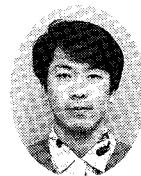


半導体分野へのオゾン添加超純水の適用

Application of Ozonized Ultrapure Water for Semiconductor Manufacturing



技術開発本部 研究開発部
去来川 辰彦
Tatsuhiko Isagawa



東北大学工学部 電子工学科教授
大見 忠弘
Tadahiro Ohmi

The ozone injected ultrapure water has very strong oxidation power to remove organic materials such as bacteria in ultrapure water system, residual oil on stainless steel and residual surfactant on wafer surface. We have developed the ultrapure water system having the continuous ozone sterilization capability. The ozone concentration for sterilization is less than 50 ppt. The ozone injected ultrapure water for cleaning process is confirmed to be able to remove organic contaminations from some materials surface very effectively at a room temperature in case ozone concentration is less than 2 ppm.

Ozone injected ultrapure water can not only suppress the breed of bacteria in the ultrapure water system but also remove the organic contaminants adsorbed on the some materials surface.

まえがき

半導体集積度の向上に伴って、ウェハ表面の清浄度は言うまでもなく、各種材料の清浄性への要求はますます増大している。これらのニーズに対し、これまで超純水や種々のケミカルなどによる洗浄法が一般的であった。

超純水中から不純物をほぼ完璧に除去する技術ができあがっている現在¹⁾、不純物の除去された超純水にオゾンを微量添加する操作により、その強力な酸化力によって超純水の洗浄能力を格段に高める技術が開発されてきている²⁾。オゾン添加超純水の半導体産業への利用は、廃液処理の必要な薬品の使用量を低減させるだけでなく、脱フロン及び地球環境保護の面からもその有効利用に対する期待は大きいと考えられる。

1. オゾンの性質

1.1 オゾンの一般的性質

第1表⁴⁾にオゾンの一般物理特性を示す。オゾンは酸素の同意体であって、その構造は酸素原子が「く」の字に結合した分子構造である。この不安定な酸素原子の結合状態のため、オゾンは非常に短時間で分解し、酸素になる。また、特有の刺激臭があり、0.05 ppm程度の濃度でも感知が可能と言われている。

オゾンの化学特性のうち、重要な性質の一つとして「強酸化性」が挙げられる。これは、オゾンが分解時に強力な酸化剤を生成しながら酸素へと分解していくためである。この強力な酸化力は、殺菌・脱臭・脱色・消毒に広く利用

されている。第2表⁵⁾に各種物質の水における酸化還元電位を示す。オゾンの酸化力は、フッ素に次いで強いことがわかる。

第1表 オゾンの物理特性⁴⁾

Table 1 Physical properties of ozone

Physical property	Value
Molecular weight	48.0
Boiling point (°C)	-111.9
Melting point (°C)	-251.0
Gas density, 0 °C, gram/liter	2.144
Critical temperature (°C)	-12.1
Critical pressure, atm.	54.6
Critical volume cm ³ /mol	111

第2表 酸化還元電位⁵⁾

Table 2 Oxidation-reduction potential

F ₂	: E° = -2.87 [V]
O ₃	: E° = -2.07 [V]
H ₂ O ₂	: E° = -1.77 [V]
Cl ₂	: E° = -1.36 [V]
O ₂	: E° = -1.23 [V]

1.2 オゾン添加超純水の性質

強力な酸化力を有するオゾン、超純水に溶解させた時の性質を検討した。特に、オゾンの強力な酸化力は自己分解を起こすと共に起こる。従って、ここでは超純水中における自己分解特性を検討した。

一般に水中におけるオゾンの自己分解は、半減期が数十時間を要する気相中に比べて非常に速く進む。第3表⁶⁾に水中におけるオゾンの自己分解メカニズムの一例を示す。本メカニズムよりオゾンは、まったく不純物を含まない超純水中で OH^- や H_2O と反応しラジカルやイオンを生成し、自己分解を起こすと考えられる。そして、自己分解によって汚染を引き起こすような副生成物の発生を伴わずに最終的には酸素へと分解することから、クリーンな酸化剤として非常に有望であると考えられる。

そこで本報では、強力な酸化力を有するオゾン添加超純水を用いた研究を行った。

- ・超純水システムの連続殺菌
 - ・ステンレス表面の精密洗浄
 - ・シリコンウエハ表面の有機物除去
- 次にその詳細を報告する。

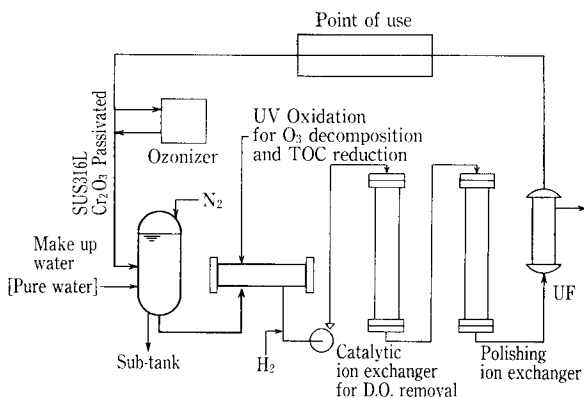
2. オゾン添加超純水による超純水システムの連続殺菌

これまでの超純水装置の殺菌方法は、従来から行われている、数%の過酸化水素を配管内に通水する方法や超純水を80°C近くまでヒータによって加熱し配管内を通水する方法が一般的であった。しかし、この方法では超純水装置の殺菌による停止が避けられなかった。

オゾンによる超純水装置の殺菌方法は、超純水装置を停止することなく同時に殺菌を行うことを可能にしている。

本実験には当社のゴールドE P製超純水装置を用いている。耐オゾン性及び不純物の溶出を極限まで低減させた配管材料として、ステンレス316Lの Cr_2O_3 を表面保護膜とする酸化不動態処理配管が有望であることがわかってきた⁷⁾。そこで本配管系を使用した超純水装置による連続オゾン殺菌を実施した。

第1図に実験に使用したゴールドE P製超純水装置⁸⁾の



第1図 ゴールドE P製超純水装置
Fig. 1 The block diagram of ultrapure water system made of passivated stainless steel (GOLDEP)

フロー図を示す。オゾン含有した超純水は、ユースポイント直後でサークル配管系に注入され、超純水タンクに至り、タンク内を常時オゾンによって殺菌状態にする。オゾン添加超純水は、超純水タンクより紫外線酸化ユニットに入り、ここで残留オゾンは分解除去される。この理由としては、オゾンを含んだ超純水がイオン交換樹脂や最終限外ろ過膜ユニットに流れ込むと、それを劣化させるからである。第2図に連続オゾン注入による殺菌効果を示す。第2図より、オゾン注入直後から生菌の数は激減し2日後以降にはまったく検出されなくなった。また注入オゾン濃度はタンク入口で50 ppbでも十分に効果が見られ、オゾンの強力な殺菌力が明らかとなり、連続殺菌超純水システムが可能なが明きらかとなった。

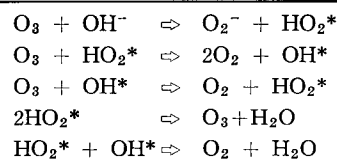
3. ステンレス鋼表面の精密洗浄

3.1 精密洗浄の重要性³⁾

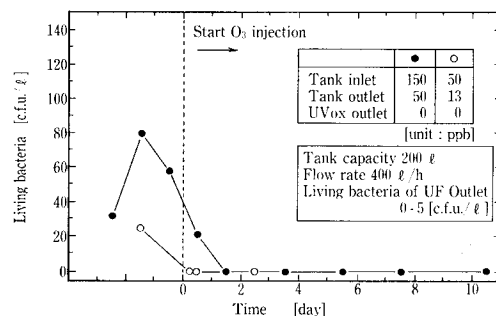
半導体分野において、各種ドライプロセス装置からの汚染が大きければ大きいほどウエハ表面の清浄度の維持は難しくなってくる。従って、各種チャンバー及び各種コンポーネントなどの内表面の清浄化は、微量コンタミネーションが問題となる超LSI製造において、欠くことの出来ない重要課題である。

近年、ステンレス鋼表面の不動態化処理が重要視されてきている。ステンレス鋼の不動態化処理は、ドライ、ウェットプロセスで重要な役割を担っており、各種チャンバー

第3表 水中におけるオゾンの自己分解メカニズム⁶⁾
Table 3 Mechanism of ozone self-decomposition in water



after J. Weiss et al.



第2図 連続オゾン注入法による殺菌効果
Fig. 2 The effect of continuous sterilization using ozonized ultrapure water

他に、ガス⁹⁾や超純水のデリバリー配管系として使用されてきている。そして均一な不動態膜の形成に欠かせないのが、酸化処理前に行われる精密洗浄である。精密洗浄が不十分だと、酸化処理によって成長する不動態膜が不均質になり、変色がおこる。結果として、ガスや超純水への不純物の溶け込みが生じることとなる。

このように、いくら優れた表面処理技術が開発されても、精密洗浄が不十分であるとその特性を生かせなくなってしまうのである。

3. 2 高温高压超純水洗浄+オゾン添加超純水

高温高压超純水スプレー洗浄と、その後常温のオゾン添加超純水洗浄を組み合わせたステンレス鋼表面の精密洗浄は、表面の高清浄化を得るために有効な方法である。

高温高压超純水スプレー洗浄は、超純水の本来持っている溶解力を水温を70°Cに上げることによって向上させ、これに30 kgf/cm²の高压を加えることでさらに物理的な力も加えている。その結果として、洗浄能力を飛躍的に向上させたものである。

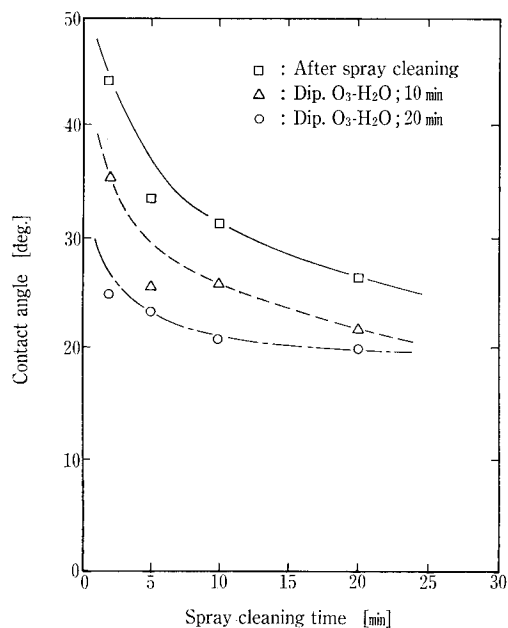
第4表に実験方法を示す。SUS316Lに複合電解研磨処理を行った試験片(35φ×0.5t)にオイルを塗布し、洗浄後の各条件での接触角(超純水滴下)を測定した。スプレー洗浄は70°C、30 kgf/cm²で行った。また、オゾン添加超純水洗浄は、常温常圧の超純水(オゾン水濃度約2 ppm)のオーバーフロー洗浄とした。

第4表 高温高压超純水およびオゾン添加超純水の組み合わせ洗浄の実験方法

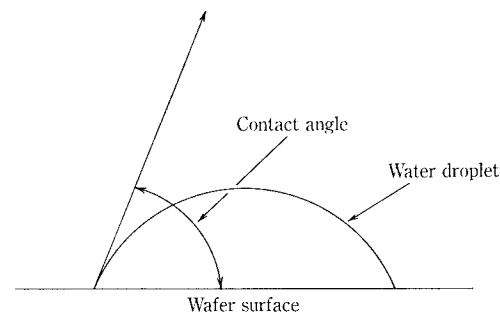
Table 4 Experimental procedure of combination with spray cleaning and ozonized ultrapure water cleaning.

★Spray cleaning+Dipping O ₃ -H ₂ O	
1. Initial cleaning for test piece	
NH ₄ OH-H ₂ O ₂ -H ₂ O	... 10 min at 80 °C
Over flow rinse	... 10 min
0.5 % HF	... 1 min
Over flow rinse	... 10 min
2. Oil coating on SUS 316L test pieces surface	
3. Spray cleaning at high temperature and high pressure	
Temperature	... 70 °C
Pressure	... 30 kg/cm ²
4. Final cleaning using O ₃ -H ₂ O	
Concentration	... 2 ppm
Over flow rinse	... 10 or 20 min
5. Final rinse	
0.5 % HF	... 1 min
Over flow rinse	... 10 min
6. Measurement of contact angle	

第3図に、高温高压超純水スプレー洗浄及び、高温高压超純水スプレー洗浄とオゾン添加超純水洗浄の組み合わせによるステンレス表面からの油分除去効果を示す。評価には超純水を滴下させる接触角測定法を用いた。この方法では残留油分が多いほど、ステンレス鋼表面と超純水との接触角はその値が大きい。第4図に接触角測定法を図示する。高温高压超純水スプレー洗浄のみでも、表面の油分が除去され、処理時間と共に接触角は小さくなっていく。また、高温高压超純水スプレー洗浄後にオゾン添加超純水洗浄を行うと洗浄効果はさらに向上する。特にオゾン添加超純水洗浄処理時間が長いほどその効果は大きいことが明らかとなった。



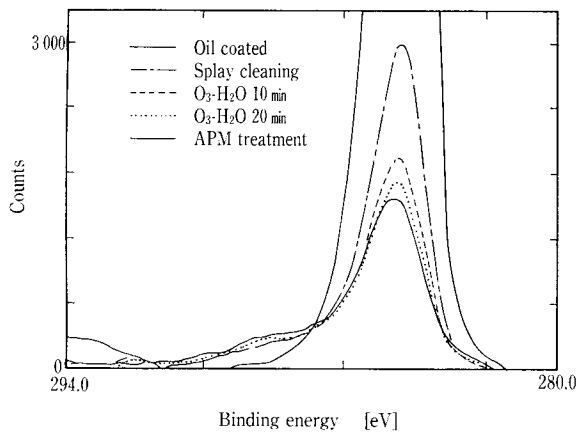
第3図 接触角法によるステンレス鋼表面からの油分除去効果
Fig. 3 The effect of oil elimination from stainless steel surface evaluated with contact angle measurement



第4図 超純水との接触角測定法
Fig. 4 Technique for measuring surface contact angle with ultrapure water

第5図に高温高圧超純水スプレー洗浄を3分間行った後にオゾン超純水に浸漬させた時の C_{1s} の XPS プロファイルを示す。オイルを表面に塗布した時は、非常に高いピークの C_{1s} が検出されている（太実線）が、高温高圧超純水スプレー洗浄を3分間行うことによって、ピーク高さは低下している（1点鎖線）。さらにオゾン添加超純水の浸漬を行うことで、一層の効果が確認できた。しかし、20分間のオゾン超純水浸漬にも関わらず、初期のレベル（アンモニア過酸化水素洗浄直後）までのピーク高さは見られない。次に、第6図に高温高圧スプレー洗浄を20分行った例を示す。この場合、20分間のスプレー洗浄でオイルはかなりのレベルまでステンレス鋼表面から除去されているが、まだ完全ではない。しかし、オゾン添加超純水洗浄を組み合わせることで、ほぼ完全に表面のオイルは除去されており、初期のレベルに達している。

以上のことから、 70°C 、 30 kgf/cm^2 の高温高圧超純水スプレーと 2 ppm オゾン添加超純水洗浄20分の組み合わせは、IPA等の有機溶媒による超音波洗浄と同等以上の洗浄効果があることが明らかとなった。



第5図 XPSによるステンレス鋼表面からの油分除去効果（3分間の高温高圧超純水洗浄及び、オゾン添加超純水の組み合わせによる除去）

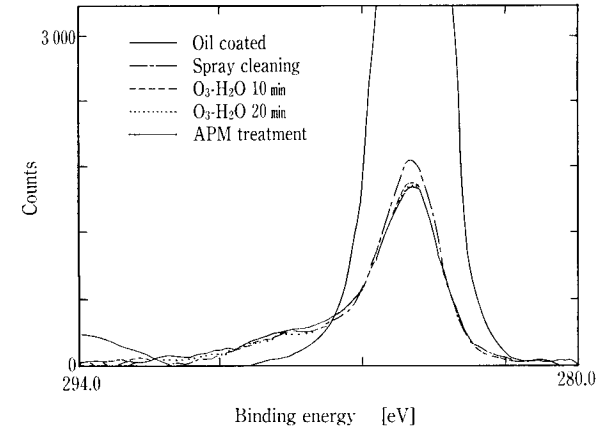
Fig. 5 The effect of oil elimination from stainless steel surface evaluated with XPS (C_{1s} profile). Combination of 3 minutes spray cleaning and ozonized ultrapure water cleaning

4. シリコンウエハ表面の有機物除去

4.1 RCA洗浄

今日のシリコンウエハ洗浄技術は1970年に W. Kern によって確立された過酸化水素を基本としたRCA洗浄法と言われる洗浄が現在もなお基本となっている¹⁰⁾。第5表にRCA洗浄の一般的な洗浄プロセスを示す。この洗浄方法は、ウエハ表面の金属、有機物、パーティクルなどの各種汚染物を薬液によって洗浄して除去を行う。その内容は、金属汚染を除去するための、高温（ 80°C ）における塩酸・過酸化水素混合液による洗浄、有機物を除去するために、 120°C における硫酸・過酸化水素混合液による洗浄、パーティクル除去のための、高温（ 80°C ）におけるアンモニア・過酸化水素混合液による洗浄等を繰り返し行い、ウエハ表面の超高清浄化を目指す洗浄法である。

しかし、集積度の向上や洗浄技術への要求事項の明確化に伴って、薬品の混合比や洗浄工程にも大きな修正が行われてきている^{11,12)}。



第6図 XPSによるステンレス鋼表面からの油分除去効果（20分間の高温高圧洗浄及び、オゾン添加超純水の組み合わせによる除去）

Fig. 6 The effect of oil elimination from stainless steel surface evaluated with XPS (C_{1s} profile). Combination of 20 minutes spray cleaning and ozonized ultrapure water cleaning

第5表 最新のRCA洗浄工程

Table 5 Advanced RCA cleaning process.

No.	Cleaning procedure	Time	No.	Cleaning procedure	Time
(1)	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (4 : 1)	5 min	(13)	$\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (0.05 : 1 : 5) 90 deg	10 min
(2)	UPW rinse	5 min	(14)	UPW rinse	5 min
(3)	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (4 : 1)	5 min	(15)	Hot UPW dip. 90 deg.	10 min
(4)	UPW rinse	5 min	(16)	UPW rinse	10 min
(5)	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (4 : 1)	5 min	(17)	$\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$	1 min
(6)	UPW rinse	10 min	(18)	UPW rinse	10 min
(7)	$\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (0.03 : 1 : 2)	1 min	(19)	$\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 6) 90 deg	10 min
(8)	UPW rinse	10 min	(20)	Hot UPW dip. 90 deg.	10 min
(9)	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (4 : 1)	5 min	(21)	UPW rinse	10 min
(10)	UPW rinse	10 min	(22)	$\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$	1 min
(11)	$\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$	1 min	(23)	UPW rinse	10 min
(12)	UPW rinse	10 min	(24)	Drying	

4.2 オゾン添加超純水によるウエハ表面の洗浄

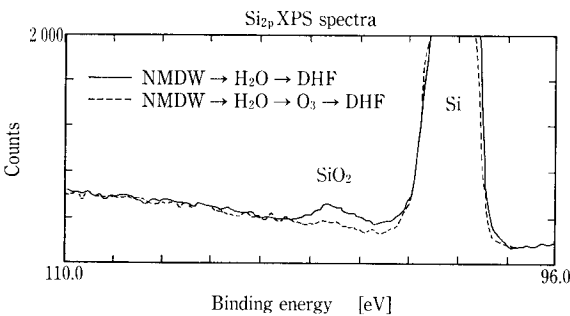
オゾン添加超純水によるウエハ洗浄は、その強力な酸化力によってウエハ表面に残留している有機物成分を除去しようとするものである。従来、RCA洗浄の工程で主にウエハ表面の有機物を除去するために用いられてきた硫酸過酸化水素洗浄は、120°Cの高温処理であり、また洗浄後の廃液処理が不可欠であった。しかし、オゾン添加超純水を用いることで洗浄工程の低温化が可能となり、さらには廃液処理の必要もなくなるのである。

4.2.1 残留有機物のウエハへの影響

半導体製造工程において、不純物の除去の必要性はいうまでもなく最も重要な項目である。基盤表面に吸着している有機物成分の除去はさらに重要である。RCA洗浄工程において有機物除去は洗浄工程の中で最優先に行わなければならないということがいわれている。そこで、まず有機物として界面活性剤添加の現像液を用いて、残留有機物の洗浄性に対する影響を評価した。

実験は、2枚のCz-n型(100) Si ウエハに対して、初期洗浄としてRCA洗浄を行う。つぎに界面活性剤入りの現像液に70秒浸漬させた後、超純水で60秒洗浄する。ここで、界面活性剤はウエハ表面に吸着し、一般に超純水洗浄だけでは十分に除去できない。そして、次に1枚のウエハは約2 ppmのオゾン添加超純水に60秒浸漬を行い、もう1枚はオゾン洗浄なしとする。2枚のウエハはクリーンルームエアーに暴露されることにより、その表面に自然酸化膜を成長させた後、0.5%希フッ酸処理によって自然酸化膜の除去を行っている。

第7図にXPS(X線光電子分光)測定によるSi_{2p}のプロファイルを示す。図中の実線からはSiO₂のピークが小さいながらも認められる。これは、シリコン表面上に自然酸化膜の存在を示すものである。また、破線からはそのピークが認められない。一度表面に吸着した界面活性剤は、超純水洗浄では十分に除去しきれず、界面活性剤がウエハ表面に残留した状態でウエハ基盤表面と界面活性剤分子の間に自然酸化膜が成長しているため、次の希フッ酸洗浄では酸化膜が完全には除去しきれないことを示している。すなわち、界面活性剤が表面に残留しているために、ウエハ表面が界面活性剤分子によって覆われ希フッ酸が十分機能しなくなっている。一方、破線で示すようにオゾン添加超純水によって洗浄を行ったウエハ表面には、酸



第7図 Si_{2p}のXPSプロファイル
Fig. 7 XPS profile of Si_{2p}

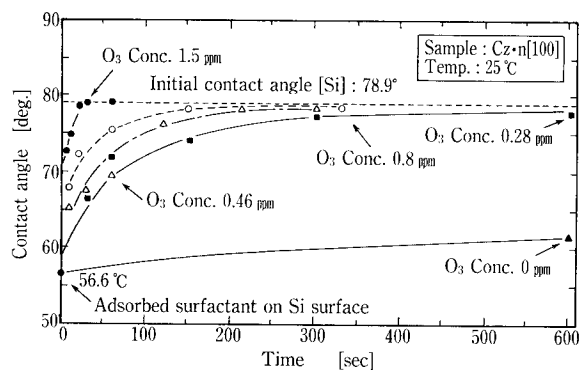
化膜の存在は認められない。これは、オゾンの酸化力によって界面活性剤が完全に分解・除去されたことを示している。従って、ウエハ洗浄時には、まず表面に吸着している有機物成分を完全に除去しなければならない。ここで洗浄が不十分であると、ウエハ表面は残留した有機成分によって覆われるため、酸化膜除去などのプロセスの妨げとなるのである。

4.2.2 ウエハ表面の界面活性剤除去性能

現在リソグラフィプロセスで現像液に界面活性剤を添加することで濡れ性を向上させて、微細レジストパターンを正確にかつ均一にし、シリコン表面の平坦性を保持するといった効果が明らかとなっている。しかし、一方で現像液に界面活性剤を添加した時の問題点として、現像液中で機能する界面活性剤は、現像工程後でも下地のシリコン表面に残留していることがわかっている。この問題を解決する方法として、一つには、ウエハ表面に直接吸着させないために少量の過酸化水素水を界面活性剤入りの現像液に加える方法がある。また、吸着した界面活性剤を除去する方法としては、白金触媒下において過酸化水素を強制的に分解し酸素ラジカルを発生させ界面活性剤を分解除去する方法等¹³⁾がある。そしてここでは、もう一つの方法としてオゾン添加超純水によって界面活性剤を分解、除去する方法の検討を行った。

第8図はRCA洗浄を行いシリコン表面を清浄化したウエハに界面活性剤を浸漬法により吸着させた後に、オゾン添加超純水に浸漬し表面に吸着した界面活性剤の除去効果を接触角で評価した図である。横軸には、任意の濃度のオゾン添加超純水に浸漬した時間、縦軸にはその時変化した接触角を示している。ここで、本界面活性剤は分子量が比較的大分子量のもので、ウエハ表面に吸着することによって濡れ性を良くする効果を持つ。すなわち、ウエハ表面に界面活性剤が吸着することにより接触角は低い値を示すわけである。

初期条件で、界面活性剤が表面に吸着している時の接触角は56.6°であった。そして、超純水の10分間オーバーフローリンスだけでは、接触角はほとんど回復していない。



第8図 接触角法によるシリコンウエハ上の界面活性剤除去効果
Fig. 8 Removal efficiency of surfactant on Si wafer surface measured with contact angle

すなわち、超純水洗浄だけでは十分な除去が出来ていないことを示している。また約1.5 ppm のオゾン添加超純水洗浄した場合は、1分以内で接触角は初期のレベルまで回復する。さらには、0.28 ppm といった低濃度においても、10分間の洗浄で接触角はほぼ初期のレベルまで回復する。オゾン水濃度が低くなるにつれて接触角の回復時間は遅くなるが、約0.3 ppm 以上の濃度において10分以内で界面活性剤は除去が可能であることがわかった。すなわち、接触角から評価を行った場合、超純水にオゾンを少量添加しただけで、表面に吸着している界面活性剤は完全に除去が可能であることがわかった。

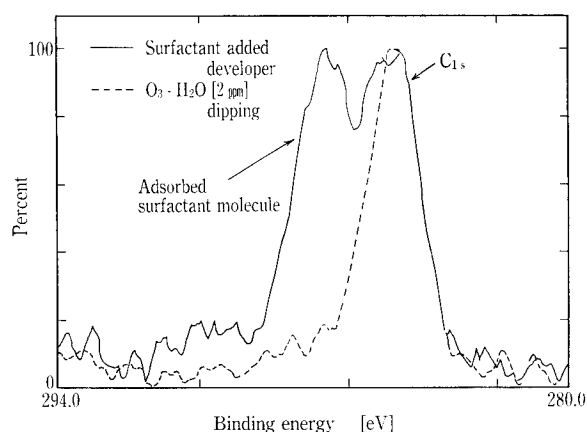
次に、XPSによって表面の界面活性剤の除去性能の確認を行った。第9図にXPSのC_{1s}のプロファイルを示す。横軸に結合エネルギーを示し、縦軸にはエネルギー強度をパーセント表示で示している。図の実線は界面活性剤がウエハ表面に吸着した状態のXPSプロファイルを示す。ここで2つの大きなピークが認められる。これは低結合エネルギーの方がC_{1s}のピークを示し、高結合エネルギー側が、今回用いた界面活性剤の存在を示す特有のピークを表している。次に、本ウエハを約2 ppm のオゾン添加超純水で1分間洗浄した後に測定したXPSプロファイルを破線で示す。1分間のオゾン添加超純水リンスにより界面活性剤特有のピークは完全に認められなくなっている。すなわち、オゾンの強力な酸化力によって表面に吸着していた界面活性剤が分解・除去されたことを示している。なお、メインピークはオゾン処理後も確認できるが、これはXPS測定時に大気中からウエハ表面に吸着するコンタミ成分と推測される。

ウエハ表面の濡れ性改善のために現像液に加えられる界面活性剤は、ウエハ表面に吸着するとその除去が非常に困難である。窒素中で230°C 30分間のベーキングにおいてさえも、清浄なウエハ表面で得られる接触角の値より極端に低い値を示し、界面活性剤が除去出来ないことがわかってきた¹⁴⁾。今回の実験により、約2 ppm のオゾン添加超純水に60秒浸漬させるだけで、容易に除去が可能であることがわかった。この手法は、常温処理であることと薬品を使用していないことから、操作性が良く廃液処理が不要であるため非常に有効で簡単な方法と考えられる。

むすび

オゾンの水処理への利用は、水道の消毒操作として19世紀末にフランスで始まっている。わが国では浄水施設への適用が数例にとどまっているだけであるが、工場排水処理や尿処理工程での適用が増加している。これらは主として脱色や消毒を目的としたものである。オゾンのエレクトロニクス分野への適用は、オゾンの酸化力を利用したホトレジスト灰化(アッシング)、CVD法による酸化膜の形成、オゾン水によるウエハのクリーニング等があげられる。

オゾンには、強力な酸化力があるため、濃度が高くなるとその毒性がしばしば問題となってくる。しかし、半導体



第9図 XPSによる界面活性剤除去評価

Fig. 9 The evaluation of removal efficiency of surfactant measured with XPS

分野において殺菌やウエハ上の洗浄を行う際、極微量の汚染を対象とするため、オゾン超純水は非常に低濃度で有効に機能することが明かとなった。さらに、室温で使用できることや短時間で自己分解することによって、酸素へと変化してしまうことから、クリーンルーム内での作業にも十分対応出来ると考えられる。

オゾン添加超純水は、その効果がやっと明かとなってきたところであり、これからの用途拡大に期待が持たれる。

本研究は、東北大学工学部大見研究室の協力のもとに、工学部ミニスーパークリーンルーム実験施設及び東北大学電気通信研究所附属超微細電子回路実験施設スーパークリーンルーム棟において実施された。

【参考文献】

- 1) T. Ohmi: SPWC, (1991), p. 251.
- 2) T. Isagawa et al.: SPWCC, (1992), p. 224.
- 3) 八木ほか: ウルトラクリーンテクノロジー, Vol. 2, No. 2 (1990), p. 17.
- 4) N. Khoudary et al.: Pharmaceutical Engineering, MARCH-APRIL30 (1985).
- 5) 安楽ほか: 用水と廃水, Vol. 28, No. 5 (1986).
- 6) J. Weiss: Trans. Fara. Soc., Vol. 31 (1935), p. 668.
- 7) T. Ohmi et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 11 (1992), p. 3336.
- 8) 杉澤ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2 (1992), p. 30.
- 9) 川田ほか: No. 7 回UC Tワークショッププロシーディング (1991), p. 37.
- 10) W. Kern et al.: RCA Review 31 (1970), p. 187.
- 11) T. Ohmi et al.: IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 39, No. 3 (1992), p. 537.
- 12) T. Imaoka et al.: Proceeding of IES 38th Annual Technical Meeting, Vol. 1 (1992), p. 466.
- 13) H. Shimada et al.: Extended Abstract, 179th Electrochemical Soc., No. 445 (1991), p. 680.
- 14) H. Shimada et al.: J. Electro. Soc., Vol 139, No. 6 (1992), p. 1721.