

解説

光およびプラズマを用いた薄膜堆積過程の レーザー分光計測

前田 三男*・岡田 龍雄*・村岡 克紀**

* 九州大学工学部電気工学科 〒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

(1990年8月31日受理)

Application of Laser Spectroscopy to Optical and Plasma Processing for Thin-Film Deposition

Mitsuo MAEDA,* Tatsuo OKADA* and Katsunori MURAOKA**

* Department of Electrical Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka

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

1. ま え が き

可変波長レーザー，とくに色素レーザーの実用化に伴いレーザー分光法が近年急速に発展した。またその測定対象も，初期の基礎分光学的なものから工業的なものへと向かいつつある。レーザー分光法は高いスペクトル・時間・空間分解能をもっていることから，プロセス計測に適用した場合，とくに気相過程の *in situ* で信頼性の高いモニタリング手法として威力を発揮している。

筆者らのグループではこれまで，種々の面から光・プラズマプロセスのレーザー分光計測を行ってきたが¹⁻³⁾，その経験をもとに，プロセスの気相過程で重要な原子・分子の可視紫外分光法による計測について，できるだけ広い観点から解説してみたいと思う。とくにプロセスに関連した C, Si, Ge, H, およびその化合物を中心に多くの計測例を示した。

2. レーザー分光法で何ができるか

図1は，レーザー分光法を用いて光およびプラズマプロセスに関する原子・分子をモニタリングする際の基本形態を示したものである。ラマン分光法を除いて，スペクトルはレーザー側の波長を変えて測定対象からの反応を観測するもので，得られるのはいわゆる励起スペク

トルである。その結果スペクトル分解能はプローブレーザーのスペクトル幅で決まり，著しく高くできる。

可視・紫外部での分光は，いまのところほとんど色素レーザーを使って行われている。可変波長域が広くとれることから，CW 色素レーザーより，窒素，Nd:YAG，エキシマレーザーなどで励起された短パルス（～10 ns）で速い繰返しの光源が広く使われている。また，対象の密度が時間的に変化している場合，これらのパルスレーザーを用いれば 10 ns までの高い時間分解能が得られる。とくにエキシマレーザーを用いたプロセスでは2台のレーザーのパルスを同期させ，その間の遅延時間を変えると，粒子密度の時間変化がとらえられるので，反応過程の反応速度定数を計測することができる¹⁾。

一方，空間分解能はプローブレーザーのビームの直径で決まるから，原理的には回折限界まで高められるが，一般に検知感度は観測体積に比例するので，空間分解能は SN 比で制限されることが多い。図2は ArF レーザーで C₂H₂ ガスを光分解した際に発生した C₂ ラジカル密度の空間分布をプローブレーザービームを空間的に掃引することによって測定した例である⁴⁾。0.1 mm 以下の空間分解能が得られている。図は分解後 20 μs の空間プロファイルで，蛍光法 (LIF) でモニターした。拡散方程式によるフィッティング (点線) から拡散定数

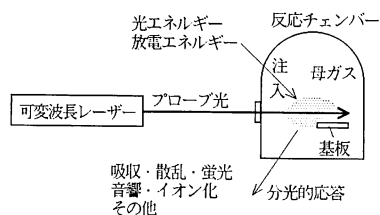


図1 レーザー分光法による光・プラズマプロセス気相過程の計測

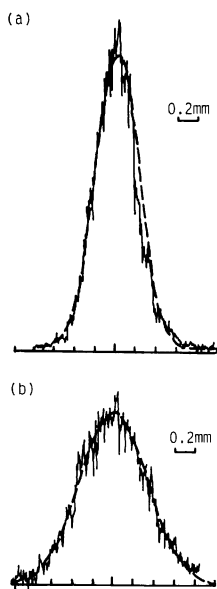


図2 C₂H₂ を ArF レーザーで解離した際に生じた C₂ 密度の 20 μs 後の空間分布の LIF 計測例 (a)は Ar, (b)は H₂ 緩衝ガス (20 Torr) 中での測定で, 点線は拡散方程式によるフィッティング⁴⁾.

が定まる。

図1における分光的応答としては, 具体的には吸収・散乱・蛍光・音響・イオン化などいろいろなものが考えられる。表1に実際プロセス計測に有用と思われる種々の手法をまとめた。以下この表に示された略号を用いる。赤外分光が, 基本的には吸収法を主体にしているのに対し, 可視・紫外分光ではその検知法にバラエティーがあるのは大きな魅力であろう。実際吸収量を直接モニターするより, 吸収に伴って起こる各種の応答を測定するほうがはるかに高い感度が得られることが多い。

LIF は励起された粒子の自然放出光を光電子増倍管等で測定するものであるが, きわめて感度の高い検知法で, この分野では最もよく使われている⁵⁾。蛍光の波長は励起光と同じであるか (二準位系), 別のエネルギー

表1 プロセス計測に用いられるおもな分光手法

手 法	略 号
吸収法 (Absorption Spectroscopy)	AS
蛍光法 (Laser Induced Fluorescence)	LIF
共鳴イオン化法 (Resonant Ionization Spectroscopy)	RIS
光ガルバノ分光法 (Optogalvanic Spectroscopy)	OGS
ラマン分光法 (Raman Spectroscopy)	Raman
光音響分光法 (Optoacoustic Spectroscopy)	OAS
非線形分光法	
多光子励起法 (Multi-Photon Excitation)	MPE
コヒーレント反ストークスラマン分光法 (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)	CARS
縮退4波混合法 (Degenerate Four-Wave Mixing)	DFWM

準位を経由する場合にはそれより長くなる。プラズマ背景光のもとでも密度 10^8 cm^{-3} 以下の粒子も検知できる。

RIS は可変波長レーザーで選択的に高い準位に励起された粒子を, 同一のレーザー光あるいはそれより短い波長のレーザー光でイオン化し, そのイオンを検知するものである²⁾。LIF と同様極めて高い検知感度をもっているが, プラズマ中では背景雑音が大きいため, 質量分析器と併用されることが多い。プラズマに対しては, イオン化に伴うプラズマインピーダンスの変化を検知する OGS が, 直接電気的な信号を取り出せるという意味で簡便な方法である⁶⁾。

レーザー分光法のもう一つの利点は, 各種の非線形分光法が適用できることである。MPE, とくに二光子励起法は LIF や RIS と組み合わせて, 通常直接励起ができない高いエネルギー準位の励起に使われる。CARS は通常のラマン分光法に比べて信号光に方向性があるため, SN 比が改善される。しかし, 非線形分光法は一光子遷移を使う通常の方法に比べ, 一般に感度が悪く, 感度を上げるには高い尖頭パワーの色素レーザーが要求される。

これらのレーザー分光法では信号強度は対象とする粒子の密度に比例することから, 通常粒子密度の時間・空間分布を測定するのに用いられる。しかしスペクトルの強度だけでなく, その形 (profile) を測定することによって, 粒子の速度分布関数, 温度, 局所電界・磁界などの計測もできる³⁾。

速度分布は粒子系のドプラープロファイルを測定することによって求められる。図3は RF プラズマ空間

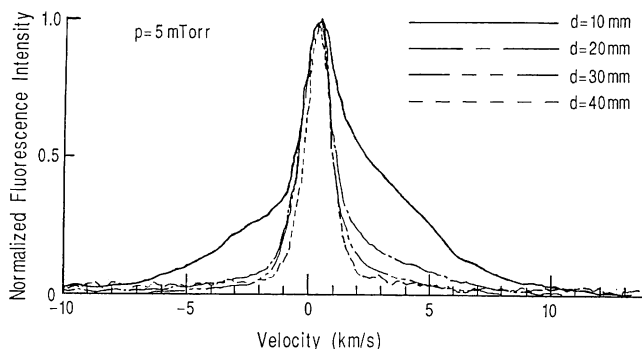


図3 RF プラズマスパッタリング時に電極から放出された Fe 原子の垂直方向の速度分布の LIF 計測例
 P は Ar ガス圧, d は電極表面からの距離.

タリングの際の Fe 原子のドプラープロファイル、電極に垂直に色素レーザービームを照射して、電極からの距離 d を変化させて LIF で計測したものである⁷⁾。電極からはなれるにつれ速度分布がマックスウェル分布に近づいていくのがわかる。この場合には当然、色素レーザーのスペクトル幅は測定すべきラインの幅より狭く、ドプラ効果以外の原因によるラインの拡がりには十分小さい必要がある。

熱平衡状態にある場合の温度は、ドプラープロファイルの幅から推定できるほか、分子の回転準位の占有率からも求めることができる。とくに N_2 ガスの CARS を用いた回転温度計測は実用レベルにある⁸⁾。

ゼーマン効果やシュタルク効果を用いた局所磁界・電界の計測もなされている⁹⁾。とくに後者はプラズマプロセス診断では重要で、OGS によるリドベルグ原子のシュタルク分裂から求める方法と⁹⁾、異核二原子分子のシュタルク混合による禁制線強度変化を LIF で測定する方法とが開発されている¹⁰⁾。

どの方法でも信号の強度は、共鳴線の下位準位に存在している粒子の密度に比例するのが普通である。しかし、密度の絶対数を校正するにはなんらかの工夫が必要である。AS は比較的絶対校正が容易な方法で、他の方法を校正するためにも用いられる。しかし分子の場合には、振動・回転準位に分裂しているため、それについてのデータが必要になる。安定な分子では密度のわかったサンプルで校正するのが、最も確実な方法であろう。LIF の場合には、同一の光学観測系に関して容器内を希ガスで満たしたときのレイリー散乱光を測定して、それによって光学系を校正する方法がある。RIS ではすべてのイオン-電子対を捕捉できる場合には、その絶対数を測って、密度を計算することもできる。

一般に一光子励起を行う場合でも、レーザー光の強さが増すと上位準位の粒子数が増加して、信号は飽和する。したがって、レーザー光の強さが変わった場合には、飽和曲線を求めて、補正しなければならない。この飽和特性をレート方程式を用いて解析し、密度の絶対校正に使った例もある¹³⁾。二光子励起ではレベル飽和がない場合には、信号は入力光パワーの二乗に比例し、吸収断面積は一定でないことに注意する必要がある。

どのような粒子が測定できるかは、可変波長レーザーの出しうる波長域に依存する。また、どの測定手法を選ぶべきかは、粒子の性質と密度域、測定環境による。以下、光・プラズマプロセスに重要な原子・分子の測定実施例を述べる。

3. プロセッシング関連粒子の一光子励起

表2は C, Si, および Ge 系分子種について、プロセスに関連した分光実施例をまとめたものである。ここでは色素レーザーの第2高調波で発生できる最短波長 210 nm より長波長で、一光子励起された粒子をまとめた。しかしすべてがプロセス中で *in situ* に測定されたものではない。共鳴波長が真空紫外域にある C 原子自体は次節で取り扱う。

赤外分子吸光法 (IRAS) は、とくに母ガスに関しては最も標準的な計測法であり、その他のラジカルに対しても一般性のある方法なので、レーザーを光源として用いた場合は表の中に加えてある。しかしあまり検知感度の高い方法ではない。CARS もまた検知感度の点で、かなり高い密度域 (10^{15} 分子/cm³ 以上) に制限される。

LIF は大変検知感度の高い方法であるが、逆に粒子密度が著しく大きくて、励起光が測定点に到達するまでの吸収が無視できなくなる場合には使えなくなるので、

表 2 炭素・シリコン系分子の計測例

対象	遷移	励起波長 (nm)	手法	文献	対象	遷移	励起波長 (nm)	手法	文献
C ₂	a ³ Π-d ³ Π	516	LIF	20	Si	3p ³ P-4s ³ P	251	LIF	39
			2DLIF	21				AS	40
C ₃	X ¹ Σ-A ¹ Π	405	LIF	22	Si ₂	3p ³ P-4s ³ P	251	RIS	41
			SEP	24				LIF	42
CH	X ² Π-A ² Δ	431	LIF	25	SiH	X ² Π-A ² Δ	413	LIF	43
			2DLIF	26				SiH ₂	X ¹ A ₁ -A ¹ B ₁
CH ₂	a ¹ A ₁ -b ¹ B ₁	590	LIF	27	SiH ₃	X ² A ₁ -E ² A ₂ ^{''}	390		
			IRAS	28				SiO	X ¹ Σ-A ¹ Π
CH ₃	2p ² A ^{''} -3p ² A ^{''}	333	RIS	30	SiN	X ² Σ-B ₂ Σ	396		
			2DRIS	31				SiF	X ² Π-A ² Σ
CF	同上	224	OGS	32	SiF ₂	¹ A ₁ - ¹ B ₁	223		
			IRAS	33				Ge	3p ³ P-4s ³ P
CF ₂	ν ₂ -band	234	CARS	34	GeH	X ² Π-A ² Δ	360		
			IRAS	35				GeH ₃	X ² A ₁ - ² A ₂ ^{''}
CCl	ν ₁ -band	278	CARS	36					
			IRAS	37					
CCl ₂	同上	515	OGS	38					
			IRAS	38					

AS: 吸収; CARS: コヒーレント反ストークスラマン; ICAS: 共振器内吸収; IRAS: 赤外吸収; LIF: レーザー誘起蛍光; OGS: オプトガルバニック; RIS: 共鳴イオン化; SEP: stimulated emission pumping; 2D は二次元計測

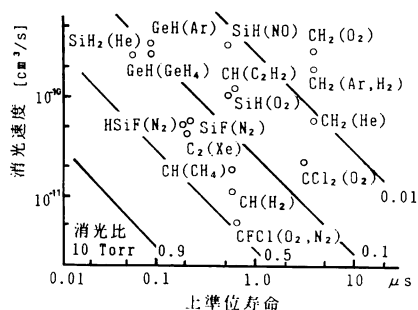


図 4 各種粒子に関する蛍光寿命, 消光速度の関係
斜めの線は消光比 (蛍光収率) を, カッコの中には緩衝ガスを表す。

AS とは表裏の感度域にあるといえる。

LIF のもう一つの欠点は, 測定粒子そのものの蛍光が消光 (quench) されている場合には使えないことである。消光は粒子の衝突によって起こるため, 励起準位の寿命 τ_f が長い粒子ほど影響を受けやすく, また圧力が大きくなると増大する。図 4 は各種粒子に対して蛍光寿命, 消光係数, 蛍光収率の関係をプロットしたものである。

CVD プロセスで重要な CH_n, SiH_n, GeH_n については n が大きくなるにつれて一般に蛍光収率が著しく低下

し, LIF で検知可能なのは $n=2$ (CH₂, SiH₂) までである。CH₃, SiH₃ については RIS が高い検知感度を与えるが, この方法はイオンを検知するものであるから, プラズマ中では適用できない。

LIF は感度に余裕があるため, 高い空間分解能が得られる。最近では高感度のアレイ検知器を使って, プローブレーザービームに沿って空間分布を並列的に測定することができるようになり, 多次元化した画像計測へ向かいつつある。

4. 多光子励起および真空紫外分光

H, O, C, N などの軽い原子やそれに関連した分子, あるいは希ガス原子などで基底準位から最低励起準位への遷移波長が, 200 nm 以下の真空紫外域になる。これらの粒子にレーザー分光法を適用するには次の三つの方法が考えられる。

- 1) 可変波長真空紫外レーザーを用いる。
- 2) 近紫外・可視部の高出力色素レーザーで多光子励起を行う。
- 3) 励起準位間の遷移を利用する。

このうち, 3) は励起粒子が相当数存在するプラズマプロセスでのみ適用できる。H 原子のバルマー- α 線, 希ガ

表3 軽元素・ハロゲン計測例

対象	遷移	励起波長 (nm)	手法	文献	対象	遷移	励起波長 (nm)	手法	文献
H	1s-2s	121.6	LIF	58	O	2p ³ P-3p ³ P	226 (2P)	LIF	68
	1s-3s, 3d	205 (2P)	LIF	59		1DLIF	69		
	1s-3p	243+656 (2P+1)	2DLIF	60		TPSE	17		
	1s-3s, 3d	205 (2P)	TPSE	15		OGS	70		
	1s-2s	121.6	AS	61		LIF	71		
	1s-2s	224+266 (2P+1)	OGS	62		IRAS	72		
	1s-2s	364 (3P+1)	RIS	63		LIF	73		
C	³ P- ³ D	287 (2P)	LIF	64	Cl	² P- ² F	210 (2P)	LIF	74
	2p ³ P-3p ³ P	280 (2P)	TPSE	16		² P- ⁴ S	233 (2P)	LIF	75
	2p ³ P-3s ³ P	166	LIF	65		² P- ⁴ S	233 (2P)	TPSE	18
	2p ¹ D-3s ¹ P	193	LIF	66		² P- ⁴ S	233 (2P)	RIS	76
N	2p ⁴ S-3p ⁴ P	211 (2P)	LIF	67	² P _{3/2} - ² P _{1/2}		IRAS	77	

TPSE: two-photon excited stimulated emission; その他の記号は表2と同じ

スの準安定原子などで可視光の LIF 計測がなされているが、その場合、LIF 信号は励起原子密度に比例するから、プラズマのモデルが明らかでないとき基底単位の原子密度は決定できないことに注意する必要がある。

最近ではガス媒体の3次非線形性を利用して、色素レーザー光を真空紫外域へ変換する方法が開発され、低い変換効率ながら波長 72 nm までなら分光光源として使えるようになっている¹¹⁾。しかし、まだそれをプロセスの計測に応用した例は少ない。

一方、2) の多光子励起法は、YAG あるいはエキシマレーザー励起の高出力色素レーザーを用いれば手軽に実験ができる。H原子に対して、筆者らが両者の LIF 実験を行って来た経験からいえば¹²⁻¹⁴⁾、検知感度については、一光子励起が高く、二光子励起はレーザーのパワーに大きく依存し、kW オーダーでは十分な感度に達しない。しかし高い (>10¹⁰ cm⁻³) 密度の場合には、逆に一光子励起は自己吸収によって制限を受ける。また光学系の設計もめんどろである。絶対値の校正に関しては一光子励起のほうが信頼性が高い。

また、二光子励起では、励起上準位と緩和先の準位間で反転分布が形成されやすく、励起光軸に沿っていわゆる amplified spontaneous emission (ASE) が生じることがある。ASE が生じると、側面から観測される蛍光強度は下がり、蛍光強度が被励起種の密度に比例しなくなるので注意を要する。一方、この ASE 自体を計測に利用しようとする試みもいくつか報告されている¹⁵⁻¹⁸⁾。

表3に多光子励起あるいは真空紫外分光によって計測された例をまとめた。なお表中 193 nm の波長は、ArFレーザーがその付近で約 1 nm 同調できることを利用し

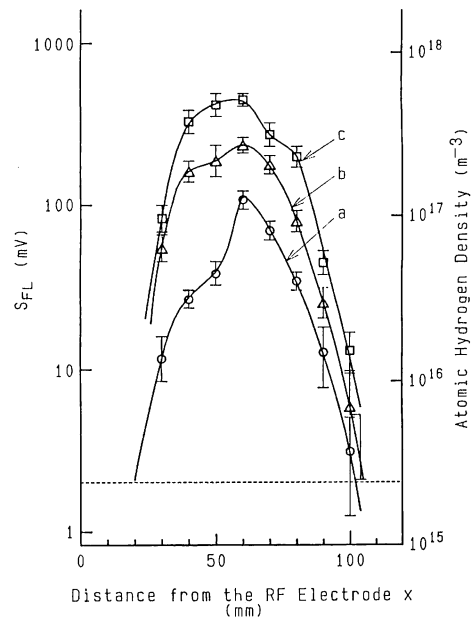


図5 RF 放電中での水素原子の空間密度分布の二光子励起 LIF 計測例
a: H₂ 50 mTorr, b: H₂ 100 mTorr, c: CH₄ 90 mTorr¹⁴⁾.

たものである。

H原子に関しては多くの測定スキームが試みられている。最近筆者らは、可変波長 ArF レーザー光を D₂ ラマンシフターを通して 205.1 nm に変換して、3s 準位を2光子励起し、3s→2p の LIF を観測した。図5は RF プラズマ中の H 原子分布をこの方法で測定したものである¹⁴⁾。この方法の利点は通常の色素レーザーより励起パワーが大きい (~1 MW) のので、2光子励起として

は感度が高く、LIF が可視光 (656 nm) で得られるため観測が容易なことである。なお、193 nm 光では H₂ 分子も同時計測できる¹⁹⁾。

5. ま と め

レーザー分光法はプロセスに関連した多くの原子・分子の挙動を、高いスペクトル、空間、および時間分解能で、高感度にししかも無接触で *in situ* に計測できるために、プロセスの物理・化学的基礎過程の解明からラインでのモニタリングまで、気相分析法として非常に有力な手段を提供している。とくに色素レーザーをベースにした紫外・可視分光は、測定対象に応じて種々の測定スキームを使い分けることができる利点がある。色素レーザーの広帯域化・高出力化・自動化の進展によって、産業レベルでも今後ますますその適用範囲が拡大してゆくであろうと予想される。

文 献

- 岡田龍雄, ほか: “レーザー分光法による光 CVD の気相診断”, レーザー研究, **17** (1989) 136-147.
- 岡田龍雄, 前田三男: “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”, レーザー研究, **17** (1989) 536-545.
- 村岡克紀, ほか: “レーザー分光法による粒子スペクトルプロファイル計測からえられる反応性プラズマ諸量”, レーザー研究, **17** (1989) 546-557.
- T. Okada, *et al.*: “Determination of diffusion coefficients of C₂ radicals by laser induced fluorescence spectroscopy,” *Appl. Phys.*, **B 47** (1988) 191-193.
- 鈴木敏三: “半導体プロセスへのレーザー誘起蛍光法の応用”, 電子通信学会誌, **68** (1985) 970-974.
- 鈴木隆則: “光ガルバノ効果による分光と分析”, 分光研究, **32** (1983) 367-381.
- 村岡克紀, ほか: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 投稿中.
- 大沢敏彦, 浅沼 強: “レーザーによる燃焼計測”, 応用物理, **52** (1983) 388-396.
- D. K. Dougherty, E. A. Den Hartog and J. E. Lawler: “Optogalvanic measurements of gas temperature in the cathode fall,” *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1985) 352-354.
- C. A. Moore, G. P. Davis and R. A. Gottscho: “Sensitive, nonintrusive, *in-situ* measurement of temporally and spatially resolved plasma electric fields,” *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984) 538-541.
- 前田三男, 岡田龍雄: “波長可変コヒーレント真空紫外光源と分光学的応用”, 応用物理, **56** (1987) 1250-1263.
- 金 照済, ほか: “低気圧水素陽光柱中の水素原子密度維持機構”, 電気学会論文誌, **107-A** (1987) 423-430.
- 金 照済, ほか: “高温プラズマ周辺部での水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法の開発”, 核融合研究, **61** (1989) 170-184.
- T. Kajiwara, *et al.*: “Application of laser fluorescence spectroscopy by two-photon excitation into atomic hydrogen density measurement in reactive plasmas,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L154-L156.
- J. E. M. Goldsmith: “Two-photon-excited stimulated emission from atomic hydrogen in flames,” *J. Opt. Soc. Am.*, **B 6** (1989) 1979-1985.
- H. Bergstrom, *et al.*: “Detection of carbon using amplified laser induced fluorescence,” *Chem. Phys. Lett.*, **155** (1989) 27-31.
- M. Alden, *et al.*: “Two-photon excited stimulated emission from atomic oxygen in flames and cold gases,” *Opt. Lett.*, **14** (1989) 305-307.
- A. D. Sappey, *et al.*: “Detection of Cl in rf plasmas by laser-excited stimulated emission,” *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 1182-1184.
- T. Okada, *et al.*: “Sensitive detection of H₂ molecules by two-photon excited laser-induced fluorescence,” *Appl. Phys.*, **B 43** (1987) 113-116.
- Y. Matsui, *et al.*: “Flame structure and diamond growth mechanism of acetylene torch,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) 1718-1724.
- M. G. Allen, *et al.*: “Digital imaging of reaction zones in hydrocarbon-air flames using planar laser-induced fluorescence of CH and C₂,” *Opt. Lett.*, **11** (1986) 126-128.
- L. Pasternack, *et al.*: “Reaction of C₂ (X¹Σ⁺) produced by multiphoton UV excimer laser photolysis,” *Chem. Phys.*, **43** (1979) 173-182.
- M. L. Lesiecki, *et al.*: “C₂ production, vibrational and chemical kinetics following IR photolysis of allene,” *Chem. Phys. Lett.*, **71** (1980) 72-76.
- E. A. Rohlffing, *et al.*: “Stimulated emission pumping spectroscopy of jet-cooled C₃,” *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 6804-6805.
- M. R. Berman, *et al.*: “Kinetics and mechanisms of the reactions of CH and CD with H₂ and D₂,” *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5743-5752.
- M. Namazian, *et al.*: “Two-wavelength single laser CH and CH₁ imaging in a lifted turbulent diffusion flame,” *Appl. Opt.*, **27** (1988) 3597-3600.
- A. D. Sappey, *et al.*: “Laser-induced fluorescence detection of singlet CH₂ in low-pressure methane/oxygen flames,” *Appl. Phys.*, **B 50** (1990) 463-472.
- M. D. Marshall, *et al.*: “The ν₂ fundamental band of triplet CH₂,” *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 3716-3723.
- W. Xie, *et al.*: “Transient vibrational spectroscopy by flash photolysis stimulated emission pumping: 3ν₂ of singlet methylene,” *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 7033-7035.
- J. W. Hudgens, *et al.*: “Two-photon resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy and state assignments of the methyl radical,” *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 571-582; M. S. Chou: “Multiphoton ionization of methyl radicals in CH₄ pyrolysis,” *Chem. Phys. Lett.*, **114** (1985) 279-281; D. W. Squire, *et al.*: “Formation of CH₃ radicals in the decomposition of trimethyl aluminum on hot solid surfaces,” *Chem. Phys. Lett.*, **116** (1985) 525-528; T. Okada, *et al.*: “*In situ* detection of methyl radicals in laser chemical vapor deposition environment by resonance ionization spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 1380-1382.
- D. W. Chandler, *et al.*: “Photofragment imaging: The 266 nm photodissociation of CH₃I,” *Chem. Phys. Lett.*, **156** (1989) 151-158.
- U. Meier, *et al.*: “REMPI detection of CH₃ in low-pressure flames,” *Chem. Phys. Lett.*, **142** (1987) 498-502.

- 33) C. Yamada, *et al.*: "Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical," *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 5256-5264; D. K. Gaskill, *et al.*: "IR diode laser probing of OMVPE kinetics," *J. Crystal Growth*, **93** (1988) 127-133.
- 34) P. L. Holt, *et al.*: "Transient CARS spectroscopy of the ν_1 band of methyl radical," *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 3349-3350.
- 35) J. P. Booth, *et al.*: "Spatially and temporally resolved laser induced fluorescence measurements of CF_2 and CF radicals in a CF₄ rf plasma," *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 5251-5257.
- 36) P. J. Hargis, *et al.*: "Detection of CF_2 radicals in a plasma etching reactor by laser induced fluorescence spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 779-781.
- 37) G. P. Davis, *et al.*: "Measurement of spatially resolved gas phase plasma temperatures by optical emission and laser induced fluorescence spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, **54** (1983) 3080-3086.
- 38) R. E. Huie, *et al.*: "Laser induced fluorescence of CFC_1 and CCl_2 in the gas phase," *Chem. Phys. Lett.*, **51** (1977) 197-200.
- 39) R. M. Roth, *et al.*: "Spatial concentrations of silicon atoms by laser induced fluorescence in a silane glow discharge," *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 28-30; P. Ho, *et al.*: "Observation of gas-phase Si atoms in the chemical vapor deposition of silicon from dichlorosilane," *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 5184-5185; Y. Takubo, *et al.*: "Laser induced fluorescence spectroscopy for the determination of the absolute density and spatial distribution of Si atoms in a SiH_4 -He-Ar glow discharge," *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 1050-1054.
- 40) K. Tachibana, *et al.*: "Diffusion of Si atoms and thin film deposition in a silane-argon plasma," *J. Phys.*, **D15** (1982) 177-184.
- 41) M. R. Zachariah, *et al.*: "Multiphoton ionization spectroscopy measurements of silicon atoms during vapor-phase synthesis of ceramic particles," *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 311-317.
- 42) P. Ho, *et al.*: "Observation of Si_2 in a chemical vapor deposition reactor by laser excited fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 51-53; W. G. Breiland, *et al.*: "Comparisons between a gas-phase model of silane chemical vapor deposition and laser-diagnostic measurements," *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 3267-3273.
- 43) J. P. M. Schmitt, *et al.*: "Production mechanism and reactivity of the SiH radical in a silane plasma," *Chem. Phys.*, **84** (1984) 281-293; M. H. Begemann, *et al.*: "Absolute rate constants for the reaction of SiH with hydrogen, deuterium and silane," *Chem. Phys. Lett.*, **155** (1989) 351-355; D. Mataras, *et al.*: "Spatial profiles of reactive intermediates in rf silane discharge," *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 119-124; P. Ho, *et al.*: "Laser studies of the reactivity of SiH with the surface of a depositing film," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 2627-2634; M. Ebben, *et al.*: "Laser evaporation as a source of small free radicals," *Appl. Phys.*, **B50** (1990) 35-38; M. Nemoto, *et al.*: "Electronic quenching and chemical reactions of SiH radicals in the gas phase," *Chem. Phys. Lett.*, **162** (1989) 467-471.
- 44) G. Inoue, *et al.*: "Laser induced fluorescence of the SiH_2 radical," *Chem. Phys. Lett.*, **105** (1984) 641-644; J. M. Thoman, Jr., *et al.*: "Laser excited fluorescence detection of SiH_2 produced in IR MPD of organosilanes," *Chem. Phys. Lett.*, **124** (1986) 35-38.
- 45) R. M. Robertson, *et al.*: "Sticking coefficient of the SiH_2 free radical on a hydrogenated silicon-carbon surface," *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 185-187.
- 46) N. Hata, *et al.*: "Neutral radical detection in silane glow-discharge plasma using coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60** (1983) 667-670.
- 47) J. J. O'Brien, *et al.*: "Detection of the SiH_2 radical by intracavity laser absorption spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, **130** (1986) 321-329; Y. Muranaka, *et al.*: "Ultraviolet laser photolysis of disilane," *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 910-914; J. J. O'Brien, *et al.*: "Role of silylene in the pyrolysis of silane and organosilanes," *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5782-5787.
- 48) J. M. Jasinski, *et al.*: "Detection of SiH_2 in silane and disilane glow discharges by frequency modulation absorption spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 1155-1157; J. M. Jasinski, *et al.*: "Absolute rate constants for the reaction of silylene with hydrogen, silane and disilane," *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 1678-1687.
- 49) R. D. Johnson III, *et al.*: "Multiphoton ionization of SiH_3 and SiD_3 radicals: electronic spectra, vibrational analyses of the ground and Rydberg states and ionization potentials," *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 3340-3359.
- 50) N. Itabashi, *et al.*: "Measurement of the SiH radical density in silane plasma using infrared diode laser absorption spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L1565-L1567; N. Itabashi, *et al.*: "Diffusion coefficient and reaction rate constant of the SiH_2 radical in silane plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L325-L328.
- 51) R. E. Walkup, *et al.*: "In situ measurements of SiO production during dry oxidation of crystalline silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 888-890; P. van de Weijer, *et al.*: "Laser induced fluorescence of OH and SiO molecules during thermal chemical vapour deposition of SiO_2 from silane-oxygen mixtures," *Chem. Phys. Lett.*, **163** (1989) 48-54.
- 52) R. Walkup, *et al.*: "Laser detection of diatomic products of plasma sputtering and etching," *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 372-374.
- 53) S. J. Davis, *et al.*: "Measurement of the radiative lifetime of the $A^2\Sigma(v'=0)$ state of SiF ," *Phys. Rev.*, **A14** (1976) 1146-1150.
- 54) A. C. Stanton, *et al.*: "Gas phase reactions of SiF_2 with F_2 and Cl_2 ," *Chem. Phys. Lett.*, **122** (1985) 190-195.
- 55) N. Hata, *et al.*: "Spectroscopic diagnostics of plasma-chemical-vapor deposition from silane and germane," *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 3055-3060.
- 56) W. Bauer, *et al.*: "Lifetime measurements of GeH and CH in the $A^2A, v'=0$ state by laser induced fluorescence," *Chem. Phys. Lett.*, **158** (1989) 321-324.
- 57) R. D. Johnson III, *et al.*: "The electronic spectrum of the GeH_3 radicals," *J. Chem. Phys.*, **89** (1988)

- 4558-4563.
- 58) T. Kajiwara, *et al.*: "Measurements of density, surface recombination coefficient, and diffusion coefficient of hydrogen atoms by $L\alpha$ laser fluorescence spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, **56** (1985) 2213-2216.
- 59) B. L. Preppernau, *et al.*: "Temporally resolved laser diagnostic measurements of atomic hydrogen concentrations in rf plasma discharges," *Plasma Chem. Plasma Processing*, **9** (1989) 157-164; および文献 14).
- 60) J. E. M. Goldsmith, *et al.*: "Imaging of atomic hydrogen in flames with two-step saturated fluorescence detection," *Appl. Opt.*, **24** (1985) 607-609.
- 61) K. G. H. Baldwin, *et al.*: "Application of coherent vuv radiation to the measurement of Lyman- α absorption lineshapes in a dense Z-pinch plasma," *J. Phys. D*, **17** (1984) L169-L173.
- 62) C. P. Ausschnitt, *et al.*: "Hydrogen plasma diagnostics by resonant multiphoton optogalvanic spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 851-853.
- 63) F. G. Celii, *et al.*: "Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment," *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 1031-1033.
- 64) P. Das, *et al.*: "Two-photon laser induced fluorescence of carbon atoms," *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 724-726.
- 65) T. Kajiwara, *et al.*: "*In-situ* measurement of sputtering yield of graphite by vuv laser fluorescence spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 1105-1106.
- 66) H. F. Döbele, *et al.*: "Concentration measurements of metastable C-atoms in a carbon arc by atomic fluorescence spectroscopy using an ArF ultraviolet laser," *Plasma Phys.*, **24** (1982) 1419.
- 67) W. K. Bischel, *et al.*: "Detection of fluorescence from O and N atoms induced by two-photon absorption," *Appl. Opt.*, **21** (1982) 1419-1429
- 68) L. F. DiMauro, *et al.*: "Two-photon laser induced fluorescence monitoring of O atoms in a plasma etching environment," *J. Appl. Phys.*, **56** (1984) 2007-2011; G. S. Selwyn: "Spatially resolved detection of O atoms in etching plasmas by two-photon laser induced fluorescence," *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 2771-2774.
- 69) M. Alden, *et al.*: "Imaging laser induced fluorescence of oxygen atoms in a flame," *Appl. Opt.*, **23** (1984) 3255-3257.
- 70) J. E. M. Goldsmith: "Resonant multiphoton optogalvanic detection of atomic oxygen in flames," *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 1610-1611.
- 71) G. C. Herring, *et al.*: "Two-photon excited fluorescence spectroscopy of atomic fluorine at 170 nm," *Opt. Lett.*, **13** (1988) 360-362.
- 72) A. C. Stanton, *et al.*: "Direct absorption measurement of the spin-orbit splitting and $2P_{1/2}$ radiative lifetime in atomic fluorine," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 6637-6641.
- 73) S. G. Hansen, *et al.*: "Formation and decay of metastable fluorine atoms in pulsed fluorocarbon/oxygen discharges monitored by laser-induced fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 719-721.
- 74) M. Heaven, *et al.*: "Two-photon absorption, laser induced fluorescence detection of Cl atoms," *Chem. Phys. Lett.*, **86** (1982) 458-462.
- 75) G. S. Selwyn, *et al.*: "Detection of Cl and chlorine containing negative ions in rf plasmas by two-photon laser induced fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 898-900.
- 76) S. Arepalli, *et al.*: "Detection of Cl atoms and HCl molecules by resonantly enhanced multiphoton ionization," *Chem. Phys. Lett.*, **118** (1985) 88-92.
- 77) J. Wormhoudt, *et al.*: "Atomic chlorine concentration and gas temperature measurements in a plasma etching reactor," *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 142-148.