高 E/n 放電空間における振動準位の高い $N_2(C^3\Pi_u)$ の生成過程

学生員 細貝 則夫、正員 湯本 雅恵、正員 堺 孝夫 (武蔵工業大学)

Generation Process of High Vibration Level of $N_2(C^3\Pi_u)$ in Discharge of High E/n RegionNorio Hosokai, Student Member, Motoshige Yumoto, Member, and Takao Sakai, Member
(Musashi Institute of Technology)

The authors have studied on generation processes of $N_2(C^3\Pi_u)$ in discharge of high E/n region. In this investigation, the spatial distribution of N_2 Second Positive Bands was measured and was compared with the calculated results obtained by the Monte-Carlo method. From the results, it is suggested that $N_2(C^3\Pi_u)$ was generated by any processes including direct excitation from the ground state. To confirm the generation process except the direct one, time after glow method was used.

As a result, slow decay component on intensity of N_2 Second Positive Bands was detected. Its relaxation time was about 0.5ms. The relaxation time is similar to the effective life time of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Then, in discharge of high E/n region, it is shown that the rate of $N_2(C^3\Pi_u, v'=3,4)$ generated by re-excitation process of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mutual collision is high.

キーワード：高 E/n 、 $N_2(C^3\Pi_u)$ 、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 衝突再励起、タイムアフタグロー法Keywords: high E/n , $N_2(C^3\Pi_u)$, re-excitation by $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mutual collision, time after glow method

1. はじめに

半導体製造や金属・高分子材料の表面改質、或いは NO_x 等の有害物質の除去・分解において、放電・プラズマの利用が広がっている。中でも近年は、低い気圧中でプラズマ密度を高める為に、ECR 放電や誘導結合放電等が広く用いられるようになってきている⁽¹⁾。

著者等は、パッシェン曲線において、放電開始電圧が最小となる nd 積(n :粒子密度、 d :電極間距離)よりも nd の値が小さい領域の放電を利用して、高分子材料の表面改質を行ってきた⁽²⁾。この領域で放電を維持する為には、数千 Td もの高い換算電界 E/n (E :電界)が必要となる。よって電子エネルギーが通常のグロー放電よりも高くなり、100 eV 以上の平均エネルギーになる場所もある事がシミュレーションによって示されている⁽³⁾。一般に、放電に試料をさらすと、高分子材料表面には酸素原子を含む極性基が導入されるが、このような放電を利用すると、その導入量が多くなることを筆者等は報告してきた⁽²⁾。また、雰囲気が酸素中での処理に比べ、窒素中に微量の酸素が含まれている場合に、特に多くの極性基が導入される事も合わせて報告してきた⁽²⁾。したがって反応過程において、窒素が重要な振る舞いをしている事が予想される。

図 1 に窒素分子の基底状態から代表的な励起準位への電子衝突断面積を示す⁽⁴⁾。図より、電子エネルギーが高いと $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位への電子衝突断面積は、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位

や $N_2(B^3\Pi_g)$ 準位への電子衝突断面積よりも大きくなる事が分かる。したがって、高 E/n 領域の放電空間では、多くの高い励起準位の分子が生成しているはずである。ところで、価電子のエネルギーが高い程、化学反応が進み易い事はよく知られている。これは、著者等が行った高分子材料の表面改質において、高 E/n 領域の放電により、表面に多くの極性基が導入された結果と一致する⁽²⁾。

ところで、高 E/n 領域の放電では、電子エネルギーが場所によって大きく異なる結果が得られており⁽³⁾、電極間

図 1. 窒素分子の主な励起準位への電子衝突断面積⁽⁴⁾
Fig.1. Cross sections for electronic excitation from the ground state to $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$ and $N_2(C^3\Pi_u)$ ⁽⁴⁾

の位置によって生成過程や生成量の異なる可能性がある。そこで本研究では、エネルギー状態の高い $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位に着目し、これらの可能性を解析する事を目的とする。

2. 実験方法及び結果

<2-1>計算手法と測定波長 図1に示した基底状態から $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位への電子衝突断面積⁽⁴⁾と、モンテカルロ法を用いて求めた各位置における電子エネルギー分布より、直接励起による $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成数密度分布を計算する。計算の手順と用いた断面積は前報と同一であるが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、簡単に計算過程をまとめる。計算は、軸方向と径方向の2次元で行い、径方向に対しては、境界は設けていない。陽極表面では、電子の反射と二次電子の発生を境界条件として考慮している。

先ず、電極間の電界分布を初期条件として与え、電子の運動を10 ps 毎に計算を繰り返し、陰極から初期電子として1,000個の電子を放出させ、それぞれの挙動を追跡した。また、空間で発生した電子は発生点から同様の計算を行い、空間から無くなるまで追跡した。ここで、電極間を80分割し、それぞれの空間における電子のエネルギーと運動方向、および個数を計数し、個数分布と、それぞれの位置におけるエネルギー分布を得た。なお、衝突の判定には、電子と窒素分子との衝突による運動量移行と電離の断面積のほかに電子衝突断面積の値が大きな解離、さらに5種の励起反応を考慮した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

電子の追跡が終了した後、空間で発生したイオンの運動を計算した。この場合、イオンを剛体球として衝突判定をした。なお、イオンの場合には計算時間の都合から、計算を1 ns 間隔とし、各位置におけるエネルギーとその運動方向だけを計数した。

以上の計算により、電子の空間における相対的な個数分布、それぞれの位置における個々の電子のエネルギーと運動方向とが求まる。ここで、陽極表面で電流連続の式を用い、測定結果と合うように、電子の数密度を決定し、全空間の電子数密度分布を求めた。次に、イオンの計算結果を利用し、空間においても電流連続が満たされるようにイオンの数密度が決まる。最後にこの結果から、ポアソンの

式を用い、電界分布を算出し、初期条件として与えた電界分布との比較を行う。計算開始時の電界分布と終了時の分布との差がいずれの位置においても最大で5%以上の場所が無くなるまで計算を繰り返し、定常分布とした。

ところで、 $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の放射寿命は 10^{-8} s 程度⁽⁷⁾である。したがって本研究で用いる20 Pa 程度の圧力では、 N_2 2nd Positive Bands ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)の光の測定により得られる発光強度分布はその生成分布と同等と見なす事ができる。測定には、他のスペクトルと重ならず、複数の振動準位間の遷移を測定しやすい $\Delta v = -2$ 系列の 2nd Positive Bands (波長364.1~380.4 nm)を用いた。

<2-2>実験装置及び実験条件 図2に示す実験装置により、2nd Positive Bands の電極間の発光強度分布を測定する。電極の一方には、高 E/n 領域の放電を定常的に維持する為、深さ10mmの窪みを設けてある⁽⁸⁾。

実験条件は、気圧20Pa、窪み部分の電極間距離20mm、放電電流8mA一定とした。この条件は、前述の表面処理において、多量の極性基を短時間で導入できる条件である。

光計測にはレンズを用い、レンズの焦点距離が各波長においてモノクロメータの入射スリット上になるように調整した。したがって、放電空間における電極軸方向の位置分解能はスリットの幅とほぼ等しく、0.5 mm 程度である。

<2-3> $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の電極間分布 モンテカルロ法で計算した、直接励起による $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成数密度分布を図3に、2nd Positive Bands の発光強度分布の測定結果を図4にそれぞれ示す。図4において、10 mm の点で分布に不連続が認められる。これは、高 E/n 領域の放電を定常的に維持する為に窪み電極を用いており、電極間全体の発光強度分布は陰極側の分布と陽極側の分布とを別々に極性を変えて測定して得たためである。平板電極側を負にした場合、視覚的に発光領域が円柱状ではなく、わずかに窪みの形状に依存し、平板側の方にすそが広がっていることがこのような分布の食違いの原因である。なお、発光計測においてバックグラウンドは、何れの場合も250cps 程度である。

図4(a)の2nd Positive Bands ($v'-v''$)=(0-2)は、図3の直接励起の分布とほぼ同様の分布を示す。それに対し、図4(b)の2nd Positive Bands ($v'-v''$)=(3-5),(4-6)の分布は、直接励起の分布とは異なり、陰極近傍で増加する。2nd Positive Bands ($v'-v''$)=(1-3),(2-4)はその中間的な分布を示し、図3 とほぼ同様の傾向を示すが、陰極近傍で増加する傾向も認められる。つまり、振動準位の低い場合には、シミュレーションにより求めた分布と同様の分布になるが、高くなるにしたがって明らかに違う分布を示す。よって、振動準位の高いレベルへの励起は、直接励起以外の過程を考える必要がある。

3. 検討

予想される直接励起以外の $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位への生成過程の1つに、窒素準安定励起分子の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突

図2. 発光強度分布測定装置

Fig. 2. Measurement system for spatial distribution of radiation

図3. 直接励起による $N_2(C^3\Pi_u)$ の生成分布の計算結果
Fig.3. Calculated spatial distribution of $N_2(C^3\Pi_u)$ generated by direct excitation

(a) $(v'-v'') = (0-2)$ and $(1-3)$

(b) $(v'-v'') = (2-4)$, $(3-5)$ and $(4-6)$

図4. 2nd Positive Bands の発光強度分布
Fig.4. Spatial distribution of 2nd Positive Bands

による再励起が挙げられる。これは、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位が $7.3\text{ms} \sim 2.1\text{s}$ ⁽⁷⁾と放射寿命が長く、空間に蓄積しやすいため、Piper 氏⁽⁹⁾、Nadler 氏⁽¹⁰⁾等多くの研究者により、その可能性が指摘されているからである。そこで $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位の長い放射寿命を利用し、タイムアフタグローにおける発光減衰の測定により、その過程が本研究で扱う、気圧が低く、高い E/n の領域で生じている可能性を検討する。

<3-1>タイムアフタグロー法 $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位への励起が直接励起のみによって生成していれば、放電を遮断した後の 2nd Positive Bands の発光は、 $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の放射寿命の 10^{-8}s 程度⁽⁹⁾で減衰するはずである。これに対し、実験に用いた 20Pa の圧力では、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位の実効寿命は $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{s}$ 程度⁽¹¹⁾である。よって放電遮断後も $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位が $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突により再生成するとすれば、2nd Positive Bands の発光は図5に示す様に、 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{s}$ 程度の緩和時間で減衰するはずである。そこで緩やかな発光減衰の緩和時間を求め、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位の実効寿命と比較する事により、予想した過程を検討できると考えられる。

なお、放電遮断後の $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=1,2)$ 準位の存在とその数の減少の速さを確認する為に、NO(濃度 100ppm)をプローブガスとして混入し、その γ Bands ($v'-v'' = (0-0), (1-0)$)の発光減衰を測定する⁽¹²⁾。測定気圧は 20Pa なので、 100ppm はプローブガスとしては少し濃度が高いが、減衰の速さを確認するためには問題無いと判断した。

図6に放電遮断後の発光を測定する回路を示す。この回路により、 10^{-7}s 程度の時間で、放電を遮断できることを確かめた。放電遮断後数 μs の間、電流は減衰振動したが、これは測定系に原因のある事を確かめてあり、以下の解析では $100\mu\text{s}$ オーダの変化に着目する為、ここでは問題無しとして検討を進める事とした。

なお、発光減衰の測定ではその強度が弱くなる為、レンズを用いても十分な位置分解を得る事が困難であった。そこで図4より、陰極近傍の特徴は 7mm 程度にまで広がっ

図5. 予測される 2nd Positive Bands の減衰波形
Fig.5. Expected decay curve of 2nd Positive Bands

せず、ここではグラフの傾きから直接算出した。図には近似直線とその実験式を振幅 mV、時間 ms の単位で記入してある。減衰波形より求めた緩和時間の値を表 2 に示す。

表 2 より NO の γ Bands の緩和時間はおよそ 0.3 ms である。表 1 の値と比べて多少小さな値になったが、前述のようにプローブガスとしての混入量としては 20 Pa の条件で 100 ppm の値は少し濃度が高いため、NO による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位の脱励起が進行し、NO を混入しない条件で得られた表 1 の値よりも小さくなったものと考えられる。 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位の実効寿命は気圧と容器の大きさで決まるが⁽¹¹⁾、本実験条件では $10^{-4} \sim 10^{-3}$ s 程度と予想される。表 2 の結果とあわせて、表 1 で示された値は、ほぼそれと同程度と判断した。

図 9. NO の γ Bands ($v'-v''$)=(0-0)の発光減衰波形
Fig.9. Decay curves of NO γ Bands ($v'-v''$)=(0-0)

表 2. NO の γ Bands の緩和時間

Table 2. Relaxation time of NO γ Bands

$v'-v''$	0-0(= $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=1)$)	1-0(= $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=2)$)
陰極側	0.30 ms	0.26 ms
陽極側	0.28 ms	0.28 ms

<3-3> $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ による $N_2(C^3\Pi_u)$ の振動準位間生成比率 以上より放電遮断後に 0.5 ms 程度の緩和時間で観測される現象が、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突再励起による $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成によるものと判断した。

次に、図 5 に示したように、2nd Positive Bands の減衰波形の緩やかな減衰部分を $t=0$ に外挿した値と、定常放電時の発光強度との比を求めた。この値は、定常放電での $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成量全体に対する、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突による生成割合と判断し、振動準位間の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位による生成比率として、表 3 に百分率で算出した値を示す。表の空欄は、緩やかな発光減衰の変化がわず

表 3. $N_2(C^3\Pi_u)$ の各振動準位の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 同士の衝突再励起による生成比率 (単位:%)

Table 3. Generation rate of $N_2(C^3\Pi_u, v')$ by re-excitation process of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ mutual collision (%)

$N_2(C^3\Pi_u, v')$	0	1	2	3	4
陰極側	8	5	4	11	16
陽極側	—	—	5	11	13

かなため、緩和時間が求められなかったためである。表 3 より、振動準位の低い場合には、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突による再励起の割合は小さく、特に陽極近傍ではその寄与が小さいと判断できる。それに対して、振動準位が高い $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位になると、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位による衝突再励起の寄与の割合が大きくなる傾向が伺える。この傾向は陰極近傍、陽極近傍いずれの場合にも同様の傾向で、その値は 10%を超える。

本研究で取り扱った高い E/n の条件での放電を維持するための気圧として、20 Pa で実験を行ったが、このよう気圧においても、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位による衝突再励起の寄与が大きいと判断できる。

4. まとめ

高 E/n 領域の放電を用い高分子材料の表面処理をする、多くの極性基が材料表面に導入される。この原因の一つとして、この放電空間には多くの励起分子が生成することが予想されている。そこで、 $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成過程に着目し、解析を行った。

まず、 N_2 2nd Positive Bands の各振動準位間の遷移による発光強度分布の測定結果とモンテカルロ法を用いたシミュレーションによる基底状態からの電子衝突による直接励起による生成分布の計算結果とを対比した。その結果、振動準位 $v'=0$ の励起準位 $N_2(C^3\Pi_u)$ の生成分布は計算結果と一致するが、振動準位の高い $v'=3,4$ の $N_2(C^3\Pi_u)$ は直接励起以外の生成過程の割合が多い事が示唆された。

そこでタイムアフタグロー法を用い、 N_2 2nd Positive Bands の発光減衰を測定した。その結果、放電を遮断した後 10^{-6} s 程度の速い減衰と 10^{-4} s 程度の緩やかな減衰とが観測された。NO を混入させた場合に観測される γ Bands の発光減衰の緩和時間とを対比した。

その結果、緩やかな減衰をもたらす原因として、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 準位同士の衝突再励起による $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成が、本実験のような気圧の低い条件においても無視できない過程であることを確認した。また、高い E/n 放電の特徴である、電極間の位置による電子エネルギーの大きな違いとの関連は見出せなかったが、電極間全体にわたり、高い振動準位($v'=3,4$)の $N_2(C^3\Pi_u)$ 準位の生成においてこの過程の寄与の高い事が示された。

(平成 13 年 4 月 12 日受付、平成 13 年 9 月 28 日再受付)

文献

- (1) 寒川: 「サブミクロンを加工し埋めるプラズマプロセス技術」 電学誌, Vol.117, No.2, pp.98-103 (1997)
- (2) 星野, 湯本, 堺: 「低気圧放電による PTFE の表面処理における窒素準安定励起分子の効果」 電学論 A, Vol.115, No.4, pp.357-362 (1995)
- (3) M.Yumoto, Y.Kuroda and T.Sakai: "Electron energy distribution of glow-like discharge in nitrogen at very high E/n condition" J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.24, pp.1594-1600 (1991)
- (4) A. V. Phelps: Filename is "electron.dat" in the subdirectory "electron-cross.dir". (1994)
- (5) 山城, 湯本, 堺: 「高 E/n 窒素放電中の再結合による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 生成過程の解析」 電学論 A, Vol.119, No.11, pp.1349-1354 (1999)
- (6) S.Kawada, M.Yumoto and T.Sakai: "Simulation of Formation and Elimination of Metastable Molecules in N_2 gas Discharge under High E/n" 電学論 A, Vol.116-A, No.11, pp.982-987 (1996)
- (7) Forrest R. Gilmore, Russ R. Laher and Patrick J. Espy: "Frank-Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems" J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.21, No.5, pp.1005-1107 (1992)
- (8) 堺, 矢島, 湯本: 「pd の小さい領域における火花開始電圧の測定」 電学論 A, Vol.101, No.11, p.591 (1981)
- (9) L. G. Piper: "State-to-state $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ energy-pooling reactions. I. The formation of $N_2(C^3\Pi_u)$ and the Herman Infrared system" J. Chem. Phys., Vol.88, No.1, pp.231-239 (1988)
- (10) I. Nadler and S. Rosenwaks: "Studies of energy transfer processes in triplet states of N_2 . I. Energy pooling by vibrationally selected $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ molecules" J. Chem. Phys., Vol.83, No.8, pp.3932-3940 (1985)
- (11) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 「 N_2 ガス中における電離電流(VII.準安定励起粒子の拡散と反射)」 電学論 A, Vol.113, No.6, pp.453-460 (1993)
- (12) L. G. Piper, L. M. Cowles, and W. T. Rawlins: "State to state excitation of $NO(A^2\Sigma^+, v'=0, 1, 2)$ by $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=0, 1, 2)$ " J. Chem. Phys., Vol.85, No.6, pp.3369-3378 (1986)
- (13) 真壁, 森: 「 N_2 放電中の励起分子の脱励起機構について」 放電研究, No.95「放電によるオゾンの生成とその利用に関する基礎的研究」, pp.39-44 (1983)

細貝 則夫

(学生員) 1974 年生まれ。1999 年 3 月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。2001 年 3 月同大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月、春日電機株式会社入社、現在に至る。

湯本 雅恵

(正員) 1950 年生まれ。1978 年 3 月武蔵工業大学大学院後期博士課程修了。同年 4 月同大学工学部助手。1995 年 4 月同大学工学部教授、現在に至る。工学博士。主として E/n の高い領域の放電現象の解析、及び表面物性に関する研究に従事。放電学会会員、IEEE 会員。

堺 孝夫

(正員) 1931 年生まれ。1958 年 3 月東北大学大学院修士課程修了。1966 年 4 月武蔵工業大学工学部教授。武蔵工業大学工学部長、電気学会 A 部門長などを歴任し現在に至る。工学博士。主として高分子材料の劣化や表面処理及び放電化学の研究に従事。応用物理学会会員、放電学会会員、IEEE Fellow。