

## プラズマ中の電界のレーザー分光法による新しい計測法に関する研究

金, 正培

九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

幾竹, 択弥

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

Kim, Hee-Jae

Department of Applied Science for Electronics and Materials Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University

Bowden, Mark D

Department of Applied Science for Electronics and Materials Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University

他

<https://doi.org/10.15017/16564>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 21 (3), pp.263-269, 1999-12. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

# プラズマ中の電界のレーザー分光法による 新しい計測法に関する研究

金正培\*・幾竹 昶\*\*・Hee-Jae Kim\*\*\*

Mark D. Bowden\*\*\*・村岡 克紀\*\*\*

(平成11年8月30日 受理)

## Studies of the New Laser-Spectroscopic Methods of Electric Field Measurements in Plasmas

Jung-Bae KIM\*, Takuya IKUTAKE\*\*, Hee-Jae KIM\*\*\*, Mark D. BOWDEN\*\*\*  
and Katsunori MURAOKA\*\*\*

In recent years, laser spectroscopic methods using laser-induced fluorescence (LIF) techniques resulting from a collisional redistribution of the excited atom population have been developed to measure the electric field in glow discharges. This reliance on collisions means that it is difficult to measure electric fields in low pressure discharges, in which this collisional redistribution is very inefficient. However, many plasma processing applications require low gas pressure, and so measurement methods that can be applied in low pressure discharges are desirable.

In this paper, we report the results of two related studies aimed at improving the applicability of electric field measuring techniques. In the first study, the factors that influence the detection limits for electric field measurements are discussed, and the limits for schemes based on hydrogen and helium are presented. In the second study, we propose a new LIF method, in which the limit set by the pressure mentioned above is avoided by using a two-step excitation scheme. This new scheme, which we call two-step laser induced fluorescence (TSLIF), uses two tunable lasers to excite separate transitions in argon atoms. Fluorescence is detected from a directly excited level and so collisions are not necessary. We present preliminarily experimental results using this TSLIF scheme.

### 1. ま え が き

プラズマの性質を産業・工業の各分野へ利用しようとする動きが、ますます高まっている。特に、放電プラズマはすでにエッチング、スパッタリング、デポジションなどで不可欠のものになっている。同時に、蛍光灯による照明、プラズマディスプレイ表示、アーク溶接加工、気体レーザー励起などに幅広く利用されている。プラズマ中の電界分布は外部からの印加電界とプラズマによる空間電荷の複雑なバランスにより形成され、プラズマ生成、維持に基本的な役割を果たしている。しかし、そこにはプラズマの非線形性が集約されて現れるので、理論的アプローチが困難であった。従って電界（または電位）分布の実験的決定はプラズマ生成、維持、発展の理解のために必須のこととされ、プラズマ研究の当初より詳細な研究が行われてきた。

プラズマ中の電界を実験的に求めるためには、主として探針（ラングミュアプローブ）が用いられてきた。

しかし、探針によるプラズマへの擾乱や、得られた探針の特性からプラズマ電位を求める精度、さらには高温プラズマではもともと探針の挿入ができないことから、非接触法が求められてきた。電子ビームを電界領域に通過させた結果の変位から求める方法も用いられてきたが、平均自由行程が長く、かなり大きな電界でないと適用できない上、ビームに沿っての電界の線積分的な値しか求まらない。レーザー分光法を用いればこれら制約が一挙に解消される可能性がある。

レーザー分光法による電界計測は、原子や分子のエネルギー準位が電界により受ける影響（シュタルク効果）が電界の大きさや方向で異なることを利用して、その程度を可変波長レーザーで検出するものである。シュタルク効果のレーザー分光法による検出法には、レーザーの偏光や波長への影響、準位混合など種々の可能性があり、その一部はかなり以前からプラズマ計測に用いられてきた。ここで取り上げるレーザー分光法による電界計測法は1984年にヘリウム原子を対象にして発表されたリユドベリ準位が受けるシュタルク分裂を可変波長レーザーでプローブしてオプトガルバノ（Laser Optogalvanic, LOG）法で検出する方法<sup>1)</sup>に源を

\*エネルギー変換工学専攻博士課程

\*\*量子プロセス理工学専攻修士課程

\*\*\*量子プロセス理工学専攻

発する。その後レーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 法<sup>2)</sup>も導入され、また種々の改良がなされて、主として対象原子、分子の拡大がなされてきた。また各種放電での電界計測に用いられて、そのデータを用いてシース領域での放電物理機構の検討が進み、有用性が示されてきた<sup>3,4)</sup>。

しかしこれまでの方法では、(i) 水素、ヘリウムしかシュタルク効果を計算できない理由でのガス種の限界、(ii) 測定電界の下限が数10V/mmと大きいこと、(iii) 放電圧力が数 100mTorr 前後以上である必要があること、の三点の大きな制約から、これまでに主として行われたのはヘリウムガスを作動圧力として圧力 1 Torr 前後の DC または RF 放電の電極近傍のシース電界測定である。ところが、上記 (i) の制約に対して較正スキームが提案された結果<sup>5)</sup>、大幅に解消され、(ii)、(iii) の制約が極めて重要な課題とされている。この1~2年で文献6に示すような可変波長レーザーを二台用いた二段階レーザー遷移蛍光 (two-step laser induced fluorescence, TSLIF) 法が提案された結果、この制約が大幅に緩和される可能性が開けてきた。

以上の背景から、本論文は次のような二つの内容で構成された研究結果の報告を行う。一つは電界測定法の原理で使うシュタルク効果から得られる理論的電界検出限界について検討した結果を示す。他は、上記 (ii)、(iii) の制約の改善のために提案された新しいレーザー分光法における実験の結果及び考察を述べる。

本稿では、まず第2章で既存レーザー分光法を用いたリユドベリ準位への励起法について述べ、上記 (ii) の制約について電界検出限界を決める因子を検討する。第3章では上記 (ii)、(iii) の制約を克服する方法として提案する TSLIF 法について述べ、アルゴン原子に対して行った実験の初期的な結果を示す。第4章は結論である。

## 2. レーザー分光法による電界測定

### 2.1 概要

文献1のレーザー分光法による電界測定の原理は下準位にある原子、分子を上準位へ励起する際、電界中で原子、分子が受けるエネルギー準位への影響 (シュタルク効果) によるエネルギー準位のシフトや分裂を可変波長レーザーの波長をスキャンして上下準位のエネルギー差に一致した時に上準位への遷移が起ることを利用する。シュタルク効果は主量子数の大きな高いエネルギー準位ほど大きいので、低い電界まで測るためにはリユドベリ準位への励起が必要である。Fig. 1 にヘリウム原子を対象とするレーザー分光法による電界測定の原理図を示す。また、ヘリウム原子のリユド

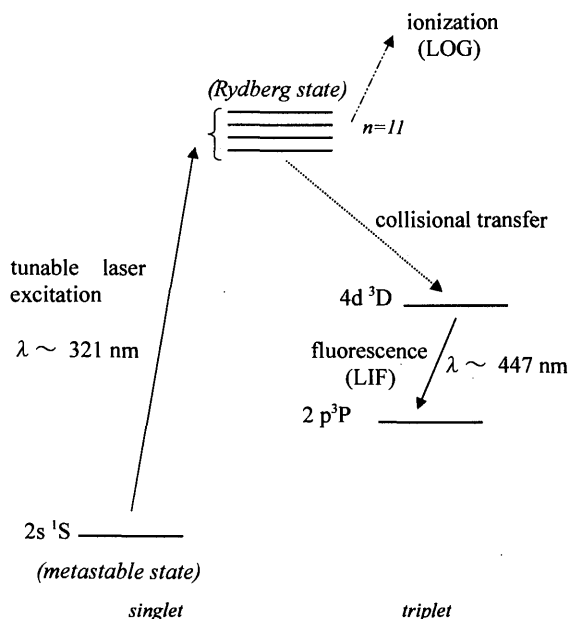


Fig. 1 An example of the energy level diagram for the LOG and the LIF-collision transition schemes.

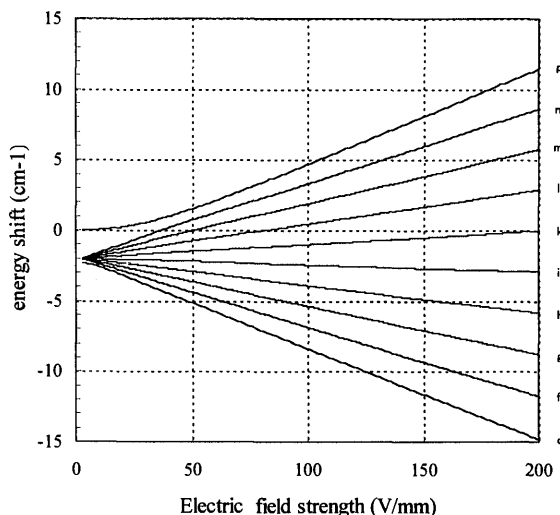


Fig. 2 An example of the Stark splitting of a helium atom for a Rydberg level. ( $n = 11$ )

ベリ準位が受ける電界による分裂の計算結果の一例を主量子数  $n = 11$  について Fig. 2 に示す。

Fig. 1 において、リユドベリ準位へ励起してもその寿命は長いので、可変波長レーザーの波長がエネルギー差に合致したことを遷移後の蛍光で直接に観測するのが困難である。そこで、(1) レーザー励起がなされたときリユドベリ準位の密度が変化したことにより電離レベルとのバランスが崩れ、結果的に放電空間のインピーダンス変化が生ずることを利用するレーザーオプトガルバノ (LOG) 法<sup>1)</sup>と、(2) リユドベリ準位にある原子がほかの原子・分子と衝突して下準位へ遷移

した中で遷移確率の大きなものからの蛍光を観測しようとするレーザー遷移蛍光 (LIF) 法<sup>2)</sup> (ここでは LIF 衝突遷移 (LIF-collisional transition) 法と呼ぶ) の二つの検出法が行われてきた。

(1) の LOG 法はレーザー光に沿う励起が信号に関与するので感度は高いながら空間分解能に難があり、時間分解能も余り高くできない。また放電ノイズの多い放電には不向きである。そこで今迄は稀ガス (主としてヘリウム) の直流放電のシース電界測定に用いられ、またシース内での諸過程の解明がなされてきた<sup>3)</sup>。他方 (2) の LIF 衝突遷移法はそのような制約が少ないので直流、高周波のシース構造解析<sup>4)</sup>が行われ、そこの物理過程の解明がなされてきた。

## 2.2 LIF 衝突遷移法

このスキームは、Fig. 1 において可変波長レーザーが準位差に一致してリウドベリ準位へ移行した後、その寿命が長いのでそこに留まっている間に他の原子と衝突して寿命の短い下準位へ移行後、そこからの蛍光を検出しようとするものである。1993年の Greenberg と Hebner の論文<sup>5)</sup>で提案され、時間・空間分解能にも優れていることから、LOG 法<sup>1)</sup>に比して大きな改善となり、また3章に述べる今回の大きな発展のさきがけともなった。この方法を用いた著者らの RF 放電研究の結果を文献7に報告した。

## 2.3 電界検出限界の検討

2.2 に述べた方法はいずれも第1章の (ii) — (iii) の制約として示したように、電界検出下限、時間・空間分解能や放電圧力の限界があり、また適用できる放電の形態も限られていた。そこでそれらの一つまたはすべてを克服するために Fig. 3 (a), (b) に示すような TSLIF 法が提案されている。

TSLIF 法の内容に入る前に、制約 (ii) のうち、電界検出限界を決めている因子について検討しておく。本方法の原理は Fig. 1 に示すようにリウドベリ準位が受けるシュタルク分裂の程度を可変波長レーザーの波長を変化して検出しようとする。従って、シュタルク分裂が見分けられなくなったときに第一の限界を与え、また原理的には見分けられる筈でも結果として生ずる蛍光の大きさまたは変化量が不十分の場合が第二の限界を与える。本章では水素原子、ヘリウム原子の電界検出限界について述べる。

第一の限界は、Fig. 2 に示すようなシュタルク分裂幅とその分裂を埋める (smear, スメア) 効果との競争 (下限) と、異なるレベルのシュタルク分裂が重なり始めると測定できない (上限, Fig. 4 参照) で決まる。スメア効果による下限の原因としては、(a) 原子・分子の熱運動によるドップラー効果から生ずるレーザーの吸収波長の変化、(b) 可変波長レーザーの

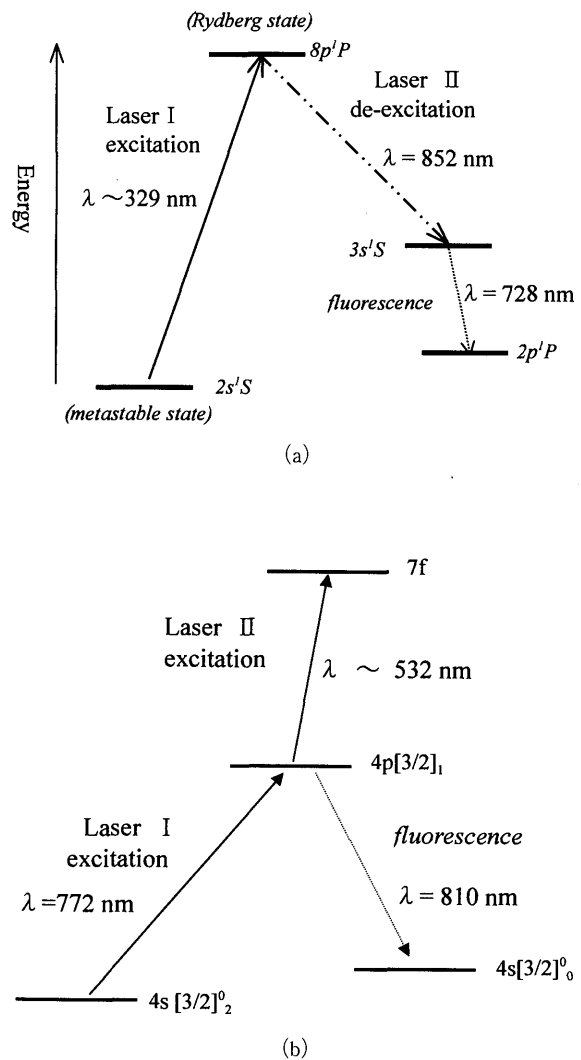
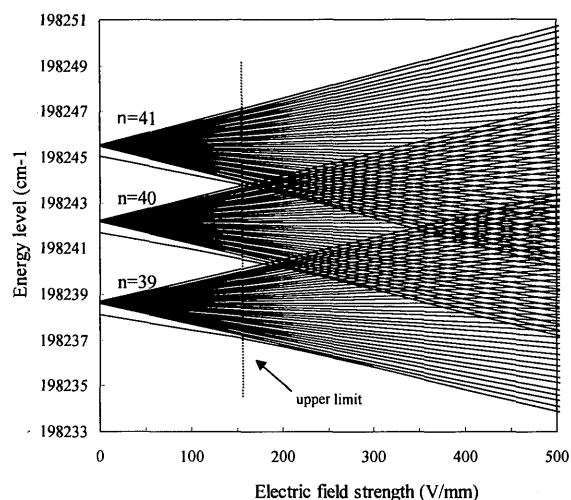


Fig. 3 Examples of two different kinds of TSLIF. (a) TSLIF using a second laser-induced transition from the Rydberg level to a lower level for a helium atom, and (b) TSLIF using the reduction of fluorescence by a second laser induced transition for an argon atom.

スペクトル幅、(c) プラズマが作るマイクロ電界 (ホルツマルク電界) により受けるリウドベリ準位のシュタルク効果、(d) 粒子間衝突による圧力幅、更には (e) 磁界中ではゼーマン効果の影響、などが考えられる。(a) として、水素原子の温度を 300K, 3,000K, 30,000K とした場合について励起波長 300nm, 600nm, 1  $\mu$ m についてのスペクトル半値幅を Table 1 に示す。水素以外の原子については、Table 1 の数値を  $\sqrt{A}$  ( $A$  は原子の質量数) で除すれば良い。Table 1 の結果より、ドップラー効果の影響によってもたらされるドップラー幅は、原子温度が高いほど、励起波長が長いほど大きくなる。従って、励起波長および原子温度が小さいほど、(a) による検出下限の電界は小さくできることが分かった。(b) としては可変波長色素レー

**Table 1** FWHM (full width at half maximum) of the Doppler profile of hydrogen atoms at different temperatures and excitation wavelengths.

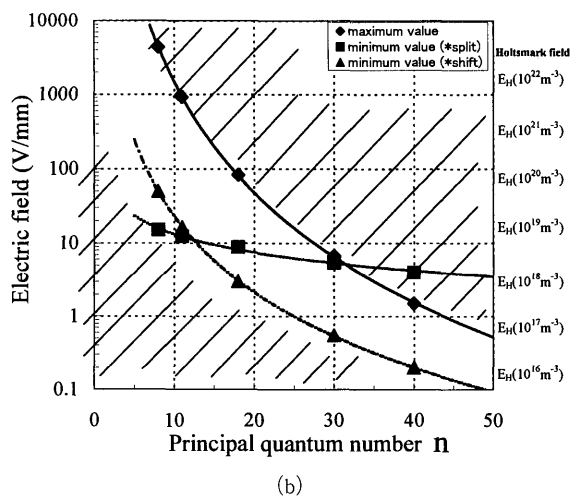
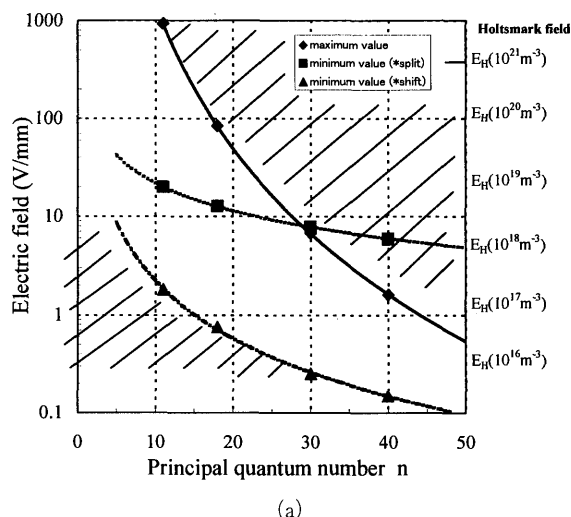
excitation wavelength	300nm	600nm	1 μm
temperature of Rydberg atoms			
300K	3.7μm	7.4μm	12.4μm
3000K	11.7μm	23.4μm	39.1μm
30000K	37.1μm	74.1μm	123.5μm



**Fig. 4** An example of overlapping of the Stark splitting of Rydberg levels at high electric fields, which decides the upper limit of the measurable electric field (He,  $n = 39, 40, 41$ ).

レーザーの狭帯域化の通常的手法で 1 ~ 2 μm 程度までは容易に達成できる。これ以下についてはかなりの努力を要するので、2 μm を一応の目安と考える。さらに (c) による検出下限については、ホルツマーク電界の密度依存性から、本研究で生成するプラズマの密度  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  程度 (圧力 1 Torr) において 0.2V/mm 程度であり、これ以下の電界については測定困難と考えた。また、(d) と (e) はプラズマ条件により異なるが、本研究の対象となるグロー放電の場合無視出来ると考えられる。一方、検出可能な最大電界について検討するため、主量子数  $n = 39, 40, 41$  ヘリウム (一重項) におけるシュタルク分裂計算結果の例を Fig. 4 に示している。この図に示すように、隣り合う主量子数のシュタルク分裂が重なり始めて、測定対象のシュタルク分裂が把握できなくなることが電界の検出上限を決める。これらの図から主量子数が大きくなると電界検出上限は小さくなることが示された。

Fig. 5 (a), (b) に、第一の限界により決まる電界の測定範囲を、それぞれ水素、ヘリウムについて主量子数  $n$  に対して示す。同図で◆は Fig. 4 に示したようなシュタルク分裂の重なりによる上限を示す。下限



**Fig. 5** Domains of measurable electric fields: the upper limit being decided by the maximum electric field (◆), determined by the overlapping of different  $n$  values (eg., Fig. 4), and the minimum electric fields by the smearing of the Stark splitting (■) and by the observability of shifts of the  $P$  level (▲). The Doppler widths and laser widths are both assumed to be 2 μm. (a) is for H atoms and (b) is for He atoms. The Holtzmark fields corresponding to various electron densities are also shown.

についてはシュタルク分裂が見分けられた方が電界測定精度は高いので、■印でスミア効果による分裂の消滅を示す。しかしこれでは◆の上限との間のダイナミックレンジが狭いので、次善の策として▲で示す  $P$  レベルのシュタルク効果による移動の検出可能性から決まる値を示している。いずれも常温 (300K) として Table 1 から励起波長 300nm 近辺ではドップラー幅は 2 μm 程度となり、レーザー幅と併せて考慮した。Fig. 5 (a), (b) のハッチングで囲まれた領域が第一の限界により測定可能な範囲で、原理的な測定限界を示す。ヘリウム原子の場合、100V/mm程度のところは

$n = 10$  程度でもスミア効果なしに十分測定可能であるが、 $1 \text{ V/mm}$ 程度になると  $n = 20$  以上で、しかもシフトでしか測定できないことが示された。

第二の限界については、レベル間の遷移についてのレート方程式で評価し実験で確認する必要がある。

### 3. レーザー遷移蛍光減少型 TSLIF

#### 3.1 概要

ここでは第一章の (ii), (iii) の制約を克服するために提案されている Fig. 3 (a), (b) の二種類の TSLIF 法について述べる。一つは Fig. 3 (a) に示すようなレーザー誘導遷移型 LIF 法で、Fig. 1 に示すリユドベリ準位から下準位への遷移を放電ガス間の粒子間衝突で行わせる代わりにレーザー遷移により起させて、そこからの蛍光を観測するものである。衝突が頻繁に起る必要がないので、測定電界や圧力の下限を緩和することが期待される。これらの初期的実験結果は文献 8 に報告した。

Fig. 3 (b) に示すスキームはレーザー遷移蛍光減少法で、リユドベリ準位に合致した時に観測波長での蛍光が減少することを利用し、(a) と同様に測定の限界 (iii) を克服できることが期待される。このスキームは、ドイツのエッセン大学において水素原子へ適用されたのが最初である<sup>9)10)</sup>。本研究では、このスキームをグロー放電応用に利用される機会が多いアルゴンに適用する可能性を調べる。この方法では、準安定準位  $4s [3/2]_2$  にある原子を第 1 のレーザー光を利用して  $4p [3/2]_1$  準位まで励起する。第 1 レーザーの波長を  $4s [3/2]_2 - 4p [3/2]_1$  間励起波長に合致させて、この励起を常に行いながら  $4p [3/2]_1 - 4s [3/2]_0$  準位間の蛍光を観測する。さらにこの状態に第 2 のレーザー光を用いて  $7f$  準位まで励起する。この  $4p [3/2]_1 - 7f$  準位間の励起が生じるときのみ  $4p [3/2]_1 - 4s [3/2]_0$  準位間の蛍光強度が小さくなる。すなわち、第 2 レーザーの波長を掃引していくと  $4p [3/2]_1 - 7f$  準位間の波長においてのみ蛍光の減少スペクトルが得られる。従って、この減少スペクトルが得られる際の第 2 レーザーの励起波長の変化量を調べることにより、シユタルク効果の検出が可能となる。

#### 3.2 実験装置

実験装置はプラズマ発生装置、レーザー装置及び光学系、信号検出系で構成されている。Fig. 6 に本研究で使用している実験装置を示す。真空容器本体は、直径 280mm、高さ 320mm のステンレス製の円筒容器である。電極部の基本構成は直流二極グロー放電装置で、直径 40mm、電極間距離 5mm のステンレス製平行平板電極に直流電圧を印加して生成する。放電電流は 20mA に設定している。

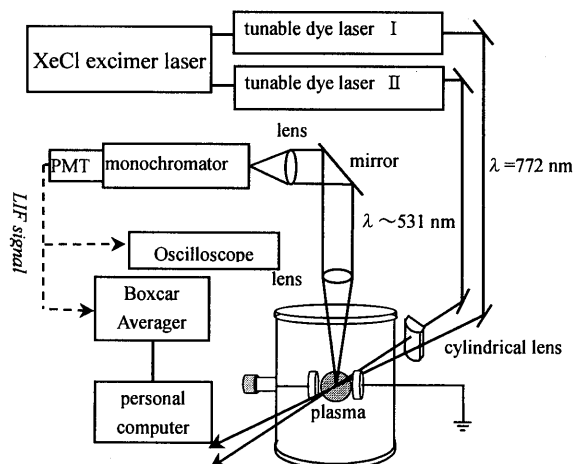


Fig. 6 Experimental arrangement for the TSLIF scheme shown in Fig. 3 (b).

レーザー装置として、XeCl エキシマレーザー励起の 2 台の可変波長色素レーザー (Lambda Physik 社製) を用いる。色素レーザーの励起光源として使用した XeCl エキシマレーザーは波長 308nm、最大繰り返し周波数 30Hz、パルス幅 25ns の特性を有する。色素レーザーは XeCl エキシマレーザーと同じパルス幅 25ns を持つ、空間幅  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  (2.2pm) の特性を所有する。2 台の色素レーザーはともに同じエキシマレーザー励起によるものであるため、同期をとるのに問題がない。また、両レーザー光は円筒レンズを用いて電極面に対して平行に絞り、断面をシート状 ( $0.2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ) にすることによって、電極面と垂直方向の空間分解能を向上させる。

まず、第 1 可変波長色素レーザーを用いて、準安定準位  $4s [3/2]_2$  から  $4p [3/2]_1$  準位までの励起のため常に  $\lambda \sim 771.86 \text{ nm}$  に固定する。 $4p [3/2]_1$  準位からリユドベリ準位  $7f$  準位への励起には第 2 可変波長色素レーザーを用いて、励起波長  $\lambda \sim 531 \text{ nm}$  を掃引しながら放電空間内に入射する。

観測する蛍光遷移線を検出するために、分光器の波長を蛍光遷移波長に合わせて、検出した蛍光は光電子増倍管で電気信号に変換する。この信号をレーザーパワーの揺らぎ等による測定誤差を少なくするためにボックスカー積分器に入力して、積算処理を数十回施した。トリガ信号は色素レーザー内に設置したピンフォトダイオードから得た。積算処理の施した信号は、パーソナルコンピュータに出力した。

#### 3.3 実験結果と考察

以上のスキームの妥当性を確認するため、まず LOG 法を用いて初期的な実験を行った。実験装置と方法は前述と同じで、信号検出のみ LIF 法ではなく感度をもっと良い放電インピーダンスの変化を検出

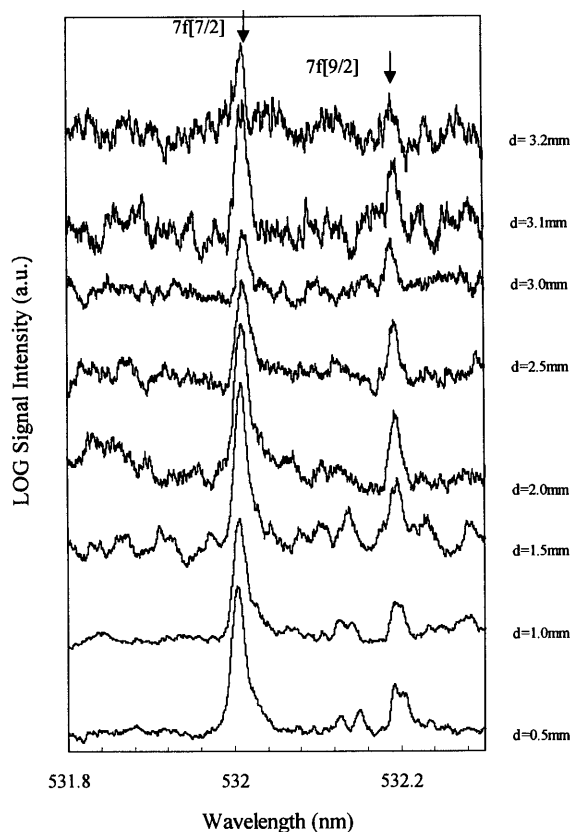


Fig. 7 LOG spectra obtained at different distances from the cathode in an argon discharge at 500mTorr.

する LOG 法で行った。Fig. 7 はアルゴンガス圧力 500mTorr のプラズマから観測した LOG スペクトルを示している。矢印は  $4p [3/2]_1 - 7f [7/2]$  及び  $4p [3/2]_1 - 7f [9/2]$  の遷移で確認される二つの主要なピークを示している。この図から  $4s [3/2]_2 - 4p [3/2]_1$  の励起した原子をさらに第 2 レーザー光により  $4p [3/2]_1 - 7f [7/2, 9/2]$  の励起が行われたことが示された。ピーク波長は測定位置に依存している。レーザーがカソードから離れてピークのシフトがなくなった位置を電界が零になるとみなせば、その位置がシース端を与える。また、零電界の位置での波長のピークを基準にとり、各位置での基準とする波長からのずれを波長のシフト幅として決定した。

Fig. 8 は圧力を変化させた場合の観測結果のシュタルクシフト ( $7f [7/2]$ ) を電極からの距離の関数として示したものである。Fig. 8 の縦軸のエラーバーの範囲は色素レーザー光により生じる測定誤差とフィッティング手法によるピーク波長の誤差により決定し、横軸のエラーバーはプラズマに入射するレーザー光の断面積により決定した。この図からアルゴン原子の場合、シュタルクシフトは電界が変わる電極の距離により直線的に増加していることが示された。

LOG 法で観測できた信号を現在のところ LIF 法で

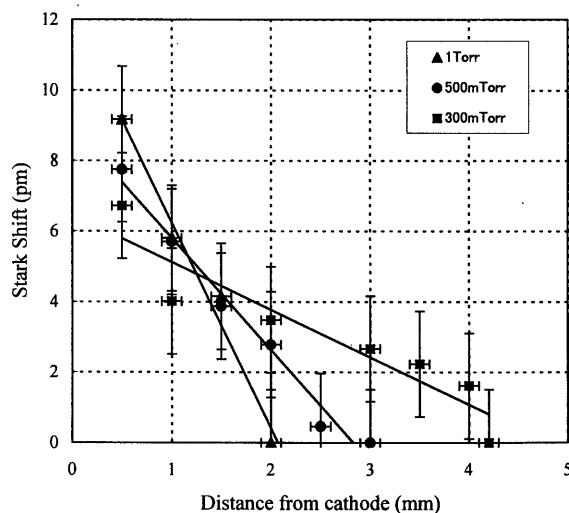


Fig. 8 The relationship between wavelength shift and distance from the cathode for the argon  $4p [3/2]_1 - 7f$  transition.

は観測できていないが、その理由としては次のことが考えられる。一つは、LOG 測定はプラズマを通るレーザーの全体の長さに沿って観測される平均測定であるのに対し、LIF 測定は分光器によって一部の体積が観測されているため感度が悪いことである。さらに本実験の場合は、二つ目のレーザー光による励起が十分でなくて、より高い出力のレーザー光が必要である可能性がある。更には、プラズマに入射した二つのレーザー光が理想的に重畳していないことも考えられる。

#### 4. 結 論

本研究では、まずレーザー分光法による電界測定において電界検出限界を決める因子を特定して、水素原子とヘリウム原子について電界検出限界を検討した。

また、電界測定限界の克服を目指して提案した二種の TSLIF 法について概要を示した上で、その一つであるレーザー遷移蛍光減少法をアルゴン放電へ適用し、実験的にその可能性と有効性を調べた。その結果、まず LOG 法による励起準位のシュタルク分裂を観測した。今後、LIF を得るため対策を施すことにより、別途実験を進めているレーザー誘導遷移法 (Fig. 3 (a)) と併せて画期的な電界計測の方法としての TSLIF 法を確立できると考えられる。

今後この方法の有効性とその限界を明らかにする研究が進み、種々のプラズマ研究に適用される迄に開発されることが望まれる。

#### 参 考 文 献

- 1) D. K. Doughty and J. E. Lawler, Appl. Phys. Lett., **45**, 611 (1984).

- 2) K. E. Greenberg and G. A. Hebner, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3282 (1993).
- 3) E. A. Den Hartog, D. A. Doughty, and J. E. Lawler, *Phys. Rev.*, A **38**, 2471 (1988).
- 4) J. B. Kim, K. Kawamura, M. Bowden and K. Muraoka, *IEEE Trans. Plasma Sci.* (to be published in October, 1999).
- 5) J. B. Kim, K. Kawamura, Y. W. Choi, M. D. Bowden, K. Muraoka and V. Helbig, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1556 (1998).
- 6) 村岡克紀, M. D. Bowden, 金正培, 河村清紀, 内野喜一郎, *プラズマ・核融合学会誌*, **75**, 275 (1999).
- 7) Bowden, Y. W. Choi, K. Muraoka and M. Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1059 (1996).
- 8) J. B. Kim, T. Ikutake, M. D. Bowden, K. Muraoka and U. Czarnetzki: *Jpn. J. Appl. Phys.* (to be published).
- 9) U. Czarnetzki, D. Luggenhoelscher and H. F. Dobe, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4952 (1998).
- 10) U. Czarnetzki, D. Luggenhoelscher and H. F. Dobe, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, 230 (1999).