

プラズマと光励起プロセス

広 瀬 全 孝

広島大学工学部 〒724 東広島市西条町下見

(1984 年 10 月 9 日 受理)

Plasma and Photo-excited Processes

Masataka HIROSE

Faculty of Engineering, Hiroshima University
Saijoh-cho, Higashihiroshima 724

(Received October 9, 1984)

Recent progress in materials processing by using reactive plasma or photochemical technique is reviewed. The characteristic features of both techniques are discussed in terms of chemical reactions which proceed in the plasma or under photoirradiation.

1. はじめに

プラズマ中での化学反応を利用したエッチング技術や薄膜形成 (プラズマ CVD) 法は、今日、超 LSI プロセス技術として重要な位置を占めている^{1,2)}。また、プラズマ CVD 法で作製される半導体薄膜 (典型的にはアモルファスシリコン) は、そのデバイス応用が急ピッチで進んでいる。またダイヤモンド状カーボン膜の形成や各種有機薄膜の研究も進んでいる。これら反応性ガスのグロー放電プラズマ中では、(1)低い温度で高効率に反応が起る、(2)電子、イオン、中性分子種から成る非平衡条件下で化学反応が進む、などの特徴をもつ。このように、通常の熱反応とは異なる化学プロセスを利用しているだけに、プラズマ中の中性化学活性種 (原子、解離生成種を含めてラジカルと総称する) やイオン種をうまく使いわけて、新規性のある応用技術が次々と開発されて来た。一方、紫外光照射下で起る、反応性ガスの光化学分解を用いた薄膜形成 (光 CVD) 法やエッチング技術は、この2～3年急速にその研究が盛んになって来た新技術である。低圧水銀ランプや Xe-Hg ランプによる紫外光やエキシマレーザ光を光源として用いる光プロセス技術の開発が盛んである³⁾。フォトンによるガスの直接分解反応は本質的に低温プロセスであり、反応系にイオンや電子を殆んど含まない点でプラズマプロセスとは大きな違いを有している。本稿では、これら2つのプロセス技術の現状をレビューすると共に、将来展望についても私見を述べたい。また、プラズマや光の関与する化学反

応は気相反応と固体表面での反応のいずれもが関与しており、これらの反応過程についての研究にも触れたい。

2. プラズマ反応と光化学反応

プラズマ中で起る化学反応は、電界で加速された電子がガス分子に衝突して起る励起、解離、電離などの過程を経由する。Fig. 1(a)に示すような平行平板型電極間に高周波電圧を印加して、励起されたプラズマにおいては、電極近傍にイオンシースが形成され (Fig. 1(b))、ここでの平均電位降下は電極面積の非対称性によって近似的に決まる。パワー電極の面積 A_1 、シース電位降下 V_1 、接地電極の実効面積 (これは接地されている容器の壁の寄与も含む) A_2 、電位降下 V_2 とすると、静電的な電荷保存の条件から、近似的に次の式が成り立つ。

$$A_1 V_1 = A_2 V_2 \quad (1)$$

Fig. 1(b)から明らかなように、プラズマポテンシャル (常に正) $V_p = V_2$ 、 $V_1 = V_p + V_{ec}$ ($A_1 < A_2$ なら $V_{ec} < 0$) となっている⁴⁾。

陽光柱領域には、ラジカル、イオン、電子が共存し、ほぼ電荷中性条件を満足している。通常のグロー放電中の荷電粒子密度は中性粒子密度に較べて数桁低い低電離プラズマである。陽光柱内のラジカル (イオンより圧倒的に多い) は電極に向かって拡散し、基板上に吸着する。CVD の場合は接地電極上におかれた基板上での表面反応を経て薄膜が形成される⁴⁾。エッチングの場合はパワー電極上におかれた基板表面を反応種が攻撃する。CVD の場合にも基板表面は正のプラズマ電位のためにイオン

種による衝撃を受ける。エッチングの場合には、ラジカルによる表面反応のみでは等方的なエッチングしかできないが負の自己バイアス V_{DC} による加速イオンの衝撃をうまく制御すると、異方性の高いエッチングが可能になる⁶⁾。

次に、光化学反応について考えてみよう。ガス分子に UV 光 (エキシマレーザ光、低圧水銀ランプ光など) が照射されると、分子は光吸収によって電子励起され、場合によっては光分解する。光分解過程は Fig. 2 (a) に示すように分子が直接解離ポテンシャルへ励起され分解する直接解離と、Fig. 2 (b) のように一度安定な結合ポテンシャルへ励起されて後に解離ポテンシャルへ移行して分解する前期解離がある。前者の励起状態の寿命は分子の振動周期の半分で極めて短く ($<10^{-12}$ sec), 光吸収スペクトルはブロードとなる。後者では、解離ポテンシャルに移るのに時間を要するので寿命はやや長くなる。また励起状態での分子の回転・振動状態に關係して光吸収に微細構造が現われる。また、励起エネルギーが小さいと解離ポテンシャルへ移ることができず光分解しない。したがって反応性ガスの光吸収スペクトルを知れば、与えられた波長領域で光分解するかどうかある程度判定できる。

ガス相の光励起によって生じた分解種又は励起種 (ここでは単に反応種という) は基板に吸着する。吸着率は光入射法によって異なる。Fig. 3 (a) のような垂直入射の場合には、ガス相の励起によって生じた化学種の種類、励起状態以外に、基板の励起状態が關係してくる。吸着した反応種が光励起されると吸着種間、吸着種と基板間の相互作用が促進されるし、同時に吸着種の離脱も起り易くなる (Fig. 3 (c))。図 (b) のような平行入射法

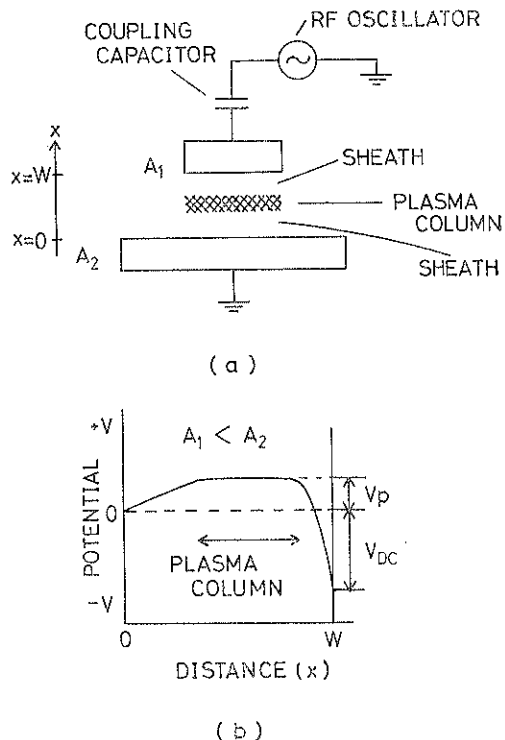


Fig. 1 (a) Schematic diagram of discharge system.

(b) Average potential distribution between electrodes (in the case of $A_1 < A_2$).

では基板の光励起は重要でなく、(a), (b) のような配置で基板の光励起の効果を知ることができる。

Fig. 3 (d) の例のように基板の光励起及び加熱によっても基板とガスとの表面反応及び吸着種の脱離が起こる。固体の場合は、ガス原子や分子の場合と異なり、光

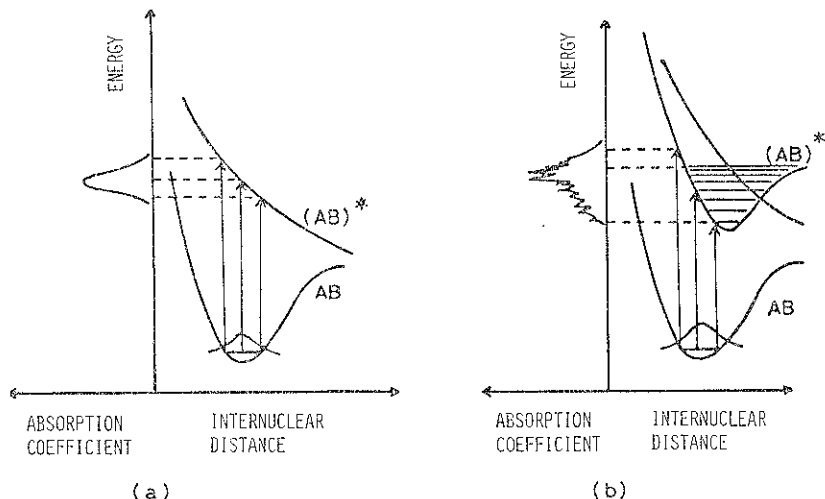


Fig. 2 Light absorption through (a) direct dissociation or (b) predissociation.

Table 1 Comparison between plasma and photoexcited processes

	Plasma	Photo
Excitation Process	molecule-electron collision	molecule-photon collision
Energy Distribution of Excitation Source	broad (monochromatic energy is impossible)	energy spectrum of light source (monochromatic energy is possible)
Reaction Species	ground state and excited state radicals and ions	ground state radicals (ions for high energy photons)
Velocity of Incident Molecule	acceleration by plasma potential and self-bias for ion, thermal velocity for radicals	thermal velocity
Elementary Reaction Process	complicated (in gas phase and on surface) surface is ion-bombarded	a few reaction branching, and no surface ion damage
Controllability	parameters mutually dependent	possible by tuning wavelength and intensity of the light
Reaction Selectivity	no	yes

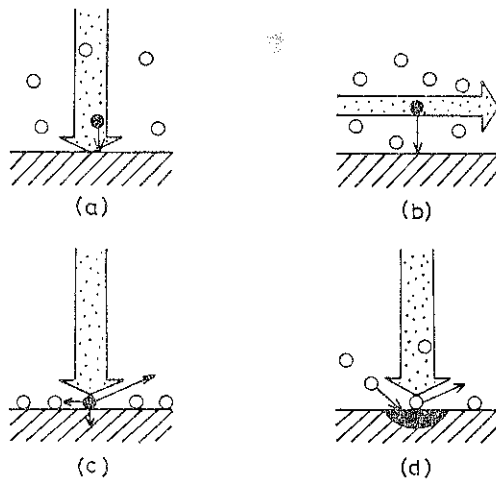


Fig. 3 Chemisorption process of photo-excited species (solid circles) for (a) vertical and (b) parallel light incident to the sample surface. Resonant excitation of the adsorbate may promote adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent interaction as well as molecular desorption (c). Direct laser excitation and heating of the substrate may also induce surface reaction and desorption (d).

吸収係数は、広い波長範囲にわたって大きい。レーザ光と固体との相互作用は、赤外又は遠赤外での直接格子振動励起を除いて、ほとんどの場合、その固体中の電子との間で起こる。光子吸収の結果、バンド間励起、バンド内励起、及び自由電子の励起が起こる。電子に吸収された

エネルギーは最終的には固体原子に分配され格子振動（熱）となる。励起された電子系のエネルギーが格子振動を励起するに要する時間 τ_{e-phon} は 10^{-11}sec 程度である。一方吸着種と基板の反応時間 τ_{ads-s} は $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{sec}$ であり、 $\tau_{e-phon} > \tau_{ads-s}$ の条件が満たれるとき、基板との反応は非熱的なものとなる³⁾。Table 1 はプラズマプロセスと光励起化学反応の特徴を比較したもので両者のちがいが多岐にわたることが理解できる。

3. プラズマ CVD

プラズマ反応を用いる薄膜形成技術は、半導体プロセスにおいて Si_3N_4 の形成にも用いられており、 SiO_2 、PSG 膜の利用も検討されている²⁾。アモルファスシリコン薄膜も太陽電池、薄膜トランジスタ、フォトリセプターなどへの応用が盛んである⁶⁾。ダイヤモンド状カーボン膜⁷⁾、電子線レジスト膜などの有機薄膜⁸⁾の形成にも利用されている。

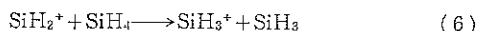
ここでは、半導体用無機薄膜として Si 、 Si_3N_4 膜の形成プロセスを中心に話を進める⁹⁾。

プラズマ中の電子のエネルギー分布は $2 \sim 3 \text{eV}$ にピークを持ち 10eV 以上まで尾を引いているので大部分のガス分子は一電子衝突で解離される。解離のしきいエネルギーの目安はガス分子の光化学分解のしきいエネルギー程度であるから、 SiH_4 ガスで $7 \sim 8 \text{eV}$ 、 Si_2H_6 で 6eV 、 NH_3 で 6eV 程度である。高エネルギー電子の衝突では、殆んどあらゆる種類のラジカルが形成され SiH_4 では次の反応が全て起こる。





NH_3 でも同様に、 N , N_2 , NH , NH_2 , H , H_2 などの解離生成物を生ずる。勿論解離生成物のうち2原子分子や原子は発光準位に電子励起される確率も高く、 SiH , Si , H , H_2 , N , N_2 , NH などの種は発光性である。従ってプラズマ中の化学的活性種濃度のモニタとしてラジカルの発光強度を利用することができる。 SiH_n ($n=0, 1, \dots, 3$) ラジカルのイオン化エネルギーは7.4~9.5eVの領域にあるが、 SiH_4 から直接 SiH_n^+ イオンを生成するしきいエネルギーは12eV以上である⁴⁾。従って、イオン種濃度はラジカル濃度に比べて大幅に少ないが、CVDで通常使われる圧力領域0.1~1 Torrでは分子の平均自由行程が短いので、イオン・分子反応やラジカル・分子反応も重要で、例えば次のような反応が知られている。



以上のことから分るようにプラズマによる分子の化学分解は、多岐にわたる解離反応を経由するばかりでなく、未分解分子とイオン、ラジカルとの副次的な反応も盛んに起るために気相反応を単純化したモデルでとらえることがむずかしい。この点は後述する光化学反応と大きくちがう。しかし、気相の状態を質量分析法や発光分光分析法で規定し、この結果と薄膜の成長速度、組成などとの対応関係の追跡から、薄膜成長過程のモデルを導くことはある程度可能である^{2,4,8)}。

詳細な議論は原論文にゆずるが、 SiH_4 プラズマからのSi薄膜の形成過程における基板表面反応のモデルは、Fig. 4のようなものと考えられている^{9,10)}。気相中での膜形成の前駆物質を SiH_2 と考えるKampasらのモデルは成長表面での SiH_2 分子の SiH 結合への挿入反応を仮定し、図の左上から右に向う径路で成長過程を説明するが、筆者らは、気相中の SiH と H を前駆物質と考え左下から右に向う表面反応を考えた。つまり、Kampasらは気相中から成長表面に吸着した SiH_2 分子(図左上)が成長表面の SiH 結合に挿入反応で割り込み SiH_3 結合を形成し(図右上)、然る後に SiH_3 結合から H_2 分子を放出し(図中段右)膜形成が進むと考えた。筆者らは成長表面に吸着した SiH 分子が成長表面の SiH 結合に割り込み SiH_2 結合を作り(図右下)、この SiH_2 結合の1つのH原子を気相中のH原子がスカベンジし H_2 分子として除去すると考えた。

いずれのモデルでも、成長温度が低い(<400°C)ためにシリコン薄膜中に含まれる水素含有量の基板温度依存性をうまく説明できる。後者のモデルでは更にプラズマ

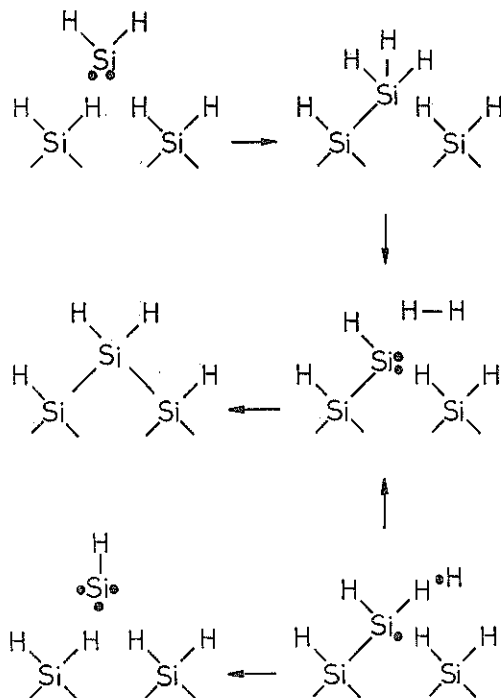


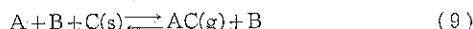
Fig. 4 Growth model of Si from SiH_4 plasma.

中の発光性 SiH , H ラジカル濃度の積が膜成長速度と良い相関を示すことも説明できている。これと、同様なモデルによって、 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ プラズマからの Si_3N_4 膜の成長機構もうまく説明できる¹¹⁾。

プラズマCVD技術は、現状ではまだ十分に化学としての基礎が固まっていらない。また、与えられた電子エネルギー分布に対して、いつも最適の反応ガスを選んでいるとは限らない。この点についても化学の側からのアプローチが必要と考える。

4. プラズマエッチング

固体材料のエッチングは、エッチングガスABの放電解離生成種と固体表面Cとの次の様な反応を前提としている。



エッチング種Aの再結合による消滅を抑えるには(8)、(9)式の逆反応に関与する生成種Bを効率よく他の安定分子に転換できるようにガスDを加える。すなわち



例えば、 CF_4 プラズマによる多結晶Siのエッチングにおいてはエッチング種であるFラジカルは主に次の反応で生成される。





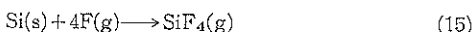
勿論その他の CF_m ($m=0, 1, \dots, 3$) ラジカル及びイオンも同時に生成される。上の反応で作られる F ラジカルは CF_3 との再結合で容易に失われ、



のような反応で(11)式から F が遊離される割合程度しか活性種が作られない。そこで(10)の反応を用いて、 CF_3 ラジカルを効果的に除去するために添加ガス D として O_2 を加えると



の反応によって効率よく F ラジカルが生成される。結局 Si のエッチングは次のように起る。



このエッチングは O_2 添加による長寿命ラジカルを用いた等方的な反応である^{12,13)}。

パワー電極上に基板を置いて、シース領域のセルフバイアス V_{DC} 下で垂直入射してくるイオンの照射効果をうまく利用すれば照射面上での化学反応は増速され、側壁にはこの効果がないので、異方性の高い、いわゆる反応性イオンエッチング (RIE) が可能となる。この分野は半導体集積回路プロセスの最前線にあって、いまま精力的な研究が進められている。文献 1, 2, 5 には詳しい解説があるので参照されたい。

5. 光励起プロセス

超高密度集積回路においては、これまで使われて来た、反応性イオンエッチングやプラズマ CVD などのプラズマプロセスを使うことに危惧の念が持たれている。これはプラズマ中の高エネルギー粒子による照射損傷の問題があるからである。最近光励起プロセスが急速に注目されるようになったのは、CVD、エッチングなどを低温低損傷で実現できることと、選択 CVD、レジストレスエッチング、光エピタキシーなどの可能性が示されているからである¹⁴⁾。

光化学反応では気相中の分子を電子励起することによって解離させるので、その素過程は比較的良く調べられている。また反応性ガスの光吸収端も分っている場合が多いので、適切な光源を選べば気相反応の道筋を予測することがある程度可能である。しかし、エッチングや CVD においては、活性種の表面反応が律速過程となる場合も多いので、オーバーオール的光化学反応を正しく理解することは必ずしも容易ではない。

5.1 光 CVD

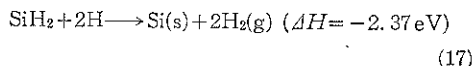
最初に Si の薄膜形成について述べよう。SiH₄ ガスの光吸収端は 160 nm と短かく、1 光子過程で直接光化学分解するのに適切な光源がない。従って筆者らは Si₂H₆

の光吸収端が 200 nm と長く、低圧水銀ランプ (185 nm) によって直接光分解できることに着目し、シリコン薄膜の形成を行った¹⁵⁾。また PH₃ (吸収端 200 nm)、B₂H₆ (吸収端 200 nm) を添加することにより n 型膜、p 型膜が形成できることを明らかにした¹⁶⁾。Si₂H₆ 解離の主反応は



と考えられる¹⁷⁾。

成長表面の吸着した SiH₂ ラジカルは水素ラジカルによる引き抜き反応によって固体 Si を析出すると考えられる。



この反応は exothermic で十分早いと考えられるので、膜の成長速度は基板温度に依存せず気相での Si₂H₆ の解離速度によって律速される。実際、成長速度は Fig. 5 に示すように入射光強度に比例して増加しており、1 光子吸収による直接光分解反応であることが示されている。これを更に裏付けているのが Fig. 6 である。Si₂H₆ 濃度の増大による成長速度の低下は、光分解活性種(SiH₂ など)が基板上へ拡散する過程で未分解 Si₂H₆ との衝突が多いと、Si₂H₈ のような高次安定分子となり基板には付着しないことを示している。シリコンへの不純物添加は、Si₂H₆、PH₃、B₂H₆ の光吸収断面積が 190~200 nm で、それぞれ $7 \times 10^{-18} \sim 4 \times 10^{-19}$, $2 \times 10^{-17} \sim 5 \times 10^{-18}$, $3 \times 10^{-19} \sim 6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ であることから^{18,19)} 実現可能である。実際、300°C の基板温度で伝導度は p 型、n 型ともに $10^{-10} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の領域で制御されている¹⁶⁾。ボロン添加時の膜成長は著しく増速され且つ反応機構も気

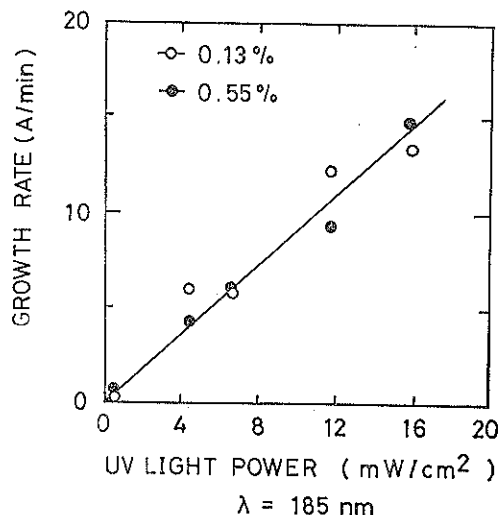


Fig. 5 Light power dependence of silicon growth rates

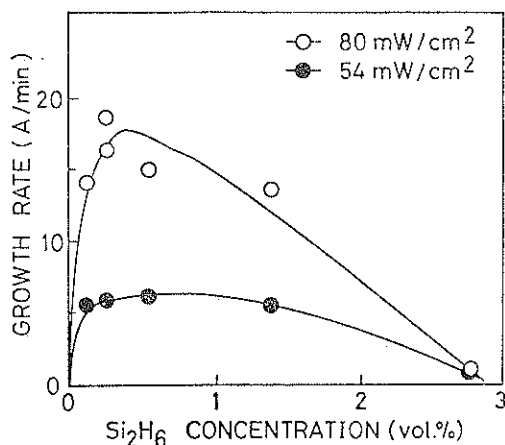


Fig. 6 Growth rate of undoped silicon films against Si_2H_6 concentration.

相反応律速から活性化エネルギー 0.64 eV をもつ表面反応律速に変化している。

SiO_2 膜の光 CVD では、 O_2 , N_2O はいずれも吸収端が 240 nm であるため、 185 nm UV 光で光分解する。 N_2O を分解し SiH_4 との衝突反応により SiO_2 が作られたが、この場合 SiH_4 は光分解していない²⁰⁾。また 40 MW/cm^2 の ArF エキシマレーザ光を $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 系に照射すると、 SiH_4 も 2 光子吸収で解離し、 SiO_2 が得られている²¹⁾。筆者らは $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ 混合ガスを 185 nm 光で直接光分解し SiO_2 膜を形成した²²⁾。Fig. 7 に示すように、 300°C 以下では表面反応律速であり、活性化エネルギーは熱 CVD の場合の 0.96 eV から 0.53 eV と大幅

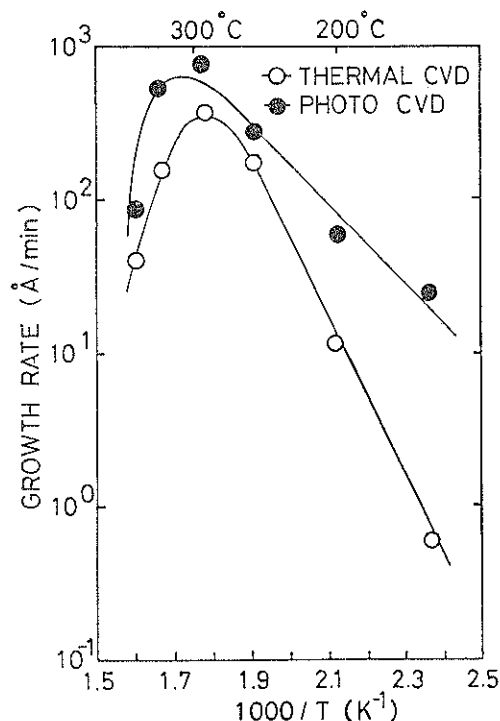


Fig. 7 Growth rate of photo-CVD and thermal CVD SiO_2 films from $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ as a function of reciprocal substrate temperature.

に低下している。低温光照射による酸化膜形成速度の著しい増大は、光照射部分だけへの選択的な酸化膜形成の可能性を示している。

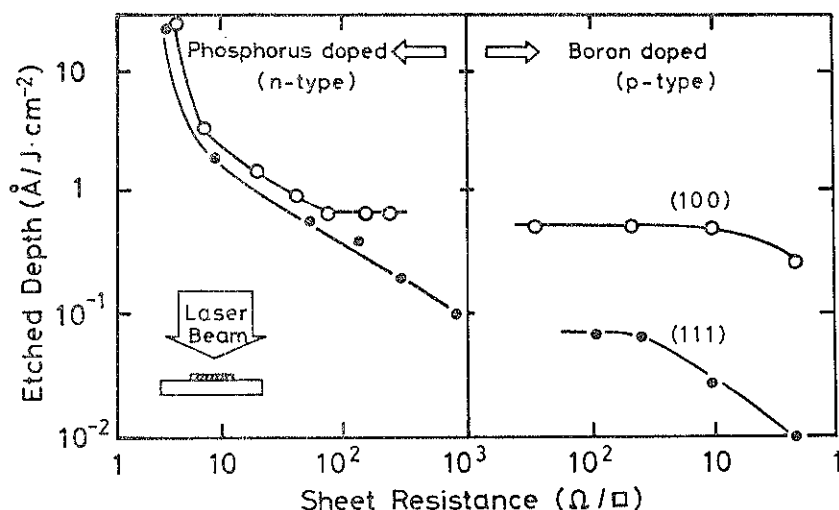


Fig. 8 Silicon etching rate vs sheet resistance of Si substrate: Horizontal axis (left to right) corresponds to the shift of the Fermi level from the conduction band edge to the valence band.

SiO₂ 膜の構造を赤外吸収スペクトルで調べると、熱酸化膜とちがって 880 cm⁻¹ に SiO₂ 中の欠陥に依ると思われる吸収が存在するが、基板温度を 300°C 程度まで上げると殆んど消失し、膜中の固定電荷密度も $2 \sim 3 \times 10^{11}$ cm⁻² に低下する。

5.2 光化学エッチング

Si のエッチングは Cl₂ ガス中で、Ar イオンレーザ、Xe-Hg ランプ、又は XeCl エキシマレーザ (308 nm) 照射下で行われた²³⁻²⁵⁾。Arikado ら²⁶⁾は、Si/Cl₂ 系の光化学エッチングの機構が Si 中の電子の関与した表面光化学反応であることを示した (Fig. 8)。つまり Si 中の電子濃度の減少がエッチング速度の低下をもたらしている。これを、Si から Cl ラジカルへの電子のトンネルに伴う Cl⁻ の形成と引きつづく Si⁺ との間の反応でエ

ッチングが起ることによるとして説明した。半導体プロセスにおいて Si のエッチングと並んで SiO₂ のエッチングも重要であるが、これまでの研究は少く、Cl₂ ガスによる集光 Ar レーザ光エッチング²⁶⁾、CF₃Br による集光 CO₂ レーザ光エッチング²⁷⁾などが試みられている。筆者らは、SiO₂ を NF₃+H₂ 混合ガス中で ArF エキシマレーザ光照射によってエッチングしその反応メカニズムを in-situ X 線光電子分光 (XPS) 及び in-situ 赤外分光 (IR) によって調べた²⁸⁾。

Fig. 9 は in-situ XPS が可能な反応装置を示す。ArF エキシマレーザ (193 nm) のパルス出力は 40 mJ/shot、パルス繰返し周波数は 80 Hz である。光エッチング後のサンプル表面を大気にさらすことなく XPS 測定室に移すことができるようになっている。これによって

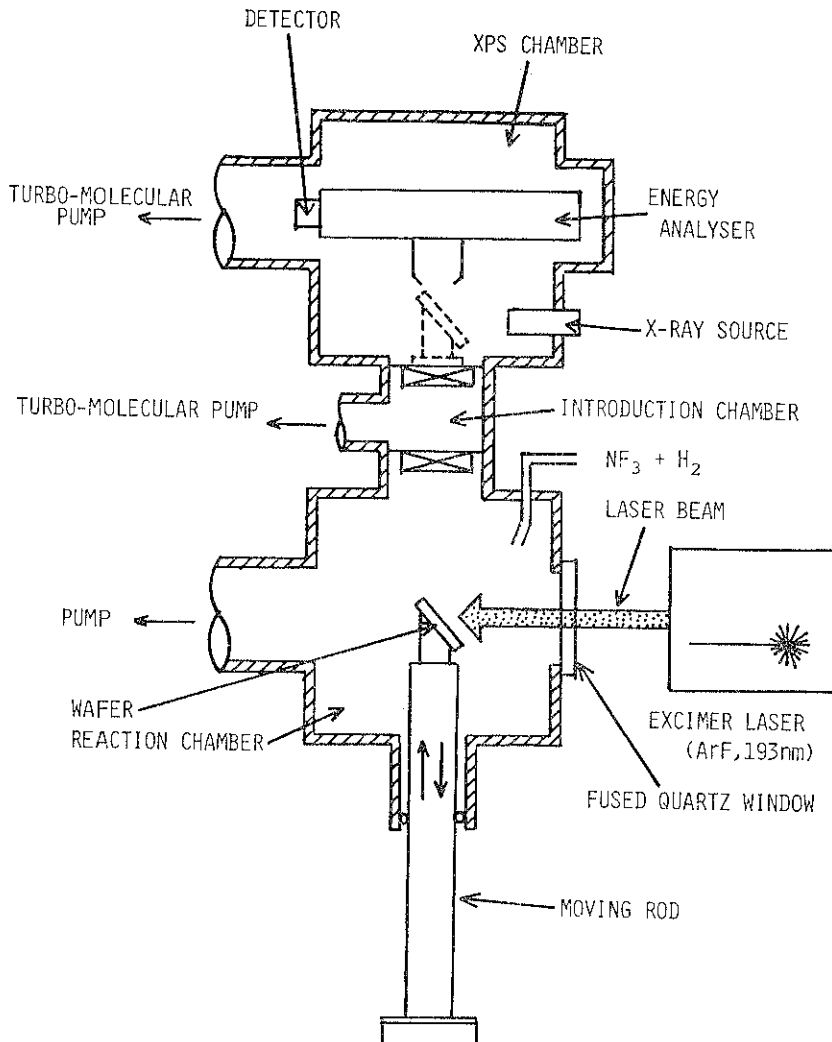


Fig. 9 Schematic diagram of photochemical etching apparatus for in-situ XPS.

エッチング表面の化学結合状態の分析が可能である。

低圧 ($\text{NF}_3=480\text{ Pa}$, $\text{H}_2=20\text{ Pa}$) でのレーザ照射 (1 分間) と引きつづく大気圧 ($\text{NF}_3=9.8\times 10^4\text{ Pa}$, $\text{H}_2=2.6\times 10^3\text{ Pa}$) でのレーザ照射を組み合わせた場合のエッチング速度は大きく、低圧での照射のみ、又は大気圧での照射のみではエッチングレートは小さい。光入射は基板に水平又は垂直 (Fig. 3(a), (b)) のどちらでも起り、気相中で光化学分解によって作られたラジカルによる等方性的エッチングである。Fig. 10 は低圧照射についで大気圧照射を行ったときの SiO_2 表面の XPS スペクトルの時間的变化を示している。低圧照射を行うと N_{1s}

及び F_{1s} の信号強度が増加し、引続く大気圧照射によって信号強度は更に増加する。同時に N_{1s} 信号は高エネルギー側へ、 F_{1s} 信号は低エネルギー側へシフトする。これは次のように説明できる。低圧処理を施した場合、初期の段階で観測される N_{1s} 及び F_{1s} 信号は気相中で NF_3 が光分解して生じた窒素及びフッ素ラジカルが SiO_2 表面に吸着した結果生ずる。引続く大気圧処理によってこれらのラジカルは SiO_2 と反応して表面に NO 及び SiF 結合を形成する。F の電気陰性度は Si のそれに比べ大きいので F は負に帯電する。一方 N の電気陰性度は O のそれより小さいため N は正に帯電する。この結果 F_{1s} 信号

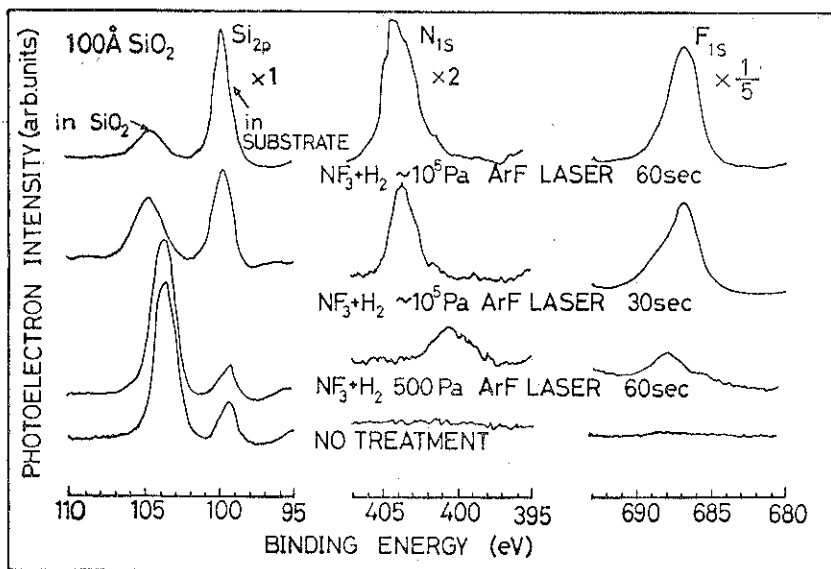


Fig. 10 XPS spectra for the sample photochemically etched in the atmospheric pressure after low pressure pretreatment.

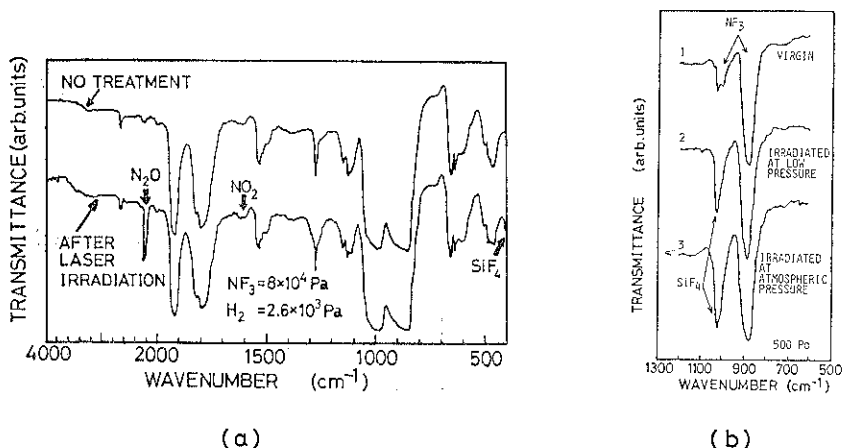
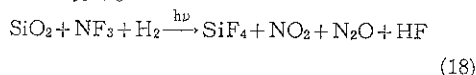


Fig. 11 The infrared spectra of NF_3+H_2 gas mixture before and after laser irradiation at atmospheric pressure (a) and low pressure (b).

は低エネルギー側へ、 N_{1s} 信号は高エネルギー側へ chemical シフトすることになる。

常圧処理において、 SiO_2 中の Si_{2p} 信号の高エネルギー側へのシフトがみられるが、これはエッチングの進行に伴う SiF_4 分子の形成が SiO_2 表面で起っていることを示している。

一方大気圧処理のみでは、ガス分子の平均自由行程が短く基底状態にある未分解分子の衝突による脱励起がひんぱんに起るため、初期の N 及び F ラジカルの表面吸着が起りにくく、その後の表面反応も進行しにくいと考えられる。これらのことより、低圧前処理の役割は、 SiO_2 の表面をラジカルによって活性化し、その後の大気圧処理によるエッチングの進行を促進することにあると考えられる。Fig. 11 はレーザー光照射によってガス中に生じたエッチングの生成物を in-situ IR によって調べた結果である。(a) 図に示すように NO_2 及び SiF_4 が気相中に生成されていることがわかる。また (b) 図のスペクトルは (a) の反応ガスを低圧にして測定したもので SiF_4 の生成がより明確に示されている。これより SiO_2 の光化学エッチングはオーバーオールには次の反応で表わされることが分る。



但し HF は IR の測定で直接観測されていないが、 NF_3 と H_2 の高い反応性を考えると存在するものと考えられる。

6. 今後の展望

プラズマプロセスは反応系としては極めて効率の良いシステムであり、今後共低温プロセスとして各方面で使われるだろう。プラズマ反応装置は既に完成された技術のようにみえるが、実際には、放電電極間の電位を制御する新しい方法もごく最近に開発された²⁹⁾。また放電によって作られるラジカルのみをビームとして超高真空中にとり出し、単結晶の成長を行ったり³⁰⁾、固体表面の無損傷エッチングを行ったりすることができる。プラズマ中で起る化学反応については、十分に研究のメスが入っているとは言えない。プラズマプロセスは無限の可能性をもっている潜在的ポテンシャルの高い技術であることを強調したい。

光励起プロセスはここ数年急速に注目をあび始めた。これは高出力の紫外線レーザー（エキシマレーザー）が容易に入手できるようになったことが大きな駆動力となっていると思われる。光化学プロセスを、集積回路技術に持ち込もうとする努力は、サブミクロンデバイスの時代に向けて本格化すると思われ、幾多の新技术の登場が期待

される。光化学反応を用いる結晶成長技術の開発も新しい成果が得られはじめており^{31,32)}、成長機構の解明を含めて将来の発展が楽しみな分野である。光化学反応は無機物質の加工や合成のみならず、有機薄膜の合成や表面改質などにも威力を発揮すると考えられ新しい化学プロセスの開発も検討されている。光励起プロセスは、プラズマプロセスに較べれば、現状ではまだ研究段階の技術という色彩は強いが、プロセス技術としての有効性の証明はこの数年のうちに大きく進展すると思われる。

文 献

- 1) 菅野卓雄編著：半導体プラズマプロセス技術 (1980) 産業図書。
- 2) 「電子材料」編集部編：超 LSI 時代のプラズマ化学 (1983) 工業調査会。
- 3) T. J. Chuang : Surface Science Reports 3 (1983) p. 1.
- 4) Semiconductor and Semimetals Vol. 21 Part A, edited by J. I. Pankove (Academic Press, Inc., 1984) chapter 2, 8.
- 5) 半導体研究第 19 卷 (工業調査会, 1982 年) 第 8 章。
- 6) 田中一宜編著：アモルファス半導体の基礎 (1982) オーム社。
- 7) K. Euke, H. Dimigen and H. Hübsch : Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 291.
- 8) 広瀬, 浜崎 : 応用物理, 52 (1983) 657.
- 9) F. J. Kampas and R. W. Griffith : Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 407.
- 10) M. Hirose : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) Suppl. 21-1, 275.
- 11) M. Dohjo, M. Hirose and Y. Osaka : Proc. 1982 Dry Process Symp. (IEE of Japan, 1982) p. 17.
- 12) Y. Horiike and M. Shibagaki : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 45 (1976) 13.
- 13) H. F. Winters, J. W. Coburn and E. Kay : J. Appl. Phys. 48 (1977) 4973.
- 14) 薄膜 131 委員会研究資料 (日本学術振興会, 1984 年 9 月 21 日) p. 17~38.
- 15) Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka, K. Nagamine, Y. Ashida, N. Kitagawa and K. Isogaya : Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L 46.
- 16) Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka and Y. Ashida : J. Appl. Phys. 55 (1984) in press.
- 17) G. G. A. Perkins and F. W. Lampe : J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 3764.
- 18) J. H. Clark and R. G. Anderson : Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 46.
- 19) F. Feher : in Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, No. 2632 (1977) p. 11.
- 20) J. W. Peters : IEDM 81 (1981) 240.
- 21) P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie and G. J. Collins : Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 716.
- 22) Y. Mishima, M. Hirose and Y. Osaka : J. Appl. Phys. 55 (1984) 1234.

- 23) D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. and T.F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 1018.
- 24) M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike: Proc. of the 5th Symp. on Dry Processes (1983) p. 97.
- 25) T. Arikado, M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike: to be published in Proc. of Material Research Society Meeting (Boston 1983).
- 26) T.J. Chuang: IBM J. Res. Develop. **26** (1982) 145.
- 27) J.I. Steinfeld, T.G. Anderson, C. Reiser, D.R. Denison, L.D. Hartsough and J.R. Hollahan: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 514.
- 28) S. Yokoyama, Y. Yamakage and M. Hirose: Extended Abstracts of the 16th Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984) p. 451.
- 29) T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose and Y. Osaka: Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 1049.
- 30) S. Miyazaki, H. Hirata and M. Hirose: Extended Abstracts of the 16th Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984) p. 447.
- 31) J. Nishizawa and Y. Kokubu: Extended Abstracts of the 16th Intern. Conf. on Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984) p.1.
- 32) T. Yamazaki, T. Ito and H. Ishikawa: 1984 Symposium on VLSI Technology (San Diego, 1984) p. 56.