



## 小特集 材料プロセス用フルオロカーボンプラズマ —現状と展望—

# 6. MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 製造プロセスにおけるフルオロカーボンプラズマ

林 俊雄

名古屋大学プラズマナノ工学研究センター

(原稿受付：2007年1月22日)

MEMS加工プロセスに用いられているフルオロカーボンプラズマは、基本的にウエハプロセスで用いられてきたものを基本としているが、数十ミクロンから数百ミクロンの深堀をする点で大きく異なる。長時間エッチングによるチャンパー内条件の経時変化、チャンパー内への膜の付着とダスト発生、静電アクチュエータに用いられる強誘電体等の新しい材料の加工、マスクに対する高い選択比が必要とされるなど課題は多い。MEMS加工プロセスでは、これらの課題を抱えながら、垂直で平滑な側面および底面を得るエッチング技術が必要になる。

### Keywords:

MEMS, deep etching, micro lens, quartz etching, wave-guide,  $\mu$ TAS, metal mask

## 6.1 はじめに

「MEMS」は Micro Electro Mechanical Systems の略であり、微小機械部品と電子部品との融合による新しい機能デバイスを意味し、高機能を有する微細な立体構造からなるシステムであるといえる。MEMSの定義はあいまいな部分があり、機械的構造のないDNAチップなどもMEMSと呼ぶが、一般には、機械・電子・光・化学などの多様な機能を集積化した微細デバイス全般を意味する。特に、情報分野におけるRFフィルタやスイッチ、車載用の加速度センサ、ジャイロセンサや圧力センサ、バイオ分野における $\mu$ TAS (Total Analytical System) やDNA分析チップ、光通信分野における光スイッチや光導波路等が有望視されている。

MEMSデバイスの加工には、LIGA (ドイツ語の Lithographie, Galvanoformung (電気メッキ), Abformung (成形) の略語) プロセスやナノインプリント法も用いられるが、ウエハプロセスで用いられたドライエッチングが主に用いられている。ドライエッチング装置としては、RFスイッチやセンサ等はSi基板上に形成されるのでSiエッチング用装置が、光学検出法による $\mu$ TASや光スイッチ、光導波路等はガラスや石英等が用いられるので酸化膜用エッチング装置が用いられる。Siのエッチングでは、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ～十数 $\mu\text{m}/\text{min}$ のエッチ速度で数十～数百 $\mu\text{m}$ の深堀を行う。高いエッチ速度を得るために、使用圧力領域は3～100 Paと高い。ガラスのエッチングでは、イオンの基板への到達効率の良い0.2～2 Paが用いられる。圧力が高いと、イオン種が基板に到達するまでに他の原子種・分子種と衝突してしまい、そのエネルギーを失って[1]、エッチ速度は低下する。深堀加工するにはそれに耐える厚膜レジストも必要に

なる。これらの条件がウエハプロセスとは大きく異なる。

## 6.2 酸化膜 (ガラス) のエッチング

MEMS分野における酸化膜の応用には、光導波路やマイクロレンズ、 $\mu$ TASの流路等がある。光導波路や $\mu$ TASの流路では、幅数十 $\mu\text{m}$ 、深さ～50 $\mu\text{m}$ の垂直で平滑な加工が要求される。マイクロレンズでは、直径数 $\mu\text{m}$ ～数mm、厚さ数 $\mu\text{m}$ ～1mmの加工が必要とされ、曲率の制御と平滑性が重要である。

光導波路等の深溝加工を行うときの課題は、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等の重合物を形成しやすい物質を極力少なくすることであろう。形状制御をしながらエッチングするときの速度は0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 前後であり、50 $\mu\text{m}$ 加工するのに100分前後の時間を要する。重合物を形成しやすい物質を用いると、この間にチャンパー壁に膜付着が起りダスト源となる。加工中にダストとして加工面に舞い降りると粗い加工表面になる。加工面が粗くなる原因はその他にも、マスクのスパッタによる再付着、低蒸気圧生成物の再付着がある。

側壁の平滑性はマスク材側面の平滑性に影響を受ける。特に難エッチング性のマスク材を用いるときその影響は大きい。深溝加工をするので、高い選択比の得られるNiやCrをマスクに用いる場合がある。NiやCrのフッ化物は蒸気圧を持たないので高い選択比が得られる。Niはリフトオフ工程でバターニングされる。このとき、側壁が荒れると、その後加工されるガラス側壁も荒れた面になる。Crの場合は $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ プラズマで加工することができる。基本的にラジカルエッチング性であり、蒸気圧の高い $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (chromyl chloride) を生成してエッチングが進行する。Crのエッチングでは有効な側壁保護膜を形成することができ

ないので CD (Critical Dimension) シフトが発生しやすく、設計値より大きく後退する。このことがマスクとして用いるときの課題になっている。また、膜の応力が大きく、通常 0.5  $\mu\text{m}$  程度までしか成膜ができず、厚い Cr マスクを形成し難いことも課題である。WSi やポリ Si 等もマスクとして用いられる。WSi や Si はそのハロゲン化物が高い蒸気圧を持つので、選択比は高く取れないものの、加工がしやすくマスクとしても使いやすい。WSi や Si はガラスをエッチングするフルオロカーボンプラズマによりエッチングされるので、平滑な側壁面が得られやすい。しかし、その反面、CD シフトも起こりやすい。最近、MEMS 用の厚膜レジストも開発されている。図 1 はパターン幅 100  $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ 、厚さ 20  $\mu\text{m}$  の XP KMPR-1000 (Kayaku Micro Chem Co.) レジストを用いて得られた、深さ 120  $\mu\text{m}$  の石英のエッチ形状である。エッチング条件は、 $\text{C}_4\text{F}_8$  50 sccm、アンテナパワー 2.3 kW、バイアスパワー 400 W、圧力 0.67 Pa である [2]。

MEMS では垂直で 50  $\mu\text{m}$  の深溝加工が行われる。このとき用いられるプラズマの条件としては、イオン種として  $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{CF}_2^+$  が主となり、ラジカル種として  $\text{CF}_x$  が適度に生成されることであろう。適度にといいのは、膜付着によりマスクのエッチングを抑えるが、被加工物質のエッチングを阻害しない程度という意味である。膜付着の主となる前駆体が何であるかは特定されていないが、CF の可能性が高い [3]。従来、膜付着の前駆体は  $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$  であるとされてきた [4-5]。しかし、 $\text{CF}_2$  は基底状態が一重項状態であり、比較的安定な物質であることと、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$  の混合ガス系において  $\text{H}_2$  の割合を増加させると、CF ラジカルが増加するとともに膜付着の増加が観測されている (図 2) [6]。通常用いられている ICP エッチング装置ではプラズマ密度が高く空間が大きいため、同様なラジカル種、中性分子種が生成されているとは思われないが、この傾向は同様に考えることができよう。

ICP 型のプラズマ装置における石英のエッチングには  $\text{CF}_4 + \text{C}_3\text{F}_8$  の混合ガス系が適していると思われる。このガス系を用いて、 $V_{dc} - 500 \text{ V}$ 、圧力 0.27 Pa、総流量 130 sccm の条件下で平板型 NLD (magnetic Neutral Loop Discharge plasma) 装置でエッチングを行ったとき、 $\text{CF}_4$  (70%) +  $\text{C}_3\text{F}_8$  (30%) で垂直形状が得られている [7]。  $\text{C}_3\text{F}_8$  のみを用いても垂直形状が得られる条件はある。図 3 は  $\text{C}_3\text{F}_8$  を 15

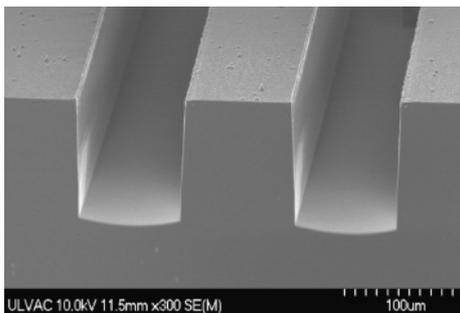


図 1 MEMS 用レジストを用いて石英の深堀エッチングをした例。深さは 120  $\mu\text{m}$ 。

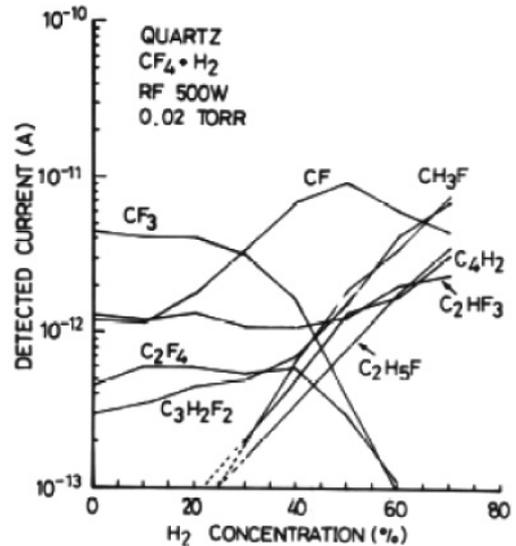


図 2 13.56 MHz 単周波励起 CCP エッチング装置を用いたときの  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$  プラズマ中のラジカルおよび中性分子の  $\text{H}_2$  混合比依存 [6]。基板は石英。圧力は 2.7 Pa、流量は 30 sccm に固定。質量分析計のイオン源は水素の Lyman  $\alpha$  線 (10.2 eV)。

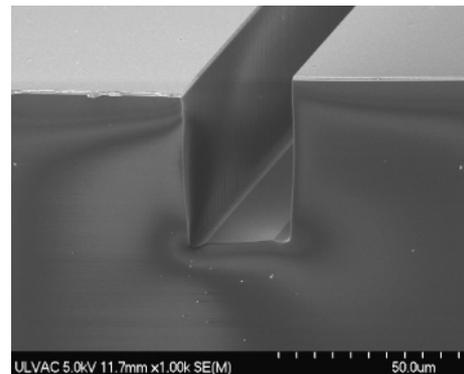


図 3  $\text{C}_3\text{F}_8$  (15 sccm) を用いて石英をエッチングした例。溝幅 30  $\mu\text{m}$  のパターンを深さ 42  $\mu\text{m}$  エッチングしている。

sccm 導入して 0.4 Pa でエッチングしたときの形状である。低流量導入時のエッチング機構についての解析例はなく、想像の域を出ないが、滞在時間と生成物の寄与が考えられる。滞在時間が長いと、 $\text{C}_3\text{F}_8$  の分解が進み適度な  $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{CF}_2^+$  イオンが生成されるとともに、マスク保護物質である  $\text{CF}_x$  ラジカルの適度な生成、エッチング生成物質である  $\text{SiF}_x$  によるマスクの保護が起こっているものと推察される。微妙なバランスの上に成り立つ垂直エッチング条件であり、プロセスウィンドウが狭いので推奨できる条件ではない。Ar (90%) +  $\text{C}_4\text{F}_8$  (10%) を導入しても垂直形状が得られる [8]。  $\text{C}_4\text{F}_8$  を用いると膜付着が強いので、10% と低流量比のときに垂直形状が得られる。このように酸化膜を垂直エッチングできる条件は一つではなく、ガス種を選択で幾つかのレシピを作ることができる。どの条件を用いるかは、目的とするエッチ速度、形状、プロセス安定性(経時変化)、ダスト発生等の観点から決められる。

MEMS への応用でもう一つ重要な用途はマイクロレンズの加工である。マイクロレンズの加工では、曲率と平滑

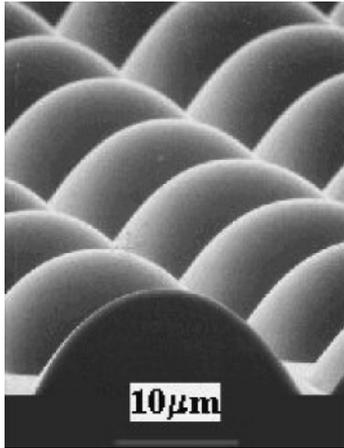


図4 NLD エッチング装置によるマイクロレンズの加工例。

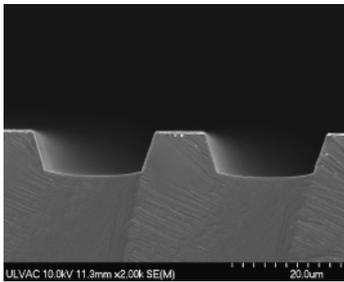


図5 光変調器(LiNbO<sub>3</sub>)の加工例[10].

性を制御しなければならない。このときのプロセスにおける重要な要素は、基板バイアスと混合ガス種の選択である。曲面を削る際、角度依存性が少なければ少ないほどマスク形状を忠実に下地に転写することができる。一方、エッチ速度のイオン入射角依存性の測定から、イオンエネルギーが高くなればなるほど角度依存性が強くなると報告されている[9]。したがって、マイクロレンズ加工には高密度で低エネルギーのイオンが必要になる。圧力が高いとシース内散乱が起こるのでイオンエネルギーの制御が難しくなり、シース内散乱のない条件下(1 Pa 以下)[1]で高密度・低エネルギーのイオンを形成することが重要である。図4は、低圧で低電子温度、高密度のプラズマを形成できるNLD エッチング装置でマイクロレンズを加工した例である。

その他にも、光導波路における変調器としてのLiNbO<sub>3</sub>、アクチュエータに用いられる高誘電体膜としてのPZT等の加工が求められている。生成物として不揮発性物質を含むこれらの材料の加工では、主に化学スパッタ機構を用いたエッチングが行われる。この場合も低圧にしないと加工が困難になる。圧力が高く基板近傍での分子同士の衝突が多いと、不揮発生成物が基板に再付着し荒れた加工面になる。図5にLiNbO<sub>3</sub>をエッチングしたときの形状を示す[10]。

### 6.3 地球温暖化係数の低いガスを用いたエッチング

地球温暖化係数(GWP: Global Warming Potential) 値の

低いCF<sub>3</sub>IやC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>Iを用いても垂直エッチングが可能である。沃素化フッ化炭素はC-I結合が弱く、基底状態における結合エネルギーが2.4 eV 前後であり、500 K 程度の温度で容易に分解しR+Iに分れる(Rはフッ化アルキルラジカルを意味する)[11]。また、CF<sub>3</sub>Iは低エネルギー電子衝突により容易にCF<sub>3</sub>I+e<sup>-</sup>→CF<sub>3</sub>+I<sup>-</sup>の電子付着解離を起す[12]。第1励起状態が解離性ポテンシャルを持つので、電子励起ないしはUV光励起によってもCF<sub>3</sub>+Iに解離する[13]。このときのエネルギーは、分子種(CF<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I等)によらず4.7 eV (UV光で270 nm)前後である。分子種によらないのは、C-I結合に局在した電子が励起され、反結合性分子軌道への遷移(n→σ\*)が起こるためである[14]。プラズマ中のガス温度は350~400 K程度であるので[15]、基底状態の結合エネルギーが関与する熱分解は考慮する必要がないであろう。したがって、電子衝突による解離を考えればよく、CF<sub>3</sub>Iの場合は、CF<sub>3</sub>ラジカルの効率の良い生成およびその結果としてのCF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの効率の良い生成を考慮すればよいと思われる。CF<sub>3</sub>ラジカルは非結合性電子を持つので、イオン化電位が9.25 eVと低くプラズマ中では容易にCF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンになりやすい[16]。その反面、マスクを保護する付着物質ができ難く、マスクに対する選択比は低い。

CF<sub>3</sub>Iを用いたSiO<sub>2</sub>エッチングの基本特性は、Misraのグループ[17]やFracassiとd'Agostino[18]によって報告されている。CF<sub>3</sub>Iを用いた微細加工についてはSamukawaとMukaiによって報告されている[19]。彼らは、CF<sub>3</sub>IをCF<sub>3</sub>ラジカル源、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>をCF<sub>2</sub>ラジカル源としてUHFプラズマによる酸化膜のエッチング特性を調べ、φ50 nmの微細ホールエッチングに成功している。その後、二周波CCPを用いたエッチング特性についても調べており、この場合はAr希釈によって良い形状が得られることを報告している[20]。

C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>Iを用いたエッチングについては、KareckiらがGWP値の低いガスとして、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>等との比較の上で、基本的なエッチング特性を調べている[21-22]。彼らはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>Iを用いたときのエッチ表面のXPS測定も行い、表面に残留する元素はC, F, O, Siが主で、Iは0.5%以下であることを示している。C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>Iを用いたポーラスLow-k膜のエッチング特性については森川らによってなされた[23]。実験の結果、ポーラスLow-kのエッチ速度はC<sub>3</sub>F<sub>8</sub>のそれとほとんど変わらないが、レジストエッチ速度は減少した。負イオン測定から、インターハロゲン化合物が検出されたので、レジストエッチ速度の減少は沃素によるフッ素の捕捉効果ではないかと推測された。

CF<sub>3</sub>Iを酸化膜エッチングに適用したときの効用は、CF<sub>3</sub>ラジカルの効率のよい生成とその結果としてのCF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの効率のよい生成であるが、Iの効果については考慮されてこなかった。しかし最近、Iを含むガスを用いるとArFレジストに対して大変効果があることが見出された[24]。

ArFレジストはフェニル基(ベンゼン環)を持たないalicyclic化合物で構成されている。フェニル基がArFレーザー光(193 nmのUV光)を吸収し感光する官能基の吸収を阻

害するためである。alicyclic 化合物は、しかしながら、プラズマ耐性が大変低く、過フッ化炭素を用いると ArF レジストがダメージを受けて荒れ、LER (Line Edge Roughness) や LWR (Line Width Roughness) が発生する。このダメージはバイアス電力に依存することからイオンダメージであると考えられてきた[25]。一方、有機 Low- $k$  膜のエッチングにおいて、0.5 Pa 以下の低圧プラズマ中では表面荒れがないことがわかっている。一般に圧力を低くするとシースインピーダンスが高くなって実質的なシース電圧が高くなり、同条件では圧力が低くなるに従いイオンエネルギーが高くなる。にもかかわらず、圧力を低くすると表面荒れがなくなり、圧力を高くすると表面荒れが起こる。このことは有機膜のダメージがイオンによってのみ引き起こされるのではなく、ラジカルとの協奏反応によって引き起こされることを意味している。圧力を低くすると、それにしたがって分子数密度が低くなるので、ラジカルの密度も低くなる。したがって、ラジカルを低減させれば荒れを抑えられると考えられる。過フッ化炭素を用いたときの活性ラジカル種は F 原子である。これまで F 原子の捕捉物質として CO, H<sub>2</sub> が用いられてきた。CO は  $\text{CO} + 2\text{F} \rightarrow \text{COF}_2$ , H<sub>2</sub> は  $\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$  として F を捕捉する。一方、I は F との間で、IF, IF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub> の安定なインターハロゲン化合物を形成する。このことは I が CO, H<sub>2</sub> よりも F の捕捉効果が高いことを意味している。以上のことより、CF<sub>3</sub>I を用いると ArF レジストのダメージを抑えた層間絶縁膜のエッチングが可能であると考えられた。I と F が関与する反応式と定数を見ると[26],  $\text{CF}_3 + \text{I} \rightarrow \text{CF}_3\text{I}$  の再結合反応における反応定数 ( $2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$ ) よりも、 $\text{I}_2 + \text{F} \rightarrow \text{IF} + \text{I}$  ( $4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$ ) および  $\text{CF}_3\text{I} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{IF}$  ( $1.62 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{s}$ ) の F による I の引き抜き反応定数の方が約 1 桁高い。このことは気相中における F 原子が遊離した状態で存在し難いことを示唆している。すなわち、I 原子を含む化合物を導入することにより F 原子の効果的な捕捉が可能であることを意味する。

図 6 は、ArF (200 nm)/ARC (45 nm)/SiC (60 nm)/LKD-5109 (380 nm)/SiC (50 nm)/Si sub 構造におけるエッチング前の SEM 写真である。ガスとして CHF<sub>3</sub> と CF<sub>3</sub>I を用いて、この試料を ARC (Anti Reflection Coating) 層までエッチングした時の SEM 写真を図 7 に示す。CHF<sub>3</sub> を用いたときには明らかに ArF レジストがダメージを受けており、レジストがすかすかの状態になっている。それに対して CF<sub>3</sub>I を導入するとレジスト表面が平滑のままエッチングが進んでいることがわかる。I による F の効果的な捕捉が起こり、レジストと F 原子との反応が阻止されたと考えられる。

CF<sub>3</sub>I の ArF/層間絶縁膜への応用を述べたが、地球温暖化係数の高いガスを極力使わないようにしなければならない今日、過フッ化炭素を多量に使用する MEMS プロセスにおいてもその使用を検討する時期にきていると思われる。

#### 6.4 シリコンのエッチング

Si エッチングは化学反応が基本になるので、通常反応種の多い高圧力側で行われる。Si のエッチングでも酸化膜と

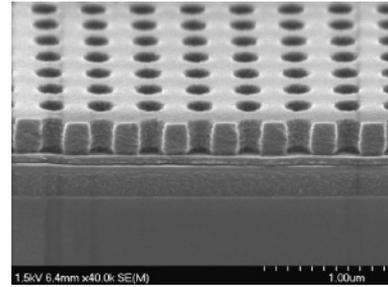


図 6 ArF レジストのエッチング前の表面。ホール径は 120 nm。

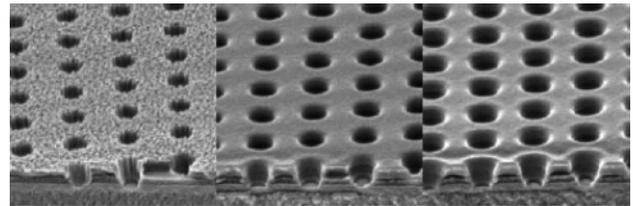


図 7 CHF<sub>3</sub>のみを用いたとき(左図)、CHF<sub>3</sub>(50%) + CF<sub>3</sub>I(50%)を用いたとき(中図)、CF<sub>3</sub>Iのみを用いたときのエッチング後の表面(右図)。

同様に多くのガス系が存在する。CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, HBr + Cl<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> + HBr 等である。100 nm 前後の微細パターンのエッチングには HBr + Cl<sub>2</sub> 等が用いられる。

MEMS 製造プロセスでは、主にエッチングガスと側壁保護膜形成ガスを交互に導入するガススイッチング法 (Bosch process[27]) が用いられている。この方法を用いると、加工速度を大きく低下させないでほぼ垂直にエッチングすることができる。膜形成ガスを導入するので、微細 (5 μm 以下) パターンのエッチングは得意としていないが、大きなパターンであれば数百 μm の深さまで加工することができる。しかし、成膜とエッチングを繰り返すことによって発生する側壁の scalloping (凹凸) もあり、課題として残っている。歴史的に見れば、ガススイッチング法は辻本らにより開発された方法である[28]。

最近、筆者らによりエッチングとスパッタを交互に行う Si エッチング法が開発された[2]。エッチングガスとして SF<sub>6</sub> を用い、スパッタガスとして Ar を用いる。加工時には Ar + SF<sub>6</sub> プラズマで Si をエッチングし、成膜時には常時少量流している Ar ガスによるプラズマで天板材料である PTFE (Polytetrafluoroethylene) をスパッタし、基板上に膜付けを行う。ガスの ON/OFF は SF<sub>6</sub> のみである。スパッタ膜は C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスのプラズマ分解によって形成された膜よりも硬く、マスクに対するより高い選択比が得られる。そのため、1 μm より狭いパターンのエッチングも行うことができる。図 8 に溝幅 0.2 μm、深さ 6.5 μm までエッチングした時の二次電子像を示す。このときの条件は、SF<sub>6</sub> によるエッチングを 5 Pa で 2 秒、バイアス電圧 150 V、天板の PTFE の Ar スパッタを 2 Pa で 2 秒、スパッタ電圧 500 V、である。

Si のエッチングでは生成物の量も考慮する必要がある。エッチ速度を  $R$  [nm], エッチング面積を  $S$  [cm<sup>2</sup>], 被

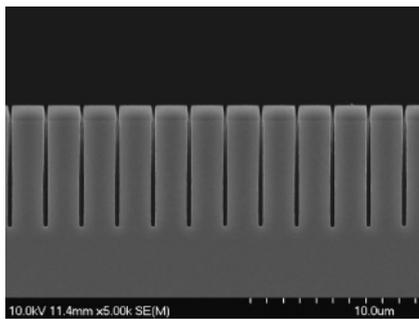


図8 スパッタ/エッチング法によるSi微細パターンのエッチング例。溝幅0.2 $\mu\text{m}$ 、深さ6.5 $\mu\text{m}$ 。

エッチング物質の密度を $\rho$ 、被エッチング物質の質量数を $M$ とすると、標準状態として求められるエッチング生成物の発生流量 $Q$ は

$$Q = 2.24 \times 10^{-3} (RS\rho/M) \quad [\text{sccm}]$$

と表される。例えば、 $\text{SF}_6$ を用いて10 $\mu\text{m}/\text{min}$ のエッチ速度で8インチSi基板の全面エッチを行う場合、 $Q \approx 560$  [sccm]の生成物が発生する。プロセスを安定に稼働させるためには、生成物の発生流量に影響を受けない導入ガス流量としなければならないから、少なくとも3SLM程度は $\text{SF}_6$ を導入しなければならない。少ないガス流量で行うと履歴の影響や経時変化が大きい。

## 6.5 おわりに

MEMS用エッチングプラズマはウェハプロセス用エッチングプラズマの応用として捉えがちであるが、ウェハプロセスとは異なった点が多々あり、まだ多くの課題を抱えている。使用されているウェハは4~8インチであるが、長時間の連続運転による深堀を行う点が大きく異なる。本格的な量産が行われていないので大きな問題にはなっていないが、現状必ずしも長時間運転に耐えるプロセスや装置構成になってはいない。また、ウェハプロセスでは使用されていない材料のエッチングが求められている点も異なっている。問題が整理されるのはこれからであろう。

## 参考文献

- [1] N. Mizutani and T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4206 (1999).
- [2] Y. Morikawa, T. Koidesawa, T. Hayashi and K. Suu, *Proc. Int'l Symp. Dry Process*, November 28-30 (2005) p.10; and *Thin Solid Film in press*.
- [3] 堀 勝, 伊藤昌文, 後藤俊夫: プラズマ・核融合学会誌 **75**, 813 (1999).
- [4] J.W. Coburn, J. Appl. Phys. **50**, 5210 (1979).
- [5] E. Kay and A. Dilks, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 1 (1981).

- [6] T. Hayashi, M. Kikuchi, T. Fujioka and S. Komiya, *Proc. Int'l Ion Eng. Congress (ISIA T'83 & IPAT'83, Kyoto)* (1983) p.1611.
- [7] T. Fukazawa, T. Hayashi and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6691 (2003).
- [8] W. Chen, M. Itoh, T. Hayashi and T. Uchida, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 1594 (1998).
- [9] K. Karahashi, K. Yanai, K. Ishikawa, H. Tsuboi, K. Kurihara and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. **A 22**, 1166 (2004).
- [10] Korea Electronics Technology Institute の御厚意による。
- [11] R.M. Robertson, D.M. Golden and M.J. Rossi, J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 1632 (1988).
- [12] L.G. Christophorou and J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data, **29**, 553 (2000).
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., 1966).
- [14] O.V. Rattigan, D.E. Shallcross and R.A. Cox, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 2839 (1997).
- [15] Y. Matsumi, S. Toyoda, T. Hayashi, M. Miyamura, H. Yoshikawa and S. Komiya, J. Appl. Phys. **60**, 4102 (1986).
- [16] H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner and J.T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data, **6**, Suppl. 1 (1977).
- [17] A. Misra, J. Sees, L. Hall, R.A. Levy, V.B. Zaitsev, K. Aryusook, C. Ravindranath, V. Sigal, S. Kesari and D. Rufin, Mater. Lett. **34**, 415 (1998).
- [18] F. Fracassi and R. d'Agostino, J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 1867 (1998).
- [19] S. Samukawa and T. Mukai, J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 166 (2000).
- [20] H. Ohtake, H. Ishihara, T. Fuse, A. Koshiishi and S. Samukawa, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 2142 (2003).
- [21] S. Karecki, L. Pruette, R. Reif, L. Beu, T. Sparks and V. Vartanian, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 2722 (1998).
- [22] S. Karecki, R. Chatterjee, L. Pruette, R. Reif, V. Vartanian, T. Sparks, J.J. Lee, L. Beu and C. Miller, J. Vac. Sci. Technol. **B19**, 1293 (2001).
- [23] Y. Morikawa, N. Mizutani, M. Ozawa, T. Hayashi, W. Chen and T. Uchida, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 1344 (2003).
- [24] T. Hayashi, Y. Morikawa and K. Suu, *53rd. AVS Int'l. Conf. PSI+MS+NM-TuM3* (Invited), to be submitted to J. Vac. Sci. Technol.
- [25] J. Kim, Y.S. Chae, W.S. Lee, J.W. Shon, C.J. Kang, W.S. Han and J.T. Moon, J. Vac. Sci. Technol. **B21**, 790 (2003).
- [26] NIST Chemistry webbook より引用。
- [27] F. Laemer and A. Schilp, WO94/14187 (DE93/01129, US patent US5501893).
- [28] K. Tsujimoto, S. Tachi, K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Okudaira and S. Nishimatsu, *Extended Abstract of 18th (1986 International) Conf. on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, (1986) p.229 および「特願昭63-256953」参照。