

実験室酸素プラズマの各励起種数密度検討時の 電子エネルギー分布関数の重要性

今野 潤哉 根津 篤 松浦 治明 赤塚 洋* (東京工業大学)

Essentiality of Electron Energy Distribution Function in Excitation Kinetics of Discharge Oxygen Plasma Generated in a General Laboratory

Junya Konno, Atsushi Nezu, Haruaki Matsuura, Hiroshi Akatsuka* (Tokyo Institute of Technology)

We have calculated characteristics of excitation kinetics of O ¹D in low-pressure discharge oxygen plasma. When the rate coefficients are written as functions of electron energy distribution function, satisfactory results are obtained. It is considered to be essential to take account of electron energy distribution function. We also examined the validity of the model by actinometry measurement for O ³P state.

キーワード：酸素プラズマ，励起状態数密度，準安定状態，電子エネルギー分布関数，アクチノメトリー計測，O(¹D)状態

(Oxygen Plasma, Number Density of Excited States, Metastables, Electron Energy Distribution Function, Actinometry Measurement, O Singlet D State)

1. はじめに

ご承知のように酸素プラズマは、原子状酸素源として、フォトレジストのアッシングやチェンバークリーニング、さらにはゲート酸化膜の生成プロセスなど半導体工学には幅広く応用されており、必要不可欠となっている⁽¹⁾。近年、高品質のゲート酸化膜生成には、基底状態の酸素原子ではなく、第1励起状態準安定¹D原子が重要な原子種であるとの報告がある^{(2), (3)}。我々の場合、この数年、低気圧放電酸素プラズマを利用した酸化プロセスに関連して、上層大気環境の検討に展開すべく、酸素プラズマ中の励起種密度を理論・実験から検討している。本研究では、酸素プラズマ中の励起状態生成消滅のカイネティクス、およびプラズマ内の励起状態の数密度、特に¹D状態の数密度に着目する。そして、特に電子エネルギー分布関数の影響について考察する。すなわち、これらの励起状態の生成消滅について、反応速度係数や電子衝突断面積が様々に報告されているが、電子集団をマクロに捉えた「電子温度」の関数としての電子衝突励起速度係数ではなく、電子衝突励起断面積を電子運動エネルギーの関数として表現する事の重要性を確認したいと考える。

2. 励起状態生成消滅カイネティクスの数値モデリング

本研究では、放電気圧が1 Torr程度の低気圧定常放電酸素プラズマを扱い、主たる目的の1つとして、酸素プラズマ中の数種の励起状態の生成消滅カイネティクスについて考察する事とする。定常放電時における以下の8種類の状態の数密度を求めるような生成消滅シミュレーションの反応モデリングを行う。すなわち、O₂(X ³Σ_g), O₂(a ¹Δ_g), O₂(b ¹Σ_g), O⁻, O₃, O₂⁺, O(³P), O(¹D)である。

このとき、数値シミュレーションの入力値は、全粒子密度を決めるための放電気圧 P 、粒子密度および原子分子反応速度係数を決定するためのガス温度 T_g 、電子密度 N_e 、及び電子衝突反応速度係数を決定すべく電子エネルギー分布関数を決定するための換算電界 E/N である。以上4個のパラメータの内、一つは独立ではない。なぜなら、電気的中性条件から電子密度を任意とすることはできないからである。そこで、本研究では、我々の前報^{(4), (5)}にならひ、実験結果との比較を行なう際には、ガス温度を調節して与えられた放電圧力・電子密度・換算電界と矛盾のないようにすることとした。

本研究で励起状態数密度を数値シミュレーションにより

求める際の支配方程式は、以下の2つである。1つは各励起状態の数密度を生成消滅のカイネティクスで記述した数密度の反応による釣り合いの方程式(1)であり、数密度の連立方程式となっている。微小時間 dt の経過により、上に述べた各状態の数密度の増減を記述する方程式系であり、一般に非線形である。すなわち、各状態に対して、以下のような方程式を得る。

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_w[A] + G, \quad (1)$$

ここに、 $[A]$ は考察対象とする原子分子種 A の数密度、 v_w は壁との衝突による損失速度係数 G は電子衝突あるいは原子分子衝突による原子分子種 A の生成消滅を表す源の項である。 v_w は放電管壁での境界条件すなわち壁衝突時の失活確率 γ により決定され、粒子の平均熱速度を c 、放電管の内半径を R 、当該の粒子の拡散係数を D とすると、以下の様に計算される。

$$v_w = \frac{\gamma c}{2R} \quad \text{for } \gamma \ll 1, \quad (2)$$

$$v_w = \left(\frac{2.405}{R} \right)^2 D \quad \text{for } \gamma \sim 1. \quad (3)$$

速度係数 G について、本研究ではイオンおよび原子分子のような重粒子は、運動論的に速度分布は平衡に達しており、単一のガス温度 T_g で記述されるような Maxwell 分布をしていると仮定する。これは多くの放電プラズマで十分成立する仮定である。

次に電子衝突による生成消滅の反応速度係数 k_e は、低気圧放電では電子集団が Maxwell 分布に従うとは通常考え難いことから、EPPF を $f(u)$ とした際、当該電子衝突断面積を $\sigma(u)$ とすると、次式のような積分で与えられる

$$k_e = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_{\varepsilon_{th}}^{\infty} \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

ただし m_e は電子質量、 ε_{th} は電子衝突反応の閾エネルギーである。EPPF と EEDF $F(u)$ の関係は次式で与えられる

$$f(u) = F(u)u^{-1/2}. \quad (5)$$

即ち、本研究の数値シミュレーションの支配方程式の2つ目として、この EPPF を決定する方程式、すなわち Boltzmann 方程式を解かねばならず、次式を数値計算する必要がある。

$$\begin{aligned} & -\frac{d}{du} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{E}{N} \right)^2 \frac{u}{\sigma_c(u) + \sum_j \sigma_j^{si}(u)} \frac{df}{du} + \frac{2m_e}{M} \sigma_c(u) u^2 \left(f + kT_g \frac{df}{du} \right) \right] \\ & + \sum_j u \sigma_j^{si}(u) f(u) - \sum_j (u + u_j^{si}) \sigma_j^{si}(u + u_j^{si}) f(u + u_j^{si}) = 0, \quad (6) \end{aligned}$$

ここに、 E/N は換算電界、 u は電子エネルギー、 σ_c は運動量移行断面積、 M は酸素分子の質量、 σ_j^{si} は第 j 種の非弾性衝突断面積、 u_j^{si} はその際のエネルギー変化量、 k は Boltzmann 定数である。なお $f(u)$ は次の様に規格化されて

表1 式(1)の励起状態数密度計算において考慮する電子衝突過程の一覧。

Table 1. List of electron collision processes considered in the calculation of number densities of excited states in Eq. (1).

No.	Electron Collision Reactions
1	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \leftrightarrow O_2(a \ ^1\Delta_g) + e^-$
2	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \leftrightarrow O_2(b \ ^1\Sigma_g^+) + e^-$
3	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + e^- \leftrightarrow O_2(b \ ^1\Sigma_g^+) + e^-$
4	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^-$
5	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \leftrightarrow O + O(^3P)$
6	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + e^- \leftrightarrow O + O(^3P)$
7	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \leftrightarrow 2O(^3P) + e^-$
8	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + e^- \leftrightarrow 2O(^3P) + e^-$
9	$O_2^+ + e^- \rightarrow 2O(^3P)$
10	$O_3 + e^- \leftrightarrow O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^-$
11	$O + e^- \rightarrow O(^3P) + 2e^-$
12	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$
13	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$
14	$O(^3P) + e^- \rightarrow O(^1D) + e^-$
15	$O(^1D) + e^- \rightarrow O(^3P) + e^-$
16	$O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow 2O(^1D) + e^-$

いる(4), (5)。

$$\int_0^{\infty} f(u) u^{1/2} du = 1. \quad (7)$$

本研究では、電子衝突反応として、式(1)を解く際に表1の16種の反応を考慮した。なお、我々は先行研究として $O(^1D)$ を考慮せず $O(^3P)$ の数密度を求めるために同様の計算を行なったことがあり、このうち1-10はその際にも取り入れたが⁽⁴⁾、今回新たに11-16の6種⁽⁶⁾を取り入れてモデルを改造した。尚、表中の矢印が双方向のものは、逆反応も計算に取り入れる様にした反応である⁽⁵⁾。

表2 式(1)の励起状態数密度計算において考慮する原子分子衝突過程の一覧。

Table 2. List of atomic and molecular collision processes considered in the calculation of number densities of excited states in Eq. (1).

No.	Electron Collision Reactions
17	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + O^- \rightarrow O_3 + e^-$
18	$O_2(b \ ^1\Sigma_g^+) + O^- \rightarrow O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + e^-$
19	$O + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
20	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + O(^3P) \leftrightarrow O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
21	$O_3 + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
22	$2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + O(^3P) \rightarrow O_3 + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
23	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
24	$2O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + O_3$
25	$O(^3P) + O_3 \rightarrow O_2(a \ ^1\Delta_g) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
26	$O_2(b \ ^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow 2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
27	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) \leftrightarrow 2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
28	$O_2(a \ ^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
29	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
30	$O + O_2^+ \rightarrow 3O(^3P)$
31	$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow 2O(^3P)$
32	$O(^1D) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-)$
33	$O(^1D) + O_2(X \ ^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + O_2(a \ ^1\Delta_g)$

表3 式(6)の Boltzmann 方程式において考慮する電子非弾性衝突過程の一覧。

Table 3. List of inelastic collision processes of electrons considered in the calculation of the Boltzmann equation, Eq. (6).

No.	Electron Inelastic Collision Reactions
(1)	$e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e^- + O_2(Y)$ Y = a $^1\Delta_g$, b $^1\Sigma_g^+$, 4.5 eV, 6.0 eV, 8.4 eV, 9.97 eV, 14.7 eV
(2)	$e^- + O(^3P) \rightarrow e^- + O(Z)$ Z = 1D , 1S , 3s $^5S^o$, 3s $^3S^o$, 3p 3P , 3p 3P
(3)	$e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e^- + e^- + O_2^+$
(4)	$e^- + O(^3P) \rightarrow e^- + e^- + O^+$
(5)	$e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e^- + O + O^-$
(6)	$e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-; v=0) \rightarrow e^- + O_2(X^3\Sigma_g^-; w=1, 2)$

一方、原子分子衝突反応としては、表2に示す17-33の17種類の反応を考慮した。このうち17-29が前報⁽⁴⁾でも既に考慮した反応、30-33が今回新たに取り入れた反応である^{(7), (8)}。次に、Boltzmann 方程式(6)の衝突項(式(6)の2行目)の非弾性衝突としては、表3にある衝突を考慮した。Boltzmann 解析の際、計算の進行とともに解離度が変化するので、非弾性衝突の対象として、酸素分子基底状態 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ だけでなく、酸素原子基底状態 $O(^3P)$ の存在も、解離度を定量的に反映して取り入れる必要があり⁽⁴⁾、表3のような反応を含めた。なお、Boltzmann 方程式の数値解法においては、0.1 - 40 eV までのエネルギー範囲につき、0.1 eV 刻みで400点を Δu の1区間として数値解を求めた^{(4), (5)}。

表1-3の衝突を考慮して、励起状態数密度の式(1)と、Boltzmann 方程式(6)を、励起状態数密度および EEPF についてセルフコンシステントになるまで繰り返し解く。そのフローチャートを図1に示す。通常数回の繰り返し計算により、系は定常でセルフコンシステントとなり、励起状態数密度および各反応のカイネティクスを求める事ができる。

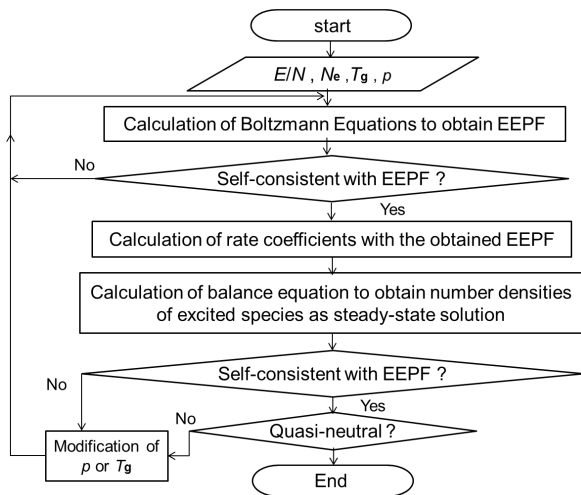


図1 酸素プラズマ中の主要な粒子種の数密度を求めるための計算フローチャート。

Fig. 1 Numerical procedure of the present calculation to determine number densities of major species in the oxygen plasma.

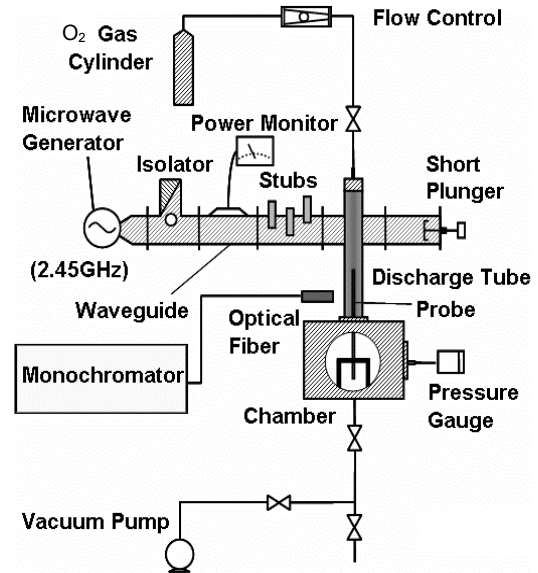


図2 マイクロ波放電プラズマ生成実験装置概略。

Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup of microwave discharge plasma generator.

3. マイクロ波放電プラズマ生成装置による実験

本実験に用いたマイクロ波放電プラズマ生成装置は、既に文献^{(4), (5), (9)}に示したものと同一で、図2にブロック図を示す。マイクロ波はマグネトロン発振器により生成され、3スタブチューナーを経て導波管を伝わり放電管へと達する。マイクロ波の周波数は2.45 GHz、プラズマに印加した電力は500 Wである。可変短絡器付の導波管キャビティに内径26 mmの石英管を挿入し、これを放電管として利用する。放電管の一端を真空容器に接続し油回転ポンプで常排気をしつつ酸素ガスをこの放電管に流入し、この放電管内部で酸素プラズマが生成される。ガス流量は120 - 140 ml/minで、放電時のガス圧は1.0 Torrとした。分光計測位置は、マイクロ波と放電管が交わる位置を $z=0$ mm として、放電ガスが流れる方向に向かって z 軸を定義し、 $z=0, 60, 100, 140$ mm の4点でアクチノメトリー計測^{(4), (5), (9)}を行った。

4. 結果及び考察

まず図3に、本研究の数値計算の結果得られた EEPF の1例を示す。図では $T_g=0.15$ eV, $P=1.0$ Torr を固定とし、図示するような換算電界 E/N の範囲で計算を行っている。電子密度はおおよそ 10^{11} cm⁻³ のオーダーである。酸素プラズマの電子エネルギー分布は Maxwell 型ではなく、高エネルギー部分が Maxwell よりも枯渇するような分布となっている。高エネルギーテール部分と低エネルギーバルク部分をわけるエネルギーは、おおよそ7-8 eVであり、このエネルギー付近で酸素分子振動励起状態の生成断面積が大きい値を取る事が原因であると考えられる(表3の反応(6))。また、低エネルギー部のバルク部分の電子温度は換算電界に

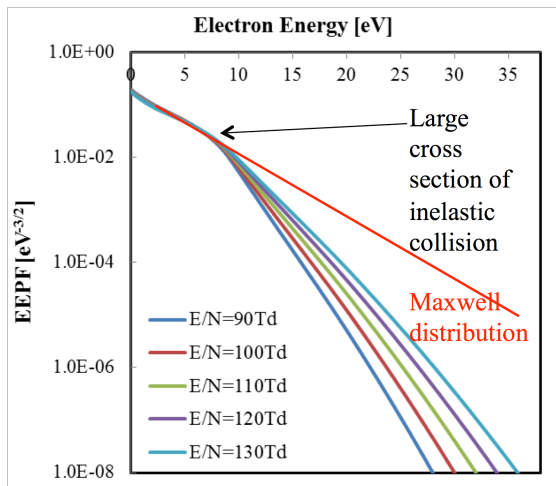


図3 EEPFの換算電界に対する依存性の計算結果。
Fig. 3. Numerical result of EEPF with respect to reduced electric field.

殆ど依存しない事も理解できる。

次に、換算電界と電子温度（本報告では他の多くの文献に倣い、平均電子エネルギーの2/3倍であるいわゆる「カイネティック温度」のことを以下このように称する事と定義する）⁽⁶⁾、電子密度、酸素分子解離度の関係を図4にまとめる。同図(a)は解離度及び電子温度の計算結果、(b)は電子密度と解離度の関係についての計算と実験の比較である。換算電界の上昇とともに、平均電子エネルギーの増加のため、電子温度、さらには酸素分子解離度も上昇する様子が見て取れる。ここに実験測定値も併せて示したが、その絶対値の一致は余り良くない。しかし、電子密度の増加とともに解離度が上昇する傾向は定性的に捉えられており、電子密度の上昇に伴う解離度上昇の相対量は表現されている。この不一致の原因としては、計算モデルでは空間的に一様なプラズマを対象とし、一方実際のマイクロ波放電プラズマは放電管内に生成されるため、径方向分布として中央部の方が良い低密度となる様な放電モードも報告されていることが上げられる⁽¹⁰⁾。今ひとつは、アクチノメトリーのデータ解釈において、中性分子によるクエンチを含める様に改造したが基本はコロナ平衡に基づいているため、ここに問題があった可能性もある。しかし他の研究者による計算でも絶対値を合わせる事は困難とされる中で、解離度のオーダーや変化の相対量がある程度一致した事はむしろ本研究の理論計算の合理的な妥当性を示していると考えられる⁽⁴⁾、⁽⁵⁾。

次に、図5(a)-(b)は、酸素プラズマ中の各原子分子種の数密度を、全圧1 Torr、ガス温度 $T_g = 0.15$ eVとして固定した際の値をプロットしている。(a)では、故意に表1の反応12 $O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$ に関して、反応速度を電子温度 T_e の関数として

$$k_e = 3.49 \times 10^{-8} \exp[-5.92/(kT_e)] \quad [cm^3 \cdot sec^{-1}] \quad (8)$$

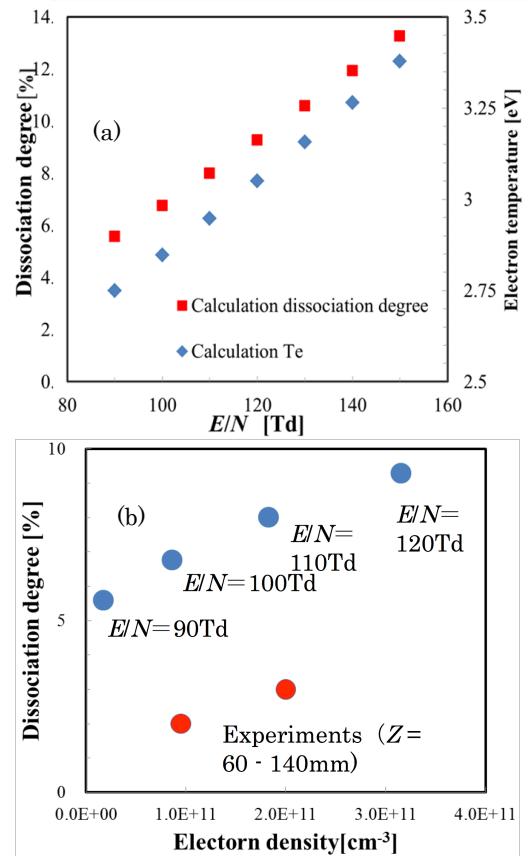


図4 (a) 解離度及び電子カイネティック温度の計算結果、および(b) 電子密度と解離度の関係についての計算と実験の比較。

Fig. 4. (a) Numerical results of dissociation degree and electron kinetic temperature plotted against reduced electric field, and (b) comparison of calculated and measured relationships between electron density and dissociation degree.

と与えた⁽⁸⁾。一方(b)では、表1の反応12に対して、(4)式で積分した反応速度係数を適用して求めた値である。(a)の結果を見ると、数密度で $O(^1D)/O(^3P) \sim 0.013 - 0.014$ となり、Kiatajima *et. al*の報告⁽³⁾や類似の研究と比較しても明らかに小さく、良い結果とは言えない。(b)のように速度係数に EEPF を使う事で、 $O(^1D)/O(^3P) \sim 0.032 - 0.035$ と、類似実験研究と矛盾の無い値となり、EEPF の理論検討における重要性が理解される。さらに、(b)の場合、低換算電界 ($E/N = 90$ Td) 放電時に、電子密度と負イオン密度が同一オーダーになるような事例も計算で捉えられているが、(a)ではそのような結果は導かれず。電子の高エネルギー成分が図3のように低 E/N で急激に枯渇するため、このような結果が導かれるのであり、EEPF を個別に計算する事の重要性を示している。

5. まとめ

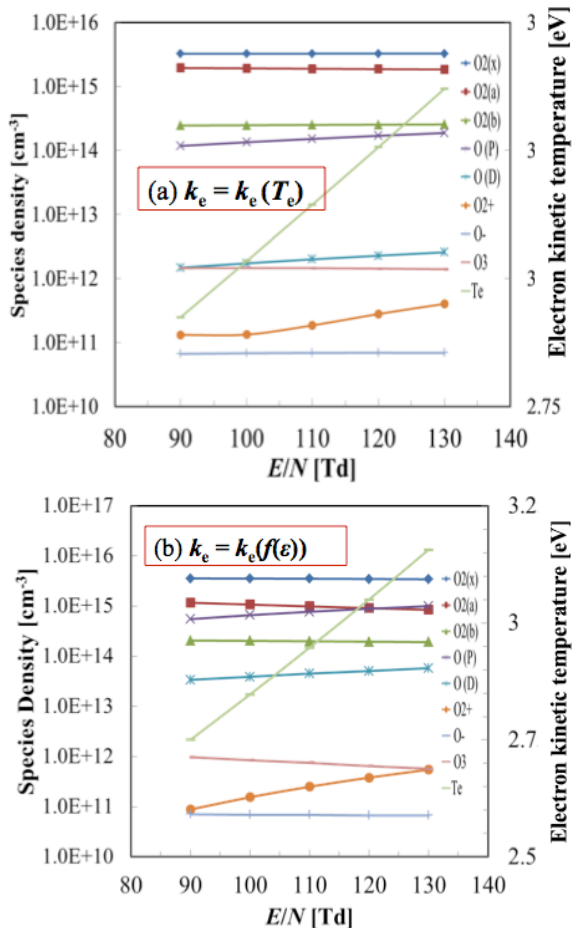


図5 換算電界の関数として求めた酸素プラズマ中の各粒子種の数密度。(a)表1の反応12の速度係数を T_e の関数とした場合、(b)EPPFから計算した場合。

Fig. 5. Number densities of various species in oxygen plasma calculated as functions of reduced electric field, where the rate coefficient of reaction No. 12 in Table 1 is (a) treated as a function of T_e , and (b) calculated by Eq. (4) with the cross section and EEPF.

低気圧放電酸素プラズマを利用した酸化プロセスに関連して、近年の報告により準安定原子 O(1D) がシリコン酸化膜の形成に重要とされている事をふまえて、圧力数 Torr 程度の酸素プラズマ中の励起状態生成消滅に関するカイネティックスを考慮し、従来考慮してきた $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O(^3P)$, O_2^+ , O^- , O とにさらに O(1D)を加えて主要な励起状態の数密度を計算する計算コードを作成し、その結果を実験とのクロスチェックを含めて様々に検討した。計算モデルの入力は換算電界、ガス圧、ガス温度として、電子エネルギー確率関数 EEPF を Boltzmann 方程式の解として求める事もモデルに含め、得られた EEPF を用いて反応速度係数を計算し、計算モデル全体が反応速度係数についてセルフコンシステントとなる様にした。その計算モデルの妥当性をアクチノメトリー実験により基底状態酸素原子 O(3P)密度を測る事で試みた。絶対値の一致は見られなかったものの、解離度のオーダーは数%となって一致し、また解離度の電子密度依存性も相対量変化としては一致し、モデルの妥当性を確認した。その後、主要な原子分子種の数

密度変化について定量的な議論を行なった。特に、圧力数 Torr 程度の放電酸素プラズマでは、良質な酸化膜生成に重要とされる酸素原子準安定状態 O(1D)の基底状態原子 O(3P)の数密度比の増加のためには、ガス衝突による失活を防ぐべく、できるだけ放電気圧が低い事が望ましいことが見出された。

文 献

- (1) 菅井秀郎:「プラズマエレクトロニクス」、オーム社、東京(2000).
- (2) 山本伸彦:「マイクロ波表面波プラズマを用いたシリコン酸化窒化」、プラズマ・核融合学会誌, Vol. 87, No. 1, pp. 4-8(2011).
- (3) T. Kitajima, T. Nakano, and T. Makabe: "Increased O(1D) Metastable Density in Highly Ar-Diluted Oxygen Plasmas", Appl. Phys. Lett, Vol. 88, No. 9, 091501(2006).
- (4) T. Sakamoto, H. Matsuura, and H. Akatsuka: "Actinometry Measurement of Oxygen Dissociation Degree in a Microwave Discharge Plasma and Effect of Electron Energy Distribution Function", J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 10, No. 2, pp. 247-252(2007).
- (5) Y. Ichikawa, T. Sakamoto, H. Matsuura, and H. Akatsuka: "Actinometry Measurement of Dissociation Degrees of Nitrogen and Oxygen in N_2-O_2 Microwave Discharge Plasma", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 10, 106101(2010).
- (6) A. V. Phelps: "Tabulations of Collision Cross Sections and Calculated Transport and Reaction Coefficients for Electron Collisions with O_2 ", JILA Information Center Report, No. 28, Univ. Colorado(1985).
- (7) M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov: "Plasma Kinetics in Atmospheric Gases", Springer Verlag, Berlin(2000).
- (8) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (2nd Ed.)", Wiley Interscience, NJ: Wiley(2005).
- (9) W. Takai, A. Nezu, H. Matsuura, and H. Akatsuka: "Diagnostics of Oxygen-Rare Gas Mixed Plasmas Excited by Microwave Discharge", Proc. 6th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology (APSPT-6), pp. 63-66, Minghsin Univ. Sci. Technol, Hsinchiu, Taiwan(2009).
- (10) A. Ricard, C. Barbeau, A. Besner, J. Hubert, J. Margot-Chaker, M. Moisan, and G. Sauvé: "Production of Metastable and Resonant Atoms in Rare-Gas (He, Ne, Ar) Radio-Frequency and Microwave-Sustained Discharges", Can. J. Phys., Vol. 66, No. 8, pp. 740-748(1988).