並進エネルギーを制御した塩素分子線による シリコンのエッチング反応

寺 岡 有 殿・西 山 岩 男

日本電気(株) マイクロエレクトロニクス研究所 〒305 つくば市御幸が丘 34

(1995年 3 月30日受理)

Etching Reactions on Silicon Surfaces by Translational-Energy-Controlled Chlorine Molecular Beams

Yuden TERAOKA and Iwao NISHIYAMA

NEC Corporation, Microelectronics Research Laboratories
34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 30, 1995)

近年、超熱エネルギー領域の並進エネルギーをもつ中性分子線を用いたエッチング反応においても、並進エネルギーによって反応速度が増加する効果が見出されている。本稿では塩素とシリコンの表面反応を例にとり、分子線の並進エネルギーを制御する方法、塩素吸着構造とその熱的安定性、初期付着確率とエッチレートに対する塩素分子の並進エネルギーの影響、並進エネルギー誘起エッチングの反応閾値 / 活性化エネルギーの測定を中心に、塩素原子線による反応も含めて最近の研究例を紹介する。

1. は じ め に

固体表面の構成元素そのものが生成物に組入れられて脱離するような表面反応過程における入射分子の並進エネルギーの役割を理解することは、純粋な表面化学としてのみならず、半導体の超微細加工の観点からもきわめて興味深い。われわれは中性分子線による半導体の無損傷かつ垂直エッチングの可能性を探るため、超熱エネルギー領域の並進エネルギーをもつ塩素分子とシリコンとの反応性を研究してきた。これまでにエッチング反応が並進エネルギーによって誘起されることを見出し、数 eV 程度の並進エネルギーでも垂直に近いエッチング形状が可能であることを実証している^{1,2)}。本稿では、他の研究グループの成果も含めて、最近数年間に行われた中性分子線を用いたシリコンのエッチング反応に関して、特にノズル分子線の並進エネルギーを制御する方法、塩素吸着構造とその熱的安定性に関するこれまでの知見、初期付着確率とエッチレートに対する塩素分子の並進エネルギーの影響を中心に、塩素原子線を用いた表

面反応も含めて最近の研究例を紹介する。

2. ノズル分子線法による並進エネルギーの 制御方法

超熱エネルギー領域の並進エネルギーをもつ分子線を得るための方法としては、ノズル分子線法³⁻⁵⁾、レーザー蒸発法^{6,7)}、レーザー爆発法^{8,9)}が知られ、いずれもエッチング研究に用いられている。本稿では最も広く用いられているノズル分子線法について述べる。この方法では、典型的には数気圧のガスを数十 μm 程度の小穴から真空中に噴出させる。その際にガスは断熱膨張するため、ガス分子の内部温度が低下して速度分布も狭くなるという特徴がある。分子分光の実験には前者の特徴が活かされ、原子衝突の実験には後者の特徴が利用されている。並進エネルギー分布のピーク値はノズル温度に比例するので、ノズル温度を高くすることで並進エネルギーを大きくできる。しかし、高温では振動励起準位の占有率も大きくなるため、並進エネルギーと振動エネルギーを独立に制御した実験を行うためにはシード分子線法を

用いる。この方法では質量の異なる混合ガスを噴出させる。マッハ数をほぼ一定に保てば、速度分布はノズル温度、混合ガスの換算質量、換算比熱比で決まるので、ノズル温度を一定にしてガスの混合比を変化させることで振動状態にはほとんど影響を与えずに並進エネルギーを変化させることができる。また逆に、ノズル温度と混合比を同時に変えることで並進エネルギーを一定に保ったまま振動準位の占有率を変化させることもできる。エッチング反応実験では、通常は軽い希ガスに重いハロゲンガスを少量混合する。ハロゲンガスの速度分布は希ガス単体のそれに近づくので、ハロゲンガス分子は超熱エネルギー領域の並進エネルギーをもちうる。

実例としてわれわれの用いているノズル分子線装置の主要部分を **Fig. 1** に示す。真空チェンバは3室直列の差動排気系となっている。ガス導入室でノズルから連続的にガスを噴出させる。ノズルのオリフィスから数mm下流にスキマーを設置して分子線の中心軸を切り出す。中間室と反応室の間にゲートバルブを設けて反応室への分子線の導入を制御する。反応室の到達圧力は 4×10^{-10} Torr で、反応中は 1×10^{-6} Torr 程度になる。ノズルはPBN製である。ノズルヒーターはグラファイトの発熱膜をPBN膜で挟み込み、断面がサンドイッチ構造の円筒型のものを用いた。これをノズルにかぶせて直流加熱で 1700K 程度までの昇温を確認している。オリフィスの直径は $100 \mu\text{m}$ である。スキマーはNi製の市販品 (Beam Dynamics 社製) で、先端の口径は 1mm である。オリフィスとスキマー間の距離は分子線の強度が極大を示すように約 6mm に調整した。反応性ガスとしては塩素ガス、キャリアガスとしてはアルゴンとヘリウムを用いた。それぞれの供給量を個別の流量計で制御し、混合してノズルに供給した。ノズルの背圧はガス流量とノズル温度に依存するが、数気圧程度である。塩素ガス

の混合比は数%程度である。

われわれの実験では、実際にエッチング形状を観察する必要から比較的大きな強度 (3×10^{16} molecules/cm²/s 程度) の連続分子線を用いたが、表面反応解析に特化した実験を行う場合には2けたほど小さい強度の分子線をパルス化して用いる場合が多い。パルス化するためには電磁弁型のノズルを用いる例もあるが、数十 μs 以下の短いパルス幅を得るのが困難で、また、高温では動作が保証されないため、高温ノズルを用いる場合には中間室にチョッパを設ける方法をとる¹⁰⁾。パルス分子線と作動排気質量分析器を併用すれば、散乱分子や分子線に同期した脱離生成物の観測に有効である¹¹⁾。

3. 塩素分子/シリコン系エッチング反応の並進エネルギー依存性

3.1 初期付着確率

分子線を用いて実験的に初期付着確率を決めるには King と Wells の方法¹²⁾がよく用いられている。この方法では、試料表面の前に遮蔽板を置いて分子線を導入する。このとき試料表面が清浄に保たれるほど分子線強度が小さく、また、排気速度が十分大きくなければならない。遮蔽板を除去すると分子線が直接試料表面に当たって吸着するため、分圧が瞬間的に下がる。その変化量を P とする。その後飽和吸着に近づくにつれて分圧は回復する。分子線の供給を止めると分圧はきわめて低くなる。この変化量 P_0 を分子線が 100% 吸着した状態に相当すると解釈して、 P/P_0 を初期付着確率と見なす。

Kummel らは Si(100)2×1 面と Si(111)7×7 面で塩素分子の初期付着確率の並進エネルギー依存性を測定した¹³⁾。表面温度は 250K から 900K、並進エネルギーは 0.038eV から 0.66eV の範囲で行った。**Fig. 2** に (100)2×1 面の結果を示す。表面温度 300K では、並進エネルギー

Fig. 1 The diagram showing a main part of the nozzle beam apparatus used in our work¹⁾.

Fig. 2 The initial sticking probabilities of normal incidence Cl_2 at the surface temperatures of 300 and 807 K for Si(100) (2 $\times$ 1) surface¹³⁾.

が0.038 eVのとき初期付着確率は58%であるが、0.045 eVでは42%にまで低下して負の依存性を示した。さらに、0.16 eVでは逆に72%まで増加して正の依存性を示している。負の依存性を示す並進エネルギー領域での初期付着確率は表面温度を上げると単調に減少するのに対して、正の依存性を示す並進エネルギー領域での初期付着確率は表面温度に依存しない。これらの結果から、0.038 eV~0.045 eV間の負の依存性は前駆体を経由した化学吸着 (precursor-mediated chemisorption), 0.045 eV以上で見られる正の依存性は直接的に活性障壁を越える化学吸着 (direct activated chemisorption) と解釈されている。いずれにしても塩素分子は最終的には最表面のシリコン原子に解離吸着する。

3.2 吸着状態と熱的安定性

塩素分子の解離吸着構造は、Si(111)7 $\times$ 7面の場合、アダトムのダングリングボンドに1個の塩素原子が垂直に結合していると考えられている¹⁴⁾。一方、Si(100)2 $\times$ 1面では、最表面で二量体を形成する各シリコン原子のダングリングボンドに塩素原子が1個ずつ斜めに結合し、シリコンの二量体は保存されることがわかっている^{14~16)}。吸着した塩素原子は自発的に結晶内部に拡散しない^{17~19)}。

この吸着構造の熱的安定性は昇温脱離分光法 (TDS) から知ることができる。Yates, Jr. ら²⁰⁾は825 Kに、Engel ら²¹⁾は960 Kに、Foord ら²²⁾は900 K付近に脱離ピークを観測している。このように脱離温度には差が認められるものの、塩素

が解離吸着したSi(111),(100)面からはおおむね900 K前後で SiCl_2 が熱脱離すると考えてよい。逆に900 K以下では終端塩素の吸着構造は保持されるため、塩素ガスを供給しても実際にエッチング反応はほとんど起こらない。

3.3 常温ノズル分子線を用いたエッチング反応

熱エネルギー程度の並進エネルギーをもつ塩素分子線を用いて、反応温度や生成物の同定を行う研究としては、古くは Madix らが分子線緩和分光法 (MBRS) を適用した例がある²³⁾。Si(100), (111) の場合には表面温度800 K以上で SiCl_2 の脱離が観測された。Karahashi らはパルス分子線をSi(100), (111)面に照射した結果、Fig. 3に示すように、900 K程度から SiCl_2 を検出し、1100 K以上では SiCl の脱離を観測した²⁴⁾。Shobatake らは $\text{Cl}_2/\text{Si}(111)$ 系で生成物の飛行時間分布を測定し¹¹⁾、700 K以上の表面温度で主に SiCl_2 の脱離を検出した。その速度分布が表面温度に対応したMaxwell-Boltzmann分布にはほぼ従い、脱離の角度分布が余弦則に従うことは熱脱離であることを示している。われわれの質量分析では900 K以上でシリコン塩化物の脱離強度が急激に増加するのが観測された。これら反応温度のばらつきは表面温

Fig. 3 Intensities of Cl_2^+ , SiCl^+ , and SiCl_2^+ as a function of surface temperature²⁴⁾.

Fig. 4 The surface reaction model for conventional gas etching on Si(100) surface with thermal energy Cl_2 ²⁶⁾.

度の測定法に負うところが大きいと思われる。われわれの実験では TDS の結果と同じように Si(100) 面と(111)面の両方で約 900K を熱反応の始まる温度の目安と考えた。これらの反応実験と TDS の結果から、例として Si(100) 面で起こるエッチング反応をモデル化して Fig. 4 に示す。このモデルではダングリングボンドに結合した塩素原子が表面拡散し、局所的に SiCl_3 構造が生成して熱脱離すると考えた。また、さらに高温では塩素原子が結合したシリコンのバックボンドが熱解離して直接的に SiCl が熱脱離するものと考えられる。これら $\text{SiCl}/\text{SiCl}_2$ の脱離は分子線の並進エネルギーにかかわらず起こるため、本稿では便宜上「通常的气体エッチング」と呼ぶ。

3.4 加熱ノズル分子線を用いたエッチング反応

並進エネルギーで誘起される塩素/シリコン系エッチングは最初 Leone らによってレーザー蒸発法で発生した分子線を用いて見出された⁶⁾。Fig. 5 に SiCl_3^+ イオンの検出強度のドーズ依存性を並進エネルギーを変えて測定した結果を示す。われわれは Leone らとは独立に通常的气体エッチングが進行しない 900K 以下でエッチレートと並進エネルギー依存性を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。表面温度が常温のときエッチングは検出されなかったが、800K では並進エネルギーで誘起されるエッチングを観測し、Si(100) 面では 2.1eV に並進エネルギー閾値をもつことを見出した (Fig. 6(a))¹⁾。また、poly-Si では並進エネルギー閾値は 0.7eV であった²⁾。Si(111) 面では 5eV まで実験を行ったが並進エネルギー閾値は観測されなかった。このように並進エネルギー閾値は表面の結晶構造に依存する。

高温ノズルからガスが噴出して断熱膨張する際の振動緩和は遅いため、一般には分子線中に振動励起分子が混入する。Engel らは塩化シリコンの収率のノズル温度依存性を測定したが、振動励起の効果は確認されな

かった²⁵⁾。われわれはノズル温度変化法 (Fig. 6(a) の○印) とガス混合比変化法 (Fig. 6(a)~(c) の●印) の両方で並進エネルギー閾値を調べたが¹⁾、Fig. 6(a) に示したように両者にほとんど差は認められず、エッチレートに対して振動エネルギーの効果は観測されていない。

Fig. 6(b) に示したように、ガスエッチングが始まる 900K 以上の表面温度でもエッチレートが並進エネルギーに依存して増加する様子が観測された²⁶⁾。実験誤差のた

Fig. 5 Plots of total counts of SiCl_3^+ etch product vs. Cl_2 exposure obtained at different Cl_2 energies⁶⁾.

Fig. 6 Translational energy dependence of etch rates in the $\text{Cl}_2/\text{Si}(100)$ at the surface temperature of (a) 800K, (b) 990K, and (c) 1090K, respectively. The nozzle temperature was maintained at 1180K in closed markers. The Cl_2 translational energy was controlled by changing mixing ratio of the gases²⁶⁾.

め、並進エネルギー閾値が表面温度に依存するか否かは明確ではない。約1100Kの高温ではガスエッチングの寄与が大部分を占めるため、見かけ上エッチレートは並進エネルギーに依存しなくなる (Fig. 6(c))。

一定の並進エネルギーのもとでエッチレートの表面温度依存性を測定すれば、アレニウスプロットからエッチング反応の活性化エネルギーが評価できる。Fig. 7に並進エネルギーを閾値以下の0.8eVと閾値以上の3.0eVに設定して測定したアレニウスプロットを示す²⁶⁾。ガスエッチングの活性化エネルギーは2.7eVと求まった。並進エネルギー誘起エッチングの活性化エネルギーはガスエッチングの寄与を差し引くことで1.2eVと求まった。ちなみに、poly-Siではそれぞれ2.8eVと0.9eVであり²⁾、ガスエッチングの値はほぼ一致しているが、並進エネルギー誘起エッチングの値には結晶構造に依存した差が認められる。

表面温度900K以下でもエッチングが実際に観測され、その表面温度依存性がアレニウスプロットに乗り、通常的气体エッチングに比べて小さな活性化エネルギーをもつということは、塩素原子がシリコンの終端位置に1対1で吸着した構造のほかにもっと低温で熱脱離しやすい新しい表面構造が並進エネルギーの作用で形成される

Fig. 7 Arrhenius plots of etch rates for translational energies of 0.8eV (open circles) and 3.0eV (closed circles). The triangles represent the differences between open and closed circles²⁶⁾.

と考えられる。ところで、Yates, Jr.らのTDS測定²⁰⁾では0.4ML以上の被覆率で500~600K付近に SiCl_4 と同等された弱い脱離ピークが観測された。Engelらの測定²¹⁾では、ドーズを増すに従って SiCl_3^+ のTDSスペクトルが400~600K付近で台地を示す傾向が観測されたことから、Yates, Jr.らの測定と同様に900Kより低温側で SiCl_4 の脱離が示唆される。Foordらの観測したTDSスペクトル²²⁾にも、450Kに SiCl_4 と同等されているもう一本のピーク (α ピーク) が観測されている。閾値以上の並進エネルギーをもった塩素分子の入射でシリコン表面にできる吸着状態は、これらの低温側のピークに対応した表面状態に類似したものである可能性がある。並進エネルギーの効果は、塩素分子が最表面のシリコン二量体あるいはバックボンドをアタックして、 SiCl_2 あるいは SiCl_3 といった高次の塩化シリコン: $\text{SiCl}_x(\text{ads})$ を直接または段階的に生成させるところにあるのかもしれない。そのような吸着表面からは $\text{SiCl}_x(x=2-4)$ が比較的低温でも熱脱離する可能性がある。並進エネルギー閾値はそのような高次の塩化シリコンを形成するために必要なエネルギー障壁と考えられる。並進エネルギー誘起エッチングの活性化エネルギーが並進エネルギーに依存せず一定であることから²⁶⁾、その表面構造: $\text{SiCl}_x(\text{ads})$ は並進エネルギーによらず同質のものと考えられる。実測した小さい活性化エネルギー1.2eVは、この局所的 $\text{SiCl}_x(\text{ads})$ 構造から SiCl_x が熱脱離する過程の活性化エネルギーであると解釈している。並進エネルギー誘起エッチングをモデル化してFig. 8に示す。

3.5 エッチング形状

通常的气体エッチングを進めると、多結晶シリコンでは等方的、(100)単結晶では(111)ファセットが現れる異方性形状となる。ところが、並進エネルギー誘起エッチングを利用することで、垂直に近いエッチング形状を得ることができる。表面温度が900K以下の場合には閾値以上の並進エネルギーをもつ塩素分子のみが1次衝突面で反応に寄与する。その反応確率は $\text{Cl}_2/\text{Si}(100)$ 系の

Fig. 8 The surface reaction model for translational-energy-induced etching on Si(100) surface by hyperthermal incident energy Cl_2 ²⁶⁾.

Fig. 9 The SEM micrograph of poly-Si with SiO_2 mask, etched by 3.0eV translational energy Cl_2 molecules at the surface temperature of 940K²⁾.

場合には1%以下であるので、制御性よく原子レベルの加工ができる。また、大部分の塩素分子は表面で散乱し、その際に運動量移行で並進エネルギーをある程度失う。散乱分子の一部はエッチング側壁に斜めに入射するため、垂直方向の並進エネルギー成分は小さい。このため、側壁に入射する分子の並進エネルギーは反応閾値を越えないことが期待される。したがって、1次衝突する底面でのみエッチングが進行して、側壁では吸着に留まるため、エッチング形状が垂直に近くなる。Fig. 9に並進エネルギー 3.0eV、表面温度約 940K で poly-Si をエッチングしたときの電子顕微鏡写真を示す²⁾。厚さ 100nm の酸化シリコンをマスクとし、500nm の poly-Si 層がエッチングされて下地の酸化シリコン層が露出している。この温度ではガスエッチングも約 1/3 寄与するためにマスク直下に若干アンダーカットが見られるが、垂直性は大いに改善された。一方、(100) 面のエッチングでは若干の順テーパ形状を示したものの¹⁾、ガスエッチングによる大きなアンダーカットと (111) ファセットは観測されず、方向性のあるエッチングが実現できている。

4. 塩素原子線によるエッチング反応

ノズル温度を 1300K 程度以上にすると塩素分子の熱分解で生成した塩素原子が分子線に混合する様子が質量分析器で確認できるようになる。われわれは基板温度を 900K 以下に設定することでガスエッチング反応を抑制し、かつ塩素分子の並進エネルギーを 2eV 以下に限定することで分子による並進エネルギー誘起エッチングを抑制する条件のもとで、塩素原子の混合した分子線を Si(100) に照射し、塩素原子線によるエッチングを観測した²⁷⁾。その収率は分子線による並進エネルギー誘起エッチングに比べて 2 けた程度大きい。

Matsuo らの XPS 測定¹⁷⁾では塩素原子を照射した Si(100) 面には SiCl_3 や SiCl_4 に帰属される Si(2p) のサブピークが報告されていることから、塩素原子は熱エネルギー程度の並進エネルギーでも容易に Si-Si 結合間に侵入するものと思われる。原子混合分子線を 110K の Si(100) 面に照射して測定した Engel らの TDS スペクトルでは²¹⁾、200K 付近の脱離ピーク群と 600K 付近のブロードなピークを SiCl_4 と同定している。Karahashi らは表面温度 900K 以下で主生成物は SiCl_2 であると報告しているが¹⁰⁾、表面温度が 420K から 720K の範囲で低温ほど SiCl_3 と SiCl_4 の収率が大きくなることが確認されている。このように脱離する塩化シリコンの種類は表面温度に大きく依存する。低温では SiCl_2 は熱脱離しにくいいため SiCl_3 や SiCl_4 まで塩化が進行し、逆に高温では高次の塩化が進行しないうちに SiCl_2 として熱脱離すると考えると定性的にこれらの実験結果を説明できる。

さらに、われわれの測定ではエッチレートが原子の並進エネルギーに依存して増加する様子が観測された²⁷⁾。また、塩素原子の並進エネルギーが 0.3eV の場合、活性化エネルギーは 0.7eV であり、分子線による並進エネルギー誘起エッチングのそれより小さいこともわかってきている²⁷⁾。一方、Karahashi らの実験では分子線による並進エネルギー誘起エッチングと原子エッチングとで活性化エネルギーは変わらず 0.2eV と報告されている²⁸⁾。われわれはエッチング深さを測定するのに対して、Karahashi らは SiCl_2^+ をモニタしている点に起因するものと考えているが、数値そのものが両者で大きく異なる原因は不明である。

5. エッチレートの被覆率依存性と吸着形態

Engel らはエッチング中の表面の塩素被覆率と SiCl_2 の脱離速度との相関を調べて、Si(111) 面では 2 次の依存性を、Si(100) 面では 0.5ML にブレイクのある 1 次の依存性を観測した²⁵⁾。Karahashi らも活性化エネルギーが塩素被覆率に依存することを報告している¹⁰⁾。Fig. 4 に通常的气体エッチングのモデルを単純に示したが、これらの結果はこのモデルを越えた複雑な反応機構を示唆している。

最近、Kummel らは並進エネルギーを指定して塩素原子を吸着させた Si(111) 表面を、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて in-situ で観測した²⁹⁾。直接的な解離吸着と前駆体経由の化学吸着が両方ともほぼ等率で起こる並進エネルギー 0.11eV では、前者に起因する孤立した原子状吸着と後者による島状吸着が観測された。さらに、直接的な解離吸着が支配的な並進エネルギー 0.44eV では、塩素原子が隣合うアトムに 1 個ずつ対を成し

て吸着している様子(pair-adsorption)が観測された。このような原子レベルの解像度をもつ表面観察手段の高度化と普及は、今後、表面反応機構の理解に大きく貢献するものと期待される。

6. ま と め

本稿では並進エネルギーを制御した塩素分子線とシリコンとの表面反応について最近の研究例を紹介した。加熱ノズルを用いたシード分子線技術を利用すれば、5eV程度まで塩素分子の並進エネルギーを連続的に変化させることができる。塩素分子/シリコン単結晶系の初期付着確率の並進エネルギー依存性には、前駆体経由の化学吸着と直接的活性吸着を反映して極小が現れる。解離吸着で形成される単原子層は900K程度まで保持される。ガスエッチング反応はそれ以上の表面温度で起こり、 SiCl_2 が熱脱離する。 $\text{Si}(100)$ 面の場合、ガスエッチングの活性化エネルギーは2.7eVである。ガスエッチングが起こらない900K以下でも並進エネルギー2.1eVを閾値として塩化シリコンが熱脱離する。並進エネルギーの効果は新しい塩素吸着構造が形成されるところにあると解釈している。並進エネルギー閾値はそのような構造を形成するためのエネルギー障壁と思われる。塩素原子線によるエッチングも並進エネルギーで増速される。その収率は分子線による並進エネルギー誘起エッチングより2けた程度大きい。最近では、並進エネルギーを指定して形成した吸着表面をin-situでSTM観察することも試みられている。今後はこのような吸着表面の微視的構造の評価が進み、反応機構の理解が一層進むものと期待される。

文 献

- 1) Y. Teraoka and I. Nishiyama : Appl. Phys. Lett. **63**, 3355 (1993).
- 2) Y. Teraoka and I. Nishiyama : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2240 (1994).
- 3) J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn : "Molecular Beams" ed. by J. Ross (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1966) p. 275.
- 4) 正嶋宏祐, 篠原久典 : 分光研究 **39**, 187 (1990).
- 5) 正嶋宏祐 : "新実験化学講座 分光Ⅲ" (丸善, 1993) p. 107.
- 6) F. X. Campos, G. C. Weaver, C. J. Waltman and S. R. Leone : J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 2217 (1992).
- 7) G. C. Weaver and S. R. Leone : submitted to Surf. Sci. ; S. R. Leone, F. X. Campos and G. C. Weaver : Proc. of Symp. on Dry Process (Tokyo, 1994) p. 85.
- 8) J. B. Cross, L. H. Cremers, L. H. Spangler, M. A. Hoffbauer and F. A. Archuleta : Proc. of 15th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics (Grado, Italy, 1986) p. 657.
- 9) K. P. Giapis, T. A. Moore and T. K. Minton : Proc. of American Vacuum Society 41st Nat. Symp. (Denver, USA, 1994) p. 277.
- 10) K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2252 (1994).
- 11) H. Yoshikawa and K. Shobatake : Chem. Phys. Lett. **223**, 341 (1994).
- 12) D. A. King and M. G. Wells : Surf. Sci. **29**, 454 (1972).
- 13) D. J. D. Sullivan, H. C. Flaum and A. C. Kummel : J. Phys. Chem. **97**, 12051 (1993).
- 14) P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler and S. M. George : Surf. Sci. **249**, 92 (1991).
- 15) D. Purdie, N. S. Prakash, K. G. Purcell, P. L. Wincott and G. Thornton : Phys. Rev. **B48**, 2275 (1993).
- 16) L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, R. Lindsay, P. L. Wincott and G. Thornton : Phys. Rev. **B42**, 9534 (1990).
- 17) J. Matsuo, K. Karahashi and A. Sato : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2025 (1992).
- 18) N. Aoto, E. Ikawa and Y. Kurogi : Surf. Sci. **199**, 408 (1988).
- 19) T. Ohno : Phys. Rev. Lett. **70**, 962 (1993).
- 20) Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke and J. T. Yates, Jr. : J. Chem. Phys. **98**, 8308 (1993).
- 21) A. Szabo, P. D. Farrall and T. Engel : Surf. Sci. **312**, 284 (1994).
- 22) R. B. Jackman, H. Ebert and J. S. Foord : Surf. Sci. **176**, 183(1986).
- 23) R. J. Madix and J. A. Schwarz : Surf. Sci. **24**, 264 (1971).
- 24) K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya : Appl. Surf. Sci. **60/61**, 126 (1992).
- 25) A. Szabo and T. Engel : J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 648 (1994).
- 26) Y. Teraoka and I. Nishiyama : submitted to J. Chem. Phys.
- 27) Y. Teraoka and I. Nishiyama : Proc. of 16th Symp. on Dry Process (Tokyo, 1994) p. 93. ; submitted to J. Appl. Phys.
- 28) K. Karahashi, J. Matsuo and K. Horiuchi : Proc. of 16th Symp. on Dry Process (Tokyo, 1994) p. 99.
- 29) C. Yan, J. A. Jensen and A. C. Kummel : J. Chem. Phys. **102**, 3381 (1995).