特 集

レーザーイオン化分光法のプラズマプロセス分野への応用

岡田 龍雄*・前田 三男*

(1989年 6 月14日 受理)

Applications of Laser Ionization Spectroscopy to Plasma Processing and its Related Fields

Tatsuo OKADA* and Mitsuo MAEDA*

(Received June 14, 1989)

Laser ionization spectroscopy (LIS) is known as a very sensitive technique for detection of atoms and molecules. Its applications to plasma processing and related fields are reviewed. Main topics are on the detection and the measurement of nonfluorescent radicals like CH_3 and SiH_3 in elementary processes by resonance ionization spectroscopy (RIS). Applications of LIS to surface characterization are also described briefly.

Key Words : Laser ionization spectroscopy, Resonance ionization spectroscopy, Radical, Plasma processing, Surface characterization.

1. はじめに

レーザー光の持つ高度のコヒーレンス（単色性，指向性，集光性）と高い輝度は分光用光源として理想的な特性であり，色素レーザーに代表される波長可変レーザーの実用化とともに，レーザー分光法が著しい進歩を遂げた¹⁾。従来のインコヒーレントな光源の代わりにレーザーを用いることにより，スペクトル，空間，時間分解能が大幅に改善され，粒子の検出感度も著しく向上した。また，レーザーの高いパワー密度を利用した多光子励起や誘導ラマン散乱法など各種の非線形分光法も，レーザー分光法を一段と魅力あるものにしていく。

レーザー分光法は，原子・分子の構造や相互作用を精密に測定するという基礎的な分野でまず著しい成果を収めた。その後分析化学，燃焼計測，反応過程の計測，環境計測，生体計測な

どさまざまな分野に応用されるようになった。プラズマ計測においても，レーザー分光法は高い時間・空間分解能で高感度な粒子の検出が可能であり，また高いスペクトル分解能を利用して電界・磁界・温度などの物理量の計測も可能なため，今日有力な地位を占めるようになった。特に，多種多様な原子・分子のその場計測が求められるプロセスプラズマ自身の計測やそれに関連する素過程の計測は，レーザー分光法が最も威力を発揮できる対象である²⁻⁴⁾。

本稿ではレーザー分光法のうち，レーザーイオン化分光法 (LIS: Laser Ionization Spectroscopy) のプラズマプロセス分野への応用について解説している。LISは，非共鳴イオン化を利用するものと共鳴イオン化を利用するものに大別できる。このうち共鳴イオン化法 (RIS: Resonance Ionization Spectroscopy)は，波長可変レーザーを用いて原子・分子を選択的

*九州大学工学部電気工学教室 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

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

に励起し、さらにこれをイオン化して生成した電子・イオン対を検知して、原子・分子の検出を行なう^{5,6)}。

RISは、数あるレーザー分光法の中でも最も高い検出感度を示し、極限的には「単一原子検知」も可能である。しかしこの方法をプラズマ内の粒子に適用して直接イオンを検出することは、既に多量に存在するイオンの干渉を受けるため困難である。従って、時間・空間分解能に優れたRISの有用性が生かせるのは、プラズマ中での計測を必ずしも必要としない反応定数の測定など、むしろ素過程の研究と考えられる。特に、プラズマCVDによる炭素膜やシリコン膜の作成で重要視されているメチル(CH_3)やシリル(SiH_3)は非発光性であるためレーザー誘起蛍光法(LIF)などでは計測できないが、RISによればこれらを感度良く検出することができるので注目されている。

RISをプラズマ中の粒子検出に適用した場合、イオン化に伴ってプラズマパラメーターが変化し、電流・電圧の変化としてイオン化を間接的に検出できる。これは、オプトガルバニック分光と呼ばれ⁷⁾、プラズマ中でのRIS信号の検出法の一つと見ることができる。オプトガルバニック法は、その簡便さのためにすでにプロセスプラズマ計測の重要な手法となっているが⁸⁻¹⁰⁾、これについてはこの特集号でも電界計測などの項で取り上げられているので、詳細は省略する。

一方、強いレーザー光を気体原子に集光すればRISを利用しなくても非共鳴多光子イオン化が起こる。また、レーザー光を固体表面に集光照射すると、固体原子を瞬時にプラズマにすることもできる。このようなレーザーイオン化に質量分析器を組み合わせたレーザー質量分析法(LIMS: Laser Ionization Mass Spectroscopy)は、気相中のラジカル検出だけでなく、薄膜や表面の分析など材料のキャラクタリゼーション法として広く用いられている¹¹⁾。

本稿ではレーザーイオン化法のうちRISによる非発光性ラジカルの測定を中心に述べる。ま

ず、2節でRISの原理と特徴について簡単に述べた後、CVDプロセスで重要視されている。 CH_3 、 SiH_3 などの非発光性ラジカルのRISによる検出例を紹介する(3節)。4節で我々の行なっている CH_3 の例を中心に、RISの反応素過程計測への応用について述べる。また、レーザーイオン化法の材料キャラクタリゼーションへの応用について、5節で若干の紹介をする。

2. レーザー共鳴イオン化法 (RIS)

RISでは、原子や分子を励起状態を経由して共鳴的に光イオン化を行ない、発生した電子・イオン対を検知することにより原子や分子の検出を行なう。RISについては優れた解説や成書があるので、詳細はそれらを参考して頂きたい^{5,6)}。ここでは、RISの原理と特徴について簡単に述べる。

RISに用いる光イオン化過程には、種々のスキームが考えられる。Fig.1にHurstらによる代表的なイオン化スキームを示す。高出力のパルスレーザーを用いた場合、通常の1光子励起だけでなく2(多)光子励起により一気に高い

Fig. 1 Energy level diagrams for RIS schemes.⁶⁾

準位に励起することができる。励起原子は、さらに光子を吸収して、直接または 2 (多) 段階的にイオン化される。イオン化に際して、自動イオン化準位やリユードベルグ状態からの電界イオン化を利用すれば、効率よくイオン化を行なうことができる。どのようなスキームを用いるかは、エネルギー準位 (励起波長) やイオン化効率を考慮して最適なものを選べば良い。

RIS 用の励起光源には、出力が大きく可変波長域が広いエキシマーレーザー励起あるいは Nd: YAG レーザー励起の色素レーザーが適している。このような高出力色素レーザーでは、例えば最近開発された非線形光学結晶 β -BaB₂O₄ (BBO) を用いて第 2 高調波を発生させると、波長 205 nm 程度までは容易に可変波長域を拡張することができる^{12, 13)}。このような光源に 2 (多) 光子励起を併用すれば、一部の希ガスや水素分子を除くほとんど全ての原子・分子を励起できる。

イオン化用レーザーとしては、適当なエネルギー準位を選んでおけば、励起レーザー光をそのまま用いることができ (Fig. 1 i), ii), 一台のレーザーで済むので都合が良い。イオン化効率を高めたり、イオン化の選択性を高めるには、さらに高いエネルギー準位を経由してイオン化を行なえば良い (Fig. 1 iii), iv))。この場合にはイオン化用にも波長可変レーザーが必要になる。一方、励起用とイオン化用に 2 台のレーザーを用いて、ビーム交差法を用いると空間分解能を高く取れる利点がある。

イオン化により生じた電子・イオン対の検出には 2 次電子増倍管、比例計数管、細線や平板などプローブ電極や、熱イオン検出器などが用いられる。RIS で最も高い感度が得られるのは、高い量子効率でイオン化し、それを SN 比の高い 2 次電子増倍管などで直接検出した場合である。他のイオンの干渉がある場合にはフィルターとして質量分析器を用いることが多い。2 次電子増倍管は高真空条件下での動作に限られるが個数オーダのイオンを検知できる。これに対してプローブ電極方式は、真空から大気圧まで

の広い圧力範囲と種々のガス雰囲気の中で利用できる。この場合でもガス中でのイオンの再結合などがなければイオン数で 1000 個オーダの検出感度が得られる。

プラズマ中の粒子に RIS を適用すると、イオン化に伴ってプラズマのインピーダンスが変化し、オプトガルバニック効果による間接的な検出ができる。プラズマ中でレーザーにより生成されたイオンを直接検知した例はないようである。

3. RIS によるラジカルの検出

本節では、プラズマ CVD に関連する中性粒子のうち、RIS による検出が最も期待されている CH₃、SiH₃ などの非発光性ラジカルの検出について紹介する。これらのラジカルは、Si 膜や炭素膜生成時のキーラジカルの一つと考えられている。

3.1 CH₃ ラジカル

RIS による CH₃ ラジカルの最初の検出は、Lin らのグループにより報告されている¹⁴⁾。Fig. 2 に彼らの検出装置を示す。CH₃ は、メ

Fig. 2 Schematic of the resonant ionization mass spectrometer used for detection of CH₃¹⁴⁾.

チル基を含む母材ガス (dimethyl-sulfoxide や CH_3I など) を, タンタルオープン中で熱解離して発生している。発生した CH_3 ラジカルは, 3×10^{-7} Torr に保った 4 重極質量分析器 (QM) 室に導入され, QM のイオン化部において波長 450.9 nm のレーザー光により, 3 光子共鳴 4 光子イオン化 (以後 3+1 イオン化のように記述する) によりイオン化される。イオン化部での CH_3 ラジカルの密度は, その背圧から $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推定されている。光源には, Nd: YAG レーザー励起の色素レーザーを用い, その出力エネルギーは 12 mJ/パルス, スペクトル幅 0.5 cm^{-1} である。これを焦点距離 50mm のレンズで集光して用いている。このようにして見い出された RIS スペクトルの遷多波長を Table I に示す。これらの遷移は, 前述の例とは異なり, 2+1 イオン化過程によるものと同定されている^{15,16)}。

この実験で質量分析器は背景イオンを除去するフィルターの役目をしている。質量分析器は, CVD プラズマの粒子組成モニターとして広く用いられている。しかし, 中性粒子の検出に際しては, イオン化室での親ガスの解離イオン化による中性ラジカルとの干渉が問題になる¹⁷⁾。優れた粒子選別性を持つ RIS を併用する事により, これらの問題点は解決されるであろう。この手法を応用して, Squire 等は, Table I の波長 333.4 nm の共鳴線を用いて, MOCVD の Al 原子源として用いられるトリメチルアルミの加熱基板上での熱分解の様子を詳しく調べている¹⁸⁾。

質量分析器を利用する RIS は高真空を必要とする。比較的高い圧力 (数 Torr $\sim$ 1 気圧) 下での RIS による CH_3 の検出例としては, Chou による 1 気圧の $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{He}$ 混合ガス中でのパイロリシスにより発生した CH_3 ラジカルの検出と¹⁹⁾, Meier 等による低圧 (~ 10 Torr) の CH_4-O_2 フレーム中での CH_3 の検出がある²⁰⁾。いずれも Table I の 333.4 nm 及び 286 nm での 2+1 イオン化過程を利用している。前者では, 検出器に一對のワイヤー電極を用いて,

Table IV Partial list of two photon transitions of CH_3 for 2 + 1 RIS¹⁶⁾.

Transition		Wavelength (nm)	Two photon energy (cm^{-1})
$3p^2A_2''$	0%	333.4	59972
	2 $\frac{1}{2}$	329.4	60700
	2 $\frac{3}{2}$	319.1	62660
	1 $\frac{1}{2}$	317.9	62886
	2 $\frac{1}{2}$	315.6	63355
	2 $\frac{3}{2}$	306.2	65300
$4p^2A_2''$	0%	286.3	69837
$4f^2E$	0%	275.75	72508
$5f^2E$	0%	266.7	74961

エネルギー 0.8 mJ の 333.4 nm 光を焦点距離 50cm のレンズで集光している。この時の推定検出感度は数 ppm ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) と報告されている。一方後者では, 励起エネルギー 1 $\sim$ 2 mJ を用いて, 検出下限 10^{12} cm^{-3} 程度が得られている。 CH_3 や SiH_3 などの場合, 2+1 イオン化過程については 2 光子励起断面積やイオン化断面積に関して定量的なデータはほとんどないので, ここに挙げた例は検出下限の目安になろう。

3.2 SiH_3 , GeH_3 ラジカル

CH_3 と同様非発光性である SiH_3 , GeH_3 についても最近 Johnson らにより 2+1 イオン化過程による RIS スペクトルが報告されている^{21, 22)}。実験装置は基本的には Fig. 2 のものと同様である。すなわち, フローリアクターで生成したラジカルを RIS によりイオン化した後, TOF 型の質量分析器で検出する。観測された SiH_3 と GeH_3 の励起スペクトルの例をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。 SiH_3 の場合は, 370 $\sim$ 400 nm にかけて, GeH_3 の場合は 380 $\sim$ 420 nm にかけて幾つかの振動バンドが見られる。ちなみにこのときの励起条件は, 励起エネルギー 5 $\sim$ 10 mJ を, 焦点距離 250 mm レンズで集光している。

Fig. 3 RIS spectrum of SiH_3 ²¹⁾. Fig. 4 RIS spectrum of GeH_3 ²²⁾.

4. RISの素過程計測への応用

RISを最初に反応や拡散など気相中での素過程計測へ応用したのは、Hurstらによるアルカリ金属原子を対象とする測定である²³⁾。 CH_3 や SiH_3 については、RISスペクトルが最近同定された程度であり、素過程計測が試みられた例はないようである。本節では、RISの高い時間・空間分解能を利用して我々の行なっている CH_3 ラジカルの反応係数測定の試みを中心に紹介する。

4.1 反応係数測定への応用

4.1.1 CH_3 ラジカルの生成と検出

これまで CH_3 については、波長216 nmでの紫外吸収による計測が行なわれている^{24, 25)}。しかし、この波長域はCVD雰囲気中では他のガスによる干渉を受け易い。最近、半導体レー

ザーによる赤外吸収も試みられている²⁶⁾。吸収法に比べ、RISは空間分解能に優れているので素過程計測に適している。

実験装置の構成をFig. 5に示す。装置は、以前LIFによる C_2 ラジカルの拡散係数の測定に用いたものを、RIS用に改造した²⁷⁻²⁹⁾。すなわち、真空容器内に封入した母材ガスをArFレーザーによるフラッシュホトリシスで光解離し、生成したラジカルの時間・空間変化を測定して、反応や拡散係数を決定する。ホトリシス用のArFレーザーのエネルギーは約5 mJ、ビーム径は5 mmφである。 CH_3 発生用の母材ガスには、Arで希釈したアセトン(CH_3COCH_3)またはメタノールを用いた。アセトンは、193 nmのArFレーザー光の吸収により、

の2段階過程により解離し、2個の CH_3 ラジカルを発生する³⁰⁾。

CH_3 ラジカルは、波長333.4 nmでの2+1イオン化過程により共鳴イオン化した。発生したイオン・電子対は、容器内に挿入したガード電極付きの平行平板電極で捕集し、パップアー

Fig. 5 Experimental setup used for the RIS detection of CH_3 .

アンプ、プリアンプで増幅後、ボックスカー積分器で積算平均し、データはマイクロコンピュータに記録した。RIS用のプローブレザーには、KrF レーザー励起のDMT色素レーザーを用いた。測定部での色素レーザー光のエネルギーは約0.2 mJであった。なお、KrF レーザー励起の場合、励起光による色素セルの光損傷が起こり易いので、可能ならば波長667 nmの色素レーザー光の第二高調波を用いるのが実用的である。

Fig. 6 に典型的な信号波形例を示す。最初のパルス波形は、ArF レーザー光の入射によるものであり、二つ目のパルスがRISによる信号波形である。CH₃ラジカル密度の時間変化は、2台のレーザー発振のタイミングを変化して測定できる。

発振のタイミングを固定して測定したCH₃ラジカルの励起スペクトルの例を、Fig. 7 に示す。図にみられる鋭いピークは、以下のような実験事実から、CH₃のRISによる信号と同定した。すなわち、その波長がCH₃ラジカルの2光子共鳴波長と一致しており、その信号強度は励起レーザーパワーの3乗に比例して増加し、3光子イオン化によることが確認された。また、解離用ArF レーザー光を入射しない時にはこの信号は観測されず、信号が解離生成物に起因する

Fig. 6 Typical signal pulse shape (right hand side).

Fig. 7 Excitation RIS spectrum of CH₃.

ことを示していた。一方、短波長側のプロードなスペクトルは、ArF レーザー光を入射しない時にも観測され、母材ガス自身か母材ガスに含まれる不純物の多（おそらく3または4）光子イオン化によるものである。

RISでは効率よくイオン化を行なうため、LIFなどに比べ一般に強い励起を必要とする。このためCVD気相のように多種の分子ガスを含む雰囲気でのRISでは、上述の例のように励起スペクトルで分子間の干渉が起こり易い。質量分析器を併用できれば、選択性と検知感度は大幅に改善できる。しかし、GeH₃などの場合はGe原子の同位体存在比のためにGeH_n ($n = 1 \sim 3$)の区別は困難であり、同定に当たっては注意を要する。

4.1.2 CH₃ラジカル密度の時間変化

ArF レーザーと色素レーザーの発振のタイミングを変化させて励起スペクトルを測定し、CH₃ラジカル密度の時間変化を測定した。結果をFig. 8 に示す。Fig. 8 には信号強度の逆数

Fig. 8 Intensity of CH₃ RIS signal as a function of time after photolysis.

が時間の関数として示してある。これから CH₃ 密度は時間に逆比例して減少していることが分かる。CH₃ 密度のこの時間変化は、CH₃ が再結合により減少していると考えれば理解できる。この時、CH₃ 密度の時間変化は、

$$1/n = k t + 1/n_0 \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 k は再結合速度係数、 n_0 は解離直後の CH₃ 密度である。式(2)の関係により最小自乗法によるフィッティングを行なった結果が、Fig. 8 に実線で示してある。

Fig. 8 で、CH₃ 密度の絶対値が分かっているならば、直線の傾きより再結合速度係数 k を決定することができる。しかし、RIS による測定から直接密度の絶対値を決定することができなかったため、アセトンの ArF レーザー光に対する吸収断面積 σ と反応(1)に対する量子収率 η を用いて、初期 CH₃ 密度 n_0 を推定した。測定部での解離直後の CH₃ 密度は、

$$n_0 = 2NE \eta \sigma \exp(-N\sigma L) / \pi R^2 h\nu \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 E は ArF レーザー光のエネルギー、 $h\nu$ は ArF レーザーの光子エネルギー、 R は ArF レーザーのビーム半径、 L は入射窓から測定部までの距離、 N はアセトンの密度である。吸収断面積 σ は、実験により $\sigma = 3.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ と求めた。量子収率 η には、

Brouard らによる値 $\eta = 0.96$ を用い²⁵⁾、実験条件 $E = 3.5 \text{ mJ}$, $L = 205 \text{ mm}$, $R = 2.5 \text{ mm}$, $N = 1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を代入して、初期 CH₃ 密度 n_0 は $1.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と推定された。この値と、Fig. 8 の結果より、再結合係数として $k = 5.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ が求まる。この値は、Macpherson らによる値 $k = 3.79 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ と良く一致している²⁴⁾。

また初期密度より検出下限は、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度と推定された。この下限は、信号及び背景雑音の揺らぎにより制限されているので、信号の積算を行なえば（本実験では 3 回）さらに検出下限を下げることができよう。

先に我々は C₂ の LIF 計測においてプローブ光ビームを空間的にスキャンして C₂ 密度の空間分布より拡散定数の決定を行なった²⁸⁾。同様の手法がこの場合にも適用できる。

4.2 付着係数測定への応用

素過程に関する量の中で基板表面へのラジカルの付着係数は、CVD 過程では成膜速度と直接関係しており最も興味ある量の一つである。しかし、その測定の困難さからラジカルの付着係数を測定した例はほとんどないのが実状である。最近、Robertson と Rossi は RIS を利用して SiH₂ の付着係数の測定を報告している³¹⁾。

Fig. 9 に彼らの実験装置を示す。測定原理は、容器内に閉じ込められたラジカルの密度は、気相衝突反応が無視できるとすると、容器壁面での付着係数に依存して減少することを利用する。容器内に閉じ込めた圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 程度の C₄H₉SiH₃ ガスを CO₂ レーザーにより多光子解離し、SiH₂ ラジカルを発生する。SiH₂ ラジカルは容器壁との衝突を繰り返す内、壁面への付着によりその密度が減少する。密度の時間変化を RIS により計測して、壁面への衝突頻度より付着係数を算定する。Robertson らは、容器壁を C₄H₉SiH₃ を用いた光 CVD によりアモルファス SiC 膜でコーティングして、その膜面上での SiH₂ の付着係数として室温の SiH₂ で 0.1、振動励起された SiH₂ で 0.5 程度と見積つ

Fig. 9 Experimental setup used for the measurement of the sticking coefficient of SiH₂ by RIS³¹⁾.

ている。

付着係数は、基板の表面状態や基板がプラズマにさらされている状態では異なった値となる。このような手法での測定だけではなく、実際の条件を模擬した測定法の開発を行なっていく必要がある。

5. 材料キャラクタリゼーションへの応用

前節までは、RISによる気相中のラジカルの検出と気相素過程計測への応用について述べた。この他にも、プロセス関連分野へのレーザーイオン化法の応用として、CVDで作成した膜の分析など材料キャラクタリゼーションへの応用が期待されている。これはプラズマプロセスの計測とは直接関係ないけれども、重要な応用分野であるのでここで簡単に述べる。

固体材料のキャラクタリゼーション法として、2次イオン質量分析法 (SIMS) に代表される質量分析法が広く用いられている。質量分析器にレーザーイオン化を組み合わせたレーザー質量分析法 (LIMS) は、金属、半導体、セラミック、高分子などの固体材料から気体まで各種材料に適用可能で、高感度な局所測定が可能な分析法として知られている。

LIMSの原理的な構成法は、Fig. 2の装置と同様であるが、質量分析器にはQMの他に飛行時間分解型 (TOF) も用いられる。固体の分析法では、材料の気化法とイオン化法の組合せでいくつかの構成法がある。最も簡便なのは、固体表面に直接レーザー光を照射して、気化とイオン化を同時に行なうレーザー脱離質量分析

法 (LDMS: Laser Desorption Mass Spectroscopy) やレーザーマイクロプローブ質量分析法 (LMMS: Laser Microprobe Mass Spectroscopy) である。一方、気化とイオン化を分離したものには、イオンビームなどで気化した気体を強力なレーザー光で非共鳴的に多光子イオン化を行なうSALI (Surface Analysis by Laser Ionization) と³²⁾、RISを用いるSIRIS (Sputter Initiated RIS) がある³³⁾。ただし、いずれの場合も絶対濃度は測定できないので、絶対値は標準資料との比較により校正する。

質量分析器にTOFを用いるLDMSやSALIは、レーザー分光法が不得手な多元素同時分析が可能に特長がある。レーザーイオン化では、一般に各元素のイオン化効率の違いにより元素間で相対検出感度が異なる。これを避けるには、イオン化過程が飽和するほどレーザー光強度を高めれば良い。従って、SARIではイオン化用レーザーとして、短波長であるため2から3光子で全ての原子をイオン化でき、しかも高出力が得られるエキシマレーザーが用いられる。

SIRISでは質量分析器は必ずしも必要ないが、通常はSN比を高めるために併用されることが多い。RISの絶対検出感度は原子1個を検出できるほど高いので、SIRISの感度はおもにスパッタリングにより発生できる原子数で決まっている。相対検出感度を1 ppbとしても、1原子層のみのスパッタリングでも十分であり、特に表面のキャラクタリゼーションに有効である。バルクの相対検出感度としては、例えばSi中のFeの場合500 pptが得られている³⁴⁾。

LIMSは固体材料の分析以外にも、プロセスで用いられる超高純度ガス中の不純物にも有力な検出法となる。これらの測定ではしばしば多原子分子が測定対象になるが、電子ビームやプラズマによるイオン化を利用した従来の質量分析器では、解離によるフラグメント化が起きて多原子分子のままの測定は困難である。

LIMSでは、最近コーヒーレントVUV光を用い

Fig. 10 Picosecond laser induced TOF mass spectrum of CH_3SeCH_3 ³⁶⁾.

たソフトイオン化やピコ秒レーザーを用いて解離が起こる以前にイオン化を終了するなど新しい手法が開発されつつある^{35,36)}。Fig. 10にジメチルセレン (CH_3SeCH_3) をピコ秒レーザーによりイオン化した場合の質量スペクトルを示す。フラグメント化を起こすことなく CH_3SeCH_3 を検出できているのが分かる。

6. おわりに

レーザーイオン化法のプラズマプロセス関連分野への応用について述べた。特に、RIS によるラジカル種の検出と素過程計測への応用について、 CH_3 、 SiH_3 などの非発光性ラジカルの測定を中心に述べた。プラズマ内部の状態を高い空間分解能でその場測定することに関しては、レーザーイオン法 (LIS) は LIF などに比べ魅力に乏しい。しかし、LIS は全ての原子・分子に適用可能であり、検出感度も高いので、気相素過程や表面素過程の計測をはじめ、材料や作成した資料のキャラクタリゼーションなど、各種プロセス分野でますます重要な計測法になって行くと思われる。

九大での実験に協力された安藤宏行、森山芳雄氏に感謝します。

参考文献

- 1) W. Demtröder : *Laser Spectroscopy* Springer-Verlag, Berlin (1982).
- 2) 秦 信宏, 松田彰久, 田中一宜 : 応用物理 54 (1984) 208.
- 3) 田久保嘉隆 : レーザー研究 15 (1987) 215.
- 4) 橘 邦英 : 分光研究 37 (1988) 142.
- 5) G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer and J. P. Young : *Rev. Mod. Phys.* **51** (1976) 767.
- 6) G. S. Hurst and M. G. Payne : *Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1988).
- 7) 宮崎健創 : レーザー研究 11 (1983) 257.
- 8) R. A. Gottscho and C. E. Gaebe : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **PS-14** (1986) 92.
- 9) B. N. Ganguly, J. R. Shoemaker, B. L. Preppernau and A. Garscadden : *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2778.
- 10) S. W. Downey, A. Mitchell and R. A. Gottscho : *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5280.
- 11) U. Brinkmann : *Laser Focus* No.65 (1988) 79.
- 12) C. Chen, B. Wu, A. Jiang and G. You : *Sci. Sinica (Ser. B)* **28** (1985) 235.
- 13) K. Kato : *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22** (1986) 1031.
- 14) T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens and M. C. Lin : *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 267.
- 15) T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens and M. C. Lin : *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3337.
- 16) J. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe and M. C. Lin : *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 571.
- 17) H. Toyoda, H. Kojima and H. Sugai : *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1507.
- 18) D. W. Squire, C. S. Dulcey and M. C. Lin : *Chem. Phys. Lett.* **116** (1985) 525.
- 19) M. -S. Chou : *Phys. Lett.* **114** (1985) 279.
- 20) U. Meier and K. Kohse-Hoinghaus : *Chem. Phys. Lett.* **142** (1987) 498.
- 21) R. D. Johnson III and J. W. Hudgens : *Chem. Phys. Lett.* **141** (1987) 163.
- 22) R. D. Johnson III, B. P. Tsai and J. W. Hudgens : *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4558.
- 23) L. W. Grossman, G. S. Hurst, S. D. Kramer, M. G. Payne and J. P. Young : *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 297.
- 24) M. T. Macpherspn, M. J. Pilling and M. C. Smith : *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 430.
- 25) M. Brouard, M. T. Macpherson, M. J. Pilling, J. M. Tulloch and A. P. Williamson : *Chem. Phys. Lett.* **113** (1985) 413.
- 26) C. Yamada, E. Hirota and K. Kawaguchi : *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5256.
- 27) T. Okada, T. Nishigoori, Y. Kajiyama and M. Maeda : *Appl. Phys.* **B44** (1987) 175.
- 28) T. Okada, Y. Kajiyama, H. Andou and M. Maeda : *Appl. Phys.* **B47** (1988) 191.
- 29) 岡田龍雄, 梶山義夫, 安藤宏行, 森山芳雄, 梶原寿了, 前田三男, 村岡克則, 赤崎正則 : レーザー研究 17 (1989) 136.
- 30) E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher and S. R.

- Leone : J. Phys. Chem. **92** (1988) 5387.
- 31) R. M. Robertson and M. J. Rossi : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 185.
- 32) C. H. Becker and K. T. Gillen : Anal. Chem. **56** (1984) 1671.
- 33) J. E. Parks, H. W. Schmitt, G. S. Hurst and W. M. Fairbank, Jr. : Thin Solid Films **108** (1983) 69.
- 34) J. E. Parks and M. T. Spaar : J. Crystal Growth **89** (1988) 4.
- 35) D. Feldmann, J. Kutzner, J. Laukemper, S. MacRobert and K. H. Welge : Appl. Phys. **B44** (1987) 81.
- 36) R. Larciprete and M. Stuke : J. Crystal Growth **77** (1986) 235.