

次世代 SiOCH 系低誘電率膜向けプリカーサーの開発 — Si-C₂H₄-Si ネットワークの導入—

Development of New Precursors for Next Era SiOCH Low-*k* Film — Introduction of Si-C₂H₄-Si Network —

田島 暢夫*	神 力 学**	宮澤和浩**	稲石美明**
TAJIMA Nobuo	SHINRIKI Manabu	MIYAZAWA Kazuhiro	INAISHI Yoshiaki
濱田智之***	大野隆央*	米田克己****	中平順也****
HAMADA Tomoyuki	OHNO Takahisa	YONEDA Katsumi	NAKAHIRA Junya
近藤誠一****	小川真一****	迫田 薫**	羽坂 智**
KONDO Seiichi	OGAWA Shinichi	SAKODA Kaoru	HASAKA Satoshi
井上 實**			
INOUE Minoru			

近年の多層配線用層間絶縁膜には、シリコンデバイスの微細化・高速化を達成するため、さらに誘電率が低くかつ機械強度の高い膜が求められている。我々はこれらの要求を満足できる絶縁膜を成膜するために、PECVD 成膜に使用する新規プリカーサーの開発を行っている。材料設計に先立ち、膜構造の分子モデル計算を行った結果、従来の CH₃ 終端基を含む SiOCH 膜よりも Si-C₂H₄-Si のようなメチレン鎖によるネットワーク導入が機械強度を劣化させずに誘電率を下げられることがわかった。この知見に基づき、モデルの膜構造に類似した組成を有するプリカーサーとして TVMOS (Trivinylmethoxysilane) と VTMO (Vinyltrimethoxysilane) を設計し、このプリカーサーを用いて PECVD 成膜を行った。これらの膜の解析結果から、C₂H₃ 基を多く有する TVMOS プリカーサーが Si-C₂H₄-Si ネットワークを形成し易く、誘電率減少に有効であることがわかった。

The recent interlayer dielectrics for high-performance silicon devices with fine pattern and high speed are required to have lower dielectric constant (low-*k*) and higher mechanical strength. To satisfy these stringent requirements, we are developing new PECVD precursors. Based on theoretical molecular modeling, calculations have simulated that the dielectric constant of SiOCH low-*k* film with methylene network such as Si-C₂H₄-Si might be improved without decreasing the mechanical strength, comparing the conventional SiOCH low-*k* films with CH₃ termination. Following the calculation results, we have synthesized TVMOS (Trivinylmethoxysilane) precursor and VTMO (Vinyltrimethoxysilane) precursor which are similar to the compositions for the molecular model structure. The PECVD film was deposited using their precursors. As the results of film analysis, TVMOS precursor with more C₂H₃ group was very easy to introduce the Si-C₂H₄-Si network, so that TVMOS precursor was useful to lower the dielectric constant.

1. はじめに

シリコンデバイスの微細化・高速化に伴って、多層

* 独立行政法人物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター
 ** 電子機材事業本部事業戦略推進部
 *** 東京大学 生産技術研究所
 **** 株式会社半導体先端テクノロジーズ

配線の信号遅延の問題が深刻になってきている。つまり、Cu 配線の間隔が近接することによって配線間の寄生容量が増加し、信号遅延や信号歪が無視できなくなっていることに起因している。このため、配線間の層間絶縁膜の低誘電率化 (low-*k* 化) が求められており、現在量産中の 90 nm ノードのデバイスでは

SiO₂に炭化水素をドーブした SiOCH 系の絶縁膜 (比誘電率 $k=2.9$) が使用され¹⁾, さらに 65 nm ないしは 45 nm ノードのデバイスに対しては, 膜中の炭化水素含有量を増やす, あるいは空孔導入 (多孔質化) で密度を下げることににより比誘電率 (k 値) を 2.4 程度に下げるアプローチが検討されている。しかしながら, 炭化水素添加や多孔質化では SiOCH 膜の機械強度を低下させるという問題があり, 成膜後の CMP プロセスでの膜剥離やボンディング不良などの問題を起こしやすく, 量産に耐える low- k 膜はこれまでのところ得られてない。

我々は, 次世代デバイスに適用可能な SiOCH 系層間絶縁膜成膜に使用する新規 PECVD プリカーサーの開発に取り組んでおり, 低誘電率・高機械強度を両立する膜構造を実現させることを目標としている。しかし, 非晶質の SiOCH 系の膜では, 結晶構造の場合に適用できる X 線構造解析から膜構造と膜物性の関係を理解して開発を進めることができないため, 我々は原子分子のレベルに遡って SiOCH 膜の構造をモデル化し, それに基づいて誘電率や機械強度といった膜物性を理論計算する手法を確立した²⁾。既に炭化水素終端基の影響については, メチル基をイソプロピル基に置換することによって高機械強度かつ誘電率が低下することを理論計算及び実験で実証した²⁾。本稿では, この理論計算手法を応用し, 炭化水素をネットワークに導入した場合の理論的, 実験的な検討を系統的に実施した。その結果, Si-C₂H₄-Si をネットワークに導入することによって, 機械強度を損なわずに誘電率を低下できることがわかった。

2. 理論計算

2.1 SiOCH 膜の分子構造モデルと膜物性計算手法

最近, low- k 膜の SiOCH 系の誘電率を低下させ, 機械強度を向上させるために, 膜構造内に Si-(CH₂)_x-Si などの炭化水素ネットワークを形成させることが有効との報告があり^{3,4)}, それを PECVD で実現させるための理論計算を試みた。我々が炭化水素ネットワークを有する構造に着目したのは次のような考え方に基づいている: SiOCH 膜は基本的にシリカ骨格を持ったアモルファス高分子で, 低誘電率化を図るために誘電率の低い炭化水素の原子団 (例えば, CH₃) が導入されている (Fig. 1 参照)。炭化水素の原子団は通常終端するので (Fig. 1 の R), 機械強度が劣化する。一方, 炭化水素成分が高分子ネットワークを架橋すれば (Fig. 1 の (CH₂)_n), 通常より大きな機械強度を持つと考えられるので, もしネットワークに存在する炭化

水素も終端炭化水素と同様に誘電率低下に寄与するならば, この仮定に基づいた構造によって, 高機械強度の低誘電率膜を作成できる可能性がある。

この構造に従った SiOCH 膜がどの程度良好な low- k 膜になり得るのかを実際の成膜に先立って理論的に検討した。炭化水素ネットワークを有する SiOCH 膜のモデルを種々作成し, そのモデル構造のもつ k 値とヤング率 (機械強度の指標) を計算した。SiOCH 膜の高分子ネットワーク構造は, 数十個の原子を単位格子に持つ三次元的に周期的な分子構造モデルで表した。分子モデル中のネットワーク構造は, 構成要素となる Si, O, C, H を含む原子団をさまざまに連結し, 化学的に適切な geometry を与えるものを選択することによって決定した。モデル構造作成方法の詳細については文献^{2,5)}を参照されたい。

計算されたモデル構造のもつヤング率は, 定圧分子動力学シミュレーション⁶⁾ (MM3 ポテンシャル関数⁷⁾ を使用), 外部応力に対する格子定数の変化から計算した。周期境界条件による影響を軽減するため, このシミュレーションでは, 単位格子を 2x2x2 まで拡大したスーパーセルを使用した。モデル構造の k 値は, 第一原理計算 (PBE 交換相関汎関数^{8,9)} を使い算出した。電子系の寄与と格子系の寄与の計算は, それぞれ, 時間依存の摂動論¹⁰⁾, Berry-Phase 分極理論^{11,12)} に基づいている。なお, 誘電応答の第一原理計算にはプログラム PHASE を使用した¹³⁾。

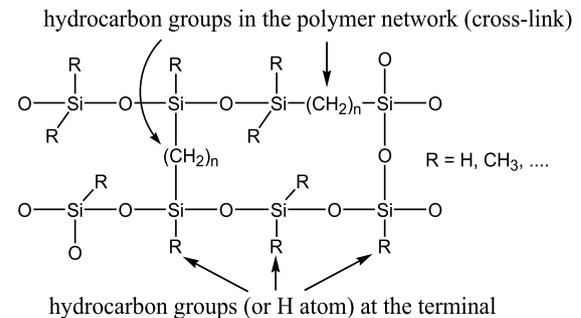


Fig. 1 Chemical structure of SiOCH film with hydrocarbon cross links¹⁴⁾.

2.2 炭化水素ネットワークの効果

はじめに, 炭化水素が終端した場合とネットワーク構造をとった場合で物性がどのように変化していくかを検証した。90 nm ノードの low- k 膜のモデル構造を参照構造として作成し, その 2 個の Si-CH₃ 終端を Si-C₂H₄-Si ネットワーク構造に置換して (モデル構造 A), k 値とヤング率の変化を調べた。参照構造は, TMCTS (Tetramethylcyclotetrasiloxane) プリカーサーの PECVD 膜をモデル化したもので²⁾, 実際に成膜した

膜を解析したものと同一原子団を持ち、実測の組成を再現するように作成した構造である (CH₃-SiO₃, H-SiO₃, SiO₄ の Si ユニットの単位セルにそれぞれ7個, 3個, 1個含む)。

Table 1 に計算の結果を示す。表には6個の構造が示されているが、構造1-6は互いにネットワークのトポロジーに関する異性体で、主として密度の相違に従って物性値が変化している。このデータから 2 (Si-CH₃) → Si-C₂H₄-Si の置換により、ヤング率が著しく増加することがわかる。ヤング率増加分を平均すると約5 GPa となっている。ヤング率が増加するのは、-C₂H₄- の架橋によって Si の位置関係が束縛されるためであるが、わずか1対の Si に束縛を加えただけで得られたモデル構造が剛直になることを示している (参照構造では Si-O-Si による17対の束縛)。一方、誘電率はヤング率とは対照的であり変化しない。

Table 1 Calculated properties of the modeled structures ^{a)}.

	ρ (g · cm ⁻³)	k	E_V (GPa)	V (nm ³)
1	1.31 (1.34)	2.98 (3.07)	7.6 (8.2)	0.735 (0.722)
2	1.41 (1.26)	3.13 (2.94)	9.2 (5.8)	0.683 (0.768)
3	1.45 (1.47)	3.19 (3.28)	17.0 (10.5)	0.665 (0.656)
4	1.57 (1.57)	3.59 (3.41)	31.9 (16.8)	0.562 (0.618)
5	1.58 (1.55)	3.39 (3.39)	15.9 (13.2)	0.601 (0.624)
6	1.70 (1.71)	3.57 (3.64)	35.0 (28.5)	0.569 (0.565)
Average	1.53 (1.48)	3.31 (3.29)	19.4 (13.8)	0.637 (0.659)

^{a)} Data in parentheses for the reference structures, data without parentheses for the structures of model A. ρ : density, k : dielectric constant, E_V : Young's Modulus, V : Volume per unit cell.

Fig. 2 に計算によって得られたモデル構造のヤング率と k 値をプロットした。図から明らかに、炭化水素ネットワークを有するモデル構造 A は、高ヤング率・低誘電率となる可能性が示唆される。したがって、low- k 膜としては、炭化水素ネットワークを有するモデル構造 A の方が素性の良い物質であることがわかる。というのは、機械強度の同じ点で比較すると、炭

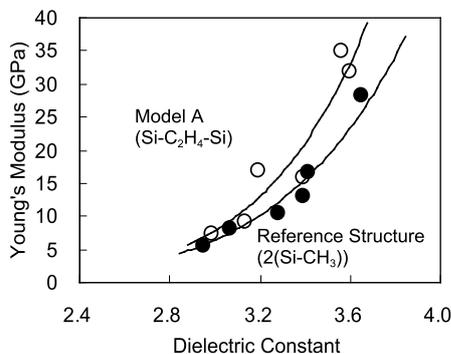


Fig. 2 Young's moduli and dielectric constants of the reference structures and the structures of model A ¹⁴⁾.

化水素架橋を持つ SiOCH 膜は誘電率が低くなるためである。問題になっているのは高機械強度と低誘電率のトレードオフの関係をどうするかであるが、以上の計算結果は炭化水素ネットワークを形成することでこの問題が解決されることを示している。

2.3 炭化水素ネットワークの種類・組成

2.2 の計算結果から、より低い誘電率で高い機械強度の SiOCH 膜を得るには、炭化水素成分ができるだけ架橋した格好で膜に取り込まれるようにすべきであることがわかった。極端に、終端を持たない構造を狙って成膜すればよいことが予想されるが、もう少し具体的に、どのような種類の炭化水素ネットワークがどの程度存在する必要があるのかを系統的に調べた。調べた対象は SiO_{2-n}X_n (X=CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈) (n=0.5, 1.0, 1.5) の組成式の構造で、シリカの骨格構造の酸素の一部が直鎖炭化水素 X の架橋に置換している構造を仮定した。

Fig. 3 に n=1 (SiOX) に対するヤング率 - k 値の関係を示した。X が増えるに応じて計算結果分布が大きく異なるということがわかった。誘電率と機械強度の関係は、X が大きくなる、すなわち炭化水素量 (多いもので低誘電率) と炭化水素鎖長 (長いもので低ヤング率) にしたがって、改善する傾向を示す。同じ機械強度での誘電率を比較してみると、X=C₂H₄ および C₃H₆ の構造が X=CH₂ や X=C₄H₈ に比べてより低い誘電率を持つ。X=CH₂ では誘電率が非常に高いので (シリカと同程度)、炭化水素の成分が誘電率低下にあまり寄与していないものと考えられる。X=C₄H₈ では炭化水素鎖長が長すぎて、架橋している Si の位置関係を束縛する効果が弱いために機械強度が低いということを示している。

比較のために、2.2 の参照構造 (TMCTS 膜のモデル構造) のデータを Fig. 3 に再掲した。X=CH₂ は例外だが、計算結果が予想したように終端を持たない

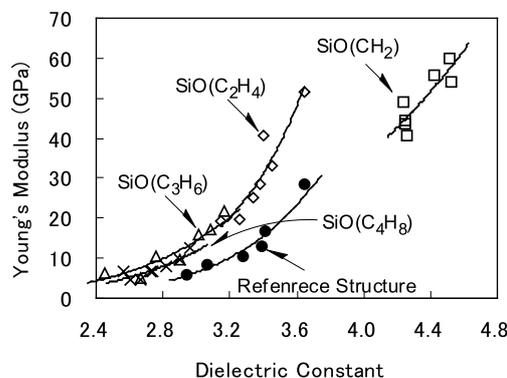


Fig. 3 Young's moduli and dielectric constants of the model structures SiOX (X=CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈) and the reference structures ¹⁴⁾.

構造が参照構造より low-k 膜として素性のよい物質になっていることがわかる。

さらに, Fig. 4 に $X=C_2H_4$ および C_3H_6 の n 数を増やした場合の計算結果を示した。low-k 膜に要求されている約 10 GPa 付近のヤング率で誘電率を比較すると, $X=C_2H_4$ では $SiO_{0.5}(C_2H_4)_{1.5}$ で誘電率が最小で, $X=C_3H_6$ では $SiO_{1.0}(C_3H_6)_{1.0}$ で誘電率が最小になっている。前者の方が誘電率が低いので, 理論計算上の予測としては $SiO_{0.5}(C_2H_4)_{1.5}$ が最適な構造ということになる。比較のために, Fig. 4 に 2.2 の参照構造のデータを再掲した。同じ機械強度で比較した場合 $SiO_{0.5}(C_2H_4)_{1.5}$ は参照構造より k 値が約 0.6 低いことがわかる。参照構造に対応する実際の膜の物性値は $E_Y = 12\text{--}17$ GPa, $k = 2.9$ であるから²⁾, うまくネットワーク構造を作ることができれば, 10 GPa の機械強度要件を満足し, なおかつ次世代デバイスの k 値要求 ($k = 2.4$ 以下) をクリアする $SiOCH$ 膜を得ることができる可能性を示唆している。

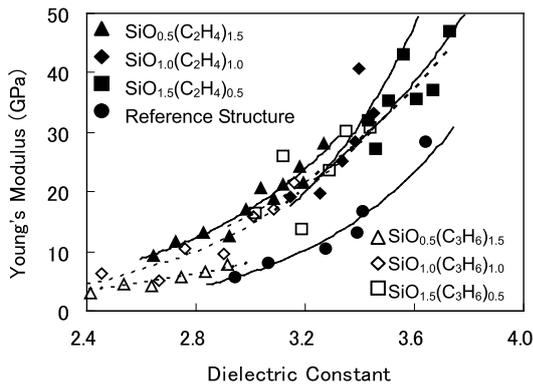


Fig. 4 Young's moduli and dielectric constants of the model structures $SiO_{2-n}X_n$ ($X=C_2H_4, C_3H_6$) and the reference structures.

3. PECVD 成膜

上述の分子モデル構造を用いた理論計算より, low-k 膜中に $Si-C_2H_4-Si$ のような炭化水素ネットワークを形成できれば, 従来よりも高強度かつ低誘電率化することが示された。そこで, 分子モデル構造の組成に類似したプリカーサーを二種類設計し, プラズマ CVD 装置を用いて成膜を行った。low-k 膜の誘電率は成膜条件に依存するため, はじめに個々のプリカーサーにおける条件依存性を把握した。続いて最適条件で成膜した膜の機械強度を評価し, 最後に設計したプリカーサーが膜構造に与える影響を考察した。

3.1 プリカーサーの設計

PECVD low-k 膜はプラズマによって活性化された原料由来の中間体の架橋により形成されるため, 結合

架橋点をうまく考慮すれば, プリカーサー組成に近い膜構造が得られる可能性がある。そこで, 理論計算で予測した最適なモデル構造の組成 $SiO_{0.5}(C_2H_4)_{1.5}$ に類似したプリカーサーを設計した。今回評価したプリカーサーは TVMOS (Trivinylmethoxysilane) と VT MOS (Vinyltrimethoxysilane) である。Fig. 5 にそのプリカーサーの化学構造式を示す。TVMOS の組成は $Si(OCH_3)(C_2H_5)_3$ で示され, 原料組成とモデル構造の組成は Si の配位数の関係で厳密に一致させることはできないが, C/O 比はモデル構造と同様になるよう配慮した。加えて, VT MOS は膜構造 $SiO_{1.5}(C_2H_4)_{0.5}$ 形成のためのプリカーサーとして設計した。

我々はガス供給のし易さにも配慮している。PECVD プロセスを実施するためには, 原料をガス状態でチャンバーへ輸送する必要があり, 一般的にガス化し易い原料は沸点の低い原料である。Table 2 に評価したプリカーサーの沸点を記載した。TVMOS ならびに VT MOS は従来の SiO_2 絶縁膜プロセスで用いられている TEOS (Tetraethoxysilane) と比較すると低い沸点となり, 従来プロセスと同様に原料供給が可能であると考えられる。

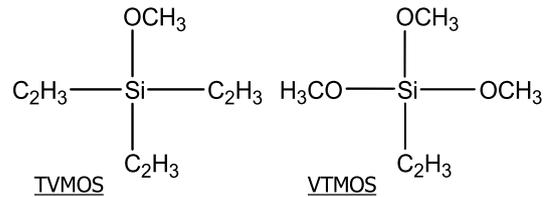


Fig. 5 Chemical structures of TVMOS precursor and VT MOS precursor.

Table 2 The boiling points for TVMOS precursor, VT MOS precursor and TEOS precursor.

Precursor	VT MOS	TVMOS	TEOS
Boiling point (°C)	123	131-133	166

3.2 実験装置および条件

成膜には, 13.56 MHz 平行平板プラズマ CVD 装置を用いた。実験装置の概略図を Fig. 6 に示す。原料は供給システムに備えた気化器によりガス化し, 成膜チャンバー内に $50\text{ cm}^3/\text{min}$ を導入し, 希釈ガスとし

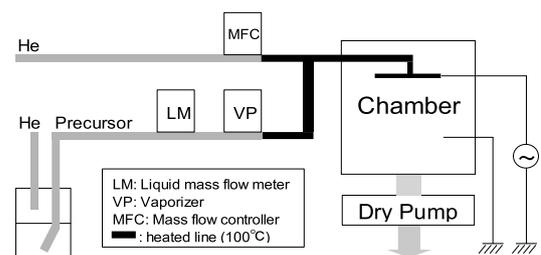


Fig. 6 Experimental set up for film deposition.

でヘリウム 100 cm³/min を導入した。

成膜条件はウエハー基板温度を 350℃、電極間距離を 20 mm に固定し、チャンパー内圧力、RF パワーをパラメータとして成膜を実施した。主要な成膜条件を Table 3 に示す。

Table 3 Film deposition conditions.

Precursor	TVMOS	VTMOS
Precursor flow rate (cm ³ /min)	50	50
Helium flow rate (cm ³ /min)	100	100
Depo. temp. (°C)	350	350
RF power (W)	150, 300, 400	150, 300, 400
Pressure (Pa)	133, 200, 266	400, 533, 667

3.3 実験結果

3.3.1 k 値の成膜条件依存性

膜の k 値はチャンパーに導入する原料滞在時間に依存することが知られているため¹⁵⁾、はじめに個々のプリカーサーにおける k 値の原料滞在時間依存性を把握した。原料の滞在時間は圧力、温度、ガス総流量、電極間距離と相関するため、ここでは圧力条件のみを変化させ、滞在時間の影響を調査した。圧力を高くすると原料滞在時間は長くなる。Fig. 7 に圧力 (滞在時間) と k 値の関係を示す。TVMOS 膜、VTMOS 膜ともに、圧力の上昇に従って k 値が減少する傾向を示した。よって、これらのプリカーサーは滞在時間の長い成膜条件で低誘電率化することがわかった。しかしながら、プリカーサーの違いにより、成膜可能な圧力範囲が異なり、現状の実験装置では TVMOS は 266 Pa より圧力を上昇させるとプラズマが不安定化し、均一な膜が得られなかった。また、VTMOS も同様、667 Pa 以上は均一な膜が得られなかった。

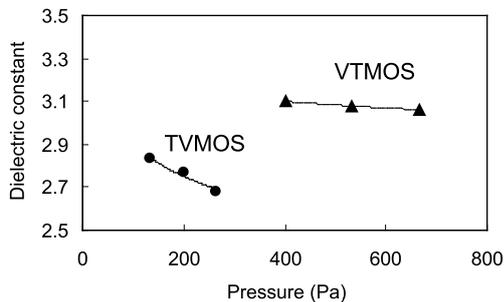


Fig. 7 Relationship between dielectric constants and chamber pressures for TVMOS film at RF power 150 W (circle) and VTMOS film at RF power 400 W (triangle).

次に最も k 値が低くなる圧力条件で RF パワーを変化させた。結果を Fig. 8 に示す。RF パワー条件に対する k 値の挙動は、各プリカーサーで異なることがわかった。TVMOS 膜は低 RF パワーで k 値が減少し、一方、VTMOS 膜は高 RF パワーで k 値が減少した。

これらのプリカーサーの成膜条件依存性を評価した結果、TVMOS 膜は圧力が高く、RF パワーが低い条件で低誘電率化し、VTMOS 膜は圧力が高く、RF パワーが高い条件で低誘電率化することがわかった。今回の試験条件下では明らかに TVMOS 膜の方が低誘電率であった。したがって、この種のプリカーサーにおける C₂H₃ 基の増加は、膜の k 値を低下させるためには有効である。

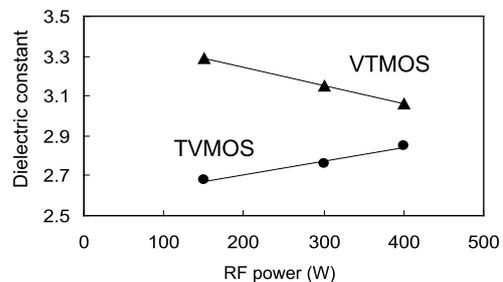


Fig. 8 Relationship between dielectric constants and RF powers for TVMOS film at pressure 266 Pa (circle) and VTMOS film at pressure 667 Pa (triangle).

3.3.2 膜の機械強度

TVMOS 膜と VTMOS 膜の機械強度を評価するため、ヤング率 - k 値の関係を Fig. 9 に示した。VTMOS 膜は RF パワーを減少させると k 値が増加し、ヤング率も小さくなった。一方、圧力を 400 Pa → 667 Pa に上昇させると、k 値が k=3.10 → k=3.06 (Δk=0.04) に減少するが、そのヤング率も Er=23GPa → Er=20GPa (ΔEr=3GPa) に小さくなった。TVMOS 膜は RF パワーを 400 W → 150 W に弱くすると k 値は k=2.85 → k=2.68 (Δk=0.17) に大幅に減少し、そのヤング率は Er=7.3GPa → Er=5.8GPa (ΔEr=1.5GPa) と小さくなった。以上の結果から、TVMOS 膜は VTMOS 膜と比べるとヤング率を比較的維持しながら k 値が減少していることがわかる。よって、膜の k 値を減少させるためには、C₂H₃ 基を多く含有する TVMOS が有効であり、高機械強度かつ低誘電率な膜を得るための必要な成膜条件と

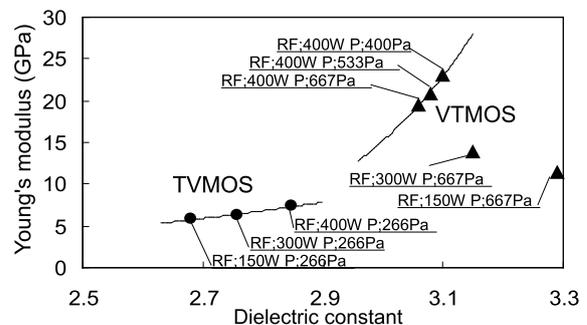


Fig. 9 Relationship between dielectric constants and Young's moduli for TVMOS film (circle) and VTMOS film (triangle).

して、低 RF パワーが不可欠である。また、理論計算結果 (Fig. 4) ではモデル構造中の $-C_2H_4-$ ネットワーク量を増加させることで k 値が減少することを示したが、今回の試験プリカーサーを構成する C_2H_3 量増加による k 値減少の傾向と計算結果の傾向は良く一致した。

3.3.3 膜構造と膜物性の関連

TVMOS 膜と VTMOV 膜の炭化水素ネットワークを確認するため、FT-IR を用いて膜構造を解析した。さらに、TVMOS 膜の FT-IR スペクトルから VTMOV 膜のスペクトルの差分を取ることで、双方の膜を形成する構造の差を明確にした。その結果を Fig. 10 に示す。TVMOS 膜中には $-CH_2-$ 種 ($2900cm^{-1}$ 付近^{4, 16)}) が VTMOV 膜よりも多く観察された。一方、TVMOS 膜中の $-Si-O-$ 種 ($1150cm^{-1}$ 付近^{4, 16)}) は減少していることがわかった。我々は多くの $-CH_2-$ 種は炭化水素ネットワークに導入されていると推測しており、実際に $Si-C_2H_4-Si$ ネットワークのピーク ($1400cm^{-1}$ 付近^{4, 16)}) が微弱ながら検出された。スペクトルの差分で整理すると (Fig. 10 右), $Si-C_2H_4-Si$ ネットワークは TVMOV 膜中に多く含まれることがわかる。したがって、TVMOS を用いることによって $Si-C_2H_4-Si$ ネットワークを形成した低誘電率膜が得られることがわかった。しかしながら、TVMOS 膜中にはネットワークを形成しない CH_3 終端基 ($2900cm^{-1}$, $1400cm^{-1}$ 付近^{4, 16)}) も検出されることから、これらの終端基を除去することによって、さらに膜物性が改善できると考えられる。

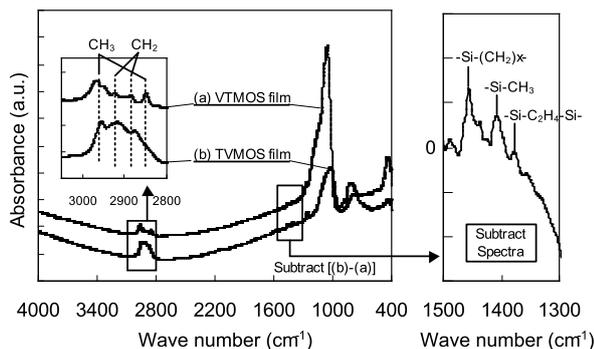


Fig. 10 FT-IR spectra of (a) VTMOV film and (b) TVMOV film.

Deposition conditions of RF power and pressure
 (a) VTMOV film ; RF power 400W, pressure 667Pa
 (b) TVMOV film ; RF power 150W, pressure 266Pa

4. まとめ

我々は低誘電率・高機械強度膜を得るために、以前確立した low- k 膜分子モデリング法を応用して、 $Si-CH_3$ 終端基に替えて $Si-(CH_2)_n$ ($n=1-3$) $-Si$ ネットワーク構造を導入することを提案した。

膜構造と k 値・ヤング率を計算した結果、 $Si-C_2H_4-Si$ ネットワーク形成が k 値減少と機械強度向上に有効であることを明らかにした。その計算結果を実験的に実証するために C_2H_3 基と OCH_3 基をもったプリカーサー (TVMOS & VTMOV) を準備し、PECVD で成膜した。その結果、TVMOS 膜中には、 $Si-C_2H_4-Si$ ネットワークに関わる $-CH_2-$ 基が存在し、 k 値の減少に効果があることを確認した。一方、プリカーサーの C_2H_3 基から CH_3 終端基も現状の条件下では形成されることがわかった。

参考文献

- 1) Jan, C.-H. ; Anand, N. ; Allen, C. ; Bielefeld, J. ; Buehler, M. ; Chikamane, V. ; Fischer, K. ; Jain, A. ; Jeong, J. ; Kloplic, S. ; Marieb, T. ; Miner, B. ; Nguyen, P. ; Schmitz, A. ; Nashner, M. ; Scherban, T. ; Schroeder, B. ; Ward, C. ; Wu, R. ; Zawadzi, K. ; Thompson, S. ; Bohr, M. *Proc. IITC*. 205-207 (2004) .
- 2) 田島暢夫, 神力学, 宮澤和浩, 濱田智之, 大野隆央, 米田克己, 小林伸好, 迫田薫, 羽坂智, 井上實. 大陽日酸技報. (24), 16-21 (2005) .
- 3) Geraud, D. ; Magbitang, T. ; Volksen, W. ; Simonyi, E.E. ; Miller, D. R. *Proc. IEEE IITC*. 226-228 (2005) .
- 4) Sugahara, S. ; Kodaya, T. ; Usami, K. ; Hattori, T. ; Natsumura, M. *J. Electrochem.Soc.* 148, F120-F126 (2001) .
- 5) Tajima, N. ; Shinriki, M. ; Miyazawa, K. ; Hamada, T. ; Ohno, T. ; Yoneda, K. ; Kobayashi, N. ; Sakoda, K. ; Hasaka, S. ; Inoue, M. *Appl. Phys. Lettr.* 89, 069107 (2006) .
- 6) Berendsen, H. J. C. ; Postma, J. P. M. ; van Gunsteren, W. F. ; DiNola, A. ; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* 81, 3684-3690 (1984) .
- 7) Allinger, N. L. ; Yuh, Y. H. ; Lii, J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8551-8582 (1989) .
- 8) Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396-1396 (1997) .
- 9) Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1997) .
- 10) Harbeke, G. "Optical Properties of Semiconductors", in *Optical Prop of Solids*. Abeles, F. ed. Amsterdam, North-Holland, 1972, p.21-92.
- 11) King-Smith, R. D. ; Vanderbilt, D. *Phys. Rev.* B47, 1651-1654 (1993) .
- 12) Resta, R. *Rev. Mod. Phys.* 66, 899-915 (1994) .
- 13) PHASE: Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo, 2004.
- 14) Tajima, N. ; Hamada, T. ; Ohno, T. ; Yoneda, K. ; Kondo, S. ; Kobayashi, N. ; Shinriki, M. ; Miyazawa, K. ; Sakoda, K. ; Hasaka, S. ; Inoue, M. Extended abstract of the 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, to be published, 2006.
- 15) 松木信雄, 李在植, 森貞佳紀, 内藤雄一, 松野下綾. 半導体・集積回路技術第57回シンポジウム講演論文集. 91-96 (1999) .
- 16) Grill, A. ; Neumayer, D. A. *J. Appl. Phys.* 94 (10), 6697-6707 (2003) .