

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400536

研究課題名(和文)電子衝撃によるプラズマプロセッシングガスの励起およびフラグメント生成断面積の測定

研究課題名(英文) Measurements of excitation and fragmentation cross sections of plasma processing gases by electron impact

研究代表者

酒井 康弘 (SAKAI, Yasuhiro)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：90235127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、プラズマプロセッシングガスの励起およびフラグメント生成断面積の測定のために「混合ガス法」を確立した。また、散乱電子-生成イオンの同時測定法により、窒素分子や重水素分子の二電子励起状態とその崩壊過程について、得られた微分断面積および一般化振動子強度分布から議論を行った。特に重水素に関しては、フラグメント生成に関わる同位体効果により、重水素の方がイオン解離しにくいという明確な証拠を得た。さらに、4フッ化炭素の電子エネルギー損失スペクトルの測定が行われた。研究成果の一部は、Eur. Phys. J D誌に掲載されたほか、いくつかの国際会議、国内学会でも発表されている。

研究成果の概要(英文)：In this work, the "mixed gas method" was established first to determine the absolute cross sections for excitation and fragment formation of plasma processing gases. As the second steps, we carried out the scattered electron-ion coincidence experiment to discuss the doubly excited states and their decay processes for molecular nitrogen and deuterium, respectively. We determined the double differential cross sections and generalized oscillator strengths of molecular deuterium, and specified that the dissociative ionization was more difficult to occur than hydrogen by isotope effect. In addition, we obtained electron energy-loss spectra of tetrafluoromethane. The part of results were published in "Eur. Phys. Journal D", and were reported in several international conferences and domestic academic meetings.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：プラズマプロセス イオン化解離 同位体効果 二電子励起状態 微分断面積 一般化振動子強度

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスは、現代の情報化社会にとっては必要不可欠なものになっているが、近年集積回路の高集積化、サイズの縮小化に伴って、その配線層が何層にもなり、配線遅延がデバイス全体の速さを律速するようになってきている。この解決には、一つは配線抵抗を小さくすること、もう一つは層間絶縁膜の容量を小さくすることがあげられるが、それは、材料とそのプロセス技術の開発にかかっている。しかし、材料の開発に比べてプロセス技術の開発という観点からの基礎研究は極めて少なく、いわゆるトライアンドエラーによるノウハウの蓄積という点に多く依存している。例えば、プラズマCVD法などでの成膜時に、水素含有ガスを添加し、水素ラジカルを利用して成膜速度をあげる等の技術が経験的に蓄積されている。また、プラズマの状態等の条件も経験的な蓄積により決定されている。特にプラズマプロセスの初期過程では、プロセッシングガスをイオン化、励起、あるいは解離させるわけであるが、それぞれの断面積を求めるような研究、あるいは詳しい過程の動力学的な研究はほとんどなされていない。これらを正しく知ることは、これら初期過程を精密に制御し、最終的な成膜速度や質を決定している要因が何であるかを明らかにすることに役立つ。また、これらプラズマ初期過程の基礎的な研究は、そのプロセッシングガスの多くが毒性を持ったり可燃性であったりすることもあり、実験データが極めて少ない。特に、国内ではこれらプロセッシングガスの取り扱いに関する法規制のために、実験すること自体が難しい状況になってきている。

2. 研究の目的

本研究の第1の目的は、プロセスガスの微分断面積を求める混合ガス法を確立することである。混合ガス法は、relative flow法に似た方法ではある。あらかじめ混合させたガスを用いて一度にHeと標的原子・分子のエネルギー損失スペクトルを得て、スペクトル上に現れるヘリウム(He)の1s2p(2¹P)励起ピーク(21.21 eV)を基準として、標的ガスの各励起準位の散乱強度を微分断面積に変換する。本研究では、この混合ガス法を一般化することを第1の目的としている。

第2の目的は、混合ガス法を用いて、プロセスガス分子の微分断面積を決定すること、およびほとんどデータのないフラグメント生成断面積を絶対値として求めることである。

3. 研究の方法

(1) 混合ガス法の確立

混合ガス法は、Heと測定対象ガスの混合ガスを標的ガスとして電子エネルギー損失スペクトルを得て、そのスペクトルに現れるHeと測定対象ガスのそれぞれの励起ピーク

の強度比が、微分断面積の比に相当することを利用して、Heの2¹Pのピークを強度を I_{He} 、その微分断面積を $(d\sigma/d\Omega)_{He}$ とすると、求めたい励起準位xの微分断面積 $(d\sigma/d\Omega)_x$ は、ピーク強度 I_x を用いて、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_x = C \times \frac{I_x}{I_{He}} \times \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{He} \quad (3.1)$$

と書ける。ここで、Cは比例定数である。比例定数Cには、混合ガスの混合比M、衝突領域でのそれぞれの気体の数密度およびノズルや排気条件などから決まる装置関数 α が含まれる。それぞれの気体の数密度は直接測定ができないが、Heと測定対象ガスの真空中への拡散速度比(質量比)が反映されていると考え、比例定数Cを、

$$C = \alpha \times \left(\frac{m_{He}}{m_x}\right)^{1/2} / M \quad (3.2)$$

とした。ここで装置関数を決めることで測定対象ガスの微分断面積を決めることができれば、混合ガス法は一般化される。そこで、窒素N₂を皮切りに、さまざまなガスについての実験を行い、また希薄流体力学計算を行うことで混合ガス法の確立を目指す。

(2) プロセスガスの励起およびイオン化解離の研究

本研究のためには、高分解能電子エネルギー分光装置¹⁾と散乱電子-生成イオン同時計測(SEICO)装置²⁾⁻⁵⁾を用いる。図1に散乱電子-イオン同時計測装置の概略を示す。装置は、パルス電子銃、散乱電子用のエネルギー分析器、長短2つの飛行時間型質量分析計から成る。

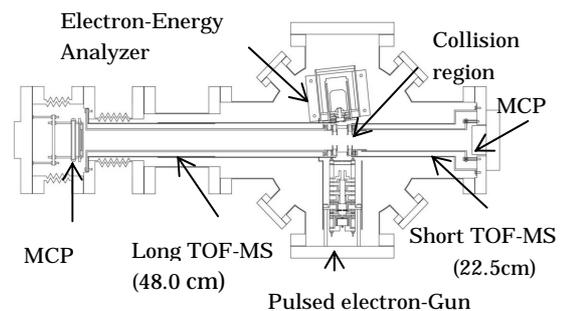


図1 散乱電子-生成イオン同時計測(Scattered Electron-Ion Coincidence (SEICO))装置の概略図

まず、窒素(N₂)を対象とした散乱電子-生成イオンの同時測定を行い、解離のメカニズムのはっきりしない二電子励起状態に焦点を当てた実験を行う。散乱電子のエネルギー損失値は標的に与えたエネルギーに相当するので、散乱電子と生成イオンを同時に計測すると、標的の状態を選別し、その二電子励起状態から解離するイオン種を測定できる。入射電子ビームはパルス化し、同様に生成イオンもパルスの引き抜かれて飛行時間分析される。イオンの飛行時間は、時間差

波高変換器 (Time-to-Amplitude Converter = TAC) とシングルチャンネルアナライザー (SCA) を使って測定される。イオンの引き抜きパルスは TAC のスタート信号、イオンの検出信号はストップ信号となる。散乱電子信号との同時性は、散乱電子の検出信号を TAC のゲート信号として使うことにより保障される。本実験では、生成するイオンの種類によって、多くのマルチチャンネルスケイラ (MCS) を用いている。N₂ を対象とした実験では、MCS は 4 台使用されていて、エネルギー損失値の関数として描かれる N₂⁺ イオンの検出数、N⁺ イオンの数、同時性のない偽同時 (アンチコインシデンス) 信号数、そしてエネルギー損失スペクトルの 4 種類を同時に測定している。最終的には、同時 (コインシデンス) 信号は、偽コインシデンス信号を差し引いて算出する。これらの手続きのために、実験誤差は比較的大きく 10~20% 程度である。クトルの 4 種類を同時に測定している。

4. 研究成果

(1) 混合ガス法の確立

図 2 に高分解能電子エネルギー損失分光装置により得られた窒素 - ヘリウム (N₂-He) 混合ガスの電子エネルギー損失スペクトルを示す。窒素 (N₂) の励起状態に起因する a¹Π_g 状態、a³Σ_g⁺ 状態が、いくつかの振動構造と共に N₂ のイオン化しきい値 (15.58 eV) 以下の励起エネルギー領域に現れている。

装置関数 α は、散乱電子 - イオン同時計測装置においては 1 であり^{2),5)}、高分解能電子エネルギー損失分光装置では 1.23 という値をもつ⁶⁾ことがわかっていた。実験では、衝突エネルギーの違いや実験中の真空度の違いによって装置関数が変わってしまうのか、また測定対象ガスにより異なるのかを調べた。その結果、装置関数は衝突電子エネルギーや真空度などの実験条件には依存しないことが確かめられた。測定対象ガス依存性については、比熱比が大きく異なる単原子分子を対象とした実験においても装置関数は変わらず、He よりも分子量の小さい水素についてはわずかな違いがあるものの、ほぼ誤差の範囲に収まることもわかった。つまり、分

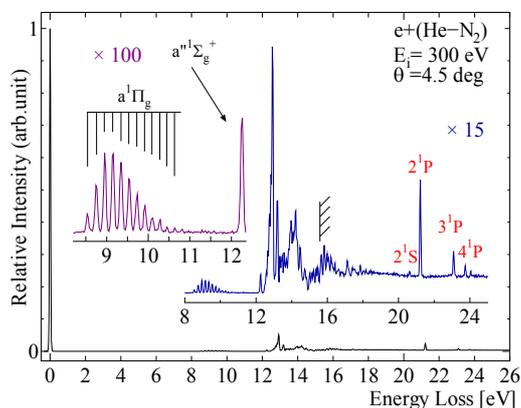


図 2 N₂-He 混合ガスの電子エネルギー損失スペクトル (300 eV, 4.5 deg)

子直径にはほとんど依存せず、装置固有の装置関数のみを用いることで、混合ガス法は一般化できることが示された。

比例定数 C が、ガスの真空中への拡散速度比 (質量比) を反映することは、モンテカルロ直接法 (DSMC - Direct Simulation Monte Carlo) を用いた希薄流体学計算⁷⁾により確かめた。(学会発表) 図 3 に、シミュレーションの結果を示す。拡散速度の値の大きい He が N₂ に比べて広い範囲に広がっていることが確かめられた。

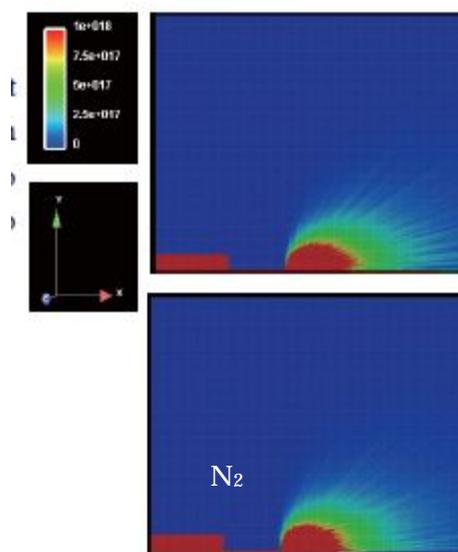


図 3 モンテカルロ直接法により計算された He と N₂ ガスの密度分布

(2) 散乱電子 - 生成イオンの同時測定による窒素の二電子励起状態とその崩壊過程

混合ガス法が確立できたので、我々は微分断面積やイオン化を伴う二重微分断面積をさまざまな分子について絶対値で求めることができる。まず窒素を標的とした実験を行った。得られた N₂, N₂⁺, N⁺ の二重微分断面積の結果を図 4 に示す。

エネルギー損失だけでなく、運動量移行の大きさの二乗の値も U 軸 (上方の水平軸) に示した。N₂ の二重微分断面積では、イオン化しきい値 (イオンの基底状態 X²Σ_g⁺ と表記) 以下に、N₂ の励起状態によるピークが確認できる。イオンの励起状態 A²Π_u⁺ と B²Σ_u⁺ による構造も確認できる。N₂⁺ の二重微分断面積は、N₂⁺ の生成しきい値から立ち上がり、イオンの励起状態である A, B 状態のエネルギーのところ、それぞれ特徴的な構造を示す。フィッティングラインは直接イオン化による寄与を示すもので、23 eV から 32 eV にかけて一般的な二重微分断面積の減衰曲線よりも上回るイオン生成を意味する構造が現れる。これらの構造は二電子励起状態の存在を示唆する。23 eV 付近の構造は、N₂⁺ の励起状態 C³Σ_u⁺ に収れんする二電子励起状態から自動イオン化によって、N₂⁺ の励起状態 A²Π_u と B²Σ_u⁺ に遷移することによるものと考えられる。一方、N⁺ の二重微分断面積は、25 eV 付近から立ち上がる。この構造は、N₂⁺ の励起状

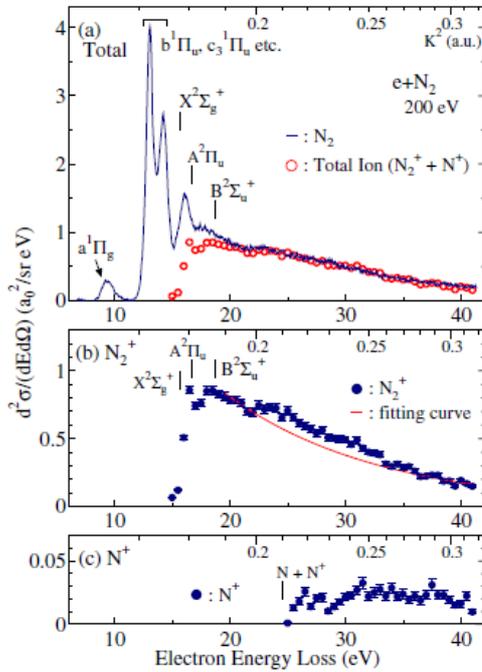


図4 (a) N_2 の二重微分断面積, (b) N_2^+ の二重微分断面積, (c) N^+ の二重微分断面積

態 $D^2\Pi_u$ に遷移した結果, 直接イオン化解離することによる. 32 eV 付近の N_2^+ と N^+ の生成は, 光の実験結果⁸⁾ との比較により光学的に禁制な二電子励起状態から自動電離することによるものとされた.

これらの結果は, いくつかの学会(学会発表,)で報告されたほか, 論文(雑誌論文,)としてまとめられた.

(3) 散乱電子 - 生成イオンの同時測定による重水素の二電子励起状態とその崩壊過程

プラズマプロセッシングガスには, CF_4 のようないわゆるフルオロカーボン系ガスやホウ素系のガスばかりではなく, 実はもっとも単純な分子である水素 (H_2) もその一つである. 水素についてのデータは実験, 理論ともかなり整備されており, 我々も H_2 を対象とした散乱電子 - 生成イオンの同時測定^{5),9)} も既に行っている. この研究は, N_2 の場合と同様, 二電子励起状態からの崩壊過程に焦点を当てたものであった. そこで, N_2 標的に続くステップとして重水素(D_2)を選んで実験を行った. D_2 は H_2 の同位体のひとつで化学的性質はほぼ同じである. しかし, 質量が異なることに起因する同位体効果は, 原子番号が小さいほど顕著である. 化学反応においては, 重い同位体原子を含む化学結合はそうでないものより低いゼロ点エネルギーを持つために, その結合を開裂させるのにより多くのエネルギーが必要となり活性化エネルギーがより高くなる. これは速度論的同位体効果と呼ばれ, 反応速度の低下を招く. したがって, 解離反応における解離種の生成量, 分岐比, あるいはそれらの運動エネルギーについて同位体効果が期待される. 同位体効果は当初設定された目的にはなかったものであるが, プラズマプロセスにおいては重要なも

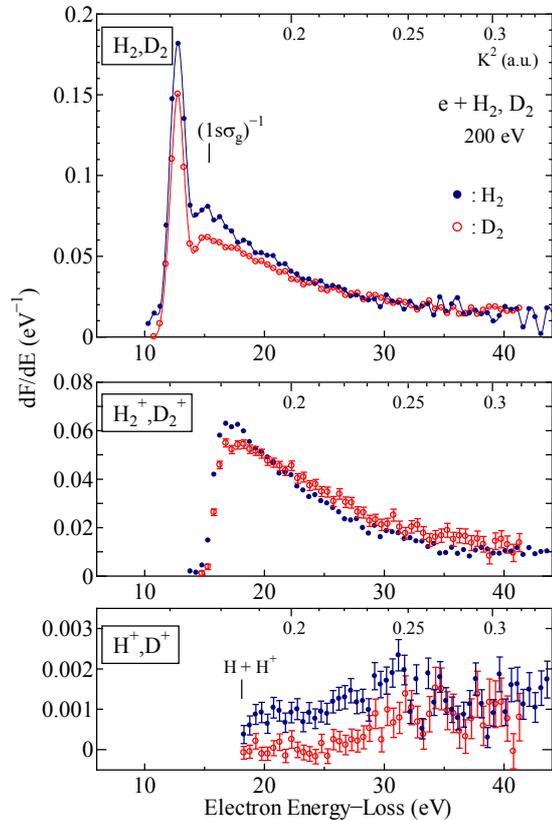


図5 H_2, D_2 の一般化振動子強度分布と H_2^+, D_2^+, H^+, D^+ 生成の一般化振動子強度分布

のであると捉えて研究を行った.

図5に, 衝突電子エネルギー200 eV, 散乱角6 deg で得られた D_2 を標的とした散乱電子イオン同時測定実験の結果を示す. 以前の研究で得られた H_2 の結果を共に載せた. 図5の横軸はエネルギー損失値, すなわち励起エネルギー, 縦軸は二重微分断面積ではなく一般化振動子強度分布 (Generalized Oscillator Strength Density=GOSD) に変換して表した. GOSD は, 本質的には微分断面積に比例する物理量である.

H_2 および D_2 の GOSD は, $1s\sigma_g$ のイオン化しきい値近傍の励起状態に関するものは若干低いが, ほぼ同じ振る舞いであることが確認された. H_2^+, D_2^+ イオン生成に対する GOSD も両者に大きな違いはない. ところが, フラグメントイオンである H^+, D^+ イオン生成については, D^+ 生成の GOSD は, この領域全体で見ても H^+ のその半程度しかなく, D_2 のフラグメント生成量は H_2 に比べて小さいことが示されている. 特に, D^+ イオン生成のしきい値から 25 eV 程度まではほとんど D^+ イオンが生成されない. 25 eV 付近からは徐々に D^+ イオン生成が確認できるが H^+ イオン生成に比べると約 1/4 である. 一方で, 35 eV 以上の励起エネルギーの領域では両者の差はほとんどない.

このメカニズムは次のように説明できる. まず, しきい値から 25 eV までは, イオンの電子的基底状態 $2\Sigma_g^+$ の高振動励起状態に遷移することにおこる直接イオン化に基づくイオン化解離である. ところが, フランクコンドン領域が狭いために, 高振動励起状態から

イオン化解離へ進みにくいと考えられる。このメカニズムは, Samson らにより行われた光イオン化による Zero エネルギーイオンの観測⁸⁾によっても示唆されている。

25 eV 付近には解離型のポテンシャル曲線をもつ二電子励起状態 $Q_1^1 \Sigma_g^+(1)$ が横たわる。D 原子はそれに沿って核間距離を拡げ、自動電離によりイオンの基底状態 $^2 \Sigma_g^+$ に乗り移る。ポテンシャル曲線をすべる速度は質量による同位体効果のために, D のほうが H よりも遅い。共鳴幅, すなわち寿命は質量に依存しないので, 結果的にポテンシャル曲線を滑る距離が短く運動エネルギーを十分に蓄えることができず, 自動イオン化後もイオン化解離に至らず D_2^+ のまま残される。我々の実験結果では, D^+ と H^+ の生成比はおおよそ 1:4 という結果になった。

励起エネルギーが 35 eV を超えると, 解離型のポテンシャル曲線をもつイオンの励起状態 $^2 \Sigma_u^+$ に遷移できるので, 解離速度に関わる同位体効果は現れない。

これらの結果もまた, いくつかの学会(学会発表)で報告されたほか, 論文(雑誌論文)としてまとめられた。

(4) プラズマプロセッシングガスのエネルギー損失スペクトル

本格的なプロセッシングガスを対象とする実験としては, 四フッ化炭素(CF_4)を標的分子として選んだ。図 6 に衝突電子エネルギー 200 eV, 散乱角 3.7 deg で得られた CF_4 の電子エネルギー損失スペクトルを示す。最外殻($1t_1$)⁻¹ のイオン化エネルギーと考えられる 16.2 eV 以下に比較的広いバンド幅を持つ励起ピークが観測できる。これらのピークは, Kuroki ら¹⁰⁾と Watanabe ら¹¹⁾の同定結果を参考に遷移を決定した。最初に表れる 12.5 eV 付近の

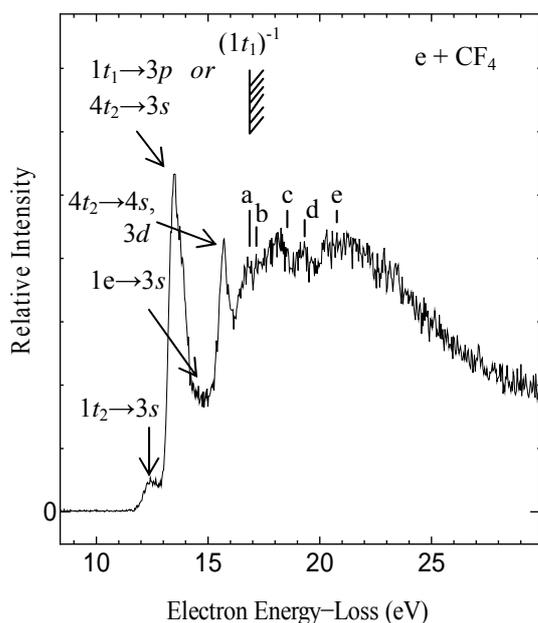


図 6 CF_4 の電子エネルギー損失スペクトル (入射エネルギー 200 eV, 散乱角 3.7°)

小さなピークは光学的禁制な $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移, 13.5 eV 付近の非対称なピークは, $1t_1 \rightarrow 3p$ および $4t_2 \rightarrow 3s$ 遷移で, これは許容遷移である。15.5 eV 付近のピークは許容遷移で $4t_2 \rightarrow 4s, 3d$ の遷移であると思われる。15 eV 付近には谷状の構造があり, $1e \rightarrow 3s$ の禁制遷移があると考えられる。第 1 イオン化エネルギーよりも高い励起エネルギー領域には, a から e のアルファベットで示した細かな構造が見られる。 CF_4 は言うまでもなく多電子系であるので, 量子力学的な干渉効果によって微分断面積が複雑な形を作り出している可能性もあり同定は困難だと考えている。

現在までのところ, CF_4 については, CF_4 ガスの影響と考えられるさまざまな装置の不調に悩まされ, これ以上の実験データは得られていない。実験に使用された高分解能電子エネルギー損失分光装置は, 差動排気システムが取り付けられているが, ガス導入後, 2, 3 日で電子ビーム強度が 1/100 程度になってしまい, 信号強度の小さい大きな散乱角での実験は不可能であった。

以上のように, プラズマプロセッシングガス標的の実験としては, H_2, D_2 をはじめフルオロカーボン系ガスである CF_4 のエネルギー損失スペクトルを得るところまではたどり着くことができた。今後も引き続き実験は続行される予定であるので, 今後の展開にも期待できる。

<引用文献>

- 1) T.Y.Suzuki, Y. Sakai et al. Phys. Rev. A, **57**, 1832(1998).
- 2) K.Yamamoto, and Y. Sakai, J. of Phy. B, **45**, 055201(7pp)(2012).
- 3) K.Takahashi, Y.Sakata, Y. Hino, and Y. Sakai, "Doubly Excited States and Their Dissociation Processes of Simple Molecules", Research Report NIFS-PROC-**91**, 242(2013).
- 4) K.Yamamoto, K. Nogami, Y. Hino, and Y.Saka, J. of Phy: Conf. Series(JPCS), **288**, 012013-1-7 (2011).
- 5) 山本果林, 東邦大学大学院, 理学研究科, 物理学専攻, 博士論文 (2012)
- 6) 鈴木宗宜, 東邦大学大学院, 理学研究科, 物理学専攻, 修士論文 (2012)
- 7) T. Wada and N. Ueda, J. of App Phy, **113**, 154503(6pp)(2013).
- 8) J. A. Samson et al. J. Chem. Phys. **86**, 6128 (1987).
- 9) K. Takahashi, Y. Sakata, Y. Hino, and Y. Sakai, Eur. Phys. J. D, **68**, 83(6)(2014).

10) K. Kuroki, et al. J. Chem. Phys. **96**, 6318 (1992).

11) Watanabe, et al., J. Chem. Phys. **134**, 064307 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Y. Sakai, K. Takahashi, T. Hasegawa, N. Miyauchi, D. Kato, I. Murakami, and H. A. Sakaue, "Isotope effect in dissociation processes of deuterated molecules from doubly excited states", Research Report NIFS-PROC-**103**, 26-28, 2017. 査読有. DOI:なし

K. Takahashi, T. Hasegawa, and Y. Sakai, "Doubly excited states of molecular nitrogen by scattered electron-ion coincidence measurements", Eur. Phys. J. D **71**, 48(5), 2017. 査読有. DOI:10.1140/ep.jd/e2017-70465-7

〔学会発表〕(計9件)

酒井康弘, 高橋果林, 長谷川徹, 本間謙太郎, 宮内直弥, 加藤太治, 村上泉, 坂上裕之, "重水素化分子の解離反応における同位体効果", 日本物理学会第72回年次大会(2017年), 18aC33-12, 2017年3月18日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府, 豊中市).

高橋果林, 長谷川徹, 本間謙太郎, 大森祥太, 宮内直弥, 酒井康弘, 加藤太治, 村上泉, 坂上裕之, "散乱電子-イオン同時計測で探る分子の解離性イオン化過程" 原子衝突学会第41回年会, 2016年12月11日, 富山大学, 五福キャンパス(富山県, 富山市).

T. Hasegawa, K. Takahashi, K. Homma, S. Oomori, N. Miyauchi, and Y. Sakai, 10th High-Tech Research Center International Symposium, Dec. 10, 2016, 東邦大学習志野キャンパス(千葉県, 船橋市).

高橋果林, 長谷川徹, 宮内直弥, 加藤太治, 村上泉, 坂上裕之, 酒井康弘, "重水素分子の解離性イオン化における同位体効果" 日本物理学会2016年秋季大会, 2016年9月15日, 金沢大学角間キャンパス(石川県, 金沢市).

Y. Sakai, K. Takahashi, T. Hasegawa, N. Miyauchi, D. Kato, I. Murakami, and H. A. Sakaue, "Isotope effect in dissociation processes of deuterated molecules from doubly excited states", The 6th China-Japan-Korea Joint Seminar on Atomic and Molecular Processes in Plasma (AMPP2016), July 27, 2016, Chengdu, China.

高橋果林, 長谷川徹, 荒巻佑介, 宮内直弥, 酒井康弘, 加藤太治, 坂上裕之, "散乱電子イオン同時計測による重水素分子の二電子励起状態の研究", 原子衝突学会第40回年会(ホットトピックス講演), 2015年9月30日, H-7, 首都大学東京, 南大沢キャンパス(東京都, 八王子市).

長谷川徹, 高橋果林, 酒井康弘, "散乱電子イオン同時計測による窒素分子の二電子励起状態の研究", 日本物理学会2015年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府, 吹田市), 2015年9月17日.

T. Hasegawa, K. Takahashi, and Y. Sakai, "Doubly excited states of molecular nitrogen by scattered electron-ion coincidence measurements", XVIII International workshop on low energy positron and positronium physics & XIX International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms(POS MOL 2015), July, 18, 2015. LISBOA, PORTUGAL.

Y. Yamaguchi, N. Kaneoya, M. Suzuki, K. Takahashi, and Y. Sakai, "Mixed gas method for determinations of differential cross sections", 39th Annual Meeting of the Atomic Collision Society of Japan(原子衝突学会第39回年会), 2014年10月4日, 東北大学(宮城県, 仙台市).

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕(計0件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

酒井 康弘 (SAKAI, Yasuhiro)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号: 90235127

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

高橋 果林 (TAKAHASHI, Karin)
坂上 裕之 (SAKAUE, Hiroyuki)
長谷川 徹 (HASEGAWA, Toru)
加藤 太治 (KATO, Daiji)
村上 泉 (MURAKAMI, Izumi)
宮内 直弥 (MIYAUCHI, Naoya)