ヘッドオン型 Ar_2^* , Kr_2^* エキシマ光照射装置の特性

正会員 広瀬 賢一 (ウシオ電機株式会社) 非会員 菅原 寛 (ウシオ電機株式会社)
専門会員 松野 博光 (ウシオ電機株式会社)

Basic Performance of VUV Exposure Systems Using Head-on Type Ar_2^* and Kr_2^* DBD Excimer Lamps

Member Kenichi Hirose (USHIO INC.),
Non Member Hiroshi Sugahara (USHIO INC.) and
Fellow Member Hiromitsu Matsuno (USHIO INC.)

ABSTRACT

As an application of dielectric barrier discharge (DBD) lamps, vacuum-ultraviolet (VUV) exposure systems of both Ar_2^* and Kr_2^* excimers have been developed and their basic performance has been evaluated. Each system comprises a 20-W DBD excimer lamp, a sinusoidal wave high-voltage power supply, and a cylindrical lamp holder. A high-voltage transformer and a lamp are designed to be set as close together as possible in the holder. The inside of the holder is purged by nitrogen gas when it is in use. The excimer lamp has an MgF_2 window at the lamp end and is a "head-on type" lamp.

The head-on type Ar_2^* excimer VUV system produced monochromatic light at 127nm (with a 9.8nm FWHM). Its irradiance had an almost homogeneous distribution within a 15-mm diameter planar circle at 50mm from the output window and was about 0.4mW/cm².

The head-on type Kr_2^* excimer VUV system produced monochromatic light at 147nm (with a 13.2-nm FWHM). Its irradiance had an almost homogeneous distribution within a 15-mm diameter planar circle at 50mm from the output window and was about 1.4mW/cm².

The lifetime of the lamps in these system is defined as the time point at which irradiance drops to 50% of its initial value. It was 500 and 1500 h, respectively, for the Ar_2^* and Kr_2^* excimer lamps.

KEYWORDS : Ar_2^* excimer, Kr_2^* excimer, excimer lamp, exposure system, dielectric barrier discharge, vacuum ultraviolet

1. 緒言

光化学反応を利用した乾式洗浄, 表面改質, 光分解, 光合成, 光 CVD 等の光源として, フォトンエネルギーの高い真空紫外領域のランプが要求されている。実験に用いられる光化学反応用の光源には, 経験的に, 照射面積は直径10mm程度以上, 放射照度は 0.1mW/cm²/10nm 以上が要求される。さらには, ある特定の波長域にだけ, より高効率の放射を有することが望ましい。

使い勝手のよい真空紫外光源として実用化されている重水素ランプは, 真空紫外領域に連続スペクトルを有する。このランプは点光源としては優れているが, 高い放射照度を得るには不十分であると思われる。

近年, 特定波長域の光を効率よく放射する光源として, 誘電体バリア放電を利用したエキシマランプの研究, 開発が行われている。希ガス中で誘電体バリア放電を行うと希ガスのエキシマ光が放射されることは古くから知られていた¹⁾²⁾。また, 1988年以降ヨ

ーロッパでは, 希ガス又は希ガス-ハロゲンエキシマランプの実用化に向けた研究が行われてきた³⁾⁴⁾⁵⁾。

我々は, 主に光洗浄, 表面改質を目的とした真空紫外光源として誘電体バリア放電励起の Xe_2^* エキシマ光照射装置を開発してきたが⁶⁾⁷⁾, 本報告では, 光化学反応や計測用を目的とした, よりフォトンエネルギーの高い実用的なヘッドオン型 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光照射装置を開発し, 照射装置の特性を明らかにした。また, 従来150nm 以下の真空紫外光の測定は, 真空中で測定するのが常識であったが, 我々は, Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光の窒素ガス中の吸収量を定量的に調査し, 距離250mm以下では実用上問題ないレベルであることを見出した。さらに, プラズマディスプレイパネル用蛍光体の残光特性評価光源として, エキシマ光の減衰時間が一定になる点灯方式の検討を行った。

2. 装置の概要

開発した照射装置は, ランプ, トランスを収めたランプハウスと点灯電源で構成する。

* 本論文の一部は平成10年度照明学会全国大会で広瀬賢一が講演した。

2.1 ランプの構造

本装置の目的は、直径10mm程度の物質を $0.1\text{mW}/\text{cm}^2/10\text{nm}$ 以上の放射照度で照射し、光化学反応、計測を行うことである。エキシマ光は、原子の共鳴線と異なり自己吸収がないという特徴があるので、厚みのあるプラズマでも奥の光を取り出すことができる。これら二つの理由から、本ランプは、小面積であるが高放射照度が得られるヘッドオン型ランプ構造にした。

ヘッドオン型 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマランプの概略断面図を図1に示す。2本の径の違う石英ガラスを同軸状に配置し、その間に放電ガスを封入した。内側管の内側と外側管の外側に半割りした円筒状の金属電極を設け、管の半径方向に放電を行う構造にした。ランプの一端に光取出し窓を設け、そこからエキシマ光を取り出した。

ランプの外径は $\phi 26\text{mm}$ 、全長は220mm、放電空間の長さは150mm、ランプ入力電力は約20Wとした。放電ギャップは約4mm、 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマランプのガス圧は約70kPaで、放電ギャップとガス圧は、ランプ入力20Wのとき効率が最大になるように調整した。

光取出し窓には MgF_2 を用いた。使用した MgF_2 の分光透過率を図2に示す。参考のために、合成石英ガラス(厚さ1.5mm)の分光透過率を示した。 MgF_2 の透過率は120nmで約60%以上の透過率があり、 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光は十分透過する。

2.2 ランプハウスと点灯電源

図3にランプハウスの断面図を示す。ランプハウスは、点灯中のランプ温度変化をなるべく抑え、立ち上がり時の光出力の変動を小さくするために、水冷ジャケット方式とした。

図1 誘電体バリア放電ランプを利用したヘッドオン型エキシマランプの概略断面図

Fig. 1 A schematic side view of the head-on type excimer lamp.

図2 MgF_2 と合成石英ガラスの分光透過率 (厚さ1.5mm)

Fig. 2 Spectral transmittance of an MgF_2 window of the excimer lamp is shown together with that of synthetic silica glass. ($t=1.5\text{mm}$)

図3 ランプハウスの概略断面図

Fig. 3 A cross sectional view of the cylindrical lamp holder. The high-voltage transformer is set nearby the lamp. The lamp will be purged by nitrogen gas and the lamp holder jacket will be cooled by water when use.

Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光は真空紫外光であり、空気中の酸素に吸収される。したがって、灯具内部を真空又は吸収のない希ガス等で置換する必要がある。しかし、真空の場合、光源の窓を汚さないためには、 $8 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下の高真空に保つ必要がある。ランプハウス内を高真空に保つには真空ポンプなどが必要となり装置が大型化する。また、ランプハウスを高真空中で封じ切り、数百時間保つことは、ランプハウスから放出されるガスの処理やランプ交換を考えると実用的ではない。希ガスを封入して封じ切る場合も、同様に実用的ではない。希ガスをフローする方式では、価格の面で問題がある。そこで本照射装置は、ランプハウス内に少量の窒素ガスをフローすることにした。窒素ガスの吸収による影響についての詳細は5章で述べる。

ランプハウスの先端には ICF70 のフランジが取り付けられており、 MgF_2 のビューポートを介して真空チェンバなどに取り付けることが出来る。ランプの光取出し窓からランプハウスの先端までは約10mmの空間がある。

ランプに印加する電圧は、周波数約20kHz、ピークピーク約9kVで、波形は正弦波状であるが、非対称であった(図5参照)。共振、昇圧用トランスはランプハウスの後部に収めた。これは、高電圧発生部をランプハウスの中に取りめることにより、安全の確保と電磁雑音ノイズ発生を抑制するためである。点灯電源には、ランプ点灯用の回路の他に、点灯、消灯を制御する回路を収めた。

3. 光出力特性

3.1 分光分布

分光分布の測定に使用した真空紫外分光器は ACTON 社製 VM502 である。分光器の出射スリットから出てきた真空紫外光は、サリチル酸ナトリウムで可視光に変換し、光電子増倍管で測定する。分光器の入射窓 (MgF_2) から約200mm離れたところにランプを置き、ランプと入射窓の間を窒素で置換し、エキシマ光の分光分布を測定した。窒素の吸収については5章で検討する。また、 MgF_2 の窓がついた30W型重水素ランプを同じ距離に置き、分光分布を測定して強度比較を行った。

装置幅2.4nmで測定した結果を図4に示す⁸⁾。図4の結果は、測定系の分光感度補正を行っていない。 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光の中心波長はそれぞれ127nm、147nmで、半値全幅はそれぞれ9.8nm、13.2nmであった。 Kr_2^* エキシマ光のピーク付近が少し凹んでいるが、後で述べるように窒素ガスの吸収によるものである。重水素ランプとの強度比較は、 Ar_2^* および Kr_2^* エキシマ光の中心波長 $\pm 5\text{nm}$ の範囲を積分して求めた。重水素ランプに対し

図4 ヘッドオン型 Ar₂*および Kr₂*エキシマランプと重水素ランプの分光分布
Fig. 4 Typical spectral profiles of both head-on type Ar₂* and Kr₂* excimer lamps are shown. A spectrum of deuterium discharge lamp is also indicated.

Ar₂*エキシマランプは約5倍、Kr₂*エキシマランプは約8倍の強度が得られた。

3.2 エキシマ光の発光波形

ヘッドオン型 Kr₂*エキシマ照射装置の発光波形を測定した。発光波形は、1/10残光時間が80nsの蛍光体 Y₂SiO₅:Ce³⁺と光電子倍増管を組み合わせたセンサで測定した。発光波形の測定結果とランプ印加電圧を図5に示す。ランプ印加電圧は少しひずんでいるが、正弦波に近い波形である。電圧の上がっている時と下がっている時に発光が観測され、その間で発光が休止している時間があることが確認された。また、上がっている時と下がっている時の電圧波形のわずかな違いによって、発光波形が著しく違った。これらは、誘電体バリア放電励起に起因する特有の現象である。

発光波形のピーク値は、波形の時間的な平均値の約8.4倍であった。

3.3 光り取り出し窓からの距離と放射照度

ヘッドオン型 Kr₂*エキシマ照射装置による放射照度の空間分布を測定した。測定器は直径1mmのアパーチャ、サリチル酸ナトリウム、シリコンフォトダイオードを使ったセンサを用いた。光取り出し窓からの距離を0, 25, 50, 100, 200mmに変えた場合において、ランプの中心軸に直行する面の放射照度分布を図6に示した。装置からセンサまでの間は窒素で置換した。放射照度は、光取り出し窓とセンサの距離0mmの最大値を100としたときの相対値で示した。同軸中空形状ランプの軸方から放出される光を利用しているため、放射照度の空間分布は、光取り出し窓との距離が近い場合にはカルデラ状の分布となるが、窓から離れるに従って均一な分布になった。放射照度むらが±5%以下になる円形面の直径は、光取り出し窓からの距離が50mmおよび距離200mmにおいて、それぞれ、直径15mmおよび直径24mmであった。ヘッドオン型 Ar₂*エキシマ照射装置の場合もランプ形状が同じのため、ほぼ同じ放射照度分布となった。

ヘッドオン型 Ar₂*および Kr₂*エキシマランプにおけるランプからの距離と放射照度の関係を図7に示す。横軸は放電空間先端からの距離 z (ランプの先端、すなわち光取り出し窓からの距離は $z-60$ mmで求めることができる)、縦軸はランプ中心軸上における放射照度である。放射照度の絶対値は、既に距離100mmの絶対放射照度が分かっている Xe₂*エキシマランプを基準にし、サリチル酸ナトリウムの量子効率が100~200nmで一定であると仮定して求めた⁹⁾。図中の実線は放射照度の計算値 $L(z)$ で、放電空間先端で

図5 ヘッドオン型 Kr₂*エキシマランプの発光波形
Fig. 5 Waveforms of VUV radiation and high-voltage are indicated. The repetition frequency is 20kHz.

図6 ヘッドオン型 Kr₂*エキシマランプにおける光取り出し窓からの距離と放射照度分布
Fig. 6 Radial irradiance distributions of head-on type Kr₂* excimer lamp at different distances from the output window.

図7 ヘッドオン型 Ar₂*および Kr₂*エキシマランプからの距離と放射照度
Fig. 7 Axial direction irradiance of both head-on type Ar₂* and Kr₂* excimer lamps on distance from the discharge space.

径方向の中央 ($z=0$, $R=9.6$) から完全拡散光が z 軸方向に放出すると仮定し、二次元の次式で求めた。

$$L(z) = 2 B \cos^2 \theta / (R^2 + z^2) \dots\dots\dots (1)$$

$$\theta = \tan^{-1} (R/z)$$

B は光源の実効的光強度で、 B の値は $z=260$ mmの点で放射照度の測定値と $L(z)$ が一致するように規格化した。 $\cos \theta$ の二乗は

光源が完全拡散性であることと、センサへの入射角を考慮したものである。距離の遠いところでは計算値と測定値はほぼ一致したが、距離の近いところでは測定値は計算値より低かった。ヘッドオン型エキシマランプは指向性を持った光を放出していることがわかった。Ar₂*エキシマランプとKr₂*エキシマランプの光減衰特性に差が生じているが、この差の原因は解明できていない。

距離50mmにおける放射照度はAr₂*エキシマ光照射装置の場合約0.4mW/cm²、Kr₂*エキシマ光照射装置の場合約1.4mW/cm²であった。

3.4 光出力の時間的変動

ヘッドオン型Kr₂*エキシマ光照射装置の光出力の時間的な安定度を測定した。光出力は点灯開始後1秒以下で定常状態の95%になり、約10分で定常状態となった。10分以降の光出力は、応答速度1.5秒のペンレコーダで記録したとき、ドリフトは1時間で1%以下、変動率は±1%以下であった。

4. 寿命特性

ヘッドオン型Ar₂*およびKr₂*エキシマランプの光出力の点灯時間による変化を図8に示す。出力半減までの時間は、Ar₂*エキシマランプの場合約500時間、Kr₂*エキシマランプの場合約1500時間であった。出力の減衰原因は、分光透過率を測定した結果、MgF₂の劣化によるものと考えられる。MgF₂による劣化は、200nm以下では全体に起こり、分光分布のプロファイルは、ほとんど変わらなかった。

5. Ar₂*およびKr₂*エキシマ光の窒素分子による吸収の影響¹⁰⁾

窒素分子には100~150nmの間にLyman-Birge-Hopfield bandと呼ばれる吸収帯があることが知られている。窒素ガスがAr₂*およびKr₂*エキシマ光にどの程度影響するかを調べた。

分光器とランプの光取り出し窓の間の距離が250mmになるようにセットし、その光路を窒素ガス又はアルゴンガスで置換したときの分光分布を測定した。分光器の装置幅は0.42nmとした。

分光分布の測定結果を図9に、観測された吸収ピーク波長とL-B-H bandを表1に示す。窒素ガスで置換した場合に観測された吸収ピーク波長は、L-B-H bandの各波長に一致した。置換したガスがアルゴンガス、窒素ガスの両方の場合において、Ar₂*エキシマ光の124nmの波長に吸収が現れた。光路を縮めたときには、この吸収は現れなかったため、光路間の不純ガスの影響と考えられるが吸収種は同定できていない。

図9の分光分布から、光路長250mmを窒素ガスで置換した場合におけるL-B-H bandによる総吸収量を算出すると、Ar₂*エキシマ光では約9.4%、Kr₂*エキシマ光では約5.8%であった。またこの結果より、ランプハウス内部の吸収、すなわちランプの光取り出し窓からランプハウスの出口までの距離約10mmの吸収を算出すると、窒素の吸収はAr₂*エキシマ光の場合0.39%、Kr₂*エキシマ光の場合0.24%であった。

これらの結果からランプハウス内部を窒素ガスで置換しても吸収による損失は小さいことが分かった。また、照射装置と被照射物との間が距離250mm以下においては、この間を窒素ガスで置換しても、窒素ガスの吸収の割合は10%以下になるため、L-B-H bandに一致する狭帯域の光を用いる場合を除き、実用的には十分であることが分かった。

図8 ヘッドオン型Ar₂*およびKr₂*エキシマランプの放射照度維持率
Fig.8 Maitanances of irradiance of both head-on type Ar₂* and Kr₂* excimer VUV exposure systems.

図9 Ar₂*およびKr₂*エキシマ光の窒素分子による吸収特性
Fig.9 Absorption characteristics of both Ar₂* and Kr₂* excimer radiations in nitrogen and argon gases.

表1 窒素ガス中で観測された吸収ピーク波長の同定
Table 1 Assignment of each peak observed wavelength to Lyman-Birge-Hopfield band of nitrogen.

Ref.11,12		観測された吸収ピーク波長(nm)	
L-B-H band の遷移	吸収波長(nm)	Ar ₂ *エキシマ光	Kr ₂ *エキシマ光
0,0	145.0	145.2	145.2
1,0	141.6	141.8	141.8
2,0	138.4	138.6	138.6
3,0	135.4	135.6	135.6
4,0	132.5	132.8	132.8
5,0	129.9	130.0	130.0
6,0	127.3	127.6	127.6
7,0	124.9	125.2	—
8,0	122.7	122.8	—
9,0	120.5	120.8	—
10,0	118.5	118.6	—
11,0	116.6	116.8	—

図10 バースト点灯用電源の回路構成

Fig.10 A block diagram for the burst operation of excimer lamps.

図11 バースト点灯時の発光波形とランプ電圧

Fig.11 Waveforms of VUV radiation and high-voltage under a burst operation are indicated. The frequency of high-voltage is the same as that in Fig.5. The repetition frequency and the period of the burst operation are 100Hz and 10ms, respectively.

6. エキシマランプのバースト点灯¹³⁾

プラズマディスプレイパネル(PDP)は、放電ガスとしてXeを使用し、Xe原子の共鳴線147nmで、蛍光体を励起する方式が多い。Kr₂*エキシマ光は中心波長147nmであり、Xeの共鳴線とよく一致しているため、蛍光体開発、評価用光源として用いられ始めた。PDP用蛍光体に求められる重要な特性の一つとして、残光時間がある。エキシマランプのバースト点灯は、残光特性測定を目的に開発した。

点灯電源の回路の構成を図10に示す。バースト駆動は、発振器2で点灯と消灯の周波数とデューティサイクル比を決め、フリップフロップで発振器1に同期した点灯停止信号をゲートとダンパに送ることで行った。バースト駆動の消灯は、インバータを停止させると同時に、ダンパによって共振コンデンサの電荷を急速に放電させることでランプ電圧の振動を停止させる。点灯停止信号は外部にも出力される。図11にバースト駆動を行ったときの点灯停止信号、ランプ印加電圧、発光波形を示す。発光波形の測定は、3.2節と同じ方法で行った。発光波形、印加電圧共に波形の周期性が違うのは、デジタルオシロスコープのサンプリングビートによるものである。点灯中のランプ印加電圧、発光波形の形状は図5に示したものと同一である。

消灯時の発光波形を拡大したものを図12に示す。点灯停止信号と同時にランプ印加電圧が0に近づき、ランプの発光は点灯停止信号から約15 μ s後れて消えた。この消灯時の最後の波形は、繰り

図12 バースト点灯時のくり返し消灯波形

Fig.12 Extinction profiles of VUV radiation and damped waves of high-voltage just after operation stop signals.

返し測定しても変化はなかった。また、本測定系において最後の発光の1/10減衰時間は約5 μ sであった。

現在市販のカラーPDP蛍光体の1/10残光時間は数十ms～数十 μ s程度であり、本装置はカラーPDP用蛍光体の残光時間評価用光源として十分用いることができる。

7. 結言

実用的な真空紫外光源の一つとして、Ar₂*およびKr₂*エキシマ光照射装置を開発し、その特性を明らかにした。照射装置は、MgF₂の窓を有する20Wヘッドオン型ランプと昇圧トランスを内蔵する窒素バージしたランプハウスと、高周波電源とからなり、以下の特性を持っている。

- (1) ヘッドオン型Ar₂*エキシマ光照射装置においては、中心波長127nm、半値全幅9.8nmの単色光状の光出力が得られ、窓面から50mmの位置の照射面では直径約15mmが均一な放射照度であり、その値は約0.4mW/cm²であった。
- (2) ヘッドオン型Kr₂*エキシマ光照射装置においては、中心波長147nm、半値全幅13.2nmの単色光状の光出力が得られ、窓面から50mmの位置の照射面では直径約15mmが均一な放射照度であり、その値は約1.4mW/cm²であった。
- (3) 光出力50%維持率の寿命は、Ar₂*エキシマランプでは約500h、Kr₂*エキシマランプでは約1500hであった。
- (4) Ar₂*およびKr₂*エキシマ光の窒素ガスによる吸収の割合は、10%以下であった。
- (5) ランプへの印可電圧を特定の位相で遮断することによって、ランプ発光の1/10減衰時間が約5 μ sのKr₂*エキシマ光が得

られた。

これらのランプは、現在、各種の光化学反应用光源や PDP 用蛍光体の評価などに使用されており、今後、さらに用途が拡大することが期待されている。

参 考 文 献

- (1) Y. Tanaka : Continuous Emission Spectra of Rare Gases in the Vacuum Ultraviolet Region, J. Opt. Soc. Am., 9, p. 710 (1955).
- (2) G. A. Volkova, et al : Vacuum-Ultraviolet Lamp with a Barrier Discharge in Inert Gases, J. Appl. Spectrosc., 41, pp.1194-1197 (1984).
- (3) B. Eliasson and U. Kogelschatz : UV Excimer Radiation from Dielectric-Barrier Discharge, Appl. Phys., B46, p. 299 (1988).
- (4) U. Kogelschatz : Silent-Discharges for the Generation of Ultraviolet and Vacuum Ultraviolet Excimer Radiation, Pure & Appl. Chem., 62, pp.1667-1674 (1990).
- (5) B. Gellert and U. Kogelschatz : Generation of Excimer Emission in Dielectric-Barrier Discharges, Appl. Phys. B52, p.14 (1991).
- (6) 松野博光, 他 : 誘電体バリア放電を利用した Xe_2^* エキシマランプの特性, 平成 5 年電気関係学会関西支部連大, S11-1 (1993).
- (7) 菱沼宣是, 他 : 大面積真空紫外エキシマ光照射装置の開発, 第42回応物学会関係連合講演会予稿集, 30p-TF-13 (1995).
- (8) H. Sugahara, etc : Development of Ar, Kr Excimer Lamps using Dielectric Barrier Discharge, 7th Intern. Symp. Science & Technol. Light Sources, Illum. Engng. Inst. Jpn, p.161 (1995).
- (9) 竹元史敏他 : Xe_2^* エキシマランプの172nm 放射の測定, 第30回照学全大, p.243 (1997).
- (10) 広瀬賢一他 : Kr_2^* エキシマ光の窒素による吸収特性, 第30回照学全大, p.244 (1997).
- (11) A. N. Zaidel' and E. Ya. Shreider : Vacuum Ultraviolet

Spectroscopy, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers Inc., pp.273-278 (1970).

- (12) R. T. Birge, J. J. Hopfield : The Ultra-Violet Band Spectrum of Nitrogen, Astrophys. J., 68, pp.257-278, (1928).
- (13) 広瀬賢一他 : パースト駆動型 Kr_2^* エキシマ光照射装置, 第31回照学全大, p.86 (1998).

(受付日1999年7月30日/採録日2000年3月2日)

広瀬 賢一 (正会員)

ウシオ電機株式会社ランプ技術本部技術研究所

昭和44年2月14日生まれ、平成3年3月岡山理科大学応用物理学科卒、平成3年4月ウシオ電機(株)入社、エキシマランプの開発に従事。

菅原 寛 (非会員)

ウシオ電機株式会社ランプ技術本部技術研究所

昭和34年8月29日生まれ、昭和59年3月新潟大学物理学科卒、昭和59年4月ウシオ電機(株)入社、ランプ材料の開発、エキシマランプの開発、現在、材料分析に従事。

松野 博光 (専門会員)

ウシオ電機株式会社ランプ技術本部

昭和35年2月宮城県工業高等学校卒、同年(株)日立製作所中央研究所入所、放電の応用に従事、平成4年4月ウシオ電機(株)技術研究所に移り現在に至る、現在、ランプ技術本部長、応用物理学会員。