



解説

衝突輻射モデルに基づく低温プロセスプラズマの発光分光解析

Optical Emission Spectroscopic Analysis Based on Collisional-Radiative Model for Diagnostics of Low-Temperature Processing Plasmas

赤塚 洋

AKATSUKA Hiroshi

東京工業大学 科学技術創成研究院

(原稿受付：2023年4月18日)

プラズマ材料プロセス分野で多用される0.1–100 Pa程度の放電圧力で生成した低電子温度(～1–10 eV)の非平衡アルゴンプラズマを対象に、プラズマの原子発光スペクトルの分光計測からプラズマパラメータ(電子密度、電子エネルギー分布関数など)を導出する手法につき、プラズマ中の励起状態生成消滅を素過程レベルで記述した「衝突輻射モデル」を用いた方法の基礎と応用例を述べる。衝突輻射モデルそのものの説明、衝突輻射モデルに基づく発光スペクトル(励起粒子密度比)のモデリング、発光スペクトルの実計測結果からプラズマパラメータを解析する手法、解析結果の誤差を評価し最適化する手法に関して、最近の研究成果を解説する。

Keywords:

non-equilibrium plasma, plasma measurement, optical emission spectroscopy, electron temperature, electron density, collisional-radiative model, inverse problem

1. はじめに

プラズマの関連する様々な理工学分野において、発光スペクトルの分光計測が応用されて多様な研究が展開されている。天体物理のような高い価数の重元素イオンに由来するX線分光や[1-5]、核融合プラズマの重イオン元素による硬軟X線領域・EUV、VUVなど短波長の分光研究により[6-8]、高エネルギー状態の物理学・化学の理解が発展し、それらの状態における励起状態生成消滅の原子過程の理解が進むとともに、天文物理学や核融合理工学の研究も一層進んでいる。

一方、低エネルギーの可視・赤外域の波長領域は、低エネルギーの現象に対応することとなる。それらの研究を通じて、原子励起状態はもちろんのこと、振動・回転励起も関連するような、各種分子の量子状態に関連する分子励起状態の議論も深化してきた[9]。核融合分野でも水素分子に関するこうした議論は重要である[10-14]。さらには、各種の低気圧プラズマが、放電を中心とした人工的な手段により生成されれば、プラズマ中の励起状態や反応性ラジカル種など、化学的に活性な反応性粒子を非平衡密度で生成することが可能であり、それらの工業的利用がさまざまな産業分野でなされるに至っている。それらの工業的応用においては、プラズマそのものの理解とともに、内部での励起状態・反応性粒子種の生成消滅に関する原子分子過程の理解が非常に重要で、こうした反応性粒子種を適切な温度・密度に制御して生成し応用することが、製品のスループット向上や品質管理上極

めて重要である[15-23]。

上記のように、基礎理学および応用工学のいずれの分野においても、プラズマ計測は重要である。さらに、発光線スペクトルの分光計測結果とプラズマパラメータを適切に関係付ける分野において、相当の研究が進んでおり、これらをまとめた「プラズマ分光学」が形成されている[24]。分光計測結果から直接に理解される励起状態の数密度を利用して、プラズマ自体を特徴づける電子温度・密度などのプラズマパラメータを決定することも、十分な精度で可能となってきている。

本稿で扱う産業応用をめざした低温プロセスプラズマ分野においては、生産現場での機動性や、コストパフォーマンスも重要な点である。したがって徒に高度な機器を導入しても、現場の都合上あるいは装置の構成上、その適切な利用や維持管理に手間やコストが一層発生してしまい、工業的な意味での生産性を劣化させてしまうことも現実でありうる。むしろ安価で操作の容易な装置で、取得データの適切な解釈により、工業的な進化がもたらされる事例も多数存在している。そして、この「適切な解釈」が、プラズマの発光分光計測の場合、工学的に最も重要な点で、非平衡性ゆえにボルツマン分布に従わない励起状態密度分布を、プラズマ中の原子分子の素過程に基づいて記述することが、学術的な立場からも産業現場からも強く要求される所である。

しかしながら、線スペクトル計測を行っても、プラズマ中の励起状態の全てを測れるとは限らず、計測可能な

Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, TOKYO 152-8550, Japan

author's e-mail: hakatsuk@zc.iir.titech.ac.jp

一部の励起状態密度からプラズマパラメータを推定することは、あまり容易とはいえない。この点に対して、我々は衝突輻射モデルに基づくアルゴリズムにより低圧非平衡プラズマ中の電子温度、電子密度、電子エネルギー分布関数を原子発光線スペクトルから得る手法を開発し、材料プロセス用のプラズマ（プロセスプラズマ）診断に応用する方法論を研究してきた[25-27]。本稿では、低圧力非平衡プラズマを対象とし、プラズマ診断に関わる衝突輻射モデルについての説明から、衝突輻射モデルに基づく発光スペクトル（励起粒子密度比）のモデリング、発光スペクトルの実計測結果からプラズマパラメータを解析する手法、解析結果の誤差を評価し最適化する手法、等に関する最新の研究内容と今後の展望について解説することとする。

2. 衝突輻射モデル

材料応用向けのプロセスプラズマは、多くの場合、電子温度は高くても7~8 eV程度、一般には2~4 eV程度である。したがってイオンとしては1価の正イオンのみと仮定する。基本としてのアルゴンプラズマにターゲットを絞り、負イオンは無視する[26, 27]。

プラズマ中の電子励起状態の数密度の時間変化に着目する。第 p 準位（基底状態から数えて p 番目、 $p=1$ は基底状態）の生成消滅過程として、他のあらゆる準位との電子衝突励起・脱励起による流入出、輻射遷移、イオンへの電子衝突電離とその逆の電子3体再結合、輻射再結合を考慮すれば一般に十分である。すなわち、各準位の生成消滅を電子衝突過程と輻射過程で記述できるとするもので、その意味でこのモデルを衝突輻射モデル（Collisional Radiative Model, CRモデル）という。一般に10 Pa程度以下の減圧プラズマの場合、母ガスの原子衝突によるクエンチングを無視しても十分に良い近似である[24-27]。

このとき、第 p 励起準位密度 N_p の時間変化について($p \geq 2$)、以下のようなレート方程式を得る。基底状態密度 N_1 は定数として入力パラメータ扱いとする。

$$\begin{aligned} \frac{dN_p}{dt} = & \sum_{q < p} (C_{qp} N_e N_q) + \sum_{q > p} [(F_{qp} N_e + \Lambda_{qp} A_{qp}) N_q] \\ & + (\alpha_p N_e + \beta_p) N_e N_i \quad (1) \\ & - \left[\left(\sum_{q > p} C_{pq} \right) + S_p \right] N_e N_p - \left[\left(\sum_{q < p} (F_{pq} N_e + \Lambda_{pq} A_{pq}) \right) \right] N_p \end{aligned}$$

なお、上式で C_{qp} は第 q 準位から第 p 準位への電子衝突励起速度係数($q < p$)、 F_{qp} は脱励起($q > p$)速度係数、 A_{qp} は輻射遷移確率、 Λ_{qp} は光学的厚さを定量的に表すオプティカルエスケープファクターを示す。光吸収が無視できる場合、プラズマは「光学的に薄い」といわれ $\Lambda_{qp} = 1$ となる。プロセスプラズマで Λ_{qp} が問題となるのはほとんどの場合 $p=1$ すなわち基底状態への遷移のみである。(準安定には必要となることもあるのでその場合は検討を要する。) S_p は第 p 準位からの電離速度係数、 α_p は第 p 準位への電子3体再結合速度係数、 β_p は第 p 準位への輻射再結合速度係数、 N_e は電子密度、 N_i はイオン密度で、今回の

条件下では $N_i = N_e$ となる。なお、低温プラズマの場合、二電子性再結合は他の再結合過程に比べて十分小さく無視できる。

式(1)に示されたCRモデルは基本的なもので汎用的だが、これを多電子系のAr原子の励起状態に適用しようとすると、扱うべき励起状態の数が多くなりすぎて、実用的で無くなってしまふ。そこで、いくつかのエネルギー準位・角運動量・スピンなどで励起状態のグルーピングを行う。著者らは、表1の様にVlček[28]に倣い分類すべき状態数 p の最大値を65としている[29, 30]。もちろん実際の発光スペクトル測定においてこれら65の準位の数密度を全て確認する必要はなく、主なものだけで十分である。それらの議論は次節3で実施する。

式(1)の実際のArプラズマへの適用には、様々な反応速度係数と遷移確率が必要である。文献[26, 27]で概略を説明したが若干補足する。輻射遷移確率は、各種研究機関のWEB[31]などに最新のものが時々刻々アップデートされているので、できるだけ最新のものを利用すべきである[32]。一方輻射遷移以外の速度係数は、各素過程の電子エネルギー ε 依存の断面積 $\sigma(\varepsilon)$ と電子エネルギー分布関数(Electron Energy Distribution Function, EEDF) $F(\varepsilon)$ を用い、励起速度係数($q < p$)ならば以下のように求められる。

$$C_{qp} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \sigma_{qp}(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2)$$

(2)式において、積分の下限 $\varepsilon_{th} = \varepsilon_{qp}$ はその過程の閾値エネルギー、 m_e は電子質量である。プロセスプラズマの場合、EEDFがMaxwell分布とは異なる形状を示すことも多数報告されており、2項近似を取り入れBoltzmann方程式を解くが[17-21]、式(1)-(2)はそのような非Maxwell EEDFのプラズマに対しても成立する。EEDFに関する議論が必要な場合もあるが、プラズマパラメータの概略値測定や、Maxwell分布を仮定して一種の「等価的電子温度」と考えプラズマを理解することは、プロセス制御において十分に有意義である[26, 27]。EEDFの詳細にわたる議論が必要な場合は、相応に速度係数の検討が必要である。

準位 p から q への遷移が光学的許容遷移か、パリティ禁制遷移か、スピン禁制遷移かによって、電子衝突励起断面積の電子エネルギー依存性が異なるので、種類に応じて適切に断面積を記述することが重要である[28, 29]。基底状態1, 準安定状態2, 4間、および基底状態との共鳴準位3, 5以外の状態間の励起断面積については、以下のように、励起の閾値エネルギー ε_{qp} で規格化した無次元エネルギー $U_{qp} = \varepsilon / \varepsilon_{qp}$ の関数として表現される($\varepsilon > \varepsilon_{qp}$) [27, 29, 33] :

(i) 光学的許容遷移

$$\sigma_{qp}^{\Lambda}(\varepsilon) = 4\pi\alpha_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{qp}} \right)^2 f_{qp} \alpha_{qp}^{\Lambda} U_{qp}^{-1} (1 - U_{qp}^{-1}) \ln(1.25\beta_{qp} U_{qp}) \quad (3)$$

表1 アルゴン CR モデルで考慮された Ar の励起レベル[28-30]. ([30]の Table V を引用).

Level number p	Designation $n_{pqnl} [K]_l$	Excitation energy E_p (eV)	Statistical weight g_p	Level number p	Designation $n_{pqnl} [K]_l$	Excitation energy E_p (eV)	Statistical weight g_p
1	3p ⁶	0.000	1	34	6f', g', h'	15.560	108
2	4s[3/2] ₂	11.548	5	35	6f, g, h	15.382	216
3	4s[3/2] ₁	11.624	3	36	8p'	15.600	12
4	4s'[1/2] ₀	11.723	1	37	8p	15.423	24
5	4s'[1/2] ₁	11.828	3	38	7d' + 9s'	15.636	24
6	4p[1/2] ₁	12.907	3	39	7d + 9s	15.460	48
7	4p[3/2] _{1,2} , [5/2] _{2,3}	13.116	20	40	7f', g', h', i'	15.659	160
8	4p'[3/2] _{1,2}	13.295	8	41	7f, g, h, i	15.481	320
9	4p'[1/2] ₁	13.328	3	42	8d', f', ...	15.725	240
10	4p[1/2] ₀	13.273	1	43	8d, f, ...	15.548	480
11	4p'[1/2] ₀	13.480	1	44	9p', d', f', ...	15.769	320
12	3d[1/2] _{0,1} [3/2] ₂	13.884	9	45	9p, d, f, ...	15.592	640
13	3d[7/2] _{3,4}	13.994	16	46	10'	15.801	400
14	3d'[3/2] ₂ , [5/2] _{2,3}	14.229	17	47	10	15.624	800
15	5s'	14.252	4	48	11'	15.825	484
16	3d[3/2] ₁ , [5/2] _{2,3} + 5s	14.090	23	49	11	15.648	968
17	3d'[3/2] ₁	14.304	3	50	12'	15.843	576
18	5p	14.509	24	51	12	15.666	1152
19	5p'	14.690	12	52	13'	15.857	676
20	4d + 6s	14.792	48	53	13	15.680	1352
21	4d' + 6s'	14.976	24	54	14'	15.868	784
22	4f'	15.083	28	55	14	15.691	1568
23	4f	14.906	56	56	15'	15.877	900
24	6p'	15.205	12	57	15	15.700	1800
25	6p	15.028	24	58	16'	15.884	1024
26	5d' + 7s'	15.324	24	59	16	15.707	2048
27	5d + 7s	15.153	48	60	17'	15.890	1156
28	5f', g'	15.393	64	61	17	15.713	2312
29	5f, g	15.215	128	62	18'	15.895	1296
30	7p'	15.461	12	63	18	15.718	2592
31	7p	15.282	24	64	19'	15.899	1444
32	6d' + 8s'	15.520	24	65	19	15.722	2888
33	6d + 8s	15.347	48				

(ii) パリティ禁制遷移

$$\sigma_{qp}^P(\epsilon) = 4\pi\alpha_0^2\alpha_{qp}^P U_{qp}^{-1}(1 - U_{qp}^{-1}) \quad (4)$$

(iii) スピン禁制遷移

$$\sigma_{qp}^S(\epsilon) = 4\pi\alpha_0^2\alpha_{qp}^S U_{qp}^{-3}(1 - U_{qp}^{-2}) \quad (5)$$

α_0 はボーア半径, ϵ_1^H は水素原子の電離エネルギー, f_{qp} は振動子強度, α_{qp} , β_{qp} はフィッティングパラメータである.

以上の準備のもとで, 実際のプラズマの電子温度・密度を指定すると, 電子の緩和時間程度はその温度密度のプラズマ状態が持続すると考えるのが通常である. プロセスに応用される多くのプラズマに関して, 緩和時間の程度は励起状態の数密度が一定と考えることができ, 基底状態および準安定状態以外の状態について, 各励起状態密度を時間に依存しないとできる. さらに変化が緩やかな場合は, 3体衝突過程や拡散損失も含めることで, 準安定状態にも定常を仮定することが可能となり, (1)の左辺の時間微分をゼロと近似(準定常近似)できて, 未知量 N_p ($p \geq 2$) に対し線形となり, さらに1価の正イオ

ンのみのプラズマを扱う場合は $N_e = N_i$ であるから, 次式のような解を得ることができる.

$$N_p = Z_p r_0(p) N_e N_i + \frac{Z_p}{Z_1} r_1(p) N_1 = n_0(p) + n_1(p) \quad (6)$$

式(6)において, r_0 , r_1 はポピュレーション係数と呼ばれ, それぞれ再結合プラズマ・電離進行プラズマの励起状態密度の生成係数に対応している. Z_p はサハ・ボルツマン係数と呼ばれ,

$$Z_p = \frac{g(p)}{2g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k T_e} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{\chi(p)}{k T_e} \right] \quad (7)$$

と与えられる. $g(p)$ は単位 p の統計的重率, g_i はイオンの基底状態の統計的重率, $\chi(p)$ は単位 p から見た電離ポテンシャル, k は Boltzmann 定数である[24]. 材料応用分野で多用されるプラズマ照射方法として, 生成源から気流に乗せてプラズマを下流へと輸送し電子温度を低下させ, ラジカル源として利用する形式がある. この種のプラズマを材料応用・プロセス分野では「リモートプラズマ」と称し[34], 一種の流れアフターグロープラズマと理解

できるが、これを除けば、ほとんどのプロセスプラズマは空間的に電離過程が卓越する「電離進行プラズマ」であり、荷電粒子の消失はプラズマ容器壁への拡散による表面再結合である。各励起状態の密度が T_e , N_e , N_1 の関数としてどのような分布をとるのかについては、様々な研究が行われてきた。例えば、電子密度の低い極限ではコロナ平衡が成立し、電子密度の高い極限では電離プラズマ項と再結合プラズマが同程度の大きさとなる局所熱平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) が成立することが確認されている [24]。

3. 発光スペクトルのモデリングとプラズマパラメータの種々の決定手法

減圧プラズマに関しては、式(6)に現れる電離進行プラズマの項、即ち $n_1(p)$ の p 依存性が詳細に研究された。水素様イオンに対して横軸を核電荷 z の7乗で除した換算電子密度、縦軸を主量子数とした際、図1のようにまとめられる。図1のGRIEMとBYRONで示された線は、それぞれ Griem の境界 p_G 、Byron の境界 p_B と呼ばれ、次式で与えられる。

$$p_G \approx 95(N_e[\text{cm}^{-3}]/z^7)^{-2/17}, \quad (8)$$

$$p_B \approx (z^2 R/3kT_e)^{1/2}. \quad (9)$$

なお式(9)の R はリュードベリ定数である [24]。水素様以外の原子やイオンに対しては、以下の実効主量子数 p^* を用いて議論が可能である [26, 27]。

$$p^* \approx z[R/\chi(p)]^{1/2}. \quad (10)$$

プロセスプラズマでは電子温度が高いため p_B が小さく、図1のLTE部分は適用困難である。よって p_G 以下の励起状態を測定し、コロナ平衡を仮定して電子温度を求めることが多い。しかし、実際のプロセスプラズマの場合、電子密度が相応に高いためコロナ平衡も成立しないことが多い。より精度の高い電子温度・密度の計測には、CRモデルをベースに、励起状態の生成消滅のカイネティクスを検討する必要がある。その具体的な適用においては、様々な実用的手法が考えられる。これまでに筆者らのグループで実践し、ある程度の成果のあった手法を、以下個別で紹介する。

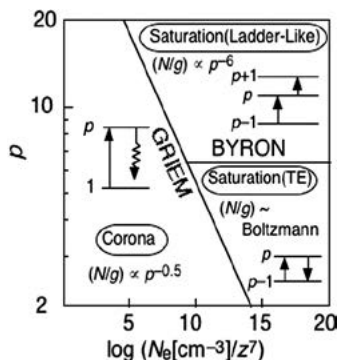


図1 減圧電離プラズマの相図 [24-27] ([27] Fig.2©2019 Taylor & Francis).

3.1 主要素過程抽出法

一般のCRモデルは電子温度・密度、基底状態密度を入力して励起状態密度を出力するが、プラズマ計測においては、この入出力を逆にした逆問題としての電子温度・密度の決定が必要となる。そこで各励起状態密度の生成消滅の釣り合いを、素過程に基づいて記述する式~レート方程式を、未知量の数だけ連立し、解く必要が生じる。分光計測を行うにふさわしい準位をいくつか決定して発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy, OES) により実測し、励起状態数密度 N_p をレート方程式に代入し、 T_e , N_e を求解するのが基本方針となる [26, 27, 33]。

実用的には、式(1)の右辺の正の項、つまり、他の準位から p 番目の準位に衝突または輻射によって「流入」する項を、主要項を抽出することで近似する。右辺の負の項、即ち第 p 準位からの「流出」についても同様である。この作業はCRモデルのコードさえあれば難しくはないが、時間と手間を要するものである。以下簡単のため、電子衝突脱励起速度係数も C と記するとし、添字の順序で電子衝突励起と区別する。すると、第 p 準位への流入項 $E_{POP}(p)$ 、流出項 $E_{DEP}(p)$ について、

$$E_{POP}(p) = \sum_{q \neq p} C_{qp} N_e N_q + \sum_{q > p} \Lambda_{qp} A_{qp} N_q + (\alpha_p N_e + \beta_p) N_e N_1 \quad (11)$$

$$E_{DEP}(p) = \left[N_e \left(\sum_{q \neq p} C_{pq} + S_p \right) + \sum_{q < p} \Lambda_{pq} A_{pq} \right] N_p \quad (12)$$

と書ける。厳密には上記であるが、一種の閾値 θ を設定し、レート方程式(1)の近似として

$$E_{POP}^*(p) = \theta E_{POP}(p), \quad E_{DEP}^*(p) = \theta E_{DEP}(p) \quad (13)$$

と、実効流入項 E_{POP}^* 、流出項 E_{DEP}^* を定義し、これが満たされるように(11)-(12)式の右辺を大きいものから順に抽出する。厳密さを追求する余り θ を大きく取りすぎると、モデルに含まれる準位が多くなりすぎ、実用的でなくなってしまう。目的・対象に応じて利用しやすいモデルを構築することが重要である [26, 27]。

マイクロ波放電減圧アルゴン放電プラズマ (圧力 ~ 1 Torr) の測定例を述べる [35, 36]。対象プラズマの T_e [eV] 及び N_e [cm⁻³] は、 $2.0 \leq T_e \leq 4.0$, $1.0 \times 10^{10} \leq N_e \leq 10^{12}$ と想定される。原子温度 T_a は 500 K と仮定した。電子エネルギー分布は Maxwell もしくは Druyvesteyn 分布の2通りを想定した。

T_e 診断モデルの主要素過程を図2に示す。表1の準位19及び25の流入出を簡略化したものである。具体的には元来の Ar CRモデル中 $\theta = 60\%$ を満たすだけの素過程をレートの大きい順に抽出してある。Druyvesteyn 分布の場合、電子平均エネルギー $\langle \epsilon \rangle = (3/2)kT$ から求まる温度 T を電子温度 T_{eff} として定義した。1 Torr 放電の場合、基底状態の Ar 原子衝突による励起・脱励起過程も無視できなくなるため、これらのレート係数をそれぞれ K , L とし

て図2-3では含めて示している[35, 36]. T_e 診断に必要な N_p を発光分光計測で計測しレート方程式に代入し, 電子温度を求める. 次に, N_e 診断モデルを図3に示す. これらは表1の準位2, 4, 5, 8, 11及び15について流入過程を簡略化したものである. $\theta=40\%$ を満たすだけの素過程をレートの大きい順に抽出したものである. N_e 診断に必要な励起準位は全てを発光分光計測することができない. そのため, 発光分光計測で計測可能な準位により記述される励起準位のレート方程式の本数を増やすことにより, 診断に必要な N_p を求める.

上記の方法で求めた1 Torrマイクロ波放電Arプラズマの T_e , N_e を図4, 5にプローブ計測結果と合わせてそれぞれ示す. 図中 z は放電管のガス流に沿って測った下流方向への距離で, 導波管との交差位置を原点としている. T_e はプローブ計測及び発光分光計測の両者とも, $z = 10-14$ cmで低下, 14-18 cmでは上昇した. プロー

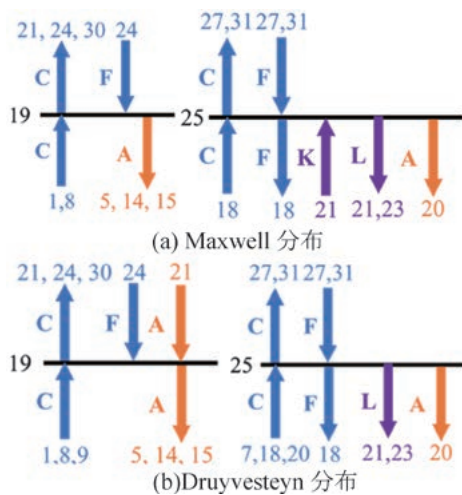


図2 作成した T_e 診断モデル ([36]図1を引用 ©2020 JSAP).

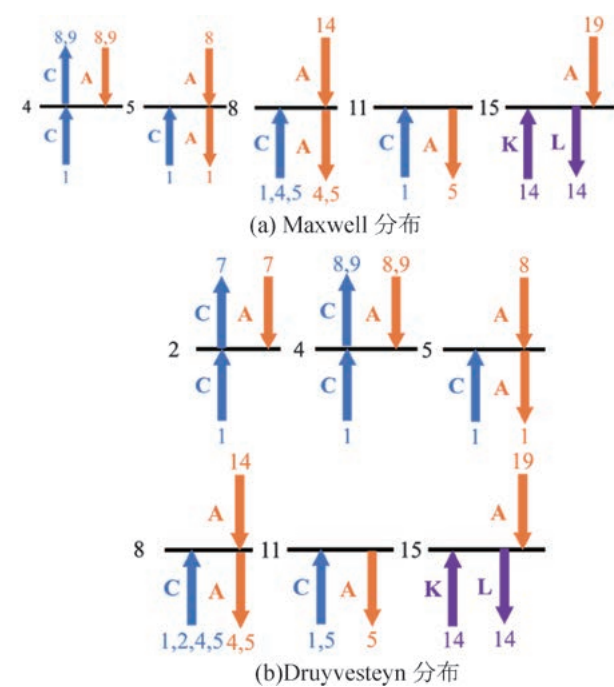


図3 作成した N_e 診断モデル ([36]図2を引用 ©2020 JSAP).

ブ計測に対する分光計測結果の誤差率の二乗平均平方根は, 電子エネルギーを Maxwell分布とした場合29.5%, Druyvesteyn分布とした場合17.8%であった. 発光分光計測はプローブ計測と大略一致するような計測が行えることがわかった. さらに, 電子のエネルギー分布を Druyvesteyn分布とした場合の方がプローブ計測との誤差が小さいことがわかった. 主要素過程抽出法は有用で, 十分に実用に供している[33, 35, 36].

3.2 2線対法

前節のような複雑な原子過程の簡略化のプロセスを無くとも, 単純なAr原子励起状態密度比, すなわち発光強度比から簡便に電子温度・密度を求める方法についても検討した. その結果, 電子温度・密度をそれぞれ縦軸横軸とするマップ上に, 励起状態密度比の等高線を書き, これらの電子温度・密度への依存性が異なる傾向にある単位対を利用すれば, 相応の精度で電子温度・密度を決定できることが判明した. 図6のように等高線の様相が異なる(平行ではない)2組の密度比, すなわち4線2対の強度比測定を行えば, 原理的に T_e , N_e の測定が可

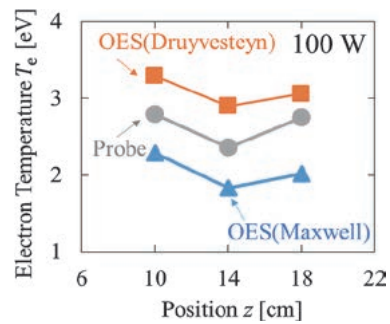


図4 T_e 診断結果[36] ([36]図4を引用 ©2020 JSAP).

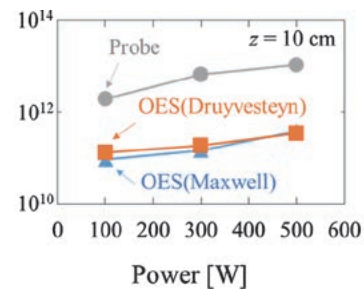


図5 N_e 診断結果[36] ([36]図5を引用 ©2020 JSAP).

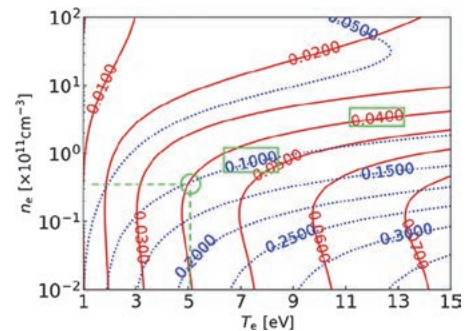


図6 (T_e , N_e)空間における線強度比2組の等高線. 赤実線は強度比(687.1 nm)/(763.5 nm), 青破線は強度比(603.2 nm)/(751.5 nm)を示す[36] ([36]Fig.1©2021 AIP).

能である。ただし使用する原子分子の反応速度係数、あるいは断面積の精度に非常に大きく依存するのが欠点で、断面積データをリバイズしながらのこのような取り組みが行われている。本方法を、電気推進機をめざして研究中の小型ヘリコン波プラズマへの計測に適用した例を図7に示す[26, 27, 37]。

3.3 励起温度換算法

一般に非平衡であっても、励起状態密度分布に対して Boltzmann プロットを作成すると、見かけ上直線に乗ることも多くあり、この時の傾きで決まる温度を励起温度 T_{ex} という。 T_{ex} の電子密度への依存性が小さい場合に限られるが、 T_{ex} と T_e が異なる値でも、一対一の関係があれば、当然ながら励起温度 T_{ex} を電子温度に換算することが可能となり、相応の利用価値がある。詳細は文献[26, 27]に譲る。

4. データ科学的手法による最近の進展～誤差最小化法

3章の方法はそれぞれ実績もあり、 (T_e, N_e) の変化する範囲があらかじめ判明している場合、威力を発揮するが、準備に労力を必要とする。そこで最近、CRモデルを用いて、図8の概念図のように、実際の線スペクトル発光強度をベストフィットする (T_e, N_e) を測定値とするという戦略を提案し、成果が上がってきたので紹介する[38]。

この方法の場合、フィッティングに使用する単位の決

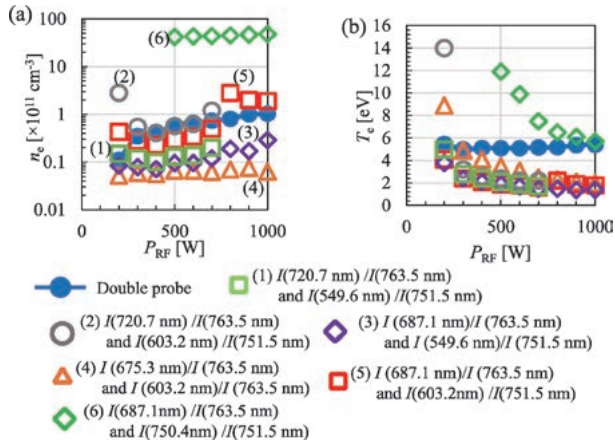


図7 3.2節の方法により測定した小型ヘリコン波プラズマ T_e, N_e の測定結果。図6に示された2単位対(図7では(5)に対応)がプローブ計測と最も矛盾なく一致[37] ([37] Fig.5 ©2021 AIP).

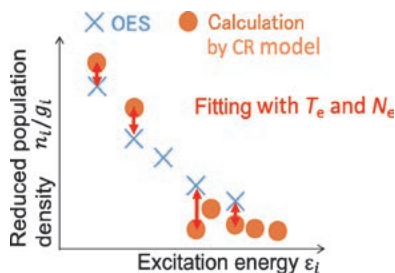


図8 励起状態密度差の最小化によるCRモデル援用プラズマ発光分光計測の概念図。

定が第1課題で、対象とする (T_e, N_e) の範囲に応じ、感度良く変化する単位を選出することが重要である。励起単位の中には、望む変化とは逆の結論を与えるようなものもあり、徒に単位数を増やしても精度は上昇しない。適切な単位を選定し、CRモデル計算値と分光実測強度の2乗偏差の最小値を求めるよう計算を進め (T_e, N_e) を決定する。そのアルゴリズムには、最近関心の高まっているデータ科学手法の一つである信頼領域法を用いている[38]。

その場合、3.1節の例のように、電子エネルギー分布関数 (EEDF) が問題となることも多いので、以下のようなパラメータ x を含んだ形での一般化EEDFを仮定し、 (T_e, N_e) と共にパラメータ x も求める。

$$f(\epsilon) = c_1 \frac{\sqrt{\epsilon}}{(kT_e)^{3/2}} \exp \left[-c_2 \left(\frac{\epsilon}{kT_e} \right)^x \right] \quad (14)$$

ここに c_1, c_2 は x には依存するが ϵ には依存しない定数で、ガンマ関数 Γ を用いて

$$c_1 = x \left(\frac{2}{3} \right)^{3/2} \frac{\{\Gamma[5/(2x)]\}^{3/2}}{\{\Gamma[3/(2x)]\}^{5/2}}, \quad c_2 = \left(\frac{2}{3} \right)^x \frac{\{\Gamma[5/(2x)]\}^x}{\{\Gamma[3/(2x)]\}^x} \quad (15)$$

と書かれる。式(14)で、 $x=1$ がMaxwell、 $x=2$ がDruryvesteyn EEDFである。励起状態密度の分光実測値を $N_{i,OES}$ 、(1)式のCRモデルで計算される励起状態密度を $N_{i,MODEL}(T_e, x, N_e)$ とし、以下の診断誤差 f_i を最小化するように (T_e, x, N_e) を決定する。

$$f_i(T_e, x, N_e) = \sum_i \left[\frac{N_{i,MODEL}(T_e, x, N_e)/g_i}{N_{i,OES}/g_i} - 1 \right]^2 \quad (16)$$

実際は、(16)式の i として、幾つくらいどの単位を選別するかが問題となる。すなわち、この問題の場合は、 i を選出することがモデル化である。予想される (T_e, x, N_e) の範囲・領域に応じて、適切な単位を選び出す必要がある。 (T_e, x, N_e) の変化が、式(16)に大きく反映されるような励起単位を選出し用いる。換算占有密度 N_i/g_i の“変動係数”を以下のように定義し、これが上位となる単位を(16)の和の対象とするのが適切であろう。

$$C_{V_{T_e}}(N_i/g_i) [x=x_m, N_e=N_{en}]_{const} = \frac{\sigma_{T_e}(N_i/g_i) [x=x_m, N_e=N_{en}]_{const}}{N_i/g_i T_e [x=x_m, N_e=N_{en}]_{const}} \quad (17)$$

式(17)右辺の分子は $(x=x_m, N_e=N_{en})$ を固定し T_e を変化させた際の N_i/g_i の標準偏差、分母は $(x=x_m, N_e=N_{en})$ を固定し T_e を変化させたときの N_i/g_i の算術平均である。変動係数 $C_{V_{T_e}}$ の大きいほど、 T_e に対する(16)の右辺の大括弧内の変化が大きくなり、すなわち T_e を精度良く決定できる。 x, N_e にも、(16)をそれぞれ x のみが変化する場合、 N_e のみが変化する場合に対して変形させ、同様に C_V を決定する。そして、 C_V の値の大きな単位から、上位数個を選出し、式(16)の f_i を最小化するための測定単位とし

て決定するのである。

もちろんその単位は、測定対象プラズマのパラメータ範囲によって異なるので、対象領域に関するサーベイが必要である。\$(T_e, x, N_e)\$の真の値の組\$(T_{e\text{-true}}, x_{\text{true}}, N_{e\text{-true}})\$の予想される範囲〔後述のように実際には各パラメータそれぞれ5点程度〕にわたり、\$f_1\$を最小化した時の値を\$(T_{e\text{-calc}}, x_{\text{calc}}, N_{e\text{-calc}})\$とし、モデル化誤差率\$\epsilon_z(T_{e\text{-true}}, x_{\text{true}}, N_{e\text{-true}})[z = T_e, x, N_e]\$を、\$\epsilon_{T_e}\$については以下のように計算する。

$$\epsilon_{T_e}(T_{e\text{-true}}, x_{\text{true}}, N_{e\text{-true}}) = (T_{e\text{-calc}} - T_{e\text{-true}}) / T_{e\text{-true}} \quad (18)$$

\$\epsilon_x, \epsilon_{N_e}\$についても同様である。全体としてのモデル化による誤差の大小を、測定対象範囲にわたって以下の「誤差率RMS」によって評価する。

$$[\text{RMS } \epsilon_z]^2 \equiv \frac{1}{LMN} \sum_{l=1}^L \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N \epsilon_z^2$$

$$(T_{e\text{-true}} = T_e^{(l)}, x_{\text{true}} = x^{(m)}, N_{e\text{-true}} = N_e^{(n)}) \quad (19)$$

実際には\$L = M = N = 5\$程度にとり、測定対象プラズマのパラメータ範囲を\$(T_{e\text{-true}}, x_{\text{true}}, N_{e\text{-true}})\$が動くように計算する。このRMS \$\epsilon_z\$が最小化されるように、分光測定に使用する単位を決定する。このような解の探索には、機械学習でもある信頼領域法の一つであるBOBYQAアルゴリズムを使用した[38, 39]。

以上の手続きに則って、1 PaのAr誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) [39, 40]、1 TorrのArマイクロ波放電プラズマ (Microwave Discharge, MWD) [41]、1 atmのAr誘電体バリア放電プラズマ (Dielectric Barrier Discharge, DBD) [42]を対象に、測定すべき単位の決定と、実際にそれら単位を使用した発光分光計測による\$(T_e, x, N_e)\$の測定を行った。表2にこれらプラズマの予想されるパラメータ範囲、表3に測定対象とすべき単位を示す。その結果、それぞれの放電プラズマについて、図9 (a) – (c)に示されるような電子温度・密度が得られ、ICPやMWDはプローブ計測、DBDは連続スペクトル計測などでクロスチェックを行い、これら図示された値について、誤差範囲内の妥当性を確認している。

5. おわりに

減圧非平衡アルゴンプラズマの発光分光計測に関する現時点での知見を、衝突輻射モデル (CRモデル) に基づいて解説した。分光計測結果の解釈に必要なモデル化につき、主要素過程抽出法、2線対法、励起温度換算法の3手法に言及した。線スペクトル強度OES計測結果をCRモデルで解釈し電子温度・密度を決定する方法である。実用をめざす場合に近似の程度を加減できることが、実践的使用に適する理由の一つであろう。さらに、近年のデータサイエンス手法の向上をベースに開発された、機械学習の一手法である「信頼領域法」の適用により、診断誤差の最小化による計測法にも説明を加えた。機械学

表2 各種プラズマの予想されるパラメータ範囲 [39-42].

	ICP	MWD	DBD
\$T_e\$ [eV]	1.5–2.5	1.8–2.6	1.0–2.0
\$x\$ in Eq. (15)	1.5–2.5	2.0	2.0
\$N_e\$ [cm\$^{-3}\$]	\$4.6 \times 10^{12} - 1.0 \times 10^{13}\$	\$10^{11} - 10^{13}\$	\$10^{14} - 10^{15}\$
\$P\$ [Pa]	1.0	133	\$1.013 \times 10^5\$
\$T_g\$ [K]	500	500	500
\$R\$ [cm]	50	13	2.5

表3 各種プラズマについて測定すべき単位及び波長 \$\lambda\$ [39-42].

ICP		MWD		DBD	
level \$p\$	\$\lambda\$ [nm]	level \$p\$	\$\lambda\$ [nm]	level \$p\$	\$\lambda\$ [nm]
4p[1/2]\$_1\$	912.55	4p[1/2]\$_1\$	912.55	4p'[3/2]\$_1\$	795.04
4p'[3/2]\$_1\$	852.38	4p[5/2]\$_2\$	842.70	4p'[1/2]\$_1\$	727.49
4p[1/2]\$_0\$	751.67	4p[3/2]\$_2\$	763.72	4p[1/2]\$_0\$	751.67
4p'[1/2]\$_0\$	750.59	4p'[3/2]\$_1\$	852.38	4p'[1/2]\$_0\$	667.91
		4p'[3/2]\$_1\$	795.04		
		4p[1/2]\$_0\$	751.67		
		4p'[1/2]\$_0\$	750.59		

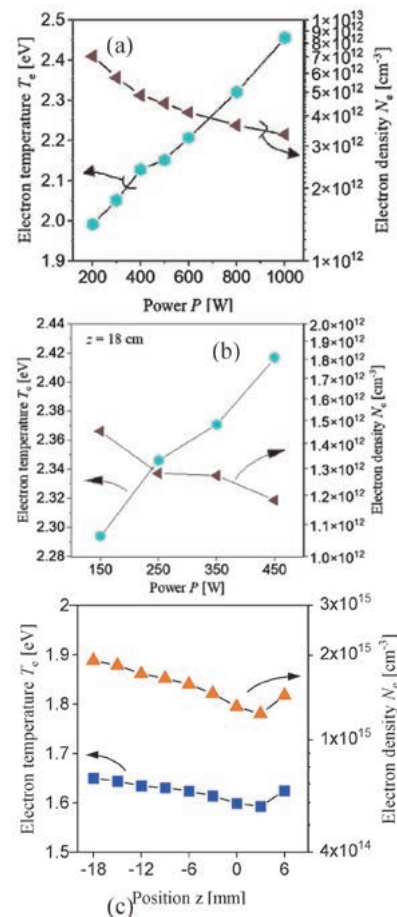


図9 4章の手法で計測した各種プラズマの電子温度・電子密度。(a) 1 Pa ICP [39, 40] ([40] Fig.2 ©2021 JSAP), (b) 1 Torr MWP (\$z\$は図4, 5と同一) ([41] Fig.2 ©2021 DPS), (c) 1 atm DBD (\$z\$は放電管噴出口からの距離) ([42] Fig.2 ©2021 JSAP).

習と言っても、特徴を抽出する過程まで全てソフトウェアに委ねるには情報量が不足するのが現状である。したがって、むやみにAIや機械学習に頼るのではなく、やはり研究者・技術者が自ら各種励起状態の密度変化の特徴をCRモデルに則って、実際の分光計測データを評価しや

すいようなモデル化をすることが、まだ現時点では必要である、という認識を筆者らは抱いており、まだまだプロセスプラズマを対象とした発光分光計測と、それを支える原子分子過程の研究のテーマは尽きることはないと考えている。多くの方の興味が惹起されることを期待している。

参考文献

- [1] 松下恭子: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 596 (2019).
 [2] 坪井陽子: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 598 (2019).
 [3] 榎戸輝揚: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 604 (2019).
 [4] 山口弘悦: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 610 (2019).
 [5] 藤田 裕: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 615 (2019).
 [6] 加藤太治 他: しょうとつ **12**, 161 (2015).
 [7] C. Suzuki *et al.*, *Atoms* **7**, 66 (2019).
 [8] 鈴木千尋 他: プラズマ・核融合学会誌 **91**, 285 (2015).
 [9] 菱川明栄: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 742 (2004).
 [10] 門信一郎: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 749 (2004).
 [11] 西浦正樹: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 757 (2004).
 [12] 蓮尾昌裕: プラズマ・核融合学会誌 **98**, 3 (2022).
 [13] 齋藤誠紀 他: プラズマ・核融合学会誌 **98**, 5 (2022).
 [14] 花田和明 他: プラズマ・核融合学会誌 **98**, 20 (2022).
 [15] 大石雅寿: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 763 (2004).
 [16] N. Sadeghi: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 767 (2004).
 [17] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005).
 [18] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (Cambridge University Press, New York, 2008).
 [19] V.N. Ochkin, *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
 [20] R. Hippler *et al.*, *Low Temperature Plasmas* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
 [21] M. Capitelli *et al.*, *Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics, Kinetics* (Springer, New York 2016).
 [22] 中野俊樹: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 132 (2019).
 [23] 竹田圭吾 他: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 180 (2019).
 [24] T. Fujimoto, *Plasma Spectroscopy* (Oxford Science Publications, Oxford, 2004).
 [25] 赤塚 洋: 電気学会論文誌 A, **130**, 892 (2010).
 [26] 赤塚 洋: 応用物理 **87**, 821 (2018).
 [27] H. Akatsuka, *Adv. Phys. X* **4**, 1592707 (2019).
 [28] J. Vlček, *J. Phys. D* **22**, 623 (1989).
 [29] H. Akatsuka, *Phys. Plasmas* **16**, 043502 (2009).
 [30] J. Mizuochi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 036001 (2010).
 [31] <https://www.nist.gov/> National Institute of Standards and Technology; 2023年4月1日確認.
 [32] 赤塚 洋: プラズマ・核融合学会誌 **95**, 187 (2019).
 [33] K. Kano *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 314 (2000).
 [34] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (Cambridge, New York, 2008) p.531.
 [35] Y. Yamashita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 016004 (2019).
 [36] 赤塚 洋: シリコンテクノロジー **223**, 23 (2020).
 [37] H. Horita *et al.*, *AIP Adv.* **11**, 075226 (2021).
 [38] Y. Yamashita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 046003 (2021).
 [39] Y. Yamashita *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **50**, 1875 (2022).
 [40] 山下雄也 他: 第82回応物秋季講演会, 10a-S301-2 (2021).
 [41] Y. Yamashita *et al.*, *Proc. 42nd DPS*, P-9 (2021).
 [42] 山下雄也 他: 第68回応物春季講演会, 18p-Z17-1 (2021).



あか つか ひろし
赤塚 洋

東京工業大学 科学技術創成研究院 ゼロカーボンエネルギー研究所 准教授。1987年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1995年東京工業大学大学院から論文提出により博士(工学)を取得。主に低温プラズマの発光分光計測、低温プラズマの原子分子過程の研究を行っている。最近、株式会社 アルバックとの共同研究、半導体プロセス用の非平衡プラズマ発光分光計測手法の開発に努力している。