# SiC 基板表面の平坦化技術

## 土田秀一・直本保・鎌田功穂・泉邦和

電力中央研究所 電 240 0196 神奈川県横須賀市長坂 2 6 1

(2000年7月5日受理)

#### The Effects of H<sub>2</sub> and HF Treatments on SiC Surfaces

Hidekazu TSUCHIDA, Tamotsu JIKIMOTO, Isaho KAMATA and Kunikazu IZUMI

Central Research Institute of Electric Power Industry 2 6 1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240 0196

(Received July 5, 2000)

The effects of H<sub>2</sub>- and HF- on SiC {0001} surfaces interms of morphology and adsorbates have been investigated. High temperature annealing in a H<sub>2</sub> ambient produces a flat surface without macro-step bunching for on-axis 6H-SiC (0001) and 8 °off 4H-SiC(0001). Fourier-transformed infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectra show that surface Si-H bonds are formed on 6H-SiC(0001) and surface C-H bonds are formed on SiC(0001) by H<sub>2</sub> treatments. The sequence of thermal oxidation and HF etching also produces on-axis 6H-SiC(0001) with a stepped morphology; however, the density of surface Si-H bonds on the SiC(0001) surface after this treatment is lower than our detection limit. The chemical characteristics of surface Si-H bonds on SiC(0001) formed by H<sub>2</sub> treatment has also been discussed.

## 1.はじめに

近年,次世代のパワー半導体素子用材料としてシリコ ンカーバイド(SiC)単結晶が注目され,Siの性能限界 を超えるSiC素子の報告例が相次いでなされている<sup>1)</sup>。 さらなるSiC素子の高性能化のためには,SiC単結晶の 結晶欠陥の低減や酸化膜界面の高品位化などの技術開発 が望まれる。これらの技術開発のための基礎技術として, 清浄かつ平坦なSiC表面を得るための表面処理技術や表 面評価技術を確立することは重要である。

SiC の気相エピタキシャル成長においては,基板の研 磨工程に起因する研磨痕(スクラッチ)やダメージ層の 除去ならびに平坦化を目的に,前処理として1500 前 後の水素ガス処理が用いられている。水素ガス処理によ って得られるモフォロジーは,処理条件(温度,圧力) のみならずポリタイプ,結晶面方位によっても異なるこ とが知られており<sup>2,3)</sup>,エピタキシャル成長表面のモフ ォロジーにも大きな影響を及ぼす。

一方,エピタキシャル基板を使用する場合には,表面

層の除去を目的に,熱酸化/HF処理(犠牲酸化処理) が用いられることがある。また,通常の SiC 表面の洗浄 においては, Si プロセスで使用されている RCA 洗浄が 流用されることが多い<sup>4)</sup>。これらの化学的表面処理の効 果は, SiとSiCでは大きく異なることが予想されるが, SiC に対する表面処理効果,面方位依存性に関しては不 明な点が数多く残されている。また, SiC の表面結合種 としては, Si-H, C-H, O-H, Si-O-Si などが期待される が、これらについての各種表面処理に対する挙動は明ら かになっていない。特に, SiC(0001)面と(0001)面に おいては,これらの結合種に大きな面方位依存性が存在 すると期待され,表面処理の効果の同定や表面結合種の 制御を行う上で,それらの挙動を把握することは重要で あると考えられる。また,水素ガス処理や水素雰囲気中 での冷却によって得られる SiC 表面の Si-H, C-H 種の 挙動を把握することは,エピタキシャル成長プロセス制 御の観点からも有用と考える。

本稿では,水素ガス処理,熱酸化/HF処理後の SiC 表 面のモフォロジー,ならびに FTIR-ATR を用いた SiC 表 面の結合種に関する我々の研究を紹介する。

E-mail: tsuchida@criepi.denken.or.jp

### 2.実験

水素ガス処理は、2種(横型コールドウォール、縦型 ホットウォール)のSiC気相エピタキシャル成長用の CVD炉を用いて行った<sup>5)</sup>。水素ガスは、それぞれゲッタ ー精製器、パラジウム透過膜により精製後にCVD炉に 導入した。処理時間は30~60分とした。試料はサセプ タ上に設置し、高周波誘導加熱により所定温度に加熱し た。温度測定は、横型コールドウォール炉の場合には試 料面、縦型ホットウォール炉の場合にはサセプタ上面に 対して、パイロメータを用いて行った<sup>5)</sup>。なお、両CVD 炉ともに、高温部にSiCコーティング未処理の炭素部材 を使用していることから、水素ガス処理中の雰囲気中に はハイドロカーボン種が導入されているものと推測され る。水素ガス処理後のモフォロジーの評価は原子間力顕 微鏡(AFM)を用いて行った。

SiC 表面の結合種の評価には, FTIR-ATR 分析を用い た<sup>6~8)</sup>。全反射エレメントとして, Ge プリズム(35×10 ×1 mm)を使用した。プリズム端面のベベル角度(赤 外光入射角度)は60 ℃した。試料として直径35 mm の SiC 単結晶ウエハを半割にし, SiC 単結晶の c 軸が垂 直になるようにGeプリズムの両面に接触させた。SiC 試料と Ge プリズム間の締め付けは,トルクドライバー を用いて調節した。この構成では,入射赤外光がSiC試 料と Ge プリズムとの界面で全反射を繰り返し, 全反射 時に SiC 試料表面に存在する結合種の分子振動により赤 外光が減衰される。また, Ge プリズムを用いた ATR の 構成(外部反射)では,赤外光の全反射が試料の片面で 行われるため, SiC 単結晶の(0001)面と(0001)面の 情報を分離することが容易である。測定にはNicolet model-740 または magna 760 を使用し,赤外光の検出に は,液体窒素によって冷却された HgCdTe 検出器を使用 した。

## 3.結果

#### 3.1 モフォロジー

3.1.1 on-axis 6H-SiC( 0001 )

Fig.1(a)は,縦型ホットウォール炉における水素ガス処理後の on-axis 6H-SiC(0001)表面の AFM 像を示す。 水素ガス処理は1 atm,1550 にて行った。試料表面には規則化された原子ステップ列が観測されている。ステ ップの多くは単一の Si-C バイレイヤーの高さ(0.25 nm) に相当しており,水素ガス処理によって,平坦化された 結晶面が得られることが確認できる。また,少数ではあ るが,数個の Si-C バイレーヤーの高さに相当するステ ップの存在も確認される。水素ガス処理の条件によって は,6個のSi-Cバイレイヤーの高さ(1ユニットセルに 相当)のステップが支配的に形成される場合もあること が報告されている<sup>3</sup>。

Fig.1(b)は、上記と同様な水素ガス処理後に、熱酸 化を行い、その熱酸化膜をHFにより除去した表面の AFM像を示す。熱酸化は1100 にて30分のドライ酸 化とした。HF処理には、バッファードフッ酸を用いた。 熱酸化/HF処理後の表面においてもステップ列が残存 している。この場合のステップの多くは、いくつかのSi-Cバイレイヤーがバンチングした状態になっている。 STM観察においても熱酸化/HF処理後の6H-SiQ 0001) 面よりステップ構造が観察されており、6H-SiCの積層 周期を反映するように、3個のSi-Cバイレイヤーの高 さ(0.75 nm)の整数倍に相当するステップの存在比率 が高いことが報告されている<sup>9</sup>。HF処理では酸化膜の



Fig. 1 AFM images of on-axis 6H-SiC(0001) surfaces, taken after (a) H<sub>2</sub> treatment at 1550 and (b) a sequence of thermal oxidation and HF etching.

みが選択的にエッチングされることから,熱酸化によっ て,このようなステップ構造が酸化膜/SiC界面に形成 されているものと考えられる。なお,同様な熱酸化/HF 処理後のSi(111)表面は撥水性を示すが,SiC(0001) 表面の場合には親水性であることが特徴的である。

3.1.2 8 °off 4H-SiC( 0001 )

4H-SiC のホモエピタキシャル成長には,(1120)方向 に8 程度のオフ角度を導入した基板が主に使用されて いる。エピタキシャル成長の前処理としての水素ガス処 理には,平坦化と同時にピットの抑制が重要となる。ま た,水素ガス処理はガス状のハイドロカーボンとSi元 素を生成することから,特にSiの融点以上での水素ガ ス処理を行う場合には,表面におけるSiの凝集(ドロ ップレット)の発生を防ぐ必要が生じる。Siドロップ レットの抑制には,雰囲気中にハイドロカーボン種を導 入したり,Siの蒸発速度を増加させるために雰囲気圧 力を下げることが有効とされている<sup>2,10</sup>。

縦型ホットウォール炉において, 0.04 atm, 1400 程 度の水素ガス処理によって、マクロステップバンチング の観察されない平坦な 8 off 4H-SiC(0001) 表面が得ら れることが確認された。この場合においても AFM によ リ原子ステップが観測されるが,オフ角度が8℃大き いため,ステップ間隔は非常に狭くなる。なお,水素ガ ス処理前にみられた研磨痕は、ほぼ完全に消失している。 同様な水素ガス処理後に,超高真空チャンバーに試料を 導入し,低速電子線回折(LEED)測定を行ったところ, (1×1)のスポットが観察された。我々の実験では,こ のような低圧力下の水素ガス処理を適用することによ リ,比較的高圧力下の水素ガス処理を適用した場合に比 べて,ピットの少ないエピタキシャル成長面が得られて いる11)。なお,エピタキシャル成長面の平坦性は成長条 件にも強く依存するとともに,表面層の組成や構造は成 長温度からの冷却の仕方にも依存する。

#### 3.2 表面結合種

#### 3.2.1 水素ガス処理

**Fig. 2**に,横型コールドウォール炉における水素ガス 処理後の C-H 振動領域, Si-H 振動領域における on-axis 6H-SiQ 0001)面の FTIR-ATR 分析結果を示す。水素ガ ス処理の雰囲気圧力は 1 atm とした。C-H 振動領域[Fig. 2 (a)]からは,表面のコンタミネーションとしてのハ イドロカーボン種による吸収(CH<sub>3</sub> 非対称伸縮: 2961 cm<sup>-1</sup>,CH<sub>2</sub> 非対称伸縮: 2928 cm<sup>-1</sup>,CH 伸縮: 2901 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub> 対称伸縮: 2879 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> 対称伸縮: 2857 cm<sup>-1</sup>) が観測されるものの,処理条件による明確な変化は観測 されなかった。一方,Fig. 2 (b)のように,水素ガス処 理後には各種の明確な Si-H 振動が観測され,それらは 強い処理温度依存性を示したい。

800 の水素ガス処理後の6H-SiC(0001)面からは 2140,2180,2220,2290 cm<sup>-1</sup>を中心とする Si-H 振動に よるブロードな吸収が観測された。Lucovsky によって 示された Si-H 振動周波数とバックボンド原子の電気陰 性度の相関より<sup>12)</sup>,2180,2220,2290 cm<sup>-1</sup>の吸収は Si 原子にそれぞれ酸素原子が1,2,3個結合した Si-H 種 によるものが主であると考えている<sup>6)</sup>。また,その他の Si-H<sub>2</sub>種や Si-H<sub>3</sub>種の混在の可能性も考えられる。900 の水素中熱処理後には,2134 cm<sup>-1</sup>付近に3個の分裂し たピークを持つ強い吸収が現れた。2180,2220,2290 cm<sup>-1</sup> の吸収の消滅は,表面に残留していた酸化物が高温水素 ガス中で除去されたこととして理解できる。2134 cm<sup>-1</sup> 付近に見られた分裂した鋭いピークをもつ吸収は,1000



Fig. 2 ATR spectra of on-axis 6H-SiC(0001) after H<sub>2</sub> treatment at various substrate temperatures. (a) C-H stretching modes and (b) Si-H stretching modes.

の水素中熱処理後には 2129 cm<sup>-1</sup> にピークを持つ単一 の細い線幅(半値幅: 2.0 cm<sup>-1</sup>)の吸収となった。吸収 ピークの単一化,半値幅の縮小は,ある 1 つの表面構造 によって,Si-H 結合の状態が高度に規則化されたこと を示している。観測された Si-H 振動周波数は,理想的 に水素終端された S(111)面上から観測される Si-H 結 合(Si<sub>3</sub>Si-H)の振動周波数(~2087 cm<sup>-1</sup>)<sup>3-15)</sup>に比較し て高周波数側にシフトしている。このことは,観測され た Si-H 結合のバックボンド原子が Si よりも大きな電気 陰性度をもつことを示唆している<sup>12)</sup>。以上のことから, 2129 cm<sup>-1</sup>に見られた Si-H 結合は,3 個の炭素原子が結 合した SiH(C<sub>3</sub>Si-H)であると考えている。1100 以上 の水素ガス処理においては,2129 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが ブロードになっているが,このことは(0001)面の何ら かの構造変化を示唆している。

水素ガス処理後のC-H振動領域における6H-SiC (0001)面に対する FTIR-ATR 分析結果を Fig. 3(a) に 示す。1000 1200 での水素ガス処理後には,2850 cm<sup>-1</sup> に極めて鋭い半値幅をもった C-H 伸縮振動が観測され た。1100 の水素ガス処理後に2850 cm<sup>-1</sup>に観測され た C-H 伸縮振動の半値幅は, 1.6 cm<sup>-1</sup>と求められた<sup>7)</sup>。 この半値幅は、コンタミネーションとしてのハイドロカ ーボン種のそれと比較して極端に細いばかりでなく,こ れまでに水素化ダイヤモンド表面上から観測された C-H 伸縮振動<sup>16,17)</sup>よりも細い。このことは,観測された C-H 結合が、(000i)面の表面構造によって高度に規則化さ れた状態にあることを示している。さらに,2850 cm<sup>-1</sup> の C-H 伸縮振動は, Fig. 2(a)のように水素ガス処理後 の(0001)面からは観測されていない。一方, Fig. 3(b) に示すように、(0001)面とは対照的に水素ガス処理後 においても(000i)面からは Si-H 振動は観測されない。 この明確な C-H, Si-H 振動の面極性依存性は, これら の結合種が SiQ 0001 } の面極性を強く反映しているこ とを示す。

理想的 SiC 表面においては,(0001)面では Si 原子, (0001)面では C 原子が最表面に配置され,それぞれの 最表面原子は表面と垂直に1つずつのダングリングボン ドを持つ。(0001)面からの鋭い C-H 振動の観測,なら びに(0001)面からの鋭い Si-H 振動の観測は,これら の結合種がそれぞれの結晶面の表面原子を終端するもの として理解される。

FTIR-ATR 測定では Si-H, C-H 結合の水素ガス処理温 度による強い依存性が確認され,6H-SiC(0001)面にお いては1100 以上の場合に Si-H 振動のブロード化が観 測されたのにもかかわらず,AFM 観察では,Fig.1(a) に示したように,より高温の水素ガス処理においても平



Fig. 3 ATR spectra of on-axis 6H-SiC(0001) after H<sub>2</sub> treatment at various substrate temperatures. (a) C-H stretching modes and (b) Si-H stretching modes.

坦な表面像が得られている。このことは,FTIR-ATR に より観測される Si-H, C-H 結合の振動周波数や半値幅 が表面原子の結合状態やその完全性(平坦性)の情報を 含むのに対し,我々の AFM 観察では,水平方向の分解 能が低いためにテラス内の微視的な構造の情報を捉えて いないことに起因していると考えられる。今後は,より 高分解能な走査トンネル顕微鏡(STM)などを用いた 表面構造の微視的観察と Si-H, C-H 結合の振動周波数 や半値幅との対比などを通じ,これらの結合種のより詳 細な理解を得ることが重要である。

また,水素ガス処理後の SiQ 0001),(0001)面が(√3 ×√3) R 30 構造を示す場合があることも報告されてい る<sup>18,19</sup>)。Starke らは,彼らが得た(√3×√3) R 30 構造 はエピタキシャル状に形成されたシリケート(Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 層によることを報告している<sup>20</sup>)。我々のFTIR-ATR 測定 では,適当な水素ガス処理後の表面からはSi-O-Si 結合 による振動は確認されていないが,水素ガス処理は,そ の処理条件や,ガス組成(ハイドロカーボン分圧,残留 酸素)などによっても影響を受けると考えられるため, これらと表面構造の関係の解明,表面の完全性の向上な どが必要と考える。

3.2.2 化学溶液処理

**Fig. 4**は,熱酸化後(酸化温度:1100 ,酸化膜厚: ~4 nm)およびHF処理後のon-axis 6H-SiQ(0001)面か らのSi-O-Si伸縮振動領域(1000 1400 cm<sup>-1</sup>)における p偏光 ATR スペクトルを示す。熱酸化前には,1550 にて水素ガス処理を行った。熱酸化処理後にはSi-O-Si 非対称伸縮振動のLOモード(1250 cm<sup>-1</sup>),TOモード (1070 cm<sup>-1</sup>)による吸収が確認される<sup>21)</sup>。なお,1310 cm<sup>-1</sup> 付近に見られるブロードな吸収は,SiCのtwo-phonon lattice band(TO+LA)<sup>22</sup>に起因するものである。これに対 して,HF処理後の6H-SiQ(0001)面からは,Si-O-Si 振 動は観測されず,熱酸化によって形成された Si-O-Si 結 合はHF処理によって観測限界以下に除去されている。

**Fig. 5**は,熱酸化/HF 処理後の on-axis 6H-SiQ 0001), (0001)面からの p 偏光 ATR スペクトルを示す。Si-H 伸縮振動(2000 2300 cm<sup>-1</sup>)とみられる吸収は確認され ない。同様な HF 処理後の St(111),(100)表面からは 強い Si-H 振動が観測されるが,今回得られた HF 処理 後の SiQ 0001)表面上の Si-H 結合量は観測限界以下で あったといえる。C-H 伸縮振動領域(2800 3000 cm<sup>-1</sup>)



Fig. 4 ATR spectra taken from on-axis 6H-SiC(0001) after
(a) thermal oxidation at 1100 and (b) subsequent
HF etching. The thickness of the thermal oxide film is ~4 nm.

からは,コンタミネーションとしてのハイドロカーボン 種 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) による吸収が観測されている。同様な 処理後の SiQ 0001) 面の表面 C 原子は主に C-H 結合に よって終端されている可能性が高いことが X 線光電子 分光 (XPS), LEED の結果により報告されている<sup>23</sup>)。表 面 C 原子を終端する C-H 結合による吸収が, コンタミ ネーションとしてのハイドロカーボン種による吸収によ って覆い隠されている可能性はあるものの,1000 以 上の水素ガス処理によって得られたような特徴的な C-H 吸収は確認されないことから,今回得られた HF 処理後 の SiQ 0001) 面は規則的に C-H 終端された状態になっ ていないと考えられる。O-H伸縮振動領域(3000 4000 cm<sup>-1</sup>)においては,水分子によるブロードな吸収(3000 3500 cm<sup>-1</sup>)の他に,(0001)面から3550 cm<sup>-1</sup>付近に吸 収ピークが認められる。これに対して,3550 cm<sup>-1</sup>付近 の吸収ピークは(000i)面からは確認されてない。この ことより,(0001)面に比較的多く形成される O-H 種が 存在するものと考えられる。Starke らは,高分解能電子 エネルギー損失分光(HREELS)による O-H 振動の観 測,LEED 解析から,彼らが得た HF 処理後の 6H-SiC (0001) 面は主に Si-OH によって終端されていると結論 づけている<sup>9)</sup>。

次に, on-axis 6H-SiQ 0001)面上の Si-H 結合に対す る過酸化水素水の効果を調べた。Fig.6は,水素ガス処 理に続いて行った過酸化水素水処理後のスペクトルから 水素ガス処理後の ATR スペクトルを差し引いた差スペ クトルを示す。水素ガス処理は縦型ホットウォール炉に おいて 1000 , 1 atm にて行い,過酸化水素水処理には



Fig. 5 ATR spectra taken from on-axis 6H-SiC(0001) and (0001) after a sequence of thermal oxidation and HF etching.



Fig. 6 ATR spectrum obtained by subtracting the spectrum of  $H_2$  treated on-axis 6H-SiC(0001) surface from that of 6%  $H_2O_2$  treated surface. The  $H_2$  treatment was performed at 1000 , and the  $H_2O_2$  treatment was performed at boiling point for 10 min subsequently after its  $H_2$  treatment.

6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いて沸点にて10分間行った。2130 cm<sup>-1</sup> の負のピークは,水素ガス処理によって形成された Si-H 結合が,過酸化水素処理によって酸化され消滅したこ とを示す。1055 cm<sup>-1</sup>付近に見られる正のピークは,過 酸化水素水処理によって酸化物が形成されたことを示 す。しかしながら、このピーク形状は熱酸化膜の Si-O-Si 伸縮振動とはかけ離れていることから,過酸化水素水処 理によって形成された酸化物の構造は熱酸化膜のそれと は大きく異なるものと考えられる。なお,過酸化水素水 処理によって形成された 1055 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピーク は,その後のHF処理によっても完全には消滅しなかっ た。3000 3600 cm<sup>-1</sup>のブロードな正のピークは,過酸 化水素水処理による O-H 結合種, H<sub>2</sub>Oの増加を示す。 1650 cm<sup>-1</sup>付近の正のピークは, H-O-H 変角振動を示し, 表面における H<sub>2</sub>Oの増加を示している。水素ガス処理 後の表面はほぼ完全な撥水性を示したが、過酸化水素水 処理後には親水性となったことが特徴的である。

このように,6H-SiC(0001)面上のSi-H結合は,RCA 洗浄で用いられる過酸化水素水によってほぼ完全に酸化 されることがわかった。なお,過酸化水素水処理によっ て消滅したSi-H結合は,S(111),(100)面とは対照的 に,その後のHF処理によって再形成されなかった。

#### 4.おわりに

水素ガス処理後,熱酸化/HF 処理後の SiC 表面のモフ オロジーならびに結合種を調べた。その結果,水素ガス 処理によって,マクロステップバンチングのない平坦な on-axis 6H-SiQ 0001)ならびに 8 %ff 4H-SiQ 0001)面を 得ることができた。また,FTIR-ATR 分析により,1000

前後の水素ガス処理によって,(0001)面上にSi-H結 合,(0001)面上にC-H結合が形成可能なことが確認さ れた。これらの結合による表面終端の完全性の向上,成 長温度付近(~1500)での水素ガス処理や成長温度 からの冷却における表面制御,評価が今後の課題である。 最近では,酸化膜形成の前処理として1000 前後の水 素ガス処理を適用することによって,4H-SiC(0001)面 上のチャンネル移動度が向上されたとの報告がなされて いる<sup>24)</sup>。また,酸化膜形成後の800 以上の水素ガス処 理により,4H-SiC/酸化膜の界面準位密度が低減された との報告もされている<sup>25)</sup>。今後は,これらの水素ガス処 理の効果のメカニズム解明が重要と考える。

#### 文 献

- 1) 菅原良孝: 電学誌 118, 282 (1998).
- A.A. Burk Jr. and L.B. Rowland: J. Cryst. Growth 167, 586 (1996).
- F. Owman, C. Hallin, P. Mårtensson and E. Janzén: J. Cryst. Growth **167**, 391 (1996); P. Mårtensson, F. Owman and L.I. Johansson: Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 501 (1997).
- 4) J.A. Cooper Jr.: Phys. Stat. Sol. (a) 162, 305 (1997).
- H. Tsuchida, I. Kamata, T. Jikimoto and K. Izumi: Mater. Sci. Forum 338 342, 145 (2000).
- H. Tsuchida, I. Kamata and K. Izumi: Jpn. J. Appl. Phys. 36, L 699 (1997).
- H. Tsuchida, I. Kamata and K. Izumi: Appl. Phys. Lett. 70, 3072 (1997).
- H. Tsuchida, I. Kamata and K. Izumi: J. Appl. Phys. 85, 3569 (1999).
- 9) U. Starke: Phys. Stat. Sol. (b) 202, 475 (1997).
- C. Hallin, F. Owman, P. Mårtensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina and E. Janzén: J. Cryst. Growth 181, 241 (1997).
- H. Tsuchida, I. Kamata, T. Jikimoto and K. Izumi: Extended Abstracts of 1st Int. Workshop on Ultra-Low-Loss Power Device Technology (Nara, Japan, 2000) p. 37.
- 12) G. Lucovsky: Solid State Commun. 29, 571 (1979).
- G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).
- 14) S. Watanabe and Y. Sugita: Surf. Sci. 327, 1 (1995).
- T. Hattori: Crit. Rev. in Sol. Stat. and Mater. Sci. 20, 339 (1995).

- 16) R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, T.J. Chuang and H. Seki: Phys. Rev. B **52**, 5985 (1995); R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, T.J. Chuang, H. Seki and M. Buck: Phys. Rev. B **45**, 1522 (1992).
- 17) H.-C. Chang, J.-C. Lin, J.-Y. Wu and K.-H. Chen: J. Phys. Chem. 99, 11081 (1995).
- 18) 寺地徳之:学位論文(筑波大学,1998).
- J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke and K. Heinz: Appl. Phys. Lett. **74**, 1084 (1999).
- 20) U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt and K. Heinz: J. Vac. Sci. Technol. A 17, 1688 (1999).

- 21) J.E. Olsen and F. Shimura: J. Appl. Phys. 66, 1353 (1989).
- 22) L. Patrick and W.J. Choyke: Phys. Rev. 123, 813 (1961).
- 23) M. Hollering, J. Bernhardt, J. Schardt, A. Ziegler, R. Graupner, B. Mattern, A.P.J. Stampfl, U. Starke, K. Heintz and L. Ley: Phys. Rev. B 58, 4992 (1998).
- 24) K. Ueno, R. Asai and T. Tsuji: IEEE Electron Device Lett. 19, 244 (1998).
- 25) F. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka and K. Arai: Appl. Phys. Lett. 76, 1585 (2000).