



Title	KrFエキシマレーザーガス媒質励起放電の基礎検討
Author(s)	伊達, 広行; Date, Hiroyuki; 酒井, 洋輔 他
Citation	北海道大学医療技術短期大学部紀要, 2, 51-59
Issue Date	1989-11
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/37498">https://hdl.handle.net/2115/37498</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_51-60.pdf



# KrF エキシマレーザーガス媒質 励起放電の基礎検討

伊達 広行・酒井 洋輔・田頭 博昭

## Basic Study of Excitation Discharge in a KrF Excimer Laser Medium

Hiroyuki Date, Yohsuke Sakai\* and Hiroaki Tagashira\*

### Abstract

In this paper the electron swarm parameters in a KrF excimer laser medium including the metastable Kr atoms ( $\text{Kr}^*$ ) are obtained by a Boltzmann equation analysis, and the number densities of excited species and electrons are estimated using the rate equations. It is found that the rate constants of electrons are affected by  $\text{Kr}^*$  for  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  above  $10^{-3}$ , considerably.

### 要 旨

本研究では、希ガスハライド系高出力紫外線レーザーの1つである KrF エキシマレーザーについて、その混合ガス媒質の励起放電における電子スオームパラメータをボルツマン方程式により解析すると同時に、電子や励起原子に関するレート方程式を併用して、電子と励起原子の数密度を評価した。特に Kr の準安定励起状態  $\text{Kr}^*$  に着目し、それが励起レートや電離増倍へ及ぼす影響を調べた。その結果、数密度比  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  が  $10^{-3}$  を越えると各種スオームパラメータに  $\text{Kr}^*$  の影響が現われ始めるが、特に累積電離が著しく、これが電離増倍に顕著に寄与すること等が確認された。

### はじめに

KrF エキシマレーザーは 248 nm の波長でパルス発振する高出力紫外線レーザーであり、現在半導体プロセスをはじめ化学や医療技術などさまざまな分野への応用がなされつつある。そこで、その応用性を拡充するために、高効率化や高繰り返し化などへ向けた技術開発が、放電励起型のものでさかんに行なわれている。

---

北海道大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科

Department of Radiological Technology, College of Medical Technology, Hokkaido University

\*北海道大学工学部電気工学科

\* Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

本研究では、上記の目的にそう装置の開発の助けとなるように、反応種に富むガス放電の動的な解析を可能とする計算機プログラムを作成し、KrF レーザーガス媒質、Kr/He/F<sub>2</sub> 混合ガス放電の基礎的データを算出する。計算機プログラムは、二項近似ボルツマン方程式とレート方程式の両者を数値的に解くもので、KrF レーザーのような希ガスハライド系エキシマレーザーにおいて重要な希ガスの準安定励起状態 (Kr\*) の原子数密度が考慮され得るようになっている。ここでは特に準安定励起状態からの電離が各種パラメータや各種粒子密度へ及ぼす影響を調べる。

## 2. 理論と解析方法

電離による電子増倍を考慮に入れた Thomas (1969) の電界下における電子輸送に関するボルツマン方程式によれば、時刻  $t$  に、位置  $x$  で、エネルギー  $\epsilon$  を有する電子の数密度を  $n(\epsilon, x, t)$  とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^\epsilon n(\epsilon', x, t) d\epsilon' = R_C(\epsilon) + R_E(\epsilon) + R_x(\epsilon) \quad (1)$$

となる。すなわち、 $[0, \epsilon]$  のエネルギーをもつ電子数密度の時間変化は、衝突によるもの  $R_C(\epsilon)$ 、電界によるもの  $R_E(\epsilon)$ 、実空間内の密度勾配によるもの  $R_x(\epsilon)$  の和で与えられる。

本解析では、比較的短い時間 ( $1 \mu\text{sec}$  以内) での動的な放電を扱うために、位置空間で場所によらずその電子数密度が時間的に増倍すると仮定するパルスダウンゼント (PT) 法を適用することにして、(1) の両辺を  $x$  の全空間について積分する。この結果、 $n$  は  $\epsilon$  と  $t$  のみの関数となり  $R_x(\epsilon)$  の項は消え、さらに、全体を  $\epsilon$  で微分すると次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\epsilon, t)}{\partial t} = & V_1 \frac{2m}{M} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \{ \epsilon^{\frac{3}{2}} N q_m(\epsilon) n(\epsilon, t) + kT \epsilon^2 N q_m(\epsilon) \frac{\partial}{\partial \epsilon} (n(\epsilon, t) \epsilon^{-\frac{1}{2}}) \} \\ & + V_1 \sum_j (\epsilon + \epsilon_{exj})^{\frac{1}{2}} N q_{exj}(\epsilon + \epsilon_{exj}) n(\epsilon + \epsilon_{exj}, t) \\ & + 2V_1 \int_\epsilon^\infty (\epsilon' + \epsilon_i)^{\frac{1}{2}} N q_j(\epsilon' + \epsilon_i) n(\epsilon' + \epsilon_i, t) \frac{d\epsilon'}{\epsilon'} \\ & - V_1 \epsilon^{\frac{1}{2}} N \left\{ \sum_j q_{exj}(\epsilon) + q_j(\epsilon) + q_a(\epsilon) \right\} n(\epsilon, t) \\ & + \frac{1}{3} V_1 E^2 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[ \frac{\epsilon}{N q_T(\epsilon)} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \{ N(\epsilon, t) \epsilon^{-\frac{1}{2}} \} \right], \\ q_T = & \sum_j q_{exj} + q_i + q_a + q_m \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、

$V_1$ : 1 eV のエネルギーをもつ電子の速度 ( $5.93 \times 10^7$  cm/s)

$N$ : 気体分子数密度       $m$ : 電子質量

$M$ : 気体分子質量       $\epsilon_{ex}$ : 励起エネルギー

$\epsilon_i$ : 電離エネルギー       $E$ : 電界強度

$q_m$  : 運動量移行断面積     $q_i$  : 電離断面積

$q_{ex}$  : 励起断面積     $q_a$  : 付着断面積

である。

(2) 式を混合ガスに対して用いるには、

$$\begin{aligned}
 Nq_m &= \sum_s N_s q_{m,s} \\
 \sum_j Nq_{exj} &= \sum_s \sum_j N_s q_{exj,s} \\
 Nq_i &= \sum_s N_s q_{i,s} \\
 Nq_a &= \sum_s N_s q_{a,s}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$N_s$  : s 種ガスの数密度

$q_{x,s}$  : s 種の各種衝突断面積

とする。本解析では  $Kr^*$  もガス種の 1 つとみなし、 $Kr$ ,  $He$ ,  $F_2$ ,  $Kr^*$  について (3) に従って電子衝突断面積を組み入れた。ただし、 $F_2$  は付着のみ、 $Kr^*$  は電離 (累積電離) のみとした。累積電離の項として (2) 式右辺第 4 項目に、次に示す

$$2V_1 N_{Kr^*} \int_{\epsilon}^{\infty} (\epsilon' + \epsilon_{im})^{\frac{1}{2}} q_{im}(\epsilon' + \epsilon_{im}) n(\epsilon' + \epsilon_{im}, t) \frac{d\epsilon'}{\epsilon'} \tag{4}$$

を含める。ここで、 $\epsilon_{im} = \epsilon_i - \epsilon_m$  (累積電離のエネルギー) である。また、電子の発生・消滅を考慮したレート方程式は、

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_e}{dt} &= k_{oi} n_e [Kr] + k_{mi} n_e [Kr^*] - k_a n_e [F_2] + \beta [Kr^*]^2 \\
 k_{oi} &: e + M \rightarrow M^+ + 2e \quad (cm^3/s) \\
 k_{mi} &: e + M^* \rightarrow M^+ + 2e \quad (cm^3/s) \\
 k_a &: e + X_2 \rightarrow X^- + X \quad (cm^3/s) \\
 \beta &: M^* + M^* \rightarrow M^+ + M + e \quad (cm^3/s) \\
 (M &: rare\ gas, X_2 : halogen)
 \end{aligned} \tag{5}$$

となることを考慮し、実効電離周波数  $R_{ia}$  やエネルギー分布  $n(\epsilon, t)$  が微小時間  $[t, t + \Delta t]$  の間に変化しないものと仮定すると、(2) 式の左辺は

$$R_{ia} n(\epsilon) \quad (\because n(\epsilon, t) = n(\epsilon) e^{R_{ia} \cdot t}) \tag{6}$$

に置き代えることができる。このとき、右辺には  $Kr^*$  同志の衝突による  $\epsilon_{mm} (= 2 \times \epsilon_m - \epsilon_i)$  のエネルギーをもった電子の生成項 (Sawada *et al.* 1989) が次式の形で付加される。

$$\beta N_{Kr^*}{}^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int_0^\varepsilon \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{mm}) d\varepsilon' \quad (7)$$

ここで、 $\beta$  は  $Kr^*$  同志の衝突電離レート係数を表わす。 $R_{ia}$  は、規格化された電子エネルギー分布  $F(\varepsilon)$  を用いて次のように与えられる。

$$R_{ia} = V_1 \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} (N_{Kr} q_{i,Kr}(\varepsilon) + N_{He} q_{i,He}(\varepsilon) + N_{Kr^*} q_{i,Kr^*}(\varepsilon) - N_{F_2} q_{a,F_2}(\varepsilon)) F(\varepsilon) d\varepsilon + \beta \frac{N_{Kr^*}{}^2}{n_e}$$

$$\text{ここで、} \quad F(\varepsilon) = \frac{n(\varepsilon)}{\int_0^\infty n(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{n(\varepsilon)}{n_e} \quad (8)$$

(2) 式に対しても、上と同様な規格化を行なうと、最終的には  $F(\varepsilon)$  に関する 2 階の微分方程式が得られる。これを数値計算で解くことになるが、実際に封入されるガスの混合率や衝突断面積データの他に、 $Kr^*$  の密度  $[Kr^*]$  と電子密度  $n_e$  が独立に必要なことがわかる。しかし、 $n_e$  と  $[Kr^*]$  は互いに、(5) 式で与えられた  $n^*$  のレート方程式と次に示す  $[Kr^*]$  のレート方程式

$$\frac{d[Kr^*]}{dt} = k_{om} n_e [Kr] - k_{mi} n_e [Kr^*] - K_H [F_2] [Kr^*]$$

$$- \beta [Kr^*]^2$$

$$k_{om} : e + M \rightarrow M^* + e \quad (cm^3/s)$$

$$K_H : X_2 + M^* \rightarrow M X^* (\text{excimer}) + X \quad (cm^3/s) \quad (9)$$

により関係付けられているので、 $n_e$  や  $[Kr^*]$  が時間的に変化する解析においては、時間軸を微小区間  $\Delta t$  に分割し  $\Delta t$  間ではレート係数が変化しないものとしてレート方程式を解く。その結果得られる  $\Delta t$  後の  $n_e$  と  $[Kr^*]$  をもとに (2) のボルツマン方程式を解いて、次の  $\Delta t$  間のレート方程式解析のためのレート係数を求めるという操作を繰り返すことにより、動的な密度評価が可能となると考えられる。本解析では、 $\Delta t$  を 1 nsec とし、レート方程式は分割幅 0.1 nsec でルンゲクッタ法により計算した。また、レート方程式の初期値は前区間  $\Delta t$  での最終密度値とした。

### 3. 電子衝突断面積とモデルの条件

電子衝突断面積は以下の報告のデータを用いた。

He  $q_m$  : 0.01–15(eV) Nesbet (1979)

10–200(eV) Register *et al.* (1980)

$q_i$  : Register *et al.* (1980)

$q_{ex}$  : de Heer *et al.* (1977)

F<sub>2</sub>  $q_a$  : Hazi *et al.* (1981)

Kr  $q_m, q_i, q_{ex}$  : Date *et al.* (1989) を参照のこと

Kr\*  $q_{im}$  : Ton-That *et al.* (1977)

なお, Kr の準安定励起状態への励起レートの算出には, 近接した共鳴準位  $^1P_1, ^3P_1$ , も含めて  $^1P_1, ^3P^0, ^3P_1, ^3P_2$  の 4 準位への励起断面積の総和を用いた。また, 原子や分子同志の反応レート係数については,  $\beta$  には  $5.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  (Leichner *et al.* 1974),  $K_H$  (harpooning reaction のレート係数) には  $7.2 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$  (Velazco *et al.* 1976) をそれぞれ使用した。

ガス混合比は  $[\text{Kr}] : [\text{F}_2] : [\text{He}] = 0.05 : 0.002 : 0.948$  を基本とし, Kr\* が各種レート係数へ影響する様子は, 密度を  $[\text{Kr}]$  を分母とする割合に着目して調べた。また,  $n_e$  や  $[\text{Kr}^*]$  の時間変化をみるときは, 全ガス圧を実験に用いられているものに近い 1900 Torr に設定した。後者の解析においては,  $t = 0$  のときの初期値が必要となるが, 電子 1 個のみを最初に放電空間に置いたと仮定し, 後に与える一定換算電界  $E/p$  ( $\text{Vcm}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ ) の下で計算を行なった。

#### 4. 結果と考察

##### a. レート係数

図 1, 図 2 に  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  に対する, レート係数を示す。

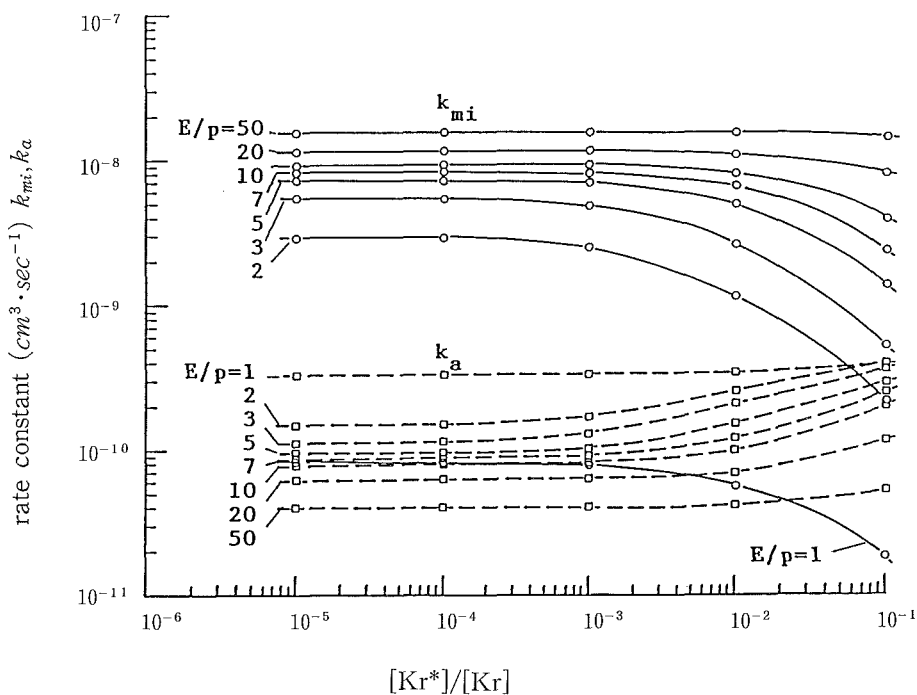
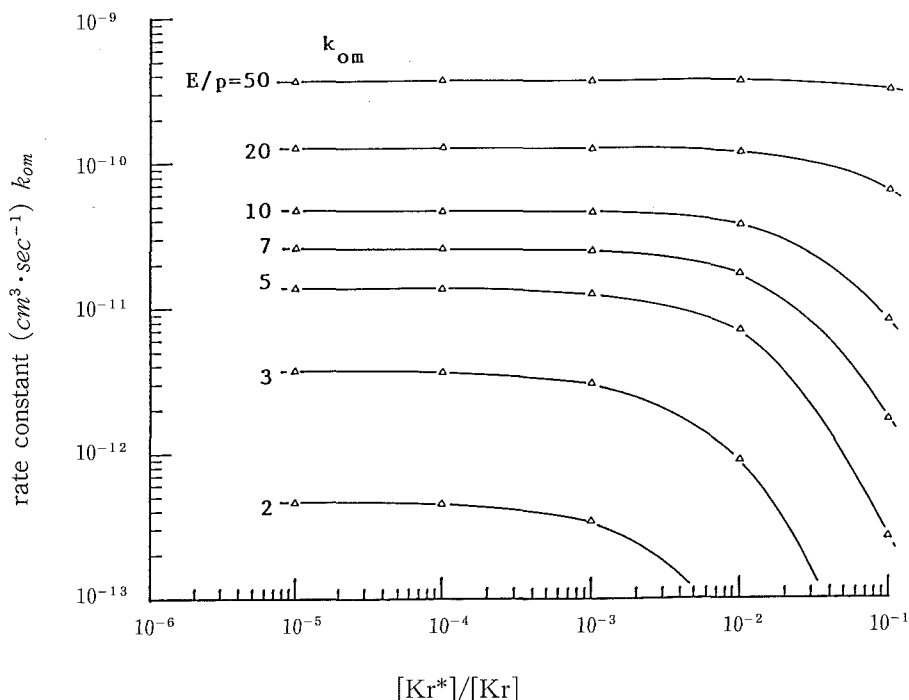


図 1  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  と  $k_{mi}, k_a$  の関係

図2  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  と  $k_{om}$  の関係

このとき、(8)式で与えられる実効電離周波数の算出において必要となる電子数密度  $n_e$  は、ここでは  $[\text{Kr}^*]$  と同程度を仮定したが、 $n_e$  を3桁のオーダーで変化させても、図中の値にほとんど変化がみられなかった。

$[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}] = 10^{-3}$  付近から  $\text{Kr}^*$  の影響が顕著に現れはじめ、 $k_{om}$  ( $\text{Kr}$  の基底準位から準安定励起準位への励起レート係数) と  $k_{mi}$  ( $\text{Kr}^*$  からの累積電離のレート係数) については減少、 $k_a$  ( $\text{F}_2$  の付着レート係数) については増加の傾向を示し、しかも  $E/p$  が  $2 \text{ Vcm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  以上では  $E/p$  が低いほどその影響が大きいことがわかる。

図3は  $E/p$  に対する電離周波数  $R_i$  および付着周波数  $R_a$  の  $[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  の違いによる比較を示す。

$[\text{Kr}^*]/[\text{Kr}]$  が大きくなるにつれて、低  $E/p$  領域での電離が増大し、 $R_i = R_a$  となるときの  $E/p$  値が低下することがわかる。図中に  $\text{F}_2$  の混合率を0.4%とした場合も示したが、この場合  $\text{F}_2$  の割合は微量であるため、レート係数にはほとんど影響せず、付着周波数のみはその混合率に単純に比例して変化するものとなった。累積電離が全電離に及ばず割合は、図4にも示すように低  $E/p$  で特段に大きくなることをわかる。

#### b. 電子数密度 $n_e$ と準安定励起原子数密度 $[\text{Kr}^*]$

レート方程式を併用して電子と  $\text{Kr}^*$  の数密度の時間的変化を求めた結果を図5に示す。

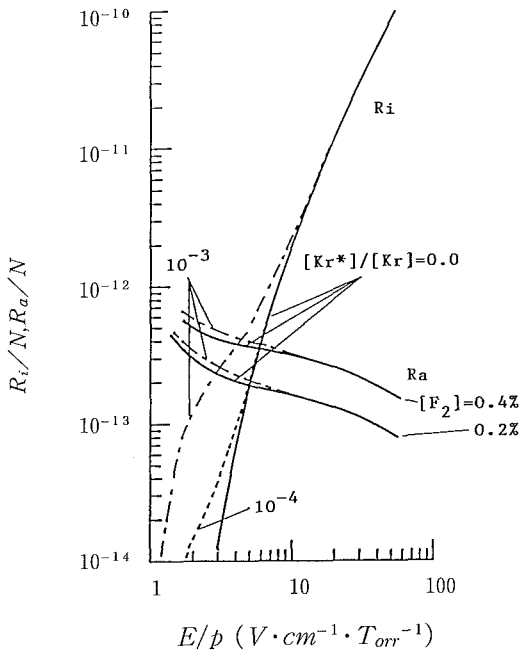


図3  $E/p$  と電離周波数  $R_i/N$ , 附着周波数  $R_a/N$  の関係

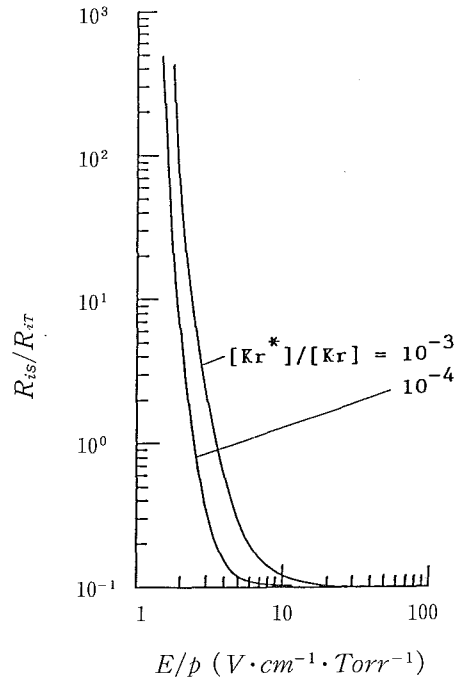


図4  $E/p$  と累積電離周波数  $R_{is}$ /全電離周波数  $R_{it}$  の関係

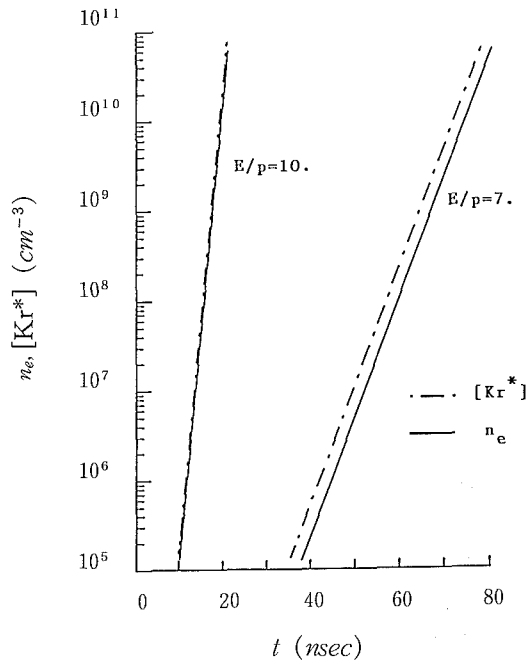


図5 電子密度  $n_e$  と  $Kr^*$  密度  $[Kr^*]$  の時間変化

電界  $E/P$  は時間によらず一定とした。  $t = 0$  における  $n_e$  と  $[Kr^*]$  は、初期値として任意の値をとることができるが、ここでは最初に電子だけがただ 1 個存在するものとし、この電子が電離増倍していくような  $E/P$ 、すなわち、  $R_i > R_a$  を与える  $E/P$  (図 3 参照) のもとで計算を行なった。図 5 より増加傾向は縦軸を対数目盛りとしてほぼ完全な直線であり、このことは、(8)式にみられる  $Kr^*$  同志の衝突による電離の効果が、図 5 の領域ではほとんど現われないことを示していると考えられる。実際に、  $n_e$  と  $[Kr^*]$  が  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  オーダーでもその効果は、本解析のガス圧下で 0.2% 以下であった。図 6 には、時間的に変化する値から読みとった電子密度  $n_e$  と  $[Kr^*]/n_e$  の関係を示す。

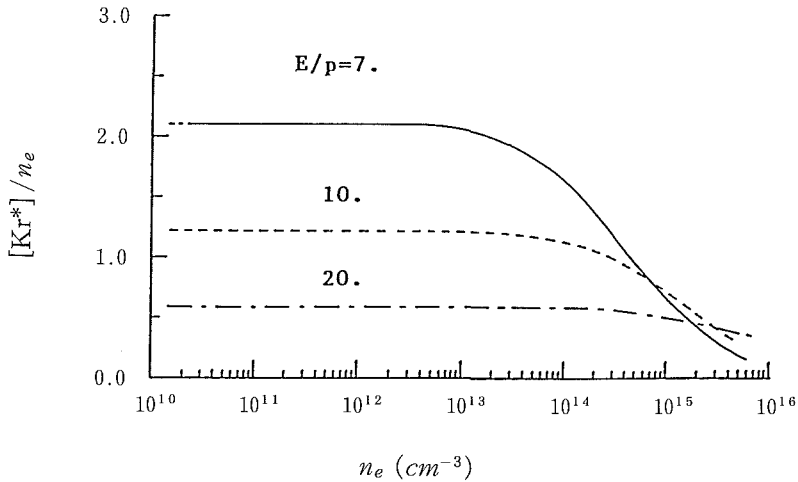


図 6 電子密度  $n_e$  と  $[Kr^*]/n_e$  の関係

図 6 からわかるように、  $n_e$  がある値の範囲までは、  $Kr^*$  の  $n_e$  との密度比は一定で、  $E/P$  が大きいほどその密度比が小さく、またある程度  $n_e$  が大きくなると、やがてその比はそれぞれの  $E/P$  で小さくなっていく。その減少割合は  $E/P$  が低いほど著しいことがわかる。  $E/P$  による違いは、  $E/P$  がある程度高いと電子は適度に高エネルギー側に分布するために、  $Kr^*$  をさかんに電離して、  $n_e$  に対する  $[Kr^*]$  が比較的少ない値でバランスする一方、  $[Kr^*]$  の減少に寄与する  $Kr^*$  の電子衝突電離の効果が、図 3 でみたように  $E/P$  が低いほど  $n_e$  の大きいところで顕著に現われるために起こると考えられる。

また、  $Kr^*$  の  $n_e$  との密度比が  $n_e$  のある値の範囲まで一定である傾向は、図 5 の直線性を反映しており、この関係が成立しなくなるのは、  $n_e$  の大きなところで  $Kr^*$  が指数関数的には増加しなくなるためであると考えられる。  $E/P = 7 \text{ Vcm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  では、この臨界電子密度はほぼ  $10^{13} \text{cm}^{-3}$  であることがわかる。

さらに、図示しないが、  $t = 0$  での電子や  $Kr^*$  の初期密度をある範囲で変化させても、ある時間経過すると上述の一定値に収束すること、またその時間特性は初期値に依存することなどが確認された。このことは、電子数の増加率が負となる  $E/P$  の低い場合の計算においても同様なことがいえ、初期密度を変化させてもレート方程式で制約されて、ある時間を経るとその後は同じ変動を示すことが予想される。この点は、実際の放電での予備電離の効果を考える上で重要であり、今後の課題

であると考えられる。

以上、限られた条件での解析ではあるが、KrFレーザー媒質におけるKr準安定励起原子 $Kr^*$ の、放電に関わる基礎過程を定量的に検討し、 $Kr^*$ が放電に大きく影響を及ぼし始めるときの密度、ならびに電子密度等が明らかになった。

## 5. ま と め

KrFエキシマレーザーガス媒質の励起放電における電子スオームパラメータを求め、さらに、電子と準安定励起状態 $Kr^*$ に着目し、それらが励起レートや電離増倍へ及ぼす影響を調べた。その結果、数密度比 $[Kr^*]/[Kr]$ が $10^{-3}$ を越えると $Kr^*$ の影響が現われはじめ、累積電離が電離増倍に著しく寄与すること、またE/Pが低い場合には電子密度の大きなところでこの影響がより効果的に現われること等が示された。

最後に、本研究を遂行するに当たり、有益なご助言ご協力を頂いた本学工学部電気工学科澤田貞夫氏、ご配慮と激励をして下さった本学医療技術短期大学部診療放射線技術学科山口成厚教授、下妻光夫助教授、ならびに関之山勝博氏、荒井博史氏に心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Date H, Sakai Y and Tagashira H 1989 to be published in J. phys. D
- 2) de Heer F J and Jansen R H J 1977 J. phys. B 10 3741–3578
- 3) Hazi A U, Orel A E and Rescigno T N 1981 Phys. Rev. Lett. 46 918–922
- 4) Leichner P K and Ericson R J 1974 Phys. Rev. A 9 251
- 5) Nesbet R K 1979 J. Phys. B 12 L243
- 6) Register D F, Trajmar S and Srivastava S K 1980 Phys. Rev. A 21 1134–1151
- 7) Sawada S, Sakai Y and Tagashira H 1989 J. Phys. D : Appl. Phys. 22 282–288
- 8) Thomas W R L 1969 J. Phys. B 2 551–561
- 9) Ton-That D and Flannery R 1977 Phys. Rev. A 15 517–526
- 10) Velazco J E, Kolts J H and Setser D W 1976 J. Chem. Phys. 65 3468–3480