



「プラズマシミュレーションに用いられる レート係数の推算方法の調査」 分科会について

株式会社アテナシス
池田 圭

Dec. 12 2012



背景

プロセスプラズマのシミュレーションを行いたいと考える研究者は多い一方で、必要となる反応モデルのセットをすぐに用意出来ない、という共通の課題が存在する。近年、大気圧放電の研究者も増えているが、乾燥空気(N_2/O_2 混合ガス)の放電をシミュレーションとしたいと思っても、反応モデルのセットをすぐに入手できるわけではない。

どのような反応過程が重要であるかを確認出来ても、既存のデータベースに見つからない反応過程に対し、衝突断面積やレート係数が不明な過程も数多く存在する。また、衝突断面積を実験的に求めるためには、長い時間と多額の費用を要する上に、実験的に求めることが困難な過程もあることから、なんらかの推算方法が必要と考えられる。

※プロセスプラズマ:

半導体業界では、微細パターンを形成・加工するために応用されるプラズマCVDやドライエッチング等のプロセスを指した。ここでは、半導体業界のプロセスに限らず、プラズマ医療等を含めたプラズマ応用全体で取り扱われるプロセスを考えることにする。圧力も、真空～大気圧以上の広範囲を対象とする。



反応モデル構築に必要な情報

- 化学種
原子・分子の基底状態，励起状態，およびイオン
- 反応ステップ
荷電粒子の発生（電離や電子付着）と消失（体積再結合や脱離）
交換反応（電荷交換，クラスタリング，イオン・原子交換，等）
- 断面積データ，または反応速度定数

その他，考慮する内容によって化学種の Lennard-Jones パラメータや分極率等，様々なデータを準備する必要がある。

また，シミュレーションを行う場合，それらの反応セットが必要となるが，そのセットを構築する作業は一般に研究者の経験に依存しており，特に初心者にとっては敷居が高い。



反応モデルをどうやって構築するか... (1)

例えば, O_2 の反応モデルを構築するために, 既知の化学種を知りたいとする。



既知の化学種だけでも, 数多くの化学種の候補がある(右図)



ほとんどの O_2 プラズマシミュレーションにおいて, これら全てが考慮されているわけではなく, 幾つかの鍵となる化学種・反応ステップが選ばれている。

しかし...

その背景を知るのは容易でなく, 通常は, 参考書や既存の論文を調べ, 代表的な化学種とその反応ステップについて探すことから始めることが多いと考えられる。

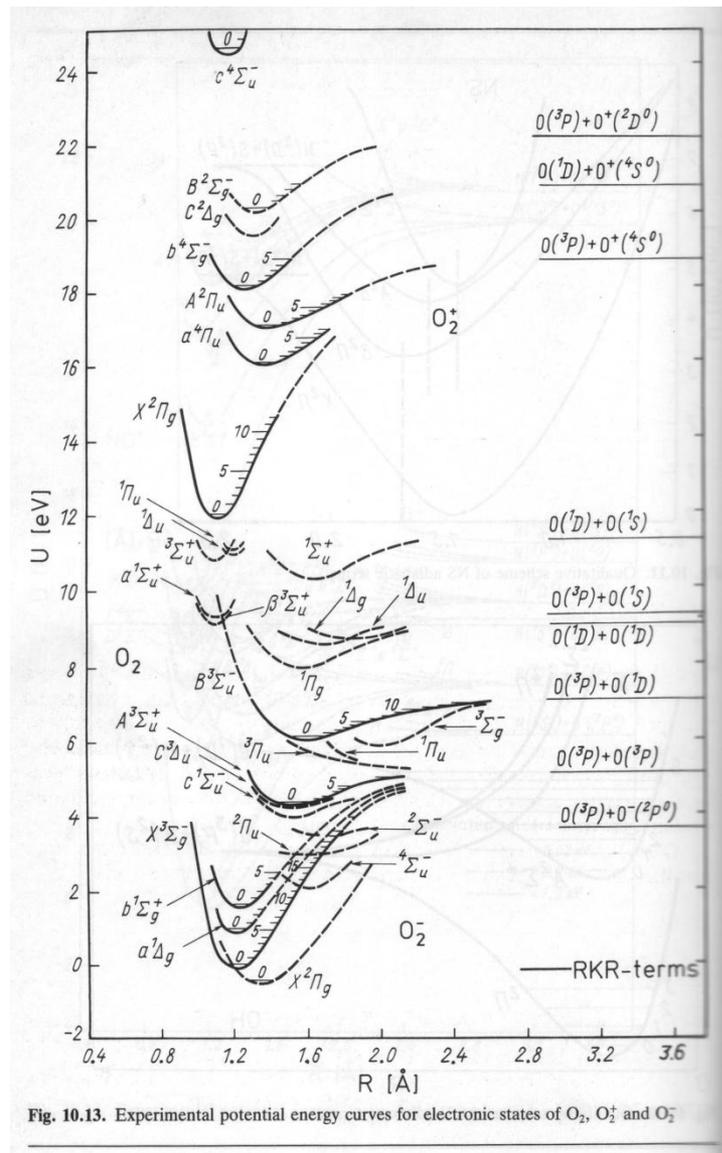


Fig. 10.13. Experimental potential energy curves for electronic states of O_2 , O_2^+ and O_2^-

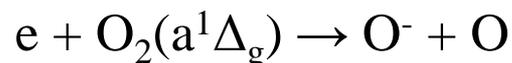


反応モデルをどうやって構築するか... (1) (続)

代表的な化学種とその反応ステップを見つけたとしても、その衝突断面積や反応レートが見つかるとは限らない。

例えば、ground state に対する衝突断面積は測定されていても、励起種については、必ずしも十分なデータが揃っていない。

ちなみに、比較的安定な O_2 の metastable : $O_2(a^1\Delta_g)$ に対する解離付着、



については、Burrow によって検討された例が知られている。ピーク的位置をエネルギー差 (0.98 eV) だけ shift させて規格化すると、衝突断面積の形が良く似ていることを示した (次のスライドを参照)。なお、ピーク値の最大値は $O_2(a^1\Delta_g)$ の方が約3.5倍大きい。

このような情報は、データが測定されていない励起種に関する反応ステップに対しても、衝突断面積の形やエネルギー差を利用し、既知のものから推定する手段を与える。しかし、ピーク値に関する情報も含めて十分なデータが揃うとは限らず、推算する別の手法も必要と考えられる。



反応モデルをどうやって構築するか... (1) (続)

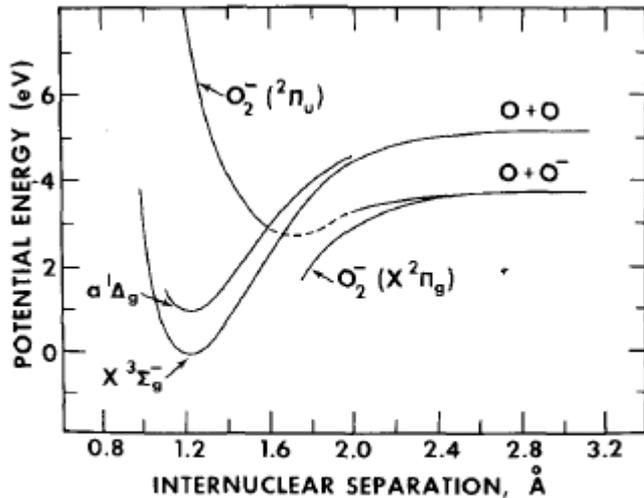


FIG. 5. Simplified diagram showing potential energy as a function of internuclear separation (from Ref. 5).

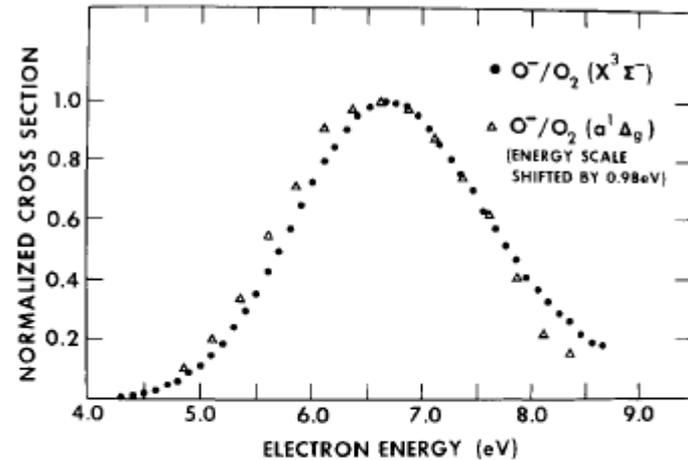


FIG. 6. The normalized cross sections for dissociative attachment from $O_2(a^1\Delta_g)$ and $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ states as a function of electron impact energy. The $a^1\Delta_g$ cross section has been shifted to higher energy by 0.98 eV and modified as described in the text.

P. D. Burrow, Dissociative attachment from the $O_2(a^1\Delta_g)$ state *, J. Chem. Phys. 59, 4922 (1973)

O_2 とその metastable $:O_2(a^1\Delta_g)$ の衝突断面積は、その形が似通っている



反応モデルをどうやって構築するか... (2)

Gudmundsson 等は低圧高密度の O₂ プラズマに対し、以下のような反応モデル (global model) を提案している。

J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 1100–1109

Table 1. The reaction set for oxygen. The rate coefficients for electron impact collisions were calculated assuming Maxwellian electron energy distribution and fitted over an electron temperature range 1–7 eV.

| Reaction | Rate coefficient | Reference |
|---|---|-----------|
| $e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$ | $k_1 = 9 \times 10^{-16} T_e^2 \exp(-12.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [23] |
| $e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ | $k_2 = 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O^-$ | $k_3 = 8.8 \times 10^{-17} \exp(-4.4/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O(^3P) \rightarrow O^+ + 2e$ | $k_4 = 9.0 \times 10^{-15} T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $O^- + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O_2$ | $k_5 = 1.5 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [23] |
| $O^- + O^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ | $k_6 = 2.7 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O^- \rightarrow O(^3P) + 2e$ | $k_7 = 1.1 \times 10^{-13} \exp(-3.58/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [47] |
| $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e$ | $k_8 = 7.1 \times 10^{-15} \exp(-8.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O(^3P) + O^- \rightarrow O_2 + e$ | $k_9 = 3.0 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$ | $k_{10} = 7.1 \times 10^{-17} T_e^{0.5} \exp(-17/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O^+ + 2e$ | $k_{11} = 5.3 \times 10^{-16} T_e^{0.9} \exp(-20/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $O^+ + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2^+$ | $k_{12} = 2 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$ | $k_{13} = 1.8 \times 10^{-15} \exp(-18.33/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O(^3P) \rightarrow O(^1D) + e$ | $k_{14} = 4.5 \times 10^{-15} \exp(-2.29/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [23] |
| $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$ | $k_{15} = 3.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O(^1D) + O(^3P) \rightarrow 2O(^3P)$ | $k_{16} = 8.1 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [23] |
| $e + O(^1D) \rightarrow O^+ + 2e$ | $k_{17} = 9 \times 10^{-15} T_e^{0.7} \exp(-11.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [23] |
| $e + O_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e$ | $k_{18} = 1.7 \times 10^{-15} \exp(-3.1/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2^+ + 2e$ | $k_{19} = 9.0 \times 10^{-16} T_e^2 \exp(-11.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O^- + O$ | $k_{20} = 2.28 \times 10^{-16} \exp(-2.29/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [30] |
| $e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2 + e$ | $k_{21} = 5.6 \times 10^{-15} \exp(-2.2/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow 2O + e$ | $k_{22} = 4.2 \times 10^{-15} \exp(-4.6/T_e) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $O^- + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2^- + O(^3P)$ | $k_{23} = 1.1 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [41] |
| $O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2$ | $k_{24} = 2.0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |

| | | |
|--|---|------|
| $O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O(^3P)$ | $k_{25} = 2.0 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$ | $k_{26} = 2.26 \times 10^{-42} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [48] |
| $O^- + O^+ \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$ | $k_{27} = 4.9 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [43] |
| $O_2^- + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + e$ | $k_{28} = 2.7 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [41] |
| $O_2^- + O(^3P) \rightarrow O^- + O_2$ | $k_{29} = 3.31 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O_3 \rightarrow O^- + O_2$ | $k_{30} = 9.3 \times 10^{-16} T_e^{0.62} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [45] |
| $e + O_3 \rightarrow O + O_2^-$ | $k_{31} = 2.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [45] |
| $O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$ | $k_{32} = 5.0 \times 10^{-21} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [12] |
| $O^- + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e$ | $k_{33} = 2.2 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [41] |
| $O^+ + O_3 \rightarrow O_2^+ + O_2$ | $k_{34} = 1.0 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ | $k_{35} = 2.0 \times 10^{-17} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [46] |
| $O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$ | $k_{36} = 5.3 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_3^- + O(^3P) \rightarrow O_2^- + O_2$ | $k_{37} = 3.2 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [12] |
| $O_3^- + O(^3P) \rightarrow 2O_2 + e$ | $k_{38} = 3.0 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [12] |
| $O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_3$ | $k_{39} = 2 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O + O_3$ | $k_{40} = 1.01 \times 10^{-13} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_3^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$ | $k_{41} = 4 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_2^- + O(^3P) \rightarrow O_3 + e$ | $k_{42} = 3.01 \times 10^{-16} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O_3 \rightarrow O(^3P) + O_2 + e$ | $k_{43} = 1 \times 10^{-14} (300/T_e)^{1/2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $2O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3 + O_2$ | $k_{44} = 6.9 \times 10^{-40} (300/T_e)^{-1.25} [O_2] \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_2^- + 2O(^3P) \rightarrow O_3 + O(^3P)$ | $k_{45} = 3.82 \times 10^{-40} [O] \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2^- + O(^3P)$ | $k_{46} = 1 \times 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O(^3P) + O_2 \rightarrow O^- + O_2$ | $k_{47} = 1 \times 10^{-43} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $e + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ | $k_{48} = 2.11 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0.7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |
| $O_2^+ + O(^1D) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P)$ | $k_{49} = 1.0 \times 10^{-18} (300/T_e)^{0.5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ | [11] |

仮にこのような論文が見つかったとして、このモデルをベースに大気圧の O₂ プラズマシミュレーションがすぐに出来るか... ?



反応モデルをどうやって構築するか... (2) (続)

圧力が高くなると...

プラズマ中で生成する重合物が無視できなくなり、考慮すべき化学種の数が増加する。従って反応ステップも増加し、またその経路も複雑となる(通常、多くの研究者にとっては困難な作業となる)。

簡易的な反応モデル(reduced model)を構築したいと思っても...

主要な反応経路が低圧とは異なる可能性もあり、化学種の見直しも必要。

電子衝突の場合、低圧プラズマに対して見積られたレート係数や輸送係数の値をそのまま利用できる保証がなく、基本的には衝突断面積のデータに立ち返る必要性が高い。

重粒子(中性粒子・イオン)同士の反応における課題として...

プラズマが局在し、エネルギー密度が上昇する結果、ガス温度の高い領域が生じる。しかし、ガス温度に依存したレート係数等の情報が知られている反応ステップは必ずしも多くない。

等、様々な課題がある。



反応モデル構築に関する課題

データセットを構築する前段階の課題

- 既存の化学種・反応ステップの検索・探索
- 既存の断面積データ, またはレート係数の検索
- 不足している化学種・反応ステップ, および断面積データ等の準備

データベースを公開している web site を利用して, ある程度は個人で必要なデータセットを準備出来るが, 簡単に見つからない化学種・反応ステップの物性データ・衝突断面積データも少なくない。そのようなデータを収集, 或いは推算する方法が必要。

なお, 上記の準備が終わった後の課題として,

- 輸送係数の準備
- Reduced model の構築

等もあるが, 手法やツールは幾つか知られている。



分科会における検討項目(案)

- 反応プロセスごとに、専門家に関する人的データベースを準備する

1. 電子衝突
2. 重粒子(中性粒子・イオン)衝突
3. 発光

の3つに大別し、生じ得る反応ステップの推定と、各反応ステップの衝突断面積のデータやレート係数の推算にどのような手法があるかを指南して下さる方を探し、その方法やツールの有無を調査・確認する。

- 反応モデルのセットを構築したことのある研究者を招いて反応モデルのセットを構築する方法を紹介して頂く

必要に応じて講習会を開催し、可能な範囲でニーズについても収集する。