九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

プロセ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, 10⁻¹⁰m⁻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 >10ns,>10⁻¹⁰m⁻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 (1 Torr 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 NaK¹³⁾ 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.

Plasma process	Applications	Feed gases	Atoms and molecules existing in processing plasmas	
CVD	$a-Si, a-SiGe$ \cdots Solar cells $a-SiC, a-SiN$ \cdots Optical films $a-SiN$ \cdots Passivation films $i-C, a-C$ \cdots Diamond thin films SiO_2 \cdots Insulator	SiH4, SiH4+GeH4, SiH4+CH4 SiH4+NH3, CH4, C2H2 SiH4+O2 Baffer Gas (H_2, H_e, A_r)	H, H ² , He, Ar SiH, GeH, CH, SiN NH, SiO etc.	
Sputtering	Various metal thin films Superconducting films (<i>YBaCuO</i> , etc)	Ne, Ar, Kr, Xe O2, N2, NH3, CH4, C2H2, SiH4	Ne, Ar, Kr, Xe BaO, CuO, FeO, etc.	
Etching	Si, SiO ₂ , Al, etc. (Paterning)	CF4, C2F6, C3F8, BCl3, CCl4 Cl2 (+O2, N2, Ar, etc.)	$CF, F, F^+, SiF, CCl, AlCl BCl, Cl^+, Cl_2, CN, CO, Ar$	
Surface treatment	Surface modification, Case hardening, etc.	$He + NH_3$, $H_2 + N_2$, O_2 CH_4 , C_3H_8 , etc.	NH, CH, OH, FeO, TiN, etc.	
Polymerization	PMMA, etcReverse osmosis, Non-corrosive films Biomaterials, etc.	CH_4 , C_2H_2 , MMA $CH_2 = CHCH_2NH_2$, etc. $(+H_e, N_e, A_r)$	CH, CN, CO, CF, NH, OH He, Ne, Ar etc.	

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

- 330 -

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.

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検知 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な準位を有する,(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+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 ΔL= ±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 IE 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 Ja1 に加え禁制線 Ja2 も観測 される. また. $h(\Delta \nu_L) > \Delta E_{34}$ で励起したとすれば. 131, 132 に加え, 禁制線 141 および許容線 142 も観測さ れる. ただし, h はプランク定数, Δν_L はレーザー のスペクトル幅, ΔE34 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 n³ 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 起進位は主量子数 n=4~6 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 を異に する準位で、しかも量子欠損 S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.それらのパリティー はそれぞれ e 準位 (-1),f 準位-(-1)」であり, 光学的遷移にはパリティー則 $(+ \leftrightarrow - 0$ 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. A型 2 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ー則により, e 準位のみに励起され,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, Pi 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	$\begin{array}{c} \Lambda \text{-doubling} \\ \text{constants} \\ q \ (\text{cm}^{-1}) \end{array}$	Dipole moments μ (D)	q/ μ	Q(5) - R(4)	P(6) - Q(5)	Radiative
		(nm)			(cm^{-1}/D)	(nm)	(nm)	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	19.1ns
CO	$A^{1}\Pi - X^{1}\Sigma^{+}$ (0.0)	154	9.53×10^{-5}	0.110	8.68×10^{-4}	0.0451	0.0545	10.7ns
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	17ns
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	9.6ns
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)								
Malanilar	T	ړ	Λ -doubling	Dipole	γ	Q(5) - R(4)	P(6) - Q(5)	Radiativ
Molecules	Iransitions	(nm)	$q (cm^{-1})$	μ (D)	(cm^{-1}/D)	(nm) ·	(nm)	lifetimes
CN	$D^2 \Pi - X^2 \Sigma^+ (0.0)$	184		0.56	-3.1×10^{-5}	0.064	0.0907	65.6n
SiN	$D^2 \Pi - X^2 \Sigma^+$ (0.0)	360		_	2.0×10^{-3}	0.074	0.117	

Molecule	s Transitions	λ (nm)	Λ -doubling constants q (cm ⁻¹)	Dipole moments μ (D)	Radiative lifetimes					
CH SiH GeH OH CF SiF CuO	$ \begin{array}{c} C^{2}\Sigma^{+}-X^{2}\Pi & (0.\\ C^{2}\Sigma^{+}-X^{2}\Pi & (0.\\ B^{2}\Sigma^{+}-X^{2}\Pi & (0.\\ A^{2}\Sigma^{+}-X^{2}\Pi & (0.\\ \end{array} \right. $	D) 314 D) 314 D) 243 D) 112 D) 234 D) 437 D) 606	$\begin{array}{c} 1.27 \times 10^{-2} \\$	0.89 1.98 0.65 	0.38 μs 					

Table 2(c)

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 Π の一方の準位のみに励起されなくてはなら ないので.

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

であることが要求される.ただし、7 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, R₁, Q₁, P₁ 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 A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 Π -¹ Σ ⁺, ² Π -² Σ ⁺, ² Σ ⁺-² Π)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 $(h(\Delta v_L)$ < ΔE_{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.

$$I_{A} = n_{3} \left| \frac{1}{1 + \Phi^{2}} \right| A_{31}$$
(2)
$$I_{F} = n_{3} \left| \frac{\Phi^{2}}{1 + \Phi^{2}} \right| A_{42}$$

ただし,

$$\begin{split} \Phi &= \frac{eE}{\Delta E_{34}} \,\delta_{mm'} \,\delta_{ll' \pm 1} \,\sqrt{\frac{l_c^2}{(2l_c + 1)(2l_c - 1)}} \\ &\left\{ \frac{3}{2} \,\nu_c^2 \,\sqrt{1 - (l_c \,/\, \nu_c\,)^2} \right\} \,\sum_{p=0}^3 \,\gamma^p g_p(\xi) \end{split}$$

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/ν_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Aa= Aa と仮定している.測定下限が 10^{-3} であるとす れば,50V/mm 程度を測定するためには $\Delta K < 0.5$ cm⁻¹($\Delta E < 9.9 \times 10^{-2t} J$)を満たす原子が必要となる.

2 原子分子の $\Pi - \Sigma^+$ の場合 (**Fig. 2(a**) 参照), 下準位の Σ^+ 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 II では各回転準位間に比べて e, f 準位間は非常に近接しているので, この場合のシュタルクミキシングは ¹ II 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向したレーザー光を 入射し P 枝で励起した ($h(\Delta \nu_{L}) > \Delta E_{ef}$) 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,

$$I_{R} \propto G_{J,J-1} \cdot \sum_{M} H_{JM,J-1M} \cdot \times \left| \cos^{4} \theta_{JM} + \sin^{4} \theta_{JM} \right|$$

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

$$I_{Q} \propto G_{J,J} \cdot \sum_{M} H_{JM,JM} \cdot \times 2 \cdot \sin^{2} \theta_{JM} \cdot \cos^{2} \theta_{JM}$$

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

である12.16). ただし,

$$\begin{split} G_{JJ} &= (2J+1) \ (2J''+1) \ \begin{pmatrix} J'' \ 1 & J \\ 0-1 & 1 \end{pmatrix}^2, H_{JM}, J^*_M, \\ &= \delta_{MM} \cdot \begin{pmatrix} J'' \ 1 & -J \\ M & 0 & M \end{pmatrix}^2, \ \theta_{JM} = \frac{1}{2} \tan^{-1} \\ & |\frac{2 \ \mu \ ME}{q \ [J(J+1)]^2}| \end{split}$$

である.ここで J は全角運動量, M, A 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A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_0/I_R)を電界の関数と見ることができる.

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 10⁴ ~ 10⁶ 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電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. 受光光電子数を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、 $S/N\simeq\sqrt{\Phi}\times\sqrt{100}=10$ 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、

$$N = \frac{4\pi}{V \cdot \eta \cdot \kappa \cdot d\Omega \cdot T_{tr} \cdot \epsilon}$$
(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 は励起準位にある分子が蛍光を発して遷移する 確率であり、

$$\kappa = \frac{K_f}{K_f + K_f + K_q + K_{ef}} \tag{5}$$

と表現できる.ここで、 K_{fr} , K_{gr} , K_{gr} , K_{ef} , 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 $S/N=10/\sqrt{2} \approx 7 と c c c c$

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、 $4^{1}D \ge 4^{1}F$ 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. $4^{1}D$ 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 $K_{g}=4 \times 10^{6}s^{-1}$ となる. また、 $4^{1}D$ 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_{ef} は極く小さいので、 $\kappa =$ 0.9 となる. $V=3 \times 10^{-10}m^{-3}$, $d\Omega = 10^{-2}Sr$, $T_{er}=0.8$, $\varepsilon = 0.05$ 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_s を添加し、その直流放電中の電界測 定を BClの $A^{l}\Pi - X^{l}\Sigma^{+}$ (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_s の最小混合率は0.2%であった. この場合光学系 の各値は、 $V=3\times10^{-10}m^{-3}$, $d\Omega = 10^{-2}Sr$, $T_{tr}=0.8$, $\varepsilon = 0.05$, $\eta = 0.01$ 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¹²⁾, $\kappa = 0.45$ 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5.9×10¹⁶m⁻³, 4.5×10¹⁶m⁻³ とな る.

4. LOG 法による電界計測の一般化の問題点

ー般に,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



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

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のみ 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 BCla を微量添加した(0~0.1%) 混合ガスプ ラズマ中で, He のリュードベリ準位の 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被測定粒子は希ガス原子となり. また、その一般化の際には、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 らリュードベリ準位 (n=10 程度) へ 1 W/mm²・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~ 10⁻⁶である. 放電電圧が数百Vだとすると、LOG 信 号はおよそ数 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 よび電子スピンと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, 下準位からリュ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,リュードベリ準位 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較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.

5. 総 括

本論文では、レーザー計測法をプロセシングプラズ 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=4-6 で, しかも 50V/mm 程度の電界を測定 するために $\Delta E < 9.9 \times 10^{-24} J$ 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 $^{\mu}/q$ で表され, *J*=5 に励起 した場合, $^{\mu}/q=10^{4}-10^{6}$ に対して 10V/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 2×10¹⁶ 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10 mV)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).
- 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. Commu., 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. Commu., 39, 64 (1981).
- 24) E. DeMarinis et al.; J. Appl. Phys., 63, 649 (1988).