

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K03812

研究課題名(和文) プラズマモデリングの高精度化を目指した電子衝突断面積の精密定量測定

研究課題名(英文) Quantitative measurements of electron collision cross section to realize the high precise plasma modelings

研究代表者

星野 正光 (Hoshino, Masamitsu)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：40392112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：半導体プロセスや核融合プラズマの挙動の解明に向けて行われるプラズマモデリングの実現には、電子と原子分子衝突における衝突断面積データの定量測定や評価、理論計算の妥当性等の検証が必要である。そこで、これまで大きな不確定さが含まれていた衝突断面積を実験的に評価、検証することを目的とした。

その結果、本申請課題において新たに信頼性の高い電子衝突積分断面積データを得る方法をいくつか提案し、様々な標的分子の断面積データセットの構築に成功し成果報告を行なった。今後プラズマ関連分子のデータベースの更新やプラズマモデリングの高精度化に役立てられることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、我々の日常生活で欠かせないあらゆる電子機器に搭載される半導体はプラズマを使って生成される。そこではプラズマの挙動を解明するためのプラズマモデリングが行われ、その入力データとして電子衝突断面積データセットが利用されるが、大半が理論計算による予測が使われてきた。

本課題において、プラズマモデリングに必要な不可欠な電子衝突断面積を実験的に精密測定、評価、理論計算の有用性をあらゆる面から詳細に検証し、衝突断面積データベースの構築に成功した。その結果、これまで以上の高精度かつ現実に近いプラズマモデリングの実現が期待され、学術面における基礎データの提供に加え、社会的な貢献も果たすことができた。

研究成果の概要(英文)：In order to realize a high precise plasma modeling, which is used to elucidate the behavior of semiconductor processes and fusion plasmas, it is necessary to quantitatively measure and evaluate collision cross-section data in electron collisions with atoms and molecules. Therefore, we aimed to experimentally evaluate and verify the collision cross-section, which has until now included large uncertainties. As a result, we proposed several new methods for obtaining highly reliable electron collision integral cross-section data in this project, derived to succeed in constructing cross-section datasets for various target molecules, and finally we reported the results. It is expected that this research will be useful in updating the database of plasma-related molecules and improving the accuracy of plasma modellings.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：電子衝突 衝突断面積 プラズマ素過程

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体プロセスプラズマ中、特に電子温度が数 eV 程度の低温プラズマにおけるシリコン基板上のエッチングやチェンバークリーニング、化学・物理蒸着などの超微細加工技術の進歩に伴い、原子分子レベルで反応を制御した大規模集積回路の超微細化に成功し、スマートフォンやタブレット端末をはじめとする様々な電子デバイスの量産が可能となった。これは、市販の小型エッチング装置やチェンバークリーニング装置なども同時に開発され、比較的容易に微細加工が可能となったことも要因の一つである。しかしながら、実験装置やプラズマ温度、使用されるプロセスガスや混合ガスの種類などプラズマ生成の条件に応じて、低温プロセスプラズマ中における反応過程が変化し、エッチング効率やクリーニング効率に任意性が生じることが問題であった。この理由の一つとして、電子と標的ガスとの衝突による励起や電離がプラズマを発生させる「引き金」であるにも関わらず、その初期過程や後続反応過程を含むいわゆる衝突素過程の詳細な理解、すなわち弾性散乱と非弾性散乱を含む各衝突過程に対する電子衝突断面積の定量データの不足が挙げられる。しかしながら、半導体プロセスプラズマを理解するためには、より現実に近い状態で行われるプラズマモデリングが必須であり、その入力データとして利用される電子と気相原子・分子の1回衝突の条件で測定された衝突断面積、特に散乱角を分けた微分散乱断面積 (DCS) の精度が重要な要素となる。一般に、このようなプラズマモデリングでは、各散乱過程の DCS を散乱電子の角度について積分した衝突断面積 (積分断面積 ; ICS) が必要となることが知られているが、ICS を直接実験で測定することは通常困難であることから、衝突断面積データセットを得るためには DCS を精密に測定し、その後散乱角度について積分し ICS を導出することが必要不可欠である。

これまで半導体プロセスプラズマの生成には、主に分子内にフッ素原子を複数個有するフッ素化合物分子、例えば、4フッ化メタン (CF₄) 分子が利用されてきた。CF₄ のように古くから利用され、安定で実験的に取り扱いやすい分子に関しては、様々な散乱過程の衝突断面積データがすでに報告されており (図1と図2)、それらをデータベースとしてまとめた数値データも多数掲載されている [1]。しかしながら、それ以外の分子については、十分な測定データが報告されておらず、理論計算に頼らざるを得ないのが現状であった。

以上のように、より現実的なプラズマモデリングは、国内外問わず、特にプロセスプラズマを用いた半導体製造行程を担う業界やプラズマ分野の研究者にとっては必須課題であるにもかかわらず、これまで報告された様々な標的の電子衝突断面積データセットは、モデリングに利用するデータとしては精度的にも標的の種類に対しても不十分なのが現状であった。そこで、これまで報告された先行研究のデータをまとめた単なるデータ集ではな

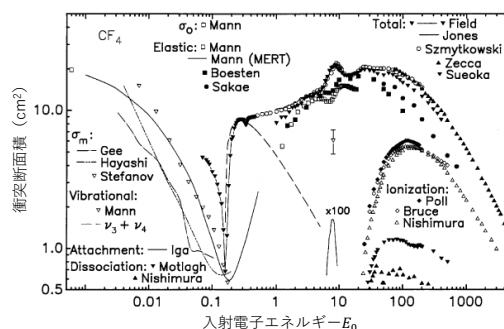


図1: CF₄分子の電子衝突断面積データ [1]

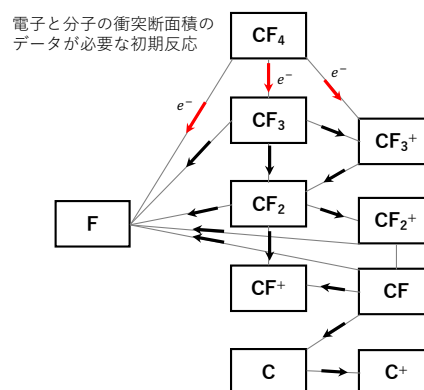


図2: CF₄分子のプラズマ反応パス。初期の電子衝突が引き金となる反応の断面積が入力データとして必要となる [2]

く、新たな分子、またはすでに測定された標的に対してもより高精度に測定された電子衝突断面積データの需要が高まっている。現在、このような電子衝突断面積の基礎データを測定できる実験機関は、国内外問わず非常に限定されており、本申請における測定結果はプラズマモデリングの高精度化へ向けた基盤の一旦を担うものである。

2. 研究の目的

これまで本申請者は、低温プラズマ温度に相当する入射電子エネルギー数 eV から数百 eV の範囲における電子とさまざまな分子との衝突における微分散乱断面積 (DCS) の定量測定を行ってきた。これらの DCS 測定では、使用される電子分光装置の幾何学的な制約から散乱電子の角度範囲が約 20 度~130 度と限られていた。しかしながら、上述のようにプラズマモデリングに必要な衝突断面積データは、散乱角度 0 度から 180 度までの全範囲で積分された積分断面積 (ICS) である。一般に ICS の実験値は、理論計算の利用や測定された実験データのフィッティング等を用いて測定不可能な散乱角度範囲を外挿し得られてきた経緯がある (図 3)。ここで利用される理論計算は、計算手法により特に角度 0 度近傍で DCS が大きく異なり、積分した ICS に大きな不確定さ (時には 30% 以上) を生じさせることも少なくない。これは現実に近いプラズマモデリングを目指す入力データとしての信頼性としては十分ではない。特に、入射電子エネルギーが衝突前後で変化しない弾性散乱過程については、0 度近傍の前方散乱で入射電子と散乱電子の区別がつかなくなることから、電子ビームの角度広がり必然的に大きくなる低エネルギー領域の測定において入射ビームのバックグラウンドが増加し精密な測定が困難であった。しかしながら、弾性散乱は、低エネルギー領域で最も支配的な散乱過程であり、その寄与は非常に大きく衝突断面積データベースの構築には必要不可欠な量である。そこで本研究では、より高精度な電子衝突 ICS の定量的な測定と評価を目的とし、将来的により現実に近い高精度化したプロセスプラズマや核融合プラズマの理解のための電子衝突断面積データベースの構築を目指した。合わせて実験結果との比較から理論的な衝突断面積の定量性の実験的評価も同時に行うことで外挿に用いられる理論計算の精度の改善も期待できる。

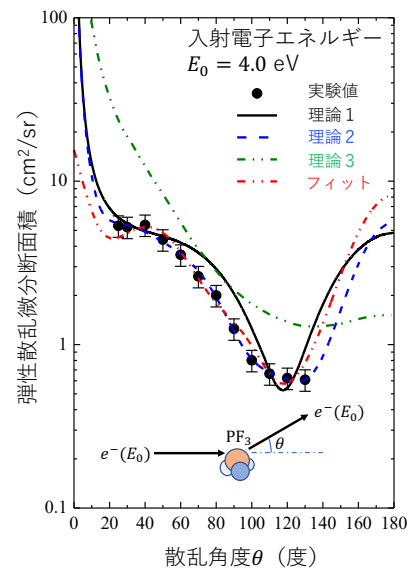


図 3：PF₃分子の弾性散乱 DCS の実験値と理論計算の比較[3]

3. 研究の方法

実験手法としては、従来から電子と気相原子・分子の衝突実験で本申請者が行ってきた交差ビーム法による電子エネルギー損失分光実験装置を用いた。本実験では、弾性散乱、及び非弾性散乱した電子の DCS の角度分布が得られる。さらに、十分前方と後方までの定量測定に加え、測定不可能な散乱角度範囲の外挿、理論計算の利用、実験データのフィッティング等

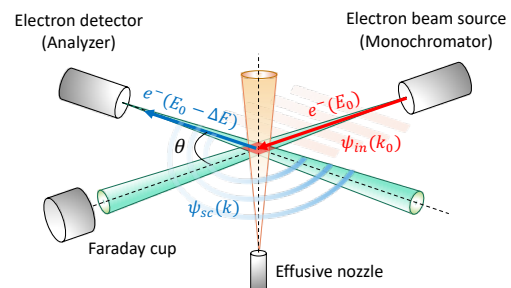


図 4：上智大学における交差ビーム法による電子エネルギー損失分光実験の測定概略図

を様々な観点から評価することで今後データベースとして使用できる高精度な衝突断面積データの導出を行なった。

4. 研究成果

本研究課題では、プロセスプラズマに利用される候補としてのフッ素化合物分子や環境分子として重要な分子など様々な標的の電子衝突断面積の定量測定を行った。新型コロナウイルスの感染拡大に伴う期間の延長を余儀なくされたが、いくつかの研究成果を得ることができた。

(1) 代表的な対称コマ分子であり、散乱角 0 度に向けた前方散乱における DCS の増大が顕著な例として、アンモニア分子の弾性散乱 DCS を入射電子エネルギー 1.5 eV から 100 eV の範囲で定量的に測定した。アンモニア分子という単純な分子でさえこれまで弾性散乱 DCS は実験、理論計算ともにばらつきが大きく、ICS を得るために理論計算を外挿に用いるのは困難であった。そこで本研究では、幾つかの手法を用いて入射電子と散乱電子の区別がつかない前方散乱における厳密な外挿手法を新たに考案し、その結果を検証することで測定値が大きくばらついていた弾性散乱積分断面積に対し基準となる実験的な推奨データを得ることに成功した。具体的には、測定が困難な散乱角 130 度以上の広角度散乱に関しては、外挿の方法にはほぼよらないことを実験と理論、フィッティング結果から改めて示し、電子衝突断面積の大きな不確定さは前方散乱に起因するものであることを特定した。その上で前方散乱の断面積に与える効果と寄与の大きさについて詳細な考察を行なった。特にアンモニア分子のような対称コマ分子の DCS は前方散乱が大きく立ち上がる傾向はすでに知られていたことから詳細な検討が必要であった。そこで、新たに実際の実験における測定温度での分子の回転分布を考慮した回転励起断面積の理論計算とその効果を外挿に取り入れることで、先行研究や従来行われていた方法と比べより精密な前方散乱の外挿に関する議論を行なった。さらに先行研究で報告された回転励起まで含めた理論計算[4]とも比較、検証することで、より高精度な弾性散乱断面積の導出に成功した。これらの詳細な研究成果は日本物理学会にて発表され、現在投稿論文として準備中である。

(2) 上述の弾性散乱に加え、非弾性散乱、特に振動励起、電子励起過程についてもいくつかの分子に対する電子衝突断面積の定量測定結果を成果として報告した。

2-1 アンモニア分子の振動励起、電子励起断面積の定量測定

前述の (1) で示したアンモニア分子の弾性散乱微分断面積に加え、本研究では基準振動モードへの振動励起断面積、および最低電子励起状態への励起積分断面積の測定も行った。特にこれまで様々な分子標的に関して電子励起過程に関する幅広いエネルギー領域における定量測定は極めて少なく、アンモニア分子については、本研究が初めての試みであった。さらにこれまで本申請者が提唱してきたボルン近似で計算された光学的許容遷移の励起積分断面積を標的固有の物理量でスケールする BEf スケーリングも合わせて適用することで、実験データの検証も行い、測定が困難な励起の閾値近傍までのエネルギー領域まで拡張した励起断面積を導出に成功した (図 5)。この電子励起の成果に関しては、2023 年にアメリカノートルダムで開催された電子衝突に関する国際会議で発表され、査読付き投稿論文としても公表された[5]。

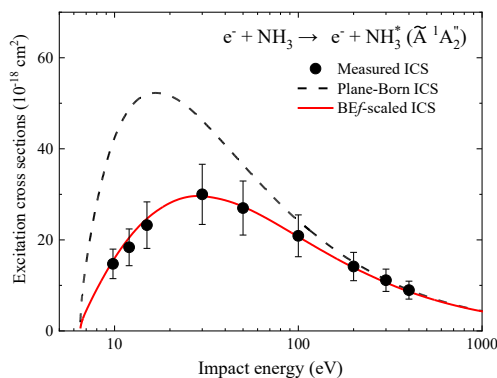


図 5：本研究で得られた電子とアンモニア分子との衝突における励起積分断面積[5]

2-2 フッ素化合物分子の振動励起，電子励起断面積の定量測定

冒頭でも述べた通り，半導体製造におけるエッチング工程の高効率化にはプロセスプラズマのモデリングが必要不可欠である。そのためにはデータの不足したフッ素化合物を標的とした電子衝突断面積の定量データが必要となる。そこで，本申請課題の一環としてこれまで定量データが皆無であったジフロロメタン分子の電子衝突における振動励起断面積の測定を行い，

様々な観点からデータの評価を行なった。図6に本実験で得られた典型的なジフロロメタン分子の電子エネルギー損失スペクトルの一例を示した。図6に示したように，ジフロロメタン分子は9個の基準振動モードがあり，それらの組み合わせまで含めて電子衝突により幾つかの振動モードが共鳴的に励起されることが初めて明らかになった。本結果は，先行研究における赤外吸収スペクトルの結果[6]もよく再現した。さらに各振動モードを分解した振動励起断面積の入射エネルギー依存性も初めて定量的に測定し，これまで弾性散乱[6]，および全ての散乱過程を含む全衝突断面積[7,8]

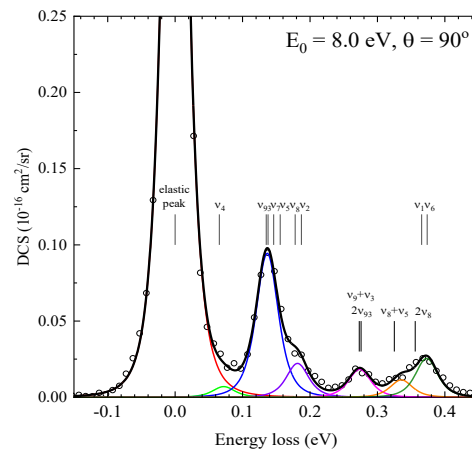


図 6：電子とジフロロメタンとの衝突におけるエネルギー損失スペクトルの一例

のみであったジフロロメタン分子の電子衝突断面積データセットに，新たに振動励起と電子励起断面積を加えることでデータベースの更新を行なった。プラズマプロセスで重要なこれらフッ素化合物に関する非弾性散乱断面積とデータセットの更新については仙台で開催されたプラズマ国際会議の招待講演にも選出され，その成果を現在投稿論文として準備中である。(3) 以上のように，本研究課題期間に高精度なプラズマモデリングを実行する上で必要不可欠な電子衝突断面積の定量データを支配的な弾性散乱のみならず非弾性散乱過程へと拡張し，幾つかの分子について定量的に測定したことで，今後これまでと比較してより現実に近いプラズマモデリングの実現とそれに基づいたプラズマの挙動に関する詳細な理解が期待される。特に，本研究課題はプロセスプラズマを用いた次世代半導体デバイスの開発に向けた基礎データの提供に貢献することができ，基礎科学の観点から社会的に大きな意義を示すことできたと考える。

<引用文献>

- [1] G. P. Karwasz, R. S. Brusa and A. Zecca, RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO **24**, 1 (2001).
- [2] 浜口智志，村上泉，加藤太治，プラズマ・核融合学会編「プラズマ原子分子過程ハンドブック」(大阪大学出版会 2011 年)，p. 338.
- [3] N. Hishiyama, M. Hoshino, F. Blanco et al., J. Chem. Phys. **147**, 224308 (2017).
- [4] F. A. Gianturco, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 4627 (1991).
- [5] M. Hoshino, A. Yodo, P. Limao-Vieira, and H. Tanaka, Eur. Phys. J. D **77**, 147 (2023).
- [6] N. Tasinato, G. Regini, P. Stoppa et al., J. Chem. Phys. **136**, 214302 (2012).
- [7] H. Tanaka, T. Masai, M. Kimura et al., Phys. Rev. A **56**, R3338 (1997).
- [8] M. Kimura, O. Sueoka, A. Hamada, and Y. Itikawa, Adv. Chem. Phys. **111**, 537 (2000).
- [9] N. Verella, C. Winstead. C. McKoy, Phys. Rev. A **65**, 022702 (2002).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Hoshino, A. Yodo, P. Limao-Vieira, H. Tanaka	4. 巻 77
2. 論文標題 Experimental and BEf-scaled cross sections for electron-impact excitation of ammonia molecules from near threshold to high-intermediate energy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The European Physical Journal D	6. 最初と最後の頁 147(1)-147(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1140/epjd/s10053-023-00728-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Kitajima, A. Kondo, N. Kobayashi, T. Ejiri, T. Okumura, K. Shigemura, K. Hosaka, T. Odagiri, M. Hoshino	4. 巻 77
2. 論文標題 High-resolution and high-precision measurements of total cross section for electron scattering from CO ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The European Physical Journal D	6. 最初と最後の頁 198(1)-198(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1140/epjd/s10053-023-00777-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 A. Yodo, M. Hoshino, P. Limao-Vieira, H. Tanaka
2. 発表標題 Electron impact excitation of the lowest-lying state in ammonia from near threshold to high-intermediate energy
3. 学会等名 XXI International Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics and XXIII International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (POSMOL2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 星野正光
2. 発表標題 プラズマプロセスに関連する分子の電子衝突断面積データセットのためのビーム交差実験
3. 学会等名 「プラズマの分光診断と原子分子素過程の研究フロンティア」・「原子分子データ応用フォーラムセミナー」合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Hoshino
2. 発表標題 Experimental and BEf-scaled cross sections for electron-impact excitation of atoms and molecules
3. 学会等名 Workshop on electron collision processes and related plasma spectroscopy (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 星野 正光
2. 発表標題 Quantitative measurements of electron collision cross sections and their database related to plasma modeling
3. 学会等名 75th Annual Gaseous Electronic Conference and 11th International Conference of Reactive Plasmas (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 要藤明洋、星野正光
2. 発表標題 低エネルギー電子衝撃によるCD4分子の振動励起断面積と同位体効果
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 星野正光、丸山航平、要藤明洋、菱山直樹
2. 発表標題 低エネルギー電子と極性分子の衝突における前方散乱補正と衝突断面積の定量性に関する考察
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野正光
2. 発表標題 Isotope effect observed in collision cross sections by low-energy electron impact
3. 学会等名 XXII International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 要藤明洋、星野正光
2. 発表標題 低エネルギー電子衝撃によるNX ₃ 分子(X = H, D)の衝突断面積に現れる同位体効果の考察
3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星野正光、要藤明洋、菱山直樹、田中大
2. 発表標題 低エネルギー電子衝撃によるNH ₃ 分子の衝突断面積測定
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 要藤明洋、星野正光
2. 発表標題 低エネルギー電子衝撃によるND ₃ とNH ₃ の衝突断面積測定における同位体効果の考察
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星野正光, 要藤明洋
2. 発表標題 電子衝撃によるアンモニア分子の光学的禁制遷移に関する研究
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ポルトガル	CEFITEC	Department of Physics	Universidade NOVA de Lisboa