域では、アパーチャーのコンダクタンスが圧力に依存して変化する。このような課題を解決するため、機械強度があり光電子が透過可能なグラフィエンを用いた圧力隔壁の開発が進められている⁴³⁾。いずれにしても環境雰囲気制御された APXPS の重要なパラメータである P_{surface} が適切に校正されていない場合、その誤差は $\pm 1000\%$ 程度あることに注意する必要がある。

3.2 Si 気相成長反応キネティクス：水素吸着状態と Si 成長速度

I_{SS} を 1–2 秒間隔でサンプリングすることで、GSMBE 中に Si(001) 2×1 表面での Si_2H_6 解離吸着と H_2 脱離の反応キネティクスを調べることができる⁴⁴⁾。 H_2 脱離は θ_H の二次ではなく一次反応であり、 $E_a = 0.93$ eV と求まった。また、Si(001) 2×1 表面での SiH_2Cl_2 解離吸着は水素と塩素の被覆率 $\theta_{H+Cl} (= 1 - I_{\text{SS}})$ に関して非整数次の反応であり、反応次数は室温で 1.75、600°C で 3.2 と増加する⁴⁵⁾。 $T = 600^\circ\text{C}$ での SiH_2Cl_2 吸着 Si(001) 表面では H_2 脱離により Si-H はなく、Si-Cl (monochloride) のみが吸着種として存在する⁴⁶⁾。この表面からの塩素脱離は 500–600°C において一次反応で進行し、脱離種は SiCl であった⁴⁷⁾。これに対して 2 次反応による $SiCl_2$ 脱離が知られている⁴⁸⁾。第 2 章で述べた積層欠陥密度が SiH_2Cl_2 濃度の 2 次反応で

あるため、その表面反応機構として $SiCl_2$ 脱離との関連が考えられる²⁰⁾。Si 気相成長の律速反応が SiH_2Cl_2 拡散から表面反応に移行した近傍の温度・濃度条件では、文献 46) の結果に基づくと大気圧においても表面吸着種として Si-Cl のみが考えられる。したがって、脱離前駆体 (Si-Cl + Si-Cl) が $SiCl_2$ として脱離するまでに Si 原子が堆積したとき、吸着塩素による立体障害で積層欠陥が生じることが考えられる。この予想を検証するために行った理論計算によると⁴⁹⁾、単体の Si-Cl の存在は積層欠陥をもたらさないが、隣接した 2 個の Si-Cl は積層欠陥の核発生をもたらすことが示された。

400°C において、 I_{SS} は Si_2H_6 導入後の急激な減少 (Si_2H_6 解離吸着による θ_H の急増)、排気後に緩やかな回復 (H_2 脱離による θ_H の減少) を示している (Fig. 6)。500°C では初期急減は縮小して、その後に周期的振動が見られ、温度上昇で振動周期は長くなっている。この周期的振動は Si エピタキシャル成長が原因であり、半周期が一原子層 (0.136 nm) の Si 成長に対応する^{22,23,50)}。この結果は光電子分光を用いて θ_H と水素吸着状態だけでなく、 GR (0.136/半周期の時間 nm/s) もリアルタイム計測できることを示している。光電子強度の周期的振動は表面単位ピークだけでなく、価電子帯、そして低エネルギーカットオフ近傍の二次電子強度 (Fig. 3 の矢印 5) でも見られる。そのため光電子強度振動の原因として二次元ブルリアンゾーン内での表面電子状態のエネルギー分散の異方性⁵⁰⁾、さらには仕事関数の変化が考えられる²²⁾。このようにして求めた GR 、 θ_H 、水素吸着状態だけでなく、仕事

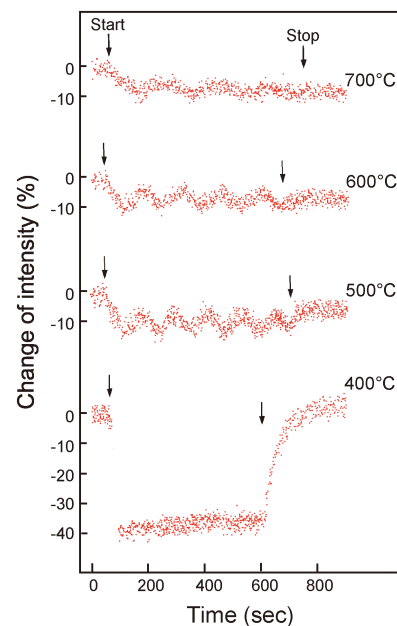


Fig. 6 (Color online) Time evolution of I_{SS} due to the dimer dangling bond of the Si(001) 2×1 surface measured *in situ* during gas-source molecular beam epitaxy at $P_{Si_2H_6} = 6.7 \times 10^{-5}$ Pa²³⁾.

関数のアレニウスプロットにおいて良い相関が見られる⁵¹⁾。

3.3 Si 酸化反応キネティクス：酸化誘起歪と SiO₂ 成長速度

最先端のロジックやメモリデバイスは Si、発光やパワーデバイスでは III-V 族、III 族窒化物、SiC などが用いられている。デバイス材料として Si が持つ優位性は、絶縁膜として SiO₂ が利用でき、SiO₂/Si 界面の欠陥が少ないことである。SiO₂ 膜は MOSFET のゲート絶縁膜としてだけでなく、不純物拡散の阻止膜、金属配線の絶縁膜、そして不動態膜としても用いられている。ゲートスタックの SiO₂ 絶縁膜は ~1 nm まで薄膜化しており、その形成はドライ酸化 (Si + O₂ → SiO₂) で行われている⁵²⁾。~30 nm 以下の SiO₂ 膜厚領域 (X₀) では、初期増殖酸化、自己停止酸化、層状酸化、パターン依存酸化などが現れ、SiO₂ 成長速度 (dX₀/dt) の知見が必要とされる。分光エリプソメトリー、反射差分法、XPS などで dX₀/dt をリアルタイム計測できる。極薄領域での dX₀/dt の複雑な挙動は SiO₂/Si 界面反応に支配されており、その理解のためには Si 酸化の体積膨張にともなう点欠陥発生⁵³⁾の知見が重要である。Fig. 7(a) に SiO₂/Si(001) 界面の Si 2p_{3/2} 光電子スペクトルのピーク分離のために、Si 基板からの Si^β 成分と酸化成分 (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺) に加えて、Si^α と Si^β 成分が必要とされる。Si^α と Si^β は X 線光電子回折により、それぞれ SiO₂/Si(001) 界面の第一と第二 Si 原子層に位置することが示された (Fig. 7(b))⁵⁴⁾。また、Si^α と Si^β は理論計算により、それぞれ圧縮と引張歪みにより引き起こされた化学シフトであることが分かった⁵⁵⁾。したがっ

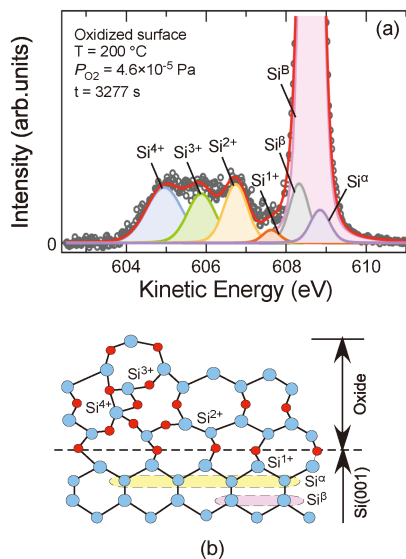


Fig. 7 (Color online) (a) Curve-fitting analysis of Si 2p_{3/2} photoelectron spectra obtained for the p-type Si(001) surface oxidized at P_{O₂} = 6.7 × 10⁻⁵ Pa, T = 200°C, and t = 3277 s. (b) Cross sectional view of the SiO₂/Si(001) interface model.

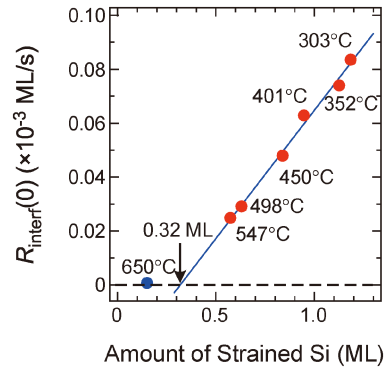


Fig. 8 (Color online) Interfacial oxidation rate at t_{interf} = 0 s, R_{interf}(0), versus the amount of strained Si atom obtained in the oxidation temperature region from 303 to 650°C⁵³⁾.

て、文献53に詳しく述べた「酸化誘起歪みによる点欠陥(空孔+放出 Si 原子)を介した統合 Si 酸化反応モデル」の構築のために必要とされる dX₀/dt と酸化誘起歪みの情報を、APXPS を用いることで一緒にリアルタイム計測できる。

Si(001) 表面が酸化膜で覆われた後に SiO₂/Si(001) 界面で進行する速度 dX₀/dt (= R_{interf}(t_{interf})) を Si 2p_{3/2} 解析から求め、界面酸化開始 (t_{interf} = 0 s) における速度 R_{interf}(0) の温度依存性を Fig. 8 に示す⁵⁶⁾。Si 基板の温度上昇により R_{interf}(0) は減少し、650°C ではゼロである (自己停止酸化)。このような温度依存性は、SiO₂/Si 界面酸化反応が熱励起以外の要因による支配を意味している。Si^α と Si^β のどちらも点欠陥発生に関与していると仮定し、それらの光電子強度から界面酸化開始における SiO₂/Si(001) 界面の歪み Si 原子の被覆率 N_e(0) を求めた。Fig. 8 で見られるように R_{interf}(0) と N_e(0) は大変に良い直線的相関を示す。それらの相関には臨界値があり、0.32 ML 以下では界面酸化が進行しないことを予見し、650°C での自己停止酸化の実験と一致する。これらの結果は (N_e(0) - 0.32) に比例して点欠陥が発生し、空孔や放出 Si 原子サイトで O₂ 解離吸着すること示している。

イタリアの ELETTRA における APXPS 観察では、高真空の環境雰囲気において金属表面での各種ガス分子の解離吸着反応キネティクスがリアルタイム計測されている⁵⁷⁾。

4. APXPS の課題

4.1 光励起気相反応と表面反応

APXPS に固有の課題はガス雰囲気での測定であるため、放射光および光電子・二次電子による気相および表面反応に起因する (Fig. 9)。光励起反応について、半導体集積回路の高密度化/微細化にともなうプロセス温度の低温化のため 1970-1990 年代に広範囲に研究された⁵⁸⁾。しかし、光励起プロセスは反応選択性やイオン損傷なしの特徴

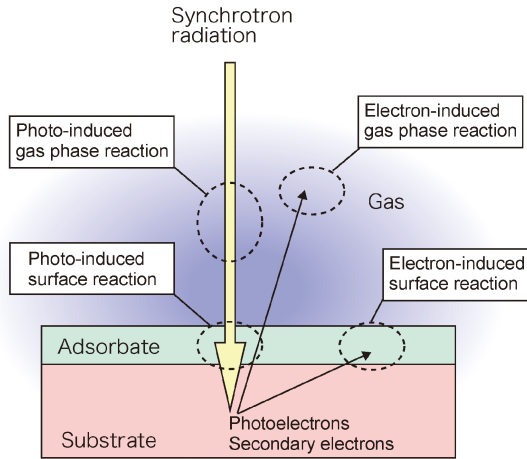


Fig. 9 (Color online) Schematic illustration of photon- and electron-induced reactions at the surface and in the gas phase during exposing the substrate to the gas atmosphere. The surface reaction includes the chemical bond breaking associated with desorption of charged and neutral fragments, and the enhancement of atom migration. For the photo-induced gas phase reaction, production of ions and radicals should be considered because of the high chemical reactivity with the substrate. For the reaction of photoelectrons and secondary electrons with gas molecules and atoms, the elastic and inelastic collisions in the low E_k region below a few tens eV play an important role in the ionization, dissociation, and surface charge layer formation.

をもつが、反応効率がプラズマ励起プロセスに劣るため⁵⁹⁾、現在、実用的な半導体プロセスとして採用されるまでに至っていない。その原因は電子と原子・分子との散乱断面積が⁶⁰⁾、光のものに比べて桁違いに大きいからである⁶¹⁾。これらの研究にもとづいてAPXPSによる表面観察における課題として、放射光プローブ(数百eV~数keV)による光励起反応と、試料表面から放出される光電子/二次電子(数eV~数keV)による電子励起反応について述べる。

光励起気相反応における電離と解離は、高真空では頻度が低いので無視できるが、低真空では頻度が高くなり無視できない。イオンとラジカルの平均自由行程に依存して、試料表面での放射光スポットサイズよりも広い範囲に影響を与える。これに対して光励起表面反応では放射光サイズに限定される。光励起表面反応では化学結合の切断ともう中性粒子/イオンの脱離、表面原子の移動もたらされる。これらの反応は、内殻励起後のオージェ過程緩和(Knotek-Feibelmanモデル)と価電子の反結合性軌道への励起(Menzel-Gomer-Redheadモデル)を通して引き起こされる^{62,63)}。光照射による試料表面からのイオン放出はPSD、電子プローブのときは電子刺激脱離(ESD)と呼ばれる。MGRモデルの例としてCO吸着CdS(0001)表面からのCO⁺イオン脱離がCdSの $E_g=2.48$ eVよりも小さな $h\nu=1.77$ eVから出現すること、KFモデルの例としてCO吸着Ru(001)表面からのCO⁺イオン脱離がO 1s

吸収端の $h\nu\sim 530$ eVでの急増することが挙げられる⁶²⁾。

UHVにおけるXPS/UPS観察において、試料表面の化学結合状態・被覆率が光励起表面反応により顕著に変化する^{23,64-67)}。SOR-RING/東京大学のBL-2で白色光(0次光:40-120 eV, 10^{10} - 10^{11} photons/s)を自然酸化膜/Si(001)表面に室温で照射したとき、Si-H結合の減少とともにSiO₂膜(Si⁴⁺成分)の減少が見出された⁶⁴⁾。これとともにH⁺とO⁺イオンのPSDが観察される。TEYとH⁺-PSD収率の $h\nu$ 依存から、Si 2pのSi^B成分の光吸収でH⁺イオンのPSDは見られず、酸化状態(Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺)に対応してH⁺-PSDピークが見られる⁶⁵⁾。この相関はSi-OHからH⁺イオン脱離が生じてSi-Oとなり、その後の光吸収でO⁺イオン脱離が起きることを示している。また、(NH₄)₂S_x処理GaAs(001)表面への白色光照射でも、硫黄不動態膜が効率的に除去される⁶⁶⁾。KEK-PFのBL11CにおいてHF処理Si(111)表面に直線偏光した単色光($h\nu=23$ eV, 入射角=45°)を照射したとき、照射時間に依存して水素吸着状態と被覆率が変化した^{23,67)}。このようにUHVでのXPS/UPS観察において、試料表面状態が放射光プローブにより変化すること(放射光損傷)に注意する必要がある。

SOR-RINGとKEK-PFの偏向電磁石からの放射光でも顕著な光励起表面反応(Si-O/Si-H/Ga-S/As-S結合の切断による分解・除去)が観察されたので、SPring-8の高輝度放射光を用いてAPXPS観察をするとき光照射効果を確認する必要がある。n型Si(001)表面を酸化($T=300$ °C, $P_{O_2}=9.2\times 10^{-5}$ Pa, $t=2400$ s)後にO₂ガスを排気し、 10^{-7} - 10^{-8} Paの真空中でX線($h\nu=700$ eV)を17時間照射したとき、Si酸化膜の除去は実験誤差内で見られなかった(Fig. 10)⁵³⁾。このことはPSDによるO⁺イオン脱離はあるものの、XPS観察において高輝度放射光によるSiO₂膜分解は無視できることを示唆している。その理由としてSOR-RING(40-120 eV)と比較して、 $h\nu$ が700 eVと大きいのでSi 2p内殻準位の光イオン化断面積が2桁以上も小さいためと考えられる⁶¹⁾。O₂導入中に長時間($h\nu=700$ eV, $t=21,600$ s)のAPXPS観察した位置と、1 mm下方に移動した位置で測定したSi 2p_{3/2}光電子スペクトルの比較をFig. 11に示す⁵³⁾。ピーク分離後の各成分のヒストグラムのFig. 11(c)において、Si⁴⁺成分がX線照射により顕著に増加し、X線照射によりSi酸化反応が促進されることが分かった。この原因として光励起O₂解離による酸素ラジカルもしくはO⁺イオンの関与が考えられるが、それらの平均自由行程は~100 m程度となり同程度の範囲にSi酸化促進をもたらすと考えられるので、Fig. 11のX線照射効果を説明できない。このような距離依存はX線照射領域(X線スポットサイズ:~200 μm(H), ~100 μm(V))に限定してSi酸化促進の光励起表面反応が起きていることを意味している。統合Si酸化反応モデルではSiO₂/Si界面の空孔は電荷捕獲により化学的に活性化し

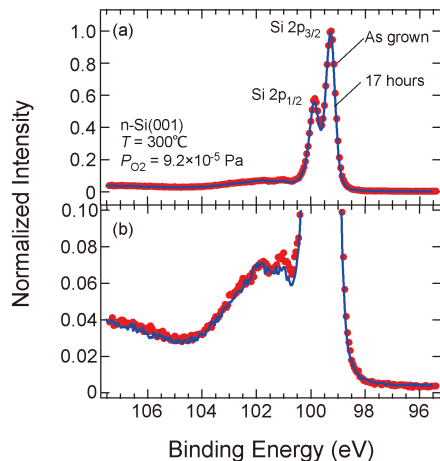


Fig. 10 (Color online) Si 2p photoelectron spectra taken *in situ* (a) before and (b) after 700-eV X-ray irradiation at $T=300^{\circ}\text{C}$ for 17 hours⁵³). The oxidation was carried out at $P_{\text{O}_2}=9.2 \times 10^{-5}$ Pa, $T=300^{\circ}\text{C}$, and $t=2400$ s.

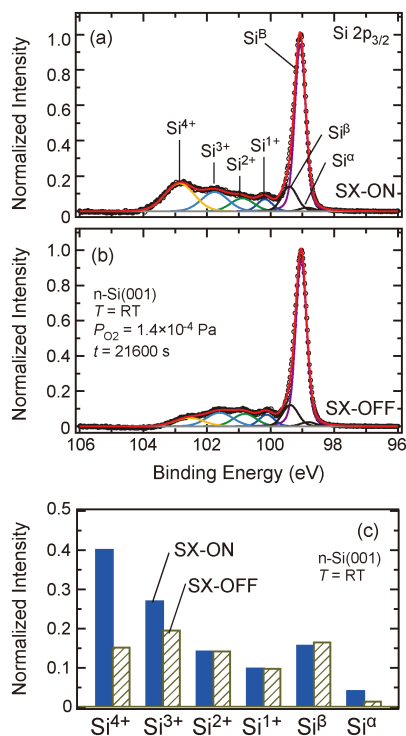


Fig. 11 (Color online) Si $2p_{3/2}$ photoelectron spectra of oxidized n-type Si(001) surfaces: (a) Continuous 710-eV X-ray irradiation (SX-ON) and (b) no irradiation (SX-OFF) during oxidation at $T=\text{room temperature}$, $P_{\text{O}_2}=1.4 \times 10^{-4}$ Pa, and $t=21,600$ s⁵³). (c) Comparison of the histogram of intensities normalized with I_{SiB} between SX-ON and SX-OFF⁵³).

(n型: $V^0 + \text{electron} \rightarrow V^-$, p型: $V^0 + \text{hole} \rightarrow V^+$), この電荷捕獲によりバンドベンディングが生ずる⁵³). このモデルによると X 線照射による価電子帯と伝導帯のホットキャリア密度の増加により電荷捕獲が容易になり, Si 酸化反応促進がもたらされたと説明できる. このように

UHV での XPS 観察では光励起表面反応による分解・除去を考慮する必要があるが, 環境雰囲気制御された APXPS 観察では研究対象の表面反応キネティクスの光励起効果が関わってくることに注意すべきである.

4.2 光電子・二次電子とガス分子の相互作用

試料表面への X 線照射による光電子放出に加えて, 数十 eV より低 E_k 側に膨大な数の二次電子が試料表面から放出される. これらの電子による表面励起反応の例として, NH_3 吸着 Ni(011) 表面からの H^+ イオン脱離がある. 一般的には放射光照射による H^+ イオン脱離は PSD によると考えられるが, H^+ イオン脱離と TEY 収率の両者が $h\nu = \sim 850$ eV から急増することから, Ni 基板の Ni 2p 内殻準位 ($E_B=855$ eV, 872 eV) からの光電子・二次電子が表面 NH_3 吸着層を通過するとき ESD による H^+ イオン脱離をもたらすことが分かった⁶²). さらに, APXPS 観察において光電子の E_k は数十から数百 eV あるので, 気相中でガス分子の電子衝突解離・電離を容易に引き起こす. 多くのガス分子種のイオン化断面積は $E_k=150$ eV 付近で 10^{-16} – 10^{-15} cm^2 の極大となる^{68,69}). O_2 分子の場合, 解離 ($\text{O} + \text{O} + e^-$) は $E_k \sim 15$ eV, イオン化 ($\text{O} + \text{O}^+ + 2e^-$) は $E_k \sim 30$ eV で衝突断面積は $\sim 10^{-17}$ cm^2 もあるので, ~ 50 eV よりも低 E_k の二次電子によっても高い頻度での O_2 解離・電離が考えられる.

低真空のガス雰囲気における光励起気相反応では放射光はガス分子に吸収され, 強度を弱めながら試料表面に到着する. その減衰過程でラジカルやイオンが生成され, それらの平均自由行程は 1000 Pa で ~ 0.01 mm 程度なので多くは分子との衝突により失活し, 表面近傍で生成したラジカル・イオンの一部が表面反応に寄与するに過ぎない. これに対して試料表面から十分な E_k をもって放出された光電子・二次電子は, 大きな衝突断面積をもってラジカル・イオンを生成し, それらは表面近傍で高濃度となる. ここで電子と分子の衝突における平均自由行程は, 分子と分子間のものよりも $4\sqrt{2}$ 倍長い. したがって光励起気相反応と比べて, 光電子・二次電子による電子衝突解離・電離による試料表面への影響は桁違いに顕著になると予想される.

ドライ酸化 ($T=450^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=133$ Pa) の APXPS 観察 ($h\nu=350$ eV) において, X_0 は酸化開始後に直線的に急増し, ~ 2 nm で突然に急減速し, その後に大変に緩やかな増加となっている⁷⁰). この傾向は高周波プラズマによるラジカル酸化に類似している. ラジカル酸化において初期急増は SiO_2/Si 界面で直接反応できる O 原子の寄与であり, X_0 が ~ 2 nm よりも厚くなると SiO_2 膜中での O 原子の会合により O_2 分子が生成され, O 原子の寄与は消失し通常のドライ酸化として説明されている⁷¹). これに対して APXPS で観察された X_0 の直線的急増は, P_{O_2} の増加が原因との考え方があ. しかし, 初期急増における dX_0/dt は P_{O_2} に依存せず 1.33–133 Pa の範囲ではほぼ一定で

ある。このことは P_{O_2} の増加が直接の原因ではなく、 P_{O_2} 上昇にともない電子衝撃解離により生成したOラジカルの関与を唆している。この結果は低真空でのAPXPS観察において、光電子・二次電子による解離・電離による試料表面への影響を無視できないことを意味している。

気相中の分子・原子と電子との衝突における励起・解離・電離の非弾性散乱に加えて、数十 eV 以下での弾性散乱による運動量移行断面積が E_k の低下とともに増大し、 ~ 50 eV 以下で非弾性散乱のものを上回り、1 eV 以下でも 10^{-16} – 10^{-13} cm² ほどもある⁶⁰⁾。この弾性散乱による光電子放出過程への影響を調べるために、Xe エキシマランプからの紫外線 ($h\nu = 7.2$ eV) を 3 インチの Au(210 nm)/Ti(100 nm)/Si(001) ウェハ (仕事関数 ~ 5.5 eV) に照射し、対向した銅グリッド電極で捕集する装置で実験した (Fig. 12 (a))。試料表面から放出される光電子・二次電子の E_k は ~ 2 eV 以下である。Ar 原子の励起と電離の閾値は、それぞれ 11.53 eV と 15.75 eV である。したがって、基板に -10 eV のバイアス電圧を印加して加速した光電子・二次電子による Ar 電離は起きない。Fig. 12 (b) において $P_{Ar} = 1 \times 10^{-2}$ Pa のとき光電子電流 (I_{photo}) は 4.5×10^{-6} A であり、 $\sim 10^{12}$ electrons/cm²/s の光電子放出に相当する。 P_{Ar} を増加させたとき ~ 1 Pa まで一定であり、その後減少を始め、 10^2 Pa から 10^5 Pa の範囲で $\sim 1/50$ まで減少している。 $P_{Ar} = 1$ Pa のとき電子-Ar 原子衝突の平均自由行程は 3.7 cm である。試料表面と対向電極間隔は 13 mm なので、その 1/4 程度まで平均自由行程が短くなると、対向電極に到達するまでの弾性散乱衝突が顕著になることを意味している。ここで紫外線 ($h\nu = 7.2$ eV) は Ar 原子の励起・電離の閾値よりも十分に小さいので、大気圧の Ar 雰囲気でも光吸収されることなく、一定強度で試料表面を照射できる。そのため ~ 1 Pa 以上の Ar 雰囲気での光電子電流の減少の原因は光電子・二次電子と Ar 原子との弾性散乱により形成された空間電荷層により、試料表面からの光電子・二次電子放出が抑制されたためと考えられる。実際の APXPS 観察された光電子スペクトルでも $E_k \sim 100$ eV 以下の光電子・二次電子強度が著しい減少が見られることは、この空間電荷層が関与していると考えられる⁵⁾。UHV での KCl(001) 表面の XPS 観察では帯電効果により光電子スペクトルが数十 eV もシフトするが、H₂O 雰囲気では帯電効果が補償される⁶⁾。この帯電補償効果は雰囲気ガス圧力を増加させるほど顕著になることが知られており、これまで雰囲気ガスの光励起電離により生じたイオン/電子が関与していると考えられている⁶⁾。しかし、気相中で光励起電離で生成した電子の平均自由行程がガス圧力に反比例して短くなることを考慮すると、ガス圧力の増加により帯電補償が効果的になることを説明することは難しい。これに対して表面電荷層はガス圧力とともに密度を増し、試料表面近傍に局在するので帯電表面での電子捕獲が容易に可能であり、数 eV 以下の低 E_k であるこ

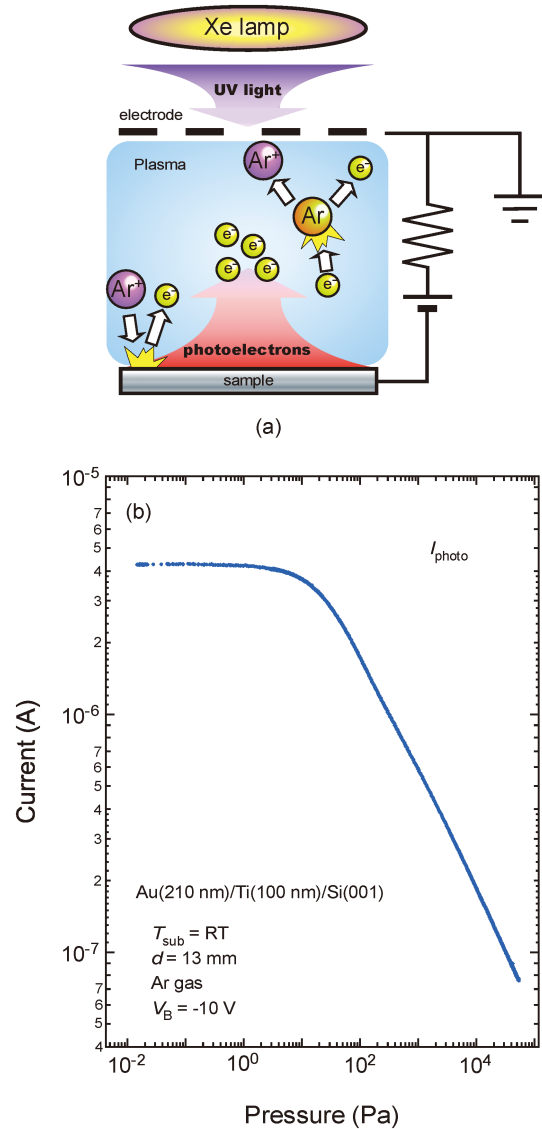


Fig. 12 (Color online) (a) Setup of the apparatus for investigating the collisions of gas molecules and atoms with photoelectrons and secondary electrons emitted from the substrate irradiated with UV light ($h\nu = 7.2$ eV) from Xe excimer lamp. Photocurrent is collected with a Cu counter electrode. (b) P_{Ar} dependence of photocurrent measured on 3 inch Au (210 nm)/Ti(100 nm)/Si(001) wafer.

とから過剰補償のない理想的な電子供給源として機能することができる。今後、高輝度放射光による空間電荷効果/鏡像効果によるエネルギー分解能の低下とともに³⁾、この空間電荷層と光電子の相互作用によるエネルギー分解能への影響を検討する必要がある¹⁷⁾。

Fig. 12の実験において基板に印加する負バイアス電圧を増加させると Ar 電離 (α 作用) が始まり、電流は指数関数的に増加する。Ar⁺ イオンの基板表面への衝突におけるオージェ過程を通じた電子放出 (γ 作用) が、これに加わることで電流は急増してグロー放電が持続するようになる⁷²⁾。APXPS 観察においても前置レンズに印加する高電圧によりグロー放電が引き起こされやすいため、初段

の差動排気に排気速度の大きな TMP を用いることにより圧力を $\sim 10^{-2}$ Pa 程度（平均自由行程： ~ 100 cm）まで下げている。このようにグロー放電を抑制するために圧力を下げるほど、ノーズコーンの開口部を通して試料近傍の真空排気が強力に行われ、 P_{surface} の見積もりを困難にする。

気相中で全く吸収されない紫外線（上限は熔融石英窓の吸収端，下限は試料表面の仕事関数）により放出された光電子・二次電子を用いて直流放電を制御する現象は，光電子制御プラズマ CVD（Photoemission-assisted plasma-enhanced CVD）として炭素材料の合成プロセスへと応用された⁷²⁾。原料ガスとして用いるメタン（ CH_4 ）も Ar 同様に $h\nu = 7.2$ eV で光吸収はない。プラズマ生成は紫外線照射された試料表面と対向電極間に限定されるので真空槽壁などへの煤堆積がなく，試料表面近傍に高密度でラジカル生成されるの堆積速度が速く，イオン照射による試料表面への損傷は制御可能である⁷²⁾。これまでにダイヤモンド，黒鉛，多層グラフェン，ダイヤモンドライク・カーボンが合成された。

5. APXPS の今後の展開

日本および世界の放射光施設に設置されている APXPS エンドステーションを **Table 1** にまとめる。仙台/新青葉山キャンパスで建設されている次世代放射光施設においても軟 X 線と硬 X 線の二つのビームラインに APXPS エンドステーションの設置が計画されている。このように APXPS は第三世代の高輝度放射光施設において不可欠な観察手段として急速な広がりを見せ，大変に多くの実用的分野で需要を抱えている⁴⁾。今後の APXPS の展開において，(1)不均一試料の顕微観察（例えば，SCIENTA R4000 Hipp-3⁷³⁾），(2)放射光による試料損傷を抑制，サンプリング速度向上のため高速・高効率検出器の開発（例えば，裏面 CMOS 検出器），(3)電子エネルギー分析器のスループットの向上と，スループット向上に対応できるダイナミックレンジの広い検出器と制御ソフトの開発，(4)広範囲での雰囲気ガス圧力の安定制御と較正，(5)差動排気系の簡素化，表面圧力への影響の低減（例えば，グラフェンなどの圧力隔壁の採用⁴³⁾），(6)ガス雰囲気での試料加熱制御と温度較正，(7)光電子の取り込み向上のためにノーズコーンの開口部サイズまで放射光を集光¹¹⁾，(8)放射光及び光電子・二次電子により引き起こされる気相反応と表面反応による影響の系統的研究，(9)表面プロセス観察中の放射光，検出機器，除震装置などの安定性，(10)高速で大量処理可能なデータ解析ソフトの開発⁸⁶⁾が求められる。

6. まとめ

本稿では高真空から低真空までの圧力範囲（ 10^{-6} – 10^5

Table 1 Summary of the synchrotron radiation facilities, beamlines equipped with the endstation of APXPS, and related references.

Country	Facility	Beamline	References
Japan	SPring-8	BL07LSU	33
		BL23SU	27, 29, 77
		BL24XU	34
		BL36XU	32
	PF	BL-13A/B	10
Korea	PLS-II	8A2	17
Taiwan	TPS	Bending magnet	74
China	SSRF	BL02B	73
USA	ALS	9.3.2	5, 6
	NSLS-II	23-ID-2	75
	SLRS	BL13-2	76
Italy	ELETTRA	ESCA Microscopy	78
Germany	BESSY-II	ISIS	12
	PETRA III	P22_POLARIS	79
France	SOLEIL	TEMPO	80
Swiss	Swiss Light Source	X07DB_PHOENIS	81
Spain	ALBA	BL24_CIRCE	82
UK	Diamond Light Source	B07-C	83
Sweden	MAX IV	HIPPIE	84
		SPECIES	85

Pa) で環境雰囲気制御された手法を APXPS と定義している。なぜなら触媒や電気化学では低真空，半導体プロセスでは高真空から中真空が実用的環境だからである。低真空では反応生成物の化学結合状態に基づく反応経路，中真空/高真空ではリアルタイム観察による反応キネティクスが研究対象となる。現在，日本と世界の第 3 世代高輝度放射光施設に多くの APXPS エンドステーションが設置され，今後も増設が計画されている。大学や研究所でも APXPS の設置が急速に進んでおり，実用的な適用分野が拡大している。固相/気相界面，固相/液相界面，液相/気相界面での反応生成物・反応経路・反応キネティクスについての膨大なデータが蓄積されつつあり，実用的な基盤技術を支えるだけでなく，新たな学問分野の開拓が進められている。APXPS 観察の実験計画とデータ解析において，放射光だけでなく光電子・二次電子により引き起こされる気相反応と表面反応による影響を考慮する必要がある。これまでに多岐にわたる分野で APXPS 観察の有用性と威力が実証されており，それらの成果は持続可能な低炭素社会を支える重要な科学・技術の進展に不可欠なものとなっている。APXPS に関連する論文数の急速な増加が 2005 年頃

から現在でも持続しており，APXPSが今後さらに発展すると考えられる。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費（17656239，19360336，26420289，JPKK0125，JP19K05260，20K05338）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。本研究はJAEAの萌芽研究開発制度の助成を受けたものです。また，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。高輝度放射光を用いた実験はSPring-8で行いました（課題番号：2002B0634-CS1-np，2003A0602-NS1-np，2003B0770-NSa-np-Na，2004A0435-NSa-np-Na，2004B0633-NSa-np-Na，2006A1744，2006B1628，2007B3805，2008A3878，2008B3874，2009A3872，2015A3802，2015B3801，2016A3801，2016B3801，2017B3836，2018B3836，2017A3801，2017B3801，2018A3836，2018A3801，2018B3801，2019A3836，2019A3801，2019B3801，2019B3801，2020A3801，2021A3801，2021B3801）。BL23SUに設置された表面化学反応解析装置を用いたりアルタイムXPS研究を一緒に進めていただいた石塚眞治先生（秋田工業高等専門学校），寺岡有殿先生（量子科学技術研究開発機構），東北大学多元物質科学研究所の大学院生である穂積英彬，渡辺大輝，西本究，唐佳芸，堰端勇樹の皆さんに感謝します。偏光電磁石からの放射光を用いた実験は高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設のBL11CおよびBL11Dで行いました。実験遂行にあたり大変にお世話になったビームライン担当の加藤博雄先生（現在，弘前大学）に感謝いたします。その場観察XPS研究を一緒に進めていただいた東北大学電気通信研究所の庭野道夫先生（現在，東北福祉大学），遠田義晴先生（現在，弘前大学），大学院生の野河正史，山口哲二，二瓶瑞久，藤田真也，堀仁一，飯田仁の皆さん，そして三菱重工業株式会社・基盤技術研究所から参加された坂本仁志，石田博之，西森年彦の各氏に感謝いたします。著者の一人（Y. T.）は半導体材料・半導体デバイス・半導体プロセス分野での研究を始めるにあたり丁寧な御指導をいただくと共に，（1）希ガス共鳴線を用いたUPS，（2）RHEEDと複合化したAES，（3）放射光を用いたUPS/XPSの実験手法開発と半導体プロセス中の表面反応観察への挑戦を暖かく見守り，強い支持をいただいた東北大学名誉教授の宮本信雄先生に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg: ESCA ATOMIC, MOLECULAR AND SOLID STATE STRUCTURE STUDIED BY MEANS OF ELECTRON SPECTROSCOPY (Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967).
- 2) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Bear: ESCA APPLIED TO FREE MOLECULES (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1969).
- 3) 高桑雄二編著：X線光電子分光法（講談社サイエンティフィック，2018）。
- 4) J. Schnadt, J. Knudsen and N. Johansson: J. Phys.: Condens. Matter **32**, 413003 (2020).
- 5) D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron: Rev. Sci. Instrum. **73**, 3872 (2002).
- 6) M. Salmeron and R. Schlögl: Surf. Sci. Rep. **63**, 169 (2008).
- 7) S. K. Eriksson, M. Hahlin, J. M. Kahl, J. Villar-Garcia, M. J. Webb, H. Grennberg, R. Yakimova, H. Rensmo, K. Edström, A. Hagfeldt, H. Siegbahn, M. O. M. Edwards, P. G. Karlsson, K. Backlund, J. Åhlund and D. J. Payne: Rev. Sci. Instrum. **85**, 075119 (2014).
- 8) 町田雅武，野副尚一，B. Ahman，大岩 列：表面科学 **37**，173 (2016)。
- 9) C. Arble, M. Jia and J. T. Newberg: Surf. Sci. Rep. **73**, 37 (2018)。
- 10) 近藤 寛，豊島 遼：放射光 **26**，317 (2013)。
- 11) Y. Takagi, T. Nakamura, L. Yu, S. Chaveanghong, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama: Appl. Phys. Exp. **10**, 076603 (2017)。
- 12) D. E. Sarr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm: Chem. Soc. Rev. **42**, 5833 (2013)。
- 13) 朝倉清高：表面科学 **17**，194 (1996)。
- 14) B. Voigtländer: Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001)。
- 15) 大見忠弘：応用物理 **58**，193 (1989)。
- 16) M. K. Mazumder, Y. Takakuwa and N. Miyamoto: Appl. Phys. Lett. **61**, 2881 (1992)。
- 17) C. Kim, Y. Yu, H. Lim, B. Jeong, J. Lee, J. Baik, B. S. Mun and K. J. Kim: J. Synchrotron Rad. **27**, 507 (2020)。
- 18) Y. Takakuwa, M. K. Mazumder and N. Miyamoto: J. Electrochem. Soc. **141**, 2567 (1994)。
- 19) J. Nishizawa and H. Sakuraba: Surf. Sci. Rep. **15**, 137 (1992)。
- 20) Y. Takakuwa, M. K. Mazumder and N. Miyamoto: Appl. Surf. Sci. **117/118**, 88 (1997)。
- 21) J. A. Yarmooff, D. K. Shuh, T. D. Durbin, C. W. Lo, D. A. Lapiano-Smith, F. R. McFeely and F. J. Himpsel: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2303 (1992)。
- 22) 高桑雄二，遠田義晴，坂本仁志，宮本信雄：日本物理学会誌 **53**，758 (1998)。
- 23) Y. Takakuwa, Y. Enta and N. Miyamoto: OPTOELECTRONICS-Devices and Technologies **11**, 3 (1996)。
- 24) 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)。
- 25) Y. Takakuwa: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 211 (1999)。
- 26) R. X. Ynzunza, R. Denecke, F. J. Palomares, J. Morais, E. D. Tober, Z. Wang, F. J. García de Abajo, J. Liesegang, Z. Hussain, M. A. Van Hove and C. S. Fadley: Surf. Sci. **459**, 69 (2000)。
- 27) Y. Teraoka and A. Yoshigoe: Appl. Surf. Sci. **169-170**, 738 (2001)。
- 28) Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma: Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B **200**, 376 (2003)。
- 29) 寺岡有殿，吉越章隆，盛谷浩右，高桑雄二，小川修一，石塚眞治，岡田美智雄，福山哲也，笠井俊夫：放射光 **18**，

- 298 (2005).
- 30) S. Ogawa, H. Yamaguchi, E.F. Holby, T. Yamada, A. Yoshigoe and Y. Takakuwa: *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 9159 (2020).
 - 31) 高桑雄二, 小川修一, 石塚眞治, 吉越章隆, 寺岡有殿: *J. Surf. Anal.* **13**, 36 (2006).
 - 32) 高木康多: *表面科学* **37**, 14 (2016).
 - 33) T. Koitaya, S. Yamamoto, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **17**, 169 (2019).
 - 34) 横山和司, 松井純爾, 住田弘祐, 梶尾雄太, 渡邊健夫, 野瀬惣市, 首藤大器, 竹内和基, 籠島 靖, 津坂佳幸, 高山裕貴: *SPring-8/SACLA 利用者情報*30 (2017年2月).
 - 35) 高桑雄二, 宮本信雄: *放射光* **7**, 215 (1994).
 - 36) M. J. Bozak, L. Muehlhoff, J. N. Russell, Jr., W. J. Choyke and J. T. Yates: *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1 (1987).
 - 37) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, Y. Enta, H. Kato and N. Miyamoto: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 612 (1998).
 - 38) C. C. Cheng and J. T. Yates, Jr.: *Phys. Rev. B* **43**, 4041 (1991).
 - 39) Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto: *J. Cryst. Growth* **136**, 328 (1994).
 - 40) Y. Takakuwa, F. Ishida and T. Kawawa: *Appl. Surf. Sci.* **216**, 133. (2003).
 - 41) U. Memmert and M. L. Yu: *Surf. Sci. Lett.* **245**, L185 (1991).
 - 42) J. M. Kahk, I. J. Villar-Garcia, L. Grechy, P. J. Bruce, P. E. Vincent, S. K. Eriksson, H. Rensmo, M. Hahlin, J. Åhlund, M. O. M. Edwards and D. J. Payne: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **205**, 57 (2015).
 - 43) J. Kraus, R. Reichelt, S. Günther, L. Gregoratti, M. Amati, M. Kiskinova, A. Yulaev, I. Vlasiouk and A. Kolmakov: *Nanoscale* **6**, 14394 (2014).
 - 44) T. Horie, Y. Takakuwa, T. Yamaguchi and N. Miyamoto: *J. Cryst. growth* **136**, 344 (1994).
 - 45) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, T. Horie, M. Suemitsu and N. Miyamoto: *Appl. Surf. Sci.* **107**, 68 (1996).
 - 46) T. Hori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, H. Kato and N. Miyamoto: *Thin Solid Films* **343-344**, 354 (1999).
 - 47) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, T. Hori, T. Horie and N. Miyamoto: *Appl. Surf. Sci.* **75**, 27 (1994).
 - 48) 中山幸仁, C. M. Aldao and J. H. Weaver: *表面科学* **21**, 738 (2000).
 - 49) R. Kobayashi and T. Nakayama: *Thin Solid Films* **464-465**, 90 (2004).
 - 50) 遠田義晴, 高桑雄二, 宮本信雄: *放射光* **11**, 351 (1998).
 - 51) H. Sakamoto, Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Horie, T. Hori, T. Yamaguchi, N. Miyamoto and H. Kato: *Appl. Surf. Sci.* **117/118**, 77 (1997).
 - 52) M. K. Weldon, K. T. Queeney, J. Eng Jr., K. Raghavachari and Y. J. Chabal: *Surf. Sci.* **500**, 859 (2002).
 - 53) S. Ogawa, A. Yoshigoe, J. Tang, Y. Sekihata and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SM0801 (2020).
 - 54) S. Dreiner, M. Schürmann and C. Westphal: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 79 (2004).
 - 55) O. V. Yazyev and A. Pasquarello: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157601 (2006).
 - 56) 小川修一, 吉越章隆, 高桑雄二: *表面と真空* **62**, 350 (2019).
 - 57) A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova and G. Paolucci: *Surf. Sci. Rep.* **49**, 169 (2003).
 - 58) 高橋 清, 松波弘之, 村田好正, 英貞: *光励起プロセスの基礎* (工業調査会, 1994).
 - 59) 市川幸美, 佐々木敏明, 堤井信力: *プラズマ半導体プロセス工学—成膜とエッチング入門—* (内田老鶴圃, 2003).
 - 60) 林 眞: *応用物理* **58**, 2 (1989).
 - 61) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhevsky: *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 91 (2001).
 - 62) 高桑雄二: *東北大学科学計測研究所報告* **49**, 9 (2000).
 - 63) M. L. Knotek: *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1499 (1984).
 - 64) M. Niwano, H. Katakura, Y. Takakuwa, N. Miyamoto, A. Hiraiwa and K. Yagi: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1125 (1990).
 - 65) M. Niwano, Y. Takakuwa, H. Katakura and N. Miyamoto: *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 212 (1991).
 - 66) Y. Takakuwa, M. Niwano, S. Fujita, Y. Takeda and N. Miyamoto: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1635 (1991).
 - 67) Y. Takakuwa, M. Nogawa, H. Ishida, M. Niwano, H. Kato and N. Miyamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7699 (1997).
 - 68) J. T. Tate and P. T. Smith: *Phys. Rev.* **39**, 270 (1932).
 - 69) J. W. McConkey, C. P. Malone, P. V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy and I. Kanik: *Phys. Rep.* **466**, 1 (2008).
 - 70) Y. Enta, B. S. Mun, M. Rossi, P. N. Ross, Jr., Z. Hussain, C. S. Fadley, K. S. Lee and S. K. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012110 (2008).
 - 71) J. R. Engstrom, M. M. Nelson and T. Engel: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1837 (1989).
 - 72) 高桑雄二, 小川修一: *精密工学会誌* **80**, 429 (2014).
 - 73) J. Cai, Q. Dong, Y. Han, B. H. Mao, H. Zhang, P. G. Karlsson, J. Åhlund, R. Z. Tai, Y. Yu and Z. Liu: *Nucl. Sci. Tech.* **30**, 81 (2019).
 - 74) C. H. Wang, S. T. Chang, S. Y. Chen and Y. W. Yang: *AIP Conference Proceedings* **2054**, 040012 (2019).
 - 75) R. M. Palomino, R. Hamlyn, Z. Liu, D. C. Grinter, I. Waluyo, J. A. Rodriguez and S. Senanayake: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **221**, 28 (2017).
 - 76) S. Kaya, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, J. O. Forsell, H. S. Casalongue, D. J. Miller and A. Nilsson: *Catalysis Today* **205**, 101 (2013).
 - 77) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A* **474**, 253 (2001).
 - 78) H. Sezen, M. Al-Hada, M. Amati and L. Gregoratti: *Surf. Interf. Anal.* **50**, 921 (2018).
 - 79) C. Schlueter, A. Gloskovskii, K. Ederer, I. Schostak, S. Pies, I. Starkar, Yu. Matveyev, P. Lömker, M. Sing, R. Claessen, C. Wiemann, C. M. Schneider, K. Medjanik, G. Schönhense, P. Amann, A. Nilsson and W. Drube: *AIP Conf. Proc.* **2054**, 040010 (2019).
 - 80) F. Polack, M. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergeard, M. Izquierdo, O. Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J. P. Duval, C. Basset, S. Kubsky and F. Sirotti: *AIP Conf. Proc.* **1234**, 185 (2010).
 - 81) F. Orlando, A. Waldner, T. Bartels-Rausch, M. Birrer, S. Kato, M. T. Lee, C. Proff, T. Huthwelker, A. Kleibert, J. von Bokhoven and M. Ammann: *Top Catal.* **59**, 591 (2016).
 - 82) V. Pérez-Dieste, L. Aballe, S. Ferrer, J. Nicolás, C. Escudero, A. Milán and E. Pellegrin: *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 072023 (2013).
 - 83) G. Held, F. Venturini, D. C. Grinter, P. Ferrer, R. Arrigo, L. Deacon, W. Q. Garzon, K. Roy, A. Large, C. Stephens, A. Watts, P. Larkin, M. Hand, H. C. Wang, L. Pratt, J. J. Mudd, T. Richardson, S. Patel, M. Hillman and S. Scott: *J. Synchrotron Rad.* **27**, 1153 (2020).
 - 84) S. Zhu, M. Scardamaglia, J. Knudsen, R. Sankari, H. Tarawneh, R. Temperton, L. Pickworth, F. Cavalca, C. Wang, H. Tissot, J. Weissenrieder, B. Hagman, J. Gustafson, S. Kaya, F. Lindgren, I. Källquist, J. Maibach, M. Hahlin, V. Boix, T. Gallo, F. Rehman, G. D'Acunto, J. Schnadt and A. Shavorskiy: *J. Synchrotron Rad.* **28**, 624 (2021).
 - 85) E. Kokkonen, F. L. da Silva, M. H. Mikkela, N. Johansson,

S. W. Huang, J. M. Lee, M. Anderson, A. Bartalesi, B. N. Reinecke, K. Handrup, H. Tarawneh, R. Sankari, J. Knudsen, J. Schnadt, C. Sätze and S. Urpelainen: J. Synchrotron Rad. **28**, 588 (2021).

86) 豊田智史, 山本知樹, 吉村真史, 住田弘祐, 三根生晋, 町田雅武, 吉越章隆, 鈴木 哲, 横山和司, 大橋雄二, 黒澤俊介, 鎌田 圭, 佐藤浩樹, 山路晃広, 吉野将生, 花田貴, 横田有為, 吉川 彰: 表面と真空 **64**, 86 (2021).

著者紹介



高桑雄二

東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 教授

E-mail: yuji.takakuwa.b7@tohoku.ac.jp

専門：表面科学, 材料科学, 半導体プロセス
【略歴】

1982年, 東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程単位修得退学, 理学博士。1982年-1993年, 東北大学電気通信研究所助手。1993年-2000年, 東北大学科学計測研究所助教授, 2000年-2010年, 東北大学多元物質科学研究所准教授。2010年-2020年, 東北大学多元物質科学研究所教授。2020年より現職。



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

専門：表面科学, 物質材料工学, 表面プロセス, 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。



小川修一

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 助教

E-mail: ogasyu@tohoku.ac.jp

専門：ナノ材料工学, 炭素材料
【略歴】

2008年東北大学大学院工学研究科ナノメカニクス専攻博士課程後期3年の課程修了, 博士(工学)の学位取得。2008年-2010年東北大学多元物質科学研究所産学官連携研究員。2010-2020年東北大学多元物質科学研究所助教, 2020年より現職。

X-ray photoelectron spectroscopy for *in situ* observation of surface reactions under the gas atmosphere: History, applications, issues, and future prospect

Yuji TAKAKUWA

Micro System Integration Center, Tohoku University, 519-1176 Aramaki-aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan

Shuichi OGAWA

International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

Akitaka YOSHIGOE

Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo 679-5148, Japan

Abstract Ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy for *in situ* observation of surface reactions using high-brightness synchrotron radiation shows a rapid progress in the number of endstations since about 2005 and is applied to various practical research fields for clarifying reactions at solid/gas interfaces of e.g. catalyst, solid/liquid interfaces of e.g. fuel cell, and gas/liquid interfaces of e.g. ion liquid. In this review, a history of the development of APXPS, real-time observation of the surface reactions for Si chemical vapor deposition and Si dry oxidation, issues of APXPS, and future prospects are described.