

硬 X 線光電子分光法を用いた金属/ハフニウム酸化膜/シリコン積層構造の
界面化学結合および電子状態の評価

1. はじめに

X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) は、半導体デバイス用の薄膜材料の評価に広く用いられている。特に最先端の半導体デバイスに必要な高誘電率(high- κ)ゲート絶縁膜の開発においては、XPS によって得られる化学組成、化学結合状態、バンド構造が有用な情報となっている[1-7]。High-k ゲート絶縁膜の材料としては、 HfO_2 や HfO_2 を基本とした 3 元系化合物が有望で、既に一部製品で実用化されている[8-10]。 HfO_2 系絶縁膜に対しても XPS は有用な評価手段で、 HfO_2 と Hf シリケートの判別や酸素の欠損状態の評価に用いられている[1-7]。これらの評価には、一般的に Hf 4f 光電子の化学シフト量が比較され、 HfO_2 に比べて Hf シリケートの場合は高結合エネルギー側に、酸素が欠損した構造や Hf シリサイドの場合は低結合エネルギー側にピークが現れることが報告されている[1]。

一方、絶縁膜の光電子分光測定では、化学結合の違い以外でも光電子のエネルギーは変化する。 SiO_2/Si 構造で詳しい報告があり、少なくとも以下の 2 つの効果を考慮する必要がある[11-14]。1 つは、終状態のスクリーニング効果であり、X 線照射によって絶縁膜に形成される内殻準位の正孔が基板 Si 表面に電子を誘起し、 SiO_2 膜から放出される光電子の運動エネルギーを変化させる効果である。もう 1 つは帯電の影響で、光電子放出によって形成される正孔が絶縁膜中もしくは表面に捕獲され、絶縁膜のポテンシャルに変調をきたす効果である。両者とも SiO_2 膜を増加させると Si^{4+} のピークを高結合エネルギー側へシフトさせる効果があり、 SiO_2/Si 構造の XPS 評価では無視できない。 HfO_2/Si 構造でも同様の現象が起こる可能性があるが、これまで詳しい議論はされていない。また、実際のデバイスでは $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造が使われており、界面 SiO_2 の厚さや各界面

の質も XPS 測定中の帯電に影響を与える可能性がある。従って、本研究では $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造から得られる各光電子スペクトルの界面 SiO_2 膜厚依存性を調べる。また、上述の 2 つの問題は絶縁膜表面に金属電極を堆積することで回避できることが報告されているので[14]、表面金属の効果も調べる。ただし、汎用の XPS では、検出深さが短く、電極/ $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 積層構造のすべての材料からの光電子を検出することはできない。そこで、本研究では検出深さが長い硬 X 線光電子分光法 (HX-PES: Hard x-ray photoemission spectroscopy)を用いた[15]。

2. 実験方法

本研究では、効率よく界面 SiO_2 膜厚依存性の評価を行うため、以下で説明する $\text{HfO}_2/\text{TG}(\text{thickness graded})\text{-SiO}_2/\text{Si}$ 構造を測定試料として用いた。まず、 $\text{Si}(100)$ 基板を乾燥酸素中、 900°C で熱酸化し、表面に SiO_2 膜を形成した。次に、希 HF 溶液を用いて、微傾斜エッチングを行い、 $\text{TG-SiO}_2/\text{Si}$ 基板を作製した[16]。次に超高真空電子線蒸着装置を用いて、 2×10^{-6} Torr- O_2 雰囲気中で金属 Hf を蒸発させ [16,17]、 $\text{TG-SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に 2.2 nm の HfO_2 膜を堆積した。なお、 HfO_2 堆積中に Si 表面が酸化されるのを防ぐため、堆積中の基板加熱は行っていない。続いて、堆積時と同じ雰囲気中、 400°C 、1 分の後熱処理を行った。光電子分光測定における電極の影響を調べるため、電子線蒸着法で約 8 nm の Ir を堆積した。また、角度分解測定用の試料として、上述の HfO_2 成膜条件で $\text{HfO}_2/4 \text{ nm-SiO}_2/\text{n-Si}$ 構造も作製した。

次に測定方法について説明する。XPS 測定には単色化 Al $K\alpha$ 線 ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)、HX-PES 測定には SPring-8 BL47XU の硬 X 線 ($h\nu=7940 \text{ eV}$) を励起光源として用いた[18]。図 1 に Ir/ $\text{HfO}_2/\text{TG-SiO}_2/\text{p-Si}$ 構造から得られた HX-PES の Si 1s 光電子スペクトルを

示す。挿入図に示したように、測定中は試料表面の電極と Si 基板を接地している。X 線スポットを一つの試料内で走査させて測定した結果、酸化物成分が検出されない直接接合構造の領域と SiO₂ 膜厚の異なる領域が形成できていることが確認できた。なお、TG-SiO₂/Si 構造を用いて測定したときの XPS の測定幅は 100-150 μm 程度、HX-PES では 30-50 μm 程度である。

本研究では界面 SiO₂ 膜厚 d_{SiO_2} の見積もりに次式を用いた[19]。

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} \sin \theta \ln \left(\frac{I_{\text{SiO}_2} n_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}} n_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{SiO}_2}} + 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 I_{Si} と I_{SiO_2} は Si 基板と Si 酸化物の強度、 θ は光電子の脱出角度である。 n_{Si} と n_{SiO_2} は Si 基板と SiO₂ の Si 原子密度であり、それぞれ、 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と $2.28 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ を用いた[20]。また、 λ_{Si} と λ_{SiO_2} はそれぞれ Si 光電子における Si 基板中と SiO₂ 中の脱出深さである。Al α 線励起の XPS では、Si 2p を測定し、その際の λ_{Si} と λ_{SiO_2} は 2.1 nm と 3.0 nm である[21]。SPring-8 の硬 X 線励起の HX-PES では、Si 1s を測定し、その際の λ_{Si} と λ_{SiO_2} は 6.4 nm と 9.0 nm である

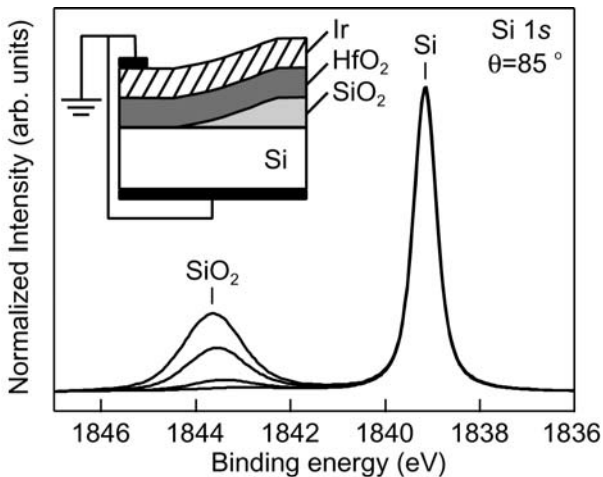


図 1. Ir/HfO₂/TG-SiO₂/p-Si 構造から得られた Si 1s 光電子スペクトル。直接接合 HfO₂/Si 構造から約 6 nm の界面 SiO₂ 層を有する HfO₂/SiO₂/Si 構造を形成できていることが確認できる。

[22]。図 1 の Si 1s 光電子スペクトルより、本研究で作製した HfO₂/TG-SiO₂/Si 構造における SiO₂ の膜厚の範囲は、直接接合構造から厚いところで約 6 nm であると見積られた。また、Hf 4f 光電子スペクトルでは 4f_{5/2} と 4f_{7/2} の 2 本の成分が接近して現れるため、スピン軌道分裂を 1.65 eV、4f_{7/2} と 4f_{5/2} の比率を $f_{7/2}:4f_{5/2}=1:0.75$ と仮定して、4f_{5/2} 成分を除去した。ただし、スピン軌道分裂の値(1.65 eV)は XPS を用いて直接接合 HfO₂/Si 構造から得られた測定値である。

3. 結果及び検討

図 2(a), (b)に Ir 電極なし構造から測定した XPS と HX-PES の Hf 4f 光電子スペクトルを示す。(i)、(ii)、(iii)はそれぞれ直接接合構造、約 1 nm と 3 nm の界面 SiO₂ を有する構造から得られたスペクトルを示している。図 2(a)および(b)から、励起エネルギーに依存せず界面 SiO₂ の増加と共にスペクトルがブロードになることが分かる。詳細にみると、界面 SiO₂ の増加と共に、低結合エネルギー側の 4f_{7/2} と高結合エネルギー側の 4f_{5/2} ピークの間の谷が浅くなっており、両ピークの高結合エネルギー側に別の成分が含まれていることが示唆される。また、界面 SiO₂ が 3 nm 程度まで厚くなると、Hf 4f スペクトルが高結合エネルギー側へシフトしている。図 2(c)に Ir 電極なし構造から測定した HX-PES の Hf 3d_{5/2} 光電子スペクトルを示す。Hf 3d_{5/2} でも Hf 4f と同様な傾向が認められ、Hf スペクトルのブロードニングと高結合エネルギー側へのシフトは光電子の軌道に依存しないことがわかる。HX-PES では、Hf 4f の強度が弱いため、電極あり構造からの Hf 4f スペクトルを測定するには、長時間を要する。そこで、以下の電極による効果の比較については、Hf 4f よりもの 100 倍程度励起断面積が大きい Hf 3d_{5/2} を用いる[23]。図 2(d)に Ir 電極がある構造から得られた Hf 3d_{5/2} 光電子スペクトルを示す。電極なしの構造とは異なり、界面 SiO₂ が増加しても顕著なブロードニングは認められない。図 3(a)

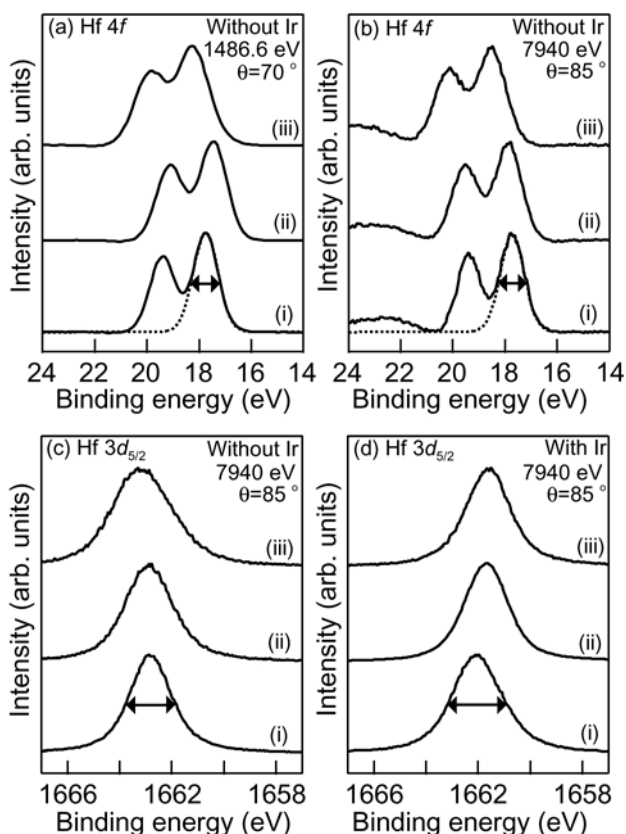


図2. XPSおよびHX-PESで測定したHf 4fとHf 3d_{5/2}光電子スペクトル。(a)は電極なし構造のHf 4f光電子スペクトル(hv=1486.6 eV)。(b)は電極なし構造のHf 4f光電子スペクトル(hv=7940 eV)。(c)は電極なし構造のHf 3d_{5/2}光電子スペクトル(hv=7940 eV)。(d)は電極あり構造のHf 3d_{5/2}光電子スペクトル。(i)は直接接合HfO₂/Si構造、(ii)は約1 nmの界面SiO₂、(iii)は約3 nmの界面SiO₂を有するHfO₂/Si構造から得られたスペクトルである。点線はピーク分離したHf 4f_{7/2}ピークである。

にIr電極なしの構造から得られたHf 4f_{7/2}光電子スペクトルの半値幅(FWHM: Full width at half maximum)の界面SiO₂膜厚依存性を示す。ただし、FWHMは分光器の分解能や励起X線のエネルギー幅にも依存するため、次式を用いて補正した[24]。

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ΔE は測定されたピークのFWHM、 ΔE_n は内殻準位の自然幅、 ΔE_p は励起X線源の幅、 ΔE_a は分光器の分解能である。図3(a)から、界面SiO₂の増加に伴ってHf 4f_{7/2}光電子スペクトルのFWHMが増加していることがわかる。図3(b)にHX-PES測定より得られたHf 3d_{5/2}光電子スペクトルのFWHMの界面SiO₂膜厚依存性を示す。電極なし構造の場合、Hf 4f_{7/2}の場合と同様、界面SiO₂の増加によってFWHMは増加しているが、電極あり構造の場合、FWHMはほぼ一定である。一般にHf酸化物ベースの絶縁膜の評価において、HfO₂よりも高結合エネルギー側にブロードなスペクトルが現れた場合、シリケイトが形成していると解釈されてきた[1-6]。図2(a)、(b)において、約3 nmの界面SiO₂を有する構造(iii)は、直接接合構造(i)と比べて、高結合エネルギー側にブロードなHf 4fスペクトルが現れているため、膜の大部分がシリケイト化しているように判断することもできる。しかし、電極なし構造でHfシリケイトであったものが、電極を形成することでSiO₂とHfO₂に分離したとは考え難い。従って、上述のブロードニングとスペクトルのシフトは、本来の化学結合状態を反映していないと考えられる。

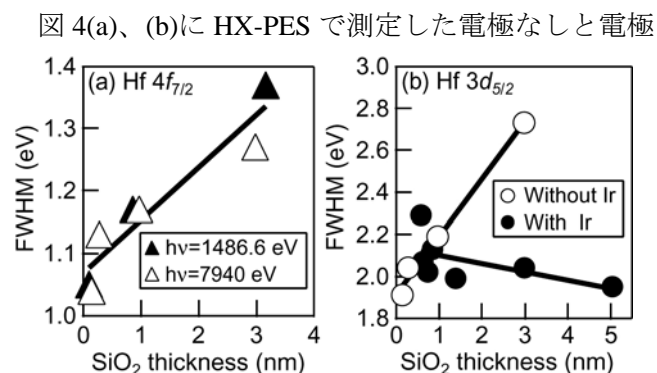


図3. Hf 4f_{7/2}およびHf 3d_{5/2}光電子スペクトルのFWHMの界面SiO₂膜厚依存性。(a)は電極なし構造からのHf 4f_{7/2}スペクトルのFWHM。▲と△はそれぞれhv=1486.6と7940 eVの結果。(b)はHf 3d_{5/2}スペクトルのFWHM。○と●はそれぞれ電極なしと電極あり構造の結果。実線はガイドラインである。

あり構造の O 1s 光電子スペクトルを示す。(i)の直接接合構造から得られたスペクトルにおいて、531 eV 近傍にあるピークは Hf と結合した O 1s(Hf-O)であり、537 eV 近傍にあるブロードなピークは Hf 4s 光電子スペクトルである。界面 SiO₂層を含む構造に現れた Hf-O よりも高結合エネルギー側のピークは、界面 SiO₂層を増加させると大きくなることより、Si と結合した O 1s(Si-O)と考えられる[25]。電極の有無によって Hf-O と Si-O のエネルギー差 ΔE_{O1s} に違いが認められる。図 5(a)に XPS および HX-PES で測定した ΔE_{O1s} の界面 SiO₂膜厚依存性を示す。HX-PES の結果に注目すると、電極あり構造では、 ΔE_{O1s} は 2.2-2.5 eV であり、界面 SiO₂層の増加と共にわずかに大きくなっている。この電極あり構造のエネルギー差は本来の Hf-O と Si-O ピークのエネルギー差(2.1-3.2 eV)と近い値である[5, 6, 25]。電極なし構造において、 ΔE_{O1s} は約 1.3 eV であり、電極あり構造と比べて、1 eV 程度小さくなっている。図 4(a)、(b)において、電極あり構造の場合、Si-O と Hf-O のピークは明瞭に分離で

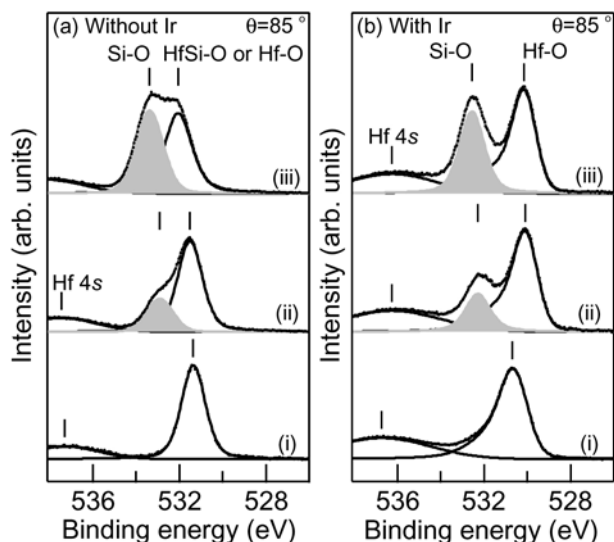


図 4. HX-PES 測定を用い (a)電極なし構造、(b)電極あり構造から得られた O 1s 光電子スペクトル。(i)は直接接合構造、(ii)は約 1 nm の界面 SiO₂、(iii)は約 3 nm 界面 SiO₂ 界面 SiO₂ 構造から得られたスペクトルである。

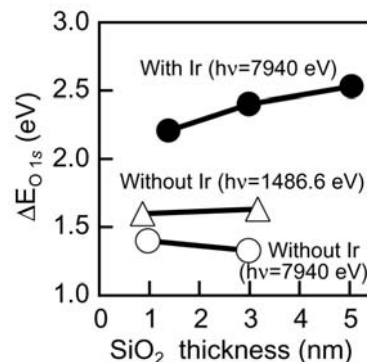


図 5. Hf-O と Si-O のエネルギー差 ΔE_{O1s} の界面 SiO₂膜厚依存性。 Δ と \circ は $h\nu=1486.6$ と 7940 eV の X 線を用いて電極なし構造から得られた結果である。 \bullet は $h\nu=7940$ eV の X 線を用いて電極あり構造から得られた結果である。

きているが、電極なし構造の場合、両者のピークが接近しているため、HfO₂に Si が混じり、Hf シリケイトを形成しているかのように判断することもできる。図 5 より電極なし構造の XPS 測定の場合でも、 ΔE_{O1s} は HX-PES の場合と同様であることが分かる。前述の Hf スペクトルについても指摘したように、電極なしの場合で Hf シリケイトであったものが、電極を形成することで SiO₂と HfO₂に分離するとは考え難い。すなわち、O 1s の変化も本質的な化学結合状態の変化ではないと考えられる。

前述したように、界面 SiO₂厚の違いによる Hf と O 光電子スペクトルの変化は、化学結合状態の変化として説明するのは難しい。HfO₂膜中の終状態のスクリーニングまたは帯電の影響が考えられる。一方、SiO₂/Si 構造で報告されているように、スクリーニングの効果は比較的 SiO₂が薄い領域で顕著で、SiO₂が 2 nm 以上ではほとんど無視できる[14]。したがって、界面 SiO₂層が 3 nm 程度の HfO₂/SiO₂/Si 構造で観察された Hf と O 光電子スペクトル変化については、スクリーニングの効果は無視してよい。そこで、以下では、帯電の影響のみでスペクトルの変化を検討する。ここで、HfO₂膜に電荷が蓄積され、図 6 に示すよう

に HfO_2 表面のポテンシャルが低下したと仮定する。実際は、 SiO_2 膜のポテンシャルも変化するが、簡単のため、 SiO_2 表面のポテンシャルを固定して説明する。 HfO_2 膜のポテンシャル低下に伴って内殻準位も低下するため、 HfO_2 膜から放出される $\text{Hf } 4f$ および $3d$ 光電子は膜厚方向でポテンシャルのずれた成分が重ね合わせられることになる。すなわち、本来の Hf スペクトルよりもブロードなスペクトルが現れることになり、実験結果と一致する。また、 $\text{O } 1s$ については、 HfO_2 表面のポテンシャル低下によって、 SiO_2 と HfO_2 の $\text{O } 1s$ 準位が近づくことになり、 $\text{O } 1s$ についても実験結果と一致する。また、電極つき構造で化学結合状態を反映したスペクトルが観察されたのは、電極から HfO_2 に電子が供給されるために帯電が起こり難くなったと考えることができる。また、直接接合構造で $\text{Hf } 4f$ および $\text{Hf } 3d_{5/2}$ のブロードニングが起こらない理由も同様の機構で説明でき、基板 Si から HfO_2 膜へキャリアが供給されていると考えられる。以上の考察より、本研究で観察された Hf と O 光電子スペクトルの変化は、帯電による HfO_2 のポテンシャル低下が原因であると考えられる。

最後に、 HfO_2 膜の帯電状態について、角度分解 XPS 測定の結果より考察する。図 7(a) に XPS で測定した 2.2 nm- HfO_2 /4 nm- SiO_2 /n- Si 構造の $\text{Hf } 4f$ 光電子スペク

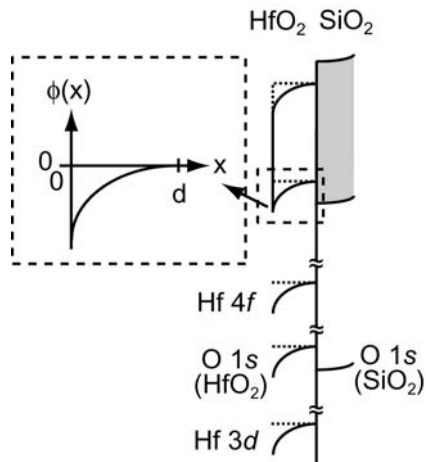


図 6. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 構造における光電子分光測定中のバンド図。

トルおよび $\text{Hf } 4f_{5/2}$ スピン除去後のスペクトルを示す。図 7(b) に $\text{Hf } 4f_{7/2}$ スペクトルの FWHM の脱出角度依存性を示す(図 7(b)中●)。この実験結果から、FWHM は脱出角度が浅くなるに従って増加することがわかる。一般的に、 SiO_2/Si 構造の XPS 測定では、 SiO_2 表面に正電荷が捕獲され SiO_2 表面のポテンシャルを下げることで報告されている[14]。 HfO_2 表面でも同様な電荷トラップが発生したと仮定すると(図 7(c))、 HfO_2 と SiO_2 のバンドは両方とも膜厚に比例して低下することになる。ここで、 HfO_2 膜による光電子の減衰と HfO_2 膜のポテンシャル変化を考慮すると、 $\text{Hf } 4f$ 光電子スペクトルの強度 $I(E)$ は次式で与えられる [14]。

$$I(E) \propto \int_0^{d_{\text{HfO}_2}} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{\text{HfO}_2} \sin \theta}\right) G(E, \phi(x)) dx \quad (3)$$

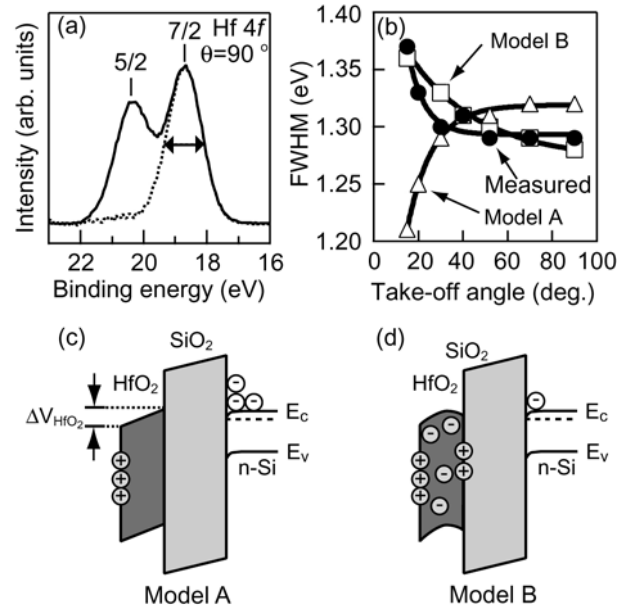


図 7. (a) $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ 構造の $\text{Hf } 4f$ 光電子スペクトル。点線は $\text{Hf } 4f_{5/2}$ ピークカット後である。(b) $\text{Hf } 4f_{7/2}$ FWHM の脱出角度依存性。●は実験結果、△と□はモデル A(c)とモデル B(d)の計算結果である。(c) HfO_2 膜表面に正電荷が捕獲された場合のバンド図。(d)は HfO_2 表面に正、 HfO_2 膜中に負電荷が捕獲された場合のバンド図。

ここで E は結合エネルギー、 $G(E, \phi(x))$ はガウシアン関数、 $\phi(x)$ は HfO_2 膜のポテンシャル変化、 λ_{HfO_2} は HfO_2 中の $\text{Hf}4f$ 光電子の脱出深さ[26]、 d_{HfO_2} は HfO_2 膜の膜厚である。また、理想 $G(E, \phi(x))$ の FWHM として直接接合構造から得られた値 (1.05 eV) を用いる。ここで、図 7(c) に示したモデル A のように HfO_2 表面にのみ正電荷 S_s (cm^{-2}) を仮定すると、 $S_s = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($\Delta V_{\text{HfO}_2} = 1 \text{ eV}$) を与えれば実験結果の FWHM の振れ幅を再現できる (図 7(b))。しかし、このモデルでは、角度が浅くなるに従って FWHM は小さくなっており、実験結果と一致しない。一方、 SiO_2/Si 構造の XPS 測定において、 SiO_2 膜中に負電荷が蓄積されるとの報告がある [27]。そこで、図 7(d) のモデル B のように、 HfO_2 表面の正電荷に加えて HfO_2 膜中に負電荷 ρ (cm^{-3}) を仮定する。この場合、 $S_s = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ および $\rho = -8.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を与えると、実験結果の FWHM の振れ幅と角度依存性の方向を再現できる (図 7(b))。以上の考察より、XPS 測定中には、 HfO_2 表面に正電荷、 HfO_2 膜中に負電荷が捕獲されており、この電荷捕獲が $\text{Hf} 4f(\text{Hf} 3d_{5/2})$ と $\text{O} 1s$ スペクトル変化の原因であると結論した。

4. まとめ

XPS および HX-PES を用いて、 HfO_2/Si 構造の光電子スペクトルの界面 SiO_2 膜厚依存性および電極の影響を調べた。 Hf 光電子スペクトルにおいて、界面 SiO_2 膜厚の増加に伴いスペクトルのブロードニングと高結合エネルギー側へのシフトが認められた。また、 $\text{O} 1s$ 光電子スペクトルからは、 Hf-O ピークと Si-O ピークの異常な接近が認められた。以上の現象は、界面 SiO_2 を除去することや電極を形成することで低減できることから、 HfO_2 膜の化学結合状態を反映したものではなく、 HfO_2 膜の帯電が原因であると結論した。また、 $\text{Hf} 4f_{7/2}$ スペクトルの脱出角度依存性より XPS 測定中には、 HfO_2 表面に正電荷、 HfO_2 膜中に負

電荷が捕獲されていることが示唆された。

参考文献

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2000).
- [2] M. Oshima, S. Toyoda, T. Okumura, J. Okabayashi, H. Kumigashira, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2172 (2003), S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and G. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2328 (2004).
- [3] Y. C. Quan, J. E. Lee, H. Kang, Y. Roh, D. Jung, and C.-W. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6904 (2002).
- [4] P. K. Park, J.-S. Roh, B. H. Choi, and S.-W. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, F34 (2006).
- [5] T. Gougousi, D. B. Terry, and G. N. Parsons, *Thin Solid Films* **513**, 201 (2006).
- [6] P. D. Kirsch, C. S. Kang, J. Lozano, J. C. Lee, and J. G. Ekerdt, *J. Appl. Phys.* **91**, 4353 (2002).
- [7] S. Miyazaki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 2212 (2001).
- [8] C. Hobbs *et al.*, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **2001**, 30. 1. 1 (2001).
- [9] G. D. Wilk and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2854 (1999).
- [10] K. Mistry *et al.*, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **2007**, 247 (2007).
- [11] A. Pasquarello, M. S. Hybersen, and R. Car, *Phys. Rev. B* **53**, 10942 (1996).
- [12] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, H.-S. Tao, T. E. Madey, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1250 (1999).
- [13] T. Eickhoff, V. Medicherla, and W. Drube, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 85 (2004).
- [14] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, and M. Nishiyama, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 933 (1998).
- [15] Y. Takata, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, M. Yabashi, E. Ikenaga, K. Horiba, M. Arita, K. Shimada, H.

- Namatame, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg, M. Taniguchi, S. Shin, T. Ishikawa, and K. Kobayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1063 (2005).
- [16] Y. Abe, N. Miyata, Y. Shiraki, and T. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 172906 (2007).
- [17] N. Miyata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102903 (2006).
- [18] E. Ikenaga, I. Hirose, A. Kitano, Y. Takata, A. Muto, T. Maeda, K. Torii, H. Kitajima, T. Arikado, A. Takeuchi, M. Awaji, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Komiya, and K. Kobayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 491 (2005).
- [19] K. Takahashi, H. Nohira, K. Hirose, and T. Hattori, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3422 (2003).
- [20] M. F. Hochella, Jr. and A. H. Carim, *Surf. Sci.* **197**, L260 (1988).
- [21] Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wilk, R. M. Wallace, L. C. Feldman, and S. P. Tay, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2764 (1997).
- [22] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1993).
- [23] J. H. Scofield, *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV*, (Lawrence Livermore National Report No. UCRL **51326** 1973) p.218.
- [24] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis*, 2nd ed. (Wiley, New York, Vol. **1**, 1990), p.112
- [25] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **63**, 125117 (2001).
- [26] S. Fujii, N. Miyata, S. Migita, T. Horikawa, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 212907 (2005).
- [27] K. Hirose, K. Sakano, K. Takahashi, and T. Hattori, *Surf. Sci.* **507-510**, 906 (2002).