



## 解説

# キャビティリングダウン吸収分光法によるプラズマ計測

## Plasma Diagnostics by Cavity Ringdown Absorption Spectroscopy

佐々木 浩一

SASAKI Koichi

北海道大学大学院工学研究院量子理工学部

(原稿受付：2014年8月1日)

キャビティリングダウン吸収分光法は、主に気体中の微量原子／分子等を高感度に検出し、その密度を求める方法として、様々な分野で広く用いられている。一対の高反射率ミラーからなるキャビティの内部に測定対象を置き、キャビティ内でレーザー光を多数回往復させるという単純とも思われる工夫により、通常のレーザー吸収分光法の $10^4$ 倍以上の高感度が容易に得られ、反応性の高さ故にプラズマ中で低密度となる反応中間種の密度計測、および、遷移確率が小さいために通常の吸収分光法では検出が困難なラジカル種の密度計測などにおいて威力を発揮する。本解説では、キャビティリングダウン吸収分光法の原理について基礎的事項を含めて述べた後、キャビティリングダウン吸収分光法を用いたプラズマ計測について、主に我が国における取り組みを紹介する。

### Keywords:

cavity ringdown spectroscopy, laser absorption spectroscopy, radical density, sensitive measurement, plasma diagnostics

## 1. はじめに

プラズマや気体などにレーザー光を入射したとき、レーザー光子のエネルギーがプラズマ中に存在する原子・分子・イオンの二つのエネルギー準位間の差エネルギーに一致していると、レーザー光子は原子・分子・イオンによって吸収される。これは光子の消滅を意味するので、気体を透過したレーザー光の強度は入射したレーザー光の強度より低下する。気体を透過したレーザー光の強度がどれだけ低下したかを測定し、レーザー光を吸収した原子・分子・イオンの数密度を算出する方法は、一般にレーザー吸収分光法と呼ばれている。

キャビティリングダウン吸収分光法 (Cavity Ringdown Absorption Spectroscopy (CRDS)) は、レーザー吸収分光法の感度を飛躍的に高める方法として、様々な分野で広く用いられている。この方法は、もともとは反射率が99.9%を超えるミラーの反射率を正確に決定するための方法として考え出されたものだが[1]、1988年に気体中の微量元素／分子の検出・密度測定に応用され[2]、今日まで発展を遂げてきた。プラズマ診断への応用としては、1993年に米国の Bar Harbor で開催された第6回レーザー応用プラズマ計測国際会議 (International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics (LAPD)) において初めて紹介され[3]、本コミュニティがCRDSという方法を知ることになった。その後、1997年にオランダの Doorwerth で開催されたLAPD 8においてヨーロッパ各国からCRDSを用いた反応性プラズマ計測に関する大量の発表がなされたことを印象的に記憶している。

このように、CRDSは、プラズマ計測に応用されてからでも20年を超える年月を経ていて、既に新しい方法ではない。1997年のLAPD 8の時、誰が最初にこの方法を導入するのかに関して日本人参加者間で牽制し合ったことを覚えているが、その後、我が国のプラズマ計測コミュニティにおけるCRDSの利用は不思議なことに非常に遅れた。このような経緯もあり、我が国では、CRDSが比較的新しいプラズマ計測法と思われている場合もある。しかし、世界的に見ればCRDSは既に成熟した方法に位置づけられる。そのため、ヨーロッパの先達を差し置いて筆者がCRDSについての解説を書くことには大きな抵抗感を覚えたが、日本語で書かれた解説が学生等の手助けになる場合もあるかもしれないと思直し、本解説の作成を引き受けた次第である。

上に述べたとおり、CRDSは既に長い歴史を有していて、現在では様々な変形・発展形が存在する。しかし、本稿では、誌面の都合もあり、原型および原型に近いCRDSについて、その原理を初学者でも理解できる事項から段階的に述べる。次に、我が国において行われた研究を中心に、CRDSを利用したプラズマ計測の事例を紹介する。CRDSについては既に成書が2編出版されているので[4,5]、本解説を読んでCRDSに興味をもたれた方は是非これらについても参照していただきたい。

## 2. キャビティリングダウン吸収分光法の基礎

### 2.1 レーザー吸収分光法の原理

周波数 $\nu$ の単色レーザー光が一樣なプラズマ中を距離 $l$ 通過するとき、プラズマに入射したレーザー光の強度

$I_0(\nu)$  とプラズマを透過したレーザー光の強度  $I_t(\nu)$  との間には

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp(-a(\nu)l), \quad (1)$$

の関係がある [6].  $a(\nu)$  は吸収係数,  $T(\nu) = I_t(\nu)/I_0(\nu)$  は透過率,  $A(\nu) = 1 - T(\nu)$  は吸収率と呼ばれている.

吸収係数  $a(\nu)$  は

$$a(\nu) = \frac{h\nu B_{12}}{c} \left( n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) g(\nu), \quad (2)$$

で与えられる. ここで,  $c$  は光速,  $h$  はプランク定数,  $g_1$  および  $g_2$  はそれぞれ下準位および上準位の統計重率,  $n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ下準位および上準位の密度である. アインシュタインの B 係数  $B_{12}$  は吸収線の遷移確率  $A_{21}$  と

$$B_{12} = \frac{c^3}{8\pi\nu^3 h} \frac{g_2}{g_1} A_{21}, \quad (3)$$

の関係にある.  $g(\nu)$  は吸収線のスペクトル分布を表す関数で,

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1, \quad (4)$$

となるように振幅が規格化されている. 気体やプラズマを対象とした可視・紫外域での吸収分光計測を考えると,  $g(\nu)$  は測定対象原子・分子が熱運動することに起因するドップラー広がりであり,

$$g(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_d} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left\{-\frac{\ln 2(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_d^2}\right\}, \quad (5)$$

$$\Delta\nu_d = \nu_0 \sqrt{\ln 2} \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}}, \quad (6)$$

となる. ただし,  $\nu_0$  は吸収中心の周波数,  $k$  はボルツマン定数,  $M$  は粒子の質量,  $T$  は粒子の温度であり,  $\Delta\nu_d$  はドップラー広がり半値半幅である.

以上から, 遷移確率が既知の吸収線において  $I_0(\nu)$  および  $I_t(\nu)$  を測定すれば,  $n_1 \gg n_2$  の場合に下準位の密度  $n_1$  を求めることができる. 下準位としてラジカル種等の基底状態を選べば, その密度を絶対値として求めることができる.

準位 1 と準位 2 の差エネルギーがプラズマの電子温度に比べて大きければ,  $n_1 \gg n_2$  はレーザー光子場のないときにはよく成り立っている. しかし, レーザー光子場のある状況では, 準位 1 が準位 2 に励起されることにより  $n_1$  が減少するとともに  $n_2$  が増加し, そのため,  $n_1 \gg n_2$  が成り立たなくなる場合がある. このとき, (2) において  $n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2$  が減少することにより吸収係数は減少し, 吸収が小さく観測される. この現象を吸収の飽和という. 吸収の飽和の程度は飽和パラメータと呼ばれる

$$S = \frac{B_{12}\rho\nu}{R^*}, \quad (7)$$

によって評価され, 吸収の飽和が無視できるためには

$S \ll 1$  が必要である. ただし,  $\rho\nu$  はレーザー光のスペクトルエネルギー密度,  $R^*$  はエネルギー単位系の実効緩和周波数で,  $R_1$  および  $R_2$  をそれぞれ下準位および上準位の緩和周波数として  $1/R^* = 1/R_1 + 1/R_2$  で与えられる. 吸収の飽和が生じているにも関わらずそれに気づかずに  $n_1$  を算出すると, それは正しい値よりも小さく評価されることになる.  $n_1$  を求めることを目的とするレーザー吸収分光法では  $S \ll 1$  の条件で実験を行う必要がある.

## 2.2 レーザー吸収分光法の感度

図 1 は (1) 式で表される  $al$  と吸収率  $A = 1 - I_t/I_0$  の関係を図示している. 吸収が容易に視認できるのは  $A \geq 0.01$  の場合と考えられる. 一方, 吸収が強すぎて  $A \geq 0.99$  となると,  $A$  の測定における僅かな誤差が  $n_1$  には大きな誤差として跳ね返ってくるのがわかる.  $0.01 \leq A \leq 0.99$  を吸収分光計測が容易に行える条件であると考えると, 図 1 から, レーザー吸収分光法の測定ダイナミックレンジは  $1 \times 10^{-2} \leq al \leq 5 \times 10^0$  のおよそ 2.5 桁となる. 2.5 桁というダイナミックレンジを広いと感じられる方もあるかもしれない. しかしながら,  $al$  を決める要因のうち  $a$  は測定対象分子・原子の密度および吸収線の遷移確率で決まり, 吸収長  $l$  も測定対象プラズマのサイズで決まるので, 実験対象のプラズマ中の原子・分子について  $al$  がちょうど測定可能なダイナミックレンジの中央あたりにあるのはむしろ稀である.

感度が過剰 ( $al \geq 5 \times 10^0$ ) な場合には, プラズマ容器の中に観測ポートを突っ込んで  $l$  を無理やりに短くする方法, および, 吸収線の中心波長から離れた波長域における吸収プロファイルをフィッティングする方法が取られる (光源に狭帯域レーザーを用いた場合に限られる).

感度が不足する場合 ( $al \leq 1 \times 10^{-2}$ ) の最も一般的な方法は, レーザー光をプラズマ中で多重回往復させ,  $l$  を大きくする方法である. ホワイトセル [7] と呼ばれる一對の凹面鏡を用いると, レーザー光を 32-64 回程度往復させることは比較的容易とされている. しかしながら, この方法による感度の改善はせいぜい 2 桁弱である. さらに感度を増大させたい場合には FM 変調分光法を用いる. この方法は, レーザーの発振波長をある周波数幅で FM 変調し, 透過光

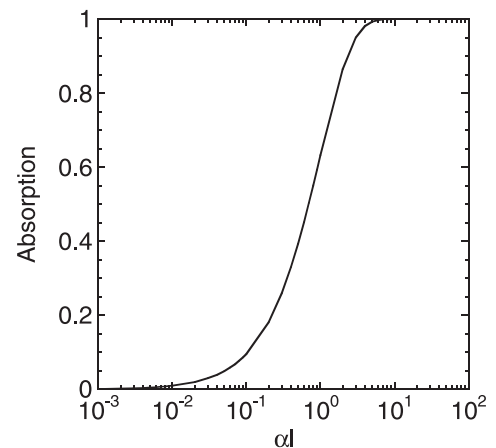


図 1 吸収率  $A$  と  $al$  の関係  $A = 1 - \exp(-al)$  を図示した結果.

の強度のわずかな変化をロックインアンプで視認できるレベルに増幅する方法で、 $A \approx 10^{-4}$  程度までの吸収を観測することができる。

### 2.3 キャビティリングダウン吸収分光法の原理

FM 変調レーザー吸収分光法を用いても感度が不足する場合には、共振器を用いて感度を増強した吸収分光法を用いる必要があり、その代表が CRDS である。CRDS では、**図 2** に示すように、レーザー等で用いられるのと同じファブリ・ペロー共振器の内部に測定対象となるプラズマを置く。レーザー光は共振器ミラーを介して共振器中に注入され、共振器を透過したレーザー光の強度が受信される。

よく知られているファブリ・ペロー共振器の理論によると、内部が空の安定型共振器 (empty cavity) 内での光子の寿命は

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R^2)}, \quad (8)$$

で与えられる。ただし、 $L$  は共振器長、 $R$  は共振器を構成する 2 枚のミラーの反射率 (1 枚あたり) である。CRDS では、共振器内における光子の寿命をリングダウン時間と呼び、その逆数をリングダウン周波数と呼ぶ。**図 3** は、 $L = 1$  m の空の共振器のリングダウン時間をミラーの反射率の関数としてプロットしたものである。ミラーの反射率が 99.98% を超えるとリングダウン時間が急激に増加することがわかる。リングダウン時間に光速度をかけるとリングダウン時間の間にレーザー光が伝搬する距離が求まるが、 $R = 99.995\%$  の場合にそれは約 10 km となる。1 m の共

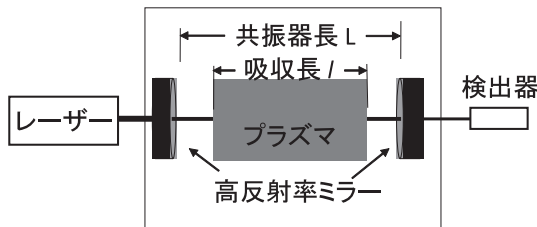


図 2 キャビティリングダウン吸収分光計測装置の構成。

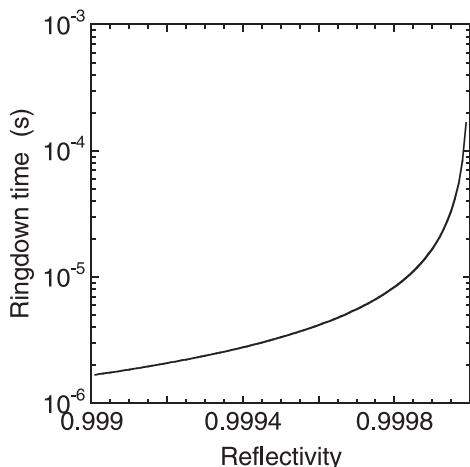


図 3 共振器ミラーの反射率とリングダウン時間の関係。

振器を用いているにもかかわらず、都市と都市との間の距離に匹敵する伝搬距離 (吸収長) を実現することができる。

共振器の内部に吸収体 (プラズマ) が存在する場合、リングダウン周波数は以下のように大きくなる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + c \frac{al}{L}. \quad (9)$$

したがって、共振器内に吸収体がない場合 (プラズマが OFF の場合) と吸収体がある場合 (プラズマが ON の場合) のリングダウン周波数を測定すれば、吸収係数  $a$  が求まり、吸収体の密度  $n_1$  を求めることができる。

### 2.4 キャビティリングダウン吸収分光法の実現

リングダウン周波数は、共振器内へのレーザー光の注入を止めた時に検出器で観測される光強度の時間変化を実測することにより求める。パルスレーザーを光源に用いた場合の実験の様子を**図 4** に示した。レーザーのパルス幅が光が共振器を一往復する時間  $2L/c$  より短ければ、**図 4 (a)** に描いているように、共振器内でレーザーパルスの重ね合わせによる干渉が生じず、往復回数が異なるレーザーパルスが出射側ミラーから次々に漏れ出て、パルス列となって検出器に到達する。そのため、検出器につないだオシロスコープには**図 4 (b)** に示したような波形が記録される。ただし、検出器およびオシロスコープがレーザーパルスの波形を記録できるだけの周波数特性を有していない場合には、**図 4 (b)** の包絡線に相当する波形が記録される。**図 4 (b)** の包絡線を指数関数でフィッティングすればその時定数からリングダウン時間が求まる。**図 4 (b)** の波形を得るために必要な入力レーザーパルスは一つであることに注意しよう。通常、パルス波長可変レーザーの出力強度はレーザーショットのたびにばらつくが、 $I_0$  と  $I_t$  の比から吸収を求める場合にはそれが大きな障害となる。CRDS ではレーザー光の強度でなくリングダウン時間から吸収係数を求めるので、レーザー光強度のばらつきの影響を受けない利点がある。

連続発振波長可変レーザーを光源に用いた CRDS を**図 5** に示す。共振器長がレーザー半波長の整数倍でなければ、多重回往復するレーザー光は共振器内で干渉し、互いに打

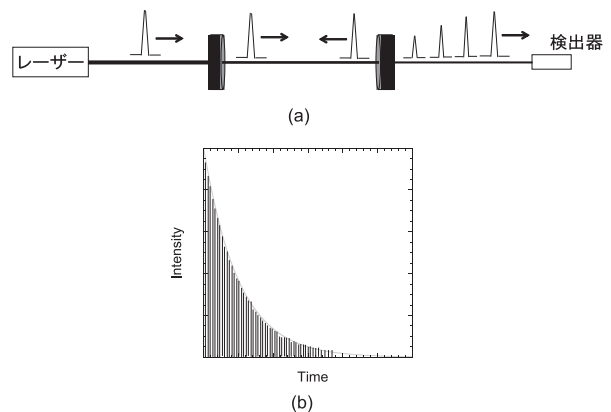


図 4 パルスレーザーを光源に用いた CRDS。

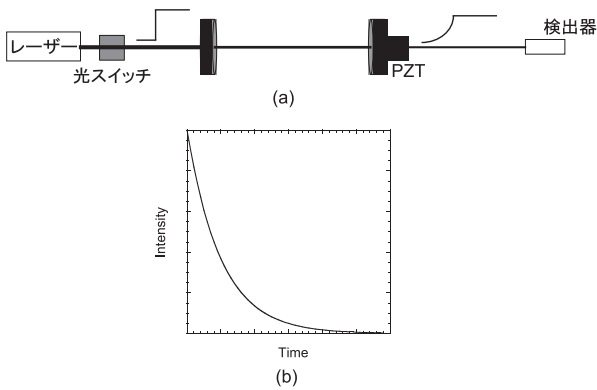


図5 連続発振レーザーを光源に用いたCRDS.

ち消し合ってその強度はゼロとなる（ファブリ・ペロー干渉計）。そのため、共振器ミラーの一方をPZTで保持し、それにノコギリ波などの波形を有する電圧を印加して共振器長を波長オーダーで微小掃引する。共振器を透過したレーザー光強度のモニターからレーザー波長と共振器長とが共鳴した瞬間を検出し、その瞬間に光スイッチを用いて入射レーザー光を高速に遮断する。このようにすると、検出器で測定されるレーザー光強度は指数関数的減衰を示し、その時定数からリングダウン時間を求めることができる。光スイッチには音響光学変調器（Acousto-Optic Modulator (AOM)）を用いることができる。連続発振波長可変レーザーは狭帯域でレーザー吸収分光法の光源として理想的だが、従来はリング色素レーザー以外に選択肢がなかった。リング色素レーザーは高価で光学調整が難しい装置であり、その導入および運用は容易でなかったが、現在では安価でメンテナンスフリーの運用が可能な半導体レーザーを活用することができる[8]。

2.5 キャビティリングダウン吸収分光法の注意点

パルス波長可変レーザーのパルス幅は光励起に用いるレーザーのパルス幅で決まり、励起光源にNd:YAGレーザーを用いる一般的な場合には、8 ns程度である。一方、 $L = 1\text{ m}$ の共振器を光が一往復するのに要する時間は6.7 nsであるから、共振器内を多重回往復するレーザーパルスは互いにある程度干渉する。また、パルス波長可変レーザーの出力は典型的に $0.2\text{ cm}^{-1}$  (6 GHz)程度の線幅を有していて、線幅内は光子でまんべんなく埋められているのではなく、そのスペクトルは、レーザー共振器の縦モードで決まる離散的な構造を有している。一方、ドップラー広がりによって決まる吸収線の線幅も典型的に1 GHzのオーダーにある。したがって、共振器内での干渉の影響を受けたレーザー光の縦モードスペクトルをよく把握しておかないと、測定で得られた見かけの吸収係数から $n_1$ を算出するときに誤差を生じる。この意味では、光源にはできる限り単一モードの連続発振波長可変レーザーを用いることが望ましい。

また、CRDSでは通常の吸収分光法以上に吸収の飽和に注意する必要がある。共振器ミラーの反射率が99.99%であれば、共振器内には検出器に届くよりも10000倍強いレーザー光が存在する。この場合には、アバランシェフォトダイオードのような比較的感度の高い検出器を用いた場

合により検出できる程度にまで入射レーザー光の強度を低下させたとしても、共振器内のレーザー強度が飽和レベルに達することがある。(7)式の飽和パラメータは遷移確率に比例するので、遷移確率が小さいために吸収が小さくCRDSを必要とする場合には吸収の飽和は比較的生じにくい。遷移確率が大きいものの吸収体の密度が低いためにCRDSを必要とする場合には特に注意が必要である。CRDSにおける吸収の飽和については次章において実例を示す。

本章の最後に、CRDSをプラズマ計測に適用する場合の実際の問題について述べる。CRDSは、プラズマが有無の場合のリングダウン周波数 ( $1/\tau$  および  $1/\tau_0$ ) の違いから吸収係数を求める方法なので、空の共振器のリングダウン周波数  $1/\tau_0$  が小さいときに高い感度が得られる。これは、できる限り反射率の高いミラーを用いて共振器を構成し、共振器内での付加的な光子損失をできる限り低減することを意味する。ミラーの反射率としては、近赤外および可視域では99.995%を超える反射率を有するミラーが比較的容易に入手でき、高価ではあるが99.999%を超える反射率を有するミラーも入手可能である。一方、紫外域での高反射率膜コーティングの技術は近赤外・可視域より劣り、反射率が99.9%を超えるミラーの入手は容易でない。紫外域ではCRDSのうまみが低減することになる。また、プラズマは何らかの容器の中で生成される場合がほとんどであり、容器内を外部から覗くために光学窓が用いられる。窓を共振器の内部に置くと付加的な光子損失が生じるので、共振器ミラーは容器の内部に設置する必要がある。このとき、プラズマの反応性粒子や高エネルギー粒子がミラーに到達すると、ミラー表面に堆積膜が生じたりミラー表面がエッチングされるため、ミラーの反射率が低下する。ミラー表面を清浄に保つため、ミラーの前に複数の光学絞りを置く方法やミラー近くからアルゴンガスなどを流して反応性粒子を追い返す方法がとられているが、このような工夫によりプラズマが本来測定されるべき状態から変化する可能性があるため注意が必要である。

3. キャビティリングダウン吸収分光法の実例

3.1 準安定状態窒素分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度測定

窒素分子の  $A^3\Sigma_u^+$  状態は準安定状態であり、放電維持などに対する寄与が従来から指摘されてきた。筆者らは、大規模集積回路の製造工程で必要となるシリコンの窒化に対する  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の寄与に興味をもち、窒素プラズマ中の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の絶対密度と窒化特性を比較することを計画した。窒素分子の  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  遷移 (First Positive System) の遷移確率は  $10^4\text{ s}^{-1}$  のオーダーにあり[9]、この遷移の吸収を通常の吸収分光法で測定して  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の密度を求めることは不可能であるため、CRDSを適用することとした。

誘導結合窒素プラズマで観測されたリングダウン曲線の例を図6に示す[10]。光源には単一モードで連続発振する半導体レーザー (2 mW) を用い、吸収線には  $B^3\Pi_g(v'' = 2) - A^3\Sigma_u^+(v' = 0)$  の  $Q_{22}(14)$ ,  $R_{21}(4)$ , およ

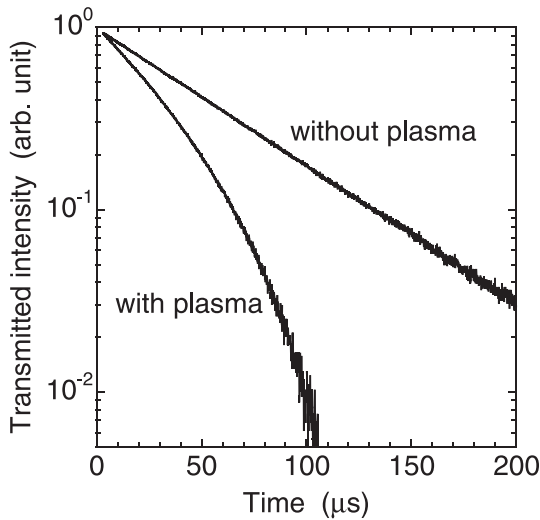


図6 誘導結合窒素プラズマ中の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  によるリングダウン曲線。空の共振器のリングダウン曲線と比較して示している。

び、 $Q_{33}(9)$  (波長 771.10 nm 付近) を用いた。図 6 は、入射レーザー光を AOM を用いて高速遮断した後共振器を透過したレーザー光強度の時間変化を示している。プラズマを生成しないときのリングダウン曲線は指数関数で完璧にフィッティングでき、 $1/\tau_0 = (1.756 \pm 0.003) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  のリングダウン周波数が得られた。この値は共振器ミラーの反射率が 99.997% であることを意味している。CRDS で高い感度を得るためには  $1/\tau_0$  が小さいことが必要だが、その他に、測定のために得られる  $1/\tau_0$  のばらつきが小さいことが重要である。上に示した測定誤差の  $30 \text{ s}^{-1}$  は、同じ測定を 10 回繰り返したときの結果のばらつきを標準偏差で示したものである。これにより  $1/\tau - 1/\tau_0$  として視認可能な最低値を評価すると、 $al$  の検出限界として  $10^{-7}$  が得られた。通常吸収分光法に比べて非常に高い感度であるが、CRDS としては標準的な値である。

図 6 でプラズマを生成したとき、リングダウン周波数はプラズマを生成しないときに比べて大きくなっており、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  による吸収が検出できていることを示している。また、リングダウン曲線が指数関数でなくなっており、リングダウン周波数が時間の経過とともに増大していることがわかる。レーザー光の強度が弱まるにつれて吸収が大きくなっていることを示すこの結果は、吸収の飽和によるものであり、入射レーザー光強度を弱めて実験を行わなければ  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  を正しく求められない。筆者らは、共振器内のレーザー光強度を弱める別の方法として、共振器長を共鳴長からわずかにずらす方法を用いて吸収の飽和を防止した。

図 7 は、図 6 の測定を様々な波長で繰り返して得られた吸収スペクトルであり、実験結果 (プロット) とスペクトル理論解析結果 (破線) を比較して示している。異なる回転準位の密度比を決める回転温度とスペクトル線の広がりを決める並進温度に等しい値を用いた理論計算により実験結果がよく再現された。この結果に基づいて  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  の絶対密度を求め、原子状窒素の密度と比較した [11]。さ

らに、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度と原子状窒素密度の放電条件に対する変化をシリコンの窒化パフォーマンスと比較することにより、シリコンの窒化において  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  が原子状窒素より高い効率を持つことを示唆した [12]。

### 3.2 シリコン薄膜成膜プラズマにおける CRDS 計測

水素化アモルファスシリコン膜のシランプラズマ CVD における薄膜堆積のプリカーサは  $\text{SiH}_3$  ラジカルであることが知られている。プラズマ中の  $\text{SiH}_3$  密度を最初に測定したのは赤外半導体レーザー吸収分光法を用いた板橋らの研究だが [13]、産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センターでは、VHF シランプラズマ中の  $\text{SiH}_3$  ラジカルの密度を CRDS を用いて計測する実験が行われた [14]。

光源はパルス色素レーザーで、吸収線には  $\bar{A}^2A_1 - \bar{X}^2A_1$  (波長 220 nm 帯) が用いられた。共振器は反射率 99% のミラーからなり、共振器長は 125 cm である。レーザー光の強度を変化させた実験で同じリングダウン曲線が得られることから、吸収の飽和が無視できる条件で実験が行われていることを確認している。紫外域での実験で共振器ミラーの反射率があまり高くないため、感度の高い測定は実現されていないものの、 $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  オーダーの  $\text{SiH}_3$  密度の計測に成功している。また、彼らは、プラズマ

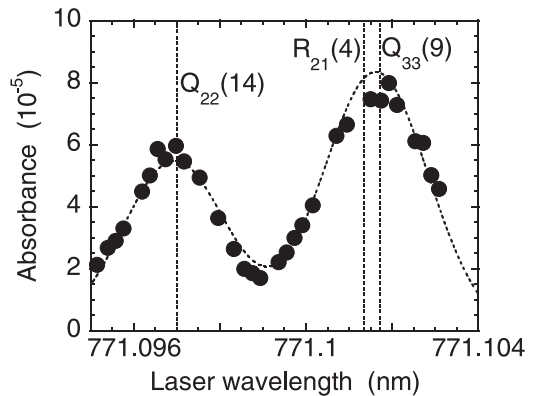


図7 誘導結合窒素プラズマ中の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  による吸収スペクトル。実験結果をスペクトルシミュレーションと比較している。

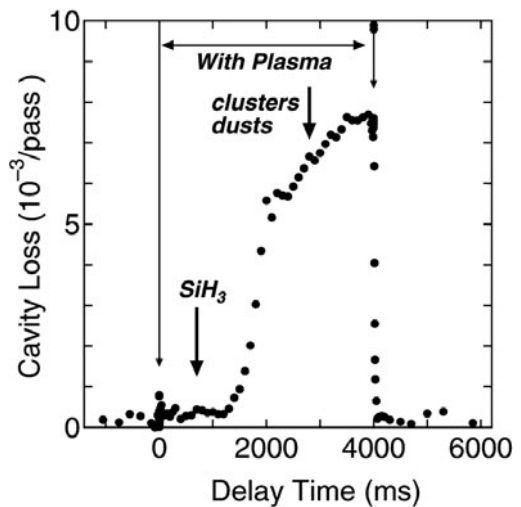


図8 VHF シランプラズマで観測された共振器内における光子損失の時間変化。

放電を開始した後のリングダウン周波数の変化に着目して実験を行っている。典型的な結果を図8に示した。放電を開始した後0.7 s程度の時間帯において、SiH<sub>3</sub>による $\alpha l = 10^{-4}$  オーダーの吸収が観測されているが、その後の時間帯で観測されている大きな光子損失は、プラズマ中で発生したダスト粒子によるものである。シランプラズマ中ではダスト粒子が発生しやすく、それが薄膜中に混入すると太陽電池膜の光劣化を引き起こすことが知られている。ダスト粒子は、通常、レーザーミー散乱法によって検出されているが、この実験では、SiH<sub>3</sub>密度計測の副産物として、ミー散乱法では検出不可能なレベルのダスト粒子の検出に成功しており、その後の研究においてプラズマ中でのダスト粒子の発生機構が調べられている[15]。

その他に、シリコン薄膜成膜プラズマにおけるCRDSを用いた最近の研究として、比較的圧力の高い高周波プラズマ(メゾプラズマ)中における $n = 2$ 状態水素原子密度を測定した実験がある[16]。色素レーザーを光源に用い、水素原子のバルマー $\alpha$ 線の吸収をCRDSで測定したものであり、シリコン膜の高速エピタキシャル成長におけるH( $n = 2$ )の寄与を議論している。H( $n = 2$ )密度の測定はライマン $\alpha$ 線の強度を発光分光計測することでも可能だが、プラズマ中での光子補足の評価は簡単ではない。H( $n = 2$ )密度の実測には吸収分光法を用いた方がよいが、通常吸収分光法では感度が不足する場合がほとんどであり、CRDSの効用が活用できる例と考えられる。

3.3 水素負イオン密度計測

プラズマ中の水素負イオン密度計測には、長年、ラングミュアプローブ支援レーザー光脱離法[17]が用いられてきたが、非接触計測でないという欠点がある。光脱離は負イオンの光電離であり、レーザー光子が失われるので、プラズマを透過したレーザー光の強度の低下から負イオンの密度を求めることが原理的には可能だが、光脱離断面積が小さいことから通常吸収分光法の配位でそれを実測することは容易でない。

中野らは、核融合科学研究所のアーク放電水素負イオン源の引き出し電極近傍における水素負イオン(H<sup>-</sup>)密度をCRDSで測定している[18]。彼らの実験装置の概要を図9に示した。光源はパルス発振Nd:YAGレーザーの基本波(波長1.06  $\mu\text{m}$ )である。観測ポートは共振器ミラーによって真空封じされており、Oリングの弾力を利用してミラーの角度を外部から手動で微調整できるようになっている。レーザー光の伝送光学系および共振器は図9の縦方向および紙面を貫く方向に可動であり、H<sup>-</sup>密度の2次元空間分布を高い実験効率で取得できる計測システムが構築されている。

光電離は共鳴的な過程でなく、レーザー光子のエネルギーが負イオンの電離電圧(電子親和力)を超えていれば波長を選ばない。また、吸収の飽和が生じる心配が無く、懸念事項の少ない計測が可能である。中野らと同様のCRDSによるH<sup>-</sup>密度計測は、東北大学など内外のいくつかの研究グループでも行われている[19]。歴史的には、He-Neレーザーを光源とし、マルチパスセルを用いてレー

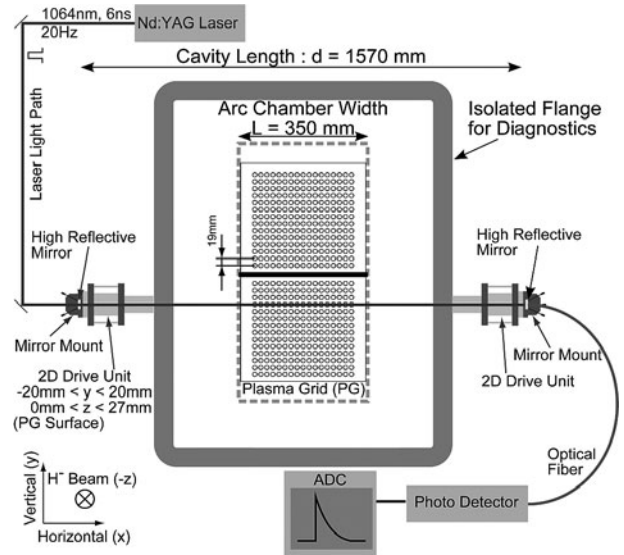


図9 核融合科学研究所アーク放電型負イオン源においてH<sup>-</sup>密度をCRDSによって測定するための実験装置。

ザー光をプラズマ中で96回通過させることによって10<sup>-4</sup>レベルのH<sup>-</sup>による吸収を観測した実験[20]が最初で、それがCRDSによるH<sup>-</sup>密度計測に発展した。He-Neレーザーは安価でどこ研究室にもあると思うが、これを用いて得たいプラズマパラメータを計測することが可能であることを示す教訓的な研究であった。

3.4 プラズマ支援微小火炎におけるOH密度計測

プラズマ支援燃焼[21]においてOHラジカルが重要な役割を果たしているとの推測から、筆者らは、誘電体バリア放電が重畳された予混合バーナー火炎中のOH密度を近赤外(~1.5  $\mu\text{m}$ )のCRDSによって測定することを計画した。この実験により、測定対象が曲率半径の小さな屈折率分布を有する場合に付加的な光子損失が生じ、その低減には共振器ミラー径の選択が重要であるとの知見が得られた。

ミラー間隔が25 cmの共振器の中に直径が約2 mmの予混合バーナー火炎を置き、連続発振半導体レーザー光をAOMを介して共振器内に注入した。空の共振器のリングダウン周波数は $1.57 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ であったが、火炎を発生させ、レーザー波長をOHの $X(2-0)P_{1e}(8.5)$ の吸収線に同調すると、リングダウン周波数は $6.92 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ に増加した。一方、火炎を発生させレーザー光の周波数を吸収線波長からずらした時には、 $5.19 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ のリングダウン周波数が観測された。即ち、OHによる光吸収は観測されているものの、同時に、OHによる光吸収以外の理由によるリングダウン周波数の増加が付加的に生じていることを示す結果が得られた。

上のデータを得たときに使用した共振器ミラーの直径は6 mmであったが、直径30 mmのミラーに変更し、ミラーの前にサイズの異なる絞りを置くことでミラー径を実効的に変化させてリングダウン周波数を調べた。空の共振器におけるリングダウン周波数はミラー径に依存しなかったが、火炎を発生させ、レーザー波長を吸収線からずらした時に観測されたリングダウン周波数はミラー径に依存した。付加的に生じたリングダウン周波数を図10に示す。付

加的なリングダウン周波数はミラー径が小さくなるにつれて急激に増加しており、共振器ミラーの端からの光子の漏れが付加的なリングダウン周波数の原因であることが強く示唆される。火炎は高温で屈折率が1よりわずかに小さく、そこでの屈折などが付加的な光子損失をもたらしているものと考えられる。一方、図10からは、ミラー径に依存しない付加的な光子損失の存在も読み取れるが、そのメカニズムは未解明である。いずれにしても、測定対象が周囲と異なる屈折率を持ち、その曲率半径が小さいときには、屈折などに起因する付加的な光子損失に留意して共振器を設計する必要があると考えられる。今後、マイクロプラズマなどにCRDSを適用するには注意が必要である。

#### 4. キャビティリングダウン吸収分光法の動向

##### 4.1 キャビティリングダウン吸収分光法の発展形

これまでにCRDSの様々な変形・発展形が開発されており、代表的な方法に以下がある。キャビティ増強吸収分光法 (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS)) はCRDSと同じ装置を用いるが、リングダウン時間を測定するのではなく共振器を透過したレーザー光の強度をそのまま測定する方法で、光スイッチを用いてレーザー光強度を遮断しないので簡便な計測法となる[22]。位相シフトCRDSは、連続発振レーザー光の強度をAM変調し、共振器に入射するレーザー光の変調位相に対する共振器を透過したレーザー光の変調位相のずれを測定することにより、CRDSにおけるリングダウン時間 $\tau$ を算出する方法である[23]。光スイッチを用いたレーザー光の高速遮断を行わずに $\tau$ を読み取る点に特徴がある。

これまで述べた方法は、吸収線の線幅と同等かそれより狭い線幅のレーザーを光源に用いることを前提としていた。一方、吸収線の線幅よりも線幅の広い光源を用いた広帯域CRDSも開発されている[24]。共振器を透過した光を分光した上で各波長成分のリングダウン時間を求める様々な方法が考えられている。狭帯域レーザーを光源に用

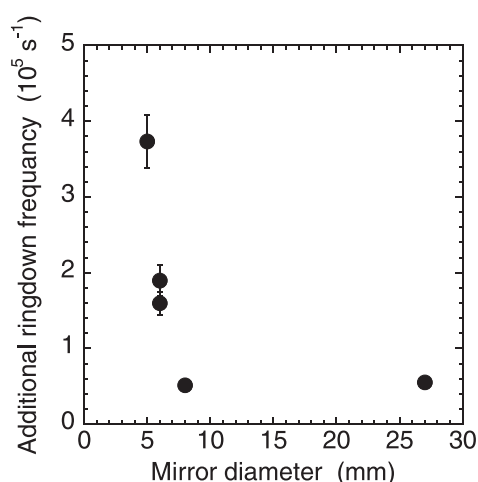


図10 CRDSによる予混合微小バーナー火炎中のOHラジカル密度計測においてOHラジカルによる吸収以外の理由で付加的に生じたリングダウン周波数の共振器ミラー径に対する依存性。

いた場合には、吸収スペクトルを得るためにはレーザー光の波長を掃引して測定を繰り返す必要があるが、広帯域CRDSを用いれば波長掃引が必要なくなる利点がある。光源にフェムト秒レーザーを用いたSadeghiらの方法は広帯域CEASの一例である[25]。

##### 4.2 キャビティリングダウン吸収分光法を用いたプラズマ診断の今後

最近、反応性プラズマの分野では、プラズマと液体との相互作用に関する研究が高い関心を集めている。プラズマ・液体界面のプラズマ側(気相側)における計測は、多くの場合大気圧プラズマ中での計測のため従来の減圧プラズマ中での計測に比べて注意する点が多く困難性が高いものの[26, 27]、従来の方法の延長線上にある方法により可能であるといえる。これに対し、プラズマ・液相界面の液体側における反応活性種などの検出・密度計測は、反応性プラズマコミュニティにとって難関である。

一方、分析化学などの分野では、液体中でのCRDS計測に関する研究が2000年頃から発表されはじめ、既に広く使われる方法になっている[28, 29]。液体中ではレーザースcatteringが強いので吸収長を長くするとリングダウン時間が短くなりCRDSのうまみが損なわれる。そのため、共振器内で往復するレーザー光の伝搬距離として1kmを下回るシステムがほとんどだが、それでも従来のUV-Vis吸収分光や液体クロマトグラフィ計測に比べて著しく高い感度が得られている。共振器ミラーを液体中に置くことは実質的にできないので、プリズムの背面からレーザー光を入射してエバネッセント波モードを利用して吸収体とカップルさせる方法や、光ファイバーを用いて共振器を構成する方法などが様々に開発されている。これらの方法はプラズマで誘起された液体中の活性種の検出・密度計測に利用できる可能性があり、今後の検討が期待される。

#### 5. おわりに

キャビティリングダウン吸収分光法によるプラズマ計測について、基礎的事項および計測事例を紹介した。CRDSを用いると、単純な吸収分光法の $10^4$ 倍以上の感度を比較的簡単に得ることができる。レーザー応用分光計測についてあまり経験をおもちでない方は、この方法を難しい方法と感じられるかもしれない。しかし、筆者の経験からは、真剣に取り組めば何とか結果を出すことができる程度の困難さをもつ方法であると思う。通常の吸収分光で感度が足りない実験をおもちの方には積極的な導入をお勧めする。

#### 参考文献

- [1] D.Z. Anderson *et al.*, *Appl. Opt.* **23**, 1238 (1984).
- [2] A. O'Keefe and D.A.G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988).
- [3] G. Meijer *et al.*, *Proc. 6th Int. Symp. Laser-Aided Plasma Diagnostics* (Bar Harbor, USA, 1993) p.273.
- [4] K.W. Busch and M.A. Busch ed., *Cavity-Ringdown Spectroscopy: an Ultratrace-Absorption Measurement Technique* (American Chemical Society, 1999).
- [5] G. Berden and R. Engeln ed., *Cavity Ring-Down Spectros-*

copy: *Techniques and Applications* (Wiley, 2009).

- [ 6 ] W. Demtroeder, *Laser Spectroscopy: Vol. 1: Basic Principles* (Springer, 2008).
- [ 7 ] J.U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942).
- [ 8 ] 佐々木浩一: *プラズマ・核融合学会誌* **83**, 573 (2007).
- [ 9 ] C.O. Laux and C.H. Kruger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 9 (1992).
- [10] Y. Horikawa *et al.*, *J. Phys. Conf. Series* **227**, 012012 (2010).
- [11] Y. Horikawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 026101 (2010).
- [12] Y. Horikawa *et al.*, *Appl. Phys. Express* **4**, 086201 (2011).
- [13] N. Itabashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L505 (1990).
- [14] T. Nagai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8095 (2006).
- [15] T. Nagai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7032 (2008).
- [16] S. Wu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 071301 (2013).
- [17] M. Bacal *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 719 (1979).
- [18] H. Nakano *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1515**, 237 (2013).
- [19] N. Tanaka *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 02A731 (2012).
- [20] E. Quandt *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2394 (1998).
- [21] S.M. Starikovskaia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R265 (2006).
- [22] R. Engeln *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3763 (1998).
- [23] J. H. van Helden *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 320 (2004).
- [24] S. M. Ball and R. L. Jones, *Chem. Rev.* **103**, 5239 (2003).
- [25] T. Gherman *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2408 (2004).
- [26] H. Ishigame *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AF02 (2015).
- [27] K. Urabe *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 262001 (2014).
- [28] L. van der Sneppen *et al.*, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2**, 13 (2009).
- [29] H. Waechter *et al.*, *Sensors* **2010**, 1761 (2010).



さ さ き こう いち  
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・教授。研究分野はプラズマ応用工学。  
プラズマ応用の研究では学際分野の開拓が  
必須なので、従来からの研究に加え、レー  
ザープロセッシング、燃焼科学、超臨界流体、超音波エレクト  
ロニクスなどの分野との連携を進めています。最近の私的な  
関心事はあいかわらず視力です。ますます老眼が進行し、さ  
らにレーザーの調整に支障を感じるようになり、かなり困っ  
ています。同様の悩みを克服された方からのアドバイスに期  
待いたします。