

プロセッシングプラズマ中の電界のレーザー分光法による計測の一般化に関する研究

山形, 幸彦
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

見山, 雅英
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

村岡, 克紀
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

前田, 三男
九州大学工学部電気工学教室

他

<https://doi.org/10.15017/17206>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (3), pp.329-337, 1990-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

プロセッシングプラズマ中の電界のレーザー分光法による 計測の一般化に関する研究

山形幸彦*・見山雅英**・村岡克紀***

前田三男†・赤崎正則††

(平成2年8月31日 受理)

Generalization of Laser Diagnostic Measurement of Electric Field in Processing Plasmas

Yukihiko YAMAGATA, Motohide MIYAMA, Katsunori MURAOKA,
Mitsuo MAEDA and Masanori AKAZAKI

Potential of electric field measurements in processing plasmas by laser diagnostics was studied from the spectroscopic point of view, and laser-induced fluorescence (LIF) was shown to have much promise, in particular with types of the transition of ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ and ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$. For the former, measurable ranges of electric field for given dipole moment μ and splitting in wave-number q , and of molecular density for a given optical setup, were shown. In addition, problem areas of laser optogalvanic measurements were referred.

1. 緒 言

プラズマプロセッシングとは、プラズマの持つ高い熱・化学エネルギーを利用して、物質を励起・解離さらには電離させ、それらが再結合する際に天然にはない性質や機能を備えた新物質や素材を構成するプロセス技術である。特に、プラズマの化学エネルギーを利用した、いわゆる低温プラズマプロセッシング法は、エッチングを中心とした半導体のドライプロセスに、またアモルファス太陽電池や超電導薄膜、高密度磁気記録薄膜などの薄膜堆積に利用され、現在の先端科学を支える大きな基幹技術の一つとなっている。

低圧グロー放電を利用する低温プラズマプロセスでは、各種粒子の運動エネルギーや回転・振動・電離等の化学反応のモード間の平衡が達成されない場合が多いため、独立な自由度の多い物理的・化学的構成系となり、一般的な状況の把握が困難となる。そこで、モ

デリングがその場その場での対応を求められることになり、学問的体系化が遅れ、現在まで工業的な『物作り』の方が先行して、そこでは各種の試行錯誤的な手法によるプロセス技術の開拓がなされてきた。しかし、コールドプラズマでのこのような状況は今や限界に近づいていることが、現場の技術者を中心として実感され始めており、プラズマプロセッシング技術の学問的立場からの体系化・一般化の要求が切実なものとなってきた。

ところで、低圧グロー放電プラズマは電子衝突を主とした反応系をなしており、そのため、電子密度、電子エネルギー分布関数に大きな影響を与えている電界（特にシース領域の電界分布）がこの反応系を支配していると言っても過言ではない。したがって、このプラズマ過程を理解するためには、プラズマ中の各種生成物の密度・速度分布関数の時間推移・空間分布とともに、電界（数 V/mm～数 kV/mm）を高精度（±10%以内）、高時間・空間分解能（それぞれ 10 ns, 10^{-10}m^{-3} 程度）で測定することが極めて重要な課題となる。低圧グロー放電中の電界の測定法として、電子ビーム入射による変位量測定¹⁾、ポッケルス素子を用いた光学的測定²⁾、プローブによる空間電位測定³⁾、

*エネルギー変換工学専攻博士課程

**エネルギー変換工学専攻修士課程

***エネルギー変換工学専攻

†工学部電気工学教室

††熊本大学工学部電気情報工学教室

電界によるイオンの加速をドップラー効果として検出する測定⁴⁾、およびレーザー計測法を用いた原子・分子のシュタルク効果測定⁵⁻¹⁰⁾、が挙げられるが、この中で、原理的に最も高い時間・空間分解能（それぞれ $>10\text{ns}$, $>10^{-10}\text{m}^{-3}$ ）を持つシュタルク効果を利用したレーザー計測法がプロセッシングプラズマ中の電界の標準的計測法となる可能性を秘めていると思われる。

シュタルク効果を利用したレーザー計測法による電界測定は、可変波長レーザーを用いてプラズマ中の特定粒子を上準位へ励起する際の、準位が受けるシュタルク効果の程度を検出するものである。シュタルク効果には、(a)縮退していた準位が分裂するもの、(b)エネルギー準位がシフトするもの、(c)双極子遷移が禁制されているものが電界の存在で許容化されるものを考えることができる。このうち、 100V/mm 以下の測定を行うことが求められることから(b)は除かれ、また同じ理由で(a)はリュードベリ準位への励起が求められる。リュードベリ準位の遷移確率は低いので、レーザー励起の結果を蛍光で測定することはできず、検出法としては、放電電圧・電流特性への影響を評価するレーザーオプトガルバノ法 (LOG 法) が開発されてきた⁵⁻⁹⁾。一方、(c)では遷移確率が高く許容線と禁制線が近接した準位を選べば、レーザー蛍光法 (LIF 法) が適用でき、一部低圧グロー放電プラズマ計測に適用

されてきた¹⁰⁻¹³⁾。しかしながら、(a)については、小さな LOG 信号を検出するもので、放電ノイズの小さな希ガスの放電のみしか有効でなく、ほとんどが He (1Torr 以上)⁵⁻⁸⁾ についての報告である。また (c) については、放電プラズマでの Li 原子を用いた測定¹⁰⁾ 以外には BCl ^{11,12)} と NaK ¹³⁾ の 2 分子について報告があるのみで、他の原子・分子についての報告・検討はない。すなわち、従来行われてきた電界測定の被測定対象、測定条件等は限られており、またその測定精度・限界についての一般的な検討はなされていない。

以上を総合すれば、プロセッシングプラズマ中の電界測定法としては、原理的に LIF 法が本命であることがわかる。そこで本論文では、プロセッシングプラズマ中に存在する原子・分子について、主として LIF 法を適用する際の一般的考察を行い、それを基に電界及び粒子密度の測定下限に関する検討を行う。2 章では、各種プラズマプロセスに用いられる原子・分子を列挙し、3 章以下で対象とすべき粒子種を明示する。3 章では、LIF 法による電界測定に関して、分光学的な立場から必要な遷移を示し、それに基づいて 2 章で挙げた粒子種を分類し、可能なものについて電界測定下限を論ずる。4 章では、LOG 法による電界測定の一般化に際しての問題点を述べる。それらを基に、5 章では本研究を総括する。

Table 1 Atoms and diatomic molecules in processing plasmas and their application.

| Plasma process | Applications | Feed gases | Atoms and molecules existing in processing plasmas |
|-------------------|---|---|---|
| CVD | <i>a-Si</i> , <i>a-SiGe</i> ...Solar cells <i>a-SiC</i> , <i>a-SiN</i> ...Optical films <i>a-SiN</i> ...Passivation films <i>i-C</i> , <i>a-C</i> ...Diamond thin films <i>SiO₂</i> ...Insulator | <i>SiH₄</i> , <i>SiH₄</i> + <i>GeH₄</i> , <i>SiH₄</i> + <i>CH₄</i> <i>SiH₄</i> + <i>NH₃</i> , <i>CH₄</i> , <i>C₂H₂</i> <i>SiH₄</i> + <i>O₂</i> Buffer Gas (<i>H₂</i> , <i>He</i> , <i>Ar</i>) | <i>H</i> , <i>H₂</i> , <i>He</i> , <i>Ar</i> <i>SiH</i> , <i>GeH</i> , <i>CH</i> , <i>SiN</i> <i>NH</i> , <i>SiO</i> etc. |
| Sputtering | Various metal thin films Superconducting films (<i>YBaCuO</i> , etc) | <i>Ne</i> , <i>Ar</i> , <i>Kr</i> , <i>Xe</i> <i>O₂</i> , <i>N₂</i> , <i>NH₃</i> , <i>CH₄</i> , <i>C₂H₂</i> , <i>SiH₄</i> | <i>Ne</i> , <i>Ar</i> , <i>Kr</i> , <i>Xe</i> <i>BaO</i> , <i>CuO</i> , <i>FeO</i> , etc. |
| Etching | <i>Si</i> , <i>SiO₂</i> , <i>Al</i> , etc. (Patterning) | <i>CF₄</i> , <i>C₂F₆</i> , <i>C₃F₈</i> , <i>BCl₃</i> , <i>CCL₄</i> <i>Cl₂</i> (+ <i>O₂</i> , <i>N₂</i> , <i>Ar</i> , etc.) | <i>CF</i> , <i>F</i> , <i>F⁺</i> , <i>SiF</i> , <i>CCL</i> , <i>AlCl</i> <i>BCl</i> , <i>Cl⁺</i> , <i>Cl₂</i> , <i>CN</i> , <i>CO</i> , <i>Ar</i> |
| Surface treatment | Surface modification, Case hardening, etc. | <i>He</i> + <i>NH₃</i> , <i>H₂</i> + <i>N₂</i> , <i>O₂</i> <i>CH₄</i> , <i>C₃H₈</i> , etc. | <i>NH</i> , <i>CH</i> , <i>OH</i> , <i>FeO</i> , <i>TiN</i> , etc. |
| Polymerization | PMMA, etc. ...Reverse osmosis, Non-corrosive films Biomaterials, etc. | <i>CH₄</i> , <i>C₂H₂</i> , <i>MMA</i> <i>CH₂</i> = <i>CHCH₂NH₂</i> , etc. (+ <i>He</i> , <i>Ne</i> , <i>Ar</i>) | <i>CH</i> , <i>CN</i> , <i>CO</i> , <i>CF</i> , <i>NH</i> , <i>OH</i> <i>He</i> , <i>Ne</i> , <i>Ar</i> etc. |

2. プロセシングプラズマ中に存在する粒子種

プロセシングプラズマは、(1)薄膜形成 (CVD, スパッタリング), (2)微細加工 (エッチング), (3)表面改質, および(4)プラズマ重合, の4つの領域にわたって広く利用されている。

(1)のうち CVD は、太陽電池やその窓材, 硬質なダイヤモンド膜, 超電導薄膜, 磁気記録薄膜等に応用されており, これらの原料ガスとして, シリコン, カーボン等を含んだ水素化合物や窒素化合物等が用いられる。また場合によってはバッファースガスも添加される。スパッタリングに関しては, ターゲット材料自身の薄膜作成にはスパッタ率の大きな希ガスが, さらに反応性スパッタリングではこれらの希ガスに反応性ガスが添加される。(2)に関しては, エッチングガスとしてハロゲン化合物が用いられるが, これらにバッファースガスを添加する場合もある。(3)は, 主に表面の窒化, 酸化あるいは炭化に用いられ, これらの原料ガスとしては窒素, 酸素, 炭化水素等が利用されている。(4)の場合は, 原料ガスとして炭化水素が利用されているが, 原料が室温下で液体である場合にはキャリアースガスとして希ガスが導入される。

プロセシングプラズマ中に存在が予想される粒子種を, プロセシングプラズマの種類, その応用面と共に **Table 1** に示す。

3. LIF 法によるプロセシングプラズマ中の電界計測の一般化

本章では, LIF 法を用いた電界測定をプロセシングプラズマに適用する際に必要となる分光学的条件を検討し, その結果測定可能と判定された原子・分子について, 測定下限を定量的に明らかにする。

3.1節では, 電界計測に必要な遷移を分光学的な立場から示し, それに基づいて2章で述べた原子・分子を分類することにより, 電界測定に用いうる粒子種を明らかにする。3.2節では, シュタルクミキシングの感度を原子・分子定数をパラメータとして一般的に示す。さらに3.3節では, LIF 法による電界測定の見知下限を示し, 3.4節で実際の原子・分子について評価の実例を示す。

3.1 LIF 法による電界計測の分光学的考察

電場中にある原子・分子から観測される禁制線と許容線の相対強度比は, 電界の大きさによって異なる。

また, これらの電場に垂直な成分と平行な成分は異なっており, それぞれを同時に計測すれば, 電界の大きさ及び方向が計測できる。LIF 法を用いて電界を精度良く測定するには, 被測定対象となりうる原子・分子は, (1)可視域あるいは紫外域に遷移を持つ, (2)励起準位に近接して禁制準位を有する, (3)上準位の放射寿命が短い (プロセシングプラズマで広く用いられている高周波放電 (13.56 MHz) 中の電界を時分解測定するためには, 数十 ns 以内であることが求められる)。(4)許容線及び禁制線を分光できる, が要求される。被測定対象としては大きく分けて原子・2原子分子・多原子分子があるが, ここでは分光学的構造が比較的簡単で解析のしやすい原子・2原子分子のみを対象とする。

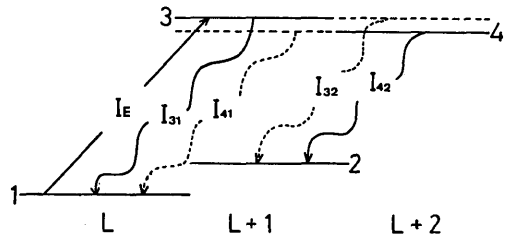


Fig. 1 Schematic energy level diagram and transitions of an atom for electric field measurements.

まず, LIF 法を原子に適用する場合を考えると, その測定原理は電場により双極子遷移の選択規則 $\Delta L = \pm 1$ が崩れることを利用する。**Fig. 1** に原子のエネルギー準位図を示す。図中, 実線は許容線, 破線は禁制線で示している。同図に於て, 例えば $h(\Delta\nu_L) < \Delta E_{34}$ の条件下で I_E で励起したとすれば, 電界中ではシュタルクミキシングによる準位 3, 4 間で振動子強度を分け合った結果, 許容線 I_{31} に加え禁制線 I_{32} も観測される。また, $h(\Delta\nu_L) > \Delta E_{34}$ で励起したとすれば, I_{31}, I_{32} に加え, 禁制線 I_{41} および許容線 I_{42} も観測される。ただし, h はプランク定数, $\Delta\nu_L$ はレーザーのスペクトル幅, ΔE_{34} は 3, 4 準位間のエネルギー差である。原子の放射寿命 τ はおよそ n^3 に比例して大きくなるので, 上記の(1)及び(3)を満たすには, 励起準位は主量子数 $n=4\sim 6$ が望ましい。(2)を満たすには, 準位 3, 4 は n が同じで方位量子数 L を異なる準位で, しかも量子欠損 δ が十分小さい原子 ($He,$

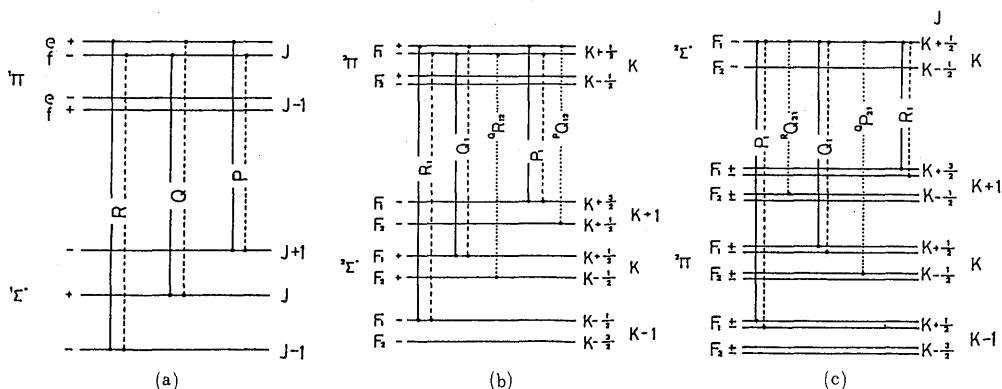


Fig. 2 Schematic energy level diagram of a diatomic molecule for (a) $1\Pi-1\Sigma^+$, (b) $2\Pi-2\Sigma^+$ and (c) $2\Sigma^+-2\Pi$ transitions.

Li 等) である必要がある。また、準位 1 及び 2 は n の違った準位を選べば、条件 (4) は通常の分光器を用いても満たされる。

一方、2 原子分子は $\Lambda \neq 0$ の電子状態において各回転準位が Λ 型二重項分離しており、その分裂幅は回転準位間のそれよりも極く小さい。それらのパリティはそれぞれ e 準位 $(-1)^J$, f 準位 $(-1)^{J+1}$ であり、光学的遷移にはパリティ則 ($+ \leftrightarrow -$ のみ許容) が加わるため、上記 (2) を満たす。また、電子エネルギー準位間の遷移ではその波長域は可視・紫外域であるため (1) を満たし、さらに (3) を満たす遷移も存在する。またこの場合のスペクトルは大半が通常の分光器で分光できるので、上記 (4) も満たされる。

Fig. 2 に 2 原子分子の代表的な準位図を示す。図中の実線、破線はそれぞれ許容線、禁制線を示し、またサテライト線を点線で示している。 Λ 型二重項分離のエネルギー差 (ΔE_{ef}) は極めて小さく、通常 $h(\Delta\nu_L) > \Delta E_{ef}$ となる。**Fig. 2(a)** ($1\Pi-1\Sigma^+$) の場合、例えば P 枝で励起すると、零電場ではパリティ則により、 e 準位のみで励起され、許容線の R 枝および P 枝が蛍光として観測される。一方、電界中においては、許容線の振動子強度を e, f 両準位で分け合った結果、許容線 (R 枝, P 枝) に加え禁制線 (Q 枝) も観測される。この禁制線と許容線の強度比が電界に依存することを利用して電界を求めることができる。**Fig. 2(b)** ($2\Pi-2\Sigma^+$) の場合も **Fig. 2(a)** とほぼ同様で、 P_1 で

Table 2(a) Molecular constants of diatomic molecules having (a) $1\Pi-1\Sigma^+$, (b) $2\Pi-2\Sigma^+$ and (c) $2\Sigma^+-2\Pi$ transitions.

| Molecules | Transitions | λ (nm) | Λ -doubling constants q (cm^{-1}) | Dipole moments μ (D) | q/μ (cm^{-1}/D) | $ Q(5)-R(4) $ (nm) | $ P(6)-Q(5) $ (nm) | Radiative lifetimes |
|-----------|----------------------------|-------------------|---|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| AlCl | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 261 | 3.26×10^{-6} | 1 | 3.26×10^{-6} | 0.0204 | 0.0204 | — |
| BaO | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 565 | 8.13×10^{-6} | 7.955 | 1.02×10^{-6} | 0.128 | 0.128 | 0.356 μs |
| BCl | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 272 | 2.60×10^{-5} | 0.93 | 2.80×10^{-5} | 0.0444 | 0.0444 | 19.1 ns |
| CO | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 154 | 9.53×10^{-5} | 0.110 | 8.68×10^{-4} | 0.0451 | 0.0545 | 10.7 ns |
| CS | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 257 | 3.27×10^{-5} | — | — | 0.0594 | 0.0594 | — |
| GeO | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 265 | 1.06×10^{-5} | 3.282 | 3.24×10^{-6} | 0.0351 | 0.0421 | — |
| HCl | $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 129 | 2.52×10^{-3} | 1.109 | 2.27×10^{-3} | 0.173 | 0.208 | — |
| MgO | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 2806 | 1.62×10^{-4} | — | — | 5 | 6 | — |
| NaK | $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 588 | 6.42×10^{-7} | 2.667 | 2.41×10^{-7} | 0.0346 | 0.0346 | 17 ns |
| PN | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 251 | 2.87×10^{-5} | 2.747 | 1.04×10^{-5} | 0.0504 | 0.063 | 0.23 μs |
| SiO | $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 233 | 2.13×10^{-5} | 3.098 | 6.88×10^{-6} | 0.038 | 0.0489 | 9.6 ns |
| SiS | $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (0.0) | 285 | 4.61×10^{-6} | 1.73 | 2.66×10^{-6} | 0.0244 | 0.0244 | — |

Table 2(b)

| Molecules | Transitions | λ (nm) | Λ -doubling constants q (cm^{-1}) | Dipole moments μ (D) | γ (cm^{-1}/D) | $ Q(5)-R(4) $ (nm) | $ P(6)-Q(5) $ (nm) | Radiative lifetimes |
|-----------|----------------------------|-------------------|--|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| CN | $D^2\Pi-X^2\Sigma^+$ (0.0) | 184 | — | 0.56 | -3.1×10^{-5} | 0.064 | 0.0907 | 65.6ns |
| SiN | $D^2\Pi-X^2\Sigma^+$ (0.0) | 360 | — | — | 2.0×10^{-3} | 0.074 | 0.117 | — |

Table 2(c)

| Molecules | Transitions | λ (nm) | Λ -doubling constants q (cm^{-1}) | Dipole moments μ (D) | Radiative lifetimes |
|-----------|----------------------------|-------------------|--|--------------------------------|------------------------|
| CH | $C^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 314 | 1.27×10^{-2} | 0.89 | $0.38 \mu\text{s}$ |
| SiH | $C^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 314 | — | — | — |
| GeH | $B^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 243 | — | — | — |
| OH | $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 112 | 7.05×10^{-3} | 1.98 | $0.69 \mu\text{s}$ |
| CF | $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 234 | 1.14×10^{-4} | 0.65 | 18.8ns |
| SiF | $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 437 | 2.91×10^{-5} | — | $0.23 \mu\text{s}$ |
| CuO | $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0.0) | 606 | 2.31×10^{-5} | — | — |

励起した場合の許容線は R_1 および P_1 , 禁制線は Q_1 となり電界はこれらの強度比で求まる. ただし, この場合, $^2\Pi$ の一方の準位のみ励起されなくてはならないので,

$$h(\Delta\nu_L) < 1.99 \times 10^{-23} \times |\gamma(K+1/2)| \quad (1)$$

であることが要求される. ただし, γ はスピン分裂定数, K はスピンを除いた全角運動量である. 一方, Fig. 2(c) ($^2\Sigma^+-^2\Pi$) の場合, 上記の(2)の条件を満たしておらず, R_1, Q_1, P_1 はすべて許容線となるので, 電界測定は不可能である. また, 上準位, 下準位ともに Λ 型 2 重項分離をしていると (例えば, $\Delta-\Pi$ など), Fig. 2(c) の場合と同様に主要な遷移がすべて許容線であるため, この場合も電界測定は不可能である.

Table 2(a), (b), (c) に 2 章で示した分子を遷移毎に分け (それぞれ $^1\Pi-^1\Sigma^+, ^2\Pi-^2\Sigma^+, ^2\Sigma^+-^2\Pi$) その分子定数と共に示している. ここに挙げた遷移はプロセッシングプラズマ中の粒子への LIF の検出という観点から, 基底状態からものを主に記している. また, 分子定数も電界測定に大きく関与するものを挙げている. 上述の検討から, Table 2(a) および Table 2(b) に挙げた分子が電界測定の被対象分子となる.

3.2 シュタルクミキシングの大きさ

原子の場合のシュタルクミキシングの程度を Fig. 1 のように一般化された準位系で考察する. 今, I_E の

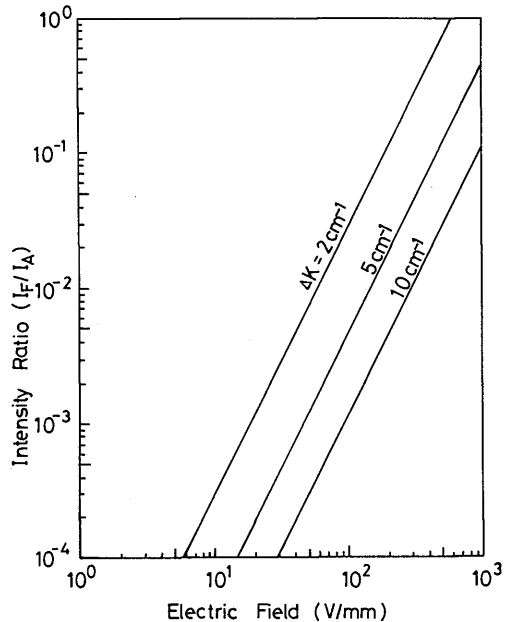


Fig. 3 Calculated intensity ratio (forbidden/allowed) as a function of ΔK .

時間波形を $\delta(t-t_0)$ とし、それによる励起 ($h(\Delta\nu_L) < \Delta E_{34}$) で準位 3 の密度が n_3 になったとし、他の準位が準位 3, 4 に及ぼす影響は無視できるとすれば、許容線 I_A および禁制線 I_F の強度は次式で表せる。

$$I_A = n_3 \left| \frac{1}{1 + \Phi^2} \right| A_{31} \quad (2)$$

$$I_F = n_3 \left| \frac{\Phi^2}{1 + \Phi^2} \right| A_{42}$$

ただし、

$$\Phi = \frac{eE}{\Delta E_{34}} \delta_{mm'} \delta_{ll' \pm 1} \sqrt{\frac{l_c^2}{(2l_c + 1)(2l_c - 1)}}$$

$$\left\{ \frac{3}{2} \nu_c^2 \sqrt{1 - (l_c/\nu_c)^2} \right\} \sum_{p=0}^3 \gamma^p g_p(\xi)$$

である^{14,15)}。ただし、 ν は実効主量子数、 l は軌道角運動量、 m は l の電界方向の成分、 A_{31} , A_{42} はそれぞれ準位 1, 3 間および準位 2, 4 間の双極子遷移確率であり、 $\nu_c = 2/(1/\nu + 1/\nu')$, $\Delta l = l' - l$, $\gamma = \Delta l (l_c/\nu_c)$, $\xi = \nu - \nu'$, $l_c = \max(l, l')$ である。

Fig. 3 に準位 3, 4 間のエネルギー準位差をパラメータとした許容線と禁制線の強度比を電界の関数として示している。ただし、 $n=4$ で準位 3, 4 はそれぞれ軌道角運動量 $l=2, 3 (m=0)$ に対応し、また $A_{42} \approx A_{31}$ と仮定している。測定下限が 10^{-3} であるとするれば、50V/mm 程度を測定するためには $\Delta K < 0.5 \text{ cm}^{-1} (\Delta E < 9.9 \times 10^{-24} J)$ を満たす原子が必要となる。

2 原子分子の ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ の場合 (Fig. 2(a) 参照), 下準位の ${}^1\Sigma^+$ は電界による影響は少なく、電界中でも零電界の波動関数に近似できる。また、上準位の

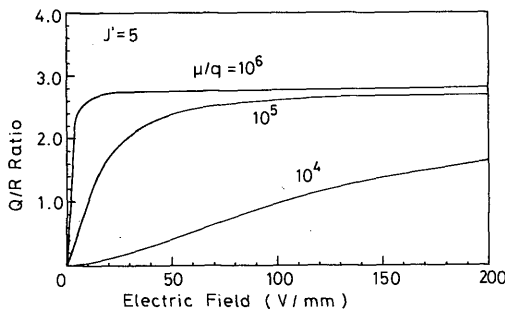


Fig. 4 Calculated intensity ratio Q/R as a function of μ/q .

${}^1\Pi$ では各回転準位間に比べて e, f 準位間是非常に近接しているの、この場合のシュタルクミキシングは ${}^1\Pi$ の同一の J に対する e, f 準位間のみを考えればよい。いま、電界の方向に直線偏光したレーザー光を入射し P 枝で励起した ($h(\Delta\nu_L) > \Delta E_{ij}$) とすれば、許容線 R , 禁制線 Q の電界方向に平行な成分 I_R, I_Q は、

$$I_R \propto G_{J,J-1} \cdot \sum_M H_{JM,J-1M} \times \{\cos^4 \theta_{JM} + \sin^4 \theta_{JM}\}$$

$$\cdot G_{J,J+1} \cdot \sum_M H_{JM,J+1M}$$

$$I_Q \propto G_{J,J} \cdot \sum_M H_{JM,JM} \times 2 \cdot \sin^2 \theta_{JM} \cdot \cos^2 \theta_{JM}$$

$$\cdot G_{J,J+1} \cdot \sum_M H_{JM,J+1M} \quad (3)$$

である^{12,16)}。ただし、

$$G_{JJ} = (2J+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J'' & 1 & J \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}^2 \cdot H_{JM,J'M}$$

$$= \delta_{MM'} \begin{pmatrix} J'' & 1 & -J \\ M & 0 & M \end{pmatrix}^2, \theta_{JM} = \frac{1}{2} \tan^{-1}$$

$$\left\{ \frac{2\mu ME}{q[J(J+1)]^2} \right\}$$

である。ここで J は全角運動量、 M, Λ はそれぞれ電場方向、分子軸方向の方位量子数、 μ は双極子モーメント、 q は Λ 型 2 重項分離定数、 E は電界強度である。ただし、ここでは解析を容易にするため、衝突の効果やコヒーレント効果、超微細構造の影響を無視した。しかし、衝突の効果やコヒーレント効果は測定条件により排除でき^{17,18)}、また超微細構造が及ぼす影響は小さいので、この解析は一般性を失わない。このように、 μ/q をパラメータとして、許容線と禁制線の強度比 (I_Q/I_R) を電界の関数と見ることがができる。

Fig. 4 に μ/q をパラメータとした場合の許容線と禁制線の強度比を示す。励起線 ($P(6)$) および蛍光 ($R(4), Q(5)$) はいずれも電場に平行な成分である。この図より、 $J=5$ のシュタルクミキシングを観測すれば、 μ/q が $10^4 \sim 10^6$ の広い範囲に於て、数 100V/mm 以下の電界が測定できることがわかる。強度比を求める際、S/N 比が 10 の測定が可能であるとすれば、 $\mu/q=10^5$ の場合 4 V/mm の測定下限が得られる。また、 μ/q の値が大きいくほど電界に対して高感度となることがわかる。

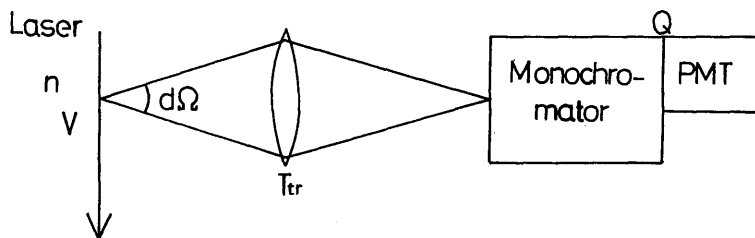


Fig. 5 Schematic optical arrangement for detection of LIF signals.

また、同じ電界強度でも、強度比の電界に垂直な成分は平行な成分とは違う値を示す。J. Derouard らは、この効果を NaK 分子を対象として実験的にも確かめている¹³⁾。したがって、それぞれを同時に計測すれば、電界の大きさ及び方向が計測できる。

$^2\Pi - ^2\Sigma^+$ の場合 (Fig. 2(b) 参照) も、上述の場合のように測定可能な電界の大きさ及び方向についての議論ができるが、プロセシングプラズマ中にこの遷移を有する分子が少ないことから、ここでは割愛した。

3.3 電界測定における検知下限

シュタルク効果を利用した LIF 法によるプロセシングプラズマ中の電界測定の検知下限を検討するために、Fig. 5 に示す実験装置配置を考える。蛍光は分光器により分光され、光電変換された後積算処理を施される。まず、零電界での許容線の SN 比を考える。プロセシングプラズマは一般に弱电離プラズマであるためプラズマからの放射の観測波長上での強度は小さい場合が多く、雑音はショット雑音のみと考えることができる。受光光子数を Φ とし、積算回数を 100 とした時に、許容線を $S/N=10$ で観測するためには、 $S/N \approx \sqrt{\Phi} \times \sqrt{100} = 10$ より、 $\Phi = 1$ が必要となる。この $\Phi = 1$ を与える下準位の密度 N は、

$$N = \frac{4\pi}{V \cdot \eta \cdot \kappa \cdot d\Omega \cdot T_{tr} \cdot \epsilon} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 V は観測体積、 η は励起率 (degree of pump over)、 $d\Omega$ は観測立体角、 T_{tr} は受光光学系の透過率、 ϵ は光電面における量子効率である。 κ は励起単位にある分子が蛍光を発生して遷移する確率であり、

$$\kappa = \frac{K_f}{K_f + K_{f'} + K_q + K_{qf}} \quad (5)$$

と表現できる。ここで、 K_f 、 $K_{f'}$ 、 K_q 、 K_{qf} はそれぞれ観測蛍光、他の蛍光、衝突によるクエンチング、衝突による e 、 f 準位間のミキシング、に起因する励起準位密度の減衰定数である。

禁制線の強度の測定限界は、同線について $S/N=1$ で決まるとすれば、(4)式で表される密度で、禁制線と許容線の強度比 0.1 以上を与える電界が測定可能となる。その密度を以下では、 N_{min} と記す。電界中では、許容線の遷移強度を許容線と禁制線で分け合うため、同じ密度でも電界強度によって許容線、禁制線観測の SN 比が違う。例えば、強度比が 1 の場合では、零電界の時の許容線の $S/N=10$ であっても、許容線、禁制線とも $S/N=10/\sqrt{2} \approx 7$ となる。

3.4 評価の実例

原子の場合について、 He を例にとって電界測定の測定下限について考察する。 He は、 4^1D と 4^1F 間のシュタルクミキシングを用いて電界測定が可能である。 4^1D のクエンチング断面積は約 $1 \times 10^{-18} m^2$ であり¹⁹⁾、0.1 Torr、300 K の場合 $K_q = 4 \times 10^6 s^{-1}$ となる。また、 4^1D の寿命は 33 ns であり²⁰⁾、 $K_f = 30 \times 10^6 s^{-1}$ である。また、 K_f に比べ $K_{f'}$ 、 K_{qf} は極く小さいので、 $\kappa = 0.9$ となる。 $V = 3 \times 10^{-10} m^3$ 、 $d\Omega = 10^{-2} Sr$ 、 $T_{tr} = 0.8$ 、 $\epsilon = 0.05$ とし、 $\eta = 0.01$ となるレーザーパワーで励起したとすれば、式(4)より $N_{min} = 1.1 \times 10^{16} m^{-3}$ である。

他方、2原子分子の場合については、著者らは He 中に微量の BCl_3 を添加し、その直流放電中の電界測定を BCl_3 の $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (0, 0) 遷移を用いて行っている¹⁸⁾。このとき励起線は $P(12)$ で、 $Q(11)/R(10)$ の強度比から電界を求めたが、電界が測定可能な BCl_3 の最小混合率は 0.2% であった。この場合光学系の各値は、 $V = 3 \times 10^{-10} m^3$ 、 $d\Omega = 10^{-2} Sr$ 、 $T_{tr} = 0.8$ 、

$\epsilon = 0.05$, $\eta = 0.01$ である。許容線は $P(12)$ および $R(10)$ なので, $K_{ef} = 1.7 \times 10^6 s^{-1}$ であり²²⁾, $\kappa = 0.45$ となる。これらを式(4)に代入して $N_{min} = 2.2 \times 10^{16} m^{-3}$ を得る。このとき, 最小混合率及び N_{min} から得られる BCl の親ガス (BCl_3) からの解離率は 0.01 となり, 妥当な値である。

また, **Table 2(a)** から放射寿命の短い CO , SiO 等については, BCl と同程度の検知下限となる。一方, BaO , PN のクエンチングによる減衰が BCl と同程度とすれば, κ はそれぞれ 0.17 , 0.22 となる。したがって, N_{min} はそれぞれ $5.9 \times 10^{16} m^{-3}$, $4.5 \times 10^{16} m^{-3}$ となる。

4. LOG 法による電界計測の一般化の問題点

一般に, 解離性のガスを含む放電では放電ノイズが大きく, 測定するプラズマは安定であることが要求さ

れる LOG 法では, 測定可能なプラズマとして, ターゲット材料のスパッタリングに利用される希ガスみのプラズマや希ガス中に反応性ガスを微量添加したプラズマなどが挙げられる。実際, 著者らは He 雰囲気中に BCl_3 を微量添加した ($0 \sim 0.1\%$) 混合ガスプラズマ中で, He のリユードベリ準位の LOG 信号を検知し, 電界を測定している¹⁸⁾。したがって, LOG 法による電界測定の際には, 放電ノイズの大きさが問題になる。著者らの経験では, 希ガスの準安定状態からリユードベリ準位 ($n=10$ 程度) へ $1 W/mm^2 \cdot nm$ 程度のレーザーパワー密度で励起した場合, 放電体積に対する励起体積の割合が 10^{-4} で観測される LOG 信号強度は放電電圧 (あるいは放電電流) の $10^{-5} \sim 10^{-6}$ である。放電電圧が数百 V だとすると, LOG 信号はおおよそ数 mV ~ 数十 mV であることから放電ノイズが約 10mV を越えると LOG 信号の検知はできなくなる。

He 原子に対しては十分論じられ, また実験データも数多く示されているので, ここでは **Fig. 6** にスパッタリングに広く利用されている Ar 原子のシュタルク効果の計算結果を示す。ここで, jl カップリングおよび電子スピンのカップリングを考慮にいれ, 摂動法を用いて計算を行った^{21, 22)}。縮退準位では分裂の大きさは電界に比例している (1次効果) が, 同一の l に対して 4つの準位が近接しているため, 観測されるシュタルクスペクトルは He の場合と比べると複雑になる。そのため, 電界の測定下限を論ずるためには, 下準位からリユードベリ準位への様々な遷移の相対的な遷移強度のデータが必要であり, リユードベリ準位の分光学的データの蓄積が望まれる。

LOG 法はプラズマ中の電界計測のみならず, 原子・分子の共鳴線の絶対波長校正やレーザーのフィードバック系など幅広く応用されており, 様々な理論が提案されているが^{23, 24)}, レーザー入射によるプラズマのインピーダンス変化を定量的に説明する理論はまだ確立されていない。したがって LOG 法を用いた電界計測における検知下限について定量的に検討することはできない。

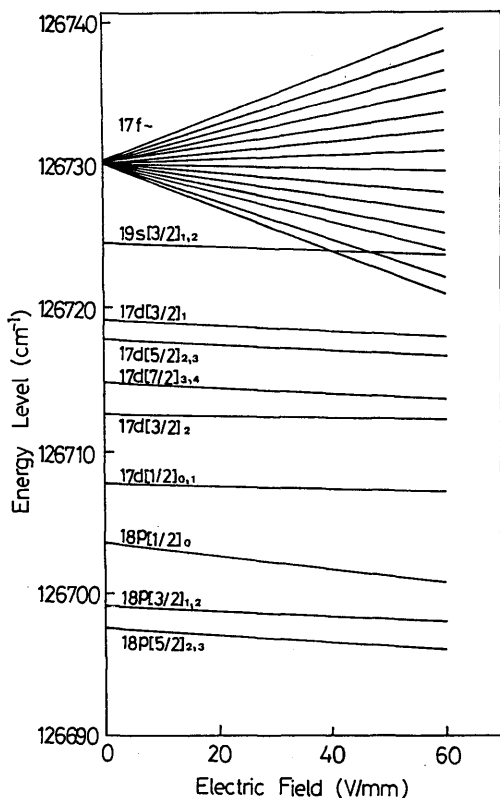


Fig. 6 Calculated results of the Stark effect for an Ar atom at Rydberg levels.

5. 総 括

本論文では, レーザー計測法をプロセッシングプラズマ中の電界の標準的計測法とするために, 各種プロセ

シングプラズマ中に存在する原子・分子に LIF 法および LOG 法を適用する際の条件を分光学的な立場から示し、それらの測定精度・下限について述べた。

LIF 法を原子に適用する場合、プロセシングプラズマ中の電界計測に要求される時間分解能を満たすためには $n=4\sim 6$ で、しかも $50\text{V}/\text{mm}$ 程度の電界を測定するために $\Delta E < 9.9 \times 10^{-24}\text{J}$ であることが必要である。そのため測定可能な原子は He , Li となる。また、LIF 法を 2 原子分子に適用するために必要とされる遷移は $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ および $^2\Pi - ^2\Sigma^+$ であり、その測定精度は回転量子数 J および μ/q で表され、 $J=5$ に励起した場合、 $\mu/q=10^4\sim 10^6$ に対して $10\text{V}/\text{mm}$ の電界が測定可能である。さらに、電界測定が可能な粒子密度の下限は、励起準位の衝突によるクエンチング等が無視できる場合で、およそ $2 \times 10^{16}\text{m}^{-3}$ である。

LOG 法による電界測定においては、被測定対象は希ガスであり、測定が可能なプラズマは放電ノイズの小さな (数 10mV) ものに限られる。

参 考 文 献

- 1) R. Warren; Phys. Rev., **98**, 1650 (1955).
- 2) 日高邦彦; レーザー研究, 第**16**巻, 808 (1988).
- 3) J. E. Borovsky; Phys. Fluids, **29**, 718 (1986).
- 4) J. W. Daily; Appl. Opt., **25**, 1378 (1986).
- 5) D. K. Doughty and J. E. Lawler; Appl. Phys. Lett., **45**, 611 (1984).
- 6) B. N. Ganguly et al.; J. Appl. Phys., **61**, 2778 (1987).
- 7) Y. Yamagata et al.; Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., **1**, 107 (1988).
- 8) Y. Yamagata et al.; Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 565 (1989).
- 9) N. Ami et al.; Appl. Spectrosc., **43**, 245 (1989).
- 10) K. Takiyama et al.; Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1945 (1987).
- 11) C. A. Moore et al.; Phys. Rev. Lett., **52**, 538 (1984).
- 12) M. L. Mandich et al.; J. Chem. Phys., **83**, 3349 (1985).
- 13) J. Derouard and N. Sadeghi; Opt. Commun., **57**, 239 (1986).
- 14) A. R. Edmonds et al.; J. Phys., **B12**, 2781 (1979).
- 15) J. S. Foster; Proc. Roy. Soc., **A117**, 137 (1927).
- 16) M. H. Alexander; J. Chem. Phys., **83**, 3340 (1985).
- 17) J. Durouard and M. H. Alexander; J. Chem. Phys., **85**, 134 (1986).
- 18) Y. Yamagata et al.; Jpn. J. Appl. Phys., (to be published).
- 19) R. T. Thompson et al.; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **15**, 1017 (1975).
- 20) H. H. Bukow et al.; J. Phys., **B-10**, 2347 (1977).
- 21) R. D. Knight and Liang-guo Wang; Phys. Rev., **A-32**, 896 (1985).
- 22) W. E. Ernst et al.; Phys. Rev., **A-37**, 4172 (1988).
- 23) M. Maeda et al.; Opt. Commun., **39**, 64 (1981).
- 24) E. DeMarinis et al.; J. Appl. Phys., **63**, 649 (1988).