特 集

レーザー分光法による粒子スペクトルプロファイル
計測からえられる反応性プラズマ諸量

村岡克紀*・本田親久*・金 熙 済*
山形幸彦*・前田三男**・赤崎正則*

(1989年7月3日 受理)

Measurements of Reactive Plasma Parameters Obtained from
Spectral Profiles of Particles by Laser Spectroscopy

Katsunori MURAOKA*, Chikahisa HONDA*, Hee Je KIM*
Yukihiko YAMAGATA*, Mitsuo MAEDA** and Masanori AKAZAKI*

(Received July 3, 1989)

The spectral line shapes of particles (atoms, molecules, or ions) in plasmas are determined from a radiative transition probability (natural broadening), a collision frequency (pressure broadening), an electric field (Stark broadening), a magnetic field (Zeeman splitting), and a velocity distribution function (Doppler broadening). In addition, the intensity ratios of spectral lines are due to the population densities in electronic, vibrational, or rotational levels, which are related directly to temperature. Among these effects, Stark and Doppler broadenings and intensity ratios of spectral lines have been used for diagnostics of reactive plasmas to yield respective plasma quantities. In this paper, the mechanisms of determining these effects are reviewed briefly, and a laser and other hardware for the measurements of spectral line shapes are then discussed, followed by typical examples of the measurements in reactive plasmas, with comments for future perspective.

Key Words : Spectral line shape, Reactive plasma, Stark broadening, Doppler broadening, Temperature measurements.

1. ま え が き

原子・分子・イオンのスペクトル線プロファ

イルは、自然幅、圧力幅、シュタルク幅、ゼーマン幅、ドップラー幅などの呼び名で知られる、放射粒子のそれぞれ遷移確率、衝突周波数、電

* 九州大学総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻 (〒816 福岡県春日市春日公園6-1)

** 九州大学工学部電気工学科 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

* Department of Energy Conversion, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University (6-1, Kasuga Fukuoka 816)

** Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (6-10-1, Higashi Fukuoka 812)

界強度、磁界強度、運動速度を反映している。また、線スペクトルの強度比は振動・回転ないし電子励起準位間の準位密度を反映している。そこで、プラズマ中の粒子のスペクトルプロファイルの幅や形状を決めている機構を同定できれば、その大きさから上記諸量に関係したパラメータを評価することができる¹⁾。プロセッシングプラズマ中では、ドップラー幅ないしはシュタルク幅がスペクトル線プロファイルを決めていることが多く、またスペクトル線強度比は各エネルギー準位への準位密度すなわち温度を反映する。従ってその測定結果から粒子の運動速度ないしは温度又は電界強度が得られる。

これらスペクトル線幅はpmのオーダーであるから、ファブリーペロー干渉計を用いてプラズマからの放射スペクトルを分解することにより測定することが出来る。しかし、これらスペクトルプロファイル計測が本格的に行われるようになったのはレーザー分光法の発展以後であると言っても過言ではない。すなわち、レーザー分光法によれば、励起種ばかりでなく、大部分の原子・分子・イオンが占める基底準位又は準安定準位のものをも励起して、要求スペクトル分解能を高い空間分解能で実現することができるからである。これらスペクトルプロファイル測定を要求を満たすレーザー分光法が可能になったのは、単色性の良い可変波長色素レーザーが開発され、それにより被測定粒子のスペクトルプロファイル計測要求に合わせてさまざまな工夫がおこなわれるようになった、比較的最近のことである。

本稿では、第2章にスペクトルプロファイルの概要をまとめた後、これらをレーザー分光法で測定するためにレーザー及び計測系に求められる要求性能を示す。次いで第3章では、それら計測を実行するためのレーザー及び計測系の現状についてまとめる。それらを基に、第4章ではプロセッシングプラズマ中の粒子スペクトルプロファイルから得られるプラズマ諸量の計測実行例を示す。第5章は以上の簡単なまとめである。

2. スペクトルプロファイルの概要とレーザー蛍光測定系に要求される性能

ここでは、まずそれぞれのスペクトルプロファイルを決めている機構について述べ(2.1節)、次にレーザー分光法を用いてプロファイル計測を行う際の配慮点を示す(2.2節)。

2.1 スペクトルプロファイル

気相における原子・分子のスペクトルプロファイルを決めている機構は次のようなものがある。

(1) 緩和による幅

一般に有限な寿命 τ を持つエネルギー準位は、 $\Delta\nu_N=1/(2\pi\tau)$ の幅を持つロレンツ形スペクトルとなる²⁾。緩和時間 τ を決めるファクターは場合によって異なるが、自然放出による場合には自然幅とよばれる。圧力が高い場合には、 τ は粒子の衝突周波数の逆数になり、それによって広がりが生じる。これを圧力幅という。

(2) シュタルク幅

電界中におかれた原子・分子、またはイオンは、束縛電子の縮退が解かれてエネルギー準位に変化を起こす。このシュタルク効果は、電界に比例するスペクトル線プロファイルの広がりに(一次効果)や、中心波長のシフト(二次効果)をもたらす。プラズマ中の粒子の受けるシュタルク効果は、シース内のように高電界($>10\text{V/mm}$)の場合にはこれら一次、二次効果の両方が観測されるが、プラズマ中ではプラズマの密度揺動によるミクロな電界によるシュタルク幅として観測されることが多い。後者は、たとえば電子密度計測などに利用されてきた³⁾。また、シュタルク効果により、エネルギー準位間の混合も起り、それがスペクトルプロファイルを複雑にすると同時に、それを利用しての電界測定の可能性も提供する。

(3) ゼーマン幅

束縛電子の縮退を解くもう一つの原因に、磁界によるエネルギー準位のゼーマン分離がある。弱磁界中では異常ゼーマン効果により、分離幅

は磁界に比例する。プラズマ中ではこの磁界は外部印加磁界とプラズマ電流が作る磁界との合成和となる。核融合プラズマではこの分離幅からプラズマ電流を求めるのに利用される。しかし、プロセッシングプラズマ中の粒子スペクトルプロファイルでは、ECR放電を除いてほとんど問題にならない。

(4) ドップラー幅

静止した粒子が周波数 ν_0 で共鳴すれば、その粒子が観測方向に速度 v で運動している場合にはドップラー効果により $(v/c)\nu_0$ だけずれた周波数で共鳴を起す。粒子がマックスウェルの速度分布に従うランダムな熱運動をしている場合には、ガウス形スペクトルとなり、粒子の質量を m 、温度を T とすると、プロファイルの半値全幅は、

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$$

で与えられる。この $\Delta\nu_D$ はドップラー幅と呼ばれている。

ドップラー広がりとは各粒子のスペクトル応答が識別可能な不均一な広がりであるのに対し、自然幅、圧力幅、シュタルク幅によるスペクトルの広がりとは均一広がりと呼ばれる。

(5) スペクトル線の微細な分裂

スペクトル線の微細な分裂が上述の幅と同じ程度である場合には、そのプロファイルを決める重要な要因となる。原子の場合には、電子の軌道とスピン角運動量の間の磁気モーメントの相互作用に基づく微細構造の他、原子核のスピンが関与する超微細構造、同位元素の存在に基づく同位体シフトなどがある。

分子の場合にはこの他に、電子遷移に付随して振動・回転準位が存在する。基底準位に付随する励起回転準位からの遷移はホットバンドとよばれ、プロファイルやその温度依存性を著しく複雑なものにしている。

以下にこれらの大きさの程度の比較を示そう。1000Kの鉄原子のドップラー幅は302nmの共鳴線では3GHz(0.9pm)、500KのNaDのドップラー幅は、1.7GHz(2pm)である。これに対

して大部分の原子や分子の自然寿命は10ns程度なので、自然幅は10MHzオーダーで非常に小さい。また、Arガス中のNaD₂線の圧力幅は約30MHz/Torr、Na原子同志の衝突でも150MHz/Torrである⁴⁾。従って自然幅や数Torr以下の圧力幅に比べて、ドップラー幅がかなり大きいことがわかる。一方水素原子H α 線のシュタルク幅は $n_e=10^{20}\text{m}^{-3}$ のとき42pmである⁵⁾。 $T=10^3$ Kのドップラー幅が12pmであることから、 n_e が 10^{20}m^{-3} より充分小さいプロセッシングプラズマの場合は、ドップラー幅がスペクトル線プロファイルを決める。Fig.1に水素プラズマ中でのドップラー幅とシュタルク幅の大まかな比較を示す。また、2.45GHzのECR放電(共鳴磁界0.0875T)においてはゼーマン分離幅が鉄原子で0.6pmであり⁶⁾、1000Kのドップラー幅が0.9pmであるから、ゼーマン効果によってもプロファイルが広がることになる。

原子の超微細構造、同位体シフト、分子の回転準位は上述のスペクトル広がりと同じ 1cm^{-1} (30GHz)以下の大きさになるため、直接プロファイルに大きな影響を与える。プロファイルから温度を求めるには、ドップラー幅から推定する場合と、基底準位内の粒子分布から推定する場合がある。後者はボルツマン分布則から求めるものであるが、各準位の遷移確率がわかっている必要がある。

Fig. 1 Comparison of the Doppler width $\Delta\lambda_D$ and the Stark width $\Delta\lambda_S$ in hydrogen plasmas.

Fig. 2 Excitation spectrum (a) and scattering spectrum (b).

2.2 スペクトルプロファイルの測定法と分解能

スペクトルプロファイルの計測には Fig. 2 に示した 2 つの方法が考えられる。(a)は可変波長レーザーの波長を掃引し、応答の強さを波長の関数としてプロットするもので、このようにして得られるスペクトルを励起スペクトルとよんでいる。基本的には対象物中の光の吸収量を測定するものであるが、直接吸収を測定するより光を吸収した粒子系の選択的な応答（光子放出、イオン化、音波放出、屈折率変化など）から間接的に吸収量を図ることが多い。なぜなら、吸収法ではレーザー光の強度ゆらぎを考えると少なくとも入射光の 1 % 以上を吸収しなければ検知できないが、間接法では、それよりはるかに小さな吸収量を検知できるからである。

(b)は蛍光、ラマン散乱等の散乱法に適用できるもので、レーザーは可変波長である必要はない。スペクトル分解能は、(a)ではレーザーのスペクトル幅で決めるのに対し、(b)では分光器の側で決めるため、前者の方がはるかに良い。また(b)では得られた光子をスペクトル分割しなければならないので、感度も悪い。蛍光分光法はプロセスプラズマの計測に最も広く使われている方法であるが、(a)(b)いずれにも適用できる。一般に 1 cm^{-1} 以下の微細構造を見るには(a)が、分子スペクトルのように広がったプロファイルを見るには(b)がよく使われている。

(a)の場合、レーザー光のスペクトル幅がプロ

ファイルの幅に比べて無視できない時には、誤差を生じる。もしレーザー光のスペクトルの形がわかっている場合には、デコンボリューションによってその誤差を除くことができるが、飽和がある場合にはそのことも考慮する必要がある。また、単一縦モード発振でない場合、モード間の幅 (100~300 MHz) はプロファイルの幅より小さいので、その構造線の存在は無視できるが、飽和などを考察する場合は無視できないこともあるので、注意を要する。飽和時のプロファイルひずみに関する正しい評価には、レート方程式を用いた解析が必要である⁷⁾。

プロファイル計測における S/N 比は、測定時間が十分長ければ密度計測の場合と同じである。しかし、プロファイル計測はレーザーの波長を時間的に掃引して行うので、スペクトル幅の計測時間が制限されることが多い。この計測時間はレーザーの掃引速度とレコーダーの積分時間で決まり、あまり長くとるとスペクトル分解能を下げ、プロファイルの計測誤差を生じる。また、レーザー光が強いほど信号が増加するが、飽和点を越すとプロファイルのひずみを生じる。プロファイルの計測にあたっては、積分時間や飽和パワー S の設定をプロファイルの計測誤差を考慮して行わなければならない。一般には密度計測に比べて S/N 比が低下することが多い。

3. プロファイル計測用レーザーと計測系

励起スペクトル計測用レーザーは、対象となる粒子の共鳴線の近傍でそれより十分狭いスペクトル幅を持って波長同調できなければならない。現在分光計測に使われている可変波長のレーザーとしては、可視・紫外域では色素レーザー、赤外域では半導体レーザーが最も多い。その他、近赤外域でアレキサンドライトや $\text{Ti}:\text{サファイヤ}$ などのフォノン帯レーザーや色中心レーザーがあるが、まだ波長域が限られ技術的にも完成されない。従って、本稿で取扱う分光法に使えるレーザーは現状では色素レーザーに限られると言ってもよい。

3.1 CWレーザー

最も狭いスペクトル幅は、安定した単一縦モード発振が可能なCW色素レーザーにおいて得られる。市販の周波数安定化CW色素レーザーのスペクトル幅は約1 MHzであるが、通常のプラズマ中の粒子のプロファイルは必ずGHzオーダーのドップラー幅を伴っているため、このように狭いレーザーのスペクトル幅を生かして使うには、ドップラーフリー分光法によらなければならない。単一縦モード発振の際の最も大きな問題は、掃引時にモード跳躍 (mode hopping) が起きることである。これを防ぐためにはかなり複雑なサーボ制御が必要となるが、市販品では約30GHzの連続掃引が実現している。リング共振器は通常の定在波形に比べ、単一モード動作時の出力が大きいことが利点で、1 W以上の出力での単一モード動作が可能になっている。

CW色素レーザーの欠点は発振波長域に制限が多いことで、また色素の交換も容易でない。4 W級のアルゴンレーザー励起では550～650 nm程度の変波長域が得られる。他方、400～900 nmの変波長域を得るには、20 W級のアルゴンレーザーが必要である。最近、アルゴンレーザー励起のTi:サファイアレーザーで680～1000 nmが従来の色素レーザーより高効率でカバーされるようになった⁸⁾。また、共振器内に非線形結晶を入れた第2高調波発生で、300 nm付近でのCWレーザー発振が可能になった。

CWレーザーでのスペクトル計測は、通常数kHzのチョッパーと同期してロックイン増幅器で位相検波を行ないつつ、波長掃引を行う。

3.2 パルスレーザー

パルス色素レーザーの励起光源として広く使われているのは、Nd:YAGレーザー、窒素レーザー、XeClレーザー、銅蒸気レーザーなど、速い繰返しで高出力・短パルスの発振ができるレーザーである。ビーム拡大器付の回折格子で同調した時のスペクトル幅は5～10GHz、エタロンを一枚入れると数100 MHzにすることができ、単一縦モード発振も可能であるが、モー

ドの安定性を考えれば、0.5～1 GHz (2～3 モード)あたりが実用的な下限と見た方がよい。これはドブラーフリー分光を行うような場合でない限り、十分狭いスペクトル幅のレーザーと言える。

この種の色素レーザーの特徴は発振波長域が広く、またそのアクセスが比較的良好なことである。特に出力が大きいNd:YAGレーザーとエキシマレーザーの場合に最も広い波長域が得られ、色素レーザーで直接発振可能な全波長域 (320～1000 nm) をカバーできる。その出力パワーは1 MWを越えるので、非線形結晶による第2高調波発生、和差光混合、水素ラマンシフターなどを使い、200 nm～数 μ mの間で連続的に可変波長コヒーレント光を発生できる。まだ一般的ではないが、ガス媒質の非線形周波数上昇を用いれば、その可変波長域はさらに70 nmの真空紫外部にまで拡張される。

この種のレーザーはいずれも10 Hz以上の速い繰返し動作が安定してできるので、そのスペクトル計測には適当なゲート時間が設定できるボックスカー積分器を用いるのが効果的である。その発振時間は10 ns程度しかないが、積分時間を十分にとって信号を積分すれば、CWの場合と同等のS/N比にまで到達できる。RF放電のように対象に周期的な変動がある場合には、レーザーの側との同期が必要であろう。

3.3 RAFLSレーザー

フラッシュランプ励起色素レーザーは分光計測においては0.5～数10 μ sの長パルス発振が得られる点が最も有用である。レーザー媒質中に100 J以上ものエネルギーを注入するため、熱による光学的ひずみや色素の劣化が大きい。またYAGレーザーに比べランプの寿命も短いので、あまり速い繰返しは実用的でないが、少ないショット数でS/N比の高い信号を得たい場合に適したレーザーである。スペクトルプロファイルの計測にあたっては波長の掃引を行なう必要があるため、繰返しが制限されているフラッシュランプ励起方式は不利である。そこで、我々は

この欠点をカバーし、長パルスの利点を生かすため、高速周波数掃引 (Rapid Frequency Scan, RAFS) レーザー分光法を開発した。この方法の詳細はすでに報告しているのでここでは省略するが⁹⁾、これは長パルス色素レーザーの発振波長を、その発振時間内に直線的に高速掃引することによって、一発のレーザーショットでスペクトルプロファイルを得ることができるものである。さらに数ショットを積算すると、SN比が著しく改善される。

RAFSレーザー分光法がこのように短い時間でスペクトルプロファイルの計測を可能にしている理由は、次のように理解できる。RAFSレーザーを二準位系の原子蛍光スペクトルの計測に適用した場合、10kW以上の出力が出せると、これはかなり高い ($S > 10$) 飽和パワーであるから、短パルス色素レーザーと比較すると、一発のショットで得られる蛍光光子数はそのパルス幅の比に等しい。したがって10 μ sのRAFSレーザー1ショットで得られる信号量は10nsの短パルスレーザー1000ショット分に相当する。一方、出力10mWのCW色素レーザーを10 μ sで周波数掃引して得られる信号量は、飽和パワーを100WとすればRAFSレーザーの10⁻⁴にすぎない。

RAFSレーザー分光法は元来ショット数が極めて制限されている大形の高温プラズマ装置中でのプロファイル計測用に開発されたものであるが、プロセッシングプラズマに適用した場合にも短時間で計測ができるために、特にプラズマに速い時間的な変化がある場合に有効であろう。

4. 計測実行例

従来から原子共鳴線のスペクトルプロファイルをレーザーによって精密に計測した研究は多いが、それからプロセッシングプラズマの有用な情報を得た実験例としては、ドップラープロファイル測定による粒子の運動エネルギー測定と、回転・振動準位分布プロファイル測定による分子の温度測定、及びシュタルクプロファイル測定による電界測定等である。以下にその概要を

Fig. 3 Experimental set-up for the velocity distribution function measurement of sputtered atoms using a cw ring dye laser.

Fig. 4 Typical fluorescence signal as a function of the frequency shift of the cw laser for sputtered Zr atoms.

紹介する。

4.1 ドップラープロファイル測定

現在までに行われてきたのはスパッター粒子の速度分布関数測定であるから、それについて述べる。まずイオンビーム照射によりスパッターされた粒子挙動解明について紹介する。これは直接的にプロセッシングプラズマに関するものではないが、スパッターデポジション過程の基礎過程と位置づけられる。

Fig. 3に実験装置配置を示す。イオンビーム照射によってスパッターされた粒子に、ドップラー幅より狭帯域化したCW色素レーザービームを照射し、レーザーの波長をスキャンして得

Fig. 5 Velocity distribution function of sputtered Zr atoms measured by a pulsed dye laser.

られた蛍光を観測することにより、レーザービーム方向の速度成分を求めるものである¹⁰⁾。得られた結果の一例をFig. 4に示す。イオンビーム及びレーザービームの寸法が有限であることを考慮すれば、Thompsonの式でよく表されていることを示している¹¹⁾。同様の実験はCWレーザーの代りに狭帯域化したパルスレーザーを用い、レーザー波長をショット毎に動かして蛍光を観測することでも得られる。この方法によれば、CWレーザーに比して同調波長域が広くとれるので、200 nm以上の波長に共鳴線がある原子を被計測原子に出来るところが利点となる。このようにして得られた結果の一例をFig. 5に示す¹²⁾。この場合、軽元素(H, D)イオンによる重金属(Zr)のスプッターを観測しているが、両者の質量比が大きいため、ターゲット内の衝突カスケードが十分発達する前にスプッターに至るので、Thompsonの式から外れることが示されている。

以上のような定常的観測では行えない実験が、RAFSレーザーを用いて行われた例を示そう¹³⁾。Fig. 6は空気中でバフ処理しただけの純鉄をイオンビームで照射して、照射直後の速度分布関

数の変化を1 Hzで動作させたRAFSレーザーで追跡したものである。その時のターゲット、イオンビーム、レーザーの配置は同図の挿入図

Fig. 6 Transient change in the velocity distribution function of sputtered Fe atoms by using a RAFS laser.

に示す通りである。同図より、i) 蛍光は大きなピークと小さなピークから成るが、小ピークは図の配置から明かなように、ターゲット面より反射したレーザービームによるミラーイメージで照射された、反射光からみれば同一方向に進む粒子による速度分布関数であると解釈できること、ii) 照射直後には蛍光強度が小さい（スパッタリングイールドが小さい）が、急激に大きくなること、iii) 照射直後にはかなりブロードな速度分布関数が照射時間経過とともに狭くなり、またピーク速度も低速側に移動していること、が読みとれる。このうち、iii) が特に重要で、プロファイルのThompsonの式とのカーブフィッティングから表面での鉄原子一個あたりの表面結合エネルギーがFig. 7のように評価された。すなわち、照射直後には酸化鉄の表面結合エネルギー(Fe_2O_3 については12.5eV, FeO については9.7eV)に近いのが、照射進行とともに純鉄の昇華エネルギー(4.3eV)に近づくことがわかる。その様子を一個の鉄原子当たり、何個の酸素原子と結合しているかを FeO_x の x の値として評価してFig. 8に示す¹⁴⁾。また $x=0$ に近づくイオンドーズ量 5×10^{19} ions/ m^2 とスパッタリングイールドから評価すれば、表面6層の除去後に純鉄層が現れることもわかる。これらの結果はRAFSレーザーによるスペ

Fig. 7 Change in equivalent surface binding energy against ion dose obtained from Fig. 6.

Fig. 8 Change in x in FeO_x with increasing ion dose modified from Fig. 7.

クトルプロファイル計測が瞬時に行える利点を十分に発揮して計測が行われたものである。

R Fスパッタリング及びE C Rスパッタリング等の成膜条件下で基板に到達する原子の持つ速度が形成膜の電氣的・光学的特性に大きな影響を持つことが示唆されているので、著者らは各種条件下での速度分布関数の変化を上述したCWレーザー、パルスレーザー及びRAFSレーザーを用いて追跡する研究に着手した

プロセッシングプラズマのラジカル密度測定は数多くなされるようになってきたが、基板へのフラックスを規定するには nv の形で密度以外に速度が重要である。ドップラープロファイル計測からそのような基礎データが蓄積され、堆積速度、成膜特性との対比が検討される日も近いと期待している。

ドップラー法による粒子の速度計測には、レーリー (Rayleigh) 散乱やミー (Mie) 散乱も使うことができ、この場合にはレーザーの同調性は必要でない。レーリー散乱法はフレイムや高層大気の温度計測に、Mie散乱は微粒子の流れの計測に使われている。特にミー散乱光にへ

テロダイン検波を適用して、微小な周波数シフトを検知すると、広い速度域にわたり流れ場の計測が可能となるが、これはいわゆるレーザードップラー速度計 (Laser Doppler Velocimeter, LDV) として知られたものである。これらの方法は本稿で扱っている分光法の域を超えるので、詳細は専門書にゆずるが、プロセッシングプラズマ計測においても大変有力な手法である。

4.2 回転・振動準位プロファイル測定

これはCVD、エッチング過程において、反応性ガスやそれが分解して出来たラジカルの温度及び密度を与えるもので、SiH, CH, BCl等に関して数多くの報告がある。その代表的な一例をFig. 9に示す¹⁵⁾。同図は、SiH₄/Ar混合ガスをRF放電により分解して得られたSiHの振動準位プロファイルを、エキシマレーザー励起の色素レーザーの波長をスキャンして得られた蛍光を記録したものである。同測定とシミュレーション結果との比較から、温度350 Kが得られ

ている。この測定結果から密度の絶対値を求めるには、各準位にある準位密度をすべて加え合わせなければならないので、原子の場合ほど容易でなく、余り行われていない。

分子の回転・振動準位のプロファイル計測から温度を求めることは、燃焼計測の分野ではこれまでに多くの研究があり。それらはいずれもプラズマプロセス計測へも拡張可能である。N₂, O₂, CO₂, CO, H₂など多くの分子振動ラマン線は100~3000cm⁻¹域であり、Fig. 2 (b)の方法により通常の分光器で容易に分解できる。しかし、ラマン散乱断面積が小さいためプラズマやフレイムのように背景光の大きい対象への適用は困難が多い。それに対して、高出力の色素レーザーを使ったCARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) は信号が指向性を持ったコヒーレント光として得られるために、SN比が高い。N₂の振動・回転ラマン線のCARSによるプロファイル計測から、燃焼ガス中の温度を求める方式は、確立した温度計測法として定着しつつある^{16~17)}。

一方蛍光法の場合には、大気中ではレーザー励起した粒子が他の粒子の衝突により消光 (quenching) を受けやすいので、フレイム中では限られた分子にしか適用できない。その点はむしろ、上述のように低圧のプラズマの方が適用範囲が広いと思われる。フレイム中での測定例としては、大気中でも強い蛍光を出すOHを使ったものが多い。計測には²Π-²Σ⁺の $v=0 \rightarrow 0$ 遷移 (励起~308 nm) か、 $v=0 \rightarrow 1$ 遷移 (~281 nm) に含まれる回転線の分布から温度を求めるものである。Fig. 10は炭化水素の燃焼で生成されたOHラジカルの二本の振動準位密度を、CWアルゴンイオンレーザー励起色素レーザーの発振波長を0.3msの周期で変調した時得られた蛍光を示す¹⁸⁾。プロファイルは繰返し掃引によって得られている。準位間の強度比から温度1835 Kが求められている。

このほか、半導体レーザーを用いた赤外吸収法によっても、分子の振動・回転スペクトルプロファイルを求めることができる。

Fig. 9 Measured and simulated spectra of SiH radicals in rf plasmas. The pressure, flow rate of SiH, and rf power density are 60 mTorr, 5 sccm, and 200 mW/cm², respectively.

Fig. 10 Fluorescence and absorption spectra of OH radicals in combustion.

4.3 シュタルクプロファイル測定

スペクトル線プロファイルが電界により受ける影響は、波長シフトと縮退準位の分裂であるが、プロセシングプラズマ中の電界（10V/mm程度）を測定するには、前者（大部分の線スペクトルについて100V/mm以上でなければ観測にかからない）では不十分で、後者によらなければならない。しかも高位準位への励起によって初めて十分な精度が達成される。すなわちリユドベリ準位への励起を行わなければならないが、そのような高準位からの自然放出による下準位への遷移確率は小さいので、プラズマ以外の分野での計測では共鳴光イオン化法が用いられている。プラズマ中での観測手段としてはオプティカルガバナ効果（OGE）による方法が有効である。これについては本特集号の別項で詳述されている。ここでは、著者らが行った測定下限の確認と精度評価について示すに止めよう¹⁹⁾。

すなわち、リユドベリ準位へ励起した原子のシュタルク分裂を分解して計測できるかどうかを決めている要素を、i) 空間分解能、ii) レーザーのスペクトル幅、iii) 原子のドップラー幅に分けて考えた。その結果、従来の報告の測定電界強度50V/mmは²⁰⁾、主としてレーザー励起体積が大きいことにより体積内の電界のコンボリューションでシュタルク分裂がならされていること、すなわち i) 空間分解能で決まって

いることを示した。また、その後の改良で20V/mmの測定下限が得られているが²¹⁾、これは i) は改善された結果、ii) のレーザースペクトル幅によりシュタルク分裂がならされて識別不可能になることで限られることを示した。そこで著者らは、レーザーをドップラー幅より狭い0.8pmまで狭帯域化して、9.5V/mmまでの測定を可能にした。その結果をFig. 11に示す。陰極近傍の電界測定法としてはこれで十分であるが、シースからプラズマへの遷移領域でのようなより低い電界の計測を行うために、ドップラーフ

Fig. 11 Detection limit of the electric field measured by an OGE method.

リー分光, ないしはスペクトル分裂の全幅測定などを行っていく必要がある。更にこの計測下限を反応性プラズマで実行する必要もある。

シュタルク分裂やシフトという, スペクトルプロファイルの変化以外に, 二原子分子の ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ 遷移の回転準位間のシュタルクミキシン

Fig. 12 Schematic energy level diagram for electric field measurement using Stark mixing.

Fig. 13 Variation in electric field strength and potentials as a function of the position in the electrode gap for two different times during the rf cycle: (a) $V_{\max} = 0.75$ kV on the left hand electrode; (b) $V_{\min} = -0.75$ kV. rf discharge: 50 kHz, 1.2 W/cm^2 . BCl_3 : 5 sccm, 150 mTorr.

グによって生じる禁制線の強さが電界に依存することを利用して, プラズマ中の BCl ラジカルを使った電界計測が行われている。Fig. 12 は ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ 遷移のエネルギー準位図を示したものである。ここで, e, f という準位は Λ 二重分離を表わしている。これらは異なった偶奇性を持っており, 点線は電気双極子遷移が禁止されている。ところが電界がかけられると, e, f 準位間に量子力学的なミキシングが起こり, 通常は観測できない禁制遷移を経由した蛍光が生ずる。そこで許容線と禁制線の蛍光の比から電界が求められる。Fig. 13 は平行電極における BCl_3 ガス中での 50 kHz 放電によって生じた BCl の $A {}^1\Pi - {}^1\Sigma^+(0, 0)$ バンドの R (8) 線 (271.88 nm) をパルス色素レーザーで励起して許容遷移である P (10) 線 (272.13 nm) と禁制遷移である Q (9) 線 (271.99 nm) の強度比から, シース内の電界を電極にかかる電圧の位相と位置の二次元関数として計測したものである²²⁾。陰極に大部分の電界が集中していることが読みとれる。この方法による電界測定の上記 OGE 法に比しての特徴は, i) 後者が遷移させるレーザー伝搬線上の励起原子がすべて OGE 信号に寄与するので空間分解能に難点があること, ii) 後者はレーザー励起から OGE 信号を得るまでに $100 \mu\text{s}$ 近い信号遅れがあるので, 時間分解にも制限があるのに比して, 前者は原理的にそのような問題が大幅に緩和される方法である, の 2 点が考えられ, 今後の発展に期待が寄せられている。この方法による電界測定は現在までには上記 BCl 以外には NaK を CW レーザー励起により求めたものの報告があるのみであり²³⁾, プロセッシングプラズマのモデリングのための基礎データを提供するまでには至っていない。そこで著者らは, 本方法の対象分子の範囲, 精度, 時間・空間分解能を明らかにするための系統的研究に着手した。

シュタルクミキシングによる電界測定は, 原理的には, 分子以外にも原子を対象にしても行いうる。核融合を目指した高温プラズマ研究では, 粒子の平均自由行程が比較的長いので, Li

など測定しやすい原子をプラズマ中に入射してそれをレーザー励起し、上記と同様に許容線と禁制線の強度比より100 V/mm程度の強い電界を計測した例がある²⁴⁾。この方法を反応性プラズマに適用する場合、平均自由行程が短いので外部からの入射原子を被計測粒子とすることが出来ない。そこで、プラズマ中にある原子を被計測粒子としながら、しかも10 V/mm以下の電界測定が出来るようなエネルギー準位の原子を、信号を得るに必要な程度の密度に見出すことが出来るかどうかが鍵になる。

5. あとがき

以上、スペクトルプロファイル計測を利用したプロセッシングプラズマ診断について、原理、それを実行するためのハードウェア、及び計測実行例を述べてきた。これまでレーザー分光法によるプラズマプロセスへの適用はほとんど粒子密度の計測に関するものであった。レーザー分光法の最も大きな特徴は高いスペクトル分解能にあり、容易にドップラー幅の限界まで精密なスペクトルプロファイルの計測ができるので、それによって得られる種々の情報も有効に利用すべきであろう。以上紹介したように、プラズマの計測に活用された例はまだ少ないけれども、適用可能な手法は数多く存在するので、密度計測の次の段階として、この分野の研究が活発になることを願っている。

参考文献

- 1) 赤崎正則, 村岡克紀, 渡辺征夫, 蛭原健治: プラズマ工学の基礎 (産業図書, 東京, 1984) p.218.
- 2) 前田三男: 量子エレクトロニクス (昭晃堂, 東京, 1987) p.36.
- 3) H. G. Griem: Plasma Spectroscopy (McGraw-Hill, New York) p.538.
- 4) W. Demtröder: Laser Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1981) p.78.
- 5) R. H. Huddleston and S. L. Leonard: Plasma Diagnostic Techniques (Academic Press, New York, 1965) p.265.
- 6) 浜本 誠: 九大総理工研究科博士論文 (1982) p.95.
- 7) 本田親久, 西村健志郎, 山田孝行, 山本秀夫, 前田三男, 村岡克紀, 赤崎正則: 核融合研究 52 (1988) 280.
- 8) P. F. Moulton: J. Opt. Soc. Am. **B3** (1986) 125.
- 9) 本田親久, 前田三男, 村岡克紀, 赤崎正則: レーザー研究 15 (1987) 495.
- 10) H. L. Bay: Nucl. Instr. and Meth. **B18** (1987) 430.
- 11) W. Berres, D. Rusbüldt, E. Hintz and H. L. Bay: Appl. Phys. **B35** (1984) 83.
- 12) W. Berres and H. L. Bay: Appl. Phys. **A33** (1984) 235.
- 13) Y. Matsuda, C. Honda, S. Matsubaguchi, T. Moroishi, K. Muraoka, M. Maeda and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L182.
- 14) Y. Matsuda, K. Yamaguchi, K. Suenaga, Y. Yamagata, C. Honda, M. Maeda, Y. Yamamura, K. Muraoka and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2022.
- 15) Y. Matsumi, T. Hayashi, H. Yoshikawa and S. Komiyama: J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 1786.
- 16) D. L. Hartley: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **40** (1988) 291.
- 17) 大竹一友: 高温学会誌 15 (1989) 7.
- 18) E. C. Rea, Jr. and R. K. Hanson: Appl. Opt. **27** (1988) 4454.
- 19) K. Muraoka, Y. Yamagata, K. Suenaga, M. Maeda and M. Akazaki: The 6th Plasma Processing Symposium, Kyoto, January, 1989.
- 20) D. K. Doughty and J. E. Lawler: Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 611.
- 21) Y. Yamagata, K. Suenaga, K. Muraoka, M. Maeda and M. Akazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 565.
- 22) C. A. Moore, G. P. Davis and R. A. Gottscho: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 538.
- 23) J. Derouard and N. Sadeghi: IEEE Trans. Plasma Sci. **PS-14** (1986) 515.
- 24) K. Kawasaki, T. Usui and T. Oda: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 3666.