

反応性プラズマ診断の概要と それに必要な原子分子データ

佐々木 浩一

北海道大学 大学院工学研究院 量子理工学部門

*Email: sasaki@qe.eng.hokudai.ac.jp



反応性プラズマ診断と (核融合および)基礎プラズマ診断の違い

最も重要なパラメータ(粒子)が異なる

- 化学反応性の無い(完全電離)プラズマ
 - 電子温度と電子密度の測定が何より重要?
- 反応性プラズマ
 - 中性ラジカル密度の測定が何より重要。電子温度と電子密度は、中性ラジカルの生成レートを推定する目的(kineticsの理解)での測定必要性となる。
 - また、中性ラジカル密度の計測方法が電子衝突励起などのレート係数を必要とする場合があり、中性ラジカル密度計測のために電子温度と電子密度の計測が間接的に必要になる場合がある。
 - 電子衝突励起などのレート係数を必要とする計測法は、電子温度と電子密度の曖昧さに影響されるので、本当はよい方法ではないのだが、簡便な方法となる場合が多く、多用される。

反応性プラズマ診断で用いられている方法

- プローブ計測法
 - シングルプローブ
 - ダブルプローブ
 - プラズマ振動プローブ
 - プラズマ吸収プローブ
- 粒子計測法
 - 飛行時間型質量分析法
 - 出現質量分析法による中性ラジカル密度計測
 - 電子付着質量分析法による高次中性ラジカル計測
- 発光分光計測法
 - 単純発光分光計測法
 - アクチノメトリー法
- 吸収分光計測法
 - 共鳴ランプを光源とする方法
 - 連続波長光源を用いる方法
 - レーザー吸収分光法

反応性プラズマ診断で用いられている方法

■ レーザー散乱計測法

- トムソン散乱を利用した電子密度・温度計測
- ラマン散乱を利用した中性粒子密度計測
- 共鳴散乱を利用した中性粒子密度計測(レーザー誘起蛍光法)

■ その他の計測法

- マイクロ波干渉計による電子密度計測
- レーザー光脱離法による負イオン密度計測
- ミー/レーリー散乱による微粒子の検出
- シュタルク分光法による電界計測

反応性プラズマ診断が必要とする原子分子データは？

- 分光学的プラズマ診断技術は、すべて、遷移波長および遷移確率のデータを必要とする。
 - 多原子分子(ラジカル)ではこれらのデータが不明な場合が多くある。
 - 燃焼分野ではデータの整備が進んでいてソフトウェアの供給もある。
- 中性ラジカル密度の計測法の中には、電子衝突断面積(レート係数)のデータを必要とするものがある。
 - アクチノメトリー法(発光分光法) = 電子衝突励起断面積, および, 電子衝突解離性励起断面積
 - 出現質量分析法 = ラジカルの電子衝突電離断面積, および, ラジカルの母ガスの電子衝突解離性電離断面積
 - 電子付着質量分析法 = 電子付着のレート係数, および, 多原子分子(ラジカル)への電子付着後に生成される解離種(あるいは解離が無視できるのか)に関する知識

反応性プラズマ診断が必要とする原子分子データは？

- 光子との衝突関連で必要なデータ
 - 負イオンの光脱離断面積および閾値光子エネルギーに関するデータ
 - ラジカルに関するラマン散乱断面積
 - (素過程データではないが)プラズマ中での光子補足とそれによる発光スペクトルの変化を容易に推定できるコードが提供されれば, 共鳴ランプを光源とする吸収分光法の精度が飛躍的に上がる。
- その他
 - 質量数の大きな原子(例えばアルゴン)のシュタルク効果(シュタルク分裂, シュタルクシフト, シュタルク混合)の計算コードが提供されるとありがたい。

これら必要な原子分子データについての例を示します

(比較的広く使用されている方法がもつ問題点を指摘します)
(開発途上の方法に関しても可能なら述べます)

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

- プラズマに希ガス(普通はアルゴン)を微量(数%)添加する。
- 測定対象ラジカルと希ガスからの発光を発光分光法で測定する。
- コロナモデルが成り立てば, ラジカルXからの発光は

$$I_X(p, q) = \alpha \beta n_X(1) n_e \int_0^{\infty} \sigma_X(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

- Arからの発光は

$$I_{Ar}(p', q') \propto n_{Ar}(1) n_e \int_0^{\infty} \sigma_{Ar}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$n_X(1) = K n_{Ar}(1) \frac{I_X(p, q)}{I_{Ar}(p', q')}$$

$$K = \frac{\int_0^{\infty} \sigma_{Ar}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \sigma_X(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon}$$

T_e の(弱い)関数

アクチノメトリー法で正しい結果が得られるための条件

- **コロナモデルが成立すること**
 - 準安定状態からの励起が無視できる。
 - 解離性励起 ($XY + e \rightarrow X^* + Y + e$) が無視できる。
- **比例定数 K が放電条件の変化に対して不変であること**
 - 放電条件の変化に対して, 電子エネルギー分布関数が全く変化しない。
 - または, 励起断面積 σ_X および σ_{Ar} のエネルギー依存性が全く同じである。



少しでもよい測定のためには, 励起断面積のエネルギー依存性が似た発光線を選択すべき。特に, 励起閾値に近いことが肝心

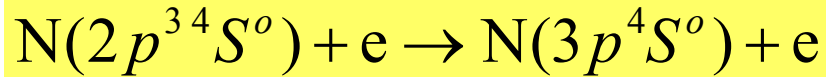
- ガス温度の変化が無視できるか別途測定されていること

アクチノメトリー法による窒素原子密度計測

窒素原子の発光強度と窒素分子の発光強度を測定する

窒素原子: ${}^4P_{5/2} - {}^4S_{3/2}^o$ @746.83 nm

窒素分子: $C^3\Pi_u(v'=0) - B^3\Pi_g(v''=0)$ @337 nm (Second Positive Band)



窒素原子の発光強度

$$I_N = \alpha_N A_{S^*} [N(3p^4 S^o)]$$

窒素分子の発光強度

$$I_{N_2} = \alpha_{N_2} A_C [N_2(C; v=0)]$$

励起状態窒素原子密度

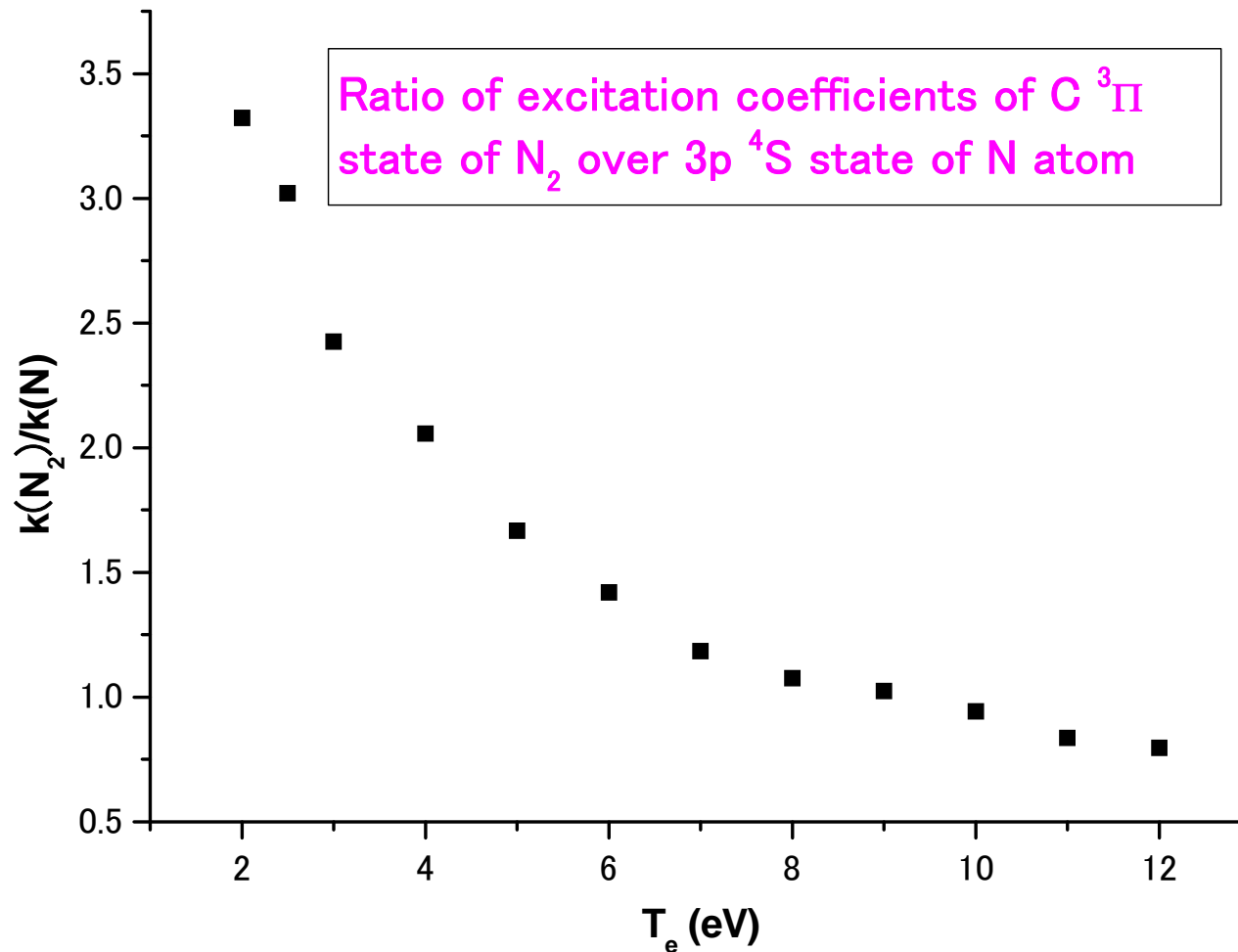
$$[N(3p^4 S^o)] = \frac{n_e [N(2p^3 4S^o)] k_N(T_e)}{\sum_i A_{S^*}^i}$$

励起状態窒素分子密度

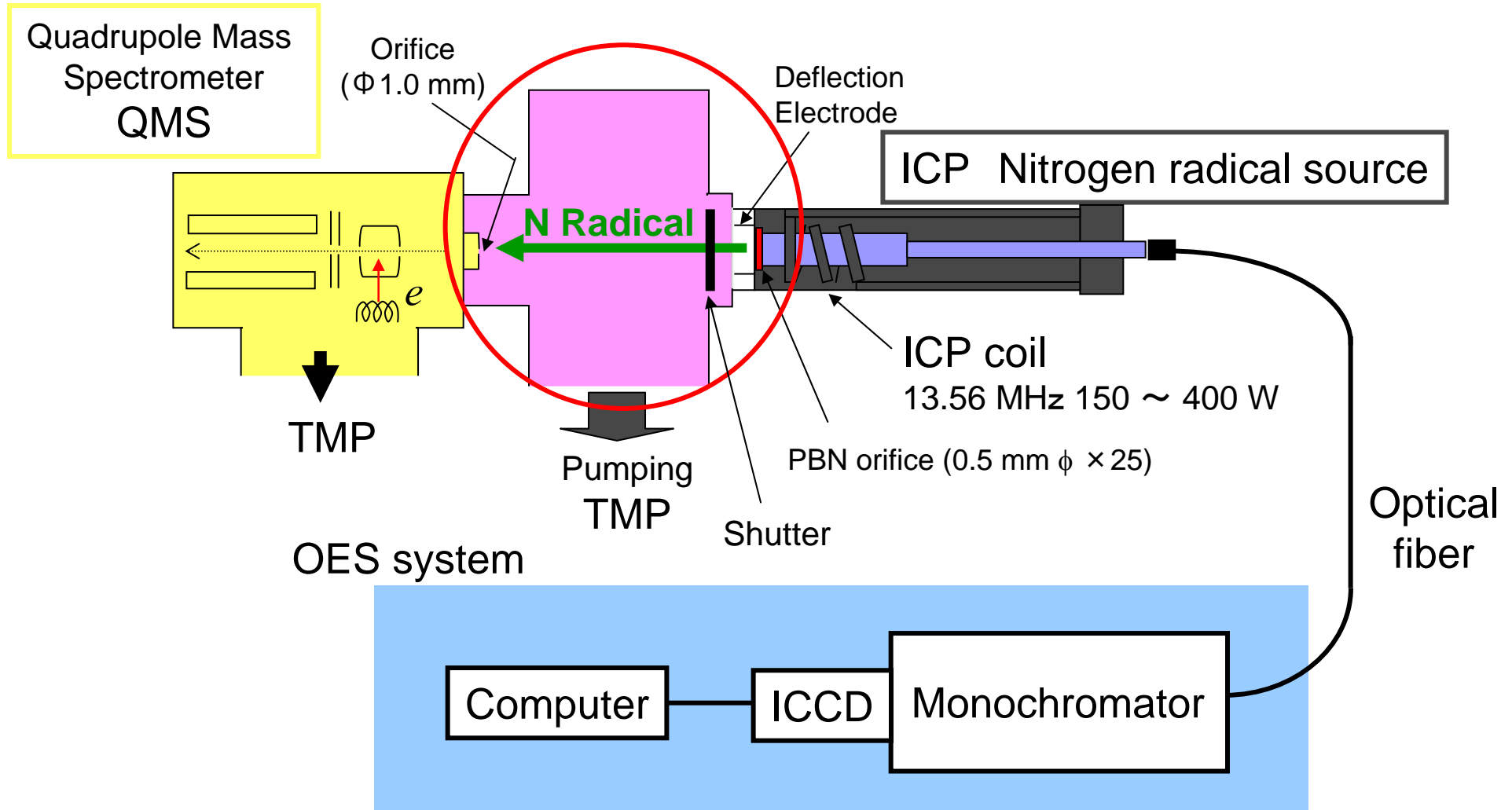
$$[N_2(C; v=0)] = \frac{n_e [N_2(X)] F(T_v) k_{N_2}(T_e)}{\sum_i A_C^i}$$

$$F(T_v) = \frac{v''}{F_{0-0} \sum_{v''} [N_2(v'')]} [N_2(v'')]$$

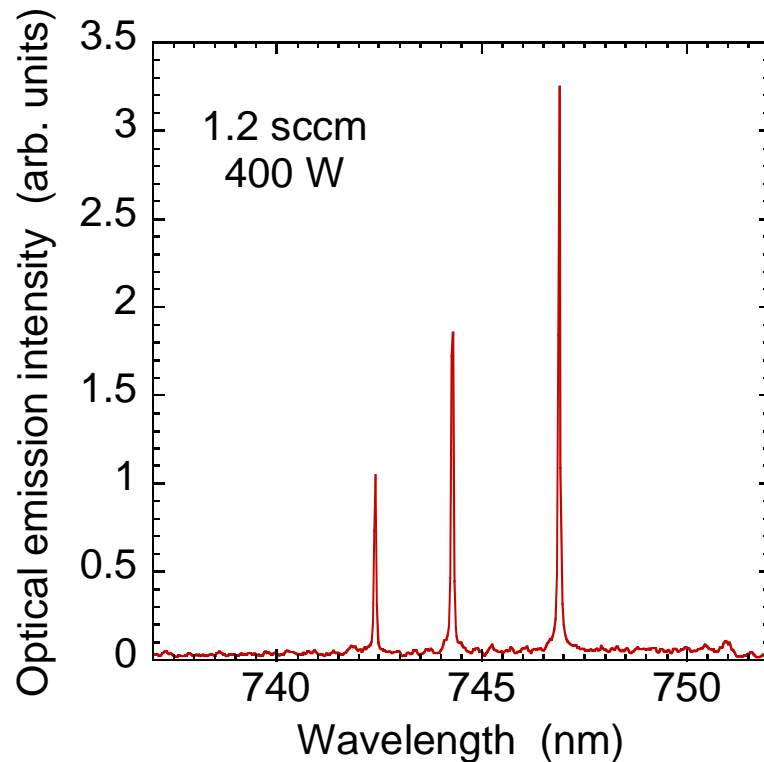
励起速度係数の比



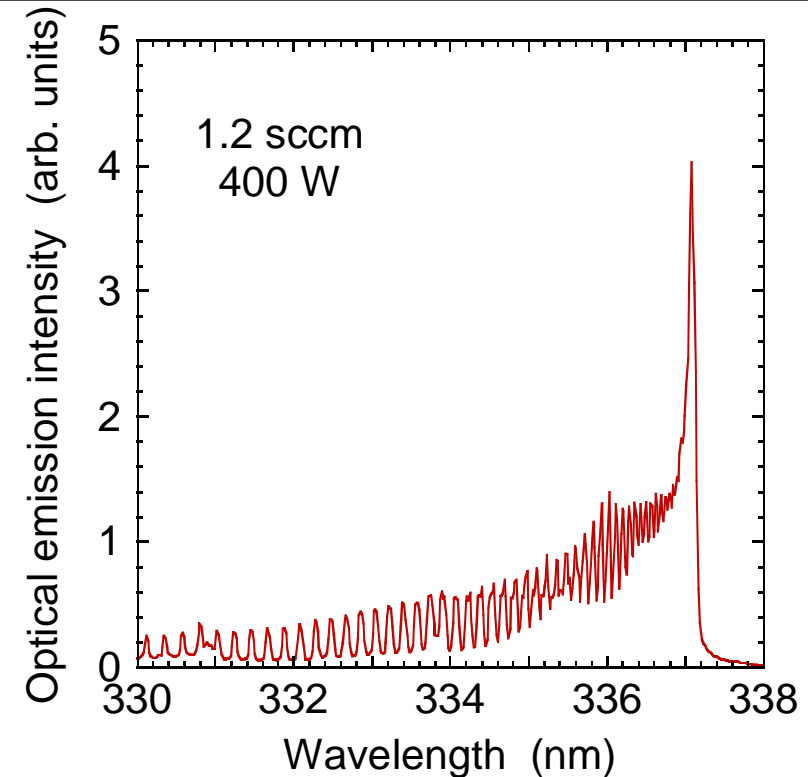
実験装置



発光スペクトルの例



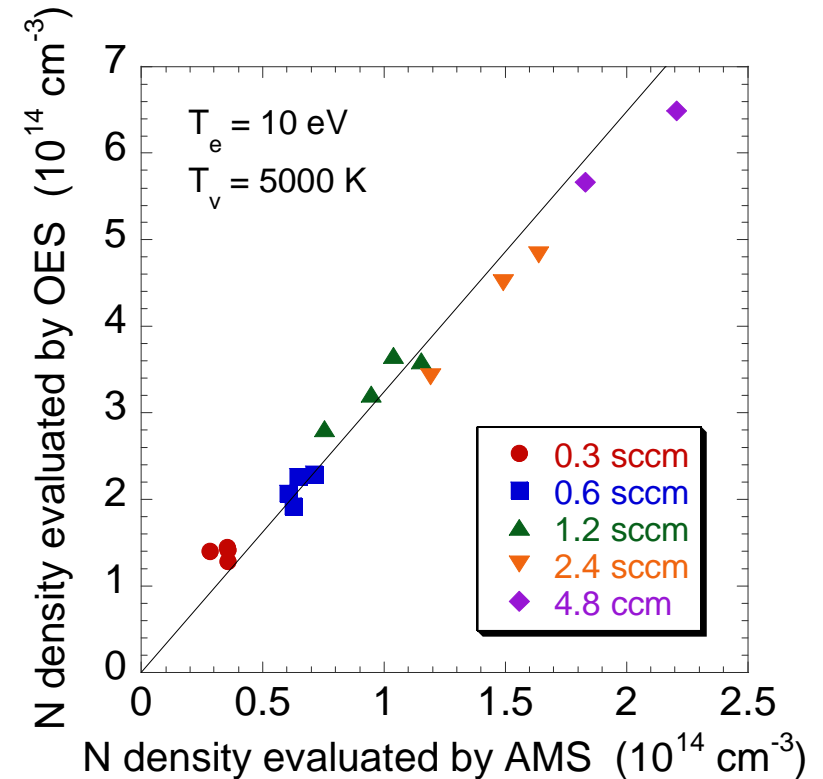
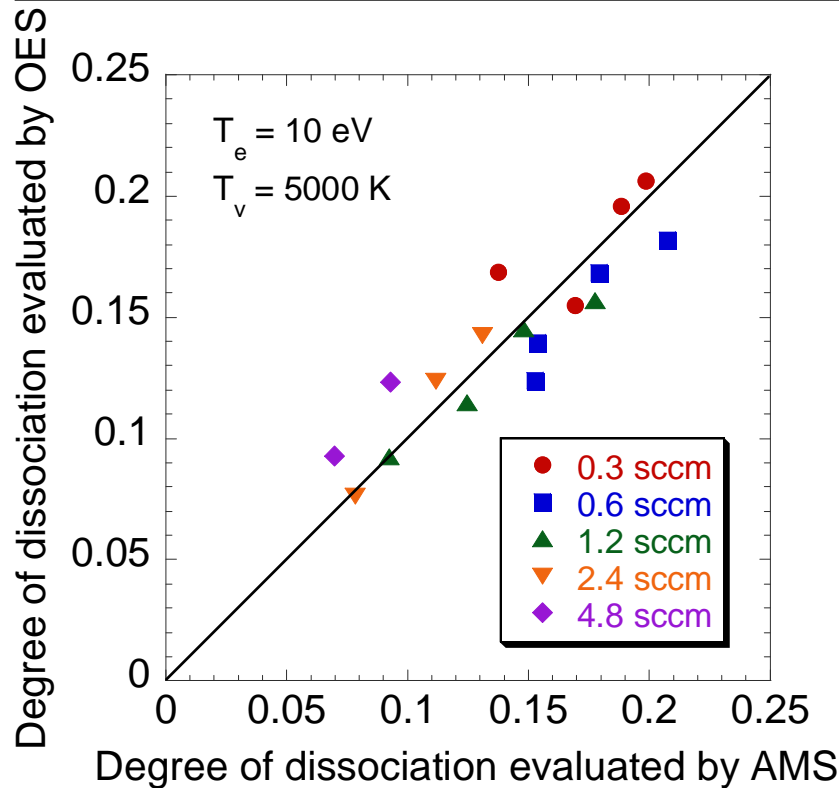
窒素原子 ($4P-4S^0$) の発光スペクトル



窒素分子 2nd positive band の発光スペクトル

- 窒素原子からの極めて強い発光を観測 → 高い窒素原子密度を示唆
- 窒素分子の発光スペクトルはテールを持つ → 高いガス温度を示唆

出現質量分析法との比較



- 発光分光法で評価した解離度と出現質量分析法で評価した解離度はよく一致。
- 発光分光法で評価した窒素原子密度と出現質量分析法で評価した窒素原子密度は比例関係にある。

このケーススタディによりわかったこと

窒素プラズマではアクチノメトリーが非常によく働く

何故か？

- 窒素分子は解離エネルギーが非常に高いため、解離性励起による励起状態窒素原子の生成が無視できる



他のプラズマでのアクチノメトリーの成否は不透明

もうひとつわかったこと

ガス温度が変化する場合にはそのモニターはエッセンシャル

アクチノメトリーが必要とするデータは？

- 希ガスとラジカルの電子衝突励起断面積, および, 電子衝突励起断面積がよく似ている発光線の組み合わせに関するデータ。
- ラジカルを発生する解離性励起の電子衝突断面積データ, または, 解離性励起が無視できるか否かに関する判断指針。
- 準安定状態からの電子衝突励起断面積データ, または, 準安定状態からの電子衝突励起が無視できるか否かに関する判断指針。

プラズマモニタリングへの適用可能性のある方法なので,
工業的インパクトがあります

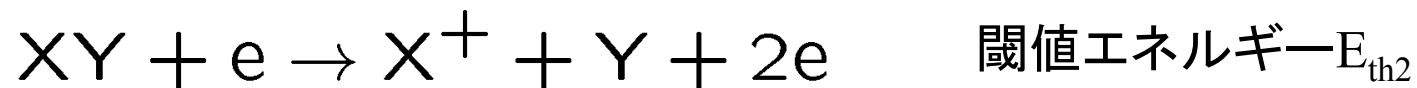
出現質量分析法

■ 四重極質量分析器中でのイオンの生成

- ラジカルの電離

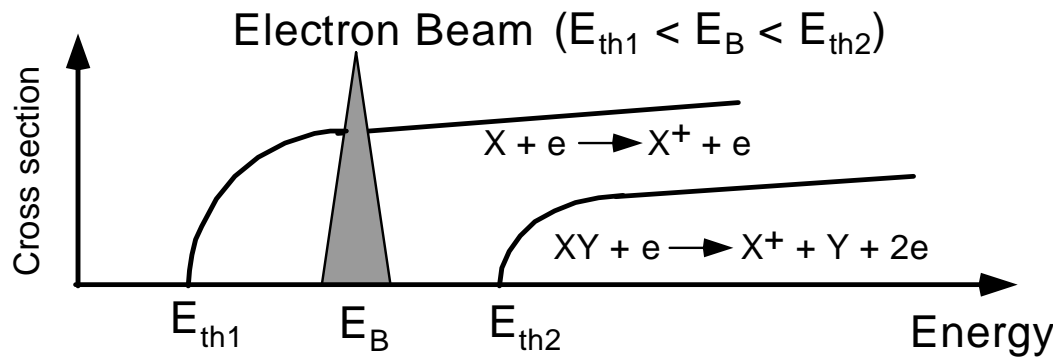


- 母ガスの解離性電離

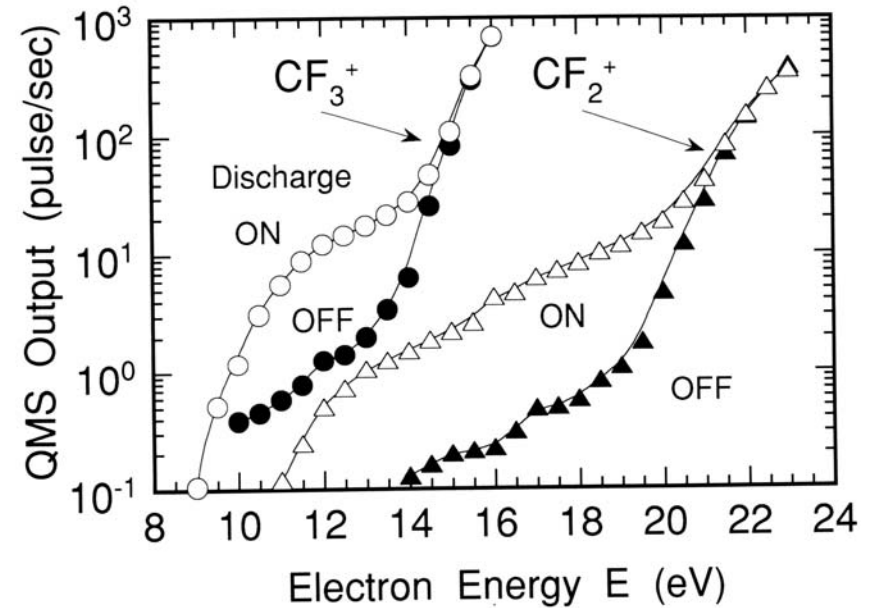


- 母ガスの解離性電離によって X^+ が発生するときの閾値エネルギーは、 X が電離して X^+ が発生する時の閾値エネルギーよりも XY の解離エネルギーの分だけ高い。
- 電子ビームのエネルギーを $E_{\text{th1}} < E_B < E_{\text{th2}}$ に設定すれば、母ガスの解離性電離による X^+ の発生を防ぐことができる。
- そのためには、四重極質量分析器の電子ビームエネルギーのエネルギー幅を狭くしておかなければならない。

出現質量分析法



電離断面積, 解離性電離断面積,
および, 電子ビームエネルギーの関係



出現質量分析法による CF_2 ,
 CF_3 ラジカルの検出例

(彦坂, 名古屋大学学位論文)

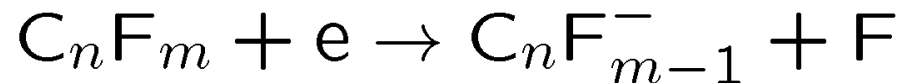
出現質量分析法が必要とするデータは？

- ラジカルのparent ionizationに関する電子衝突断面積
- ラジカルの母ガスとなる分子のdissociative ionizationに関する電子衝突断面積

この方法も, 比較的簡便で, 市販の装置もあり,
これらの研究には工業的インパクトがあります

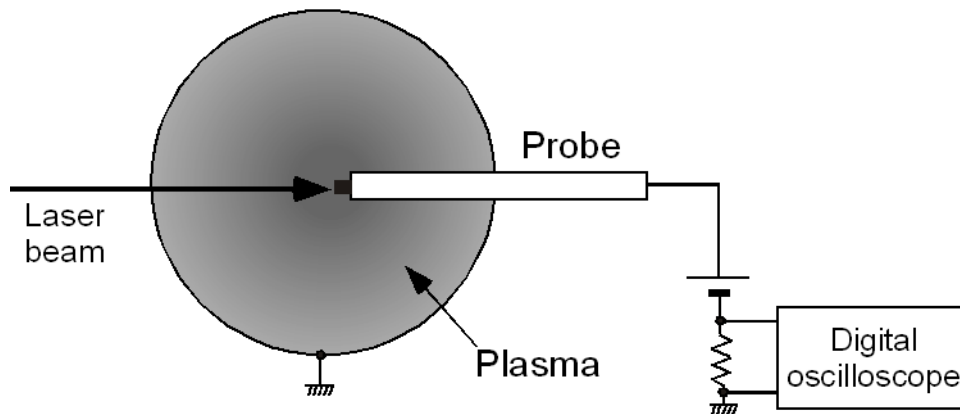
電子付着質量分析法

- 高次中性ラジカル(C_nF_m $n \geq 2$ のようなラジカル)の検出
 - よい方法が無く, 開発課題
- 高次中性ラジカルは電子親和力が正であり, 負イオン化しやすいという性質を持っている。
- 負イオン化は低エネルギー電子 (<10 eV) との衝突で生じる。

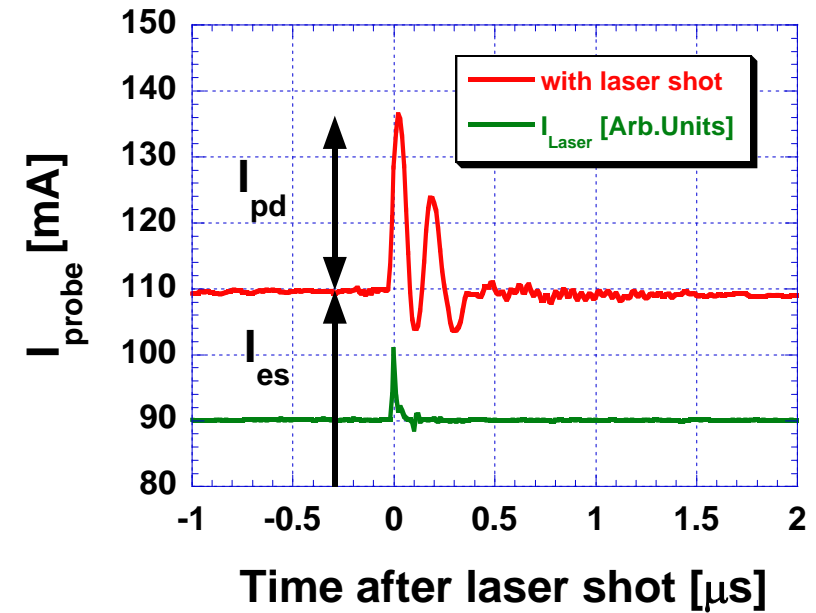


- 電子付着後の解離が弱く, 原子が1個程度失われるだけで, 比較的原形をとどめた負イオンが質量分析にかかると言われているが, きちんとしたデータがあるのか?
- 大きな分子になると解離しないという話もあるが, 明確な判断基準が不明。

プローブ併用レーザー光脱離法



$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{\Delta n_- / \alpha}{n_e} = \frac{I_{pd} / \alpha}{I_{es}}$$



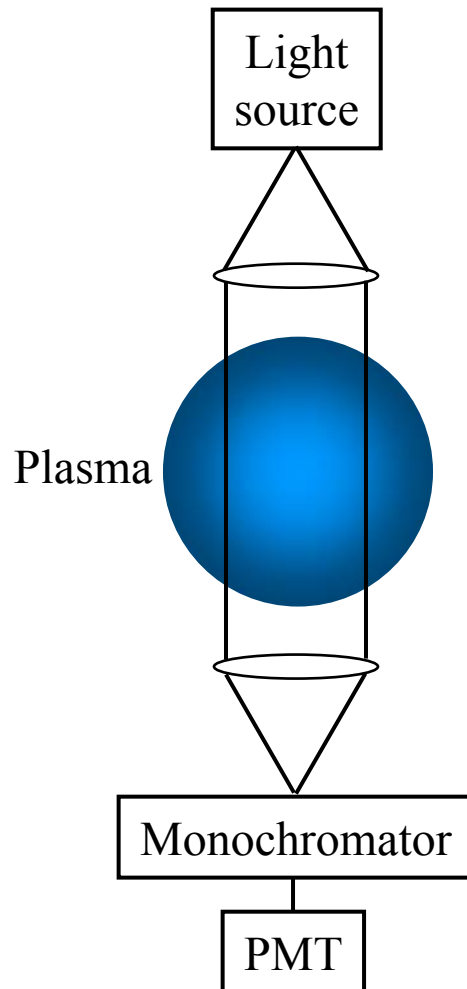
フッ素負イオンの検出例

レーザー光脱離による負イオン密度計測 多原子分子の光脱離断面積と閾値波長データが不足

(河野先生(名古屋大学)の受け売り)

- 状況: 例えば, SF_6 プラズマでフッ素負イオンの密度を計測しようとして波長 266 nm で光脱離計測を行うと, 異常と思われる高い負イオン密度が求まる。
- 推測: 負イオンの主体はフッ素負イオンではなくて SF_x^- ではないだろうか? また, SF_x^- の光脱離断面積はフッ素負イオンよりすごく大きいのではないだろうか?
- 困難: SF_x^- に関する光脱離断面積と閾値波長のデータが無いので困る。
- 現状: 自分で簡単な装置を作って光脱離断面積を測定する実験を準備しているが, なかなか進まない。プロの寄与が求められる。

共鳴ランプを光源とした (真空)紫外吸収分光法の原理



- 共鳴ランプ(測定対象と同じ原子を含んだプラズマ)からの線スペクトル発光(共鳴発光線)を光源とする。
- 共鳴発光線の強度を分光測定する。光源の発光強度 I_0 とプラズマを通過した後の透過強度 I_t を測定する。
- 吸収 A は以下で与えられる。

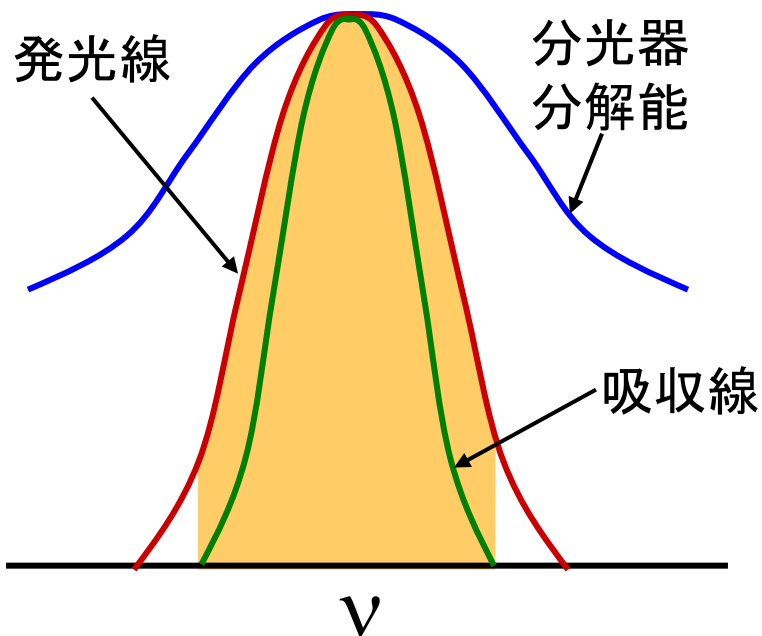
$$A = 1 - \frac{I_t}{I_0} = \frac{\int E_\nu \{1 - \exp(-k_0 L e^{-\omega^2})\} d\omega}{\int E_\nu d\omega}$$

- 吸収係数は以下で与えられる。

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} A_{21} n_X$$

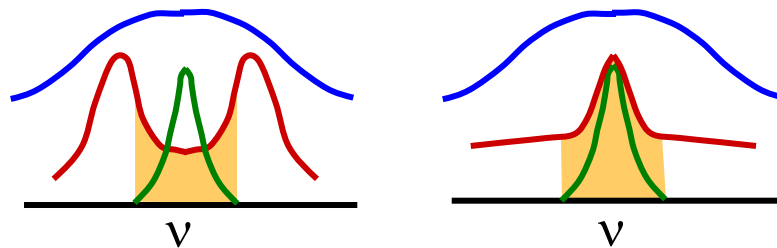
A. G. Mitchell and M. W. Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms* (Cambridge University Press, 1961) p.92.

問題点—測定誤差を生じる要因



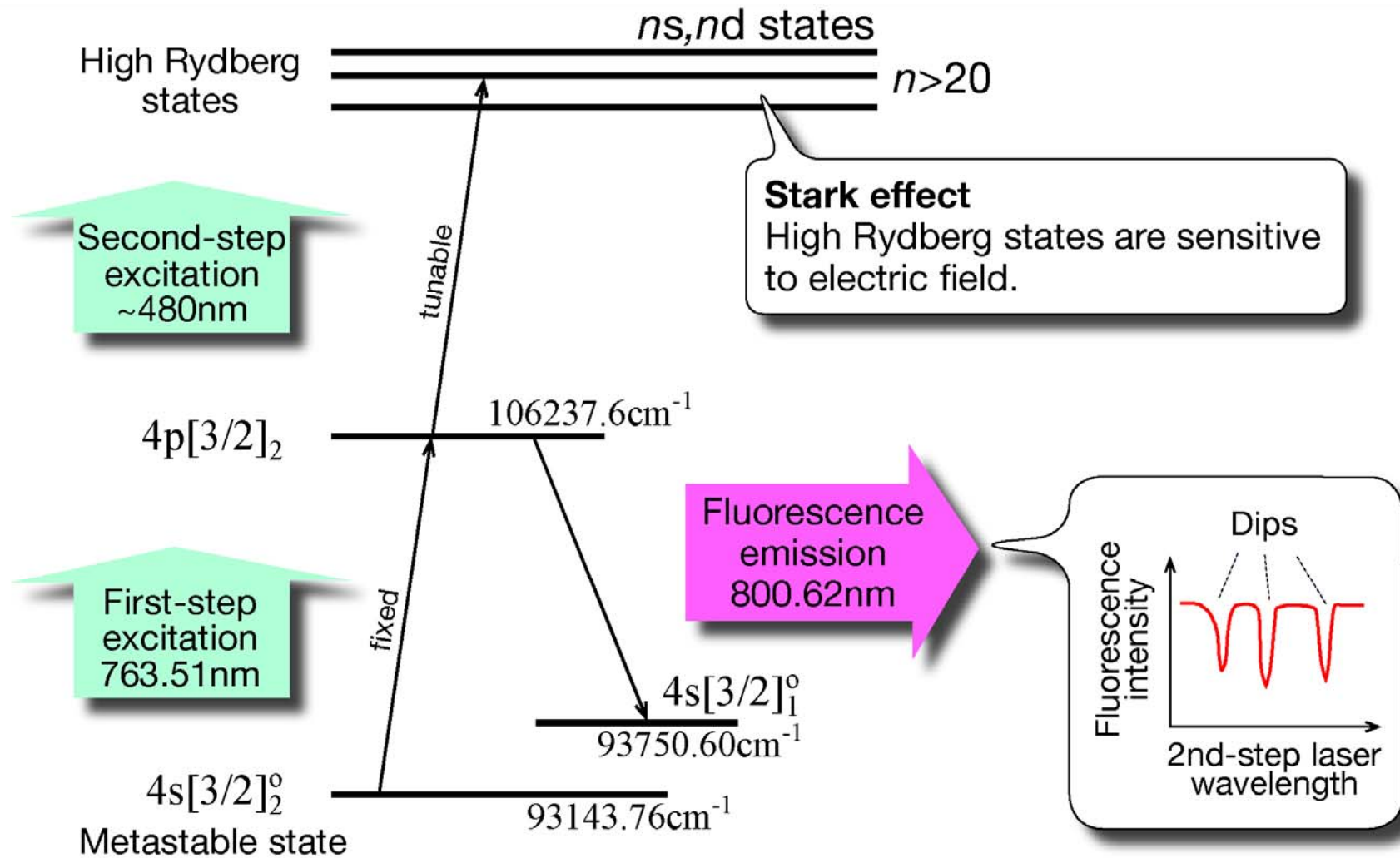
- 吸収に寄与するのは, 光源のスペクトルと吸収線のスペクトルの重なった部分のみ。
- 光源から出てくる共鳴発光線のスペクトル分布はよくわからない(分光器の分解能はスペクトル分布の決定には不十分)。

スペクトル分布を推定
(仮定)するしかない

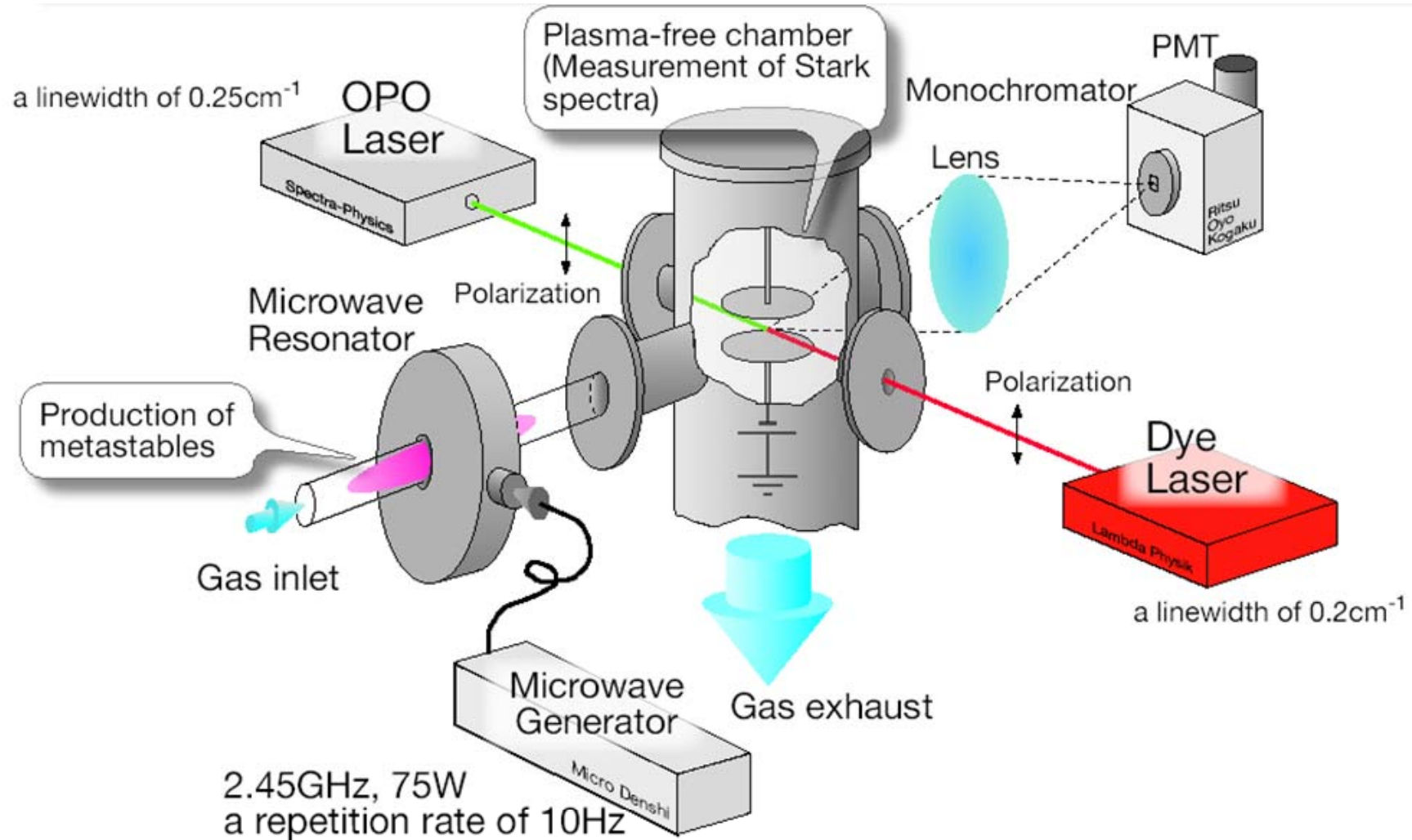


- 共鳴発光線のスペクトル分布は予想外に変形している場合がある。
 - 光源内での自己吸収(放射輸送)
 - 解離性励起

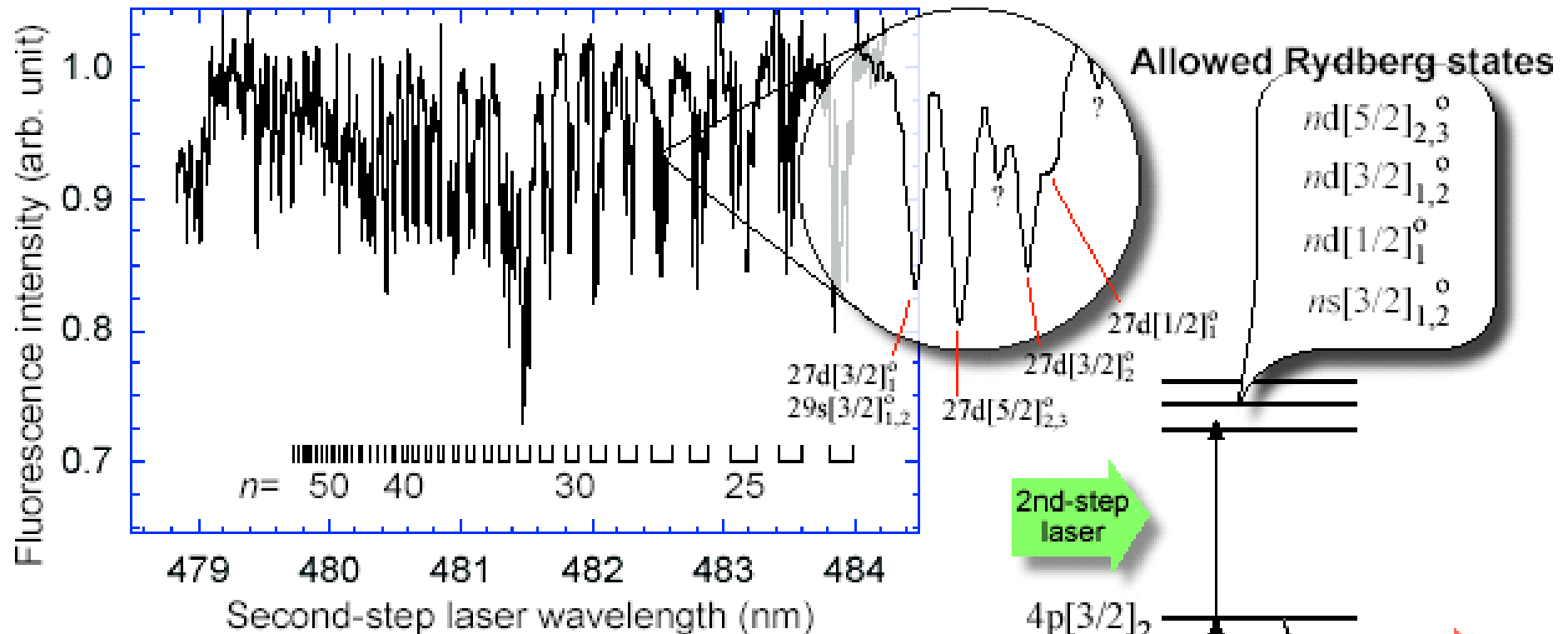
アルゴンにおけるレーザー誘起蛍光減光法



既知電界下でのシュタルクスペクトルの実測

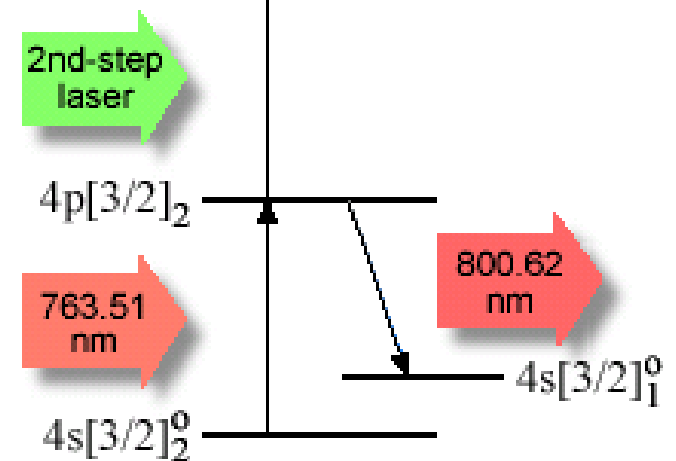


アルゴンRydberg状態の検出

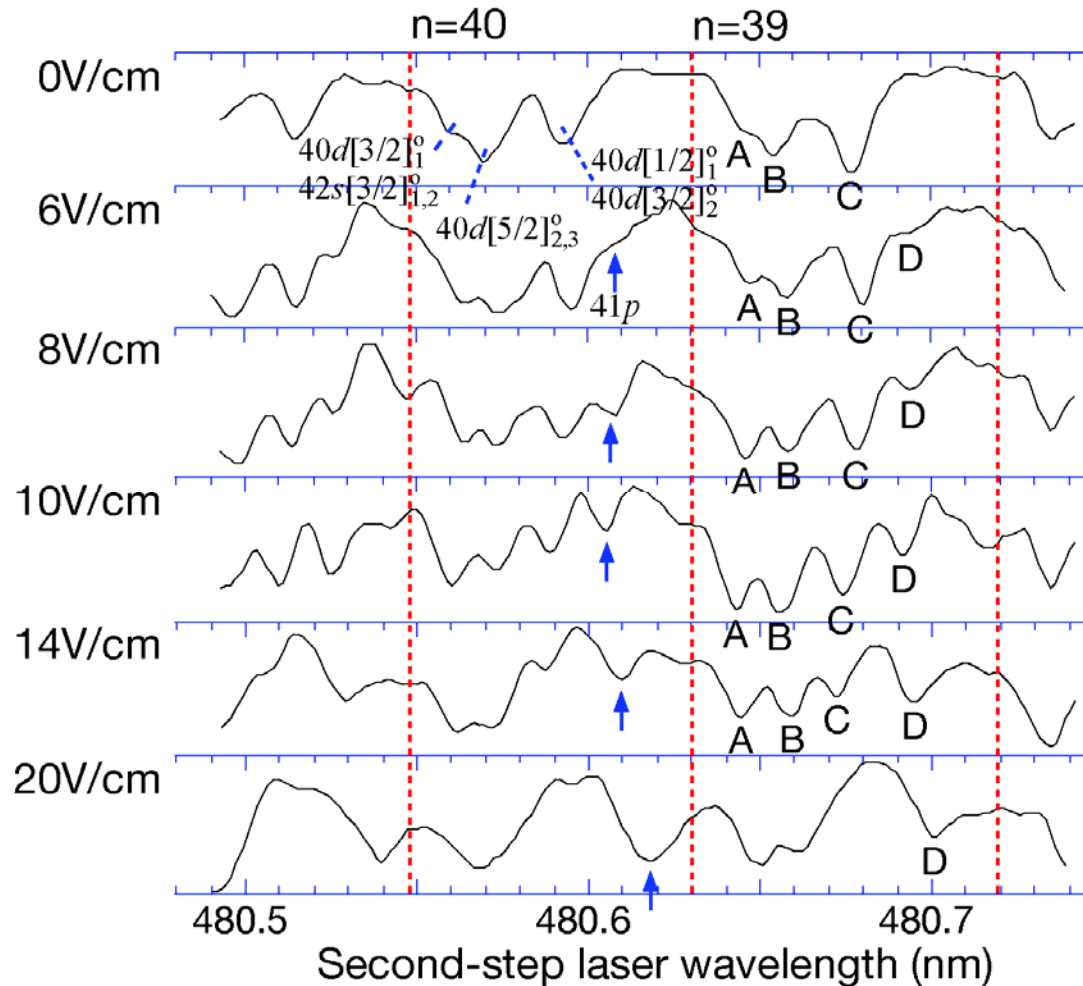


Assignment

- K. Yoshino, J. Opt. Soc. Am. **60**, 1220 (1970)
- L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **63**, 1185 (1973)
- N.K. Piracha, J. Phys. B **30**, 1151 (1997)
- J.M. Weber et al., J. Phys. B **32**, 2381 (1999)



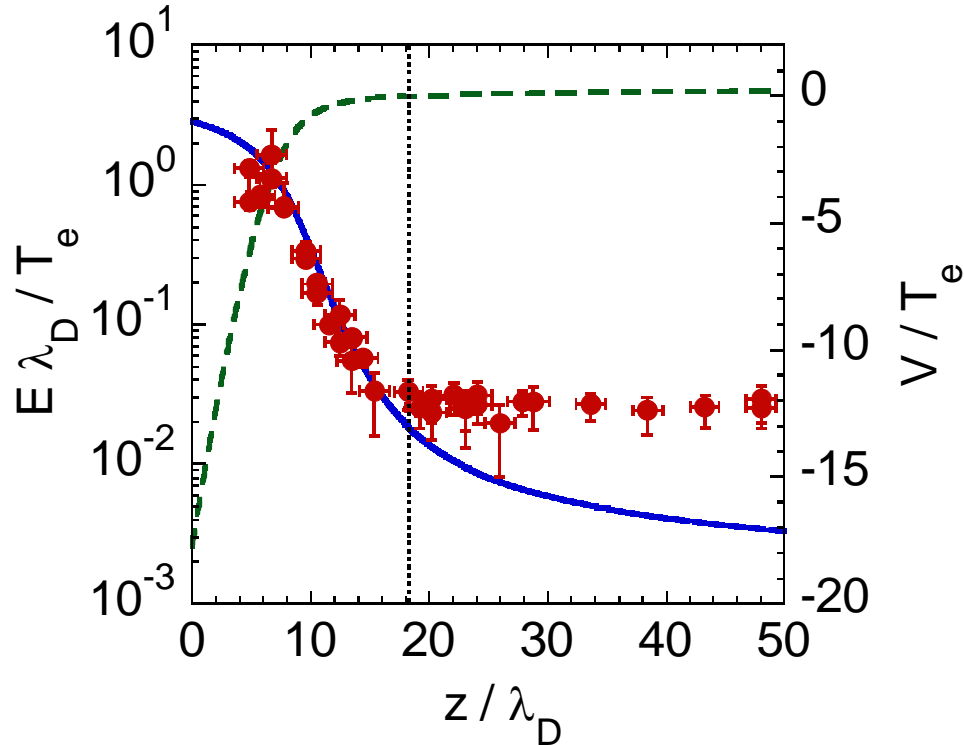
n=40状態のシュタルク効果



Assignment

- A 39d[3/2]₁^o
41s[3/2]_{1,2}^o
- B 39d[5/2]_{2,3}^o
- C 39d[1/2]₁^o
39d[3/2]₂^o
- D 40p

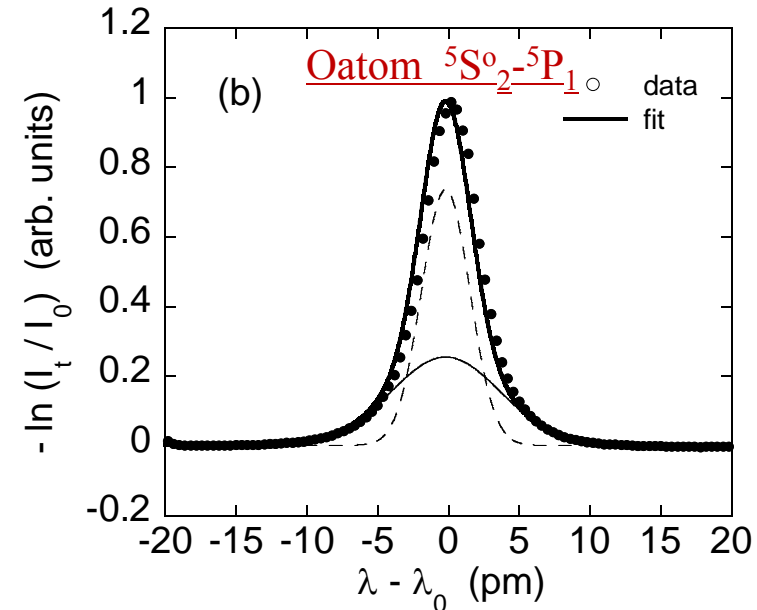
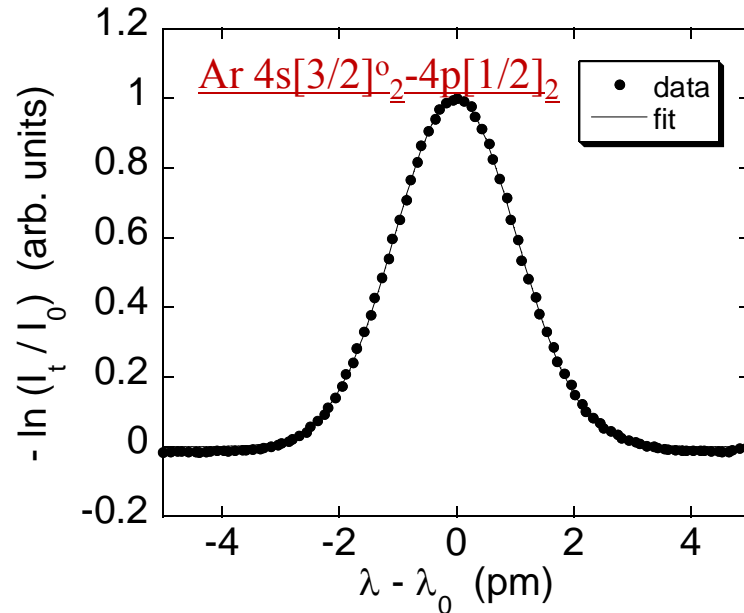
シース電界計測例



- 多大の努力の末, 計測結果にたどりついたが, 原子番号の大きな原子の高リユドベグル状態のシュタルク効果の計算が容易にできるコードがあれば楽だった。
- Kr, Xeのシュタルク効果を用いた電界計測の取り組みもあり, 計算コードの提供が期待される。

母ガス解離度推定の試み

レーザー吸収分光法による準安定状態原子の速度分布計測



- Ar^M の吸収スペクトルは完全なガウス型だが、 O^M の吸収スペクトルには高エネルギー成分があり、解離性励起 $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^M + \text{O} + e$ によるものと考えられる。高エネルギー成分とバルク成分の量の比較から母ガス O_2 の解離度の推定を試みた。
- 解離性励起の電子衝突断面積、および、解離性励起で生成された O^M の速度緩和を決める衝突仮定のデータが必要。

完璧なCRモデルでなくてよいから、プラズマ中の励起・放射過程をある程度よく再現するモデルがあれば...

V. M. Donnellyによる試み

- 多数の希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe) の混合ガスをプラズマに少量添加する。
- 多数の希ガスの多数の線スペクトル発光強度 (励起閾値エネルギーが広い範囲に分布するもの) を測定する。
- ある電子温度を仮定したプラズマの希ガスの発光強度分布をモデル計算する。
 - 希ガスの発光線に関しては、励起断面積が調べられているものが多い。
 - 単純なコロナモデルでなく、準安定状態からの励起などを含めたモデルを構築している (かといって、もちろん完全な衝突輻射モデルではない)
- 実験で観測した発光強度分布と、ある電子温度を仮定してモデル計算した発光強度分布を比較する。
- 電子温度をフィッティングパラメータとし、実験とモデル計算が最もよく合う電子温度を求める。

多数の希ガスの多数の発光線強度比による 電子温度の推定

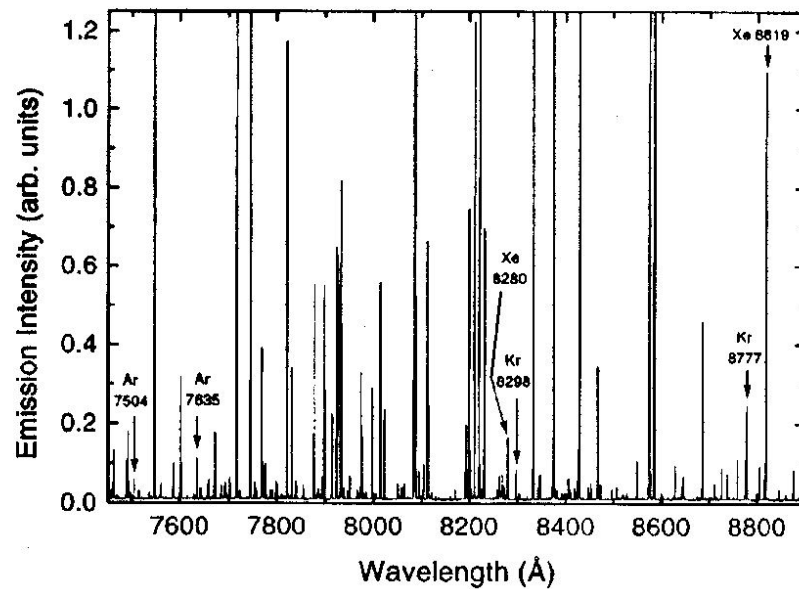
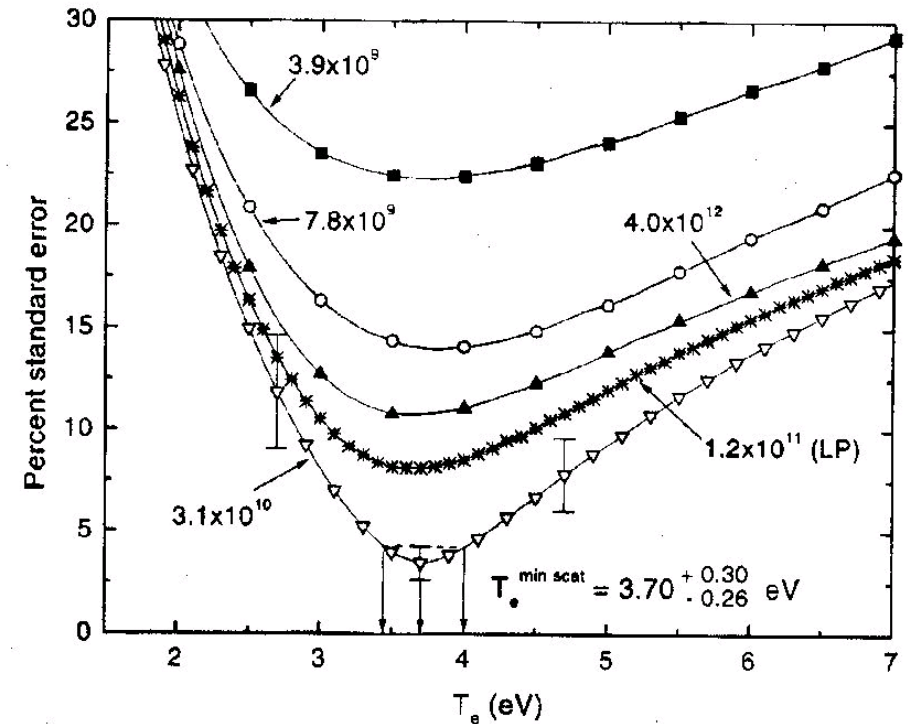


FIG. 2. An emission spectrum from a 1 mTorr Cl_2 plasma at 700 W TCP power. Many of the strong Cl emission lines are off scale.



電子温度と同時に電子密度も推定されている

アルゴン原子の二つの準安定状態密度を測定し、 モデル計算と比較する方法

Measurements of the densities of two metastable states of argon by diode laser absorption spectroscopy



Kinetic model of the metastable states

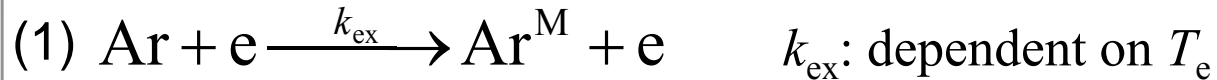


Electron temperature
Electron density

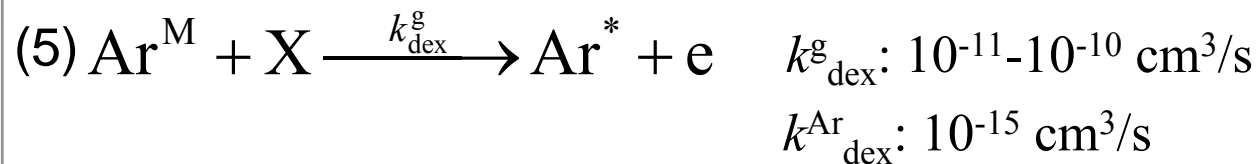
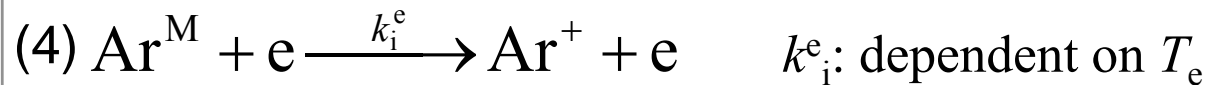
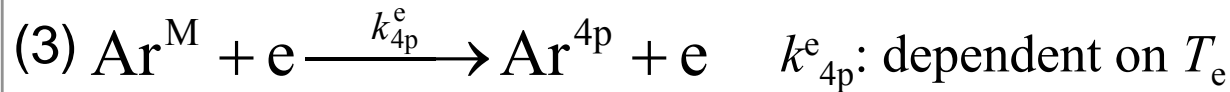
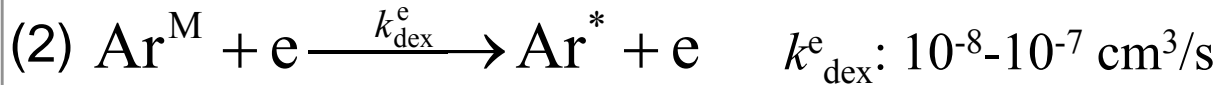
- This method works in argon-containing reactive plasmas.
- The densities of two metastable states of argon are determined by electron temperature and electron density.
- The densities of the two metastable states are measured by diode laser absorption spectroscopy.
- The electron temperature and the electron density are deduced from the densities of the two metastable states via a kinetic model in plasma.

モデルで考慮した素過程は少ない

Production process



Loss processes

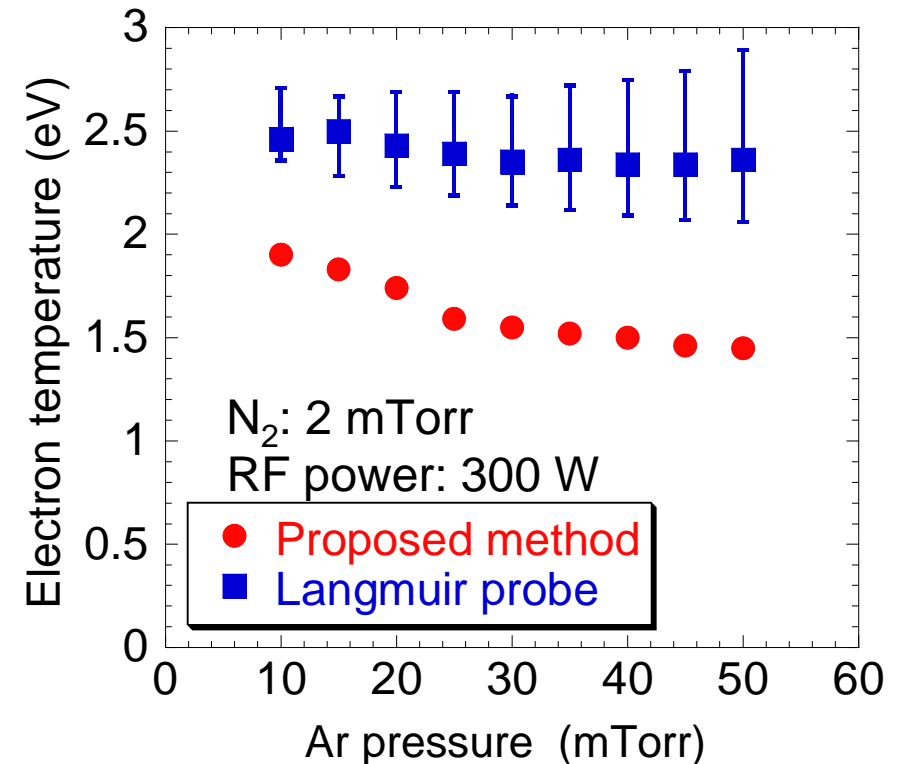
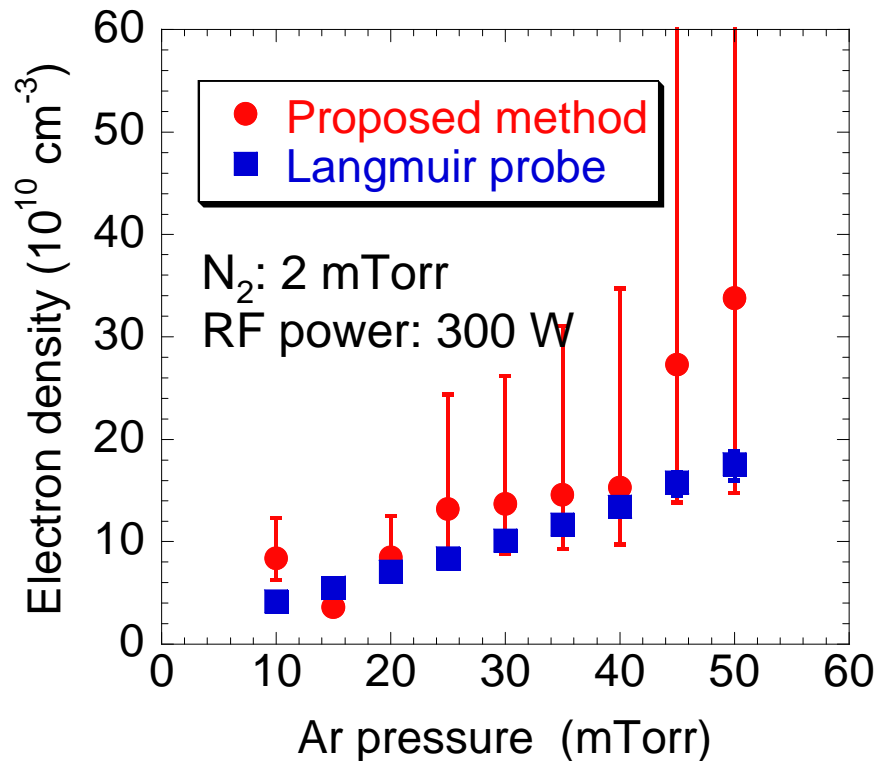


$$\frac{dn_{\text{Ar}^{\text{M}}}}{dt} = k_{\text{ex}} n_{\text{Ar}} n_e - k_{\text{dex}}^e n_{\text{Ar}^{\text{M}}} n_e \quad (1) \quad (2)$$

$$-k_{4p}^e n_{\text{Ar}^{\text{M}}} n_e - k_i^e n_{\text{Ar}^{\text{M}}} n_e \quad (3) \quad (4)$$

$$-k_{\text{dex}}^g n_{\text{Ar}^{\text{M}}} n_g \quad (5)$$

まずまずのよい一致が得られている



- Agreement was obtained for the electron density. However, the ambiguity became large at high electron densities (high Ar pressures).
- Lower electron temperatures were evaluated. This may be due to the deviation of the electron energy distribution function from Maxwellian.

結 言

- 反応性プラズマ診断のための優れた方法は、概して、原子分子データを必要としない。
- 比較的簡便な反応性プラズマ診断技術は、原子分子データを必要とする。簡便なプラズマ診断技術は工業的応用の可能性があり重要である。
- 反応性プラズマ診断技術が必要とするのは、主に、電子衝突断面積データ(励起, 解離性励起, 電離, 解離性電離など)である。
- これらのデータが利用しやすい形で整理・提供されると喜ばれると思われる。