

表面波プラズマの特性診断と
材料表面改質メカニズムに関する研究

2018年 1月

竹 内 新

目次	
第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	3
参考文献	5
第2章 材料表面上で生じる表面波プラズマの電子エネルギー分布特性	6
2.1 緒言	6
2.2 表面波プラズマと評価指標	6
2.2.1 表面波プラズマ	6
2.2.2 濡れ性	8
2.2.3 原子スペクトルと発光強度	8
2.2.4 電子励起温度	9
2.2.5 自然放出係数	10
2.3 実験装置	11
2.3.1 実験装置概要	11
2.3.2 チャンバ	12
2.3.3 スロットアンテナ	13
2.3.4 試料支持台	14
2.3.5 分光器	14
2.3.6 CCD カメラ	15
2.4 実験方法	16
2.5 実験結果と考察	17
2.5.1 発光スペクトルの評価	17
2.5.2 電子励起温度の算出	20
2.5.3 電子励起温度の空間分布	23
2.5.4 銅板の濡れ性と電子励起温度の時間変化	23
2.5.5 回転温度の算出	25
2.6 第2章のまとめ	26
参考文献	27

第3章	表面波プラズマ気流によるシリコン表面の酸化特性	28
3.1	緒言	28
3.2	実験装置と計測システム	30
3.2.1	実験装置	30
3.2.2	走査型プローブ顕微鏡	31
3.2.3	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)	31
3.3	実験方法	32
3.4	実験結果と考察	33
3.4.1	分光計測結果	33
3.4.2	電子励起温度	34
3.4.3	表面波プラズマの照射時間による電子励起温度の変化	34
3.4.4	酸素流量と電子励起温度	35
3.4.5	走査型プローブ顕微鏡によるシリコンチップ表面の評価	36
3.4.6	フーリエ変換赤外分光光度計測 (FT-IR)	39
3.5	第3章のまとめ	46
	参考文献	47
第4章	気体の遷移エネルギーから見た表面波プラズマによる 材料表面改質への影響	48
4.1	緒言	48
4.2	理論	49
4.2.1	クヌーセン数	49
4.3	実験装置および実験方法	49
4.3.1	実験装置	49
4.3.2	表面分析装置	50
4.3.3	実験条件	51
4.3.4	実験方法	52
4.4	実験結果および考察	53
4.4.1	酸化銅の生成	53
4.4.2	濡れ性	55
4.4.3	表面粗さによる接触角への影響	58
4.4.4	EPMA による銅板表面の観察	60

4.4.5	プラズマ空間分布の分光計測	61
4.4.6	電子励起温度の空間分布	62
4.4.7	各スペクトル別に見た発光強度分布	64
4.4.8	水平方向のプラズマ特性	72
4.4.9	発光強度比と銅板表面の接触角の関係	74
4.4.10	酸素濃度変化による銅板表面の接触角への影響	76
4.5	第4章のまとめ	79
	参考文献	80
第5章	プラズマプロセスから見た表面波プラズマの流体特性	81
5.1	緒言	81
5.2	実験装置	81
5.2.1	表面波プラズマ励起装置	82
5.2.2	マグネトロン	82
5.2.3	方向性結合機, アイソレータ	83
5.2.4	オートチューナ	83
5.2.5	分光器, カセグレン光学系	84
5.2.6	トラバース装置	85
5.2.7	チャンバ	85
5.2.8	スロットアンテナ	86
5.3	実験方法および実験条件	86
5.3.1	実験方法	86
5.3.2	実験条件	87
5.4	実験結果と考察	88
5.4.1	プラズマ照射時間と接触角	88
5.4.2	接触角とチャンバ内の気流解析	89
5.4.3	プラズマ発光強度分布	91
5.5	電力損失密度と電子励起温度	93
5.6	第5章のまとめ	95
	参考文献	96
第6章	プラズマ電子密度および電子励起温度とチャンバ内気流特性	97

6.1	緒言	97
6.2	プラズマパラメータと解析理論	97
6.2.1	電子密度とプラズマ吸収プローブ	97
6.2.2	衝突輻射モデル	99
6.3	実験機器および実験装置	101
6.3.1	プラズマ吸収プローブ	101
6.3.2	実験装置	103
6.3.3	実験方法	103
6.4	実験結果および考察	104
6.4.1	電子密度とチャンバ内気流	104
6.4.2	発光スペクトル	106
6.4.3	電子励起温度とチャンバ内気流	107
6.4.4	衝突輻射モデルについての検討	110
6.5	第6章のまとめ	111
	参考文献	112
第7章	簡易衝突輻射モデルに基づく電離流れ場診断法の開発と 衝撃励起アルゴンプラズマの光学診断	113
7.1	緒言	113
7.2	プラズマ中の原子過程	114
7.2.1	水素様原子・イオンに対する CR モデル	114
7.2.2	電離プラズマの素過程	116
7.2.3	再結合プラズマの素過程	120
7.3	アルゴンプラズマの CR モデル	127
7.3.1	アルゴンプラズマの CR モデル	127
7.3.2	速度係数	131
7.3.3	断面積と遷移確率	135
7.3.4	素過程の特徴を利用した電子温度・密度の受動分光診断法	138
7.3.5	CR モデルに基づく電子温度・密度の分光診断法の原理	141
7.3.6	まとめ	147
7.4	実験	148
7.4.1	衝撃波管	148

7.4.2	光学計測システム	149
7.4.3	実験条件	150
7.4.4	アルゴンの簡易 CR モデル	150
7.5	結果と考察	152
7.5.1	発光スペクトルの測定	152
7.5.2	アルゴンプラズマの熱化学的状態	154
7.5.3	電子温度の評価	155
7.6	第 7 章のまとめ	157
	参考文献	158
第8章	簡易衝突輻射モデルの表面波プラズマへの適用	163
8.1	緒言	163
8.2	実験装置および実験方法	163
8.2.1	チャンバ	164
8.2.2	ダブルプローブ計測系	164
8.2.3	計測手法	165
8.3	実験結果および考察	165
8.3.1	発光強度分布による流れ場の評価	165
8.3.2	ダブルプローブを用いた電子温度計測	167
8.3.3	原子モデルを用いた電子温度分布の計算	168
8.4	第 8 章のまとめ	178
	参考文献	179
	付録 1	180
	付録 2	183
第9章	結論	185
	謝辞	188
	研究業績	189
I.	各章の論文	189
II.	国際会議	190
III.	その他の論文	190

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1950年代のトランジスタの発明以来、コンピュータは高機能化の一途を辿り、社会のデジタル化に多大な貢献をしてきた。特に半導体デバイスは、IC（集積回路）、LSI（大規模集積回路）、ULSI（超大規模集積回路）へと、シリコンデバイスの微細化、集積化とともに発展してきた[1]。その結果、今日ではパソコン、生活家電、携帯電話、スマートフォン等、身の回りの様々な機器においても数多くの半導体チップが使用されている。半導体チップはシリコンウェハ上に多数のトランジスタや配線を形成して電気回路を構成したものである。その製造は成膜、リソグラフィ、エッチング等の加工を繰り返して行われるが、回路の高集積化に伴って各工程の回数は増加し、同時にその加工精度も非常に高いものが要求されるようになってきた。

半導体の製造工程では、従来メッキやスパッタによる成膜、薬液によるエッチング等が行われてきたが、上述のような市場および産業からの要求を満たすため、今日ではプラズマを用いた加工が主流となっており、シリコンウェハ上に回路を形成するいわゆる前工程（約200～800ステップ）においては、実に70%以上の工程にプラズマが適用されている[2]。プラズマによる成膜（Plasma Vapor Deposition法）では従来に比べ均一な薄膜を形成することができ、またプラズマエッチングでは薬液では不可能であったスケールの微細加工が可能である。同時に、化学薬品を使用する工程（ウェットプロセスと呼ばれる）は環境負荷の観点からも敬遠されるようになり、プラズマを用いたプロセス（ドライプロセスと呼ばれる）はこれまで以上にその適用範囲を広げつつある。また半導体チップ上の配線や回路が微細化するにしたがって、それを実装するプリント基板にも同様の高精細化が求められるようになってきている。特に近年では基板上に形成される銅配線の幅は数 μm オーダーのものが主流となり、プリント基板の製造工程においてもプラズマプロセスが用いられるケースが増加している。上に述べた通り、具体的には半導体の製造工程におけるプラズマプロセスは数百ステップにもおよび、プリント基板の製造においてもデスミア工程やメッキ前処理等、新たにプラズマが適用されるプロセスが増えている昨今ではあるが、その一方でプラズマプロセスは、プラズマの制御性の複雑さ、プラズマの物理的、化学的特性の診断の困難さから、プロセスエンジニアと呼ばれる技術者により、それまでに培われた勘と経験に基づいたトライアンドエラーによって、プロセス開発および実際の製造工程への適用が行われてきている。

このような背景の中で、近年スマートフォンやタブレット PC が情報通信端末の主流となり、さらに今後は IoT デバイスやウェアラブル端末の本格的普及が期待されていることから[3]、デジタルデバイスの高機能化、すなわち半導体チップやプリント基板における電子回路のさらなる高集積化が進むことは想像に難しくなく、そのためにもプラズマプロセスを定量的に解析し理論的な開発を行うことが望まれる。プラズマプロセスは所望のプラズマを生成して基板に機能性を持たせることを基本動作としているが、プラズマの中での反応は極めて複雑で図 1-1 に示すように関係するパラメータは極めて多い[4]。

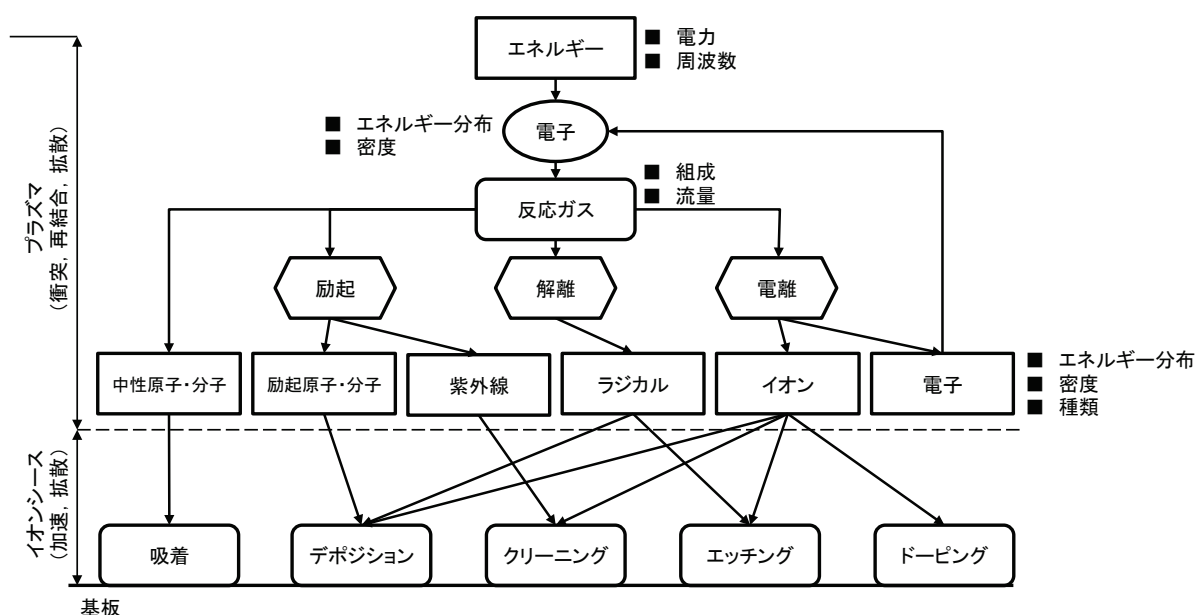


図 1-1 プラズマプロセスにおけるプラズマ

従ってプラズマプロセスを制御するためには、まずプラズマ自体の解析による特性を把握することが必要であり、同時にそれぞれのプラズマの特性がプロセス結果にどのように影響を及ぼすのかを理解することが求められる。プラズマそのものについては、プローブによる計測や数値計算による高エンタルピプラズマの解析に関する研究はなされているものの、産業に用いられることの多い低温・低電離プラズマでは、その特性が良く分かっていない。実際のプロセスにおけるプラズマは減圧されたチャンバ内で励起されており、プローブ等の計測機器を挿入するだけで外乱が発生し正確な計測が行いにくいこと、また多くの場合が反応性プラズマであり、プローブ表面に堆積膜が形成され計測が不可能である[5]ことがその理由として考えられる。一方でこのような計測困難性から、プラズマをモデル化し数値解析によりプラズマの各パラメータや特性を把握し、原子・分子レベルのプラズマ設計および制御に向けた研究も展開されている。しかし、プラズマプ

ロセシング用原子・分子の反応素過程の系統的な基礎データの整備と、それによる反応機構の解明が未だ十分ではなく[6], またプラズマプロセスにおいて多数発生する反応素過程の全てを測定・解析することは実際の研究においてはその計算コストから困難である。またプラズマによるプロセスに焦点を当てた研究に関しては、チャンバ内のプラズマを静的な状態に取り扱うことが主流で、電離気体であるプラズマを流体的に認識した上で処理対象物に対する挙動を解析するという観点では捉えてこなかったことから、未だ研究が進んでいない。

1.2 本研究の目的

上に述べた背景を踏まえ、本研究ではこれまで比較的研究が進められてこなかった、実際の産業に用いられることの多い低温プラズマに対する解析を従来とは異なった方法で実施し、その解析結果とプラズマによるプロセスの結果とを関連付けるべく、チャンバ内でのプラズマの流体的な挙動を考慮した際のプロセス結果への影響について実験と数値流体解析により調査および解析を行うことを目的とする。さらに、素過程を考慮したプラズマのモデリングに関し、計算コストを考慮した簡易的なモデルを構築し、これを用いてプラズマプロセスを決定付ける電子温度や電子密度といったプラズマパラメータを求めることで、この簡易モデルの適用可能性を検討することを目的とする。

これによりプラズマの能動的な設計および制御からプラズマ自体の特性の把握、さらにはプラズマプロセスの結果までを一連の流れとして結びつけることができ、上述のようなプラズマプロセスの現状を改善する一助になるものと考えている。

1.3 本論文の構成

本論文は以下のような構成となっている。

第2章から第4章では、実際の産業の現場を意識したプラズマおよびプラズマプロセスに関して、各プラズマパラメータと処理対象物の表面状態を調査する。

第2章では作動ガスにアルゴンを用い、低温・低電離である表面波プラズマの電子励起温度の分布と処理対象物表面接触角との関係を明らかにする。また回転温度の計算を行い、表面波プラズマのエネルギー分布特性を調べる。

第3章ではプラズマ処理を行う対象をシリコンチップとし、酸素プラズマによって形成される表面酸化膜について調査を行う。物理的な表面粗さと表面に形成される膜の組成を解析し、プラズマ処理との関係を明らかにする。

第4章では酸素・アルゴンの混合気体によるプラズマ処理に関して、分光計測による各プラズマパラメータの分布、プラズマ処理後の銅板表面粗さと接触角、さら

に酸素濃度の違いと処理結果の相関について解析する。

次に第5章および第6章では、より解析やモデリングに適した実験構成において、プラズマとプロセスの相関を主に流体的観点から解析する。

第5章では銅板表面にアルゴンと酸素の混合気体を作動ガスとした表面波プラズマを照射し、処理後の濡れ性を評価する水滴の接触角とチャンバ内気流分布との相関について調べる。またプラズマの発光分光計測と電力損失密度、そこから求められる電子励起温度との関係についても明らかにし、プラズマプロセスから見たプラズマの気体としての特性を調べる。

第6章ではプラズマ吸収プローブを用いて、プラズマ電子密度や電子励起温度のチャンバ内分布を詳細に調べる。またプラズマをモデル化し、計算による解析を可能とするための衝突輻射モデルの適用についての検討を行う。

最後に第7章と第8章では、プラズマのモデリングに関して、その手法の妥当性と実際のプラズマへの適用可能性について調査する。

第7章では簡易衝突輻射モデルを表面波プラズマに適用し、計算コストを抑えたモデルの確立を検討する。また、そのモデルを衝撃波励起のアルゴンプラズマに適用し、非平衡である高温プラズマに対する応用可能性について論じる。

第8章では前章にて検討したモデル化手法を、実際の産業で用いられることの多い低温・低電離プラズマに適用し、実験結果との符合を調査する。

第9章では本論文の結果についてまとめる。

以上より、表面波プラズマに関して、プラズマ自体の物理的解析からモデル化への検討と、各プラズマパラメータおよび気体としてのプラズマの挙動とプラズマプロセスとの相関を見出す。このことにより本論文のテーマであるプラズマとプロセスの関係を明らかにすることが可能となる。

参考文献

- [1] 縄舟秀美, 赤松謙祐, ナノサイズ微粒子を利用した微細配線技術、日本金属学会誌, 第 69 巻, 第 2 号, (2005) 179-189
- [2] 白谷正治, プラズマとナノ界面の相互作用に関する研究の現状と課題, プラズマ・核融合学会誌, 90(7), 374-377, 2014-07
- [3] 見山克己, プリント配線板の高密度化とそれに伴う表面処理の最新動向, 表面技術, 65 巻(2014), 8 号, p. 344-348
- [4] 岡本幸雄, プラズマプロセスの基礎, Journal of the Vacuum Society of Japan, 59 巻(2016), 7 号, 161-170
- [5] 高田昇治, 林大雄, 佐々木浩一, 門田清, 反応性プラズマ計測用加熱プローブの開発, プラズマ・核融合学会誌, 74(7), 758-763, 1998-07
- [6] 田中大, Ludwig BOESTEW, 籾野嘉彦, 反応性プラズマ素過程研究の最新の進展, 応用物理, 65 巻(1996), 6 号, p. 568-577

第2章 材料表面上で生じる表面波プラズマの電子エネルギー分布特性

2.1 緒言

産業界におけるプラズマの重要性は近年飛躍的に増大し、プラズマプロセスの結果やプラズマの制御、それを実現するためのプラズマそのものの診断に対する要求が高まっている。

これらの要求に幅広く対応することが可能であるプラズマの一つが表面波プラズマである。表面波プラズマは誘電体とプラズマとの界面に沿って伝播する表面波を利用したものであるが、プラズマ処理対象物に対するダメージが比較的少ない低温プラズマであり、外部磁場を使用しなくても高密度プラズマを生成できること、適用できる電磁波の周波数が 200kHz から 10GHz と広いこと、封入ガスの圧力は $0.1 \sim 10^5$ Pa まで利用できることなどの特性を持っている。市場においては半導体や液晶などの基板の大型化にあわせて大口径のプラズマ源の開発が求められており、表面波プラズマは誘電体を大きくすることで表面波伝播により比較的容易に大口径化が図れるという可能性があるため近年その開発が進んでいる [1][2][3]。

一方、プラズマ処理がなされる対象物についても、従来とは異なった要求が高まっている。例えばプリント基板に対しては、近年の半導体の高精細化、高性能化に伴い、基板に実装する際のはんだ付けの微細化が重要になってきており、基板に対する濡れ性の改善が求められている。

上述の通り、表面波プラズマは現在も研究開発が進められ、一部では既に産業適用されているが、プラズマの状態を示す電子密度や電子温度の分布特性は明らかになっておらず、適切なプラズマの制御もなされていないのが現状である。そこで本章では、このアルゴンガスを用いた表面波プラズマの電子励起温度分布特性を明らかにすることを目的とし、分光計測により材料表面での電子励起温度分布特性を調査する。なお、アルゴンプラズマを調査対象としたのは、表面波プラズマによるエッチングなどの加工処理においてはアルゴンガスが多く用いられているからである。この理由としては、アルゴンが希ガスであり反応性が低いこと、生産量が多く安価であること、比較的質量が大きいことなどが挙げられる。

2.2 表面波プラズマと評価指標

2.2.1 表面波プラズマ

本研究では、実験に用いる低温プラズマとして表面波プラズマ (SWP : Surface Wave Plasma) を適用する。プラズマ中に生じる電子の振動による電子密度の波動

をプラズマ振動と呼び、一般に、プラズマ励起のエネルギー源となる電磁波の発振周波数が、プラズマ振動数より高い低密度プラズマの場合、電磁波はプラズマ内を体積波として透過することができる。その逆に高密度プラズマの場合には、外部から照射された電磁波はプラズマの表面で反射されて内部に入ることができないが、プラズマ表面に沿う波（表面波）となって伝播することができる。有限サイズの金属製容器内にマイクロ波放電を用いて高密度プラズマを生成するとき、表面波の定在波が共鳴的に励起され、その波のエネルギーを吸収してプラズマが維持される表面波プラズマとなる。

図 2-1 に表面波プラズマの励起装置を示す。マグネトロンから発振された 2.45GHz のマイクロ波は、アイソレータ、方向性結合機、オートチューナを經由して、導波管端面に設置されたスロットアンテナに到達する。スロットアンテナには切り欠きが設けられており、ここを通過したマイクロ波はその先にある誘電体である石英板に伝播され、チャンバ内に導入されたガスを励起してプラズマ化させる。アイソレータはチャンバからの反射電力からマグネトロンを保護するため、方向性結合機は入射電力および反射電力を測定するため、そしてオートチューナは反射電力をできるだけ小さくするための装置である。

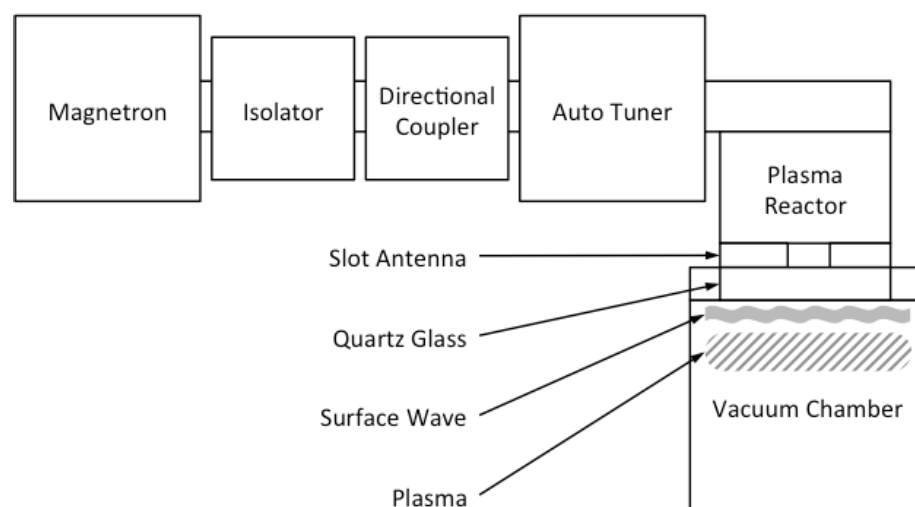


図 2-1 表面波プラズマ励起装置

マイクロ波投入の初期段階においては、まず誘電体（石英板）近傍のガスがプラズマ化する。これを繰り返すことにより、「なだれ現象」と呼ばれるチャンバ内の電子密度が継続的に上昇する現象が発生する。誘電体を用いたこの表面波プラズマの生成方法では、高密度なプラズマが誘電体近傍にのみ励起されるため、処理対象物に対する熱的・電氣的ダメージが少ないことが特徴である。さらに、外部磁場が無くても低いガス圧力でプラズマの維持が可能であること、比較的容

易にプラズマ処理の大面積化が行えるということも利点として挙げられる。

2.2.2 濡れ性

濡れ性とは固体表面とそれに接する流体の間の界面現象を表現する用語である。本研究では液体に蒸留水を用いて測定する。図 2-2 に示すように、一般に固体表面に液体を滴下すると、液滴表面は固体表面に対してある角度をもって静止する。この角度 θ を「接触角」と呼び、濡れ性を表す指標となる。図 2-3 より水滴に働く力の関係は式(2.1)のように表わされ、これをヤングの式という[4]。



図 2-2 葉の上の水滴

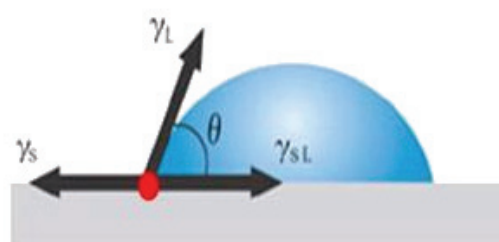


図 2-3 固体表面の水滴にかかる力

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2.1)$$

ここで γ_s , γ_{SL} , γ_L はそれぞれ固体の表面張力、固体と液体の界面張力、液体の表面張力である。本研究ではこの濡れ性を、表面波プラズマによる処理対象物の表面の状態を表す指標として用いる。

2.2.3 原子スペクトルと発光強度

図 2-4 にアルゴンプラズマの代表的なスペクトルを示す。スペクトルとは原子・分子が放出する光エネルギーを光波長の関数として表したものである。スペクトルには、その光を放出する原子・分子の内部状態や構造が反映されている[5]。プラズマ中では、電子、イオンおよび中性原子や分子などプラズマの構成粒子間の衝突が頻繁に発生し、その相互作用が原子・分子のスペクトル線に反映する。そのためスペクトルの解析を通じて、プラズマの温度や電子密度、イオン密度などの情報を得ることができる。

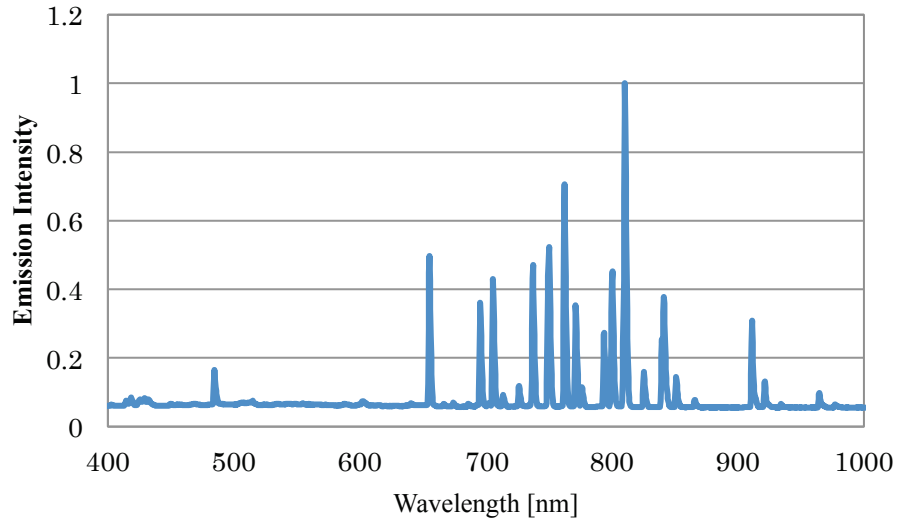


図 2-4 アルゴンプラズマの原子スペクトル

それぞれの原子は固有の離散的なエネルギー準位を持っており、励起された原子はある確率で別のエネルギー的に低い準位へ遷移する。その際、その差分エネルギーを光として放出し、これを分光器で計測すると輝線として現れる。本章ではカセグレン光学系を用いて局所分光計測を行っているため、スペクトルグラフの縦軸が各測定箇所・波長における発光強度となり、その箇所においてどの原子がどの程度存在しているのかを示す指標となる。

2.2.4 電子励起温度

電子励起温度とは、高いエネルギーを持つ電子励起準位にある原子や分子が、下部準位の原子と比べて十分密集していて、かつ、その粒子数分布が自由電子の衝突により支配的であるとき、その励起準位の原子（分子）密度分布が温度 T のボルツマン分布に等しければ、その T を電子励起温度という。この電子励起温度は電子温度の推定に用いられ、複数のスペクトル線の放射強度比から求めることができる[6]。

まず、上部準位 n から下部準位 m への遷移により発生する波長 λ_{nm} のスペクトル線の強度 I_{nm} は次のようになる。

$$I_{nm} = K \frac{N^+ N_e}{T_e^{1.5}} \frac{g_n A_{nm}}{\lambda_{nm}} \exp\left[-\frac{E_n - E_i}{kT_e}\right] \quad (2.2)$$

K : 比例定数

N^+ , N_e : イオンおよび電子の粒子数密度

g_n : 上部準位の統計的重率
 E_n : 上部準位 n の励起エネルギー,
 E_i : 下部準位 i の励起エネルギー
 A_{nm} : 準位 n から m への自然放出係数
 h : プランク定数
 k : ボルツマン定数

式(2.2)の両辺の対数をとると次式が導き出される.

$$\ln \left[\frac{I_{nm} \lambda_{nm}}{g_n A_{nm}} \right] = -\frac{E_n - E_i}{kT_e} + \ln \left[\frac{KN^+ N_e}{T_e^{1.5}} \right] \quad (2.3)$$

式(2.3)の左辺を縦軸に、 E_n を横軸にとり、同一原子の複数のスペクトル線強度を I_{nm} に代入してプロットすると1本の直線となり、その傾きが $-1/kT_e$ で与えられることから電子励起温度を算出することができる[7]. ボルツマンプロット法では熱平衡状態が条件となるが、一般に励起源は高温であり、周囲の雰囲気との熱交換もあるため、全体として熱平衡にあるとは言いきれず、本章においても局所的に熱平衡であると考え、ボルツマンプロット法で得られた直線が直線にならないときは熱平衡が成立していないか、スペクトル線の自己吸収、妨害線の影響、遷移確率の不正確など種々の要因が考えられる[8].

2.2.5 自然放出係数

遷移確率は、自然放出係数 A 、吸収係数 B 、振動子強度 f 、遷移強度 S などによって表現される。電子や他の原子・分子との衝突などでエネルギーを得た原子・分子はエネルギー状態 E_2 に励起し、その後光を放出することでエネルギー状態 E_1 である基底準位に遷移する。このエネルギー E_2 の上状態 (n_2, J_2, M_2) から E_1 の下状態 (n_1, J_1, M_1) への双極子遷移に対する自然放出係数 A_{21} は式(2.4)のように表され、

$$A_{21} = \frac{4e^2 \omega_{21}^3}{3c_0^3 \hbar (4\pi\epsilon_0)} |\langle n_1, J_1, M_1 | r | n_2, J_2, M_2 \rangle|^2 \quad (2.4)$$

ω_{21} : 振動数単位で表した準位 2, 1 間のエネルギー差,
 e : 素電荷
 ϵ_0 : 真空中の誘電率

c_0 : 真空中の光速度

$$\hbar = h/(2\pi)$$

h : プランク定数

A_{2l} による放射過程は電気双極子遷移と呼ばれる。これは原子核と核外原子によって形成される電気双極子が、光の電磁場と相互作用することによって生じる放射である。原子の放射過程にはこのほかに、電子四極子遷移、磁気双極子遷移など、核外電荷分布の高次成分によるものがあるが、それらの寄与は一般に小さく放射過程としては電気双極子遷移が最も重要である。原子・電子の二つの準位間で電気双極子遷移が可能であるためには、式(2.5)で表される双極子遷移行列要素が0でないという条件が必要である。

$$\langle n_1, J_1, M_1 | r | n_2, J_2, M_2 \rangle \quad (2.5)$$

n_i : 主量子数

J_i : 全角運動量,

M_i : 磁気量子数 ($M = 2J + 1$)

r : 電子の位置座標

式(2.5)は内積を表しており、上状態から下状態への遷移の仕事量を示している。よって自然放出係数とは上準位の原子が下準位へ遷移する確率である[9]。

2.3 実験装置

2.3.1 実験装置概要

本研究で用いた実験装置を図 2-5 に、その構成を図 2-6 に示す。

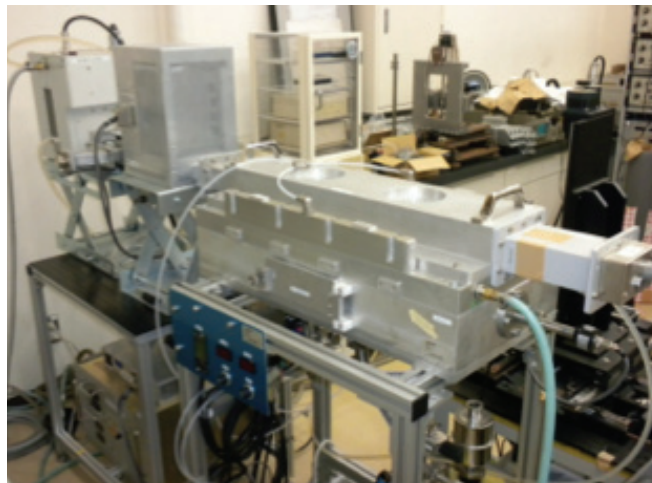


図 2-5 実験装置

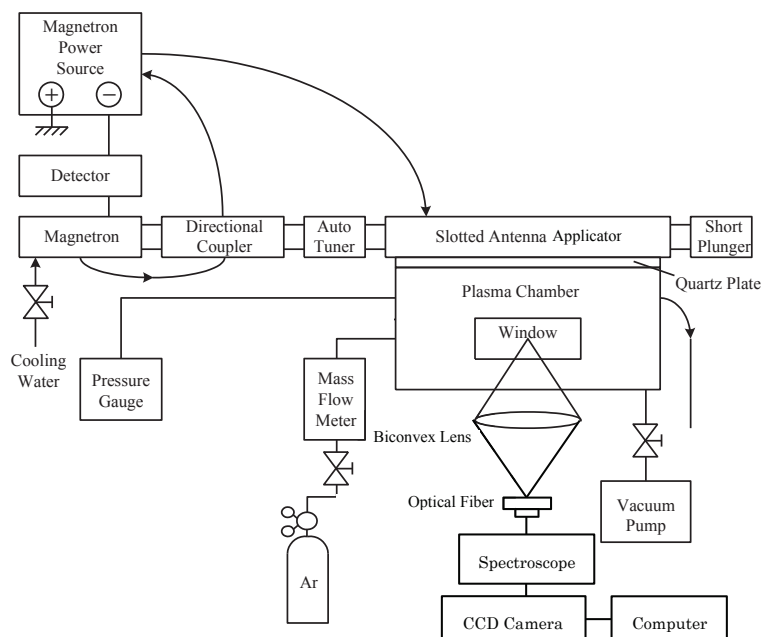


図 2-6 実験装置の構成

マグネトロンから発振された 2.45GHz のマイクロ波をチャンバに導入し、チャンバ中のアルゴンガスを励起させプラズマ化する。このプラズマを後述する測定器を用いて分光計測することで、電子励起温度の分布特性を調査した。

2.3.2 チャンバ

本実験で使用したチャンバを図 2-7～図 2-9 に示す。試験片を出し入れするためのハッチ、スペクトル計測用石英ガラス窓、その他 2 カ所の観測窓を備えている。また、チャンバ上面は表面波プラズマ励起ユニットにより真空封止が可能となるよう、O-リング用の溝が掘られている。この構造によってチャンバ天井面は表面波プラズマを生成させる誘電体となり、チャンバ内の比較的広範囲にわたって、均一なプラズマを生成することができる。実際にプラズマを用いた処理を行う産業の現場においては「プラズマによる処理結果の均一性」が高度に求められており、このチャンバ内ではその一つの方法とされている均一なプラズマを生成することに近い状況を作り出している。

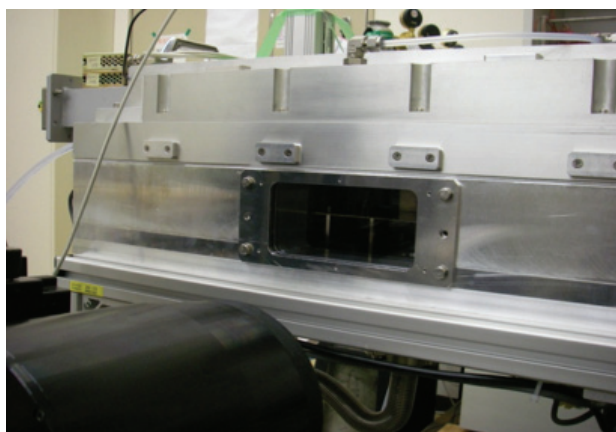


図 2-7 チャンバ全体

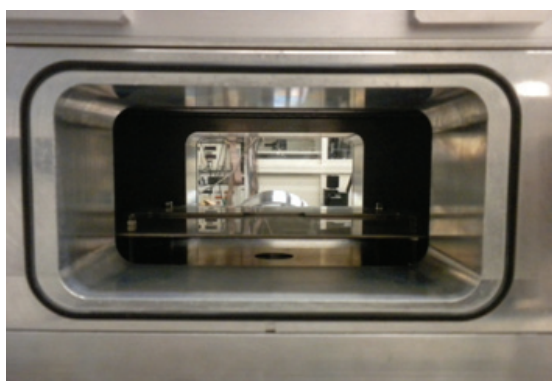


図 2-8 試料導入ハッチ

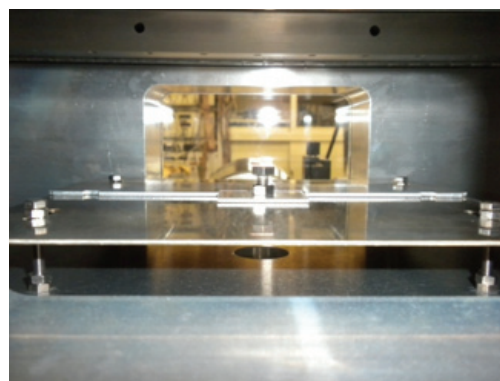


図 2-9 チャンバ内部

2.3.3 スロットアンテナ

表面波プラズマの生成においては、マイクロ波が誘電体に伝播する際に、スロットアンテナと呼ばれる切り欠きを設けた導体版を通過する。図 2-10 は本実験に用いたスロットアンテナである。

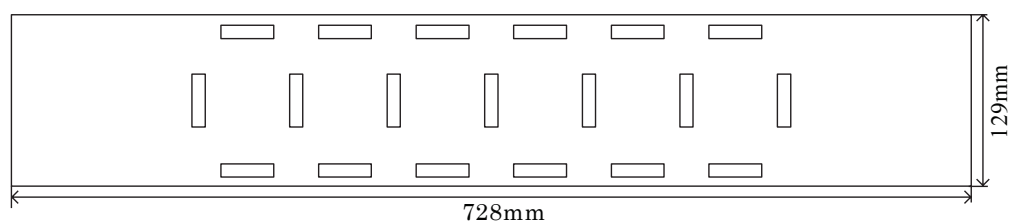


図 2-10 スロットアンテナ

本実験のように誘電体の形状が線対称である場合、その対称軸を同じくする形状

のスロットアンテナを用いることによって、対称軸方向に均一な表面波プラズマを生成することができる。またマイクロ波の伝播する導波管端部にも切り欠きを設けることで、よりプラズマを大型化することか可能となることが実験的に示されている。

2.3.4 試料支持台

本実験においてチャンバ内に試料を設置するための台を製作した。支持台表面からのプラズマの反射を防ぐため、支持台表面の大きさをプラズマ処理する試料の大きさと同一にした。高さは15mm、材質はステンレスである。

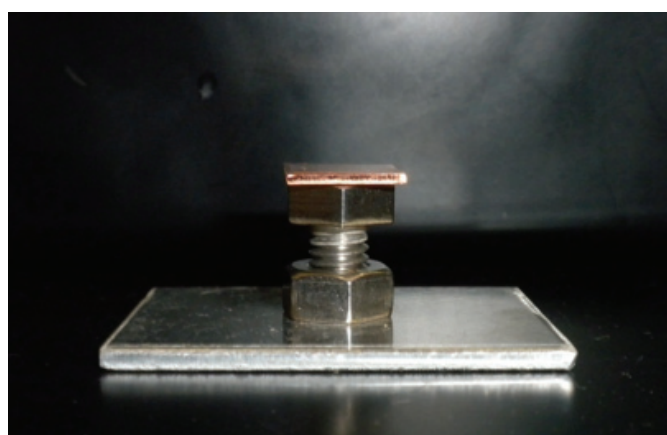


図 2-11 試料支持台

2.3.5 分光器

図 2-12 に示す分光器 (SR303i, ANDOR 製) は、光源からの光を発光スペクトル情報に変換する装置である。ラマン分光、蛍光分光、吸収測定、プラズマ計測等微弱光の分光測定に用いることができ、広い波長範囲を高分解能で測定する場合にはスキャニング機能を使った測定も可能である。設計仕様は表 2-1 に示す通りである。

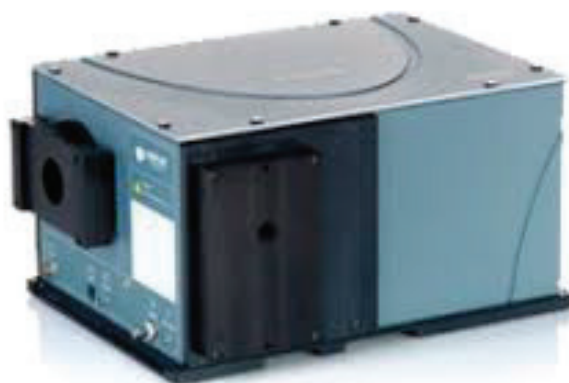


図 2-12 分光器

表 2-1 分光器の設計仕様

Type	Shamrock 303i		
Focal length	303 mm		
Wavelength range	200-1200 nm		
Slit width range(input/output)	Motorised 10 μ m to 2.5mm		
Grating size	50mm \times 50mm		
Grating (Lines/mm)	300	600	1200
Blaze wavelength(nm)	500	500	500
Measurement resolution(nm)	0.43	0.21	0.10
Bandpass(nm)	297	144	67

2.3.6 CCD カメラ

図 2-13 に示す分光用 CCD カメラ (DU9200P-OE, ANDOR 製) は, 高感度かつ低ノイズで設計されており計測した値をイメージとして検出できる. 広い波長範囲を検出するために一般的な CCD 検出器よりも横長の形状をしている. 設計仕様は表 2-2 に示す通りである.



図 2-13 CCD カメラ

表 2-2 CCD カメラの設計仕様

Type	DU9200P-OE
Active Pixels	1024×256
Pixel Size	26×26μm
Image Area	27.6×6.9mm
Maximum Cooling	-100°C
Maximum Spectra per Sec	1612
Read Noise	As low as 2.8e-
Dark Current	As low as 0.00007 e-/pixel/sec

2.4 実験方法

表 2-3 に実験条件を示す. 投入電力を 2.0kW, チャンバ内圧力を 100Pa (0.75Torr) とし, アルゴンガスを流入させプラズマを発生させた. プラズマを照射する試料として銅板 (99.99%) を用いた.

図 2-14 に示すように石英板の下面を基準位置 ($z=0\text{mm}$) とし, 材料にプラズマ照射を行う場合には, 基準位置から鉛直下方向に 88mm の位置に試料支持台の上面が来るように設置した. また, このとき試料支持台上面より上方 44mm までが観測窓となっており, この点が測定限界となる. 計測手法としては, プラズマへの干渉がない非接触測定方法である分光計測を用いる.

分光計測ではプラズマの発光をデータとして出力する過程において, 波長を関数とした減光率を持っている. このため波長に対するエネルギーが既知である標準光源を用いた発光強度の較正が必要となる. 標準光源の既知の発光強度を I_{true} , 実測値を I_{output} とすると式(2.6)の関係が成り立つ.

$$I_{output}(\lambda) = c(\lambda)I_{true}(\lambda) \quad (2.6)$$

ここで c は補正係数であり系全体における減光率を表わす. この方法により, 取得したスペクトルに対し補正を行った. 較正に利用した波長に対する減光率の関係を図 2-15 に示す. またスペクトルは 10 回の積算を行い S/N 比の改善を行った.

表 2-3 実験条件

Input power	2.0 kW
Working gas	Argon
Working gas pressure	100Pa
Test piece	$1.0 \times 1.0 \times 10\text{mm}^3$, Cu99.99%

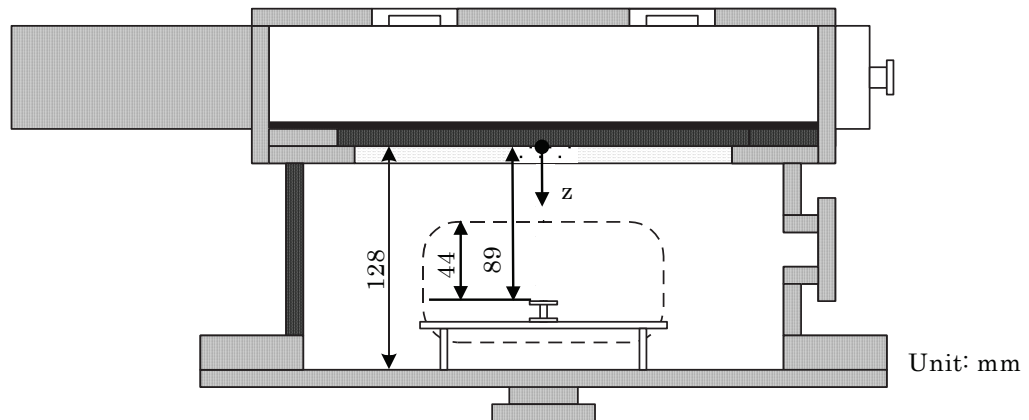


図 2-14 測定箇所

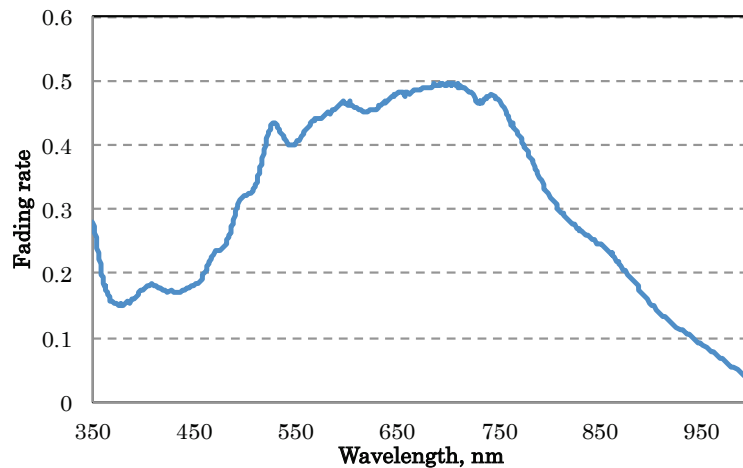


図 2-15 各波長における減光率の補正係数

2.5 実験結果と考察

2.5.1 発光スペクトルの評価

図 2-16 に本実験で生成したプラズマの観察窓からの様子を、図 2-17 に発光スペクトルを示す。可視光は 400~760nm 程度の波長領域であるが、この波長域においては 620~760nm の赤色を示すスペクトルが強く発光し、これに 400~500nm の青色を示すスペクトルがわずかに入ることで図 2-16 のような発光の状態になっている。スペクトルは代表的な Ar I 750.4nm, 810.4nm, 842.5nm をはじめとし 700~950nm の範囲に多くのアルゴン原子が見られる。また水素原子のスペクトル H I 656.3nm も確認できる。

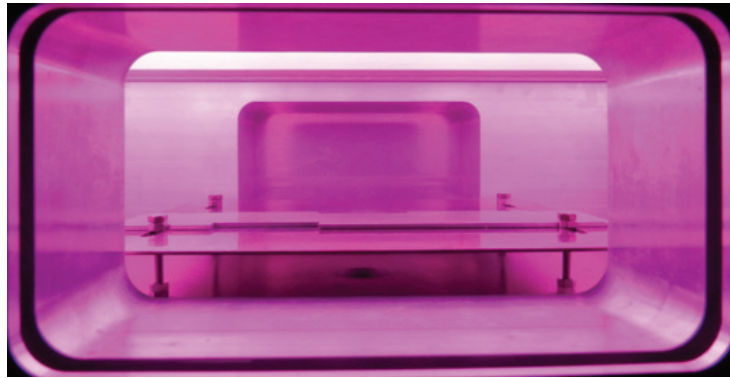


図 2-16 アルゴンプラズマ発光の様子

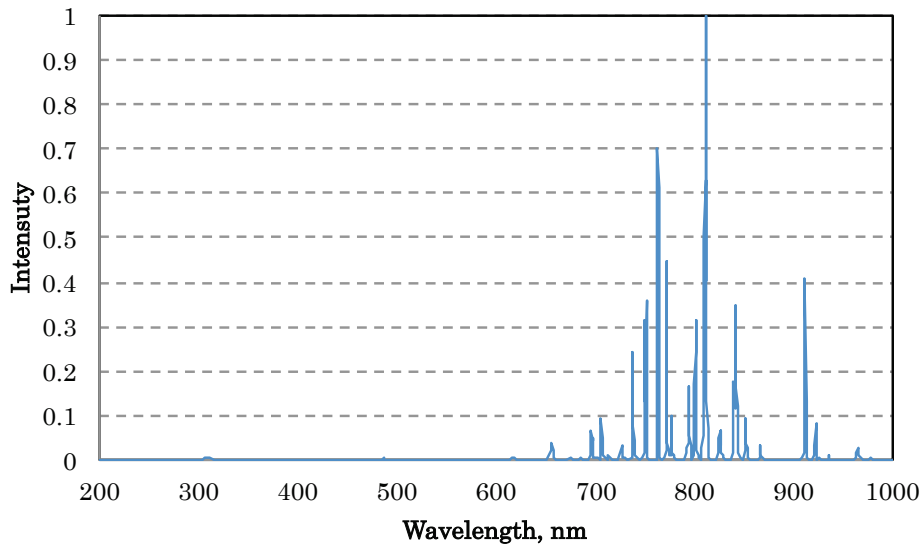


図 2-17 アルゴンプラズマの発光スペクトル

スペクトルの詳細を図 2-18(a)~(d)に示す. 700~950nm におけるアルゴンのスペクトルの発光強度が非常に強いため, これらに比べると相対的に弱いスペクトルではあるが, OH (305~325nm), CN (380~390nm) の回転運動によるバンドスペクトルや酸素の原子スペクトル (777.4nm) などが確認できる. これらのアルゴン以外のスペクトルは, チャンバの僅かなリークやチャンバ内に残留している微量の空気や, 水蒸気及び揮発性の高い有機物質などの存在によるものと考えられる. さらに 200~220nm の波長域ではアルゴンの電離を示す Ar II のスペクトルも確認できる.

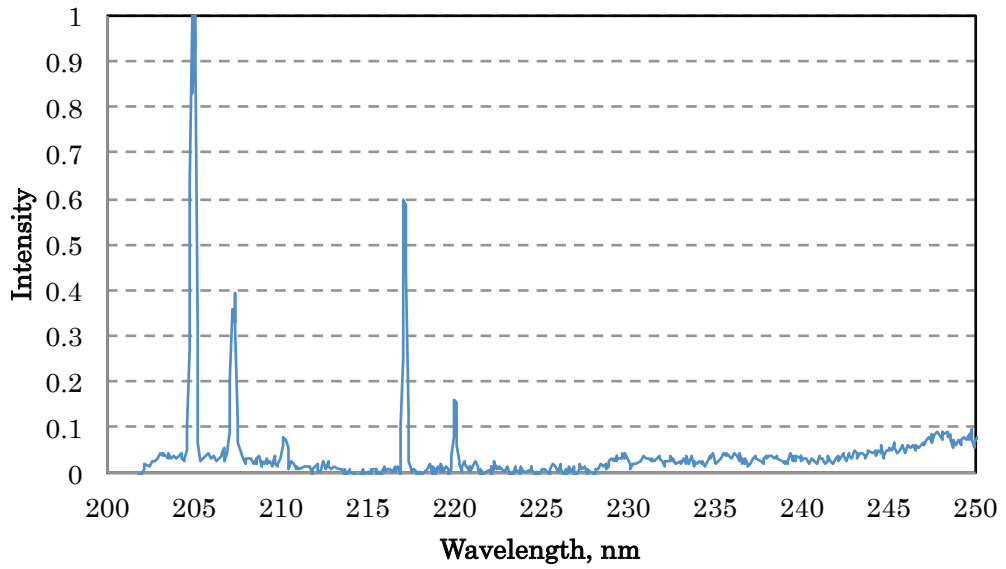


図 2-18 (a) 発光スペクトルの詳細 (波長域 : 200nm~250nm)

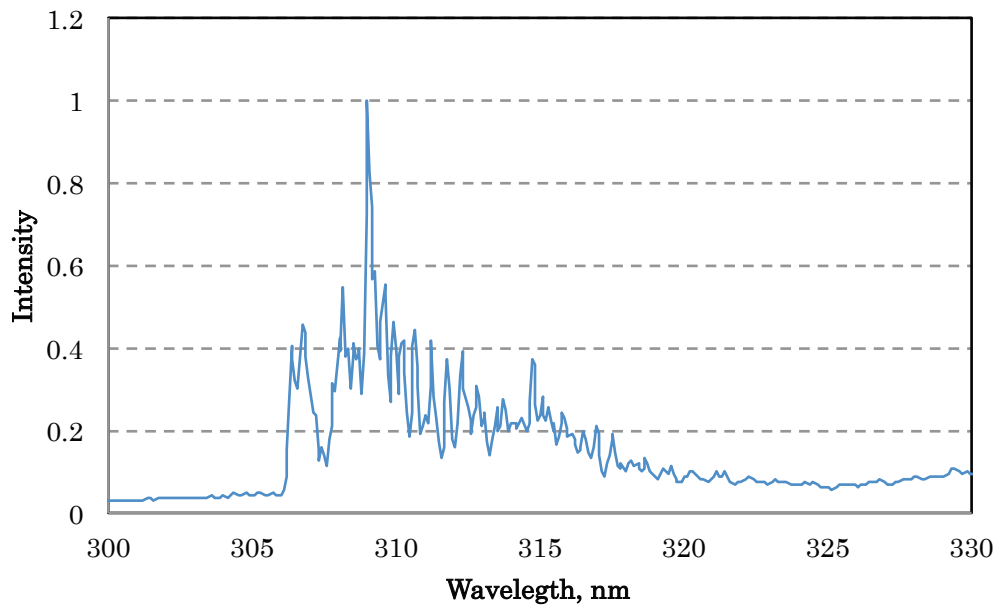


図 2-18 (b) 発光スペクトルの詳細 (波長域 : 300nm~330nm)

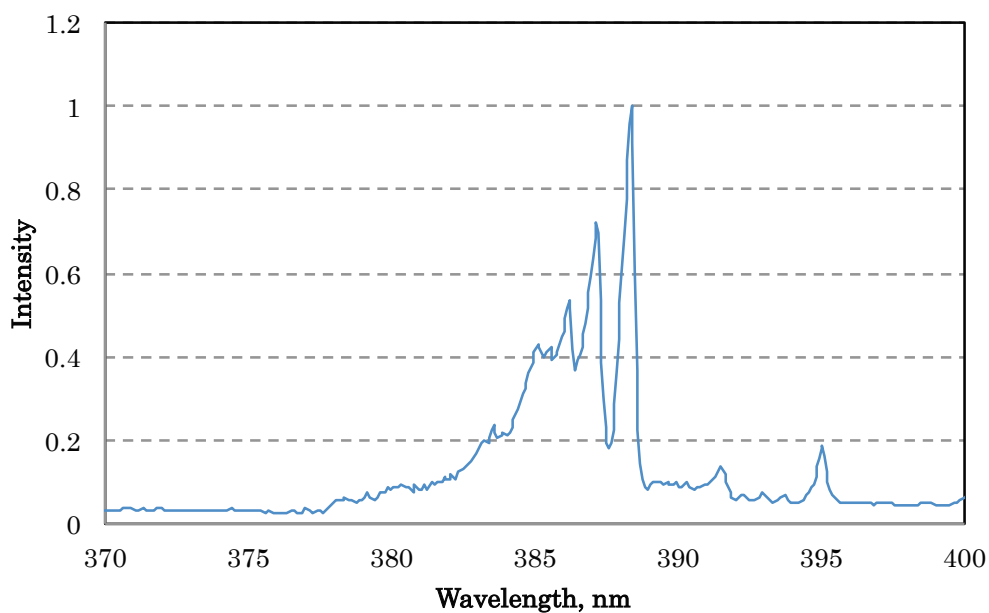


図 2-18(c) 発光スペクトルの詳細 (波長域 : 370nm~400nm)

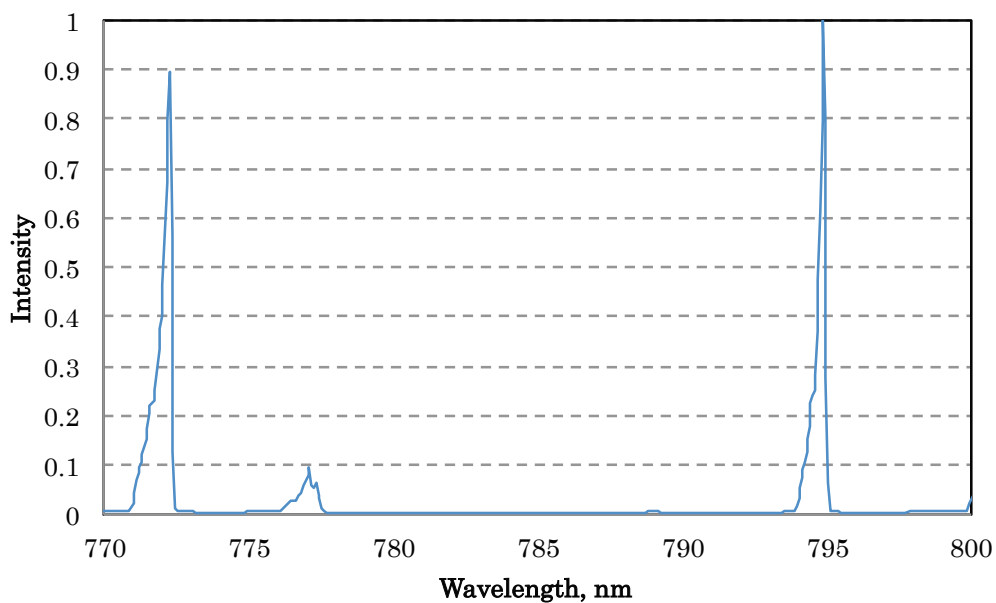


図 2-18(d) 発光スペクトルの詳細 (波長域 : 770nm~800nm)

2.5.2 電子励起温度の算出

プラズマを評価するために電子励起温度を算出した. 図 2-19 に算出過程で用いたスペクトルを示し, 表 2-4(a)および(b)に電子励起温度を算出するために用いた波長のスペクトルデータを示す[10].

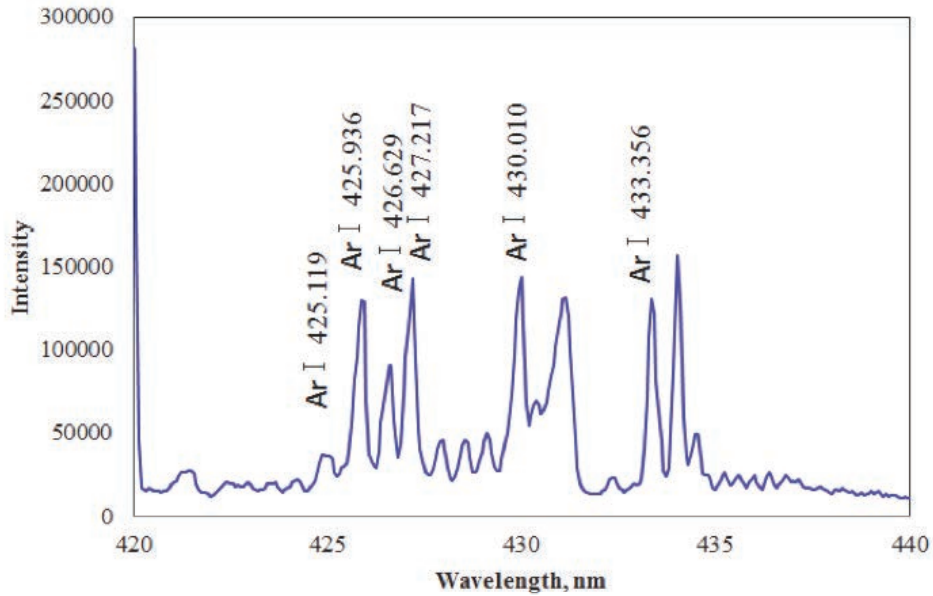


図 2-19 実験におけるアルゴンプラズマの発光スペクトル

表 2-4(a) アルゴン原子のスペクトルデータ (波長域: 425nm~435nm)

Wavelength [nm]	Transition	g_i	$A_{ij} [10^8 s^{-1}]$	$E_i [cm^{-1}]$
425.1185	4s-5p	3	1.11×10^{-3}	116659.9934
425.9362	4s-5p	1	3.98×10^{-3}	118870.917
426.6286	4s-5p	5	3.12×10^{-3}	117183.5901
427.2169	4s-5p	3	7.97×10^{-3}	117151.3264
430.0101	4s-5p	5	3.77×10^{-3}	116999.3259
433.3561	4s-5p	5	5.68×10^{-3}	118469.0508

表 2-4(b) アルゴン原子のスペクトルデータ (波長域: 760nm~970nm)

Wavelegth[nm]	Transition	g_i	$A_{ij} [10^8 s^{-1}]$	$E_i [cm^{-1}]$
763.5106	4s-5p	5	2.45E-01	106237.5518
794.8176	4s-5p	3	1.86E-01	107131.7086
826.4522	4s-5p	3	1.53E-01	107496.4166
840.821	4s-5p	5	2.23E-01	107289.7001
842.4648	4s-5p	5	2.15E-01	105617.27
852.1442	4s-5p	3	1.39E-01	107131.7086
866.7944	4s-5p	3	2.43E-02	106087.2598
912.2967	4s-5p	3	1.89E-01	104102.099
922.4499	4s-5p	5	5.03E-02	106237.5518
965.7786	4s-5p 21	3	5.43E-02	104102.099

ここでは電子励起温度は 430nm 付近に見られるアルゴンの励起準位 4s-5p の遷移に伴う発光スペクトルを用いてボルツマンプロット法により評価した。

図 2-20 にボルツマンプロット法により評価した結果を示す。電子励起状態の粒子数分布はボルツマン分布に近いことから局所熱平衡の仮定を確認し、最小二乗法により直線近似を行った。ここで直線近似とプロットの相関を確認すると、800nm 付近に見られるアルゴンの励起準位 4s-5p の遷移によるスペクトルを利用した場合の相関係数は 0.55 であった (図 2-21) のに対し、今回用いたスペクトルでは 0.76 であることから、各プロットはより直線に近い状態になっており、用いたスペクトルの有用性が確認できる。得られた直線の勾配より電子励起温度は 6324K と推定される。

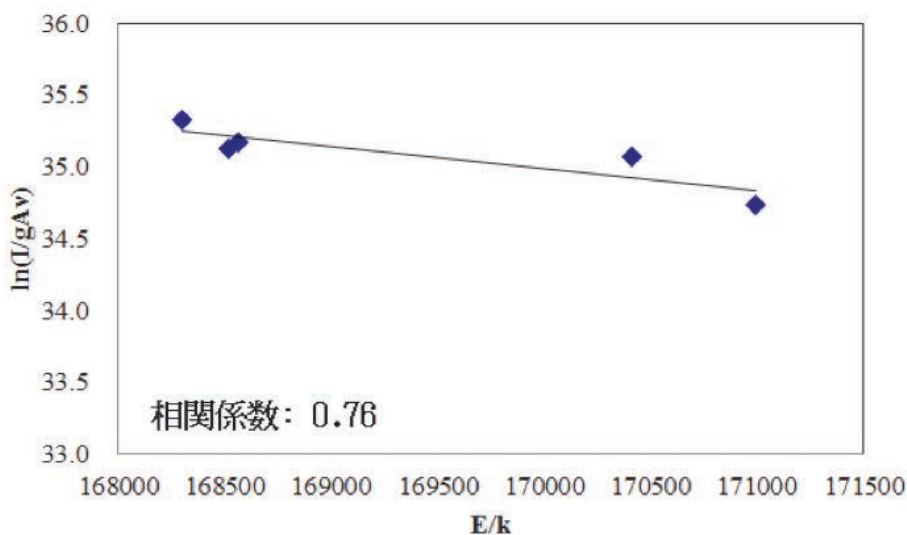


図 2-20 ボルツマンプロット (波長域 : 425nm~435nm)

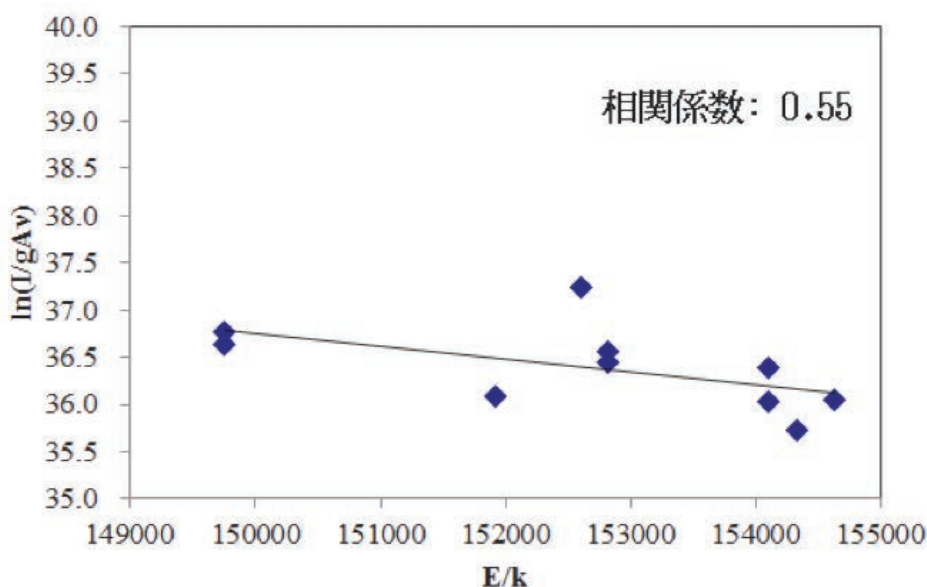


図 2-21 ボルツマンプロット (波長域 : 760nm~970nm)

2.5.3 電子励起温度の空間分布

電子励起温度の空間分布を利用して、支持台及び銅板の有無によるプラズマ空間分布特性への影響を調べるために、それぞれ支持台なし、支持台のみ及び銅板を置いた支持台を設置して分光計測を行った。得られた z 方向の電子励起温度分布を図 2-22 に示す。これより支持台のみを設置した場合は支持台なしの場合よりも電子励起温度が高くなっていることがわかる。また銅板を置いた支持台を設置した場合も同様の傾向が見られるが、支持台のみに比べると電子励起温度は低くなっている。この支持台を置くことによる電子励起温度の上昇は、支持台の存在によるチャンバ内の流れ場の変化が原因であると考えられる。支持台を設置することにより支持台付近の流速は減少し、プラズマ中の粒子の運動エネルギーが内部エネルギーへと変換されたことにより電子励起温度が上昇しているものと思われる。

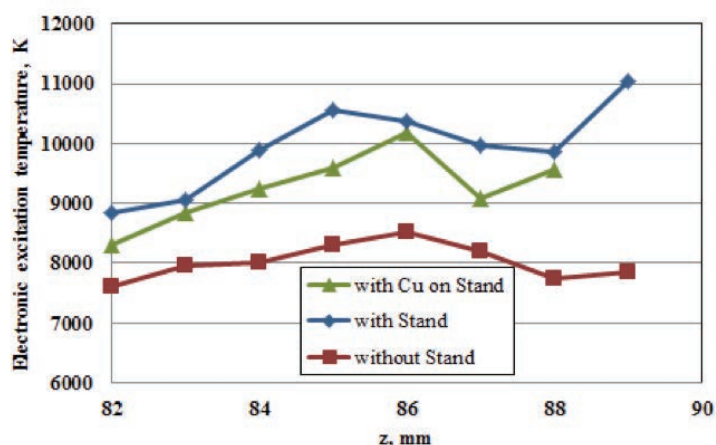


図 2-22 電子励起温度の空間分布 (z 方向)

2.5.4 銅板の濡れ性と電子励起温度の時間変化

プラズマ照射時間と銅板の濡れ性（接触角）の関係を図 2-23 に示す。この結果を見ると、接触角は照射時間が長くなるにつれて減少している。接触角が減少する原因としては、アルゴン原子が銅板表面をエッチングすることにより銅板表面の表面積および表面エネルギーが増加するためであると考えられる。照射時間 5 秒以下では接触角の減少が大きく、5 秒以上では接触角の減少が小さくなっている。したがって、プラズマによる銅板表面のエッチングは、主としてプラズマ照射開始から 5 秒以内で生じており、その後はエッチングによる効果は相対的に小さいことがわかる。

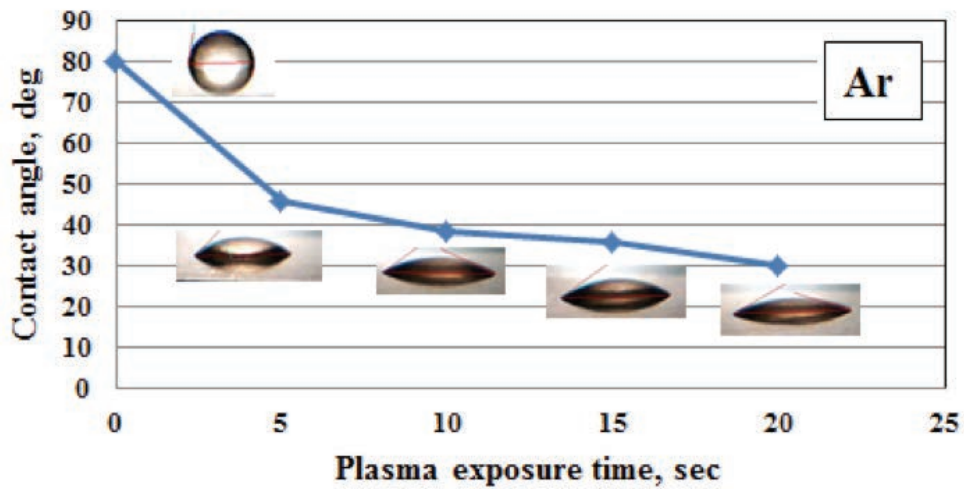


図 2-23 プラズマ照射時間と接触角の関係

次にプラズマ照射時間と銅板表面付近の電子励起温度の関係を図 2-24 に示す。この結果から、照射時間 5 秒までは電子励起温度が低く、その後急激に上昇していることがわかる。この原因としては、照射時間 5 秒以下においてはエッチングの効果が大きく作用し、アルゴン原子の内部エネルギーがこれに消費されるために電子励起温度が低くなり、5 秒以上の照射ではエッチングの効果が小さくなるために、内部エネルギーの消費が小さくなることから、電子励起温度の上昇が起こっていると考えられる。

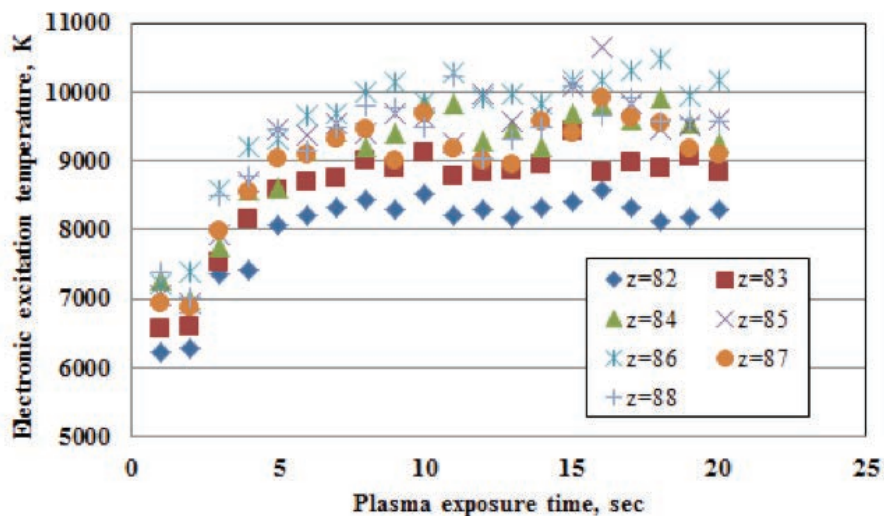


図 2-24 電子励起温度の時間的变化

2.5.5 回転温度の算出

プラズマにおいて、一般に回転エネルギーと並進エネルギーは多くのエネルギーを必要とせずに平衡に達するのに対し、振動エネルギーと電子励起エネルギーは平衡に達するためにはより多くのエネルギーが必要であり、緩和時間は比較的長くなるとされている。このことから回転温度の算出によりプラズマのガス温度としての指標として用いることができるとされている。ここでは図 2-18(b)に示したような波長 308nm 付近の OH 基の回転スペクトルにより回転温度を算出する。OH スペクトルを用いた回転温度の算出方法は、電子励起温度と同様にボルツマン分布が成り立つと仮定した場合、表 2-5 のスペクトルデータを用いることによってボルツマンプロット法により算出できる。ここで gA (統計的重率と遷移確率の積) は絶対値ではなく相対値とする。

図 2-25 にボルツマンプロット法による結果を示す。得られた直線の勾配より回転温度は 3242K となる。しかしながら銅板の融点が 1300K 程度であることからこの回転温度は妥当とは言えず、非常に高く算出されている。また直線とプロットの相関係数が 0.51 であり、今回の電子励起温度のような良い相関を持っていない。このことから表面波プラズマにおける 310nm 付近の OH 基の回転スペクトルはボルツマン分布に則っておらず、局所熱平衡状態となっていないことが推察される。表 2-4 および 2-5 から、利用した OH 基の回転スペクトルの上準位のエネルギーはアルゴンの原子スペクトルの上準位のエネルギーに対して非常に低いことがわかる。また、アルゴン原子スペクトルにおいても今回用いた波長の方が上準位のエネルギーが高くなっており、従来用いてきた波長に比べ直線近似とプロットの相関も良好であった。このことから表面波プラズマは高いエネルギーを持つ粒子においては熱平衡状態に近く、低いエネルギー状態の粒子は熱平衡状態になっていないことが考えられる。

表 2-5 OH 基のスペクトルデータ

Wavelength [nm]	gA	$E [\text{cm}^{-1}]$
308.4	2.7	32542
307.7	9	32778
307.44	13	32947
307.11	54.1	36393
307.3	58.1	36903
308.9	69.9	39847

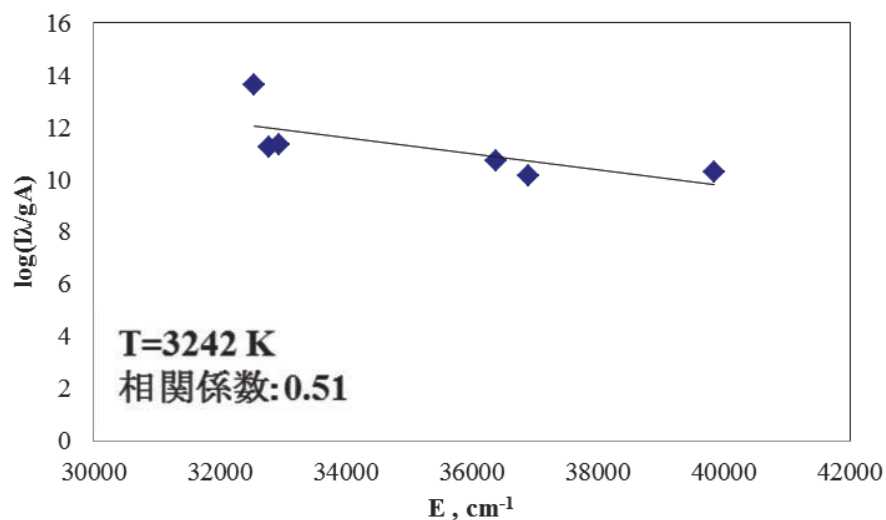


図 2-25 OH 基のスペクトルにおけるボルツマンプロット

2.6 第 2 章のまとめ

アルゴンガスを用いた表面波プラズマを銅板に照射し、銅板表面地点における分光解析を行い得られた知見を以下に示す。

- (1) 支持台のみを置いた場合と何も置かない場合を比較することにより、粒子の内部エネルギーの変化を確認した。これはプラズマの気流の変化によるものと考えられる。
- (2) 支持台と銅板を置いた場合も支持台のみの場合と同様にプラズマ中の粒子の内部エネルギーの上昇がみられるが、支持台のみの場合に比べて内部エネルギーの上昇は小さく、銅板にエネルギーを与えていることがわかった。
- (3) プラズマ照射時間による銅板の濡れ性と電子励起温度の変化を比較することにより、照射開始 5 秒間はプラズマ中の粒子のエネルギーがエッチングに使われ、5 秒を過ぎるとエネルギーが上昇し、エッチングの効果が収束していることが確認できた。
- (4) 熱平衡度が比較的高いと考えられるスペクトルを用いることにより、電子励起温度の精度が向上した。
- (5) OH 基の回転スペクトルを用いて回転温度を算出し、表面波プラズマのエネルギー分布特性を推察した。

参考文献

- [1] 長田義仁, 低温プラズマ材料科学, 長田義仁, 編, 産業図書株式会社, 1994.
- [2] 神藤正士, 表面波プラズマ生成—概論—, 第 卷 72, プラズマ・核融合学会誌, 1996, pp. 629-641.
- [3] 永津雅章, 菅井秀郎, 表面波プラズマ, 第 卷 74, プラズマ・核融合学会誌, 1998, pp. 479-490.
- [4] S.Ono: *Surface tension* (Kyoritsu Publications, Japan 1980), p.64-71.
- [5] M.Yamamoto, S.Murayama: *Plasma spectroscopy* (Gakkai Shuppan Center 1989)
- [6] 大道寺英弘, 中原武利, 日本分光学会測定法シリーズ 19・原子スペクトル—測定とその応用, (株)学会出版センター, 1989
- [7] 神藤正士, 表面波とプラズマ生成—概論—, プラズマ・核融合学会誌, 第 72 卷, 1996, pp.629-641
- [8] 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会, マイクロ波プラズマの技術, 2003
- [9] 山本学, 村山精一, 日本分光学会測定法シリーズ 29・プラズマの分光計測, (株)学会出版センター, 1989
- [10] NIST Atomic Spectra Database Ver3.0,
(<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>)

第3章 表面波プラズマ気流によるシリコン表面の酸化特性

3.1 緒言

半導体業界においては近年、メモリの集積度の向上に伴って、半導体デバイスの微細化と三次元化が加速されており、層と層を絶縁する層間絶縁膜の役割がますます重要視されている。具体的には、素子の低電力化や動作速度の向上などの理由から、層間絶縁膜の低誘導率化が望まれており、その実現のため従来は熱処理で行われていたゲート形成プロセスおよびその周辺プロセスの酸化・窒化処理等を、プラズマを用いて行うことが検討され、一部では既に量産適用されている。酸化処理においては、微細化に伴う絶縁膜の薄膜化と信頼性の両立への要求、さらに、高温熱処理が困難なゲート形成後の工程や、High-K材料などの新材料導入に伴う低温プロセスへの要求があり、酸素ラジカル反応をベースとした低温プラズマによる酸化プロセスが必要となっている。

半導体の高密度化を目的とした基板技術や材料表面の改質にプラズマを適用するため、これまで表面波プラズマ照射によるシリコン表面の酸化特性に関する研究が行われてきた[1]。図3-1は表面波プラズマを照射する前と照射した後の銅板の上に水滴を垂らしたものである。物体表面の濡れ性は、プラズマの励起状況や試料を設置する場所により変化することが確認されている。

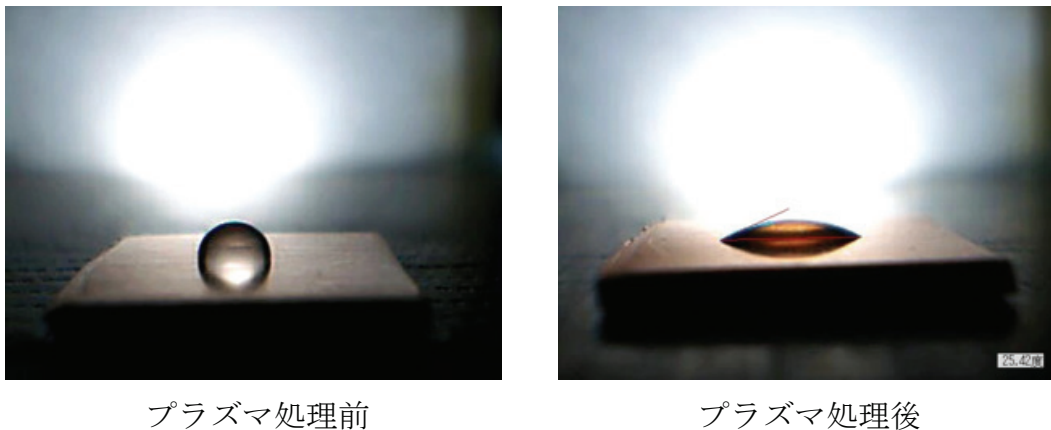


図3-1 銅板表面の濡れ性

また銅板とシリコン板における接触角の照射時間における変化を図3-2および図3-3に示す[1][2]. 銅などの一般的な金属表面における接触角は,図3-1に示した様に酸化膜の形成と共に減少していく. しかしシリコンチップにおいては, 酸素プラズマの照射10秒までは接触角の減少が見られたが, それ以降, 時間が増加するにつれて接触角は照射60秒付近まで増加し, その後, 40° 付近で安定している.

そこで本章では, この現象に関してシリコンの表面状態を詳しく調査し, 酸化膜の状態を知ること, また適当な酸化膜形成条件を調査することを目的とする.

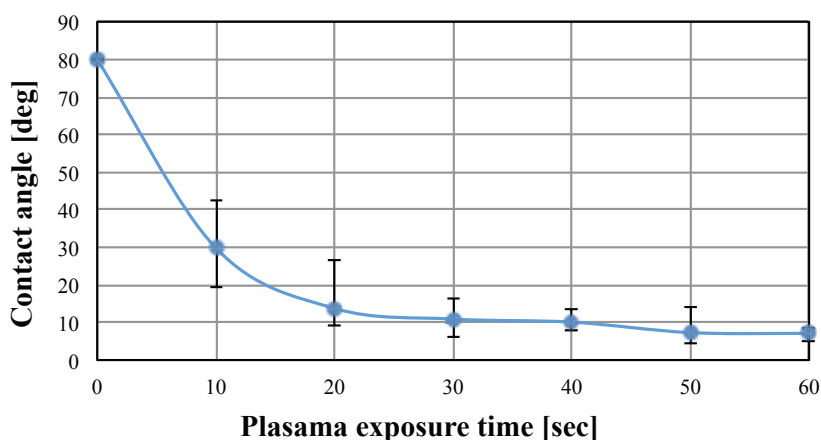


図 3-2 酸素プラズマによる銅板表面の濡れ性の推移

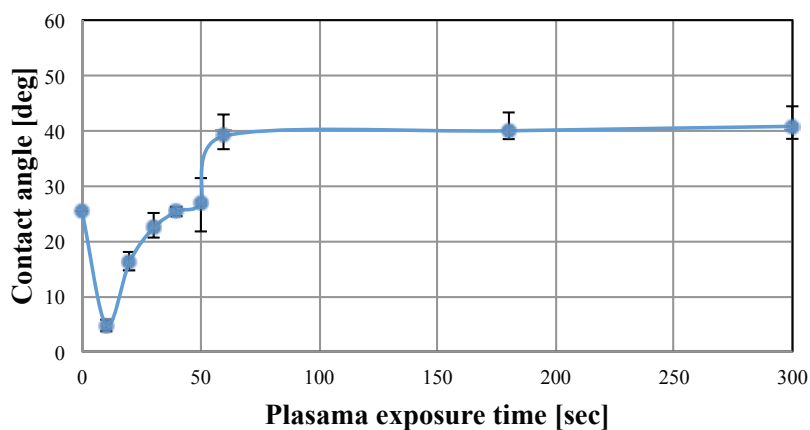


図 3-3 酸素プラズマによるシリコンチップ表面の濡れ性の推移

3.2.2 走査型プローブ顕微鏡

試料となるシリコンチップの表面粗さの解析を行うため、図 3-6 に示す走査型プローブ顕微鏡（(株) 島津製作所, SPM-9500）を使用した。また測定部を簡易的に表したものが図 3-7 である。本装置は探針と試料に作用する原子間力を、カンチレバーを介してフォトダイオードで検出し、表面の凹凸を計測する装置である。今回は試料に直接探針を接触させるコンタクトモードで解析を行った。

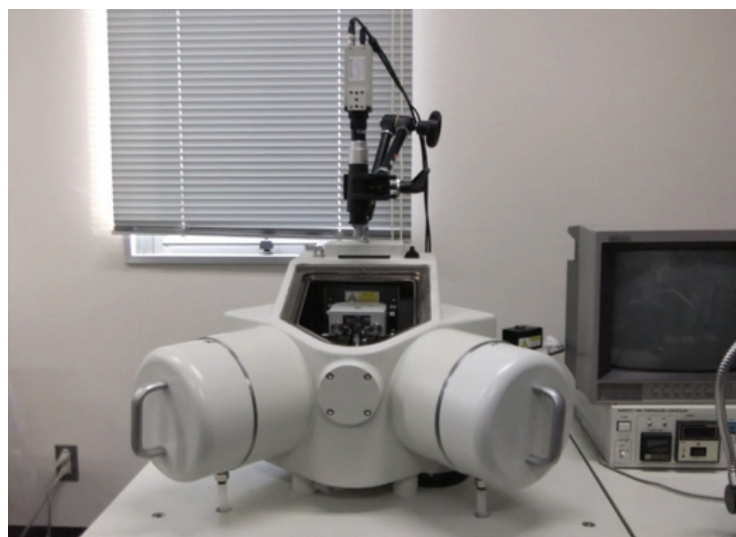


図 3-6 走査型プローブ顕微鏡

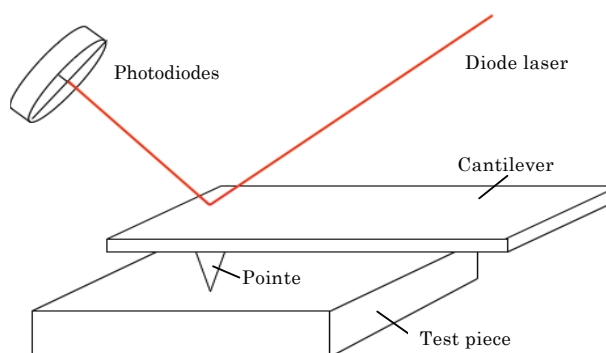


図 3-7 走査型プローブ顕微鏡測定部

3.2.3 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

本実験における試料であるシリコンチップの表面組織解析を行うため、図 3-8 に示す FT-IR 装置（(株) Perkin Elmer 社, spectrum65）を使用した。本装置は測定対象の試料に赤外線照射し、反射した光から吸収されたスペクトルを計測することにより対象の分子構造を分析する装置である。



図 3-8 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

3.3 実験方法

マイクロ波の投入電力を 2.0kW，チャンバ内圧力を 75, 140, 200Pa として，酸素ガスを導入して実験を行った．酸素濃度は 100%とした．測定位置は図 3-9 に示すように，チャンバ底面から 40mm の高さに相当するステージ+試料支持台の上に試料を設置した場合を基準位置とし，同時分光測定の最下点を試料の表面に合わせた．表面状態の評価に関しては，表面波プラズマの照射時間を 5sec・10sec・20sec・30sec・60sec・120sec と変化させ，それぞれの場合に酸素流量を 100ml・200ml・300ml とした．(表 3-1)

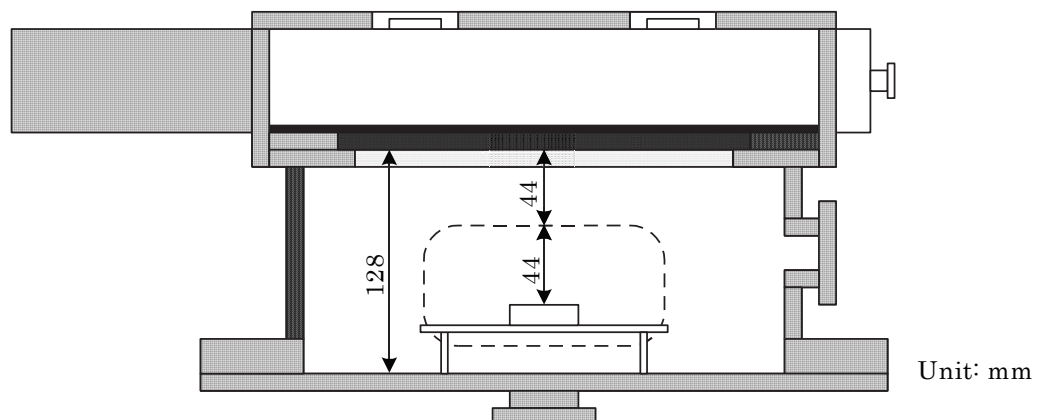


図 3-9 チャンバ内の位置関係

表 3-1 実験条件

Electric power supply	2.0 (kW)
Gas flow rate	Oxygen 100 (ml/min)
	200 (ml/min)
	300 (ml/min)
Working gaseous pressure	75 (Pa)
	140(Pa)
	200(Pa)
Test piece	φ100×0.5(mm) Low <100> N-type Si 99.99(%)
Plasma expose time	5sec
	10sec
	20sec
	30sec
	60sec
	120sec

3.4 実験結果と考察

3.4.1 分光計測結果

図 3-10 に分光計測によって得られた酸素プラズマの発光スペクトルを示す。酸素原子のスペクトル線である OI 777.4, 844.6, 926.6 nm が観測されている。このことから酸素ガスは表面波によって酸素分子から酸素原子に解離していることがわかる。また水素原子のスペクトル線である HI 656.3 nm が観測される。これはチャンバ内に残留した水蒸気に由来するものと考えられる。

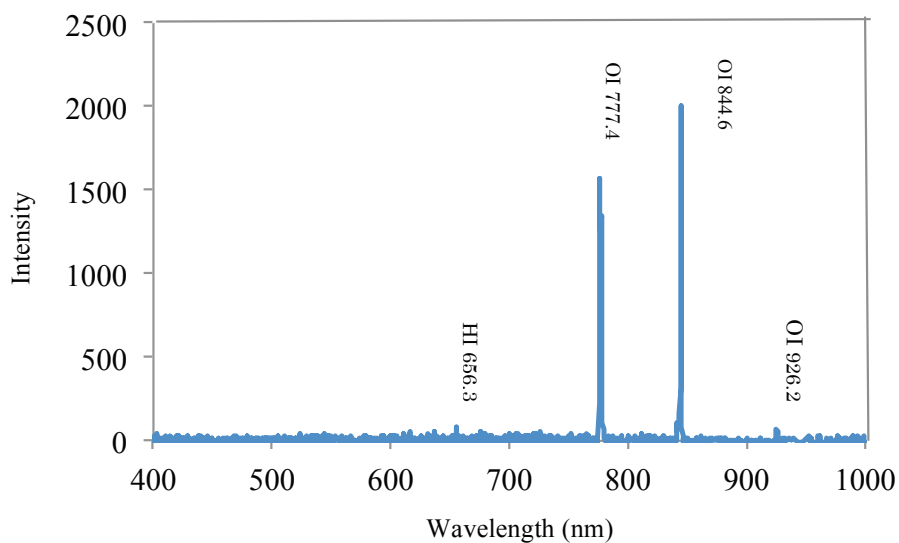


図 3-10 酸素プラズマの発光スペクトル

3.4.2 電子励起温度

酸素プラズマを評価するパラメータの一つとして、電子励起温度を算出した。表 3-2 に酸素プラズマの電子励起温度を算出するために使用したスペクトルデータを示す。また図 3-11 に酸素プラズマのボルツマンプロットを示す。このグラフの場合、最小二乗法により得られた近似直線の傾きの逆数から、電子励起温度は約 3542K と算出される。

表 3-2 酸素の発光スペクトルデータ

Wavelength (nm)	Transition	g_i	$A_{ij} (10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$
777.417	3s-3p	5	0.369	86627.8
844.636	3s-3p	5	0.322	88631.1
926.601	3p-3d	9	0.445	97420.6

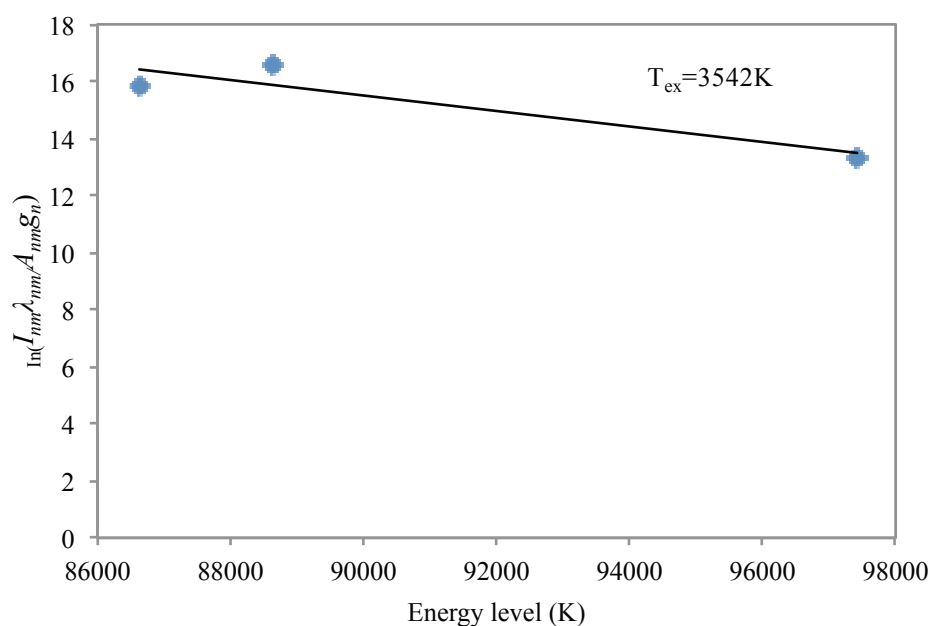


図 3-11 ボルツマンプロット

3.4.3 表面波プラズマの照射時間による電子励起温度の変化

酸素流量 200ml でのプラズマ照射時間による電子励起温度の変化を調査した結果を図 3-12 に示す。照射時間は 10sec・20sec・30sec・60sec・120sec である。結果を見るとプラズマ照射時間が 10-20 秒付近において、電子励起温度が減少していることがわかる。それ以降には電子励起温度の大きな増減は見られない。この理由としては、表面波プラズマの励起直後にはプラズマが誘電体表面に安定的に

広がっておらず、マイクロ波によるプラズマへのエネルギー供給が安定していないことが考えられる。

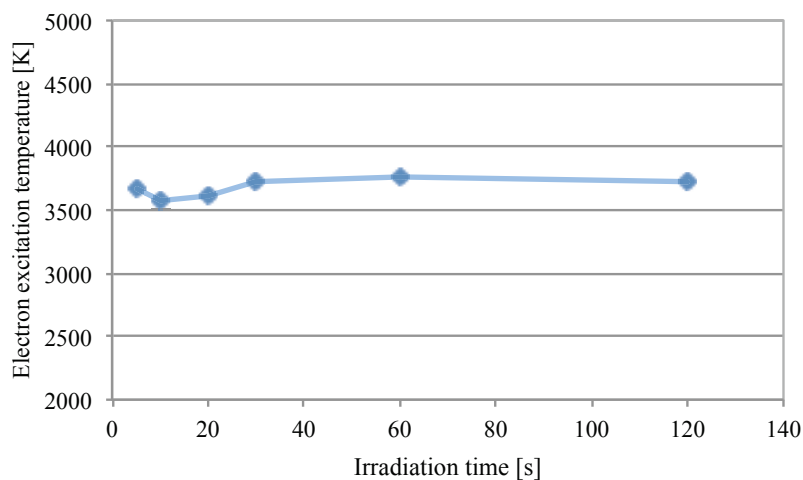


図 3-12 電子励起温度の時間的变化

3.4.4 酸素流量と電子励起温度

酸素流量を 100ml, 200ml, 300ml と変化させ、それぞれにおけるプラズマ照射時間を 30sec・60sec・120sec としたときの電子励起温度を図 3-13 に示す。この結果を見ると、電子励起温度は流量 200ml の場合で最も高い値を示している。したがって、本実験においては酸素流量が 200ml のときに電子温度も最も高くなり、即ち、シリコンチップを酸化させることに対して最も適した条件であると考えられる。

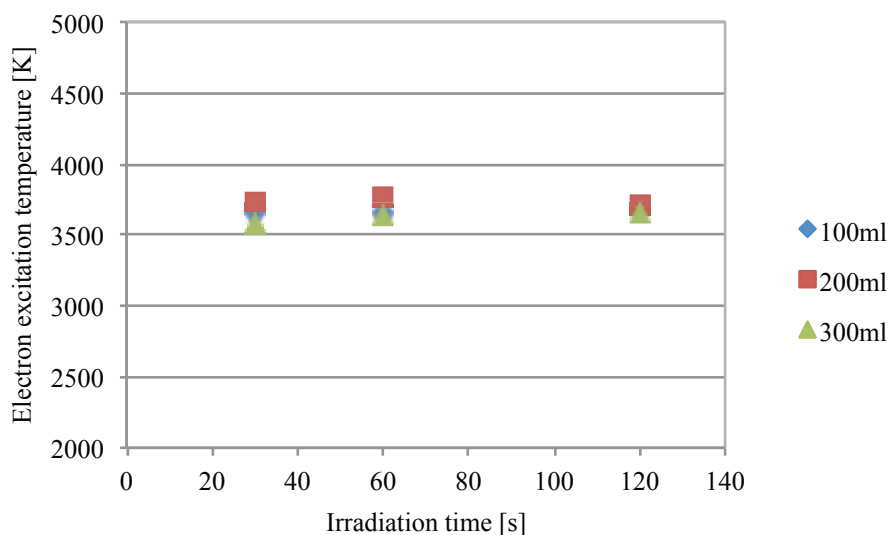


図 3-13 酸素流量を変化させた際の電子励起温度

3.4.5 走査型プローブ顕微鏡によるシリコンチップ表面の評価

走査型プローブ顕微鏡を用いて、表面波プラズマを照射したシリコンチップの表面粗さを $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, $400\text{nm} \times 400\text{nm}$ の二種類のスケールで観測した。二種類のスケールを設定したのは、大スケールで観測されない凹凸をより詳細に測定するためである。結果を表す図において白色が凸部、黒色が凹部を表し、右に示したスケールは凹凸の分布範囲を表している。

酸素流量を 200ml に固定し、プラズマ照射時間の違いによる表面の変化を調査した。照射時間は $10\text{sec} \cdot 20\text{sec} \cdot 30\text{sec} \cdot 60\text{sec} \cdot 120\text{sec}$ とした。図 3-14 にプラズマ照射前の、図 3-15～図 3-19 にそれぞれの照射時間処理後のシリコンチップの表面解析結果を示す。

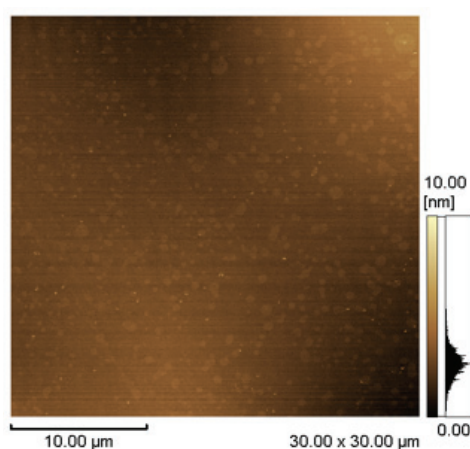


図 3-14 プラズマ照射前

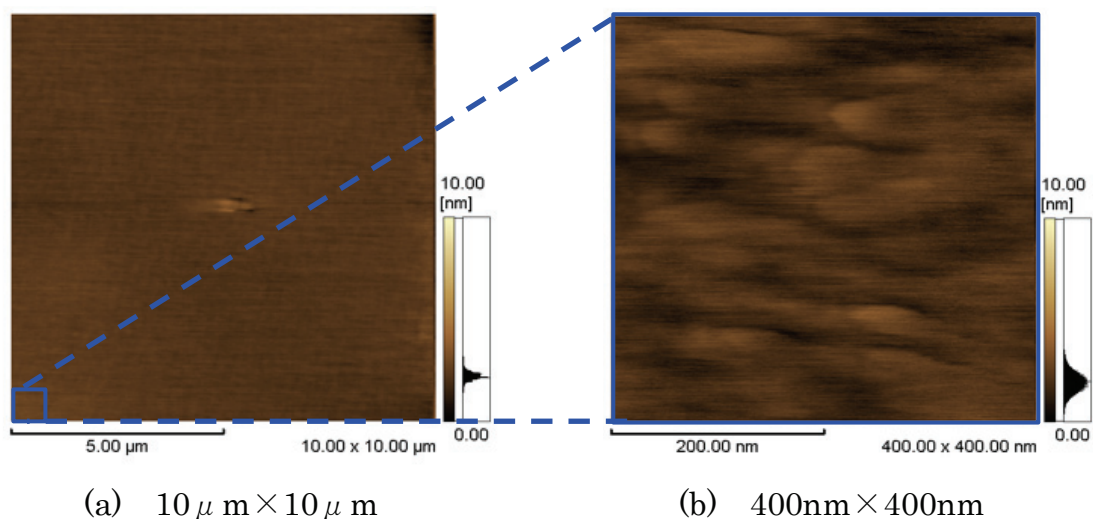
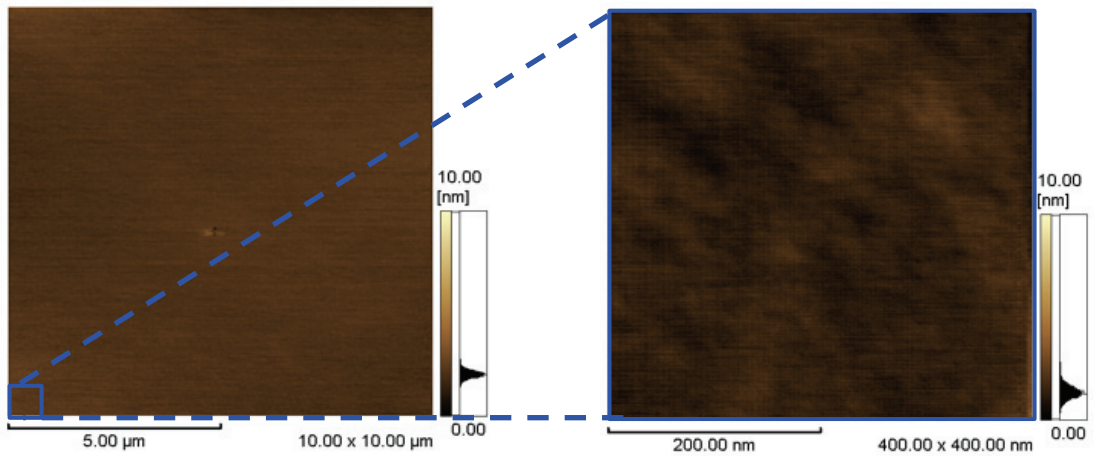


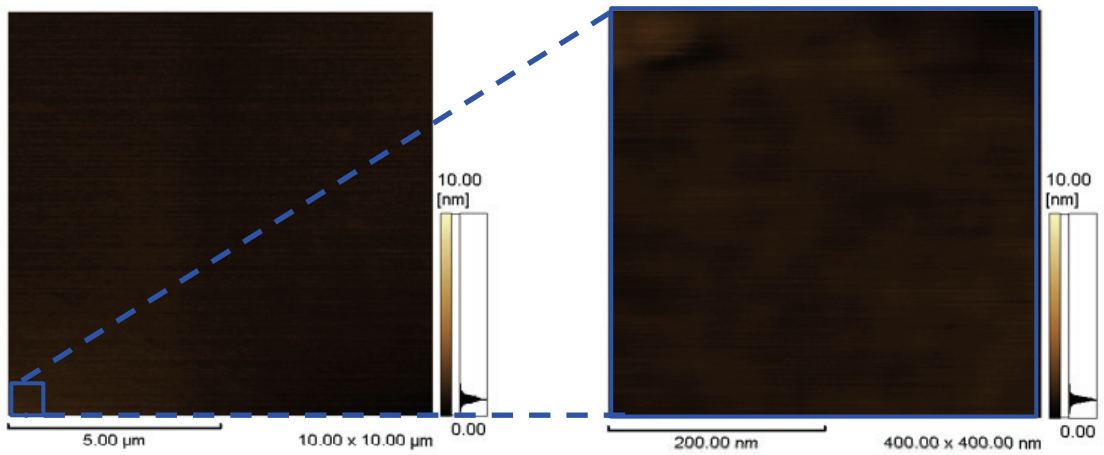
図 3-15 プラズマ照射時間 10 秒



(a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

(b) $400\text{nm} \times 400\text{nm}$

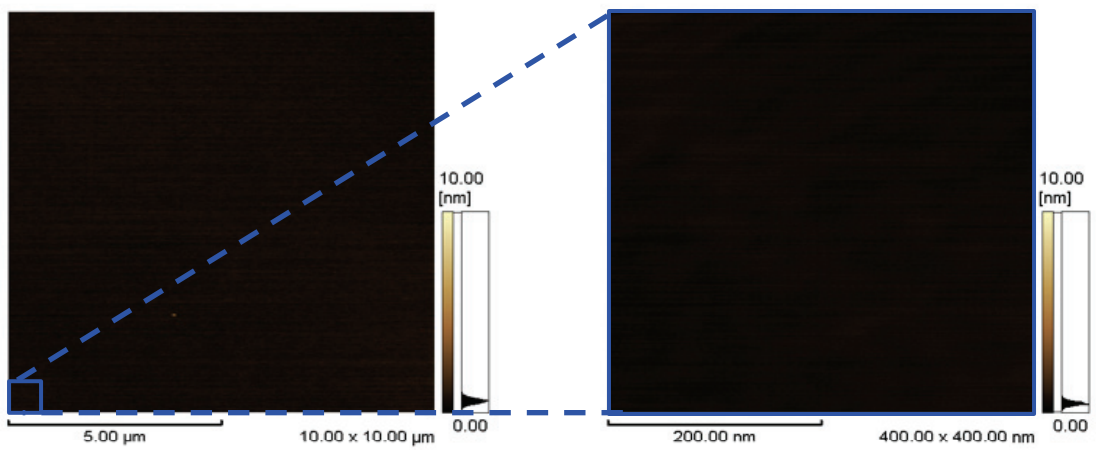
図 3-16 プラズマ照射時間 20 秒



(a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

(b) $400\text{nm} \times 400\text{nm}$

図 3-17 プラズマ照射時間 30 秒



(a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

(b) $400\text{nm} \times 400\text{nm}$

図 3-18 プラズマ照射時間 60 秒

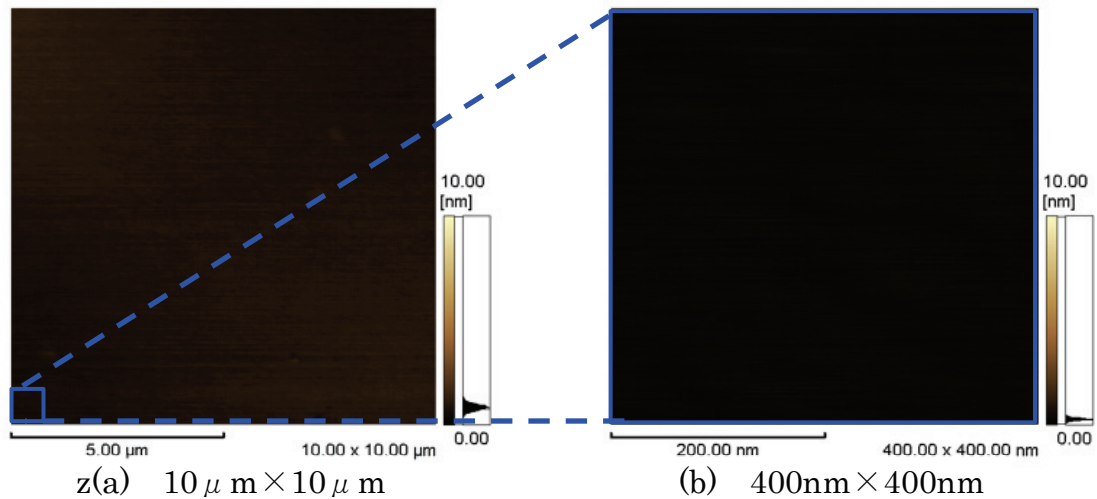


図 3-19 プラズマ照射時間 120 秒

図 3-14 においてシリコンチップ表面全体に見られる円形の模様は、自然酸化膜であると考えられる。この自然酸化膜はプラズマ照射時間 10 秒（図 3-15）以降ほぼ観測されないので、すべてのプラズマ処理結果において自然酸化膜を覆う何らかの膜が形成されていると考えられる。

またプラズマ照射時間が長くなるにしたがってシリコンチップ表面の凹凸の分布範囲が縮小していることから、表面粗さが減少していくのがわかる。プラズマ照射時間が 10sec または 20sec の時点で表面の凹凸の分布範囲が広く観測され表面粗さが大きいのは、プラズマを照射することにより生じる被膜の形成過程の初期段階であり、プラズマ処理前の凹凸の影響を大きく受けているからである。またプラズマ照射時間を 60sec または 120sec とした場合に、処理後の表面にほぼ凹凸の変化が見られないのは、シリコンチップ表面全体に均一な膜が形成されたためと考えられる。このことは接触角の測定結果からも推察される。

次に酸素流量を 100ml, 200ml, 300ml とし、それぞれの場合にプラズマ照射時間を 30sec・60sec・120sec と変化させ、シリコンチップ表面の処理結果を調査した。図 3-20～図 3-22 にその結果を示す。

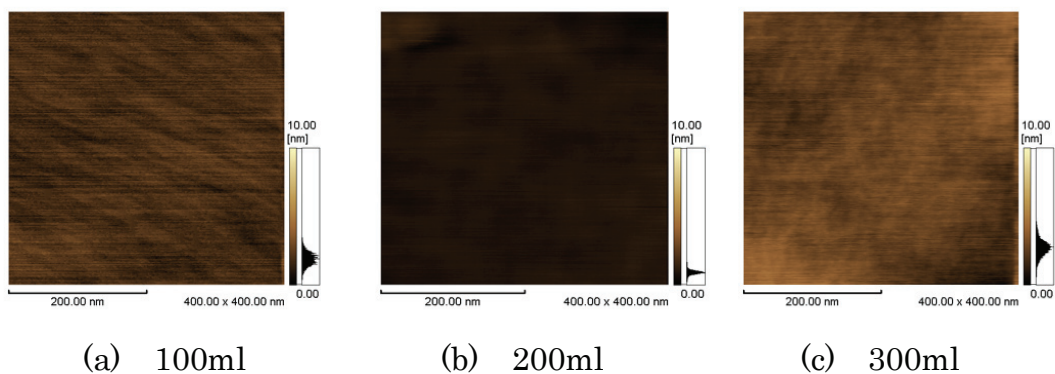


図 3-20 プラズマ照射時間 30 秒

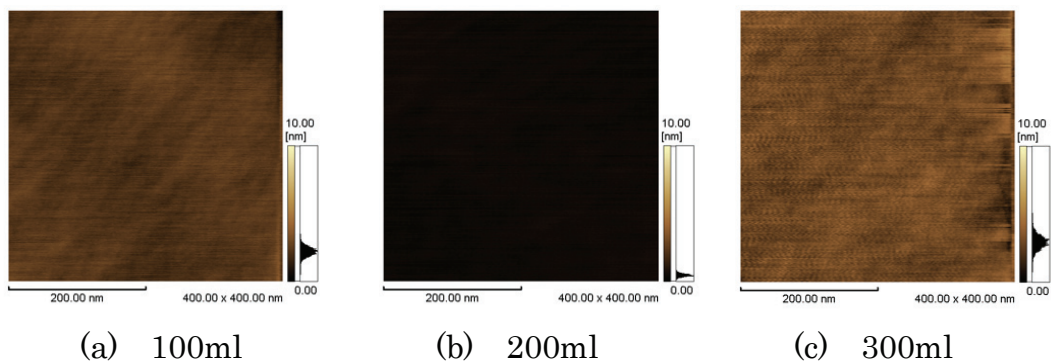


図 3-21 プラズマ照射時間 60 秒

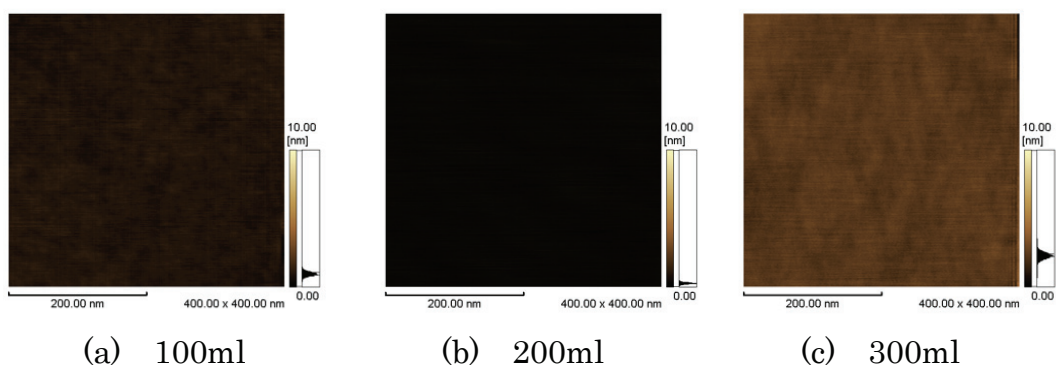


図 3-22 プラズマ照射時間 120 秒

これらの結果より、酸素流量が 200ml の場合に最も凹凸が少なくなり、酸化膜の形成が進んだであろうと考えられる。流量が 300ml の場合には、流量の増えた分、酸素の単位分子数あたりに投入されるマイクロ波のエネルギーが小さくなり、その結果、表面波プラズマの電離度が低くなってしまったため、酸化反応があまり進まなかったと考えられる。また流量が 100ml の場合においては、酸素に供給される単位分子数あたりのエネルギーは十分であったと考えられるが、反応する酸素分子の総量が少なかったため、流量 200ml のときに比べ酸化反応が遅くなったと考えられる。このことは、プラズマ照射時間が 120sec、即ち十分な酸化膜形成の時間を経たときの結果を見ると、流量が 200ml の場合との差異が見られないことから明らかである。

3.4.6 フーリエ変換赤外分光光度計測 (FT-IR)

表面波プラズマを照射したシリコンチップの表面構造を、フーリエ変換赤外分光光度計により解析した。測定は全反射測定法 (ATR: Attenuated Total Reflection) で行い、ATR 結晶にはダイヤモンドを使用した。このときの測定深度は $2.21 \mu\text{m}$

である。縦軸を吸光度[%]としたので、スペクトルのピークは下方方向に出現する。また主な出現スペクトルは、Si-O 1100 cm^{-1} 、Si-H 2350 cm^{-1} 、Si-OH 3650 cm^{-1} となる[3]。

酸素流量を 200ml とし、プラズマ照射時間を変化させた際の、シリコンチップの表面構造を調査した結果を示す。照射時間は 5sec・10sec・20sec・30sec・60sec・120sec とした。図 3-23 は未処理状態の結果を、図 3-24～図 3-29 はそれぞれの照射時間の結果である。

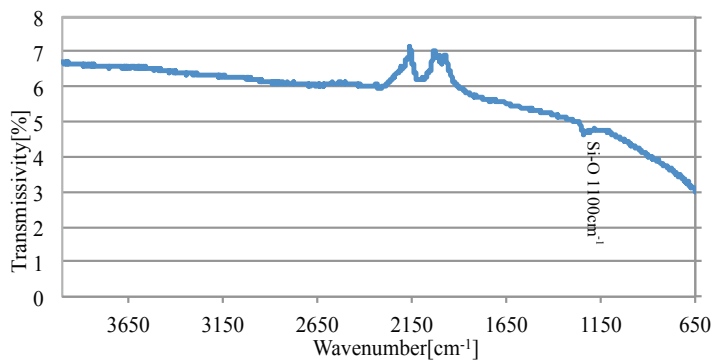


図 3-23 未処理

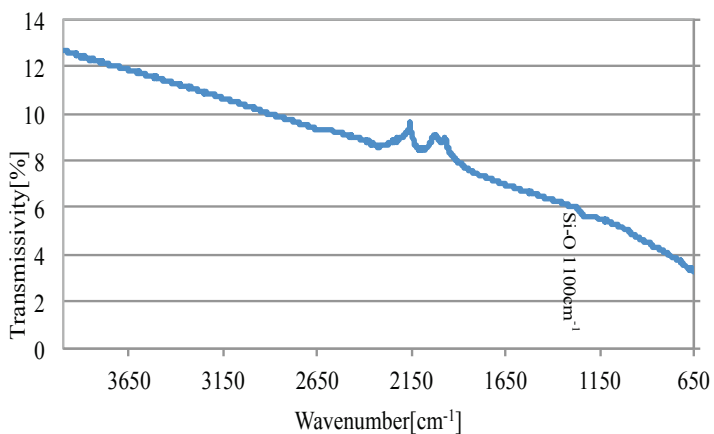


図 3-24 プラズマ照射時間 5 秒

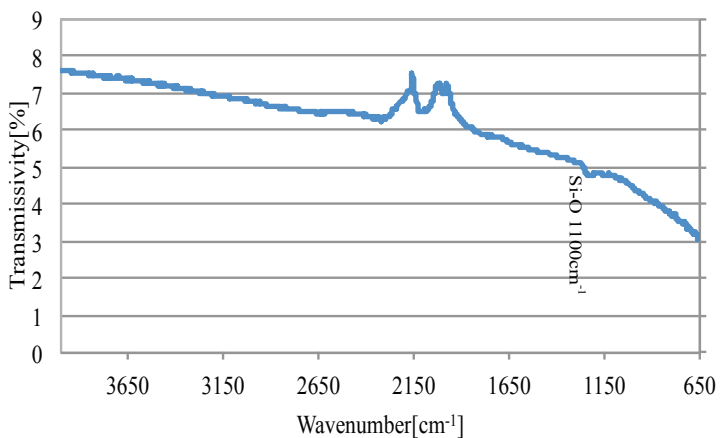


図 3-25 プラズマ照射時間 10 秒

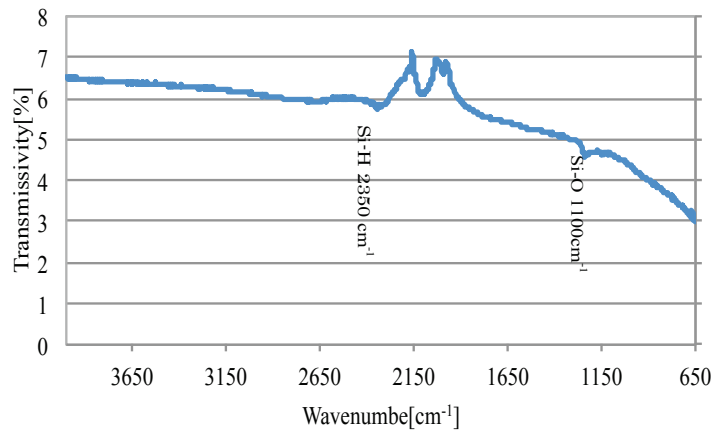


図 3-26 プラズマ照射時間 20 秒

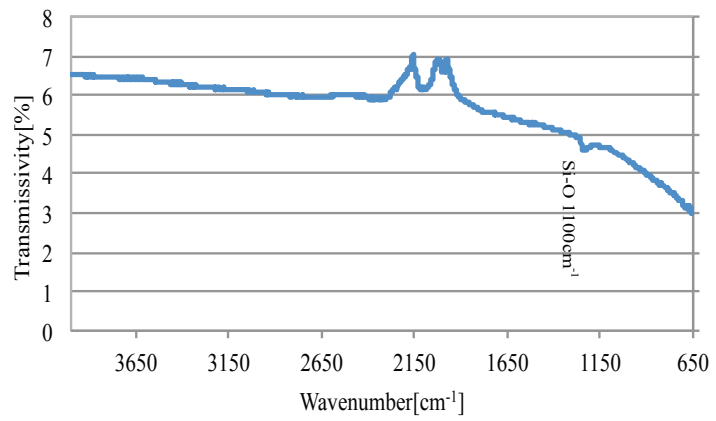


図 3-27 プラズマ照射時間 30 秒

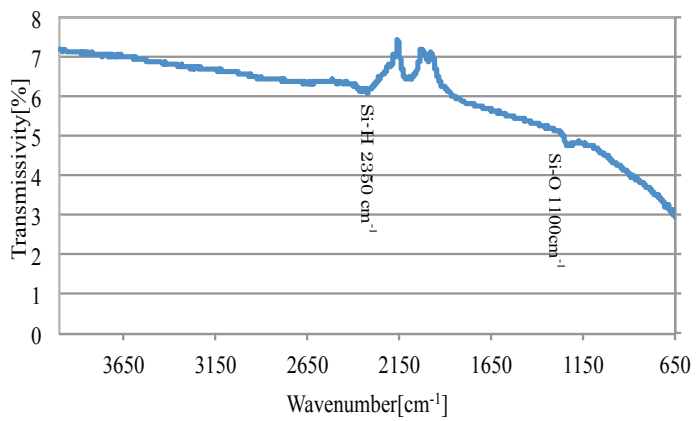


図 3-28 プラズマ照射時間 60 秒

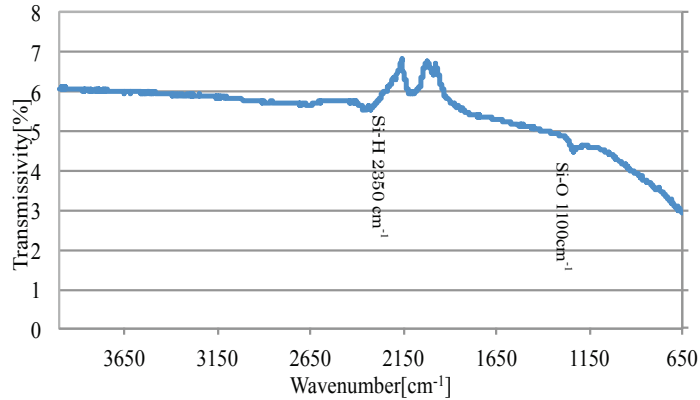


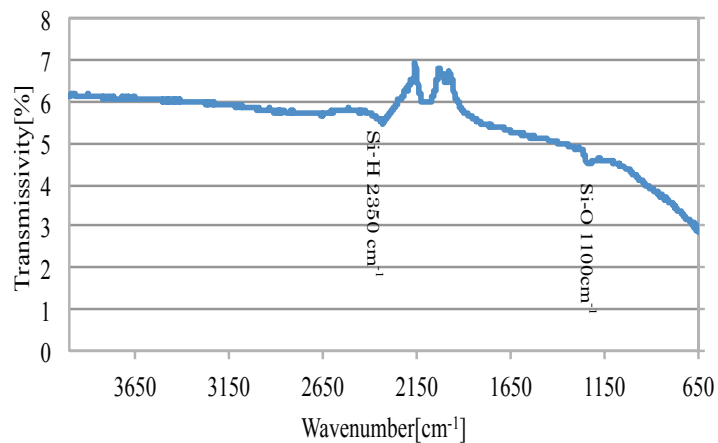
図 3-29 プラズマ照射時間 120 秒

すべての結果のグラフにおいて $\text{Si-O } 1100\text{cm}^{-1}$ のスペクトルピークが検出された。図 3-23 のように、プラズマ照射を行っていない試料に $\text{Si-O } 1100\text{cm}^{-1}$ のスペクトルピークが検出されたのは、自然酸化の影響と考えられる。また、 $\text{Si-OH } 3650\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルピークは検出されなかった。さらに $\text{Si-H } 2350\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルピークについては、プラズマ照射時間 20sec 以降に表れている。これらの結果から、酸素プラズマ照射時間の違いによるシリコンチップ表面の変化について以下のように考察した。

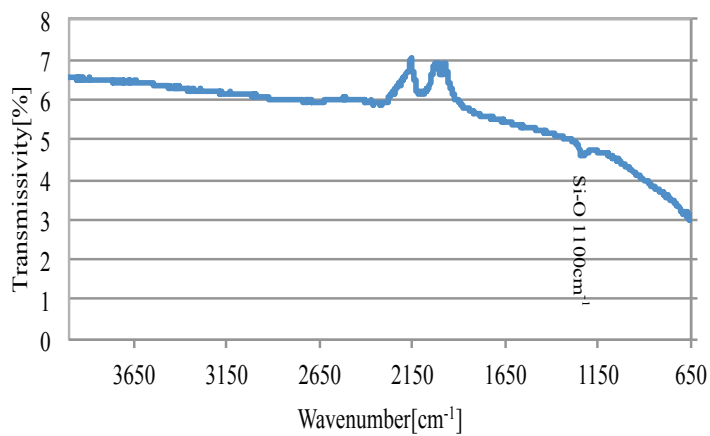
- (1) プラズマ照射時間 0sec から 10sec においては、シリコンチップ表面に主に親水性の SiO_2 が形成される。
- (2) プラズマ照射時間 20sec から 60sec においては、疎水性の SiH の形成も同時に進行する。
- (3) プラズマ照射時間 60sec 以降では、3.4.5 で考察したように表面に均一な SiO_2 、 SiH の複合膜が形成されていると考えられる。

したがって、例えばプラズマ処理対象物の表面接触角に関しては、本実験における条件では、プロセスの均一性の観点から酸素流量 200ml で 60 秒以上の照射時間が適当であると言える。

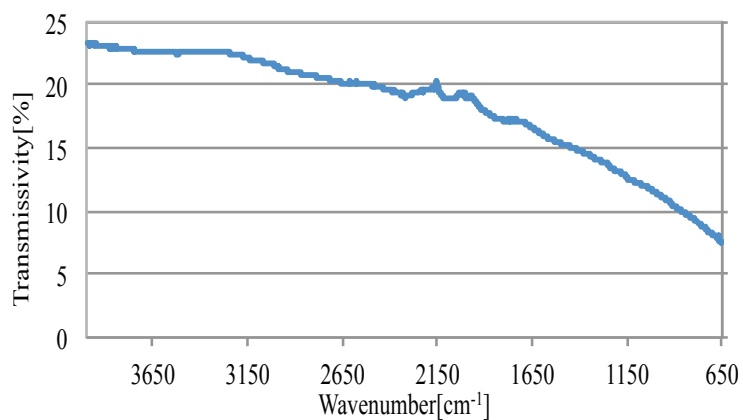
次に、酸素流量を 100ml, 200ml, 300ml とし、それぞれの場合にプラズマ照射時間を 30sec・60sec・120sec とした際の、シリコンチップ表面の構造を調査した。図 3-30, 図 3-31, 図 3-32 はそれぞれプラズマ照射時間 30 秒, 60 秒, 120 秒のときの結果である。



(a) 酸素流量 : 100ml

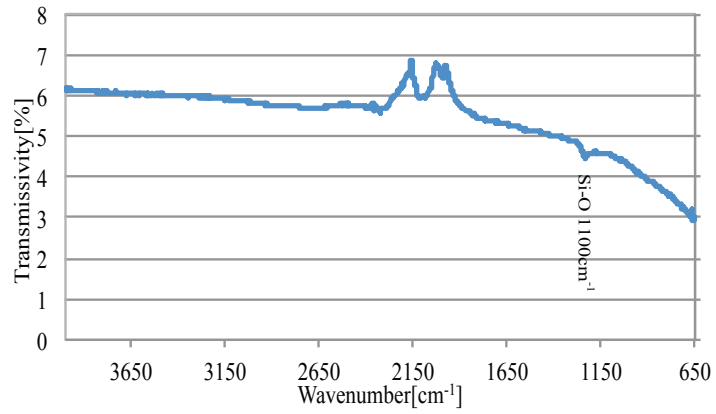


(b) 酸素流量 : 200ml

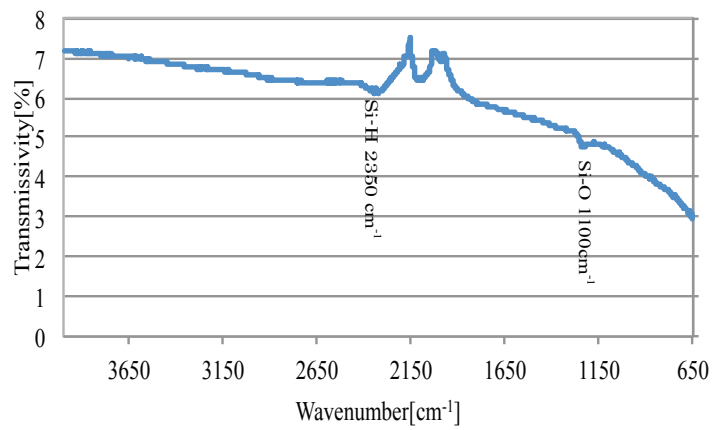


(c) 酸素流量 : 300ml

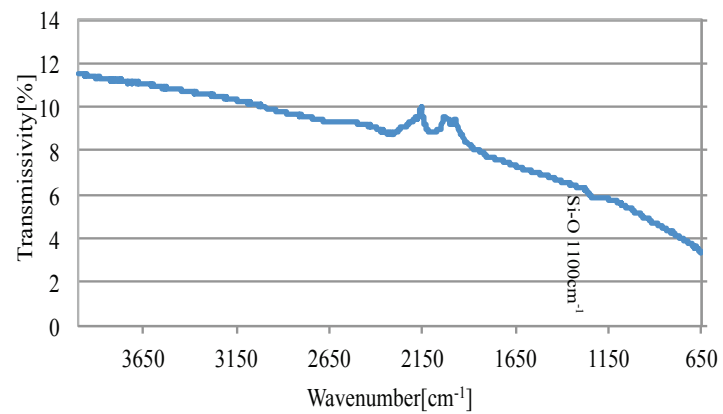
図 3-30 プラズマ照射時間 : 30 秒



(a) 酸素流量 : 100ml

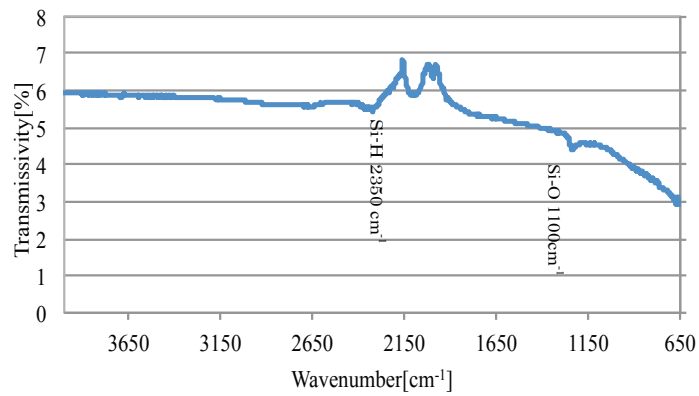


(b) 酸素流量 : 200ml

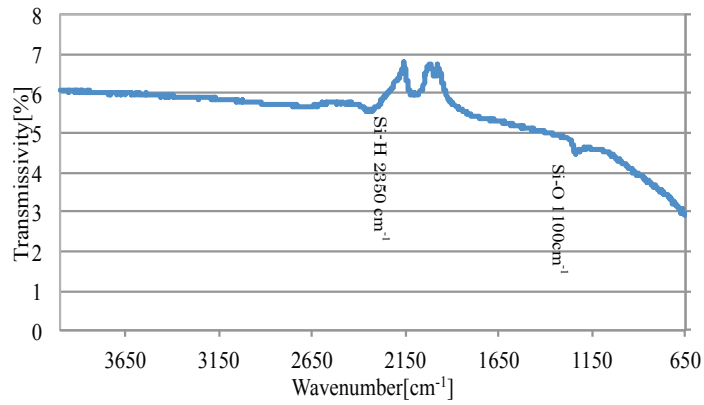


(c) 酸素流量 : 300ml

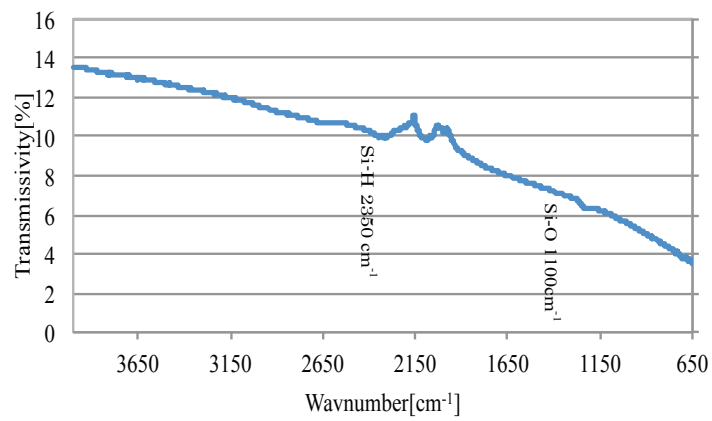
図 3-31 プラズマ照射時間 : 60 秒



(a) 酸素流量 : 100ml



(b) 酸素流量 : 200ml



(c) 酸素流量 : 300ml

図 3-32 プラズマ照射時間 : 120 秒

これらの結果を見ると, Si-H 2350 cm^{-1} のスペクトルピークは 100ml, 200ml, 300ml のすべてで検出されるが, Si-O 1100 cm^{-1} のスペクトルピークは 300ml では, 100ml, 200ml に比べ小さくなっている. これは, 3.4.5 で述べたように, 酸素の単位分子あたりに供給されるマイクロ波のエネルギーが少ないため, 酸化反応が進まなかったためであると考えられる. また今回も, Si-OH 3650 cm^{-1} のスペクトルピークは, どの流量条件においても検出されなかった.

3.5 第3章のまとめ

酸素を作動ガスとして励起した表面波プラズマをシリコンチップに照射し, 酸化実験を行って得られた知見を以下に示す.

- (1) 表面波プラズマ発生装置を起動した直後はプラズマの状態は不安定である. 本実験では不安定な時間は 10 秒前後となったが, これはチャンバ構造, 誘電体の大きさ, マイクロ波の投入電力等に依存すると考えられる.
- (2) 表面波プラズマを照射すると表面粗さは小さくなっていき, 一定時間が経過するとその後大きな変化は見られなくなる. 本実験においてはプラズマ照射 60 秒以降でそのような状態となった.
- (3) プラズマによるシリコンチップ表面への酸化皮膜の形成については, 適切な酸素流量の値が存在し, それ以上であってもそれ以下であっても効率的な酸化膜形成は実現できない. 本実験では酸化膜の形成に最適な酸素流量は 200ml であった.
- (4) プラズマ照射の比較的早い段階には, 主に親水性の SiO_2 が形成され表面接触角が減少するものと考えられる. その後は疎水性の SiH の形成も同時に進行することで接触角が増加する箇所が発生し, さらに一定時間以上が経過すると表面の均一な SiO_2 , SiH 複合膜が形成される. その結果として接触角は安定すると考えられる.

参考文献

- [1] 中野雄一，表面波プラズマ気流による Ti と Si の表面改質に関する研究，鳥取大学工学部卒業論文 2011 年
- [2] 吉田圭佑，表面波プラズマ発光場の分光解析，鳥取大学工学部卒業論文 2009 年
- [3] 東海林春樹，福田永，古川雅一，表面波プラズマ発生装置の開発と半導体プロセスの応用に関する研究

第4章 気体の遷移エネルギーから見た表面波プラズマによる 材料表面改質への影響

4.1 緒言

電離気体であるプラズマの中でも、電子のみが高い温度を有している低温プラズマは、熱に弱い有機物質や生物試料に対しても、堆積、エッチング、表面処理など様々な加工プロセスが可能である[1]ことはすでに述べた。

本研究で用いた低温プラズマの一つである表面波プラズマは、誘電体とプラズマとの界面に沿って伝播する表面波を利用して励起する表面波を利用したもので、誘導結合型のプラズマ源のため、放電によるイオンフラックス(単位面積あたりに流入するイオンの総量)と、バイアスパワー(漏洩電力などによって生じるズレを補正するために、電圧や電流を加算したりする)によるイオンエネルギーを各々独立に制御でき、エッチング形状のコントロールや、被放射物との選択比制御が容易である。市場では、半導体や液晶などの基板の大型化にあわせて大口径のプラズマ源の開発が求められており、誘電体を大きくすることで表面波伝播により比較的容易に大口径化が図れるという可能性がある表面波プラズマは、近年その改良開発が進んでいる[1][2][3]。また表面波プラズマは推進技術としても研究されており、マイクロスラスタとして宇宙分野でも注目を集めている[4]。さらにプラズマの診断としては分光測定によるもの[5]やチャンバ内圧力の変化によるアルゴンプラズマの状態変化を観察するもの[6]、また表面波プラズマを用いた表面加工技術としてはアルゴンと酸素の混合プラズマを用いた研究も進められている[7][8]。

表面波プラズマを半導体の高密度化を目指す基板技術や材料表面の改質に利用するため、これまでにプラズマの制御法やプラズマ発生の安定発生条件の研究[9]、銅板に表面波プラズマを照射することによる表面の濡れ性の改善についての研究を行ってきた。本章ではこれまでの研究をもとに、表面波プラズマが被照射物である銅板試料に対してどのような影響をもたらしているのかを特定することを目的とし、酸素の遷移エネルギー、アルゴンの遷移エネルギーの観点からプラズマの空間分布特性を調査した。

4.2 理論

4.2.1 クヌーセン数

表面波プラズマそのものについて、あるいは各プラズマパラメータ等、本章で用いる理論はこれまでに述べた内容と重複するため省略し、ここでは本章において新たに適用するクヌーセン数について述べる。

希薄気体においては構成分子の数が少なくなるので、個々の分子のふるまいが気体の特性を顕著に表わすことになり、流れ場が連続体として扱えるか否かを決定する無次元量であるクヌーセン数(*Knudsen number*)が重要なパラメータとなる。分子の平均自由行程を λ 、代表長さを L 、気体の比熱比を γ とすると、クヌーセン数は式(4.1)のように表わされる。このとき $Kn \leq 0.1$ では通常の連続流, $0.1 \leq Kn \leq 1$ では滑り流, $1 \leq Kn \leq 10$ では中間流, $Kn \geq 10$ では自由分子流とわけられる[14].

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{1.225\sqrt{\gamma}M}{Re} \quad (4.1)$$

4.3 実験装置および実験方法

4.3.1 実験装置

本研究で用いた実験装置は第2章、第3章の研究で用いたものとほぼ同様である。図4-1に実験系の構成図を、図4-2に実験装置の写真を示す。

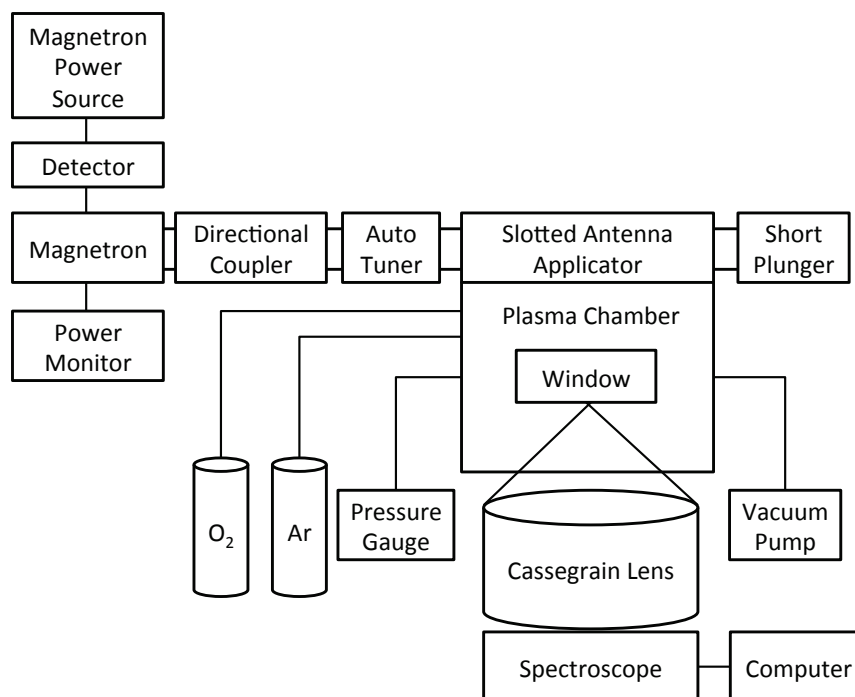


図 4-1 実験系の構成

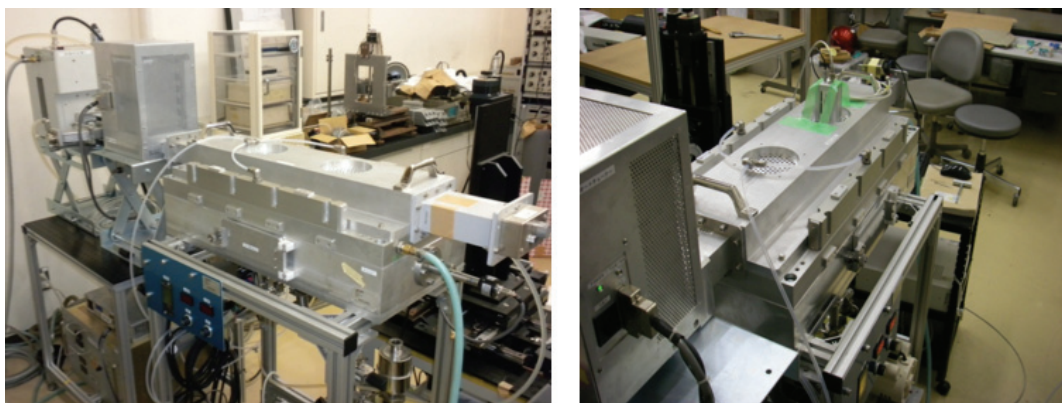


図 4-2 実験装置

4.3.2 表面分析装置

試料となる銅板表面の成分分析には図 4-3 に示す XRD 測定装置（(株)マック・サイエンス, M03XHF）を用い、表 4-1 に示す実験条件で相同定を行った。酸素プラズマを照射した銅板と非照射の銅板を測定し、酸化膜の確認をすることで表面の状態の違いを観察した。なお、相の分析にあたっては JCPDS（国際回折データセンターの回折標準のための合同委員会）回折データベースを参考にした。



図 4-3 XRD

表 4-1 XRD の測定条件

Electrical voltage	40kV	Target	Cu($K_{\alpha 1}$ =0.154056nm)
Electrical current	30mA	Divergence Slit	1.00deg
Sampling Width	0.01 deg	Scattering Slit	1.00deg
Scanning Speed	0.50deg/min	Receding Slit	0.15mm

銅板の表面分析については、図 4-4 に示す走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子(株), JSM-5800)を用いて表面組織観察を行った。試料には表面を鏡面に仕上げた銅板を用いた。観察は原子量の違いでコントラストに差が表れる反射電子像モードで行った。

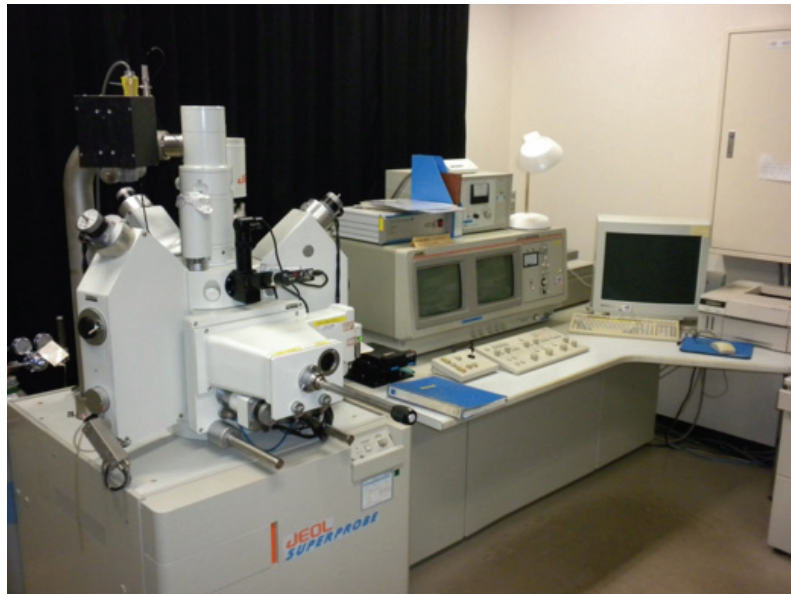


図 4-4 SEM

4.3.3 実験条件

投入電力を 2.0kW, チャンバ内圧力を 100Pa (0.75torr) としアルゴンガスと酸素ガスを流入させ酸素濃度を 0, 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 100% と変化させた条件で実験を行った。測定位置は図 4-5 に示すように、チャンバ底面から 40mm の高さに相当するステージ+試料支持台の上に銅板を設置した場合を基準位置とし、ここから鉛直上方向に 44mm を測定範囲とする。この 44mm の位置は石英ガラスからも 44mm の位置である。測定に用いる分光器のサンプリングレートは酸素濃度ごとに最適な値に設定し、本実験条件での値を表 4-2 に示す。

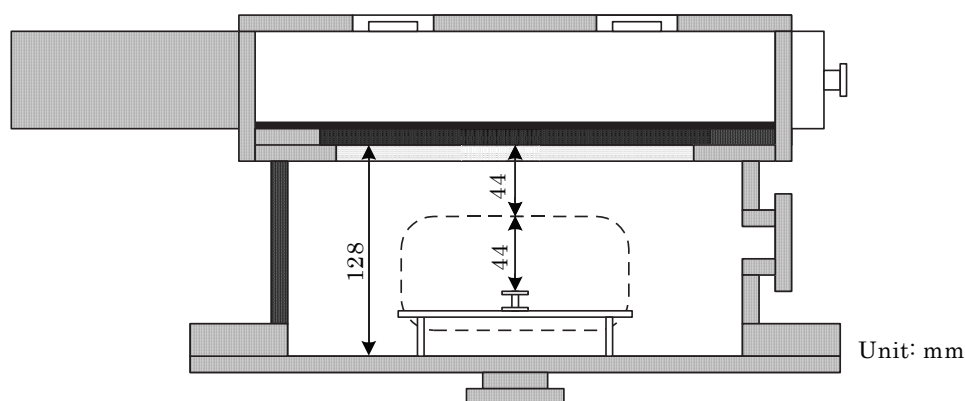


図 4-5 測定位置

表 4-2 分光計測条件

Mole fraction of O ₂	Sampling time [msec]		
	H=0 mm	H=34 mm	H=44 mm
0	8	40	40
25	35	140	80
37.5	50	170	-
50	60	200	-
62.5	90	300	-
75	100	370	-
100	100	370	-

4.3.4 実験方法

本研究ではプラズマの定点測定と空間分布測定の種類2種類の測定を実施した。表面波プラズマの照射時間を 20sec とし、分光測定点を試料である銅板の表面にあわせる。定点観測では分光器の位置を固定し、照射時間である 20 秒間の測定データをサンプリングレート 1000 [1/ms]で計 20 点取得する。

プラズマは僅かな実験条件の変化で状態が変化してしまうため、空間分布測定は各酸素濃度においてプラズマを点灯させた状態のまま、高さ（水平）方向に分光器をトラバースさせデータを取得する。分光器の応答性をよくするためにサンプリングレートは 10[1/ms]とする。はじめに分光器を H=0mm の位置に設定し、電力を投入しプラズマが安定したと判断できるところで分光データを取得する。プラズマが安定するまでの約 5 秒はデータ取得を行わない。データ取得後すぐに

分光器を移動させデータ取得, 位置を移動させデータ取得を繰り返し, H=44mm の位置までのデータを取得する. またこのとき分光器を移動させる間隔は 1 または 2mm とした. この一連のデータの採取には約 40 秒の時間がかかる.

4.4 実験結果および考察

4.4.1 酸化銅の生成

X 線回折装置を用いて酸素プラズマ照射後の銅板表面を観察し, 酸化銅の生成を確認した. X 線回折分析では XRD 装置から発振される X 線の波長を λ , 2 つの X 線の光路の距離差を d とすると, ブラッグの条件により $n\lambda=d$ を満たすときに X 線の強度が最大になる. この条件を用いて出力されたピークの位置から試料の格子定数を求め, 表面の原子構造を導く. ここで試料の同定に用いられる Cu, Cu₂O, CuO の理論値から算出されたスペクトルを図 4-6 に示す. 横軸は回折角度, 縦軸は発光強度である.

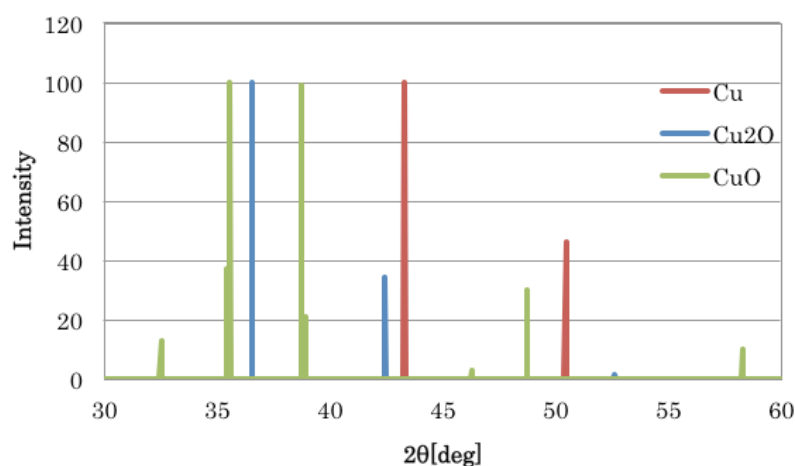


図 4-6 JCPDS による Cu, Cu₂O, CuO の回折データ

試験片には図 4-7 に示すように, プラズマを照射していない銅板(a)と投入電力 2kW, チャンバ圧力 100Pa の酸素プラズマを 30 秒および 60 秒照射した銅板(それぞれ図 4-7(b) および(c)) の計 3 枚を用いた.

図 4-8 に X 線回折測定結果を示す。照射時間 30 秒の銅板においては Cu のスペクトルのみが検出され、CuO, Cu₂O はともに測定することができなかったが、照射時間 60 秒の銅板では Cu に加えて CuO, Cu₂O も測定することができた。照射時間 30 秒の銅板についても、未処理の銅板と比べると変色が見られることから銅板表面は酸化されていると思われるが、酸化膜が薄く XRD 装置では測定ができなかったものと思われる。

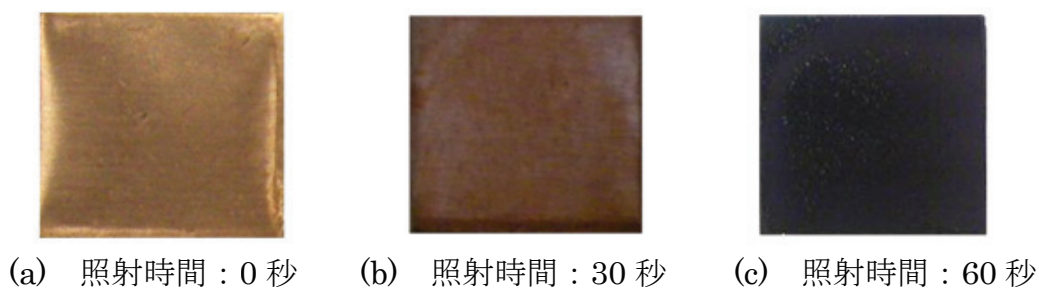
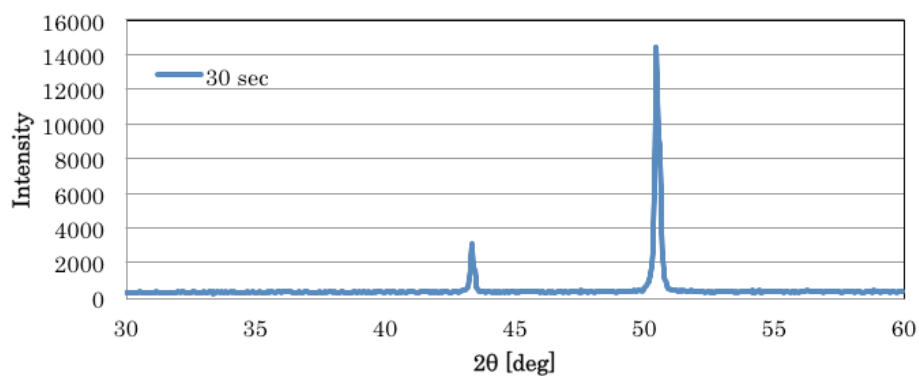
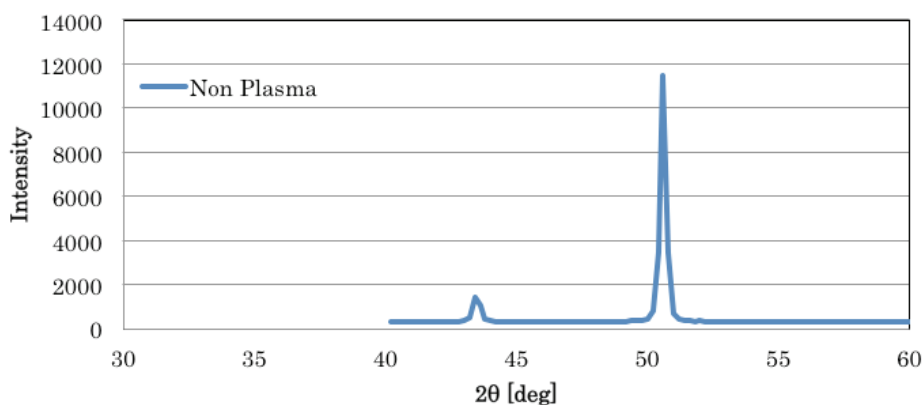
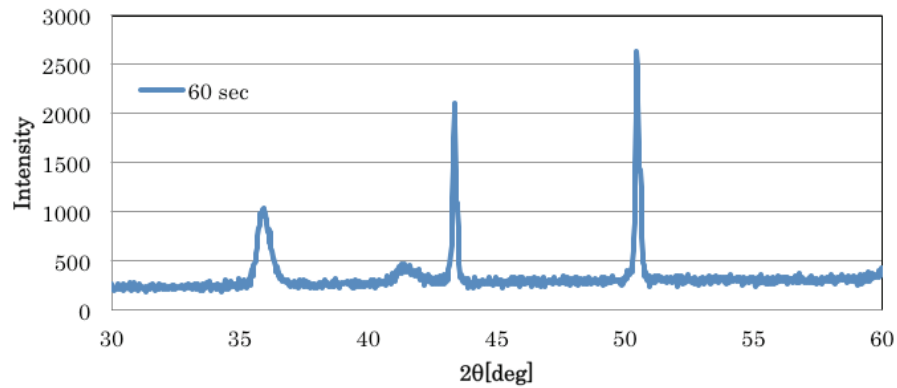


図 4-7 試験片





(c) 照射時間：60 秒

図 4-8 X 線回折測定結果

4.4.2 濡れ性

液体の表面張力は温度に依存する。温度が上昇すると分子の運動が激しくなり分子間力が弱まるので、表面張力は減少する[10]。このため液体の温度が上昇すると接触角 θ は減少する。銅板に熱湯と常温水を滴下したときの接触角を図 4-9 に示す。なお、液体の分子量が変わると分子間力も変化するため表面張力も変化する。液体の分子量が増えると表面張力は増加し接触角 θ は増加する。

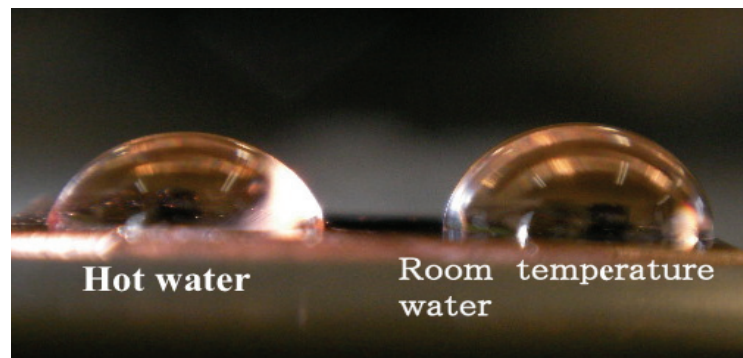


図 4-9 液体温度と接触角

固体と液体の界面張力とは、界面において水滴が表面積を小さくするように働く力である。平らな板に水滴を垂らすと、水滴内部の水分子はそれぞれ分子間力を受けるので、水滴は自身の水分子によって内側に引っ張られて半球状態となって留まる。界面張力は固体の分子間力が強ければ強いほど大きいので、物質の原子量や分子量が大きいほど界面張力は強くなる。これは液体と気体間にもあてはまるので、滴下する液体を水と水銀で比較した場合、水の分子量より水銀の分子量のほうが大きいため、界面張力、表面張力共に強くなる[11]。図 4-10 に銅と

アルミニウム，それぞれの上に水滴を垂らしたときの接触角の様子を示す．銅の方が分子量が大きいので，アルミニウムより界面張力が大きい，よって銅の接触角は大きくなる．このことから銅の方がアルミニウムより濡れ性が悪いことが分かる．

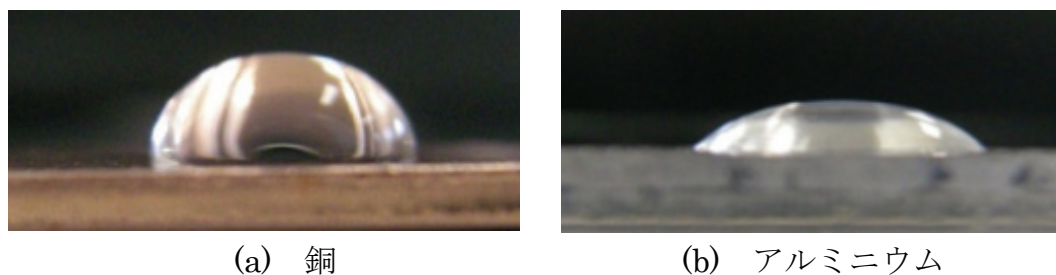


図 4-10 接触角

投入電力を 2.0kW としアルゴンプラズマの照射時間を 0, 5, 10, 15, 20 秒と変化させて銅板に照射し，その後銅板の接触角を測定することでアルゴン原子による銅板表面への影響を調査した．測定結果を図 4-11 に示す．この結果から照射時間を増やすにつれて接触角が減少していることが分かる．これはアルゴン原子が銅板に衝突することによって，銅板の表面エネルギーが増加し，さらにスパッタリングによって表面が削られ，単位面積当たりの表面エネルギーである表面張力が増加し接触角が減少したためと考えられる[12]．また図 4-12 にアルゴンプラズマの照射時間を 0, 5, 10, 20 秒と変化させて銅板に照射し，その後銅板の表面粗さを測定した結果を示す．測定には表面粗さ計 (Mitutoyo SJ-301) を使用した．計測結果よりアルゴンプラズマの照射時間を増やすほど表面粗さが粗くなることが確認できる．

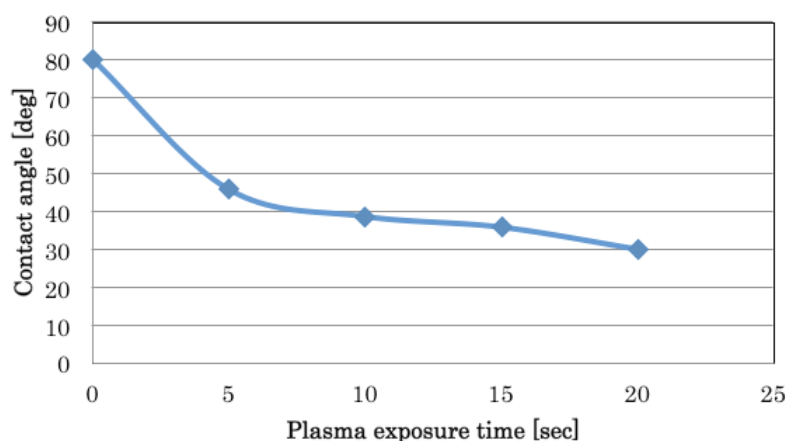


図 4-11 アルゴンプラズマ照射時間と接触角

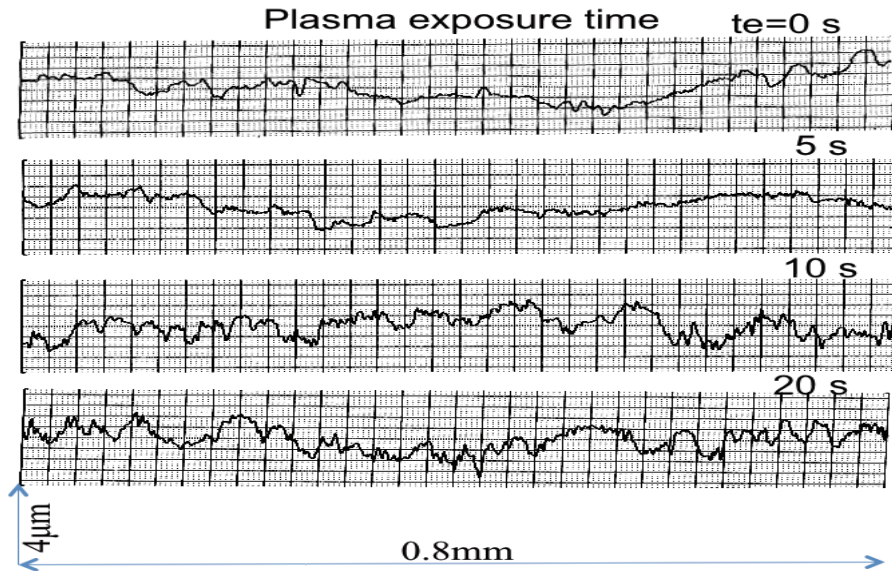


図 4-12 プラズマ照射後の銅板表面粗さ

アルゴン原子による影響を調査した場合と同様に、酸素原子による影響についても確認した。図 4-13 に酸素プラズマの照射時間と接触角の関係を示す。実験結果より酸素プラズマの照射時間を増加させるにつれて接触角が減少することが分かる。このことより酸素プラズマを銅板表面に照射することによって酸素原子が銅板に以下の 2 つの影響を与えたと考えられる。まず 1 つめはアルゴン原子と同様、酸素原子による銅板表面へのスパッタリング効果である。アルゴン原子の原子直径である 3.62\AA に対して酸素原子の原子直径が 1.2\AA であることから、酸素原子によるスパッタリング効果は、アルゴン原子によるスパッタリング効果より小さいと考えられる。次に考えられる影響は酸素原子による酸化作用である。金属物質は酸化反応をすることは水酸基を持つことと同様[15]であると考えられるので、酸化反応することで親水性が増加し接触角が減少したものと考えられる。また図 4-11 と図 4-13 を比較すると、酸素プラズマによる処理の方が到達する接触角が小さく、酸素プラズマの方がアルゴンプラズマより銅板表面の接触角に与える影響が大きいことがわかる。即ち、酸素原子が銅板表面に与える影響の方が、アルゴン原子による影響より大きいと言える。

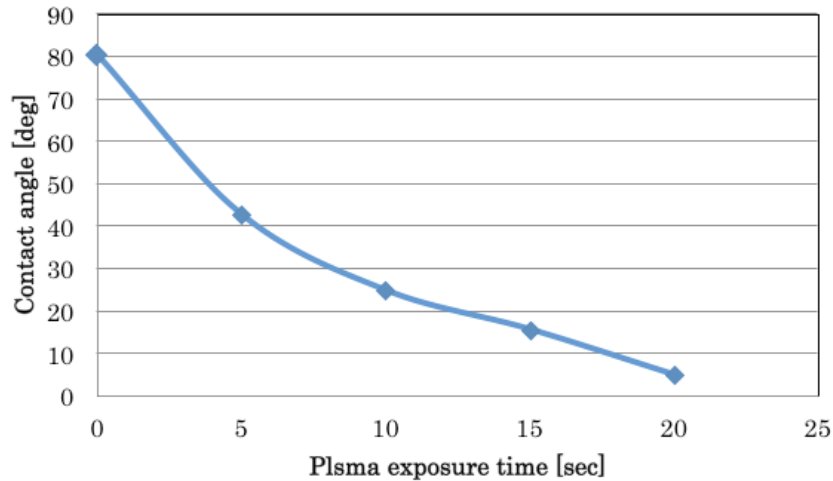
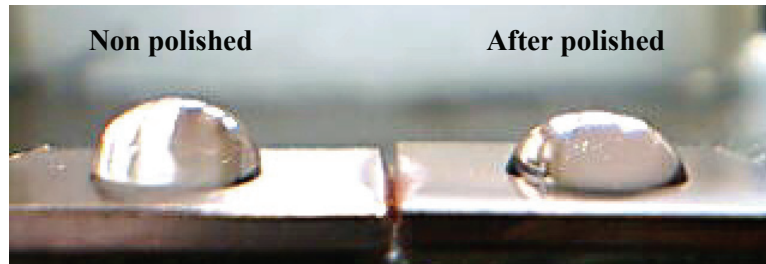


図 4-13 酸素プラズマ照射時間と接触角

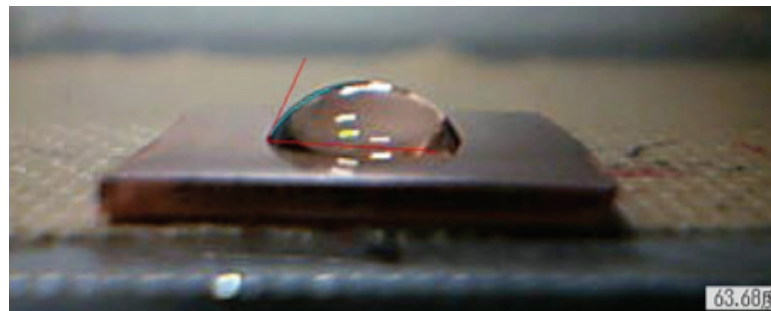
ここでアルゴン原子と酸素原子が混在する場合に、プラズマが銅板表面に与える影響を考える。アルゴン原子と酸素原子が混在する状態では、アルゴン原子のスパッタリング作用は銅板表面の Cu 原子に対して行われるだけでなく、酸素原子によって酸化された CuO や Cu₂O に対しても働くこととなる。つまりアルゴン原子によるスパッタリングは酸素原子による酸化作用を低減させることも考えられる。そこで銅板表面に与える影響を考える際には、プラズマ中に存在するアルゴン原子数と酸素原子数の比である各元素のスペクトル発光強度比を用いて考察することが必要であると考えられる。酸素原子数に対してアルゴン原子数が多い場合は、アルゴン原子のスパッタリング作用によって酸化作用が低減される。反対にアルゴン原子数が少ない場合には、酸化作用が進行し銅板表面に与える影響は酸化作用が支配的になると思われる。

4.4.3 表面粗さによる接触角への影響

濡れ性に影響を与える因子として様々なものが挙げられるが、ここでは試験片の表面粗さによる接触角への影響を確かめる。図 4-14 (a) に#180→#600→#1000→バフ仕上げの順に下処理を施した銅板と未処理の銅板における接触角の様子を示し、(b) にそのときの接触角を示す。



(a) 銅板上の液滴の様子



(b) 表面処理した銅板の接触角

図 4-14 濡れ性と表面粗さ

下処理を施すことで接触角が 80° から 63.7° と約 20%減少した. これはエメリ一紙による研磨やバフ研磨を施すことで表面粗さが増加し, 表面積が増大することとなり, この作用によって単位表面積あたりのエネルギーである表面張力が増加し, 接触角が減少したと考えられる.

次にこの 2 種類 (研磨未処理, 研磨処理) の銅板に投入電力 1.5kW のアルゴンプラズマを 10 秒間照射し, プラズマ処理前の下処理によってプラズマ照射後の銅板の接触角がどのように変化するかを調べた. 接触角の測定結果を, 未処理のものを図 4-15 (a) に, 下処理を施したものを同 (b) に示す.



(a) 研磨無し

(b) 研磨あり

図 4-15 表面波プラズマ処理後の接触角

下処理を施していない銅板の接触角は 39.6° ,下処理を施した銅板の接触角は 30.9° となり, いずれもプラズマ照射前の接触角から 50%近く減少していることがわかった. このことから研磨によるものよりも, プラズマ照射によるものの方が表面粗さの変化が大きく, 接触角に与える影響も大きいと言える.

4.4.4 EPMA による銅板表面の観察

EPMA による観察では銅板表面を鏡面に仕上げた状態で行った. 比較のため図 4-16 (a), (b)は SWP を照射していない銅板表面を観察したものであり, それぞれの倍率は 3000 倍, 10000 倍である. 図 4-16(b)にみられる $1\mu\text{m}$ 程度の黒点はボイドと呼ばれ, 銅板製造過程において形成されたものである. 図 4-16(c) は鏡面研磨後, アルゴンプラズマを 30 秒照射した銅板表面の倍率 10000 倍の観察画像である. 図 4-16(b)と比較するとアルゴンプラズマによって銅板表面は大きく変化していないことがわかる. これはアルゴン原子半径が 1.82\AA と小さく, この程度の倍率では視覚的に銅板表面に与える影響が現れないことが原因と考えられる.

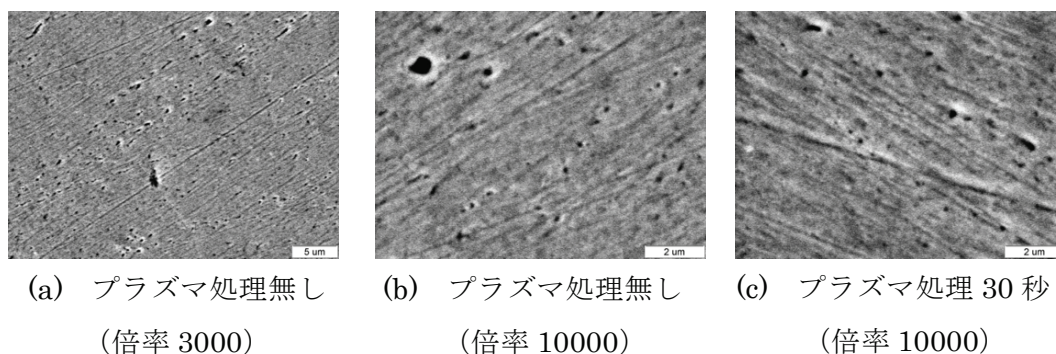


図 4-16 EPMA による銅板表面観察結果

4.4.2 項において酸素プラズマの照射時間と接触角の関係を示したが, このときの銅板表面の酸化過程を視覚的に捉えるため EPMA による表面観察を行った. 図 4-17(a) は照射時間 15sec, 倍率 220 倍, 図 4-17(b) は 15sec, 2000 倍, 図 4-17(c) は 45sec, 2000 倍, 図 4-17(d) は 60sec, 3000 倍, 図 4-17(e)は 90sec, 3000 倍の観察結果を示す. 図 4-17において白色部は Cu, 灰色および黒色部は CuO と Cu_2O である. 図 4-17(a) より銅板表面には白色部, 灰色部, 黒色部が点在していることがわかる. 図 4-17(b) と (c) を比べると酸化が進むにつれて白色部に灰色部が堆積し, この堆積が進むにつれて黒色部へと変化している様子が見られる. また図 4-17(d), (e) からプラズマ照射時間が 60sec 以上では観察結果に変化が無く, 酸化があまり進行しないことがわかる.

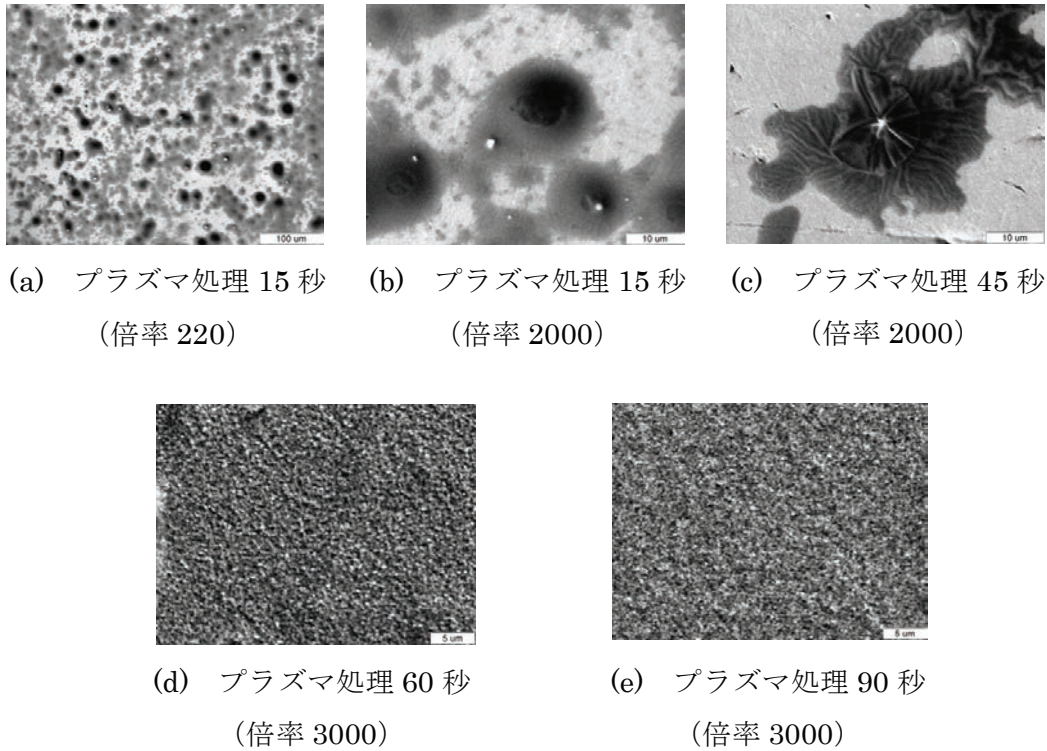


図 4-17 EPMA による表面酸化膜の観察結果

4.4.5 プラズマ空間分布の分光計測

プラズマの空間分布について、4.3.4 項で示した分光解析で行った。空間分布を測定するにあたり、試料固定台による影響を調査するため、試料固定台有り無し状態で測定を実施し、試料固定台によるプラズマ空間分布に乱れが生じないことを確認した。ここで用いる **Emission Intensity** は $\lambda=339$ から 1029nm までの発光強度の和であり、このときの実験結果を図 4-18 に示す。実験結果より最小値に違いは生じるが、試料固定台の有無、いずれの場合も傾向は同様であり、試料固定台によるプラズマの空間分布に大きな乱れは発生していないと考えられる。

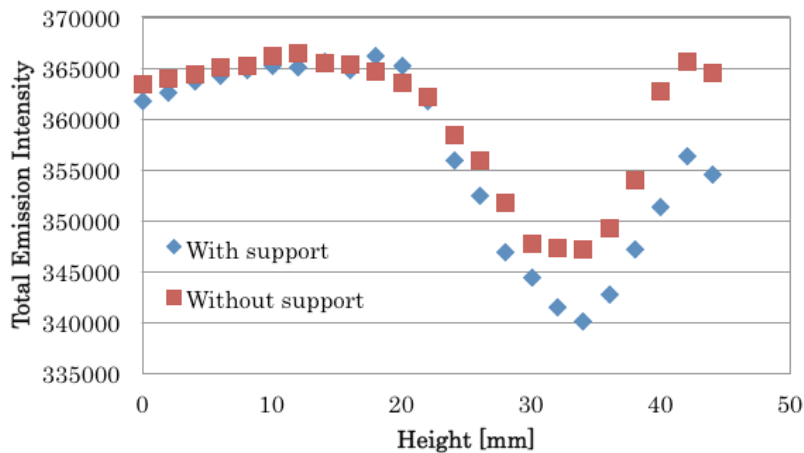


図 4-18 試料支持台の有無による発行強度の変化

試料から高さ 34mm 付近の発光強度の減少について、計測系の特性によるものではないことを確認するため追加実験を行った。追加実験の光源には白熱球を用い、白熱球からの光が計測窓である石英ガラスを通過する場合と、石英ガラスを通過せず直接分光器に入射する場合を比較した。測定結果を図 4-19 に示す。両者ともに試料から 22mm の位置にピークを持つ同様な結果が得られた。ここで 22mm 付近は白熱電球の中心線上にあり、この位置を中心に強度が減少することから、計測は正しく行われていると考えられる。また石英ガラスの有無によって発光強度の変化がないことから、石英ガラスが均質でないことによる発光強度への影響は無いと考えられる。

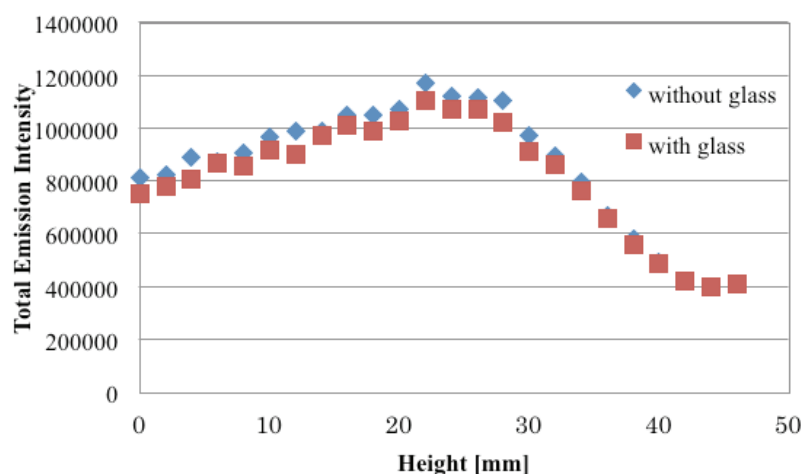
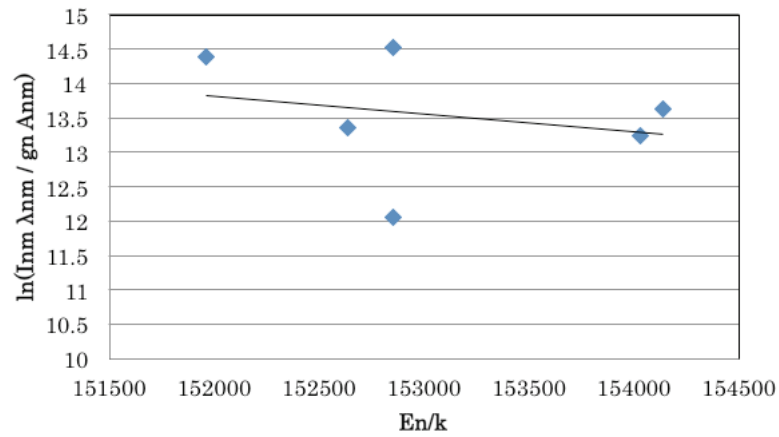


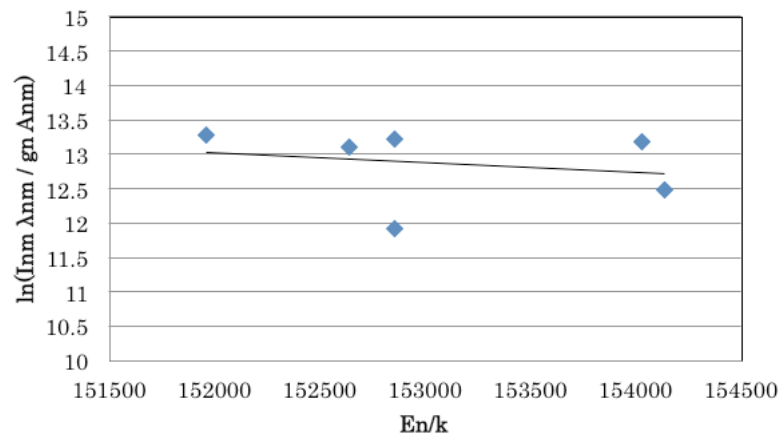
図 4-19 石英ガラスの発行強度に対する影響

4.4.6 電子励起温度の空間分布

図 4-20(a), (b) に $z=0$, $z=44\text{mm}$ の位置におけるボルツマンプロットを示す。このボルツマンプロットは表 4-3 の波長 751.5, 763.5, 794.8, 800.6, 801.5, 810.4nm の 6 本のスペクトルを使用し、電子励起温度を算出した。図中に表示されている近似曲線は最小二乗法により求めたものである。またこれらの結果をまとめて試料台からの高さで電子励起温度の関係を図 4-21 に示す。



(a) $z = 0$



(b) $z = 44$

図 4-20 各測定点におけるボルツマンプロット

表 4-3 電子励起温度算出に用いるスペクトルパラメータ

Spectrum	Wavelength	transition	統計的重率		遷移確率 A	遷移エネルギー E
			g_i	g_k		
Ar I	738.3980	4s-4p	1	2	0.0847	107289
	750.3869	4s-4p	1	0	0.445	108722
	751.4652	4s-4p	1	0	0.402	107054
	763.5106	4s-4p	2	2	0.245	106237
	794.8176	4s-4p	1	1	0.186	107131
	800.6157	4s-4p	1	2	0.049	106237
	801.4786	4s-4p	1	2	0.0928	105617
	810.3693	4s-4p	1	1	0.25	106087
	842.4648	4s-4p	1	2	0.215	105617
O I	777.194	3s-3p	5	7	0.369	86631
	844.625	3s-3p	3	1	0.322	88631

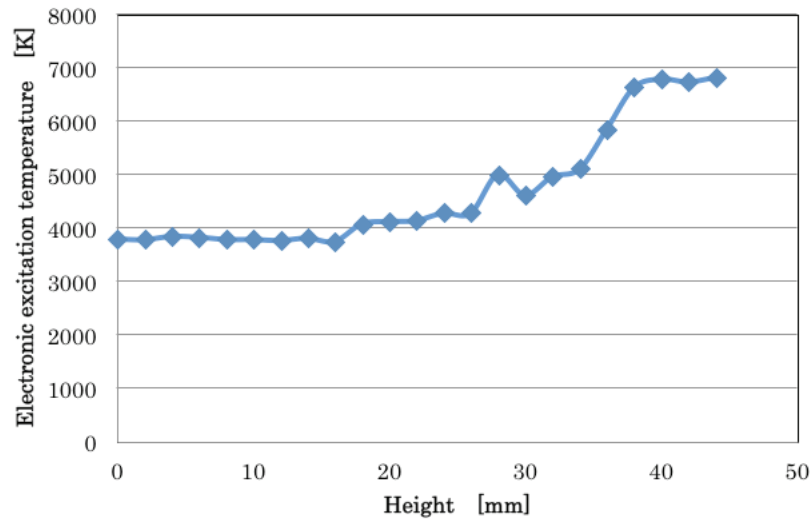


図 4-21 試料台からの高さによる電子励起温度の変化

この結果から試料支持台から 18mm の位置までは電子励起温度はほぼ一定で、それより高い位置では電子励起温度が上昇していくことが分かる。これは表面波プラズマの発生原理にかなっており、石英板付近でマイクロ波のエネルギーを得た高エネルギー電子が存在していることを示している。また 44mm 付近の電子励起温度 6800K は一般に示されている表面波プラズマの電子励起温度と一致しており、本測定法による結果は妥当なものと判断できる。

4.4.7 各スペクトル別に見た発光強度分布

4.4.5 項で示した通り、試料支持台の上 34mm 付近においてプラズマの発光強度が減少するという特徴がみられた。この原因を特定するためにスペクトル別に発光強度分布を調べた。解析に用いたアルゴンスペクトルが 9 本、酸素スペクトルは 2 本で、計 11 本の各データを表 4-3 に示す。またこれらの Emission Intensity は、表 4-2 において各実験条件でサンプリングタイムが異なることを考慮し基準化した。図 4-22 に各スペクトルの発光強度分布を示す。実験には 4.3.4 項で示した空間分布測定法を用いた。アルゴンスペクトルの調査にはチャンバ内圧力 100Pa で酸素濃度 0, 25, 50, 75% の 4 ケースとチャンバ内圧力 50Pa で酸素濃度 0% の計 5 ケースを行い、酸素スペクトルの調査にはチャンバ内圧力 100Pa で酸素濃度 100, 75, 50, 25% の 4 ケースとチャンバ内圧力 50Pa で酸素濃度 100% の計 5 ケースを行った。

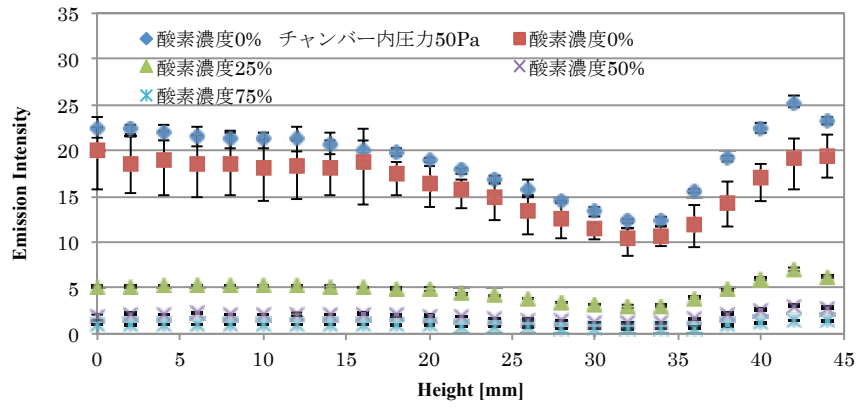
アルゴンスペクトルは波長 842nm を除いて、酸素濃度を増加させるほど発光強度が減少する。発光強度が減少することは励起原子数が減少することである。

これは酸素原子の方がアルゴン原子に比べて励起しにくいためであり、酸素濃度を上昇して酸素原子数を増加するとアルゴンの励起エネルギーが減少し、励起原子の総数が減少したものと考えられる。

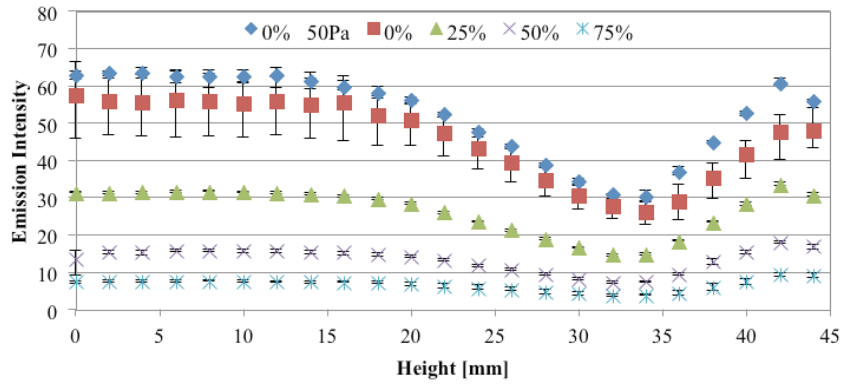
酸素濃度 0%のチャンバ内圧力 100Pa と 50Pa を比較すると、アルゴン原子数が少ない 50Pa の条件の方が励起原子数が多いことがわかる。これは低圧の 50Pa ではアルゴンの原子(分子) 数密度が低く、原子の平均自由行程も大きいためである。またマイクロ波のエネルギーを受けた電子が酸素原子 1 個当りに与えるエネルギーも大きくなり、電子が酸素原子の励起に十分に関与できるためである。

次に各スペクトルについて考察する。アルゴンスペクトル 738, 750,751, 763, 810nm については同様な傾向を示しているのでまとめて考察する。これらのスペクトルは試料からの高さ 34mm の位置付近で発光強度が最小となり、それより上方では発光強度が大きく上昇する。このときの発光強度は高さ 0mm とほぼ同じ値まで増加している。ここで高さ 34mm 付近の発光強度の減少を表すために、高さ位置 8 から 14mm における発光強度の平均値と 34mm の発光強度の比を 34mm での発光強度減少率(Reduction Rate)とし、その算出結果を表 6-4 に示す。この表を見ると、発光強度減少率はアルゴンガスのみによるプラズマに比べて、酸素が混在するプラズマの方が大きくなっている。これは酸素原子の存在によるものであると考えられ、後述する酸素濃度 100%の発光強度減少率が大きいことからわかる。

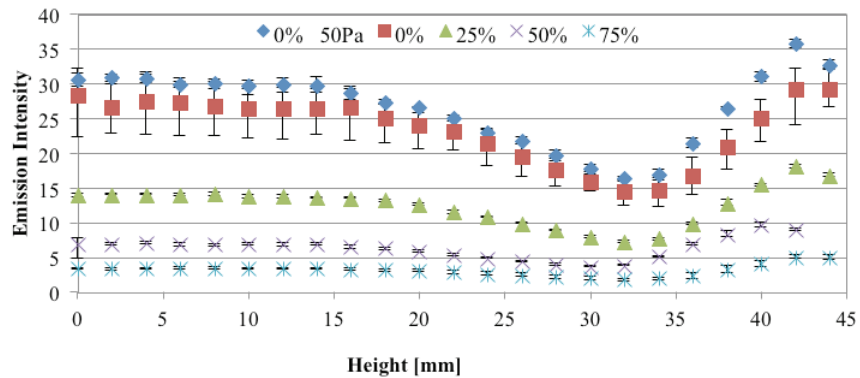
次に、アルゴンスペクトル 794, 800, 801nm について考える。これらのスペクトルは先ほどのスペクトルに比べて発光強度減少率が大きく、また 34mm より上面での発光強度上昇が少ないという特徴を示している。通常、石英板に近づくとつれてマイクロ波によって励起された原子によって発生する電子数が増え、この電子との衝突によって生じる励起原子数も増える。逆に、石英板から離れるにしたがって励起原子数は減少するが、これらのスペクトルは先ほどのスペクトルに比べて遷移確率が小さく励起しにくい特徴をもつため、励起原子数の減少が先ほどのスペクトルの原子に比べて高い位置から始まっていると考えられる。また 34mm の位置から 0mm の位置に向かっての発光強度の上昇については、チャンバ内の原子または分子の数密度の偏りによるものと考えられる。チャンバ上面から 200ml/min で流入するアルゴン、酸素ガスがチャンバ内で均一に分布せず、ある領域において密度の薄い領域が存在するためと考えられる。



(a) 波長 738.39nm

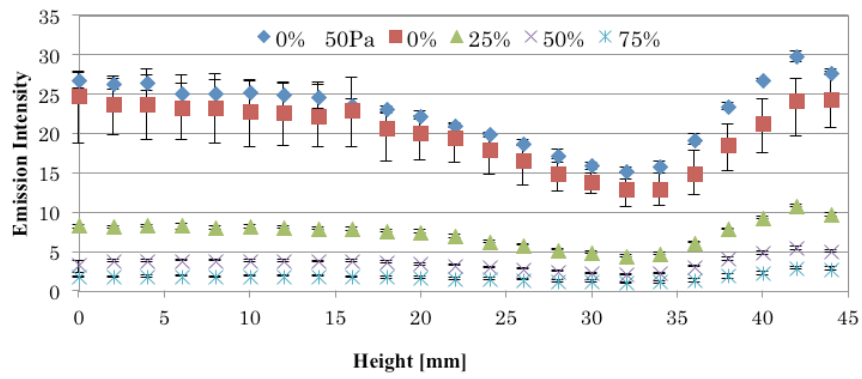


(b) 波長 750.38nm

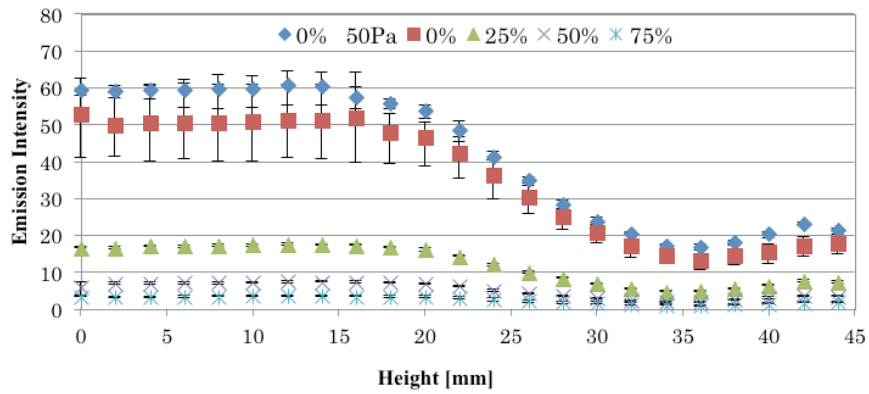


(c) 波長 751.46nm

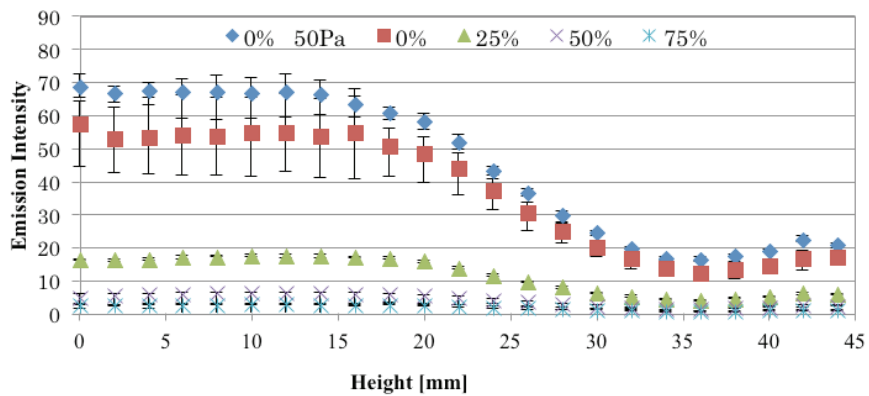
図 4-22 各スペクトルの発光強度分布 (続く)



(d) 波長 763.51nm

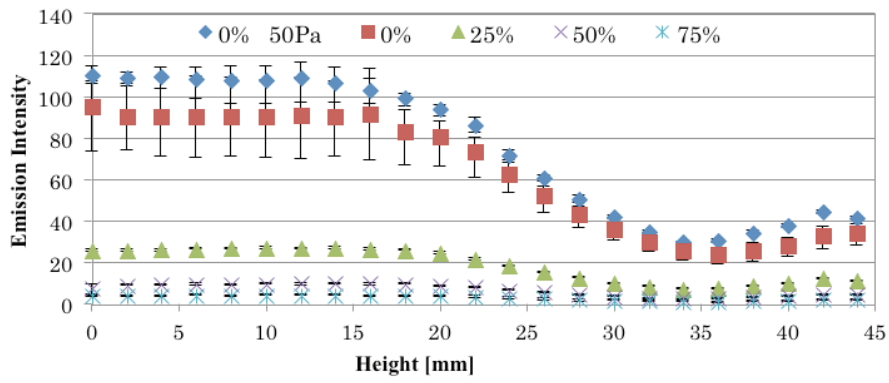


(e) 波長 794.81nm

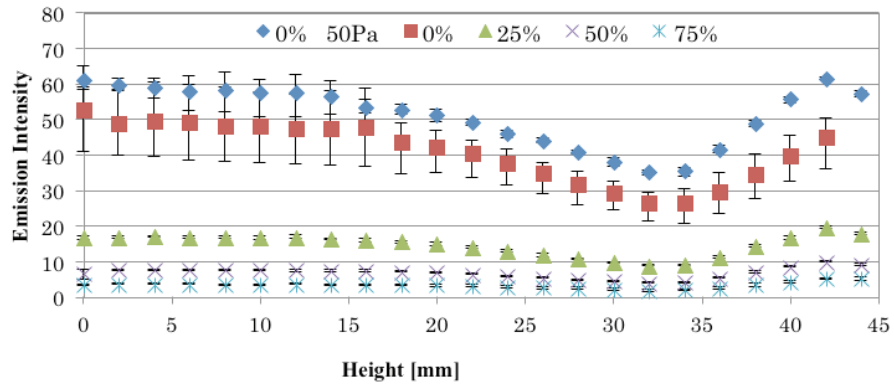


(f) 波長 800.61nm

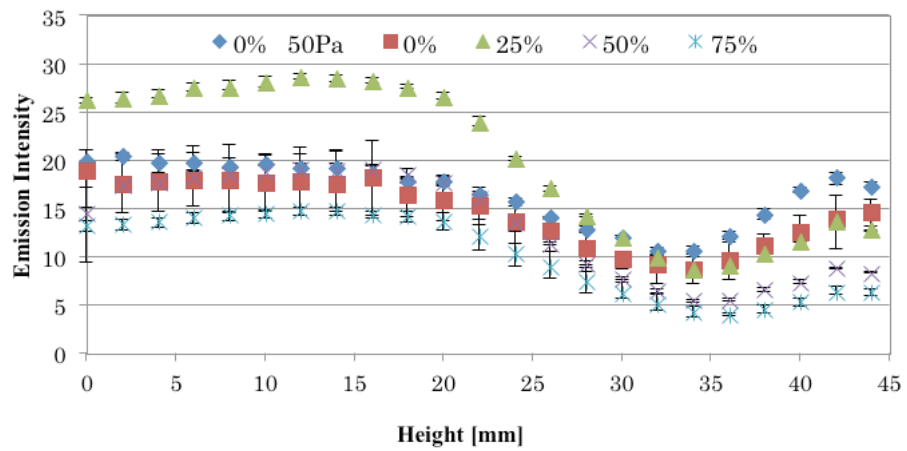
図 4-22 各スペクトルの発光強度分布 (続く)



(g) 波長 801.47nm

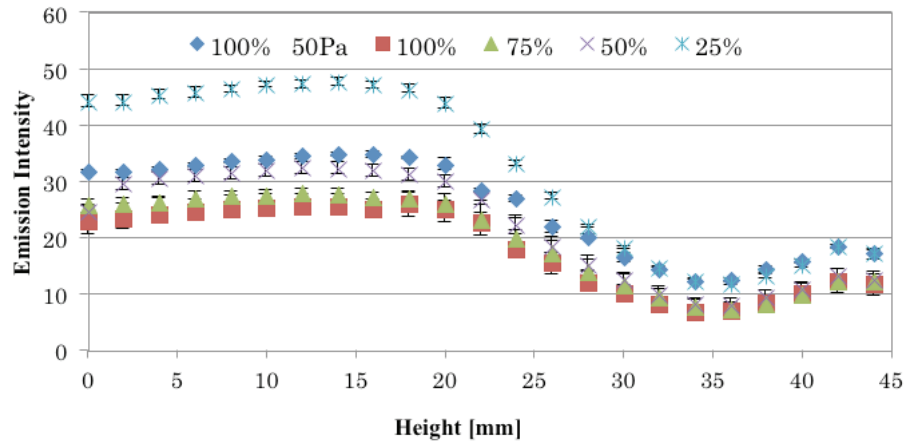


(h) 波長 810.36nm

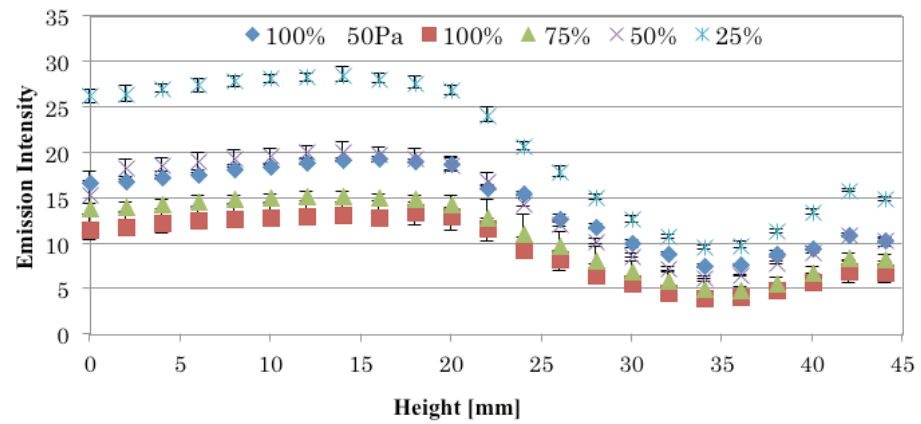


(i) 波長 842.46nm

図 4-22 各スペクトルの発光強度分布 (続く)



(j) 波長 777.19nm



(k) 波長 844.6nm

図 4-22 各スペクトルの発光強度分布

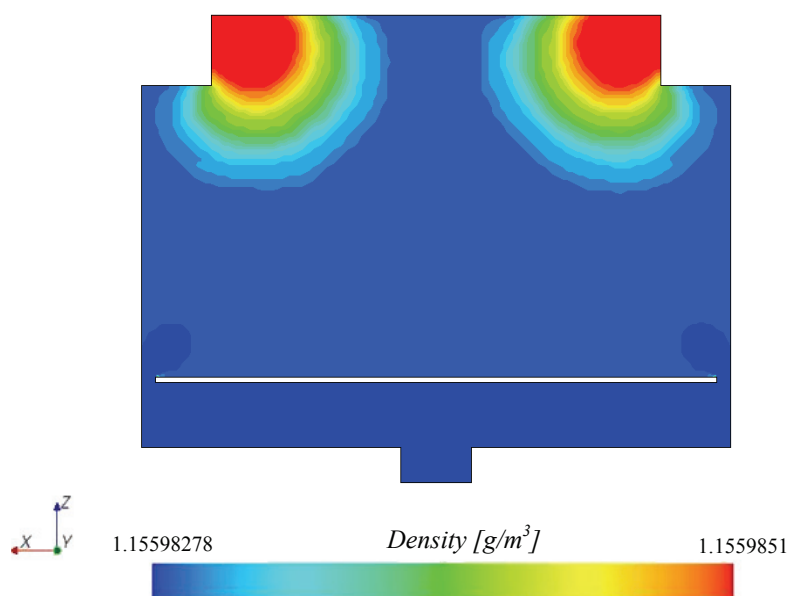
表 4-4 アルゴンプラズマの発光強度減少率

Spectra [nm]	Mole fraction of O ₂ [%]				
	0	25	50	75	0 ⁻
738.39	43.3	44.1	45.6	50.3	41.6
750.38	52.5	53.1	52.9	50.3	51.1
751.46	45.2	47.8	46.7	46.9	44.9
763.51	43.4	44.9	46.1	45.4	39.2
794.81	74.3	72.9	73.0	72.1	72.3
800.61	77.1	75.9	75.5	74.7	75.6
801.47	73.7	72.3	71.7	71.2	72.2
810.36	44.8	46.6	47.3	46.6	38.9
842.46	50.8	69.0	70.8	72.1	44.8

これらのガスのチャンバ内での分布に関し、数値シミュレーションによる流体場の解析を行った。解析条件、解析結果は表 4-5、図 4-23 に示す。図 4-23(a)はチャンバ中央、(b)はガス供給口のある中央から導波管方向に 70mm 移動した箇所の断面である。なお、解析を行うにあたり、チャンバ内の流体が連続体として取り扱うことができるか評価するため、あらかじめクヌーセン数を算出し、チャンバ内の流体が連続体であることを確認した。本実験条件におけるクヌーセン数は 100Pa における平均自由行程が $100\ \mu\text{m}$ 、代表長さをチャンバの対角線方向長さの 637mm から、 $Kn=1.6\times 10^{-4}$ となる。これは連続体としての条件を十分に満たしている。

表 4-5 解析条件

Method		RANS
Space		3 dimensional
Flow condition		Steady
Density		Ideal gas
Air	Density (Free stream)	1.1559851 [g/m ³]
	Viscous	1.85508E-5 [Pa · sec]
	Pressure (absolute)	100 [Pa]
Inlet velocity		0.015 [m/s] ×8
Outlet velocity		0.41 [m/s]
Turbulence model		Realizable k-ε
Number of total volume cells		3331273



(a) チャンバ中央

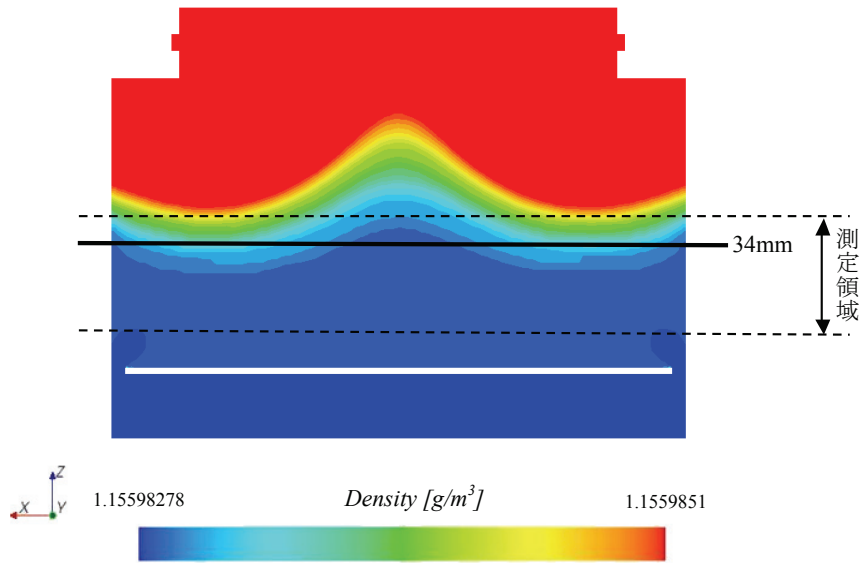


図 4-23 チャンバ内の気体密度

図 4-23 から、チャンバ内空間の重粒子数密度は均一となっていないことが分かる。数値的に大きな差ではないものの、プラズマを生成するにあたって原子・分子の数密度は重要な因子であるため、密度が低くなっているチャンバ下面付近では原子の平均自由行程が長くなり、励起しやすい状態にあるのではないかと考えられる。また図 4-23(b)を見ると、発光強度が減少する位置と密度が変化する位置がほぼ同じであることがわかる。アルゴンスペクトル 842nm では上で述べた 2つのスペクトルの特徴が混在している。即ち、アルゴンプラズマでは発光強度減少率は小さく、発光強度減少後の発光強度上昇は大きい。しかし酸素を混入すると発光強度減少率が増加し、発光強度上昇も小さくなる。これは遷移確率の値がアルゴンプラズマの状態で算出されており、酸素原子が混在するプラズマ中では遷移確率がアルゴンプラズマの値より小さくなったためと考えられる。

表 4-6 に 34mm の位置における酸素スペクトルの発光強度減少率を示す。ここで 100*はチャンバ内圧力を 50Pa の低圧にしたものである。酸素スペクトルもアルゴンスペクトルと同様に、酸素濃度が上昇すると発光強度が減少し、酸素濃度 100%ではチャンバ内の酸素原子数が一番多いにも拘わらず、発光強度が低いという結果になっている。これは酸素原子が励起しにくいことを示しており、酸素原子のみの条件では電子による励起が十分に行われず、プラズマ発生で必要な電子のなだれ現象が十分に生じないためと考えられる。また酸素濃度 100%の 100Pa と 50Pa の結果を比べてわかるように、チャンバ内の酸素分子数がある程度少ない方が、マイクロ波のエネルギーを十分に励起に用いることができ、それ

によって電子のなだれ現象を引き起こし、発光強度が強くなることが分かる。

酸素スペクトル 777, 844nm についても発光強度の減少率が大きく、34mm より上面の位置における発光強度上昇が少ない。これはアルゴンスペクトル 794nm 等と同様の結果で、このことから発光強度減少率が大きいスペクトルは、それより上方での発光強度上昇の割合が小さくなるといえる。

表 4-6 酸素プラズマの発光強度減少率

Spectra [nm]	Mole fraction of O ₂ [%]				
	100	75	50	25	100*
777.19	72.9	73.0	74.5	74.7	64.1
844.62	69.3	67.6	68.4	66.0	59.8

4.4.8 水平方向のプラズマ特性

スペクトルの特性が顕著に表れる Z=0, 32, 44mm の位置において水平方向の発光強度の特性を調べた。測定間隔を 5mm とし 4.3.4 項で示した測定方法で実験を行った。測定結果を図 4-24 に示す。またチャンバ内 X-Y 平面および X-Z 平面における電磁界シミュレーション (MAFIA, CST 製) 結果をそれぞれ図 4-25(a), (b) に示す。図 4-25 においてカラーバーは電力損失を表しており、電力損失が大きいほど強いプラズマが発生することを示す。

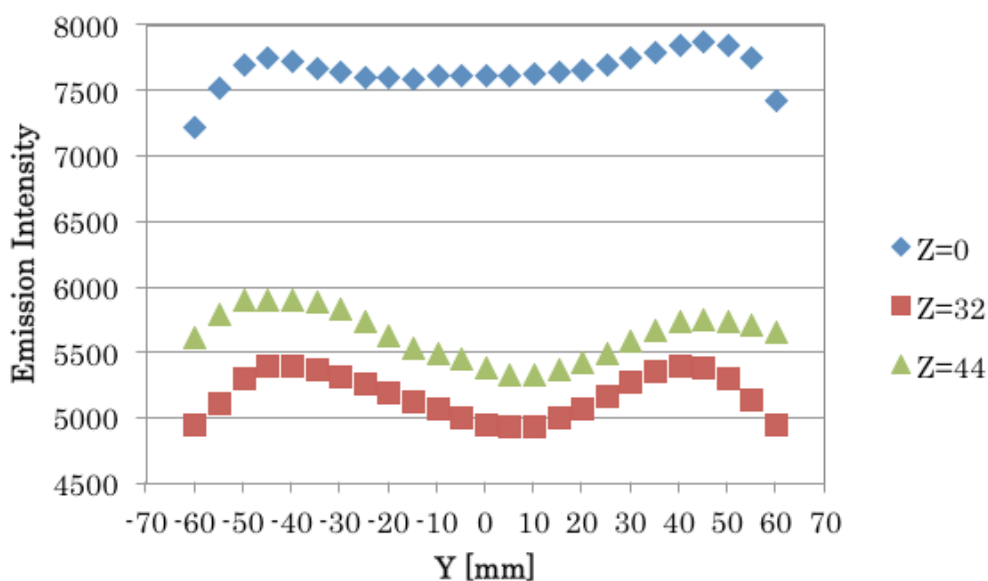
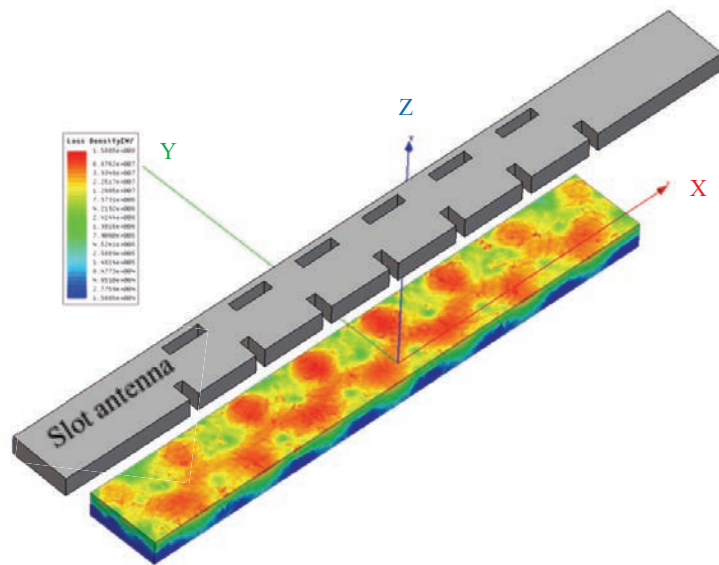
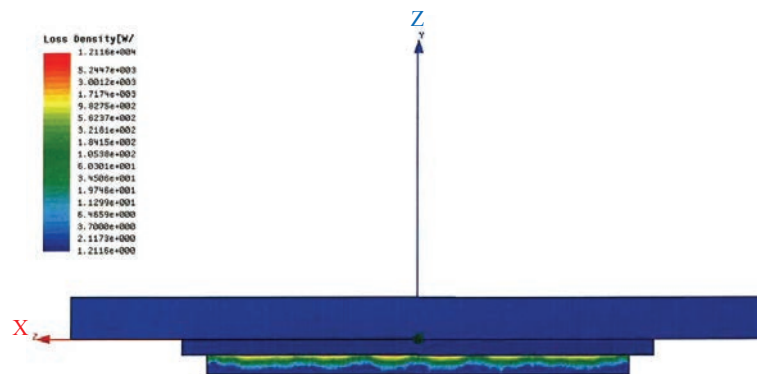


図 4-24 水平方向のプラズマ発光強度分布



(a) X-Y 断面



(b) X-Z 断面

図 4-25 電力損失分布

各スペクトルについて同様の傾向を示したので、縦軸は全スペクトルの合計発光強度和とした。図 4-24 より平板状表面波プラズマの特徴であるモードを確認することができる。これは図 4-25 に示すスロットアンテナと電磁界シミュレーションの結果とも一致しており、赤色の電力損失の大きい箇所では電子による励起が生じやすく、発光強度が強く表れる。また石英ガラスに近い上面側に近づくにつれて発光強度が強くなり、ピークも明瞭に現れる。またこの図 4-25 から SWP はスロットアンテナの空孔部から発生し下方に拡散していく様子がわかる。Z=0 では Z=34, 44 に比べて発光強度が非常に強く表れている。これは 4.4.7 項で示したように、チャンバ下面付近では原子密度数が少ないため励起が促進されたことによるものである。

4.4.9 発光強度比と銅板表面の接触角の関係

4.4.7 項で示した各スペクトルが、銅板表面の接触角にどのように影響を与えているかについて考察する。銅板の位置を基準位置である高さ 0mm, 発光強度が最も減少する点となる 34mm, そしてそれより上方の 44mm とし, アルゴンプラズマをそれぞれ 20 秒照射したときの銅板表面の接触角を測定した。測定結果を表 4-7 に示す。

表 4-7 アルゴンプラズマ照射後の接触角

Height [mm]	Contact angle [deg]
0	31.96
34	34.10
44	27.57

34mm の位置では発光強度の減少, つまりアルゴン原子の励起原子数が減少するため, スパッタリング作用が低減し 0mm の位置に比べて接触角が大きくなる。しかし 44mm の位置ではスパッタリングの作用が大きく働き, 0mm の位置に比べて接触角が小さくなった。このことから, アルゴン原子によるスパッタリング作用は, アルゴンスペクトル中 44mm の位置でも発光強度が強い 738, 750, 751, 763, 810nm のスペクトルによって行われていると考えることができる。また石英ガラス近傍では 0mm の位置に比べて電子励起温度が高く, 銅板表面への作用が顕著に現れやすいことも, 0mm の位置に比べて, 接触角が低減した理由の一つと考えられる。

次に酸素ガスを混合した酸素濃度 25%プラズマの, 高さ位置による接触角の変化を表 4-8 に示す。

表 4-8 アルゴン・酸素混合気体のプラズマ照射後の接触角

Height [mm]	Contact angle [deg]
0	25.47
34	23.45
44	26.97

0mm の位置に比べて 34mm の位置では接触角が減少している。これは図 6-22(j), (k)で示した酸素スペクトル, アルゴンスペクトルにおける 34mm での発光強度が, とともに 0mm の位置に比べて減少しているため, 励起原子数による接触角に与える影響はほとんど変化しなかったものの, 図 4-21 で示す位置 34mm

における電子励起温度は 0mm の位置に比べて上昇していることから、銅板表面付近のエネルギーが上昇して銅板表面の酸化作用が進みやすくなったものと考えられる。また 44mm の位置での接触角は 34mm の位置に比べて増加している。これは 34mm の位置に比べて酸素スペクトルの発光強度の上昇は小さいものの、アルゴンスペクトルの発光強度の上昇が大きいため生じたものと考えられる。つまり、アルゴン原子のスパッタリング作用によって酸素原子の酸化作用が低減されて接触角が増加したものである。

これらの結果から、接触角に影響を与えるスペクトルをまとめると表 4-9、図 4-26 となる。ここで赤丸点はアルゴンスペクトル、緑丸点は酸素スペクトルを示す。基準位置 0mm において酸素濃度 50%ではアルゴン原子と酸素原子の発光強度比は 0.79 となり、アルゴン原子によるスパッタリングの影響が大きく、酸素原子による酸化作用は進みにくい状態にあると考えられる。

表 4-9 アルゴン・酸素スペクトルの発光分光解析結果

Spectrum	Wavelength [nm]	Emission Intensity	Average Intensity		I_O/I_{Ar}
ArI	738.4	0.26	I_{Ar}	0.68	0.79
	750.4	0.94			
	751.4	0.91			
	763.5	0.55			
	810.3	0.78			
OI	777.1	0.68	I_O	0.54	
	844.6	0.40			

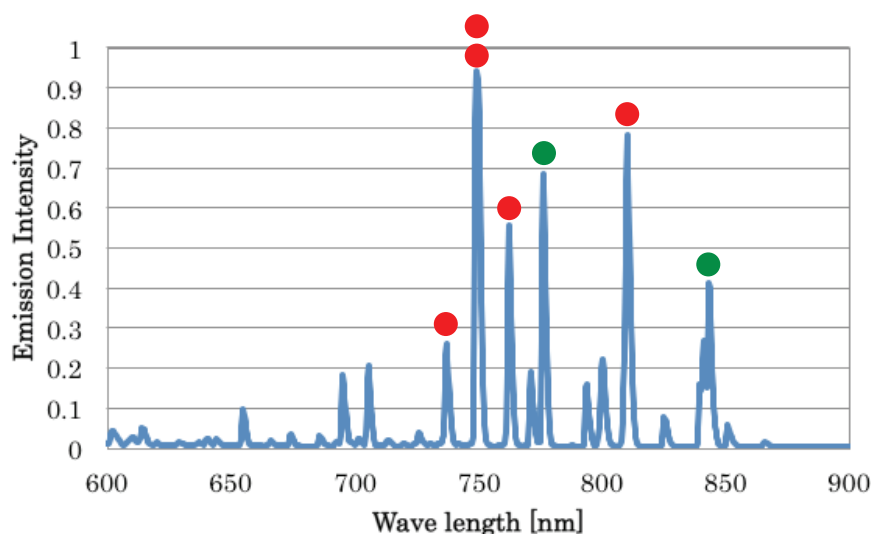
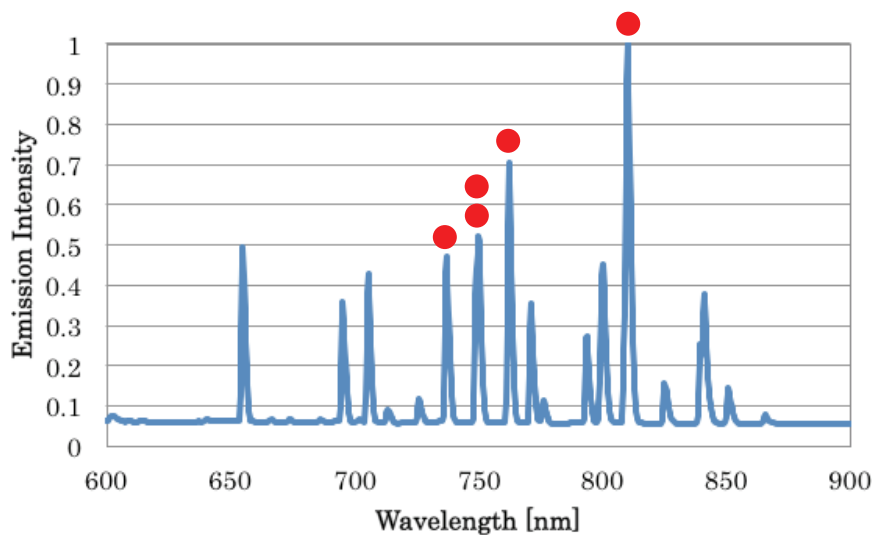


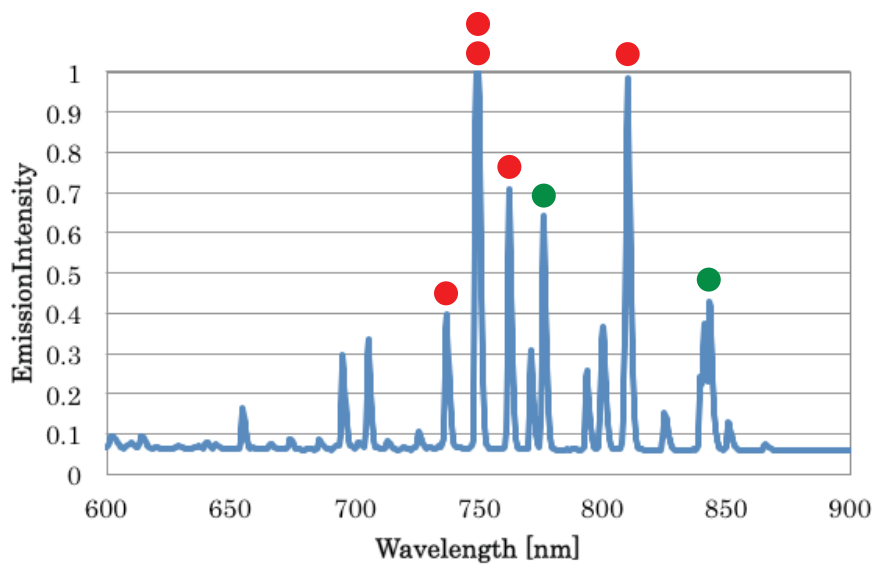
図 4-26 アルゴン・酸素混合気体のプラズマの発光強度分布

4.4.10 酸素濃度変化による銅板表面の接触角への影響

図 4-27 に高さ 0mm における各酸素濃度のスペクトル, 表 4-10 にこのときのスペクトルの発光強度比と接触角の変化を示す。

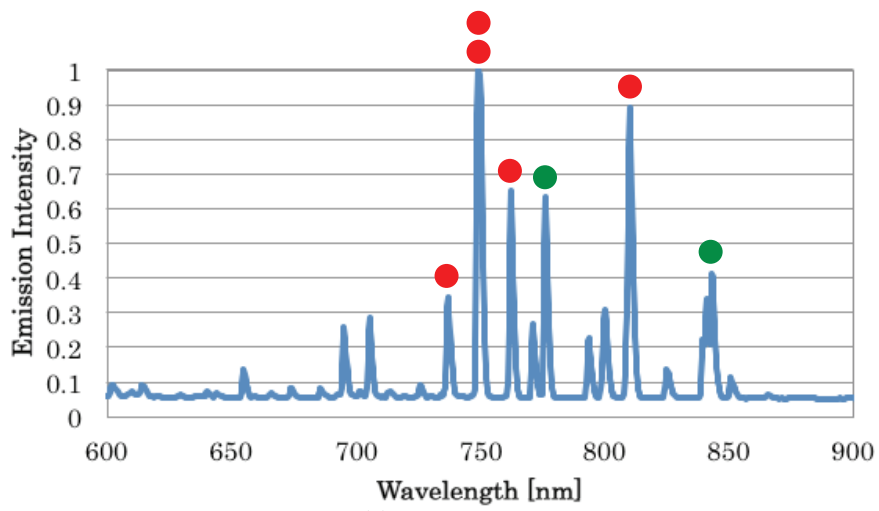


(a) 酸素濃度 0%

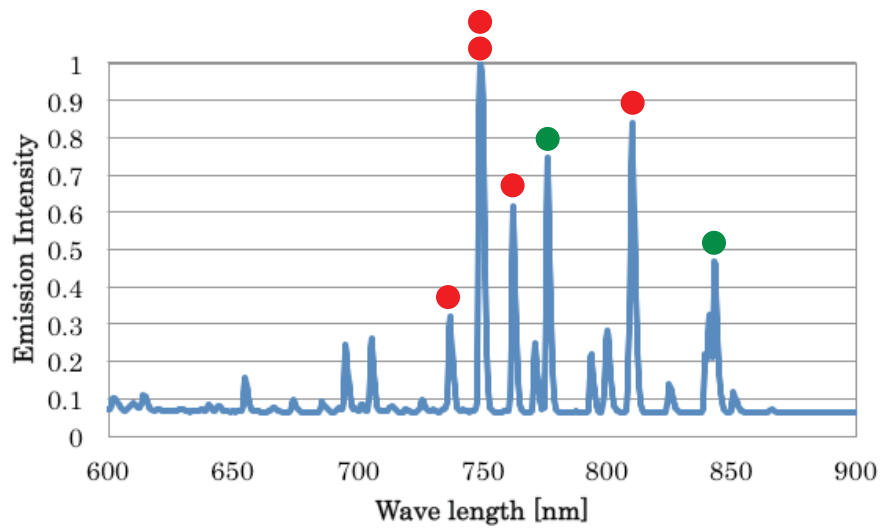


(b) 酸素濃度 25%

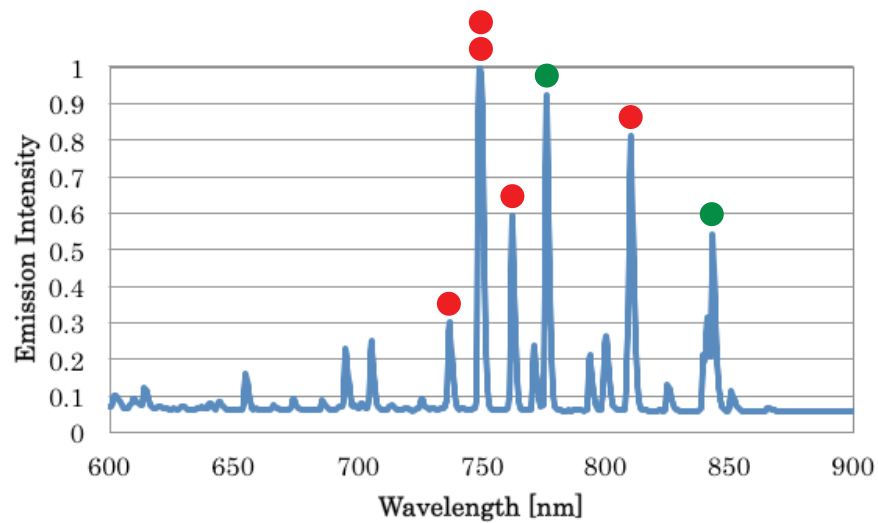
図 4-27 各酸素濃度におけるスペクトル (続く)



(c) 酸素濃度 37.5%

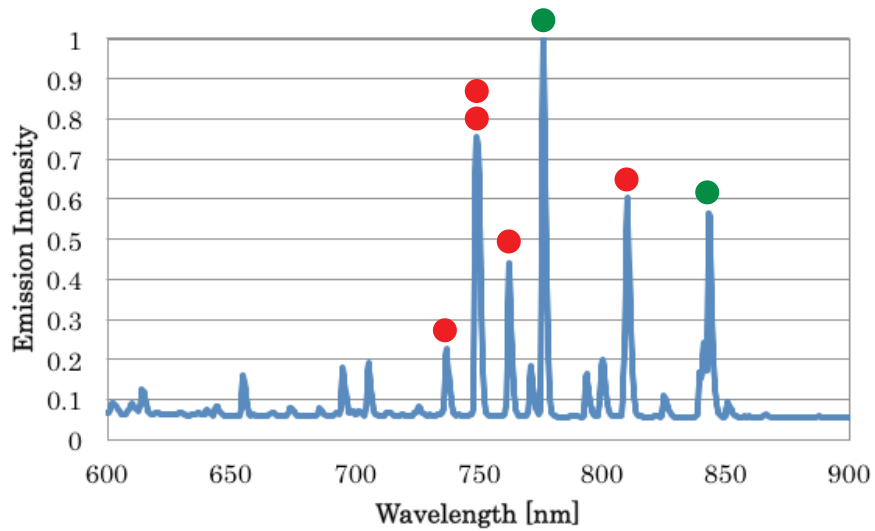


(d) 酸素濃度 50%

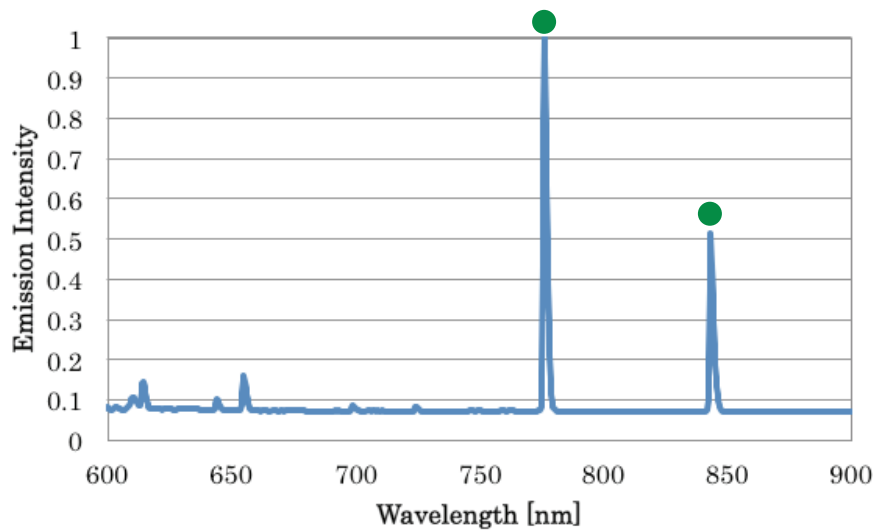


(e) 酸素濃度 62.5%

図 4-27 各酸素濃度におけるスペクトル (続く)



(f) 酸素濃度 75%



(g) 酸素濃度 100%

図 4-27 各酸素濃度におけるスペクトル

表 4-10 スペクトルの発光強度比と接触角

Mole fraction of O ₂ [%]	I _{Ar}	I _O	I _O /I _{Ar}	Contact angle
0	0.63	0.11	0.18	31.96
25	0.81	0.53	0.65	25.47
37.5	0.77	0.52	0.67	20.82
50	0.75	0.60	0.80	18.46
62.5	0.74	0.73	0.99	15.42
75	0.55	0.78	1.42	13.00
100	0.07	0.76	10.28	5.67

酸素濃度を増加させるほどアルゴンスペクトルの発光強度は減少し、酸素スペクトルの発光強度は増加していくことがわかる。また発光強度比が増加するほど接触角が減少し、酸素スペクトルの影響が強くなるにつれて接触角が減少することがわかる。これは 4.4.2 項で示した通り酸素プラズマの方が接触角に与える影響が大きいことから示される。

4.5 第4章のまとめ

表面波プラズマを用いて銅板の表面改質を行い、以下の知見を得た。

- (1) 酸素プラズマを照射した銅板を、X線回折装置を用いて解析を行った結果、酸化銅(CuO , Cu_2O)の存在が確かめられた。
- (2) アルゴン原子による銅板表面へのスパッタリング効果、および酸素原子による銅板表面への酸化効果を確認した。またアルゴン原子と酸素原子の相互作用については、アルゴン原子のスパッタリングによって酸化作用が抑制されることがわかった。
- (3) 分光計測によって得られたスペクトルの酸素スペクトルとアルゴンスペクトルの比である発光強度比を用いて銅板表面への酸化およびスパッタリングの影響を規定し、プラズマの酸素濃度を変化させることによる銅板表面への影響を確認した。

また、表面波プラズマ装置を用いて表面波プラズマの空間特性を調べ、以下の知見を得た。

- (4) 表面波プラズマは発生源である石英板付近の電子励起温度が最も高く、石英板から離れるにつれて減少し、本研究においては石英板から70mm以上ではほぼ均一になっている。
- (5) スペクトルによって高さ方向の発光強度分布は異なり、これは各スペクトルの遷移確率の違いによることがわかった。
- (6) 石英板から56mmの位置まで発光強度は減少し、それより下方に向かって発光強度が上昇する。この発光強度の減少は電界密度の減少によるものであり、発光強度の上昇はチャンバ内の原子および分子の密度分布から確認した。
- (7) 水平方向の発光強度分布はCFDによる電磁界シミュレーションと同様の傾向を示し、表面波プラズマのモードを確認した。

参考文献

- [1] 長田善仁, 低温プラズマ材料化学, 産業図書株式会社, 2002
- [2] 神藤正士, 表面波とプラズマ生成—概論—, プラズマ・核融合学会誌, 第 72 巻, 1996,
- [3] 永津雅章, 菅井秀郎, 表面波プラズマ, プラズマ・核融合学会誌,
第 74 巻, 1998, pp.479-490
- [4] 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会, マイクロ波プラズマの技術, 2003
- [5] Takao, Y., Ono, K., Takahashi, K., Eriguchi, K., Plasma Diagnostics and Thrust
Performance Analysis of a Microwave Excited Microplasma Thruster, Journal of Applied
Physics, 45(2006), pp. 8235-8240.
- [6] Garcia, M. C., Rodero, A., Sola, A., Gamero, A., Spectroscopic study of a stationary
surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure, Spectrochimica Acta
Part B, 55 (2000), pp.1733-1745.
- [7] Lao, C., Gamero, A., Sola, A., et al: Populations of excited atomic states along surface wave
plasma columns at low and intermediate pressure, Journal of Applied Physics, 1 JUNE
(2000), pp.7652-7659.
- [8] Standaert, T. E. F. M., Matsuo, P. J., Li, X., Oehrlein, G. S., et al: High-density plasma
patterning of low dielectric constant polymers, J. Vac. Sci. Technol., A **19**(2) (2001),
pp.435-446.
- [9] Siddhartha, P., Demetre, J. E. and Lee, C.: Anisotropic etching of polymer films by high
energy oxygen atom neutral beams, J. Vac. Sci. Technol., A**19** (2) (2001), pp.398-404.
- [10] 小野周, 表面張力, 共立出版, 1980, pp.64, 71.
- [11] Barrow, G. M., 物理化学, 第 2 版, 東京化学同人, 1975, pp.545-548.
- [12] 金原繁, スパッタリング現象, 東京大学出版, 1985, pp.183-185.
- [14] 久保田弘敏, 鈴木宏二郎, 綿貫忠晴, 宇宙飛行体の熱力学, 東京大学出版社, 2002
- [15] 久保輝一郎, 粉体—理論と応用, 丸善, 1979, pp.94.

第5章 プラズマプロセスから見た表面波プラズマの流体特性

5.1 緒言

プラズマの中でも「低温プラズマ」と呼ばれる熱的に平衡でないプラズマは、電離によって生じた電子のみが高いエネルギーを有しているため、成膜やエッチング、表面処理といった様々なプラズマプロセスにおいて、熱に弱い有機材料や生物試料に対しても適用が可能である[1]。このことから低温プラズマを用いたプロセスは、半導体以外の他分野への応用も近年大きな広がりを見せ、平面ディスプレイ、薄膜太陽電池、有害ガス処理といった先端産業の発展に必要なものとして、現代の産業を支える基幹技術の一つとなっている。

半導体デバイスの更なる微細化や生体・医療分野への応用をはじめ、プラズマプロセスの今後の適用範囲の広がりを考えると、これまで以上に制御されたプロセス技術が求められることは明らかである[2]。低温プラズマの各パラメータは、処理を行うチャンバ構造を含めたプラズマの励起手法に強く依存しており、また各プロセスの結果は生成したプラズマの制御に起因するところが大きい。しかしながらプラズマ自体の状態やチャンバ内の気流に関しては、未だ不明瞭な点が多く、各プロセスに対して適切なプラズマの生成および制御は実現できていない。

前章までに実際の産業において用いられることの多い比較的大型の誘電体を有する表面波プラズマについて、また銅板やシリコンチップに対するアルゴンや酸素を作動気体とするプラズマプロセスに関して、プラズマそのものの特性とプロセス結果の詳細について調査した。その結果、個別の実験環境や実験条件におけるプラズマパラメータや処理結果の分布については一定の成果を得られたが、チャンバ内の気流解析や後の章で述べるプラズマのモデル化の観点からは、実験系の複雑さから精度の高い解析が困難となることが懸念される。

そこで本章では、チャンバ構造やガス導入経路等をより簡便に解析可能となるよう実験系を変更し、表面波プラズマ (SWP) による表面処理プロセスにおいて処理対象物 (銅板) 表面の濡れ性とプロセスチャンバ内の気流特性およびプラズマパラメータ (本章では電子励起温度) の関係について調査する。

5.2 実験装置

本研究で用いる実験装置は、減圧プラズマ励起源を備えたチャンバと、発生したプラズマを光学的に計測するシステムにより構成されている (図 5-1)。プラズマ励起のエネルギー源としてマイクロ波を、プラズマ化させる気体として酸素およびアルゴンを用い、発生した低温プラズマを計測するシステムとして、カセ

グレイン光学系と分光器を組み合わせたものを備えている。

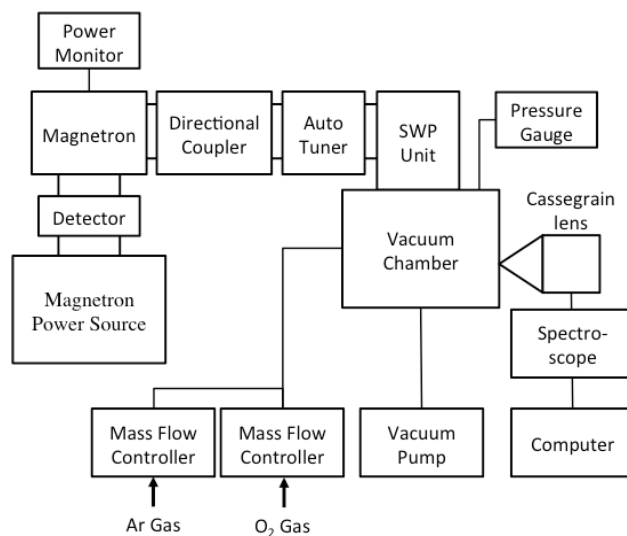


図 5-1 減圧プラズマ実験装置

5.2.1 表面波プラズマ励起装置

実験においては、アルゴンおよび酸素の流量をマスフローコントローラで調整し、マイクロ波のエネルギーにより励起された表面波プラズマを、カセグレン光学系を組合せた分光器を用いて計測する。実験装置を図 5-2 に示す。

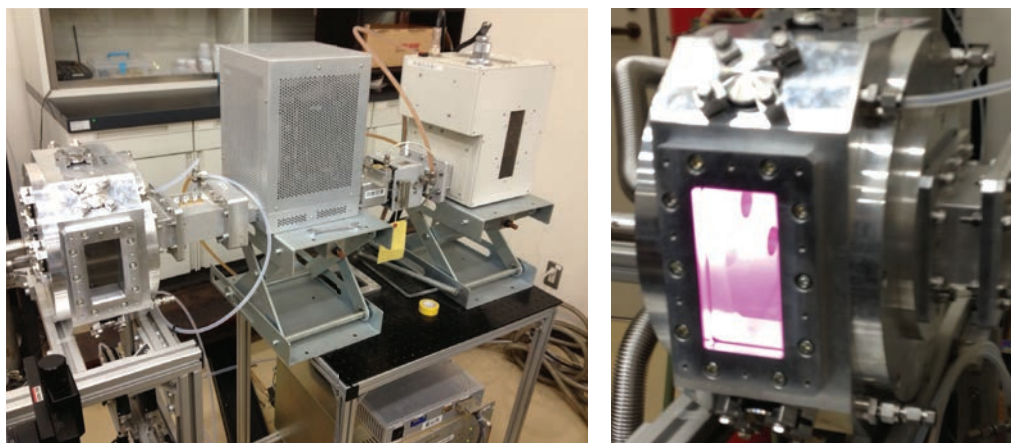


図 5-2 表面波プラズマ励起装置

5.2.2 マグネトロン

図 5-3 は本研究で用いるマグネトロンである。出力制御範囲は 0~3kW の連続可変、1 次側入力電源に交流 200V を用いて 2.45GHz のマイクロ波を発生させる。ま

た図 5-4 はマグネトロンを駆動させる制御電源である。



図 5-3 マグネトロン



図 5-4 マグネトロン用電源

5.2.3 方向性結合機, アイソレータ

図5-5に示す方向性結合器は, 入射電力と反射電力をそれぞれ個別に測定するものである. 反射電力は, マグネトロンを保護するためアイソレータを介してダミーロードから放熱される.

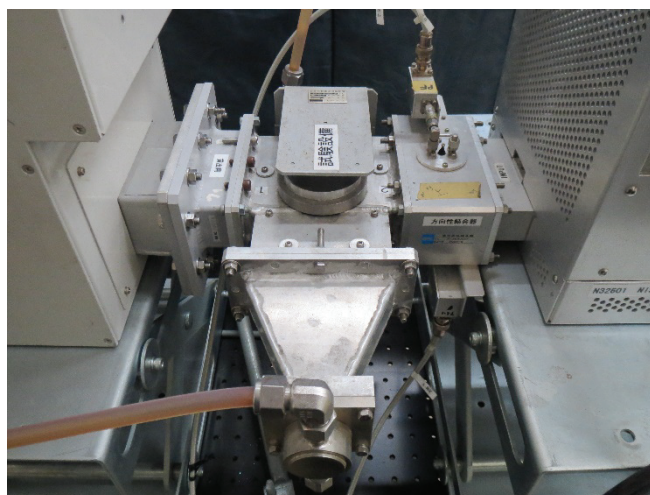


図 5-5 方向性結合機とアイソレータ

5.2.4 オートチューナ

図 5-6 に示すオートチューナは, プラズマで反射される電力を小さくし(定在波比 1.2 以下) 電力効率を向上させることと, 反射電力によるマグネトロンへのダメージを軽減させる装置である.

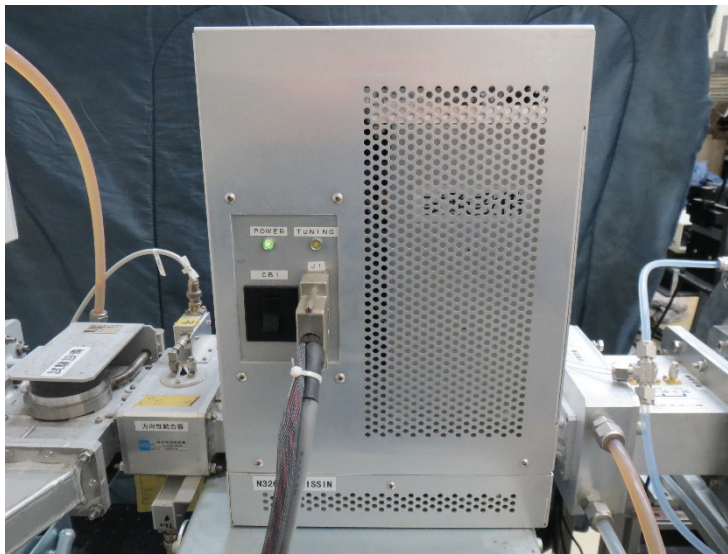


図 5-6 オートチューナ

5.2.5 分光器, カセグレン光学系

図 5-7 に示す分光器は測定波長 $\lambda=338\sim 1029\text{nm}$, 分解能 $\Delta\lambda=0.3\text{nm}$ である. データ採取には Ocean optics 社, USB2000 を用いた. この分光器を図 5-8 に示すカセグレン光学系に搭載し計測を行った. カセグレン光学系とは, 主鏡と呼ばれる凹面鏡と副鏡と呼ばれる凸面鏡との 2 回反射で結像するものである. 凹面鏡と凸面鏡の曲率半径を同じにすることで, 球面収差を無くすることができる. また色収差が無く, 光路の中心を通る発光の影響が無い, 全長が焦点距離に対して著しく短くなるという特徴を持つ.



図 5-7 分光器

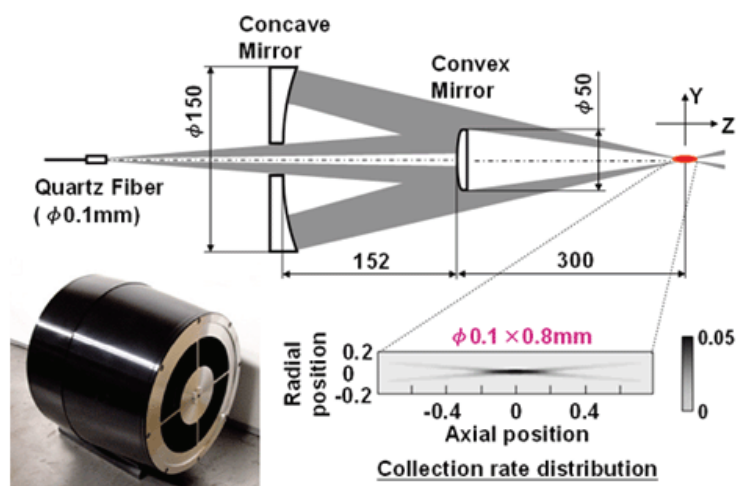


図 5-8 カセグレン光学系

5.2.6 トラバース装置

図 5-9(a)に示すトラバース装置は、カセグレンレンズを 3 軸方向に図 5-9(b)のリモコン (SURUGA SEIKI D212) でステッピングモーター X, Y 軸 (VEXTA PK569NAW), Z 軸 (VEXTA A4967-9215K) を移動させることができる。移動間隔は最小 0.01mm で設定可能である。

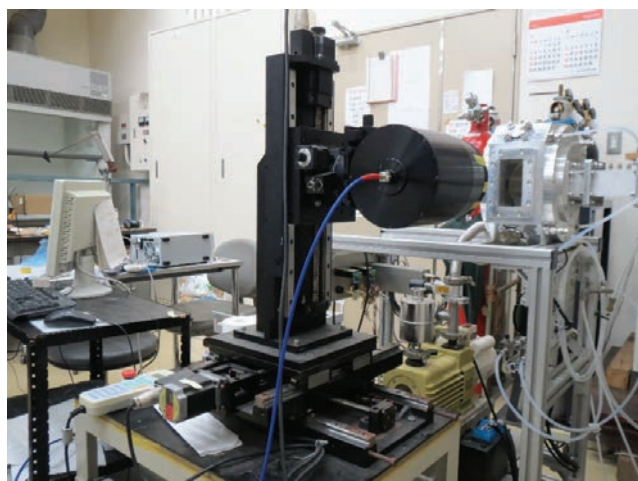


図 5-9(a) トラバース装置



図 5-9(b) リモコン

5.2.7 チャンバ

図 5-10 に示すチャンバは、開閉窓、スペクトル計測用石英ガラス窓をもつテストセクションである。

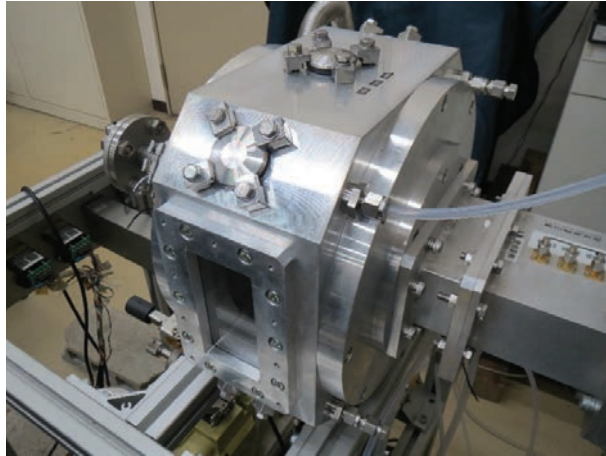


図 5-10 チャンバ

5.2.8 スロットアンテナ

図 5-11 に示すスロットアンテナは導体板(アルミニウム製)に切り欠きを設け、電波を放射させる磁流源アンテナである。スロットアンテナを用いることで高密度なプラズマを容易に生成することができる。スロットアンテナの特徴は以下の通りである。

1. スロットアンテナの長さ方向に対して垂直方向にプラズマは広がる。
2. スロットアンテナを導波管端部に設置することでプラズマを広げられる。
3. スロットアンテナの幅を調整することでプラズマの均一性が改善できる[3]。

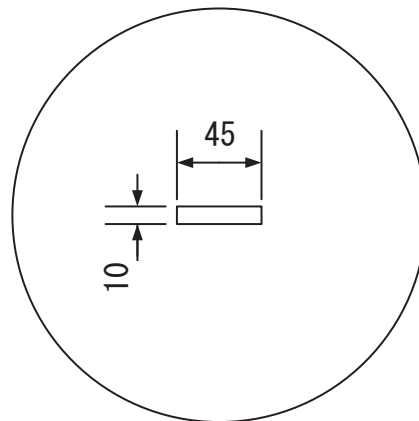


図 5-11 スロットアンテナ

5.3 実験方法および実験条件

5.3.1 実験方法

油回転ポンプを用いて減圧したチャンバ内に、マスフローコントローラにより流量制御した酸素とアルゴンの混合気体を導入する。ここへマグネトロンから発振された 2.45GHz のマイクロ波を入射し、誘電体である石英板表面に表面波プラ

ズマを生成させた。チャンバ内には試料支持台を設置し、その上に置いた複数の銅板をプラズマにより処理した後、純水を用いて銅板表面と液滴との接触角を測定した。図 5-12 はチャンバを上方から見た際の模式図であるが、本実験ではチャンバ内気流の対称性を考慮して、試料支持台に図に示す 4 点に銅板を設置した。またプラズマの発光については、試料支持台上の各測定箇所（1）の鉛直上方 1mm, 5mm, 10mm, 15mm, 30mm の位置で、カセグレン光学系と分光器を用いて計測を行った。

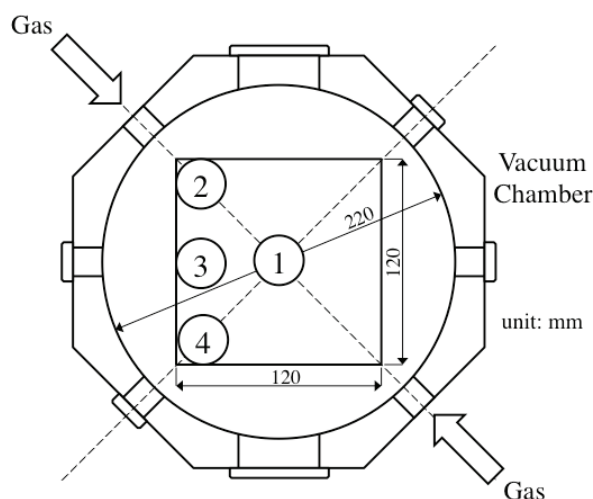


図 5-12 測定箇所

チャンバ内気流の挙動については、流れの数値シミュレーション(CFD)により解析を行い、また誘電体近傍での電力損失分布については、電磁界シミュレータを用いて計算を実施した。なお CFD 解析ではプラズマ化の影響は小さいと仮定し、考慮していない。

5.3.2 実験条件

本実験における各設定条件を表5-1に示す。

表 5-1 実験条件

Microwave power	500W
Gas flow Ar:O ₂	Condition 1 350sccm : 50sccm
	Condition 2 300sccm : 100sccm
	Condition 3 200sccm : 200sccm
	Condition 4 100sccm : 300sccm
	Condition 5 50sccm : 350sccm
Plasma exposure time	15sec, 30sec, 60sec, 120sec

マイクロ波の投入電力を500W, チャンバに導入するガスの総流量を400sccmに固定し, 各条件においてアルゴンと酸素の流量配分を変化させた. これらの数値は, 予備実験において表面波プラズマが安定して励起される条件を採用した. 銅板に対するプラズマ照射時間は15秒, 30秒, 60秒, 120秒の4通りとし, それぞれの条件において各測定箇所を設置した銅板表面の接触角を測定した. なお, プラズマ照射前の銅板表面の接触角は80° である.

5.4 実験結果と考察

5.4.1 プラズマ照射時間と接触角

図5-13に各実験条件における銅板表面の接触角の推移を示す.

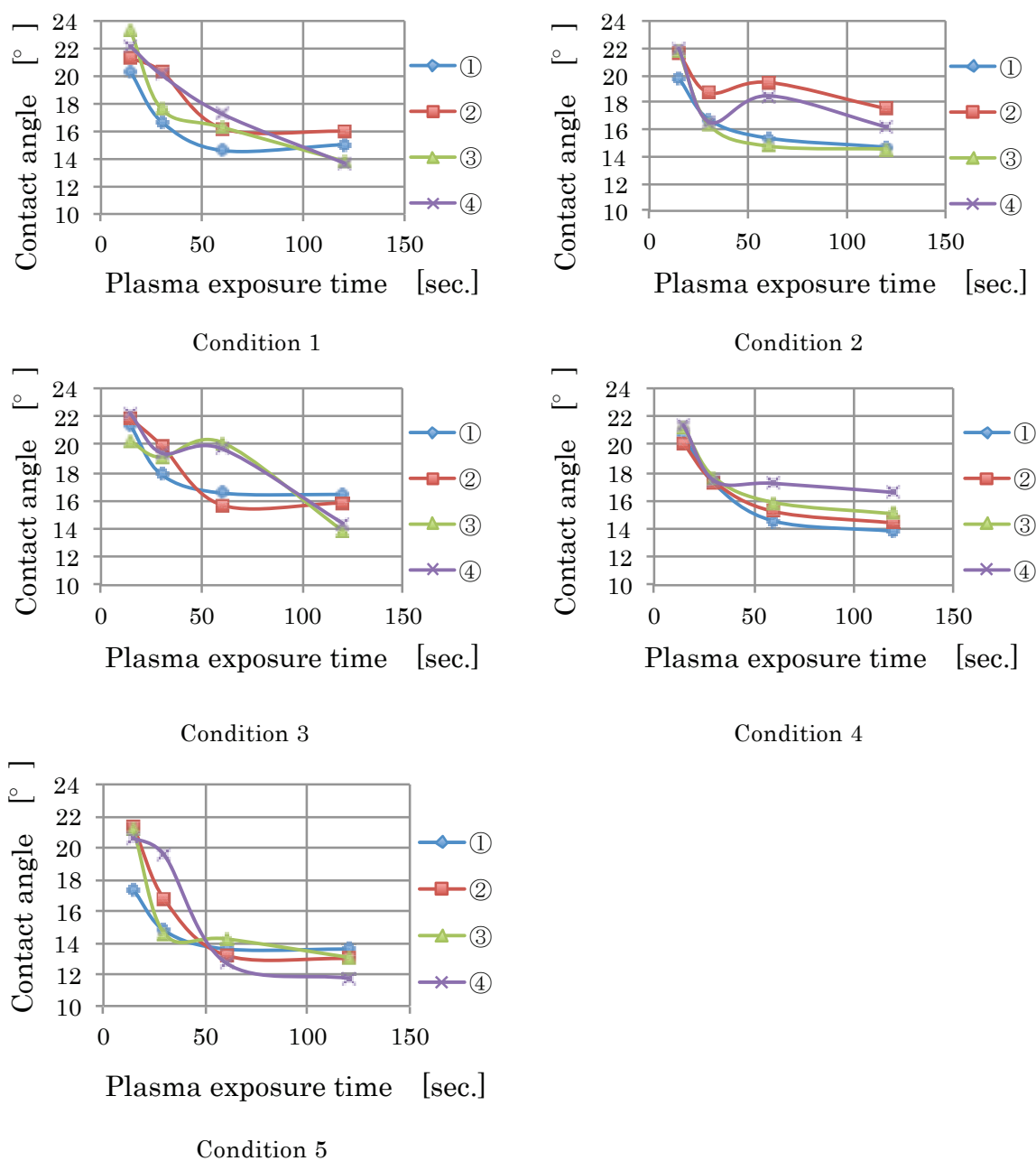


図 5-13 各実験条件における接触角の推移

この結果から、各測定点での接触角は概ねプラズマの照射時間が長くなるにつれて減少していることが分かる。ただし条件2および3については、プラズマ照射時間が30秒から60秒の間で、接触角の値が一時的に増加しているケースが見られる。酸素プラズマは対象物表面を酸化させ、アルゴンプラズマは対象物表面の物理的形狀を変化させるもの（スパッタリング）であるが、いずれの処理も接触角を減少させる方向に作用する。しかし、両者の処理が同時に行われると、酸素プラズマによって生成された表面酸化膜がアルゴンプラズマによって除去されたり、アルゴンプラズマによって形成された表面の微細な凹凸が酸素プラズマによる酸化膜で覆われたりして、どのプラズマの効果が支配的であるか判別しにくい状況となる。したがって条件2や3のような各ガスの流量配分が比較的近い条件では、接触角の経時的推移が不安定となり、条件1, 4, 5といった一方のガスの流量配分が大きい条件では、それぞれのガスの効果が支配的、すなわち接触角は処理時間に伴って減少するものと考えられる。

5.4.2 接触角とチャンバ内の気流解析

図5-14は各測定点において接触角の変化を示したものである。また図5-15に試料支持台直上の気体密度 ρ と鉛直下方向の速度 u の積 ρu の分布を計算したものを示す。

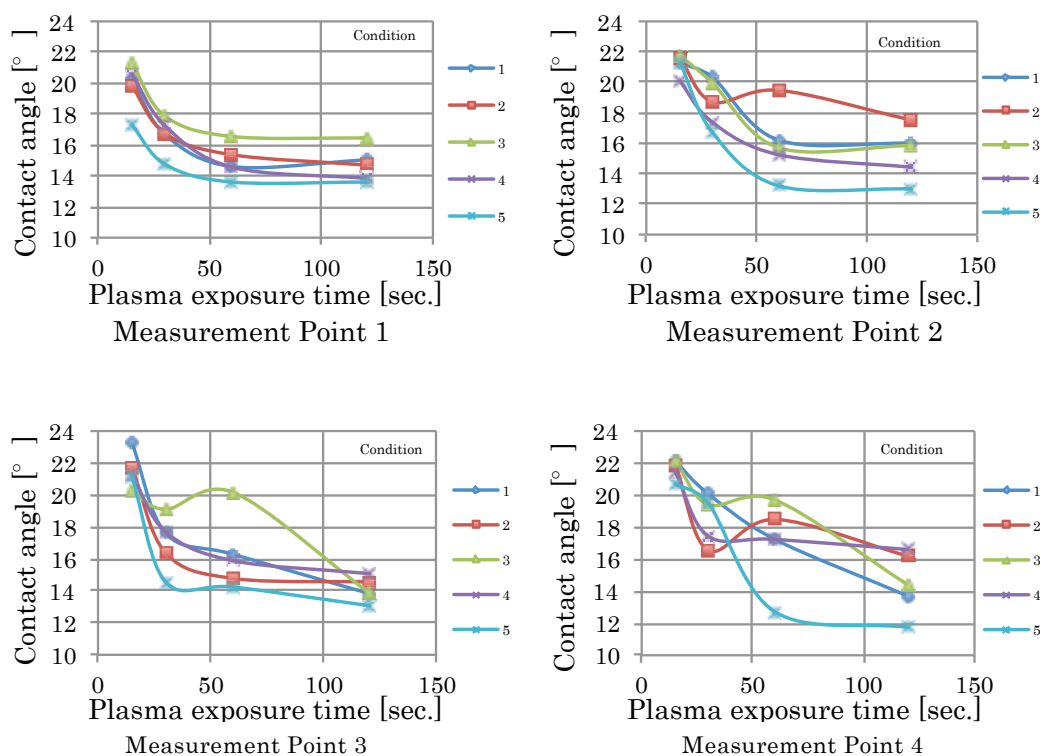


図 5-14 各測定箇所における接触角の推移

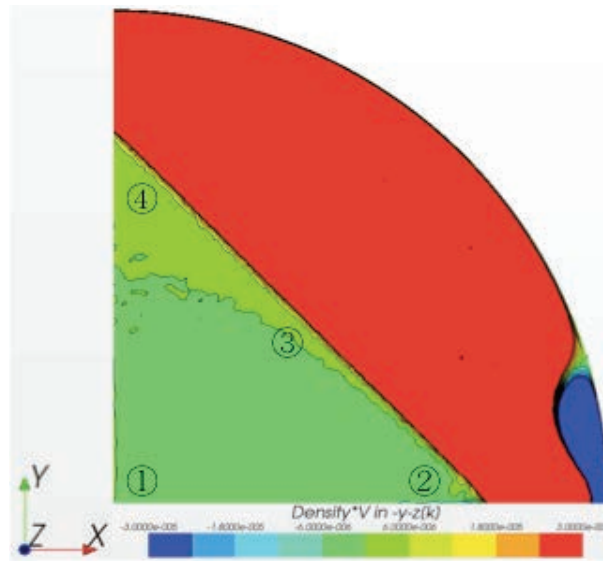


図 5-15 気体密度と鉛直下方向速度成分の積の分布

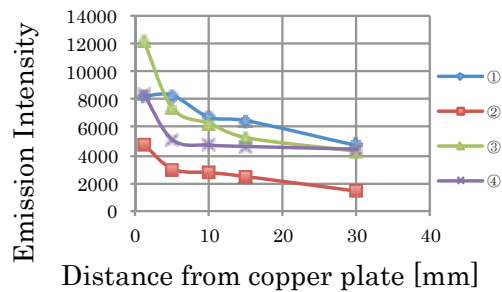
図5-14をみると、①においてはガスの流量配分に関わらず、接触角の推移の傾向がほぼ一定となっている。図5-15から分かるとおり、①における気体密度と流速の鉛直下方向成分の積は周辺に比べて小さく、この場所でのアルゴンによるスパッタ効果は低いものと思われる。よって①ではガスの流量配分とは無関係に、酸素プラズマによる酸化効果が支配的であると考えられ、このことから①での接触角推移とガス流量配分との間には関係性が無いと考えられる。

また図5-15からは、④における気体密度と流速の鉛直下方向成分の積が、各測定点のなかで最も大きくなっていることが読み取れる。すなわち④においては、アルゴンプラズマによるスパッタ効果と酸素プラズマによる酸化効果、それぞれの効果が顕著に現れやすくなる。ここで表5-1に示されるように、アルゴンプラズマの効果が支配的であると考えられる条件1においては、接触角は比較的緩やかに減少し、酸素プラズマの効果が支配的であると考えられる条件5においては、接触角はプラズマ照射開始時より急激に減少し、最終的に到達する接触角の値も他に比べて小さくなっていることに注目すれば、条件2や3のような、どのガスの効果が支配的であるか判然としない条件については、「プラズマ照射当初は酸素プラズマにより処理対象物表面に酸化膜が形成され接触角が減少、続いてアルゴンプラズマにより酸化膜が除去されて一時的に接触角が増大し、その後は酸素プラズマとアルゴンプラズマ、それぞれの効果により接触角が漸減していく」というメカニズムを推測することができ、これが上述の「接触角の経時的推移の不安定性」の理由と考

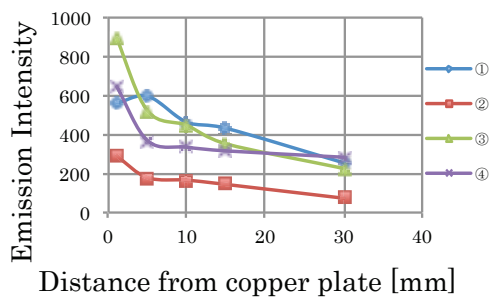
えられる。

5.4.3 プラズマ発光強度分布

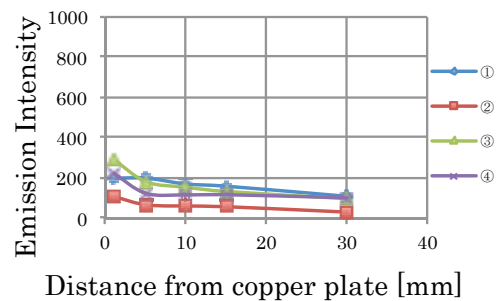
各条件において、プラズマ全体、アルゴンのみ、酸素のみ、それぞれの発光強度を求めたものが図5-16（条件2）、図5-17（条件4）、図5-18（条件5）である。なおアルゴンのみ、酸素のみの発光強度については、それぞれの代表波長（アルゴン：763.5106nm, 794.8176nm, 801.4786nm, 811.5311nm, 826.4522nm, 842.4648nm, 852.1442nm, 912.2967nm, 酸素：777.417nm, 844.636nm, 926.601）での発光強度を合計することで算出している。



Entire plasma



Argon plasma



Oxygen plasma

図 5-16 プラズマ発光強度分布（実験条件②）

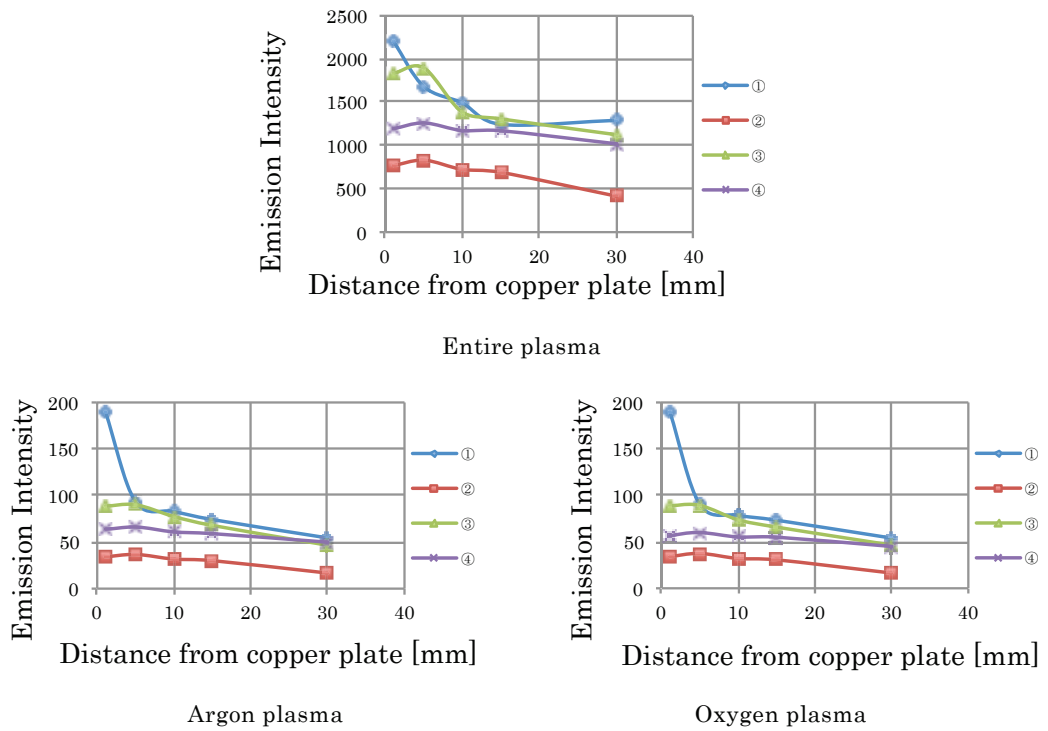


図 5-17 プラズマ発光強度分布 (実験条件④)

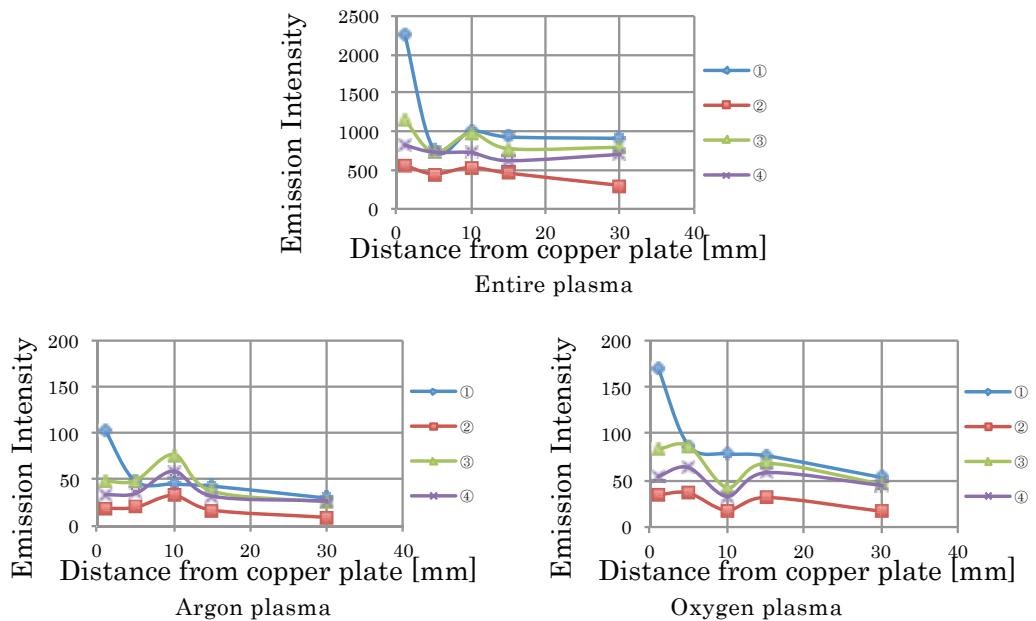


図 5-18 プラズマ発光強度分布 (実験条件⑤)

これらの結果をみると、条件2および4 (図5-16と図5-17) については、縦軸の数値は異なるものの、各条件においてプラズマ全体、アルゴンのみ、酸素のみの各グラフの発光強度の推移はほぼ同一の傾向を取っていることがわかる。これは、チャンバ内のそれぞれの位置で、アルゴンと酸素、その他のガスが、投入されたマイク

ロ波のエネルギーを同じ割合で消費していることを示している。したがって、プラズマ処理の効果は「各位置でのエネルギーの消費量」と「どの場所に何のガスがどの程度存在しているか」すなわち、発光強度分布とチャンバ構造を含めた気流特性によって決定されるということになり、局所分光計測による発光強度分布とチャンバ内の流体解析によって、プラズマプロセスを制御できる可能性を示唆している。なお条件5（図5-18）については他の条件ほどには傾向の一致が見られないが、これは酸素リッチであることによるプラズマ励起の不安定性に起因するものであると考えられる。一方、酸素リッチである条件4のグラフと比較すると、発光強度の測定位置依存、発光強度推移の傾向等、一定の特性を示すと思われる結果となっており、今後更に詳細な実験を行うことで明らかにしたいと考えている。

5.5 電力損失密度と電子励起温度

図5-19は誘電体（石英版）近傍の電力損失密度分布の計算結果であり、密度の大きい箇所では気体の電離が進んでいると考えられる。また表5-2は、実験条件②～④における局所分光計測結果から算出した電子励起温度とプラズマ発光強度である。発光強度については酸素およびアルゴンの代表波長を用いて計算した。

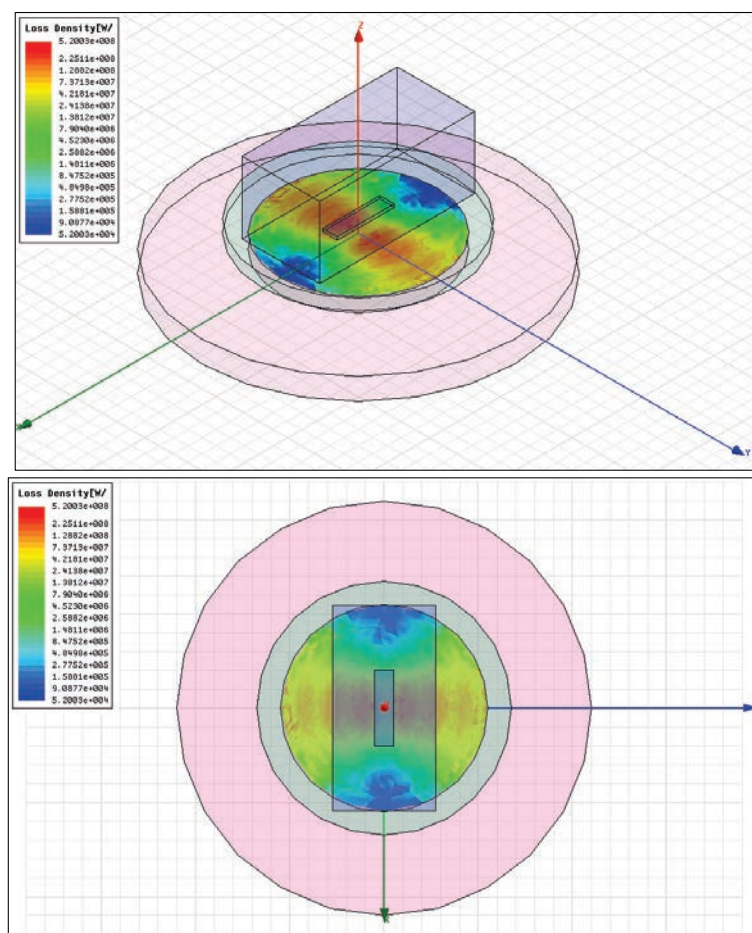


図 5-19 電力損失密度

表 5-2 電子励起温度とプラズマ発光強度

条件②

	電子励起温度 [K]		プラズマ発光強度		
	O ₂	Ar	Bulk	O ₂	Ar
①	3904.77	7383.66	1569.30	76.64	73.63
②	3970.48	7066.45	617.88	27.56	27.62
③	3948.23	6954.54	1411.56	70.39	68.32
④	3946.84	6857.58	1141.15	56.61	54.69

条件③

	電子励起温度 [K]		プラズマ発光強度		
	O ₂	Ar	Bulk	O ₂	Ar
①	3992.27	6350.73	6456.67	165.53	468.65
②	3940.57	6619.53	2176.37	51.50	139.26
③	3956.83	6349.82	5976.04	150.18	438.82
④	3963.34	6562.92	4766.51	120.74	348.90

条件④

	電子励起温度 [K]		プラズマ発光強度		
	O ₂	Ar	Bulk	O ₂	Ar
①	3869.51	6595.08	2797.17	90.74	90.74
②	3811.60	6590.05	1268.73	43.08	43.08
③	3878.74	6474.76	2597.93	87.95	87.95
④	4002.16	6708.04	2186.86	71.86	71.86

図 5-19 をみると、誘電体直下では電力損失は均一ではなく、励起されるプラズマの処理能力にもばらつきがあることが予想される。しかしながらこのことは今回の実験結果に影響を及ぼしているようには見受けられない。その理由は、シミュレーションで得られた電力損失分布と銅板表面の接触角に直接的な相関関係が

認められず、またシミュレーションでは誘電体下面から鉛直下方向に約 15mm 以上の位置では電力損失がほぼ見られなくなり、それより下方においてはプラズマ処理の空間的差異は、流れに依存する割合が大きくなると考えられるからである。また表 5-2 からは、各条件での電子励起温度の値やプラズマ発光強度と接触角との間に相関を見いだすことができなかった。これらについては、チャンバ内のプラズマの詳細を研究することによってより定量的な議論が可能になると考えられ、銅板表面の詳細な形状解析等と併せて、今後の課題である。

5.6 第 5 章のまとめ

本章ではマイクロ波励起表面波プラズマを用いて銅板表面へのプラズマ処理を行い、純水液滴の接触角に対するチャンバ内の気体の挙動の影響について検討した。その結果、酸素プラズマによる酸化効果が支配的なプロセスではチャンバ内の気体の移動距離が、またアルゴンプラズマによるスパッタ効果が支配的なプロセスではチャンバ内の局所的な気体速度と密度が、それぞれ銅板の表面の濡れ特性に影響を及ぼしていることが分かった。アルゴンガスによる表面波プラズマの電子密度計測および分光計測によって得られた知見を以下に示す。

1. プラズマプロセスの結果はプラズマ化する気体の流量配分に依存し、流量比率の大きい気体による効果が支配的となる。一方、各気体の流量比率が比較的近い場合には、プロセス結果の推移は複雑なものとなる。本研究においてはアルゴンプラズマと酸素プラズマそれぞれの効果により、銅板表面の接触角は増減しながら漸減した。
2. チャンバ内の気流を解析することにより、アルゴン・酸素混合気体のプラズマによる表面改質の詳細を検討した。すなわち、酸素プラズマにより形成された酸化膜はアルゴンプラズマにより除去され、銅板表面の接触角は一時的に増加するという経時的推移のメカニズムを推測する事ができた。
3. プラズマの発光強度を調査し、プラズマに与えられるエネルギーの局所的な分布を明らかにした。これによりチャンバ内での気体数密度とエネルギーそれぞれの分布からプロセスを制御できる可能性を示唆した。
4. チャンバ内気流のプロセス結果への影響が認められる一方で、表面波プラズマの誘電体近傍の電力損失密度とプロセスの結果には相関が見られないことが明らかになった。

参考文献

- [1] T.Katsuta: Experiment of Oxidation film formation on a copper sheet by surface wave plasma flow (Faculty of engineering, Tottori university, graduation thesis 2008).
- [2] M.Shinohara, H.Fujiyama,: J. Plasma Fusion Res. Vol.83, No.12 (2007), p.935.
- [3] 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会, マイクロ波プラズマの技術, 2003

第6章 プラズマ電子密度および電子励起温度とチャンバ内気流特性

6.1 緒言

プラズマを用いたプロセスは、ナノテクなどを利用する先端産業に欠かせない基盤技術になっている。その代表的なプロセスである薄膜のCVDやエッチングには、多くの場合、高周波放電による容量結合プラズマや誘導結合プラズマが使われている。しかし、各プロセスにおける微細加工性や均一性が高いレベルで求められるようになった結果、その高周波プラズマ技術が限界にきている分野も少なくない。無磁場において電磁波を高密度プラズマに照射すると、高密度・低電子温度の大面积表面波プラズマを容易に生成できるため、材料開発プロセスや生産性向上の観点から大変興味深い。しかし、プロセスの安定性や制御性については、より一層の改善が望まれる課題も残っている[1]。その一つとして、プラズマ特性の空間分布とチャンバ内気流との関係、およびそのプラズマによるプロセスの結果との相関が不明瞭であることがあげられる。

そこで本章では、表面波プラズマについてプラズマ吸収プローブを用いて電子密度分布を、カセグレン光学系を用いた局所分光計測結果から電子励起温度をそれぞれ求め、その結果とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果との関連性について考察した。またプラズマの素過程を考慮した衝突輻射モデル(Collisional radiative model)の、表面波プラズマへの適用可能性についても検討した。

6.2 プラズマパラメータと解析理論

6.2.1 電子密度とプラズマ吸収プローブ

気体が電離することによりプラズマが生じる。この際、分子あるいは原子から離れた電子は単体で存在するが、その数密度をプラズマ電子密度と呼び、単位は個/cm³などで示される[2]。電子密度はプラズマを特徴づける様々なパラメータの中で、最も基本的な物理量であり、重要な知見を与える。本研究では電子密度の計測にプラズマ吸収プローブを使用した。この方法の原理は、微小なマイクロ波信号を周波数掃引しながらプラズマ中に挿入したプローブ先端に送り、そのマイクロ波が共鳴的にプラズマに吸収される周波数を測定して、その値から電子密度を求めるものである。プラズマ吸収プローブの先端は、誘電体チューブの内側が空気、外側がプラズマで満たされており、2つの媒質が接しているとき、その境界面に沿って表面波が伝搬される。

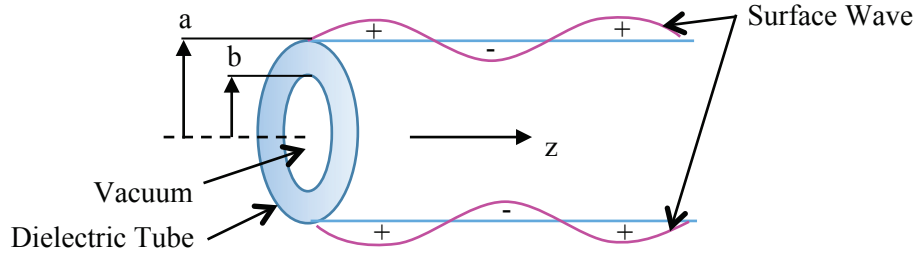


図 6-1 プラズマ中の管状誘電体

図 6-1 のように z 軸に沿う無限に長い誘電体チューブ(外径 $2a$, 内径 $2b$)が均一なプラズマの中にある場合を考えると, 電界強度 $|E|$ が界面 $r=a$ で最大となるような表面波が存在する. この時, 表面波の分散式は次のようになる.

$$\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \frac{1}{\varepsilon_d} = \frac{K_m(\beta a)}{K_m'(\beta a)} \cdot \frac{f \cdot I_m'(\beta a) + g \cdot K_m'(\beta a)}{f \cdot I_m(\beta a) + g \cdot K_m(\beta a)} \quad (6.1)$$

$$f = I_m(\beta a) [\varepsilon_d I_m(\beta b) K_m'(\beta b) - I_m'(\beta b) K_m(\beta b)]$$

$$g = (1 - \varepsilon_d) I_m'(\beta b) I_m(\beta b)$$

I_m : 第 1 種変形ベッセル関数

K_m : 第 2 種変形ベッセル関数

$$\beta = 2\pi/\lambda$$

I_m と K_m は m 次の第 1 種と第 2 種の変形ベッセル関数であり, I_m' と K_m' はそれらの変数による微分を示す. 吸収が起こる規格化周波数 ω/ω_p は, プローブの形状(d , a , b)と材質(ε_d)の関数 F として式(6.1)を解くと次のような式で得られる.

$$\omega/\omega_p = F(d, a, b, \varepsilon_d) \quad (6.2)$$

ω : アンテナに加えた高周波の角周波数

ω_p : 電子プラズマ角周波数

d : アンテナと誘電体の距離

ε_d : 誘電体の比誘電率

図 6-2 は式(6.2)で $a=3\text{mm}$, $b=2\text{mm}$, $\varepsilon_d=3.78$ の場合に, d を関数とした分散曲線を方位角モード数 $m=0, 1, 2, 3$ に対して実線で示したものである. また, 図のプロットは実験値を示しており, 実線の理論曲線とほぼ合うことが示されている.

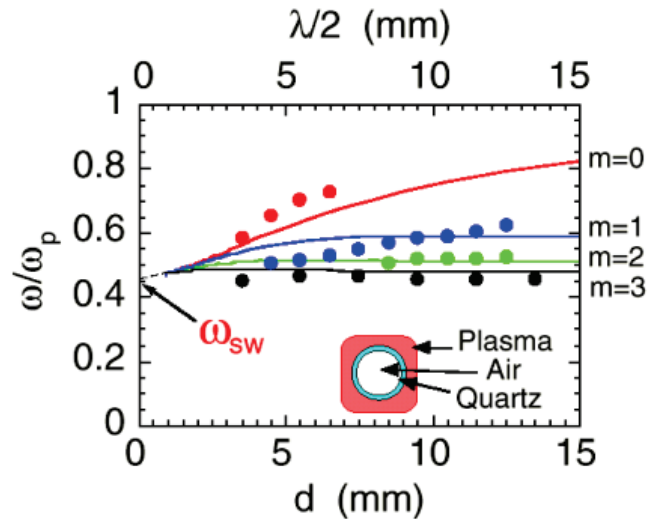


図 6-2 分散曲線

このように、使用したプローブの形状と材質に対し、表面波の分散式(6.1)を解き、図と同様な分散曲線を求める。その曲線から ω/ω_p の値を求め、これに電子プラズマ角周波数 $\omega_p=(e^2 n_e/\epsilon_0 m_e)^{1/2}$ の定義を代入すると電子密度 n_e は次式により得られる。

$$n_e = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 m_e}{e^2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 f_{abs}^2 \quad (6.3)$$

n_e :電子密度[m⁻³]

ϵ_0 :真空の誘電率[F/m]

m_e :電子の質量[kg]

e :電気素量[C]

f_{abs} :吸収周波数[Hz]

吸収周波数 f_{abs} をプラズマ吸収プローブで測定することにより式(6.3)から電子密度を算出することができる[3].

6.2.2 衝突輻射モデル

多価イオンからの発光スペクトルを使ってプラズマの状態を調べるプラズマ分光診断にとって、発光スペクトルとプラズマの状態との関係を調べるための分光モデルは重要な役割を担う。その分光モデルに不可欠なのが原子データである。

q 価の多価イオンの励起状態である上準位 i から下準位 j への遷移による発光スペクトルの強度（単位時間単位体積当たりの光子数）は、上準位 i のポピュレーション $n(i)$ と放射遷移確率 $A(i,j)$ 、イオンの密度 n_q の積、 $n(i)A(i,j)n_q$ で表される。ここではポピュレーションは、イオン 1 個当たりの励起状態 i の存在割合とする。

電子密度の低い希薄なプラズマからの発光スペクトル強度は、コロナモデルと

よばれる簡略化したモデルで記述できる。コロナモデルでは、発光スペクトルの上準位 i のポピュレーションは、基底状態 1 から準位 i への電子衝突励起過程と、準位 i から出る全ての放射遷移過程とが釣り合うとして、

$$C(1, i)n_e n(1) \approx \sum_{k < i} A(i, k)n(i) \quad (6.4)$$

と、近似できる。したがって、発光スペクトル強度は

$$I(i, j) \approx \frac{C(1, i)n_e n(1)A(i, j)n_q}{\sum_k A(i, k)} \quad (6.5)$$

とすることができる。ここで $C(1, i)$ は基底状態 1 から励起状態 i への電子衝突励起速度係数、 n_e は電子密度である。

電子密度が高くなってくると、励起状態間の電子衝突過程等が重要になってくるため、それらを取り入れた衝突輻射モデルが開発され、発光スペクトル強度の評価に用いられている。衝突輻射モデルでは励起状態間の電子衝突励起・脱励起と放射遷移過程、励起状態からの電子衝突電離過程、励起状態への再結合過程等を考慮して、励起状態のポピュレーションの速度方程式を立て、ポピュレーションの時間変化が十分早く緩和するとした準定常状態を仮定した上で、時間変化を 0 (定常状態) としてポピュレーションを求める。典型的な速度方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{dn(i)}{dt} &= \sum_{j < i} C(j, i)n_e n(j) + \sum_{k > i} \{F(k, i)n_e + A(k, i)\}n(k) \\ &\quad - \sum_{k > i} C(i, k)n_e n(i) - \sum_{j < i} \{F(i, j)n_e + A(i, j)\}n(i) \\ &\quad - S(i)n_e n(i) + \{\alpha_{RR}(i) + \alpha_{DR}(i) + \alpha_{TBR}(i)n_e\}n_e n_{q+1}/n_q \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6.6)$$

となる。ここでは準位 i に対し、上にある準位を k 、下にある準位を j とし、 C は電子衝突励起速度係数、 F は電子衝突脱励起速度係数、 S は電子衝突電離速度係数、 A は放射遷移確率、 α_{RR} は放射性再結合速度係数、 α_{DR} は二電子性再結合速度係数、 α_{TBR} は三体再結合速度係数、 n_{q+1} は一つ上の価数 $q+1$ のイオンの基底状態の密度を表す。この速度方程式の中の電子衝突励起・脱励起速度係数、電子衝突電離速度係数、各再結合速度係数は、それぞれの衝突過程の断面積に対し、プラズマ中の電子の速度分布をかけて速度で積分することで求められる、プラズマの電子温度に依存する原子データである。したがって、ポピュレーションは電子温度と密度に依存することになる。励起状態ごとにこのような速度方程式を立て、連立方程式を解くことにより、励起状態のポピュレーションが求められ、発光スペクトル強度を求めることができるようになる。

衝突輻射モデルの構築には式(6.6)に使われる全ての原子データが必要で、多くの励起状態を考慮すると膨大な量となる。また励起状態はどこまでのモデルで扱

うか、微細構造準位は分解されているか、主量子数の大きな準位はどう扱うか、などの仮定や、モデルに用いる原子データがどのような方法で得られているか等、様々な衝突輻射モデルが構築可能である。

そのような衝突輻射モデルにより得られる発光スペクトル強度と電子密度や温度などとの関係の信頼性は、モデルに用いる原子データの信頼性と、モデルにおける仮定の妥当性に依存する。したがって、モデルの妥当性を実験等で検証することは重要である。

6.3 実験機器および実験装置

6.3.1 プラズマ吸収プローブ

プラズマ吸収プローブの計測システムは、誘電体の管と同軸ケーブルおよびネットワークアナライザによって構成されている。図 6-3 はそのシステム例を、図 6-4 は実際に本研究用に製作したプラズマ吸収プローブである。

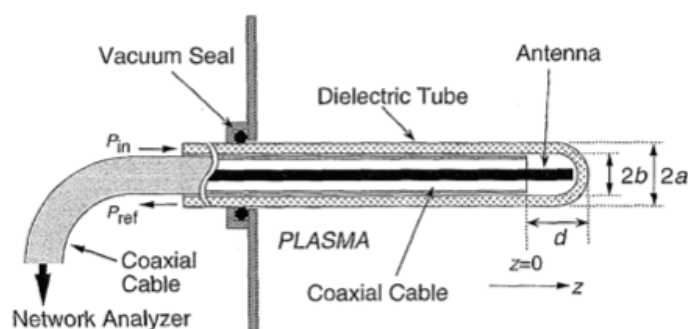


図 6-3 プラズマ吸収プローブの構造



図 6-4 プラズマ吸収プローブ

先端部を封じた細い誘電体チューブ（材質は石英，セラミック等）をプラズマ容器内に挿入する。チューブ内は大気圧であり，その中に外から同軸ケーブルを挿入し，ケーブル先端の中心導体をアンテナとして使用する。このアンテナに，ネ

ネットワークアナライザから 1mW 程度の微小な高周波を、周波数を変化させながら発振し、プローブ先端からプラズマに放射する。プローブ先端部分では周囲の電磁界によってプラズマと誘電体チューブとの界面に表面波が励起されるが、電子密度で決まるある条件を満足する周波数になったとき、プローブ先端に強い定在波が共鳴的に発生し、アンテナから放射された高周波が共鳴的にプラズマに吸収される。その吸収周波数から電子密度を求める[3]。図 6-5 に、吸収スペクトルの測定例を示す。

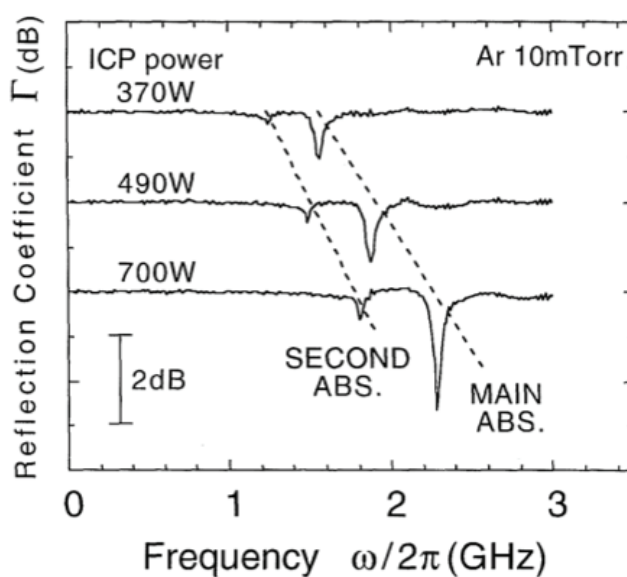


図 6-5 吸収スペクトル

また図 6-6 に示すネットワークアナライザ (8719ET, HP 社) は、アンテナへ入射される高周波とその反射波の比を測定し、その対数值として定義される反射係数を掃引周波数の関数として表示する機能をもつ装置である。



図 6-6 ネットワークアナライザ

6.3.2 実験装置

本実験の装置は、表面波プラズマ励起装置を始め、マイクロ波供給システム、排気系、ガス導入系等、前章の実験で用いたものと同様である。ドライポンプによりチャンバ内圧力を数 Pa 程度まで減圧し、そこに作動気体としてアルゴンガスを導入する。ここにマイクロ波電力を投入することで、チャンバ内に設置された誘電体表面に表面波プラズマを生成する。発生したプラズマに対してプラズマ吸収プローブを用いて電子密度を計測し、さらにカセグレン光学系と分光器により局所分光計測を行った。その結果をもとにボルツマンプロット法により電子励起温度を算出した。また流れの影響をみるためチャンバの排気ポート位置を変更し、数値シミュレーションによりチャンバ内の気体の挙動を解析した。

6.3.3 実験方法

図 6-7 は本実験で用いたチャンバの模式図であるが、ガスの導入ポートを③および⑤とし、チャンバの対称性を考慮して①から④の 4 つのポートを通して電子密度測定を行った。またカセグレン分光計による計測はチャンバ側面のビューポートから行った。マイクロ波電力は 400W、Ar ガスの流量は 48sccm とした。

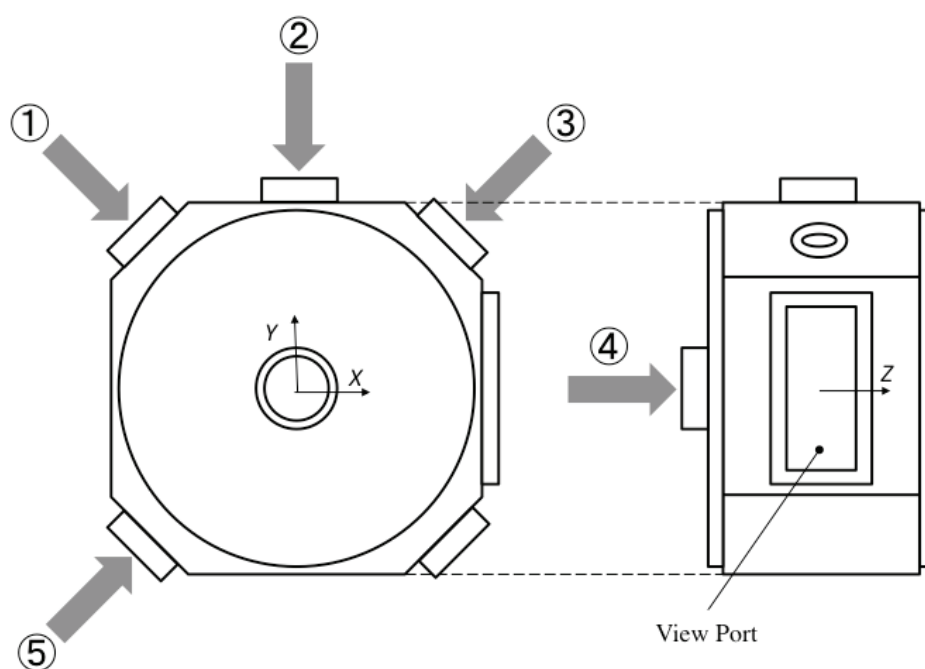
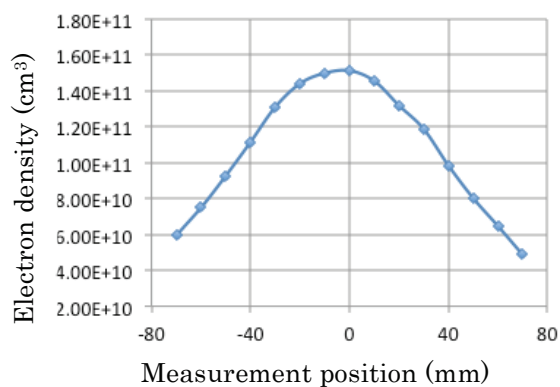


図 6-7 測定ポート

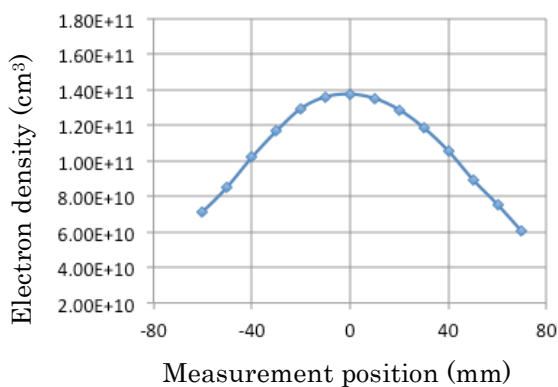
6.4 実験結果および考察

6.4.1 電子密度とチャンバ内気流

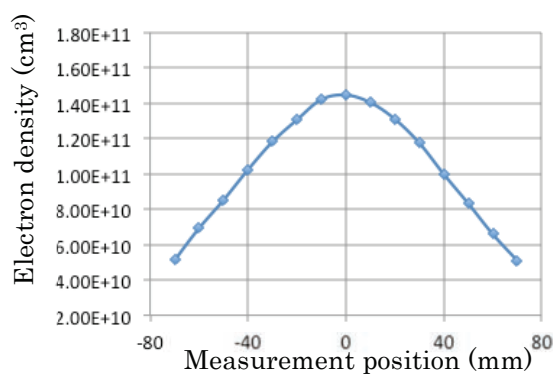
図 6-8 には④を排気ポートとしたとき、図 6-9 には②を排気ポートとしたときの、各測定ポートにおけるプラズマ吸収プローブによる電子密度 n_e の測定結果とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果を示す。グラフ横軸の“0”は、それぞれの計測方向におけるチャンバ中央位置である。



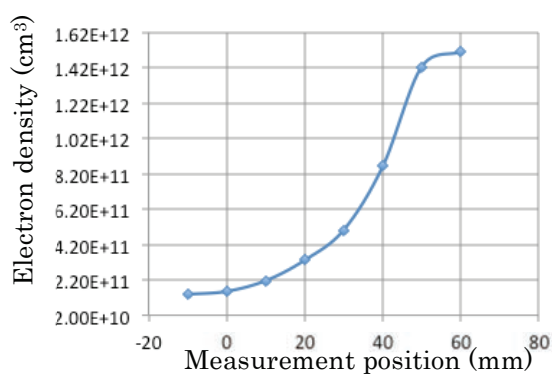
(a) n_e at port ①



(b) n_e at port ②

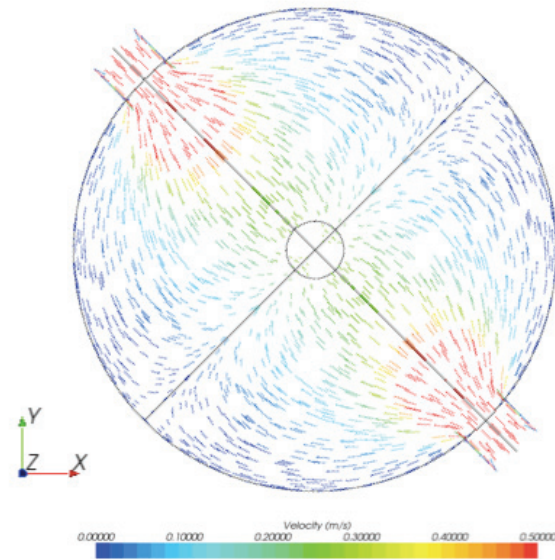


(c) n_e at port ③



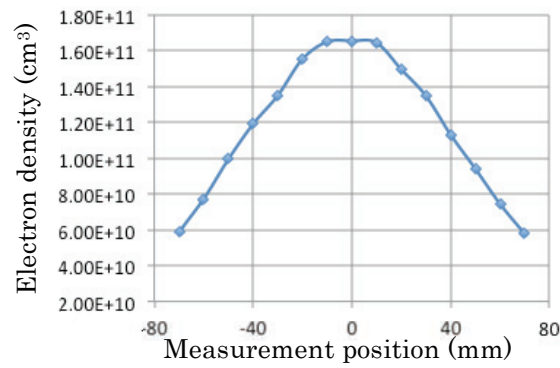
(d) n_e at port ④

図 6-8 電子密度分布とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果
(排気ポート：④) (続く)

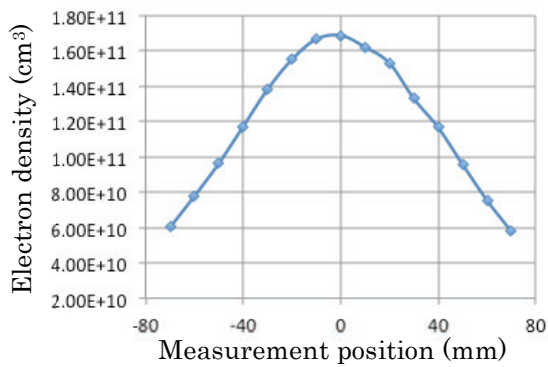


(e) Flow velocity

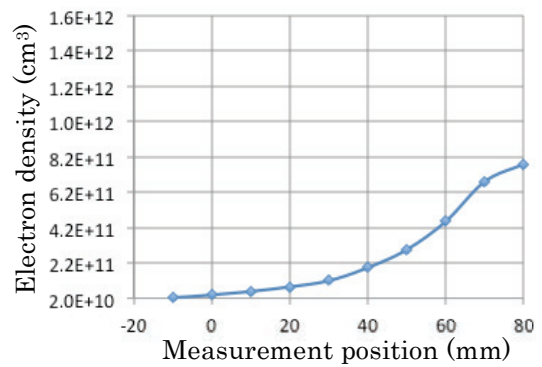
図 6-8 電子密度分布とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果
(排気ポート：④)



(a) n_e at port ①

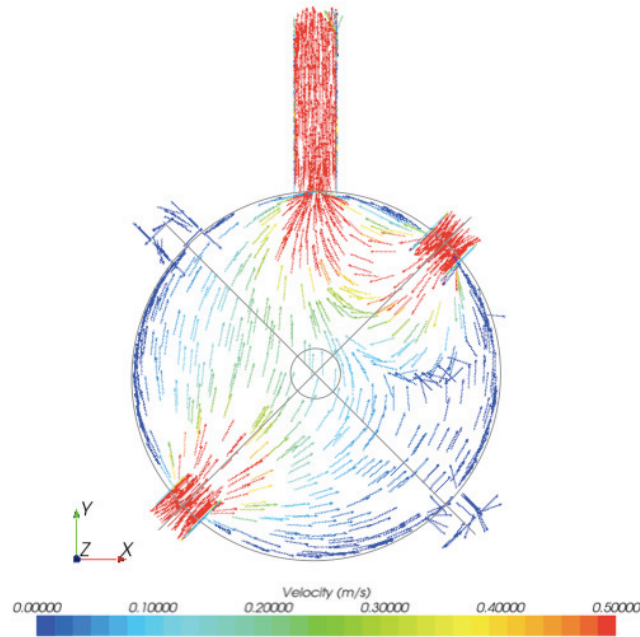


(b) n_e at port ③



(c) n_e at port ④

図 6-9 電子密度分布とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果
(排気ポート：②) (続く)



(d) Flow velocity

図 6-9 電子密度分布とチャンバ内気流の数値シミュレーション結果
(排気ポート：②)

これらの結果から、石英板から一定距離の平面内では、排気ポートの位置に拘らずチャンバ中央の電子密度が最も高く、その周囲に向かって同心円状に電子密度が減少するように分布していることがわかる。一方、石英板からの距離による影響に着目すると、図 6-8(d)と図 6-9(c)から、石英板に近い箇所では電子密度が急激に上昇していることが分かる。また排気ポート位置を変更したことにより、特に石英板近傍での電子密度の値に違いが生じている。逆に石英板からの距離が大きくなるにつれて、電子密度の値は小さくなり、チャンバ中央より離れた箇所では、石英板近傍で見られるほどの排気ポートの位置による電子密度の違いは無くなっている。以上のことから、石英板近傍の電子密度はチャンバ内気流の影響を受け、石英板から離れた電子密度が比較的低い箇所では気流の影響は小さいと言える。

6.4.2 発光スペクトル

図 6-10 に本実験におけるプラズマの発光スペクトルを示す。この図から分かる通り、アルゴン原子の代表的な波長 690~920nm の範囲で Ar I のスペクトルが確認された。また水素原子のスペクトル H I 656.3nm も観測された。これはチャンバ内に微量の空気が混入したためか、あるいは水蒸気などが残留していたことによるものと考えられる。

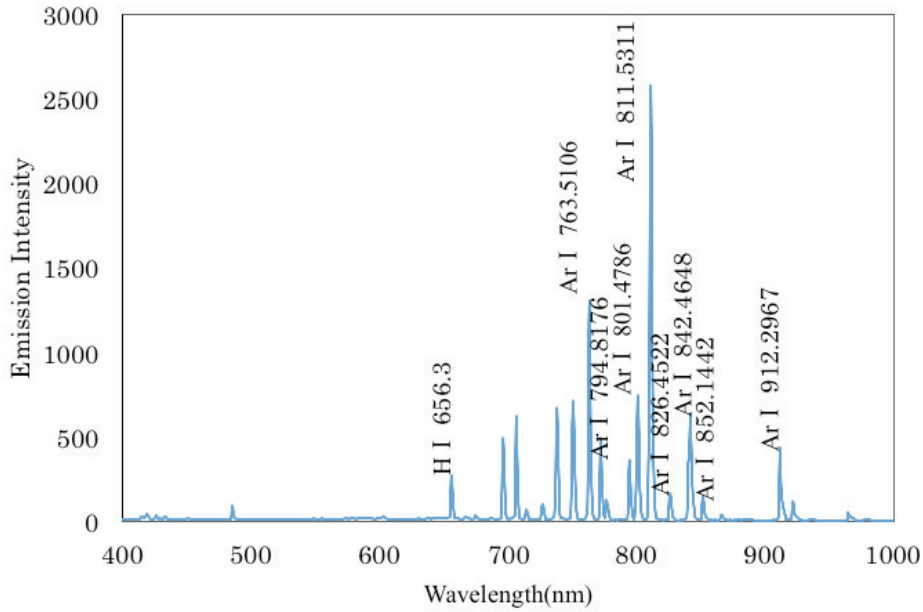


図 6-10 アルゴンプラズマの発光スペクトル

6.4.3 電子励起温度とチャンバ内気流

プラズマの特性を評価するために電子励起温度を算出した。表 6-1 に電子励起温度を算出するために用いた波長の分光データを示す[4]。本実験ではアルゴンの励起準位 4s-5p の遷移による発光スペクトルを分光器で計測し、その遷移に伴う発光スペクトルとボルツマンプロット法から得られる直線の傾き(最小二乗近似)の逆数より電子励起温度を算出した。図 6-11 にボルツマンプロットの結果を示す。これより電子励起状態の粒子数分布はボルツマン分布に近いことが分かり、局所的に熱平衡が成り立っていると考えられる。

表 6-1 アルゴン原子の代表スペクトル

Wavelength(nm)	Transition	g_i	$A_{ij}[s^{-1}]$	$E_i[cm^{-1}]$
763.5106	4s-5p	5	2.45E+07	106237.5518
794.8176	4s-5p	3	1.86E+07	107131.7086
801.4786	4s-5p	5	9.28E+06	105617.27
811.5311	4s-5p	7	3.31E+07	105462.7596
826.4522	4s-5p	3	1.53E+07	107496.4166
842.4648	4s-5p	5	2.15E+07	105617.27
852.1442	4s-5p	3	1.39E+07	107131.7086
912.2967	4s-5p	3	1.89E+07	104102.099

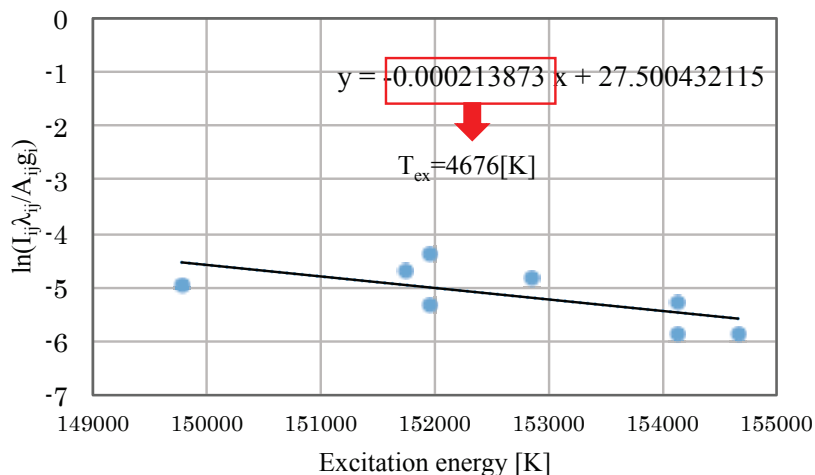
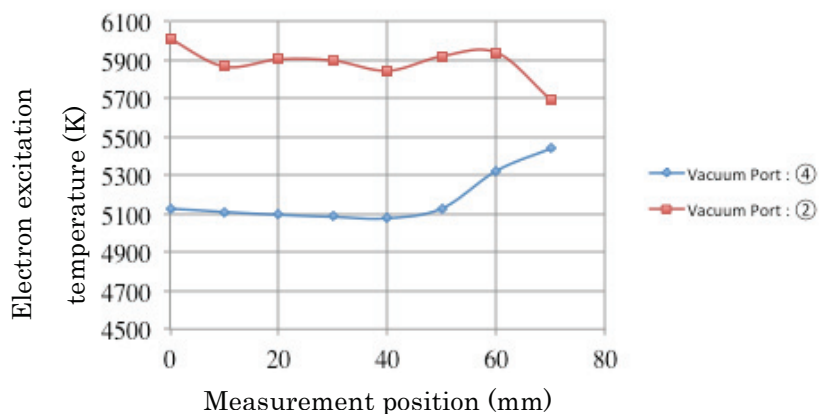
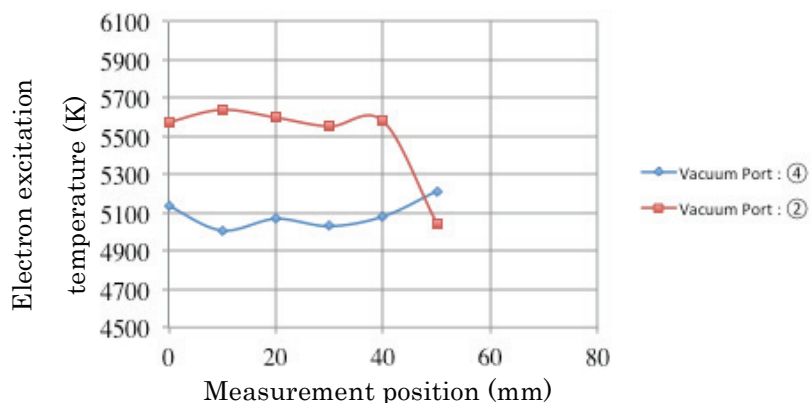


図 6-11 ボルツマンプロットの結果

図 6-12 に排気ポート位置を変更した際の①から④の各測定ポート方向における、カセグレン光学系の計測結果から得られた電子励起温度を示す。グラフ横軸の”0”は、各測定方向上のチャンバ中央位置である。

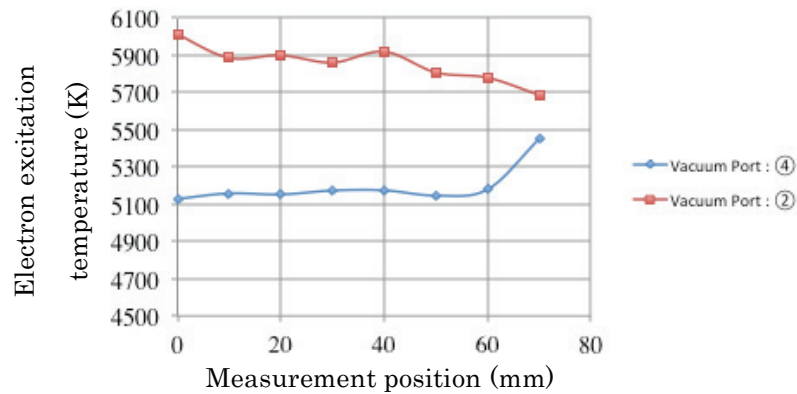


(a) Electron excitation temperature
(measurement direction : ①)

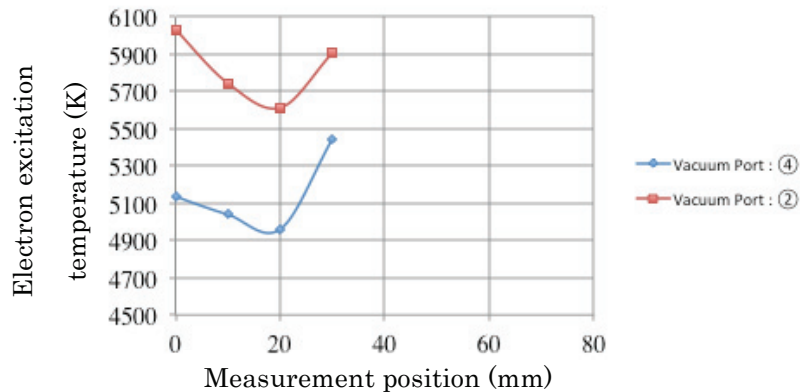


(b) Electron excitation temperature
(measurement direction : ②)

図 6-12 電子励起温度 (続く)



(c) Electron excitation temperature
(measurement direction : ③)



(d) Electron excitation temperature
(measurement direction : ④)

図 6-12 電子励起温度

これらの結果から、排気ポートを④から②へ変更したことにより、チャンバ中央での電子励起温度が約 900K (図 6-12(b)のみ約 500K) 上昇していることがわかる。また①から③の測定方向において、④から排気した場合には、チャンバ中央部では電子励起温度はほぼ一定の値を示すが、チャンバ内壁に近づくと急激に値が上昇している。一方、②から排気した場合にはこれとは逆に、チャンバ中央からほぼ一定の温度が続き、壁に近づくと急に減少する傾向にある。

また④から排気した場合には、②から排気したときに比べて、④の測定方向 (z 方向) の速度が大きくなる。気体の速度が遅いときには、その箇所での粒子の滞留時間が比較的長く、マイクロ波から得られるエネルギーも大きくなり、電子励起温度が上昇すると考えられる。図 6-8 および図 6-9 の数値シミュレーションの結果を見ると、排気ポートがいずれの場合にも、ガス導入口付近と排気ポート付近

の流速が最も速く、次いでチャンバ中央、最も流速が遅い箇所がチャンバ壁面付近となっている。

上述の通り④から排気したときにはチャンバ中央付近の z 軸方向流速が②から排気したときに比べて大きくなるため、図 6-12 のいずれのグラフにおいても電子励起温度の値は④から排気したときの方が小さくなっている。また図 6-12 の各グラフにおいて、測定点がチャンバ壁面あるいは石英板に近づくにしたがって、電子励起温度の値は排気ポートの位置に関わらず、一定の値に収束していくように推移している。このことから、電子励起温度とチャンバ内の気流速度には相関があるものと考えられる。

6.4.4 衝突輻射モデルについての検討

本研究のアルゴンプラズマに衝突輻射モデル (collisional-radiative model) を適用した励起過程のエネルギー準位を図 6-13 に示す。

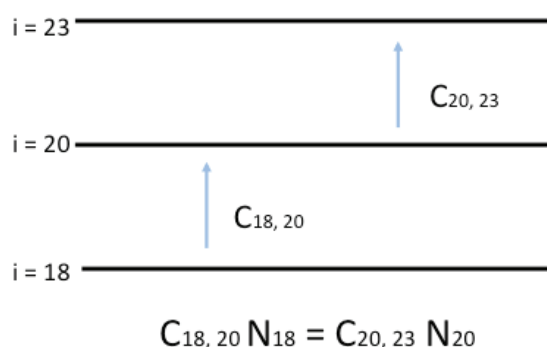


図 6-13 素過程のエネルギー準位

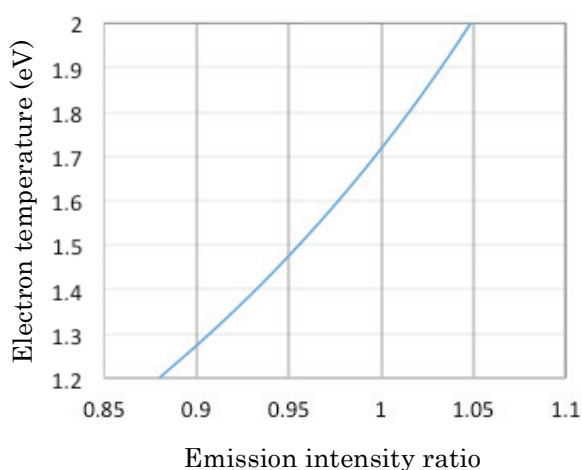


図 6-14 電子温度とプラズマ発行強度比

C は電子温度の、N はプラズマ発光強度の関数であり、本モデルにおける電子温度と発光強度比のグラフは図 6-14 のようになる。

実験で得られた電子温度は 1.95eV であり、そのときのアルゴンの代表波長である 436.4nm と 789.3nm の発光強度比はグラフから 1.04 となる。一方、この発光強度比を実験的に求めたところ 1.59 となり、計算値とは一致しない。その理由として、モデル化の際に取捨選択した素過程により、本研究で用いた衝突輻射モデルの電子密度適用範囲が $10^{14}\sim 10^{15}$ cm⁻³ であることが挙げられる。本来の衝突輻射モデルは、実験結果からそのプラズマについて支配的な素過程を決定して構築するものであり、今回のような構成方法とは異なる。したがって今後モデルを修正し、適用範囲を是正していくことにより、発光分光計測から電子温度等のプラズマパラメータを導くことが可能であると考えられる。

6.5 第 6 章のまとめ

本研究ではマイクロ波により励起された表面波プラズマについて、プラズマ吸収プローブを用いて電子密度を計測し、数値シミュレーションによるチャンバ内気流の解析から、両者の関係について考察した。またカセグレン光学系を用いた局所分光計測によりプラズマの電子励起温度の空間分布を調べ、チャンバ内気流との関係を調査すると共に、CR モデルの適用可能性について検討した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 電子密度の高い状況においては、その値はチャンバ内気流の影響を受け易く、電子密度の低い状況では空間的な電界強度分布の影響が支配的であること。
- (2) 電子励起温度とチャンバ内流速には滞留時間の観点から相関が見られること。
- (3) 今回用いた CR モデルでは正確な解が得られなかったものの、モデル化次第では適用の可能性があることが分かった。

今後はプラズマ気流特性の三次元的分布計測を進め、チャンバ内気流とのより詳細な関係を調査すると共に、表面波プラズマに適用可能な CR モデルの構築を進めていく予定である。

参考文献

- [1] 菅井秀郎, GANACHEV IvanP, 中部大学工学部, 芝浦メカトロニクス株式会社, マイクロ波プラズマ生成における凹凸界面の効果, プラズマ・核融合学会誌, 第 84 巻, 2008, pp.187-192
- [2] 宇宙航空研究開発機構(JAXA), 宇宙輸送用語集,
<http://www.rocket.jaxa.jp/fstrc/f00.html>, 2014.1.30
- [3] 菅井秀郎, プラズマ吸収プローブによるプロセスプラズマの電子密度測定, プラズマ・核融合学会誌, 第 78 巻, 2002, pp998-1006
- [4] NIST Atomic Spectra Database Ver5.0
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, 2014.1.30

第7章 簡易衝突輻射モデルに基づく電離流れ場診断法の開発と 衝撃励起アルゴンプラズマの光学診断

7.1 緒言

これまで述べたように、産業における低温・非平衡プラズマのニーズは高まってきた一方、プラズマそのものの状態やプロセスチャンバ内の気流に関しては未だ不明瞭な点が多く、適切なプラズマの生成および制御ができていないと言いがたい状況である。これまでの研究においても、プローブを用いてプラズマの電子密度や電子温度を計測することで、プラズマの生成および制御の確立を目指している[1][2]。しかしながら、プローブによる計測はチャンバ内に直接挿入して行う計測手法であるため、プローブ自体が外乱となりチャンバ内の気流を乱すという欠点がある。

この問題に対し、電子温度・密度を非接触で計測する手法としてマッハツェンダー干渉計[3]および衝突輻射(CR: Collisional Radiative)モデルを用いた分光光学診断が提案されている。特に CR モデルによる分光光学診断はプラズマの発光を取得するだけでプラズマパラメータを求めることができる完全に非接触な手法であるため、気流特性やプラズマ状態を乱さない診断が可能であるとして注目されている。CR モデルは基本的なプロセスにおけるすべてのエネルギーレベル間の電子遷移を考慮したものであり、非平衡プラズマを診断するために有用である。これまでの研究において、いくつかのアルゴンプラズマの CR モデルが開発されている[4-8]。これらのモデルについては、Drawin によって提案された分析形式は、励起されたエネルギーレベル間の電子遷移に関し、速度係数の計算結果と特に良く一致している。しかしながら、基底状態からの電子衝撃プロセスと比較して、励起レベル間の電子衝撃による遷移に用いることができる断面積データは非常に乏しく、このことが CR モデルをプラズマ診断に適用することの欠点である。また、この手法においては、診断に使用するモデルが複雑になるほど計算精度は上がる。しかし同時にモデルの作成や計算が難しくなり、使用するデータ数も増えることから、高性能な計測装置が必要となってくる。

以上のことから、本研究では簡易的なモデルに着目した。簡易モデルによるプラズマの診断が可能であれば、これらの問題を解決し、診断の効率化につながる可能性がある。本章では簡易 CR モデルの開発とそれを用いた分光診断法および各プラズマパラメータの導出について検討し、簡易 CR モデルを実際にアルゴンプラズマに適用することで、その特性を調査することを目的とする。元来 CR モデルの開発は、航空宇宙物理学の分野において、惑星大気に突入する宇宙飛行体

周辺に発生する非平衡プラズマの特性を明らかにするというニーズに基づいて行われてきており[9-12], 開発されたモデルについては衝撃波管を用いた実験よりその妥当性が検証されてきた[13][14]. そこで本研究においても, CR モデルを適用するプラズマを衝撃励起アルゴンプラズマとしている.

7.2 プラズマ中の原子過程

衝突輻射(CR: Collisional Radiative)モデルは, プラズマの素過程を記述したものであり, プラズマ中の準位間における遷移を表現したものである. 衝突輻射モデルを利用するということは, プラズマ中の素過程を解析することに直結する, そのため, 素過程の理解をなくして衝突輻射モデルの作成を行うことはできない. ここでは CR モデルの基板要素となるプラズマの素過程について述べる.

プラズマは, 電離過程を介して生成され, 再結合過程を通して消滅する. このように, プラズマにはその発生から消滅まで, 終始原子過程が関与する. 素過程という観点から, プラズマは「電離プラズマ」と「再結合プラズマ」に大別することができる. プラズマ中の原子, イオンの内部励起状態の決定には多くの素過程が関与するが, その中でも支配的な素過程を用いることにより, 近似的に原子, イオンの励起状態を記述することが可能である. この支配的な素過程によって電離プラズマ, 再結合プラズマの原子過程の特徴的な様相を明らかにすることができる. 本章の基礎的知見として, 理論的に取り扱いやすい水素様イオンを例にとり, 電離プラズマおよび再結合プラズマの素過程の特徴について以下に述べる[15].

7.2.1 水素様原子・イオンに対する CR モデル

プラズマの素過程の理論は, Fujimoto[16-21]によって CR モデルを基に体系づけられた. ここでは, Fujimoto による理論体系の基礎である水素様イオンプラズマの CR モデルについて述べる.

核電荷 z を持つ水素様イオンを考える. 水素様イオンが, 電子温度 T_e , 電子密度 N_e のプラズマ中にあるとする. このイオンの準位をその主量子数 p で表し, 完全電離イオンを z で表す. 図 7-1 は, エネルギー準位を用いて, プラズマ中で生じる電子衝突過程と放射過程を概念的に表したものである. 図 7-1 において $C_{p,q}$, $F_{q,p}$ はそれぞれ, 準位 p から準位 q への電子衝突励起, 準位 q から準位 p への電子衝突脱励起の速度係数である. また $A_{q,p}$ は準位 q から準位 p への自然放出確率, S_p は準位 p からの電子衝突電離の速度係数, α_p は電子三体再結合の速度係数, β_p は放射再結合の速度係数, χ_p は準位 p の電離ポテンシャルである.

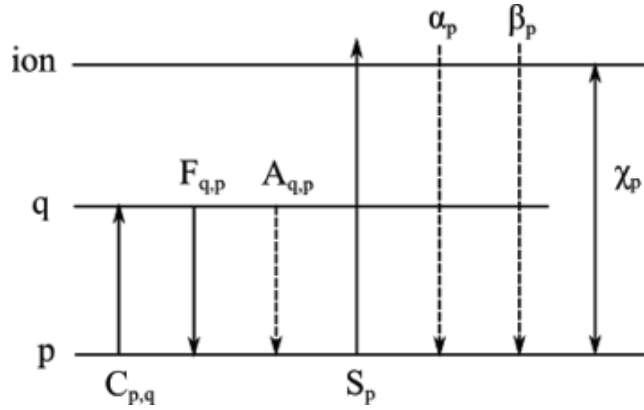


図 7-1 水素様原子における原子過程

任意の準位 p のポピュレーション n_p に対する速度方程式は，対象となるプラズマが光学的に薄く共鳴吸収が存在しない場合，次のように表すことができる[16].

$$\begin{aligned} \frac{dn_p}{dt} = & \sum_{q < p} C_{q,p} N_e n_p \\ & - \left[\left(\sum_{q < p} F_{p,q} + \sum_{q > p} C_{p,q} + S_p \right) N_e + \sum_{q < p} A_{p,q} \right] n_p \quad (7.1) \\ & + \sum_{q > p} (F_{q,p} N_e + A_{q,p}) n_p \\ & + (\alpha_p N_e + \beta_p) n_z N_e \quad (p = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned}$$

上式において n_z はイオンの密度である．式(7.1)は連立時間微分方程式である．ここで，励起準位の緩和時間は非常に短い．つまり，励起準位 ($p \geq 2$) に対しては，式(7.1)の右辺のプラスの項（ポピュレーションの流入の項）とマイナスの項（流出の項）の大きさはほぼ等しく，その差はそれぞれの項の絶対値に比べ十分小さいといえる．したがって，左辺の時間微分は無視することができる．また，厳密には右辺に流れの項が加わるが，原子の励起準位の緩和時間が非常に短いため，その項も無視できる．よって励起準位に対しては，次の関係が成り立つ．

$$\frac{dn_p}{dt} = 0 \quad (p = 2, 3, 4, \dots) \quad (7.2)$$

以上より $p \geq 2$ の準位に対して式(7.1)は，励起準位密度 n_p についての単なる連立方程式となる．式(7.2)の連立方程式は，未知数 n_p 以外にいくつかのパラメータを含んでいる．それらは，電子密度 N_e ，速度係数に含まれる電子温度 T_e ，イオンの密度 n_1 ， n_z である． n_1 は式(7.1)の第 1 行目のみ， n_z は第 4 行目のみに現れる．したがって，未知数 n_p は，次のように，2つの項の和として表される．

$$\begin{aligned}
n_p &= Z(p)r_0(p)n_zN_e + [Z(p)/Z(1)]r_1(p)n_1 \\
&= N_0(p) + N_1(p) \quad (p = 2, 3, 4, \dots)
\end{aligned}
\tag{7.3}$$

ここで、 $Z(p)$ はサハ・ボルツマン係数

$$Z(p) = \frac{g_p}{2g_z} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\chi_p}{k_B T_e} \right)
\tag{7.4}$$

である。 $Z(p)$ の表式において、 g_p 、 χ_p はそれぞれ、準位 p の統計的重み、電離ポテンシャルであり、 g_z は完全電離イオンの分配関数、 h 、 k_B 、 m_e はそれぞれ、プランク定数、ボルツマン定数、電子の質量である。式(7.3)においては、未知数 n_p に代わって、 $r_0(p)$ と $r_1(p)$ が新たに未知数となっている。これらはポピュレーション係数と呼ばれ、連立方程式である式(7.2)を解くことにより、 N_e と T_e の関数として得られるものである。

式(7.3)は、一般にプラズマ中の励起イオンのポピュレーション n_p が、イオン密度 n_z に比例する $N_0(p)$ と基底準位密度 n_1 に比例する $N_1(p)$ という2つの寄与の和から成り立っていることを示唆している。いま、対象としているプラズマが、もし何らかの事情で $n_z = 0$ であり、さらに $r_1(p) = 1$ であったとすれば、 $n_p/Z_p = n_1/Z_1$ となる。これは、 n_p が基底準位とボルツマン分布の関係にあること、つまり準位 p が基底準位と熱力学的平衡にあることを意味している。逆に、もし $n_1 = 0$ 、さらに $r_0(p) = 1$ であったとすれば、 $n_p = Z(p)n_zN_e$ となり、これは準位 p のポピュレーションがイオン密度、電子密度とサハ・ボルツマン平衡にある、つまり局所熱平衡にあることを意味する。

以上の内容から、プラズマ中イオンのポピュレーション n_p の性質を調べようとするならば、式(7.3)における $N_0(p)$ 、 $N_1(p)$ のそれぞれの性質を調べなくてはならないことがわかる。そこで、 $N_1(p)$ のみでポピュレーションが決定されているような状態を「電離プラズマ (Ionizing plasma)」と呼ぶ。逆に、 $N_0(p)$ のみでポピュレーションが決定されている状態を「再結合プラズマ (Recombining plasma)」と呼ぶ。実際のプラズマでは、両者のうちどちらかの様相が強く現れることが多いので、それらの特徴を個別に理解することは重要である。

7.2.2 電離プラズマの素過程

前節で述べたように電離プラズマは、

$$n_z = 0, \quad n_p = N_1(p) = [Z(p)/Z(1)]r_1(p)n_1
\tag{7.5}$$

で定義される。図 7-2 に、中性水素 ($z=1$) を例にとり、 $T_e/z^2 = 11.0$ eV、 $n_1 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ という一定値を仮定して得られた $n_p = N_1(p)$ の結果を示す。 n_p/g_p を電子密度の広い範囲で眺めると、その電子密度依存性から2つの部分に分けられる。

準位 $p=5$ について見ると, $N_e \leq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ では n_p/g_p が N_e に比例していることが分かる. この部分を「コロナ相」と呼ぶことにする. $10^{10} \text{ cm}^{-3} \leq N_e \leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ では, n_p/g_p の増加が緩やかになり, $N_e \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ になると N_e への依存性はほとんどなくなる. このような特性を持つ領域を「飽和相」と呼ぶ.

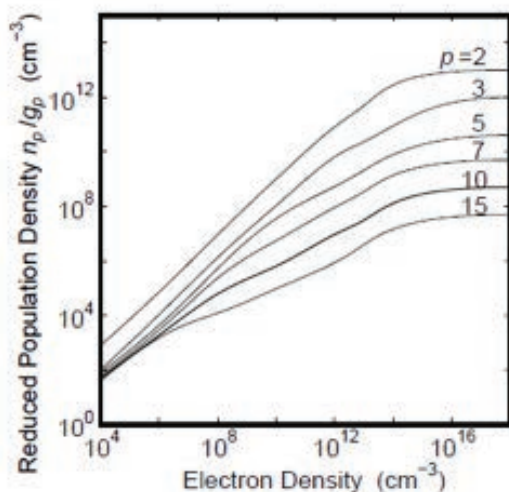
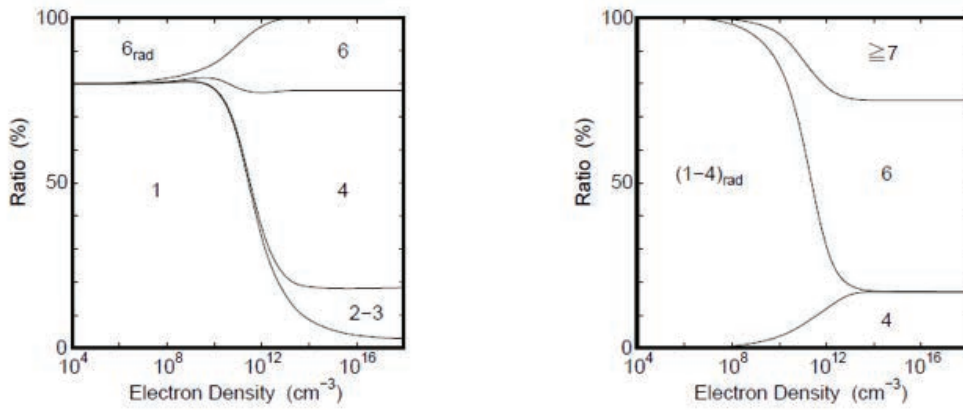


図 7-2 電離プラズマにおけるポピュレーションと電子密度
($T_e/z^2=11.0 \text{ eV}$, $n_1=10^{16} \text{ cm}^{-3}$)

式(7.2)の解である式(7.3)が得られているので, これを式(7.1)に代入すれば, ポピュレーションの流入と流出の内訳を得ることができる. 図 7-3 (a), (b) はそれぞれ, 例として選んだ準位 $p = 5$ におけるポピュレーションの流入, 流出の内訳の百分率比を示している. 流入を表す図 7-3 (a) では, 遷移の始状態の主量子数が数字で示されており, また, 流出を表す図 7-3 (b) では, 流出先の準位の主量子数が数字で示されている. ポピュレーションの流入出が放射遷移による場合, 主量子数に下付き添字 rad が付けられており, 添え字なしの主量子数は, 電子衝突励起・脱励起による遷移であることを示す. 以下, この図を基に, コロナ相, 飽和相それぞれの特徴について述べる.



(a) ポピュレーションの流入 (b) ポピュレーションの流出

図 7-3 電離プラズマにおけるポピュレーションの流入および流出 (p=5)

図 7-3 (a) から、低電子密度において、ポピュレーションの流入の内訳は 80% が基底準位からの直接励起、残りが $p \geq 6$ の準位からの放射遷移であり、流出のそれについては放射遷移が 100% を占めていることがわかる。図 7-4 は、エネルギー準位を用いて $p=5$ の準位における電子遷移を表した概念図である。図中の文字 A, C はそれぞれ、自発放射による電子遷移、電子衝突励起による電子遷移を表し、数字は遷移の始状態もしくは終状態の主量子数を示す。このように、コロナ相における電子遷移は、基底準位からの電子衝突励起による流入と、下準位への放射遷移からなり、いわゆるコロナ平衡にほかならない。したがってポピュレーション n_p は、式(7.1)において上準位からの放射遷移を無視して、近似的に次のように与えられる。

$$\sum_{q < p} A_{p,q} n_q \approx C_{1,p} n_1 N_e \quad \rightarrow \quad n_p \approx \frac{C_{1,p} n_1 N_e}{\sum_{q < p} A_{p,q}} \quad (7.6)$$

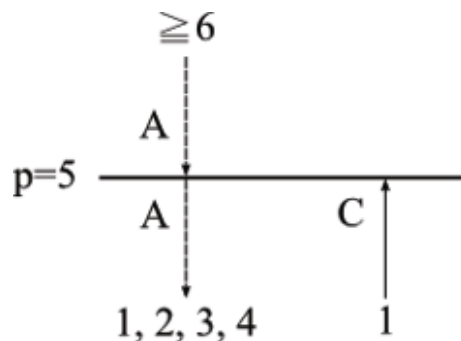


図 7-4 コロナ相における電子遷移 (p=5)

次に、コロナ相から飽和相への遷移について述べる。上に述べたように、 N_e の増加と共に励起準位のポピュレーションは、コロナ相から飽和相へと変化する。図 7-3 を見ると、この遷移はポピュレーションの流入と流出の様相が変化することに起因していると推定できる。

流出を示している図 7-3 (b) を見ると、低密度側での主な流出過程が放射遷移であるのに対し、ある N_e を境界として高電子密度側では、電子衝突遷移が支配的になる。この境界の N_e は次式で与えられることになる。

$$\sum_{q < p} A_{p,q} \approx \left(\sum_{q < p} F_{p,q} + \sum_{q > p} C_{p,q} \right) N_e \quad (7.7)$$

この関係式により与えられる N_e または p を「グリームの境界」と呼ぶ。図 7-3 (b) から、右辺の主要項は、すぐ上の準位への電子衝突励起であると分かる。したがって、式(7.7)は概略すると、

$$\sum_{q < p} A_{p,q} \approx C_{p,p+1} N_e \quad (7.8)$$

となる。流入過程については、図 7-3 (a) に見られるように、低電子密度側での基底準位からの直接励起が、電子密度の上昇に伴い、すぐ下の準位からの電子衝突励起へと変遷する。その境界は、次式で与えられる。

$$n_1 C_{1,p} N_e \approx n_{p-1} C_{p-1,p} N_e \quad (7.9)$$

以上、流出・流入過程の遷移をみてきたが、図 7-3 (a), (b) を比べると両過程とも遷移はほとんど同じ N_e で起こっている。これが偶然であるか必然であるかについて、式(7.8)と式(7.9)を用いて検討する。まず、流出過程の閾値を与える式(7.8)について、 p が大きいと仮定すれば、 $C_{p,p+1} \propto f_{p,p+1} / E_{p,p+1}$ と表される[29]。ここで $f_{p,p+1}$, $E_{p,p+1}$ はそれぞれ、準位 p と $(p+1)$ 間の吸収振動子強度、およびエネルギーの差分である。 $f_{p,p+1} \approx p/4$, $E_{p,p+1} \approx 2R/p^3$ (R はリュードベリ定数) であることを用いると、 $C_{p,p+1} \propto p^4$ となり、これらを式(7.7)の中で $A_{p,q} \propto p^{-4.5}$ と共に用いると、境界の N_e は

$$N_e \approx D_p^{-8.5} \quad (D \text{ は定数}) \quad (7.10)$$

で与えられる。

次に、流入過程の閾値を与える式(7.9)については、式(7.10)が示唆するように、式(7.9)における準位 $(p-1)$ は、コロナ相にあると考えて良い。式(7.6)を n_{p-1} に対して用いると式(7.9)は、

$$\begin{aligned}
N_e &\approx \frac{\sum_{q < p-1} A_{p-1,q} C_{1,p}}{C_{p-1,p} C_{1,p-1}} \\
&\approx D(p-1)^{-8.5} \frac{p^{-3}}{(p-1)^{-3}} \\
&= D(p-1)^{-5.5} p^{-3}
\end{aligned} \tag{7.11}$$

ける遷移がほとんど同じ N_e で生ずる理由である。

準位 p における飽和相での主たる電子遷移は、図 7-3 (a), (b) で示すように、準位 $p \rightarrow (p+1)$ と $p \rightarrow (p-1)$ への電子衝突遷移から成る。両者の大きさを比べると、式(7.7)で行った近似と、詳細釣り合いの原理 $F_{p,q} = (g_q/g_p) \exp[E_{q,p}/(k_B T_e)] C_{q,p}$ において指数係数を無視することで、

$$\frac{C_{p,p+1}}{F_{p,p-1}} \approx \left(\frac{p}{p-1}\right)^6 \approx 1 + \frac{6}{p} > 1 \tag{7.12}$$

となり、 $C_{p,p+1} > F_{p,p-1}$ という関係が得られる。したがって、飽和相における流出は、エネルギー的には上向きの、主としてすぐ上の準位への励起となる。このときの電子遷移の大略は、図 7-5 で示される。これを CR モデルにて定式化すると、次のようになる。

$$n_{p-1} C_{p-1,p} N_e \approx n_p C_{p,p+1} N_e \approx \text{一定} \tag{7.13}$$

この励起機構を「はしご様励起」と呼ぶ。この流れは、最終的にはイオンへとつながって電離の流れとなるので、「はしご様励起・電離」とも呼ばれる。

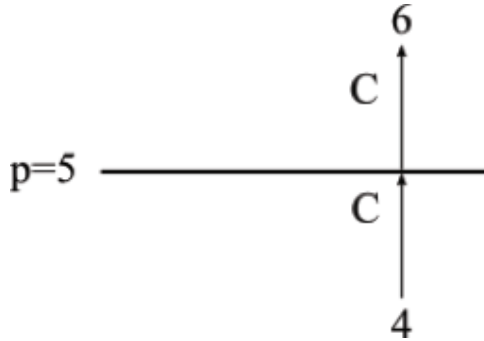


図 7-5 飽和相における電子遷移 (p=5)

7.2.3 再結合プラズマの素過程

上述の通り、再結合プラズマは、

$$n_1 = 0, \quad n_p = N_0(p) = Z(p)r_0(p)n_z N_e \tag{7.14}$$

で定義される。図 7-6 は、再結合プラズマのポピュレーションの電子密度依存性を示している。この図の縦軸は、 n_p/g_p をイオン密度 n_z と電子密度 N_e との積で割った $r_0(p)Z(p)/g_p$ で示す。 N_e が式(7.7)または式(7.10)で与えられる「グリームの境

界」より高ければ、ポピュレーションはサハ・ボルツマン平衡、つまり $r_0(p)=1$ となるが、再結合プラズマでは、グリームの境界より低い N_e においてもその平衡値からずれていないことが特徴である。このグリームの境界よりも低密度の部分で「CRC (Capture-Radiative-Cascade) 相」と呼び、高密度の部分で「飽和 (LTE) 相」と呼ぶ。図 7-7 (a), (b) はそれぞれ、 $T_e/z^2=11.0$ eV と仮定して得られた準位 $p=5$ におけるポピュレーションの流入、流出の内訳の百分率比を示している。図中の文字 β は放射再結合を表す。準位 $p=5$ のグリームの境界は、概略 $N_e=10^{11}$ cm^{-3} に存在する。

以下、図 7-7 (a), (b) を基に、CRC 相、CRC 相から飽和相への遷移、飽和相について述べる。

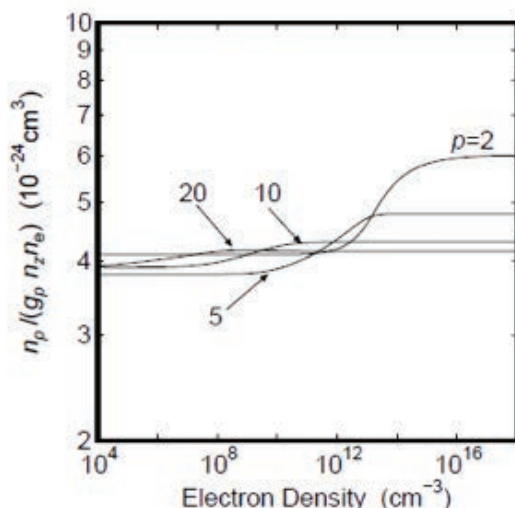
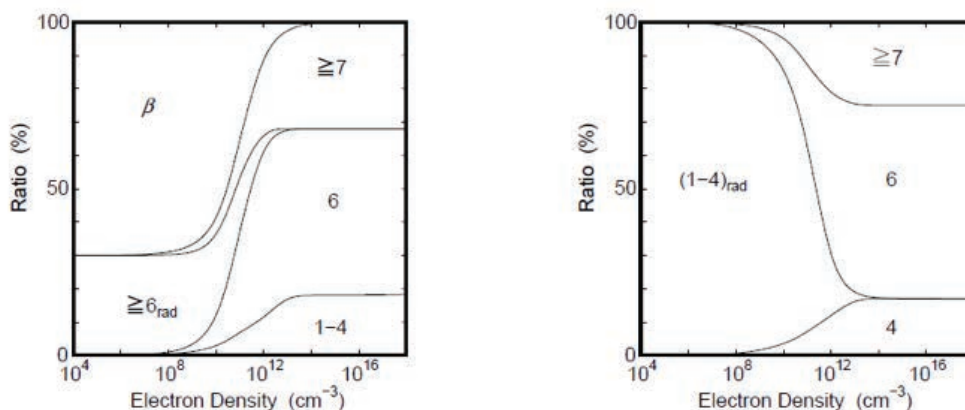


図 7-6 再結合プラズマにおけるポピュレーションと電子密度 ($T_e/z^2=11.0$ eV)



(a) ポピュレーションの流入

(b) ポピュレーションの流出

図 7-7 再結合プラズマにおけるポピュレーションの流入および流出 ($p=5$)

図 7-7 (a) から CRC 相における流入過程は、直接の放射再結合と放射遷移によって構成され、それぞれ約 70%, 30%の割合を占めていることが分かる。ポピュレーションの主たる流出過程は放射遷移である。その様子を図 7-8 に示す。この流入出により決定付けられるポピュレーションは、サハ・ボルツマン平衡に近いという特徴がある。その理由は次のようになる。放射遷移に寄与する上準位が、すでにサハ・ボルツマン平衡に近いことを用いると、ポピュレーションのバランスは、式(7.1)から次のように書くことができる。

$$N_0(p) \approx \left(\beta_p + \sum_{q>p} Z(p)A_{q,p} \right) n_z N_e / \sum_{q<p} A_{p,q} \quad (7.15)$$

放射再結合の速度係数 β_p は、 p が大きければ、近似的に次のように書くことができる。

$$\beta_p \approx 2Z(p)K \frac{\ln p}{p^5} \quad (7.16)$$

ここでは、 $K = [2^7/3\sqrt{3}][\pi e^2/(h^2 m_e c^3)]R^2 z^4$ である。また、 $\sum_q Z(p)A_{p,q}$ については、同じ近似のもとに、次のように表わすことができる。

$$\sum_q Z(p)A_{p,q} \approx Z(p)K \frac{\ln p}{p^5} \quad (7.17)$$

一方、式(7.15)の分母は、適当に因数分解を行い、さらに和を積分に置き換えると、十分大きい p の極限において、

$$\sum_{q<p} A_{p,q} \approx K \frac{\ln p}{p^5} \quad (7.18)$$

となる。これら 3 つの近似を用いると、式(7.15)が $N_0(p) \approx Z(p)n_z N_e$ となる。また、図 7-7 (a) において、式(7.16)と式(7.17)に対応する寄与が、約 2 : 1 の比を持っていることも理解できる。この相では放射再結合と放射遷移が主な流れであるので、CRC (Capture-Radiative-Cascade) 相と呼ばれる。

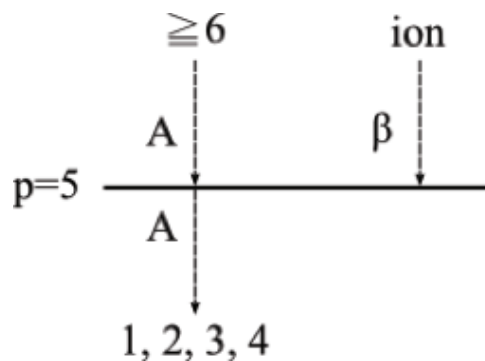


図 7-8 CRC 相におけるポピュレーションの流出入過程 ($p=5$)

図 7-7 (a), (b) に見られるように, 準位 $p=5$ のポピュレーションの流入出の様相は, $N_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ において CRC 相から飽和相へと遷移する. 流出過程における遷移は, 図 7-7 (b) と図 7-3 (b) が同じであるので, 「グリームの境界」として与えられる. また流入過程の境界も「グリームの境界」で与えられることを以下に示す. 図 7-7 (a) で示すように, 流入過程における遷移は, 主たる流入過程が放射再結合と放射遷移の和から, より上の準位からの電子衝突脱励起に交代することになる. その状態を式で表わすと, 次のようになる.

$$\beta_p n_z N_e + \sum_{q>p} n_q A_{q,p} \approx \sum_{q>p} n_q F_{q,p} N_e \quad (7.19)$$

上準位 n_q は, サハ・ボルツマン平衡に近いので $n_q \approx Z(q) n_z N_e$ と書ける. 電子衝突励起・脱励起の速度係数に対して, 釣り合いの関係

$$F_{p,q} = \frac{g_q}{g_p} \exp\left(\frac{E_{q,p}}{k_B T_e}\right) C_{q,p}$$

を得る. または $Z(q)F_{q,p}=Z(p)C_{p,q}$ の関係を用いると, 式(7.19)は

$$\beta_p/Z(p) + \sum_{q>p} Z(q) A_{q,p}/Z(p) \approx \sum_{q>p} C_{p,q} N_e \quad (7.20)$$

となる. ここで, T_e , p が大きいことから, 式(7.16)~式(7.18)を用いると式(7.20)は, 式(7.7)または式(7.8)とほとんど同一のものとなる. したがって流入の場合も, 式(7.10)で与えられる「グリームの境界」において, CRC 相から飽和相へ遷移する.

図 7-7 (a), (b) が示すように, この相における主要な流入過程はすぐ上の準位からの電子衝突脱励起, 流出過程はすぐ上の準位への電子衝突励起である. その様子を図 7-9 に示す. 電子遷移のバランスは,

$$n_{p+1} F_{p+1,p} N_e = n_p C_{p,p+1} N_e \quad (7.21)$$

と表される. このとき, 両速度係数に対する詳細釣り合いの関係から,

$$n_{p+1}/n_p = Z(p+1)/Z(p) \quad (7.22)$$

というボルツマン平衡が得られる. この関係を p , $(p+1)$, $(p+2)$, ... と伝わっていくと, 十分高い準位 r では, 連続する準位がなめらかにつながり, そのポピュレーションは, サハ・ボルツマン分布 $n_r = Z(r) n_z N_e$ に一致する. この関係を逆に p まで辿れば,

$$n_p = Z(p) n_z N_e \quad (7.23)$$

が得られる.

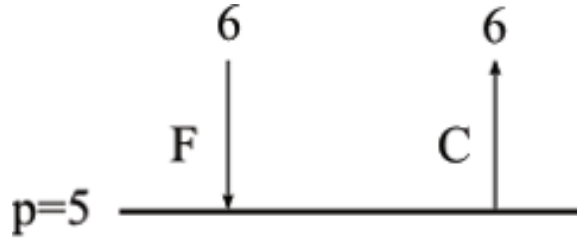


図 7-9 飽和相におけるポピュレーションの流出入過程 (p=5)

電子密度が高く、準位 p が飽和相にあるとき、主要な流出過程は、準位($p+1$) または準位($p-1$)への電子衝突過程である。電子温度が高温のときは式(7.12)が成立していたが、低温のときは、詳細釣り合いの式

$$F_{p,q} = \frac{g_q}{g_p} \exp\left(\frac{E_{q,p}}{k_B T_e}\right) C_{q,p} \quad (7.24)$$

において、指数係数が無視できなくなる。ここで、 $E_{q,p}$ は準位 p , q 間のエネルギー差($E_q - E_p$)である。つまり、低い T_e では、式(7.12)の代わりに、電子衝突遷移の速度係数 $F_{p,p-1}$ と $C_{p-1,p}$ との間に、次式の関係が成立しなければならない。

$$F_{p,p-1} = \frac{(p-1)^2}{p^2} \left(\frac{E_{p-1,p}}{k_B T_e}\right) C_{p-1,p} \quad (7.25)$$

その結果、電離プラズマでの飽和相、再結合プラズマでの飽和相で行った近似が成り立たなくなり、それらの相において、これまで述べたこととは異なる様相が現れる。さらに具体的にポピュレーションの流れを調べるため、上向きの励起 $p \rightarrow (p+1)$ と下向きの励起 $p \rightarrow (p-1)$ とが同じ確率を持つ条件を求める。この条件は

$$C_{p,p+1} = F_{p,p-1} \quad (7.26)$$

と表される。それぞれの項を展開して、第 2 項まで等しくなるようにすれば、 p に添え字 B をつけて、

$$p_B \approx \left(\frac{Z^2 R}{3k_B T_e}\right)^{1/2} \quad (7.27)$$

を得る。これを「バイロンの境界」と呼ぶ。この境界よりも上の準位では、式(7.12)から求まる関係 $C_{p,p+1} > F_{p,p-1}$ が成り立つ。一方、バイロンの境界より下の準位では $C_{p,p+1} < F_{p,p-1}$ という関係が成り立つ。したがって、電離プラズマのポピュレーションの流れは、 $p > p_B$ である準位では依然としてはしご様励起であるが、 $p < p_B$ の準位においては、準位 p から準位($p-1$)への脱励起が支配的となる。その様子を図 7-10 に示す。

逆に、再結合プラズマの場合、 $p < p_B$ である準位でははしご様の脱励起、 $p > p_B$

の準位では飽和相になる．図 7-11 に，高温近似が成り立たないときの再結合プラズマにおける素過程の概略を示す．

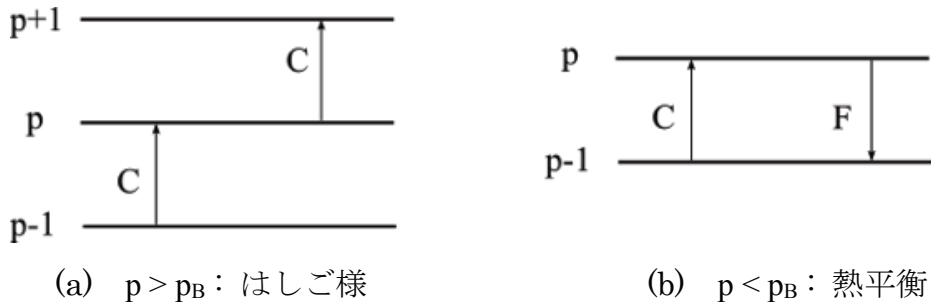


図 7-10 バイロンの境界時の電離プラズマの飽和相におけるポピュレーションの流出入

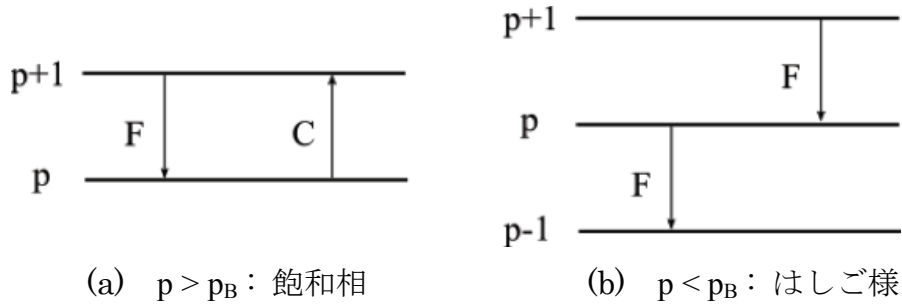


図 7-11 バイロンの境界時の再結合プラズマの飽和相におけるポピュレーションの流出入

これまで述べた内容をまとめると以下のようなになる．図 7-12 は，電離プラズマについての相図であり，それぞれの相に対して名前と電子遷移の模式図が与えられている．括弧の中には T_e が高く，高温近似が成り立ち，かつ主量子数 p が大きいときの極限が与えられている．「グリームの境界」，「バイロンの境界」は，それぞれ図中にて「GRIEM」，「BYRON」と示されている．グリームの境界を与える電子密度 $N_e \approx Dp^{-8.5}$ が示すように，グリームの境界は，高励起準位ほど低電子密度で到達する．グリームの境界において，電子密度の増加と共に，「相」は「コロナ相」から「飽和相」へと変遷する．それに伴い，ポピュレーションは，「コロナ平衡」から，高励起準位の場合 ($p > p_B$) は「はしご様励起」へ，低励起準位の場合 ($p < p_B$) は「熱平衡状態」へと変化する．

図 7-13 は，再結合プラズマについての相図である．これについても，電離プラズマと同様にグリームの境界が定義され，電離プラズマと同じ式で与えられる．

そこを境にポピュレーションは、「CRC 相」から、高励起準位の場合 ($p > p_B$) は「局所熱平衡 (LTE)」へ、低励起準位の場合 ($p < p_B$) は「はしご様脱励起」へと変化する。

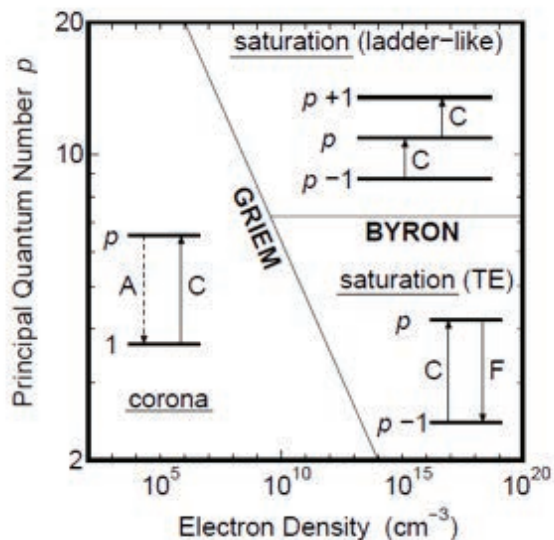


図 7-12 電離プラズマにおけるポピュレーションの相図

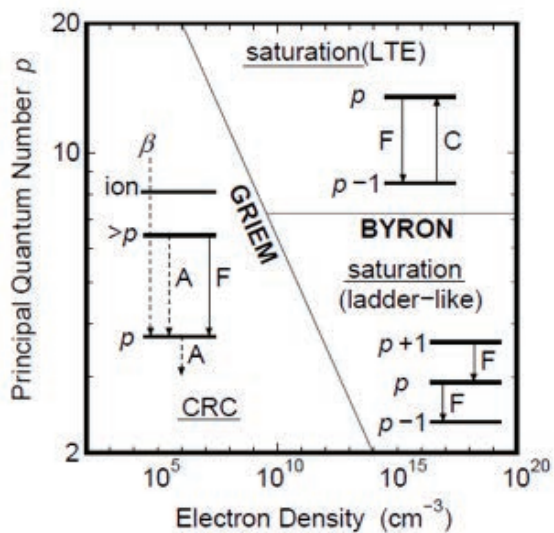


図 7-13 再結合プラズマにおけるポピュレーションの相図

また、ここではプラズマを電離プラズマと再結合プラズマに分け、それらの特徴的な様相を個別に見てきた。このようにプラズマを分類する根本的な理由は、式(7.3)に由来する。式(7.3)の意味を概念的に示すと、

プラズマの素過程 = 電離プラズマの様相 + 再結合プラズマの様相
となる。実際のプラズマでは、どちらかの様相が強く現れることが多いので、個別にそれぞれの特徴を理解しておくことは決して無駄ではなく、むしろその方が有効である。

本研究はアルゴンプラズマを対象としているが、ここまでに述べた内容は、水素様イオンに対して論じられたものである。そのため、本章で述べた、プラズマの原子過程の性質は、アルゴン原子に対しては必ずしも成り立たないとも考えられるが、そうではない。主量子数の代替として実効主量子数 $n_i^* = \sqrt{\varepsilon^H/\varepsilon_i}$ (ε^H は基底状態の水素原子の電離エネルギー、 ε_i はアルゴン原子の準位 i の電離エネルギー) を定義し[22], 水素様イオンの主量子数を実効主量子数 n_i^* で読み替えると、アルゴン原子に対しても、本章で述べた性質はそのまま成り立つことが確かめられている[23]。それゆえ、水素様イオンの原子過程を特徴付ける様々な概念は、アルゴン原子についても適用可能であり、アルゴンプラズマ中の素過程を考察する際の基礎となる。

7.3 アルゴンプラズマの CR モデル

7.3.1 アルゴンプラズマの CR モデル

プラズマ中では、数多くの素過程が原子・イオンの励起状態や電離状態の決定に関与する。このような複雑な状況下でのイオンや原子の励起状態を知るには、CR モデルを用いる必要がある。ここからは、本章で中心的に用いられる、アルゴンプラズマの CR モデルについて述べる。

アルゴンプラズマの CR モデルには、対象とするプラズマに応じて、様々なものが存在する[24-27]。これらは、CR モデルに組み込まれている原子過程、アルゴン原子のエネルギー準位の構成に違いがある。本章で用いるアルゴンプラズマの CR モデルは、Vlcek[28]により開発されたものであり、電子エネルギー分布がマックスウェル分布でないプラズマにも適用できることが特徴である[29]。この CR モデルにおける Ar_I の電子エネルギー構造は、基底準位を含め 65 の準位で構成されているため、従来の CR モデルより詳細な解析が可能である。Vlcek らは、この CR モデルの妥当性を検証するため、低圧アーク放電プラズマ[38]、低圧グロー放電プラズマ[30]、大気圧アーク放電プラズマ[31]、ICP プラズマ[32][33]の解析を行い、実験で得られている結果との比較を通じ、この CR モデルが多種多様なアルゴンプラズマに対し適用可能であることを示した。以下、Vlcek による文献[28]をもとに、本章で用いる CR モデルについて述べる。この CR モデルにおいて仮定されている構成粒子は、次の 3 種である。

- ◆ アルゴン原子（基底状態および励起状態）
- ◆ 電子
- ◆ 基底状態のアルゴンイオン Ar^+

CR モデルにおいて，アルゴンプラズマは準中性であり，そのプラズマ形状は無
限長の円柱であると仮定されている．この衝突・放射モデルの基本入力パラメー
タは，次の5つである．

- ◆ 電子温度 T_e
- ◆ 電子密度 N_e
- ◆ アルゴン原子の温度 T_a
- ◆ 基底準位密度 n_1
- ◆ プラズマ柱半径 R

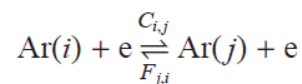
CR モデルの使用時，アルゴン原子の基底準位密度は，アルゴン原子とアルゴ
ンガスの圧力における理想気体の方程式を用いて求められる．表 7-1 に，アルゴ
ンプラズマの CR モデルにおける Ar_1 の電子エネルギー準位の定義を示す．本表
では分光記号として，希ガス中性原子に適用されるラカー (Racah) 記号が用いら
れている[34]．この CR モデルにおいて，アルゴン原子は 65 のエネルギー準位に
離散化されている．励起準位は，2 種に大別される．一方は殻の全角運動量 j_c が
1/2 の準位，残りの一方は j_c が 3/2 の準位である． $j_c=1/2$ である準位の分光記号に
は，ラカー記号の慣例にならい，「 \prime 」が付けられている．また，高励起準位につ
いては主量子数 n_{pqn} のみを記している．なお，CR モデルにおける物理量の記述に
対しては，CGS 単位系を使用する．

表 7-1 アルゴンプラズマの CR モデルにおける Ar_I の電子エネルギー準位の定義

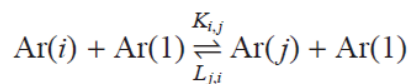
Level				Level			
Number	Designation	Excitation Energy (eV)	Statistical Weight g_i	Number	Designation	Excitation Energy (eV)	Statistical Weight g_i
i	$n_{pqn}l [K]_J$			i	$n_{pqn}l [K]_J$		
1	3p ⁶	0.000	1	34	6f', g', h'	15.560	108
2	4s[3/2] ₂	11.548	5	35	6f, g, h	15.382	216
3	4s[3/2] ₁	11.624	3	36	8p'	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	15.482	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	$n_{pqn} = 10$	15.801	400
14	3d'[3/2] ₂ , [5/2] _{2,3}	14.229	17	47	$n_{pqn} = 10$	15.624	800
15	5s'	14.252	4	48	$n_{pqn} = 11$	15.825	484
16	3d[3/2] ₁ , [5/2] _{2,3} + 5s	14.090	23	49	$n_{pqn} = 11$	15.648	968
17	3d'[3/2] ₁	14.304	3	50	$n_{pqn} = 12$	15.843	576
18	5p	14.509	24	51	$n_{pqn} = 12$	15.666	1152
19	5p'	14.690	12	52	$n_{pqn} = 13$	15.857	676
20	4d + 6s	14.792	48	53	$n_{pqn} = 13$	15.680	1352
21	4d' + 6s'	14.976	24	54	$n_{pqn} = 14$	15.868	784
22	4f'	15.083	28	55	$n_{pqn} = 14$	15.691	1568
23	4f	14.906	56	56	$n_{pqn} = 15$	15.877	900
24	6p'	15.205	12	57	$n_{pqn} = 15$	15.700	1800
25	6p	15.028	24	58	$n_{pqn} = 16$	15.884	1024
26	5d' + 7s'	15.324	24	59	$n_{pqn} = 16$	15.707	2048
27	5d + 7s	15.153	48	60	$n_{pqn} = 17$	15.890	1156
28	5f', g'	15.393	64	61	$n_{pqn} = 17$	15.713	2312
29	5f, g	15.215	128	62	$n_{pqn} = 18$	15.895	1296
30	7p'	15.461	12	63	$n_{pqn} = 18$	15.718	2592
31	7p	15.282	24	64	$n_{pqn} = 19$	15.899	1444
32	6d' + 8s'	15.520	24	65	$n_{pqn} = 19$	15.722	2888
33	6d + 8s	15.347	48	—	—	—	—

以下に、本章で用いる Vlcek の CR モデルに組み込まれている素過程を示す。

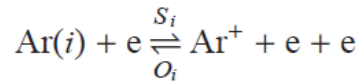
(1) 電子衝突励起・電子衝突脱励起 ($i < j$)



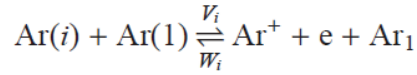
(2) 原子衝突励起・原子衝突脱励起 ($i < j$)



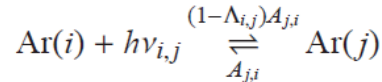
(3) 電子衝突電離・電子三体再結合



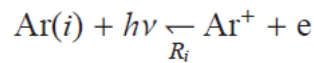
(4) 原子衝突電離・原子三体再結合



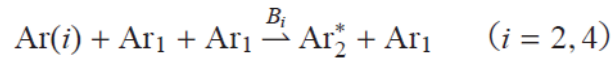
(5) 自発放射（共鳴吸収を含む, $i < j$ ）



(6) 放射再結合



(7) 準安定アルゴン分子の生成



(8) 準安定状態 Ar の管壁への拡散

ここで, $\text{Ar}(i)$, Ar^+ , e はそれぞれ, アルゴン原子の第 i 準位, アルゴンイオン, 電子を表す. また Ar_2^* は, アルゴンの準安定分子を表す. 各過程の速度係数は, 反応式における記号 \rightleftharpoons , \leftarrow , \rightarrow の上下に示されている. それらの速度係数が表す素過程を表 7-2 に示す.

表 7-2 アルゴンプラズマ CR モデルにおける速度計数が表す素過程

速度係数	素過程
$C_{i,j}$	Ar i の準位 $i \rightarrow j$ の電子衝突励起
$F_{i,j}$	Ar i の準位 $i \rightarrow j$ の電子衝突脱励起
$K_{i,j}$	Ar i の準位 $i \rightarrow j$ の原子衝突励起
$L_{i,j}$	Ar i の準位 $i \rightarrow j$ の原子衝突脱励起
$A_{i,j}$	Ar i の準位 $i \rightarrow j$ の自発放射の遷移確率
$\Lambda_{i,j}$	Ar i 準位 $i \rightarrow j$ の自発放射の optical escape factor
S_i	Ar i の準位 i の電子衝突電離
O_i	Ar i の準位 i への電子三体再結合
V_i	Ar i の準位 i の原子衝突電離
W_i	Ar i の準位 i への原子三体再結合
R_i	Ar i の準位 i への衝突放射再結合
B_i	Ar i の準安定準位 ($i = 2, 4$) の原子と基底状態原子との衝突によるアルゴン分子生成

励起準位 i の密度 n_i ($i = 2, 3, \dots, 65$) の支配方程式は、次に示す速度方程式である。

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{65} a_{j,i} n_j + \delta_i \quad (i = 2, 3, \dots, 65) \quad (7.28)$$

ここで、 $a_{j,i}$ と δ_i は、次式で与えられる速度係数である。

$$a_{j,i} = \begin{cases} N_e C_{j,i} + n_1 K_{j,i} & (j < i) \\ N_e F_{j,i} + n_1 L_{j,i} + \Lambda_{j,i} A_{j,i} & (j > i) \\ -(N_e S_i + n_1 V_i + \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq i}}^{65} a_{i,p} + D_i/R^2 + n_1^2 B_i) & (j = i) \end{cases} \quad (7.29)$$

$$\delta_i = N_e^2 (N_e O_i + n_1 W_i + \Lambda_i R_i) \quad (7.30)$$

式(7.29)における D_i は、準安定準位原子の半径方向への拡散係数であり[36][37]、 $d_i T_a^{0.73} / (n_1 R^2)$ で与えられる (d_i は実験により与えられる定数[38])。 D_i および B_i は準安定準位に関するパラメータなので、 $i=2, 4$ のときを除き $D_i=B_i=0$ である。アルゴン分子生成の速度係数 B_i は文献[38]にて定められている。

基底準位密度が準定常 $\partial n_1 / \partial t = 0$ であり、かつ励起準位密度が定常とみなせる場合には、電子温度 T_e 、電子密度 N_e 、アルゴン原子の温度 T_a 、基底準位密度 n_1 、プラズマ柱半径 R を式(7.28)に与え、次式

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{65} a_{j,i} n_j + \delta_i = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, 65) \quad (7.31)$$

を解くことにより、励起準位密度 n_i ($i=2, 3, \dots, 65$) が求まる[39-41]。

7.3.2 速度計数

電子・原子間衝突過程の速度係数として、次の5つがある。

- Ar_I の準位 $i \rightarrow j$ への電子衝突励起の速度係数： C_{ij}
- Ar_I の準位 i への電子衝突電離の速度係数： S_i
- Ar_I の準位 $i \rightarrow j$ への電子衝突脱励起の速度係数： F_{ij}
- Ar_I の準位 i への電子三体再結合の速度係数： O_i
- Ar_I の準位 i への放射再結合の速度係数： R_i

これらの速度係数の計算には、電子のエネルギー分布関数が必要である。本章では、電子のエネルギー分布関数として、空間的に一様なマックスウェル分布を仮定している。電子・原子間衝突の速度係数は、次式によって計算される[42]。

$$C_{i,j} = 8\pi \left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \int_{u_{ij}}^{\infty} f(u) \sigma_{ij}(u) u du \quad (7.32)$$

$$S_i = 8\pi \left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \int_{u_i}^{\infty} f(u) \sigma_i(u) u du \quad (7.33)$$

$$F_{i,j} = 8\pi \left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \frac{g_i}{g_j} \int_{u_{ij}}^{\infty} f(u - u_{ji}) \sigma_{ji}(u) u du \quad (7.34)$$

$$O_i = 8\pi \left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^2 \frac{g_i}{2g_+} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} \int_{u_i}^{\infty} f(u - u_i) \sigma_i(u) u du \quad (7.35)$$

$$R_i = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{h}{m_e} \right)^3 \frac{g_i}{2g_+} \int_{\varepsilon_i/h}^{\infty} f(hv - \varepsilon_i) \sigma_i^P(v) v^2 dv \quad (7.36)$$

ここで、 u は $\varepsilon/(k_B T_e)$ (ε は電子のエネルギー) であり、 $f(u)$ はマックスウェル分布関数である。また、 ε_i は準位 i の励起エネルギー、 ε_{ij} は準位 i と j 間の励起エネルギーの差分($\varepsilon_j - \varepsilon_i$)であり、さらに、 $u_i = \varepsilon_i/(k_B T_e)$ 、 $u_{ij} = \varepsilon_{ij}/(k_B T_e)$ である。 $f(u)$ は

$$2\pi \left(\frac{2k_B T_e}{m_e} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^{1/2} f(u) du = 1$$

を満たすように規格化されている。また、 m_e 、 c 、 g_+ はそれぞれ、電子の質量、真空中の光速、アルゴンイオンの基底準位の統計的重みである。 $\sigma_{ij}(u)$ 、 $\sigma_i(u)$ 、 $\sigma_i^P(u)$ はそれぞれ、準位 i から準位 j への電子衝突励起の断面積、準位 i の電子衝突電離断面積、準位 i の光電離の断面積である。

原子・原子間衝突の速度係数としては

- Ar I の準位 $i \rightarrow j$ への原子衝突励起の速度係数： $K_{i,j}$
- Ar I の準位 i への原子衝突電離の速度係数： V_i
- Ar I の準位 $i \rightarrow j$ への原子衝突脱励起の速度係数： $L_{i,j}$
- Ar I の準位 i への原子三体再結合の速度係数： W_i

があり、それぞれ次式で与えられる[25,41,43-45].

$$K_{i,j} = 2 \left(\frac{2k_B T_a}{\pi m_{12}} \right)^{1/2} b_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2k_B T_a) \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T_a} \right) \quad (7.37)$$

$$V_i = 2 \left(\frac{2k_B T_a}{\pi m_{12}} \right)^{1/2} b_i (\varepsilon_i + 2k_B T_a) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_a} \right) \quad (7.38)$$

$$L_{i,j} = K_{j,i} (g_j/g_i) \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ji}}{k_B T_a} \right) \quad (7.39)$$

$$W_i = V_i \frac{g_i}{2g_+} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_a} \right) \quad (7.40)$$

ここで、 m_{12} は衝突する2粒子の換算質量である。式(7.37)の b_{ij} 、式(7.38)の b_i はそれぞれ、原子・原子衝突励起の断面積 Q_{ij} 、原子・原子衝突電離の断面積 Q_i と関係づけられ、次のように表すことができる。すなわち、衝突する粒子間の相対エネルギーを E とすれば、反応断面積の閾値以上のエネルギー領域において Q_{ij} 、 Q_i は、 E の線形関数であり、 b_{ij} 、 b_i と次の関係にある[46-48].

$$Q_{ij} = b_{ij}(E - \varepsilon_{ij}) \quad (7.41)$$

$$Q_i = b_i(E - \varepsilon_i) \quad (7.42)$$

アルゴンプラズマの CR モデルにおいて、基底準位への再結合放射および自発放射は光学的に厚く、共鳴吸収されると仮定されている。CR モデルにおける光子の輸送は、optical escape factor Λ_{ij} という量を通して近似的に表現される[39,41,49,50].

まず optical escape factor について、その概略について述べる。optical escape factor とは、放射遷移に伴い発生した光子が共鳴吸収を逃れる確率のことである。光学的に薄いプラズマの場合、準位 i から準位 j への自発放射係数を $A_{i,j}$ 、準位 i の準位密度を n_i とすれば、単位時間・単位体積あたり

$$A_{i,j}n_i \quad (7.43)$$

の光子が放射遷移に伴い放出される。光学的厚さを考慮した場合の準位 $i \rightarrow j$ の放射遷移は、optical escape factor $\Lambda_{i,j}$ を用いて次のように表される。

$$\Lambda_{i,j}A_{i,j}n_i \quad (0 \leq \Lambda_{i,j} \leq 1) \quad (7.44)$$

$\Lambda_{i,j}=0$ であるときの式(7.44)は、光学的に完全に厚い放射を意味する。このとき、放射は完全にプラズマ内に閉じ込められることになる。逆に $\Lambda_{i,j}=1$ ならば、放射の共鳴吸収は起こらないことを意味する。このときの式(7.44)は、光学的厚さを考慮していない式(7.43)に等しくなる。

次に、基底準位への放射遷移に関する optical escape factor $\Lambda_{i,j}$ の表式について述べる。この CR モデルにおいて、プラズマは半径 R の円柱状であると仮定されているので、その場合の optical escape factor について述べる。optical escape factor は、次のように与えられる[56,57].

$$\Lambda_{i,j} = \begin{cases} 1 & (j \neq 1) \\ g_0 T(R) & (j = 1) \end{cases} \quad (7.45)$$

ここで g_0 は放射の線プロファイルに依存する定数で、線プロファイルがガウス型するとき 1.3、ローレンツ型するとき 1.9 である。 $T(R)$ は、放射が吸収を受けずにプラズマ円柱の半径 R の距離を進む確率であり、次式で与えられる。

$$T(R) = \int P(v) \exp[-k(v)R] dv \quad (7.46)$$

ここで、 ν は放射の振動数、 $P(\nu)$ は放射のプロファイル、 $k(\nu)$ は吸収係数である。式(7.46)の積分を行えば、式(7.45)により optical escape factor が求まることになる。式(7.46)の積分を行うには、 $P(\nu)$ と $k(\nu)$ を与える必要がある。この CR モデルにおいては、ドップラー型の放射とローレンツ型の放射が同時に存在する場合にも適用できるように、両方考慮に入れられている。放射のプロファイル $P(\nu)$ は、次のように表される。

$$P(\nu) = \frac{1}{\pi} \left[\exp(-x^2) + \frac{a}{\pi^{1/2} x^2} \right] \quad (7.47)$$

ここで、

$$a = (\gamma + \gamma_c) \frac{\lambda_0}{4\pi\lambda_0}$$

$$x = (\nu - \nu_c) \frac{\lambda_0}{v_0}$$

であり、 γ 、 γ_c はそれぞれ、遷移確率 A_{ij} 、共鳴準位の平均衝突周波数を表し、 c 、 v_0 、 λ_0 はそれぞれ、光速、アルゴン原子の熱速度、放射の中心波長を表す。吸収係数 $k(\nu)$ については、次のように考える。放射プロファイル、吸収プロファイルが、共にガウス型あるいはローレンツ型の場合、 $k(\nu)$ は $P(\nu)$ に比例することが判っている。そこで、吸収プロファイルも放射プロファイルと同様、ガウス型とローレンツ型のプロファイルが同時に存在する場合にも $k(\nu)$ が $P(\nu)$ に比例すると仮定して、次のように近似する[51]。

$$k(\nu) = k_0 \left[\exp(-x^2) + \frac{a}{\pi^{1/2} x^2} \right] \quad (7.48)$$

ここで、 k_0 は λ_0 における吸収係数である。係数 k_0 は、 g_i を準位 i の統計的重み、 g_1 を基底準位の統計的重みとすると、次式で与えられる。

$$k_0 = \frac{\lambda_0^3 g_i \gamma n_1}{8\pi^{3/2} g_1 v_0}$$

放射の線プロファイル $P(\nu)$ と吸収係数のプロファイル $k(\nu)$ が与えられたので、式(7.46)の積分を実行すれば $T(R)$ が求まり、optical escape factor を計算することができる。円柱対称体系における $T(R)$ の計算結果は次のようになる。

$$T(R) = T_D \exp\left(\frac{-\pi T_{CD}^2}{4T_C^2}\right) + T_C \operatorname{erf}\left(\frac{\pi^{1/2} T_{CD}}{2T_C}\right) \quad (7.49)$$

ここで erf は error function であり、また T_D 、 T_C 、 T_{CD} はそれぞれ、

$$T_D = \{k_0 R [\pi \ln(k_0 R)]^{1/2}\}^{-1}$$

$$T_C = [a / (\pi^{1/2} k_0 R)]^{1/2}$$

$$T_{CD} = 2a / \{\pi [\ln(k_0 R)]^{1/2}\}$$

で与えられる係数である。 T_D , T_C はそれぞれ、放射と吸収スペクトルプロファイルがガウス型、ローレンツ型であるときの $T(R)$ である。このように、ガウス型およびローレンツ型の吸収プロファイルを同時に考慮に入れたときの $T(R)$ は、放射・吸収スペクトルが純粋にガウス型あるいはローレンツ型であるときに比べ、表式が変化する。optical escape factor Λ_{ij} は結局、式(7.49)の第1項がガウス型吸収スペクトル、第2項がローレンツ型吸収スペクトルに対応するので、式(7.45)により、次のようになる。

$$\Lambda_{ij} = 1.3T_D \exp\left(-\frac{\pi T_{CD}^2}{4T_C^2}\right) + 1.9T_C \operatorname{erf}\left(\frac{\pi^{1/2}T_{CD}}{2T_C}\right) \quad (7.50)$$

速度方程式を解く際には、ここで得られた optical escape factor を用いて、励起準位 i から基底準位への放射遷移を、

$$\Lambda_{i,1}A_{i,1}n_i$$

として扱う。ここでは基底準位以外への放射遷移の完全に光学的に薄いと仮定しているため、 $\Lambda_{ij}=1$ ($j \neq 1$) である。

7.3.3 断面積と遷移確率

ここでは、式(7.32)～式(7.35)で与えられている電子・原子間の非弾性衝突の速度係数の計算に必要な断面積について述べる。

まず、式(7.32)と式(7.34)の電子衝突励起断面積 σ_{ij} について述べる。準位 $i \rightarrow j$ の電子衝突励起断面積は、許容遷移の断面積 σ_{ij}^A と禁制遷移の断面積 σ_{ij}^F との和で表され、次のように書くことができる。

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^A + \sigma_{ij}^F \quad (7.51)$$

本章で用いる CR モデルにおいて断面積は、スケーリングパラメータを用いた係数を容易に計算することができる。断面積 σ_{ij}^A , σ_{ij}^F は、次式で与えられる。

$$\sigma_{ij}^A = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{ij}}\right) f_{ij} \alpha_{ij}^A U_{ij}^{-2} (U_{ij} - 1) \ln(1.25\beta_{ij}U_{ij}) \quad (7.52)$$

$$\sigma_{ij}^F \equiv \begin{cases} \sigma_{ij}^P = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^P U_{ij}^{-1} (1 - U_{ij}^{-1}) & \text{(parity forbidden)} \\ \sigma_{ij}^S = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^S U_{ij}^{-3} (1 - U_{ij}^{-2}) & \text{(spin forbidden)} \end{cases} \quad (7.53)$$

ここで、 $U_{ij} = \varepsilon/\varepsilon_{ij}$ である。また、 ε_1^H は水素原子の基底準位の電離エネルギー、 a_0 は水素原子の第1ボーア半径、 f_{ij} は電気双極子遷移の振動子強度である。式(7.52)および式(7.53)における α_{ij} と β_{ij} は、スケーリングパラメータである。式(7.53)における上付き添え字 P と S はそれぞれ、parity forbidden, spin forbidden の禁制遷移

の断面積であることを表している。これらの各断面積の計算に用いられるスケールリングパラメータ α_{ij} と β_{ij} は次のようになる。

- ◆ 許容遷移の α_{ij}^A と β_{ij} については、 $2 \leq i < j \leq 45$ の準位で Kimura らによる値[30]を用いる。 $45 \leq i < j \leq 65$ では、 $\alpha_{ij}^A=1.0$, $\beta_{ij}=1.0$ とする[20].
- ◆ 禁制遷移に関する α_{ij}^P については、 $2 \leq i < j \leq 47$ の準位で Kimura らによる値[32]を用いる。 $47 \leq i < j \leq 65$ では、 $\alpha_{ij}^P=\alpha_{ij}^S=0$ とする[33]. ただし、準位 $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$ 間の σ_{ij}^P については、文献[48]における表式・スケールリングパラメータを使用する。また、準位 $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ の σ_{ij}^P についてはそれぞれ、Neon の $4s[3/2]_1 - 4s[3/2]_2$ 準位間, $4s'[1/2]_1 - 4s[3/2]_1$ 準位間の断面積[33][34]を 1/10 倍したものを使用する。
- ◆ 基底準位からの電子衝突遷移の断面積は、表 7-3 に示されているスケールリングパラメータ α_{ij} を使用して計算する[55][56]. (表中の「Nature of Transition」の列の文字 A, P, S はそれぞれ、式(7.52)の σ_{ij}^A , 式(7.53)の σ_{ij}^P , 式(7.53)の σ_{ij}^S を用いて断面積の計算を行うことを示している.)

式(7.33)と式(7.35)の計算において必要となる電子衝突電離の断面積は、次式で与えられる[53].

$$\sigma_i = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{ij}} \right)^2 \xi_i \alpha_i U_i^{-2} (U_i - 1) \ln(1.25 \beta_i U_i) \quad (7.54)$$

ここで、 $U_i = \varepsilon/\varepsilon_i$ である。また、 ξ_i , α_i , β_i は実験データ[25,57-60]に対するフィッティングによって求められたスケールリングパラメータであり、それぞれ次のように定められている。

$$\xi_i = \begin{cases} 6.00 & (i = 1) \\ 1.00 & (i \geq 2) \end{cases} \quad (7.55)$$

$$\alpha_i = \begin{cases} 0.51 & (i = 1) \\ 0.35 & (2 \leq i \leq 5) \\ 0.45 & (i = 6) \\ 0.39 & (i = 7) \\ 0.32 & (i = 10, 11) \\ 0.67 & (i \geq 12) \end{cases} \quad (7.56)$$

$$\beta_i = \begin{cases} 1.00 & (i = 1) \\ 4.00 & (2 \leq i \leq 11) \\ 1.00 & (i \geq 12) \end{cases} \quad (7.57)$$

表 7-3 基底準位からの電子衝突遷移の断面積に適用する
スケーリングパラメータ α_{ij}

Level Number	Nature of Transition	Transition-dependent parameters α_{ij}^P , or α_{ij}^S , or $\alpha_{ij}^A = \alpha_{ij}^A f_{ij}$ and β_{ij}	Level Number	Nature of Transition	Transition-dependent parameters α_{ij}^P , or α_{ij}^S , or $\alpha_{ij}^A = \alpha_{ij}^A f_{ij}$ and β_{ij}
2	S	6.70×10^{-2}	14	P	4.20×10^{-2}
3	A	1.92×10^{-2} , 4.00	15	A	3.71×10^{-3} , 4.00
4	S	9.50×10^{-3}	16	A	3.33×10^{-2} , 4.00
5	A	4.62×10^{-2} , 4.00	17	A	1.79×10^{-2} , 2.00
6	P	3.50×10^{-2}	18	P	7.00×10^{-2}
7	P	1.15×10^{-1}	19	P	5.00×10^{-2}
8	P	3.50×10^{-2}	20	A	5.15×10^{-2} , 1.00
9	P	7.00×10^{-3}	21	A	3.06×10^{-2} , 1.00
10	P	7.00×10^{-3}	26	A	6.50×10^{-4} , 1.00
11	P	3.50×10^{-2}	27	A	3.69×10^{-2} , 1.00
12	S	1.50×10^{-1}	32	A	2.40×10^{-2} , 1.00
13	S	9.00×10^{-2}	—	—	—

次に、式(7.37)～式(7.40)で与えられている原子・原子間の非弾性衝突の速度係数の計算に必要な断面積について述べる。まず、式(7.37)の b_{ij} について述べる。 b_{ij} と原子衝突励起断面積 Q_{ij} は、式(7.41)により関係付けられている。 Q_{ij} は次のように書くことができる[61].

$$Q_{ij} = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{ij}} \right)^2 \frac{m_{Ar}}{m_H} \xi_m^2 f_{ij} \frac{2m_e}{m_e + m_{Ar}} \times (W_{ij} - 1) \left[1 + \frac{2m_e}{m_e + m_{Ar}} (W_{ij} - 1) \right]^{-2} \quad (7.58)$$

ここで、 $W_{ij}=E/\varepsilon_{ij}$ である。 m_H , m_{Ar} はそれぞれ、水素原子、アルゴン原子の質量である。式(7.58)はまた、 $f_{ij}=1.0$ とすれば式(7.41)で与えられる電子衝突電離断面積 Q_i となり、 b_i と関係付けられる。式(7.58)を様々な ε_{ij} に対して計算し、式(7.41)および式(7.42)を通して b_{ij} と ε_{ij} との関係性を求めると、 b_{ij} は次のようになる[43][62].

$$b_{ij} = 8.69 \times 10^{-18} \varepsilon_{ij}^{-2.26} \quad (7.59)$$

式(7.37)～式(7.40)の速度係数は、式(7.59)を用いて計算される。

次に光電離断面積について述べる。式(7.36)に示されている光電離断面積 σ_i^P は、理論計算[57-59]および実験[66][67]による断面積データに対するフィッティングにより求められたスケーリングパラメータから計算される。基底準位の光断面積 σ_1^P は、次式で与えられる[25].

$$\sigma_1^P = \begin{cases} 3.5 \times 10^{-17} & (\varepsilon_1 \leq h\nu \leq 2\varepsilon_1^H) \\ 2.8 \times 10^{-16} \left(\frac{\varepsilon_1^H}{h\nu} \right) & (h\nu > 2\varepsilon_1^H) \end{cases} \quad (7.60)$$

$2 \leq i \leq 5$ である $4s$ と $4s'$ の準位についての光電離断面積は、次のようになる[68].

$$\sigma_i^P = \begin{cases} 2 \times 10^{-18} \gamma_i(n_{pqnl}, l) & (\bar{\varepsilon}_{4s} \leq h\nu \leq 0.59\varepsilon_1^H) \\ 7.91 \times 10^{-18} \gamma_i(n_{pqnl}, l) \left(\frac{\bar{\varepsilon}_{4s}}{\varepsilon_1^H} \right)^{2.5} \left(\frac{\varepsilon_1^H}{h\nu} \right)^3 & (h\nu > 0.59\varepsilon_1^H) \end{cases} \quad (7.61)$$

ここで、 $\bar{\varepsilon}_{4s}$ は $4s$, $4s'$ 準位の電離エネルギーの平均値である。 $\gamma_i(n_{pqnl}, l)$ は、準位に依存するスケーリングパラメータであり、次のように定められている。

$$\gamma_i(n_{pqnl}, l) = \begin{cases} 0.0763 & (& i = 2) \\ 0.0458 & (i = 3) \\ 0.0305 & (i = 4) \\ 0.0915 & (i = 5) \end{cases} \quad (7.62)$$

$i \geq 6$ の準位に関する σ_i^P の表式は、次式で与えられる[25].

$$\sigma_i^P = \sum_{n_{pqnl}, l} \gamma_i(n_{pqnl}, l) \times 7.91 \times 10^{-18} \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_1^H} \right)^{2.5} \left(\frac{\varepsilon_1^H}{h\nu} \right)^3 \quad (7.63)$$

準位 $i \rightarrow j$ の光学的許容遷移の遷移確率 A_{ij} については、次のように CR モデルに組み込まれる。

- ◆ 基底準位への遷移：Lee らによる遷移確率を用いる[69].
- ◆ $4s$, $4s'$ 準位への遷移：Drawin ら[59]および Katsonis[71]による遷移確率を用いる。
- ◆ その他の遷移：Drawin らによる遷移確率[70]を用いる。

7.3.4 素過程の特徴を利用した電子温度・密度の受動分光診断法

ここでは素過程の特徴を利用した電子温度・電子密度の診断原理について述べる。この診断法において中心的役割を果たす「原子過程のモデル化」という考え方の重要性を明らかにする。その後、電離プラズマ、再結合プラズマに対し、前節までで述べた種々の概念を利用した原子過程のモデル化を行う方策について述べる。すでに述べたように、プラズマ中の原子・イオンにおける素過程は、電子温度 T_e 、電子密度 N_e に応じて変化し、それぞれのパラメータ領域で特徴的な様相を示す。このことは、励起準位密度から電子温度・電子密度を調べることが可能であることを示唆している。ここでは、その代表例として、電離プラズマにおけるコロナ平衡状態、再結合プラズマにおける局所熱平衡状態を利用した分光計測による電子温度・電子密度診断法について述べる。

電子密度が低い電離プラズマでは、7.2.2 項で述べたコロナ平衡が成り立つ。こ

のとき、基底状態からの励起エネルギーに大きな差がある2つの準位からのスペクトル強度比の測定によって、電子温度を診断することができる。この原理に基づく診断法は Cunningham によって提案され[72]、実際の診断に適用されてきた[73-80]。その基本原理を以下に述べる。図 7-14 は、コロナ平衡にある準位における電子遷移の概念図である。この図には、電子衝突励起により基底準位（番号 1 で表す）から準位 $p > 1$ へと励起された電子が、自発放射を介し、 $q < p$ なる準位 q に遷移する様子が示されている。図 7-14 に示されている準位の組(1, p , q)と同様に、 $p' \neq p$ である準位の組(1, p' , q')にもコロナ平衡が成り立っていると仮定した場合、コロナ平衡状態にある準位の電子遷移は、次のように表される。

$$n_p \sum_{q < p} A_{p,q} = N_e C_{1,p} n_1 \quad (7.64)$$

$$n_{p'} \sum_{q' < p'} A_{p',q'} = N_e C_{1,p'} n_1 \quad (7.65)$$

ここで、 n_p , $n_{p'}$ はそれぞれ、準位 p , p' の密度であり、 $C_{1,p}$, $C_{1,p'}$ はそれぞれ、準位 $1 \rightarrow p$, $1 \rightarrow p'$ の電子衝突励起の速度係数であり、電子温度 T_e の関数である。また、 $A_{p,q}$, $A_{p',q'}$ はそれぞれ、準位 $p \rightarrow q$, $p' \rightarrow q'$ の自発放射の遷移確率である。このとき、準位 p から q への遷移に伴う放射の強度 $I_{p,q}$ は、式(7.64)を用いると、次式で表すことができる。

$$I_{p,q} \propto A_{p,q} n_p = A_{p,q} \frac{N_e C_{1,p} n_1}{\sum_{q < p} A_{p,q}} \quad (7.66)$$

同様に、準位 p' から q' への遷移に伴う放射の強度 $I_{p',q'}$ について次式を得る。

$$I_{p',q'} \propto A_{p',q'} n_{p'} = A_{p',q'} \frac{N_e C_{1,p'} n_1}{\sum_{q' < p'} A_{p',q'}} \quad (7.67)$$

ここで、スペクトル線強度比 $I_{p,q}/I_{p',q'}$ を求めると、次のようになる。

$$\frac{I_{p,q}}{I_{p',q'}} = \frac{A_{p,q} n_p}{A_{p',q'} n_{p'}} = \frac{\sum_{q' < p'} A_{p',q'}}{\sum_{q < p} A_{p,q}} \cdot \frac{A_{p,q}}{A_{p',q'}} \cdot \frac{C_{1,p}}{C_{1,p'}} \quad (7.68)$$

式(7.68)において、遷移確率は定数であるので、 $(C_{1,p}/C_{1,p'})$ が電子温度への依存性を持つ。したがって、式(7.68)に示されている関係を利用し、スペクトル強度比から電子温度の測定が可能になる。 T_e の測定感度を良くするためには、式(7.68)が大きい T_e 依存性を持つことが望ましい。したがって、励起エネルギーがなるべく離れている準位間のスペクトル強度比を用いることが重要である。

良い精度でコロナモデルが成り立つには、 $N_e \lesssim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ という条件が必要である。コロナモデルが厳密に成り立たないような高電子密度プラズマに対しては、基底準位からの電子衝突励起以外の電子衝突遷移をも考慮に入れ、電子遷移を記

述する必要がある[81-84]. このときには, スペクトル強度比が電子密度にも依存するため, 2 つ以上のスペクトル強度比を用いると, 電子温度・密度の同時測定が可能である.

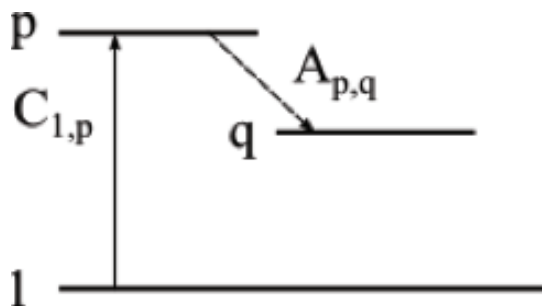


図 7-14 コロナ平衡にある準位における電子遷移

再結合プラズマの高励起準位では, 7.2.4 項において述べたように, 局所熱平衡の関係が成り立つ. 再結合プラズマに対しては, 高励起準位の密度を分光計測により求め, 線対法から電子温度をサハ・ボルツマンの関係式から電子温度を診断することができる[85]. 局所熱平衡プラズマにおいて, 原子・イオンの高励起準位の密度は, サハ・ボルツマン分布則に従う. 準位 i, j のエネルギー E_i, E_j と統計的重み g_i, g_j が既知で, 分光計測により励起準位密度 n_i, n_j を知ることができれば, 励起準位に対するボルツマン分布則

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{n_i}{g_i} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T_e}\right) \quad (k_B \text{ はボルツマン定数}) \quad (7.69)$$

を利用し, 電子温度を求めることができる. 電子温度が求まると, サハ・ボルツマンの式から電子密度を求めることができる. サハ・ボルツマンの式は, プラズマが中性原子, 1 回電離イオンおよび電子から構成される場合は次のように書くことができる.

$$\frac{N_e N_i}{n_j} = 2 \frac{g_i}{g_j} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\chi_j}{k_B T_e}\right) \quad (7.70)$$

ここで, χ_j は中性原子の準位 j の電離エネルギー, N_i は 1 回電離イオンの密度, m_e は電子の質量, h はプランク定数, g_i はイオンの基底状態における統計的重みである. 式 7.70 に準位密度 n_j を与えると電子密度が求められる. 再結合プラズマにおいては, 高励起準位に対し局所熱平衡の仮定が適用できることが多いため, 受動分光を介して電子温度・電子密度の診断を容易に行うことができる. 一方, 電離プラズマについては, 準位間に熱平衡の仮定が成り立つほど高電子密度であることが少ないため, 種々の原子モデルが提案され, 診断に応用される.

7.3.5 CR モデルに基づく電子温度・密度の分光診断法の原理

ここでは CR モデルに基づく電子温度・電子密度の分光診断の原理について述べる。この診断法の根幹は、「原子過程のモデル化」という考え方である。それについてまず解説し、その後、電離プラズマ、再結合プラズマについて電子温度・密度の診断原理を述べる。最後に、分光診断法と CR モデルに基づく分光診断との相違点について明らかにする。

熱平衡状態にある電離プラズマ、局所熱平衡状態にある再結合プラズマ中の原子・イオンの内部励起状態は、ボルツマン分布則に従う。この状態も元を正せば、プラズマ中の素過程が生み出したものである。ボルツマン分布にある励起準位密度から電子温度 T_e および電子密度 N_e を診断可能であるという性質は、式(7.3)に由来する。式(7.3)におけるポピュレーション係数 $r_0(p)$ および $r_1(p)$ は、 T_e と N_e の関数である。このことは、励起準位密度が電子温度・電子密度と直接に関係することを意味している。ボルツマン分布則が成立する準位の密度は、電子温度・電子密度と単純に関連付けられるので、励起準位密度から容易に電子温度あるいは密度を逆算、つまり診断することができる。これは、式(7.69)において、準位密度と電子温度とが 1 対 1 の関係にあること、また電子温度が既知であるならば、式(7.70)において、準位密度と電子密度とが 1 対 1 の関係にあることから理解できる。

一般的なプラズマの場合においても、式(7.3)に立ち帰れば、励起準位密度の決定に電子温度・電子密度が関与することには変わりはない。このように考えると、あらゆるプラズマに対して、励起準位密度からの電子温度・電子密度診断の可能性が見えてくる。その意味を、アルゴンプラズマの CR モデルを用いて具体的に述べると、次のようになる。CR モデルは通常、電子温度・電子密度を既知とし、式(7.31)の求解によって得られる励起準位密度を知ることが目的に使用される。一方、励起準位密度から電子温度・電子密度を診断するときには、この逆の操作を行う。すなわち、式(7.31)に対し励起準位密度 n_j を与え、逆に T_e 、 N_e を未知数とするのである。すると、 T_e 、 N_e を未知数とする方程式が導かれる。そして、この式の解が、求めるべき T_e 、 N_e となる。プラズマの情報、すなわち電子温度と電子密度は、式(7.31)に与えられる励起準位密度に陰的に含まれている。ここで励起準位密度は、分光計測によって計測することができる。これが、CR モデルに基づく電子温度・電子密度の分光診断法の基本原理である。

励起準位密度から T_e と N_e を導出するという点において、CR モデルに基づく電子温度・電子密度診断法の方法論と 7.3.4 項で述べた局所熱平衡プラズマの T_e 、 N_e 診断法のそれとの本質的な差異はない。しかしながら、CR モデルを直接的に利用して T_e 、 N_e を求めることは、いまのままでは困難である。なぜなら、解くべ

き方程式が複雑だからである．ここでいう「複雑」とは，例を用いて述べると，次のような意味である．式(7.31)において， $i=2$ について書くと，

$$a_{2,2}n_2 + a_{3,2}n_3 + \cdots + a_{65,2}n_{65} = -\delta_2 - a_{1,2}n_1 \quad (7.71)$$

となる．この式は， $n=2$ の準位のポピュレーションの決定に，未知であると仮定する T_e , N_e に加え，自分自身である $i=2$ の準位だけでなく，計 65 の準位が関与することを示唆している．CR モデルに基づく T_e , N_e の診断においては，各励起準位の密度が分光計測により与えられると考える．したがって，式(7.71)を解くということは，基底準位を除いた 64 の準位密度を分光計測により与える必要があることを意味していることになるが，準位によっては準位密度の計測が不可能に近い場合もある．また，未知数 T_e , N_e は，式(7.31)の速度係数 a_{ij} に含まれているが， a_{ij} の中には T_e と N_e との積の項が存在するので， T_e と N_e が未知であると，式(7.31)は非線形連立方程式となる．さらに，CR モデルには多くの素過程が組み込まれていることも，式(7.31)を解くときの複雑さを増加させる一因となっている．

以上に述べた困難さは，「原子過程のモデル化」により軽減することができる．原子過程のモデル化とは，支配的な素過程のみによって電子遷移を表現することを指す．すでに述べたように，水素様イオンの電子遷移は，電子衝突遷移と自発放射によって近似的に表現される．また，ある準位における電子遷移は，特定の準位間との電子遷移によって近似的に表されることも説明した通りである．この性質は，7.2 節で述べたように，実効主量子数を定義すれば，アルゴン原子についても同様に成り立つ．そこで，アルゴン原子に対しても，水素用イオンに成り立つ原子過程の特徴を利用し，原子過程のモデル化を行う．原子過程のモデル化を行うことによって，例として挙げた式(7.71)において， n_1 から n_{65} のうち，準位 $i=2$ とその他の一部の準位との相関が生じるのみになり，解くべき方程式の複雑さは著しく軽減されることになる．

原子過程のモデル化は，それぞれの特徴を適切に利用する必要がある．以下に電離プラズマ，再結合プラズマにおけるモデル化手法について述べる．7.2 節で述べたように，グリームの境界より低電子密度の電離プラズマにおけるポピュレーションは，コロナ平衡にある．一方，グリームの境界より高い N_e のときをみると，バイロンの境界で与えられる準位より高い準位での電子遷移ははしご様励起，低い準位での電子遷移は熱平衡状態の電子衝突遷移によって表される．電離プラズマについては，グリームの境界より高電子密度の領域において電子温度を求めるための原子モデルを作成し，グリームの境界より低電子密度の領域において電子密度を求めるための原子モデルを作成する必要がある．

まず，電子温度の診断原理を示す．図 7-15 (a), (b) はそれぞれ，電離プラズ

マにおけるはしご様励起状態，熱平衡状態での電子遷移を表している。

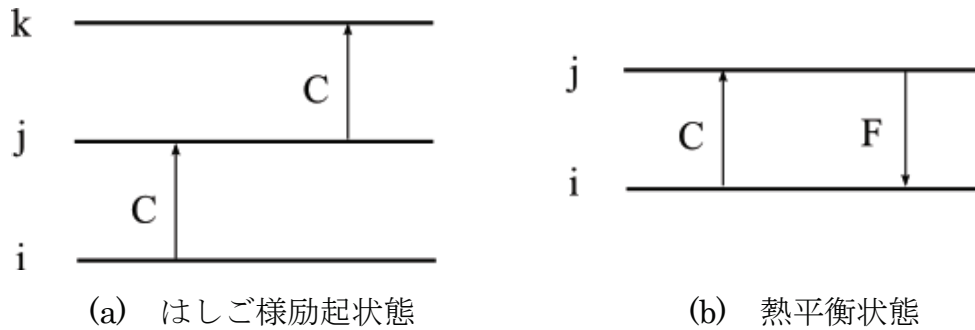


図 7-15 電離プラズマにおける電子遷移

図において， i, j, k は準位の番号を表す．図 7-15 (a) に示されように，この準位群がはしご様励起の状態にあると仮定する．このとき，準位 j に注目して，電子遷移の平衡，すなわち準位の生成・消滅の釣り合いを式で表すと次のようになる．

$$N_e C_{i,j} n_i = N_e C_{j,k} n_j \quad (7.72)$$

ここで， $C_{i,j}, C_{j,k}$ はそれぞれ，準位 $i \rightarrow j, j \rightarrow k$ の電子衝突励起の速度係数であり，また n_i, n_j はそれぞれ，準位 i, j の密度である．式(7.72)の両辺を N_e で割って書き直すと次のようになる．

$$C_{i,j} n_i - C_{j,k} n_j = 0 \quad (7.73)$$

このとき，準位密度 n_i, n_j が既知であると仮定すると，式(7.73)は，電子温度 T_e に関する方程式となる．なぜならば，式(7.32)によって計算される $C_{i,j}, C_{j,k}$ は， T_e の関数であるからである．このことは，準位密度 n_i, n_j を与えて式(7.73)を解けば，電子温度の診断が可能であることを示唆している．同様に，図 7-15 (b) に示されている，熱平衡状態にある準位間の電子遷移のバランスは，次のように表される．

$$C_{i,j} n_i - F_{j,i} n_j = 0 \quad (7.74)$$

準位密度 n_i, n_j が既知であれば，上式における未知数は T_e のみであるので，熱平衡状態にある準位の生成・消滅のバランスからも， T_e の診断が可能であることがわかる．このように，グリーンムの境界より高電子密度の領域に存在する準位間に対して作成された原子モデルを用いることにより，電子温度の診断が可能となる．

次に，電子密度 N_e の診断原理について述べる．前に述べた原子モデルでは，依然として電子密度を診断することはできない．これは，式(7.73)あるいは式(7.74)において，電子密度が未知数として含まれていないことが原因である．電子密度を診断するには，コロナ相にある準位における電子遷移の平衡を用いるとよい．

なぜなら，コロナ相における電子遷移の釣り合いを定式化すると，放射遷移が含まれるため，そこに未知数として電子密度が残り，結果として電子密度の診断が可能になるからである．

図 7-16 は，電離プラズマのコロナ相，飽和相にある準位における電子遷移を表している．図 7-12 に見られるように，低励起準位においては，このような組み合わせが可能である．図 7-16 の準位 k ， i の生成・消滅の釣り合いを式で表すと次のようになる．

$$-F_{k,j}n_k + C_{j,k}n_j = 0 \quad (7.75)$$

$$A_{j,i}n_j - N_e C_{i,j}n_i = 0 \quad (7.76)$$

ここで， $A_{j,i}$ は準位 $j \rightarrow i$ の放射遷移の遷移確率である．準位密度 n_k および n_j が既知であれば，式(7.75)を介して電子温度を求めることができる．電子温度が求まった時点で，電子衝突励起・脱励起の速度係数は定数になる．それゆえ，準位密度 n_i が既知であれば，式(7.76)における未知数は，電子密度 N_e のみとなる．その結果，式(7.76)を利用することにより，電子密度の診断が可能になる．また，式(7.75)の代替として，はしご様励起の状態にある準位の生成・消滅のバランスを利用してもよい．このように，放射遷移が存在する準位，すなわちコロナ相にある準位において原子過程のモデル化を行った場合，原子モデルを定式化すると，未知数として電子密度が残る．そのため，電子密度の診断が可能となる．

以上が，CR モデルを用いた電離プラズマの電子温度・電子密度の診断法の原理である．この方法は，励起準位密度分布に何ら制約を課していないので，本質的に，広いパラメータ領域の電離プラズマの電子温度・電子密度診断に対して適用可能である．

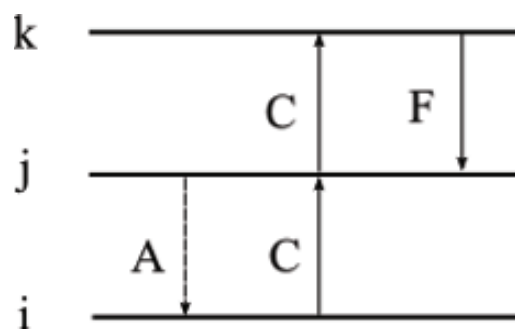


図 7-16 電離プラズマのコロナ相，飽和相にある準位における電子遷移

次に，再結合プラズマに対する原子過程のモデル化について述べる．再結合プラズマにおける電子遷移は，グリームの境界より高電子密度領域の準位において，はしご様脱励起もしくは局所熱平衡状態にあり，低電子密度領域の準位では CRC

相にある．これらを電離プラズマと比較すると，電子遷移の流れの向きに違いがあるのみで，両者に本質的な差異はない．ゆえに再結合プラズマにおいても，電子衝突遷移のバランスから電子温度が，放射遷移が含まれる電子遷移の釣り合いから電子密度が導出される．

再結合プラズマにおける主な過程は，電子衝突励起・脱励起と放射遷移，ならびに放射再結合である．図 7-17 は，CRC 相にある準位の電子遷移を概念的に表している．準位 j , k におけるポピュレーションの流れの釣り合いは，次のように表される．

$$A_{k,j}n_k - A_{j,i}n_j + N_e(F_{k,j}n_k - F_{j,i}n_j - C_{j,k}n_j) = 0 \quad (7.77)$$

$$-A_{k,j}n_k + N_e(C_{j,k}n_j - F_{k,j}n_k) + N_e^2 R_k = 0 \quad (7.78)$$

式(7.77)と式(7.78)は，励起準位密度 n_j , n_k が既知であれば，電子温度 T_e と電子密度 N_e を未知数とする非線形連立方程式と見なすことができる．この方程式を解くことにより， T_e と N_e を診断することができる．式(7.77)，式(7.78)の組は，電離プラズマのコロナ相における電子遷移のバランスを表す式(7.75)と式(7.76)の組と類似している．両プラズマにおける素過程の違いは，再結合プラズマに放射再結合が含まれるということである．電離プラズマと再結合プラズマの原子モデルが似ているのは，図 7-12 と図 7-13 が似ていることから理解できる．

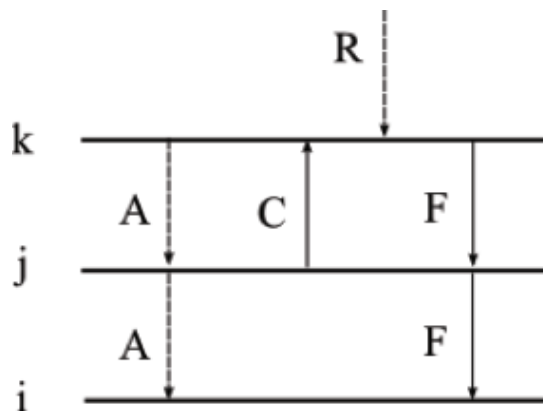


図 7-17 再結合プラズマの CRC 相にある準位の電子遷移

ここまで，電離プラズマ，再結合プラズマに対し，電子温度・電子密度の診断をするための原子過程のモデル化を行う方法について述べた．以下に，両者に共通する課題であるアルゴン原子の準位の選択，及びモデル化の方法についてさらに考察を加えることにする．

CR モデルを用いて電子温度・電子密度を診断するには，最低 2 つの準位で行う必要がある．なぜなら，求めるべきものは電子温度と電子密度の 2 つ，すなわ

ち未知数が最低 2 つであるからである。CR モデルにおいてアルゴン原子は、65 の電子エネルギー準位から構成されている。それゆえ、原子過程のモデル化を行う準位選択の自由は大きいようにも思えるが、必ずしもそうではない。その理由を以下で述べる。

原子過程のモデル化の際に考慮に入れるべき内容を以下に列挙する。

- (a) 可視光を放射する遷移が存在する準位でモデル化を行うこと。
- (b) 電子密度を診断するための準位としては、できる限り低励起準位を選択すること。
- (c) 電子温度を診断するための準位としては、励起エネルギーができるだけ離れている、適度に高い準位を採用すること。

まず、上述の条件(a)について、その必要性を述べる。本章では、励起準位密度を分光計測により求めることを仮定している。それゆえ、分光計測によって密度を得られる準位、すなわち光学的許容遷移が存在する準位を用いて原子過程のモデル化を行う必要がある。また、CR モデルに基づく分光診断の研究では、可視領域に感度を有する光学系を使用するので、可視光が放射される遷移が存在する準位においてモデル化を行うことが必須となる。

次に条件(b)について述べる。この条件は、放射過程を含む準位をモデルに組み込むという意味であり、それが電子密度の診断に必要となることは既に述べた。できるだけ低い準位での自発放射過程を含めるという条件は、電子密度が高い電離プラズマの診断において重要である。このような電離プラズマにおける電子遷移は、電子衝突によって支配される。電子衝突が支配的になり、放射遷移の存在が無視できるということは、例えば、式(7.76)についてみると、

$$N_e = \frac{A_{j,i}n_j}{C_{i,j}n_i} \approx 0 \quad (7.79)$$

ということの意味し、電子密度を正しく診断することができなくなることにつながる。図 7-12 からわかるように、低励起準位であればあるほど、電子密度が高くなっても、ポピュレーションはグリームの境界より低電子密度側に位置する可能性が高くなり、放射遷移の存在が確保される。また、遷移確率は一般的に、低励起準位であるほど大きいという性質があるので[86]、条件(b)を考慮に入れた原子モデルを診断に利用することは、精度のよい電子密度診断を行うことに直結する。これらの理由から、条件(b)が要請される。

条件(c)は、電子温度診断の精度を上げるために必要である。高励起準位においては、電子衝突遷移がプラズマ中の素過程を支配する。高励起準位であればあるほど、エネルギー準位の差が小さくなり、隣接準位間との電子遷移による結合が

強くなる。これ自体は原子モデルの単純化につながるが、励起エネルギーの上昇に伴い、準位密度は指数関数的に減少する。そのため、高い準位の密度測定を行うと、分光測定により求められる放射強度が著しく弱まってしまう。このことは、原子モデルに与える準位密度の計測精度が落ちることを意味し、結果として電子温度計測の精度も悪化することになる。また、エネルギー準位が近接している準位間の電子衝突遷移の速度係数は、電子温度への依存性が似ていることが多いため、そのような準位間の電子遷移を電子温度の診断に用いた場合、電子温度測定感度の悪化につながる。それゆえ、条件(c)も考慮に入れる必要がある。

以上の3つの条件を踏まえた上で原子過程のモデル化は、次の順序で行うことが理想的である。

- (1) 可視光を放射する遷移が存在する、中程度の高励起準位間の電子遷移のバランスを用い、電子温度のみを診断するモデルを作成する。
- (2) 自発放射を含む準位を用い、電子密度診断のための原子モデル化を行う。

7.3.4 項で見たように、素過程の特徴を利用した電子温度・電子密度診断法というだけでも、古くから様々な方法が提案されている。そのような状況下で、CRモデルに基づく電子温度・電子密度診断法を提示するには次のような理由がある。この診断法の特徴としては、電離プラズマ、再結合プラズマの両者に適用可能であることが挙げられる。その理由は7.3.5項に記されている。そこでは、 T_e 、 N_e 診断のための原子モデルの表式が、電離プラズマと再結合プラズマにおいて似ていることを述べた。このことは、CRモデルに基づく分光診断法が、多くのプラズマに適用できる普遍性を持っていることを示唆している。この特徴は、プラズマ中の素過程に対して一般的に成り立つ性質を巧みに利用していることに由来する。これに対し、電離プラズマにおけるスペクトル線強度比による電子温度診断法、再結合プラズマにおける線対法による電子温度診断法は、いずれも素過程に成り立つ特徴を限定しているため、適用可能なプラズマが限られる。一方、CRモデルは、複雑な電子遷移が記述可能である。しかしこれは、原子モデルを作成するときの自由度が大き過ぎるため欠点ともいえるが、それは7.3.5項において説明した原子過程のモデル化という方法により補うことができる。しかし、CRモデルに基づく分光診断法にも、不可避的な欠点はある。それは、診断対象とするプラズマのCRモデルが存在しない場合、原子モデルを作成できないことである。

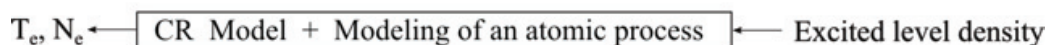
7.3.6 まとめ

本節ではアルゴンプラズマの衝突輻射モデルとそれを用いた分光診断法の原理を説明した。励起準位密度から電子温度・密度を診断することは衝突輻射モデル

を逆に使うということの意味する。図 7-18(a), (b)はそれぞれ, CR モデルの通常の使用法を, CR モデルに基づく分光診断における使用法を概念的に示している。図 7-18(a)には, 既知である電子温度・密度から, 衝突輻射モデルによって励起準位密度を得られることが示されている。図 7-18(b)は, 励起準位密度が与えられると, 衝突輻射モデルおよび原子過程のモデル化を介し, 電子温度・密度が得られることを示している。図に示されているように, 原子過程のモデル化がこの診断法において最も重要な役割を果たす。しかし本研究においては, 次節で述べるプラズマ源(表面波プラズマ)について CR モデルが存在していないために, 原子モデルを作成できないという問題点がある。そこで本章では, 狩野勝弘氏の博士学位論文[9]において用いられた CR モデル(Vlcek)の結果を参考にすることで, 本章で用いるプラズマ源のための原子モデルを作成した。



(a) Normal usage of CR model



(b) Usage of CR model for the diagnosis of Te and Ne from excited level density

図 7-18 CR モデルの通常使用法と分光診断における使用法

7.4 実験

本節ではこれまでに述べた簡易 CR モデルを, 極超音速衝撃波により励起される高温の非平衡プラズマに適用し, その特性を調べる。これによりモデルの妥当性を評価し, 他の条件への適用可能性も論じることができる。

7.4.1 衝撃波管

本研究では極超音速衝撃波によって, 自由ピストン駆動の衝撃波管内にアルゴンプラズマを発生させる。衝撃波管は高圧リザーバ, 圧縮管, 試験部を含む低圧管, および真空槽からなり[27], 全長は約 7m である。44mm 角の断面を有する試験部は, 試験気体に対する汚染ガスの影響を低減するためにアルミニウム合金製となっている。試験部壁面には直径 30mm の 4 つの石英窓が取り付けられており, 試験部はオイルロータリーポンプ (EDWARDS, E2M80) を結合したルーツポンプ (EDWARDS, QMB500) を使用して, 0.3Pa まで排気することができる。これまでの研究より, この衝撃波管を用いて地球大気圏突入および火星大気圏進入のための典型的な突入飛行条件を模擬できる性能を有していることが示されている。

7.4.2 光学測定システム

図 7-19 に試験部の光学測定システムの概略を示す。試験部における衝撃波速度の計測を高精度に行うため、2本のレーザーを用いたダブルレーザーシュリーレン計測システムを衝撃波管観測部に構築した。2本のレーザーは衝撃波管に沿って配置され、衝撃波の進行方向に垂直に交差するように試験部を通過する。レーザーの光路はそれぞれ個別のアバランシェフォトダイオード (APD) に到達するように、平面鏡によって調整されている。衝撃波前方での密度勾配によってレーザービームが偏向し、APD からの出力信号に変化が生じる。試験区間における衝撃波の速度は、ビーム距離及び APD 出力信号の時間差から得ることができる。

衝撃波のスペクトルの測定には、短時間多点分光測定システムを用いた。測定システムはファイバアレイ、集光レンズ、イメージング分光計、ICCD カメラから構成されている。観測部中心軸上の輻射光は、ファイバアレイの検出面に集光される。ファイバアレイは 10 本のファイバ素子を 1.0mm 間隔で直線バンドルしたものであり、これにより 1 度の計測で、1.0mm 間隔で同時に 10 点の輻射光を取得できる。図 7-20 にこの測定システムによって得られた多点スペクトル画像の一例を示す。分光測定システムは、標準光源 (Newport, 63355) を使用して較正され、測定された輻射強度から相対強度を推定した。さらに水銀アルゴン較正源 (Ocean Optics, HG-1) を用いて測定システムを較正し、波長についての計測精度を改善した。また全輻射強度は分光計の反対側に設置された APD によって測定され、出力信号は ICCD カメラのトリガータイミングとして用いられる。

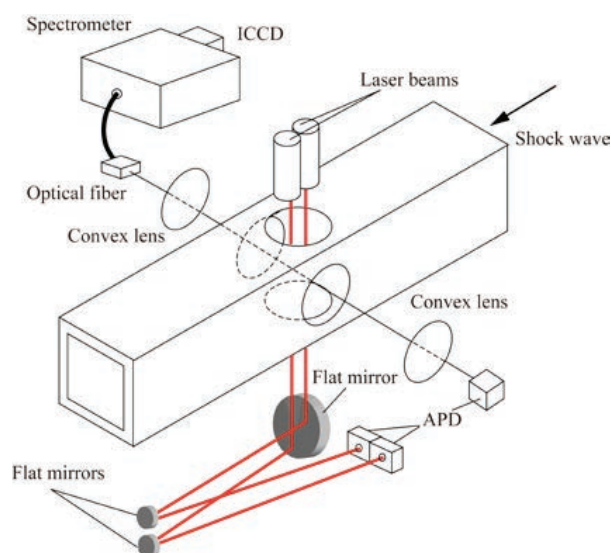


図 7-19 光学計測システムの概略

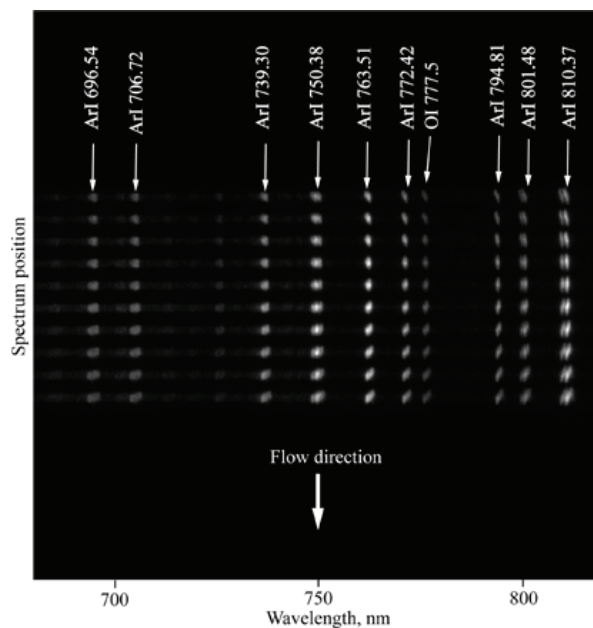


図 7-20 光学計測結果

7.4.3 実験条件

実験条件を表 7-4 に示す．本実験では，試験ガスとしてアルゴンを用いた．衝撃波速度は $5.81 \pm 0.13 \text{ km/s}$ ，試験ガス圧は 50 Pa とした．分光器は 300 lines/mm の格子と $300 \mu\text{m}$ のスリット幅で動作し，分解能は 0.14 nm/ピクセル である．ICCD カメラは 50 ns のゲート時間を有する APD の出力信号によってトリガーされ，トリガータイミングはオンボードのディレイパルスジェネレータによって制御される．

表 7-4 実験条件

Test gas	Argon
Shock velocity, km/s	5.81 ± 0.13
Test gas pressure, Pa	50
Grating, lines/mm	300
Slit width, μm	300
Gate time of ICCD, ns	50

7.4.4 アルゴンの簡易CRモデル

CRモデルの基本的な考え方は，もともと狩野らによって開発され[87]，直流放電によるアルゴンの陽光柱プラズマに適用された．このモデルでは，特定のエネルギー準位の電子遷移から電子温度を得ることができると考えられている．図 7-21に，本研究で考慮したエネルギー準位および電子遷移を示す．

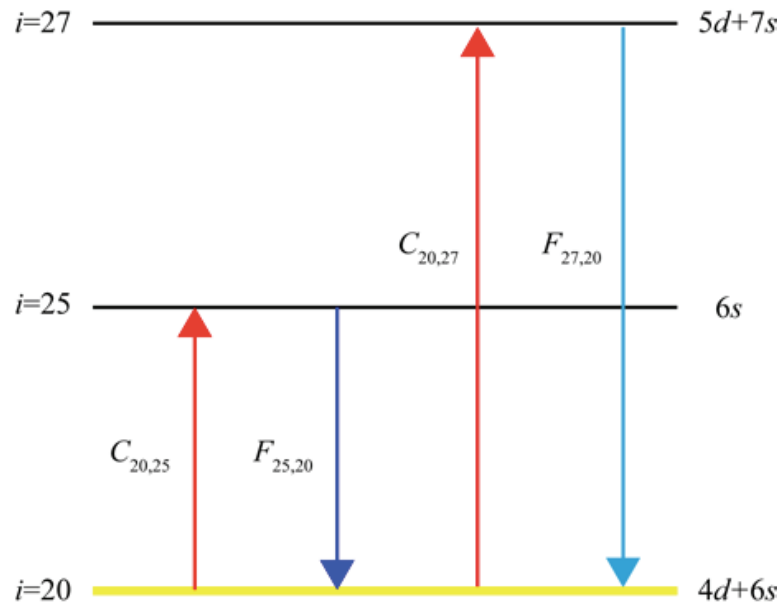


図 7-21 簡易 CR モデルにおける電子遷移

相互に関連するエネルギー準位のポピュレーション密度は可視光領域の分光計測によって得られるため、エネルギー準位 $i=20$ の平行方程式は以下ようになる。

$$F_{25,20}N_{25} + F_{27,20}N_{27} = (C_{20,25} + C_{20,27})N_{20} \quad (7.80)$$

この式において、ポピュレーション密度 N_{20} , N_{25} および N_{27} は、それぞれ 739.3nm, 383.5nm, 682.7nm の波長の分光計測によって得られる。分光データを表 7-5 に示す。測定されたポピュレーション密度を用いて求められた方程式の解から、アルゴンプラズマの電子温度を得ることができる。

表 7-5 CR モデルで用いたエネルギー準位

i	Designation	Transition	Wavelength	ϵ_i	g_i
20	4d + 6s	6s[3/2] ₁ ⁰ → 4p[3/2] ₂	739.3	14.792	3
25	6p	6p[1/2] ₀ → 4s'[1/2] ₁ ⁰	383.5	15.068	1
27	5d + 7s	5d[1/2] ₁ ⁰ → 4p'[3/2] ₂	682.7	15.118	3

電子衝撃励起の速度係数 $C_{i,j}$ は式 (7.81) で表され、

$$C_{i,j} = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \int_{u_{i,j}}^{\infty} \sigma_{i,j} \cdot \exp(-u) \cdot u \cdot du \quad (7.81)$$

ここで m_e は電子の質量、 $u_{i,j}$ は電子エネルギー $\epsilon_{i,j}$ を用いて $u_{i,j} = \epsilon_{i,j}/(k_B T_e)$ で表される無次元のエネルギーであり、 $\sigma_{i,j}$ は電子衝突励起の断面積である。電子衝撃

脱励起の速度係数 $F_{j,i}$ は式(7.82)から導かれる.

$$F_{j,i} = C_{i,j} \cdot \frac{g_i}{g_j} \cdot \exp(-u_{i,j}) \quad (7.82)$$

断面積 $\sigma_{i,j}$ は, ここでは Drawin の公式を用いて算出される. 許容遷移および禁制遷移の断面積 $\sigma_{i,j}^A$, $\sigma_{i,j}^F$ は, それぞれ以下のように与えられる.

$$\sigma_{i,j}^A = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{\varepsilon_{i,j}}\right)^2 f_{i,j} \alpha_{i,j}^A U_{i,j}^{-2} (U_{i,j} - 1) \times \ln(1.25\beta_{i,j} U_{i,j}) \quad (7.83)$$

$$\sigma_{i,j}^F = 4\pi a_0^2 \alpha_{i,j}^P U_{i,j}^{-1} (1 - U_{i,j}^{-1}) \quad (7.84)$$

ここで a_0 はボーアの原子理論における水素原子の第一軌道半径であり, $f_{i,j}$ は電気双極子遷移の振動子強度, $U_{i,j} = \varepsilon/\varepsilon_{i,j} \cdot \varepsilon_1^H$ で表される $U_{i,j}$ は基底状態の水素原子のイオン化エネルギーである. また $f_{i,j} \alpha_{i,j}^A$, $\beta_{i,j}$ および $\alpha_{i,j}^P$ は表 7-6 に示す通り, 遷移依存パラメータであり, A と P はそれぞれ許容遷移と禁制遷移を表している.

表 7-6 CR モデルで用いた遷移依存パラメータ

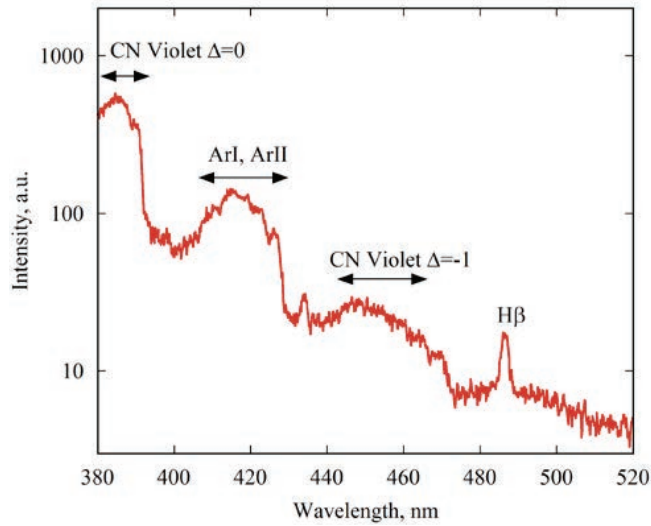
i	j	ε_i	ε_j	g_i	g_j	$f_{i,j} \alpha_{i,j}^A$	$\beta_{i,j}$	$\alpha_{i,j}^P$
20	25	14.792	15.028	48	24	5.1×10^{-1}	1.0	-
20	27	14.792	15.153	48	48	-	-	2.68×10^3

7.5 結果と考察

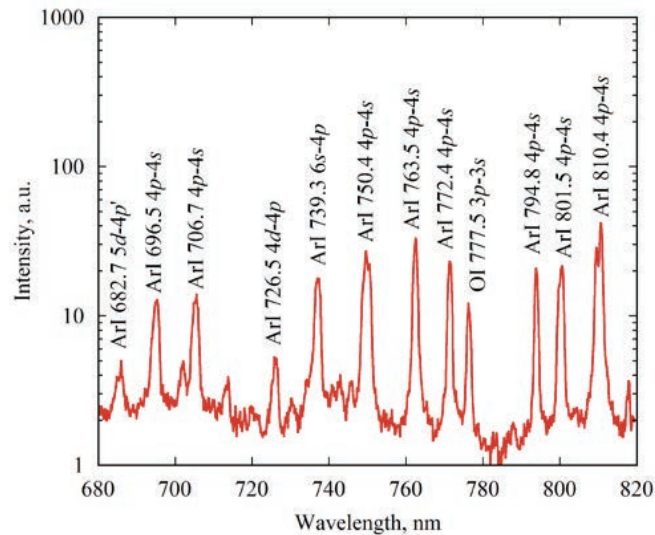
7.5.1 発光スペクトルの測定

図 7-22(a)および(b)は, それぞれ可視および近赤外領域における衝撃波背後の発光スペクトルを示している. 図 7-22(a)ではアルゴン原子とイオンのスペクトルが波長 400~430nm の範囲で観測されているが, これらのスペクトルは密集しており, 本研究での波長分解能では分離することができない. また CN Violet $\Delta v=0$ と $\Delta v=-1$ のスペクトルが見られるが, これは試験ガス中に含まれる不純物に起因している. さらに水素の H β 線が 486nm で観察されており, これは試験部内の水蒸気によるものであると考えられる. したがって, 可視領域では不純物や汚染ガスの影響が大きいと言える.

図 7-22(b)ではアルゴン原子のスペクトルが支配的であり, 互いに明確に分離している. 酸素原子のスペクトルは試験ガス中の不純物から生じる 777nm で見られる. その他, 分子スペクトルは観察されていない. 以上のことから, 汚染されたガスの影響は近赤外領域では大きくないと考えられる.



(a) 可視領域



(b) 近赤外領域

図 7-22 測定されたスペクトル

ポピュレーション密度 N_{20} , N_{25} および N_{27} を測定されたアルゴン原子のスペクトルから求め、その値を式(7.80)に代入すればよい。しかし、CN Violet $\Delta v=0$ の影響により 383.5nm のアルゴン原子のスペクトルが明確に見えないため、 N_{25} を求めることができない。はしご状の遷移領域では、ポピュレーションの分布 N_i/g_i は、以下に示すように実効的な量子数のマイナス 5 乗に比例している[88]。

$$\frac{N_i}{g_i} \propto P^{*-5} \quad (7.85)$$

このことを利用して、 N_{25} は N_{20} と N_{27} のポピュレーション分布の補間によって推定することが可能である。

7.5.2 アルゴンプラズマの熱化学的状態

衝撃波背後のアルゴンプラズマの熱化学的状態を調べるため、電子励起ポピュレーションを、ボルツマンプロット法を用いて推定する。放射性ガスが光学的に希薄であり、視線上の吸収プロセスを無視できるものと仮定すると、 $i-j$ 遷移の相対放射強度は、上位準位 i の数密度に比例すると考えられる。放射強度 $I_{i,j}$ と上位準位 i のポピュレーション N_i の数密度の関係は、

$$I_{i,j} = \frac{hc}{\lambda_{i,j}} A_{i,j} N_i = \frac{hc}{\lambda_{i,j}} \frac{g_i}{Z} A_{i,j} N \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_e}\right) \quad (7.86)$$

で表され、ここで h はプランク定数、 c は光速、 λ は波長、 Z は分配関数、 N はポピュレーションの総数である。式(7.86)は次のように書き換えられ、

$$\ln\left(\frac{I_{i,j} \lambda_{i,j}}{A_{i,j} g_i}\right) = -\frac{\varepsilon_i}{k_B T_e} + \ln K \quad (7.87)$$

ここで K は定数である。遷移確率、統計的質量および測定された相対放射強度を用いて、電子励起 ($I_{i,j} \lambda_{i,j} / A_{i,j} g_i$) の相対的ポピュレーションをエネルギー準位 ε_i に対してプロットする。勾配は式(7.87)の $-1/k_B T_e$ に比例するため、プロットに沿う線から電子温度を求めることができる。以上がボルツマンプロット法の手順である。図7-23に本研究で計測されたスペクトルから得られたボルツマンプロットの例を示す。

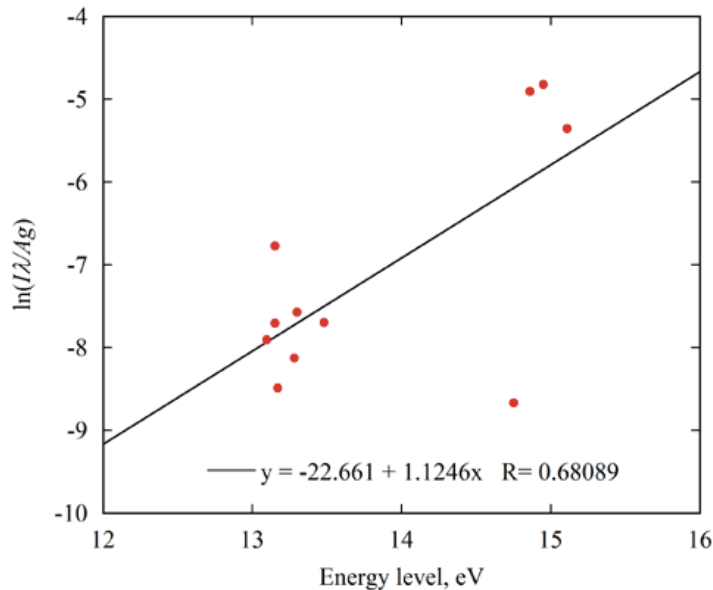


図 7-23 電子励起ポピュレーション

この結果を見ると、プロットが散在しフィッティングされた線の勾配が負になっている。このことは、電子励起ポピュレーションが実際のエネルギー範囲内のボルツマン分布とは大きく異なっている事を意味し、極超音速衝撃波によって励起されたアルゴンプラズマは熱化学的に非平衡状態であることが分かる。このためボルツマンプロット法では電子温度を求めることはできない。

7.5.3 電子温度の評価

表 7-7 に衝撃波前方からの各位置での相対的なポピュレーションの測定値および推定値を示す。

表 7-7 相対的ポピュレーション密度

Position, nm	N_{20}	N_{25}	N_{27}
25.1	9.0×10^{14}	2.4×10^{14}	6.6×10^{14}
26.1	9.9×10^{14}	2.6×10^{14}	7.2×10^{14}
27.1	1.0×10^{15}	2.6×10^{14}	6.9×10^{14}
28.1	1.1×10^{15}	2.8×10^{14}	7.4×10^{14}
29.1	1.1×10^{15}	3.0×10^{14}	8.1×10^{14}
30.1	1.0×10^{15}	2.6×10^{14}	6.9×10^{14}
31.1	9.6×10^{14}	2.5×10^{14}	6.5×10^{14}
32.1	8.6×10^{14}	2.3×10^{14}	6.3×10^{14}
33.1	7.6×10^{14}	1.9×10^{14}	5.0×10^{14}
34.1	6.3×10^{14}	1.6×10^{14}	4.4×10^{14}

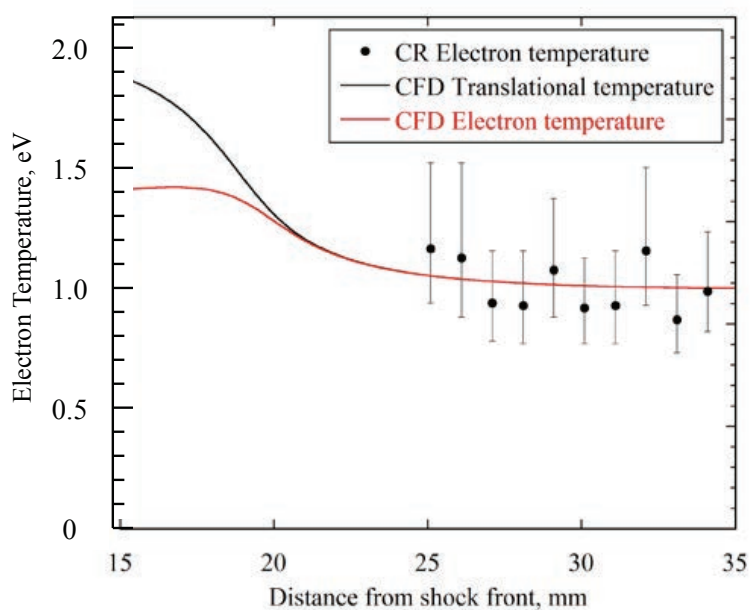


図 7-24 電子温度の空間分布

これらのポピュレーション密度を式(7.80)に代入すると、図7-24に示すように電子温度の空間分布が得られる。図中のプロットはCRモデルを用いて得られた電子温度であり、黒い線および赤い線はそれぞれ、CFDにより計算された並進温度および電子温度である。なおCFDによる計算についての詳細は、これまでの研究で述べられている[89]。CRモデルを用いて得られた電子温度は、計算値と定性的には良く一致している。しかしこれらの電子温度の値は、測定されたスペクトルにおけるピーク強度の偏差により、わずかに散乱されている。そのため、測定されたスペクトル強度から推定されるポピュレーション密度に対して7%の不確か性を考慮することによって、エラーバーを設定した。計算によって求められた温度プロファイルは、CRモデルが適用される領域が熱平衡状態にあることを示している。一方でこれまでの研究から、計算された電子密度が、同じ実験条件において $H-\beta$ 線プロファイルから得られた電子密度とは一致しないことが分かっている[89]。測定された電子密度は $3.0 \times 10^{21} \sim 4.5 \times 10^{21} m^{-3}$ であり、計算された電子密度 $7.0 \times 10^{21} \sim 2.3 \times 10^{22}$ とは最大で一桁の違いがある。しかし、電子密度の不一致は、CRモデルを用いて得られた電子温度の評価にはほとんど影響しないと考えられる。なぜなら、本研究の条件においては、電子密度が一桁異なる場合であっても、プラズマがはしご状の遷移領域にあるためである[89]。

藤田らは、試験ガスとして窒素を用いた衝撃波管実験において、測定値と計算値の間の同様の不一致を報告している[90]。電子密度の不一致の原因は、これまでの研究で報告されているように、プリカーサ現象である[91-95]。これはプリカーサ現象が、衝撃波背後のイオン化プロセスと緩和距離に影響を及ぼすと考えられるためであり、その他の理由としては、本研究においてアルゴン原子の電子励起を除外していることが考えられる。図7-23はアルゴン原子の電子励起が熱的に非平衡状態にあることを示している。このメカニズムを考慮したCFDモデリングにより電子密度を計算すると並進温度と電子温度が異なる可能性があり、本研究において調査を行った領域が衝撃波背後の熱的非平衡状態にあることが分かる。一方で、計算によって求められた電子温度は、CRモデルから得られた電子温度とは異なる可能性がある。そこで、CRモデルを用いて得られた電子温度の妥当性について、同様の研究で得られたデータに基づいて検証を実施した。Nelsonは、1330Paの圧力下でアルゴンガス中を6.98km/s~7.23km/sで伝播する衝撃波について、プリカーサ現象の理論的研究を行った[95]。その結果、電子温度は衝撃波直後の並進温度と平衡となることが示された。非平衡領域では電子温度は6.98km/sで約1.30eV、7.23km/sでは約1.46eVである。葛山らは、圧力39Pa下のアルゴンガス中を13.2km/sで伝播する、非常に強い衝撃波のプリカーサの光イ

オン化について調査した[96]. 非平衡領域において計算によって求められた電子温度は、約 2.15eV であった. さらにこの研究は、プリカーサの光イオン化が電子温度の値にほとんど影響を与えないことを示している. CR モデルを用いて得られる電子温度は、条件の違いからこれらの電子温度とは異なるが、大まかに言えば、オーダーはほぼ同じである. したがって、アルゴン原子の熱的非平衡状態を考慮した CFD モデリングを用いれば、電子温度に関して測定結果と計算値の一致が保たれると考えられる.

本研究では、適用可能なデータが無く CR モデルの検証としては十分とは言えないものの、極超音速衝撃波によって励起される非平衡アルゴンプラズマの電子温度を決定する簡易的な CR モデルの可能性を示すことができたと考える.

7.6 第7章のまとめ

本章では、計算コストを抑えた簡易衝突輻射モデルを作成し、それに基づくプラズマパラメータの導出について検討した結果、以下の知見を得た.

- (1) プラズマの簡易 CR モデルを作成する際に採用すべきエネルギー準位の指針と、具体的なモデル化の手法を示した.
- (2) 簡易 CR モデルから電子温度および電子密度を診断する方法を明らかにした.
また極超音速衝撃波による非平衡アルゴンプラズマの光学的診断を行った結果、以下の知見を得た.
- (3) 分光計測によりアルゴンプラズマの発光スペクトルを観測した結果、アルゴン原子のスペクトルは近赤外領域で明確に確認された.
- (4) 可視領域ではアルゴン原子とイオンのスペクトルが見られたが、汚染ガスの影響も大きいことが分かった.
- (5) アルゴン原子のスペクトルにボルツマンプロット法を適用することにより、電子励起ポピュレーションを算出したが、実際の電子励起ポピュレーションはボルツマン分布にしたがっておらず、プラズマが熱的に非平衡状態であることが示された.
- (6) 電子温度の空間分布に関しては、CR モデルを適用して導出し、計算値との比較を行った. その結果、CR モデルから得られた結果と計算値とは、定性的に良く一致することが分かった.
- (7) 電子密度に関しては、CFD を用いて計算したものは実際に測定された電子密度とは一致せず、さらに他のメカニズムをも考慮した CFD を構築する必要があることが示された.

参考文献

- [1] 瀬籐真実, ”表面波励起アルゴンプラズマの電離素過程解明のための電子密度と温度および電子励起温度の解析”, 鳥取大学修士論文, (2011)
- [2] 野宮崇史, ”表面波プラズマの気流特性による電子密度分布と電子励起温度の解析”, 鳥取大学卒業論文, (2013)
- [3] 水口貴弘, ”電離流れ場の特性解明に向けた2波長マッハツェンダー干渉法の開発”, 鳥取大学卒業論文(2014)
- [4] Yanguas-Gil, A. Cotrino, J. and Gonzalez-Elipe, A. R.: Influence of the excited states on the electron-energy distribution function in low-pressure microwave argon plasmas, *Physical review E* 72 (2005), pp.1-9.
- [5] Vlcek, J.: A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I: Formulation and basic data, *Journal of physics D: Applied physics*, 22 (1989), pp.623-631.
- [6] Kimura, A. Kobayashi, H. Nishida, M. and Valentin, P.: Calculation of collisional and radiative transition probabilities between excited argon levels, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative transfer*, 34 (1985), pp.189-215.
- [7] Bogaerts, A. Gijbels, R. and Vlcek, J.: Collisional-radiative model for an argon glow discharge, *Journal of applied physics*, 84 (1998), pp.121-136.
- [8] Bultel, A. Ootegem, B. Bourdon, A. and Vervisch, P.: Influence of Ar⁺ in an argon collisional-radiative model, *Physical review E*, 65, 2 (2002), pp.1-15.
- [9] Park, C.: *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [10] Gnoffo, P. A., Gupta, R. N. and Shinn, J. L.: *Conservation Equations and Physical Models for Hypersonic Air Flows in Thermal and Chemical Nonequilibrium*, NASA TP-2867, 1989.
- [11] Gupta, R. N., Yos, J. M., Thompson, R. A., and Lee, K. P.: *A Review of Reaction rates and Thermodynamic and Transport Properties for the 11-Species Air Model for Chemical and Thermal Nonequilibrium Calculations to 30000 K*, NASA TM-101528, 1989.
- [12] Park, C.: *Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, I: Earth Entries*, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 7, 3 (1993), pp. 385-398.

- [13] Yamada, G., Takayanagi, H., Suzuki, T. and Fujita, K.: Shock Layer Radiation Analysis using a Hypervelocity Shock Tube (HVST), Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences 55, 1 (2012), pp.37-43.
- [14] Yamada, G., Takayanagi, H., Suzuki, T. and Fujita, K.: Analysis of Shock Layer Radiation from the Vacuum-Ultraviolet to Near-Infrared Regions, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences 55, 1 (2012), pp.60-67.
- [15] 狩野勝弘, "アルゴンプラズマの分光学的診断と反転分布生成への衝突・放射モデルの応用", 東京工業大学博士学位論文, (2000)
- [16] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 265, (1979)
- [17] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 273, (1979)
- [18] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 1561, (1980)
- [19] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 1569, (1980)
- [20] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2905, (1985)
- [21] 藤本孝, 分光研究34, 347, (1985)
- [22] A. Kimiura, H. Kobayashi, M. Nishida and P. Valentin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 34, 189, (1985)
- [23] K. Tachibana and K. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 12, 895, (1973)
- [24] R. J. Giannaris and F. P. Incropera, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13, 167, (1973)
- [25] K. Katsonis, Fontenay-aux-Roses Report, EUR-CEA-FC-820, (1976)
- [26] A. M. Gome's, J. Phys. D: Appl. Phys. 16, 357, (1983)
- [27] T. Hasegawa and H. Haraguchi, Spectrochim. Acta B 40, 1067, (1985)
- [28] J. Vlcek, J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 623, (1989)
- [29] J. Vlcek, and V. Pelika'n, J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 347, (1985)
- [30] J. Vlcek and V. Pelika'n, J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 632, (1989)
- [31] J. Vlcek and V. Pelika'n, J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 526, (1990)
- [32] J. Vlcek and V. Pelika'n, J. Phys. D: Appl. Phys. 24, 309, (1991)
- [33] J. Vlcek, and V. Pelika'n, Spectrochim. Acta B 47, 681, (1992)
- [34] 島内みどり, 分光研究27, 43, (1978)
- [35] J. L. Delcroix, C. M. Ferreira and A. Ricard, "Principles of Laser Plasmas" ed. by G. Bekefi, p. 159, John Wiley & Sons, New York, (1976)
- [36] C. M. Ferreira, J. Loureiro and A. Ricard, J. Appl. Phys. 57, 82, (1985)

- [37] A. V. Phelps, Phys. Rev. 114, 1011, (1959)
- [38] K. Tachibana, Phys. Rev. A 34, 1007, (1986)
- [39] D. R. Bates, A. E. Kingston and R. W. P. McWhirter, Proc. R. Soc. A 267, 297, (1962)
- [40] M. Cacciatore, M. Capitelli and H. W. Drawin, Physica C 84, 267, (1976)
- [41] L.M.Biberman, V.S.Vorobev and I.T.Yakubov, "Kinetika Neravnovesnoi Nizkotemperaturnoi Plazmy", Nauka, Moscow, (1982)
- [42] J. Vlček, J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 1879, (1986)
- [43] J. Bacri and A. M. Gome's, J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 2185, (1978)
- [44] C. B. Collins, Phys. Rev. 158, 94, (1967)
- [45] M. Mitchner and C. H. Kruger, "Partially Ionized Gases", John Wiley & Sons, New York, (1973)
- [46] K. E. Harwell and R. D. Jahn, Phys. Fluids 7, 214, (1964)
- [47] T. I. McLaren and R. M. Hobson, Phys. Fluids 11, 2162, (1968)
- [48] P. O. Haugsjaa and R. C. Amme, J. Chem. Phys. 52, 4874, (1970)
- [49] H. W. Drawin and F. Emard, Physica 85C, 333, (1977)
- [50] B. Sijde, J. J. A. M. Mullen and D. C. Schram, Beitr. Plasmaphys. 24, 447, (1984)
- [51] P. J. Walsh, Phys. Rev. 116, 511, (1959)
- [52] J. W. Mills and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta. B 39, 859, (1984)
- [53] H. W. Drawin, Fontenay-aux-Roses Report, EUR-CEA-FC-383, (1967)
- [54] I. Y. Baranov, V. I. Demidov and N. B. Kolokolov, Opt. Spektrosk. (USSR) 51, 571, (1981)
- [55] A. Chutjian and D. C. Cartwright, Phys. Rev. A 23, 2178, (1981)
- [56] L. R. Peterson and J. E. Allen Jr., J. Chem. Phys. 56, 6068, (1972)
- [57] D. Rapp and P. Englander-Golden, J. Chem. Phys. 43, 1464, (1965)
- [58] M. V. Kurepa, I. M. Cadez and V. M. Pejc'ev, Fizika 6, 185, (1974)
- [59] K. Stephan, H. Helm and T. D. Märk, J. Chem. Phys. 73, 3763, (1980)
- [60] H. A. Hyman, Phys. Rev. A 20, 855, (1979)
- [61] H. W. Drawin and F. Emard, Phys. Lett. 43A, 333, (1973)
- [62] E. Ellis and N. D. Twiddy, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 2, 1366, (1969)
- [63] M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov and L. V. Chernysheva, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 60, 160, (1971)
- [64] D. J. Kennedy and S. T. Manson, Phys. Rev. A 5, 227, (1972)

- [65] R. D. Chapman and R. J. W. Henry, *Astrophys. J.* 173, 243, (1972)
- [66] J. A. R. Samson, *Adv. At. Mol. Phys.* 2, 178, (1966)
- [67] R. D. Hudson and L. J. Kieffer, *Compilation of UV photo-absorption cross sections for atoms between 5 and 3500 Å NASA Report, NASA-SP-3064, (1971)*
- [68] A. Burgess, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 118, 477, (1958)
- [69] C. M. Lee and K. T. Lu, *Phys. Rev. A* 8, 1241, (1973)
- [70] H. W. Drawin and K. Katsonis, *Fontenay-aux-Roses Report, EUR-CEA-FC-837, (1976)*
- [71] K. Katsonis and H. W. Drawin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 23, 1, (1980)
- [72] S. P. Cunningham, *Proc. of Conference on Thermonuclear Reactors, US Atomic Energy Commission Report No. 279, 289, Livermore, (1955)*
- [73] A. H. Gabriel and D. W. O. Heddle, *Proc. R. Soc. London A* 258, 124, (1960)
- [74] C. C. Lin and R. M. St. John, *Phys. Rev.* 128, 1749, (1962)
- [75] R. J. Sovie, *Phys. Fluids* 7, 613, (1964)
- [76] R. F. de Vries and R. Mewe, *Phys. Fluids* 9, 414, (1966)
- [77] B. J. Eastlund, D. Spero, M. Johnson, P. Korn, C. B. Warton and J. Wilson, *J. Appl. Phys.* 44, 4930, (1973)
- [78] S. Suckewer, *Phys. Rev.* 170, 239, (1968)
- [79] N. Brenning, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 24, 319, (1980)
- [80] V. A. Boiko, B. A. Brunetkin, A. Ya. Faedov, S. Ya. Hahalin, I. Yu. Skobelev and K. A. Shilov, *Physica Scripta.* 30, 59, (1984)
- [81] B. Schwer, G. Mank, A. Pospieszczyk, B. Brosda and B. Pohlmeier, *J. Nucl. Mater.* 197-198, 174, (1992)
- [82] S. Sasaki, Y. Ohkouchi, S. Takamura and T. Kato *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 2942, (1994)
- [83] S. Sasaki, S. Takamura, S. Watanabe, S. Masuzaki, T. Kato and K. Kadota, *Rev. Sci. Instrum.* 67, 3521, (1996)
- [84] A. S. Sokolov, *Opt. Spectrosc.* 76, 501, (1994)
- [85] J. Cooper, *Rep. Prog. Phys.* 29, 35, (1966)
- [86] S. Byron, R. C. Stabler and P. I. Bortz, *Phys. Rev. Lett.* 8, 376, (1962)
- [87] Kano, K. Suzuki, M. and Akatuka, H.: *Spectroscopic measurement of electron temperature and density in argon plasmas based on*

- collisional-radiative model, *Plasma source science technology*, 9 (2000), pp.314-322.
- [88] Fujimoto, T.: *Plasma Spectroscopy*, Oxford University Press, 2004.
- [89] Yamada, G., Kawazoe, H. and Obayashi, S.: Electron Density Measurements behind a Hypersonic Shock Wave in Argon, *Journal of fluid science and technology*, 11, 1 (2016), JFST0005.
- [90] Fujita, K. Sato, S. and Abe, T.: Electron Density Measurements Behind Strong Shock Waves by H- β Profile Matching, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 17, 2 (2003), pp.210-216.
- [91] Yamada, G., Ago, S., Kawazoe, H. and Obayashi, S.: Generation mechanism of precursor electrons ahead of a hypersonic shock wave in argon, *Journal of fluid science and technology*, 9, 5 (2014), JFST0070.
- [92] Weymann, D. H.: Precursors Ahead of Shock Waves: I. Electron Diffusion, *The physics of fluids*, 12, 6 (1969), pp.1193-1199.
- [93] Holmes, B. L. Weymann, D. H.: Precursors Ahead of Shock Waves: II. Photoionization, *The physics of fluids*, 12, 6 (1969), pp.1200-1210.
- [94] Foley, H. W. Clarke, H. J.: Shock Waves structured by nonequilibrium ionizing and thermal phenomena, *The physics of fluids*, 16, 3 (1973), pp.375-383.
- [95] Nelson, F. H.: Nonequilibrium structure of argon shock waves, *The physics of fluids*, 16, 12 (1973), pp.2132-2142.
- [96] Katsurayama, H., Matsuda, A. and Abe, T.: Preliminary investigation of thermochemical nonequilibrium behind a strong shock wave with precursor photoionization in argon, 39th AIAA Thermo-physics Conference, AIAA-2007-4552, 2007.

第8章 簡易衝突輻射モデルの表面波アルゴンプラズマへの適用

8.1 緒言

前章では極超音速衝撃波励起のアルゴンプラズマに対し簡易的な衝突輻射 (CR) モデルを適用し、その妥当性について論じた。その結果、電子温度の空間分布に関しては定性的に良く一致することが明らかとなり、他の条件への展開が可能であるとの結論を得た。すなわち実際の産業において用いられることの多い低温非平衡プラズマへも適用が可能であると考えられる。

そこで本章では、前章にて得られた簡易 CR モデルの手法を第5章および第6章にて用いた表面波アルゴンプラズマに適用し、その妥当性を評価することを目的とする。前章までに論じた手法を踏まえて簡易 CR モデルを作成し、そのモデルに基づいて得られた電子温度の計算結果と、実験的に測定した電子温度とを比較することによりモデルの計算精度や適用可能なプラズマの範囲等の調査を行う。

8.2 実験装置および実験方法

本章における実験系の概要を図8-1に示す。この実験装置は第5章および第6章にて用いたものとほぼ同様であるが、減圧チャンバやプローブによる計測系等異なっている点について以下に述べる。

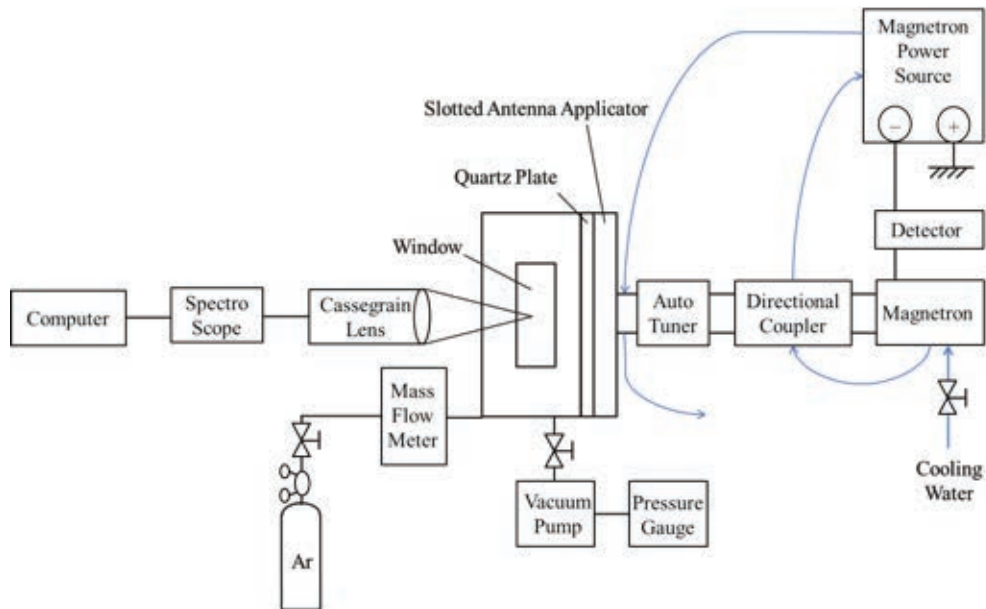


図8-1 実験系 (概要図)

8.2.1 チャンバ

図 8-2 に示すチャンバは、試験片を投入する開閉窓、スペクトル計測用石英ガラス窓がある。また $\phi 26.2\text{mm}$ のポートが 7ヶ所存在する。

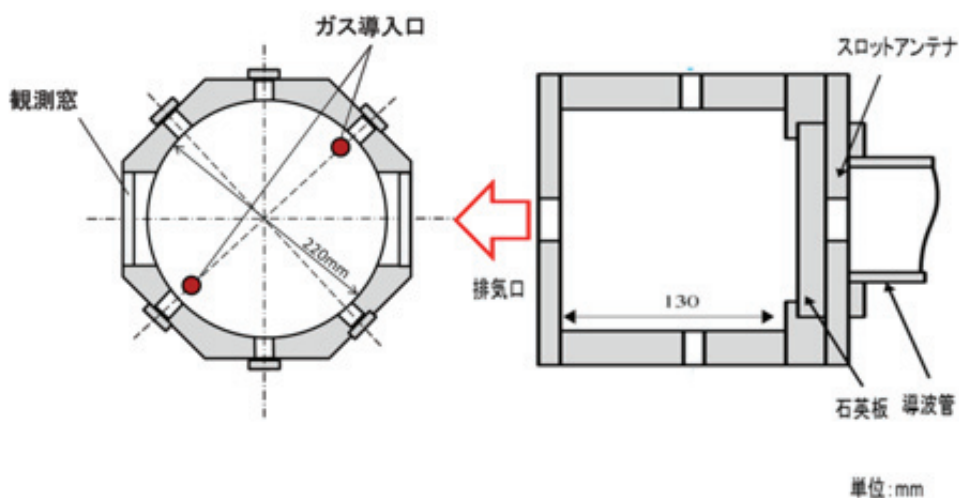


図 8-2 減圧チャンバの構造図

8.2.2 ダブルプローブ計測系

CR モデルの妥当性の検証のために、表面波プラズマ(SWP)に対するダブルプローブ計測を行った。計測手法の詳細については瀬藤，野宮らの論文[1][2]を参照のこと。ここでは計測系のみを示す。ダブルプローブ計測を行った理由は、SWP のような基準電極のないプラズマに対して有効な手法であり、ラングミュアプローブ計測よりも精度の高い計測ができるためである[3]。図 8-3 にダブルプローブの写真を示す。また、利用した計測回路は図 8-4 のようになっている。

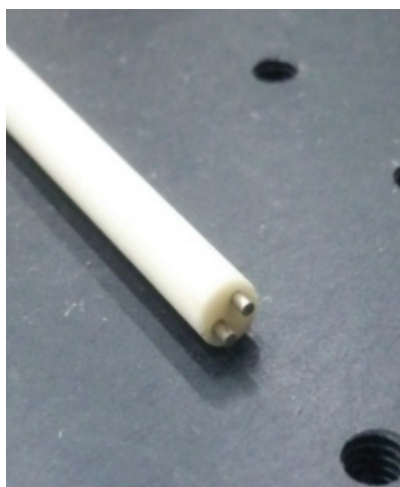


図 8-3 ダブルプローブ

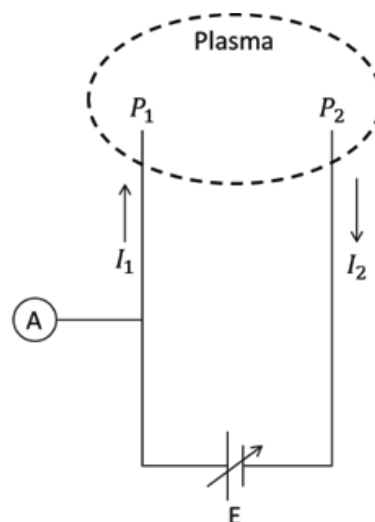


図 8-4 計測回路

8.2.3 計測手法

本実験ではチャンバ内部に複数の計測点を設け、各点における分光データを取得した。チャンバ内のレイアウトを図 8-5 に示す。分光計測点は観測窓カバーの位置を 0mm として 25mm 間隔で 7 点設けた。またダブルプローブはチャンバ中央に挿入し、分光計測のラインに交わらないよう計測点をやや上方に設定した。また調査対象のプラズマも生成条件を変化させる。投入電力を 400W で固定し、投入ガス流量を 50sccm から 25sccm ごとに増やしていき、150sccm まで変化させることで異なるプラズマ状態を生成する。

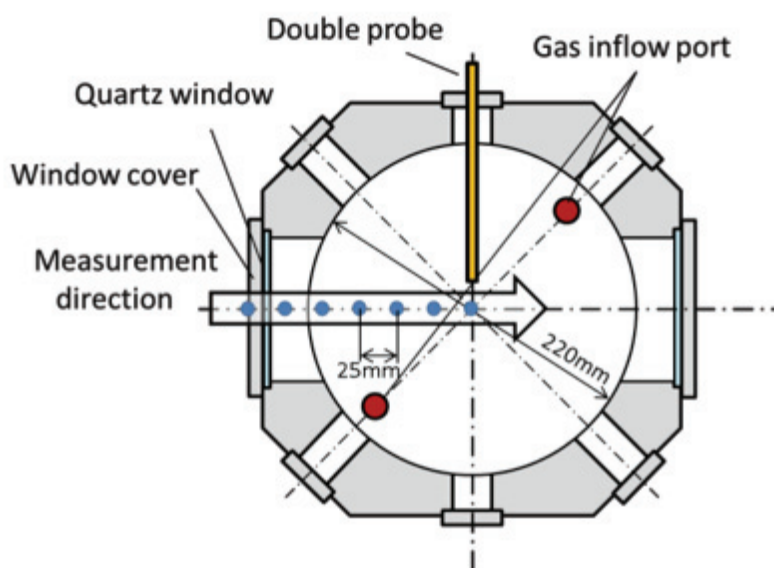


図 8-5 分光計測点

8.3 実験結果および考察

以下に診断に使用する原子モデルの作成と表面波プラズマへの適用結果を述べる。なお、原子モデルの作成には前章で述べた衝突輻射理論を用いる。本章で使用した表面波プラズマは電離過程であるため、受動分光診断の手法としては電離過程のものを使う。また今回は診断するプラズマパラメータとして電子温度に注目した。

8.3.1 発光強度分布による流れ場の評価

原子モデルによる電子温度計測の前に、分光計測系のチェックとして各流量、各計測点における発光強度積算値を観察した。図 8-6 に実験結果を示す。発光強度はどの流量においても観測窓付近で最も発光強度が高く、50mm 地点からチャンバ中心付近に向かって強度が増加する傾向が見られた。以下にその考察を行う。

発光強度はプラズマ中の原子、イオン、電子の衝突頻度に比例する。表面波プラズマのような低温プラズマの場合は電子の数が他の粒子よりも圧倒的に多いため、発光強度は電子密度との相関を持つ。そして今回使用した装置レイアウトではチャンバへのエネルギー供給口を中央に設置しているため、中心付近では電離度が高く電子密度も高い。このことからチャンバ内の電子密度は中心に向かって上昇する特徴を持つことが予想され、過去に瀬籐・野宮らがプローブを用いて計測した電子密度分布でも予想通りの分布を示した[1][2]。よって、今回使用したチャンバ内の発光強度もまた中央に向かって増加する傾向にあると判断できる。計測結果をみると0~50mmまでのエリアに関しては上記の分布に当てはまらず、計測エラーが出ていると考えられる。原因としては、観測窓に光が反射するといった、分光計測特有の性質に起因するものである可能性が高い。50mmから150mmにかけてのエリアでは、中央となる150mmに向けて強度の上昇が確認できるため、チャンバ内の現象を捉えることができていると判断した。

以上のことから、8.3.3項の分光診断では本項と同様の手法で取得した分光データを用いる。またデータが信頼できる区間としては50~150mmまでとする。また流量が増えると50mmから中央付近にかけての発光増加量が減少するため、流量の増加に応じて電子の密度はチャンバ内で均一に向かう動きが見られる。これは材料表面における改質のむらに関わるため、更なる調査が必要と思われる。

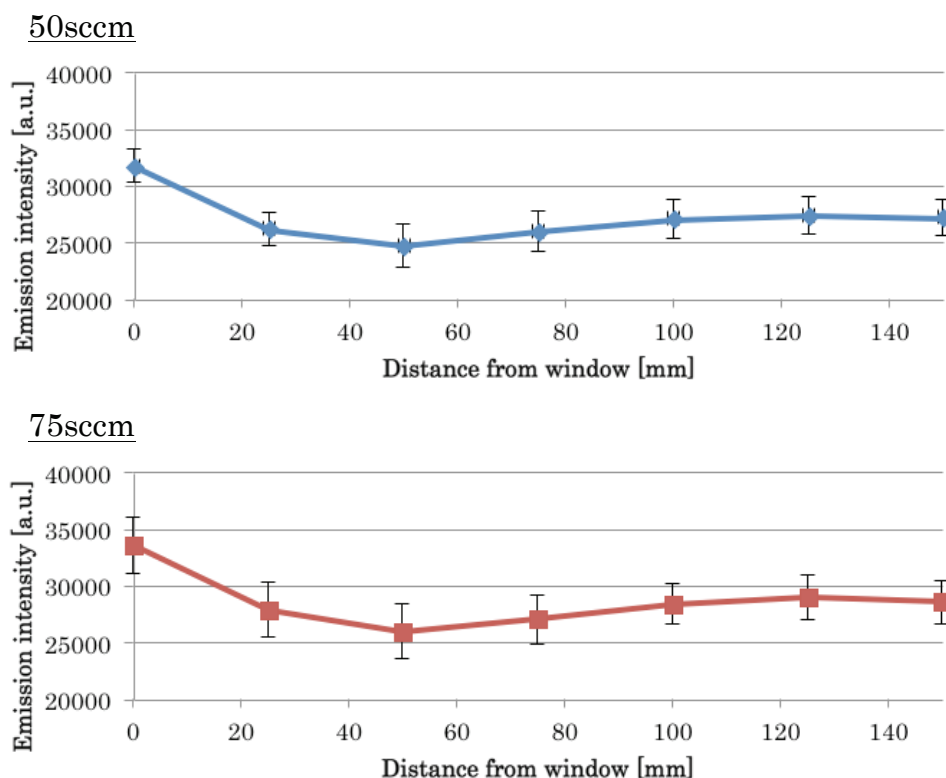


図 8-6 各流量、測定点における発光強度積算値 (続く)

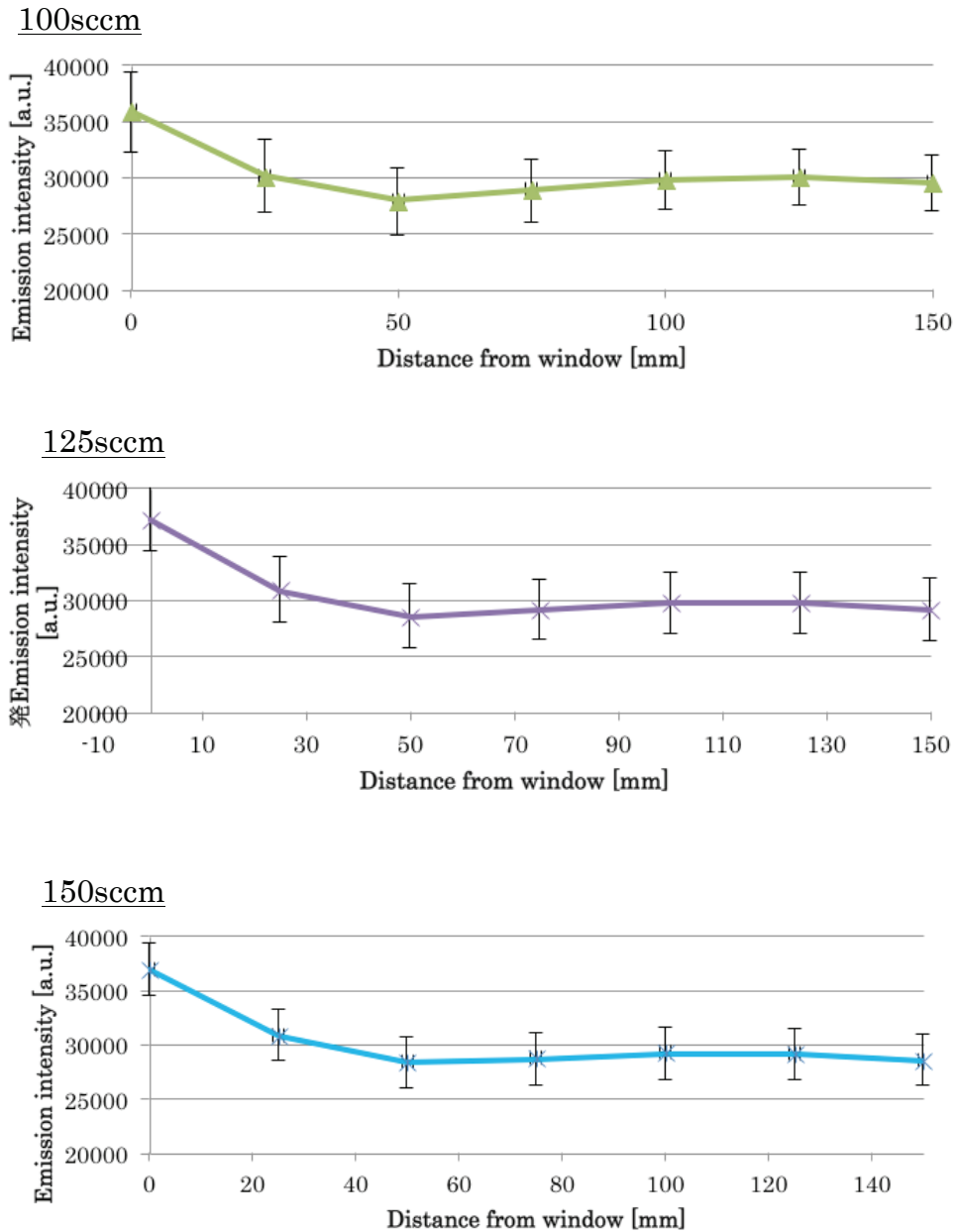


図 8-6 各流量, 測定点における発光強度積算値

8.3.2 ダブルプローブを用いた電子温度計測

8.3.1 項で, 分光計測系の取得データが原子モデル計算に適用できることが分かった. 次にダブルプローブを用いて各流量における電子温度を調査した. 実験レイアウトは図 8-5 に示す通りである. プローブの挿入位置はチャンバ中央とした. 実験結果を図 8-7 に示す.

電子温度は流量増加に伴い減少する傾向を示した. 流量 50, 75sccm では線形的に変化し, 流量 100sccm 以降は変化が少なく温度は横ばいに近い. 電子温度が減

少しした理由は投入電力に対してチャンバ内部のガス密度が増加したためと考えられる。電子温度は検査領域内の電子の平均運動エネルギーであり、電子の数密度である電子密度とは独立したパラメータとなっている。電子の持つエネルギーは他の粒子との衝突によって吸収・伝播され、低エネルギーのエリアに向かって拡散する。今回のように供給エネルギー量を固定している場合、投入ガスが増えてチャンバ内が高密度になるほどエネルギーがガス粒子に吸収・伝播される量が増え、電子温度は下がる。以上より、チャンバ内の電子温度は流量増加に伴い減少する特徴を持つことが分かった。よって次項で行う原子モデル作成の過程では、モデル計算値が同様の特徴を持つかどうかを判断基準にし、作成したモデルを検証する。

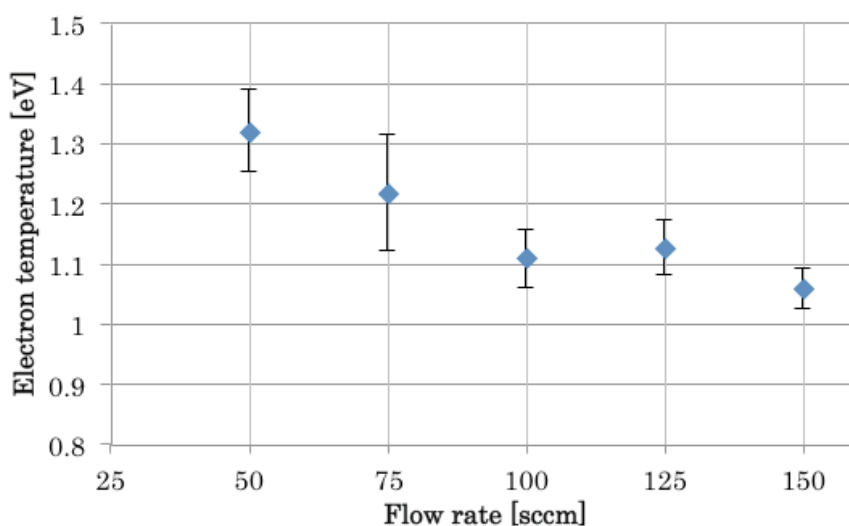


図 8-7 ダブルプローブによる電子温度計測結果

8.3.3 原子モデルを用いた電子温度分布の計算

ここでは原子モデルの作成およびプラズマへの適用実験を行い、得られた結果について考察する。前章で既に述べたように、水素様イオンの素過程の特徴は、実効主量子数 n^* を定義すれば、そのままアルゴン原子に適用可能である。したがって、アルゴン原子における電子遷移の大略を知るには、実効主量子数によって区分けされた励起準位における電子遷移について調べるのが求められる。

まず実効主量子数によって分けられた、励起準位ごとの電子遷移の様子について考える。表 8-1 に電子遷移を示す。この表では CR モデルにおいて定義されている準位のうち、実効主量子数が近いもの同士でまとめられた形で調査されている。このとき、第 1 列、第 2 列はそれぞれ CR モデルにおいて定義されている準位番号 i 、準位の Designation を示しており、第 3 列には実効主量子数に基づいて

まとめられた準位を表す記号が示されている。また、第3列において定義されている実効主量子数に基づく準位を表す記号には、実効主量子数であることを明示するため、上付き添え字*が付けられている。

表 8-1 励起準位ごとの電子遷移

Level i (CR Model)	Designation	Symbol
1	$3p$	$3p^*$
2, 3, 4, 5	$4s + 4s'$	$4s^*$
6, 7, 8, 9, 10	$4p + 4p'$	$4p^*$
12, 13, 14, 15, 16, 17	$3d + 3d' + 5s + 5s'$	$(3d + 5s)^*$
18, 19	$5p + 5p'$	$5p^*$
20, 21	$4d + 4d' + 6s + 6s'$	$(4d + 6s)^*$
22, 23, 24, ..., 65	$4f + 4f', 6p + 6p', \dots$	$> 4f^*$

始めに原子過程のモデル化において用いる準位を決定する必要がある。準位を決定するにあたって考慮すべき点については、前章で説明したとおりである。本章では文献[4]を参考に、電子温度診断のための準位として $i=20$ を選択する。

次に、選択した準位に対する電子遷移の流入出の大略について調べる。流入出の調査には電子遷移図を用いる。これは特定の準位に対する電子遷移の流入出の割合を記述したものであり、本章で使用している表面波プラズマの遷移を調べるには、遷移図が想定しているプラズマの電子温度・密度が表面波プラズマの電子温度・密度と一致している必要がある。今回使用する電子遷移図を図 8-8 に示す。この遷移図は準位 $(4d+6s)^*$ に対して行われる電子遷移の(a)流入と(b)流出の内訳の百分率比を示しており、(a)では流入元の準位、(b)では流出先の準位が示されている。下付き添字 rad が付けられている準位については、その準位への、或いはその準位からの自発放射過程による電子遷移であることを示している。その他は電子衝突励起・脱励起過程による電子遷移である。この図で想定されているプラズマパラメータは電子温度 3.0eV 、電子密度 $10^9\text{cm}^{-3} \leq \text{Ne} \leq 10^{14}\text{cm}^{-3}$ である。これに対して表面波プラズマは電子温度 $1.0\text{eV} < T_e < 1.5\text{eV}$ 、電子密度 $3.0 \times 10^{11}\text{cm}^{-3} \leq \text{Ne} \leq 5.0 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ であり、電子温度に最大 2.0eV ほど差がみられる。よって図 8-8 の遷移図を用いて表面波プラズマの遷移調査を行うのであれば、 2.0eV の差がどの程度影響してくるか知る必要がある。そこで文献[4]を参考にしたところ、 0.8eV と 2.0eV のプラズマに対して同一の遷移図が適用されていた。よって 1.2eV の差は電子温度の変化が少ないと判断でき、今回のように 2.0eV の差があっても遷移の

大略であれば、図 8-8 の遷移図を使用して調査が可能であると考える。

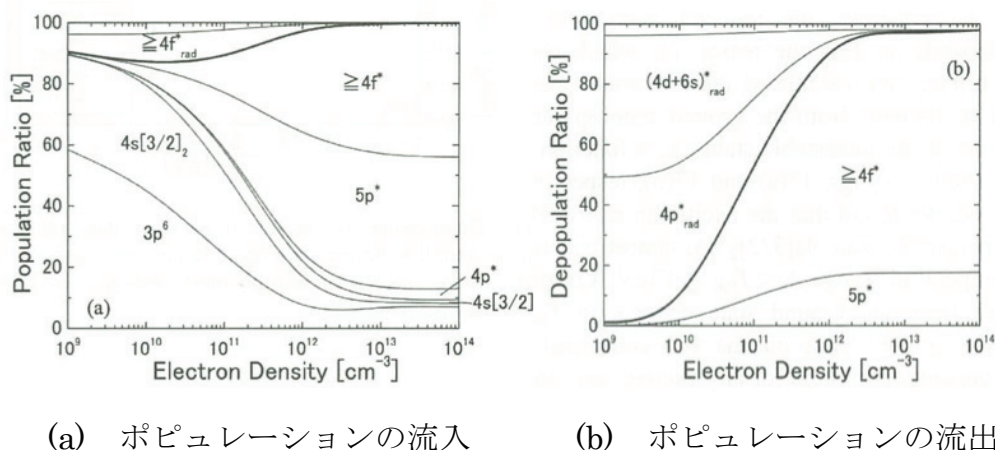


図 8-8 準位(4d+6s)に対する電子遷移図

ここからは、図 8-8 の遷移図を用いて表面波プラズマの支配的な遷移を調査していく。 $3.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3} \leq \text{Ne} \leq 5.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ をみると、流入・流出共に $5p^*$ 、 $>4f^*$ の遷移が支配的である。(a)の流入では $5p^*$ からの励起が約 30%、 $>4f^*$ からの脱励起が約 25% みられる。(b)の流出では $5p^*$ への脱励起が約 15%、 $>4f^*$ への励起が約 70% みられる。このことから、 $5p^*$ 、 $>4f^*$ に関してそれぞれ脱励起よりも励起の方が支配的であるといえる、つまり、 $3.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3} \leq \text{Ne} \leq 5.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ における支配的な遷移は $5p^*$ から $(4d+6s)^*$ への電子衝突励起および $(4d+6s)^*$ から $>4f^*$ への電子衝突励起であり、これは「はしご様励起」となる。遷移を記述したモデルを図 8-9 に示す。

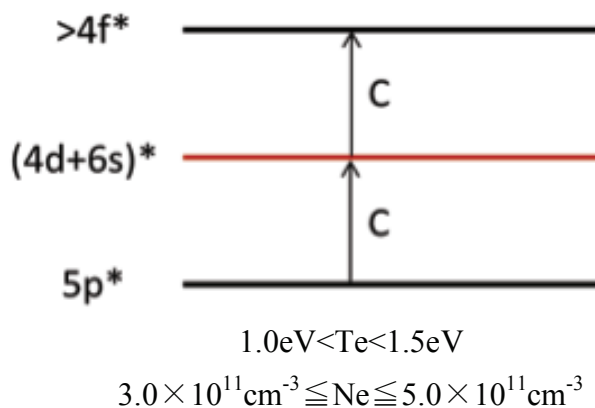


図 8-9 準位(4d+6s)に対する電子遷移

次にアルゴンプラズマの電子温度を計算するための原子モデルを決定する。図 8-9 のモデルのままでは水素様イオンの素過程の性質にアルゴンを当てはめただ

けであり，アルゴン本来の準位でモデル化されていない．図 8-9 に含まれるアルゴン準位を素直にモデル化すると図 8-10(a)のようになる．そして図 8-10(a)のモデルにおいても支配的な準位間の遷移が存在し，それを明らかにしたモデルが原子モデルとなる．今回は原子モデル化を以下の 2 ステップで行うこととした．

- 1) 図 8-10(a)のモデルに対して遷移が行われやすい許容遷移(付録 1)のみを考慮し，準位を一定数まで限定する．
- 2) 1)で限定した準位の中で組み合わせを変えながらモデルを作成し，各モデルを実際に表面波プラズマに適用して電子温度計算を行う．計算結果を 8.3.2 項で計測したプローブ計測値と比較しながら，最も良い一致を示すモデルを探す．

ステップ 1

ステップ 1 の結果を図 8-10(b)に示す． $i=20$ と遷移が行われやすい許容遷移を考慮した結果， $>4f^*$ に含まれていた 43 準位は 4 準位にまで限定された．よって考慮すべき準位 $i=18, 19, 24, 25, 30, 31$ の 6 準位とする．

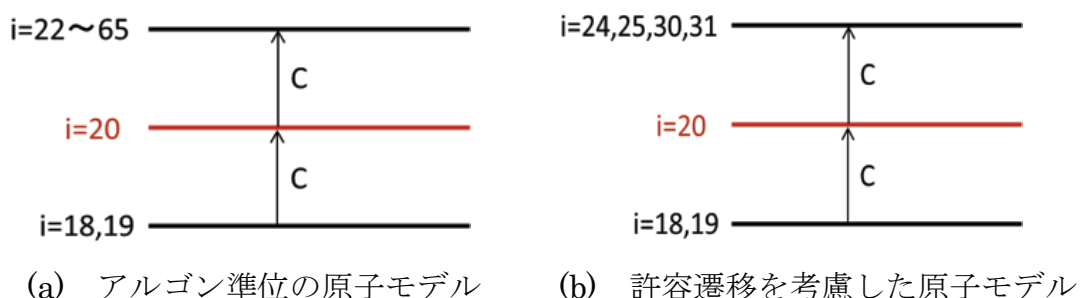


図 8-10 アルゴン電子遷移の模式図

ステップ 2

ステップ 2 ではステップ 1 で限定した 6 準位の組み合わせを変え，各モデルで電子温度を計算する．このとき，図 8-7 の全計測値と比較するのではなく，最初は 1 点だけを比較し，モデルを選定する．その後，選定したモデルで全計測値の比較を行う．使用する分光データはガス流量 50sccm，150mm 地点のものとし，比較するプローブ値も流量 50sccm のときの平均値 1.32eV とする(図 8-7 参照)．図 8-11 に 50sccm，150mm 地点で取得したアルゴンスペクトル，表 8-2 に式(8.1)から計算した準位密度を示す．

$$I_{ij} = n_i A_{ij} h\nu_{ij} \quad (8.1)$$

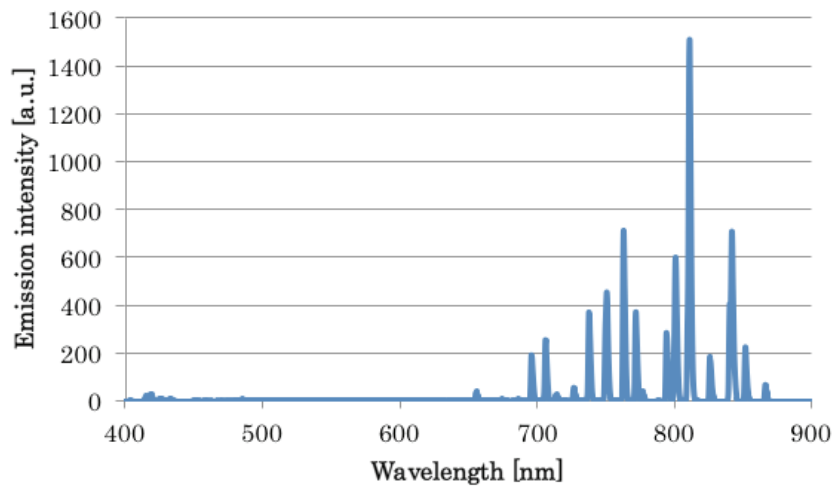


図 8-11 アルゴンスペクトル (流量 50sccm, 計測位置 150mm)

表 8-2 準位密度 (流量 50sccm, 計測位置 150mm)

Level number "i"	Population density "Ni"	Wavelength [nm]	Intensity [a.u.]	Einstein A coefficient
19	2.81.E+13	425.94	18.77	3.98E+06
20	1.24.E+13	675.28	11.48	1.93.E+06

電子温度の計算は表 8-2 の値をモデル式に代入して数値解析的に解くことになる。例として図 8-10(b)に示すモデルで計算を行う。モデル式は前説で述べた通り、式(8.2)で表される。また式中の速度係数 C,F は付録 2 のデータから計算した。

$$F(T_e) = (C_{18,20}N_{18} + C_{19,20}N_{19}) - (C_{20,24} + C_{20,25} + C_{20,30} + C_{20,31})N_{20} \quad (8.2)$$

図 8-12 に計算結果を示す。電子温度は式(8.2)の計算値 $F(T_e)$ が 0 になるときの値であり、今回は電子温度の範囲を 0.1~3eV として計算を行った。図 8-12 より、電子温度は 3eV までの範囲に存在しないことが分かる。比較対象のプローブ値は 1.32eV であるため、このモデルは正しくないといえる。

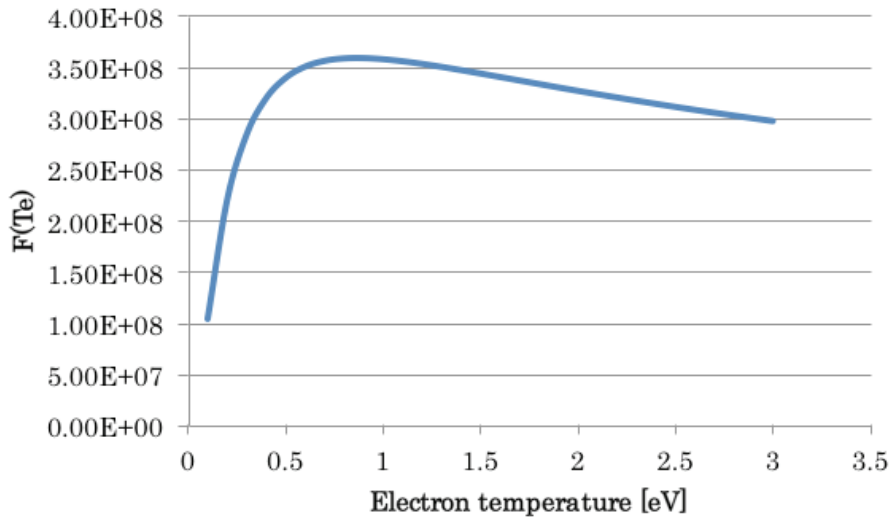


図 8-12 式(8.2)の計算結果

このように各モデルの計算結果をプローブ値と比較したところ、最も近い値となったのは図 8-13 のモデルであり、計算値は 1.40eV であった。図 8-14 にモデルの式(8.3)の計算結果を示す。

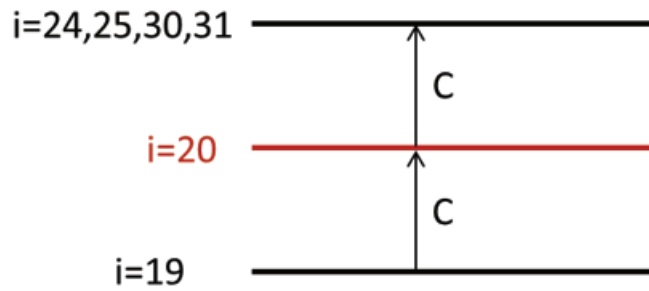


図 8-13 アルゴンプラズマの原子モデル

$$F(T_e) = (C_{19,20}N_{19}) - (C_{20,24} + C_{20,25} + C_{20,30} + C_{20,31})N_{20} \quad (8.3)$$

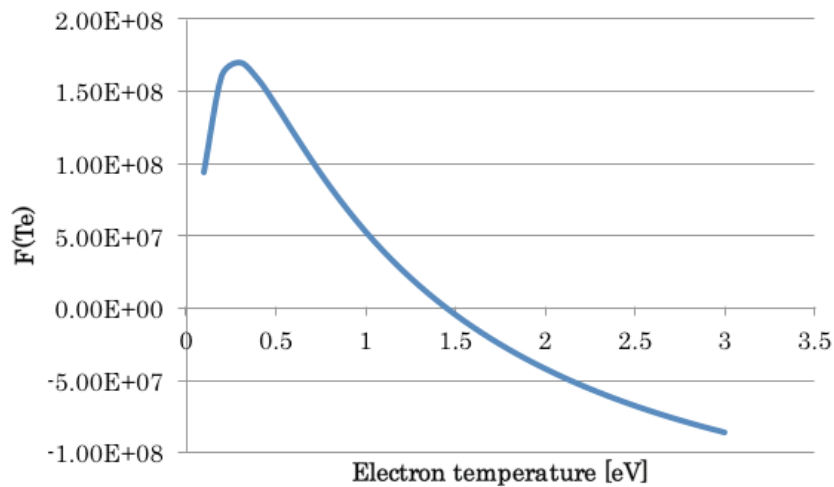


図 8-14 式(8.3)の計算結果

先の調査で、流量 50sccm では図 8-13 が最も良いモデルであることがわかった。続いてこのモデルでプローブ全計測値と比較する。図 8-15 にプローブ計測値と図 8-13 で示したモデル計算値の結果を示す。図 8-15 より、75sccm までは近い値を示したが、100sccm 以降はモデル計算値が大きく上昇してしまうことが分かった。これは 100sccm 以降では支配的な遷移が変化していることが原因であると考えられる。そこで、遷移がどのように変化しているかについて次に考察する。

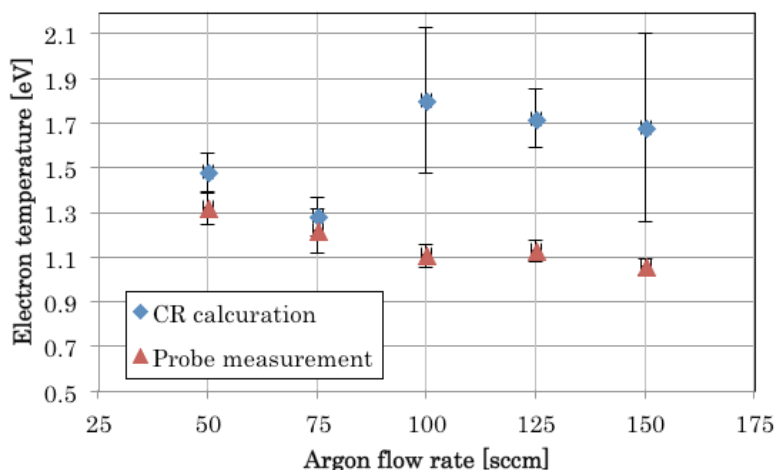


図 8-15 図 8-13 のモデル計算値とプローブ計測結果

75sccm から 100sccm の間で起こる遷移の変化を図 8-8(a), (b)の電子遷移図を見ながら考察していく。75sccm から 100sccm では流量増加に伴い電子密度が増加する。そこで図 8-8(a), (b)の $3.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3} \leq \text{Ne} < 5.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ をみると、電子密度の増加に伴い $>4f, 5p$ の励起・脱励起の割合が増加していることが分かる。このことから、100sccm 以降では支配的な遷移が励起のみではなく脱励起も含まれてくると予想される。そこで 100sccm 以降に関しては脱励起を含めたモデルを考案することにした。図 8-10(b)を見ると、脱励起は準位 $i=24,25,30,31$ から $i=20$ に移動する遷移と $i=20$ から $i=18,19$ に移動する遷移が考えられる。しかし分光器の性能上、 $i=24,25,30,31$ から $i=20$ に移動する遷移は発光が取得できなかったため、今回は $i=20$ から $i=18,19$ へ移動する脱励起だけを考慮してモデル調査を行う。使用する分光データはガス流量 100sccm, 150mm 地点のものとし、比較するプローブ値も流量 100sccm のときの平均値 1.11eV(図 8-7 参照)とする。図 8-16 に 100sccm, 150mm 地点で取得したアルゴンスペクトル、表 8-3 に式(8.1)から計算した準位密度を示す。

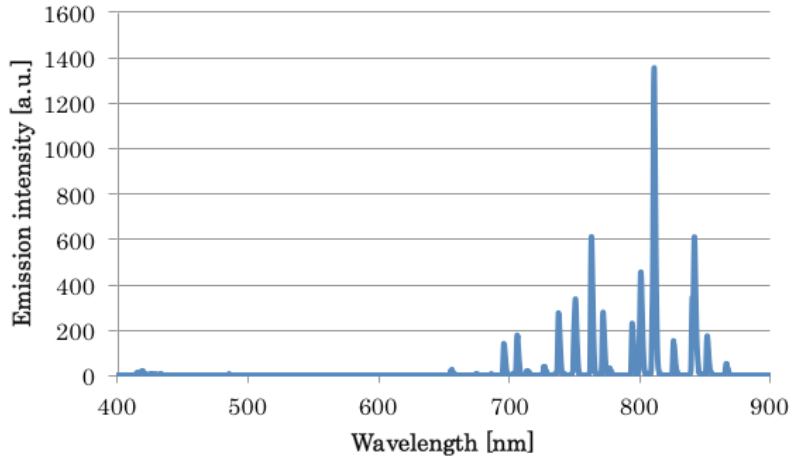


図 8-16 アルゴンスペクトル (流量 100sccm, 計測位置 150mm)

表 8-3 準位密度 (流量 100sccm, 計測位置 150mm)

Level number "i"	Population density "Ni"	Wavelength [nm]	Intensity [a.u.]	Einstein A coefficient
19	2.04.E+13	425.936	13.63	3.98E+06
20	4.91.E+12	675.283	9.11	1.93.E+06

モデル調査の結果, 最も近い値となったのは図 8-17 のモデルであり, 計算値は 1.10eV であった. 図 8-18 にモデル式(8.4)の計算結果を示す. また図 8-19 に図 8-13 と図 8-17 の原子モデルを使用した計算値とプローブ計測値の結果を示す. 図 8-13 のモデルは 50, 75sccm で使用し, 図 8-17 のモデルは 100sccm 以降で使用している. その結果, 8.3.2 項でモデル選定の基準として設けた電子温度の減少が見られ, 各流量における電子温度もプローブと良い一致を示した. 以上より, 今回は 2 つのモデルを原子モデルとして採用した.

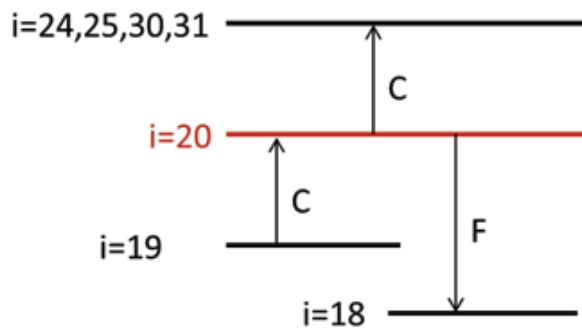


図 8-17 アルゴンプラズマの原子モデル (流量 100sccm 以降)

$$F(Te) = (C_{19,20}N_{19}) - (C_{20,24} + C_{20,25} + C_{20,30} + C_{20,31} + F_{20,18})N_{20} \quad (8.4)$$

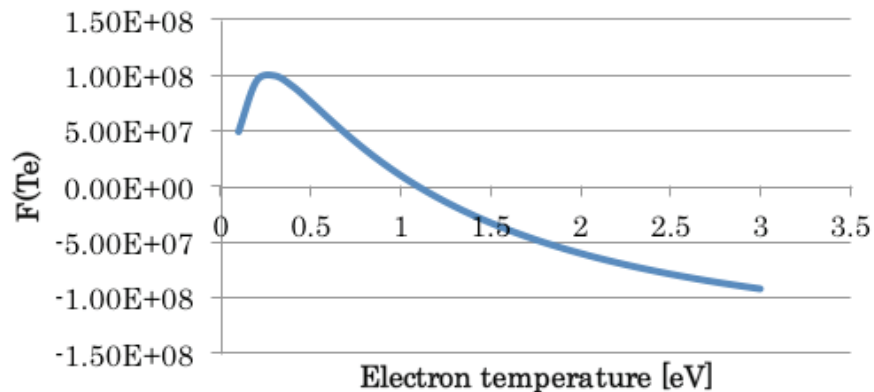


図 8-18 式 8.4 の計算結果

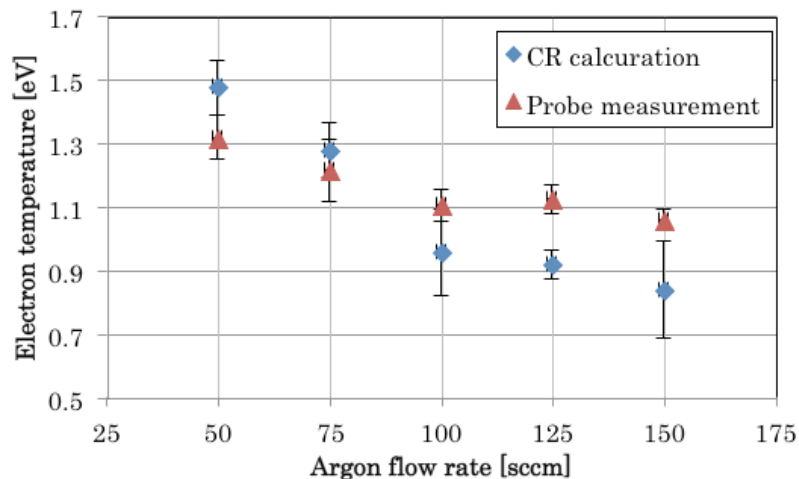
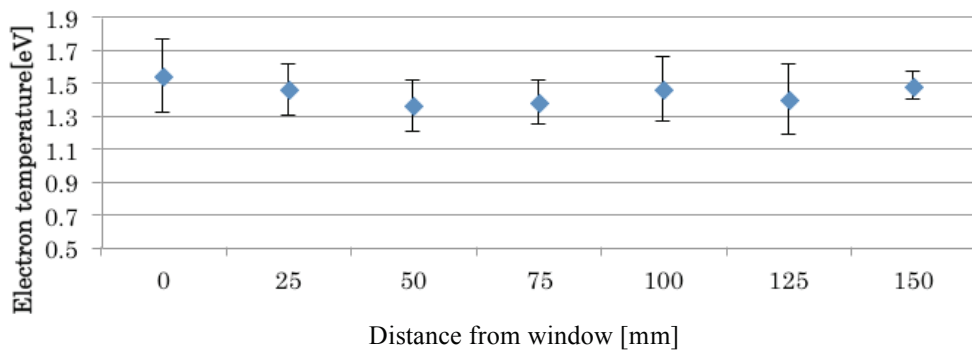


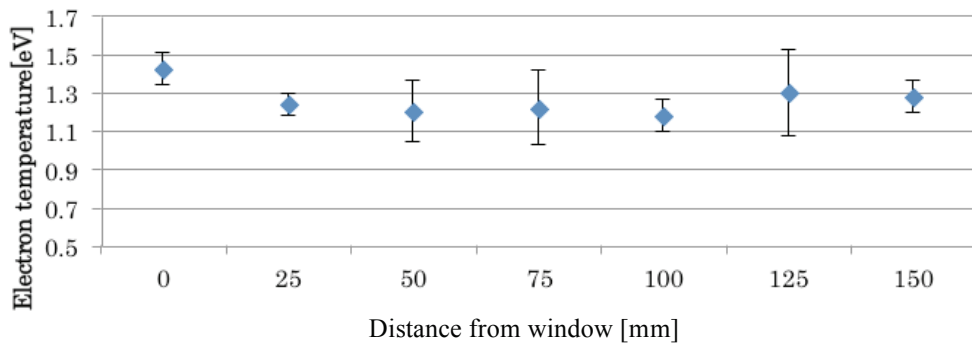
図 8-19 図 8-17 のモデル計算値とプローブ計測結果

次に実際に 2 つのモデルを使用し、チャンバ内の電子温度分布を取得する。上で作成した 2 つのモデル(図 8-13, 8-17)を用いて計算したチャンバ内の電子温度分布を図 8-20 に示す。図 8-20 より、電子温度は場所への依存が弱いことが確認できた。このことから、チャンバ内の電子は場所によらず同程度のエネルギーを持っているといえる。また、この結果は電子間でエネルギー吸収・伝播が頻繁に行われていることを示しており、さらに定常的な現象であることからチャンバ中心の供給口から得たエネルギーがガス流速よりも早く全体に拡散していると考えられる。

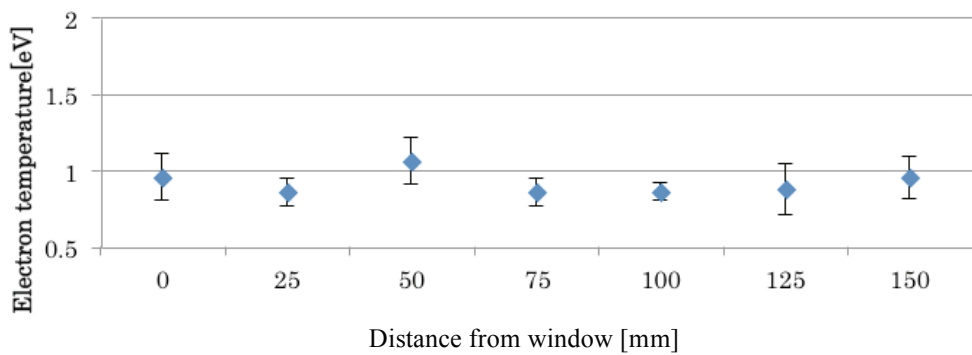
50sccm



75sccm



100sccm



125sccm

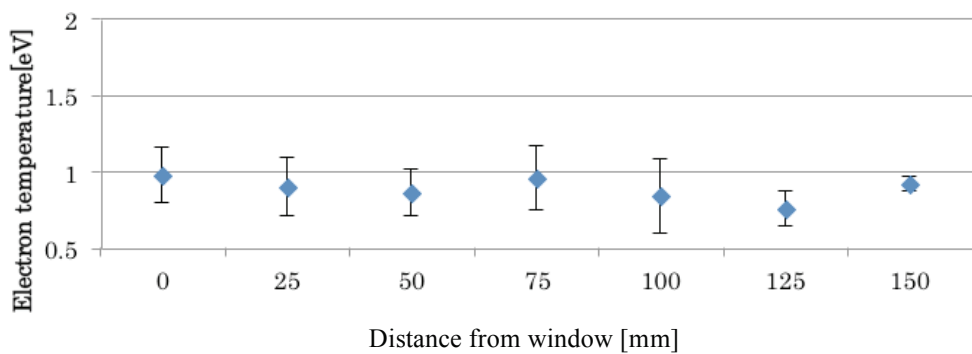


図 8-20 チャンバ内の電子温度分布 (続く)

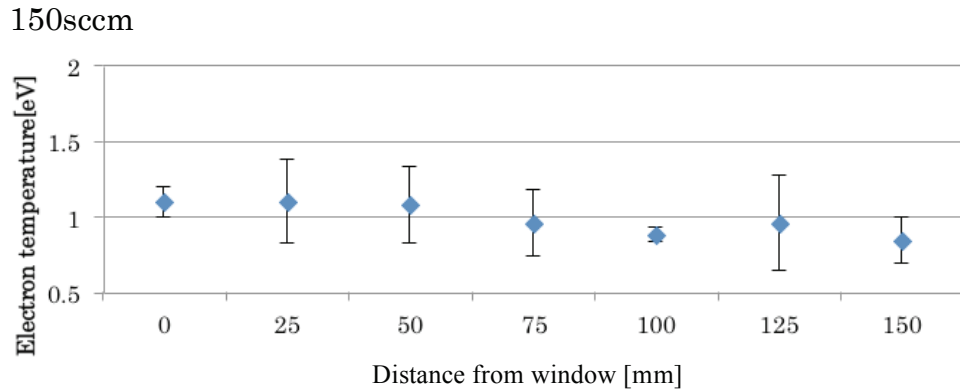


図 8-20 チャンバ内の電子温度分布

8.4 第 8 章のまとめ

本章では、計算コストを抑えた簡易衝突輻射モデルを作成し、実際に非平衡低温アルゴンプラズマへの適用を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (8) 分光器を用いた多点分光計測は 50~150mm までの値を使用することが望ましい。
- (9) 簡易 CR モデル(原子モデル)を作成し、本来 65 準位を考慮する CR モデルを 6 準位程度まで簡略化することができた。
- (10) 1 つの簡易モデルでは適用可能なプラズマ状態に限界があるが、複数のモデルを作成することで、幅広いプラズマ状態に対してプローブ値と良い一致を示した。
- (11) 流量 50~150sccm にかけて電子温度は指数関数的に減少する。特に 100sccm 以降は変化に乏しく、値は横ばいになる傾向にある。
- (12) 電子温度分布はチャンバ内の場所による依存が弱く、エネルギーの拡散速度はガス流速よりも圧倒的に早い。

本章では、簡易 CR モデルを作成し、50~150sccm までのプラズマ条件で電子温度がプローブと良い一致を示すことが分かった。また電子温度分布も問題なく取得できたことから、分光計測系や取得点数、モデルなどを調整することで、より広範囲のプラズマ診断へ拡張が可能であるといえる。

参考文献

- [1] 瀬籐真実, "表面波励起アルゴンプラズマの電離素過程解明のための電子度と温度および電子励起温度の解析", 鳥取大学修士論文, (2011)
- [2] 野宮崇史, "表面波プラズマの気流特性による電子密度分布と電子励起温の解析", 鳥取大学卒業論文, (2013)
- [3] 雨宮宏, "集中講座 プローブ計測の基礎から応用まで", 中央大学大学院工学部, (2005)
- [4] 狩野勝弘, "アルゴンプラズマの分光学的診断と反転分布生成への衝突・射モデルの応用", 東京工業大学博士学位論文, (2000)

付録1 許容遷移と禁制遷移について

ここでは、8.3.3項でステップ1を行うにあたり利用した準位 $i \rightarrow j$ への遷移が許容遷移であるか、禁制遷移であるかの判別方法について述べる。遷移は任意の項の間で許されるわけではなく、遷移が許される場合を許容遷移、許されない場合を禁制遷移と呼ぶ。ある項の組が許容遷移であるかどうかは、それらの項の間で電子双極遷移が許されるかどうかにより調べることができる。ある一対の項が許容遷移であるためには、それらの項の間に次の関係がなければならない。

- ① $\Delta L=0, \pm 1$ (ただし, $L=0 \rightarrow L=0$ は禁制)
- ② $\Delta S=0$
- ③ $\Delta J=0, \pm 1$ (ただし, $J=0 \rightarrow L=0$ は禁制)
- ④ π が変化する ($\pi=+ \rightarrow -$ または $- \rightarrow +$)

ここで、 L は全軌道角運動量、 S は全スピン角運動量、 J は全角運動量、 π はパリティを表す。上記の①～④を同時に満たすとき許容遷移となり、禁制遷移のうち④を満たさないものをパリティ禁制と呼ぶ。

表 8-4 各準位における全軌道角運動量、全スピン角運動量、全角運動量およびパリティの値

Level i	Designation of the level i	Transition used for measurement	L	S	J	π
1	$3p^6$	—	0	0	0	+1
2	$4s[3/2]_2$	—	—	—	—	—
3	$4s[3/2]_1$	$4s[3/2]_1^\circ \rightarrow 3p^6$	1	3/2	3/2	-1
4	$4s'[1/2]_0$	—	—	—	—	—
5	$4s'[1/2]_1$	$4s'[1/2]_1^\circ \rightarrow 3p^6$	1	1/2	1/2	-1
6	$4p[1/2]_1$	$4p[1/2]_1 \rightarrow 4s[3/2]_2^\circ$	1	1/2	3/2	+1
7	$4p[3/2]_{1,2}, [5/2]_{2,3}$	$4p[5/2]_3 \rightarrow 4s[3/2]_2^\circ$	1	5/2	3/2	+1
8	$4p'[3/2]_{1,2}$	$4p'[3/2]_2 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	3/2	1/2	+1
9	$4p'[1/2]_1$	$4p'[1/2]_1 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	1/2	+1
10	$4p[1/2]_0$	$4p[1/2]_0 \rightarrow 4s[3/2]_1^\circ$	1	1/2	3/2	+1
11	$4p'[1/2]_0$	$4p'[1/2]_0 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	1/2	+1
12	$3d[1/2]_{0,1}, [3/2]_2$	$3d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
13	$3d[7/2]_{3,4}$	$3d[7/2]_3^\circ \rightarrow 4p[5/2]_2$	1	7/2	3/2	-1
14	$3d'[3/2]_2, [5/2]_{2,3}$	$3d'[5/2]_3^\circ \rightarrow 4p'[3/2]_2$	1	5/2	1/2	-1
15	$5s'$	$5s'[1/2]_1^\circ \rightarrow 3p^6$	1	1/2	1/2	-1

16	$3d[3/2]_1, [5/2]_{2,3}, 5s$	$3d[3/2]_1^\circ \rightarrow 3p^6$	1	3/2	3/2	-1
17	$3d'[3/2]_1$	$3d'[3/2]_1^\circ \rightarrow 3p^6$	1	3/2	1/2	-1
18	5p	$5p[1/2]_0 \rightarrow 4s[3/2]_1^\circ$	1	1/2	3/2	+1
19	5p'	$5p'[1/2]_0 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	1/2	+1
20	4d, 6s	$4d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	1/2	-1
21	4d', 6s'	$6s'[1/2]_1^\circ \rightarrow 4p'[3/2]_2$	1	1/2	1/2	-1
22	4f'	$4f'[7/2]_4 \rightarrow 3d'[5/2]_3^\circ$	1	7/2	1/2	+1
23	4f	$4f[9/2]_5 \rightarrow 3d[7/2]_4^\circ$	1	9/2	3/2	+1
24	6p'	$6p'[1/2]_0 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	1/2	+1
25	6p	$6p[1/2]_0 \rightarrow 4s[3/2]_1^\circ$	1	1/2	3/2	+1
26	5d', 7s'	$5d'[3/2]_2^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	3/2	1/2	-1
27	5d, 7s	$5d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
28	5f', 5g'	—	—	—	—	—
29	5f, 5g	—	—	—	—	—
30	7p'	$7p'[1/2]_0 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	1/2	+1
31	7p	$7p[1/2]_0 \rightarrow 4s'[1/2]_1^\circ$	1	1/2	3/2	+1
32	6d', 8s'	$6d'[3/2]_2^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	3/2	1/2	-1
33	6d, 8s	$6d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
34	6f', 6g', 6h'	—	—	—	—	—
35	6f, 6g, 6h	—	—	—	—	—
36	8p'	—	—	—	—	—
37	8p	—	—	—	—	—
38	7d', 9s'	$7d'[5/2]_3^\circ \rightarrow 4p'[3/2]_2$	1	5/2	1/2	-1
39	7d, 9s	$7d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
40	7f', 7g', 7h', 7i'	—	—	—	—	—
41	7f, 7g, 7h, 7i	—	—	—	—	—
42	8d', 8f', ...	—	—	—	—	—
43	8d, 8f, ...	$8d[1/2]_1^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
44	9p', 9d', 9f', ...	—	—	—	—	—
45	9p, 9d, 9f, ...	$9d[7/2]_4^\circ \rightarrow 4p[5/2]_3$	1	7/2	3/2	-1

46	10s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
47	10s, p, d, f, ...	$10d[1/2]_0^\circ \rightarrow 4p[1/2]_1$	1	1/2	3/2	-1
48	11s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
49	11s, p, d, f, ...	$11d[7/2]_4^\circ \rightarrow 4p[5/2]_3$	1	7/2	3/2	-1
50	12s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
51	12s, p, d, f, ...	$12d[7/2]_4^\circ \rightarrow 4p[5/2]_3$	1	7/2	3/2	-1
52	13s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
53	13s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
54	14s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
55	14s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
56	15s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
57	15s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
58	16s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
59	16s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
60	17s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
61	17s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
62	18s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
63	18s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—
64	19s', p', d', f', ...	—	—	—	—	—
65	19s, p, d, f, ...	—	—	—	—	—

付録2 速度係数計算のためのデータ

ここでは、速度係数を計算するために必要な基礎データについて述べる。本章で作成したモデルでは、電子衝突励起および脱励起の速度係数を利用したので、それらの計算に必要な基礎データを表 8-5 にまとめる。

表 8-5 速度係数の計算に用いられる各パラメータ

i	j	e_i [eV]	e_j [eV]	g_i	g_j	$f_{i,j}\alpha_{i,j}^A$	$\beta_{i,j}$	$\alpha_{i,j}^P$	$\alpha_{i,j}^S$
18	20	14.509	14.792	24	48	0.91	1	—	—
19	20	14.690	14.792	12	48	0.91	1	—	—
20	22	14.792	15.083	48	28	—	—	—	1.1
20	23	14.792	14.906	48	56	—	—	—	1.1
20	24	14.792	15.205	48	12	0.95	1	—	—
20	25	14.792	15.028	48	24	0.95	1	—	—
20	26	14.792	15.324	48	24	—	—	2596	—
20	27	14.792	15.153	48	48	—	—	2596	—
20	30	14.792	15.461	48	12	1.05	1	—	—
20	31	14.792	15.282	48	24	1.05	1	—	—
20	32	14.792	15.520	48	24	—	—	346	—
20	33	14.792	15.347	48	48	—	—	346	—
20	38	14.792	15.636	48	24	—	—	121	—
20	39	14.792	15.460	48	48	—	—	121	—
20	43	14.792	15.548	48	480	—	—	61	—
20	45	14.792	15.592	48	640	—	—	1.1	—
20	47	14.792	15.624	48	800	—	—	0.27	—
3	7	11.624	13.116	3	20	—	—	—	0.93
5	7	11.828	13.116	3	20	—	—	—	0.93
7	12	13.116	13.884	20	9	—	—	—	0.80
7	13	13.116	13.994	20	16	—	—	—	0.80
7	14	13.116	14.229	20	17	0.80	1	—	—
7	15	13.116	14.252	20	4	—	—	—	0.28
7	16	13.116	14.090	20	23	—	—	—	0.28
7	17	13.116	14.304	20	3	—	—	—	0.80
7	18	13.116	14.509	20	24	—	—	762	—

7	19	13.116	14.690	20	12	—	—	762	—
7	22	13.116	15.083	20	28	—	—	11	—
7	23	13.116	14.906	20	56	—	—	11	—
7	24	13.116	15.205	20	12	—	—	138	—
7	25	13.116	15.028	20	24	—	—	138	—
7	26	13.116	15.324	20	24	—	—	—	0.83
7	27	13.116	15.153	20	48	—	—	—	0.83
7	30	13.116	15.461	20	12	—	—	57	—
7	31	13.116	15.282	20	24	—	—	57	—
7	32	13.116	15.520	20	24	—	—	—	0.84
7	33	13.116	15.347	20	48	—	—	—	0.84
7	38	13.116	15.636	20	24	0.86	1	—	—
7	39	13.116	15.460	20	48	—	—	—	0.86
7	43	13.116	15.548	20	480	—	—	—	0.86
7	45	13.116	15.592	20	640	—	—	—	1.1
7	47	13.116	15.624	20	800	—	—	—	1.8
3	20	11.624	14.792	3	48	—	—	0.59	—
5	20	11.828	14.792	3	48	—	—	0.59	—
6	20	12.907	14.792	3	48	0.94	1	—	—
7	20	13.116	14.792	20	48	—	—	—	0.94
8	20	13.295	14.792	8	48	—	—	—	0.94
9	20	13.328	14.792	3	48	0.94	1	—	—
10	20	13.273	14.792	1	48	0.94	1	—	—
12	20	13.884	14.792	9	48	—	—	0.65	—
13	20	13.994	14.792	16	48	—	—	0.65	—
14	20	14.229	14.792	17	48	—	—	0.65	—
15	20	14.252	14.792	4	48	—	—	0.65	—
16	20	14.090	14.792	23	48	—	—	0.65	—
17	20	14.304	14.792	3	48	—	—	0.65	—

第9章 結論

高機能化・高速化・小型化・軽量化といったデジタルデバイスに対する市場からの要求は日々高まる一方であり、それに牽引される形で材料開発からアプリケーションまで、幅広いジャンルで新しいテクノロジーが開発され適用されてきた。製造工程の分野においては近年、特に高密度化・高精細化に伴う微細加工技術の進展が目覚ましく、半導体製造工程において用いられてきたプラズマによるエッチングやアッシング、スパッタリングや成膜といった各プロセスが、プリント基板や導電性薄膜等の加工にも適用されるようになってきている。しかし、プラズマプロセスはその制御が困難であり、そもそもプラズマ自体の診断も確立されていないことが課題となっている。

そこで本研究では、プラズマおよびプラズマプロセスに関して、「電子温度や電子密度等プラズマパラメータと各プロセス結果の関連」、「プラズマのモデル化とそこから導かれるプラズマパラメータの妥当性」の2つの側面から研究を行い、プラズマの診断およびプロセス制御の可能性を見出すことを目的とする。その結果、以下の知見を得た。

- (1) プラズマによる各プロセスは、電子温度や電子密度といったプラズマそのものがもつパラメータだけでなく、プロセスが行われるチャンバ内気流の影響を受けることが明らかとなった。したがって、プラズマプロセスの能動的制御には、プラズマの励起方法のみならずチャンバ構造やガスダイナミクス等も考慮する必要がある。
- (2) プラズマプロセスによる処理対象物の表面について、プロセスによる経時的な変化の様子を観察した。これにより、これまでトライアンドエラーによって開発されてきたプロセスレシピが定量的に開発可能となった。
- (3) 一般に直接的な計測が困難であることが多いプラズマをモデル化することにより、計算によってプラズマパラメータを求めることができた。このことから、プラズマおよびプラズマプロセスを積極的に設計することの可能性を見出した。

以下に各章で得られた結論を示す。

第2章では、アルゴンガスを用いた表面波プラズマを銅板に照射し、銅板表面近傍におけるプラズマ発光の分光解析を行った。また銅板表面の接触角を測定することで、プラズマの内部エネルギーとプロセス結果との相関を調査した。その結果、チャンバ内の物理的環境によって内部エネルギーが変化することが明らか

となり、プラズマプロセスの経時的推移、特にプラズマ励起直後のメカニズムを解明した。

第3章では、酸素を作動ガスとして励起した表面波プラズマをシリコンチップに照射し、酸化膜形成プロセスの実験を行った。シリコンチップの表面粗さと酸化膜の形成状況を観察し、表面組成について解析を実施した。その結果、プロセス開始直後から均一な酸化膜形成に至るまでの過程が明らかとなり、その際に最も効率的なプロセスレシピを決定することができた。

第4章では、表面波プラズマを用いた銅板の表面改質について調査した。具体的には、プラズマ処理後の表面に対しX線回折装置による解析から、アルゴン・酸素それぞれのガスによるプロセスメカニズムおよび相互作用を調査した。その結果、酸化銅の生成過程、さらにアルゴンによるスパッタリングによって酸素による酸化作用が抑制されることが明らかとなった。また分光計測によるプラズマ診断により、プロセスチャンバ内での空間分布特性を調べ、CFDおよび電磁界シミュレーションによる結果との一致を見出した。

第5章では、マイクロ波励起表面波プラズマを用いて銅板表面へのプラズマ処理を行い、接触角の変化に対するチャンバ内の気体の流動の影響について検討した。その結果、酸素プラズマによる酸化効果が支配的なプロセスではチャンバ内の気体の移動距離が、またアルゴンプラズマによるスパッタ効果が支配的なプロセスではチャンバ内の局所的な気体速度と密度が、それぞれ銅板の表面の濡れ特性に影響を及ぼしていることが分かった。

第6章では、マイクロ波により励起された表面波プラズマについて、プラズマ吸収プローブを用いて電子密度を計測し、数値シミュレーションによるチャンバ内気流の解析から、両者の関係について考察した。またカセグレン光学系を用いた局所分光計測によりプラズマの電子励起温度の空間分布を調べ、チャンバ内気流との関係を調査すると共に、衝突輻射 (collisional radiative : CR) モデルの適用可能性について検討した。その結果、電子密度の低い状態ではチャンバ内気流は電子密度分布に大きく影響しないこと、電子励起温度とチャンバ内流速には滞留時間の観点から相関が見られること、今回用いた CR モデルでは正確な解が得られなかったものの、モデル化次第では適用の可能性があることが分かった。

第7章では、計算コストを抑えた簡易衝突輻射 (CR) モデルの作成と、それに基づいたプラズマパラメータ導出手法の検討を行った。また CR モデルを極超音速衝撃波励起のアルゴンプラズマに適用し光学的診断を行うことによって、モデルの妥当性を評価した。その結果、本実験におけるプラズマは熱的に非平衡状態であることが示され、電子密度については実測値と CFD による計算結果との一致

が見られなかったものの、電子温度については計算値とも定性的に良く一致することが分かった。これにより、非平衡状態のプラズマに対して電子温度を決定するための簡易 CD モデルの適用可能性が明らかとなった。

第 8 章では、非平衡低温プラズマである表面波アルゴンプラズマに第 7 章で論じた簡易的な CR モデルを適用して、その妥当性を評価した。その結果、本来は 65 準位を考慮すべき CR モデルを 6 準位程度まで簡略化することができ、また条件に応じた複数のモデルを作成することで、幅広いプラズマの状態に対してプローブによる実測値と良く一致することが確かめられた。また作成したモデルから、妥当性のある電子温度分布も求められることが分かった。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、お忙しい中を終止丁寧にご指導いただきました鳥取大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻 川添博光教授に、心より感謝いたします。研究が思うように進まないときにも、先生の情熱的かつ辛抱強いご鞭撻やご助言に鼓舞されながら、本論文がこのような形で結実することが出来たことに、改めて御礼申し上げる次第です。また本論文作成にあたっては、東海大学工学部 機械工学科 山田剛治講師に多大なるご協力をいただきました。深く御礼申し上げます。

第2章および第3章の研究においては、鳥取大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻 瀬藤真実君に、実験作業や結果の解析、数値計算といった実際の研究現場で、筆者と共に多くの時間を費やしていただきました。心より感謝申し上げます。また第7章では鳥取大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻 水口貴弘君の尽力により、貴重なデータを得ることが出来ました。謹んで御礼申し上げる次第です。

筆者の職場である株式会社ニッシンにおいては、社会人ドクターとしての取組みに理解を示し、業務の合間を縫って協力してくれた南光正平君を始めとする社員諸氏に厚く御礼申し上げます。

研究業績

I. 各章の論文

第2章の論文

1. Fluid Characteristics of Surface Wave Plasma from the Viewpoint of Material Surface, Shin TAKEUCHI, Makoto SETOU, Yuuki KATSUYAMA, Gohji YAMADA, Takashi MATSUNO, Proceedings of JSMME 2012, 177-186

第3章の論文

2. アルゴン表面波プラズマにおける電子密度と電子温度特性, 瀬藤真実, 竹内新, 勝山祐紀, 山田剛治, 松野隆, 川添博光, 流体工学部門講演会講演論文集 2012, 591-592, 2012-11-16, 一般社団法人日本機械学会

第4章の論文

3. 表面波プラズマの電子エネルギー状態が材料表面に及ぼす影響, 妻鹿義治, 瀬藤真実, 山田剛治, 竹内新, 松野隆, 川添博光, 講演論文集 2012(50), 121801-121802, 2012-02-28, 一般社団法人日本機械学会

第5章の論文

4. 表面波プラズマによる材料表面の改質処理と分光解析, 妻鹿義治, 吉田圭佑, 中野雄一, 山田剛治, 松野隆, 川添博光, 竹内新, 講演論文集 2011(49), 263-264, 2011-02-23, 一般社団法人日本機械学会

第6章の論文

5. 表面波プラズマによる銅板表面の濡れ特性改善, 勝田巧也, 吉田圭佑, 岩田博, 川添博光, 竹内新, 竹久達也, 講演論文集 2009(47), 105-106, 2009-02-26, 一般社団法人日本機械学会

第7章の論文

6. CR モデルを用いた弱電離アルゴン表面波プラズマの分光診断, 瀬藤真実, 吾郷祥太, 野宮崇史, 竹内新, 山田剛治, 川添博光, 講演論文集 2014(52), “904-1” - “904-2”, 2014, 一般社団法人日本機械学会

第8章の論文

7. Optical Diagnostics of Shock-induced Argon Plasmas Based on a Simple Collisional-Radiative Model, TAKEUCHI Shin, YAMADA Gouji, TAKAHASHI Chihiro, KAWAZOE Hiromitsu, TRANSACTIONS OF THE JAPAN SOCIETY FOR AERONAUTICAL AND SPACE SCIENCES, AEROSPACE TECHNOLOGY JAPAN 15 (APISAT-2016), a109-a115, 2017, 一般社団法人日本機械学会

II. 国際会議

8. Fluid Characteristics of Surface Wave Plasma from the Viewpoint of Material Surface Modification, Shin TAKEUCHI, Makoto SETOU, Gohji YAMADA, Hiromitsu KAWAZOE, 40th EPS Conference on Plasma Physics, P4. 303
9. Spectroscopic Diagnostics of Weakly-ionized Argon Surface Wave Plasma Based on CR Model, Hiromitsu KAWAZOE, Shin TAKEUCHI, Gohji YAMADA, Makoto SETOU, Takashi MATSUNO, 42nd EPS Conference on Plasma Physics,

III. その他の論文

10. 表面波プラズマによる銅板表面の酸化膜とその流れ場に関する研究, 吉田圭佑, 勝田巧也, 川添博光, 松野隆, 竹内新, 竹久達也, 講演論文集 2010(48), 469-470, 2010-02-24, 一般社団法人日本機械学会