

原 著 論 文 (1)

SIMS による $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ の主成分 分析の定量性に関する検討

永山 進・林 俊哉・高野 明雄・牧之内科子・工藤 正博*

(財)材料科学技術振興財団 ☎157 東京都世田谷区上祖師谷 3-11-1
* 東京工業大学工業材料研究所 ☎227 横浜市緑区長津田町 4259

(1991年4月12日受付, 1991年8月19日掲載決定)

Investigation on SIMS Quantification of Major Elements of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (CMT)

Susumu NAGAYAMA, Toshiya HAYASHI, Akio TAKANO, Shinako MAKINOCHI and Masahiro KUDO

MST Foundation, 3-11-1 Kamisoshigaya, Setagaya-ku, Tokyo 157

* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227

(Received April 12, 1991; Accepted August 19, 1991)

It is well-known that quantitative analysis of major elements by SIMS is generally difficult because of the matrix effect. In the present paper we examined some basic problems of the major element analysis of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (CMT) which is known to be easily damaged by various kinds of beams. It was shown that the matrix effect in quantification can be reduced by detecting postionized monoatomic ions for O_2^+ and Ar^+ primary beams. In the case of Cs^+ bombardment, detection of the cationized molecular ions, which are formed via one kind of post-ionization process, also proved to be effective. In all the cases, good linear relationships between the secondary ion intensity and the primary ion current density were obtained in the log-log plot. The intensity decrease of Hg^+ , however, was observed along with depth profiling of the bulk sample. This phenomenon was correlated with the morphological changes caused by ion irradiation.

1. 緒 言

SIMS は一次イオンビームを試料に照射し, 放出される二次イオンを質量分析する手法であり, 固体表面の実用分析手法の中で最も高感度であることから主に半導体, 金属, セラミックス材料の不純物分析に用いられている。それに対して, 多量に存在する成分の分析では, SIMS の最大の欠点であるマトリックス効果¹⁻³⁾ (材料の違いにより元素の感度が異なる現象) のために, 一般には定量分析が難しいとされている。とはいっても, 適切な一次イオン種と二次イオン種との組合せを選ぶことにより, マトリックス効果をほとんど受けない場合もあることが知られ始めた⁴⁾。すなわち GaAlAs , InAlAs などの III-V 族系の半導体を中心とする材料の主成分定量分析^{5,6)} では, 固体表面から直接二次イオンとして放出されるものを検出するのではなく, 試料からいったん

中性粒子としてスパッターされた原子が一次イオンビームと反応してイオン化したもの (いわゆるポストイオン化過程を経て生成されたイオン) を用いることにより, マトリックス効果を大幅に減少させることができると報告されている。このことは SIMS が高感度不純物分析法であるということに加えて主成分の定量的評価をも可能にする手法であることを意味し, 実用性の見地からも興味深い。

SIMS 分析においては一次イオン照射による表面変質は本質的な問題であり, 避けられない事柄ではあるが, その変化の様子を詳細に調べ, 定量測定に与える影響を把握することは非常に重要である。一般に SIMS では, 試料表面をスパッタリングによって破壊・変質させつつも, 多くの場合, 試料中に含まれる分析対象元素のプロファイルを, 安定に得ることができる。この理由は, 一次イオンビームが注入されて形成される表面変質層がい

Table 1 Analytical conditions

Primary ion	Ar ⁺	O ₂ ⁺	Cs ⁺
Primary ion energy	10.5 (keV)	10.5 (keV)	5.5 (keV)
Primary ion current	30~150 (nA)	30~200 (nA)	10~60 (nA)
Detected area	60 (μmφ)	60 (μmφ)	150 (μmφ)
Secondary ion energy ^{1*}	PI ^{2*} and NP ^{3*}	PI and NP	NP

^{1*} Detected secondary ion energy region.

^{2*} PI: Postionization region.

^{3*} NP: Non-postionization region.

ったん平衡状態—表面変質層から真空中へ放出される原子の数とバルクから表面変質層へとり込まれる原子の数が等しい—に達すると、変質の程度に関係なくバルクの定量情報を得ることができるからである。この意味では、スパッター後の表面変質層を測定対象とする AES や XPS などに比較して SIMS における定量情報の解釈のほうが容易な場合もある。

今回われわれは、AES などでは電子ビーム損傷により正確な定量分析が難しいとされている Cd_xHg_{1-x}Te (CMT) の主成分 SIMS 分析を行うことを目的とし、測定に伴ういくつかの問題点に関する検討を行った。

2. 実験方法

測定試料としては、ブリッジマン法により作成した Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te 単結晶基板 (コミンコ社製) を用いた。測定は CAMECA 社製 IMS-4f 型 SIMS 装置を用いて行い、一次イオン種には O₂⁺, Ar⁺, Cs⁺ を使用した。各一次イオン種を用いた分析条件の詳細を Table 1 に示す。

検出二次イオンとしては Hg⁺, Cd⁺, Te⁺ を用いたが、ポストイオン化されたイオンの測定は、試料電位に -125 V のオフセット電位をかけ、エネルギースリットを調節して、ポストイオン化されたイオン以外の寄与分を除去することにより行った。また、一次イオン種に Cs⁺ を用いた測定においては、CsM⁺ (M は Cd, Te) の検出も行った。

二次イオンエネルギー分布の測定は試料電位 (4500 V) を 4375~4625 V まで変化させることによって行った。以下、二次イオンエネルギー分布の横軸は、4500 V で加速した後のエネルギーをスケールとして表わすものとする。測定時のエネルギー分解能を厳密に評価することは難しいが、スリット幅からの推定で約 1.5 eV 程度になっているものと考えられる。

なお、SIMS 測定によって生じたクレーター表面の観察には日立 S-800 型 SEM を用いた。

3. 結果および考察

3.1 二次イオン強度の一次イオン電流密度依存性

SIMS 分析においては測定対象元素、濃度レベル、深さ方向分解能などに応じて、一次イオン種の種類や使用条件を選択する必要がある。一方、CMT はすでに述べたように電子、イオンなどのビーム損傷を受けやすいことが知られているが⁷⁻⁹、このように特に不安定な系の SIMS 測定では一次イオン種の化学的性質やスパッタレートなどの分析条件の違いは、検出される二次イオンの強度に大きく影響すると予想される。したがって信頼性の高い測定データを得るためには種々の分析条件の違いによる二次イオンの挙動を知る必要がある。以下に一次イオン種として O₂⁺, Ar⁺, Cs⁺ を用いた場合の一次イオン電流密度と二次イオン強度の関係についての検討結果を示す。

3.1.1 二次イオンエネルギー分布の比較

Fig. 1 は各一次イオン種を用いたときに得られる Hg⁺ 二次イオンのエネルギー分布を示したものであるが、O₂⁺, Ar⁺ と Cs⁺ の場合で分布が大きく異なっていることがわかる。すなわち、O₂⁺, Ar⁺ 照射では Hg⁺ イオンは主に 4500 eV より低いエネルギー領域に分布するのに対し、逆に Cs⁺ では高い領域に分布していることがわかる。

O₂⁺, Ar⁺ と Cs⁺ を用いたときに得られる、このような Hg⁺ イオンのエネルギー分布の違いは、二次イオン化過程の違いを示すと考えられる。エネルギー分布中で、4500 eV より低い領域に分布するものは、表面から離れた位置でイオン化され、引出し電場による加速が十分に行われなかったものに対応している^{4,10,11}。すなわち、この領域のイオンはポストイオン化されたイオンであることを意味しているが、これは一次イオン照射により固体中の Hg が気化して、試料中ではなく真空中でイオン化されたものであることを示している。したがって O₂⁺, Ar⁺ ではポストイオン化過程が支配的なのに

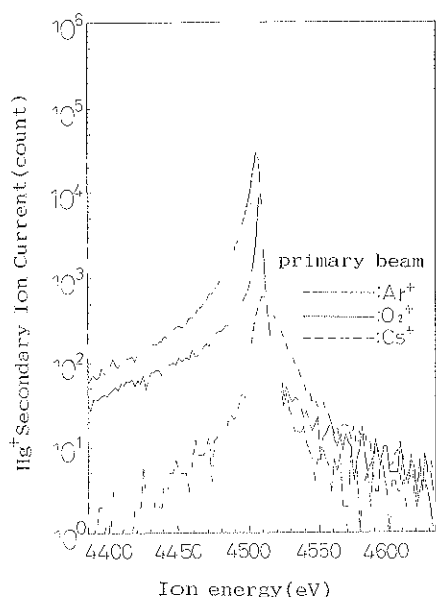


Fig. 1 Energy distribution of the Hg^+ secondary ions excited by Ar^+ , O_2^+ and Cs^+ primary ion beams.

対し, Cs^+ では主に固体表層中でイオン化される通常の二次イオン化過程 (非ポストイオン化) によって Hg^+ イオンが生成されているものと考えられる。

Cs^+ 照射の場合は O_2^+ , Ar^+ の場合に比べてポストイオン化領域のイオンがほとんど検出されていない。その理由としては Cs のイオン化ポテンシャルが小さい (3.89 eV) ことが考えられる。すなわち, イオン化ポテンシャルが小さいために Cs^+ イオンのほとんどはイオンのままで試料表面近傍に存在すると考えられ, 試料からスパッターされた中性 Hg 粒子は容易に Cs^+ と結合して CsHg^+ として放出される (セシウムカチオン化)¹²⁾。したがって中性 Hg 粒子として放出され, さらにポストイオン化されるものに比較して, カチオン化イオンとして放出されるほうが圧倒的に多いために, 4500 eV よりも低いエネルギー領域に分布する Hg^+ イオンの割合が減るものと考えられる。

Cd^+ , Te^+ イオンに関しては, 各照射一次イオンのすべての場合について非ポストイオン化領域から検出されるものの割合が高かった。このことは Hg に比べて, 一次イオンビーム照射による Cd , Te の気化が起こりにくいことを示している。また, Cd^+ , Te^+ の場合には非ポストイオン化領域のイオンに対するポストイオン化領域のイオンの割合は, O_2^+ , Ar^+ に比べて Cs^+ を用いたほうが小さい。このことは Hg^+ の場合と傾向においては一致する。しかしながら二次イオンのエネルギー

分布を定量的に解釈するには不確定な部分が多く, 厳密な意味での二次イオン生成機構との対応づけは現時点では行えない¹³⁾。

次節では二次イオンエネルギー領域を非ポストイオン化領域とポストイオン領域に分けて考察し, 一次イオン電流密度に対する二次イオン強度の変化を議論する。

3.1.2 一次イオン電流密度の変化に伴う二次イオン強度の変化

SIMS 測定において, 一次イオン電流密度を変える方法は2通り考えられ, 試料上における一次イオンビームの走査範囲 (ラスター領域) を一定にして一次イオンビームの電流量を変える方法と, 一次イオンビームの電流量を一定に保ったままラスター領域を変化させる方法である。前者をラスター一定条件, 後者を電流一定条件と定義する。通常の, 非ポストイオン化イオンを検出している測定では, 同じ電流密度であれば, どちらの方法を用いても同じ二次イオン強度が得られる。しかしながら, ポストイオン化過程によって生成するイオンを議論する場合には, 試料表面から離れたところで起こるスパッター中性粒子と一次イオンビームとの反応空間を考慮する必要があるので, 一次イオン電流密度の変化方法によって, 得られる二次イオン強度の変化の仕方が異なると考えられる。

以下にポストイオン化領域について, この2通りの電流密度変化の条件で行った場合の Hg^+ , Cd^+ , Te^+ , CsM^+ (M は Cd , Te) イオン強度の変化について調べた結果について示す。また, 非ポストイオン化領域についても検討を加えた。

1) ポストイオン化領域

Fig. 2 は O_2^+ , Ar^+ によるラスター領域一定と一次イオン電流一定の条件下における Hg^+ イオンの一次イオン電流密度と二次イオン強度の関係を示したものである。それぞれの場合について, よい直線性が得られていることがわかる。またそれぞれの直線の傾きはラスター領域一定の条件下で O_2^+ , Ar^+ を照射した場合, 約 2.4, 約 2.0 であり, また, 一次イオン電流一定の条件下ではどちらのイオン種でも約 1.0 の値が得られた。 Cd^+ , Te^+ に関しても傾きの値は異なるものの, Hg^+ イオンの場合と同様の結果が得られたが, このことはポストイオン化領域の二次イオンを検出することによって定量性, 再現性の良い結果が得られることを示している。

ポストイオン化領域のイオンの検出によって得られる二次イオン強度は, Wittmaack により (1) 式のように示された¹⁰⁾。

$$I^{n+} = Y_{\text{eff}} J_p^2 \sigma^{n+} V / v_s \quad (1)$$

ここで I^{n+} はポストイオン化されたイオンの数, Y_{eff}

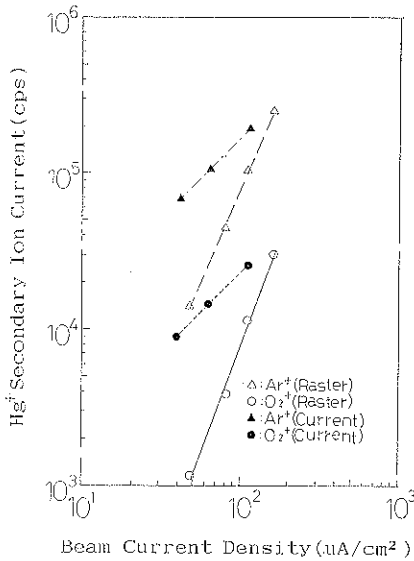


Fig. 2 Intensity dependence of the postionized Hg^+ secondary ions on the current density of primary ion beams.

はスパッタ率, J_p は一次イオン電流密度, σ^{n+} はイオン化断面積, V は反応の起きている空間の体積, v_s はスパッタされた粒子の平均速度をそれぞれ表わすものとする。

この式から, ラスター一定条件下でビーム電流量を変えて電流密度を変化させると, V は一定に保たれたままで J_p が変化するため, I^{n+} は $J_p^{1/2}$ に比例する。一方, 電流一定条件下でラスター領域を変化させる場合には, ラスター領域の一辺の長さ (A) が $J_p^{1/2}$ に反比例するため, A と比例関係にある V も $J_p^{1/2}$ に反比例し, I^{n+} は $J_p^{3/2}$ に比例することがわかる。

Fig. 2 に示す実験結果の傾きは, この式が CMT 系にそのまま成立しないことを示している。これは一次イオンと中性粒子との反応が起きている空間 (V) 内での中性粒子の分布や, 測定に伴う試料と一次イオンとの化学反応による状態変化などを考慮する必要があることを示唆している。なお, Cs^+ 照射の場合はこの領域に存在する二次イオンは少なく, 低感度のため測定を行うことができなかった。

2) 非ポストイオン化領域

Fig. 3 は O_2^+ 照射についてオフセット電圧 0 V と -60 V の条件で測定した結果を示したものである。オフセット電圧 0 V の条件では直線関係を示さなかったが, -60 V を加えることによって傾き 1 の良好な直線関係が得られた。このことはオフセット電圧 0 V の条件では, ポストイオン化の影響を完全に除くことがで

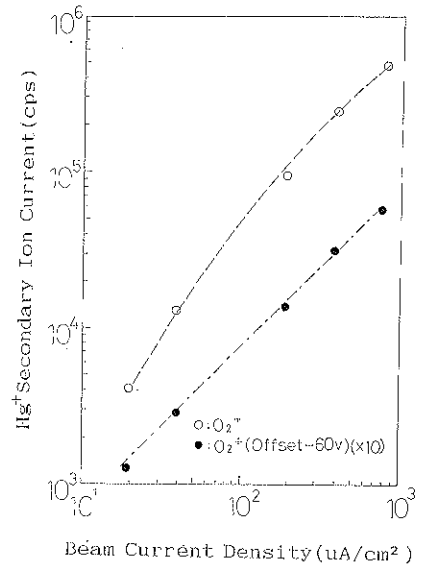


Fig. 3 Intensity dependence of Hg^+ secondary ions on the current density of O_2^+ primary beam.

きないことを意味しているものと考えられる。 Ar^+ 照射に関しても, O_2^+ 照射と類似のエネルギー分布をもつので, 同様の傾向を示すものと予想されたが, オフセット電圧 -60 V の条件で直線関係は得られたものの, 傾きは 1 とはならなかった。一方, Cs^+ 照射に関してはオフセット電圧を加えるとイオン強度の低下により Hg^+ イオンを検出できなくなるため, オフセット電圧 0 V の条件で行ったが, Ar^+ 照射の場合と同様に直線関係は得られたものの傾き 1 の関係は得ることができなかった。

Cd^+ , Te^+ , CsM^+ (M は Cd , Te ; ただし, Cs^+ 照射に限る) に関しては, O_2^+ , Ar^+ , Cs^+ 照射のいずれを用いても, オフセット電圧を印加せずに直線関係が得られた。しかしながら, Hg^+ イオンを検出するときと同様に, O_2^+ 照射の条件以外では傾き 1 の直線関係が得られなかった。

非ポストイオン化領域における電流密度と二次イオン強度の関係は, 本来 Log-Log プロットにおいて傾き 1 の直線関係を示すはずであるが, CMT では O_2^+ 照射の条件を除いてこの関係を得ることができなかった。しかしながら, 現時点では, これらの直線の傾きの厳密な意味は明らかではない。

3.2 各種一次イオン照射から得られる二次イオン強度比

SIMS による主成分元素の定量分析を行う場合に見られるマトリックス効果は, 一次イオン種の化学的性質に大きく依存すると予想される^{14,15)}。そこで各種一次イオ

Table 2 Ratio of Cd^+/Te^+ and Hg^+/Te^+

Primary ions	Ar^+				O_2^+			
	Postionization		Non post-ionization		Postionization		Non postionization	
Variation mode of beam current density.	R ^{1*}	C ^{2*}	R	C	R	C	R	C
Cd^+/Te^+	0.28	0.26	—	—	0.13	0.12	1.9	2.0
Hg^+/Te^+	5.2	4.9	—	—	0.79	0.85	2.2E-2	1.6E-2

^{1*} R: Constant area rastering mode (primary beam current variable).

^{2*} C: Constant primary beam current mode (rastering area variable).

ン照射から得られる二次イオン強度比の違いを調べるために3.1で得られた測定結果を用いて検討を行った。Table 2 は、一次イオン種に O_2^+ , Ar^+ を用いたときの非ポストイオン化領域とポストイオン化領域における、 Cd^+/Te^+ , Hg^+/Te^+ 比を示したものである。この比の値は $40\sim 250\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲の電流密度の変化から求めたものであり、それぞれ一次イオン電流一定、ラスタ領域一定の条件で行ったものである。非ポストイオン化領域の測定では、ポストイオン化の影響を十分に除くために、オフセット電圧 $-60\ \text{V}$ を加えた測定の結果を用いた。Table 2 より、一次イオン電流一定とラスタ領域一定の両条件では Cd^+/Te^+ , Hg^+/Te^+ 比に大きな差異がないことがわかった。また、非ポストイオン化領域とポストイオン化領域を比べると、どちらの一次イオン種を用いた場合でも、ポストイオン化領域のほうが、試料本来の組成 ($\text{Cd}/\text{Hg}=0.25$) に近く、マトリックス効果が大幅に減少していることが確認できた。このことは、すでによく知られている、 Ar^+ イオンを用いた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の分析結果などの傾向と一致する⁴⁾。さらに、ポストイオン化領域において、 O_2^+ と Ar^+ 照射の場合を比べると O_2^+ ビームを用いたほうが試料本来の組成に近いことがわかる。

すでに述べたように、III-V 族系半導体に対しては一次イオン種に Cs^+ を用い、 CsM^+ を検出すると、マトリックス効果の影響を受けずに定量情報を得ることができている。これは Cs^+ イオンとの分子イオン形成 (セシウムカチオン化) も広い意味でのポストイオン化の一種であるために、マトリックス効果の影響が小さいイオン化機構だとされているためである。そこで、つぎに一次イオン種に Cs^+ を用いて、二次イオン種の違いによるマトリックス効果の違いを調べた。測定で得られた Cd^+/Te^+ と $(\text{CsCd})^+/(\text{CsTe})^+$ の値は、それぞれ $6.2\text{E}-3$, 0.62 の値となり、CMT においても、 CsM^+ イオンを用いたほうが、はるかにマトリックス効果が小さいことがわかった。

最近 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ の x 値を変えた試料を用いて、 CsM^+ ($\text{M}: \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Te}$) イオン強度と x 値との関係を調べた研究が行われ、良好な検量線が得られたことが報告されているが¹⁶⁾、これも同様に CsM^+ を用いることの有効性を示しているものと考えられる。

3.3 試料表面の形状変化に伴う二次イオン強度変化

一次イオンビーム照射によって生じる試料表面の形状変化は二次イオン強度に大きく影響することはよく知られている¹⁷⁻²⁰⁾。したがって、ビーム損傷を受けやすい CMT では、測定の時間経過に伴って二次イオン強度が大きく変化し、定量分析の際に大きな問題となる可能性がある。以下に Hg^+ 二次イオン強度変化について検討し、試料表面形状変化との対応を考察する。

Fig. 4 は各一次イオン種により、深さ $8\sim 10\ \mu\text{m}$ までスパッタしたときの Hg の二次イオン強度の変化を調べたものである。この図からわかるように、一次イオン種に O_2^+ , Ar^+ を用いた場合には、ほとんど変化は見られないのに対し、 Cs^+ を用いた場合には、深さ方向に単調減少傾向を示し、深さ $10\ \mu\text{m}$ においては約 $1/2$ までの強度減少が見られた。この原因を調べるために、各イオン種によるスパッタ後のクレータ底面の SEM 観察を行った。Fig. 5 は深さ約 $5\ \mu\text{m}$ におけるそれぞれの一次イオン種によるスパッタ面の SEM 像である。これからわかるように、一次イオン種に Ar^+ , Cs^+ を用いた場合には試料表面にスパッタコーンが形成されることが認められた。また、その数については、 Cs^+ を用いた場合のほうが多いことがわかった。しかしながら、 O_2^+ では Ar^+ , Cs^+ とは異なり、細かい縞状の模様が観察され、表面荒れの程度も Ar^+ , Cs^+ と比べて非常に小さいことが確認された。以上のことから Cs^+ による Hg^+ イオン強度の時間変化は、試料表面荒れとの関係が強いことが示唆される。

しかしながら、変化の程度は少ないものの、同様の状態変化が認められる Ar^+ 照射の場合には、すでに述べたように、顕著な Hg^+ イオン強度の時間的変化は観測

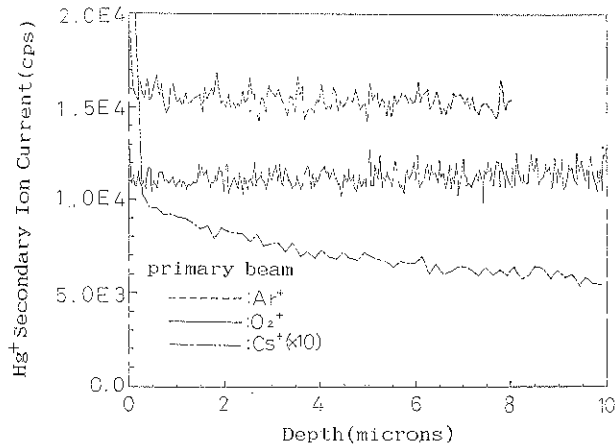


Fig. 4 Intensity change of Hg^+ secondary ions along with depth profiling of the CMT bulk sample.

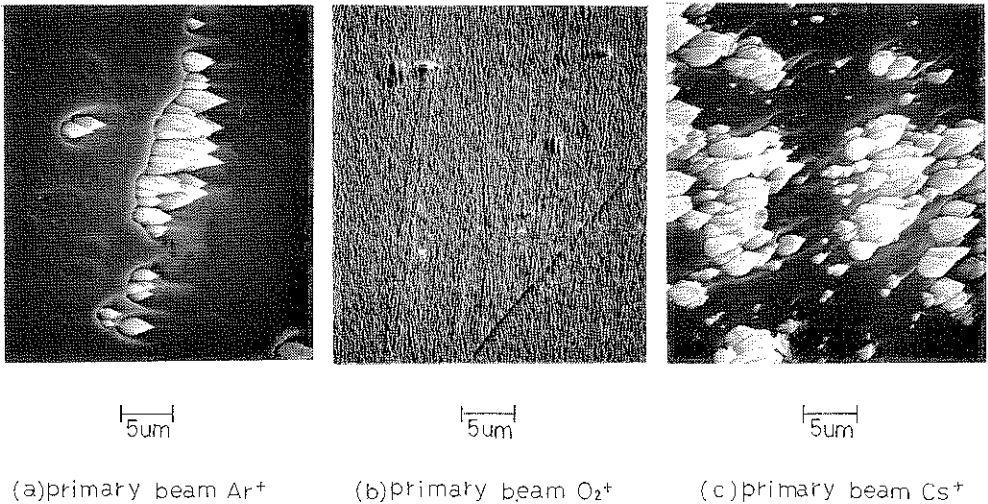


Fig. 5 SEM observations at the crater bottoms of the CMT sample bombarded with Ar^+ (a), O_2^+ (b) and Cs^+ (c) primary beams.

されなかった。このことは形状変化だけでなく、イオン照射に伴う組成分布の変化なども考慮した解釈が将来的には必要になることを示している。

4. ま と め

ビーム損傷を受けやすい CMT の主成分分析に関する問題点を非ポストイオン化領域とポストイオン化領域に分けて検討した。すなわち(1)二次イオン強度の一次イオン電流密度依存性、(2)各種一次イオン照射から得られる二次イオン強度比、さらに、(3)各一次イオン種を用いたときの二次イオン強度に及ぼす試料表面の形状変化の影響などについて、実用表面分析の見地からの考

察を行った。以下にその結果を要約すると

- (1) ポストイオン化領域では、 O_2^+ 、 Ar^+ 照射により、電流密度条件を変えても直線性の良い再現性のあるデータが得られることがわかった。
- (2) O_2^+ 、 Ar^+ 照射ではポストイオン化されたイオンを検出することにより、また、 Cs^+ を用いた場合は CsM^+ イオンを検出することによりマトリックス効果を低減できることがわかった。
- (3) Cs^+ 照射の場合に最も表面荒れの程度が大きかった。また、 Cs^+ 照射のときに測定中の Hg^+ 二次イオン強度に変化が生じることから、表面荒れとの関係が示唆された。

などの諸点が明らかになった。今後表面荒れと二次イオン強度変化との関係を、よりミクロなスケールで究明することにより、このように変質しやすい試料における定量性をさらに高めることができると考えられる。

文 献

- 1) C. A. Anderson and J. R. Hinthorne: *Science* **175**, 853 (1972).
- 2) V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans, Jr. and P. Williams: *Appl. Phys. Lett.* **33**, 832 (1978).
- 3) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein: *Anal. Chem.* **49**, 2029 (1977).
- 4) P. Williams and L. A. Streit: *Nucl. Instr. and Meth.* **B15**, 159 (1986).
- 5) Y. Gao: *J. Appl. Phys.* **64** (7), 3760 (1988).
- 6) C. W. Magee: "Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VII)" (John Wiley & Sons, New York, 1989) P. 543.
- 7) O. Ganschow, H. M. Nitz, L. Wiedmann and A. Benninghoven: "Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS II)" (Springer-Verlag, New York, 1979) p. 275.
- 8) U. Solzbach and H. J. Richter: *Surface Sci.* **97**, 191 (1980).
- 9) H. M. Nitz, O. Ganschow, U. Kiser, L. Wiedmann and A. Benninghoven: *Surface Science*, **104**, 365 (1981).
- 10) K. Wittmaack: *Adv. Mass Spectrom.* **8A** (1980).
- 11) M. A. Ray, J. E. Baker, C. M. Loxton and J. E. Greene: *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(1), 44 (1988).
- 12) H. N. Migeon and M. Schmacher: *Proc. Riken Symp.* (1990) p. 51.
- 13) M. A. Rudat and G. H. Morrison: *Surface Sci.* **82**, 549 (1979).
- 14) V. R. Deline, C. A. Evans, Jr. and P. Williams: *Appl. Phys. Lett.* **33**(7), 578 (1978).
- 15) J. E. Chelgren, W. Katz, V. R. Deline, C. A. Evans, Jr., R. J. Blattner and P. Williams: *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 324 (1979).
- 16) 林 俊一, 橋口栄弘, 鈴木堅市, 藤井 智, 北島英夫: 第15回応用物理学会学術講演会講演予稿集 27 P-ZF-10 (1991).
- 17) G. W. Lewis, M. J. Nobes, G. Cater and J. L. Whitton: *Nucl. Instr. and Meth.* **170**, 363 (1980).
- 18) S. Duncan, R. Smith, D. E. Sykes and J. M. Walls: *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 621 (1983).
- 19) Y. Homma: *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**(3), 321 (1987).
- 20) F. A. Stieve, P. H. Kahora, D. S. Simons and P. Chi: *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(1), 76 (1988).