特 集

レーザー分光法による表面化学反応の研究

川 崎 昌 博*

(1990年3月20日 受理)

Surface Chemical Reactions Studied by Laser Spectroscopy

Masahiro KAWASAKI*

(Received March 20, 1990)

Laser photoablation and surface-photodissociation are studied by detecting of photofragments of molecules adsorbed on substrates. Pulsed excimer-laser irradiation ablates Si atoms from an Si wafer. The mechanism of this ablation was examined by laser-induced fluorescence analysis of Si atoms. The spatially and time-resolved detection of metal atoms ablated in the laser photo-CVD process of organometallic compounds was performed. Laser irradiation of a multilayer of chlorine and methyl chloride on an Si wafer leads to both photodissociation and formation of photoetching products. The products were detected with a photofragment mass spectrometer. The dynamics of photoablation and surface photodissociation are deduced from translational energy distributions of these photofragments photoablated from the substrate surface.

Key Words: Photoablation, Photo-CVD, Photoetching, Dynamics, Substrate.

1. はじめに

表面における化学反応を研究するには、表面の状態を吸着した分子とその変化を観測することが必要である。電子を用いる分光法(ESCA, EELS, LEED, SIMS など)が一般的であるが、光を用いる方法も最近用いられるようになってきた。Fig.1にレーザーを利用した表面反応観測法の一部を示す。

Fig.1 (a)はレーザー誘起脱離法である¹⁾。表面に吸着した原子・分子にパルスレーザー光を

Fig. 1 Schematics of (a) photofragment spectroscopy, (b) second harmonics generation, (c) attenuated total reflection, and (d) Raman spectroscopy.

*北海道大学応用電気研究所 (〒060 札幌市北区北12条西6丁目)

* Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido University (N12W6, Sapporo 060)

照射すると、それらの吸着物が熱脱離する。質量分析器、レーザー誘起ケイ光法、赤外レーザー吸収法などによって脱離した原子・分子を計測する。これにより吸着物質を同定しその並進エネルギーを測定する。通常、レーザーの出力は数mJ/パルスである。レーザー光の表面上での直径を絞ることにより、局所的な部分のみを脱離させることができるので微少領域の分析ができる。微少領域に一度レーザー光を照射してその部分の吸着物を脱離させたあと、数百秒後に同じ領域を再びレーザー照射すると、周囲から拡散してきた種がレーザー脱離する。レーザーパルスの時間間隔と脱離の量から表面上にゆるく結合していた種（例えばH原子やCO分子）の表面拡散定数を決める。基板の温度を変化させてこの拡散定数を測定することにより、吸着種の表面移動の活性化エネルギーを見積ることができる。赤外・可視波長領域のレーザーを用いた場合には光脱離のみが起こり、紫外レーザー光を使用した場合には電子励起による光解離過程と脱離過程が競争し、吸着物質及びその光解離生成物の脱離が同時に観測される。また、解離生成物が活性であれば表面において反応が起こる。

Fig.1 (b) は表面に吸着した分子により入射レーザー光の半分の波長の光が発生する現象を利用する計測法である²⁾。これで吸着分子の表面における配向や結合の様子を調べることができる。入射レーザーとして近赤外や可視域の波長のピーク出力の高いパルスレーザーを用いる。電子やイオンを用いた表面分析法に比べて必ずしも高真空を必要としないという利点があり、溶液中でも測定可能である。第二高調波発生の強度は分子のもつ非線形感受率 $\chi^{(2)}$ により決まるので、1) 分子が反転対称中心をもたないこと、2) π 電子共役系であること、3) 電荷移動構造をもつこと、によりその強度が増大する。表面の単分子層において、分子が一定の方向に配向すれば反転対称中心をもたないので、第二高調波の発生が強くなる。これにより吸着種の形態に関する情報を得ることが可能である。また

吸着物の無い単結晶表面第一層は反転対称心をもたないので、第二高調波が効率よく発生する。その上に吸着が起こり表面の配列が乱されると第二高調波が弱くなる。例えばSi (111) 面上にO₂やPdが吸着すると第二高調波発生が減少する。

Fig.1 (c) には減衰全反射分光法をしめす³⁾。これは、光が屈折率の大きい媒体から小さい媒体に向かって進むとき、入射角が臨界角を越えると全反射が起こり、その場合に光の電気ベクトルの一部は界面から浸みだしている現象を利用する。光の反射面に垂直な定在波が立ち、その電場の強さは面からの距離とともに指数関数的に減衰する。この界面の外側に光を吸収する物質が吸着していれば、光吸収が観測される。赤外領域の光を用いると表面吸着物質の振動スペクトルが得られるので、吸着物質を同定したり、形態を調べたりすることができる。可視・紫外域の光を用いれば吸着物質の電子スペクトルが得られるので、吸着物の定量ができる。多重反射するように入射角を調整した基板（石英、Ge板、Si板など）を用いる。この方法により、真空中に置いたSi板上に吸着した水や有機金属化合物中のO-H、C-H振動の赤外吸収が測定され光CVD機構の解明に用いられる。

Fig.1 (d) にはラマン分光について示す。レーザー光を試料に照射した時試料によって散乱された光を分光器で分けて観測すると入射レーザー光波数とずれた波数域にラマン散乱光が現れる。ラマン散乱光は非常に微弱であるので、二重分光器を使用し、検出には光子計数法を用いる。結晶中では200cm⁻¹以下の振動数をもつ格子振動、また数百cm⁻¹以上の振動数の分子内振動がみられる。これらは周囲分子の影響を受け、振動数がシフトしたりスペクトル線が分裂したりする。顕微鏡を組み合わせた顕微ラマンは、非晶質相の存在や結晶中の欠陥を、微少領域で検出することが可能である。励起レーザー光の波長が対象物質の電子遷移吸収帯の波長に近づくとき重なり合ったりすると、ラマン散乱強度が著しく増大する。これを共鳴ラマンという。光吸

収帯が光解離性である場合、分子振動ラマン散乱強度は弱くなるが、固体表面に吸着された場合には解離は阻止され、強度は弱くならないことが示されている⁴⁾。また貴金属表面上では励起レーザー光が表面プラズマポラリトン励起するので吸着種のラマン強度が著しく増大する。これをSERSという。この様に通常のラマン分光法では感度が低くて測りにくい固体表面の吸着種の振動スペクトルが、共鳴ラマン法やSERS法により測定され、マイクロクラスター、粗な金属、溶液中のコロイド、多数の微細な構造のある電極などの表面上の吸着種の検出と構造が調べられている。

本稿では最初に述べた、レーザー光照射による光脱離分光法について述べる。

2.1 レーザー剥離 (Laser ablation)

強いレーザー光を固体表面に照射すると、原子・分子が光剥離する現象が見られる。これは希ガスイオン衝突によるスパッターとは本質的に異なる。光剥離は外部からのモーメントが入ってこない系であり、一方イオンスパッターは外部から入って来るモーメントにより Collision cascade が起こり、その結果表面から原子がたたき出される⁵⁾。後者は計算機シミュレーションもなされており、実際に利用されているが、前者の研究はまだ始まったばかりである。そこでレーザーの剥離のダイナミクスを調べる目的でKrFエキシマーレーザー光をシリコン基板上に集光し光剥離して来るSi原子をレーザー誘起蛍光法 (LIF) により観測し、その並進エネルギーを測定した⁶⁾。

実験装置をFig. 2に示す。エキシマーレーザー光パルスとLIF用レーザーパルスの遅延時間を変えて得られるSi原子の飛行時間分布からその並進エネルギー分布 $P(E_T)$ がFig. 3のように求まった。約3 kcal/mol にピークが見られる。

希ガススパッターにより金属原子が飛び出す場合 collision cascade モデルでは $P(E_T)$ は次式で表される⁵⁾。

Fig. 2 Experimental setup for a KrF excimer laser induced photoablation of on a Si wafer. Si atoms are detected by a laser-induced fluorescence technique. (A) Dye Laser, (B) Excimer Laser, (C) Si wafer.

Fig. 3 Translational energy distribution of Si atoms photoablated from a Si wafer at 248 nm. Open circles represent experimental results and dotted lines calculated curves for $T = 2000\text{ K}$ and $U_0 = 0.3, 0.4$ and 0.5 kcal/mol for Eq. (2).

$$P(E_T) \propto E_T / (E_T + U_0)^3 \quad (1)$$

ここで U_0 は surface binding energy であって通常数 kcal/mol とされている。光剥離においてはこのモデルは適用出来ず、光吸収した基

板において原子間で振動エネルギーのやりとりをおこなううちに1つのSi原子にエネルギーが集中して結合が切れ飛び出すRRKM理論に従えば、 $P(E_T)$ は次式となる⁶⁾。

$$P(E_T) \propto (E_T - U_0)^{1/2} \exp(-E_T/kT) \quad (2)$$

この式は U_0 と温度 T の二つのパラメーターがあるので決定的なことは言えないがFig.3の点線に示すように $U_0 = 0.3 \sim 0.5 \text{ kcal/mol}$, $T \approx 2000 \text{ K}$ で実験結果を良く再現した。Pospi-
eszczykら⁷⁾によるとパルスレーザー照射によってSi基板表面は温度1200K以上の熔融状態となると推定している。これは、我々の結果と良く一致している。

2.2 表面吸着分子の光解離 (Photo-dissociation)

基板上に吸着した分子の光解離過程を調べる目的で、石英基板上的トリメチルガリウム(TM Ga)に紫外レーザー光を照射し、基板から飛び出して来るGa原子の並進エネルギーを測定した⁸⁾。実験装置をFig.4に示す。石英基板から数cmの位置にノズルを置き、試料をパルス分子線として基板上に噴出した。数ミリ秒の遅延時間後、レーザー光(248, 266, 532nm)を基板上に集光

Fig. 4 Schematic drawing of the LIF measurement in excimer laser irradiation of organometallic compounds adsorbed on a substrate at room temperature.

Fig. 5 LIF signals of Ga atoms observed by laser irradiation of trimethyl gallium adsorbed on a quartz substrate at room temperature. (a) 266 nm laser irradiation (b) 532 nm.

した。続いて数マイクロ秒の遅延時間をおき、検出光として色素レーザー光を基板直上を通過させることでGa原子のLIF信号を検出した。

Fig.5に示すように248nm及び266nmのレーザー光と比べ、532nmのレーザー光の照射ではLIF信号は遥かに弱かった。これは光分解の第一段階が吸着TMGaの光吸収であり、そのスペクトルが短波長側から250nm付近迄しか伸びていないことと対応する⁹⁾。また、Ga原子のLIF信号変化を分子線ノズルの激み圧を変えて測定した結果、単分子層化学吸着を仮定したラングミュアの吸着等温式によく当てはまり、基板上のTMGaは化学吸着していることを示唆している。

Ga原子がTMGaから生成するに必要なエネルギーは紫外レーザー光の2光子に相当する。

しかし、実際Ga原子のLIF信号は紫外レーザー光の強度に対して4次の依存性を示した。以上の結果から、紫外レーザー光の1光子目は吸着TMGaが吸収し更に3光子を吸収してGa原子を生成することが分かった。

では、なぜ4光子が必要なのであろうか？吸着分子は緩和を受けるのが非常に速く、電子緩和は 10^{-14}s^{-1} の速度定数を持つとされている。用いた光分解レーザー光のパルス幅は 10^{-8}s であって、緩和時間に比べて遥かに広い。従って1つの光子毎に段階的にGa-C結合が切れて最後の光子でGa原子が飛び出すために合計4光子が必要となる。

この実験においてTMGaガスの供給を停止するとGa原子のLIF信号は弱くなるものの、しばらくはGa原子が検出された。検出されなくなってから再びTMGaを噴出し光照射したところLIF信号は単調に増加し、その後一定値となった。基板上に形成された生成物層 GaCH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ からGa原子がレーザー剝離によって飛び出すからである。

レーザー誘起蛍光法で検出の困難な化学種は質量分析計で検出できる¹⁰⁾。並進エネルギーの分解能が高いので解離生成物と表面との緩和現象について知ることが可能となる。

Fig. 6 Photofragment mass spectrometer.

Excimer laser irradiates multi- or monolayered molecules adsorbed on a substrate at 100K. Photofragments resulting from photodissociation are detected with the mass spectrometer as a function of mass and flight-time.

Fig. 7 Time-of-flight spectra of CH_3 photofragments obtained in photodissociation of $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ at 193nm.

(a) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ multilayered on a quartz substrate at 100K. Two arrows show peak positions; (b) Monolayer on a quartz substrate at room temperature.

実験は、Fig. 6 に示す冷却石英板上に試料を吸着させた後パルスレーザー光で光分解し、飛び出てきたアルキルラジカル、金属原子を質量分析計で質量並びに飛行時間の関数として検出するものである。例えば、Fig. 7 はジメチル亜鉛 (DM Zn) の193nmのレーザー光で生成するメチル基の飛行時間スペクトルである。図中太矢印で示す2つのピークが $60\mu\text{s}$ と $210\mu\text{s}$ に見られる。速いピークは多層DM Znのうちで第一層目のDM Znがレーザー光を吸収し直接 CH_3 ラジカルが真空中へ飛び出したものである。一方遅いピークは飛び出す前に基板表面との間で緩和を受けたものである。室温の石英基板上に吸着したDM Znからの CH_3 ラジカルの飛行時間分布はFig. 7 (b) のように遅い成分しかなく、これは基板と電子励起分子の緩和が速いことを示している。Fig. 7 (a) の飛行時間分布は、Fig. 8 (a) のように並進エネルギー分布に変換できる。この曲線は $\bar{E}_T = 0.8$ と 5.0kcal/mol との2つのマクスウェル・ボルツマン (MB)

Fig. 8 Translational energy distributions of CH_3 photofragments calculated from the time-of-flight spectra in Fig. 7.

(a) Multilayered CH_3ZnCH_3 at 100K; (b) Monolayered CH_3ZnCH_3 at room temperature.

分布の和で

$$P(E_T) = \sum_{i=1}^2 C_i 2\pi (1/\pi kT_i)^{3/2} \times E_T^{1/2} \exp(-E_T/kT_i) \quad (3)$$

良く再現された。

一方、基板上に単分子吸着したDMZnから生じた CH_3 は遅い成分のみで、これは Fig. 8 (b) で示す $\bar{E}_T = 1.7 \text{ kcal/mol}$ のエネルギーを持つ単一のMB分布で近似できた。 $\bar{E}_T$ の意味については、次節で詳しく述べよう。

TMGaの光分解で生成する CH_3 ラジカルはど

Fig. 9 Time-of-flight spectrum of CH_3 photofragments obtained in 193nm photodissociation of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ deposited on a quartz substrate at 100K. Three arrows show peak positions.

の様な飛行時間分布を持つであろうか。Fig. 9 に示す193nm光分解の飛行時間分布には太矢印で示す3つのピークが見られる。最も遅いピークはDMZnと同様、基板上のTMGa光分解から生成する CH_3 であって、これは並進エネルギーの緩和が速いために現れる。残りの鋭い2つのピークは表面上の $\text{Ga}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) が光吸収して CH_3 ラジカルを放出したものである。基板表面上では GaCH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ の存在することが報告されている¹¹⁾。

2.3 光分解生成物と表面との反応

基板の表面で光解離により生成したラジカルと基板原子との反応としてシリコン基板と塩素原子による光エッチングをとり上げよう。この機構を知るためには、a) 表面上に原子が吸着している様子、b) 表面上でのエッチング生成物、c) 表面上の化学反応を知ることが必要で

Fig. 10 Time-of-flight spectra of Cl photofragments obtained in 193nm photodissociation of Cl_2 deposited (a) thin and (b) thick on a Si wafer at 100K.

ある。そこで塩素分子 Cl_2 と塩化メチル CH_3Cl のエキシマーレーザー光分解をシリコン基板上で試みた¹²⁾。これらの分子の光解離機構は気相では良く研究されており、また塩素原子はSi(111)面上ではSi原子の真上にあることが知られている¹³⁾。

実験装置はFig. 4と同じである。真空中に置いたシリコン基板を100Kに冷却し、そこに試料ガスを吹き付けた。193nm, 248nm及び352nmのパルスレーザー光を照射し、生成物を質量分析計で調べた。

塩素分子は固相、液相、気相のどの場合でも330nm付近に弱い吸収を持ち、光照射により解離する。気相においては200nm付近の光吸収は大変弱い。シリコン基板に蒸着されている Cl_2 の厚さを変えて光励起するとCl原子の飛行時間スペクトルはFig. 10のように変化した。蒸着量が多層膜を形成しているときは、表面第一層の Cl_2 が解離し、生成塩素原子がそれほど緩和を受けないために、その飛行時間分布は速い成分のみが現れる。吸着量が少ないときは基板上に直接吸着した Cl_2 も光解離して信号を与えるため、Fig. 10 (a)のように遅い成分も観測される。このように基板表面上の Cl_2 が解離するとき生成するCl原子のもつエネルギーの基板への

緩和が速く、その結果遅い飛行時間成分が現れたのである。

次に基板の影響を知る為、シリコン基板上と石英基板上での Cl_2 の193nm光分解を比べてみると、シリコン基板上での光分解の方がCl信号強度は強くなり、飛行時間分布のピークは遅い時間にシフトしている。シリコン基板による紫外吸収が非常に強いことから、レーザー光の吸収は先ず基板で起こり、これがエネルギー移動(光増感)したため Cl_2 の分解が促進され、Cl信号強度が強くなった。

吸着 Cl_2 の光解離におけるシリコン基板との反応生成物をTable Iに示す。生成物としては SiCl と SiCl_2 が見られ、 SiCl_3 及び SiCl_4 は検出できなかった。参照実験として SiCl_4 を基板上に蒸着し193nm光分解すると生成物はCl原子のみであって SiCl 及び SiCl_2 は本実験条件下、質量分析計での検出は出来なかった。このことからTable Iの SiCl 及び SiCl_2 は安定化合物 SiCl_4 から生ずるのではなく、シリコン基板表面上に生成したCl原子または電子励起状態の Cl_2 分子と Si 基板との反応によるものと考え

Table I Average translational energy of photo-products and photodesorbates.

Species	Laser (nm)	N ^a	Substrate	$\bar{E}_{T_1}$ ^b	$\bar{E}_{T_2}$ ^b	c_1/c_2^c
				(kcal/mol)		
Cl	193	1000	Si	9.5 ± 2.0	1.5 ± 0.2	3
	248	500	Si	6.7	0.6	0.3
	351	5000	Si	e	0.9	...
	193	2000	SiO ₂	17	...	...
	248	2500	SiO ₂	f	...	...
	308	36000	in CO ₂ ^d	7.2	1.2	3
SiCl	193	3000	Si	1.0 ± 0.3	...	...
	248	5000	Si	1.2	...	...
SiCl ₂	248	5000	Si	(1.3) ^f	...	...
Cl ₂	193	100	Si	1.2	...	...
	248	150	Si	1.2	...	...
	351	1800	Si	1.5	...	...

* Number of laser shots required for data to be analyzable.

^b Average kinetic energy $3/2 kT$. T is given in Eq. (3).

^c Ratio of coefficients in Eq. (3).

^d 7% in CO_2 matrix.

^e Unanalyzable because of mixing of surface and gas-phase dissociations.

^f Signal-to-noise ratio was not good.

えた。プラズマ中で生成したCl原子(またはF原子)とシリコン基板との反応では、表面上でのSiCl, SiCl₂ (SiF₂)の生成が報告されている。

Si基板表面からの光脱離における並進エネルギー分布は(3)式のMB分布で表される。Table Iにその平均並進エネルギー $\bar{E}_T = (3/2) kT$ を示す。Cl原子は $\bar{E}_T = 9.5 \text{ kcal/mol}$ の分布と1.5 kcal/molの2つの分布を持ち、SiClとSiCl₂には約1 kcal/molの遅い速度分布しかない。Cl原子の $\bar{E}_T = 1.5 \text{ kcal/mol}$ を持つ分布は表面第一層のCl₂分子の直接解離によるものであり、これはDMZnのFig. 7においても見られる。実際にレーザー光の波長を193 nm, 248 nm, 351 nmと長くして行くと、 $\bar{E}_T$ の値も小さくなって行く。一方、遅い速度成分の $\bar{E}_T$ の値はレーザー波長によらずほぼ一定で、これはシリコン基板面に直接吸着したCl原子の光剥離によるものである。SiCl及びSiCl₂も基板上に生成し吸着しているため、光脱離SiClとSiCl₂の持つ $\bar{E}_T$ は小さい。

しかしながらこの $\bar{E}_T$ の値はシリコン基板に特有のものではない。低温CO₂マトリックス中にCl₂を埋め込み、光解離させた場合でもTable Iの様に2つの並進エネルギー分布が測定され、遅いCl原子の $\bar{E}_T$ はシリコン基板上のそれとほとんど同一の値(1.2 kcal/mol)である。この遅いCl原子はマトリックス分子による強い緩和を受けてから飛び出して来たものと考えられる。光解離において飛び出す原子やラジカル、分子は、一般に十分なエネルギー緩和を受ける条件下では $\bar{E}_T = 1 \sim 2 \text{ kcal/mol}$ のMB分布を示すと言える。

CH₃Clは220 nmより短波長域にかけて($n\sigma^*$)遷移に対応する光吸収が見られ、気相ではCH₃とClとに解離する。このCH₃Clをシリコン基板(～100K)に蒸着させ193 nmのレーザー光を照射したところ、Table IIに示す生成物が見られた。飛行時間分布から得られた平均並進エネルギーを求めた結果も同表に示す。特徴的なことは、a) 塩化メチルの気相光分解初期生成物で

Table II Photoproducts in the photolysis of solid methy chloride on a Si wafer at 100K by a 193 nm laser beam.

Mass* number	Intensity ^b	Detected species	Kinetic energy ^c (kcal/mol)
16	<i>s</i>	CH ₃	0.7/1.4
26	<i>w</i>	C ₂ H ₂	
28	<i>m</i>	Si, C ₂ H ₄	1.9/1.2
30	<i>w</i>	SiH ₂ , C ₂ H ₆	2.4
32	<i>m</i>	SiH ₄	3.7/1.3
35	<i>m</i>	Cl	12.5/1.9
36	<i>us</i>	HCl	1.5
40	<i>uw</i>	CH ₃ CCH	...
50	<i>us</i>	CH ₃ Cl	1.9
62	<i>w</i>	C ₂ HCl	...
63	<i>m</i>	SiCl, C ₂ H ₄ Cl	1.8
64	<i>w</i>	C ₂ H ₃ Cl	(1.8)
84	<i>s</i>	CH ₂ Cl ₂	(1.8)
86	<i>m</i>	CH ₃ Cl ₂	(1.8)
98	<i>m</i>	SiCl ₂ , C ₂ H ₃ Cl ₂	...

* Mass numbers of 31, 56, 58, 90, and 92 are not detected.

^b $w < 100 < m < 1000 < s$ (counts of ions/4000 laser shots).

^c Parentheses indicate fair agreement with an MB distribution.

あるCH₃, Clと共にHClが強く見られ、b) C₂H₄Clなどの2次生成物も検出され、c) シリコン基板と反応して生成したSiH₂及びSiH₄が見られたことである。

a) の生成物CH₃とClについては、基板上へのCH₃Cl蒸着層が厚くなると寄与が増し、これは表面第一層の光解離による信号であることを示している。

HClについては気相のCH₃Cl光分解では生成しないがCO₂マトリックス中では生成している。気相では光励起された($n\sigma^*$)状態の直接解離が起こるので、CH₃とClだけを与える。一方、固相やマトリックス中では、光励起した分子が電子的に基底状態の高振動励起状態に容易に移り、そこから単分子的に分解しHClをも与えると考えられる。しかしながら、固相及びマトリックス中でも親分子濃度が高い場合には、HClの生成について、塩素原子の他の親分子からの水素引き抜きによる寄与も考慮する必要がある。

他の生成物C₂H₆などは多層CH₃Cl中でCH₃ラジカルの再結合を起こし、これが光脱離するのであろう。従って $\bar{E}_T$ は親分子の光脱離の $\bar{E}_T$ 同程度(約2 kcal/mol)である。

Table IIに示した $\bar{E}_T$ 値は、大きく2つに分けられる。～2 kcal/molと12.5 kcal/molである。高い値、12.5 kcal/molを示すCl原子は気

相光分解で見られた並進エネルギーのピーク値 17 kcal/mol と良く一致する。一方, Table II には, 全ての生成物が $\bar{E}_T \sim 2$ kcal/mol のエネルギーを持って表面から飛び出していることが示されている。パルス CO_2 レーザー照射による単純な熱脱離では, $\bar{E}_T < 0.9$ kcal/mol と報告されており, 紫外光パルスレーザー励起の場合の低エネルギー成分はこれに対応している。

3. まとめ

基板構成原子の光脱離や基板表面上の多層吸着分子層, 単層吸着分子相光解離において, その周囲の分子, 基板とのエネルギー緩和は統計的であることが分った。その機構の特徴を以下にまとめる。

A) 基板にエネルギー密度の高いレーザー光を照射すると光剥離 (photoablation) が起こり, 原子は熱的過程により表面から飛び出してくる。

B) 多層膜を形成して基板上に吸着した分子の光解離では, 第一層の分子は気相の光分解と同じく電子励起状態からの直接解離が見られ, 飛び出す解離生成物の並進エネルギーは大きい。

C) 基板表面に吸着した単分子層分子の光解離で生成し, 基板から飛び出す解離生成物の並進エネルギーは基板による強い緩和のために小さくなる。

D) 基板と光解離生成物との反応で生成する分子が直接観測される。光励起により, これは C) と同じく小さい並進エネルギーを持って基板から飛び出す。

4. 謝 辞

本研究は, 三重大学 佐藤博保教授, 分子科学研究所 西 信之助教授, 並びに国立公害研究所 井上 元主任研究員との共同研究であり, これらの方々に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) a. C.H. Mak, J.L. Brand, A.A. Deckert, and S.M. George: J. Chem. Phys. 85 (1986) 1676.
b. 並木 章: レーザー研究 13 (1985) 734.
- 2) 小谷正博: 表面化学, 10 (1989) 901.
- 3) N.J. Harric; *Internal Refraction Spectroscopy* (Interscience Pub., New York, 1967)
- 4) T. Matsushima, Y. Onai, K. Kasatani, M. Kawasaki and H. Sato: Chem. Phys. Lett. 157 (1989) 55.
- 5) a. 並木隆一: 応用物理, 54 (1985) 876.
b. N.W. Thompson: Philos. Mag. 18 (1968) 377.
- 6) M. Kawasaki, H. Sato, and G. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1604.
- 7) A. Pospieszczyk, M.A. Haritk, and B. Stritzker: J. Appl. Phys. 54 (1983) 3176.
- 8) H. Suzuki, K. Mori, M. Kawasaki, and H. Sato: J. Appl. Phys. 54 (1988) 371.
- 9) M. Sasaki, Y. Kawakyu, and M. Mashita: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L131.
- 10) M. Kawasaki and N. Nishi: *Proc. Dry Process Symp.* Tokyo, 1988, pp151.
- 11) M. Kawasaki, S. Shogen, Y. Matsumi, and I. Toyoshima: to be published in J. Mater. Res.
- 12) M. Kawasaki, H. Sato, and N. Nishi: J. Appl. Phys. 65 (1989) 792.
- 13) P.K. Larsen, N.V. Smith, M. Schuter, H.H. Farrell, K.M. Ho, and M.L. Cohen: Phys. Rev. B17 (1978) 2612.