プラズマと分光分析

V. 分光学的方法によるプラズマ診断

佐々木 浩一

名古屋大学大学院工学研究科 附属プラズマナノ工学研究センター
名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

2007年7月2日受付, 2007年8月20日受理

Plasma and Spectroscopic Analysis
V. Plasma Diagnostics by Spectroscopic Methods

Koichi SASAKI

Plasma Nanotechnology Research Center, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

(Received July 2, 2007; Accepted August 20, 2007)

Plasma diagnostics by spectroscopic methods are reviewed with the emphasis on measurements of radical densities in reactive plasmas used for material processing. A brief introduction on the radiation equilibrium of plasmas will be given on the basis of a collisional-radiative model. Optical emission spectroscopy (OES) is an economical diagnostic method, but simple OES is not useful for estimating radical densities. An improved OES method is actinometry, which is widely used in reactive plasma experiments. Active spectroscopic methods such as absorption spectroscopy and laser-induced fluorescence are more reliable for measuring radical densities. Various types of absorption spectroscopy using various light sources will be introduced after a brief description of the fundamentals of optical absorption. The advantages of laser-induced fluorescence are the compatibility with imaging spectroscopy and the applicability to measurements of various quantities in plasmas.

Keywords: Collisional-radiative model, Optical emission spectroscopy, Actinometry, Absorption spectroscopy, Laser-induced fluorescence

1. はじめに

物理学としての分光学では、ガス状の原子および分子を光らせるための手段としてしばしばプラズマが利用されている。一方、プラズマ分光学は、分光学の成果として既知となった諸量（遷移波長や遷移確率など）を利用し、プラズマの分光計測の結果からプラズマパラメータを推定するための学問である。Griem^{1,2)}に端を発し、藤本³⁾により発展したプラズマ分光学は、端的に言えば、プラズマの電子密度および電子温度の関数としてプラズマからの発光スペクトルがどのように変化するかを研究したものであって、その成果は、衝突輻射モデルと呼ばれる見通しのよい理論体系として整理されており、その応用は、プラズマからの発光スペクトル測定に基づくプラズマの電子密度および電子温度の推定である。

一方、最近、プラズマを材料の表面処理などの応用技術に活用しようとする研究が活発に行われており、この分野はプラズマプロセッシングと呼ばれている⁴⁾。プラズマプロセッシングで主に使われているプラズマは、分子ガスを原料に用いた低圧の非平衡¹グロー放電プラズマである。この種のプラズマでは、原料である分子ガスがエネルギーの高い電子との衝突によって分解されるので、プラズマ中には化学反応活性種（ラジカル）が多量に含まれ、プラズマは全体として化学反応性に富むため、反応性プラズマと呼ばれている。プラズマプロセッシングは、反応性プラズマを用いて材料の表面を加工または改質したり、基板上に薄膜を堆積させる技術である。そのため、反応性プラズマの診断

¹ ここでの「非平衡」という言葉は、電子温度がガス温度より非常に高いという意味で用いられている

としては、原料ガスの分解を支配する電子の温度（エネルギー分布）や密度の測定もさることながら、材料プロセスの性能を直接的に支配するラジカルの密度を計測することが中心的な課題となる。

以下、本稿では、反応性プラズマ中のラジカル密度を計測することを念頭に置き、分光学的プラズマ診断技術に関して概説する。分光学的プラズマ診断を受動的（発光分光法）と能動的（吸収分光法）とに分類し、それぞれの基礎を説明した後、ラジカル密度測定のための具体的方法をいくつか示す。

2. 受動分光によるプラズマ診断

ここでの「受動分光」とは、プラズマから自然に放射される発光のスペクトルを分析する発光分光法のことを指す。発光分光法は、プラズマへの擾乱がほとんどなく、装置が簡便・安価であることなどから、最も広く用いられているプラズマ診断技術であるが、プラズマの発光スペクトルの分析からプラズマの内部状態に関する正しい情報を引き出すためには、プラズマの平衡状態などに関する理解が必要である。

2.1 衝突輻射モデル

実験室プラズマの平衡状態は、互いに逆過程である以下の二組の素過程の間の詳細均衡がどの程度成り立っているかで決まってくる。一つ目は

であり、 $\rightarrow$ を励起、 $\leftarrow$ を脱励起と呼ぶ。脱励起は放射 $X^* \rightarrow X + h\nu$ および励起状態からの再励起 $X^* + e \rightarrow X^{**} + e$ と競合する。励起と脱励起の間に詳細均衡が成り立つためには、励起状態と電子との衝突が放射寿命の間に生じなければならないから、それは高密度プラズマの場合に限られる。また、電子温度が高い場合、再励起が生じるから詳細均衡は成り立たなくなる。もうひとつは

であり、 $\rightarrow$ を電離、 $\leftarrow$ を三体再結合と呼ぶ。三体再結合は拡散 $X^+ \rightarrow \text{wall}$ と競合する。即ち、電離と三体再結合が詳細均衡するためには、イオンの拡散寿命が三体再結合の周波数の逆数より長くなければならない。三体再結合のレートは電子密度の3乗に比例するから、高密度プラズマの場合に詳細均衡が成り立つ傾向になる。また、三体再結合のレート係数は電子温度の低下に対して著しく増加するので、低電子温度プラズマで詳細均衡が成り立ちやすい。

励起、脱励起、放射、再励起、電離、三体再結合、拡散の間の大小関係に基づいてプラズマの平衡状態を論ずるのが衝突輻射モデルである。Fig. 1は、衝突輻射モデルに基づき、藤本によって描かれた励起準位の占有密度分布の相図である³⁾。Fig. 1の横軸は電子密度 n_e を z^7 で割ったも

Fig. 1 衝突輻射モデルに基づき、藤本によって描かれた、プラズマ中の水素様イオンの占有密度分布の分類をあらわす相図³⁾。

の、縦軸 p は励起準位の主量子数である。 z は遷移する電子が感じる核電荷数であり（中性粒子を考えると $z=1$ ）、 n_e/z^7 は換算電子密度と呼ばれる。横軸の単位は m^{-3} である。この図は水素様イオン（ $z=1$ の場合は水素原子）の場合に描かれたものであるが、主量子数 p を $z[R/\chi(p)]^{1/2}$ で置き換えることにより他のイオン（原子）の場合でも大体の目安が得られる。ただし、 $\chi(p)$ は準位 p から見た電離ポテンシャル、 R はリュドベグ定数である。プロセスプラズマでは中性ラジカルが興味の対象となるので、以下では $z=1$ として話を進める。

Fig. 1の相図は電離進行プラズマ(a)と再結合プラズマ(b)に分けて描かれている。電離進行プラズマは、励起準位の占有密度が基底状態原子（分子）密度に比例する項で表されるプラズマを意味し⁵⁾、一般に電子温度が高い場合に実現される。一方、再結合プラズマは、励起準位の占有密度がイオン密度に比例する項で表されるプラズマを意味し⁵⁾、一般に電子温度が低い場合に実現される。図中に‘GRIEM’と書かれた境界線はグリームの境界と呼ばれ、電子温度の高い場合（電離進行プラズマ）では

$$p_G \sim 480 n_e^{-2/17} \quad (3)$$

電子温度が低い場合（再結合プラズマ）では

$$p_G \sim 1600 n_e^{-2/15} \quad (4)$$

で与えられ、電子密度 n_e のみで決まる。Fig. 1 では(a), (b)ともに(3)が描かれている。一方、図中に‘BYRON’と書かれた境界線はバイロンの境界と呼ばれ、近似的に

$$p_B \sim \left(\frac{R}{3k_B T_e} \right)^{1/2} \quad (5)$$

で与えられ、電子温度 T_e のみで決まる。ただし k_B はボルツマン定数である。

2.2 プラズマの平衡状態と線スペクトル発光強度

2.2.1 プラズマの平衡状態

プロセスプラズマは、ほとんどの場合、常時給電状態にあり空間的粒子輸送が支配的な電離進行プラズマである。 $T_e = 5 \text{ eV}$ の電離進行プラズマを考えた場合、 $p_B \sim 1$ となるので、Fig. 1(a) のバイロンの境界は図の範囲外となり、グリーンムの境界より高密度側はすべてはしご様の飽和相となって、熱平衡の飽和相 (Fig. 1(a) の右下の相) は存在しない。典型的なプロセスプラズマの電子密度である $n_e = 10^{17} \text{ m}^{-3}$ を考えた場合、 $p < 5$ においてコロナ相と判断できる。Fig. 1(a) の中に書かれた励起準位の占有密度の p に対する依存性からもわかるとおり、電離進行プラズマでは、 p の大きな準位の占有密度は小さくなるので、 $p < p_B$ の準位からの発光が明るく、好んで観測される。以上のことから、通常のプロセスプラズマで観測される発光は、ほとんどの場合コロナ相の平衡状態にあると考えてよいことがわかる。

プロセスプラズマの診断からはやや離れるが、ここで、Fig. 1 の他の相についても概略をみておこう。アフターグローやダウンストリームなどの特殊なプラズマでは、電子温度が 1 eV を下回り、再結合プラズマとなることがある。 $T_e = 0.1 \text{ eV}$ を仮定すると、バイロンの境界は $p_B \sim 7$ となる。グリーンムの境界を越える高密度再結合プラズマで $p > p_B$ の範囲は局所熱平衡状態となり、このとき、有名なサハ・ボルツマンの式が成り立つ。

$$n(p) = Z(p) n_e^2 \quad (6)$$

$$Z(p) = \frac{g(p)}{2g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{\chi(p)}{k_B T_e} \right] \quad (7)$$

ここで、 $n(p)$ は準位 p の占有密度、 $g(p)$ は準位 p の統計重率、 g_i はイオンの基底状態の統計重率（水素イオンの場合は $g_i = 1$ ）、 h はプランク定数、 m_e は電子の質量である。(6) および (7) から、 $\chi(p)$ を横軸、 $n(p)/g(p)$ を対数軸の縦軸にとってプロット（ボルツマンプロット）すると、直線関係が得られ、その切片および傾きから、電子密度お

よび電子温度が求まる。局所熱平衡状態を除く相における占有密度 $n(p)$ の主量子数 p に対する依存性は Fig. 1 の中に示されているが、これらの相では、 $n(p)$ とプラズマの電子温度および電子密度との間にサハ・ボルツマン式のようなわかりやすい関係は存在しない。

2.2.2 コロナ相における線スペクトル発光強度

次に、ほとんどのプロセスプラズマで成り立つコロナ平衡における線スペクトル発光強度を調べてみよう。要約すると、コロナ相とは、励起準位の占有密度が基底状態からの電子衝突励起

によって生成され、 $X(p)$ は放射（自然放出）

によって消滅する状態である。したがって、状態 p の占有密度 $n(p)$ は

$$\frac{dn(p)}{dt} = k_{ex}(p)n(1)n_e - \sum_{i < p} A(p, i)n(p) = 0 \quad (10)$$

のレート方程式によって決まる。ただし $k_{ex}(p)$ は(8)のレート係数、 $A(p, i)$ は準位 p から準位 i への放射遷移の遷移確率である。発光強度は $n(p)$ および注目する遷移の遷移確率に比例し、

$$\begin{aligned} I(p, q) &= \alpha A(p, q)n(p) = \alpha \frac{A(p, q)}{\sum_{i < p} A(p, i)} k_{ex}(p)n(1)n_e \\ &= \alpha \beta k_{ex}(p)n(1)n_e \end{aligned} \quad (11)$$

となる。ただし、 α は観測体積、観測立体角、計測器の量子効率および透過率を含む比例係数であり、

$$\beta = A(p, q) / \sum_{i < p} A(p, i)$$

である。

励起速度係数 k_{ex} はプラズマの電子速度分布関数 $f(v_e)$ に依存し、

$$k_{ex} = \langle \sigma_{ex} v_e \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{ex}(v_e) v_e f(v_e) dv_e \quad (12)$$

と書かれる。ただし、 σ_{ex} は電子衝突励起の断面積であり、これは通常、電子エネルギー $E_e = m_e v_e^2 / 2$ の関数として文献やデータベースに与えられる。 $f(v_e)$ を電子温度 T_e のマックスウエル型と仮定し、 σ_{ex} の文献情報を元に k_{ex} を計算した一例を Fig. 2 に示す。 k_{ex} が T_e の極めて強い関数となることに特に注意する必要がある。このことが、発光強度計測によるラジカル密度推定を困難なものとする基本的理由である。

Fig. 2 電子衝突励起のレート係数の電子温度に対する依存性の例。

2.3 発光分光法によるラジカル密度の推定（アクチノメトリー法）

2.3.1 アクチノメトリー法の原理

密度を推定したいラジカルからの発光を観測する場合を想定すると、(11)から、その強度は、基底状態ラジカル密度、電子密度、および電子温度（正確には電子エネルギー分布関数）に依存する。例えば、ある放電状態における発光強度を測定した後、放電ガス圧を2倍にして測定を繰り返したとき、発光強度が減少したとしても、それは必ずしもラジカル密度の減少を意味しない。電子密度または電子温度が低下したためかもしれない。電子密度および電子温度の変化が他の測定で得られていれば、原理的にはラジカル密度の増減を導き出せるが、現実には、これはなかなか精度が出ない。Fig. 2 からわかるように、電子温度測定のほんの僅かな誤差が k_{ex} の大きな不確定性をもたらすためである。

発光分光計測からラジカル密度をある程度精度よく推定する方法として、アクチノメトリー法がある⁶⁾。この方法は、測定のためにプラズマに希ガス（トレーサースガスと呼ぶ）を少量添加し、密度を知りたいラジカルからの発光 $I(p, q)$ と希ガスからの発光 $I'(p', q')$ の両方を受信する。それらの比を求めると、

$$\frac{I(p, q)}{I'(p', q')} = \frac{\alpha \beta k_{\text{ex}}(p) n(1) n_e}{\alpha' \beta' k'_{\text{ex}}(p') n'(1) n_e} = \frac{\alpha \beta k_{\text{ex}}(p) n(1)}{\alpha' \beta' k'_{\text{ex}}(p') n'(1)} \quad (13)$$

となる。ただし、 $k'_{\text{ex}}(p')$ は希ガスの p' 状態への電子衝突励起のレート係数、 $n'(1)$ は基底状態の希ガスの密度である。ラジカルおよび希ガスはそれぞれたくさんの発光線を持つが、アクチノメトリーでは、 $k_{\text{ex}}(p)/k'_{\text{ex}}(p')$ の電子温度依存性ができるだけ小さくなるように発光線の組を選

ぶ。そうすることにより、 $k_{\text{ex}}(p)/k'_{\text{ex}}(p')$ を定数とみなせば、

$$n(1) = \frac{\alpha' \beta' k'_{\text{ex}}(p')}{\alpha \beta k_{\text{ex}}(p)} \frac{I(p, q)}{I'(p', q')} n'(1) = K \frac{I(p, q)}{I'(p', q')} n'(1) \quad (14)$$

となり、ラジカル密度は発光強度比に比例する。以上のことから、 $n'(1)$ をガス圧計で測定可能な条件で実験を行えば、発光強度比の測定によりラジカル密度の相対変化がモニターできる。さらに α'/α を校正し、 β'/β を遷移確率に関する文献やデータベースに基づいて求め、 $k'_{\text{ex}}(p')/k_{\text{ex}}(p)$ の値を(12)に基づいて計算すれば、ラジカル密度の絶対値を推定することもできる。ただし、放電時のガス温度が放電開始前と大きく異なる場合には、放電中の $n'(1)$ が放電開始前に希ガスの分圧として測定した $n'(1)$ と大きく異なるため、ガス温度測定を含む追加測定が必要となる。

この方法の巧妙な点は、トレーサースガスの発光強度によってプラズマの電子密度と電子エネルギー分布関数の変化を把握し、結果としてラジカル密度の変化を分離して抽出していることにある。少量の希ガス添加はプラズマへの擾乱としては軽微であると考えられ、プロセスプラズマ中のラジカル密度測定法として大変有用である。

2.3.2 アクチノメトリー法が機能するための条件

アクチノメトリー法によって得られるラジカル密度の相対変化が正しいためには、その原理から、1) 励起・放射過程がコロナ状態にあること、および、2) 比例定数 K が放電条件の変化に対して不変であることの二つの要請が満たされる必要がある。要請 1) が満たされなくなる要因としては、希ガスについては準安定状態からの励起がある。またラジカルについては、準安定状態からの励起に加え、母ガスからの解離性励起 $XY + e \rightarrow X^* + Y + e$ によりコロナ平衡からのずれが生じる。解離性励起の影響を考慮に入れてアクチノメトリー法の理論を作り直し、できるだけ正確にラジカル密度を算出しようとする試みは行われている。一方、要請 2) が完全に満たされることはありえないが、少しでもよい測定のためには、電子衝突励起断面積のエネルギー依存性ができるだけ似た発光線の組を用いることが重要である。電子衝突励起のレート係数には励起断面積と電子エネルギー分布関数の重なり部分の部分が寄与するので、励起断面積の閾値エネルギー付近の形状が似ていることが特に大切である。少なくとも、励起閾値エネルギーができるだけ等しい発光線の組を選択すべきである。

2.3.3 アクチノメトリー法によるラジカル密度測定の事例

Fig. 3 は、分子線エキタピーシー（MBE）による GaN 薄膜の結晶成長に用いられる窒素ラジカル源における窒素分

Fig. 3 窒素プラズマにおける窒素分子の解離度をアクチノメトリー法と出現質量分析法によって評価し、比較した結果。

子の解離度をアクチノメトリーによって推定し、出現質量分析法による測定結果⁷⁾と比較した結果を示している。この測定では、ドレーサーガスを用いず、窒素原子の $4S_{3/2} \rightarrow 4P_{5/2}$ 遷移の発光強度（波長746.83 nm）を窒素分子の $C^3\Pi_u(v'=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v''=0)$ (2nd positive band) の発光強度（バンドヘッド波長337 nm）と比較することにより、窒素原子密度および窒素分子の解離度を求めた。ただし、Fig. 3は、電子温度を $T_e=10$ eV、窒素分子の振動温度を $T_v=5000$ Kと仮定した場合に得られたものである。図からわかるように、発光分光法の結果と出現質量分析法の結果の間によい一致が得られた。このように、窒素プラズマにおける窒素原子密度を推定するためにアクチノメトリー法がよく機能することが確かめられた。

アクチノメトリー法が正しい結果を与えるか否かは、測定するラジカル種およびそれを生成するための母ガス種に強く依存し、また、測定対象プラズマの電子エネルギー分布が放電条件の変化に対してどの程度強く変化するかにも影響を受ける。したがって、アクチノメトリー法の誤差について一概に結論することは難しい。3章で述べる信頼性の高い能動分光計測の結果とアクチノメトリー法の結果を比較し、アクチノメトリー法が機能するラジカル種と放電条件（プラズマ装置）に関する知見を蓄積することは、アクチノメトリーを用いたラジカル密度測定技術の普及にとって重要である。

2.4 発光分光計測によるその他のプラズマ諸量の推定

2.3では、発光分光計測の結果からプロセスプラズマ中のラジカル密度を推定する方法について述べたが、発光分光法は、ラジカル密度以外のプラズマパラメータの推定にも利用可能である。

2.4.1 電子温度の推定

古くからの方法として、同一粒子の二つの発光線の強度比からプラズマの電子温度を推定する方法がある。同一粒子の二つの発光線強度の比をとると、(11)における $n(1)$ と n_e が分子分母で相殺されるため、発光強度比は k_{ex} の比を与える。アクチノメトリー法の場合とは逆に、 k_{ex} の電子温度に対する依存性ができるだけ異なる発光線の組を選べば、発光強度比は電子温度の比較的強い関数となり、発光強度比から電子温度が推定できる。ただし、実際には、プラズマの発光過程がコロナ状態からずれていることなどのために、この方法によってプラズマの電子温度が正しく推定できることは少ないことが知られている。

Donnelly と Malyshev は、上に述べた方法の改良として、多種類の希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe) の混合ガスをプラズマに微量添加し、それらの発光強度比からプラズマの電子温度と電子密度を推定する方法を提案している⁸⁾。希ガスは、原子番号が大きいほど励起閾値エネルギーが小さくなる傾向を持つので、多種類の希ガスを用いることにより、励起閾値エネルギーが広範囲に分布した発光線のセットが得られる。発光のモデル化には単純なコロナ平衡でなく準安定状態からの電子衝突励起の効果を考慮したモデルが用いられており、ある電子温度を仮定したモデル計算で得られる発光強度と実験で観測された発光強度の比を求め、比のばらつきが最小になる電子温度を求めることによって最も確からしい電子温度が推定されている。また、このとき同時に、モデル中の準安定状態希ガス原子密度に対応する量として、プラズマの電子密度も推定されている。

2.4.2 ガス温度の推定

発光分光法によってガス温度を推定する場合、まず、線スペクトルの広がり（ドップラー広がり）によるものであるとして、ドップラー幅からガス温度を求めることが考えられる。例として、最も軽い水素原子に対して比較的高めの $T_g=0.1$ eVを仮定し、 H_α 線 ($\lambda_0=656.3$ nm) についてドップラー幅を計算すると約16 pm となる。この広がり幅は、通常使用できる小型分光器の波長分解能より狭いので、通常の分光測定で発光線のドップラー広がり幅およびガス温度を求めることは不可能である。発光線のドップラー広がり幅の測定のためには、ファブリ・ペロー干渉計のような超高分解能を持つ分光計測装置が必要である⁹⁾。

分子の場合、その速度分布の広がり（並進温度）の他に、振動準位間の占有密度分布によって定義される振動温度および回転準位間の占有密度分布によって定義される回転温度が存在する。プロセスプラズマの放電条件では、回転温度は並進温度と等しい値を持つものと考えられ、発光分光法によって回転温度を評価できれば、それは分子の並進温度のよい推定値となる。2原子分子の電子遷移スペクトルは、多数の回転準位間の遷移が近接して存在するバンド構造をもつ。特定の電子状態および特定の振動状態間の

Fig. 4 発光分光法によるガス温度評価の一例。プラズマ中の CF ラジカルからのバンドスペクトル分布をシミュレーションと比較し、ガス温度として 1380 K が評価されている。Reprint with permission from J. Appl. Phys.¹⁰⁾ Copyright 2002, American Institute of Physics.

遷移を考えると、回転量子数が J' の上準位から回転量子数が J'' の下準位への遷移による発光強度 $I_{J',J''}$ は一般に以下の式で与えられる。

$$I_{J',J''} \propto S(J',J'') \exp \left\{ -\frac{B'_v hc J'(J'+1)}{k_B T_{\text{rot}}} \right\} \quad (15)$$

ここで、 c は光速、 B'_v は上準位の回転定数、 T_{rot} は回転温度であり、 $S(J',J'')$ はヘンロンドン (Hönl-London) 因子をあらわす。したがって、 B'_v および $S(J',J'')$ が既知の遷移について $I_{J',J''}$ を測定すれば、 $\ln(I_{J',J''}/S(J',J''))$ を縦軸、 $J'(J'+1)$ を横軸としたグラフ (ボルツマンプロット) の傾きから T_{rot} を求めることができる。しかしながら、実際には、 J' が隣り合う二つの遷移の波長間隔は分光器の波長分解能より狭い場合が多く、特に、バンドヘッド付近の密集した多数の遷移の発光強度を分解して測定するのは困難な場合がほとんどである。この場合には、分光データベースと分光装置の波長分解能 (装置関数) を元に観測されるバンドスペクトル分布をシミュレーションし、その結果を実験で観測されたスペクトルと比較することによって T_{rot} が評価されている。Fig. 4 は、実験的に観測された CF ラジカル ($\Delta v=0$ および $\Delta v=1$) の発光スペクトル分布とそのフィッティング結果の例を示している¹⁰⁾。実験に用いられた分光装置の波長分解能は 0.023 nm である。この結果から、プラズマ中の CF ラジカルの温度として 1380 K が算出されている。

3. 能動分光によるプラズマ診断

プラズマに光を入射し、プラズマと光の相互作用を利用してプラズマに関する情報を引き出す方法を能動分光プラ

ズマ診断と呼ぶ。プラズマから自然に放射される光を分析するだけの受動分光診断より信頼性の高い計測結果が得られ、測定できる物理量も多様となる利点がある。

3.1 光の吸収と放射

プラズマによる光の吸収の主な過程は、プラズマ中に存在する原子、分子、イオンのエネルギー準位間の差エネルギー E_2-E_1 と光子のエネルギー $h\nu$ が一致した場合に生じる以下の共鳴吸収である。

$$X(1) + h\nu \rightarrow X(2) \quad (16)$$

多くの場合、(16)により生成された励起状態 $X(2)$ は光子を放出して $X(2)$ よりエネルギーの低い別の準位に遷移する。

$$X(2) \rightarrow X(3) + h\nu' \quad (17)$$

この吸収→放射過程を散乱過程としてみる時、これを共鳴散乱と呼び、 $h\nu$ としてレーザー光を用いた場合には $h\nu'$ をレーザー誘起蛍光と呼ぶ。

3.2 吸収分光計測法の原理

3.2.1 吸収分光計測法の概要

吸収分光計測法は、外部からプラズマに光を入射し、プラズマを透過した光の強度が入射光強度に比べてどれだけ減衰したかから、レーザーの吸収に寄与したラジカルの密度を求める方法である。(16)の吸収において、エネルギー準位間の差エネルギー E_2-E_1 には広がりがあるため、吸収が生じる光子周波数 ν は厳密には決まらず、ある線幅の ν に対して (16) が生じる。また、プラズマに入射する光子の周波数にも線幅が存在する。光源の線幅とラジカルの吸収線幅との関係から、吸収分光法は以下の三つの方法に大別できる。第一は、光源の線幅がラジカルの吸収線幅より著しく広い場合であり、連続波長光源を用いた吸収分光計測がこの場合に当たる。第二は、光源の線幅とラジカルの吸収線幅が同程度の場合で、共鳴ランプやパルス波長可変レーザーを光源に用いた吸収分光計測がこの場合に該当する。最後は、狭帯域の波長可変レーザーを光源に用いた場合で、この場合には光源の線幅はラジカルの吸収線幅よりはるかに狭い。以下、最も簡単な場合として、狭帯域レーザーを光源に用いた場合について、吸収分光計測の基礎を説明する。

3.2.2 吸収の大きさ

周波数 ν の単色レーザー光がプラズマ中を距離 l 通過するとき、プラズマに入射するレーザー光の強度 $I_0(\nu)$ とプラズマを透過するレーザー光の強度 $I_l(\nu)$ との間には

$$I_l(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\alpha(\nu)l) \quad (18)$$

の関係が成り立つ。 $\alpha(\nu)$ は吸収係数と呼ばれ、吸収粒子および吸収線に固有の量である。 $T(\nu) = I_l(\nu)/I_0(\nu)$ は透過率、 $A = 1 - T$ は吸収率と呼ばれている。透過率または

吸収率が吸収分光計測の直接測定量である．吸収係数 α は

$$\alpha(\nu) = \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2 g_1} A_{21} \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) g(\nu) \\ \simeq \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2 g_1} A_{21} n_1 g(\nu) \quad (19)$$

で与えられる¹¹⁾．ただし， A_{21} は吸収線の遷移確率， n_2 および n_1 はそれぞれ上下準位の占有密度， g_2 および g_1 はそれぞれ上下準位の統計重率， ν_0 は吸収線の中心周波数である． $g(\nu)$ は吸収線のスペクトル分布をあらわす．低ガス圧のプロセスプラズマの場合には， $g(\nu)$ はドップラー広がりであり，

$$g(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_d} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left\{ -\frac{\ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_d^2} \right\} \quad (20)$$

$$\Delta\nu_d = \nu_0 \sqrt{\ln 2} \sqrt{\frac{2k_B T_g}{Mc^2}} \quad (21)$$

となる．ただし， M は粒子の質量， T_g は粒子の温度であり， $\Delta\nu_d$ はドップラー広がり半値幅である．粒子温度 T_g は，レーザー波長を掃引して吸収線のプロファイルを測定し，その結果を(20)と比較することにより求まる．以上から，下準位に基底状態を選べば， $\alpha(\nu_0)$ を経てラジカル密度 $n \simeq n_1$ を求めることができる．

3.2.3 吸収の飽和

自然な状態では $n_1 \gg (g_1/g_2)n_2$ のため，(19)の近似式はよい精度で成り立っている．しかし，光子場の存在する状況では，準位1が準位2に励起されることにより n_1 が低下して n_2 が増加するため， $n_1 \gg (g_1/g_2)n_2$ が成り立たなくなる場合がある．このとき，吸収係数(19)が減少し，吸収が小さく観測される．この現象を吸収の飽和という．

準位1を基底状態とする最も単純な2準位系について，レート方程式を用いて吸収の飽和を解析すると， $\Delta n = n_1 - (g_1/g_2)n_2$ は

$$\Delta n \simeq \frac{\Delta n^0}{1 + (1 + g_1/g_2) B_{12\rho}/A_{21}} = \frac{\Delta n^0}{1 + S} \quad (22)$$

となる．ここで， $\Delta n^0 = n_1^0 - (g_1/g_2)n_2^0$ は光子場が無い場合の占有密度差， ρ は光子場のスペクトル密度である．即ち，光子場の存在する場合の吸収係数は光子場が無い場合に比べて $1/(1+S)$ 倍に低下する． S は飽和パラメータと呼ばれ，

$$S = \frac{(1 + g_1/g_2) B_{12\rho}}{A_{21}} = \left(1 + \frac{g_2}{g_1} \right) \frac{c\rho}{8\pi\nu^3 h} \quad (23)$$

で与えられる．ここで， B_{12} はアインシュタインのB係数である．吸収の飽和が生じないためには， $S \ll 1$ でなければならない． $S \ll 1$ が成り立つかどうかは ρ で決まるが，

線幅が1 MHz 程度の連続発振狭帯域波長可変レーザーを光源に用いた吸収分光法の場合には，吸収の飽和を避けるためにレーザーパワーを数 μW まで弱めなければならない．また，実験的には，レーザー光を弱めたときに吸収率が変化しないかを必ず確認しておく必要がある．

3.3 様々な吸収分光計測法

3.3.1 近赤外から紫外域のレーザー吸収分光法

狭帯域波長可変レーザーを用いた近赤外から紫外域の吸収分光計測は，原子や分子の電子遷移を利用するものであり，一般に高感度である．この計測に従来から用いられている光源はリング色素レーザーであり，色素の選択と2倍高調波発生との併用により，近赤外から紫外域での狭帯域波長可変レーザー光が得られる．ただし，リング色素レーザーは極めて高価であり，また，調整・メンテナンスに熟練を要する点が欠点である．

これに対し，最近進歩が著しい半導体レーザーは，単一の素子で得られる波長可変範囲は狭いものの，測定対象粒子が必要とする波長に応じて素子を選べば，その波長範囲内ではリング色素レーザーと同等の線幅・出力のレーザー光が得られ，かつ，安価・メンテナンスフリー運転の点で利点を有する．従来は，主に近赤外域の半導体レーザーがプラズマ計測に利用されてきた．希ガスの準安定状態は近赤外域に吸収線を持ち，半導体レーザーを用いた密度測定は容易である．最近では，青色から紫色波長域における半導体レーザーの進歩が目覚しく，これらを用いると，基底状態金属原子密度などが計測可能である．さらに，高出力化が進む近赤外から赤色波長域の半導体レーザー光の2倍高調波を得ることにより，半導体レーザーとしては直接発振できない橙色から緑色波長域や，さらには紫外波長域がカバーされるようになってきており，今後，半導体レーザーは分光計測用の光源としてますます重要性を増すものと考えられる．

Fig. 5 は，近赤外の半導体レーザーを用いてプラズマ中の準安定状態原子による吸収を測定した例を示している．Fig. 5(a) はアルゴンプラズマにおける計測結果で，準安定状態 $4s[3/2]_2^o$ から $4p[3/2]_2$ への吸収（波長763 nm）のスペクトル広がり示している．ガウス分布でよくフィッティングされた吸収線の広がり幅から，ガス温度として770 K が求められる．Fig. 5(b) は，酸素プラズマにおける測定結果で，酸素原子の準安定状態 $5S_2^o$ から $5P_1$ への吸収線（波長777 nm）のスペクトル分布をあらわしている．この吸収線のスペクトル分布は単一のガウス分布ではフィッティングできず，温度840 K に対応するガウス分布と温度4300 K に対応するガウス分布の重ね合わせとなることがわかった．低温成分（840 K）と高温成分（4300 K）の起源は，それぞれ，酸素原子からの直接励起（ $O + e \rightarrow O(5S_2^o) + e$ ）および酸素分子からの解離性励起（ $O_2 + e \rightarrow O(5S_2^o) + O + e$ ）と考えらる．

Fig. 5 近赤外半導体レーザーを光源に用いた吸収分光法により吸収線のスペクトル分布を計測した例。(a)アルゴン原子の $4s[3/2]_2 \rightarrow 4p[3/2]_2$ 吸収線のプロファイル, (b)酸素原子の $5S_2 \rightarrow 5P_1$ 吸収線のプロファイル。

3.3.2 中赤外半導体レーザー吸収分光法

近赤外域には基底状態からの電子遷移による吸収線は存在しないが、波長帯を中赤外域に移すと、基底電子状態にある分子の振動回転状態間の吸収を測定することができる。この波長帯は鉛塩半導体レーザーによってカバーされている。鉛塩半導体レーザーは、室温動作しない点が実際的使用上の問題であるが、最近では、室温動作する量子カスケードレーザーを光源に用いた中赤外半導体レーザー吸収分光計測装置がシステムとして市販されるなど¹²⁾、汎用化に向けた動きが加速している。ほとんどの分子は中赤外域に振動回転遷移の吸収線を持つので、中赤外半導体レーザー吸収分光法は多様な分子状ラジカル密度が計測できる優れた方法であるといえる。

Fig. 6 は、板橋らによって SiH_4 プラズマに適用された中赤外半導体レーザー吸収分光計測の実験装置の構成を示しており¹³⁾、測定対象は SiH_3 ラジカル密度である。半導体レーザーの出力は、ホワイトセルによってプラズマ中を

Fig. 6 中赤外半導体レーザー吸収分光法による SiH_3 ラジカル密度測定のプロック図¹³⁾。

Fig. 7 真空紫外レーザー吸収分光法によるフッ素原子密度計測のための装置図。Reprint with permission from Appl. Phys. Lett.¹⁶⁾ Copyright 1999, American Institute of Physics.

多重回透過した後、検出器に導かれる。レーザー光の一部をエタロンおよび参照ガスに導いてその周波数掃引量および絶対波長をモニターする装置構成となっている。この吸収分光計測によって直接的に測定されるのは、特定の回転準位にある SiH_3 ラジカルの密度である。そのため、複数の回転状態の密度を測定し、回転温度を算出して全 SiH_3 密度を求めるか、特定の回転状態からの吸収線のドップラードから SiH_3 の並進温度を求め、それと回転温度が等しいとして全 SiH_3 密度が求められている。

3.3.3 真空紫外レーザー吸収分光法

軽元素の共鳴線はおおよそ 100 nm の真空紫外域にある。真空紫外波長可変レーザーに市販の装置は無いが、波長変換技術を駆使して研究室で真空紫外波長可変レーザー光を発生し、プラズマ計測に使用する取り組みがなされている。真空紫外レーザー光を発生させる方法としては、ガス媒質中での高次高調波発生や多光子共鳴混合¹⁴⁾と、水素ガス中などでのラマン散乱¹⁵⁾がある。

Fig. 7 は、橋らによる真空紫外レーザー吸収分光計測シ

Fig. 8 キャビティリングダウン吸収分光法の概念図.

システムを示しており、測定対象はフッ素原子密度である¹⁶⁾。1台のXeClエキシマレーザーにより2台の色素レーザーを励起し、色素レーザーの出力をキセノンガスのジェット中に混合照射すると、2光子共鳴4波混合過程によりフッ素原子の共鳴線に同調した波長95 nmの真空紫外波長可変レーザー光が得られる。プラズマを透過したレーザー光の強度を分光器を介して2次電子増倍管で検出している。光源が大掛かりであるだけでなく、光路の真空排気が必要な点およびキャビラリプレートと作動排気によってプラズマの真空を保持している点などでも極めて手のかかった実験である。

3.3.4 キャビティリングダウン吸収分光法

レーザー光がプラズマ中を1回だけ通過する通常のシングルパス配置では吸収率が観測下限を下回る場合、Fig. 6の装置のように、レーザー光を折り返してプラズマ中を多数回通過させる配置が取られる。しかしながら、それでも吸収率が観測できない場合には、共振器を利用した高感度化を図る必要があり、その代表がキャビティリングダウン吸収分光法¹⁷⁾である。キャビティリングダウン吸収分光法は、微量検出や化学反応解析などの分野でも最近広く導入されている。

キャビティリングダウン吸収分光法は、Fig. 8に示すように、高反射率ミラーからなる共振器の内側にプラズマを置き、共振器を構成するミラー面に垂直にレーザービームを入射する方法である。共振器の内側が真空のとき、共振器内の光子閉じ込め時間（リングダウン時間）は、ミラーの反射率を R 、共振器長を L として

$$\tau_0 = -\frac{L}{c \ln R} \quad (24)$$

で与えられる。例えば、 $R=99.98\%$ のミラーを用いて $L=1\text{ m}$ の共振器を構成した場合、 $\tau_0 \approx 8\text{ }\mu\text{s}$ のリングダウン時間が得られるが、これは、レーザービームが共振器内を1200回あまり往復していることに対応する。したがって、共振器内にプラズマをおけば、吸収長を数kmとする吸収分光測定を行うことができることになり、極めて高感度のラジカル密度測定が可能となる。

キャビティリングダウン吸収分光計測では、吸収率を測定するのではなく、吸収の結果生じるリングダウン時間の減少を測定する。共振器内に吸収媒質が存在することによ

り、リングダウン時間は以下のように短くなる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + c \frac{l}{L} \alpha \quad (25)$$

プラズマが有無のときの τ および τ_0 を測定し、 α からラジカル密度が算出される。この方法では、 τ_0 が長いときに高い測定感度が得られる。そのためには、反射率の高いミラーを使用する必要があることはもちろんだが、共振器内に真空窓をおくことはできないため、ミラーは真空容器内に設置することになる。プラズマで発生するラジカルによってミラー上に堆積が生じる場合やミラーが損傷される場合には、プラズマからのラジカルがミラーに到達しないようにガスの流れなどを制御する。

この方法には、光源にパルスレーザーを用いるタイプとcwレーザーを用いるタイプがある。cwレーザーを用いる場合には、共振器長がレーザー光波長に対して共鳴している瞬間（共振器を透過するレーザー光強度が最大となる干渉状態のとき）に光音響変調器を用いて入射レーザー光を高速遮断し、遮断後のレーザー光強度の時間変化を測定する。

3.3.5 共鳴ランプを光源に用いた吸収分光法

これまでレーザーを光源に用いた吸収分光計測について述べてきたが、ランプを光源に用いた吸収分光法¹⁸⁾も有用なプラズマ診断法であり、光源の整備に要する経費がレーザー吸収分光法より格段に低下する点で魅力がある。特に、真空紫外域での吸収分光法では、3.3.3で例を示したレーザー光源の整備は多大な負担であり、ランプ光源の簡便性が大きな利点となる^{19,20)}。

この方法に用いられるランプ光源は、共鳴ランプと連続波長ランプに大別される。代表的共鳴ランプ光源は市販のホローカソードランプであるが、独自の放電プラズマを光源に用いても同様の測定が可能である^{19,20)}。なお、これらの場合には、光源からの発光は多波長を含むので、受光側で注目する発光・吸収線の波長のみを分光して検出する措置が必要である（レーザー吸収分光法の場合には、プラズマの発光を取り除く目的以外では受光側での分光は必要ない）。

共鳴ランプを光源に用いる場合には、光源の線幅とラジカルの吸収線幅とが同等となり、狭帯域波長可変レーザーを用いた吸収分光法とは理論的取り扱いが若干異なる。共鳴ランプの線幅およびラジカルの吸収線幅より波長分解能が十分広い小型分光器を用いて透過光強度を分光検出する場合、吸収率は以下で与えられる。

$$A = 1 - \frac{\int_0^\infty I_0(\nu) \exp\{-\alpha(\nu)l\} d\nu}{\int_0^\infty I_0(\nu) d\nu} \quad (26)$$

ここで、 $I_0(\nu)$ はプラズマに入射するランプ光のスペクトル分布をあらわす。 $I_0(\nu)$ および $\alpha(\nu)$ が既知であれば、 $\alpha(\nu)$ に含まれる n_1 と A の関係を数値計算によって求めるのは容易である。 $\alpha(\nu)$ は、粒子温度 T_g を見積もれば (19) および (20) によって推定可能である。問題は $I_0(\nu)$ であり、そのスペクトル分布は光源プラズマ内での自己吸収の影響を強く受ける。ここでの自己吸収とは、光源プラズマ内のある点で発生した光が光源の外に出るまでの間に吸収される現象である。スペクトル分布の線中心に近いほど吸収が強いので、発生点でのスペクトル分布がガウス型であっても、光源の外に取り出されるスペクトル分布は中心部が平坦化されたり、さらには中心部がくぼむ分布になることがある。実際にはこのような変形したスペクトル分布を光源に用いているのにそれをガウス型と誤解して (26) を処理すると、ラジカル密度の算出値には桁違いの誤差が生じることになるので特に注意を要する。

3.3.6 連続波長ランプ光源を用いた吸収分光法

Xe ランプや D_2 ランプなどの連続波長ランプを光源に用いる場合には、(26) における $I_0(\nu)$ を定数とすることにより、吸収率は

$$A \approx 1 - \frac{1}{\Delta\nu_M} \int_{\nu_0 - \Delta\nu_M/2}^{\nu_0 + \Delta\nu_M/2} \exp\{-\alpha(\nu)l\} d\nu \quad (27)$$

となる。ただし、 $\Delta\nu_M$ は受光側で用いる分光器の波長分解能をあらわす。容易に使用できる小型分光器の場合、 $\Delta\nu_M \gg \Delta\nu_D$ のように波長分解能はドップラー幅に比べて広いので、原子の場合のように $\Delta\nu_M$ の範囲に単一の吸収線しか存在しない場合には、吸収率を観測するのは困難である。そのため、小型分光器と連続波長ランプ光源を用いた吸収分光法は、 $\Delta\nu_M$ の範囲内に多数のスペクトル線が密集して存在するため平均としてブロードな吸収が観測される分子の場合に用いられている^{21,22)}

3.4 レーザー誘起蛍光法

3.4.1 レーザー誘起蛍光法の原理

レーザー誘起蛍光法は、(17) におけるレーザー誘起蛍光 $h\nu'$ を受信するプラズマ計測法である。レーザー誘起蛍光法の模式的実験配置を Fig. 9 に示した。外部から波長可変レーザー光をプラズマ中に入射する。レーザー誘起蛍光はレーザービームの領域から当方的に放射されるため、プラズマの外に受光面積の小さな検出器をおくと、受光立体角が小さくなり、レーザー誘起蛍光を検出するのは困難である。したがって、通常は、レンズを用いて受光立体角を大きくし、焦点位置に検出器を設置する。このようにすると、レーザービームと検出光学系のイメージビームが交差する小さな体積からのレーザー誘起蛍光のみが検出されることとなるため、結果として空間分解された測定を行うことができる。レーザービームのサイズおよび検出器の受光面積を小さくすることにより、1 mm 未満の空間分解能

Fig. 9 レーザー誘起蛍光法によるラジカル密度計測の典型的実験配置。

を得ることは容易である。なお、レーザー誘起蛍光とは波長の異なるプラズマからの発光を除去するため、検出器の前には分光装置（干渉フィルターで十分な場合も多い）を設置する。

レーザー誘起蛍光信号の強度は、準位 2 の密度に比例し、

$$I_{23} \propto A_{23} n_2 \quad (28)$$

のようになる。ここでは、励起（吸収）線とは異なる波長のレーザー誘起蛍光を受信することを想定し、その遷移の遷移確率を A_{23} と記した。(28) の比例定数は、受光立体角の大きさ、検出光学系の透過率、分光装置の透過率、検出器の光電変換効率および増倍率などで決まる。 n_2 はレーザー励起しない場合の準位 1 の占有密度 $n_1^0 \approx n$ に比例するため、 I_{23} はラジカル密度の相対値を与える。

レーザー光が十分強く、 $S \gg 1$ であれば、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n$$

となり n_2 はレーザー強度に依存しない。実験的には、レーザー強度が測定実施期間内でに変化することがよくあるが、 $S \gg 1$ の条件で実験を行えば、信号強度はレーザー強度の変動に影響されないため、安定した測定を行うこと

ができる．一方、 $S \gg 1$ が満たされない条件では、レーザー誘起蛍光強度はレーザー光強度に依存するので、レーザーの安定動作またはレーザー強度の変動のモニターが必要となる．

3.3.3で述べたように、(16)であらわされる1光子吸収によって軽元素を励起するには真空紫外レーザーが必要であるが、一度に二つの光子を吸収することによって励起が生じる2光子吸収を用いると、市販の紫外波長可変レーザーを用いても軽元素の励起が可能となる．2光子吸収の断面積は小さいので、レーザー光の吸収を検出することは困難であるが、レーザー誘起蛍光は検出可能である．この方法は2光子吸収レーザー誘起蛍光法 (Two-photon absorption laser-induced fluorescence; TALIF) と呼ばれている．TALIFでは、励起レートはレーザー光強度の2乗に比例するので、十分な励起を得るために、通常、レーザー光をレンズで集光してプラズマに入射する．

3.4.2 レーザー誘起蛍光法とレーザー吸収分光法の得失比較

ここで、レーザー誘起蛍光法とレーザー吸収分光法の得失を整理・比較しておこう．まず、計測の時空間分解能であるが、時間分解能は光源に用いるレーザーのパルス幅で決まり、レーザー誘起蛍光法とレーザー吸収分光法で同等である．パルス発振波長可変レーザーを光源に用いれば、典型的に10 ns の時間分解能が得られる．空間分解能については、レーザー吸収分光法はレーザービームの光軸方向には空間分解能がなく、光軸に沿った平均密度しか求めることができないのに対し、レーザー誘起蛍光法は3次元の意味で空間分解能があり、局所的密度を求めることができる点で優れている．

次に、測定感度であるが、通常のシングルパス配置のレーザー吸収分光法では吸収が観測できない場合でも、レーザー誘起蛍光法は観測できるので、一般にはレーザー誘起蛍光法の方が感度が高いと言える．ただし、分光学の教科書には、レーザー誘起蛍光法を用いると1個の粒子でも検出可能と書かれているが、プラズマの計測の場合には、プラズマの発光が雑音になるため、S/N比の観点から、検出感度はそれほどまでには高いとは言えない．なお、レーザー吸収分光法の場合でも、キャビティリングダウン吸収分光法を用いれば感度が飛躍的に改善できることは3.3.4で述べたとおりである．

レーザー誘起蛍光信号が与えるのはラジカル密度の相対値であるが、レーザー吸収分光法では、吸収率からラジカル密度が絶対値として求まる点が利点である．レーザー誘起蛍光法の測定結果からラジカル密度の絶対値を求めるには、受信光学系の感度の絶対校正や他の絶対密度計測法との併用が必要となる．

3.4.3 レーザー誘起蛍光法によるプラズマの可視化

Fig. 9 に示した実験配置を用いると、レーザー誘起蛍光

(a)

(b)

Fig. 10 (a) 2次元レーザー誘起蛍光法によるプラズマ中のラジカル密度分布の可視化計測をマグネトロンスパッタリングプラズマに適用した例．(b) (a)に示した実験装置で測定されたTiおよびTi⁺密度の2次元分布．

の検出により局所的ラジカル密度が計測できる．しかしながら、プラズマ中のラジカル密度分布を測定するためには、観測位置をずらしながら測定を繰り返す必要があり、そのためには多大な時間と手間を要する．これに対し、レーザー光をシート状（幅が広く厚みの薄い形状）に整形し、密度分布を測定したい空間全域に入射することにより、ラジカル密度の空間分布を一度に可視化する方法が開発されている．典型的な実験装置構成と結果の一例をFig. 10に示した．これは、マグネトロンスパッタリングプラズマ中の金属原子の密度分布を測定するための装置で

ある。レーザー光の波長が測定したい粒子の共鳴波長に一致したとき、シート状のレーザー光の上にレーザー誘起蛍光の濃淡像が形成される。レーザー誘起蛍光の濃淡像は粒子密度分布の濃淡をあらわすため、その濃淡像をICCDカメラで撮影することにより金属原子密度分布の2次元像を一度に取得する方式である。マグネトロンスパッタリングプラズマ中の金属原子密度は空間分布が強く、その全体像を測定するために大変効率のよい実験方法である。Fig. 10(b)は、この方法で測定されたチタン原子密度とチタンイオン密度の比較であり、これらの結果と微細パターン内への埋め込み成膜特性との関係が議論されている^{23,24)}。

3.4.4 レーザー誘起蛍光法によるプラズマ諸量の測定

レーザー誘起蛍光法は、プラズマ中のラジカル密度以外の諸量の計測にも威力を発揮しており、ここではその例を示す。光源に狭帯域の波長可変レーザーを用いた場合には、レーザー励起のスペクトル（レーザー波長に対するレーザー誘起蛍光強度の変化）は検出された粒子のレーザー光軸に沿っての速度分布関数をあらわす。これは、運動する粒子群のうちドップラーシフトを経てレーザー波長を共鳴と感じる粒子のみがレーザー光を吸収して励起されるためである。ただし、レーザー光の強度が飽和レベルに達している場合には、励起スペクトルが飽和広がりによって変形する場合があるので注意を要する。速度分布関数は、レーザーの吸収スペクトルからも同様に求まるが、局所計測が可能なレーザー誘起蛍光法を用いた方が物理的に意味のある結果が得られる場合が多い。この方法を用いて、シース電界中でのイオン加速現象²⁵⁾、衝撃波誘起の粒子加熱現象²⁶⁾、スパッタリング放出粒子の衝撃緩和過程^{27,28)}、速度空間における衝突・波動現象の物理²⁹⁾などが調べられている。

レーザー波長を比較的広範囲で掃引して2原子分子の励起スペクトルを調べると、レーザー励起の下準位となるたくさんの回転準位の占有密度分布が求まり、(15)を参照して（ただし B_0 を下準位の回転定数 B_0'' に置き換える）そのボルツマンプロットを描けば、回転温度を求めることができる。2.4.2で述べたように、回転温度は発光分光計測によっても評価可能であるが、発光分光計測で求まるのは電子励起状態の回転温度である。レーザー誘起蛍光法を用いると電子・振動基底状態の回転温度を求めることができるので、粒子温度計測としての信頼性が高まる³⁰⁾。

イオン化ポテンシャルに近いエネルギー準位をリユドベルグ状態と呼ぶ。リユドベルグ状態は電界に対して敏感なシュタルク効果を示し、そのエネルギー準位構造を計測することによりプラズマ中の電界を求めることができる。レーザー分光法はリユドベルグ状態のエネルギー準位構造を調べるために利用でき、この方法は一般にレーザーシュタルク分光法と呼ばれている。代表的な方法のひとつは、レーザー励起により誘起されるプラズマの電離バランスの

変化をプラズマ中に挿入した電極の電圧-電流特性の変化として検出するオプトガルバノ法³¹⁾であるが、非接触計測で無いという欠点がある。リユドベルグ状態は放射寿命が長く、そこからのレーザー誘起蛍光を検出することはできないが、衝突遷移後に生じる蛍光を検出するレーザー誘起衝突蛍光法を用いると非接触計測が可能である^{32,33)}。また、最近、衝突遷移が生じない低ガス圧プラズマでもリユドベルグ状態のエネルギー準位構造を測定可能なレーザー誘起蛍光減光法と呼ばれる方法が開発された³⁴⁻³⁸⁾。これらの方法を用いて、主にプラズマ-固体間のシース部における電界構造が調べられている。

4. おわりに

分光学的方法を用いたプラズマ診断技術に関して網羅的に解説した。紙面の制約もあり、個々の診断技術についての詳しい説明を省略した部分もあることをご容赦願いたい。筆者は、2006年から2007年にかけて、発光分光法³⁹⁾およびレーザー応用プラズマ分光計測⁴⁰⁾に関する講習会テキスト、および、最新レーザー技術を用いたプラズマ診断技術に関する解説⁴¹⁾を書いているので、それぞれに関する詳しい説明についてはそれらも参照いただけると幸いである。また、プラズマの発光分光計測に関する解説書⁴²⁾、および、最近出版されたプラズマ診断技術全般に関する総合的解説書⁴³⁾についても是非参照されたい。

本稿で紹介したプラズマ診断技術のうち、特に3章で述べた能動的プラズマ計測技術は、最近15年程度の間に著しく研究が進められたものであり、プロセスプラズマに関する研究室レベルでの基礎研究で活用され、プラズマ中の基礎過程解明に貢献してきた。一方、プラズマ診断技術の分野での工業的観点から見た主要な課題のひとつは、工場稼働するプラズマプロセス装置の管理に用いることのできるプラズマモニタリング技術の開発である。2章で述べた発光分光法は、簡便性などからプラズマモニタリング技術としての適用性に優れているが、一方、得られる情報の信頼性が低いなどの問題点がある。今後は、能動的分光法を使用しやすい形で装置化し、プラズマモニタリングツールとして産業界に提供する努力が必要と考えられる。

参考文献

- 1) H. R. Griem: *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1964).
- 2) H. R. Griem: *Principles of Plasma Spectroscopy* (Cambridge University, Cambridge, 1997).
- 3) T. Fujimoto: *Plasma Spectroscopy* (Clarendon, Oxford, 2004).
- 4) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Material Processing, 2nd Edition* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2005).
- 5) 後藤基志, 村上 泉, 藤本 孝: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 45 (2004).

- 6) J. W. Coburn and M. Chen: J. Appl. Phys. **51**, 3134 (1980).
- 7) J. Osaka, M. Senthil Kumar, H. Toyoda, T. Ishijima, H. Sugai, and T. Mizutani: Appl. Phys. Lett. **90**, 172114 (2007).
- 8) M. V. Malyshev and V. M. Donnelly: Phys. Rev. E, **60**, 6016 (1999).
- 9) M. Aramaki, K. Kato, K. Sasaki, K. Kadota, M. Goto, S. Muto, and S. Morita: *Proceedings of the Joint Conference of ESCAMPIG16 and ICRP5*, **1**, 209 (2002).
- 10) B. A. Cruden, M. V. V. S. Rao, S. P. Sharma, and M. Meyyappan: J. Appl. Phys. **91**, 8955 (2002).
- 11) 霜田, 矢島, 上田, 清水, 粕谷: 量子エレクトロニクス (上) (裳華房, 1972).
- 12) J. Röpcke, G. Lombardi, A. Rousseau, and P. B. Davies: Plasma Sources Sci. Technol. **15**, S148 (2006).
- 13) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada, and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 585 (1990).
- 14) S. Svanberg: *Atomic and Molecular Spectroscopy* (Springer, 1992).
- 15) H. F. Döbele: Plasma Sources. Sci. Technol. **4**, 224 (1995).
- 16) K. Tachibana and H. Kamisugi: Appl. Phys. Lett. **74**, 2390 (1999).
- 17) K. W. Busch and M. A. Busch eds.: *Cavity-ringdown spectroscopy* (American Chemical Society, 1999).
- 18) A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, 1961).
- 19) K. Sasaki, Y. Kawai, and K. Kadota: Rev. Sci. Instrum. **70**, 76 (1999).
- 20) S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, M. Ito, and K. Yoneda: Appl. Phys. Lett. **75**, 3929 (1999).
- 21) H. Toyoda, M. A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson, and J. E. Lawler: J. Appl. Phys. **75**, 3142 (1994).
- 22) J. P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly, and N. Sadeghi: Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 423 (1998).
- 23) N. Nafarizal, N. Takada, K. Shibagaki, K. Nakamura, Y. Sago, and K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L737 (2005).
- 24) N. Nafarizal, N. Takada, K. Nakamura, Y. Sago, and K. Sasaki: J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 2206 (2006).
- 25) G. D. Severn, X. Wang, E. Ko, and N. Hershkowitz: Phys. Rev. Lett. **90**, 145001 (2003).
- 26) R. Engeln, S. Mazouffre, P. Vankan, D. C. Schram, and N. Sadeghi: Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 595 (2001).
- 27) W. Z. Park, T. Eguchi, C. Honda, K. Muraoka, Y. Yamagata, B. W. James, M. Maeda, and M. Akazaki: Appl. Phys. Lett. **58**, 2564 (1991).
- 28) K. Shibagaki, N. Nafarizal, and K. Sasaki: J. Appl. Phys. **98**, 043310 (2005).
- 29) F. Skiff: IEEE Trans. Plasma Sci. **34**, 1548 (2006).
- 30) K. L. Steffens and M. A. Sobolewski: J. Appl. Phys. **96**, 71 (2004).
- 31) D. K. Doughty and J. E. Lawler: Appl. Phys. Lett. **45**, 611 (1984).
- 32) K. E. Greenberg and G. A. Hebner: Appl. Phys. Lett. **63**, 3282 (1993).
- 33) Y. W. Choi, M. Bowden, and K. Muraoka: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1459 (1996).
- 34) U. Czarnetzki, D. Luggenhölscher, and H. F. Döbele: Phys. Rev. Lett. **81**, 4592 (1998).
- 35) K. Takizawa, K. Sasaki, and A. Kono: Appl. Phys. Lett. **84**, 185 (2004).
- 36) K. Takizawa, A. Kono, and K. Sasaki: Appl. Phys. Lett. **90**, 011503 (2007).
- 37) E. V. Barnat and G. A. Hebner: Appl. Phys. Lett. **85**, 3393 (2004).
- 38) U. Czarnetzki and K. Sasaki: J. Plasma Fusion Res. **83**, 215 (2007).
- 39) 佐々木浩一: 応用物理学会第17回プラズマエレクトロニクス講習会テキスト (2006).
- 40) 佐々木浩一: プラズマ・核融合学会第19回専門講習会テキスト (2006).
- 41) 佐々木浩一: プラズマ・核融合学会誌 **83**, 573 (2007).
- 42) 山本 学, 村山精一: プラズマの分光計測 (学会出版センター, 1995).
- 43) プラズマ・核融合学会編: プラズマ診断の基礎と応用 (コロナ社, 2006).

PROFILE

佐々木浩一 名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 准教授
 [略歴] 1987年名古屋大学工学部電気学科卒業, 1991年名古屋大学大学院工学研究科電気工学・電気工学第2および電子工学専攻修了 (工学博士), 同年名古屋大学工学部助手, 2001年名古屋大学大学院工学研究科助教授, 2007年より現職. [専門] プラズマ応用工学, レーザーアブレーション.

ション.