

選択CVD法によるSi基板上へのナノ構造形成

坪内 和夫・益 一哉・横山 道央

東北大大学電気通信研究所 980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

(1995年6月2日受理)

Nano-Scale Structure Fabrication on Si Surface using Selective CVD

Kazuo TSUBOUCHI, Kazuya MASU and Michio YOKOYAMA

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77

(Received June 2, 1995)

筆者らは、超LSIの微細配線金属形成技術への応用を目的にジメチルアルミニウムハイドライド(DMAH)を用いた選択Al CVD技術を開発してきた。本CVDの特徴は、Siなどの導電性基板表面にはAlが堆積し、 SiO_2 などの非導電性基板表面には堆積しない選択成長が可能であることである。また、特にSi上へは単結晶Alが堆積する。Si上への選択堆積に関して、「表面電気化学反応モデル」を提案し、実験的に検証してきた。表面に存在する自由電子の触媒的寄与により、単原子層終端水素とDMAHのメチル基が反応し、メタンとなって脱離し、Alが堆積する。堆積したAl表面は水素で終端され、終端水素とメチル基が反応・脱離し、Al堆積反応が持続するというモデルである。われわれは、このモデルをもとに、Si表面の単原子層終端水素層を電子ビームでパターニングすると照射部分の水素は脱離し、Si表面は酸化し、Al堆積のマスクとなることを利用して、終端水素の残った部分のみにAlを堆積させる「アトミック水素レジストプロセス」を開発した。本稿では、選択Al CVD技術、選択成長メカニズム、さらにアトミックレジストプロセスによるAlパターニングについて紹介する。

1. はじめに

選択CVD(Chemical Vapor Deposition)技術は、原料ガスの基板表面での吸着、分解反応が基板表面の種類によって異なることを積極的に利用して、基板上の特定表面上のみに所望の薄膜を形成する技術である。

われわれは、超LSIの多層配線技術への応用を目的に、原料としてジメチルアルミニウムハイドライド[$(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, 以下 DMAH]を用いた選択Al CVD技術を開発してきた^{1~15)}。上下配線層間を接続する微小コントакト孔やビア孔に選択的にAlを堆積させることができ、次世代配線金属形成技術として重要な役割を果たすものと考えている。

この選択Al CVD技術では、基本的にはSiや金属などの導電性基板表面にAlが堆積し、 SiO_2 などの非導電性基板表面にはAlが堆積しない。さらに、Si上への堆積においてはSi表面の単原子層終端水素が重要な役割を果たしていることを明らかにしてきた。われわれは、

Si表面上の単原子層終端水素を極限薄さのレジストとして、これを電子ビームでパターニングし、終端水素の残った部分のみにAlを堆積できるのではないかと考え、これを「アトミックレジストプロセス」と名付け、開発した。

本稿ではまず、基礎となる選択Al CVD技術、選択成長メカニズムを説明する。つぎにSi表面上の単原子層終端水素を極限厚さのレジストと考えた「アトミックレジストプロセス」^{15~17)}によるAlパターニングを紹介し、その解像限界について議論する。

2. DMAH を用いた Al 選択成長

DMAH原料であるDMAHは、有機金属のひとつで、室温において約2Torrの蒸気圧をもつ無色透明の液体である。DMAHの特徴は、Al原子に二つの CH_3 基とひとつの水素原子が結合し、ある種の非対称分子構造をもっている点である。この非対称性によって、膜中への炭素汚染がなく、Si上への単結晶Al成長や選択性に優れた堆

積が可能になっている。しかし、有機金属の反応は金属原子に結合するアルキル基の種類や数、励起方法(熱、光、プラズマなど)により大きく異なるので新原料の検討や開発、また成長特性の一層の向上、さらに実用化に向けて残留酸素や水分の低減などの原料の高純度化、大量輸送に関する検討は重要な課題である。

Al成長には、ロードロック機構を備えた枚葉型の縦型減圧CVD装置³⁾を用いている。水素ガスでバーピングしたDMAHを石英反応管へ導入し、4インチウエハーにAlを成長させる。基板は、SUS製基板ホルダーに埋め込まれたヒーターにより加熱される。成長室は 3×10^{-8} Torrまで排気することができる。膜中への酸素、水分汚染を極力低減するために、配管のリーク量は 2×10^{-11} Torr·l/s以下に抑え、反応管内へ導入する水素ガスの露点は-100°C以下、残留酸素濃度は0.05ppm以下にしている。Alは酸化されやすいので、酸素・水分の低減は高純度Al堆積のために重要な点である。

Siウエハーは堆積前に以下の処理を施している。

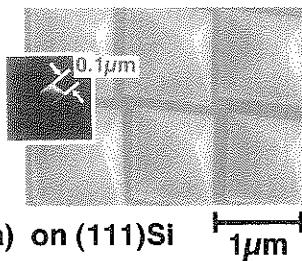
- (1) H₂SO₄ : H₂O₂ (4 : 1) 溶液で洗浄後、純水リーンス
- (2) HF : H₂O (1 : 50~1 : 100) 溶液で自然酸化膜を除去
- (3) 純水リーンス(典型的純水リーンス時間 t_R は、10min)

なお、純水リーンスに用いた超純水中の溶存酸素は0.04ppm、オーバーフローリーンス時で0.6ppmである。この希フッ酸+水洗処理により、Si表面は水素で終端される¹⁸⁾。表面終端水素は3で述べるようにAl選択成長に重要な役割を果たし、さらにこの単原子層終端水素は4のアトミックリソグラフィーにおけるアトミックレジストとしての役割を果たす。

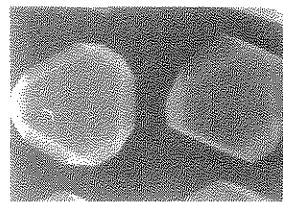
Si上へのAl堆積に関しては、結晶性、表面モルフォロジーともに優れたAlは、反応管圧力1.2Torr、DMAH分圧 3×10^{-3} Torr、基板温度270°Cのとき、得られている。Si上のコンタクト孔中への堆積速度は80nm/minである。堆積速度 D は $D = D_0 \cdot \exp(-E/kT)$ で表わされ、活性化エネルギー E は、230~350°Cで0.3eVであった。ESCA分析の結果、Al膜中には炭素、酸素不純物は測定されなかった。また、Al膜の抵抗率は約 $3\mu\Omega\text{cm}$ である。

DMAHとH₂を用いた熱CVDでは、AlはSiO₂などの絶縁膜上には堆積せず、Si基板上のみに選択的に堆積する。図1(a)(b)はSi上の熱酸化SiO₂コンタクト孔へ選択的に堆積したAlのSEM写真である。SiO₂上にAlの核を形成することなく、孔径約0.8μm、深さ約1μmのコンタクト孔を完全にAlで埋め込むことができる。

図1(a)(b)では、Alをコンタクト孔深さ以上に意識的にover-growthさせており、over-growth部分は単結晶を端的に示す結晶面が現れている。over-growth部分の形



(a) on (111)Si 1μm



(b) on (100)Si 1μm

図1 Si基板上のSiO₂コンタクト孔に選択的に成長したAl
Alはコンタクト孔深さ以上に意識的に成長させた。コンタクト孔の孔径は0.8μm、深さは1μm。over-growthしたAlの形状から(a)では(111)Si上に(100)Al、(b)では(100)Si上に(111)Alが単結晶成長していることがわかる。(a)挿入図は、0.1μmピラミッドである

から(111)Si上には(100)Al、(100)Si上には(111)Alが選択的に堆積していることがわかる^{2,5)}。

図2は、孔径0.3μm、深さ1μm(アスペクト比:3以上)のディープサブミクロンコンタクト孔への選択Al堆積結果である^{4,5)}。コンタクト孔内にボイドの発生なく、高アスペクト比のディープサブミクロンコンタクト孔を選択的に完全に埋め込むことが可能となっている。現在、最小孔径0.18μm(深さ:0.4μm)のコンタクト孔への選択堆積が可能となっている。

われわれはAl選択成長を微細MOSFETへ応用すると

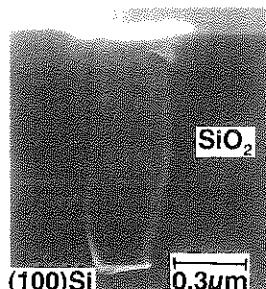


図2 0.3μmφコンタクト孔のAl選択成長
深さは1μmで、アスペクト比は3以上である

の観点で、(1) 単結晶 CVD-Al/Si 界面の熱処理耐性や接触抵抗評価^{1,5)}、ショットキー障壁高さ評価⁹⁾、さらに(2) MOSFET のソース / ドレイン領域およびゲート電極上に選択的に Al を堆積させ寄生抵抗成分を低減させる「完全自己整合メタライゼーション技術」の開発を行っている^{7,10)}。完全自己整合メタライゼーション構造においては、TiN 上に均一な Al を形成しなければならない。Al 堆積前に TiN 表面の自然酸化膜を除去する「ClF₃ を用いたプラズマレス・表面クリーニング技術」^{12~14)}を開発し、TiN 上に反射率 90% 以上の Al 膜形成に成功している。これらについては、末尾の文献を参照していただければ幸いである。

3. Al 選択成長メカニズム【表面電気化学反応モデル】

Si 上への Al 選択成長メカニズムについて、われわれは図 3 に示す表面電気化学反応モデル (Surface Electrochemical Reaction Model) を提案し、このモデルの実験的検証を行ってきた^{3~6,8)}。このモデルの重要な 3 要素は、(1) 表面上に存在する自由電子の表面反応への触媒作用、(2) 表面終端水素原子、(3) 表面終端水素原子と CH₃ 基の選択反応である。

図 3 に示すように、希フッ酸 + 水洗処理を行うと、Si 表面は水素原子で終端されている¹⁸⁾。(100)Si 表面を終端している Si-H₂ および Si-H は、それぞれ 410°C と 535°C で脱離¹⁹⁾するといわれている。したがって、成長温度 270°Cにおいて、Si 表面は水素で終端されていると考えられる。

DMAH 分子が、水素終端された Si 表面上に到達すると、Si 表面の自由電子の触媒作用によって Al-CH₃ 結合が弱められ（あるいは切断され）、終端 H 原子と CH₃ 基が反応して CH₄ 分子が生成し、Al が成長する（図 3(b)）。

つぎに、DMAH の Al-H 結合エネルギーは、Al-CH₃ 結合より大きい²⁰⁾ので、Al 成長後も Al-H は残り、Al 表面は水素で終端された状態になる。いったん、Al が成長すると、図 3(b)(c) の反応が持続的に生じ、Al が成長する。DMAH から Al を生成する場合、DMAH 中の H 原子のみでは H 原子数が不足するが、不足分の H 原子は加熱された表面上での自由電子の触媒作用による水素分子の解離により供給されると考えられる。

一方、SiO₂ 上での反応を考えると、まず SiO₂ 上には終端 H 原子が存在しない。また、表面に自由電子が存在しないので大量の水素を供給しても表面で解離せず、DMAH と H₂ は脱離するだけである。したがって、Al は堆積しない。

表面自由電子の関与に関してつぎの実験結果を得ている。(1) Al は、Si, TiN, Ti, Ti シリサイドなど電気的に導電性表面に堆積し、非導電性の SiO₂, PSG, BPSG, SiN 上には堆積しない。(2) 非導電性表面上でも、rf プラズマから自由電子を供給すると Al が堆積する⁵⁾。(3) 成長初期における核形成密度は、p 形 Si より n 形 Si 基板上のほうが大きい。

図 4 は、種々の不純物濃度をもつ(111)Si 基板上での堆積初期における Al 核密度を示している¹⁰⁾。成長温度 270°Cにおける真性キャリア密度($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)より大きい電子濃度をもつ n 形基板では、成長初期の核密度が増大し

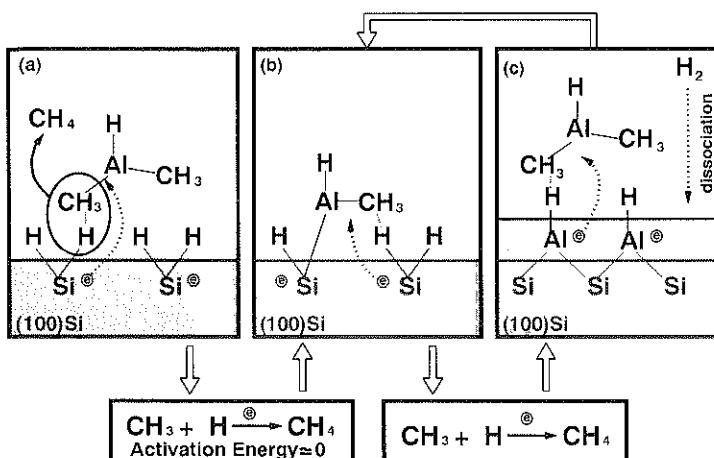


図 3 Al 選択成長メカニズム（表面電気化学反応モデル）
このモデルの 3 要素は、 e^- 表面の自由電子、
 w 表面終端水素、 e 終端水素とメチル基の選択
反応である

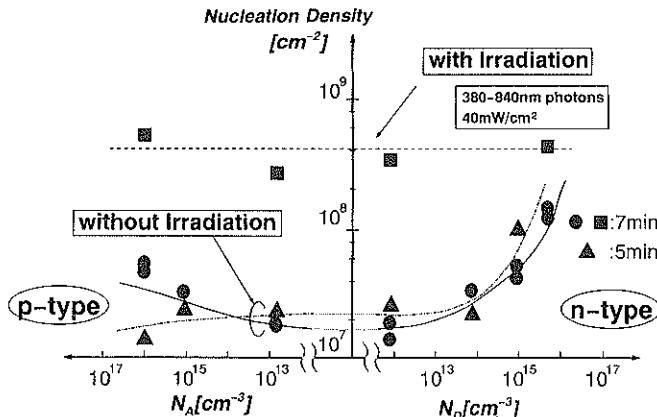


図4 成長初期におけるAl核密度と(111)Si基板キャリア濃度の関係
横軸は室温におけるキャリア濃度である

ている。また、光照射(ハロゲンランプ、40mW/cm²)を照射すると、初期核密度は一定になる。光照射によって表面に電子が生成されるので表面反応が促進されると考えている。このように定量的にも表面自由電子の表面反応への寄与が明らかになっている。

つぎに、表面終端水素の関与についてつぎの結果が得られている。希フッ酸処理後の水洗時間(t_R)を変化、あるいは成長前に基板を成長温度以上に加熱し、意識的に終端水素の状態を変化させて、Al成長を行った⁴⁾。希フッ酸処理後の水洗時間を変化させてAl堆積(膜厚:850~950nm)し、単結晶Al膜のX線ロッキングカーブの半値幅($\Delta\theta$)は、HF処理後の水洗時間 $t_R=10$ 分のとき、最小になった。すなわち、 t_R が短くSi表面にF原子が残っていたり、 t_R が長く自然酸化膜が形成されると $\Delta\theta$ は大きくなり、結晶性は劣化した。また、図5は水

洗時間を10分とし、堆積前にSi基板を反応管内で加熱しその後Alを堆積したときのX線ロッキングカーブの半値幅を示している。Si-H₂は410°C、Si-Hは535°Cで脱離する¹⁹⁾といわれている。成長前にSi基板を350°C以上に加熱、すなわち終端水素を意識的に脱離させると、 $\Delta\theta$ は大きくなり結晶性は劣化した。これらの結果は、Si表面の終端水素がAl選択成長に積極的に関与していることを示している。また、Si表面の終端水素とDMAHのCH₃基との反応は、FT-IR ATR法によって観測されている²⁰⁾。以上述べたように、Al堆積結果からも表面電気化学反応モデルを支持する結果が得られている。

4. 原子層水素レジストプロセスによる選択Alパターニング

Siデバイスの物理的性能限界を突破する可能性を秘めているSingle Electron Transistor(SET)²²⁾のようなナノメータ/アトミックスケールデバイスの試作、さらにその集積化のためには、最小加工寸法0.01μm(10nm)以下の安定した加工技術が必要である。島状金属粒を用いる手法は、基礎的研究段階において有用な知見を与えたが、制御性あるプロセス技術としては問題がある。また、STMマニピュレーションは原子オーダ加工の可能性をもっているが、スループットが極端に低いので、スループット向上の可能性のある新しいナノメータ・リソグラフィー技術を開発しなければならない。

電子ビームは最小0.5nmまで絞ることが可能²³⁾であり、ナノメータ加工においても電子ビーム露光技術は適用可能と考えられる。しかし、たとえ電子ビームを絞ったとしても、従来の有機レジストを用いたプロセスでは、レジスト内部での2次電子の発生、あるいはポリ

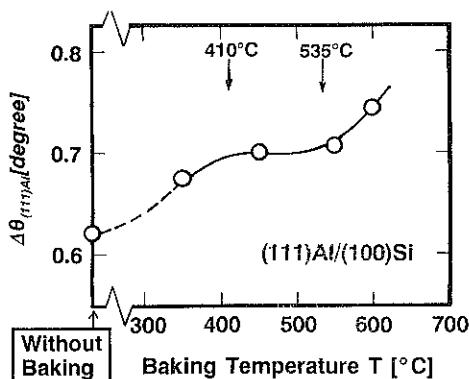


図5 成長前の基板加熱温度と堆積した単結晶Al膜のX線ロッキングカーブの半値幅の関係
成長前の加熱時間は30分、Al成長温度は270°Cである

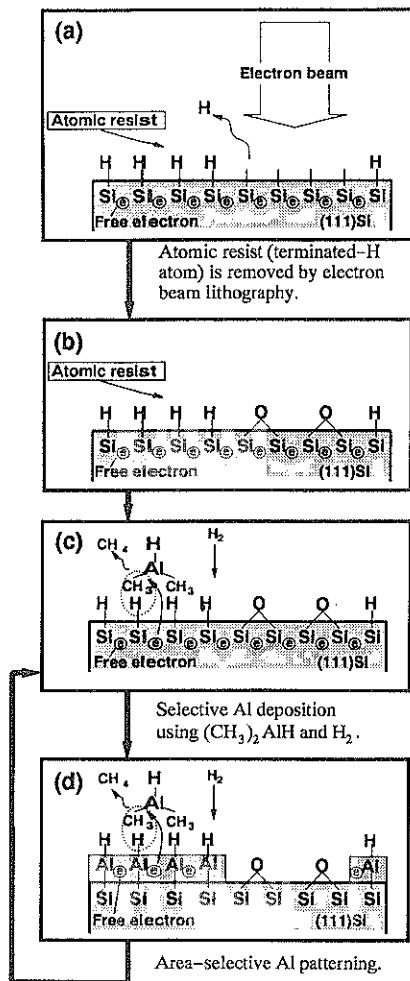


図6 アトミックレジストプロセス

マー化したときの有機レジスト分子の大きさのために、加工限界は10~20nm程度といわれている。そのため、

膜厚が薄く、理想的には単原子層厚さの無機レジストの開発が必要となる。さて、従来の有機レジストの場合、レジストの「厚さ」が果たした役割は、レジスト工程後のエッチングや堆積工程におけるマスク効果である。したがって、単原子層厚さであって、かつマスク効果も両立する「現像+堆積/エッチング」技術の開発が必要となる。

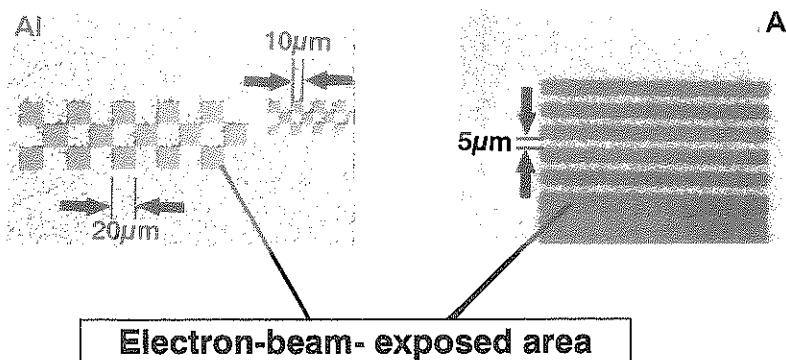
われわれの提案している「アトミックレジストプロセス」は、Si表面上の単原子層終端水素をアトミックレジストと考え、これを電子ビームでパターニングし、終端水素の残った部分のみにAlを選択的に堆積させるものである。

具体的な手順を図6に示す。

- (1) [アトミックレジストの形成] 希フッ酸+水洗処理により、(111)Si表面を水素終端する(図6(a))。
- (2) [電子ビームリソグラフィ] 電子ビームを水素終端Si表面に照射する。電子ビームの照射された部分の終端水素は脱離し、電子ビーム露光装置(JEOL, JBX-5DH/U)からAl CVD装置へ大気中を移送させる際にnmオーダーの酸化膜が形成される(図6(b))。
- (3) [選択Alパターニング] DMAHと H_2 を用いた減圧CVD法により、終端水素の残った部分のみにAlを選択的に堆積させる(図6(c)(d))。

電子ビーム照射によって、単原子層終端水素は脱離し、大気中で酸化することが知られている²⁵⁾。したがって、Al成長反応が図3に示すものであるならば、電子ビーム照射によって終端水素が脱離し酸化された部分へAlは堆積せず、終端水素の残った部分のみにAlが堆積すると考えられる。実際に電子ビーム照射により終端水素層をパターニングし、Si表面上にAlパターンや細線の形成に成功している。

図7はアトミックレジストプロセスによって選択Al

図7 アトミックレジストプロセスによる選択Alパターニング
Al膜厚は400nmである

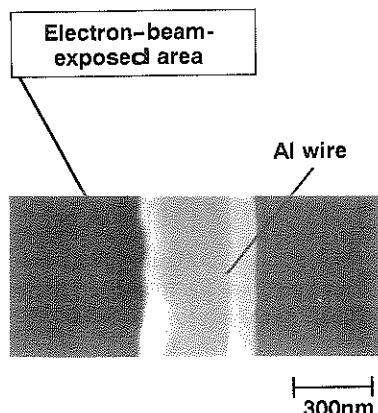


図8 アトミックレジストプロセスによるAl細線の形成

パターニングを行った結果である。用いた基板は、n形、 $1\sim2\Omega\text{cm}$ 、(111)Siである。電子ビーム露光条件は、加速電圧25kV、ビーム径0.8μm、ビーム電流8nA、電子ドーズ量 $9\times10^{17}\text{electrons/cm}^2(0.15\text{C/cm}^2)$ である。Al選択成長は270°Cで行い、膜厚は400nmである。Alは終端水素の残った部分のみに堆積し、電子ビームを照射した部分には堆積しなかった。Alパターンはドーズ量が $3\times10^{16}\text{electrons/cm}^2(0.005\text{C/cm}^2)$ 以上のとき形成することができた。図8は、Al細線を形成した例である。このときの電子ビーム露光条件は、電圧50kV、ビーム径0.13μm、ビーム電流0.5nA、ドーズ量 $1.9\times10^{18}\text{electrons/cm}^2(0.3\text{C/cm}^2)$ である。

また、 O_2^+ や Ar^+ イオンビームを用いても選択Alパターニングは可能であった。 O_2^+ イオンビームの場合、加速電圧15kVで $3\times10^{14}\text{ions/cm}^2$ 以上のとき、Alパターンを形成することが可能であった。

従来、電子ビームを利用したナノメータ加工に関して、電子ビーム照射部分に真空チャンバー中の炭素が吸着することを利用してコンタミネーション・レジスト法²⁶⁾や電子ビーム照射により基板原子を蒸発させナノオーダーの溝を形成する方法²⁷⁾が報告されている。しかし、これらの手法における電子ドーズ量は、 $10\sim10^3\text{C/cm}^2$ と非常に大きい。これに対して、アトミックレジストの場合、パターニングに必要なドーズ量は $0.005\sim0.6\text{C/cm}^2$ と低いドーズ量で十分である。

つぎに、単原子水素をアトミックレジストとして用いたプロセスの分解能について議論する。従来の有機レジストを用いた場合、解像度を決めている要因は以下の四つである。

- ① 電子ビーム径
- ② レジスト内部での電子の散乱
- ③ 基板からの反射電子（高エネルギー反射電子および低エネルギー2次電子）
- ④ ポリマー化したレジスト分子の大きさ

通常の有機レジストプロセスでは、仮に①の電子ビーム径が無視できるとしても、②～④の原因で解像度の限界は $10\sim20\text{nm}$ であるといわれている。

レジスト厚さを極限まで薄くした場合、有限のレジスト厚さに起因する②および④の原因は排除できる。③の反射電子の影響について考える。Si-Hの結合エネルギーは $2\sim3\text{eV}$ であるので、高エネルギー反射電子および表面に到達する数eVの2次電子の両方が問題となる。2次電子には2種類が考えられる。Si基板中で発生する2次電子[a]と表面で発生する2次電子[b]である。2次電子のエネルギーは数eV程度なので、Si基板中で発生した2次電子[a]は表面まで到達せず、解像度に影響を与えない。表面での2次電子[b]の発生領域は 3nm^2 以下²⁸⁾といわれている。したがって、2次電子による解像度劣化は 2nm 以下と考えられる。一方、高エネルギー反射電子の発生領域は 25nm^2 程度²⁸⁾といわれており、これによる解像度の劣化は 5nm 程度となる。したがって、③の原因による解像度劣化は 5nm 程度である。現在電子ビーム径は $0.5\text{nm}\phi$ まで絞ることが可能なので、レジスト厚さを極限まで薄くしたアトミックレジストプロセスにより理想的には、 10nm 以下の加工が可能となると考えられる。

選択Al成長において、横方向成長はAlの線幅を増大させてしまう。現時点では、横方向成長についての定量的検討は行っていないが、基板結晶方位を制御することで横方向成長を抑制し膜厚方向のみへの方向性成長が可能であると考えられる。今後、方向性成長制御という観点での研究によりアトミックレジストプロセスを発展させる必要がある。

本プロセスにおいて、Si表面の終端水素は単原子層厚さであるが、表面選択反応を積極的に利用することによりマスク効果を備えていることが明らかになった。アトミックレジストの厚さは単原子層オーダーであり、ナノメータスケール加工の可能性をもっていると考えている。また、本プロセスとは対の関係にある表面選択エッチング技術を用いた「現像+エッチング」型のアトミックレジストプロセスの開発が必要である。

5. まとめ

本稿では、DMAHと H_2 を用いたAl選択成長技術、選択成長メカニズム、さらにSi表面の単原子層終端水素をアトミックレジストとして用いた「アトミックレジストプロセス」について紹介した。DMAHを用いた選択Al CVD技術は選択性に優れ、かつSi上への単結晶成

長を実現し、さらにナノメータAl加工技術としての可能性をもっており、現時点において他の有機原料に優る特長を有している。

今後、成長技術としては、「表面反応の制御」といった観点の研究が必要である。たとえば、電子親和力や仕事関数などの定量的物理量で「表面電子化学反応エネルギー・バンドダイアグラム」を描くことにより、表面反応の見通しを良くし、表面反応の制御や原料分子の設計を行っていく必要がある。そのためには、CVD研究者がだれでも使える表面反応シミュレータの開発が必要である。

また、微細MOSFETの性能追求やデバイス応用の観点からは、単結晶Al/Si界面の「微細金属/半導体」状態図や金属/半導体の接触抵抗はどこまで低下されるかといった抜本的検討、さらにAl CVD装置の実用化へ向けたAl CVD堆積前のドライクリーニング技術や実用化装置の開発が必要であると考えている。

謝 辞

本研究の一部は、東北大学電気通信研究所附属超高密度高速知能システム実験施設で行われた。関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura, N. Mikoshiba, S. Matsumoto, T. Asaba, T. Marui and T. Kajikawa : 1990 Symp. on VLSI Tech., Honolulu, 1990 (1990) p. 5.
- 2) K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and N. Mikoshiba : Appl. Phys. Lett. **57**, 1221 (1990).
- 3) 坪内和夫, 益一哉: 電子情報通信学会技術報告書 SDM90-176 (1991) p. 1.
- 4) K. Tsubouchi, K. Masu, K. Sasaki and N. Mikoshiba: 1991 IEEE Int. Electron Devices Meeting, Washington, DC. (1991) p. 269.
- 5) K. Tsubouchi and K. Masu : J. Vac. Sci. & Technol. **A10**, 856 (1992).
- 6) K. Tsubouchi and K. Masu : Thin Solid Films **228**, 312 (1993).
- 7) K. Tsubouchi and K. Masu : Proc. of 3rd IUMRS Int. Conf. on Advanced Materials, 1993 : Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **14B**, 1327 (1994).
- 8) 坪内和夫, 益一哉: 応用物理 **62**, 1225 (1993).
- 9) K. Masu, H. Matsuhashi, M. Yokoyama and K. Tsubouchi : Proc. of the Advanced Metal. for ULSI Appl. in 1993 (1994) p. 301.
- 10) K. Masu, M. Yokoyama, H. Matsuhashi and K. Tsubouchi : Appl. Surf. Sci. **79/80**, 237 (1994).
- 11) K. Masu and K. Tsubouchi : Proc. of the Advanced Metal. for ULSI Appl. in 1994 (1995) p. 477.
- 12) K. Tsubouchi and K. Masu : Proc. the 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing, Kyongju, Korea, 1995, to be published.
- 13) 松橋秀樹, 鄭周赫, 後藤晶央, 横山道央, 益一哉, 坪内和夫: 春季応用物理学会 29p-K-9 (1995).
- 14) 鄭周赫, 松橋秀樹, 後藤晶央, 横山道央, 益一哉, 坪内和夫: 春季応用物理学会 29p-K-10 (1995).
- 15) K. Tsubouchi, K. Masu and K. Sasaki : Ext. Abs. of 1992 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Tsukuba (1992) p. 208.
- 16) K. Tsubouchi, K. Masu and K. Sasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 278 (1993).
- 17) K. Masu and K. Tsubouchi : J. Vac. Sci. & Tech. **B12**, 3270 (1994).
- 18) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Pagahavachari : Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- 19) M. Liehr, M. Offenberg, S. R. Kasi, G. W. Rubloff and K. Holloway : Ext. Abs. of the 22nd (1990 Int.) Conf. on Solid State Devices and Materials, Sendai (1990) p. 1099.
- 20) 山本明夫: “有機金属化学—基礎と応用—”, 第3章 (裳華房, 1982).
- 21) K. Kawamura, S. Ishizuka, H. Sakaue and Y. Horiike : Tech. Dig. of Int. Workshop on Science and Tech. for Sur. Reaction Process, Tokyo (1992) p. 91.
- 22) K. K. Likharev : IBM J. Res. Develop. **32**, 144 (1988).
- 23) A. N. Broers : Appl. Phys. Lett. **22**, 610 (1973).
- 24) A. N. Broers : Appl. Phys. Lett. **33**, 392 (1978).
- 25) T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, H. Ito and S. Wakao : J. Appl. Phys. **68**, 2187 (1990).
- 26) A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo and N. D. Wittels : Appl. Phys. Lett. **29**, 596 (1976).
- 27) M. Isaacson and A. Murray : J. Vac. Sci. Technol. **19**, 1117 (1981).
- 28) 日本工業新聞社: “電子イオンビームハンドブック” (1986) p. 620.