

発光分光法を用いたガス中レーザーアブレーションにおける素反応過程の研究  
 —アブレーションにより生成するシリコンイオンとネオン・ベンゼンとの反応—  
 (原研東海) ○佐伯盛久、大場弘則、横山 淳

【序】近年、ガス中でレーザーアブレーションを行うことにより、アブレーション生成物と試料ガスを反応させ、化合物薄膜を生成する手法が注目を集めている。例えば、シリコンを窒素ガス中でアブレーションすることにより、窒化物シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の薄膜を生成できる[1]。このように、ガス中レーザーアブレーションは窒素のような不活性な試料ともシリコンを反応させることができる非常に有効な手法であるが、その反応過程に関してはほとんどわかっていない。我々は、ネオンおよびベンゼンガス中でシリコンのアブレーションを行い、空間・時間分解した発光分光法を用いて、生成したシリコン原子・イオンとネオン原子およびベンゼン分子との反応を調べた。その結果、シリコン+ネオン系においてネオン圧が低い時には(1 Torr)、ネオン原子は

- ①入射エネルギー(1.17 eV)よりもはるかに高いエネルギー準位(18–19 eV)まで励起される、
- ②シリコン表面より数 mm 離れたところで最も強く励起される、
- ③シリコンイオンからの電子—電子エネルギー移動または並進—電子エネルギー移動により励起される、

ことを明らかにした[2]。また、ネオン圧が高くなりアブレーションにより生成する電子の熱平衡化時間が短くなると、アブレーション生成物との衝突によりイオン化されたネオンが熱平衡化した電子と再結合する、という2段階過程により励起する可能性も指摘した。ここでは、より複雑なシリコン+ベンゼン系での反応過程について報告する。

【実験】装置の概略図を図1に示す。まず、回転台上に厚さ 0.25 mm のシリコンウェハを置き、反応容器内を一旦  $1.0 \times 10^{-3}$  Torr 以下の真空にした後、200 mTorr のベンゼン蒸気で充たす。そして、YAG レーザー基本波(1064 nm)をシリコンウェハの法線方向から 45 度傾いた位置より照射し、 $f=250$  mm のレンズを用いてウェハ表面上に集光した。集光位置でのレーザー強度は  $0.54 \text{ J/cm}^2$  と見積もられた。アブレーション生成物であるシリコン原子・イオンおよびそれらがベンゼンと衝突して生じる反応生成物からの発光を2枚の平凸レンズ( $f=30$  mm)により集め、 $\phi 1$  mm のアイリスを通してから、光ファイバーによりモノクロメーターに導入した。そして、モノクロメーターにより分光した光を光電子増倍管で検出した。平凸レンズ、アパーチャーおよび光ファイバーは X-Y ステージ上にのせられており、位置を移動することにより空間分解した発光を測定することができる。アブレーションにより生成したシリコン原子・イオンは試料表面に対し垂直な方向に飛んでいくので、法線方向の発光強度変化を調べることで、空間分布に関する情報を得た。発光強度の時間変化をオシロスコープで調べたり、ボックスカーを用いて 50 ns 幅のゲートをかけ波長掃引することにより、時間分解した発光スペクトルを測定した。

【結果および考察】図2にレーザー照射 130 ns および 250 ns 後に、シリコン表面から 1 mm 上方で測定した発光スペクトルを示す。130 ns 後のスペクトルでは 250 nm より長波長側に広がる連続発光と、それに重なる複数のシャープなバンドが観測された。連続発光はアブレーションにより生成するプラズマからの黒体輻射によるものと考えられ、一方、シャ-

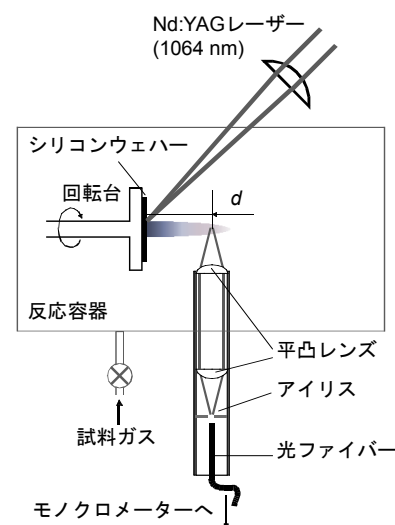


図1 装置の概略図

ブなバンドは励起したシリコン原子 Si およびシリコンイオン  $Si^{n+}(n=1-3)$  からの発光に帰属できる。250 ns 後になると連続発光および  $Si^{n+}$  からの発光は消え、Si からの発光が強く観測された。さらに、430–530 nm の領域に Swan band として知られる  $C_2$  ラジカルからの発光が、431 nm 付近には CH ラジカルからの発光が観測された。これらのラジカルはベンゼンがアブレーション生成物と反応することにより生じたものと考えられる。一方、230 nm 付近に存在するベンゼンの最低励起一重項状態( $A^1B_{2u}$ ; 4.72 eV)からの発光は観測されなかった。これより、ベンゼン分子は高い励起状態に選択的に励起され、効率的に分解されていると予想される。

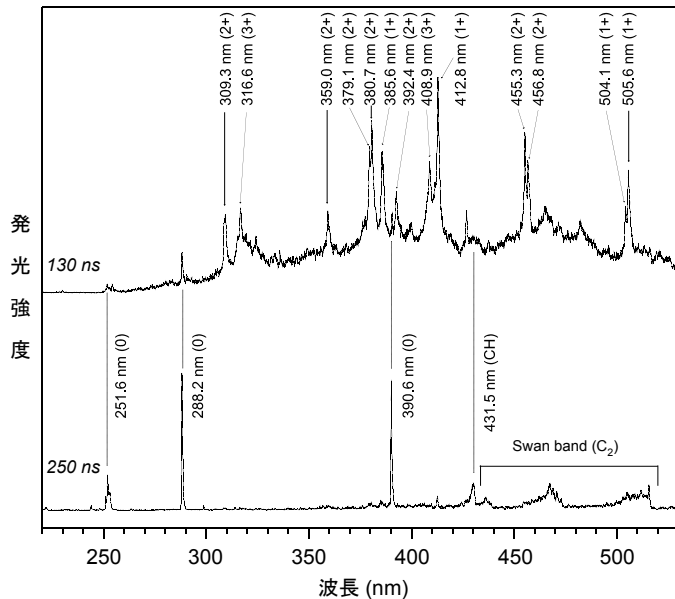


図2  $d=1$  mmでレーザー照射後130 nsおよび250 nsに測定した発光スペクトル。0, 1+, 2+, 3+はそれぞれSi,  $Si^+$ ,  $Si^{2+}$ ,  $Si^{3+}$ を指す。

さらに反応過程について詳細な情報を得るために、シリコン表面から 1 mm 上方で  $C_2$  および CH ラジカルの発光強度の時間変化を測定し、Si および  $Si^{n+}$  と比較した (図 3)。なお、これらの時間変化は連続発光によるバックグラウンドを取り除いたものである。図 3 より、 $Si^{n+}$  からの発光はいずれもレーザー照射 150 ns 後から立ち上がり 300 ns 後には完全に減衰するのに対し、 $C_2$ 、CH および Si からの発光は 160 ns 後から立ち上がり 500 ns 以上まで続くことがわかった。また、発光強度の空間分布依存性を調べた結果、 $Si^{n+}$  からの発光はシリコン表面から 1–2 mm 上方の領域で急激に強度が減少するのに対し、 $C_2$ 、CH および Si からの発光では緩やかに強度が減少することがわかった。以上の結果に基づき、我々は励起した  $C_2$  および CH ラジカルからの発光が観測されたことについて以下の 3 つの原因を考えている。

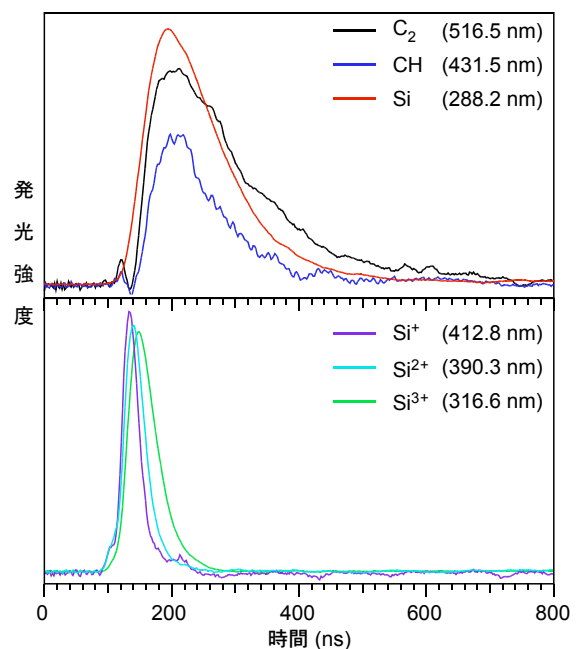


図3  $d=1$  mmで測定した発光強度の時間変化

- ①シリコン原子とベンゼンとの反応により励起した  $C_2$  および CH ラジカルが生成する。
- ②アブレーション生成物との反応によりベンゼンが分解して  $C_2$  および CH ラジカルを生成し、シリコン原子が衝突してそれらのラジカルを励起する。
- ③アブレーション生成物とベンゼンとの反応により  $C_2^+$  および  $CH^+$  イオンが生成され、それらが熱平衡化した電子と再結合して励起したラジカルが生成する。

特に、③の場合には励起したシリコン原子もシリコンイオンが熱平衡化した電子と再結合することにより生成すると考えており、発光の時間変化はアブレーションにより生成した電子がベンゼンとの衝突により熱平衡化する過程を反映しているものになる。当日は、それぞれの可能性について議論する予定である。

[1] E. D'Anna *et al*, Thin Solid Films 218 (1992) 219. [2] M. Saeki *et al*, J. Appl. Phys, in press.