レーザーオリジナル

レーザー分光法による光CVDの気相診断

—炭素系ラジカルの場合—

岡田 龍雄*・梶山 義夫*・安藤 宏行*・森山 芳雄*
梶原 寿了**・前田 三男*・村岡 克紀**・赤崎 正則**

(1988年9月21日 受理)

Diagnostics of Gas-Phase Processes in Laser Induced
Chemical Vapour Deposition by Laser Spectroscopy

—Experiments on Radicals Relevant to Carbon Film Deposition—

Tatsuo OKADA*, Yoshio KAJIYAMA*, Hiroyuki ANDOU*
Yoshio MORIYAMA*, Toshinori KAJIWARA**, Mitsuo MAEDA*
Katsunori MURAOKA** and Masanori AKAZAKI**

(Received September 21, 1988)

A laser spectroscopic diagnostic system was developed to measure fundamental processes in the gas-phase of laser-induced chemical vapour deposition. The system was used to detect the radicals relevant to carbon film deposition processes, such as CH, C₂, CH₃ and H. Detailed measurements of temporal and spatial behavior of C₂ radical densities were performed. Measured results were used to determine the reaction and the diffusion coefficients of C₂ radical. The possibility of measuring the sticking coefficient on a substrate was also discussed.

Key Words: Laser chemical vapour deposition, Fluorescence, Resonance ionization, Radical.

1. はじめに

紫外域で高出力が得られるエキシマーレーザーの開発は、次世代超高密度集積回路製作の基盤技術の一つとして期待される光化学反応を利用した諸プロセスの研究を活性化している¹⁾。

これらのプロセスのうち、光CVDでは適当な材料ガスを光解離して、反応性の高いラジカル種を生成し、固体表面に薄膜を堆積する。すでに、各種の材料ガスを用いて、Si、絶縁膜、金属膜等の作成例が報告されているが、これまでの研究の多くは、実験条件と膜の性質との関係

* 九州大学工学部電気工学教室 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

** 九州大学総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻 (〒816 春日市春日公園6-1)

* Department of Electrical Engineering, Kyushu University (6-10-1, Hakozaki, Fukuoka 812)

** Department of Energy Conversion, Kyushu University (6-1, Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816)

を経験的に求めることが主になっている。材料ガスの解離から膜の堆積に至るまでには、①ラジカルの生成、②ラジカルの反応、基板への輸送、付着、③固体表面での基板とラジカル、光との相互作用など多くの素過程が含まれており、成膜過程を理解し、さらには膜製作を制御したり、高品質化をはかるには、これら素過程に関する知見が不可欠である。

複雑なCVD過程の診断には、これまでもいろいろな計測法が試みられてきたが、レーザー蛍光分光法 (LIF)²⁾、CARS³⁾、共鳴イオン化分光法 (RIS, RIMS)⁴⁾、レーザー質量分析法⁵⁾などのいわゆるレーザー分光法は、高い感度で、その場計測による粒子の選別・定量が可能であり、気相素過程の有力な計測手段となっている。

本論文では、最近注目されているArFレーザー-CVD法による炭素膜作成に関して、その有力な反応生成種であるCH, C₂, CH₃, Hのレーザー分光法による計測を行なった。その際、C₂, CHには色素レーザーを用いたLIF法を、非発光性のメチルラジカルCH₃にはRIS法を使用し、さらに高いエネルギー準位を持つ水素原子Hについては、可変波長ArFレーザー励起ラマンレーザーによる2光子励起LIFを適用することとし、その予備実験を行なった。ここで開発した計測法の特徴は、解離用ArFレーザーパルスとプローブ用レーザーパルスの遅延時間と、その空間位置を変化させることにより、生成したラジカル密度の時間的・空間的变化を高い分解能で知ることができる点にある。得られたデータから、種々の環境のもとでの反応係数・拡散係数を定めうることを、C₂ラジカルの場合について示した。また、基板表面への付着係数を測定する可能性についても検討した。

このように本研究の手法を用いれば、ラジカルの生成・反応・輸送・基板への付着という、光CVD過程の気相素過程を系統的に測定することができ、その総合的なモデリングを精密に行なうことにより、現象の解明と最適化に役立つものと考えられる。

Fig.1 Experimental setup.

2. 実験装置

原料ガスの光解離で生じたラジカルの挙動を計測する際に用いた実験装置の構成をFig.1に示す。装置は、原料ガス封入用真空容器、解離用ArFレーザー、プローブ用色素レーザー、および信号検出系より構成されている。解離用レーザーには自製のArFエキシマレーザーを用いた。ArFレーザー光はビームの中心部分のみをアパーチャー (直径5mm) で切り出し、焦点距離25cmのレンズにより真空容器内に集光した。焦点位置でのレーザー光強度は約 10^8 W/cm²程度であり、多光子解離を起こすのに十分である。

ラジカル種の検出は、ArFレーザーと対向方向よりプローブレーザー光を入射し、LIFまたはRISにより行なった。この時、ArFレーザーとプローブレーザーの発振のタイミングを遅延トリガーパルサーにより変えて測定すれば、ラジカル密度の時間変化が求まり、一方遅延時間を一定に保ったまま、プローブレーザービームを空間的に掃引して測定すればラジカル密度の空間分布プロファイルを求めることができる。

LIF計測の場合、レーザー誘起蛍光は両レーザービームに垂直方向より光電子増倍管 (浜松ホトニクスR943-02) で観測した。その際、解離に伴う発光を減衰するため色硝子フィルターを用い、迷光除去のためナイフウェッジを束ねたビューイングダンプを用いた。光電子増倍管

からの信号は、ボックスカー積分器 (SRS S R250) で積算平均後、ペンレコーダーで記録した。

RIS計測の場合、イオン対は真空容器内に挿入したガード電極付き平行平板電極により捕集し、イオン化信号はバッファアンプ、プリアンプを通してボックスカー積分器で積算した。

原料ガスとしてはアセチレン (C_2H_2) およびメチルアルコール (CH_3OH) を用いた。これらの原料ガスは、緩衝ガスとして用いた Ar または H_2 で希釈したのち真空容器に封入した。圧力測定は、キャパシタンスマノメーター (MKS バラトロングージ 222BA) で行なった。実験はガスを封じ切った状態で行なったが、反応生成物が真空容器の窓に付着することによる影響は、各測定においては無視できた。また、測定はすべて室温で行なった。

3. ラジカルの検出

3.1 C_2 , CHラジカルの検出

C_2H_2 や CH_3OH の解離で生成されラジカル種のうち C_2 , CH, OHなどの2原子ラジカルの検出には、LIFがもっとも有効である。このほかにも、Table Iのように光プロセスに関連する2原子ラジカルがLIFによる計測の対象になる。ここでは、LIFによる C_2 , CHの検出を行なった。 C_2 ラジカルの励起は、 $C_2 a^3\Pi_u$ 状態からのスワンバンド ($d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$) で行ない、CHは430nm倍傍の $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ バンドで励起した。プ

Table I Partial list of molecules of interest in CVD.

Molecule	Transition	Wavelength (nm)
C_2	$A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	691
C_2	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	516
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	431
CN	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma$	388
Si_2	$H^3\Sigma - X^3\Sigma$	390
SiH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	410
SiN	$B^2\Sigma - X^2\Sigma$	395
SiO	$A^1\Pi - X^1\Sigma$	221

Fig. 2 Excitation spectra of C_2 (a) and CH (b).

Fig. 3 Dependence of the C_2 density on the photolysis laser power. The parent gas is C_2H_2 .

Fig. 4 Dependence of the CH density on the photolysis laser power. The parent gas is CH_3OH .

ローレーザーには、 N_2 レーザー励起色素レーザーを用い、出力パワーは約10kWであった。

Fig. 2 (a), (b) に解離後15 μs において観測した、 C_2 とCHの励起スペクトルの例を示す。次に、色素レーザーの波長をLIF信号が最大になる波長に固定して、ラジカルの生成特性を調べた。Fig. 3に、 C_2H_2 より生じる C_2 ラジカル密度のArFレーザーパワー依存性を示す。一方、Fig. 4は CH_3OH より生成したCHについて、同様のレーザーパワー依存性を示している。これから、 C_2 、CHとも多光子解離により生成されていることが分かる。

3.2 RISによる CH_3 の検出

CH_3 は、炭素膜生成において重要なラジカルと考えられているが、非発光性であるため、その計測が困難である。 CH_3 の計測法としては、従来波長216 nmでの紫外吸収計測が多く試みら

れている⁹⁾。しかし、この波長域は他のガスによる干渉を受けることが多く、光プロセスの気相計測法としては好ましくない。最近RISによる CH_3 の計測がいくつか報告されているが、その多くは無衝突条件で質量分析器を併用(RIMS)したものである⁷⁻⁹⁾。光プロセスのような高圧($\sim 10\text{Torr}$ 以上)での計測例としては、 CH_4 パイロリシス¹⁰⁾、およびフレイム中でのオプティカル法¹¹⁾の報告があるのみである。ここでは、光プロセス条件下でのRISによる CH_3 の検出を試みた。

原料ガスとしては CH_3OH を用い、緩衝ガスにはArを用いた。生成した CH_3 は、波長333.4 nmの色素レーザー光(KrFレーザー励起DMT色素レーザー)により、 $3p^2A_2''$ 準位への2光子遷移を経由してイオン化した。電子・イオン対は、容器内に挿入したガード電極付き平行平板電極により捕集し、イオン化信号はバッファアンプ、プリアンプを通してボックスカー積分器で積算した。

Fig. 5に色素レーザーの波長を掃引して得られた励起スペクトルの例を示す。Fig. 5 (a)は、解離用ArFレーザーを入射しない場合、同(b)はArFレーザー入射100 μs 後の励起スペクトルである。解離を行なった Fig. 5 (b)の場合、 $3p^2A_2'' \leftarrow 2p^2A_2''$ 遷移による共鳴線が見られ、 CH_3 が生成されているのが分かる。また、この時の信号強度は色素レーザーパワーの3乗に比例して増加し、3光子過程によるものであることが確認された。332.5 nm付近にみられるブロードなピークは、解離光がない時にも見られており、 CH_3OH 自身または不純物によるイオン化信号と思われる。

3.3 2光子励起LIFによる水素原子・分子の検出

共鳴線がVUV域にある軽元素についても、最近のコヒーレントVUV光源の発達によりLIFの適用が可能になりつつある¹²⁾。筆者等も、コヒーレントVUV光を用いた水素や炭素原子の計測を行ってきた¹³⁻¹⁵⁾。しかし、光プロセス

Fig.5 Excitation spectra of CH_3 detected by RIS. Without irradiation of photolysis laser (a) and with irradiation (b).

では一般に原料ガスによる吸収のため、VUV光を用いたその場計測を行なうことは困難である。この難点は、2（多）光子励起法を用いることにより解決できる。2光子励起された原子

Table II Partial list of two-photon transitions.

Element	Excitation (nm)	Fluorescence (nm)
H	205	656
H_2	193	750
C	246	477
N	211	869
O	226	845
Cl	233	726

の一部は蛍光を発して緩和し、一部はさらに励起光を吸収してイオン化する。蛍光を観測すればLIFになり、イオン・電子対を観測すればRISになる。検出感度は測定対象や実験条件で大きく変化するので、どちらか感度が高い方法を使えば良い。Table IIに光プロセスに関連する元素のうち、共鳴線がVUV域にあるものについて2光子励起波長とそれに対する観測波長を示す。このように、200nm台のレーザー光を用いてほとんど全ての原子を励起できることが分かる。波長210nmまでは、最近BBOを用いた色素レーザーのSHGにより、容易に高出力光が得られるようになっており光源での問題もない。

H , H_2 の場合は励起波長はそれぞれ205nm,

Fig.6 Experimental setup used for H atom detection by two-photon excited LIF.

193 nm とさらに短波長である。我々は、これらの波長が ArF エキシマーレーザーおよび ArF レーザー励起 D₂ (重水素) ラマンレーザーの第一ストークス線により同調可能であることに着目して^{16, 17}, 2 光子励起 LIF による H, H₂ の計測を試みた。Fig. 6 に H 計測に用いた実験装置の構成を示す。ArF レーザーには市販のレーザー (Lambda Physik EMG203 MSC) を用い、同調狭帯域化が可能のように共振器系の改良を行なった。狭帯域化は、3 個の合成石英製プリズムを共振器内に挿入して行ない、この発振器からの出力光を再び同一の放電管内に折り返して増幅した。これにより、出力 100 mJ, スペクトル幅 40 pm, 同調範囲 1.2 nm を得た。この出力光を 3 気圧の D₂ を充填したラマンセル中に集光することにより、波長 205 nm で約 10 mJ を得た。水素原子源には、以前ライマン α 線 (L_{α} : 121.6

nm) での LIF 計測に用いたのと同様の装置を用いた¹³。Fig. 7 に励起スペクトルを示す。 L_{α} LIF との比較から、この装置の検知下限は出力数 W のライマン α 光源による LIF と同程度と推定された¹⁸。

Fig. 8 に、H₂ 分子の 2 光子励起スペクトルを示す。ArF レーザーにより基底状態の 4 つの回転準位からの励起が可能なが分かる。H₂ ガスの検知下限としては、約 2 mJ の励起エネルギーに対して 5 mTorr (10^{14} cm^{-3}) が得られている¹⁹。励起パワーを高めることにより、検知下限をさらに改善することが可能であろう。また、4 本の回転線の強度比よりガス温度の計測も可能である。H₂ は緩衝気体として用いられることも多く、温度計測用のトレーサーとしても都合が良い。

一方、2 光子励起法を光プロセスの計測に適用する場合、次のような問題点が考えられる。2 光子励起の断面積は、直接励起のそれに比べて小さいので、励起には高いパワー密度のレーザー光が必要である。さらに、軽元素の場合に

Fig. 7 Two-photon excitation spectrum of H.

Fig. 8 Two-photon excitation spectrum of H₂.

は励起波長も短波長となる。このため、強力な短波長光励起により原料ガスが解離されるなど、計測対象が光化学的に乱される可能性がある。この点については、今後の検討が必要である。

4. C₂ラジカル気相素過程の計測

高い時間・空間分解能を持つLIFやRISによれば、光分解により生成されたラジカル密度の時間・空間変化を詳細に計測することが可能である。得られた時間・空間変化を解析すれば、そのラジカルの反応、拡散など気相素過程に関する情報が得られる。すでに、LIFによる反応係数の測定については多くの報告例がある²⁰⁾。しかし、光CVD過程で重要なラジカルの輸送、基板への付着という気相素過程全般にわたる計測はほとんど試みられていない。ここでは、C₂ラジカルを対象にそのような計測を試みた。

4.1 反応係数の測定

Fig. 9に、ArFレーザーと色素レーザーの発振のタイミングを変えて測定したC₂密度の時間変化を示す。信号強度は15μsでの値で規格化されている。緩衝ガスとしてArを用い、C₂H₂分圧を10~100mTorrの範囲で変化し、全圧は20Torr一定とした。従って、今の場合、C₂の拡散速度はC₂とArとの相互拡散により決

Fig. 9 Temporal dependence of the C₂ density after photolysis for different partial pressure of C₂H₂.

まっており、C₂H₂分圧によらず一定である。Fig. 9より、C₂密度は時間と共に指数的に減少しており、その減少速度はC₂H₂分圧の増加と共に増大していることが分かる。このことは、C₂(^a³Π_u)ラジカルの消滅がC₂H₂との2体衝突反応によることを示唆している。すなわち、C₂密度の減少は、

によると考えられる。Fig. 10はFig. 9より求めたC₂密度の減少速度をC₂H₂分圧の関数としてプロットしたものである。減少速度はC₂H₂の分圧に比例して増加しており、これより反応(1)に対する反応係数*k*として*k* = 6.1 × 10⁻¹¹ cm³/s が求められた²¹⁾。この値は、以前Donnelly等により求められた値*k* = 9.1 × 10⁻¹¹ cm³/sと良い一致を示している²²⁾。

4.2 拡散係数の測定

一次反応で生じたラジカルは拡散により基板へと運ばれて行くが、その途中で原料ガスやラジカル種との二次反応により減少していく。この輸送過程は、次式で表わされる反応を含む拡散方程式により記述される。

$$\partial n / \partial t = D \nabla^2 n - \sum k_i n n_i \quad (2)$$

ここで、*n* は注目しているラジカルの密度、*D*

Fig. 10 Disappearance rate of C₂ radical as a function of the partial pressure of C₂H₂.

は拡散係数, k_i は i 種粒子との反応係数であり, n_i は i 種粒子の密度である。本実験条件下では k としては, 前節のように C_2H_2 との反応が主である。

式(2)の解を求めるため, レーザー光軸に沿ってはラジカル分布は一様とし, 境界として解析を簡単にするためレーザービームを囲む矩形領域を考える。境界条件として, 境界上でのラジカル密度は零, すなわち境界表面に完全付着すると仮定する。基板がレーザービーム近傍に配置されている場合は, 後述のように基板上でのラジカルの付着係数を厳密に評価する必要がある。しかし, 本節のように容器寸法 ($\sim 100\text{mm}$) が, 解離用レーザービームの寸法 ($0.1\sim 1\text{mm}$) や拡散長 (数 mm) に比べて十分大きい場合には, 測定領域でのラジカル密度の分布は境界条件には依存せず, 自由空間内での拡散と考えてよい。また, 解離用レーザーのパルス幅は約 10ns であり, 前節の反応時定数や拡散時間に比べ十分短いので, 初期条件として解離用レーザービーム断面内での一様なラジカル分布を考える。さらに, 本実験のようにラジカル同志の反応が無視し得る時には, 式(2)は解析的に解くことができ,

$$n(x, y, t) = \exp(\alpha t) \sum C_{im} \times \exp\{-[\pi^2(l^2 + m^2)]t\} \times \sin(l\pi x) \sin(m\pi y) \quad (3)$$

で与えられる。ここで, x, y は各方向の容器寸法で規格化された空間位置を示し, t は容器寸法に対する拡散時間で規格化された時間を表す。また C_{im} は, ラジカル初期分布の空間フーリエ変換により与えられる初期条件であり, α は規格化された反応の時定数を表す。

式(3)より分かるように, ラジカル密度の空間分布は式(2)の拡散項のみで決まっているので, ラジカルの空間分布を測定すれば, その分布を式(3)の分布と比較することにより拡散係数を決定できる。この手法は, 拡散係数を反応係数と独立に決定できる利点がある。

Fig. 11に解離後 $20\mu\text{s}$ において測定した C_2 ラジカルの空間分布を示す。Fig. 11 (a) は緩衝

Fig. 11 Spatial distribution of the C_2 density at $20\mu\text{s}$ after photolysis, in an Ar buffer at 20 Torr (a) and in H_2 buffer at 20 Torr (b). Dotted lines show the curves best-fitted to a theoretical model.

ガスとして Ar を用いた場合を, Fig. 11 (b) は H_2 ガス中で得られたものである。いずれの場合も緩衝ガスの圧力は, 20 Torr である。両者の比較から明かなように, 軽い H_2 ガス中では重い Ar ガス中より早く拡散が起こっていることが分かる。このことは, 光 CVD 等において, 緩衝ガスとして Ar 等の重いガスを用いれば, 気相中でのラジカルの拡散を押えてより微細な加工ができることを示唆しており, 実際の成膜においてもこのことが確認されている²³⁾。

次に、式(3)より求まる空間分布を最小二乗法により測定された分布にカーブフィッティングすることにより C_2 ラジカルの拡散係数を決定した。フィッティングの例をFig. 11にそれぞれ破線で示してある。この場合Fig. 11 (a)では $D = 8 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、同 (b) では $D = 26 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。カーブフィッティングに際して、解離用レーザー、プローブ用色素レーザーの有限なビーム径が測定に及ぼす影響を調べるため、両レーザービームの寸法を変化してフィッティングを行なったが、その影響は測定値に見られる揺らぎ(主に両レーザー出力の揺らぎによる)以下と推測された。また、フィッティングの際の誤差は典型的には15%であった。フィッティングの精度は拡散が進んで分布が広がるほど向上するが、その場合は蛍光信号も小さくなるため、実験条件は両者の兼ね合いで決まった。

同様に各種緩衝ガス圧について拡散係数を決定した結果をFig. 12に示す。図では拡散係数の逆数を緩衝ガス圧の関数として示してある。Fig. 12の直線の傾きより、緩衝ガス圧1 Torrでの拡散係数として、緩衝ガスがArの場合 $D = 210 \text{ cm}^2 \text{ Torr/s}$ 、 H_2 ガス中では $D = 550 \text{ cm}^2 \text{ Torr/s}$ が得られた²⁴⁾。

ラジカル種の拡散係数を直接測定した例はほ

Fig. 12 Pressure dependence of the diffusion coefficients of C_2 radical in Ar and H_2 gas.

とどかないため、ここでは気体論から計算される理論値との比較により、測定結果の妥当性を確かめた。Enskog-Chapmanによれば、気体の相互拡散係数は次式で与えられる²⁵⁾。

$$D = 1.86 \times 10^{-7} \frac{T^3 (M_1 + M_2) / M_1 M_2 \}^{0.5}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} f_D \quad (4)$$

ここで T は気体温度、 M_i は i 種粒子の分子量、 P は圧力、 σ_{12} は分子間力定数、 Ω_D は還元衝突積分、 f_D は無級数因子で $f_D \sim 1$ である。 σ_{12} 、 Ω_D としてSvehlaによる値を用いて²⁶⁾、 C_2 ラジカルのArおよび H_2 ガス中での拡散係数を求めるとそれぞれ $D = 140 \text{ cm}^2 \text{ Torr/s}$ および $D = 500 \text{ cm}^2 \text{ Torr/s}$ となり、測定値と同程度となる。

従来、CVDプロセスで重要なラジカル種の拡散係数を直接測定した例はない。ここで述べた測定法は反応の影響を受ける事がなく、短寿命のラジカルの拡散係数の測定法として適した方法と考えられる。より精密な測定が行なわれれば、衝突粒子間の相互作用ポテンシャルの改良にも役立つものと思われる。

以上の測定により求めた反応・拡散係数を用いて C_2 ラジカルが、解離用ビームからある距離、離れた場所の単位面積を通過して運ばれて行く粒子数 N を評価した。 N は、

$$N = D \int_0^\infty \frac{\partial n}{\partial x} dt \quad (5)$$

より求められる。緩衝ガスとして10 Torrの H_2 を用いた場合の N の計算例をFig. 13に示す。Fig. 13で、縦軸は反応により消滅することなく

Fig. 13 Ratio of the transmitted C_2 radical number to that generated by photolysis.

通過するラジカルの割合が示されている。この時、 C_2 ラジカルの初期生成量は C_2H_2 分圧に比例すると仮定した。今の場合、 C_2 は多光子解離により生成されているのでこの仮定は妥当である。 C_2H_2 分圧の増加とともに、 C_2 は反応のため急激に失われていく。このため、 C_2H_2 分圧の増加とともに実効的な拡散距離は短くなる。たとえば、 C_2H_2 の分圧が0.1 Torrの時、0.5mmの距離を拡散するあいだに、最初に生成された C_2 の90%以上が反応により失われる。逆に、ラジカルの素過程に関する知見を積極的に利用すれば、適当な反応種を添加してラジカルの輸送を選択的に制御することも可能になろう。

4.3 付着係数測定への応用

拡散により基板上に到達したラジカルは一部が基板上に付着するとともに、基板表面で反射したり、既に付着していたラジカルがガスの衝突により放出される。これらの結果入射ラジカル束と基板から放出されるラジカル束の比が、実効的な付着係数と考えられる。成膜への寄与を評価する時付着係数に関する知見が重要になるが、それまで付着係数の実測例はほとんどない。ここでは、付着係数の変化が境界条件としてラジカルの空間分布に影響を与えることに注目し、付着係数の測定を試みた。

いま、基板への付着係数を s とすると、式(2)に対するこの基板上での境界条件は、

$$\partial n / \partial p + 3sn / 2\lambda (2-s) = 0 \quad (6)$$

で与えられる²⁷⁾。ここで、 $\partial / \partial p$ は基板垂直方向への微分を表わす。また、 λ はラジカルの平均自由行程である。Fig. 14には、レーザービームから1mmの位置に基板を置き、その付着係数が $s=1$ （完全付着：ただし、以下の実験のように C_2 ($a^3\Pi_u$) の測定では、基板表面で失活が起こると見掛け上これも付着に含まれる)の場合と、 $s=0$ （全く付着が起こらない)の場合について C_2 ラジカルの空間分布の計算例が示してある。ただし、拡散係数は $D=25\text{cm}^2/\text{s}$ （緩衝ガス H_2 20 Torrに対応)である。Fig. 14(a)は解離後

Fig. 14 C_2 density distribution near a substrate calculated for different sticking coefficients. $S=0$ stands for perfect reflection, and $s=1$ for perfect adsorption.

15 μs 、同(b)は解離後50 μs の時の分布である。これから分かるように、解離後十分時間が経てば、基板の付着係数のちがいにより空間分布が大きく変化し、その影響は基板からかなり離れた位置まで及ぶ。したがって、あらかじめ拡散係数が分かっているならば、空間分布の測定より付着係数 s を決定できる。

そこで、解離用レーザービームの近く(～1mm)ガラス基板を導入して、 C_2 ラジカルの空間分布測定を行なった。解離後20 μs での測定結果の例をFig. 15に示す。図中の破線は解離用レーザー光を入射しない場合、すなわち迷光の分布であり、実線が C_2 ラジカル密度分布測定時のものである。迷光が一方で非常に大きくなっているのは、色素レーザー光が直接基板に当たったためである。また、この測定では迷光を低減するため、 C_2 スワンバンド0-0遷移の励起に対して、観測は1-0バンド等の長波長側でのみ行

Fig.15 C_2 density distribution near a glass substrate measured $15\mu s$ after photolysis in 5 Torr Ar (full line). Dotted line shows the stray light level.

なっている。このため、拡散係数の測定の場合に比べ、信号強度が小さくなり、信号の揺らぎも大きくなり、解離後十分時間が経過した状態での測定が困難であった。これらの理由のため、現時点では付着係数の影響が大きく現われる基板表面から $\sim 0.5mm$ の範囲のラジカル分布を正確に計測できず、付着係数の決定には至っていない。付着係数の測定には、今後受光系の改良や、被測定ラジカルとの反応速度が遅い親ガスの選択等により測定のSN比の改善を行う必要がある。

5. むすび

LIFおよびRISにより、光CVDプロセスに

おける気相中でのラジカル密度の時間空間変化を計測する装置を試作し、H, CH, C_2 や CH_3 ラジカルの検出を行なった。この計測法によればラジカル密度の時間空間変化を詳細に計測することが可能であり、そのデータの解析よりラジカルの反応、拡散、基板への付着に関する知見が得られる。そのような計測の例として、 C_2 ラジカルを対象として計測を試み、その反応係数や拡散係数の決定を行なった。同様の計測は、炭素系以外の他のラジカルにも適用可能であり、今後測定対象をさらに拡げて行く予定である。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費の補助を得て行なわれた。

参 考 文 献

- 1) 例えば村原正隆: O plus E No. 79 (1986) 65.
- 2) R. M. Roth, K. G. Spears and G. Wong: Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 28.
- 3) H. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Kajiyama, N. Moro and K. Sajiki: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L1.
- 4) J. E. Parks, H. W. Schmitt, G. S. Hurst and W. M. Fairbank Jr.: Thin Solid Films **108** (1983) 69.
- 5) C. H. Becker and K. T. Gillen: J. Vac. Sci. & Technol. **A3** (1985) 1347.
- 6) M. Brouard, M. T. MacPherson, M. J. Pilling, J. M. Tullock and A. P. Williamson: Chem. Phys. Lett. **113** (1985) 413.
- 7) T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens and M. C. Lin: Chem. Phys. Lett. **82** (1981) 267.
- 8) J. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe and M. C. Lin: J. Chem. Phys. **79** (1983) 571.
- 9) D. W. Squire, C. S. Dulcey and M. C. Lin: Chem Phys. Lett. **116** (1985) 525.
- 10) M. S. Chou: Chem. Phys. Lett. **114** (1985) 279.
- 11) U. Meier and K. Kohse-Höinghaus: Chem. Phys. Lett. **142** (1987) 498.
- 12) 前田三男, 岡田龍雄: 応用物理 **56** (1987) 1250.
- 13) T. Kajiwara, M. Inoue, T. Okada, M. Maeda, K. Muraoka and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 870.
- 14) T. Kajiwara, M. Inoue, T. Okada, K. Muraoka, M. Akazaki and M. Maeda: Rev. Sci. Instrum. **56** (1985) 2213.

- 15) T. Kajiwara, Y. Matsuda, K. Muraoka, T. Okada, M. Maeda and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1105.
- 16) D. J. Kligler, J. Bokor and C. K. Rhodes: Phys. Rev. **A21** (1980) 607.
- 17) J. Bokor, R. R. Freeman, J. C. White and R. H. Storz: Phys. Rev. **A24** (1981) 612.
- 18) H. J. Kim, T. Kajiwara, S. Motoyama, T. Okada, M. Maeda, K. Muraoka and M. Akazaki: (to be submitted).
- 19) T. Okada, M. Maeda, Y. Kajiki, K. Muraoka and M. Akazaki: Appl. Phys. **B43** (1987) 113.
- 20) 秋元肇: 反応追跡のための分光測定, 中原勝敏, 朽津耕三, 幸田清一郎編 (学会出版 東京, 1984) p. 116.
- 21) T. Okada, T. Nishigoori, Y. Kajiyama and M. Maeda: Appl. Phys. **B44** (1987) 175.
- 22) V. M. Donnelly and L. Pasternack: Chem. Phys. **39** (1979) 427.
- 23) Y. Arai, S. Yamaguchi and T. Ohsaki: Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2083.
- 24) T. Okada, Y. Kajiyama, H. Andou and M. Maeda: Appl. Phys. **B47** (1988). 191.
- 25) 蒔田薫: 粘度と熱伝導率 (倍風館 東京, 1975) p. 78.
- 26) R. A. Svehla: NASA Tech. Rep. R-132 (1961) 1369.
- 27) A. Gallagher: J. Appl. Phys. **60** (1986) 1369.