

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和, 中永泰介

【序】 ホウ素化合物 (B_2H_6 、 BF_3 、 BCl_3 など) のレーザー光分解は、気相中にホウ素原子を生成する手段として¹⁾、さらに半導体 (Si) の極浅表面にホウ素原子を注入する技術として²⁾³⁾⁴⁾ 利用されているが、詳しい分解過程については明らかにされていない。今回我々は、三臭化ホウ素 (BBr_3) の 266nm における多光子光分解¹⁾ について、その分解過程を調べるため分子線の条件で光分解を行い、分解生成したイオンを飛行時間型 (TOF) 質量スペクトルにより検出した。また解離生成したホウ素原子のレーザー共鳴イオン化スペクトルを観測した。

【実験】 試料の BBr_3 は He 中に約 2% 程度希釈し、背圧約 1 気圧でパルスバルブにより真空中に導入し、スキマー (1mm ϕ) で切り出した分子線を用いた。分解光には Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (266nm)、ホウ素原子の共鳴イオン化用のプローブ光には、色素レーザーの 2 倍波 (249–250nm) を用い、プローブ光の波長をホウ素の S-P 遷移 (249.75、249.85nm) に共鳴させ、1 光子共鳴 1 光子イオン化 (1+1REMPI) スペクトルを観測した。二つのレーザーは反対方向からレンズで集光して分子線に照射した。レーザーのパルス幅は共に 10ns 程度で、照射のタイミングはレーザーのトリガーディレイにより調節した。生成したイオンは直線型 (50cm) の飛行時間型質量分析計により検出した。なお、レーザーの偏光方向は共に飛行管と平行な条件で測定を行った。

【結果と考察】 図 1 は、分解光のみを焦点距離 15cm のレンズで強めに集光照射したときに観測された TOF 質量スペクトルである。このような条件では、多光子過程によりイオン化や分解が進行し、様々なフラグメントイオンが観測される。主に観測されるのは B^+ ($^{10}B/^{11}B$ 同位体比 1/4)、 BBr_2^+ および BBr^+ のフラグメントイオンで親イオン BBr_3^+ は観測されなかった。 Br_2^+ と Br^+ も観測されているが、これらは試料に不純物として含まれている Br_2 に起因している。

図 2 には BBr_3 のイオン化および解離エネルギーを示した。 BBr_3 の最初の吸収⁵⁾ は 250nm にピークを持つブロードなバンドなので、まず 266nm の 1 光子吸収により BBr_3 が励起されるのが初期過程と考えられる。ここからさらに 2 光子励起されると BBr_3^+ が生成するが、これは観測されなかった。これは BBr_3^+ がさらに光吸収して BBr_2^+ や BBr^+ に解離が進んだ可能性もあるが、レーザー光強度を落としても親イオンは観測されなかったので、おそらく始めに 1 光子励起された BBr_3 は大部分が解離していると思わ

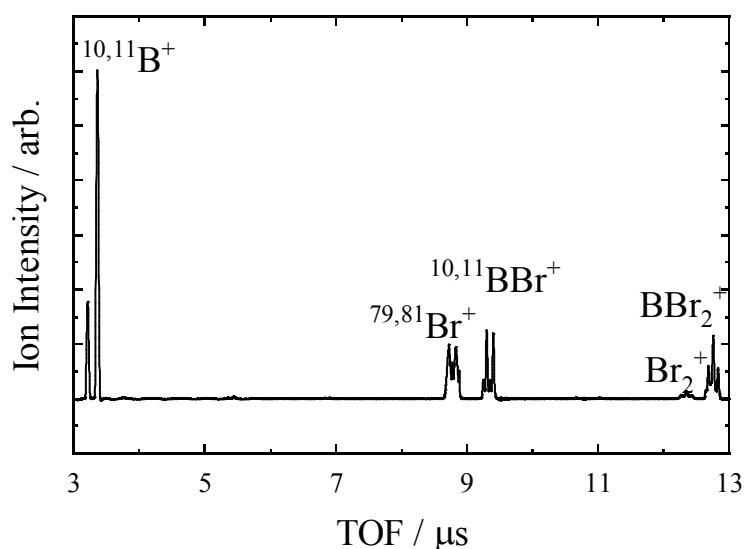


図 1. BBr_3 の 266nm 多光子光分解により観測される TOF 質量スペクトル

測されなかったため、おそらく始めに 1 光子励起された BBr_3 は大部分が解離していると思わ

れる。解離イオンの生成には BBr_2^+ は3光子、 BBr^+ で4光子 B^+ は5光子以上のエネルギーが必要である。

次にプローブ光を同時に入れて測定したホウ素原子のTOF質量スペクトルを図3に示す。分解光は図1の場合より弱め (f50cm レンズ) で測定している。同時に入れた場合 (上) B^+ の強度は増大し、ピークが分裂する。プローブ光を強くすると、それだけで B^+ が観測され (下)、そのピークは三つに分裂する。この結果から、多光子光分解によってホウ素原子とホウ素イオンの両方が生成していることがわかる。ホウ素原子は分解光 (266nm) ではイオン化せず、プローブ光の波長でのみイオン化されるから、分解光だけで生成するホウ素イオンは、 BBr^+ から光解離によって生成していると考えられる。 BBr^+ は BBr_2^+ からの解離により生成するのか、 BBr のイオン化によって生成するのかは、この観測結果だけでは明らかにはできない。

プローブ光により観測されるスペクトルのピークが分裂していることから、ホウ素原子の並進エネルギーが励起されていること、およびその角度分布がレーザーの偏光方向に分布していることがわかる。ここで分裂の間隔から求められるホウ素の並進エネルギーは、3.8eVである。ホウ素が生成する最終的な過程はおそらく BBr 分子の光分解であると推測される。 BBr の266nmでの光解離 $\text{BBr} + h\nu(266\text{nm}) \rightarrow \text{B} + \text{Br}$ は余剰エネルギーが0.1eVしかないので、少なくとも二光子 (余剰エネルギー4.8eV) 以上で解離していると考えられる。二光子で解離した場合の余剰エネルギーは4.8eV、このうちホウ素の並進エネルギーに分配されるのは4.2eVであるので、測定結果とほぼ一致する。

参考文献

- 1) X. Yang, P.J. Dagdigian, *Chem. Phys. Lett.* 200, 217 (1991).
- 2) T.F. Deutsch, D.J. Ehrlich, D.D. Rathman, D.J. Silversmith, J.R.M. Osgood, *Appl. Phys. Lett.* 39, 825 (1981).
- 3) S. Kato, T. Nagahoti, S. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* 62, 3656 (1987).

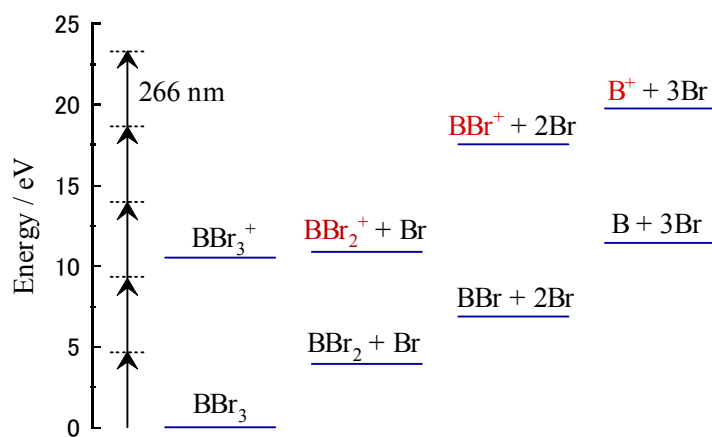


図2. BBr_3 のエネルギー準位

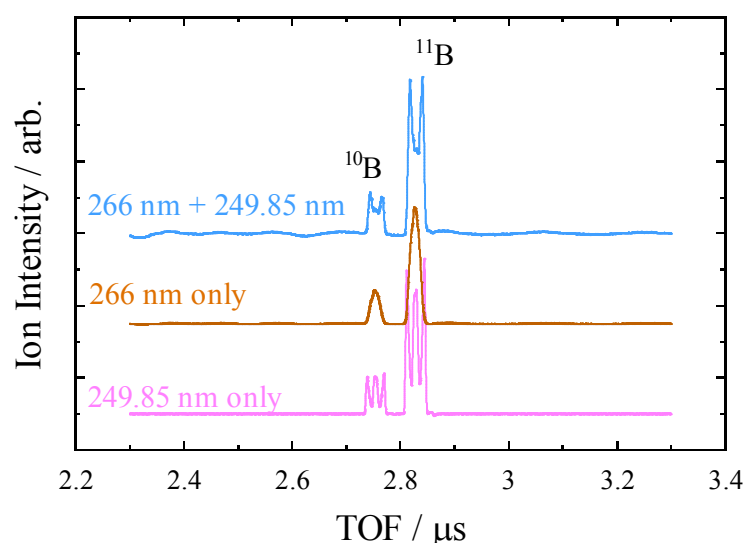


図3. ホウ素原子のTOF質量スペクトル

⁴⁾ A. Slaoui, F. Foulon, R. Stuck, P. Siffert, *Appl. Phys. A* 50, 479 (1990).

⁵⁾ H.J. Maria, J.R. McDonald and S.P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1050.