

低エネルギーイオン照射によるSiの原子層エッチング

松浦 孝・室田 淳一

東北大学電気通信研究所
超高密度・高速知能システム実験施設 ☎980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1995年2月22日受理)

Atomic-Layer Etching of Si by
Low Energy Ion Irradiation

Takashi MATSUURA and Junichi MUROTA

Laboratory for Electronic Intelligent Systems,
Research Institute of Electrical Communication,
Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77

(Received February 22, 1995)

原子層エッチングのためには、エッチャントの表面吸着過程と基板との反応過程を完全に分離し、さらに、おのおのの過程における吸着量や反応量が熱力学的飽和条件で自己制限されるようにすることが不可欠である。著者らは、高純度雰囲気下での塩素吸着と低エネルギーイオン照射を交互に繰返すことにより、Siの原子層エッチングを、自己制限型にかつ方向性をもたせて実現した。Si(100), (111), (110), (211)面について調べた結果、1サイクル当たりのエッチング量は、表面の塩素吸着量とともに増加し各面方位ともそれぞれの1原子層厚に簡単な分数を掛けた値に飽和することがわかった。また、塩素分子のみを供給した場合、それらの飽和値は、塩素ラジカルの供給を含む場合の1/2倍になる。さらに、Si表面への塩素のLangmuir型吸着を仮定すると1サイクル当たりのエッチング量が定量的に説明でき、飽和エッチング量は各面方位の表面ボンド構造と塩素の吸着サイトとに単純な対応関係がある。本稿では、これら低エネルギーイオン照射によるSiの原子層エッチングの著者らの研究について解説する。

1. はじめに

物質の加工すなわち薄膜形成やエッチングを原子オーダーの精度で制御するプロセス技術の開発は、将来の超大規模集積回路(ULSI)の大容量化・高速化や量子効果を積極的に利用した新機能デバイス製作のためにきわめて重要である。さらにそれは、従来のバルク材料とは異なる未知の新物性をもつ材料の創生を促し、材料科学の大きな進歩をもたらすものと期待される。薄膜形成においては、一層ごとに異なる元素が現れるため原子層制御しやすいと考えられるⅡ-Ⅵ族¹⁾やⅢ-Ⅴ族²⁾の化合物半導体に続き、Ⅳ族半導体³⁻⁵⁾についても原子層エピタキシーが研究されている。一方、厚さ方向だけでなく横方向加工精度も必要なドライエッチングにおいては、薄膜

形成よりやや遅れてⅢ-Ⅴ族の化合物半導体⁶⁾やⅣ族半導体⁷⁻⁹⁾についてデジタル的制御が報告されている。本稿では、化合物半導体については他にゆずり^{6,10,11)}、よりULSIにかかわり深いSiの原子層エッチングについて、高純度雰囲気下での塩素吸着と低エネルギーイオン照射を用いた筆者らの研究^{9,12,13)}を中心に紹介する。

2. 原子層エッチングの概念

原子オーダー加工においては、プロセス条件の多少の変動に対しても、加工精度や大口径ウエハ全体にわたる均一性を再現性良く確保できる技術が要求される。しかしながら、半導体集積回路の製作に従来用いられてきたドライエッチング法では、原子オーダーの加工精度・均一性を得ることはきわめて困難である。それは、エッ

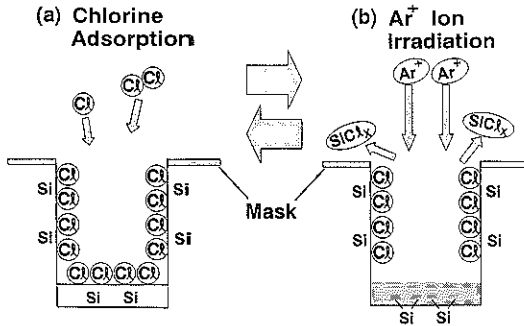


図1 原子層エッチングプロセスのための反応性分子の飽和吸着過程とイオン入射反応過程の分離

チャントの基板表面への吸着とその反応（エッチング）が同時に進行していること、反応雰囲気の高清浄化が不十分で、不要不純物の吸着が混在した表面になっていること、形状異方性・エッチング速度確保のためのイオンの高エネルギー化が基板のスパッタやダメージの原因となっていること、などのためである。原子層エッチングのためには、エッチャントの表面吸着過程と基板との反応過程を完全に分離し（図1）、さらに、おのおのの過程における吸着量や反応量が熱力学的飽和条件で自己制限されることが不可欠である。これにより、精度や均一性の保証された安定したプロセスが必然的に得られることになる。

また、吸着過程においては、エッチャントのみを表面に単原子層だけ自己制限型に飽和吸着させることが望ましい。このためには、エッチャントの表面への吸着を阻害するプロセス雰囲気中の特に水分や酸素などの酸性不純物を極力排除しなければならない。エッチャント種としてフッ素系ガスを用いたSiの原子層エッチングの先駆的研究があるが^{7,8)}、そこではエッチャントの供給量にエッチング量が依存し完全な自己制限型にはならなかった。原子半径の小さいFの基板内部への侵入や、表面へのCF_xの多層吸着などの可能性がある。自己制限型にするためには、Siと原子半径の近い塩素の超高純度ガスを高純度雰囲気下で使用することが適切と考えられる。

反応過程においては、高精度方向性加工が可能のように横方向の解像度が高く入射方向が揃い、かつ表面だけを励起し結晶内部までダメージが入らないよう侵入深さの極浅い反応励起源が必要である。表面にエッチャントを吸着させた後基板を加熱し昇温脱離反応させる方法による吸着や脱離の研究もあるが¹⁴⁾、方向性加工のためには方向の揃ったイオン照射による励起が必要である。さらに、イオン照射により、エッチャントが吸着している

表面だけがエッチングされ、吸着原子がなくなった表面では自動的にエッチングが停止することが望ましい。イオン照射による結晶内部の原子の物理的スパッタや表面吸着原子の単なる脱離を避けるよう、低エネルギーでしかも十分化学反応を誘起する範囲にイオンのエネルギーを制御する必要がある。さらに、短時間のうちに表面反応を進捗させるためには高密度な照射量が望ましい。

著者らは、エネルギーが比較的低く入射方向の揃ったイオンを高密度に照射できる高純度電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマエッチング装置¹⁵⁾を用いて高純度雰囲気下でSi表面への塩素の吸着と低エネルギーAr⁺イオン照射を交互に行うことにより、Siの自己制限型原子層エッチングが可能であることを実証した⁹⁾。このとき、エッチングに寄与するエッチャントの吸着は、Langmuir型の最も簡単な単層吸着様式になっていることを見出し、また、反応ではイオン誘起エッチングが支配的で超微細パターンが加工できることを示した。さらに、自己制限型原子層エッチングのSi面方位依存性¹²⁾および吸着種による違い¹³⁾について研究した結果、飽和エッチング量と表面のボンド構造との関連、塩素分子とラジカルの寄与などについて単純な規則性を見出した。以下にはこれらについて紹介する。

3. 装置と方法

図2に著者らが原子層エッチングに使用している高純度ECRプラズマ装置¹⁵⁾の模式図を示す。本装置は、2段のロードロック機構によりプラズマ発生およびエッチン

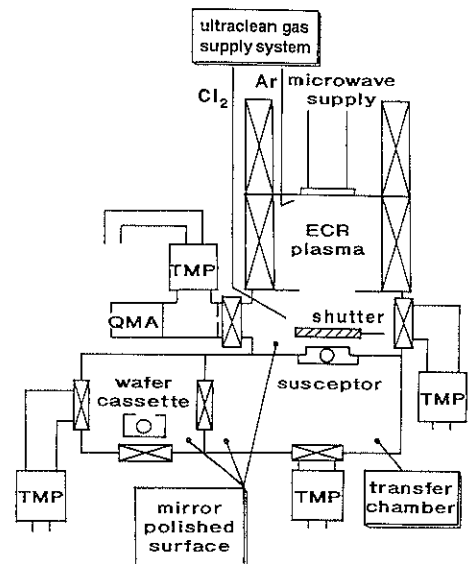


図2 高純度ECRプラズマ装置の模式図

TMPは磁気軸受型ターボ分子ポンプを示す

グ室, ウェハ搬送室, カセット室の3ブロックに区切られており, おのおの磁気軸受型ターボ分子ポンプ(TMP)で排気されている。装置内表面は複合電解研磨処理されたステンレス鋼により製作され, エッチング室の到達真空度は 7×10^{-7} Paが得られている。 10^{-5} Pa台の真空度では, 原子層エッチングの再現性は悪かった。エッチングガスとして超高純度塩素ガス, プラズマ生成用ガスとして超高純度 Ar ガスを使用した。ガス供給系は, ブロックバルブの使用によりガス滞留部が低減され高純化されたものである。

エッチング室は, 直径100mmの窓のついた仕切り板により, Ar ガスが導入されるプラズマ発生室と分離されており, ECR により発生した Ar^+ イオンは発散磁界により輸送されウェハに到達する¹⁶⁾。ウェハ前面に配置したシャッターの圧空駆動機構による高速自動開閉により, Ar^+ イオンのウェハ表面への照射を制御した。塩素分子のみを吸着させる場合の代表的なエッチングのタイムシーケンスを図3に示す。塩素ガスは, マスフローコントローラとストップバルブにより制御して, シャッター動作と同期させてエッチング室に供給している。ラジカル発生を抑えるため, 塩素を供給する前にArプラズマを消灯し, 塩素を供給後再度塩素が排気置換された後にArプラズマを点灯している。一方, Arプラズマを連続して発生させると塩素の一部をラジカルとして吸着に寄与させることができる。プラズマ発生のためのマイクロ波パワーは通常700Wとしたが, ラジカル発生量を制御するために自動制御も可能である。プロセス中の圧力はバロトロンゲージにより測定した。ウェハおよびプラズマ発生室は電氣的にフローティングとしている。 Ar^+ イオン照射による物理的スパッタの効果が無視できる(現状で7%以下になっている)ように, Ar^+ イオンエネルギーが数eVとなるプラズマ条件(全圧力0.35~0.8Pa)とした¹⁷⁾。また, 反応に十分な照射イオン量となるよう

に原子層エッチング量がシャッター開時間に依存しない範囲にシャッター開時間を設定した^{9,12)}。

使用した基板はn型Si(100), (111), (110), (211)ウェハで, 表面に熱酸化膜パターンを形成しエッチングマスクとした。ECR 装置に挿入する直前にウェハは硫酸-過酸化水素水混合溶液中で洗浄し, 希フッ酸処理し, 超純水で水洗した。エッチング中のウェハ近傍からのプラズマ発光は, 瞬時分光計(Photol IMUC 7000)により測定した。エッチング後の表面は, 段差計, X線光電子分光装置(XPS), 走査型電子顕微鏡(SEM), 走査型トンネル顕微鏡(STM), 原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

4. 原子層エッチング特性

4.1 吸着と反応の分離とイオン誘起方向性加工^{9,12)}

原子層エッチングシーケンス中のウェハ近傍からのClとSiからの発光強度の時間変化を図4に示す。Si原子からの発光は塩素の導入だけでは見えず, 塩素が吸着している状態でシャッターを開けたときだけ観測される。また, Cl原子からの発光は, 塩素を導入したときだけでなく, 塩素導入を止めている状態でシャッターを開けたときにも観測される。これらのことから, Si基板は, シャッターを開けたときだけ, それまでに吸着していた塩素と Ar^+ イオンの照射によりエッチングされる, すなわち吸着と反応が分離されていることがわかる。

代表的条件で原子層エッチングを行ったSi基板の断面の一例を図5に示す。マスク酸化膜の下にアンダー

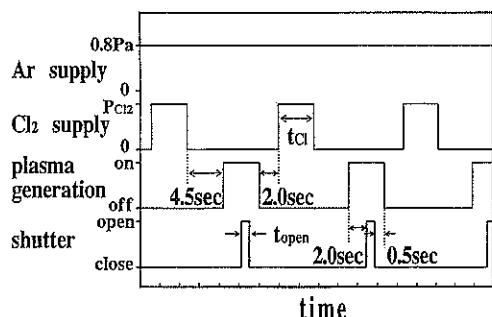


図3 原子層エッチングの代表的タイムシーケンス
Arプラズマ発生を同期させ, 塩素分子のみを吸着させる場合

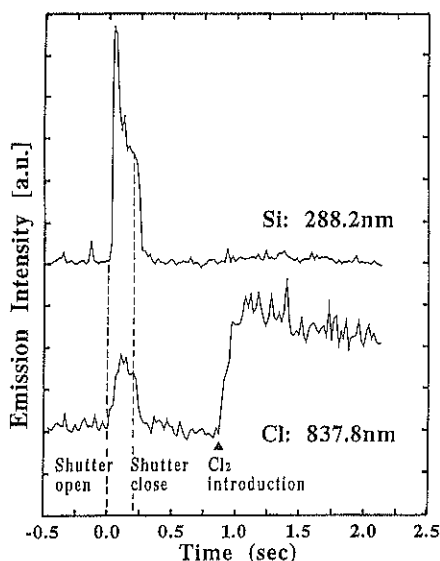


図4 ClとSiからの発光強度の時間変化

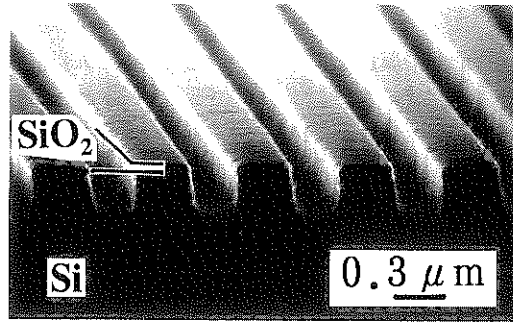


図5 原子層エッチングされたSi基板の断面SEM像
マスクは、電子ビームリソグラフィでパターンニングしたSiO₂である

カットのほとんどない、超微細パターンが方向性加工されている。これは、Ar⁺イオン誘起反応が支配的であり、ラジカル反応は無視できることを示している。なお、エッチング溝底部の丸みの原因と改善法は現在研究中である。

4.2 塩素分子・ラジカル表面吸着制御と原子層エッチング^{12,13)}

図6に塩素の供給時間(t_{Cl})と分圧(p_{Cl_2})の積(塩素の表面への供給量に比例)に対する1サイクル当たりのエッチング量(R_{pc})の変化を各面方位について示す。プラズマを同期点灯して塩素分子のみを供給した場合も、プラズマを連続点灯してラジカルも供給した場合も塩素分圧によらず、それぞれ同一曲線上にほぼのって増加し、一定値に飽和する傾向を示す。このことから、塩素

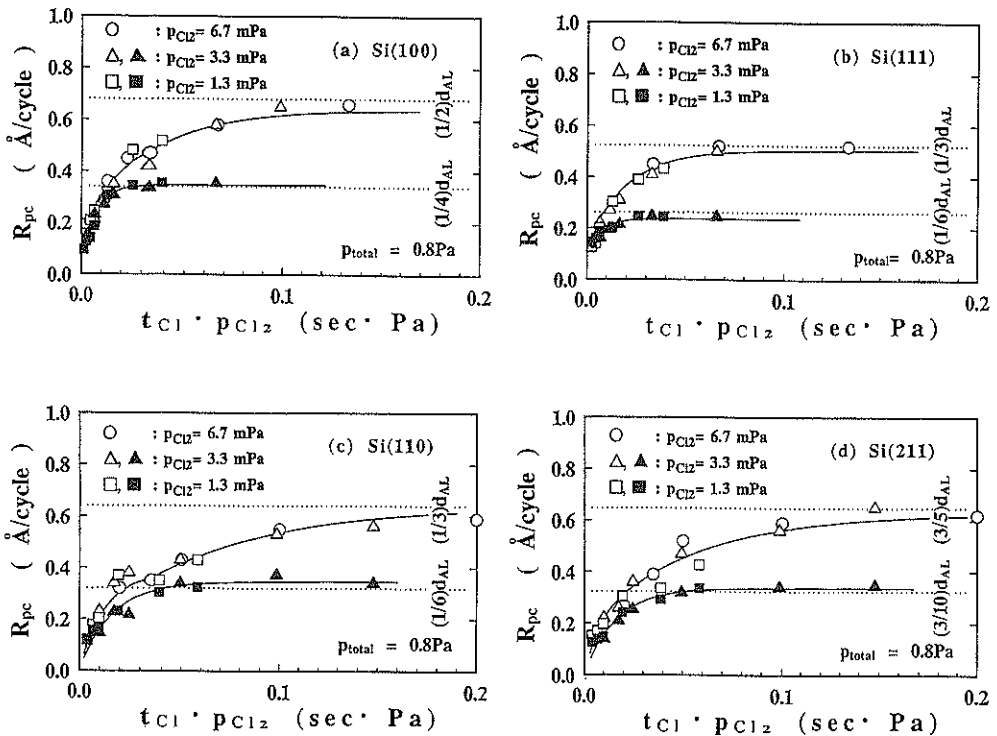


図6 1サイクル当たりのSiエッチング量の塩素供給時間と塩素分圧の積に対する依存性
■, ▲印はプラズマを同期点灯して塩素分子のみを吸着させた場合, □, △, ○印はプラズマを連続点灯して塩素ラジカルも吸着させた場合を示す。図中の実線は、Langmuir型の吸着を仮定した(1), (2)式による計算結果を示す

の吸着は1次過程で律速され、吸着した塩素の熱的脱離は無視できると考えられる。さらに、この飽和エッチング量 (R_{psat}) は、ほぼ各面方位の平均原子層厚に簡単な分数を掛けた値になっている。すなわち、ラジカル供給のある場合、Si(100)面 で約1/2原子層厚、(111)面 で約1/3原子層厚、(110)面 で約1/3原子層厚、(211)面 で約3/5原子層厚であり、分子のみの供給の場合には、各面方位ともその約1/2倍になっている。

4.3 表面吸着状態¹²⁾

表面の塩素吸着状態を調べるため、原子層エッチング中のSi表面に塩素を吸着させたまま、ウェハを大気に曝さないように不活性ガス中をXPS真空チャンバーまで搬送し、分析した。図7に、塩素ラジカルの吸着を含む場合のSi表面のXPS Si2pスペクトルを示す。各面方位においてSi⁺のピークは観測されるものの、Si²⁺やSi³⁺のピークは見られない。分子吸着の場合についても、同様に高酸化数のSiは観察されなかった。一つのSi原子で、二つ以上の塩素原子と化学結合しているものは表面にはほとんど残っていないと考えられる。

原子層エッチングの途中で塩素を吸着させたSi表面について、原子感度因子、電子の非弾性平均自由行程、バルク密度より求めた原子の平均サイズを用い、XPS測定から得られたCl(Cl2pとCl2s)とSi2pのピークの強度比より、吸着塩素の量を粗く見積もった¹⁸⁾。その結果、ラジカルを吸着させたSi表面でさえ、約1原子層オーダー分の塩素しか吸着していなかった。さらに、クリーンルームの空気に基板を曝すと吸着していた塩素はすぐに脱離し、表面は酸化されて塩素のピークは消失した。このことから、化学吸着している塩素の層は非常に薄く、また基板奥までは入っていないと考えられる。

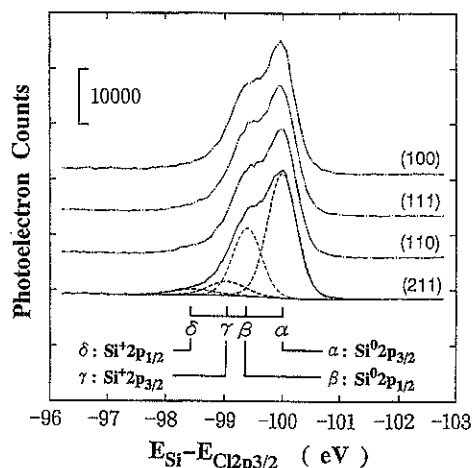


図7 塩素ラジカルの吸着を含む原子層エッチング途中のSi表面のXPS Si2pスペクトル

4.4 塩素のSi表面への吸着過程¹⁹⁾

前節までの結果から、塩素のSi表面への吸着について脱離を無視した単純なLangmuir型単層吸着を仮定し、吸着した塩素量によりエッチング量が決まるとすると、分子のみの供給の場合 R_{pc} は次式で表わされる。

$$R_{pc} = R_{\text{psat}}^{\text{mol}} \{1 - \exp(-k_m p_{\text{Cl}_2} t_{\text{Cl}})\} \quad (1)$$

ここに、 $R_{\text{psat}}^{\text{mol}}$ は分子吸着のみの場合の飽和エッチング量、 k_m は塩素分子のSi表面への吸着速度定数である。また、塩素ラジカルの供給も同時にある場合には、その吸着分を加えることにより、二つの指数関数を合成した次式の拡張Langmuir型吸着速度式で説明することができる¹⁹⁾。

$$R_{pc} = A \cdot R_{\text{psat}}^{\text{rad}} [1 - \exp\{-(k_r p_{\text{Cl}} + k_m p_{\text{Cl}_2}) \cdot t_{\text{Cl}}\}] \quad (\text{for } 0 < R_{pc} < (1/2) R_{\text{psat}}^{\text{rad}}) \quad (2a)$$

$$R_{pc} = R_{\text{psat}}^{\text{rad}} \{1 - B \exp(-k_r p_{\text{Cl}} t_{\text{Cl}})\} \quad (\text{for } (1/2) R_{\text{psat}}^{\text{rad}} < R_{pc} < R_{\text{psat}}^{\text{rad}}) \quad (2b)$$

$$A = (k_r p_{\text{Cl}} + (1/2) k_m p_{\text{Cl}_2}) / (k_r p_{\text{Cl}} + k_m p_{\text{Cl}_2}) \quad (2c)$$

$$B = (1/2) \exp[-\{k_r p_{\text{Cl}} / (k_r p_{\text{Cl}} + k_m p_{\text{Cl}_2})\} \cdot \ln\{1 - 1/(2A)\}] \quad (2d)$$

ここに、 $R_{\text{psat}}^{\text{rad}}$ はラジカル吸着を含む場合の飽和エッチング量、 k_r は塩素ラジカルのSi表面への吸着速度定数、 p_{Cl} は塩素ラジカルの分圧であり、4.2節の結果から、表面吸着原子がSi表面の全吸着サイトの半数を埋めるまでしか塩素分子は吸着に寄与せず、一方ラジカルは全吸着サイトが埋まるまで寄与するとした。図6の実線は、各面方位について、まず分子のみの供給の場合について(1)式を用いて $R_{\text{psat}}^{\text{mol}}$ と k_m をパラメータとして最小二乗法によりフィッティングし、つぎに、その k_m 値を(2a～d)式に用いて、ラジカル供給も含む場合について、ラジカルの規格化吸着速度定数 ($k_r p_{\text{Cl}} / p_{\text{Cl}_2}$) と $R_{\text{psat}}^{\text{rad}}$ をパラメータとしてフィッティング計算した結果を示している。計算値と実験結果は各条件ともすべてよく一致しており、 $R_{\text{psat}}^{\text{mol}}$ 、 $R_{\text{psat}}^{\text{rad}}$ と1原子層厚の簡単な分数倍の値との差も±10%以内であることから、本原子層エッチングが上記Langmuir型吸着モデルでよく説明できることがわかる。また、 k_m と ($k_r p_{\text{Cl}} / p_{\text{Cl}_2}$) は同オーダーであるが、 p_{Cl} は p_{Cl_2} より約2けた程度小さいので k_r のほうが k_m より約2けた程度大きいことになる。

4.5 飽和エッチング量

飽和エッチング量 R_{psat} について考察する。各面方位の表面ボンド構造と塩素の吸着サイトを考慮して、本実

表 1 飽和エッチング量の計算値と実験値の比較

	N_{ad}	N_b	R_{psat}^{cal}	R_{psat}^{rad}	R_{psat}^{mol}
Si(100)	1	2	$1/2 d_{AL}$	$1/2 d_{AL}$	$1/4 d_{AL}$
(110)	1	3	$1/3 d_{AL}$	$1/3 d_{AL}$	$1/6 d_{AL}$
(211)	$3/2$	$5/2$	$3/5 d_{AL}$	$3/5 d_{AL}$	$3/10 d_{AL}$
(a) (111)	1	3	$1/3 d_{AL}$		
(b) (111)	1	1	$1 d_{AL}$	$1/3 d_{AL}$	$1/6 d_{AL}$

験結果に適合するようにつぎのような関係式を仮定した。

$$R_{psat} = d_{AL} \cdot (N_{ad} / N_b) \quad (3)$$

ここで、 d_{AL} は、各面方位における平均原子層厚、 N_{ad} は、表面の Si 原子 1 個当りに塩素が吸着可能なサイトの数、 N_b は、表面の Si 原子 1 個当たりの Si-Si 結合ボンド数の平均値である。(3)式は、原子層エッチングにおける 1 サイクル当たりの飽和エッチング量が、塩素が吸着できるサイト数と切られるべきボンドの数の比で決定される、ということの意味している。ここで、 N_{ad} は塩素原子の大きさによる立体障害も考慮したものであり、表面のダングリングボンドの数とは異なる場合もある。(3)式を用いて計算した結果 R_{psat}^{cal} を表 1 に比較する。ここで、(211)面については、 N_{ad} の値は表面第 2 層から表面第 1 層を突き抜けて出ているダングリングボンドも含んでおり、また、 N_b の値は 2 本と 3 本の平均値である。(100)、(110)、(211) 面については、ラジカルの吸着がある場合の実験値は計算値とよく一致している。分子のみの吸着の場合はその半分に対応している。ラジカルのある場合との違いについては、Si(100)- 2×1 上に塩素の吸着サイトが 2 種類ある可能性が最近指摘されており²⁰⁾、さらに詳細な表面分析が必要である。(111) 面については、エッチングの進行とともに 2 通りの表面構造が現れることが考えられる。表中 (a) の場合は実験結果とよく一致し (b) は異なっているが、これは、(b) の場合、切られるべきボンドの位置が、そのときエッチングされる Si 原子の直下にあるためかもしれない。飽和エッチング量の規則性をさらに理解するために、表面吸着状態のミクロな分析を進めている。

5. ま と め

Si の原子層エッチングを高洗浄雰囲気下での塩素吸着と低エネルギーイオン照射により自己制限型にかつ方向性をもたせて実現した。Si(100)、(111)、(110)、(211) 面における 1 サイクル当たりのエッチング量は、表面の

塩素吸着量とともに増加し各面方位ともそれぞれの 1 原子層厚に簡単な分数を掛けた値に飽和すること、さらに、塩素分子のみを供給した場合、それらの飽和値は、塩素ラジカルの供給を含む場合の 1/2 倍になることを見出した。原子層エッチング中の Si 表面の XPS 分析結果から、Si 表面への塩素の Langmuir 型吸着を仮定して、1 サイクル当たりのエッチング量が飽和エッチング量と塩素の吸着速度定数を用いて定量的に説明できることを明らかにした。

また、飽和エッチング量は、各面方位の表面ボンド構造と塩素の吸着サイトとに単純な対応関係があることを見出した。このような規則性があることは、素子製作プロセスに原子層エッチングを適用する場合の大きな信頼性の拠り所の一つになる。

著者らは Si の原子層エッチングにおける塩素の使用を高洗浄化により可能としたが、最近フッ素系ガスを用いても低温にすれば自己制限型にできる可能性が報告されている²¹⁾。著者らは今後、本原子層エッチング法を原子層エピタキシー^{4,5)}と融合し、横方向加工精度も向上させて、近い将来、原子オーダーの 3 次元的加工を大面積にわたり可能としたいと考えている。

謝 辞

有益な議論をいただいた澤田康次教授、大見忠弘教授、実験に協力していただいた鈴江孝司氏に感謝の意を表す。小野寺政信氏には電子ビームリソグラフィに援助いただいた。セイコー電子工業には高洗浄 ECR プラズマ装置に関して援助いただいた。本研究は、東北大学電気通信研究所超高密度・高速知能システム実験施設スーパークリーンルームを使用して行われた。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、住友財団、および小笠原科学技術振興財団の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) M. Ahonen, M. Pessa and T. Suntola : Thin

- Solid Films **65**, 301 (1980).
- 2) J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi : J. Electrochem. Soc. **132**, 1197 (1985).
 - 3) J. Nishizawa, K. Aoki, S. Suzuki and K. Kikuchi : J. Cryst. Growth **99**, 502 (1990).
 - 4) M. Sakuraba, J. Murota, N. Mikoshiba and S. Ono : J. Cryst. Growth **115**, 79 (1991).
 - 5) J. Murota, M. Sakuraba and S. Ono : Appl. Phys. Lett. **62**, 2353 (1993).
 - 6) T. Meguro, M. Hamagaki, S. Moderassi, T. Hara, M. Ishii, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi : Appl. Phys. Lett. **56**, 1552 (1990).
 - 7) Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki and M. Hirose : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 1844 (1990).
 - 8) H. Sakaue, S. Iseda, K. Asami, J. Yamamoto, M. Hirose and Y. Horiike : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2648 (1990).
 - 9) T. Matsuura, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi : Appl. Phys. Lett. **63**, 2803 (1993).
 - 10) 目黒多加志, 青柳克信: 表面科学 **12**, 256 (1991).
 - 11) 青柳克信: 日本物理学会誌 **47**, 700 (1992).
 - 12) K. Suzue, T. Matsuura, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi : Appl. Surf. Sci. **82/83**, 422 (1994).
 - 13) T. Matsuura, K. Suzue, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi : Digest 7th Int. MicroProcess Conf. (Hsinchu, The Japan Society of Applied Physics, 1994) p. 292.
 - 14) A. Szabó, P. D. Farrall and T. Engel : Surf. Sci. **312**, 284 (1994).
 - 15) T. Matsuura, H. Uetake, T. Ohmi, J. Murota, K. Fukuda, N. Mikoshiba, T. Kawashima and Y. Yamashita : Appl. Phys. Lett. **56**, 1339 (1990).
 - 16) M. Matsuoka and K. Ono : J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 25 (1988).
 - 17) K. Fukuda, J. Murota, S. Ono, T. Matsuura, H. Uetake and T. Ohmi : Appl. Phys. Lett. **59**, 2853 (1991).
 - 18) M. P. Seah : "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" ed. by D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons, Ltd., 1983) Chapter 5.
 - 19) T. Matsuura, K. Suzue, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi : to be appeared in 5th Int. Symp. on ULSI Science and Technology (Reno, Electrochemical Society, 1995).
 - 20) Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke and J. T. Yate, Jr : J. Chem. Phys. **98**, 8308 (1993).
 - 21) M. Koto, N. Iwami, K. Nakaune, H. Sakaue, S. Shingubara and Y. Horiike : Digest 7th Int. MicroProcess Conf. (Hsinchu, The Japan Society of Applied Physics, 1994) p. 230.