

原子過程実験-電子衝突

上智大学 理工学部
田中 大

「核融合プラズマからプラズマプロセスまで-プラズマ中の原子過程」研究会
平成18年8月24-25日 核融合科学研究所

話の流れ

プラズマと電子・原子・分子のかかわり

プラズマの初期過程 — 影の主役としての電子

電子と分子の衝突ダイナミクス

電子衝突実験の最近の話題

まとめ

物質の3態とプラズマ

物質の3態 — 気体・液体・固体

物質の第4の状態 — プラズマ

「自由に運動する正・負の荷電粒子が共存して電氣的に中性になっている状態。放電中の放電管内の気体、電離層、恒星の外気などはこの状態にある。」(広辞苑)

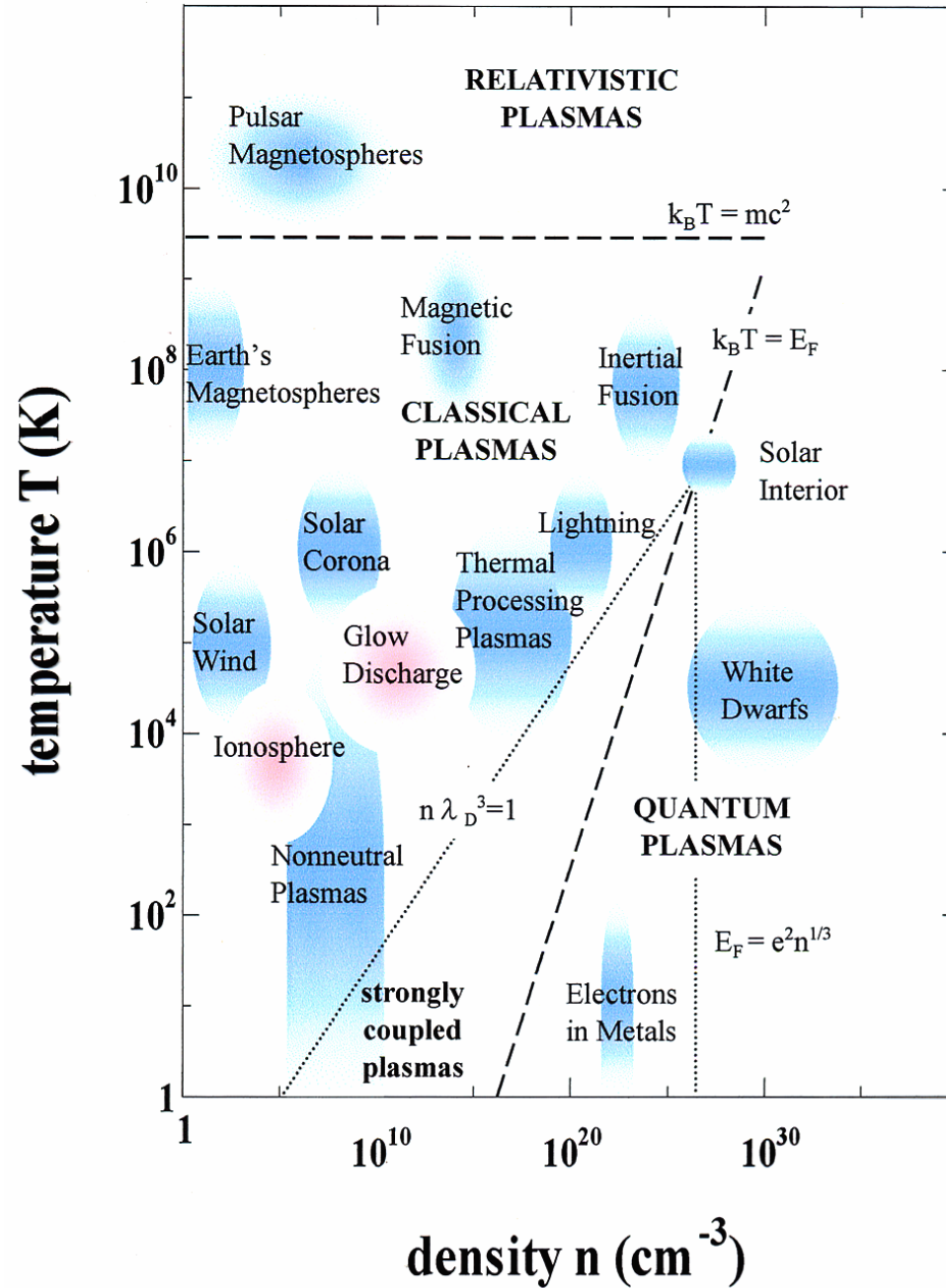
全宇宙の拡がい: $\sim 10^{26} m$

宇宙の物質の全質量: $\sim 10^{53} Kg$

99.99%以上 プラズマ状態

プラズマ

自然界 実験室



Campaign for the introduction of the ITER project in Japan **last year**

ITER

Unfortunately not successful

●炉心プラズマ

高い純度のプラズマを作るため、内部は宇宙空間レベルの超高真空にします。

●真空容器

ドーナツ状の約1000立方mのプラズマが真空容器内に作られます。

●ブランケット

核融合の熱を取り出す機能を果たします。

●ダイバータ

核融合で生じたヘリウム灰や壁からの不純物を排気して、プラズマの純度を保つ機器です。

●超伝導磁石

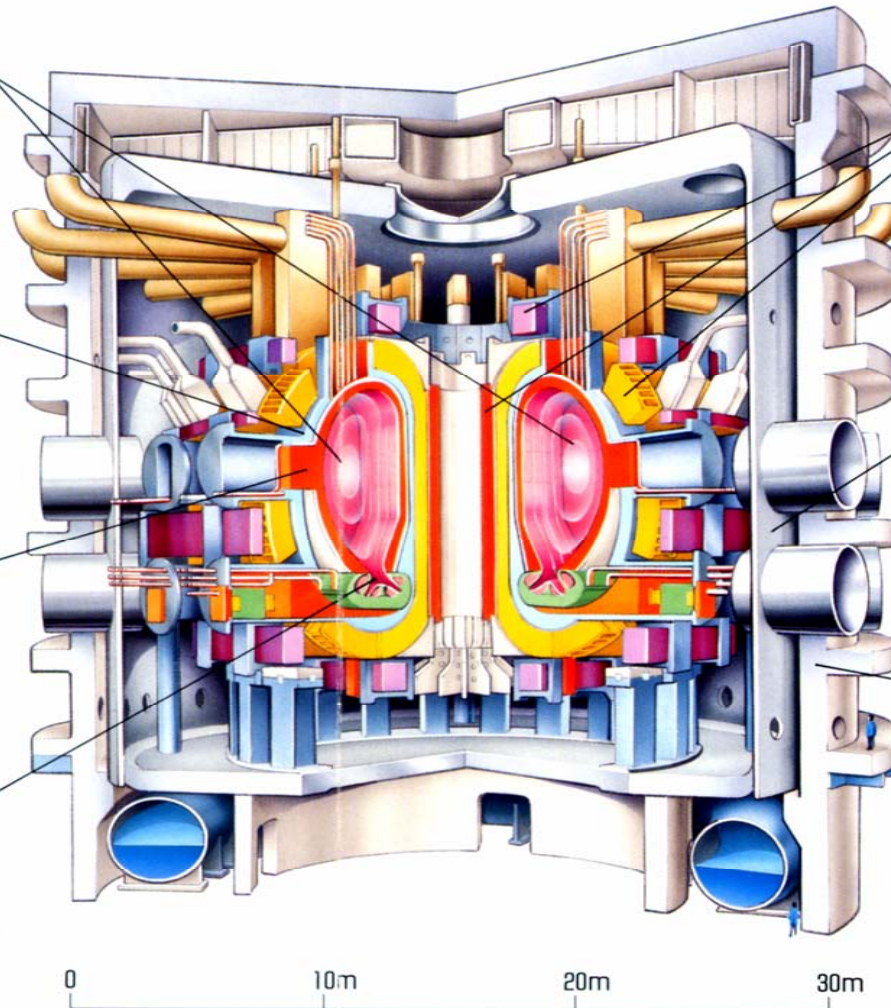
プラズマの生成と保持のために強力な磁場を発生します。

●クライオスタット

超伝導磁石を極低温に保つ容器で、魔法ピンの役割を果たしています。

●放射線しゃへい壁

核融合反応等で生じる放射線をしゃへいするための壁です。



プロセスの特徴

- ・新しい反応の開拓
- ・反応の低温化
- ・傾斜化、積層化、多層化
- ・超薄膜化
- ・微細加工
- ・簡便なプロセス
- ・クリーンで環境にやさしいプロセス



プラズマ化学反応制御

低温プラズマと物質創製の意義

高度情報化時代



エレクトロニクス技術の進歩
半導体集積回路(IC)



各種機器

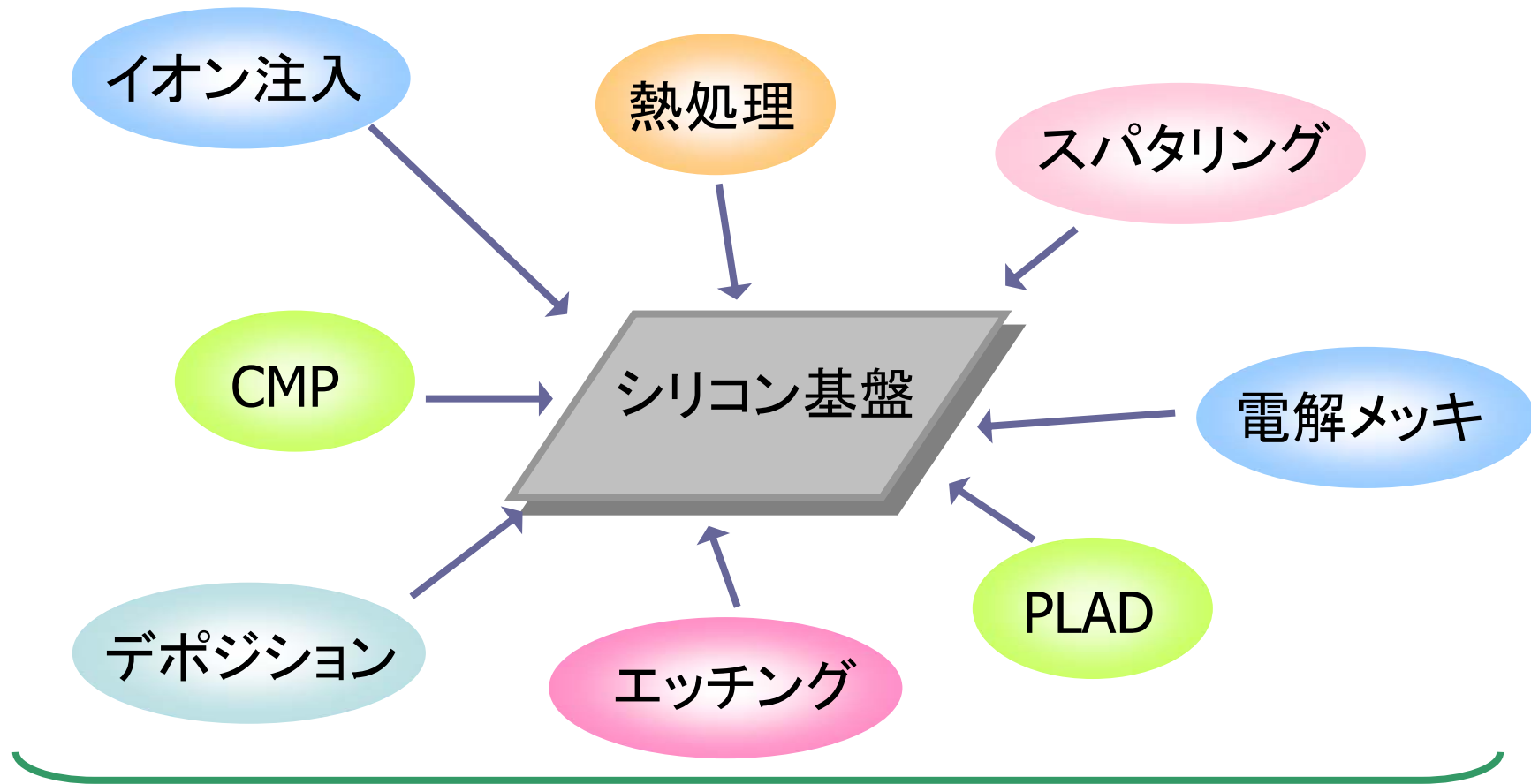
「インテリジェント化」

(情報を収集・加工し、ある目的に役立てる)
人間固有の知的活動機能を機器に持たせる

進化し続ける細胞！！

IC : Integrated Circuits

微細加工技術 ⇒ プラズマプロセス



ドライプロセス

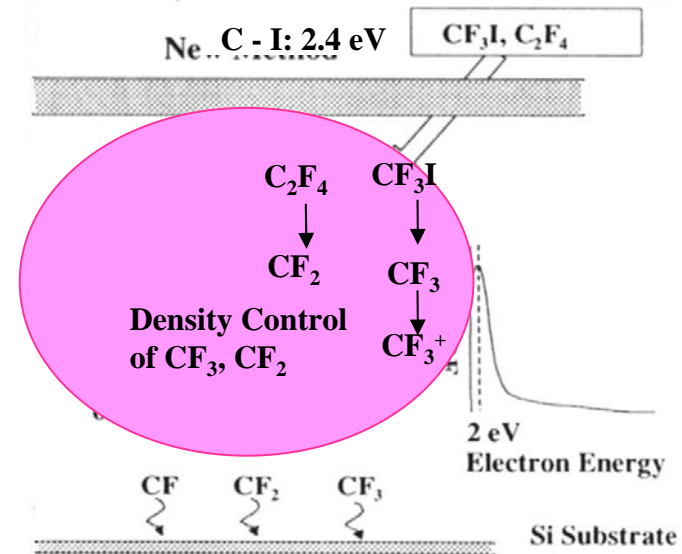
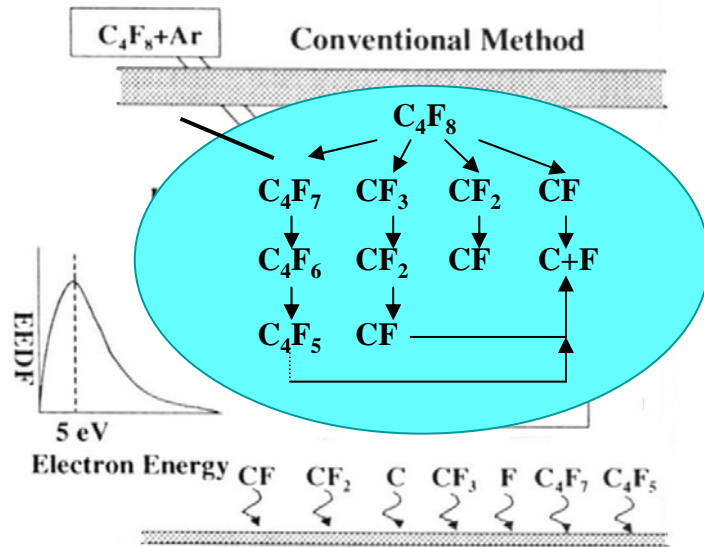


低温プラズマ

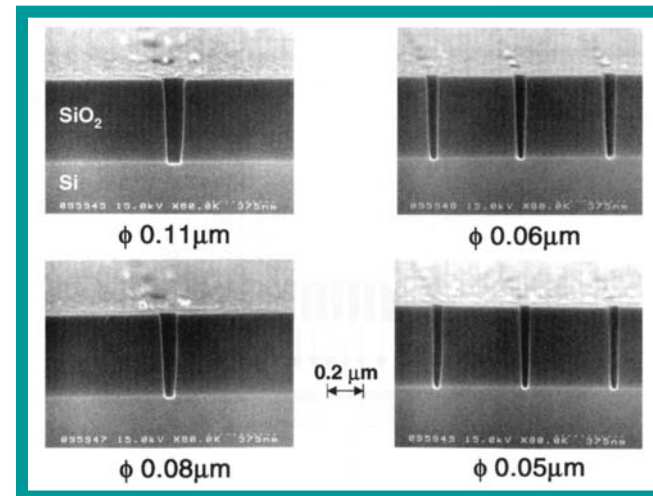
CMP : Chemical Mechanical Polishing

PLAD: Plasma Assisted Doping

分子とエッチング効率



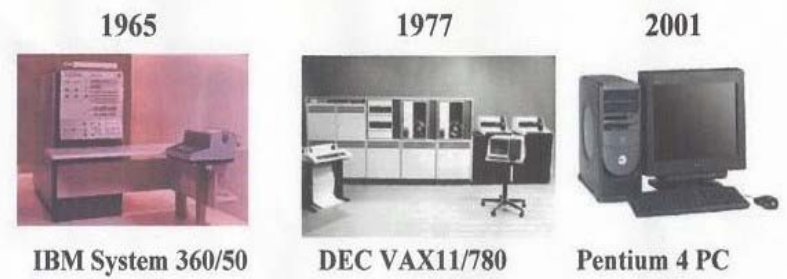
Concept of the new radical-injection method. The- CF_2 and CF_3 radicals are selectively generated from CF_3I and C_2F_4 gases in the plasma.



IC の変遷とサイズの比較

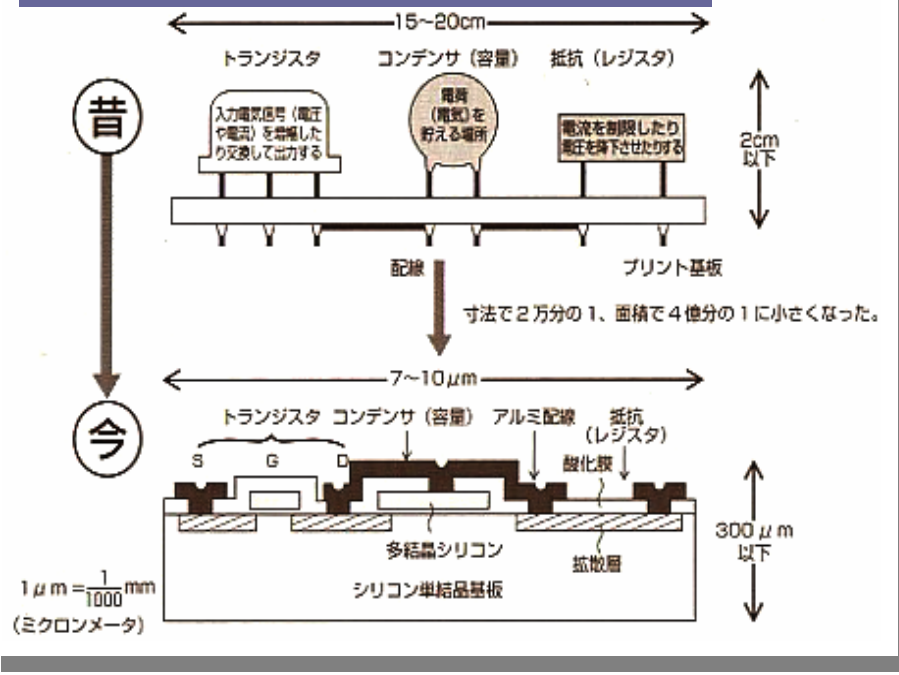
集積回路(IC)

- SSI : 100個未満
- MSI : 100~1000個
- LSI : 1000個以上
- VLSI: 10万個以上
- ULSI: 1000万個以上

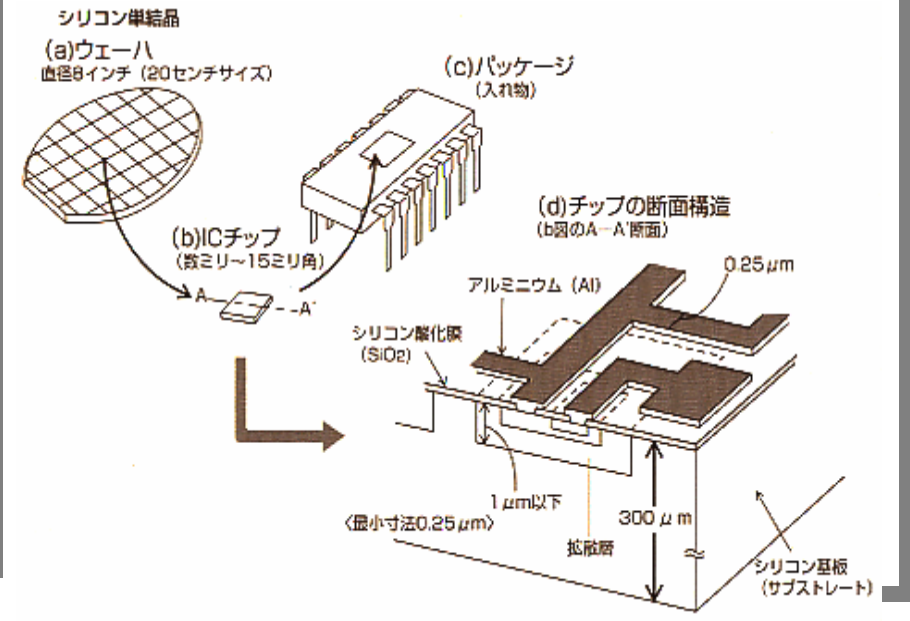


| | 1965 | 1977 | 2001 |
|---------|-------------|------------|------------------|
| 計算速度(比) | 0.15MIPS(1) | 1MIPS(6.7) | 3792MIPS(25,280) |
| 記憶容量(比) | 64KB(1) | 1MB(16) | 256MB(4,096) |
| 価格 | 3.6億円 | 7200万円 | 250,000円 |
| 価格性能比 | 1倍 | 33倍 | 3600万倍以上! |

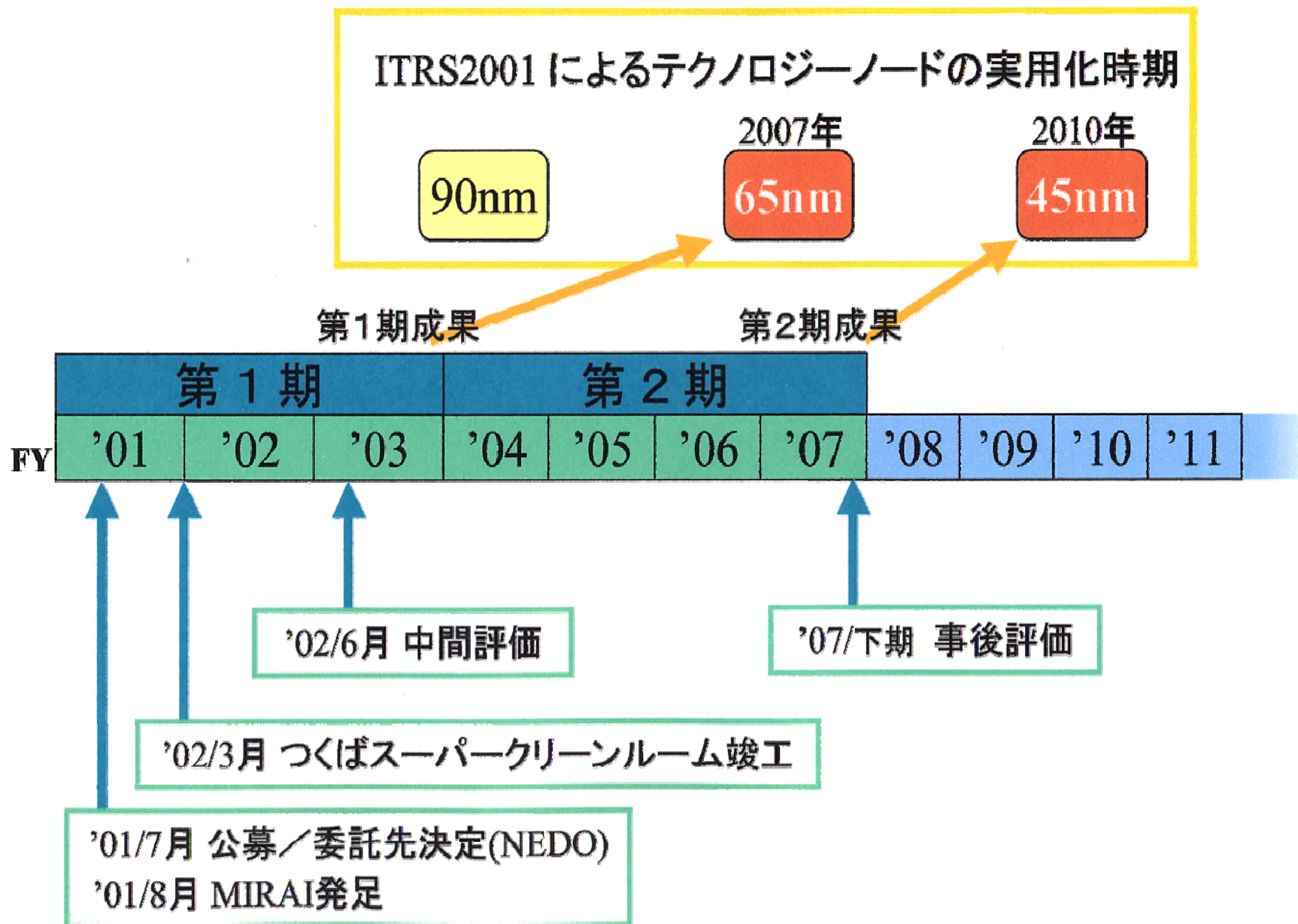
集積回路 (IC) の変換と大きさの比較



「ウェーハ → チップ → パッケージ」の関係

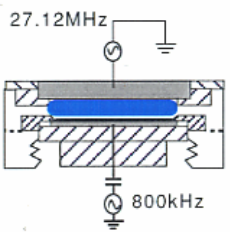
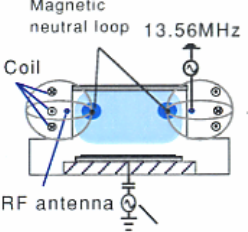
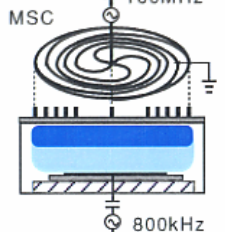
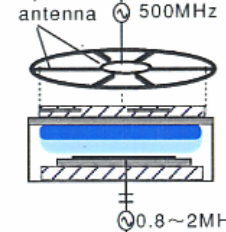
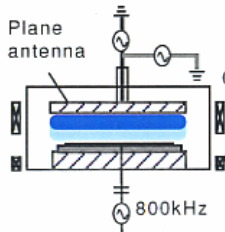


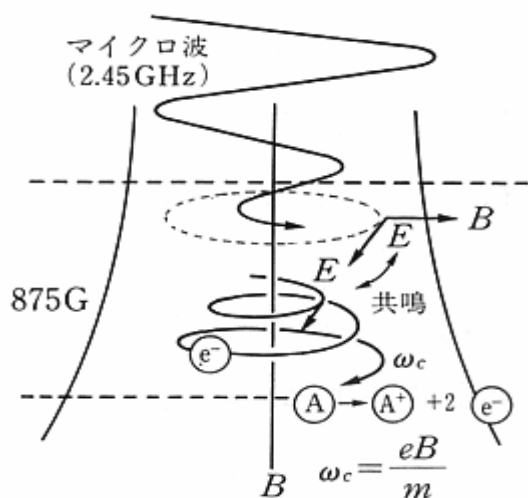
プロジェクト実行スケジュール



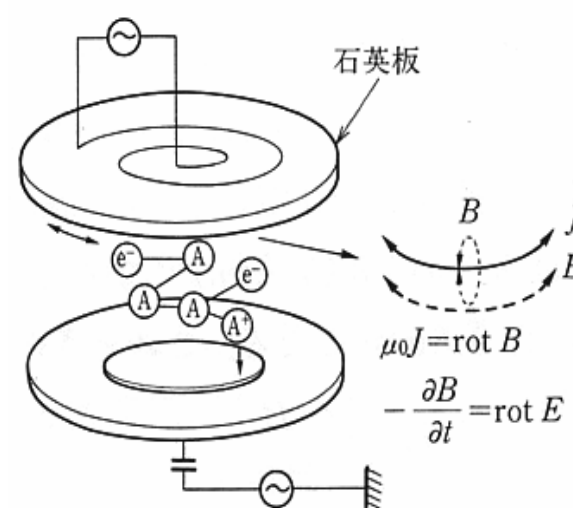
プラズマの発生機構

Plasma Sources & Measuring Systems (electron, radical, ion)

| IEM | NLD | VHF | UHF | S-ECR |
|--|--|--|--|---|
|  <p>27.12MHz 800kHz</p> <p>Dual-frequency capacitively-coupled plasma</p> |  <p>Magnetic neutral loop 13.56MHz Coil RF antenna 0.8~2, 13.56MHz</p> <p>Neutral loop discharge plasma</p> |  <p>MSC 100MHz 800kHz</p> <p>VHF Inductively-coupled plasma</p> |  <p>Spoke antenna 500MHz 0.8~2MHz</p> <p>UHF non-magnetized plasma with spoke antenna</p> |  <p>500, 915MHz Plane antenna Coil 800kHz</p> <p>UHF electron cyclotron resonance plasma with planar antenna</p> |



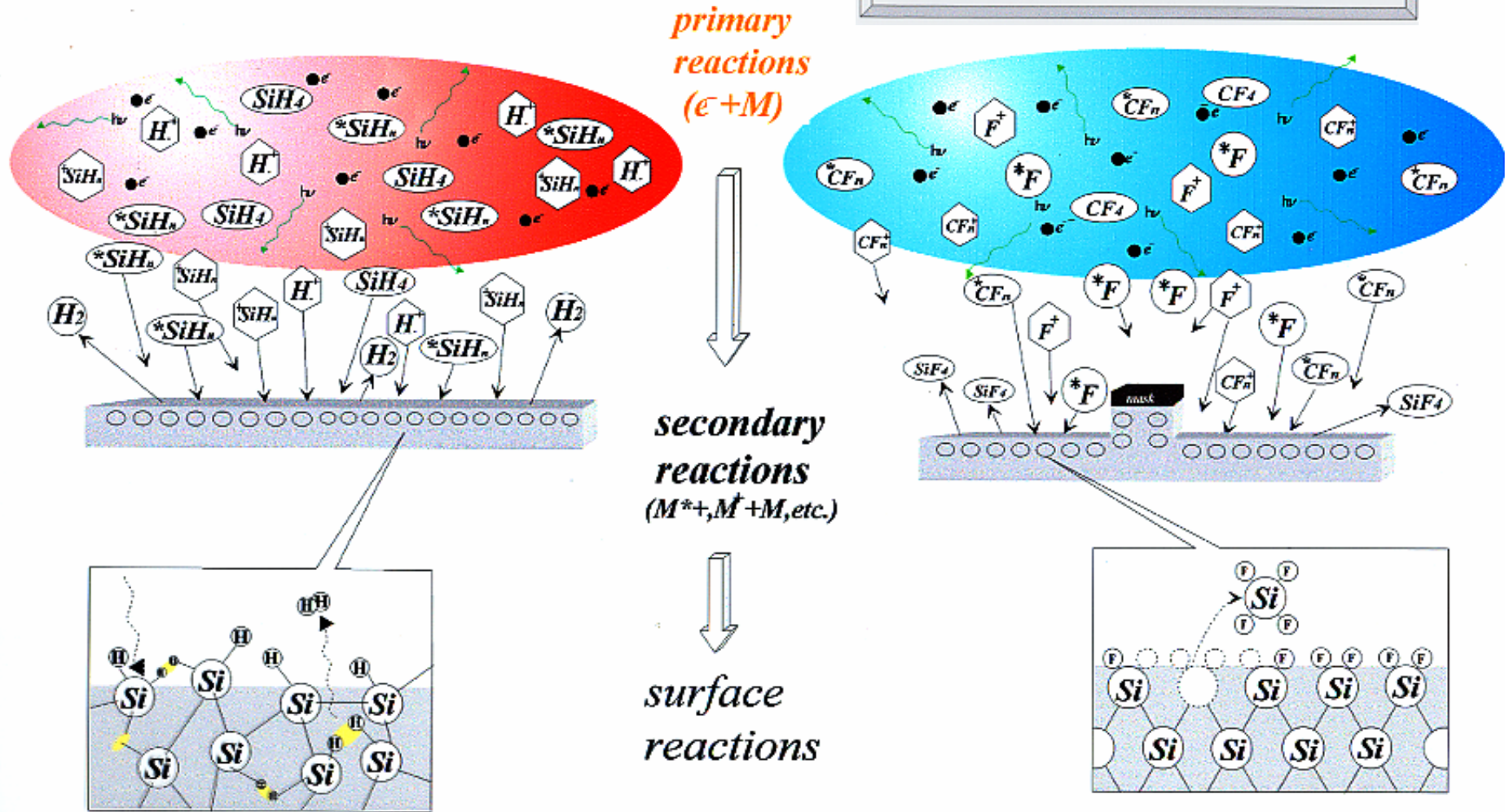
ECR : 電子サイクロトン共鳴



ICP : 誘導結合プラズマ

プラズマ中の衝突反応過程

Reaction Mechanisms



プラズマ中の衝突反応過程

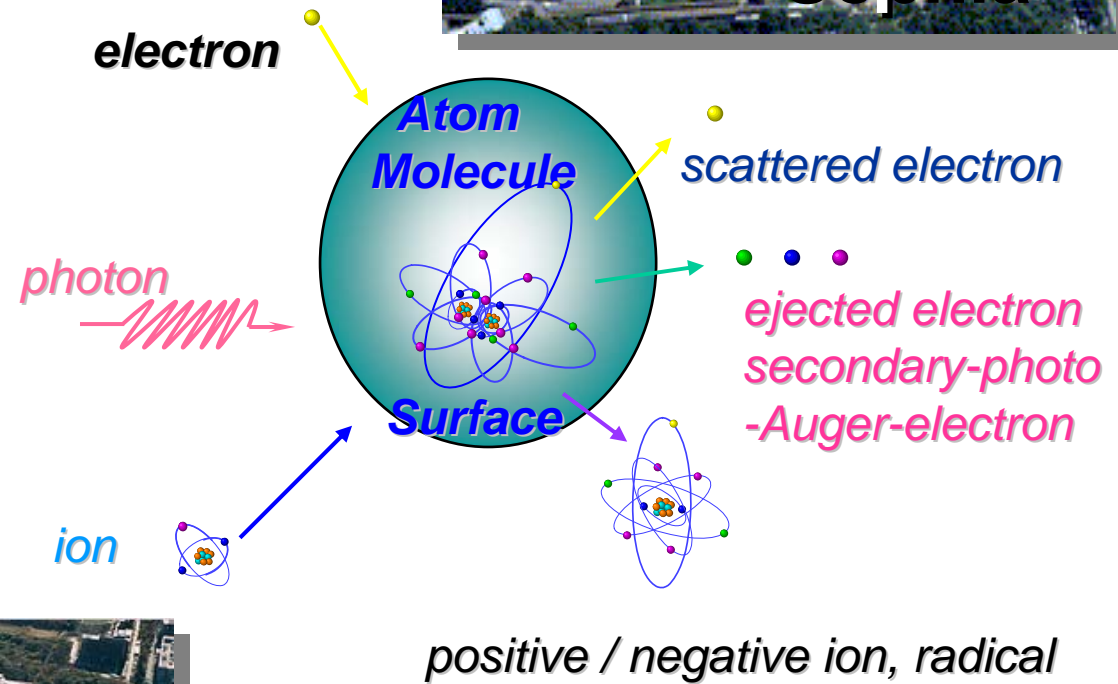
弱電離プラズマ中の主な衝突反応素過程

| | | |
|------|---|--|
| 励起 | $A + e \longrightarrow A^* + e$ | (電子衝突) |
| 電離 | $A + e \longrightarrow A^+ + 2e$ $A^m + e \longrightarrow A^+ + 2e$ $A + B^m \longrightarrow A^+ + B + e$ $A^m + A^m \longrightarrow A^+ + A + e$ | (直接電離) (累積電離) (ペニング電離) (準安定原子同士による) (衝突電離) |
| 電子付着 | $B + e \longrightarrow B^-$ | |
| 解離 | $AB + e \longrightarrow A + B + e$ $(AB)^+ + e \longrightarrow A^+ + B + e$ | (イオン解離) |
| 再結合 | $(AB)^+ + e \longrightarrow AB + h\nu$ $A^+ + e \longrightarrow A + h\nu$ $(AB)^+ + e \longrightarrow A^* + B^*$ $A^+ + B^- \longrightarrow A + B$ | (放射再結合) (解離再結合) (イオン再結合) |
| 電荷交換 | $A + B^+ \longrightarrow A^+ + B$ | |

A, B : 中性原子 A*, B* : 励起原子 A⁺ : 正イオン e : 電子
 AB : 中性分子 A^m : 準安定原子 B⁻ : 負イオン hν : 光子
 (AB)⁺ : 分子イオン

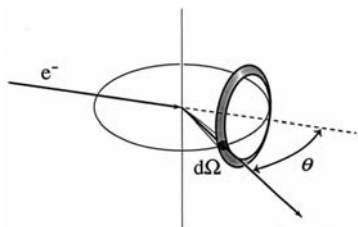
電子衝突がプラズマ発生のトリガー役！

我々の研究室



電子衝突断面積と測定法

Definition of the various Cross Section



• Differential Cross Section for channel “n”

$$\sigma_n(E_0, \Omega) = \frac{dq_n(E_0, \Omega)}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f_n(E_0, \Omega)|^2$$

• Integral and Momentum transfer Cross Section

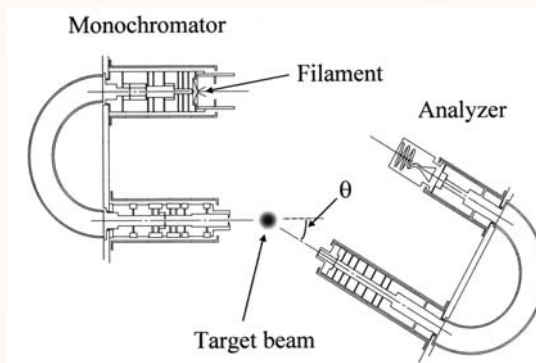
$$q_M(E_0) = \int \int \sigma_0(E_0, \Omega) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$q_n(E_0) = \int \int \sigma_n(E_0, \Omega) \sin \theta d\theta d\varphi$$

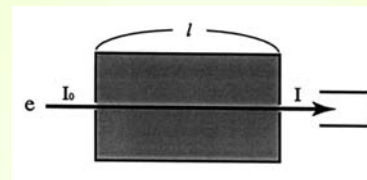
• Total Cross Section

$$Q^r(E_0) = \sum_n q_n(E_0)$$

Crossed beam method



Transmission experiment



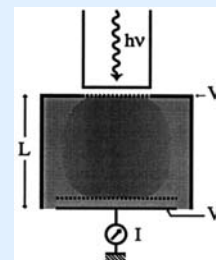
$$I = I_0 e^{-Q^r N l}$$

$$Q^r = \sum_n q_n \quad (n \neq m)$$

※Upper limit of cross sections

Boltzmann equation

$$\partial f / \partial t + v \cdot \nabla_x f + (F/m) \cdot \nabla_v f = [\partial f / \partial t]_c$$



Swarm experiment

これまでの測定例 *investigated at Sophia University*

CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₄, C₃H₆
CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₂F₄, c-C₄F₈, C₆F₆
CF₃H, CF₂H₂, CFH₃
CF₃Cl, CF₃Br, CF₃I
CF₂Cl₂, CFCl₃
SiH₄, Si₂H₆, SiF₄, GeH₄
NF₃, C₆₀
N₂O, CO₂, COS, CS₂, XeF₂, HCN, HCl
H₂CO
H₂, N₂, CO, NO

- absolute elastic DCS
- resonant vibrational excitation
- electronic and rotational excitations
- dissociative attachment
- neutral dissociation

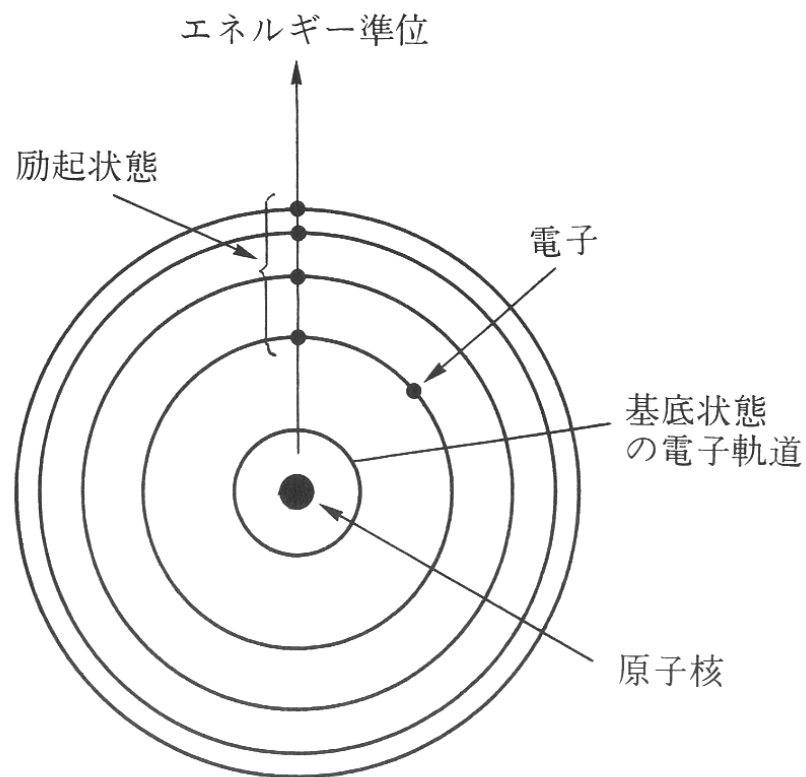
Synchrotron Radiation Experiment:

SF₆, PH₅, PH₃
BCl₃, BF₃, H₂O, CO₂, H₂CO

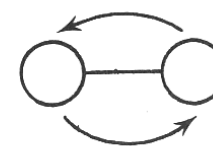
- ◆ photoelectron from core orbital via shape resonance
- ◆ resonant Auger emission processes

電子・分子衝突現象の基礎

原子・分子の励起状態



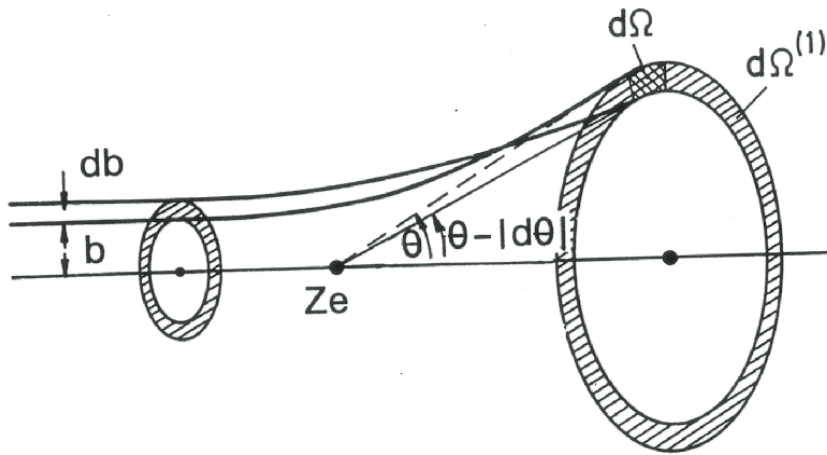
(a) 内部励起状態



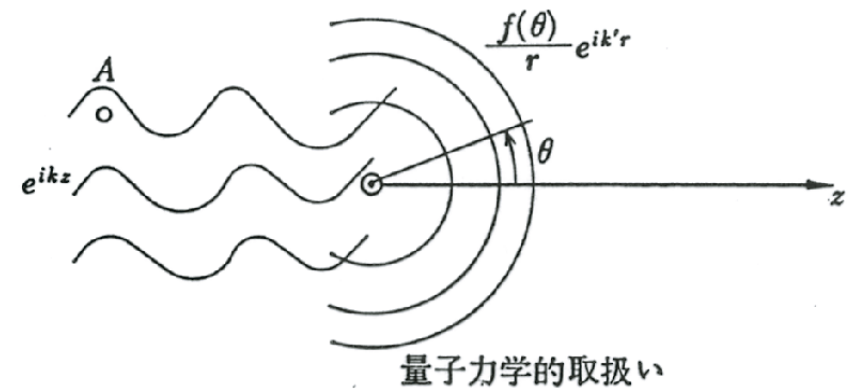
(b) 分子の状態

電子・分子衝突現象の基礎

衝突断面積の定義



電子散乱の様式



$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

$$V = 1\text{eV} \rightarrow \sim 12\text{\AA}$$

電子・分子衝突現象の基礎

部分波近似

$$\Psi \rightarrow e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ik'r}$$

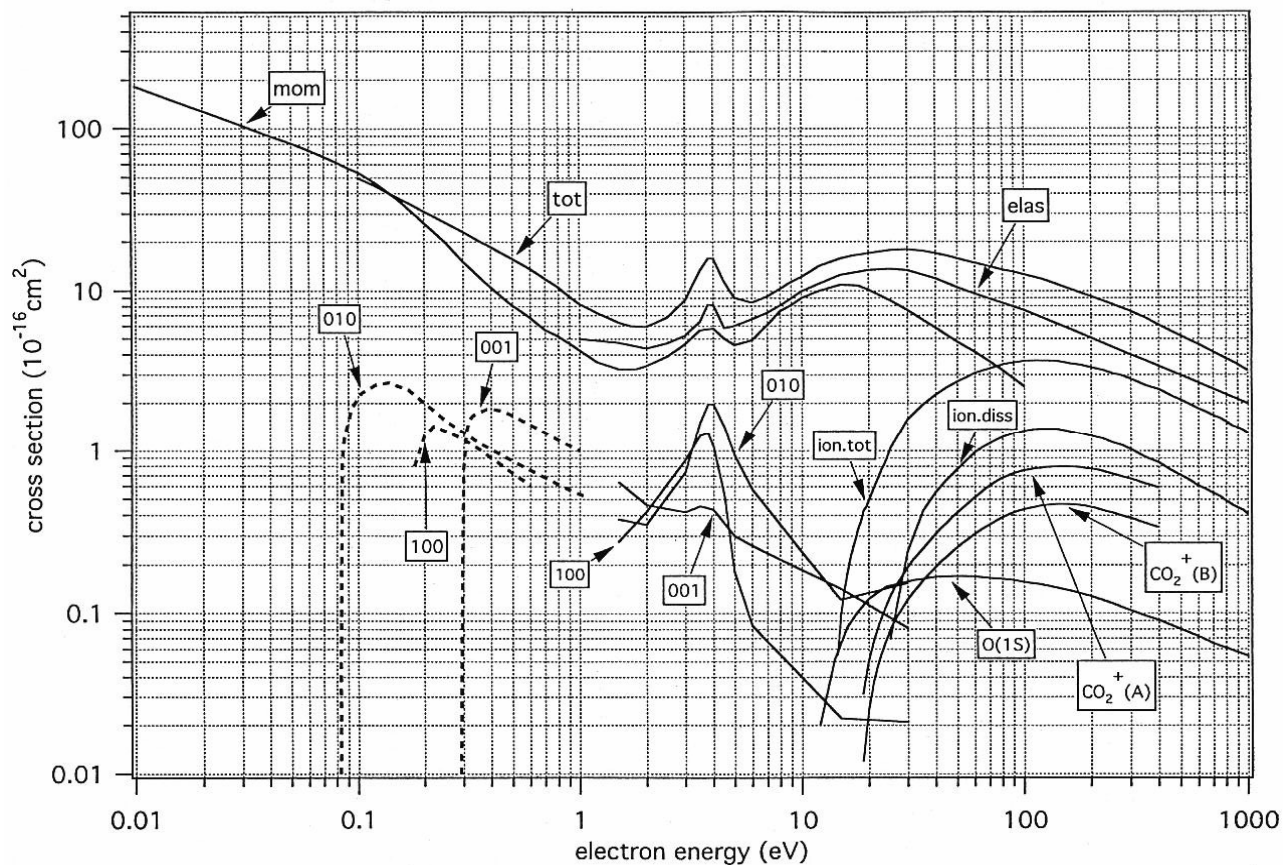
$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) p_l(\cos\theta)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta$$

電子衝突エネルギーと衝突断面積の全様

CO₂の電子衝突断面積



分子の電子衝突励起断面積実験例の紹介

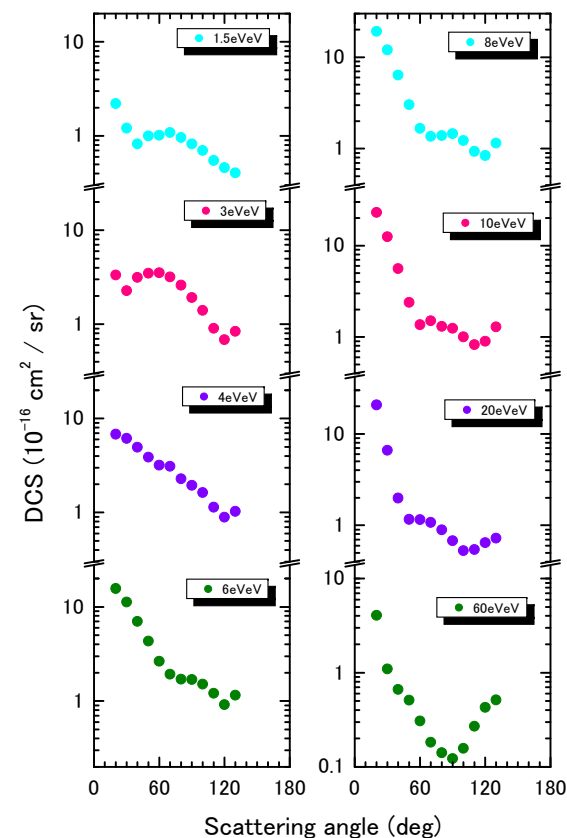
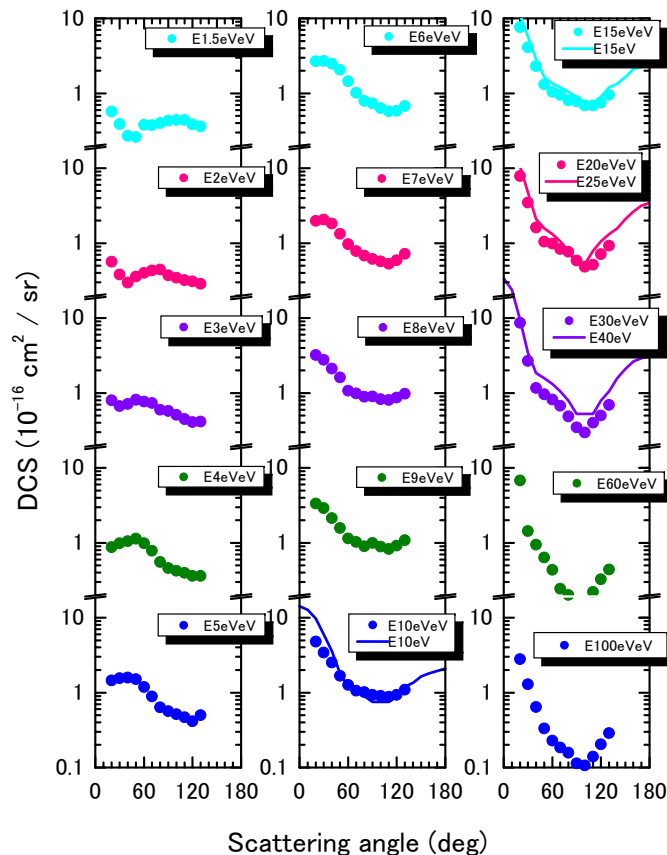
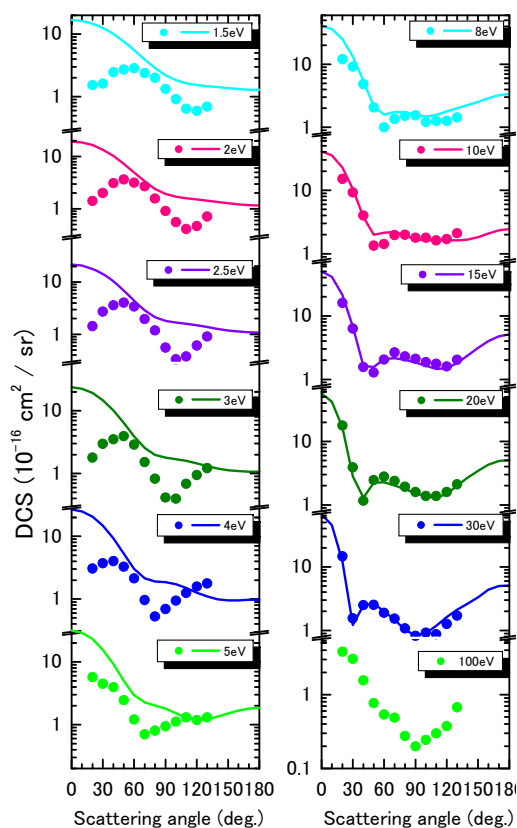
弾性散乱断面積の散乱角度依存性

振動励起断面積と共鳴状態

電子付着と負イオン生成

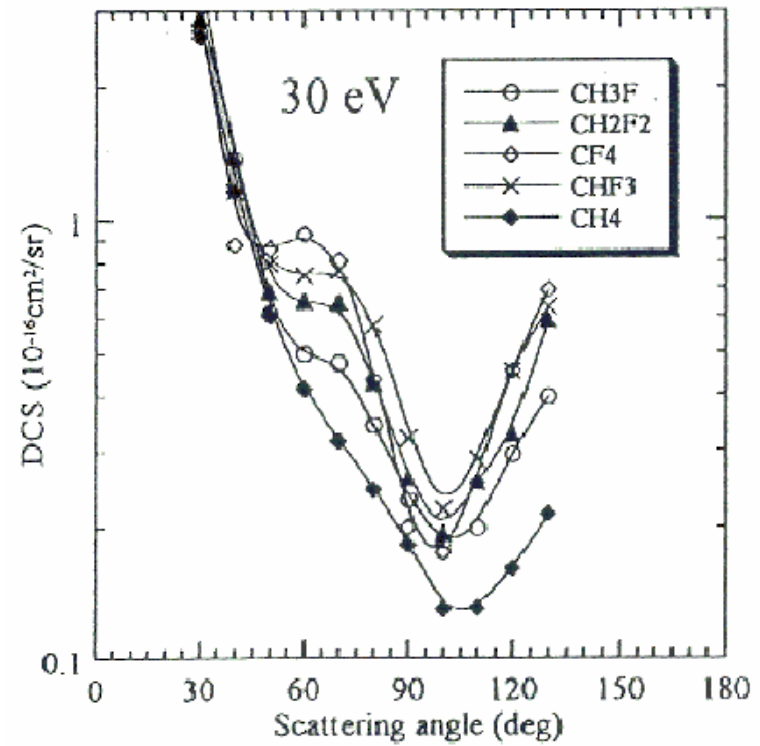
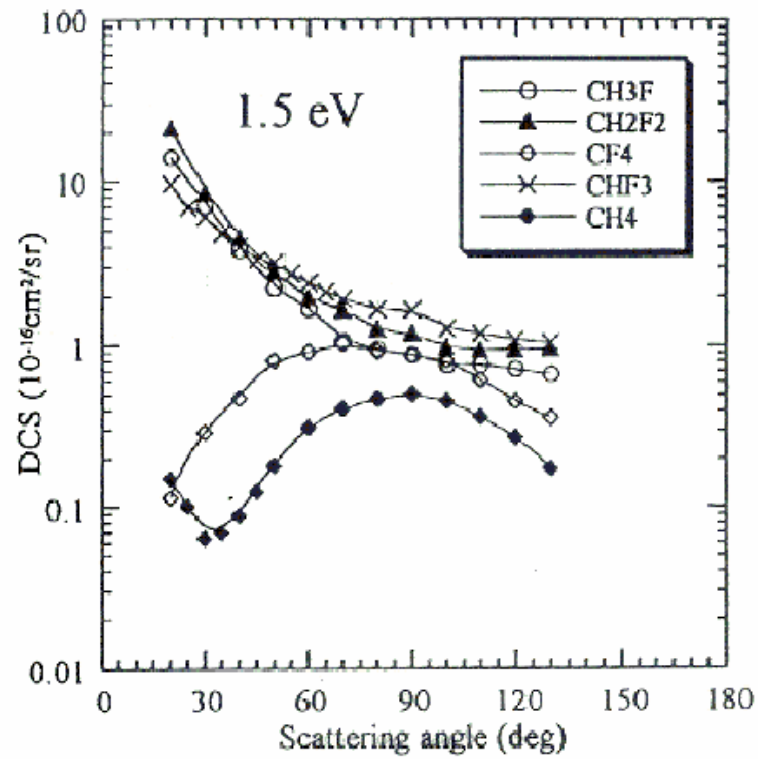
電子励起状態と分子の解離

弾性散乱の散乱角度依存性



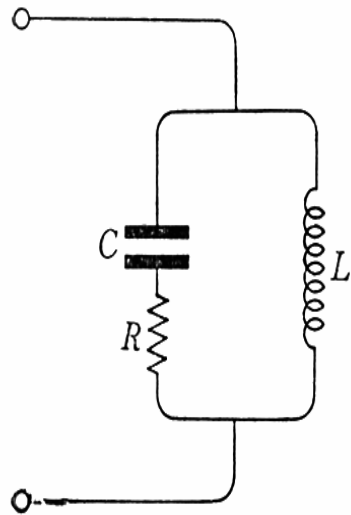
DCS gives momentum and integral cross section at each impact energy.

双極子モーメントによる効果



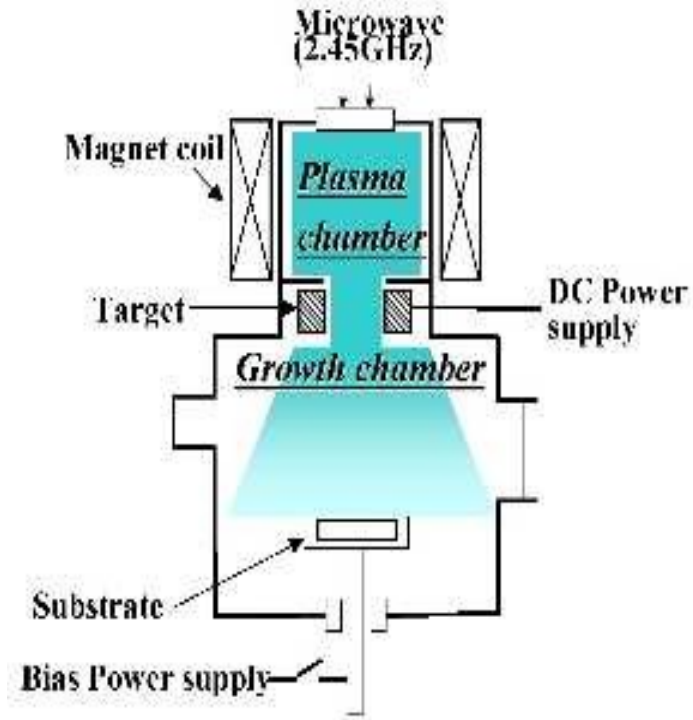
共鳴狀態

$$U \propto \frac{1}{(\omega - \omega_R)^2 + (\gamma/2)^2}$$



LCR resonant circuit

Electron Cyclotron Resonance



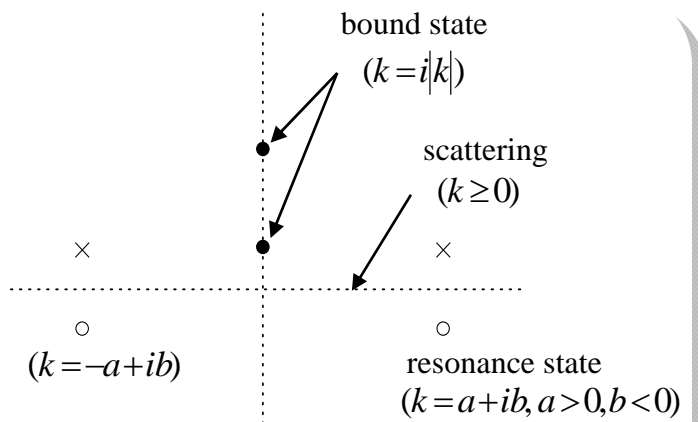
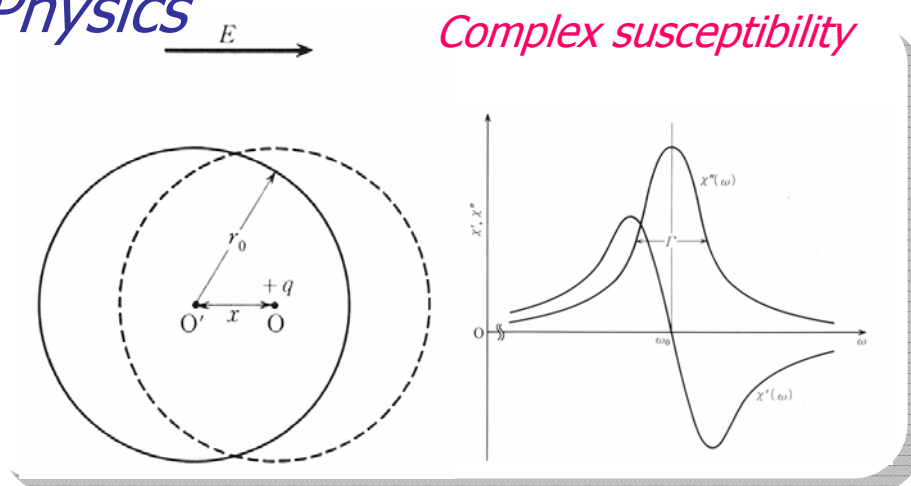
$$\omega_R = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{ce} + \left(\omega_{ce}^2 + 4\omega_{pe}^2 \right)^{1/2} \right\}$$

ミクロの世界に現れる共鳴状態

showing up everywhere in Physics



Δ resonance



Resonance Scattering described on Complex K- plane

Photon:

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad P = \epsilon_0 \chi E$$

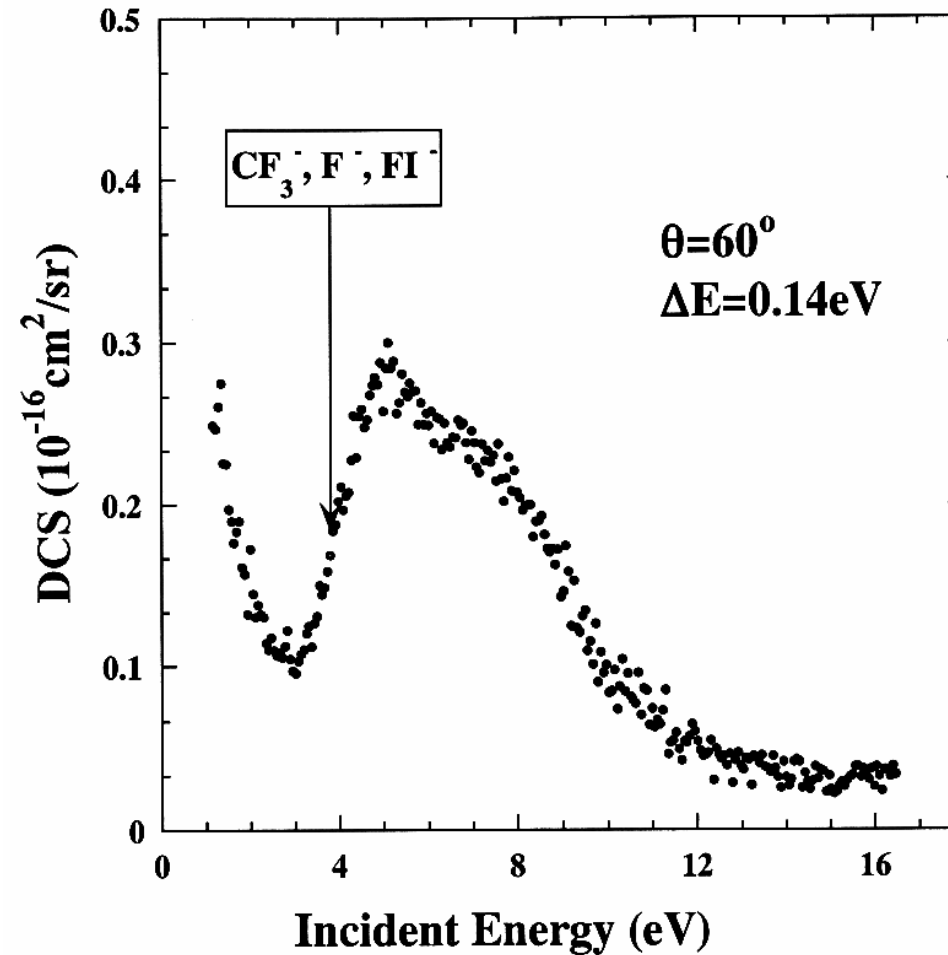
$$\chi'' \approx \frac{q^2 N}{m \epsilon_0 \omega_0} \frac{\Gamma/2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\Gamma/2)}$$

Electron:

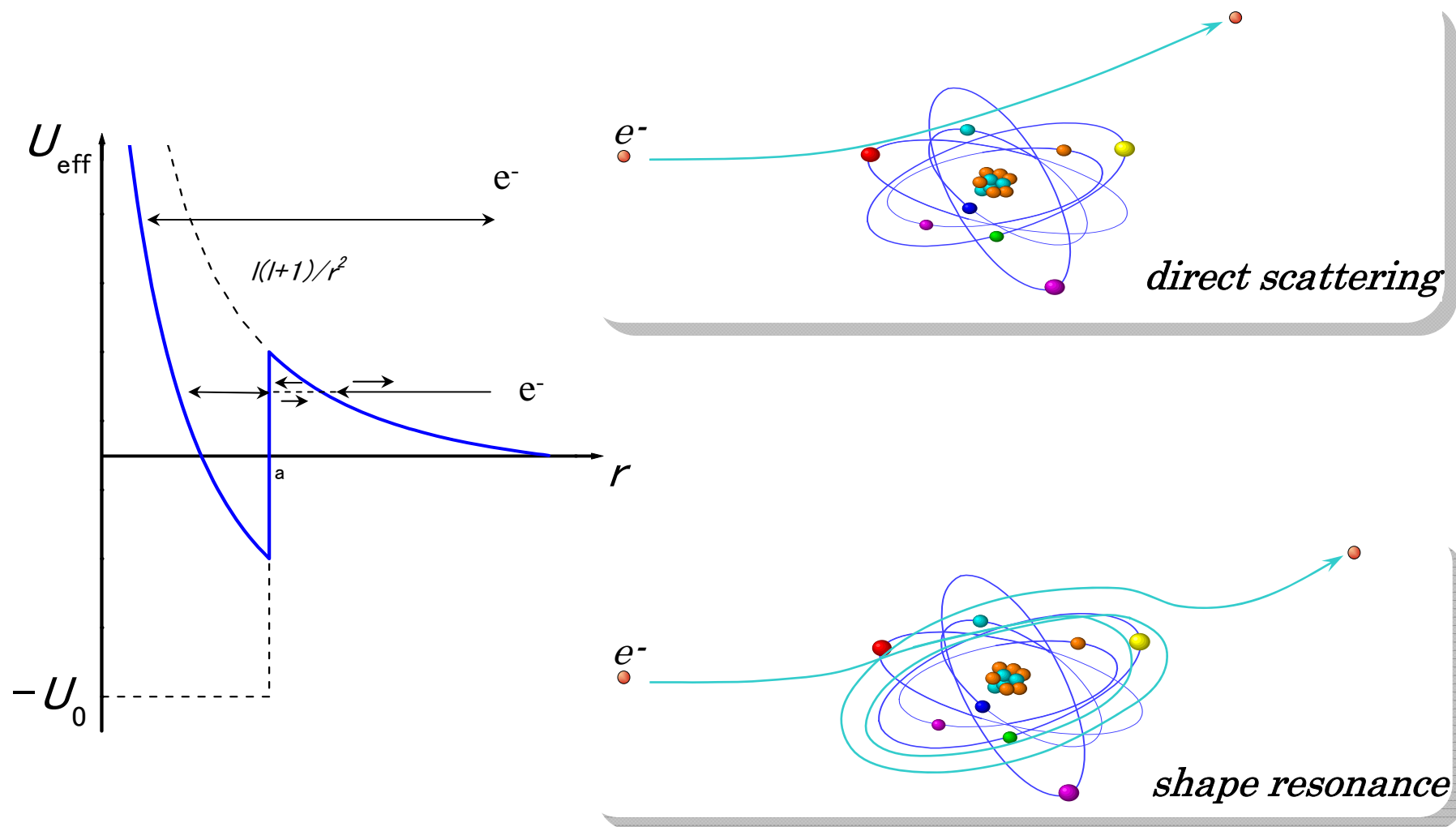
$$\sigma(E) \cong \frac{4\pi(2l+1)}{2mE/\hbar^2} \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

$(E \cong E_0, \Gamma \ll E_0)$ Breit-Wigner eq.

CF₃I 分子の振動励起と共鳴状態

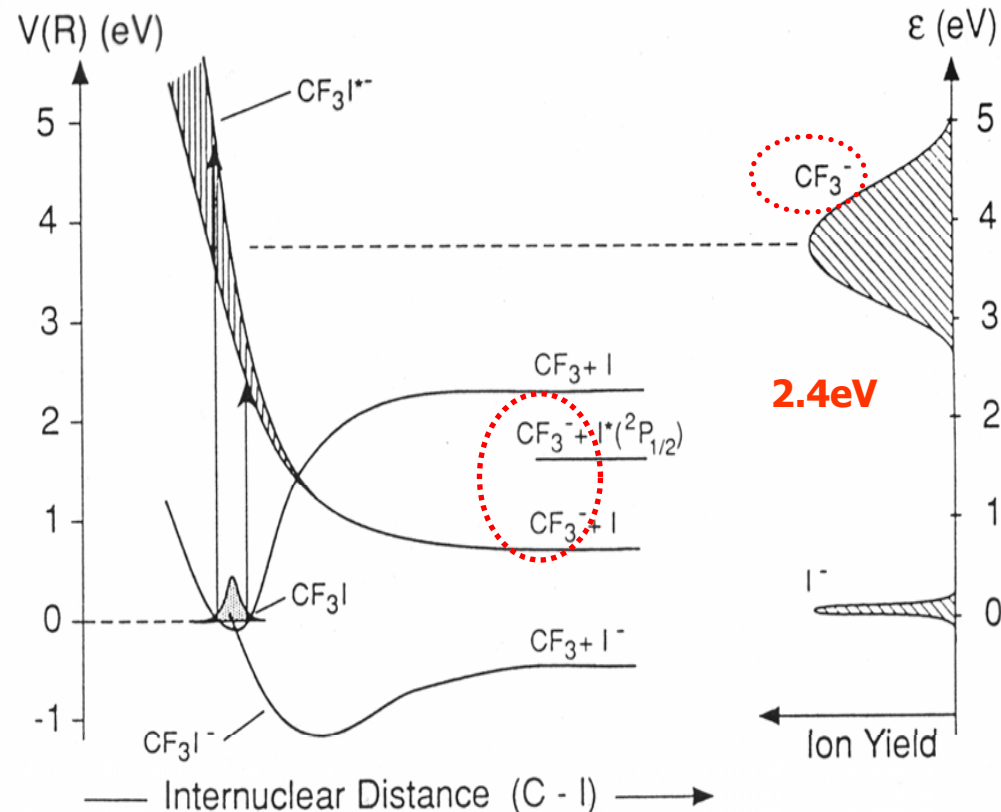
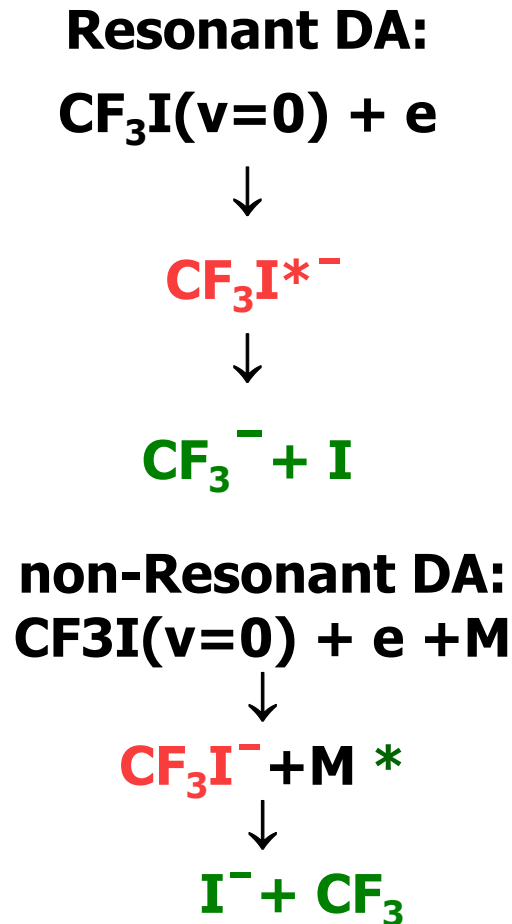


形状共鳴の生成機構



負イオン生成と共鳴状態

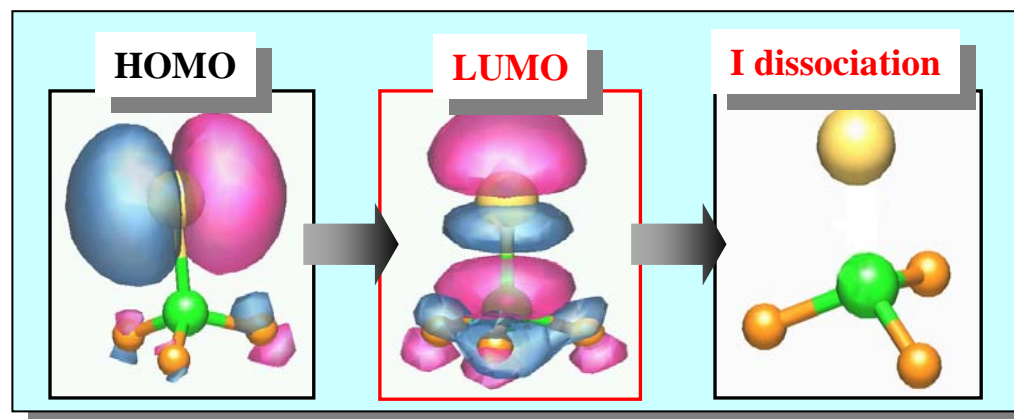
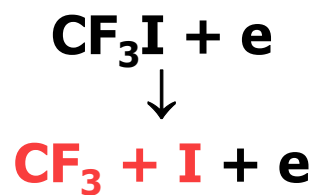
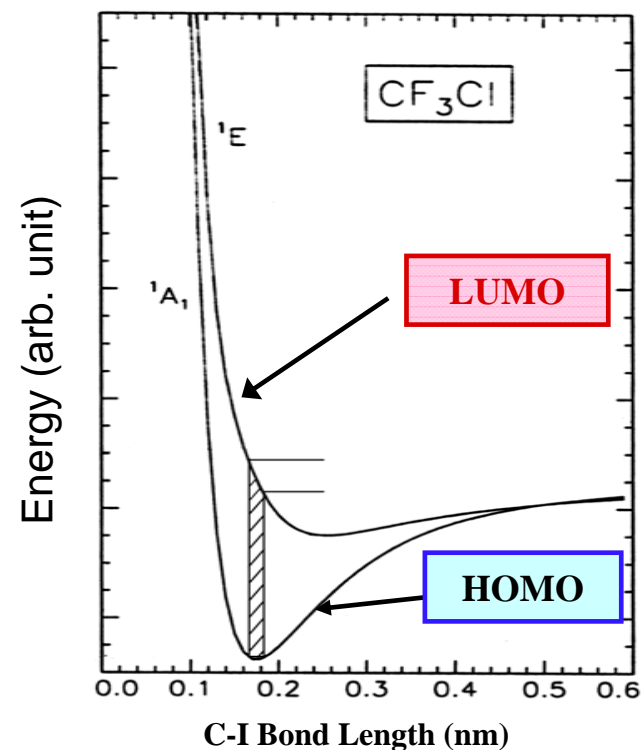
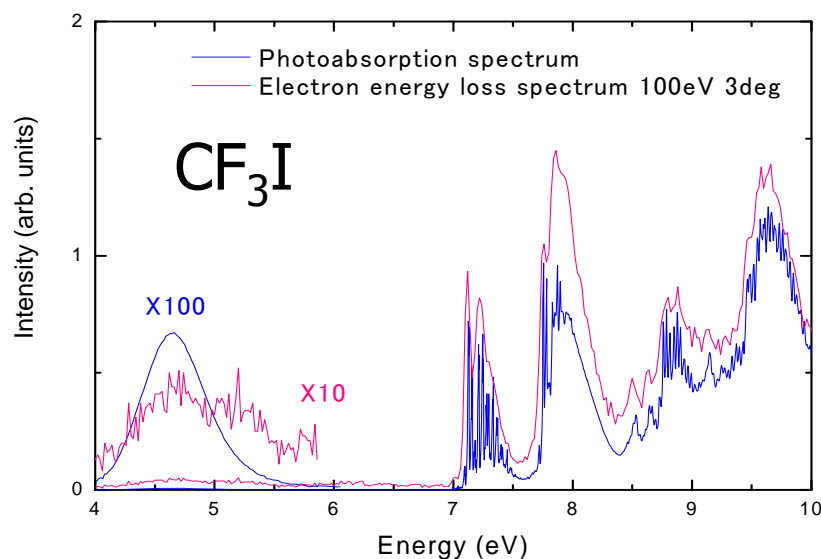
through Dissociative attachment via repulsive state



Schematic potential energy curves for the electronic states of CF_3I and CF_3I^- relevant in electron attachment.

from O. Illenberger

CF₃I分子の電子励起状態と解離過程



プラズマ・プロセッシング

環境問題

共生と調和

原子・分子過程科学

グリーンケミストリー

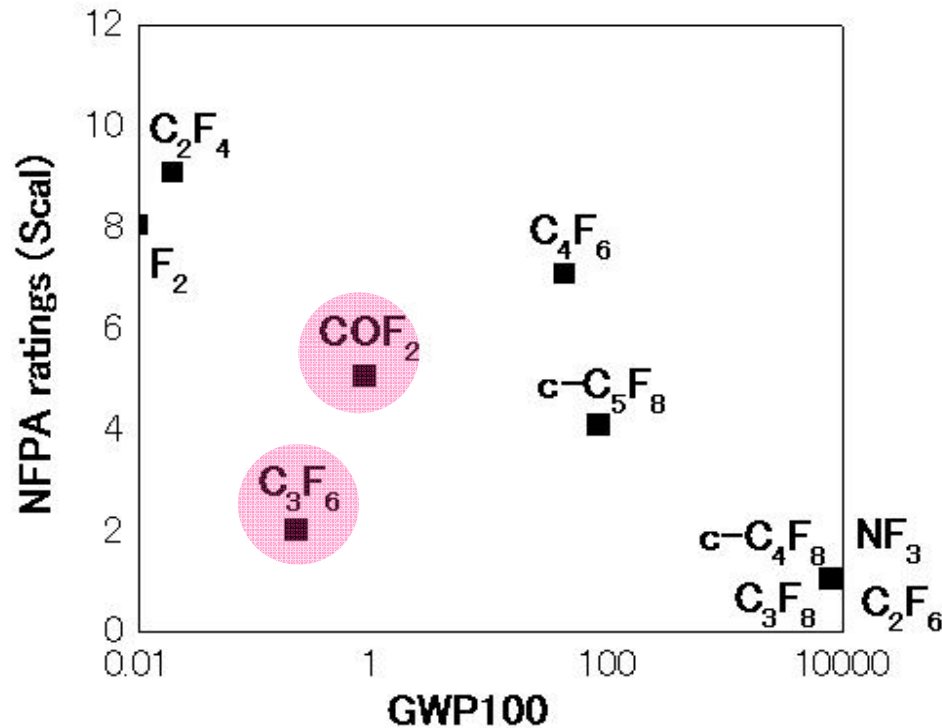
In parallel with new trends in the processing, **more ecologically friendly processing technology** is demanded:

1. High-performance etching of SiO_2 at high efficiency with *small amounts of PFC* gases
2. **Etching alternative gases** for SiO_2 with *low GWP* values
3. **Alternative cleaning gases** for electronic devices with *low GWP* values

Along this direction, COF_2 and C_3F_6 are developed

代替ガス

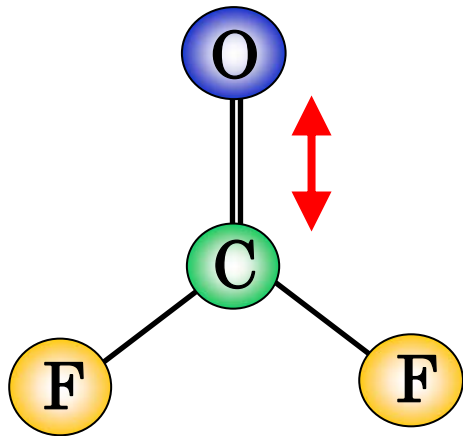
compared with feed gases commonly used



GWP: Global Warming Potential

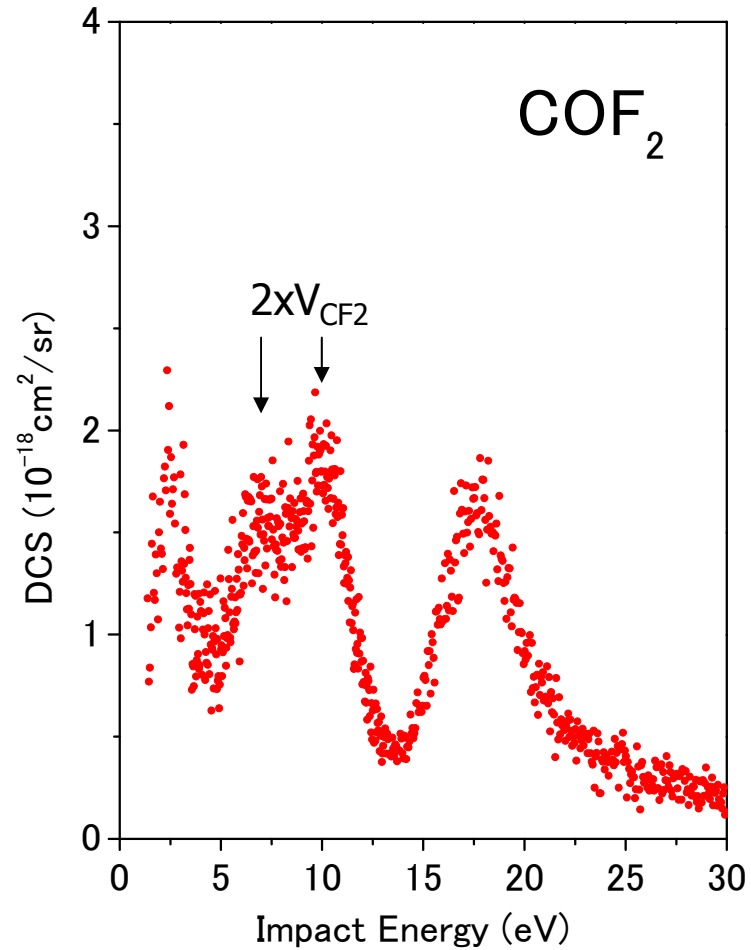
NFPA: National Fire Protection Association

COF₂ 振動励起と共鳴状態

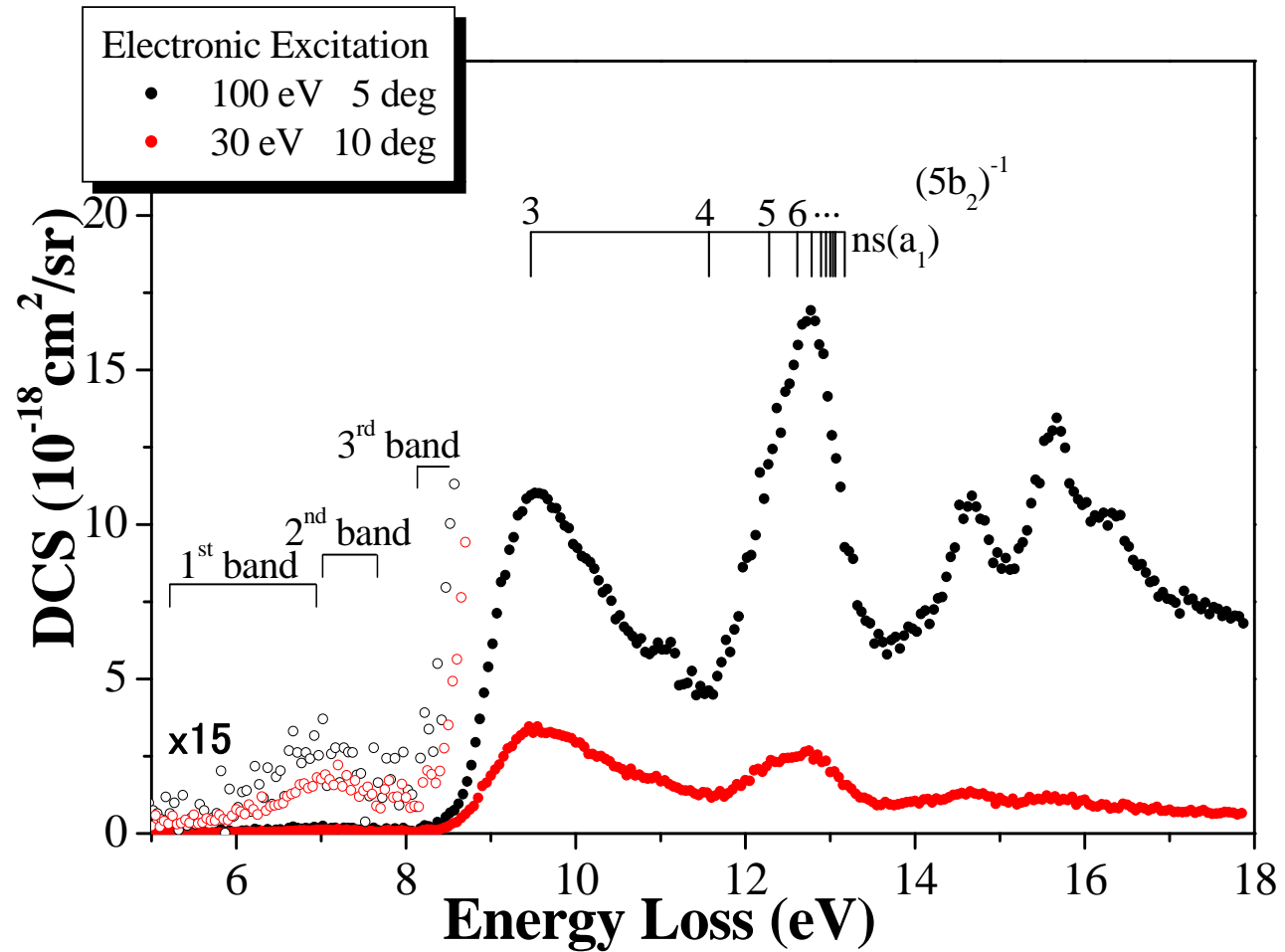


No negative ion data available

Resonant DA?



COF₂ 電子励起状態と解離過程



ITER (*International Thermonuclear Reactor*)
*agreed in last June to be built in Cadarache,
France*

Data Needs for Atomic & Molecular Processes
wall interaction near Divertor:

1. Carbon impurities (H-C molecules) produced
by physical and chemical sputtering:



2. Vibrationally excited (Hot) Molecules:

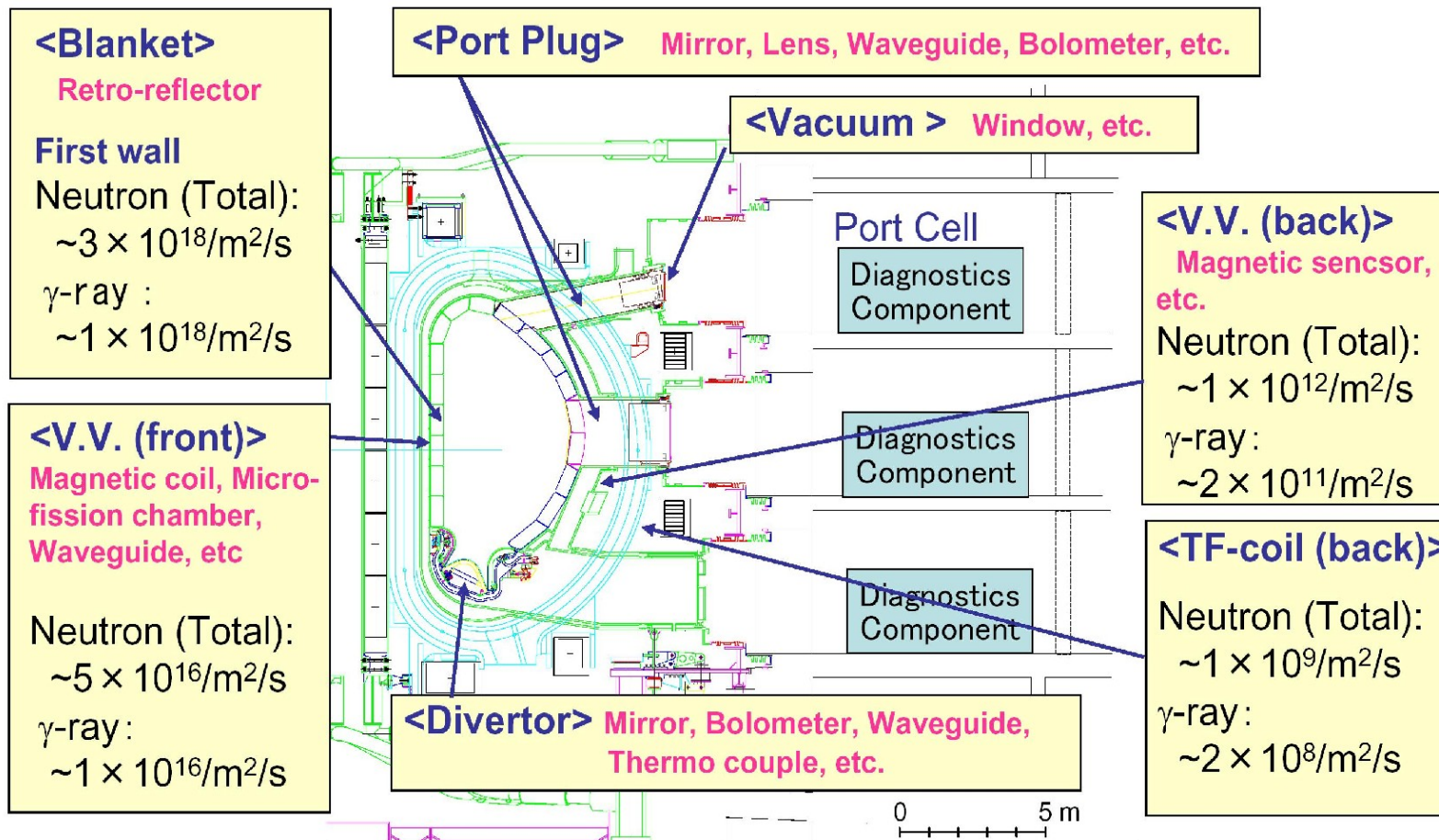




The Way to Fusion Energy

Environmental Condition

- **Diagnostics components, such as mirrors, magnetic coils etc, mounted close to the plasma will experience higher levels of radiation due to neutron, gamma ray and/or particle irradiations than in present devices.**



炭化水素分子 ダイバーター近傍でのインプュリティー

non-emissive

Neutral Radical Detection from CH₄

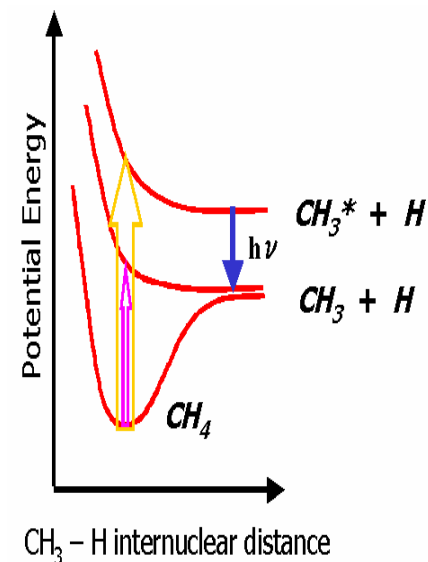
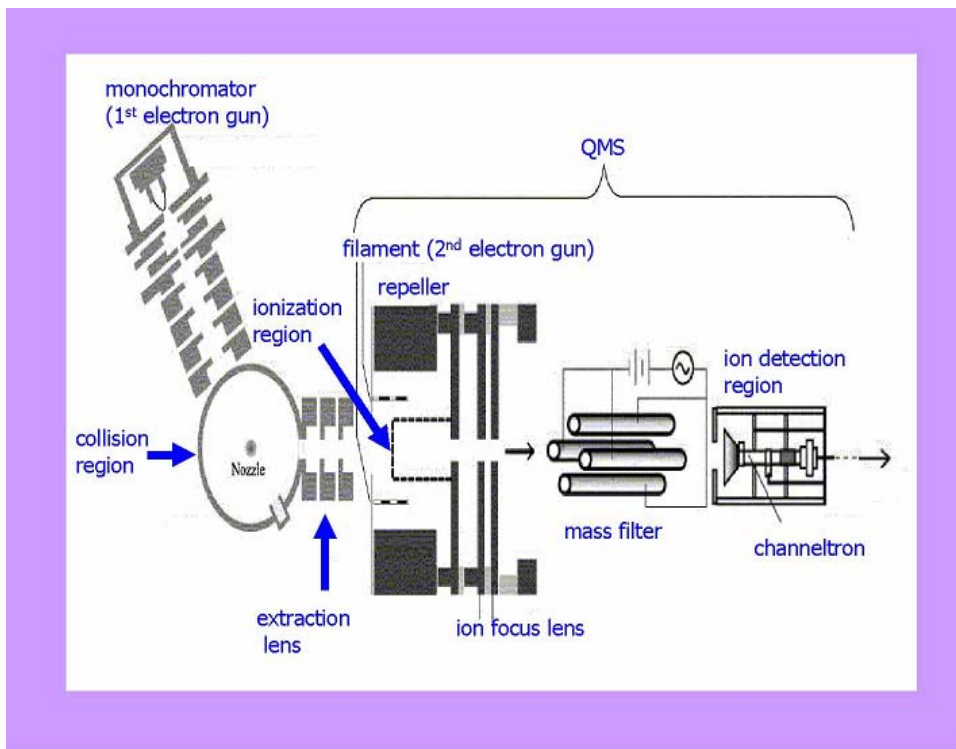
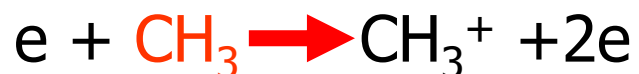
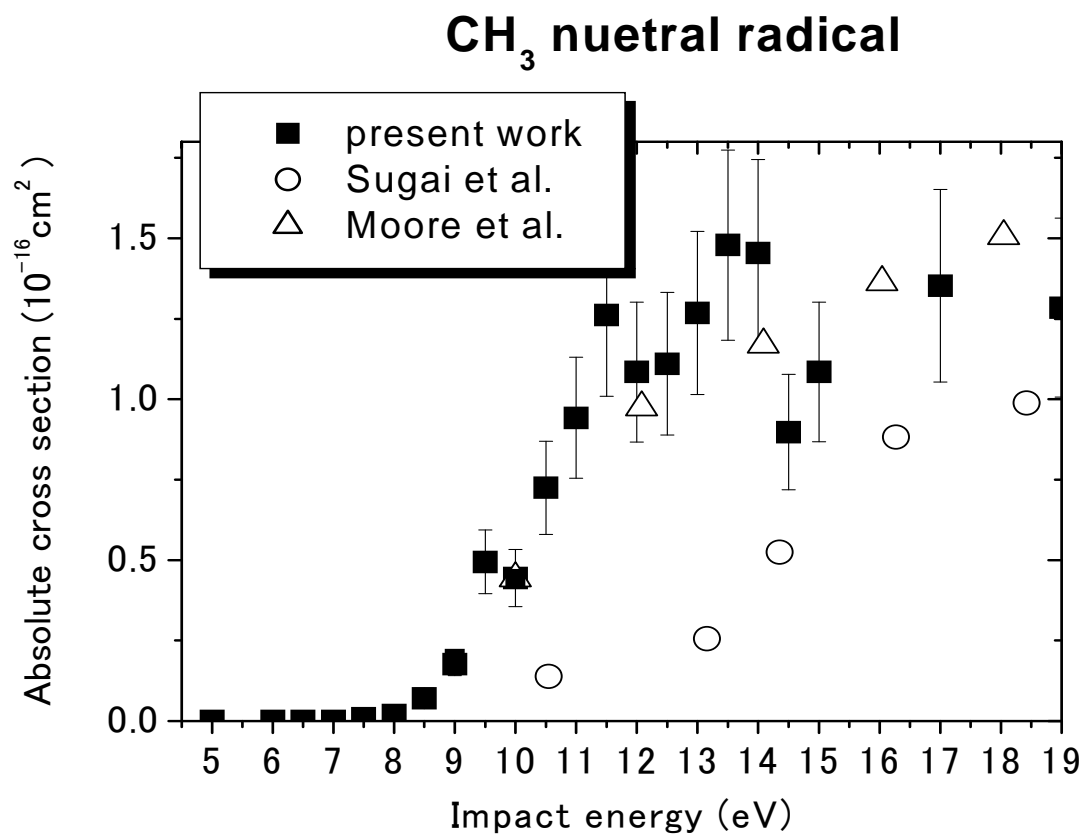


Table 1. Ionization thresholds

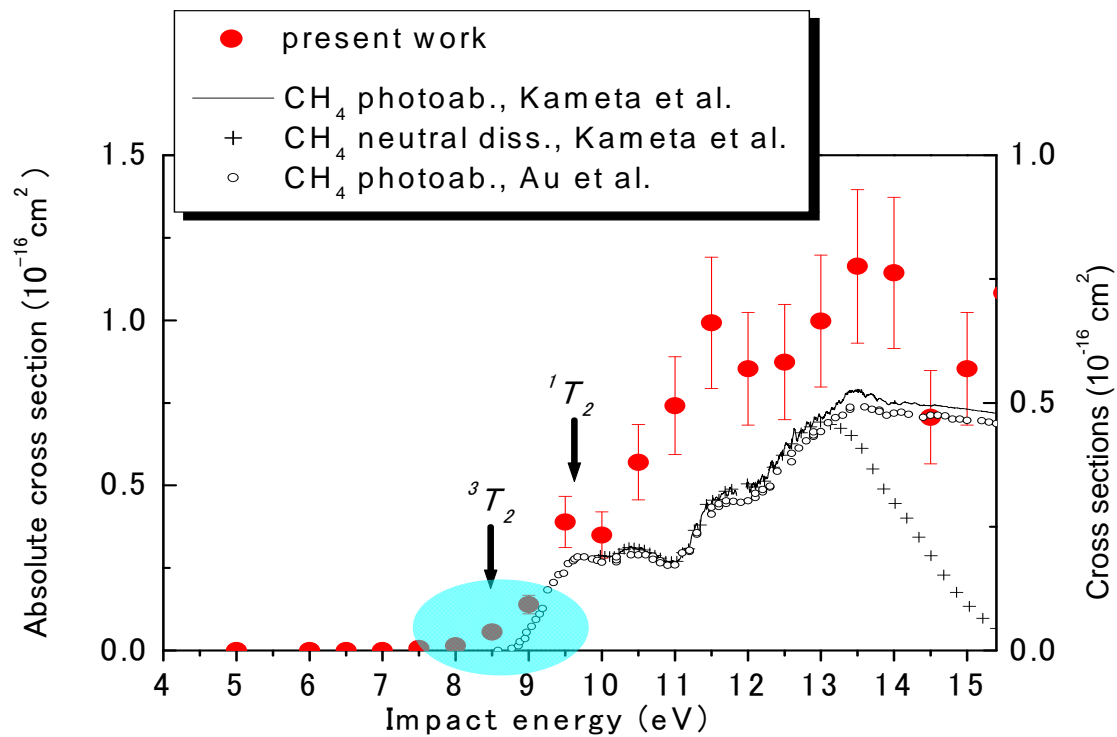
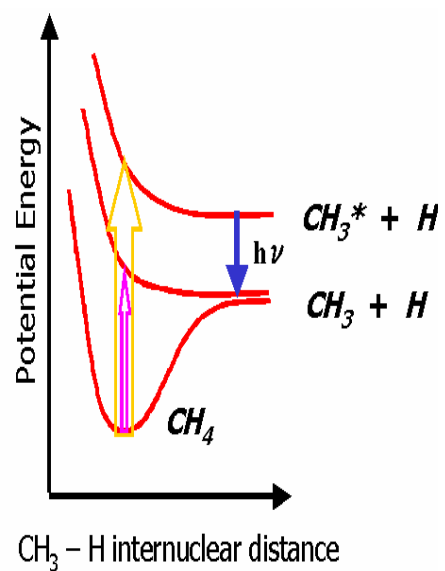
| Parent neutral | CH ₄ ⁺ | CH ₃ ⁺ | CH ₂ ⁺ | CH ⁺ | C ⁺ |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|
| CH ₄ | 12.6 | 14.3 | 15.1 | 22.2 | 25 |
| CH ₃ | | 9.8 | 15.1 | 17.7 | 25 |
| CH ₂ | | | 10.3 | 17.4 | 20.2 |
| CH | | | | 13.0 | 20.3 |
| C | | | | | 16.8 |



CH₃ラジカルデータの比較



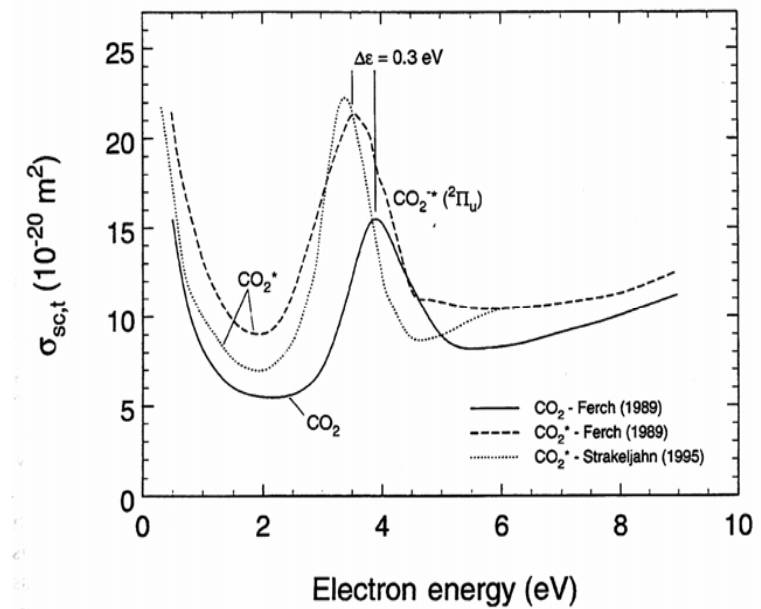
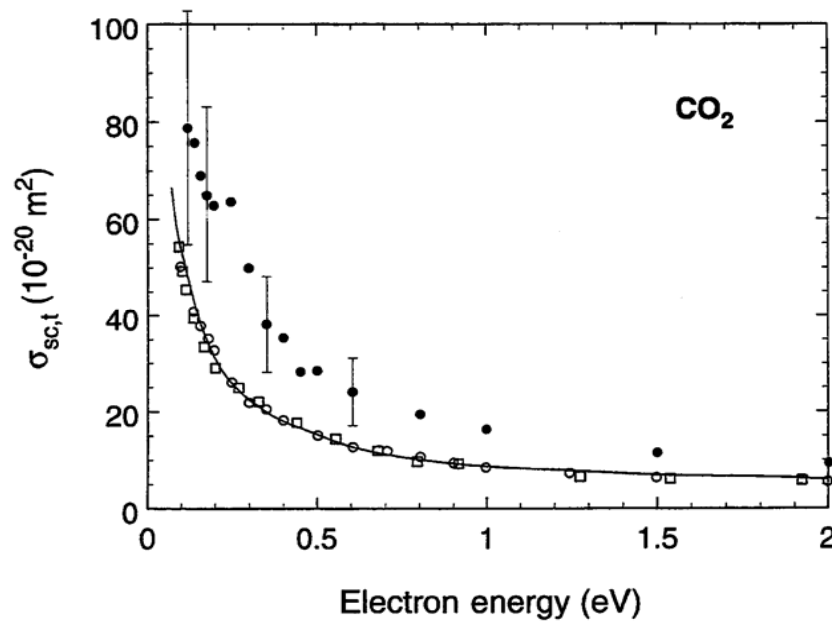
光学吸収スペクトルとの比較



K. Kameta, N. Kouchi, M. Ukai, Y. Hatano
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **123**, 225 (2002)

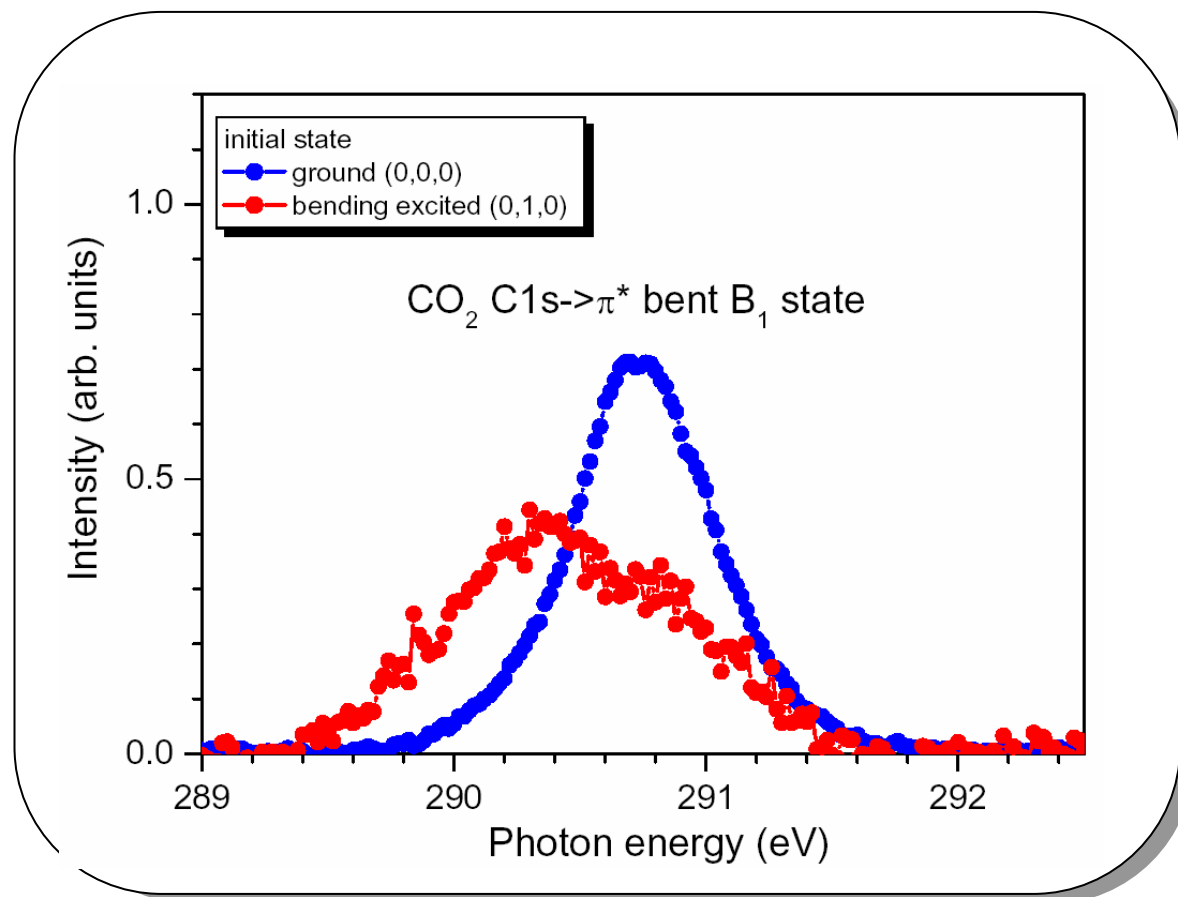
振動励起分子の電子衝突実験

hot CO₂ by electron collision



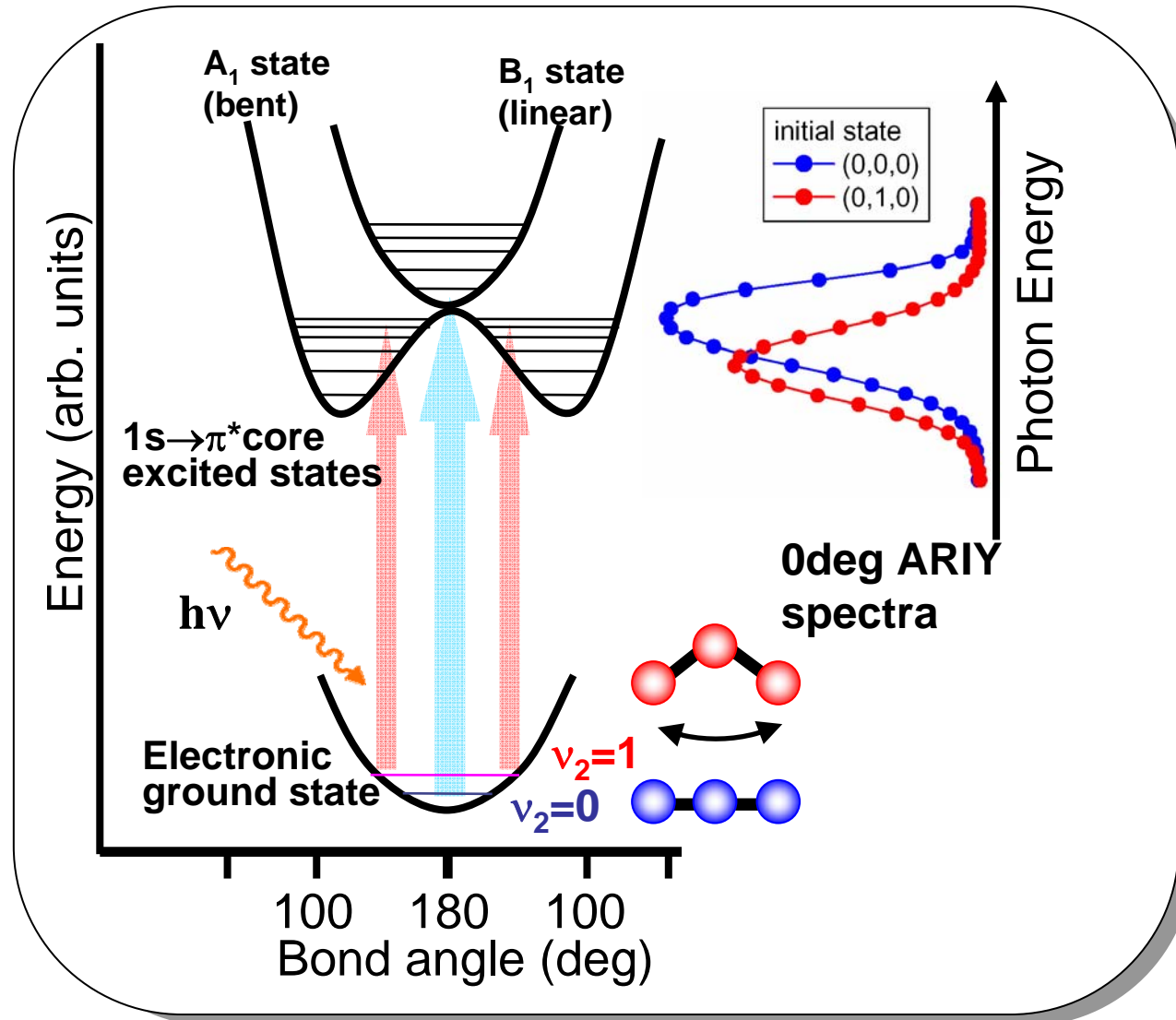
hot-CO₂ の角度分解全イオン収量スペクトル

C1s- π resonance by inner shell ionization



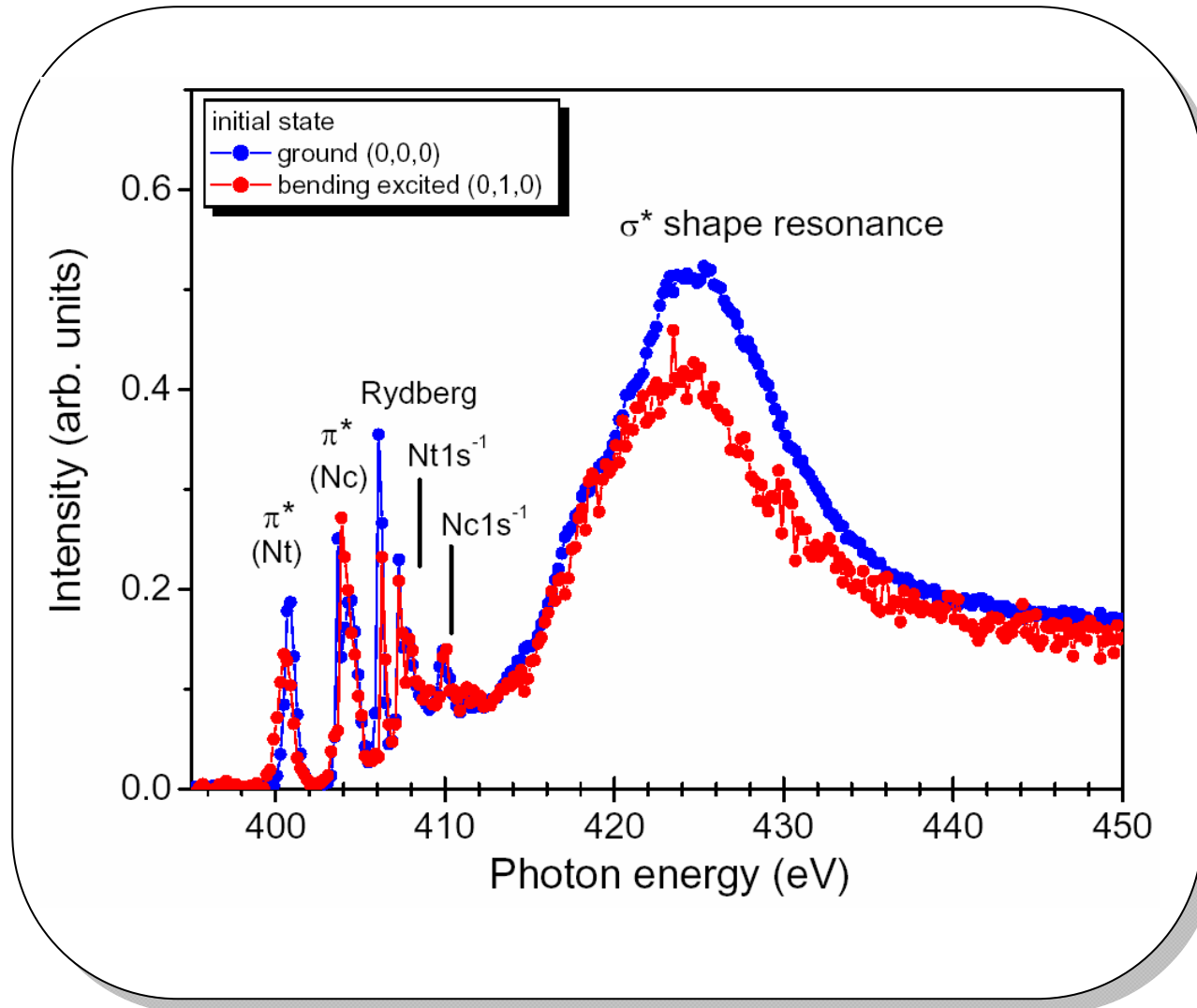
放射光実験 : hot Molecules

CO₂: Molecular Properties



hot-N₂O の角度分解全イオン収量スペクトル

σ*shape resonance in the continuum region



最近の電子衝突実験の傾向

Two ways on fundamental and applied aspects

Ultra-low impact energy collision

Very high resolution spectroscopy

Electron-driven processes and the applications

Bio-molecular targets

Device- processing plasma

Nuclear-fusion technology (ITER)

レーザー光電子放出法

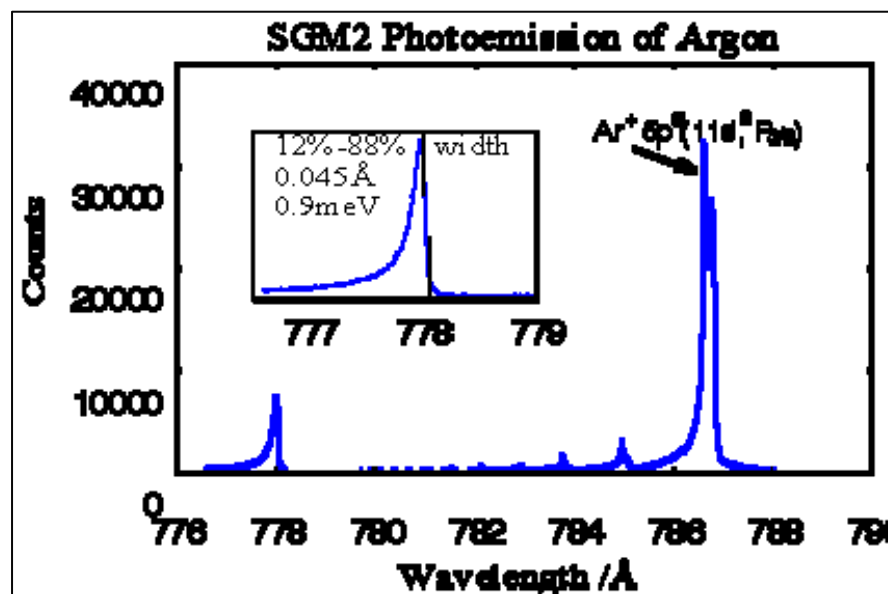
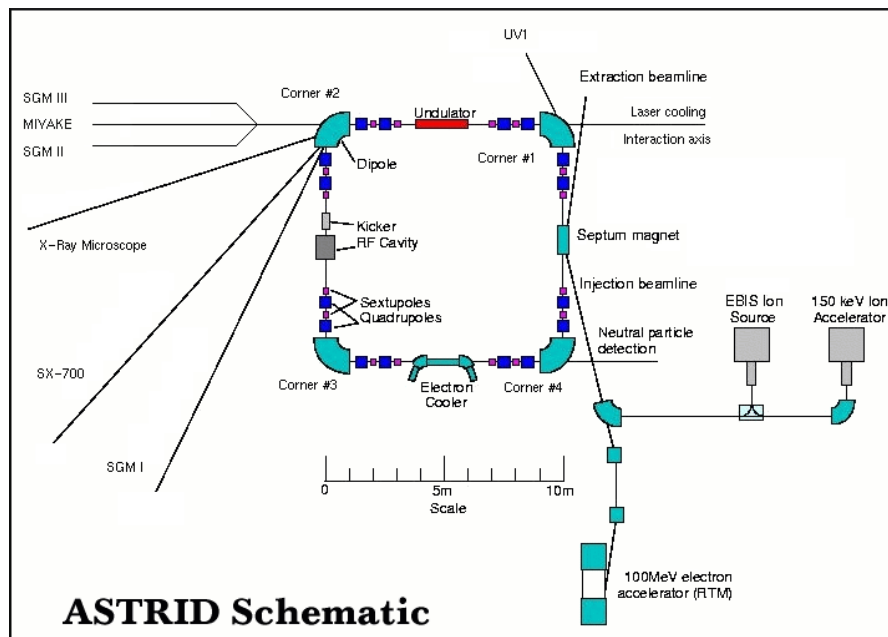
ASTRID SGM 2

Undulator beamline

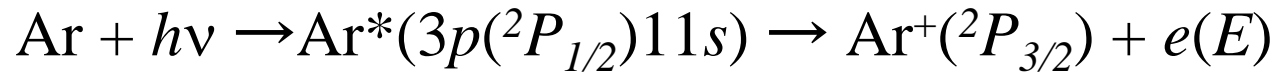
$$E = 12 - 40 \text{ eV}$$

$$E/\Delta E = 10000 - 20000$$

$$\text{Flux } 2 \times 10^{11} \text{ photons/sec}$$



超低エネルギー電子による全断面積測定装置



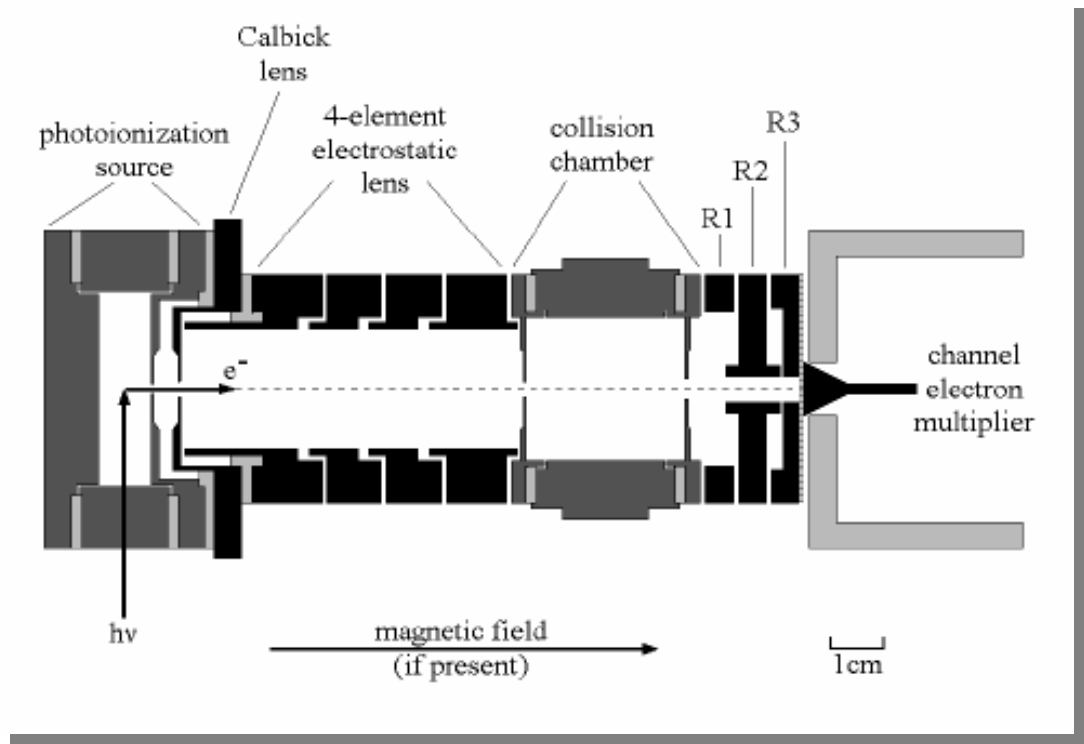
$$h\nu = 78.65 \text{ nm}$$

$$\Delta h\nu = 0.75 \text{ meV}$$

$$\tau = 6 \text{ meV}$$

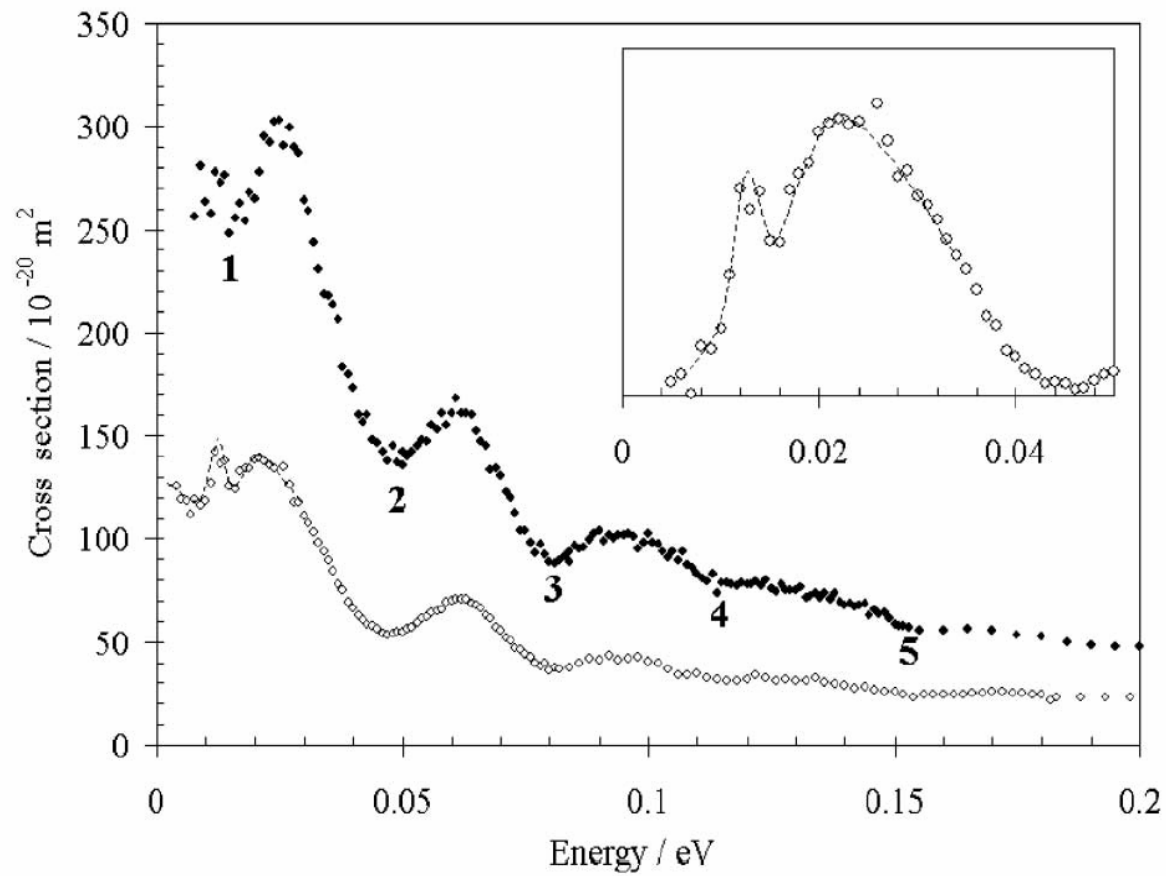
$$10 \text{ meV} < E < 2 \text{ eV}$$

$$\Delta E \sim 1.0 \text{ meV}$$



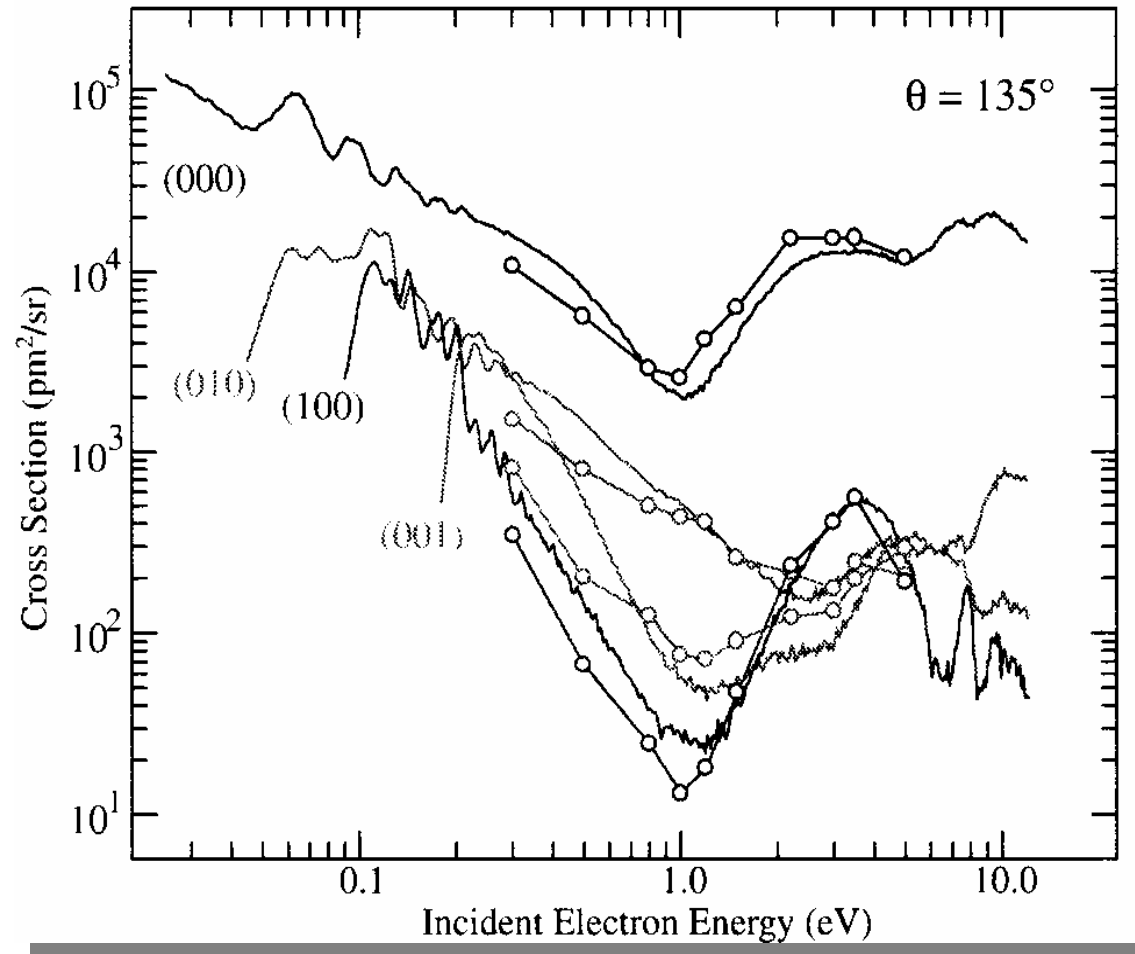
R. J. Gully *et al.*, *J. Phys.* **B** 31 (1998) 2735

CS₂分子の全段面積と共鳴構造

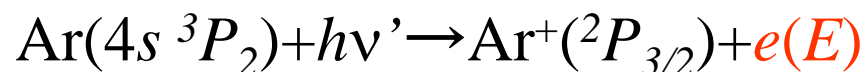
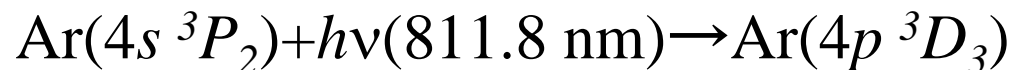


クロスビーム法の最近のデータとの比較

CS₂



レーザーによる高分解光電子放出法

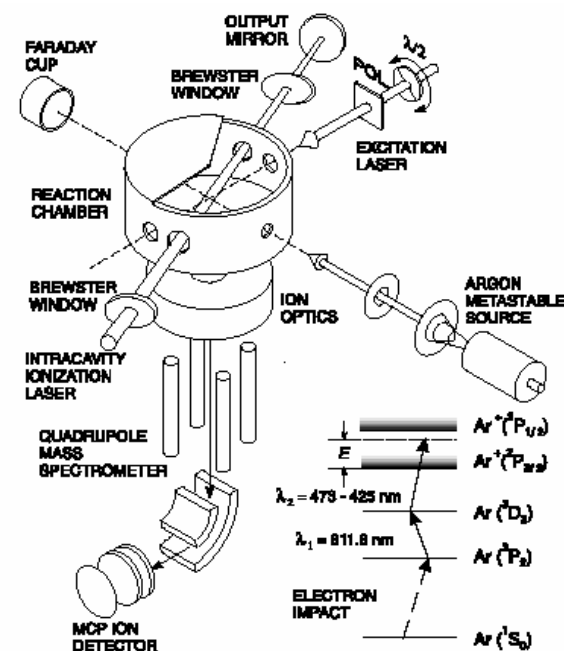


$$\Delta h\nu' = 0.05\text{ or }0.15\text{ meV}$$

$$0 < E < 230\text{ meV}$$

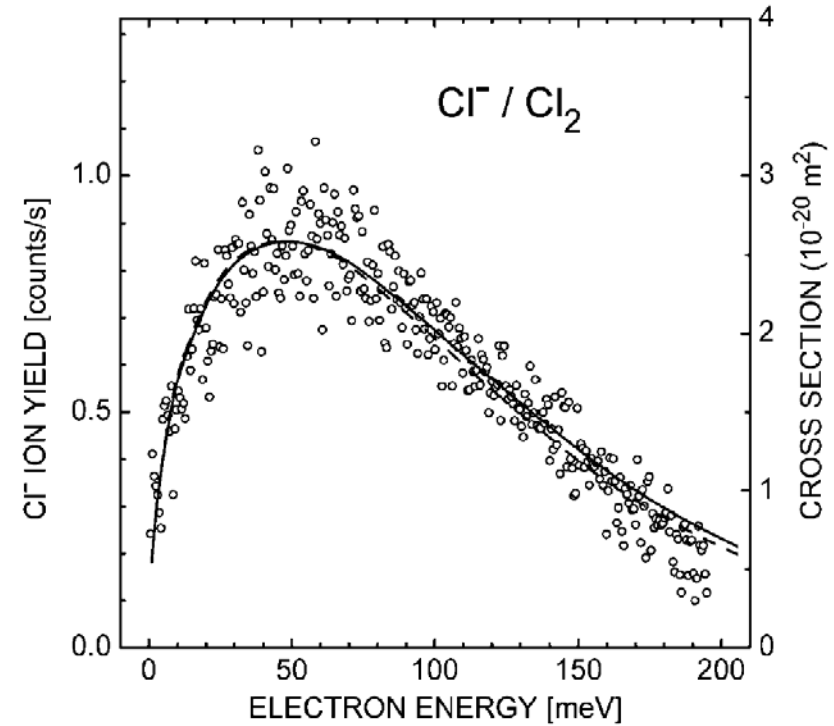
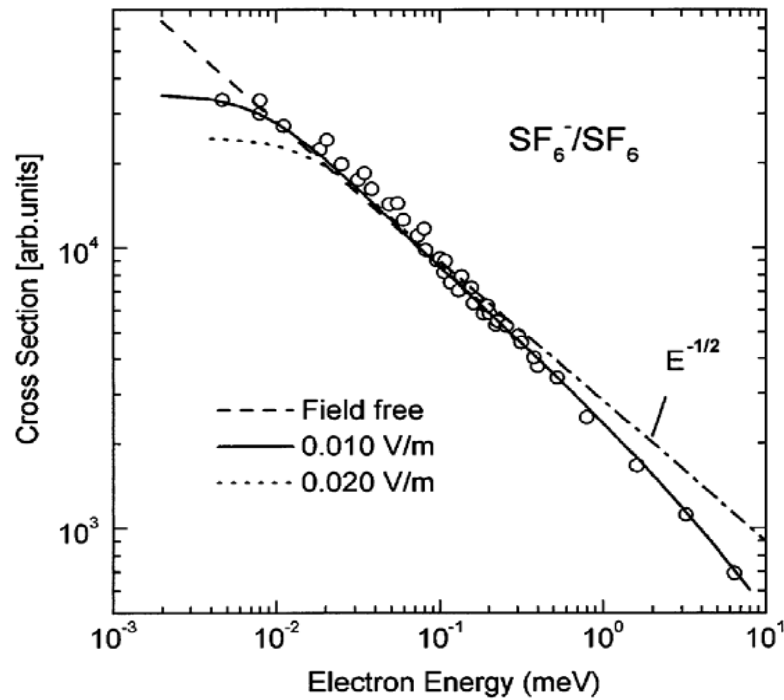
$$\Delta E \sim \Delta h\nu' + 0.06\sqrt{E} (\because \text{Doppler})$$

電子付着過程



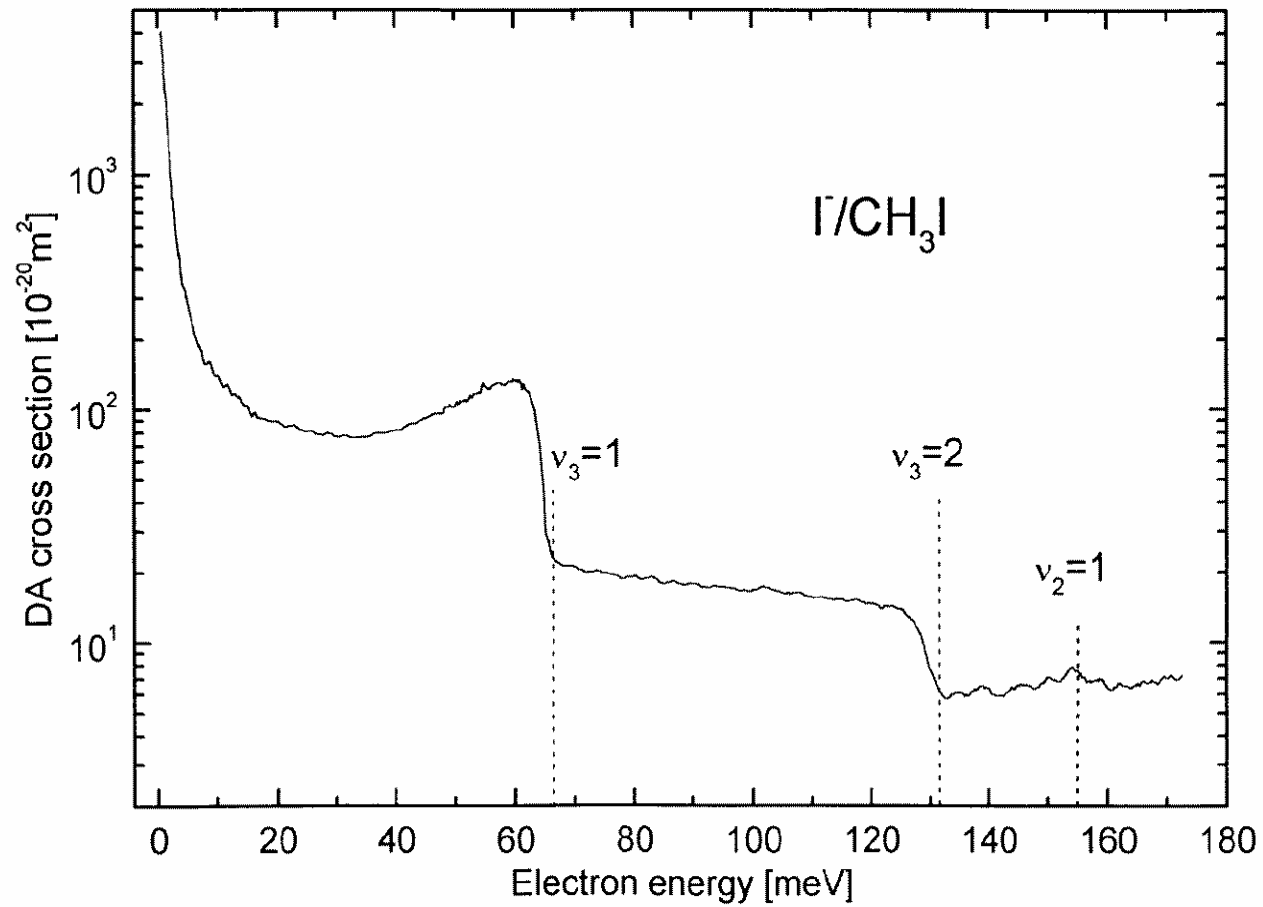
D. Klar *et al.*, Chem. Phys. Lett. **189** (1992) 448

超低エネルギー電子付着

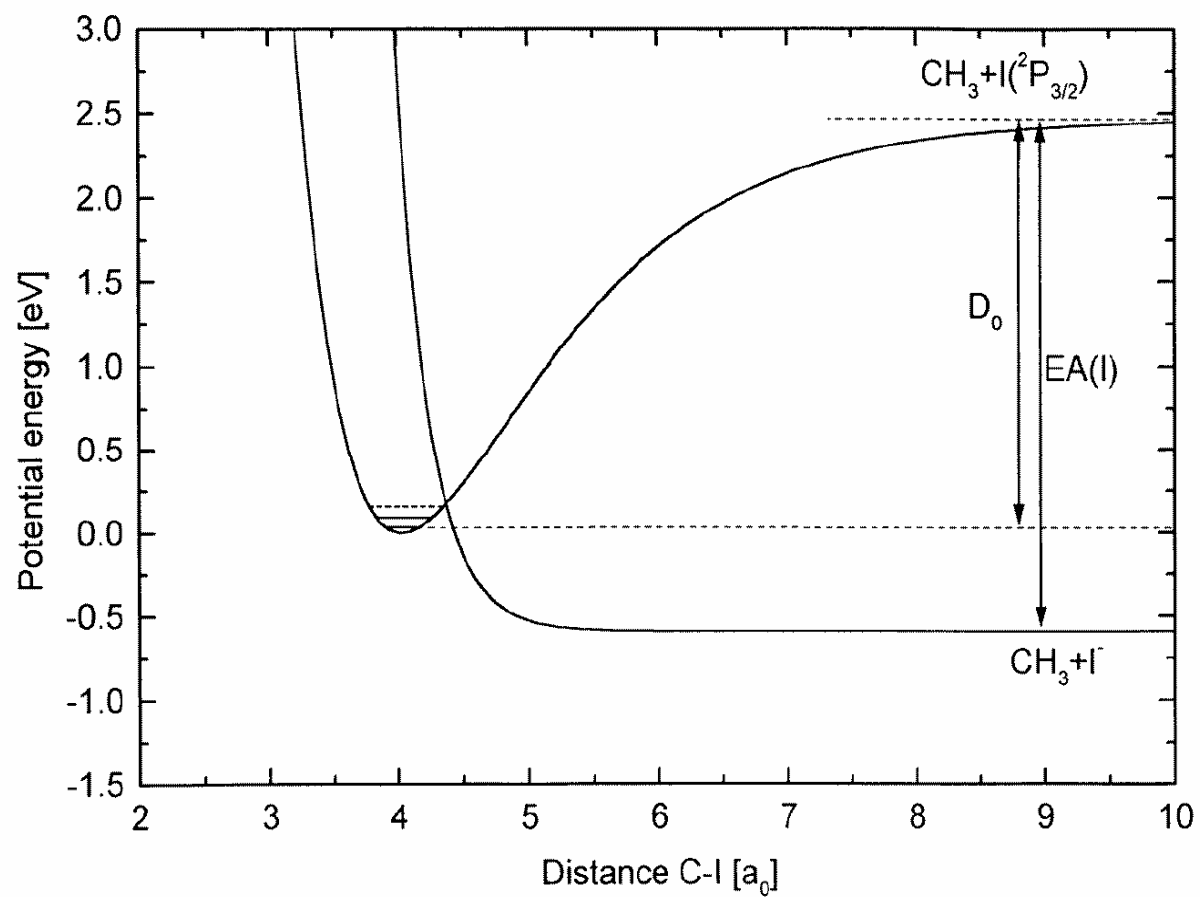


$$\sigma \propto (k^{l+(1/2)})^2 \propto E^{l+(1/2)} \quad (\text{Wigner threshold law})$$

分子の振動励起とFeschbach 共鳴



連続状態と束縛状態のカップリング



超低エネルギー電子の付着過程

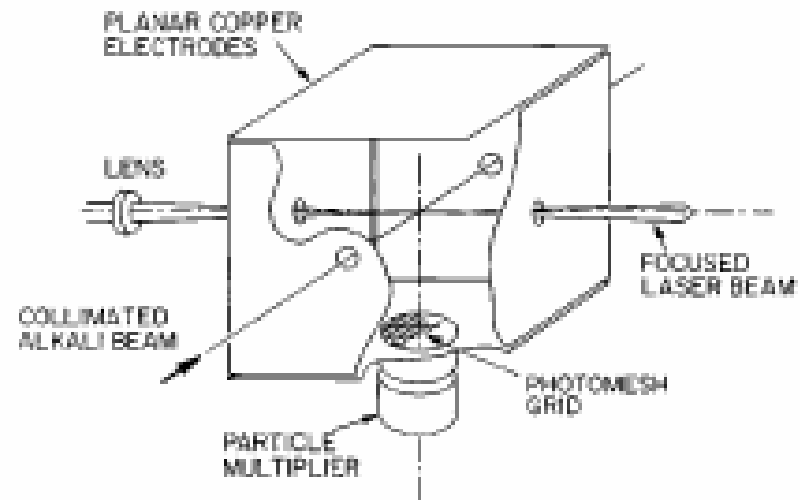
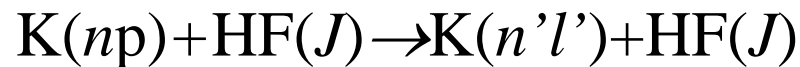
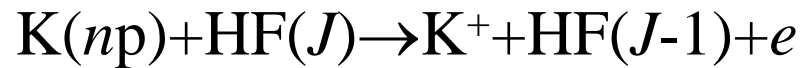
高リドベルグ原子状態を用いた方法 - リドベルグ状態にある原子の特性

| 主量子数 | $n = 1$ | $n = 10$ | $n = 100$ | $n = 1000$ |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ボア一半径 cm | 5.3×10^{-9} | 5.3×10^{-7} | 5.3×10^{-5} | 5.3×10^{-3} |
| 結合エネルギー eV | 13.6 | 0.136 | 1.36×10^{-3} | 13.6×10^{-6} |
| 軌道周期 s | 1.5×10^{-16} | 1.5×10^{-13} | 1.5×10^{-10} | 1.5×10^{-7} |
| 電離エネルギー閾値 $V \text{ cm}^{-1}$ | 3.2×10^8 | 3.2×10^4 | 3.2 | 3.2×10^{-4} |

高ドベルグ原子を用いた電子付着

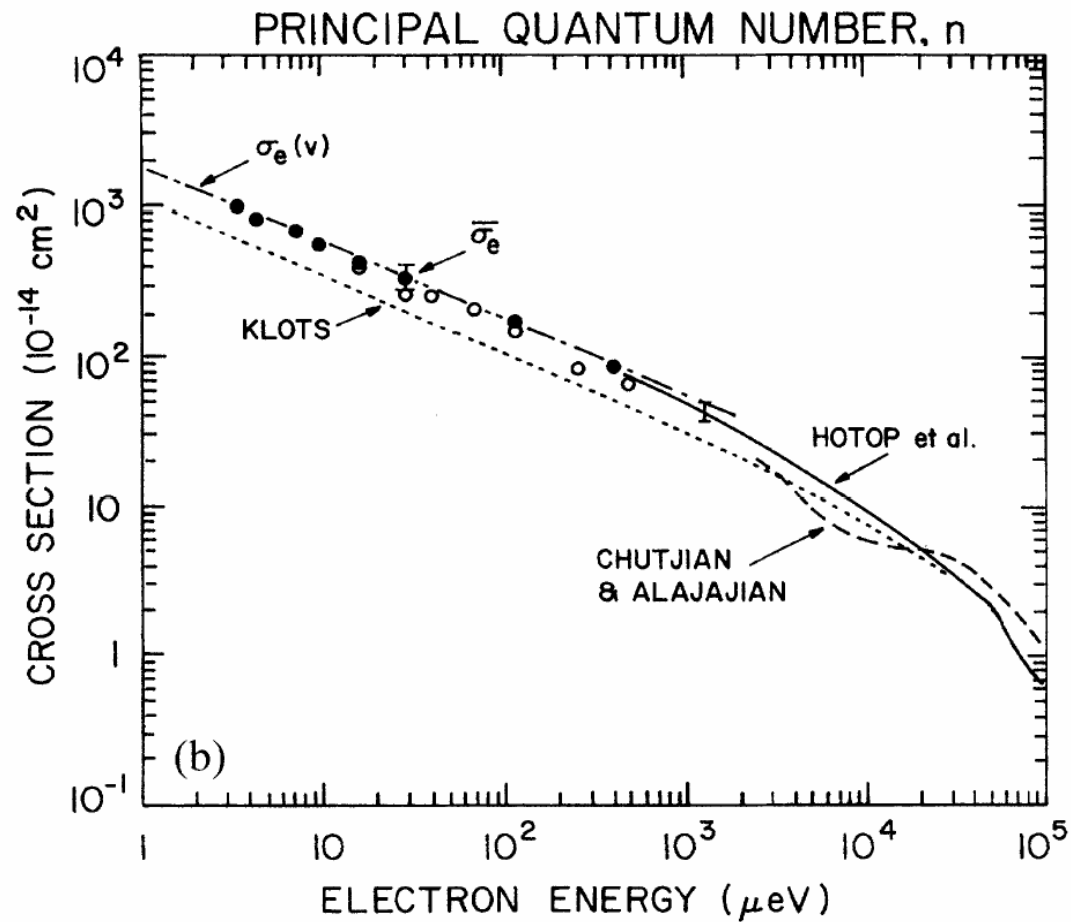
– Attachment and inelastic cross section

◆ Destruction rate constant of high n atom



S. B. Hill *et al.*, Phys. Rev. A **53** (1996) 3348

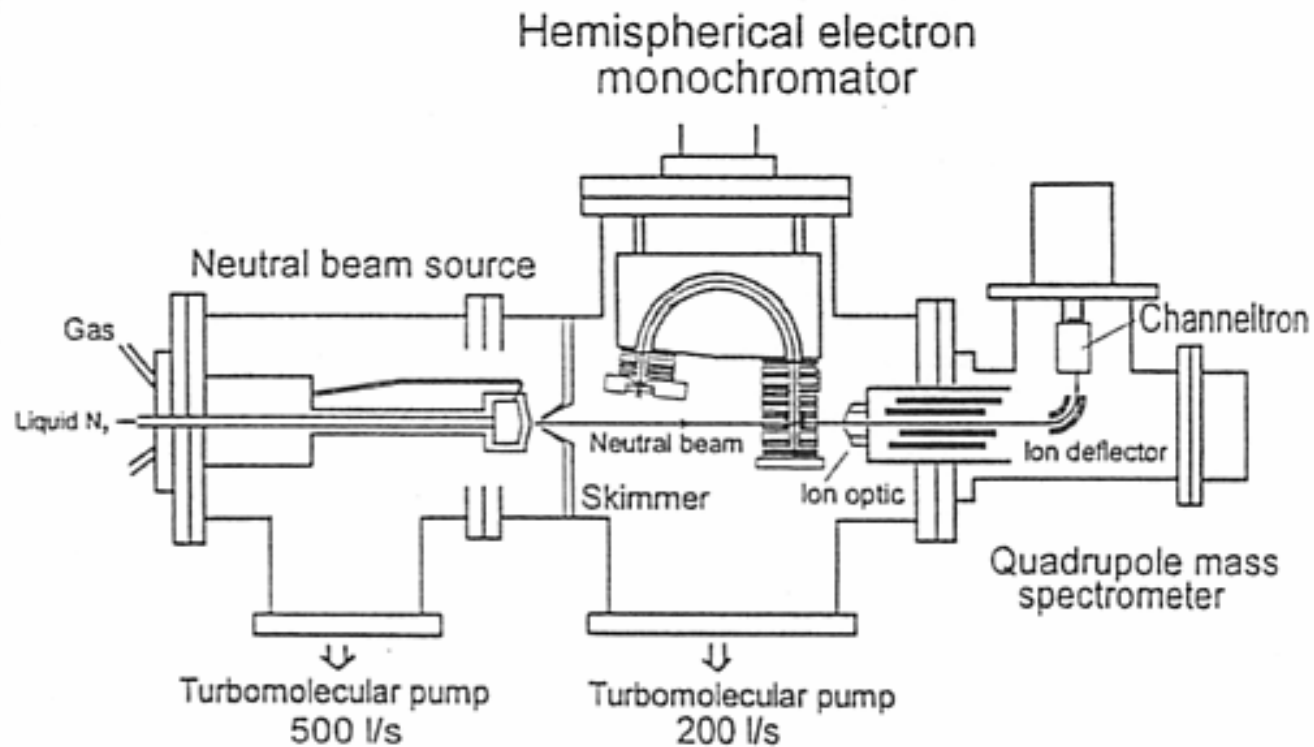
高ドベリグ電子付着過程



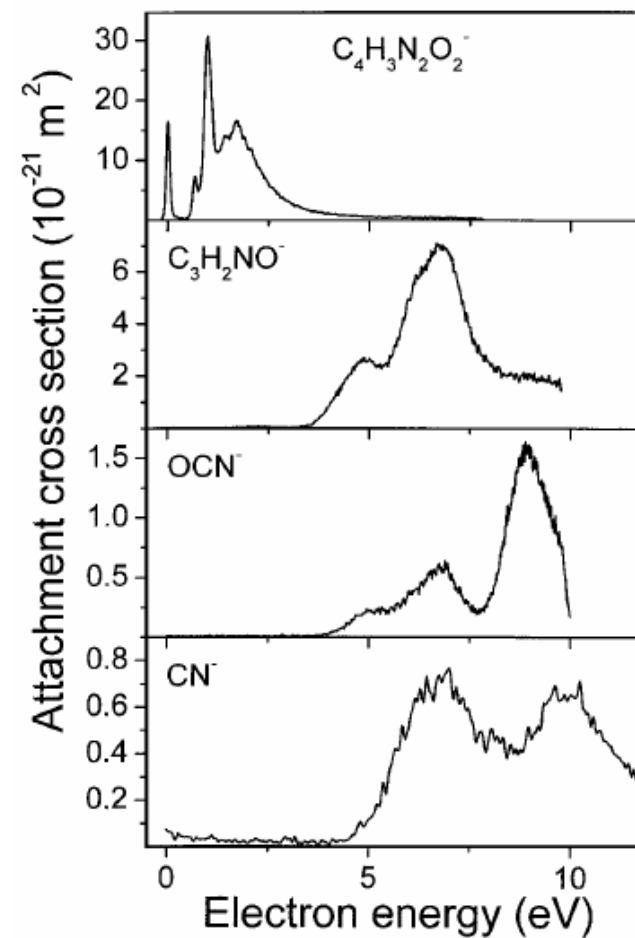
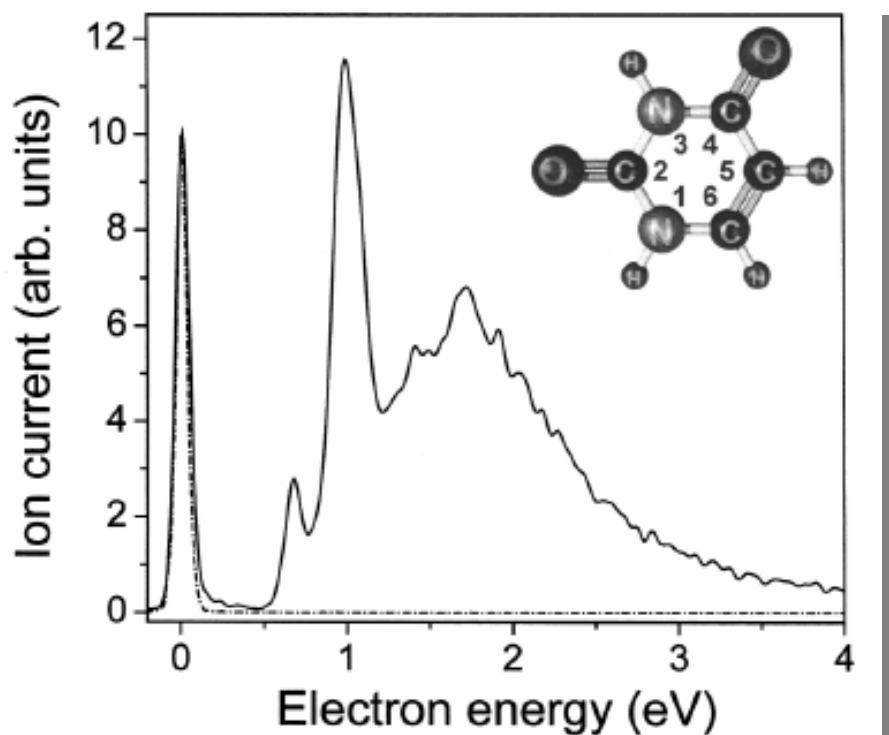
生体分子と電子の相互作用

Electron Attachment to Uracil

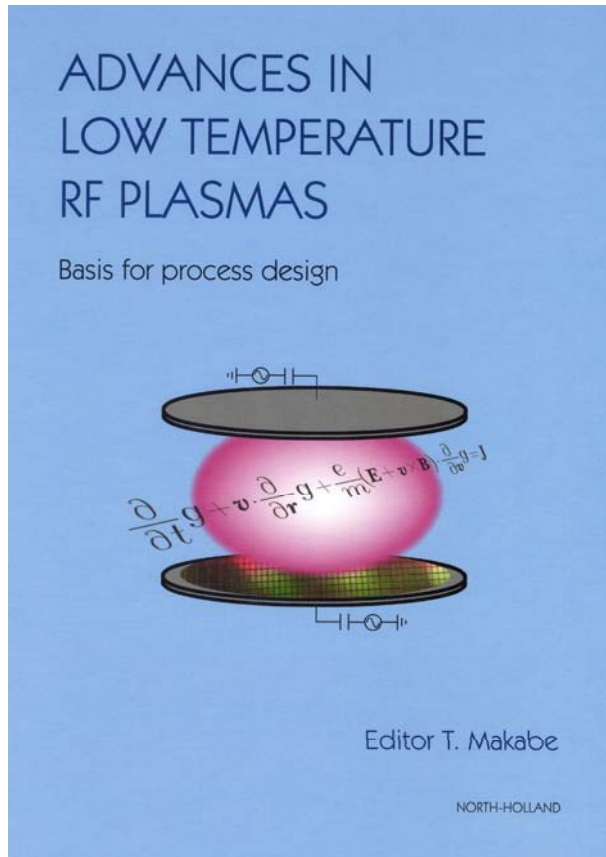
T. D. Märk's group (Innsbruck)



分子結合の選択的切断



プラズマのモデリングと原子・分子データベース



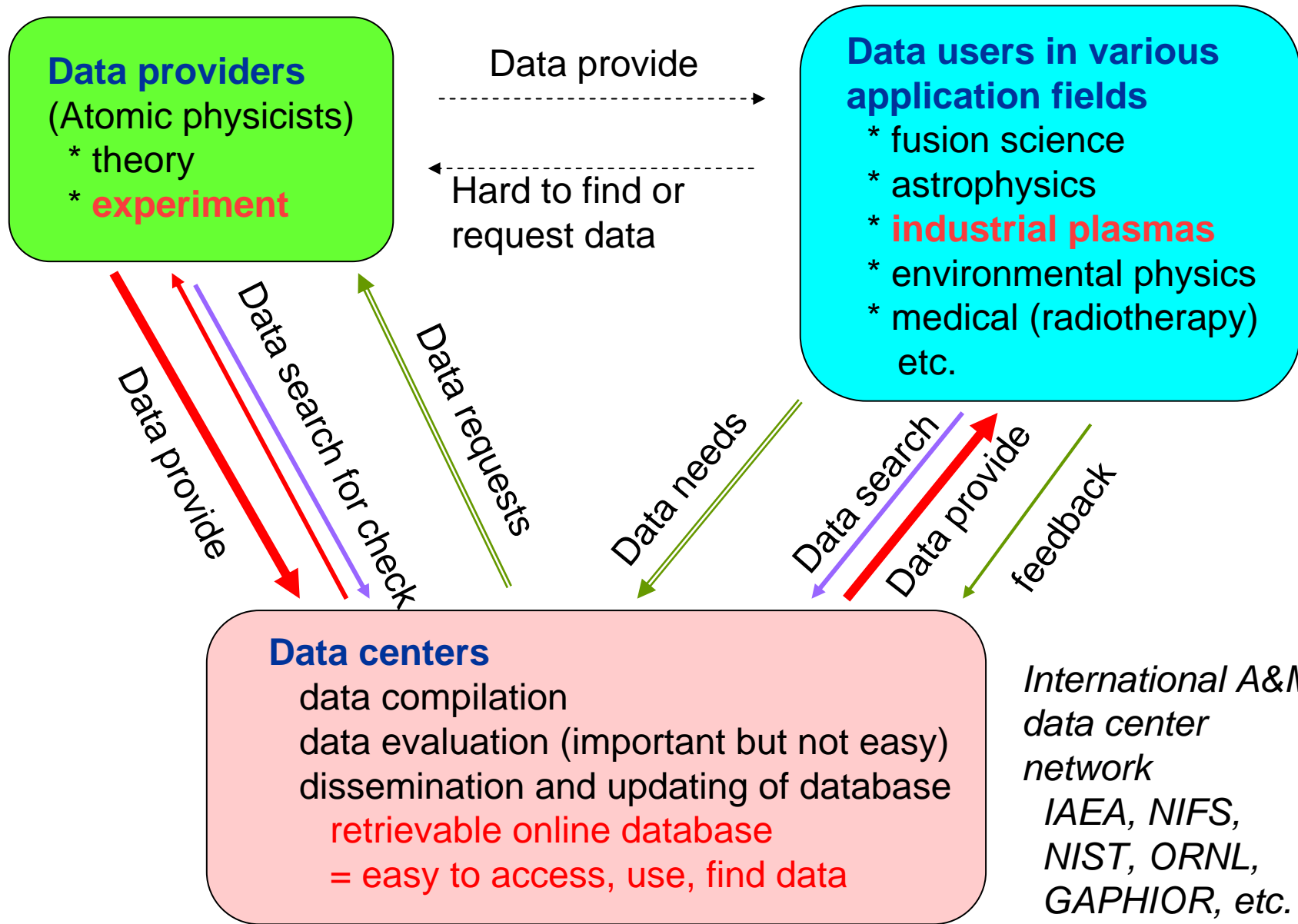
Governing Equation System in Plasma Reactor

| Database | Governing Equation | | Source |
|--|---|---|----------------|
| Collision/Reaction Processes | Boltzmann Eq. | Maxwell's Eq. | |
| Gas-phase $C + A$ $A^+ + B^-$ $A + AB$ | Conservation of Particles <i>electrons neutrals</i> <i>p,n-ions (radicals)</i> | Poisson's Eq. <i>n-E field</i> | Voltage $V(t)$ |
| Interface (Surface) $Y(\epsilon_j) \quad \Phi_w \quad K_r$ | Momentum Relaxation <i>electrons p,n-ions</i> <i>ejected-particles</i> | Faraday's Law <i>induced B,E fields</i> | Current $I(t)$ |
| Solid-phase $\Phi_B \quad \epsilon$ | Energy Relaxation <i>electrons</i> | Ampere's Law <i>J-induced B field</i> | Antenna |
| | Navier-Stokes Eq. <i>gas flow</i> | | Feed Gas |
| | Schrödinger Eq. <i>(Quantum effect / Tunnel)</i> | | |
| | Boundary Conditions (Reactor wall, wafer) | | |

from T. Makabe

データベースサービスの系統図

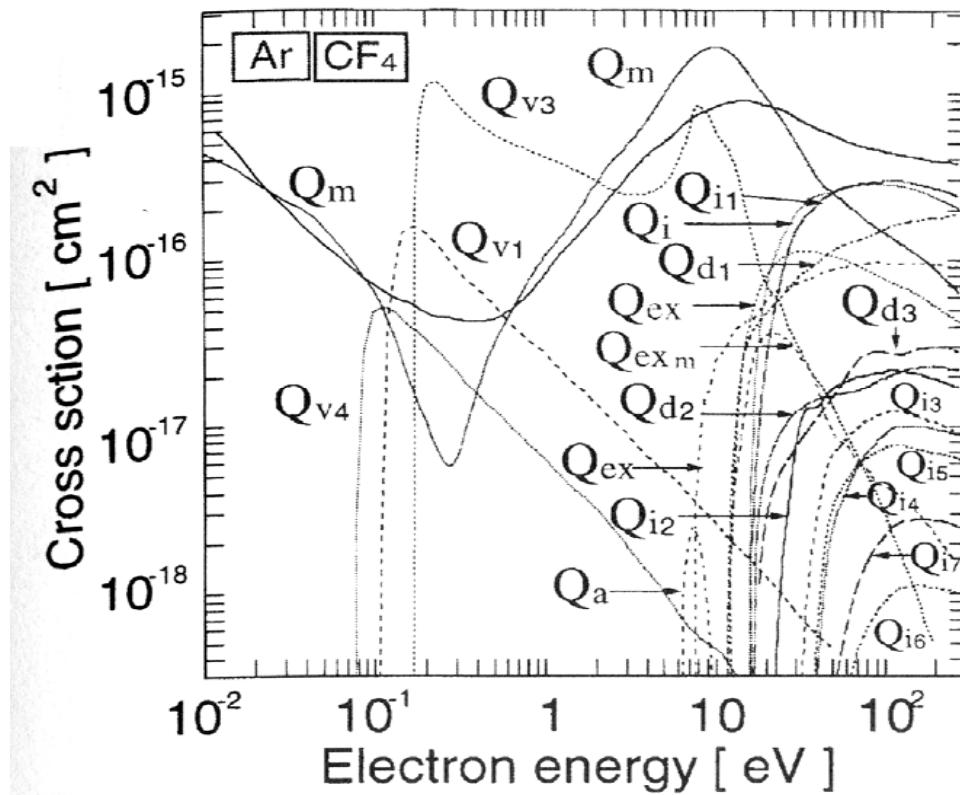
assessed data on electron collision cross sections



電子衝突励起断面積の評価

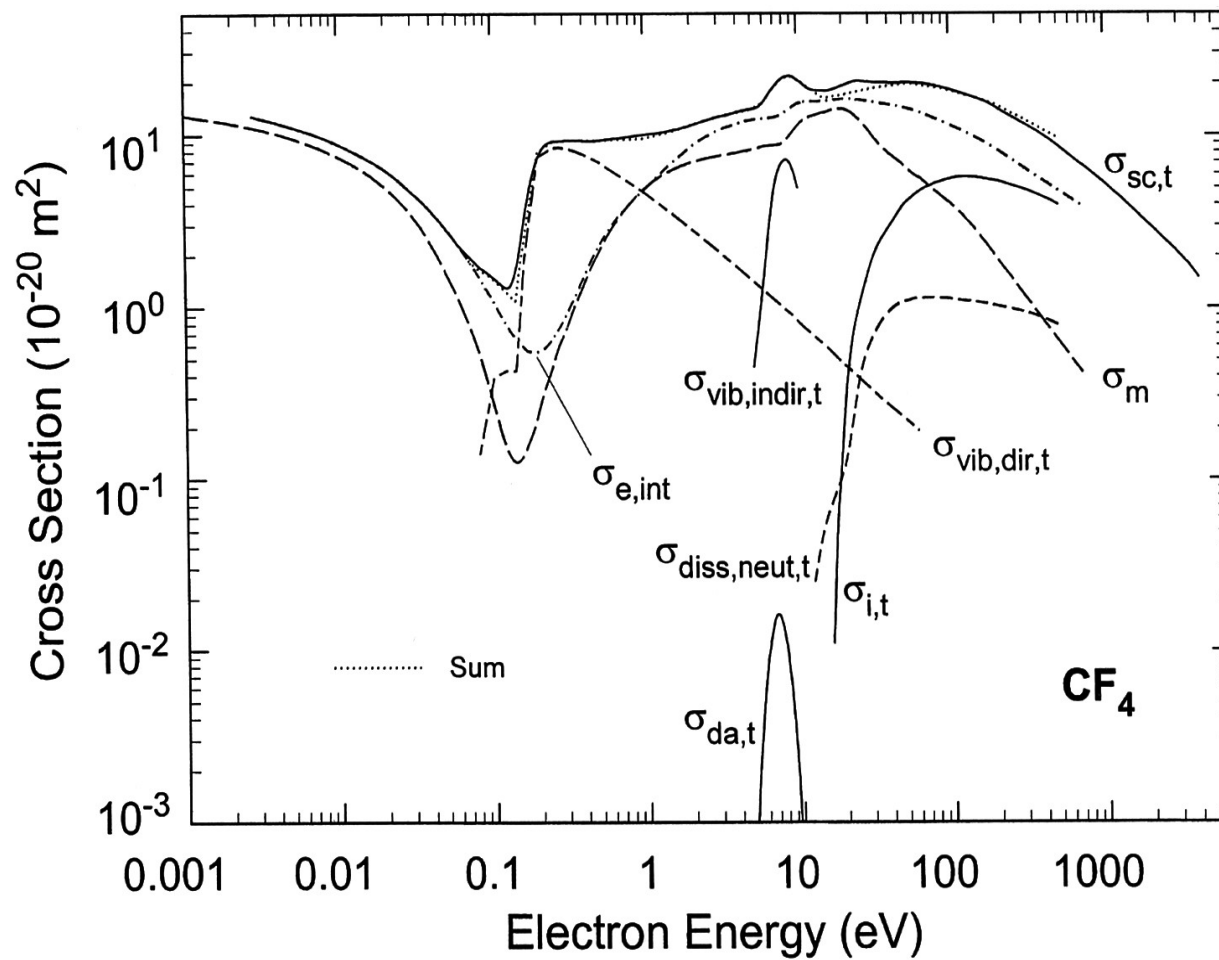
- Data centers traditionally perform the following tasks
 - Compilation of bibliographies and numerical data
 - Evaluation of numerical data Deduction of unavailable data
 - Identification of gaps in databases
 - Dissemination and updating of database
- Value of accurate reliable experimental data
 - Use in models
 - Fundamental understanding
 - Guide for computations

CF₄の電子衝突励起断面積セット



From Makabe

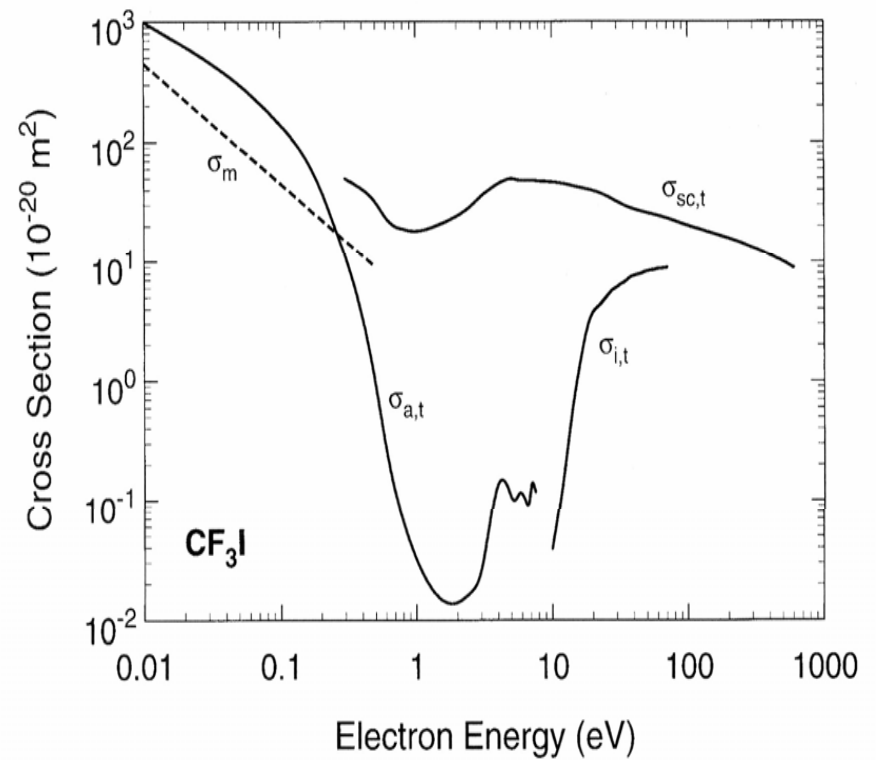
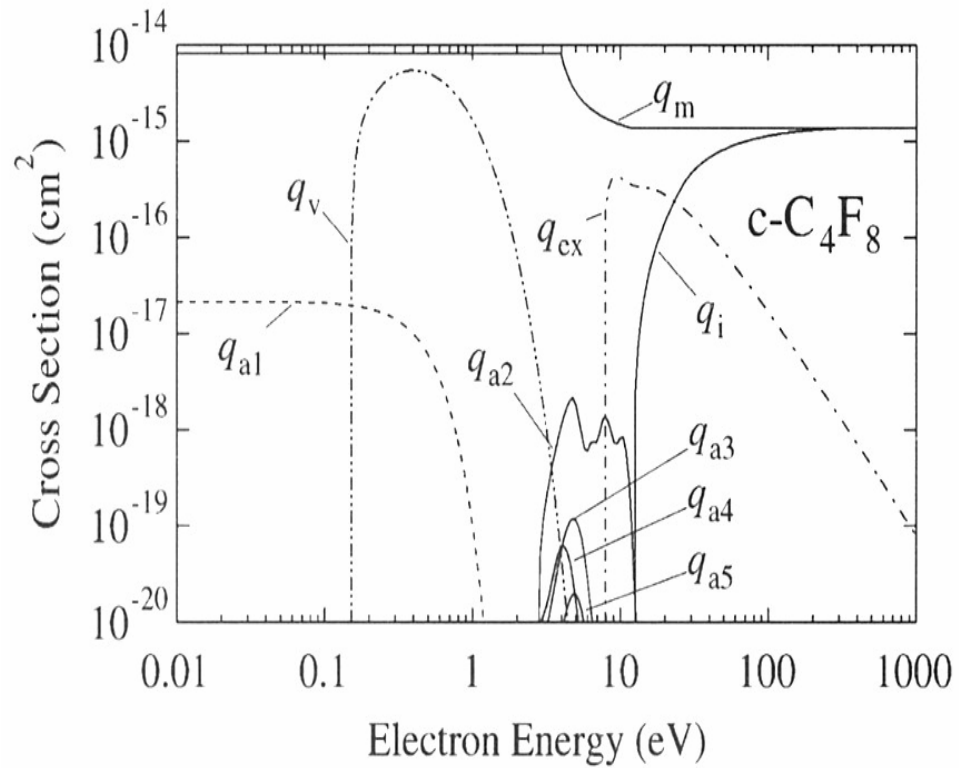
CF₄の電子衝突励起断面積セット



From NIST

"Poor" Dataset

C₂F₄ None!!



まとめ

EELS:

Resonant Vibrational Excitation : CF_3I COF_2

Dissociation via Electronic Excitation : CF_3I COF_2

the relation between resonance and negative ion formation
the low-lying channel for the neutral dissociation

QMSS:

Radical Detection: CH_3 ($X = 3\sim 0$) from CH_4

SR experiments:

Excited (Hot) Molecular Target:

vibrationally excited CO_2 , N_2O

Low energy electron collisions and excited molecules!

Collaboration

International

Chugnam National University (Prof. Cho S. Korea)

Australian National University (Prof. Buckman AU)

Flinders University of Southern Australia (Prof. Brunger AU)

The Open University (Prof. Mason UK)

NIST (Dr.Kim USA)

Domestic

Kyushu University (Prof. Kimura, Collaboration Theoretical)

NIFS (Prof. Kato under the Japan-Korea CUP program)

JAERI (Dr. Kubo under the Fusion Plasma Project in Japan)

Tohoku University(Prof. Ueda, SR experiment at Spring-8)

RIKEN (Prof. Yamazaki, Highly Charged Ion Research)

This work has been supported by IAEA, MEXT, ARC, and CUP.

Light and a shadow (in AMOS)

The Quantum Optics won the 2005 Nobel Prize at the occasion of the 100th anniversary of the photoelectron effect proposed by A. Einstein

But,

Electron collision is still the leading role of a shadow in Atomic, Molecular, and Optical Sciences (AMOS)

The traditional field but always something new !