半導体表面からの励起電子誘起脱離 (I) ハロゲン吸着シリコンへの電子・正孔注入の場合

首藤 健一^{*1,†}・田中 正俊^{*1}

Desorption Induced by Excited Electrons from Semiconductor Surfaces (I) —Desorption Induced by Electron-/hole-injection into Halogen-adsorbed Silicon Surfaces—

Kenichi SHUDO[†] and Masatoshi TANAKA

Faculty of Engineering, Yokohama National University.

(Received September 21, 2005, Accepted July 1, 2006)

We review excited-electron-induced desorption from halogen-adsorbed semiconductor surfaces, focusing on desorption processes associated with electron-beam irradiation using an electron gun and hole-injection using a scanning tunneling microscope. Recent studies on halogen-adsorbed silicon surfaces, i.e., typical etching systems, are described from the viewpoint of desorption induced by electronic transitions (DIET).

1. 序

吸着や脱離に関する研究は化学の分野では固体表面付近での結合の形成や切断として古くから現象論的に行われていたが、「表面」を原子スケールで解析できるようになった現在では原子の結合を如何に自在に制御できるかが焦点となっている。本稿では半導体工学の分野で重要な「表面」の過程であるシリコン表面のエッチング（蝕刻）を題材とし、電子の励起状態によって引き起こされる脱離過程について著すことにする。

今日的手段ではどの程度まで選択的に表面の電子状態を制御でき、思い通りに結合を制御できるのか？ 脱離を自在に制御するためには先ず電子励起と脱離の物理的関係を詳細に知らねばならない。本稿では、楽観的な展望と期待を込めて、題名に励起電子誘起と言う語を敢えて冠し、これらの関係を解説する。

「電子励起」を行う方法を、1) 電子を表面に注入して引き起こされる過程と、2) 光を照射して引き起こされる過程に大別する。今回は、脱離過程の研究に於いて、ハロゲンを用いたシリコン表面のエッチングを採り上げることの意義と、その表面における前者の過程に焦点を当てて説明する。光遷移の選択律によって電子注入とは異なる反応選択性が期待される光照射の場合に関しては次報にて解説する予定である。

2. 背景

半導体表面では半導体素子作製のための手段は概ね確立されている。一般に真空中で如何に（安価に且つ高精度に）反応を制御して表面に構造を形成するかが主な研究・開発の対象となっている。そこではますます精緻な加工が必要となっており、従来の加工方法では限界も見え始めている。例え

ば、LSI パターンの生成方法として最も一般的な光リソグラフィでは、光の回折限界の制約が有る。また実用的な加工では、高温反応させたりプラズマ化して促進させるのが普通である。これらの熱的な励起は、ミクロン程度の世界で効率や均一性を追及するためには都合が良いが、拡散などの為に原子サイズの構造は一般には破壊されてしまう。それを避ける為にも昇温を抑えながら反応を促進する手法がこれからは重要であろう。数 eV～数十 eV の電子を照射した場合には、脱離以外にも表面の結合形成や再構成構造に変化を引き起こすことが最近明らかとなり^{1,2)}、励起電子による結合変化の誘起法に期待が高まっている。

半導体加工の主役であるシリコンの真空中プロセスに於いては、ハロゲンないしハロゲン含有化合物による乾式エッチングが多用されている。これは、表面加工のプロセスの最中にガスを流し込むだけで容易に表面に吸着・反応し、でき上がったハロゲン吸着表面は短時間ならば大気にさらしても原子レベルで清浄な表面を保つことが可能にもかかわらず、真空中で加熱すると容易に除去可能だという特性を持つ³⁾ためである。また、後述するようにハロゲンの存在は Si-Si 間の結合を弱めるが、ハロゲン自体は表面で拡散しても基板には侵入しにくい。従って、表面のナノメートル程度の構造をほぼ壊さずにエッチングできる⁴⁾。更に、汚染された表面でもシリコンと一緒に重金属すら除去ができる⁵⁾などのメリットがある。これらが、素子の極微細化が続いている今日に於いてもハロゲンエッチングが評価され続けている理由であろう。

表面の加工を行う為には、結合にあずかる電子を何らかの方法で励起しなくてはならない。最も一般的である昇温を伴うハロゲンエッチングを用いると、表面原子等の拡散のために平坦な表面は出来るが³⁾、表面構造を破壊し、条件によってはクラスターなどでもできる^{6,7)}。加熱によらない励起として、例えば塩素吸着シリコン表面に水銀やキセノンランプなどの紫外光を照射しても反応を促進できる事が知られている⁸⁾。電子をハロゲン吸着面に照射すれば反応を引き起こす

^{*1} 横浜国立大学・工学研究院（〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5）

[†] To whom correspondence should be addressed.
e.mail: ken1@ynu.ac.jp

ことは可能であり、実際に電子線を収束するとかなり局部的にエッチングする事が可能であるが、熱的影響を避けるのは困難だと考えられている⁹⁾。昇温を伴わない方法で狙った電子状態の励起のみを引き起こせば表面の特定の結合部分だけを加工できるであろう。だが実際の系では、電子は表面のみならず結晶全体に存在している為に、表面の結合を変えるためには基板の電子も影響を受けざるを得ない。基板まで含めて、どの電子を励起するとどのような結合変化が表面で起こるのか？ その因果関係が分かるだけでも、ナノメートル程度の構造物を構築したりそのような構造を壊さずに表面の加工をする方法に関して方針が得られるのではないかと。狙った結合だけを制御すれば夢の技術となろう。しかしながら今日の我々の理解では、その因果関係どころか、途中でどの物理現象を考慮しなくてはならないのか、どんな選択性が可能なのか、という基本的な事さえ分かっていない。

以下、種々励起法によるハロゲンエッチングの実験・分析の結果や解釈を説明するのに先立って、ハロゲン吸着表面の特徴を記す。常温のシリコン表面にハロゲンを曝露すると、先ず真空側に突き出ているダングリングボンドに結合し、最表面原子の単ハロゲン化物（ SiX ；Xはハロゲン）を形成する。更に沢山付着させると、 $\text{Si}(001)$ 面ではシリコンのダイマーが切断されて2ハロゲン化物（ SiX_2 ）になるが、それより下の層へとハロゲン原子が入り込む事は無いと考えられている⁶⁾。だが、 7×7 倍周期の dimer-adatom-stacking-fault 構造（DAS）をもつ $\text{Si}(111)$ 表面では更に多ハロゲン化が進んで3ハロゲン化物（ SiX_3 ）も形成される（Fig. 1）。一般にアドアトム（最表面層のSi原子）にハロゲンが吸着するのに伴う電荷移動で、アドアトムSiとレストアトムSiとの結合（バックボンド）が弱くなり^{10,11)}、 SiCl_x とその直下のSiとの間の結合が切断されやすくなる。吸着ハロゲンの数（x）が増えるにつれてレストアトムSiへの電荷移動も増えると考えられている。しかしながらハロゲンがレストアトムより下には侵入しないので、DASの積層欠陥は維持されている。ハロゲンとしては塩素、臭素、場合によっては沃素やフッ素が用いられる。その中でフッ素は、常温でもガスを吹きつけるだけで SiF_4 として一部のシリコンを表

面から剥離させる事が出来る¹²⁾。それ以外のハロゲンをを用いた脱離過程では、少なくとも熱的過程に於いては、定性的な差は認められていない¹³⁾。従って、ハロゲンとして塩素や臭素を殆ど区別なく説明する。

3. 電子照射の場合

電子刺激脱離（ESD）は脱離の研究の中でも歴史がかなり長い、シリコン表面に関しては必ずしも多くの報告が有るわけではない。むしろシリコンの表面分析の分野では亜流だったと思われる節もあるが、半導体の集積回路の重要性とともに真空中での電子ビーム加工の研究が進み、今日では脱離の研究の大きな流れの一つになっていると思われる。さて、ESDでは高エネルギーの電子が試料表面に突如入って来ることになる。このエネルギーが何らかの過程で表面の結合を解消し、残りの大部分は恐らく基板に吸収されてしまう。与えたエネルギーが表面の結合変化に変換される条件は何なのであろうか。

Fig. 2 The desorption yield of Br^+ ion from a Br-adsorbed Si(111) surface under electron irradiation at various primary energies. The data points are taken from Ref. 14. The arrows show the absorption edge of the indicated electronic states.

Fig. 1 The transformation of the bond configuration at a topmost silicon atom of a $\text{Si}(111)$ surface. (i) There are three back-bonds at the Si adatom in the top-most layer of a clean $\text{Si}(111)$ surface. When a chlorine atom is adsorbed, first a silicon monochloride is formed as shown in (ii). Charge transfer from the chlorine to the Si adatom weakens the back-bonds. When more chlorine atoms are adsorbed, the weakened back-bonds are broken (illustrated with the scissors), to form a silicon polychloride. Finally a silicon trichloride is formed, as seen in (iii).

余り被覆率の高くない臭素吸着 Si(111) 表面に電子を打ち込むと、臭素がイオン (Br^+) として脱離し (Fig. 2), 入射電子のエネルギーが ~ 200 eV の時に脱離量が多くなる¹⁴⁾。また臭素吸着量が有る程度増えると硅素臭化物イオン (SiBr_x^+ ; $x=0, 1, 2$) が脱離し、これらも $200\sim 300$ eV の入射エネルギーの時にピークが現れている。この値は Br の M 殻のエネルギーに相当するので内殻励起が関与しているであろう。しかしながら脱離している臭素や臭化物のエネルギーは $3\sim 4$ eV の運動エネルギーしか持っていない。また脱離そのものに要するエネルギーも数 eV であるので、10 eV 程度のエネルギーを持つ遷移状態を経て脱離に至ると考えられる。このような遷移状態として、内殻励起が緩和して価電子帯に複数の正孔ができる Auger 過程が挙げられる。数 100 eV の電子励起で Auger 過程の副産物として主にイオンの脱離が生ずる場合は一般に KF 型^{*1} の過程^{15,16)} として理解されている。なお、臭素吸着 Si(111) 表面では 200 eV より多少低いエネルギーの Si の L 殻も関与していると指摘されており、臭素よりシリコンの方が圧倒的に数が多いので関与している可能性はあるだろう。初状態をきちんと区別した分析方法を採らない限り¹⁷⁾、以上の結果だけから基板の寄与を排除することは不可能である。

次に入射電子のエネルギーが 0.1 keV 以下で価電子が励起される場合に着目する。この場合も ESD は Si(111) 表面で詳細に調べられている。電子のエネルギーを増やしてゆくと、 ~ 30 eV (塩素)、 ~ 20 eV (臭素) 程度からハロゲンの脱離が始まる^{18,19)}。必ずしもハロゲンが正イオンとなって脱離するわけではなく、負イオンも現れている²⁰⁾。これらはいずれもハロゲン-シリコン結合の $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移ではなく、KF 型の脱離として解釈されている。入射エネルギーに対する脱離の立ち上がりは、ハロゲンの 4s 正孔の吸収端に起因するとされている²¹⁾。

電子照射で電子励起を引き起こした場合には、一般に始状態を特定することは難しい。しかし X 線で電子を励起することによって、半導体表面のどの正孔状態が脱離に於ける遷移状態の役割を果たしているかは近年になって詳しく調べられた²²⁾。光遷移を利用して始状態を指定すれば、表面の局所的な構造や遮蔽効果などを化学シフトなどの情報から得ることが可能である^{17,23)}。これに対して励起源として電子線を用いる ESD では吸収端は見られるが選択性は乏しい。更に、イオンの他にどんな脱離種が有るのか、特に電気的に中性な脱離種の起源に関する解釈は難しい。従って結合状態の制御や脱離過程の解析には必ずしも適しているとはいえない。それでも電子線はビームが絞りやすいので、微細加工には適した手法である。

4. トンネル電子の場合

電子の注入は真空側から電子を打ち込むばかりではなく走査トンネル電子顕微鏡 (STM) によって励起電子を与える事によっても可能である。この手法では空間的に極めて限られた領域だけに脱離を誘起できるために、量産には向かない

Table 1 Resonant energies for halogen motion on Si surfaces induced by electron injection

Adsorbed element X	Surface	Energy from E_F (eV)		Ref.
		Desorption	Diffusion	
Cl	(111)	~ 5	4.1	24,34)
Br	(111)	1.5		19)
Cl	(001)	(1.6)*		35)
Br	(001)	0.8		35)

* Note that this is not the value for desorption, but a resonant peak observed in STS.

としても、微細加工という面からは魅力的である。ハロゲン吸着シリコン表面では、原子分解能を持つ STM 探針によって、6 nm 程度の範囲でハロゲン原子の脱離や面内移動を引き起こす事が出来る²⁴⁾。正の適当なバイアス電圧を試料に加えた時に Si-X の切断が効率的に生ずる (Table 1)。対応するエネルギーは、走査トンネル分光法 (STS) や数値計算による状態密度と脱離効率と比較すると、フェルミ準位 (E_F) より上にある σ^* と概ね合っている。実際に、トンネル電流と脱離 (ないし拡散) の頻度は比例するので、1 電子の励起が緩和する過程として Si-X の切断が起きている。従って、電子が σ^* に励起されているときの断熱曲線に沿って脱離種が表面から離れてゆく²⁵⁾ という MGR 型^{*2} の過程が暗黙に適用されている。断熱曲線は気相中の分子の解離では広く受け入れられているので、初めに考える模型としては適当であろう。だが、電子注入では電子が $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移するわけではなく、 σ 結合の電子が居るところに余分に σ^* 反結合の電子を入れている。また、表面付近で E_F より上に有る局在電子が存在しているとしても、この励起電子は途中で脱励起したり基板側の伝導帯へと拡散してしまう可能性も有るだろう。そのような下地との相互作用や寿命は元来 MGR 模型で考慮されているが、具体的に状態を特定した説明が近い将来に必要となろう。

もう一つの STM の特徴はバイアス電圧の極性を正負に振れることである。吸着量が少ない単塩化物の形成された表面では ± 5 V の STM 走査を行ってもシリコン自体が脱離することはない。だが、吸着量を増やした場合、負バイアスではアドアトム Si が脱離する。実際に筆者らが撮った STM による原子層エッチングの例を Fig. 3 に示す。この像は塩素を Si(111) 表面に飽和吸着させて、トンネル電流を 0.8 nA に設定し、試料バイアス -5.0 V でおよそ 40×20 nm² の領域を走査した後に、試料バイアス $+2.5$ V で撮影した。飽和吸着ではアドアトム Si は多塩化物となっており、負バイアスで走査しなかった領域では塩化物がそのまま分布し、像 (a) の縁に雲状に見えている。だが初めに負バイアスで走査したところは平坦で、拡大図 (b) のように DAS 構造第 2 層目のレストアトムが積層欠陥を保ったままの構造 (レスト面) として現れており、シリコン最表面層のアドアトムが塩化物 SiCl_x ($x \geq 1$) として脱離する単原子層エッチングが生じたと考えられる。吸着量によるエッチングの可否は、アドアト

*1 Knotek-Feibelman 模型

*2 Menzel-Romer-Gomer 模型

Fig. 3 STM images of a Cl-saturated Si(111) surface. The sample bias was +2.5 V. (a) An image of the central area of $40 \times 20 \text{ nm}^2$ with the bias at 5.0 V. (b) A magnified image of the area surrounded by the rectangle in (a).

ムの多塩化物よりも単塩化物の方がレストアトム Si との結合が弱い¹⁰⁾ ことと符丁する。残ったレストアトムは専ら単塩化物になってダングリングボンドを持たないと考えられる²⁶⁾。拡散を伴う加熱エッチングを塩素を用いて行くと、基板原子の振動も表面原子（ないし塩化物ラジカル）の拡散も熱平衡状態を保って励起され、 7×7 倍周期の積層欠陥が壊されて最終的にきれいな 1×1 構造の塩素終端面になる³⁾。ところが STM で作製した Fig. 3 ではレスト面が見えており、しかも点欠陥が非常に多い。STM による電子注入では下地の原子を大きく動かす事はなく、下地の振動や拡散が十分に励起されないうちに脱離種の結合の切断が有る事を示唆している²⁶⁾。

Fig. 3 にあるレスト面は正負とも通常の走査では安定であった。負のバイアスを印加した時にエッチングが生じたということは、アドアトムとレストアトム間の Si-Si 結合の σ^* に電子を入れたのではなく、表面近傍のどこかから電子を奪い取った時に当該アドアトムの結合が切れるということである。原子分解能を持つ STM のトンネル現象を記述する近似として Tersoff-Hamman の模型²⁷⁾ を適用すると、脱離に至る始状態は恐らく Cl 原子内か Si-Cl 間の σ 電子であろう。だが、Si-Cl の切断は生じず、むしろアドアトム Si-レストアトム Si 間で、或いは一部はレストアトムとその下の層の Si-Si 間で切断が生じている。レストアトムは下の層に有る 3 つの Si と結合しており、レストアトムが脱離したという事はどの Si-Si 結合にもエネルギーを与えられる機構が働いているはずである。一体どんな機構が働いているのだろうか。

まず、前述の MGR に類似した模型が適用できるかを考える。局在した 1 電子励起のエネルギーで記述している事がこの模型の特徴である。正孔状態に対しても類似した模型が適用できるとすれば、レストアトム Si-アドアトム Si 結合の電子が探針の非占有準位に共鳴してトンネルする、すなわちレストアトム Si の sp^3 から出来た σ 結合に正孔が注入される。これを始状態として断熱曲線に沿って脱離した可能性が有る。確かに σ 状態の電子が正孔の注入で失われたのなら非常に分かりやすい。探針からトンネルした正孔は、先ず最表面にある塩素を経由し、最終的には $E_F - 5 \text{ eV}$ あたりの下地に由来する状態へとつぎつぎと流れてゆく。その正孔

Fig. 4 Illustration of local vibrations near the surface caused by the hole current from an STM tip. The scattering induces vibration between the adatom in the top-most layer and the rest-atoms in the second layer.

の一つが 2-3 層目の間の σ を通過するときに或る確率で脱離の断熱曲線に乗り換わる。だが脱離の断熱曲線の実体である励起状態が明確な例はとても少ない。また実験結果によると、一部のレストアトムも脱離しているが、その Si 原子を支える 3 本の σ 結合を同時に切断する状態が有り得るののかも分からない。いずれの場合でも脱離につながる何らかの励起状態への共鳴を前提とするならば、どこかの正孔を始状態と仮定し、表面種が脱離に要する時間や、局在正孔の表面滞在時間（脱励起寿命）や下地結晶から σ 結合に電子が供給される時間（拡散速度）を比較し、検討する必要があるだろう。最近になって電子線照射による清浄表面からのアドアトムの脱離が報告されており、そこでは表面のプラズマ振動で生成された正孔が二つ局在したときに脱離につながる可能性が指摘されている²⁸⁾。

他の可能性として、探針の作る電場が表面近傍のポテンシャルを変え、電荷を帯びている表面近傍の SiCl_x を引き寄せている可能性が有る²⁹⁾。しかしこの模型では、バイアス電圧を小さくすると（同じトンネル電流でも探針は極端に試料に近づく）と脱離が起こりにくくなることや、レストアトムが脱離して欠陥をつくることを説明できない。他に考えられる可能性として、トンネル電子が表面を通過するときに非弾性散乱により振動を励起してゆく場合^{30,31)} が挙げられる（Fig. 4）。振動で脱離するならば、必要な振動量子は一つでは足りないだろう。表面近傍の振動の第一励起状態の寿命は 10 ps 台だが、高い励起状態になると非調和性のために ns 程度まで寿命が延びるので³²⁾、それが尽きる前にもっと高い励起状態になるのであろう。STM の電流が nA 程度ならば平均して 0.1 ns 未満ごとに正孔が供給されるので、正孔が下地へと拡散する際の振動の励起確率によっては振動誘起は

脱離機構の有力な候補である。電子では脱離に至らなくとも正孔だと脱離するのは、振動励起を作りやすい正孔状態というのが有るのかもしれない。水素吸着表面では STM 走査の際の電流や電圧の依存性から、高次の振動を経て脱離する過程があると考えられており³³⁾、ハロゲン吸着シリコンでも適用できるはずである。この模型は、励起電子が基板側から来たとしても表面付近で散乱されるときに（脱離も含めた）結合変化を引き起こす場合に一般に適用できるので、もっと注目されても良いだろう。

5. 結

真空中からの電子注入では効率よく結合の変化を引き起こすことができるので、表面の構造制御などの広い範囲で応用に用いられている。また STM などを用いた局所的な励起電子（正孔）の注入によって誘起される結合変化は物理現象として興味深い。そして、これらの電子・正孔注入は、下地基板の格子温度を上げることなく反応を引き起こすことができるので、試料の構造を壊さずごく表面のみの加工をする方法として今後も発展し続けるだろう。最近の研究成果では、与えた励起が制御された表面の構造変化（必ずしも脱離するとは限らない）を引き起こせることを示唆しており、どの電子状態への緩和がどんな結合変化につながるのかを具体的に明らかにする段階に来ていると思われる。近い将来には、これらが明らかになって、基板の励起から表面の局所的励起までの伝播（あるいは逆向きの拡散）過程に具体的な描像を与えることができるであろう。そうなれば、或る特定の電子状態や振動モードを励起して、表面のねらった結合を自在に変化させることができる日が来るであろう。

謝辞

本文中で得た STM 画像の撮影と解析には、小池好広、大和洋太、小間大弘、飯田貴則、大野真也らの尽力に負うところが大きい。この紙面を借りて感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- 1) T. Narushima, M. Kitajima and K. Miki: J. Phys.: Condens. Matter, **16** (2004) L193-L200.
- 2) S. Ohno and J. T. Yates Jr.: J. Vac. Sci. Technol., **A23** (2005) 475-479.
- 3) B. J. Eves and G. P. Lopinski: Surf. Sci., **579** (2005) L89-96.
- 4) G. P. Lopinski, B. J. Eves, O. Hul'ko, C. Mark, S. N. Patitsas, R. Boukherroub and T. R. Ward: Phys. Rev., **B 71** (2005) 125308.
- 5) J. P. Chang, J. Eng Jr., J. Sapjeta, R. L. Opila, P. Cox and P. Pianetta: Proc. 6th Int. Symp. 'Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing IV' (Electrochem. Soc. Proc., **99-36**, 2000) p. 129-36.
- 6) C. M. Aldao and J. H. Weaver: Prog. Surf. Sci., **68** (2001) 189-230.

- 7) K. Shudo, T. Kirimura, N. Kaneko, M. Takahashi, Y. Tanaka, T. Ishikawa, M. Tanaka, H. Nakagawa and S. Asakura: Surf. Sci., **566-568** (2004) 425-429.
- 8) T. Rhodin: Prog. Surf. Sci. **50** (1995) 131-146; T. Rhodin and C. Paulsen-Boaz: *ibid*, **54** (1997) 287-314.
- 9) F. Fujita, S. Maruno, H. Watanabe and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 638.
- 10) P. V. Smith and P. L. Cao: J. Phys.: Condens. Matt., **7** (1995) 7125-7139.
- 11) S. Sakurai and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 2171-2175.
- 12) M. Seel and P. S. Bagus: Phys. Rev., **B 28** (1983) 2023-2038; and references therein.
- 13) B. S. Itchkawitz, M. T. McEllistrem and J. J. Boland: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 98-101.
- 14) K. Mochiji and M. Ichikawa: Phys. Rev., **B 63** (2001) 115407.
- 15) P. J. Feibelman and M. L. Knotek: Phys. Rev., **B 18** (1978) 6531-6539.
- 16) N. Itoh and A. M. Stoneham: J. Phys.: Condens. Matt, **13** (2001) R489-503.
- 17) E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K. Okudaira, S. Nagaoka and M. Tanaka: J. Phys.: Condens. Matt., **18** (2006) S1389-1408.
- 18) K. Nakatsuji, K. Matsuda, T. Yonezawa, H. Daimon and S. Suga: Surf. Sci., **363** (1996) 321-325; T. Yonezawa, H. Daimon, K. Nakatsuji, K. Sakamoto and S. Suga: *ibid*, **79/80** (1994) 95-99.
- 19) K. Mochiji and M. Ichikawa: J. Appl. Phys. **86** (1999) 841-844; Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1391-1393; *ibid*, **38** (1999) L1-3.
- 20) Q. Guo, D. Steratt and E. M. Williams: Surf. Sci., **356** (1996) 75-91.
- 21) Y. Miyamoto: Solid State Commun., **117** (2001) 727-732.
- 22) 田中慎一郎, 間瀬一彦: 表面科学, **23** (2002) 752-758.
- 23) 小特集「表面の内殻励起, 緩和, 脱離ダイナミクス」J. Vac. Soc. Jpn. (「真空」 in Japanese), **46** (2003) 第1号.
- 24) Y. Nakamura, Y. Mera and K. Maeda: Surf. Sci., **487** (2001) 127-134.
- 25) D. Menzel and R. Gomer: J. Chem. Phys., **41** (1964) 3311; P. A. Redhead: Can. J. Phys., **42** (1964) 886.
- 26) K. Shudo, F. Komori, K. Hattori and Y. Murata: Surf. Sci., **320** (1994) 161-68.
- 27) J. Tersoff and D. R. Hamman: Phys. Rev. Lett., **50** (1983) 1998-2001.
- 28) Y. Sugita, H. Horiike, J. Kanasaki and K. Tanimura: Surf. Sci., **593** 168-172, and references therein.
- 29) P. Saalfank: J. Chem. Phys., **113** (2000) 3780-3791; and references therein for desorption/diffusion induced by STM.
- 30) T. Komeda: Prog. Surf. Sci., **78** (2005) 41-85. W. Ho: J. Chem. Phys., **117** (2002) 11033-11061.
- 31) K. Stokbro, C. Thirstrup, M. Sakurai, U. Quaade, B. Y.-K. Hu, F.-P. Murano and F. Grey: Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 2618-2621.
- 32) K. Stokbro: Surf. Sci., **429** (1999) 327-337.
- 33) T.-C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, Ph. Avouris and R. E. Walkup: Science, **268** (1995) 1590-1592.
- 34) M. Baba and S. Matsui: Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 2852-2854.
- 35) K. S. Nakayama, E. Graugnard and J. H. Weaver: Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 266106.