無声放電を用いた KrF*エキシマ生成における 希釈ガスの効果について

学生員 波多野 圭 (武蔵工業大学)
正員 湯本 雅恵 (武蔵工業大学)
正員 堺 孝夫 (武蔵工業大学)

Effect of Buffer Gas on Generation of KrF* Excimer Using Silent Discharge

K.Hatano, Student Member, M.Yumoto, Member, and T.Sakai, Member
(Musashi Institute of Technology)

Excimer sources which emit UV or VUV ray in the energy range of 5-10eV have a number of interesting applications. Especially, it is expected to apply photochemical reactions, for example, the photolytic deposition on semiconductor, because they are possible to cut most chemical bonds without any thermal reaction. Recently excimer lamp is paid attention to use at the large area surface modification.

In the case of excimer lasers, He, Ne or He/Ne diluent are generally used as a buffer gas for forming inverted population and stable laser operation. On the other hand, buffer gas plays an important role on excimer generation via three body reaction. As a silent discharge holds back to turn into an arc discharge, it is expected that dominant effect of buffer gas will be shown on excimer generation via three body reaction.

In this paper, effect of buffer gas on excimer generation is studied using some rare gases(Ar, He, Ne and Kr) as a diluent. As a result, intense excimer KrF* radiation was observed in Ar or Kr diluent. For this reason, energy level in buffer gases is important factor on excimer generation. Then, it is concluded that contribution on excimer formation of buffer gas is mainly absorption of surplus energy on three body reaction.

キーワード：エキシマ，無声放電，希釈ガス，余剰エネルギー

1. まえがき

エキシマからの放出光(紫外光および真空紫外光)は高い光子エネルギーを持つため、光化学反応を利用する分野への応用が期待されている⁽¹⁾。そこで、これら応用のために、狭い波長領域で発する高出力・高効率紫外光源が必要とされ、研究開発が行われている。

光源としてはコヒーレント光を発するレーザと、インコヒーレント光を発するランプが挙げられる。エキシマレーザでは広い面積の表面処理が困難であるのに対し、エキシマランプでは広い面積の照射が可能で⁽¹⁾、エネルギー効率が10%程度と高いことが特徴である。エキシマランプ光源の代表的な励起方式として、比較的安価で簡便な無声放電や、マイクロ波放電を用いる方法がある。

これらエキシマの生成には、高密度、高エネルギーの電子が要求される。このため放電エキシマレーザにおける原料ガスには、希釈ガスとしてHe, Ne等を90%以上とし、エキシマを形成する主ガスを 10^{-1} ~数%程度混合するのが一

般的である。He, Ne等の希ガス中での放電では、付着や解離による電子の損失やエネルギー吸収がないため、電子は十分なエネルギーを持つまで弾性衝突し続け、電子のエネルギーを高くすることが期待できる。また、レーザ動作には安定な放電が要求されることから、放熱のためHe, NeもしくはHe/Ne混合ガスが用いられる。

その一方で、希釈ガスはエキシマ生成の主過程である三体衝突反応において、第三体として反応に加わり余剰エネルギーを吸収する働きも大きい。無声放電はアーク放電に移行するのを抑制する特徴を有するため、レーザで問題となる熱的な動作の不安定性より、むしろ三体衝突反応過程が特性を大きく支配すると予想される。著者等の以前の実験で、無声放電を用いたKrF*エキシマ光源においてエキシマ光出力は、希釈ガスにHeを用いた場合よりArを用いた方が大きかった。この要因として、エキシマ生成の主過程である三体反応における余剰エネルギーの吸収効果の違いに起因していると予想した。

エキシマランプの工業的な利用を考えると、高出力・高

効率化が望まれる。これらを実現するには、エキシマ生成に関して、設定パラメータ（気圧、ギャップ長、ガス混合比）を最適に制御すると同時に、エキシマ生成力学に関する詳細な知識が重要である。

そこで、本稿では、希釈ガスとして外殻電子が種々のエネルギーレベルを持つ数種の希ガスをを用いた場合、その励起のしきい値の違いによる各種イオンの生成量変化、および三体反応における余剰エネルギーの吸収効果の違いによるエキシマ生成量変化を電気的特性およびエキシマ光出力特性から測定し、エキシマ生成における希釈ガスの効果について検討を行う。

2. エキシマ生成について

＜2・1＞ エキシマ エキシマ(excimer)とは、励起状態でのみ結合し、基底状態では解離単位を持つ分子のことである。通常安定な電子配置構造を持ち反応性に乏しい希ガス原子に外部から何らかのエネルギーを与え希ガス励起原子又は希ガスイオンが生成されると他の粒子との反応性が著しく増加して励起分子エキシマを形成する。

放電空間中において、 KrF^* の生成は、主に電子とガス粒子の衝突により希ガス励起原子(Kr^*)、希ガスイオン(Kr^+)、ハロゲンイオン(F^-)が発生し三体衝突反応を経て行われる。 KrF^* 形成の反応式において、 Kr^* による反応過程より Kr^+ を経る反応過程が支配的であるとの報告もあるので⁽²⁾、ここでは次の3つの式に示す。

エキシマの寿命は数 ns と極めて短く、直ちに基底状態に遷移し、(4)式で示すように、その励起エネルギーを発光の形で放出する。

＜2・2＞ 無声放電 エキシマの形成のための式(1)、(2)の反応のしきい値は、それぞれ 14eV、2.7eV と高いエネルギーを持った電子が必要である。さらに式(3)で示されるように三体衝突過程を経由することから、高い圧力中での放電が望ましい。そこでオゾン生成で実績のある無声放電の利用を考えた。

無声放電は、電極間に少なくとも1つの誘電体が存在する電極に、交流などの時間的に変化する電圧を印加したときに生じる部分放電である。電界からエネルギーをもらった電子雪崩がストリーマに成長し、電極間を進展する。ストリーマによって運ばれた電荷は誘電体に蓄積し、印加電界を打ち消しストリーマは消滅する。このため、個々の放電はアークに移行したり、電極表面の局所に集中すること

がなく、大気圧以上でも安定なパルス放電が電極面全域にわたって均一に繰り返し形成される。また、ストリーマ先端の電界によって、空間の平均電子エネルギーは 5~10eV に達するといわれ⁽³⁾、エキシマを形成するイオンや励起粒子の生成に有効である。

＜2・3＞ エキシマ形成における希釈ガスの効果について

エキシマ生成において、F⁻供給源としては、F₂を直接利用することは危険性が高いので、表1を参考に CF₄よりも解離付着断面積が大きい理由から SF₆と Kr を主ガスとして使用する。なお、表1の反応で SF₆の解離付着のしきい値 2.7eV に対し、CF₄は約2倍であるが、断面積の最大値が3桁違うことに着目した。

表1. SF₆と CF₄の解離付着断面積⁽⁴⁾

Table 1. Dissociative attachment cross section of SF₆ and CF₄

反応過程	断面積の最大値 [cm ²]
$e + SF_6 \rightarrow SF_5 + F^-$	6×10^{-16}
$e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F^-$	6×10^{-19}

希釈ガスに要求される働きとしては、電子エネルギーを高くし、さらに三体反応における余剰エネルギーを吸収することが重要となろう。式(3)の三体反応において、それぞれ粒子の持つポテンシャルエネルギーと図1における KrF エキシマ(B-X)のポテンシャルエネルギー(5eV)を参考にすると、第三体(M)である希釈ガスが吸収すべき余剰エネルギーは、下式から約 11.7eV となる。

ここでΔはMの持つ内部エネルギーを示す。11.7eVの余剰なエネルギーは運動エネルギーとして吸収しきれない大きさであり、希釈ガスの持つエネルギーレベルがエキシマ発光量に反映すると予想される。また、希釈ガスが余剰エネルギーを吸収してエキシマが生成されるなら、反応後の希釈ガスの情報に興味を持たれる。

図1 KrFエキシマの準位図(5)

Fig.1. Potential energy diagram of KrF.

3. 実験装置及び方法

〈3・1〉 電極構成 図2に実験電極図を示す。電極には直径 60mm の円盤状のアルミニウムを用い、誘電体は直径 120mm の円盤状のバイレックスガラスを用いた。誘電体の厚さはギャップ間に印加できる電圧を考慮して 1mm とした。電極間隔はスペーサを用いることにより調整し、ギャップ長は、著者等の以前の実験で最も光出力の大きかった値($d=2\text{mm}$)に設定した。主ガスの気圧設定には水銀マノメータを、希釈ガスの設定にはブルドン管を用いた。ガス混合比は著者等の以前の実験で光出力の大きかった $[\text{Ar}(\text{He}, \text{Ne}, \text{Kr})]/[\text{Kr}]/[\text{SF}_6]=95/4.8/0.2[\%]$ とした。

図2 実験電極図

Fig. 2. Schematic diagram of electrode.

〈3・2〉 電気的特性の測定 図3に実験回路を示す。電源には 50Hz の交流電源を用い、これを昇圧して電極に最大

図3 電源回路

Fig. 3. Electric circuit.

図4 V-Q リサージュ図形

Fig. 4. Voltage versus charge Lissajous figure.

20kV まで印加することができる。印加電圧はデジタルボルトメータで実効値を読みとり測定値とした。また放電電荷量、放電エネルギーの測定には図4に示した V-Q リサージュ図形を用いた。放電開始電圧は、測定された放電電荷量-印加電圧特性を外挿して求めた。

〈3・3〉 光出力測定装置 図5に光出力測定装置及び光出力波形例を示す。石英ファイバの出口と光電子増倍管との間にフィルタ(ピーク波長 248nm、半値幅 10nm、透過率 14.8%)を挿入し、エキシマ光($\lambda=248\text{nm}$)を検出するのに用いた。フィルタを透過してきた光は光電子増倍管により電子増倍され、またその出力電流を積分してオシロスコープ上で観測した。この出力波形の面積を 1 周期のエキシマ光の出力として表す。

図5 光出力測定装置

Fig. 5. Experimental arrangement for measurement of radiation from KrF^* .

〈3・4〉 発光分光測定 図5の光出力測定装置において、ファイバで検出した光を光ファイバホルダーを用い分光器に取り込み、フォトンカウンターで発光強度の測定を行った。発光強度の測定は、エキシマ $\text{KrF}^*(248\text{nm})$ と振動準位の異なる窒素 $\text{N}_2(\text{C-B}, 337.1\text{nm}, 357.7\text{nm})$ の二つの波長、あわせて三つの波長で行った。

4. 実験結果及び検討

〈4・1〉 電気的特性 図6に希釈ガスとして Ar, He, Ne, Kr を用いた場合の放電開始電圧の気圧依存特性を示す。また、図7に印加電圧を 8kV および 10kV 一定とした場合の放電電荷量の気圧依存特性を示す。これらの結果より、Ne 希釈中で同一電圧を印加した場合には Ar や Kr に比べ多くの放電電荷量が得られることがわかる。He の解離電圧は高いが、電離断面積は他の気体に比べ小さく、電子の自由行程が長くなりやすい。また、準安定励起分子からの電離過程とが重畳し、He を希釈ガスとした場合、低い電圧で放電が開始することになるのであろう。He, Ne および Ar 中における電子のエネルギー分布を比べると、同一 E/N の場合、15eV 以上のエネルギーを持つ電子は Ne が相対的に一番多くなる計算結果の報告がある⁽⁶⁾。計算はエキシマレーザの解析であり、純粋な希ガス中での放電を想定したものである。本実験では SF_6 を混入し、また無声放電を用いている違いはあるが、解析結果は本測定結果の傾向と定性的に一

致している。

Kr の電離断面積は他の 3 種の気体に比べ低い。しかし、励起および電離断面積は一番大きく、電子の自由行程が短くなってしまい、放電開始電圧が高くなったものと思われる。放電電荷量は同一印加電圧で比較すれば、放電開始電圧が高い気体ほど、放電パルス数は減る。したがって、同一電圧で比較すれば放電電荷量は Kr が一番少なくなったものと解釈できる。

図 6 放電開始電圧の気圧依存性

Fig. 6. Pressure dependence of breakdown voltage.

図 7 放電電荷量の気圧依存性(印加電圧一定)

Fig. 7. Pressure dependence of charge quantity.

Applied voltage is constant at 8kV or 10kV.

〈4・2〉エキシマ光出力特性 希釈ガスの持つエネルギーレベルが三体反応の起こり易さに反映されると予想し、エネルギーレベルの違う希ガスを希釈ガスとして用い、光出力の測定を行った。図 8 に He 希釈の場合と Ar 希釈にお

ける光出力と放電電荷量の関係を気圧をパラメータとして示す。図 8 の特性より、いずれの気圧においてもエキシマ光出力は放電電荷量に比例して増加している。これは、式(6)に示すように $[Kr^+][F^-]$ が放電電荷量に比例して増加しているためであると考えられる。

$$[KrF^*] = a[Kr^+][F^-][M] \propto \text{Pressure} \quad \dots \dots (6)$$

ここで、 a は三体反応で KrF^* の生成のし易さを示す係数とする。

この結果から、直線近似し、その傾き(光出力/Q)をエキシマの生成効率と定義する。この値は三体反応における余剰エネルギー吸収効果を表す指標となり、エネルギー効率を示すものではなく、希釈ガス密度 $[M]$ と希釈ガスの違いによって変化する値である。なお、ここでは希釈ガスの余剰エネルギー吸収効果を明らかにすることを目的として、定義した指標である。

(a) Ar 希釈

(b) He 希釈

図 8 放電電荷量—光出力特性

Fig. 8. Characteristic of charge versus KrF photo output.

図 9 に希釈ガスとし He, Ne, Ar, Kr を用いた場合のエキシマの生成効率の気圧依存性を示す。いずれの希釈ガスに対してもある気圧までは光出力は気圧に比例して増加している。しかし、Ar, Kr 希釈中での生成効率は He, Ne 希釈中に比べ 10 倍程度大きい。この結果はガスによる三体反応の起こりやすさの違いに原因があると考えられる。つまり式 (6) における比例係数 a の違いと解釈できよう。図 10 に示した希ガスのエネルギー準位図を見ると、式 (5) で示した余剰エネルギー 11.7 eV に近いエネルギーレベルを持っているのは、今回用いた四種の気体の中では Ar と Kr である。それに対し He と Ne ガスは余剰エネルギーを吸収するレベルを持たない。つまり、三体反応における余剰エネルギーの吸収のし易さの違いがエキシマの生成効率に反映したと考えられよう。

さらに、Ar 及び Kr 希釈中におけるエキシマ生成効率の気圧依存特性に着目すると、両希釈中においてある気圧までエキシマ生成効率は、気圧にほぼ比例して増加している。その後、最大値をむかえ、気圧のマイナス乗で減少している。正イオンと負イオンの再結合係数がある気圧を境に、気圧が低い領域では気圧に比例して増加し、気圧の高い領域では気圧のマイナス乗で減少するのと全く同様の傾向が得られた。つまり図 9 の傾向はランジュバンの提案するモデル⁽⁷⁾で定性的に説明できる。

図 9 エキシマ生成効率の気圧依存特性

Fig.9. Pressure dependence of efficiency.

図 10 希ガスのエネルギー準位図⁽⁵⁾

Fig.10. Energy level diagram of rare gases.

<4.3> 窒素混入による発光分光特性 希釈ガスがポテンシャルエネルギーとして余剰エネルギーを吸収してエキシマが生成されるならば、反応後の希釈ガスに変化があるはずである。余剰エネルギー 11.7 eV を吸収したエネルギーレベルから基底状態への遷移の放出光は波長に換算すると真空紫外域となるため、直接測定することができない。そこで、窒素ガスをセンサガスとして用いることを考えた。窒素の基底状態 ($N_2(X)$) は余剰エネルギーを吸収して上準位 ($N_2(C)$) に遷移することが考えられる。そこで、エキシマ $KrF^+(B-X)$ の遷移である 248 nm と窒素 $N_2(C-B)$ の遷移である 337.1 nm, 357.7 nm の波長の光を測定した。

図 11 と図 12 に Ar/Kr/ N_2 (90/5/5) 混合ガス中および Ar/Kr/ N_2 / SF_6 (90/4.8/5/0.2) 混合ガス中における発光強度の気圧依存特性を示す。縦軸は、すべての波長において 2 気圧における発光強度を基準として規格化した値で示した。なお、Ar/Kr/ N_2 混合ガス中で 248 nm の光が観測されているが、 SF_6 を混合していない場合に比べ約 1 桁弱いものであった。

図 11 Ar/Kr/ N_2 混合ガス中における

発光強度の気圧依存特性

Fig.11. Dependence of emission intensity on pressure in Ar/Kr/ N_2 mixed gases.

図 12 から 248nm の発光強度は N_2 を混入しても図 9 と同様、気圧に対し最大値が存在することがわかる。Ar/Kr/ N_2 混合ガスの場合、図 11 において 248nm の発光特性同様、窒素の発光は気圧に対する変化が小さく、むしろ気圧の増加と共に減少する傾向にある。それに対し、図 12 における窒素の発光はエキシマ KrF^*248nm の発光と同様、気圧に対しピークを有している。これらの結果からも、余剰エネルギーの吸収がエキシマ生成に重要であることがうかがえる。

図 12 Ar/Kr/ N_2 / SF_6 混合ガス中における
発光強度の気圧依存特性

Fig.12. Dependence of emission intensity on pressure
in Ar/Kr/ N_2 / SF_6 mixed gases.

5. 結論

無声放電を用い、 KrF^* エキシマ生成における希ガス
の効果を検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) 光出力の気圧依存特性の測定より、いずれの希ガスを希釈ガスとして用いた場合でも、光出力は気圧に比例して共に増加する。しかし、Ar と Kr の光出力は He と Ne に比べ一桁以上の違いがあり、強い光を出力した。
- (2) 光出力/Q (エキシマ生成効率) はいずれの場合も気圧に比例する領域と、気圧のマイナス乗で減少する領域に分かれる。
- (3) エキシマ生成効率は Ar と Kr の場合は He と Ne の場合に比べ一桁以上大きい。

以上のことから、三体反応における余剰エネルギーの吸収が希釈ガスの働きとして効果的であると判断した。

(平成9年 3月12日受付、平成9年 7月 3日再受付)

- (1) J. Y. Zhang, H. Esrom, U. Kogelschatz and G. Emig: "Large Area Photochemical Dry Etching of Polyimide with Excimer UV Lamps", Appl. Surface Science, 69, 299-304(1993)
- (2) H. Yoshida, K. Nakamura, H. Ninomiya and S. Horiguchi: "Experimental Study of Excimer Formation Kinetics in a Discharge-pumped KrF Excimer Laser", Optics Communications, 105, 133-141(1994)
- (3) B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz: "Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharge" J. Phys. D. Appl. Phys. 20, 1421-1437(1987)
- (4) 中村: 「 SF_6 プラズマ中の負イオン反応」, 電気学会放電研究会資料 ED-91-47, 37-43(1991)
- (5) 応用物理学会編: 「応用物理データブック」 112, 125(1994)
- (6) R. C. Sze: "Rare-Gas Halide Avalanche Discharge Lasers", IEEE J. Quantum Electron., 15(12), 1345(1979)
- (7) 「電離気体論」 電気学会 p. 71(1993)

波多野 圭

(学生員) 1973年2月12日生まれ。95年3月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。97年3月、同大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、富士ゼロックス株式会社勤務。

湯本 雅恵 (正員) 電学論A, Vol. 117-A, No. 7参照

堺 孝夫 (正員) 電学論A, Vol. 117-A, No. 7参照