

## 最近の技術から

# CARS によるプロセス計測

英 貢

豊橋技術科学大学電気電子 〒440 豊橋市天伯町

## 1. ま え が き

CARS は coherent anti-stokes Raman spectroscopy の略語で、非線形光学現象を利用したレーザー分光の一種である。ラマン分光に似ているが、それにはない利点があるというので、燃焼や材料の分野でプロセス解析に用いられている。装置が大規模になるのが難点であるが、エキシマレーザーを利用して性能を向上させ、CARS 法をいちだんと魅力あるものとしている<sup>1)</sup>。

## 2. 原理と装置

CARS 法ではポンプ光、ストークス光と呼ばれる 2 本のレーザー光を照射して、分子の振動回転準位間に遷移を誘導して反ストークス線に相当する波長の光を信号として発生させる<sup>2)</sup>。信号の強さはパワー密度に敏感に依存するので、通常気体に対してはパルス光を利用する。YAG レーザーの第二高調波 (波長 532 nm) をポンプ光とし、その一部により励起した色素レーザーからの波長可変の光をストークス光とするのが通例であったが、最近では XeCl エキシマレーザー (308 nm) を利用して 2 台の色素レーザーを光源とする方式が目立っている<sup>3)</sup>。2 本のレーザー光ともに波長可変であるのと、パルスの繰返しが任意に変えられる等の利点がある。

CARS 光は分子の濃度の自乗に比例しているから、その強度から濃度が求まる。スペクトルの幅や形状からは分子の振動回転準位間での励起の状態が測定できる。平衡状態であれば温度が求められる。パルス光を用いるので時間分解能がよく、さらに複数のビームを利用するので、それらを交差させて空間分解能も高くできる。したがって、濃度、温度等の時間変化、空間変化が詳細に観測できる。

## 3. プロセス計測への応用

CARS は基礎的な分子分光法で利用されるのはもちろん、その特性を生かして各種のプロセス計測に応用されている。これまで一番よく利用されたのは燃焼の分野

であろう。とくにエネルギー危機が社会問題となってからはいちだんと活発になり、たとえば自動車のエンジンの燃焼解析が試みられた。燃焼では高温高压ガスが対象となる。ところが CARS スペクトルはそのどちらにも敏感に変化する。当初は温度変化のみに着目して、その実測および理論的研究が行なわれた<sup>3)</sup>。大型計算機を用いた理論計算の結果は、実測されたスペクトルをほぼ完全に説明できるところまできている。これに対して、圧力依存性のほうの研究はまだ不十分である。気圧の増加とともに pressure narrowing と称する現象が起こり、スペクトルは狭くなる<sup>4)</sup>。高温高压セルを用いた実測が行なわれているが、理論はこれを完全に説明できていない。数気圧ですでに大きな圧力効果が現われ、したがって燃焼ガスへの応用で観測されるスペクトルの解釈が複雑になる。この方面でのさらに詳細な研究が望まれている。

最近では新材料の開発が重要な課題となり、材料製作プロセスへの応用が目されるようになった。とくに制御性の高い気相合成法が重視されており、その気相診断に CARS を含む各種の分光的手法が利用されプロセス解明に役立っている<sup>5)</sup>。その例として、薄膜製作によく利用される CVD (chemical vapor deposition) を取り上げてみる。その一つであるプラズマ CVD に応用して、材料ガスであるシランの濃度が反応の最も盛んな点で極小になることが示されている (図 1)<sup>6)</sup>。最近では光エネルギーを利用した光 CVD の研究が盛んである。その一つに CO<sub>2</sub> レーザーでシランを振動励起して反応を促進させる方法があるが、CARS によってその励起の様子が調べられ、さらに振動励起に伴う気温上昇が測定された (図 2)<sup>6)</sup>。この際、レーザー光路中のガスの温度を、状態を乱すことなく計測でき、しかも基板から 0.8 mm まで接近して測定できるところに CARS の魅力がある。このように材料プロセスへの CARS の応用ははじまったが、その例は少なくこれからの課題である。感度の点ではレーザー誘起蛍光法がすぐれておりラジカル濃度の低い種の検出に適している。そこで、これらの二つの分

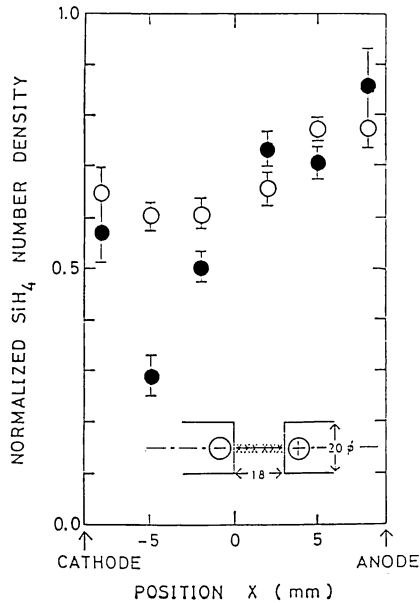


図1 シランのプラズマCVDにおける濃度の分布  
陽極、陰極の配置が示されている。●: 0.5  
Torr, ○: 1 Torr

光法を合わせると強力な計測手段となり、プロセス解明  
に役立つものと考えられる。

### 文 献

- 1) 英 貢: “エキシマレーザーを利用した CARS”, 分光

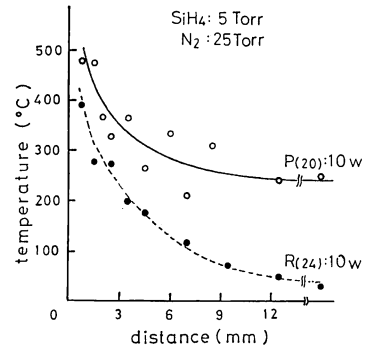


図2 CO<sub>2</sub>レーザー光路中での気温の石英基板から  
の距離依存性  
P(20)線はシランに吸収され、R(24)線は吸  
収されない。

研究, 34 (1985) 377-378.

- 2) J. W. Nibler and G. V. Knighten: *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, ed. A. Weber (Springer-Verlag, Berlin, 1979) Chap. 7.
- 3) R. J. Hall: “CARS spectra of combustion gases,” *Combust. Flame*, 35 (1979) 47-60.
- 4) R. J. Hall, J. F. Verdick and A. C. Eckbreth: “Pressure-induced narrowing of the CARS spectrum of N<sub>2</sub>,” *Opt. Commun.*, 35 (1980) 69-75.
- 5) 英 貢: “CVDプロセスのレーザー分光計測”, *表面科学*, 5 (1984) 401-407.
- 6) 秦 信宏, 松田彰久, 田中一宜: “CARSによるシランプラズマ診断”, *応用物理*, 54 (1985) 208-214.

(1986年12月27日受理)