

気体放電パラメータ測定 (39)

—N₂+O₂ 混合ガスの発光スペクトルの測定—

長谷川 博 一*・下 妻 光 夫**

Measurement of the Gas Discharge (39)

— Measurement of the Spectrum Intensity in Nitrogen and Oxygen Mixtures —

Hirokazu HASEGAWA Mitsuo SHIMOZUMA

要旨

パーソナルコンピュータを使用して発光スペクトル測定装置の自動計測化を行い、N₂+O₂混合ガスについて、直流低気圧グロー放電により発光スペクトルを測定した。測定は250~450[nm]の波長範囲でO₂の混合率を変化させて行った。その結果、N₂の発光強度は、O₂のクエンチングのために減少していることが測定された。

Abstract

The automatic measurement apparatus was constructed to measure the intensity of spectrum by a personal computer. The intensity of spectrum in mixtures of N₂ and O₂ have been measured experimentally by the DC low pressure glow discharge. The experiment have been made in the wavelength region 250 ~ 450 [nm] with parameter in O₂ partial pressure. In result, the intensity of N₂ have been decreased by quenching power of O₂.

1. 緒 言

弱電離気体中のプラズマプロセスは、プラズマディスプレイなどの新しいエレクトロニクス材料の開発研究等¹⁾に成果をあげている。しかし、これらの基礎となる気体放電中のガス分子、原子、電子、イオン等の衝突過程における生成物の種類、生成率に関するデータは、まだ十分整備されておらず、今後の研究に待たれるところが大きい。例えば半導体製造におけるエッチング等のプラズマプロセス技術にN₂やO₂が広く使用されている。しかし、これらのガスの放電プラズマの性質を知る上で重要な基礎データであるN₂+O₂混合ガス中の発光スペクトルはほとんど報告されていない。

筆者らはすでにN₂+CO₂、N₂+H₂混合ガス等の発光スペクトルの測定を行い報告^{3,4)}をしてきた。本報告は、発光スペクトル測定に使用している装置を改良しパーソナルコンピュータ(PC)を使用して自動計測化を行い、N₂+O₂混

合ガスにおける低気圧グロー放電中の発光スペクトルの発光強度を混合率をパラメータとして測定し検討を行なったのでここに報告する。

2. 測定装置および実験方法

2-1 測定装置

改良した測定装置系を図1に示す。従来の装置系(文献3詳しく述べてありここでは省略する)にPC(EPSON PC-286)、波長駆動装置制御回路(自作)、RS-232C インターフェイス付きデジタルマルチメータ(ADVANTEST R6441A)を付加することで発光スペクトルの自動計測を可能にした。すなわち、放電チェンバー内で低気圧グロー放電によって発光したスペクトルの発光強度をモノクロメータを通し分光し、光電子増倍管で出力電圧に変換し、デジタルボルトメータを通して電圧値としてPCに取り込む。それと同時にPCで測定波長を記録しながら波長駆動装置制御回路を通して分光器の波長駆動装置の制御を行い波長を設定する。これらの操作を設定した波長範囲で自動的に行ない、測定された発光強度の測定値をPC内に自動的に記録する。

* 電気工学科 助教授

** 北海道大学医技短大学部 助教授

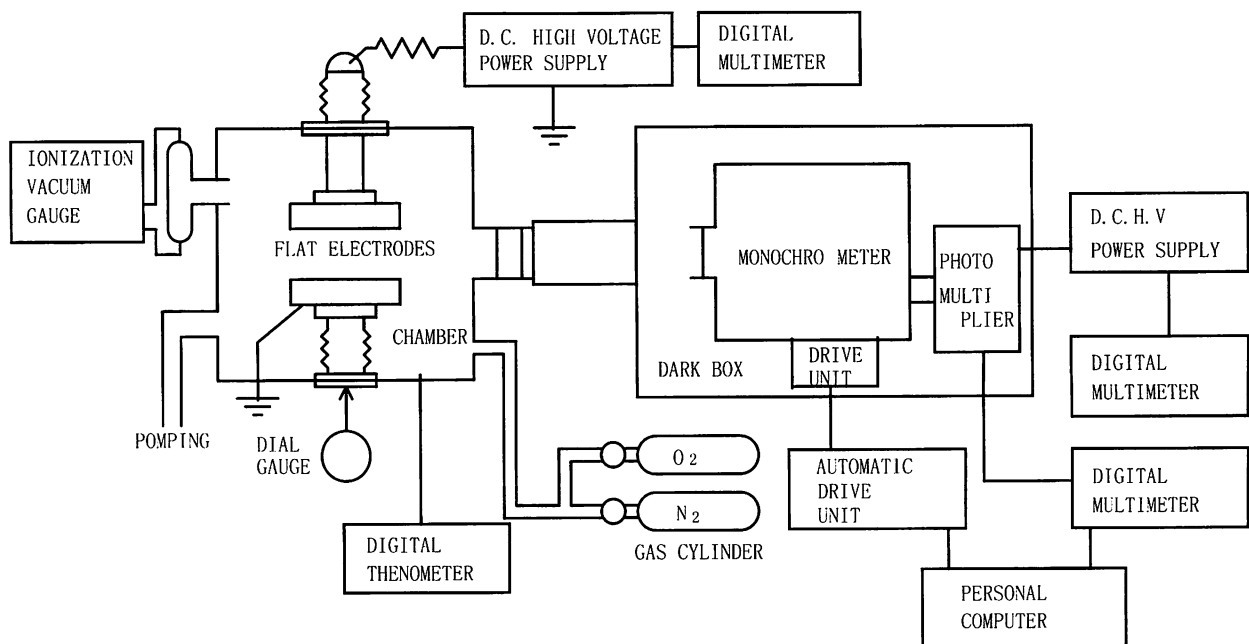


図1 測定装置系

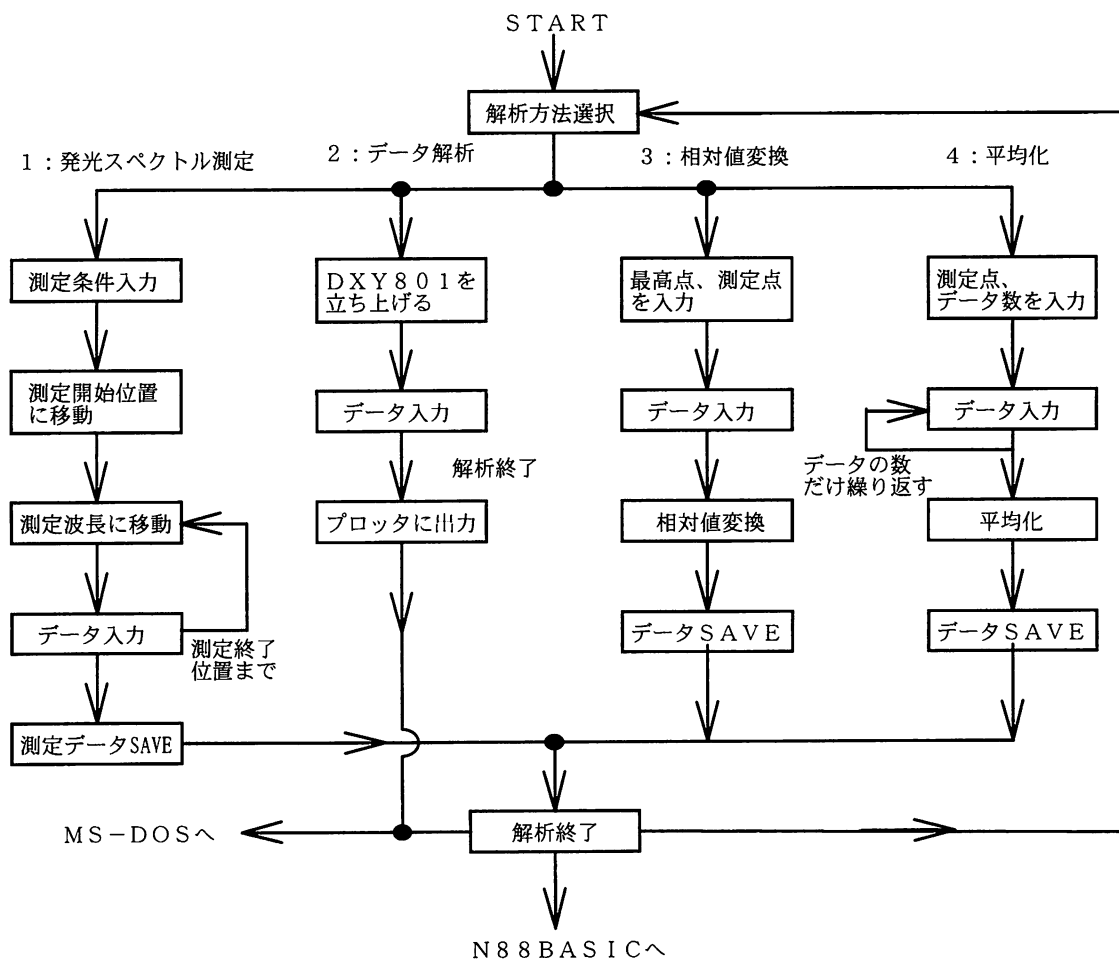


図2 自動計測用プログラムのフローチャート

なお、波長駆動装置は、スキャンステップ数が、120 [Puls/nm] であり、1 パルス 8.33×10^{-3} [nm] づつ波長位置を変化することができ、分光器の分解能 0.2 [nm] より 2 桁小さい変化量であるため測定上の波長設定に支障をきたさないと考えられる。

2-2 自動計測プログラム

作成した自動計測用プログラムは PC と測定器との通信が簡便な BASIC 言語を使用した。プログラミングの主な内容は

1) 発光スペクトル測定用

PC から測定する波長のスキャンステップをセントロニクスインターフェイスを通して波長駆動装置に送るためとモノクロメータによって測定された発光強度のデータをデジタルマルチメータを介して RS-232C インターフェイスを通して PC に取り込み保存するためのプログラム。

2) データ解析用

測定したデータを PC に表示させたり、プロッタやプリンタに印刷するための表示用プログラムはすでに自作したグラフ表示用プログラム (DXY801) を利用した。さらに、発光強度解析に必要な測定値の相対変換や平均化するためのプログラムを付加した。

なお、図 2 に作成した自動計測用プログラムのフローチャートを示す。

2-3 測定条件

測定は以下の条件下で行った。

- 1) 放電状態は低気圧直流グロー放電
- 2) 混合率 k

$$k = \frac{O_2 \text{ の分圧}}{N_2 \text{ の分圧} + O_2 \text{ の分圧}} \times 100 (\%)$$

3) 気体圧力 P

$P = 4$ [Torr] 一定 (0 °C 換算)

4) 放電電圧 V

$V = 700 \sim 800$ [V]

5) 放電電流 I

$I = 2$ [mA] 一定

6) 電極および電極間ギャップ長 d

ステンレス製 12 [cm] 円筒形平板電極
 $d = 10$ [mm] 一定

7) 分光器設定

スリット幅: 0.3 [mm]

分解能: 0.2 [nm]

測定波長範囲: 250 ~ 450 [nm]

8) 光電子増倍管印加電圧

600 [V] 一定

9) 試料ガスの純度

N_2 99.999 [%] 以上

O_2 99.99 [%] 以上

3. 実験結果と考察

3-1 N_2 , O_2 単ガスの発光スペクトル

N_2 単ガスの発光スペクトルを図 3 に示す。測定はすべて 3 回行ない、その平均値を図 3 に示した。 N_2 単ガスの代表的な発光スペクトルである 2nd positive band や 1st negative band の各スペクトルが測定されており、すでに報告した文献 3 の測定値と良く一致している。これより装置の改良は充分信頼性のあるものと考えられる。

また、 O_2 単ガスの発光スペクトルを図 4 に示す。 O_2 単ガスの発光強度が N_2 単ガスのそれに比べ非常に小さいため印加電圧を 800 [V] 圧力を 1.5 [Torr] に変えて測定した結果である。 O_2 は N_2 に比べ波長の高い方に発光スペクトルが現われ、特に発光強度の強かった波長は $^5S^0$ から $^5P^0$ への遷移で起きる発光スペクトル 777.6 [nm] や $^3S^0$ から 3P への遷移で起きる発光スペクトル 844.8 [nm] などであった。

3-2 $N_2 + O_2$ 混合ガスの発光スペクトル

$N_2 + O_2$ 混合ガスの発光スペクトルは発光強度の強い N_2 に O_2 を混合することで N_2 の発光スペクトルの変化を中心に 250 ~ 450 [nm] の波長について測定した。 O_2 の混合率 k は 10 [%] きざみで測定した。主な発光スペクトルの測定結果を表 1 に示す。

また、測定例として $k=10$, 70% 混合ガスの発光スペクトルを図 5, 図 6 に示す。縦軸の表示は、すべて N_2 単ガスの発光強度を 1 とし、各混合率の値を相対的に換算して表してある。発光強度は図 5 より O_2 を 10% 混合することで図 3 の N_2 単ガスに比べ大きく減少することがわかる。さらに $k=70$ [%] になると $k=0$ [%] から $k=10$ [%] に変化したときと比べるとその減少の割合は小さくなっている。さらに代表的な 2nd positive (0,0) band と 1st negative (0,0) band の発光強度を k をパラメータにして図 7, 図 8 に示す。両 band とも O_2 の混合によって $k=10$ [%] になると発光強度は約 20 ~ 25 [%] 程度まで急激に減少し、その後 k の増加にともない直線的に減少する傾向を示す。これは N_2 の発光励起状態に対して O_2 が

有効にクエンチング（励起解消）作用を起こすためと考えられる。N₂ + O₂混合ガスの発光スペクトル

トルの測定においてこのような特性の報告は初めてであると思われる。

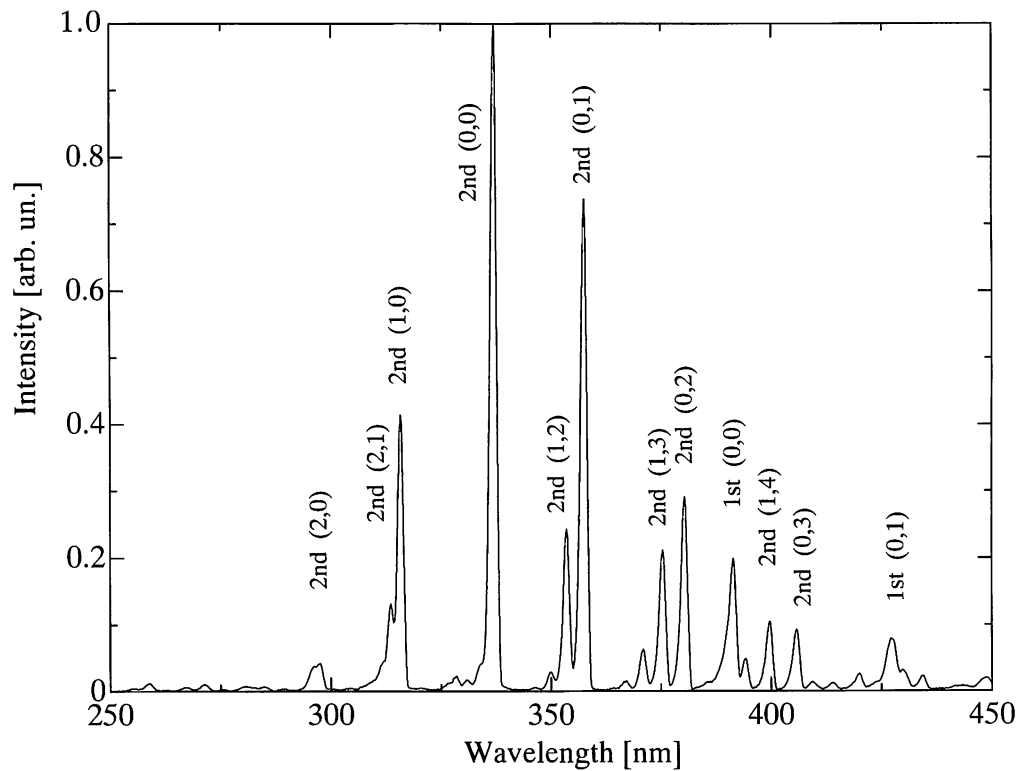


図 3 N₂単ガスの発光スペクトル

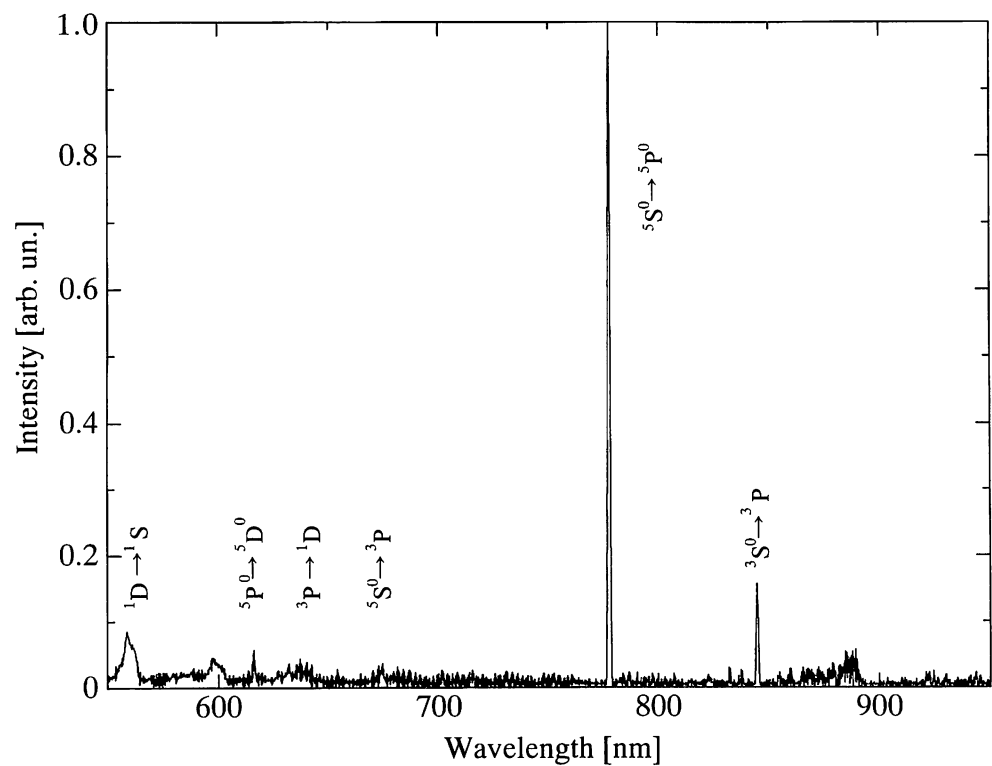


図 4 O₂の発光スペクトル

表 1 N₂+ O₂混合ガスの発光スペクトル測定結果

混合率 [%]	発 光 強 度 [arb. un.]					
	2nd+(2, 0) 297. 6 [nm]	2nd+(2, 1) 313. 6 [nm]	2nd+(1, 0) 315. 8 [nm]	2nd+(0, 0) 337. 0 [nm]	2nd+(1, 2) 353. 6 [nm]	2nd+(0, 1) 357. 6 [nm]
0	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000
10	0. 217617	0. 0216529	0. 245155	0. 233507	0. 243968	0. 236176
20	0. 181347	0. 201653	0. 204819	0. 193359	0. 203753	0. 194706
30	0. 160622	0. 157025	0. 168151	0. 153646	0. 161752	0. 154118
40	0. 139896	0. 128926	0. 132530	0. 121745	0. 130474	0. 122647
50	0. 103627	0. 104132	0. 108958	0. 096571	0. 102770	0. 097647
60	0. 093264	0. 074380	0. 077528	0. 069879	0. 076854	0. 070000
70	0. 062176	0. 056198	0. 058670	0. 052300	0. 058088	0. 053524
80	0. 046632	0. 036364	0. 035621	0. 032118	0. 035746	0. 033235
90	0. 031088	0. 018182	0. 017810	0. 014974	0. 016086	0. 015588
100	0. 010363	0. 001653	0. 000524	0. 000651	0. 001787	0. 000294

混合率 [%]	発 光 強 度 [arb. un.]					
	2nd+(1, 3) 375. 4 [nm]	2nd+(0, 2) 380. 4 [nm]	1st-(0, 0) 391. 4 [nm]	2nd+(1, 4) 399. 8 [nm]	2nd+(0, 3) 405. 8 [nm]	1st-(0, 1) 427. 2 [nm]
0	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000	1. 000000
10	0. 262346	0. 253542	0. 184096	0. 271784	0. 266355	0. 230137
20	0. 215021	0. 205817	0. 175381	0. 224066	0. 212617	0. 200000
30	0. 175926	0. 164057	0. 149237	0. 176349	0. 163551	0. 161644
40	0. 138889	0. 128263	0. 125272	0. 149378	0. 128505	0. 126027
50	0. 115226	0. 102908	0. 105664	0. 120332	0. 098131	0. 109589
60	0. 082	0. 073826	0. 081699	0. 080913	0. 077103	0. 079452
70	0. 060700	0. 055928	0. 059913	0. 060166	0. 058411	0. 060274
80	0. 040124	0. 035794	0. 038126	0. 041494	0. 042056	0. 043836
90	0. 022634	0. 017151	0. 017429	0. 024896	0. 023365	0. 021918
100	0. 001029	0. 001491	0. 001089	0. 002075	0. 002336	0. 005479

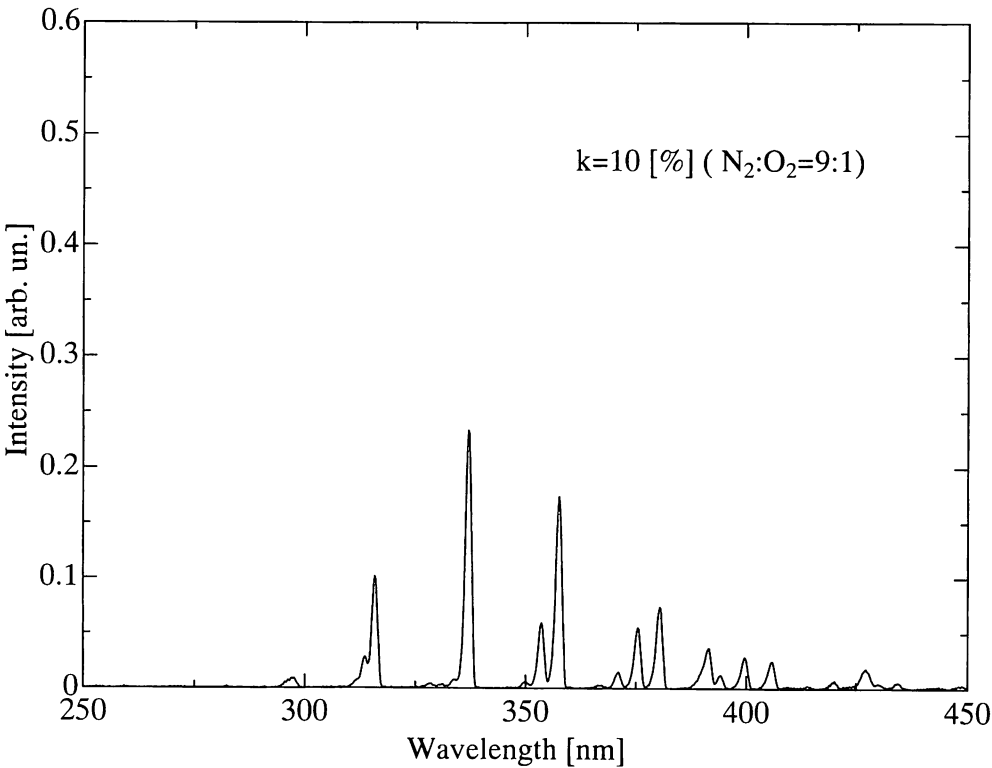


図 5 N₂+ O₂混合ガスの発光スペクトル (K =10%)

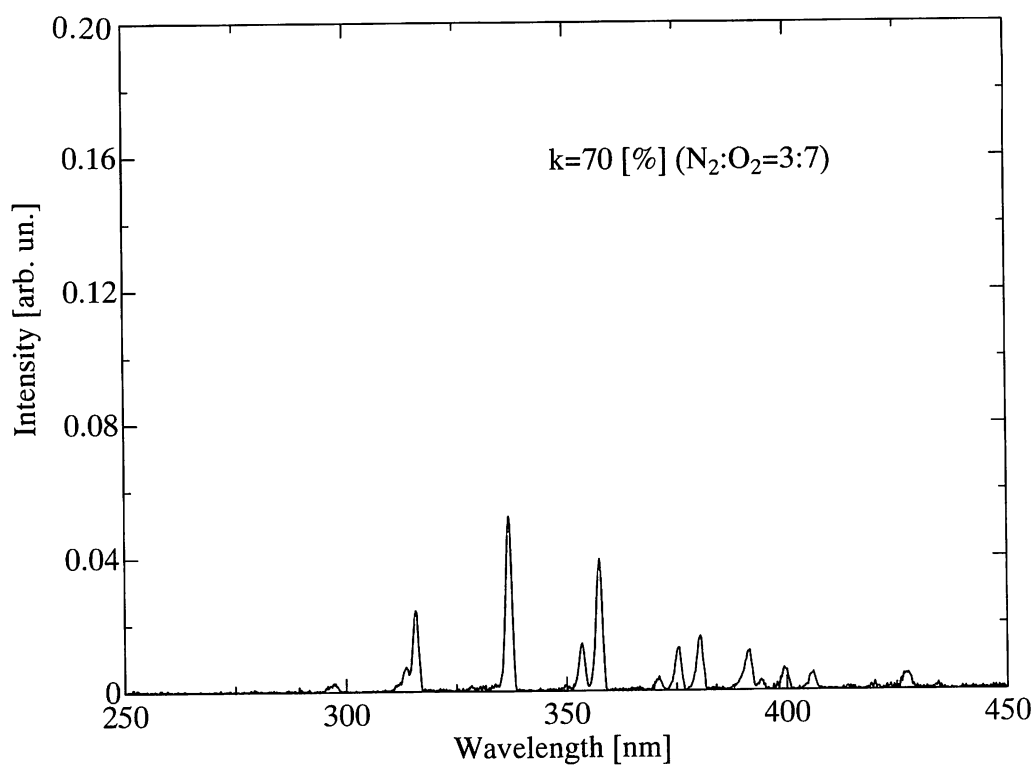


図6 $N_2 + O_2$ 混合ガスの発光スペクトル ($k=70\%$)

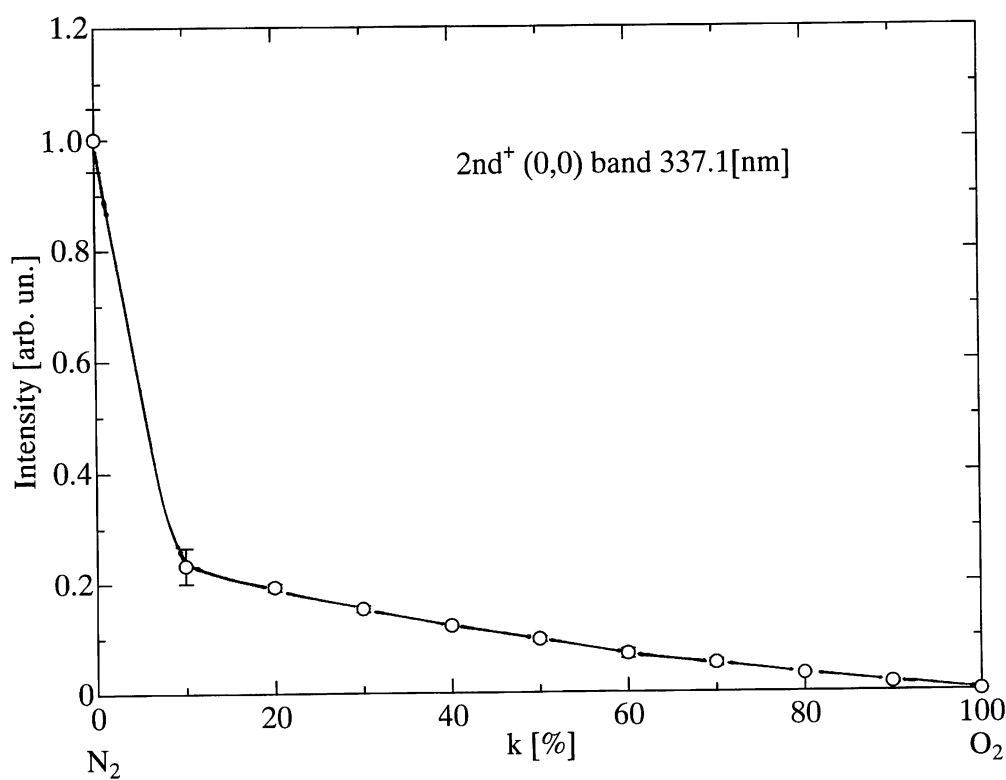


図7 $N_2 + O_2$ 混合ガスの発光強度 ($2nd^+ (0,0)$ band.)

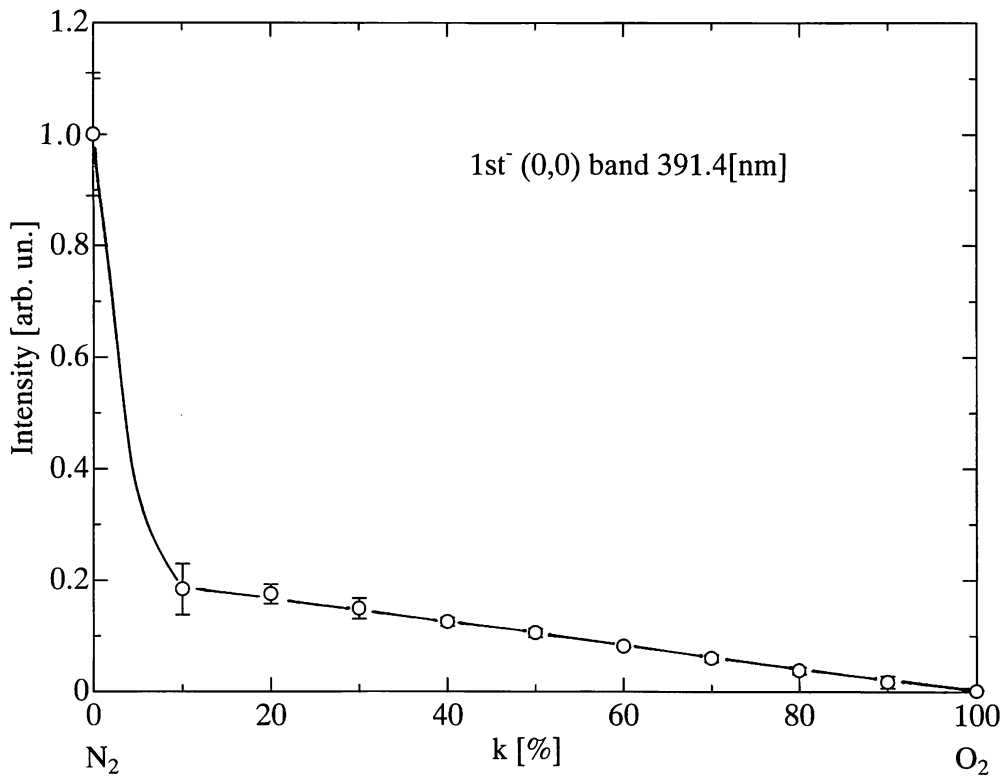


図8 N₂+O₂混合ガスの発光強度 (1st⁻(0, 0))

4. 結 言

発光スペクトル測定に使用している装置を改良しPCを利用して自動計測化を行い、N₂+O₂混合ガスにおける低気圧グロー放電中の発光スペクトルの発光強度をkをパラメータとして測定した。その結果、N₂単ガスの発光スペクトル測定により測定装置の信頼性を確認し、O₂単ガスの777.6 [nm] や844.8 [nm] の発光スペクトルも測定した。さらに、N₂+O₂混合ガスの発光スペクトルの強度において、N₂にO₂を10 [%] 混合することで発光強度が急激に減少し、その後kの増加に対して直線的に減少する傾向を示した。この結果より、O₂がN₂の発光励起に有効にクエンチング作用を行うことがわかった。これらの測定を通し、装置の改善により測定時間の短縮および同一測定の繰り返しの信頼性の向上のみならず測定結果の保存やデータの再利用や加工も容易に行うことが可能となった。今後さらにエレクトロニクス材料として有益なガスの発光スペクトル測定を行なう予定である。最後に本報告にご指導ご助言いただきました北海道工業大学田頭博昭教授に深く謝意を表すとともに波長駆動装置制御回路の

資料を快く頂戴した函館高専藤川一助教授に感謝いたします。また、装置の改良や測定にご協力いただいた第26期生殿村さん、第28期生太田君に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 例えば米久保ら, 電気学会論文誌 A, Vol.115-A, 770-774, 1995
- 2) 松井格道・松尾輝夫, 発光分光分析, 共立出版
- 3) 長谷川・佐藤・村井・下妻, 苫小牧高専紀要, 第21号, 45-48, 1986
- 4) 長谷川・佐藤・村井・下妻, 苫小牧高専紀要, 第23号, 51-57, 1988

(平成8年11月29日受理)

