



## 講座 プロセスプラズマにおけるプラズマ計測の基礎

### 3. プロセスプラズマにおける発光分光計測の基礎

#### 3. The Fundamentals of Optical Emission Spectroscopic Measurement in Processing Plasmas

中野 俊樹

NAKANO Toshiki

防衛大学校電気情報学群電気電子工学科

(原稿受付：2018年11月20日)

発光分光計測はプラズマから自然に放出される発光を分析してプラズマの内部状態に関する情報を得るプラズマ計測法である。短時間で比較的容易に測定系を構築でき、また、測定データも容易に取得できるため、様々なプラズマ計測法の中で実プロセスの計測に有効な手法といえる。その反面、測定結果からプロセスの改善・理解に有効な情報を引き出すには、発光励起種の生成過程など、プラズマ発光に関する適切な理解が必要となる。本章では、発光分光法の測定系やそれによってプラズマ状態を正しく把握するために必要な基礎的事項や注意すべきポイントについて述べる。さらに、アクチノメリーを利用した  $N_2$  誘導結合プラズマの解離度の計測、微量添加希ガス発光分光法による電子温度の計測例について取り上げ、その概要について説明する。

#### Keywords:

optical emission spectroscopy, plasma diagnostics, actinometry, TRG-OES

#### 3.1 はじめに

プラズマプロセスの開発や最適化にとって、プラズマ計測は必要不可欠の技術である。発光分光計測はプラズマから放出される発光を分析してプラズマの状態、例えば電子温度や活性種の量などに関する情報を得るプラズマ診断法であり、いろいろなプラズマ計測法の中で、簡便に、かつ、外乱を与えることなくプロセスプラズマを観測する上で最も適した手法といえる。

発光分光計測の測定系は短時間で容易に構築可能である。また、測定結果の取得も容易である。しかしながら、測定結果からプラズマに関する正しい情報を引き出すためには、発光励起種の生成過程など、プラズマ発光に関する基礎的な知識と理解があることが大前提である。これらがないうままに計測を行っても、プラズマの内部状態に関する正確な情報を得ることはできず、計測結果の検討からプラズマプロセス技術の向上に繋げることはできない。

本章では、発光分光計測によってプラズマ状態を把握・理解するために必須となる基礎的知識や情報[1]を説明するとともに、注意すべきポイントについて述べる。さらに、発光分光法を応用した測定例についてそのポイントを解説する。

#### 3.2 発光分光計測の基礎

##### 3.2.1 発光過程と平衡状態

プラズマの発光は次の遷移によって生ずる。束縛-束縛遷移放射（励起準位から低エネルギー準位への遷移に伴う

放射）、自由-束縛遷移放射（電子-イオン再結合に伴う放射）および自由-自由遷移放射（電子の加速度運動による制動放射）である。この内、プロセスプラズマの発光分光計測の測定対象となるものは束縛-束縛遷移放射による発光である。この場合、発光波長  $\lambda$  は遷移の上準位のエネルギー  $E_i$  と下準位のエネルギー  $E_j$  の差から、 $h$  をプランク定数、 $c$  を光速として次式によって求まる。

$$\lambda = hc / (E_i - E_j) \quad (1)$$

発光分光計測で測定される情報は、発光に関わる遷移の上準位にある励起種の数密度である。電子衝突励起される前の基底状態にある活性種、例えばラジカルなどの電子衝突の標的粒子の数密度ではない。以後、本章では数密度は単に密度と称する。活性種密度はプラズマプロシシングにおいてプロセスの成否を握る重要な情報であるが、発光分光計測からこの情報を得るためには、発光励起種と活性種の密度との関係を理解する必要がある。これらの関係は、プラズマがどのような平衡状態にあるのかによって取り扱いは変わる。

プラズマの平衡状態には、①放射・吸収、②励起・脱励起および③電離・三体再結合の全ての素過程で詳細釣合が成り立つ熱平衡状態、②および③で詳細釣合が成り立つ局所熱平衡状態および活性種の電子衝突励起と放射脱励起がバランスするコロナ状態がある。熱平衡状態は、天体プラズマ等の大規模プラズマでしか実現されない。局所熱平衡状態は、アーク放電やアフターグローなどの低電子温度・

Department of Electrical and Electronic Engineering, School of Electrical and Computer Engineering, National Defense Academy, Yokosuka, KANAGAWA 239-8686, Japan

author's e-mail: tn@nda.ac.jp

高電子密度のプラズマで出現しやすい。コロナ状態は、低電子密度で現れやすい状態であり、プロセスプラズマはほとんどこの状態にあると考えられる。そこで、以下、コロナ状態での発光について説明する。なお、プラズマの平衡状態に関しては文献[2]にわかりやすくまとめられているので参照されたい。

### 3.2.2 コロナ状態の発光線スペクトル強度と利用方法

束縛-束縛遷移放射では、発光は(1)式で示される波長の線スペクトルとなる。そこで、コロナ状態での発光線スペクトル強度がどのような物理量で表されるかを考えよう。基底状態から電子衝突励起によって生成される発光励起種の単位時間・体積あたりの生成数  $R$  は

$$R = k_{\text{ex}} n_e N_g \quad (2)$$

で表される。ここで、 $n_e$  は電子密度、 $N_g$  は基底状態の活性種密度、 $k_{\text{ex}}$  は励起速度係数をそれぞれ表わす。 $k_{\text{ex}}$  は基底状態から発光の上準位への電子衝突励起断面積を  $\sigma(E)$  として、電子エネルギー  $E$ 、電子の質量  $m_e$ 、電子エネルギーの確率密度関数  $f(E)$  を用いて次式で与えられる。

$$k_{\text{ex}} = \int_0^\infty \sigma(E) f(E) \sqrt{2E/m_e} dE \quad (3)$$

(3)式の積分に主に寄与するのは発光の上準位と基底状態間のエネルギー(式(1)の  $E_i$  に対応)、すなわち、励起のしきい値エネルギー  $E_{\text{th}}$  近傍であり、 $\sigma(E)$  の立ち上がりの部分のエネルギー領域である。プロセスプラズマの場合、この領域より高いエネルギーでは  $f(E)$  が速やかに減少するため、 $k_{\text{ex}}$  への  $\sigma(E)$  の形状の影響を無視できる。そこで、 $\sigma(E) = a(E - E_{\text{th}})$  (ただし、 $E < E_{\text{th}}$  で  $\sigma(E) = 0$ ) で断面積を立ち上がり部分を使って直線近似し、かつ、 $f(E)$  が電子温度  $T_e$  のマックスウエル分布に従うと仮定すると、 $k$  をボルツマン定数として

$$k_{\text{ex}} = a \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} (E_{\text{th}} + 2kT_e) \exp\left(-\frac{E_{\text{th}}}{kT_e}\right) \quad (4)$$

となり、簡便に  $k_{\text{ex}}$  を表すことができる。

発光励起種の密度  $N_{\text{ex}}$  は電子衝突励起による生成と自然放出や他の原子・分子との衝突による消滅のバランスによって決まるので、 $N_{\text{ex}}$  の速度方程式は次式で表される。

$$\frac{dN_{\text{ex}}}{dt} = R - \frac{N_{\text{ex}}}{\tau_{\text{eff}}} \quad (5)$$

ここで  $\tau_{\text{eff}}$  は発光励起種の実効的な寿命である。今、発光励起種のエネルギー準位を  $i$ 、光子の自然放出(発光)による遷移先の準位を  $j$  とする。通常、 $i$  から  $j$  以外にも自然放出によって遷移可能な準位が存在する。自然放出による遷移で決まる準位  $i$  の寿命  $\tau_{\text{rad}}$  は放射寿命と呼ばれ、 $i$  から下の準位への全ての自然放出係数の和の逆数で表される。 $\tau_{\text{eff}}$  は自然放出による遷移に加えて、他の原子・分子との衝突によって生ずる  $i$  以外の準位への非発光な遷移を考慮した寿命であり、衝突相手の数密度  $N_{\text{gas}}$ 、衝突による脱励起速度係数  $k_q$  および  $\tau_{\text{rad}}$  を用いて次式で表される。

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}^{-1} + N_{\text{gas}} k_q} \quad (6)$$

平衡時には(5)式において  $dN_{\text{ex}}/dt = 0$  が成立し、発光励起種の密度は  $N_{\text{ex}} = \tau_{\text{eff}} R$  となる。したがって、発光線スペクトル強度  $I$  は

$$I = Ch\nu_{ij} A_{ij} N_{\text{ex}} = Ch\nu_{ij} A_{ij} \tau_{\text{eff}} R = Ch\nu_{ij} bQR \quad (7)$$

で表される。ここで、 $A_{ij}$  は準位  $i$  から  $j$  への遷移の自然放出係数、 $h\nu_{ij}$  はその遷移によって放出される光子のエネルギー、 $C$  は発光測定系によって決まる定数である。(7)式の右端の等式に出てくる  $b$  および  $Q$  はそれぞれ分岐比、発光効率と呼ばれ、 $\tau_{\text{rad}}$ 、 $\tau_{\text{eff}}$  および  $A_{ij}$  によって

$$b = A_{ij} / \tau_{\text{rad}}^{-1} = A_{ij} / \sum_k A_{ik} \quad (8)$$

$$Q = \tau_{\text{rad}}^{-1} / \tau_{\text{eff}}^{-1} \quad (9)$$

と表される。圧力 1 Pa 程度のプロセスプラズマの場合、 $Q$  は 1 と考えて良い。

式(2)、(7)より、 $I$  は  $k_{\text{ex}} n_e N_g$  に比例する。(4)式より  $k_{\text{ex}}$  は  $T_e$  に強く依存するので、発光強度の変化を検討する際には  $N_g$ 、 $n_e$  に加えて  $T_e$  の変化を考慮する必要がある。これらの情報を全て把握することは難しいので、通常は2つの発光線 A、B のスペクトル強度を比較することによって、これらの要因のいずれかの影響を取り除く。発光線 A、B の強度比  $I_A/I_B$  は、式(2)、(4)、(7)より

$$\begin{aligned} \frac{I_A}{I_B} &\propto \frac{R_A}{R_B} = \frac{N_{gA} k_{\text{exA}}}{N_{gB} k_{\text{exB}}} \\ &= \frac{N_{gA} a_A (E_{\text{thA}} + 2kT_e)}{N_{gB} a_B (E_{\text{thB}} + 2kT_e)} \exp\left(\frac{E_{\text{thB}} - E_{\text{thA}}}{kT_e}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

となる。添字 A、B は各発光線の諸量であることを示す。二つの発光線が同じ種類の原子・分子から生ずる場合は、 $N_{gA} = N_{gB}$  となる。 $E_{\text{thA}}$ 、 $E_{\text{thB}} \gg kT_e$  ならば(10)式は、

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \exp\left(\frac{E_{\text{thB}} - E_{\text{thA}}}{kT_e}\right) \quad (11)$$

近似でき、 $I_A/I_B$  によって  $T_e$  の変化を観測できることがわかる。

プラズマプロセスでは母ガスの電子衝突解離によって活性種が生成され、母ガスの電子衝突解離レートのプロズマ生成条件依存性はプロセスの最適化などに重要である。解離レートの変化は電子衝突解離とほぼ同じしきい値エネルギーを持つ発光線スペクトル強度を測定することによって評価できる。式(10)で  $R_B$  を電子衝突解離レートに置き換えると  $k_{\text{exB}}$  は電子衝突解離レート係数  $k_{\text{dB}}$  に対応する。 $|E_{\text{thB}} - E_{\text{thA}}| \ll kT_e$  であれば、 $k_{\text{exA}}/k_{\text{dB}}$  は  $T_e$  によらずほぼ一定と考えてよい。 $N_{gA}/N_{gB}$  が既知であれば  $R_B \propto (N_{gB}/N_{gA}) R_A$  である。 $R_A$  は前述のように  $I_A$  と比例関係にあるので、 $I_A$  から母ガスの電子衝突解離レート  $R_B$  を評価できる。例えば、 $R_B$  を希ガスを母ガスに微量添加して評価する場合、母ガスの解離による密度低下が無視できる条件であれば、 $N_{gB}/N_{gA}$  は希ガスと母ガスの圧力比から見

積れる。したがって、希ガスの発光スペクトル強度を観測することによって母ガスの解離による活性種生成速度を観測できる。

さらに、(10)式から、 $|E_{\text{thB}} - E_{\text{thA}}| \ll kT_e$  の条件を満たす2つの発光線の  $I_A/I_B$  を測定すると、 $N_{\text{gA}}$  が既知であれば、 $N_{\text{gB}}$  の変化を観測可能であることがわかる。例えば、 $\text{CF}_4$  プラズマ中で母ガスの解離によって生ずる F 原子密度の変化は、母ガスに微量混入した Ar および F の発光線スペクトル強度比から評価できる[3]。このような手法はアクチノメトリーと呼ばれ、微量混入されるガスはアクチノメーターと称される。

### 3.2.3 発光の電子衝突励起断面積

発光スペクトル強度の考察では、電子衝突励起係数  $k_{\text{ex}}$  の電子エネルギー分布依存性などの検討が必要となる。発光のしきい値エネルギーがわかれば、(4)式を利用して定性的な議論は可能である。発光準位への電子衝突励起断面積が既知な場合は、(3)式によって、測定結果に対して定量的でより踏み込んだ議論が可能となる。

著者の知る限りでは、電子衝突励起断面積は、希ガス原子[4-6]、酸素原子[7]、窒素原子[8]および窒素分子[9]に関して報告がある。多くの報告は、基底準位から発光の上準位への電子衝突励起の断面積である。希ガスでは、準安定準位から発光の上準位への電子衝突励起断面積[10]も報告されている。上記以外の断面積も報告されている可能性はあるので丁寧な文献調査をすべきである。断面積の報告は Phys. Rev. A, J. Chem. Phys. などの原子・分子の物理・化学を取り扱う論文誌に掲載される。最新のデータを定期的にチェックすることをお勧めする。

発光準位への電子衝突励起断面積は、光学的な計測、すなわち、発光線スペクトルの絶対強度測定によるものと電子的な計測、すなわち、励起によるエネルギー損失を被った散乱電子を計測するものに大別される[11]。前者は発光の上準位への直接励起に加えて、そこより高い準位に一旦励起された後に発光準位に落ちてくる過程、いわゆる、カスケード過程を含んだ断面積である。一方、後者は発光の上準位へ直接励起する場合の断面積である。プロセスプラズマ中では電子エネルギーの分布が電離ポテンシャル以上に広がっているため、発光励起種は直接励起だけでなくカスケード過程を含めて生成され、光学的な電子衝突励起断面積の計測での状況に近いと考えられる。したがって、発光強度の検討には光学的な計測による電子衝突励起断面積を利用するのが望ましい[11]。

Ar はアクチノメーターに利用されるなど、発光分光法ではよく測定されるガスである。そのため、Ar の電子衝突励起断面積は他の原子に比べてよく知られている。基底準位から  $2p_x$  の準位への電子衝突励起に関しては光学的な計測法によって断面積が報告されている[4]。  $1s_3$  や  $1s_5$  といった準安定準位から  $2p_x$  準位への電子衝突励起断面積も報告がある[10]。これらの測定から、Ar の  $2p_1$  準位からの発光 (750.4 nm) はほぼ基底準位からの電子衝突励起によって生じていること、対照的に  $2p_9$  準位からの発光 (811.5 nm) は基底準位よりも準安定準位からの段階励起の影響が強い

ことが報告されている[10]。このように、それぞれの発光線スペクトルによって個性があり、プラズマ条件の変化による発光線スペクトル強度の振る舞いは違う。発光分光計測の目的に応じて発光線スペクトルを適切に選択して測定する必要がある。例えば、アクチノメトリーには Ar の  $2p_1$  準位の発光を使うべきである。 $2p_9$  準位からの発光は段階励起の影響が強いため、電子エネルギー分布の低エネルギー側の挙動を把握する場合に有用な情報源となろう。

分子に関しては、準安定準位からの電子衝突励起断面積の報告がないようである。 $\text{N}_2$  に関しては、 $\text{A}^3\Sigma_u^+$  の準安定状態からの電子衝突電離断面積[12]を利用して、 $\text{N}_2$  second positive system の発光への段階励起の影響が検討されている。その結果、プロセスプラズマの条件では  $\text{A}^3\Sigma_u^+$  からの段階励起速度は基底状態からの電子衝突励起速度と比較して無視できる程度であることが報告されている[13]。

発光への段階励起の寄与は準安定準位からの電子衝突励起断面積が既知の場合には容易に判断できるが、多くの場合は断面積が測定されていない。断面積を使った定量的な検討はできない場合でも、段階励起の寄与が大きな発光線ではアフターグローでの発光スペクトル強度の時間減衰が段階励起の寄与が小さい場合と比較して遅くなることを利用して、パルス化されたプラズマのアフターグローの発光線強度の時間減衰測定から定性的に検討する方法がある[11]。

### 3.2.4 発光スペクトルについて

発光スペクトルの検討では発光の上準位や下準位の情報が重要である。これらは電子の軌道角運動量、スピン角運動量などによって指定され、分光記号によって表される。分光記号については文献[14]が簡潔にまとめられている。分光記号は分光学が専門ではない人々にとっては馴染みにくいが、何を表しているのかの概要を理解できれば、分光計測を行う際の支障もなくなるはずである。

原子の発光の遷移確率は上準位 - 下準位間の自然放出係数で表され、この値が高いほど発光が生じやすい。原子の発光スペクトルは線スペクトルであるが、自然放出による励起準位の有限な寿命のために(1)式で決まる  $\lambda$  を中心に発光波長に自然広がりが生ずる。さらに、自然放出する前に発光励起種が他原子と衝突して脱励起することによって生ずる圧力広がり、発光原子の周囲の荷電粒子が作る微視的電場によるシュタルク広がりおよび発光原子の熱運動に起因するドップラー広がりが生ずる。プロセスプラズマではこれらのうちドップラー広がりによってほぼスペクトル幅が決まる。ドップラー広がり  $\Delta\lambda_D$  は

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{8kT_g \ln 2}{m_g}} \quad (12)$$

で表される。ここで、 $\lambda_0$  は発光スペクトルの中心波長、 $m_g$  は発光励起種の質量、 $T_g$  は発光励起種の並進運動による温度である。例えば、温度 1000 K での Ar 750.4 nm の発光線の  $\Delta\lambda_D$  は  $2.7 \times 10^{-3}$  nm となる。この値は通常よく使用される焦点距離 25 cm の分光器の波長分解能 0.1 nm に比べて

1/30 以下である。したがって、このクラスの分光器で測定される原子発光スペクトルは分光器の装置関数（透過スペクトル）を反映したものとなる。ドップラー広がりを観測するにはファブリペロー干渉計を分光器と組み合わせて使って測定しなければならない。

分子の発光スペクトルは、異なる電子状態における振動準位の間に存在する回転準位間で生ずる多数の発光線によって構成される。個々の遷移によるスペクトルは線スペクトルであるが、それが狭い波長範囲に密集して存在するため、通常の分光器では個々の回転-回転準位の線スペクトルを分離できない。その結果、回転-回転準位の線スペクトルが密集する波長領域では連続的なバンド状のスペクトルとして観測される。個々の回転-回転準位間の遷移確率は電子遷移による因子、フランクコンドン因子およびヘンル・ロンドン因子の積によって決まる。振動量子数の異なるバンドのスペクトル強度は分子の振動準位間の分布を反映し、また、バンドスペクトル形状は分子の回転準位間の分布を反映しているので、これらの情報から分子の振動温度  $T_v$ 、回転温度  $T_r$  を評価することができる。特に、 $T_r$  は分子の並進運動による温度（ガス温度  $T_g$ ）と平衡している場合が多く、 $T_g$  の推定によく利用される [15, 16]。

発光スペクトルは発光励起種を同定する際の重要な手がかりである。発光励起種を同定する際には、分光器の波長補正や波長分解能を考慮しながら慎重に行うべきである。特に、混合ガスや分子ガスによるプラズマでは慎重さが求められる。発光の遷移に関わるエネルギー準位や波長は、原子については文献 [17] に、分子については少し古い文献 [18] に詳しくまとめられている。

### 3.2.5 発光励起種の生成過程

2.2節で説明したコロナ状態での発光強度の計算では、発光励起種が標的粒子の電子衝突励起によって生成されることを前提としている。この前提が崩れている場合、2.2節で説明した方法によって、プラズマの内部状態を検討することはできない。したがって、3.2.2節で述べた発光分光計測法を適用する前に、測定対象のプラズマ発光が標的粒子への電子衝突励起によって生じているかどうかをよく検討しておくことが望ましい。

プロセスプラズマでは  $O_2$  や  $Cl_2$  などの分子の電子衝撃による解離性励起が問題となることが多い。測定対象の発光励起種に関して、解離性励起、すなわち、 $A_2(\text{分子}) + e(\text{電子}) \rightarrow A + A^*$ （発光励起種）の過程による発光断面積の情報を探して情報がある場合には、測定対象のプラズマ生成条件で推測される  $T_e$  すなわち電子エネルギー分布において、解離性励起による発光の影響を判断するべきである。

実験的には、ファブリペロー干渉計などの高い波長分解能の計測器があれば、発光線スペクトルの広がりを計測することによって解離性励起の有無を判定できる。分子が電子衝撃によって解離性のポテンシャルを持つ電子状態に励起されて解離する際には、余剰エネルギーによって発光励起種が高い運動エネルギーを持って高速なため、発光線スペクトルの  $\Delta\lambda_D$  が大きくなる。したがって、スペクトル広がりが大きい場合には解離性励起によって発光励起種が生

成されていることを疑うべきである [19]。

イオンに関して発光分光法を適用する場合には、イオンの発光励起種が中性粒子の電子衝突電離によって生成しているのか、基底状態のイオンへの電子衝突励起によって生成しているのかを押さえておくことが重要である。後者の過程は  $n_e$  が高い条件で支配的になることが多い。一例として、 $N_2$  高周波 (13.56 MHz) 誘導結合プラズマの  $N_2$  と  $N_2^+$  の発光強度の空間分布の圧力依存性の比較による  $N_2^+$  発光励起種の生成過程の検討を紹介する [20]。

図 1 および図 2 は  $N_2$  2nd positive system (0, 2) バンドの発光強度の軸方向空間分布および  $N_2^+$  1st negative system (0, 0) バンドの発光強度の軸方向空間分布の圧力依存性の測定結果である。 $N_2$  の発光強度の空間分布は圧力の増加に伴い、高周波電力を供給するアンテナ付近の発光強度が増加するとともに、平坦な空間分布からアンテナ近傍でピークとなる凸な分布になる。これは、圧力の増加で電子の非

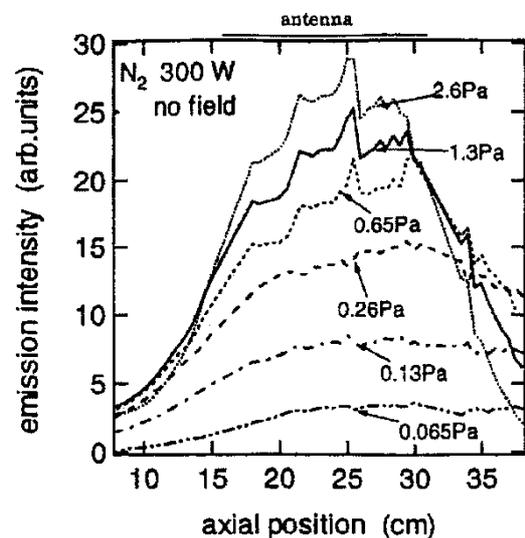


図 1  $N_2$  誘導結合プラズマの  $N_2$  second positive system (0,2) バンド発光スペクトル強度の軸方向空間分布 [20]。

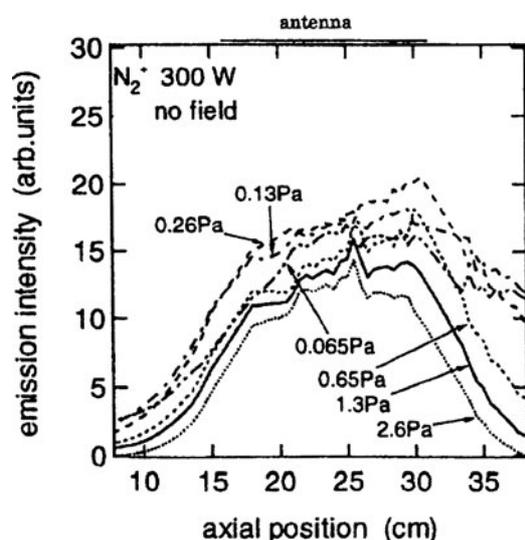


図 2  $N_2$  誘導結合プラズマの  $N_2^+$  first negative system (0,0) バンド発光スペクトル強度の軸方向空間分布 [20]。

弾性衝突に関する平均自由行程が減少して、アンテナから離れた領域で発光励起種の生成に必要なエネルギーを持つ電子の数が減少するためと解釈される。一方、 $N_2^+$ の発光の空間分布の圧力依存性は $N_2$ に比べて弱い。空間分布はアンテナ付近でピークを持つ凸な分布であり、アンテナ付近の発光強度は $N_2$ とは対照的に圧力の増加によってやや減少傾向にあることがわかる。

$N_2$ および $N_2^+$ の発光が $N_2$ の基底状態からの電子衝突励起で生ずる場合、しきい値エネルギーはそれぞれ11 eV, 18.7 eVとなる。電子エネルギー分布の高エネルギー側は圧力の上昇とともに減少すると考えられるので、 $N_2^+$ の発光の空間分布の圧力依存性は $N_2$ のそれ(図1)と定性的には同じであり、かつ、その特徴は一層顕著に表れるはずであるが、図2の結果はこの推測と相違している。

図2の結果は、 $N_2^+$ の発光が $N_2^+$ の基底状態からの電子衝突励起によって生ずると仮定するとうまく解釈できる。この場合、発光のしきい値エネルギーは3.1 eVとなる。この付近のエネルギー領域は電子エネルギー分布の本体にあたる。圧力の上昇による変動は高エネルギー側の裾の領域に比べて小さいと考えられる。このため、 $N_2^+$ の発光の空間分布形状の圧力依存性は $N_2$ に比べて弱くなる。また、 $N_2^+$ の発光強度は、 $N_2^+$ イオンが主要なイオン種であるとすれば、電子密度の2乗に比例する。圧力が上昇しても、電子密度がほぼ一定であれば発光強度は変わらない。一方、 $N_2$ の発光は電子密度と $N_2$ 密度の積に比例するので、圧力の上昇によって増加する。これらの説明は図1, 2の結果と定性的に一致しており、 $N_2^+$ の発光励起種は $N_2^+$ の基底状態からの電子衝突励起によって生ずると結論できる。圧力1 Pa程度の誘導結合プラズマでは $n_e$ は $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 程度である[21]。このようなプラズマ条件でイオンの発光分光計測をする際には、イオンの基底状態からの電子衝突励起の影響を考慮すべきであろう。

### 3.2.6 発光分光計測の測定系

発光分光法で用いられる測定系は、発光の集光および分光器への伝送の光学系、分光器および光検出器から構成される。測定系の概要および設計については、文献[22, 23]に詳細にまとめられているので参照されたい。ここでは、測定系の構築や実際の測定の際に注意すべき点を述べる。

#### (1) 集光光学系の波長依存性

発光の集光および分光器への伝送の光学系の媒質により、発光の透過率には波長依存性があるので、定量的な解析を行うためには標準光源による校正を行う必要がある。また、レンズの材料の屈折率は発光の波長によって変化する。この結果、発光の測定波長によって、発光を取得する体積や立体角が変化する。同一の光学系を使っても、発光波長が大きく違う場合には、プラズマ内の同じ場所から発光を取得していることにはならない可能性が高いことに留意すべきである。観測体積や立体角の決定は、容易ではないが、光学系が比較的単純な場合にはレイトレーシングによって求めることが可能である[24]。

#### (2) プラズマ発光観測窓への堆積物

プロセスプラズマの発光を取得する際には観測窓を通し

て測定することになる。プロセスプラズマではプラズマに面した窓表面に薄膜などが堆積して光の透過率が経時変化する可能性がある。プラズマ生成の標準条件を設定して測定の前後に発光スペクトルを取得して強度や形状を比較するなどして窓への堆積物が測定に与える影響を把握するなどの対策を取る必要がある。

#### (3) マルチチャネル/シングルチャネル計測

最近ではCCDなどのマルチチャネル光検出器を装備した分光器が出回っており、容易かつ短時間で発光分光計測をできるようになった。マルチチャネル光検出器のついた分光器では波長分解能は、分光器の仕様(回折格子の格子本数, 焦点距離など)と光検出器の画素寸法によって決まる。マルチチャネル計測は、複数の発光線スペクトルの同時観測やバンドスペクトル形状の観測に有利である。

一方、光電子増倍管などのシングルチャネル光検出器を装備した分光器では光検出器からの電気信号を直接オシロスコープなどの汎用の計測器で観測できる。このため、発光強度の時間変化の観測に都合が良い。また、検出器からの信号強度を見ながら分光器のセッティング(スリット幅)を簡単に行える点で使い勝手が良い。特定の発光線に興味があるのであれば、むしろシングルチャネル計測の方が都合の良い場合が多い。出射側に切り替えミラーを設けてあり、測定状況に応じてマルチチャネル計測とシングルチャネル計測を選択できる分光器もある。予算に余裕があれば、マルチ/シングルチャネル計測を切り替えて利用可能な分光器を選択することをお勧めする。

#### (4) 光検出器の出力と入射光強度の関係

発光スペクトル強度は光電子増倍管やCCD等の光検出器で電気的信号として取り出される。この際、光検出器の出力と入射光強度が比例しているかを確認する必要がある。連続的な発光では比例関係にあってもパルス状の発光ではピーク強度が高く、光検出器の出力が飽和する可能性がある。このように光検出器の出力の飽和が起こると発光スペクトル強度やスペクトル形状を正確に測定できない。いずれの発光でも、測定時にNDフィルターなどで意図的に光検出器への入力光強度を落とし、フィルターの透過率に応じて光検出器の出力が下がることを確認することが望ましい。

## 3.3 発光分光計測の適用例

ここでは発光分光計測単独でプロセスプラズマを診断した例について紹介する。紙面の都合で詳細は述べないが、発光分光計測に前稿のプロープ計測で得られる $n_e$ や $T_e$ を利用することによって、活性種に関して定量的な検討が可能となる。特に、CFや $CF_2$ は発光のしきい値エネルギーが約5 eVと低い[21]。そのため、プロープ計測の $T_e$ によって電子エネルギー分布に起因する発光スペクトル強度の変化をうまく補正でき、CFや $CF_2$ ラジカル相対密度の観測ができることを記しておく[21, 25]。

### 3.3.1 アクチノメトリー

2.2節で説明したように $CF_4$ プラズマ中のF密度はアクチノメトリーによって観測されている。プラズマ中での $O_2$

やCl<sub>2</sub>の解離によって生じるOやClの観測にもアクチノメトリーが適用されたが、これらの分子では解離性励起によるOやClの発光が生じやすいためにアクチノメトリーがうまく機能しないことが報告されている[19,26]. 一方, N<sub>2</sub>プラズマでは, N<sub>2</sub>の解離性励起が生じにくいために, N密度の観測にアクチノメトリーが有効である. ここでは, N<sub>2</sub>誘導結合プラズマのN原子に関するアクチノメトリーに関して紹介する[13]. この測定ではアクチノメーターとして母ガスのN<sub>2</sub>を使っている点で特徴がある. NとN<sub>2</sub>の密度比  $n_N/n_{N_2}$  は, 真空紫外領域でのN原子の発光(174.4 nm)とN<sub>2</sub>のsecond positive system(0,0)バンドの発光(337 nm)の強度比  $I_N/I_{N_2}$  を使って次式で評価できる.

$$\frac{n_N}{n_{N_2}} = \left( \frac{174.4}{337} \right) \frac{\alpha(377 \text{ nm})}{\alpha(174.4 \text{ nm})} \frac{k_{N_2}}{k_N} \frac{I_N}{I_{N_2}} \quad (13)$$

(13) 式中の  $\alpha$  は分光測定系の波長感度,  $k_{N_2}/k_N$  はNとN<sub>2</sub>の発光の励起速度係数の比を示す.  $I_N/I_{N_2}$  は図3に示すようにN, N<sub>2</sub>の発光の積分スペクトル強度によって算出する.  $k_{N_2}/k_N$  は, 図4の断面積を用いて計算できる. 図4からこの発光線ではN<sub>2</sub>の解離性励起による発光断面積は小さく, この影響は無視できることがわかる. (3)式の  $f(E)$  としてマックスウェル分布を仮定して  $k_{N_2}/k_N$  を計算した結果を図5に示す.  $T_e$  が3~6 eVで変化しても,  $k_{N_2}/k_N$  は  $T_e = 4.5 \text{ eV}$  の値から約±30%の範囲内に収まっており,  $n_N/n_{N_2}$  の誤差もその程度に収まることがわかる.  $n_N/n_{N_2}$  の値が低い場合, N<sub>2</sub>の発光バンドスペクトル形状によって回転温度  $T_r$  を評価すれば,  $T_r$  はガス温度  $T_g$  で平衡していると考えられるので, N<sub>2</sub>の圧力  $P_{N_2} = n_{N_2}kT_g$  と

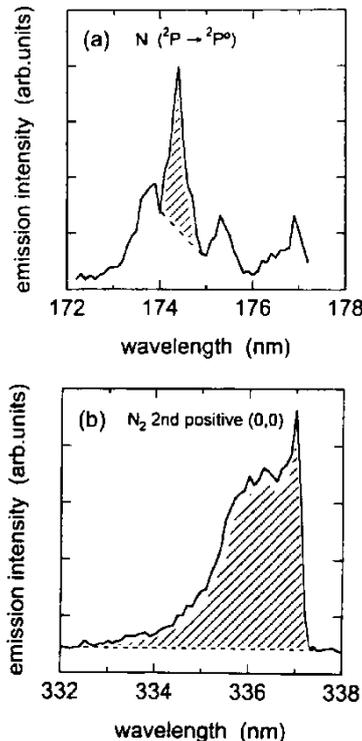


図3 N<sub>2</sub>誘導結合プラズマの解離度評価に用いたN(174.4 nm)およびN<sub>2</sub>second positive system(0,0)バンド発光スペクトル[13].

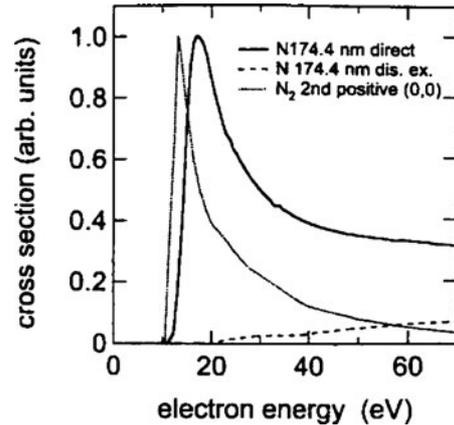


図4 N(174.4 nm)の電子衝突発光断面積(ピーク値  $1.19 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  で規格化)およびN<sub>2</sub>second positive system(0,0)バンドの電子衝突発光断面積(ピーク値  $1.09 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  で規格化)[13].

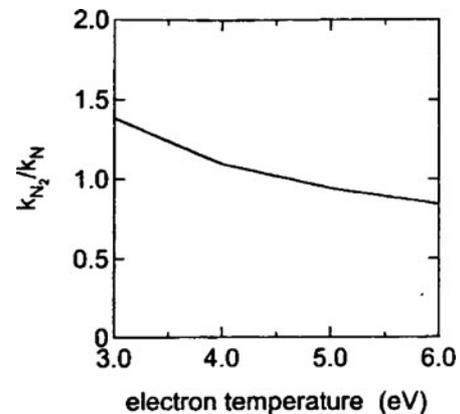


図5 図4の断面積から評価したNとN<sub>2</sub>の発光の励起速度係数比  $k_{N_2}/k_N$  の電子温度依存性[13].

$n_N/n_{N_2}$  の測定値から  $n_N$  を推定可能である. また, 可視領域のN原子の発光線スペクトルを利用することによっても文献[13]と同様な考え方によってN<sub>2</sub>の解離度やN原子密度を評価できることが報告されている[2].

- アクチノメトリーがうまく機能させるためには,
- ・発光励起種が解離励起, イオン衝突, 化学反応といった基底状態への電子衝突励起以外の過程で生成されていない
  - ・活性種やアクチノメーターの発光励起種が他の分子などの衝突による非発光の過程で極端に失われない((9)式の  $Q$  がほぼ1である)
  - ・活性種やアクチノメーターの発光がプラズマ中で吸収されない

といった条件の成立を確認することが重要である.

### 3.3.2 微量添加希ガス発光分光法 (TRG-OES; Trace-Rare-Gases Optical Emission Spectroscopy)

3.2.2節で述べたように, 電子エネルギー分布がマックスウェル分布を取ると考えてよい場合には, (10)式を使えば, 二つの発光線スペクトルA, Bの強度比によって  $T_e$  を評価できる. しかし, 二つの発光線スペクトルを使う場合,  $T_e$  の相対変化は評価できるが,  $T_e$  自身の評価には, 発光の断面積の測定誤差の影響が強いために信頼性が乏し

い. この問題を回避するために, (10)式の考え方を発展させて, しきい値エネルギーの異なる多数の発光線スペクトルの測定強度を用いれば, 信頼性の高い $T_e$ が評価可能と考えられる. この方法を TRG-OES という. TRG-OES では,  $T_e$ の測定対象となるプラズマの母ガスに5種類の希ガスを微量添加して, それらの発光線スペクトル(20本程度)の強度を測定する. それらの測定値は, 希ガスの準安定原子から発光の上準位へ電子衝突励起(段階励起)を考慮したモデルによる発光線スペクトル強度の計算値と比較することによって $T_e$ を評価する[11, 27, 28]. Ar, Kr および Xe では, 基底準位や準安定準位から発光の上準位への電子衝突励起断面積が整備されているので, 発光線スペクトル強度を $T_e$ の変化に応じて正確に計算できる. $T_e$ を系統的に変化させて, 発光線スペクトル強度の測定値と計算値の比 $I_{meas}/I_{comp}$ を算出し, 各発光線スペクトルの $I_{meas}/I_{comp}$ がほぼ一定になる条件から $T_e$ を決定する. 簡単にいえば, 発光線スペクトル強度の測定パターンと計算で求めたパターンのずれができるだけ小さくなるように $T_e$ を決定する. この方法は $Cl_2$ およびフッ化炭素系ガスの誘導結合プラズマの $T_e$ の評価に適用され, その有効性が確認されている[28].

### 3.4 おわりに

発光分光計測によってプロセスプラズマを診断する際に必要な理論・実験の基礎事項を説明した. この計測法は容易に測定系を準備してデータを取得可能な上, 適用範囲も広い. プロセスプラズマの光学的計測法には, この他にも吸収分光法やレーザー誘起蛍光法など定量的な情報を直接取得できる計測法があるが, 高価な光源や光学系の準備が必要となる. 計測に一番取り掛かりやすい発光分光計測は予算的, 時間的に上記の計測法より優位性がある. また, 発光分光計測と上記の計測法による診断結果を合わせて検討することによって, 一層信頼性のあるプラズマ診断結果を得ることができるので, この計測法を利用していただきたい.

### 参考文献

- [1] 中野俊樹: 第18回プラズマエレクトロニクス講習会テキスト(応用物理学会, 2007).
- [2] 佐々木浩一: 第17回プラズマエレクトロニクス講習会テキスト(応用物理学会, 2006).
- [3] J.W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**, 3134 (1980).
- [4] J.E. Chilton *et al.*, *Phys. Rev. A* **57**, 267 (1998).
- [5] J.T. Fons and C.C. Lin, *Phys. Rev. A* **58**, 4603 (1998).
- [6] J.E. Chilton *et al.*, *Phys. Rev. A* **62**, 032714 (2000).
- [7] E.J. Stone and E.C. Zipf, *Phys. Rev. A* **4**, 610 (1971).
- [8] E.J. Stone and E.C. Zipf, *J. Chem. Phys.* **58**, 4278 (1973).
- [9] J.T. Fons *et al.*, *Phys. Rev. A* **3**, 2239 (1996).
- [10] J.B. Boffard *et al.*, *Phys. Rev. A* **59**, 2749 (1999).
- [11] M.V. Malyshev and V.M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 550 (1997).
- [12] P.B. Armentrout *et al.*, *J. Chem. Phys.* **75**, 2786 (1981).
- [13] T. Nakano *et al.*, *J. Appl. Phys.* **92**, 2990 (2002).
- [14] 高木伸司, 島内みどり: 分光研究 **27**, 43 (1978).
- [15] G.P. Davis and R.A. Gottcho, *J. Appl. Phys.* **54**, 3080 (1983).
- [16] V.M. Donnelly and M.V. Malyshev, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2467 (2000).
- [17] <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [18] R.W. B. Pearse and A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 4th Ed. (Chapman and Hall, London, 1976).
- [19] R.A. Gottcho and V.M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **56**, 245 (1984).
- [20] T. Nakano *et al.*, *IEEEJ Trans. FM.* **125**, 30 (2005).
- [21] T. Nakano and S. Samukawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 686 (1999).
- [22] 白谷正治: 第16回プラズマエレクトロニクス講習会テキスト(応用物理学会, 2005).
- [23] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy* 2nd Enlarged Ed. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1996).
- [24] F. Tochikubo and T. Makabe, *Measurement Sci. Technol.* **2**, 1133 (1991).
- [25] T. Nakano and K. Yanagita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 663 (2003).
- [26] R.E. Walkup *et al.*, *J. Chem. Phys.* **84**, 2668 (1986).
- [27] M.V. Malyshev and V.M. Donnelly, *Phys. Rev. E* **60**, 6016 (1999).
- [28] V.M. Donnelly, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).



なかのしき  
中野俊樹

防衛大学校電気情報学群電気電子工学科教授. 1987年早稲田大学理工学研究科博士後期課程中退. 工学博士. 防衛大学校助手, 講師, 助教授を経て2003年より現職. 主な

研究分野は分光法を使った放電プラズマ計測. クラシックなホテルに行ってもその古き時代の趣を感じながらリラックスするのが最近の楽しみです.