



TMS, TEOS, H₂O vapours および N₂ の電子衝突断面積と 電子輸送解析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-06-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 川口, 悟 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009633

題 目

TMS, TEOS, H₂O vapours および
N₂ の電子衝突断面積と電子輸送解析

川口 悟

2018 年

室蘭工業大学

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 気体放電プラズマ応用技術とプラズマシミュレーション	1
1.2 電子衝突断面積	3
1.3 本研究の目的	3
1.4 論文構成	4
参考文献	5
第 2 章 電子スオーム法	6
2.1 電子衝突断面積の推定方法	6
第 3 章 Monte Carlo simulation	8
3.1 はじめに	8
3.2 電子の飛行軌跡の計算	8
3.3 電子の飛行時間の計算	9
3.4 衝突の種類判定	11
3.5 衝突後の電子の速度の決定	13
3.6 電子スオームの観測法, サンプリング法および電子輸送係数の定義	16
参考文献	21
第 4 章 TMS 蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積	22
4.1 はじめに	22
4.2 従来の電子衝突断面積セット	24
4.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット	26
4.4 TMS 蒸気中の電子輸送解析	31
4.5 まとめ	34
参考文献	35
第 5 章 TEOS 蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積	37
5.1 はじめに	37
5.2 従来の電子衝突断面積セット	38
5.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット	40
5.4 TEOS 蒸気中の電子輸送解析	46
5.5 TEOS/O ₂ 混合ガス中の電子輸送解析	49
5.6 まとめ	51
参考文献	52

第 6 章 水蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積	53
6.1 はじめに	53
6.2 従来の電子衝突断面積セット	55
6.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット (anisotropic scattering model)	60
6.4 水蒸気中の電子輸送解析	69
6.5 超弾性衝突が水蒸気中の電子輸送特性に及ぼす影響	73
6.6 等方散乱を仮定した簡易モデル (isotropic scattering model)	76
6.7 まとめ	81
参考文献	82
第 7 章 N₂ ガス中の電子輸送解析と電子衝突断面積	86
7.1 はじめに	86
7.2 従来の電子衝突断面積セット	88
7.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット	97
7.4 N ₂ ガス中の電子輸送解析	119
7.5 まとめ	124
参考文献	125
第 8 章 結論	130
謝辞	131
研究成果	132

第 1 章 序論

1.1 気体放電プラズマ応用技術とプラズマシミュレーション

電極間に高電圧を印加することで生成される気体放電プラズマには、電子、励起種、解離種、イオンといった化学的に活性な種が多数存在しており、これらを応用した技術が現代の産業を支える基盤の一つとなっている。DRAM やフラッシュメモリなどの半導体メモリの製造においては、プラズマエッチングやプラズマ CVD による薄膜の堆積などのプラズマプロセスが回路素子や回路の形成において不可欠であり、プラズマプロセスの高性能化によって高集積化が可能となり、メモリの大容量化が実現されている。更なる高集積化に伴って、回路素子の積層による回路の三次元化^[1]と加工寸法の微細化^[2]が進められており、複雑かつ nm オーダーの微細加工がプラズマプロセスに要求されており、プロセスに寄与する活性種の生成量と空間分布、電子やイオンのエネルギー、基板に入射するイオンの角度を正確に制御することが求められている。また、近年、放電プラズマを環境問題、医療、農業に应用することを目的とした研究が盛んに行われている。水中の難分解性物質の分解や微生物の殺菌において、水上で発生させた放電プラズマによって生成される水分子由来の OH, H₂O₂ などの活性種が難分解性物質の分解および殺菌に寄与することが指摘されている^[3,4]。また、放電プラズマを照射した水を農作物に与えることで、農作物の生長が促進されることが報告されており、水中で生成された NO₂, NO₃ などの活性種が寄与することが示唆されている^[5]。このように、放電プラズマの応用は多岐にわたっており、応用ごとに放電プラズマが発生する環境や寄与する活性種の種類が大きく異なるため、目的に応じて放電プラズマを適切にコントロールするために、放電プラズマ中において生成される活性種の種類や生成量などに関する研究が行われている。これに伴って、プラズマ中における化学反応過程も明らかとなりつつあり、コンピュータの性能向上とシミュレーション技法の発達も相まって、放電プラズマの高精度なシミュレーションが可能となり、シミュレーションから得られる活性種の数密度分布が、プラズマ中における化学反応過程の解明およ

びプラズマ応用技術の性能の予測に不可欠なものとなりつつある。

気体放電プラズマをシミュレートするためには、プラズマ中に存在するあらゆる化学種に関する粒子数連続の式を立てて解く必要がある。(1.1) – (1.3)式は電子、イオンおよび中性種の数密度 n_e , n_{ion} , n_n に関する連続の式を表す。

$$\text{電子: } \frac{\partial n_e(z,t)}{\partial t} = (R_i - R_a)n_e(z,t) - W_e \frac{\partial n_e(z,t)}{\partial z} + D_e \frac{\partial^2 n_e(z,t)}{\partial z^2} \dots\dots\dots (1.1)$$

$$\text{イオン: } \frac{\partial n_{ion}(z,t)}{\partial t} = (G_{ion} - L_{ion})n_{ion}(z,t) - W_{ion} \frac{\partial n_{ion}(z,t)}{\partial z} + D_{ion} \frac{\partial^2 n_{ion}(z,t)}{\partial z^2} \dots\dots\dots (1.2)$$

$$\text{中性種: } \frac{\partial n_n(z,t)}{\partial t} = (G_n - L_n)n_n(z,t) + D_n \frac{\partial^2 n_n(z,t)}{\partial z^2} \dots\dots\dots (1.3)$$

ここで、 R_i は電離衝突周波数、 R_a は電子付着衝突周波数、 W はドリフト速度、 D は拡散係数、 G および L は衝突反応による生成と消失を示しており、添字の e , ion , n はそれぞれ電子、イオン、中性種を示している。(1.1)–(1.3)式より、化学種の数密度を求めるためには、輸送係数(R_i , R_a , W , D)および G と L に用いられる反応レート係数が必要であり、使用する係数の値が計算結果に直結するため、正確な係数を使用する必要がある。特に、電子はプラズマ中において最軽量であり、電界によって容易に加速され、気体分子との衝突反応によって放電の生成と維持において重要な役割を担う電子とイオンを生成するとともに、電子衝突による活性種生成反応がプラズマ中における活性種の生成反応の起点となるため、電子輸送係数および電子衝突に係る反応レート係数に高い精確さが求められている。これらの係数は電子衝突断面積を用いた電子輸送解析によって導出が可能であるとともに、電子スオーム実験によって測定することができる。一方、すべての換算電界においてこれらの係数が測定されているとは限らず、実測値が報告されている係数の種類も限定されている。実測値が報告されていない係数に関しては、電子輸送解析による導出が値を得る唯一の方法となるため、放電プラズマ応用において用いられる様々な気体材料に関して、詳細かつ正確な電子衝突断面積を整備することが要求されている。

1.2 電子衝突断面積

電子衝突断面積は電子とガス分子の衝突確率を表す物理量であり、一般に、電子の衝突エネルギーに応じて変化する。電子と気体分子の衝突には、衝突によって 2 体の運動エネルギーの総和が変化しない弾性衝突(運動量移行衝突)、運動エネルギーの一部が気体分子の内部状態の変化に使われる非弾性衝突および衝突によって気体分子が脱励起し、その余剰エネルギーを電子が受け取る超弾性衝突がある。非弾性衝突には、衝突後の気体分子の内部状態によって、回転励起、振動励起、電子励起、電子付着および電離衝突がある。電子ビーム実験および散乱理論に基づく理論計算によって、上述の衝突過程に関する電子衝突断面積を求めることができ、これまで多数の報告がある。一方、すべての衝突エネルギーにおいて電子衝突断面積が報告されているとは限らず、報告されている電子衝突断面積にも相違がみられる場合もあるため、電子衝突断面積の評価と推定が必要となる。電子輸送解析においては、上述の衝突過程に関する電子衝突断面積を一組のセットとしてまとめた電子衝突断面積セットが必要であり、断面積セットより導出される電子輸送係数の計算値と実測値の一致によって妥当性が保証された電子衝突断面積セットが求められている。

1.3 本研究の目的

本研究の目的は、放電プラズマ応用技術において用いられる種々のガスに関する正確かつ詳細な電子衝突断面積セットを提案することである。本論文では、プラズマ CVD 法による薄膜堆積における原料ガスであるテトラメチルシラン[TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]蒸気とテトラエトキシシラン[TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]蒸気、水と接した放電プラズマにおいて重要となる水蒸気および基本的なガスである窒素を対象ガスとし、活性種の生成に関する電子衝突断面積を詳細に考慮するとともに、電子輸送解析によって導出される電子輸送係数の値と実測値の一致によって妥当性が保証された電子衝突断面積セットを電子スオーム法によって決定した結果について述べる。電子輸送解析においては、現段階において最も定量的に優れた Monte

Carlo simulation を用い、電子輸送係数を正確に導出することで、スオーム法による電子衝突断面積の推定の精度を可能な限り高める。

1.4 論文構成

本論文は全 8 章で構成されている。本章である第 1 章では、気体放電プラズマ応用技術、プラズマシミュレーションならびに基礎データの必要性について述べ、第 2 章では電子スオーム法による電子衝突断面積の決定方法について説明する。第 3 章においては、Monte Carlo 法による電子輸送解析について述べる。第 4 章 – 第 7 章においては、TMS 蒸気、TEOS 蒸気、水蒸気および窒素ガス中の電子輸送解析を行った結果とこれらのガスに関する電子衝突断面積セットを決定した結果について述べる。第 8 章は本論文の結論であり、得られた結果をまとめる。

参考文献

- [1] 青地, 勝又, 福住: 「超大容量不揮発性ストレージを実現する 3 次元構造 BiCS フラッシュメモリ」, 東芝レビュー **66**(9), 16 (2011).
- [2] H. Abe, M. Yoneda, and N. Fujiwara: “Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices”, Japan. J. Appl. Phys. **47**, 1435 (2008).
- [3] 塩田, 板橋, 佐藤, 伊藤: 「O₂ および Ar 雰囲気中での水上パルス放電におけるフェノール分解過程」, 電学論 A **132**, 297 (2012).
- [4] H. Kuwahata, T. Yamaguchi, R. Ohyama, and A. Ito: “Inactivation of *Escherichia coli* using atmospheric-pressure plasma jet”, Japan. J. Appl. Phys. **54**, 01AG08 (2015).
- [5] J. Takahata, K. Takaki, N. Satta, K. Takahashi, T. Fujio, and Y. Sasaki: “Improvement of growth rate of plants by bubble discharge in water”, Japan. J. Appl. Phys. **54**, 01AG07 (2015).

第2章 電子スオーム法

電子スオーム法とは、電子輸送係数の実測値をもとに電子衝突断面積を推定する手法である。本来、電子輸送係数は電子衝突断面積によって決定されるため、本手法は一種の逆問題を解くことに相当する。

2.1 電子衝突断面積の推定方法

図 2.1 は電子スオーム法による電子衝突断面積の推定手順を示す。本手法では、電子輸送係数の計算値が実測値と一致するまで、以下の手順を繰り返すことで電子衝突断面積を推定する。

- ① 電子衝突断面積の実測値、理論計算値および推定値をもとに、電子衝突断面積の初期セットを構築する。
- ② 推定した電子衝突断面積セットを用いて、**Monte Carlo simulation** によって電子輸送係数を導出する。
- ③ 電子輸送係数の計算値と実測値を比較する。
- ④ 比較結果に基づいて、電子衝突断面積を修正する。

逆問題を解くという性質上、本手法によって推定された電子衝突断面積セットは電子輸送係数の実測値を再現できる唯一の断面積セットであるとは限らず、解の一意性に関する問題がある。本研究では、電子衝突断面積の実測値や理論計算値を最大限尊重するとともに、複数の種類の電子輸送係数の実測値を広範囲の換算電界において同時に再現でき、混合ガス中における電子輸送係数の実測値もあれば、それも再現するように断面積セットを推定することで、電子衝突断面積セットの唯一性を可能な限り高めている。

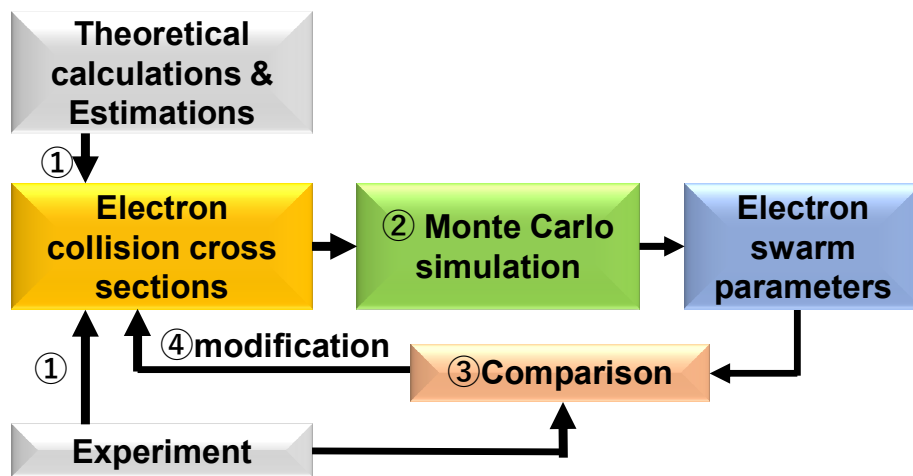


図 2.1 電子スウォーム法による電子衝突断面積の推定

第3章 Monte Carlo simulation

3.1 はじめに

Monte Carlo 法とは、乱数を用いた数値計算やコンピュータシミュレーションの総称である。プラズマ中における電子の運動は3つの素過程(①自由飛行, ②気体分子との衝突, ③散乱)に分けることができ、乱数を用いてこれらの素過程を模擬し、電子の位置、速度などの物理量をサンプリングすることで電子輸送係数を求めることができる。本章では、Monte Carlo 法によるプラズマ中における電子の運動のシミュレーション方法について述べるとともに、サンプリングによる電子輸送係数の導出方法について述べる。

3.2 電子の飛行軌跡の計算

一様な直流電界 $\mathbf{E}(0, 0, -E)$ が印加された自由空間を、位置 $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ において速度 $\mathbf{v}(t) = (v_x(t), v_y(t), v_z(t))$ で飛行する電子の運動は、次の運動方程式によって表される。ここで、 m は電子の質量、 e は電気素量を表す。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = e\mathbf{E} \dots\dots\dots (3.1)$$

(3.1)式より、時刻 t から τ 秒間飛行後の電子の速度 $\mathbf{v}(t+\tau)$ および位置 $\mathbf{r}(t+\tau)$ はそれぞれ(3.2)式および(3.3)式となる。

$$\mathbf{v}(t+\tau) = \mathbf{v}(t) + \frac{e\mathbf{E}}{m} \tau \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\mathbf{r}(t+\tau) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \tau + \frac{1}{2} \frac{e\mathbf{E}}{m} \tau^2 \dots\dots\dots (3.3)$$

3.3 電子の飛行時間の計算

電子が時刻 0 において飛行を開始し、時刻 $t + \Delta t$ までに気体分子と衝突する確率 $P(t + \Delta t)$ は、時刻 t までに衝突する確率 $P(t)$ および時刻 t までに衝突しなかった電子が時刻 t から時刻 $t + \Delta t$ までの間に衝突する確率の和となる。単位時間あたりの衝突周波数を ν_T とすると、後者の確率は $[1 - P(t)]\nu_T(t)\Delta t$ と表され、 $P(t + \Delta t)$ は次のようになる。

$$P(t + \Delta t) = P(t) + [1 - P(t)]\nu_T(t)\Delta t \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

ここで、衝突周波数 ν_T は気体分子数密度 N 、電子の速さ $v(t)$ および全衝突周波数 $q_T(v(t))$ を用いて(3.5)式のように定義される。

$$\nu_T(t) = Nq_T(v(t))v(t) \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

(3.4)式より、 $P(t)$ に関する差分商は(3.6)式となる。

$$\frac{P(t + \Delta t) - P(t)}{\Delta t} = [1 - P(t)]\nu_T(t) \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

(3.6)式において、 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると、(3.7)式が得られる。

$$\frac{dP(t)}{dt} = [1 - P(t)]\nu_T(t) \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

(3.7)式より、時刻 t までに衝突する確率 $P(t)$ は(3.8)式のように表される。

$$P(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \nu_T(t') dt'\right) \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

ここで(3.8)式より、 $P(\infty) = 1$ となることがわかる。よって、 $[0, 1]$ の範囲で生起する一様乱数 ξ_1 と飛行時間 τ を(3.9)式のように対応づけることができる。

$$\xi_1 = 1 - \exp\left(-\int_0^\tau \nu_T(t') dt'\right) \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

(3.9)式より次式が得られる。

$$\ln(1 - \xi_1) = -\int_0^\tau \nu_T(t') dt' \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

一般に、 ν_T は初等関数で表すことはできず、(3.10)式を用いて解析的に τ を求めることは困難である。そこで、本研究では Null Collision 法^[1]によって電子の飛行時間を求める。この方法では、偽の衝突(Null Collision)を導入し、偽の衝突に関する衝突周波数と ν_T の和が常に

一定値 C となるようにする。このとき決定される飛行時間 τ_{Null} は(3.11)式のように表される。

$$\tau_{\text{Null}} = -\frac{\ln(1 - \xi_1)}{C} \dots\dots\dots(3.11)$$

電子を τ_{Null} 秒間飛行した後に生起する衝突の真偽を一様乱数 ξ_2 および全衝突周波数を用いて次のように判断する。

$$\text{真の衝突: } \xi_2 \leq \frac{v_T}{C} \dots\dots\dots(3.12)$$

$$\text{偽の衝突: } \xi_2 > \frac{v_T}{C} \dots\dots\dots(3.13)$$

真の衝突と判断された場合には、衝突の種類を判定を行う。偽の衝突と判断された場合には、再び(3.11)式によって飛行時間を計算し、飛行を継続する。

3.4 衝突の種類判定

本研究では、電子と気体分子の衝突において、弾性衝突(運動量移行衝突)、非弾性衝突(回転励起、振動励起、電子励起、電子付着および電離衝突)ならびに超弾性衝突を考慮する。電子のエネルギーを ε とすると、全衝突断面積 $q_T(\varepsilon)$ は(3.14)式のように表される。ただし、 $q_{el}(\varepsilon)$ は弾性衝突断面積、 $q_{rot}(\varepsilon)$ は回転励起断面積、 $q_{vib}(\varepsilon)$ は振動励起断面積、 $q_{ex}(\varepsilon)$ は電子励起断面積、 $q_a(\varepsilon)$ は電子付着断面積、 $q_i(\varepsilon)$ は電離断面積および $q_{sup}(\varepsilon)$ は超弾性衝突断面積を表す。

$$q_T(\varepsilon) = q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon) + q_a(\varepsilon) + q_i(\varepsilon) + q_{sup}(\varepsilon) \dots\dots\dots(3.14)$$

生起する衝突の種類を、 $q_T(\varepsilon)$ に対する各衝突断面積の内分比と一様乱数 ξ_3 を用いて、(3.15)式 - (3.20)式に従って決定する。

$$\text{弾性衝突: } \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.15)$$

$$\text{回転励起衝突: } \frac{q_{el}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.16)$$

$$\text{振動励起衝突: } \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.17)$$

$$\text{電子励起衝突: } \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.18)$$

電子付着衝突:

$$\frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon) + q_a(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.18)$$

電離衝突:

$$\frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon) + q_a(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \leq \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon) + q_a(\varepsilon) + q_i(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} \dots\dots\dots(3.19)$$

$$\text{超弾性衝突: } \frac{q_{el}(\varepsilon) + q_{rot}(\varepsilon) + q_{vib}(\varepsilon) + q_{ex}(\varepsilon) + q_a(\varepsilon) + q_i(\varepsilon)}{q_T(\varepsilon)} < \xi_3 \dots\dots\dots(3.20)$$

図 3.1 は衝突断面積の内分比と一様乱数 ξ_3 の関係を示しており、図中で示されている一様乱数が与えられた場合には、電子励起衝突が生起したと判定する。

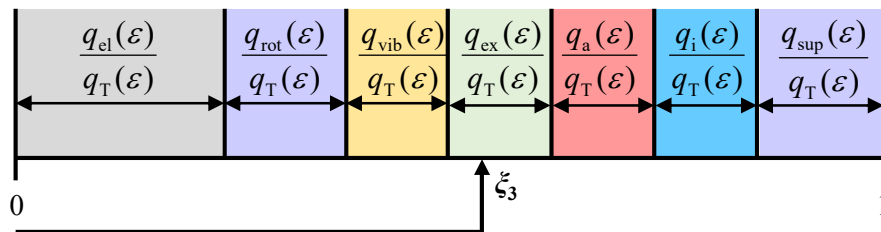


図 3.1 衝突断面積の内分比と一様乱数の関係

3.5 衝突後の電子の速度の決定

衝突前の電子および気体分子の速度をそれぞれ \mathbf{v} および \mathbf{V} とし、衝突後の電子および気体分子の速度をそれぞれ \mathbf{v}' および \mathbf{V}' で表す。このとき、衝突前後の電子および気体分子の重心の速度 \mathbf{v}_G および \mathbf{v}'_G は(3.21)式および(3.22)式で表される。ただし、 M は気体分子の質量を表す。

$$\mathbf{v}_G = \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} \dots\dots\dots(3.21)$$

$$\mathbf{v}'_G = \frac{m\mathbf{v}' + M\mathbf{V}'}{m + M} \dots\dots\dots(3.22)$$

ここで、衝突前後における電子と気体分子の相対速度 \mathbf{g} および \mathbf{g}' をそれぞれ次のように定義する。

$$\mathbf{g} = \mathbf{v} - \mathbf{V} \dots\dots\dots(3.23)$$

$$\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}' \dots\dots\dots(3.24)$$

(3.21)式 – (3.24)式より、 \mathbf{v} および \mathbf{v}' は重心の速度と相対速度を用いて次のように表される。

$$\mathbf{v} = \frac{M}{m + M} \mathbf{g} + \mathbf{v}_G \dots\dots\dots(3.25)$$

$$\mathbf{v}' = \frac{M}{m + M} \mathbf{g}' + \mathbf{v}'_G \dots\dots\dots(3.26)$$

衝突前後において、衝突に係る電子と気体分子の運動量の和は保存されるため、 $\mathbf{v}_G = \mathbf{v}'_G$ となる。よって、衝突後の電子の速度 \mathbf{v}' は(3.27)式のように表される。

$$\mathbf{v}' = \frac{M}{m + M} \mathbf{g}' + \mathbf{v}_G \dots\dots\dots(3.27)$$

ここで、気体分子の速度分布がガス温度 T_g の Maxwell-Boltzmann 分布に従うとき、 $\mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$ は Box-Muller 法^[2]によって(3.28)–(3.30)式のように求めることができる。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 $\xi_4 - \xi_7$ は一様乱数を表す。

$$V_x = \sqrt{-2k_B T_g \log \xi_4 / M} \cos(2\pi \xi_5) \dots\dots\dots(3.28)$$

$$V_y = \sqrt{-2k_B T_g \log \xi_4 / M} \sin(2\pi \xi_5) \dots\dots\dots(3.29)$$

$$V_z = \sqrt{-2k_B T_g \log \xi_6 / M} \sin(2\pi \xi_7) \dots \dots \dots (3.30)$$

実験室系における \mathbf{g} の極角および方位角をそれぞれ θ および ϕ とし、 \mathbf{g} を z 軸と見た座標系 (図 3.2) における \mathbf{g}' の極角および方位角をそれぞれ χ および ω とすると、 \mathbf{g}' は (3.31) 式のように表される^[3]。

$$\mathbf{g}' = |\mathbf{g}'| \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \chi \cos \omega \\ \sin \chi \sin \omega \\ \cos \chi \end{pmatrix} \dots \dots \dots (3.31)$$

χ および ω は微分断面積 $q(\varepsilon, \chi)$ および一様乱数 ξ_8, ξ_9 を用いて次のように求められる。

$$\xi_8 = \int_0^\chi q(\varepsilon, \chi') \sin \chi' d\chi' / \int_0^\pi q(\varepsilon, \chi') \sin \chi' d\chi' \dots \dots \dots (3.32)$$

$$\omega = 2\pi \xi_9 \dots \dots \dots (3.33)$$

ここで、電子の散乱方向が等方的であると仮定した場合においては、 $q(\varepsilon, \chi)$ は一定値となるため、(3.32) 式より、 χ は次のように求められる。

$$\cos \chi = 1 - \xi_8 \dots \dots \dots (3.34)$$

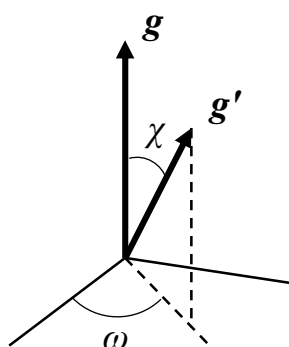


図 3.2 散乱角 χ および ω の定義

エネルギー保存則より、 $|\mathbf{g}'|$ は衝突の種類に応じて次のように表される。ここで、 μ は電子と気体分子の換算質量 $mM/(m+M)$ 、 ε_{th} は電子衝突断面積のしきい値を表す。

$$\text{弾性衝突: } |\mathbf{g}'| = |\mathbf{g}| \cdots \cdots (3.35)$$

$$\text{非弾性衝突: } |\mathbf{g}'| = \sqrt{|\mathbf{g}|^2 - 2\varepsilon_{th} / \mu} \cdots \cdots (3.36)$$

$$\text{超弾性衝突: } |\mathbf{g}'| = \sqrt{|\mathbf{g}|^2 + 2\varepsilon_{th} / \mu} \cdots \cdots (3.37)$$

電離衝突においては、衝突によって電子が新たに生成されるため、衝突後の残存エネルギー $1/2\mu|\mathbf{g}'|$ を、一様乱数 ξ_{10} を用いて、 $\xi_{10} : 1 - \xi_{10}$ の割合で衝突後の電子と生成された電子にそれぞれ分配する。

3.6 電子スオームの観測法，サンプリング法および電子輸送係数の定義

電子輸送係数は，放電空間を進展する電子スオームを観測することで得られる。電子スオームの観測方法には，Pulsed Townsend 法, Time of Flight 法および Steady state Townsend 法があり，Monte Carlo simulation においては，これらの観測方法に対応したサンプリングによって電子輸送係数を導出する。電子付着衝突や電離衝突によって，放電空間内の電子数が変化する場合には，観測方法が得られる電子輸送係数の値に影響を及ぼすことが知られており^[4]，観測方法と電子輸送係数の対応を明確にする必要がある。ここでは，電子スオームの観測方法，サンプリング方法ならびに各観測方法によって得られる電子輸送係数の定義について述べる。

3.5.1 Pulse Townsend 法^[5]

Pulse Townsend 法においては，孤立した電子スオームの時間変化を観測する。実験においては，平行平板電極間に直流電界が印加された状態で，紫外光などを瞬間的に照射することで陰極に孤立した初期電子スオームを生成し，電極間における電子スオームの進展を，外部回路に流れる電流の時間変化によって観測する。図 3.3 は Pulse Townsend 実験の概略を示す。

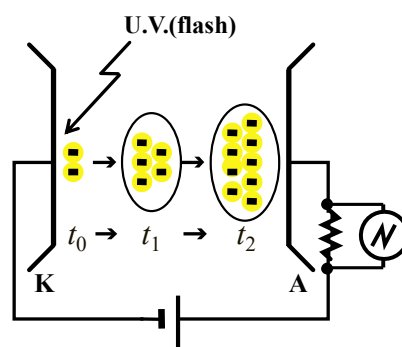


図 3.3 Pulse Townsend 実験

Pulsed Townsend 法においては、全電子の平均速度 W_v (Flux drift velocity), 平均エネルギー $\overline{\varepsilon_{PT}}$, 電離衝突周波数 R_i , 電子付着衝突周波数 R_a , 実効電離衝突周波数 $R_i - R_a$ および電子衝突 l に関するレート係数 k_l が得られる。これらは、時刻 t におけるサンプリングによって、(3.38)式 – (3.42)式のように導出される。ここで、 $N_e(t)$ は電子数、 $v_{z,i}(t)$ は i 番目の電子の速度 $\mathbf{v}_i(t)$ の z 成分、 q_l は電子衝突 l に関する電子衝突断面積を表す。

$$W_v(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} v_{z,i}(t) \dots\dots\dots(3.38)$$

$$\overline{\varepsilon_{PT}}(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} \frac{1}{2} m v_i^2 \dots\dots\dots(3.39)$$

$$R_i(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} N q_i(\mathbf{v}_i(t)) v_i(t) \dots\dots\dots(3.40)$$

$$R_a(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} N q_a(\mathbf{v}_i(t)) v_i(t) \dots\dots\dots(3.41)$$

$$k_l(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} q_l(\mathbf{v}_i(t)) v_i(t) \dots\dots\dots(3.42)$$

3.5.2 Time of Flight 法^[5]

Time of Flight 法においては、孤立した電子スオームの時間・空間変化を観測する。実験においては、平行平板電極間に直流電界が印加された状態で、紫外光などを瞬間的に照射することで陰極に孤立した初期電子スオームを生成し、電極間における電子数密度 $n(z, t)$ を観測する。この観測法においては、重心の位置のドリフト速度 W_r (Bulk drift velocity)、縦方向拡散係数 D_L 、横方向拡散係数 D_T および平均到着時間ドリフト速度 W_m が得られる。

(3.43)式 – (3.46)式はこれらの電子輸送係数の定義を示す。

$$W_r = \frac{d\bar{z}(t)}{dt} \dots\dots\dots(3.43)$$

$$D_L = \frac{1}{2!} \frac{dM_L(t)}{dt} \dots\dots\dots(3.44)$$

$$D_T = \frac{1}{2!} \frac{dM_T(t)}{dt} \dots\dots\dots(3.45)$$

$$W_m = \left(\frac{d\bar{t}(z)}{dz} \right)^{-1} \dots\dots\dots(3.46)$$

$\bar{z}(t)$, $M_L(t)$ および $M_T(t)$ はそれぞれ電子スオームの重心の位置、縦方向分散、横方向分散であり、時刻 t における電子の位置のサンプリングにより、(3.47)式 – (3.49)式のように求められる。ここで、 x_i, y_i, z_i はそれぞれ i 番目の電子の x 座標, y 座標, z 座標を表す。

$$\bar{z}(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} z_i(t) \dots\dots\dots(3.47)$$

$$M_L(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} (z_i(t) - \bar{z}(t))^2 \dots\dots\dots(3.48)$$

$$M_T(t) = \frac{1}{N_e(t)} \sum_{i=1}^{N_e(t)} (x_i(t)^2 + y_i(t)^2) \dots\dots\dots(3.49)$$

$\bar{t}(z)$ は位置 z における電子スオームの平均到着時間であり、(3.50)式のように定義される。

$$\bar{t}(z) = \int_0^\infty tn(z,t)dt / \int_0^\infty n(z,t)dt \dots\dots\dots(3.50)$$

3.5.3 Steady state Townsend 法^[5]

Steady state Townsend 法においては、電極間における電子の定常流を観測する。実験においては、平行平板電極間に直流電界が印加された状態で、陰極への紫外光などの連続照射により、電極間に電子の定常流を生成し、電極間隔 d に対する外部回路に流れる電流 $I(d)$ を測定する。図 3.4 は Steady state Townsend 実験の概略図を示す。

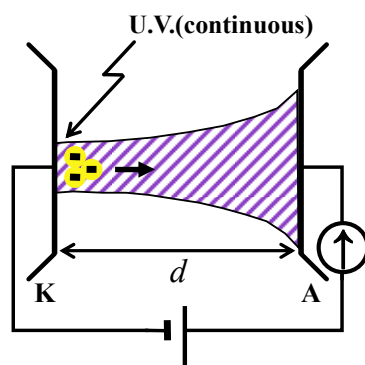


図 3.4 Steady state Townsend 実験

この観測法においては、拡散を考慮した電子ドリフト速度 V_d 、電離衝突周波数 R_{is} 、電子付着衝突周波数 R_{as} 、実効電離衝突周波数 $R_{is} - R_{as}$ 、電子励起衝突周波数 R_{exs} 、平均エネルギー $\overline{\varepsilon_{SST}}$ 、電離係数 α 、電子付着係数 η 、実効電離係数 $\alpha - \eta$ および励起係数 α_{ex} が求められる。

Monte Carlo simulation においては、領域 $[z, z + \Delta z]$ においてサンプリングを行うことで、これらの電子輸送係数を導出することができる。ここで、時刻 t および領域 $[z, z + \Delta z]$ における電子の定常流は、ある時刻において陰極を出発した電子スオームの先頭部、それよりも遅れて出発した電子スオームの中間部、さらに遅れて出発した電子スオームの尾部が重畳したものとなっていると考えられ、電子の定常流を領域 $[z, z + \Delta z]$ においてサンプリングすることは孤立した電子スオームが領域 $[z, z + \Delta z]$ を通過するあいだサンプリングを行うことと等価である。 $V_d, R_{is}, R_{as}, R_{exs}$ および $\overline{\varepsilon_{SST}}$ は、領域 $[z, z + \Delta z]$ に含まれる電子のサンプリングによって、それぞれ(3.51)式 – (3.55)式のように求められる。ここで、 $M(z)$ は領域 $[z, z + \Delta z]$

におけるサンプリング回数を表す。

$$V_d(z) = \frac{1}{M(z)} \sum_{i=1}^{M(z)} v_{z,i}(t) \cdots \cdots (3.51)$$

$$R_{is}(z) = \frac{1}{M(z)} \sum_{i=1}^{M(z)} Nq_i(v_i(t))v_i(t) \cdots \cdots (3.52)$$

$$R_{as}(z) = \frac{1}{M(z)} \sum_{i=1}^{M(z)} Nq_a(v_i(t))v_i(t) \cdots \cdots (3.53)$$

$$R_{exs}(z) = \frac{1}{M(z)} \sum_{i=1}^{M(z)} Nq_{ex}(v_i(t))v_i(t) \cdots \cdots (3.54)$$

$$\varepsilon_{SST}(t) = \frac{1}{M(z)} \sum_{i=1}^{M(z)} \frac{1}{2} m v_i^2 \cdots \cdots (3.55)$$

α , η および α_{ex} はそれぞれ(3.56)式 – (3.58)式のように定義される。

$$\alpha = \frac{R_{is}}{V_d} \cdots \cdots (3.56)$$

$$\eta = \frac{R_{as}}{V_d} \cdots \cdots (3.57)$$

$$\alpha_{ex} = \frac{R_{exs}}{V_d} \cdots \cdots (3.58)$$

参考文献

- [1] H. R. Skullerud: “The stochastic computer simulation of ion motion in a gas subjected to a constant electric field”, *J. Phys. D* **1**, 1567 (1968).
- [2] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery: *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 2007) 3rd. ed. p. 364.
- [3] M. Yousfi, A. Hennad, and A. Alkaa: “Monte Carlo simulation of electron swarms at low reduced electric fields”, *Phys. Rev. E* **49**, 3264 (1994).
- [4] H. Tagashira, Y. Sakai, and S. Sakamoto: “The development of electron avalanches in argon at high E/N values: II. Boltzmann equation analysis”, *J. Phys. D* **10**, 105 (1977).
- [5] 気体放電シミュレーション技法調査専門委員会: 「気体放電シミュレーション技法」, 電気学会技術報告(II 部) 第 140 号 (1982).

第 4 章 TMS 蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積

4.1 はじめに

Tetramethylsilane [TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] 蒸気は、PECVD 法による Si 含有の Diamond-Like Carbon(Si-DLC)膜などの成膜における原料ガスとして用いられており、TMS 蒸気を含む放電プラズマと成膜された膜の特性に関する検討が行われている。Grotjahn *et al.*^[1]は容量結合型 TMS/Ar プラズマによる Si-DLC 膜の成膜を行い、RF 電力および TMS 蒸気の流量を増加させることで成膜された膜の硬度が高くなることを報告している。Soum-Graude *et al.*^[2]は TMS/Ar プラズマによる Si-DLC 膜の成膜シミュレーションを行い、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ および C_2H_5 が成膜に大きく寄与することを示している。彼らのシミュレーションにおいては、独自に推定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを用いて導出した電子輸送係数と反応レート係数を用いているが、推定した断面積セットは論文中に示されておらず、断面積セットの妥当性も検討されていない。また、Soum-Graude *et al.*のシミュレーションでは、TMS と電子の衝突によって生成される解離種として、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のみが考慮されているが、Basner *et al.*^[3]は電子衝突によって 16 種類の荷電種が生成されることを報告している。正確かつ高精度なシミュレーションのために、これらの荷電種の生成に関する部分電離断面積を考慮するとともに、妥当性が保証された電子衝突断面積セットが必要とされている。

TMS 蒸気の電子衝突断面積セットに関しては、Bordage^[4]が Boltzmann 方程式解析を用いた電子スオーム法によって電子衝突断面積セットを推定しており、その後、Hien *et al.*^[5]は Boltzmann 方程式解析および Monte Carlo simulation を用いた電子スオーム法によって、Bordage の電子衝突断面積セットを修正している。一方、これら 2 つの断面積セットにおいては、Basner *et al.*が報告した部分電離断面積が考慮されておらず、得られる電子輸送係数の計算値も必ずしもすべての換算電界 E/N において実測値と一致しているとは限らない。

本章では、Bordage および Hien *et al.*が報告した電子衝突断面積セットの評価を、電子輸送係数の計算値と実測値の比較によって行うとともに、Basner *et al.*が報告した部分電離断

面積を考慮した詳細な TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを決定した結果について述べる。

4.2 従来の電子衝突断面積セット

4.2.1 Bordage の電子衝突断面積セット

図 4.1 は、Bordage が推定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m 、2 種類の振動励起 q_{vib} 、1 種類の電子付着 q_a 、1 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

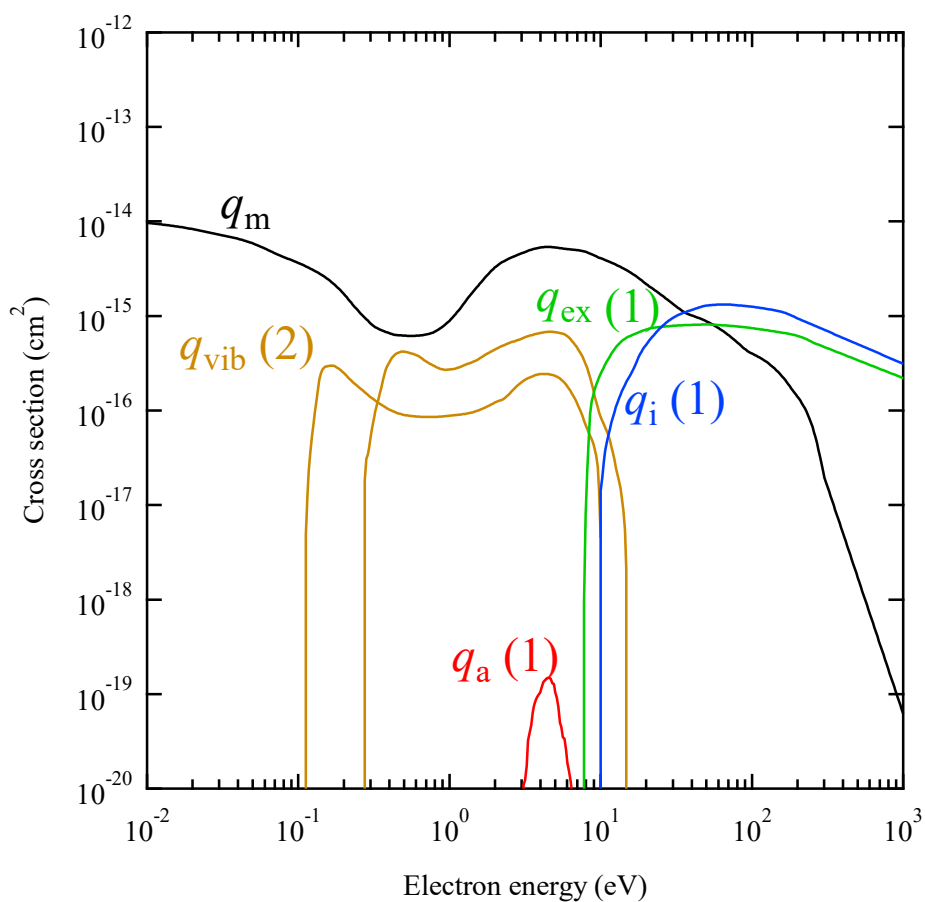


図 4.1 Bordage が推定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セット

4.2.2 Hien *et al.*の電子衝突断面積セット

図 4.2 は、Hien *et al.*が推定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 2 種類の振動励起 q_{vib} , 1 種類の電子付着 q_a , 1 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

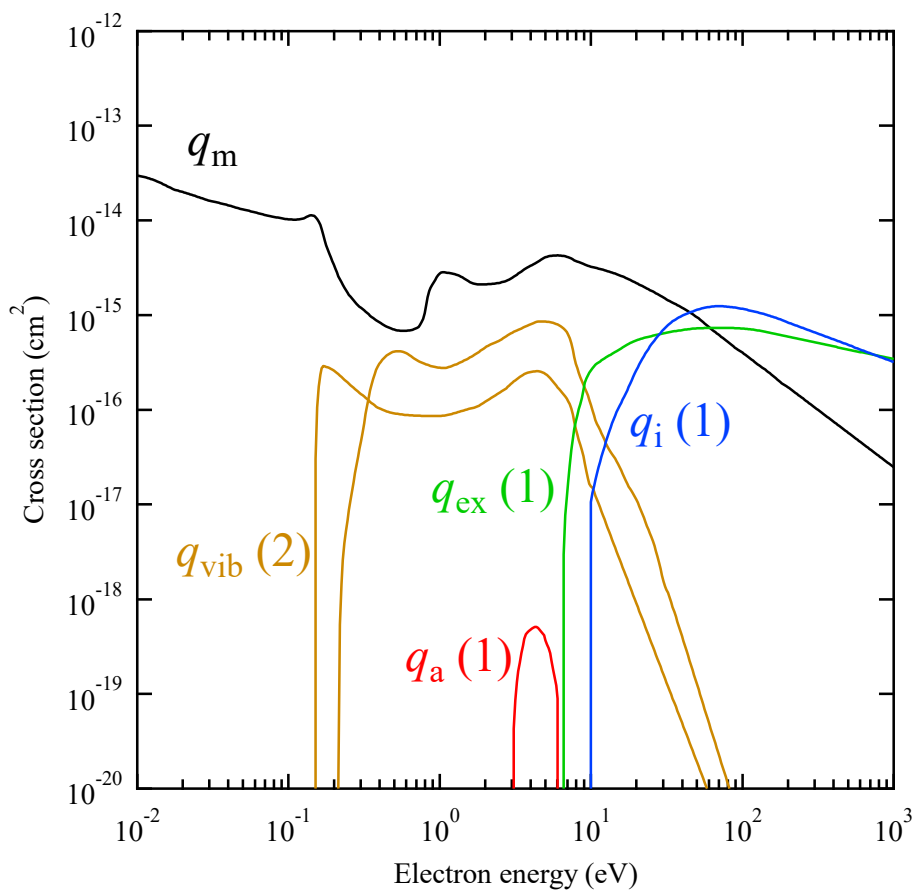


図 4.2 Hien *et al.*が推定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セット

4.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット

図 4.3 は、本研究で決定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 2 種類の振動励起 q_{vib} , 1 種類の電子付着 q_a , 6 種類の電子励起 q_{ex} および 16 種類の電離断面積 q_i で構成されている。ここで、図 4.3 における Σq_i は部分電離断面積の総和を示しており、部分電離断面積を図 4.4 および図 4.5 に示している。表 4.1 は決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応を示す。弾性衝突運動量移行断面積については、Sugohara *et al.*^[6]の実測値を通るように断面積の形状を推定した。振動励起断面積については、Hien *et al.*が推定した q_{vib} をもとにしており、 $E/N < 200$ Td における縦方向拡散係数の計算値を実測値に合わせるために、1 eV 以下における断面積の形状を修正している。電子付着断面積については、Hien *et al.*の推定値をそのまま用いている。電子励起断面積については、Huber *et al.*^[7]が測定した電子エネルギー損失スペクトルより 6 種類を考慮しており、実効電離係数の計算値が実測値と合うように、それぞれの断面積の形状を決定した。電離断面積については、Basner *et al.*の実測値を通るように断面積の形状を決定した。ただし、実効電離係数の計算値を実測値に合わせるために、決定した電離断面積は、Basner *et al.*の実測値のエラーバーの下側を通る形状となっている。また、電子エネルギー ε が 100 eV 以上の範囲の電離断面積については、部分電離断面積の総和が Ali *et al.*^[8]が報告した全電離断面積の理論計算値に一致するように、断面積の形状を決定した。

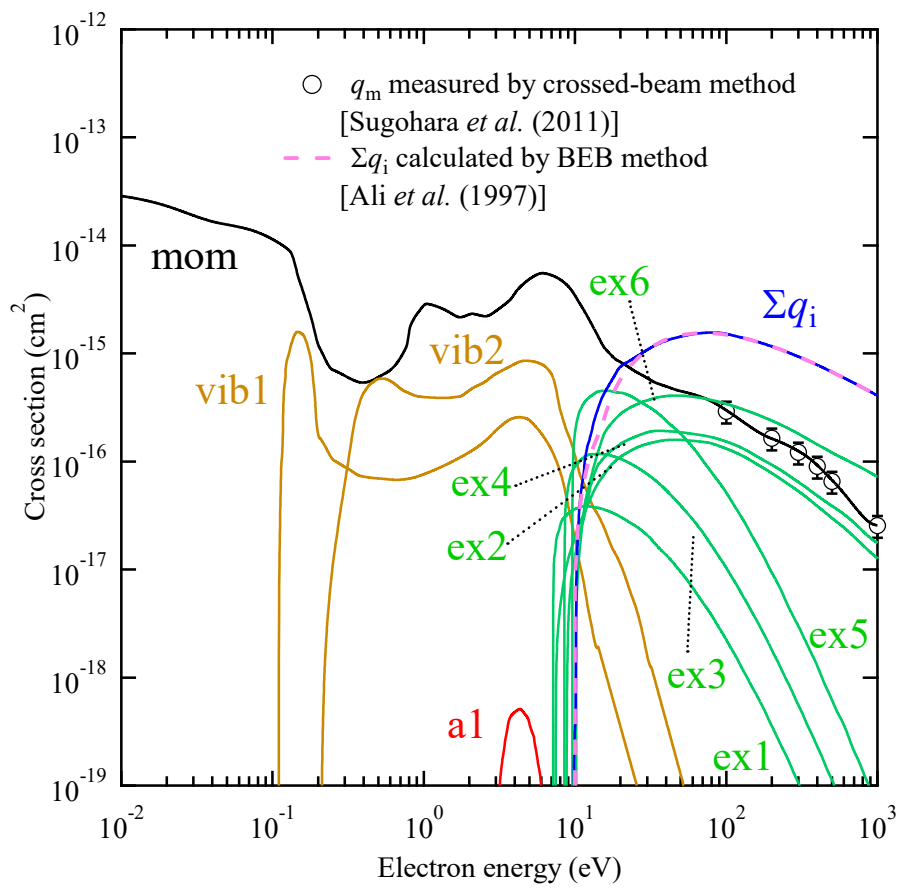


図 4.3 本研究で決定した TMS 蒸気の電子衝突断面積セット

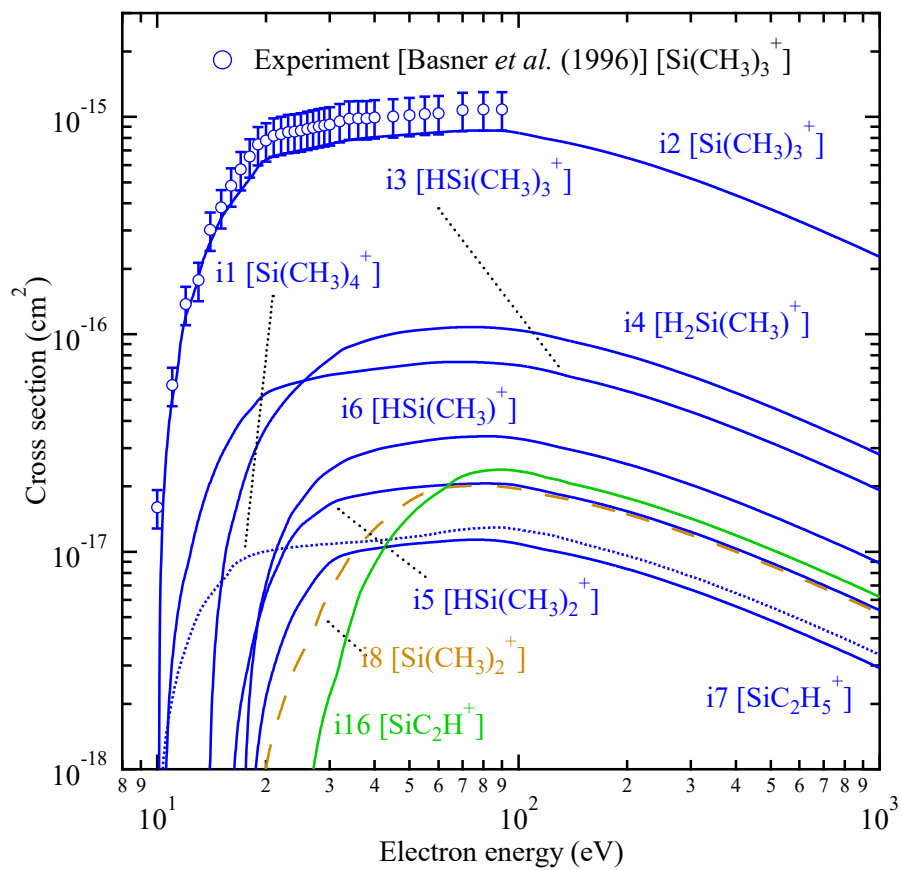


図 4.4 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)^+$, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2^+$, $\text{HSi}(\text{CH}_3)^+$, SiC_2H_5^+ ,
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ および SiC_2H^+ の生成に関する TMS 蒸気の部分電離断面積

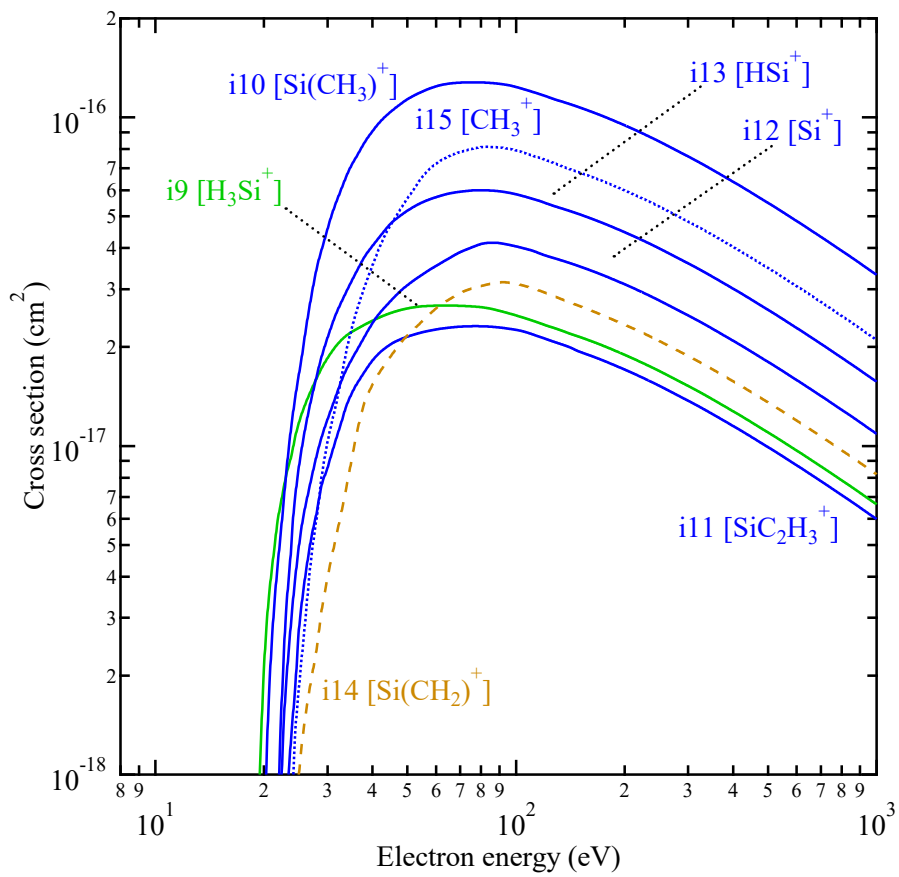


図 4.5 H_3Si^+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$, SiC_2H_3^+ , Si^+ , HSi^+ , $\text{Si}(\text{CH}_2)^+$ および CH_3^+ の生成に関する TMS 蒸気の部分電離断面積

表 4.1 決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応

Label	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
mom	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e$	—	[6]
vib1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4(v') + e$	0.11	[5]
vib2	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4(v'') + e$	0.21	[5]
a1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^-$	3.05	[5]
ex1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	7.15	[7]
ex2	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	7.45	[7]
ex3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	8.50	[7]
ex4	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	8.80	[7]
ex5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	9.60	[7]
ex6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^* + e$	10.15	[7]
i1	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4^+ + 2e$	9.8	[3, 8]
i2	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	10.1	[3, 8]
i3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	10.4	[3, 8]
i4	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	13.8	[3, 8]
i5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{HSi}(\text{CH}_3)_2^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	15.6	[3, 8]
i6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{HSi}(\text{CH}_3)^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	17.2	[3, 8]
i7	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{SiC}_2\text{H}_5^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	17.6	[3, 8]
i8	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_2^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	17.6	[3, 8]
i9	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{H}_3\text{Si}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	18.9	[3, 8]
i10	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	20.1	[3, 8]
i11	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{SiC}_2\text{H}_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	20.8	[3, 8]
i12	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	21.2	[3, 8]
i13	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{HSi}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	21.2	[3, 8]
i14	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_2)^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	22.7	[3, 8]
i15	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	23.4	[3, 8]
i16	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + e \rightarrow \text{SiC}_2\text{H}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	25.1	[3, 8]

4.4 TMS 蒸気中の電子輸送解析

4.4.1 電子ドリフト速度

図 4.6 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TMS 蒸気中の平均到着時間ドリフト速度 W_m の計算値を Double-shutter 法および Pulsed 実験による実測値^[9, 10]と併せて示す。また, Bordage および Hien *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットおよび Hien *et al.*の断面積セットを用いて得られた計算値は実測値と非常に良く一致している。一方, Bordage の断面積セットを用いて得られた計算値は, 30 Td 以上において, 実測値よりも高い値となっている。

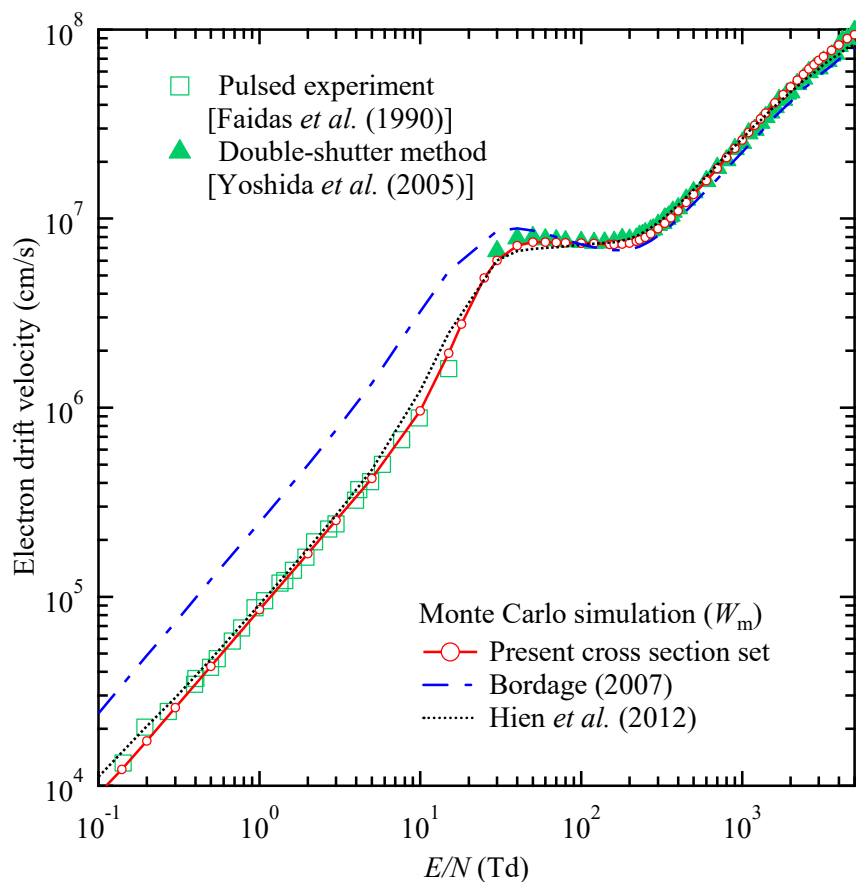


図 4.6 TMS 蒸気中の電子ドリフト速度

4.4.2 縦方向拡散係数

図 4.7 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TMS 蒸気中の縦方向拡散係数 ND_L の計算値を Double-shutter 法による実測値^[9]と併せて示す。また、Bordage および Hien *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた ND_L の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は実測値と非常に良く一致していることがわかる。Hien *et al.*の断面積セットを用いて得られた計算値は、400 Td 以下においては実測値と一致しているが、高 E/N において実測値よりも若干高い値となっている。Bordage の断面積セットを用いて得られた計算値は、 $60 \leq E/N \leq 800$ Td において、実測値よりも低い値となっている。

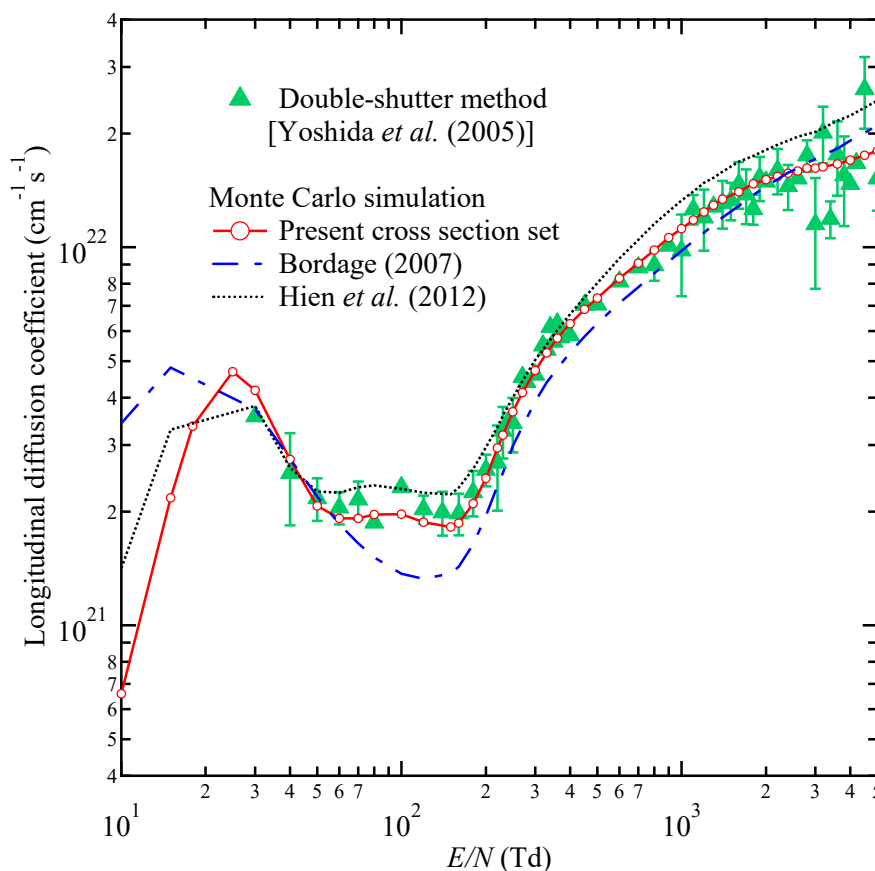


図 4.7 TMS 蒸気中の縦方向拡散係数

4.4.3 実効電離係数

図 4.8 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TMS 蒸気中の実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値を Double-shutter 法による実測値^[9]と併せて示す。また, Bordage および Hien *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた $(\alpha - \eta)/N$ の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は, 4,000 Td までの範囲の E/N において実測値と非常に良く一致していることが確認できる。Bordage および Hien *et al.*の断面積セットを用いて得られた計算値は, 1,000 Td 以上において実測値よりも高い値となっている。

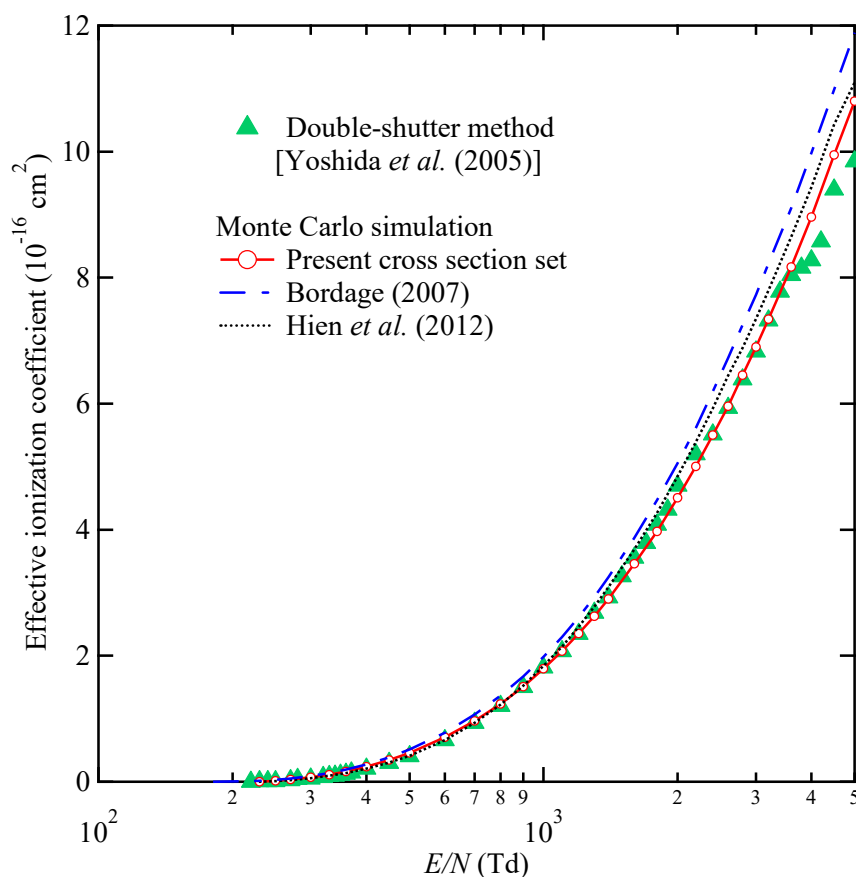


図 4.8 TMS 蒸気中の実効電離係数

4.5 まとめ

Bordage および Hien *et al.*が報告した TMS 蒸気の電子衝突断面積セットの評価を行うとともに, TMS 蒸気の電子衝突断面積セットを決定した。得られた結果は次のとおりである。

- (i) Bordage が推定した電子衝突断面積セットを用いて得られる平均到着時間ドリフト速度 W_m および実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値はそれぞれ 100 Td 以下および 1,000 Td 以上において実測値よりも高い値となり, 縦方向拡散係数 ND_L に関しても, 計算値は必ずしもすべての E/N において実測値と一致するとは限らない。
- (ii) Hien *et al.*が推定した電子衝突断面積セットを用いて得られる W_m の計算値は実測値と非常に良く一致するが, ND_L と $(\alpha - \eta)/N$ の計算値は高 E/N において実測値よりも高い値となる。
- (iii) 本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m , ND_L および $(\alpha - \eta)/N$ の計算値は, 広範囲の E/N において実測値と良く一致することがわかり, 決定した断面積セットの妥当性が確認された。

参考文献

- [1] T. Grotjahn, Ö. Aslanbas, M. Mee, M. König, and S. Meier: “Plasma parameter investigation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon-containing diamond-like carbon films”, *Surf. Coat. Technol.* **237**, 126 (2013).
- [2] A. Soum-Glaude, L. Thomas, A. Dollet, P. Ségur, and M. C. Bordage: “Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to a-Si:C:H hard coating composition”, *Diam. Relat. Mat.* **16**, 1259 (2007).
- [3] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, F. Sigenege, P. Kurunczi, K. Becker, and H. Deutsch: “Electron impact ionization of tetramethylsilane (TMS)”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **153**, 65 (1996).
- [4] M.-C. Bordage: “Determination of Electron Collision Cross Sections Set for Tetramethylsilane”, *Plasma Sci. Technol.* **9**, 756 (2007).
- [5] P. X. Hien, D. A. Tuan, and B.-H. Jeon: “Electron Collision Cross Sections for the TMS Molecule and Electron Transport Coefficients in TMS-Ar and TMS-O₂ Mixtures”, *J. Korean Phys. Soc.* **61**, 62 (2012).
- [6] R. T. Sugohara, M.-T. Lee, G. L. C. de Souza, M. G. P. Homem, and I. Iga: “Cross sections for elastic electron scattering by tetramethylsilane in the intermediate-energy range”, *Phys. Rev. A* **84**, 062709 (2011).
- [7] V. Huber, K. R. Asmis, A.-C. Sergenton, M. Allan, and S. Grimme: “Electron Energy Loss and DFT/SCI Study of the Singlet and Triplet Excited States and Electron Attachment Energies of Tetramethylsilane, Hexamethyldisilane, Tris(trimethylsilyl)silane, and Tetramethocysilane”, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3524 (1998).
- [8] M. A. Ali, Y. K. Kim, W. Hwang, N. M. Weinberger, and M. E. Rudd: “Electron-impact total ionization cross sections of silicon and germanium hydrides” *J. Chem. Phys.* **106**, 9602 (1997).
- [9] K. Yoshida, S. Mori, Y. Kishimoto, H. Ohuchi, H. Hasegawa, M. Shimosuma, and H.

Tagashira: “Measurement of electron transport coefficients in tetramethylsilane vapour”, J. Phys. D **38**, 1918 (2005).

- [10] H. Faidas, L. G. Christophorou, D. L. McCorkle, and J. G. Carter: “Electron drift velocities and electron mobilities in fast room-temperature dielectric liquids and their corresponding vapors”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **294**, 575 (1990).

第 5 章 TEOS 蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積

5.1 はじめに

Tetraethoxysilane [TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] 蒸気は、PECVD 法による SiO_2 膜の成膜における原料ガスとして用いられており、同様の用途に用いられる SiH_4 ガスよりも取り扱いが容易であるとともに、 SiH_4 ガスを用いた場合よりも良好なステップカバレッジが得られることから、TEOS 蒸気を用いた PECVD は半導体デバイス製造における絶縁膜の成膜に利用されている^[1]。一方、TEOS 分子由来の炭素原子や水素原子などの膜中不純物が半導体デバイスの信頼性に影響するため、放電プラズマと膜中不純物の関係に関する調査が行われている。Abbasi-Firouzjah *et al.*^[2]は、容量結合型 TEOS/Ar/ O_2 プラズマによる SiO_2 膜の成膜を行い、RF 電力および O_2 の混合割合を増加することで膜中の OH 結合および CH 結合を抑制できることを報告している。Stout and Kushner^[3]は TEOS/ O_2 プラズマによる SiO_2 膜の成膜シミュレーションを行っており、膜中の炭素量および成膜速度を計算している。Stout and Kushner は成膜に寄与する解離種として $\text{Si}(\text{OH})_4$ および $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ のみを考慮している。一方、Holtgrave *et al.*^[4]は TEOS 分子と電子の衝突によって 20 種類の荷電種が生成されることを報告しており、シミュレーションの高精度化のために、これらの荷電種の生成に関するデータを取り入れた TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットが求められている。

TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットに関しては、Morgan *et al.*^[5]および Tuan and Jeon^[6]が断面積セットを推定している。一方、これらの断面積セットにおいては上述の荷電種の生成に関する情報は考慮されていない。また、これらの断面積セットを用いて得られる電子輸送係数の計算値は必ずしも広い範囲の E/N において実測値を再現しているとは限らず、電子衝突断面積セットの修正が必要である。

本章では、従来の 2 つの TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットの評価を、電子輸送係数の計算値と実測値の比較によって行うとともに、Holtgrave *et al.*が報告した電離断面積の実測値を考慮した詳細な TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットを決定した結果について述べる。

5.2 従来の電子衝突断面積セット

5.2.1 Morgan *et al.*の電子衝突断面積セット

図 5.1 は、Morgan *et al.*が報告した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m 、2 種類の振動励起 q_{vib} 、1 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

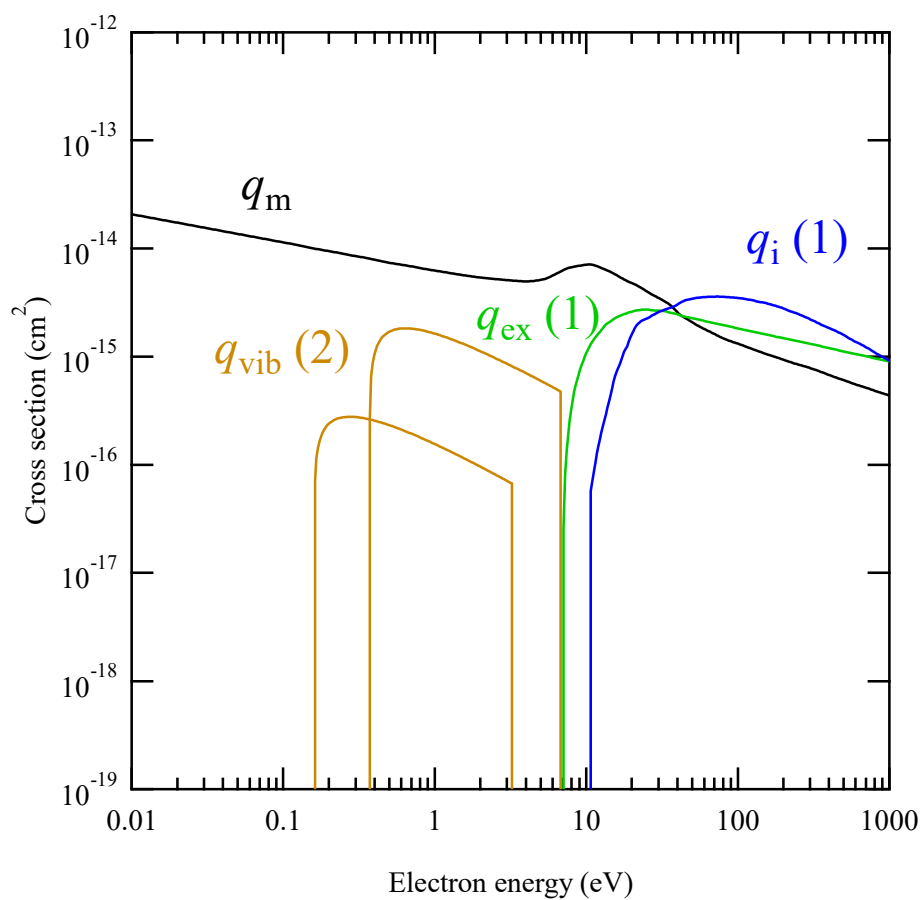


図 5.1 Morgan *et al.*が報告した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セット

5.2.2 Tuan and Jeon の電子衝突断面積セット

図 5.2 は、Tuan and Jeon が報告した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m 、2 種類の振動励起 q_{vib} 、2 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

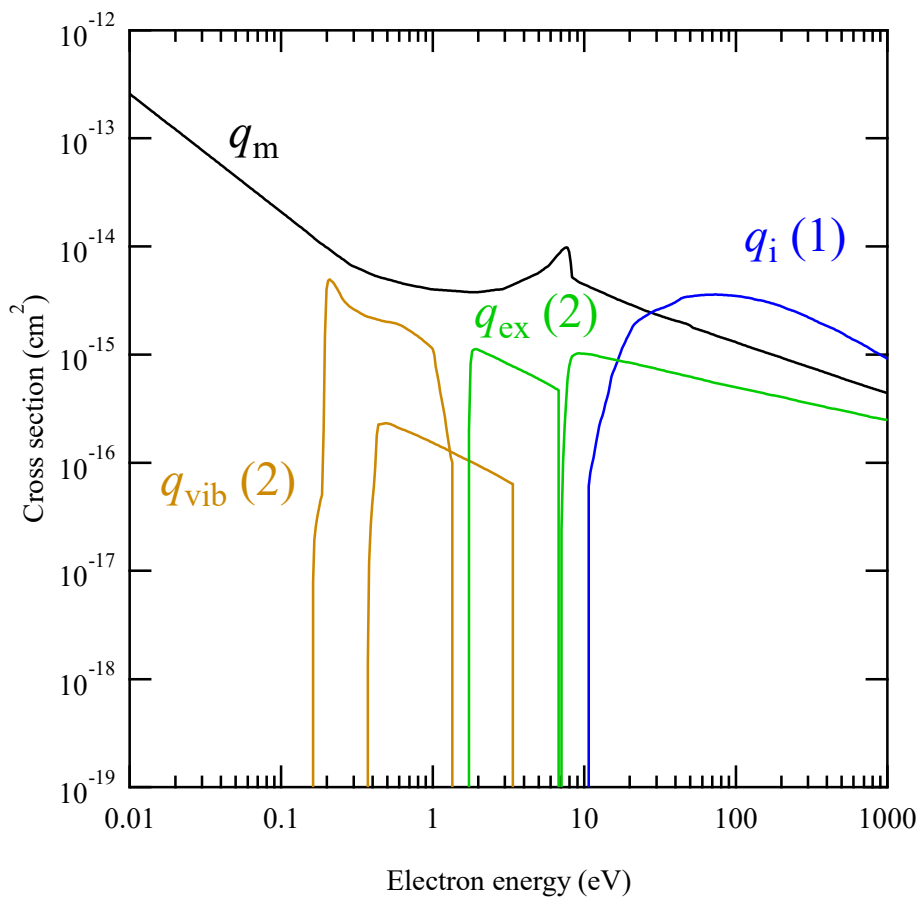


図 5.2 Tuan and Jeon が報告した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セット

5.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット

図 5.3 は、本研究で決定した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 2 種類の振動励起 q_{vib} , 1 種類の電子励起 q_{ex} および 20 種類の電離断面積 q_i で構成されている。ここで、図中の Σq_i は部分電離断面積の総和を示しており、部分電離断面積を図 5.4– 図 5.6 に示している。表 5.1 は決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応を示す。弾性衝突運動量移行断面積については、 $1 \leq \epsilon \leq 10$ eV においては Morgan *et al.* の理論計算値を使用し、それ以外の範囲においては、電子ドリフト速度および縦方向拡散係数の計算値が実測値と合うように形状を決定した。ここで、1 eV 以下における q_m の形状については、TEOS 分子と似た分子構造を持つ SiH_4 の q_m の形状^[7]を参考に推定している。振動励起断面積および電子励起断面積については、Morgan *et al.* が報告した断面積としきい値をもとにしており、電子輸送係数の計算値が実測値と合うように断面積の形状を決定した。ここで、振動励起断面積の形状の決定においては、TEOS 分子と似た分子構造である SiH_4 の振動励起断面積^[7]を参考にした。電離断面積については、Holtgrave *et al.* の実測値を通るように断面積の形状を決定した。ただし、電離係数の計算値を実測値に合わせるために、決定した電離断面積は、Holtgrave *et al.* の実測値のエラーバーの下側を通る形状となっている。

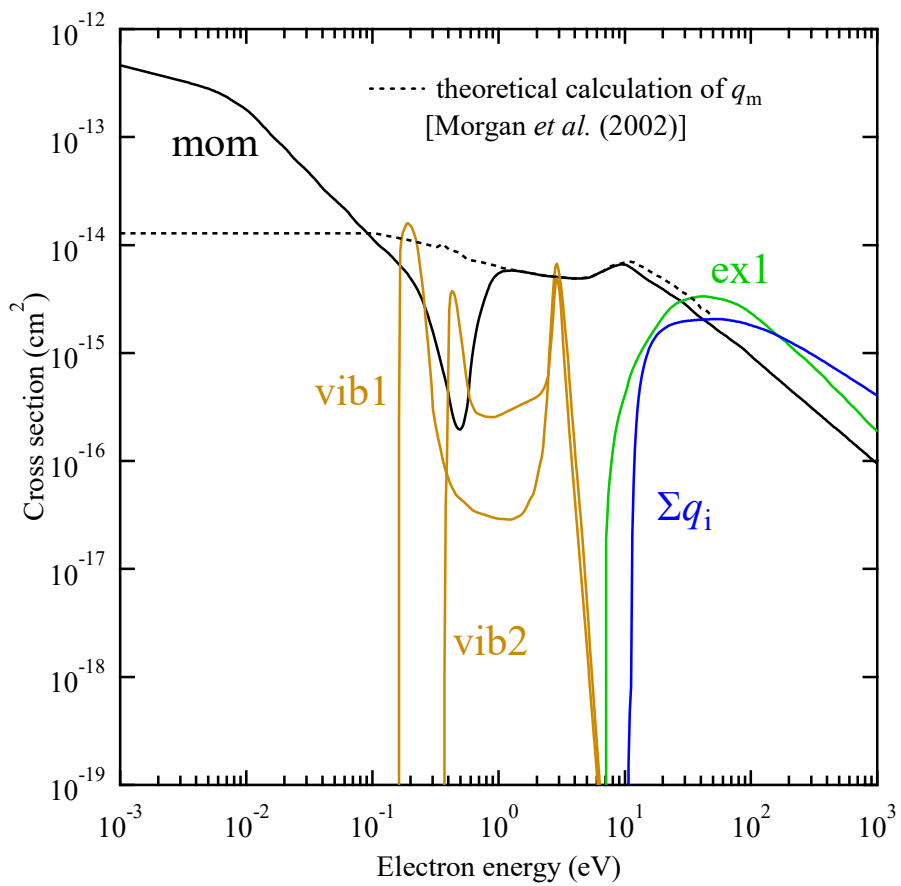


図 5.3 本研究で決定した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セット

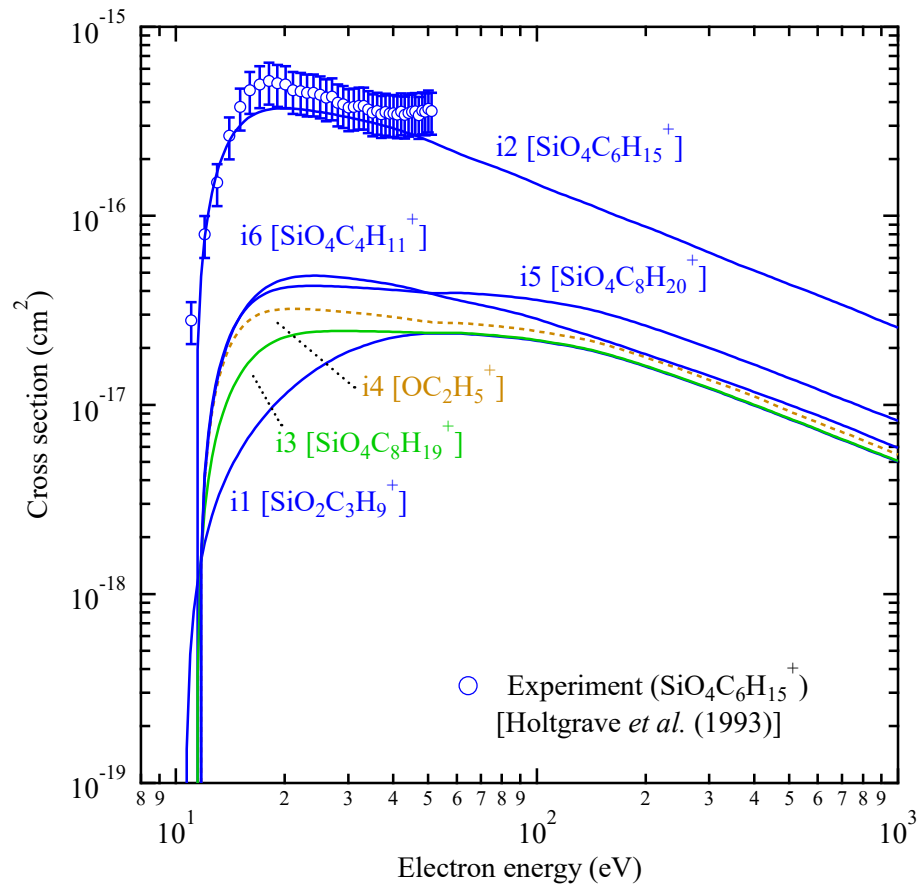


図 5.4 $\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_9^+$, $\text{SiO}_4\text{C}_6\text{H}_{15}^+$, $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{19}^+$, OC_2H_5^+ , $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20}^+$ および $\text{SiO}_4\text{C}_4\text{H}_{11}^+$ の生成に関する TEOS 蒸気の部分電離断面積

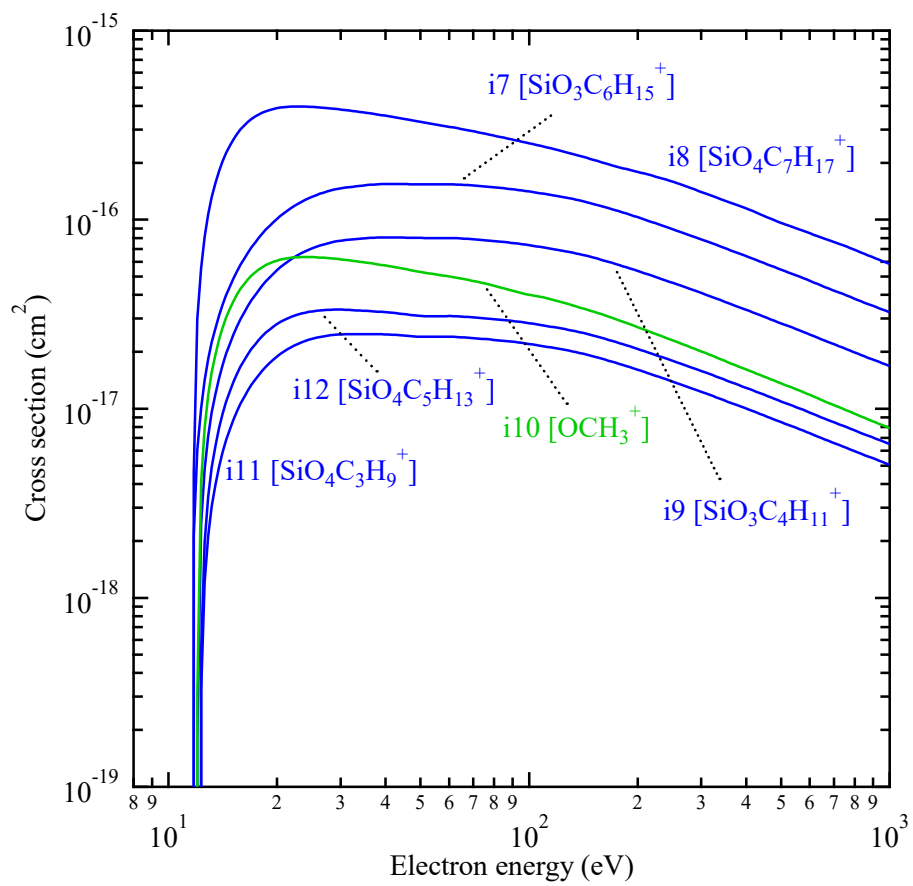


図 5.5 SiO₃C₆H₁₅⁺, SiO₄C₇H₁₇⁺, SiO₃C₄H₁₁⁺, OCH₃⁺, SiO₄C₃H₉⁺および SiO₄C₅H₁₃⁺の生成に関する TEOS 蒸気の部分電離断面積

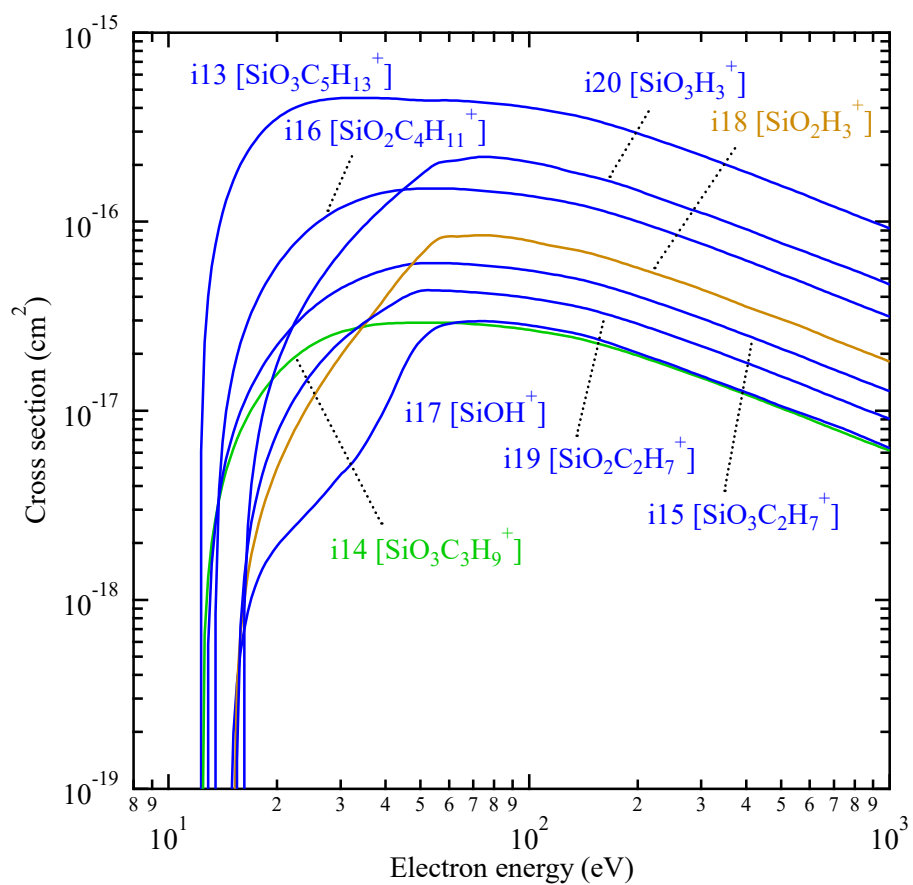


図 5.6 $\text{SiO}_3\text{C}_5\text{H}_{13}^+$, $\text{SiO}_3\text{C}_3\text{H}_9^+$, $\text{SiO}_3\text{C}_2\text{H}_7^+$, $\text{SiO}_2\text{C}_4\text{H}_{11}^+$, SiOH^+ , SiO_2H_3^+ , $\text{SiO}_3\text{C}_2\text{H}_7^+$ および SiO_3H_3^+ の生成に関する TEOS 蒸気の部分電離断面積

表 5.1 決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応

Label	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
mom	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e$	—	[5, 7]
vib1	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(v) + e$	0.16	[5, 7]
vib2	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(v') + e$	0.37	[5, 7]
ex1	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4^* + e$	7.0	[5]
i1	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_9^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	10.6	[4]
i2	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_6\text{H}_{15}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.3	[4]
i3	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{19}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.4	[4]
i4	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{OC}_2\text{H}_5^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.6	[4]
i5	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.6	[4]
i6	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_4\text{H}_{11}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.6	[4]
i7	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{C}_6\text{H}_{15}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.6	[4]
i8	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_7\text{H}_{17}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	11.7	[4]
i9	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{C}_4\text{H}_{11}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.0	[4]
i10	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{OCH}_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.0	[4]
i11	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_3\text{H}_9^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.2	[4]
i12	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_4\text{C}_5\text{H}_{13}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.2	[4]
i13	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{C}_5\text{H}_{13}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.2	[4]
i14	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{C}_3\text{H}_9^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.3	[4]
i15	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{C}_2\text{H}_7^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	12.7	[4]
i16	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_2\text{C}_4\text{H}_{11}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	13.4	[4]
i17	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiOH}^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	14.7	[4]
i18	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_2\text{H}_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	15.1	[4]
i19	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_2\text{C}_2\text{H}_7^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	15.4	[4]
i20	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + e \rightarrow \text{SiO}_3\text{H}_3^+ + \text{Neutral Products} + 2e$	16.0	[4]

5.4 TEOS 蒸気中の電子輸送解析

5.4.1 電子ドリフト速度

図 5.7 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TEOS 蒸気中の平均到着時間ドリフト速度 W_m の計算値を Double-shutter 法による実測値^[8]と併せて示す。また、Morgan *et al.* および Tuan and Jeon の電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積を用いて得られた計算値は実測値と非常に良く一致している。Morgan *et al.* の断面積セットを用いて得られた計算値は、1,000 Td 以上においては実測値に近い値となっているが、それ以外の範囲においては実測値との一致が不十分である。Tuan and Jeon の断面積セットを用いて得られた計算値は、130 Td 付近において実測値と交差しており、実測値を再現できていない。

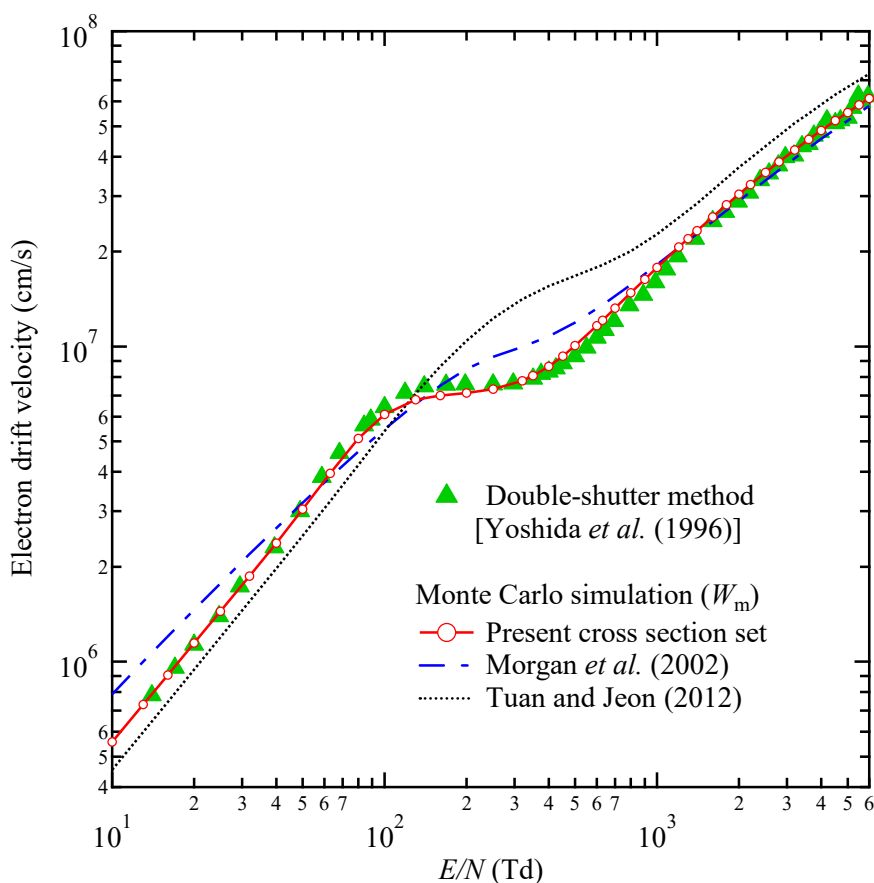


図 5.7 TEOS 蒸気中の電子ドリフト速度

5.4.2 縦方向拡散係数

図 5.8 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TEOS 蒸気中の縦方向拡散係数 ND_L の計算値を Double-shutter 法による実測値^[8]と併せて示す。また, Morgan *et al.* および Tuan and Jeon の電子衝突断面積セットを用いて得られた ND_L の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は実測値と非常に良く一致している。Morgan *et al.* の断面積セットを用いて得られた計算値は, $100 \leq E/N \leq 630$ Td の限られた範囲においてのみ実測値と一致しているが, それ以外の範囲の E/N では実測値と一致していない。Tuan and Jeon の断面積セットを用いて得られた計算値は, 1,300 Td 以上ならびに 100 Td 以下において実測値に近い値となっているが, それ以外の範囲において実測値を再現できていない。

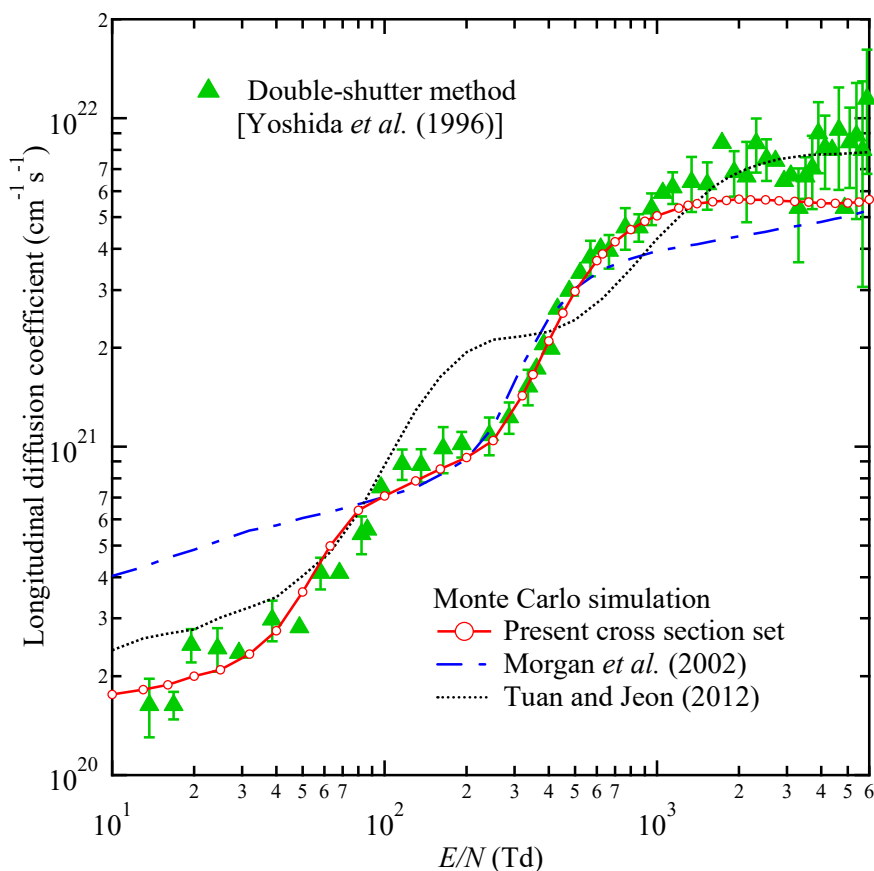


図 5.8 TEOS 蒸気中の縦方向拡散係数

5.4.3 電離係数

図 5.9 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた TEOS 蒸気中の電離係数 α/N の計算値を Double-shutter 法による実測値^[8]と併せて示す。また, Morgan *et al.*および Tuan and Jeon の電子衝突断面積セットを用いて得られた α/N の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は, 広範囲の E/N において実測値を再現できている。一方, Morgan *et al.*の断面積セットを用いて得られた計算値は実測値よりも低い値となっており, Tuan and Jeon の断面積セットを用いて得られた計算値は, 3,000 Td において実測値と交差している。

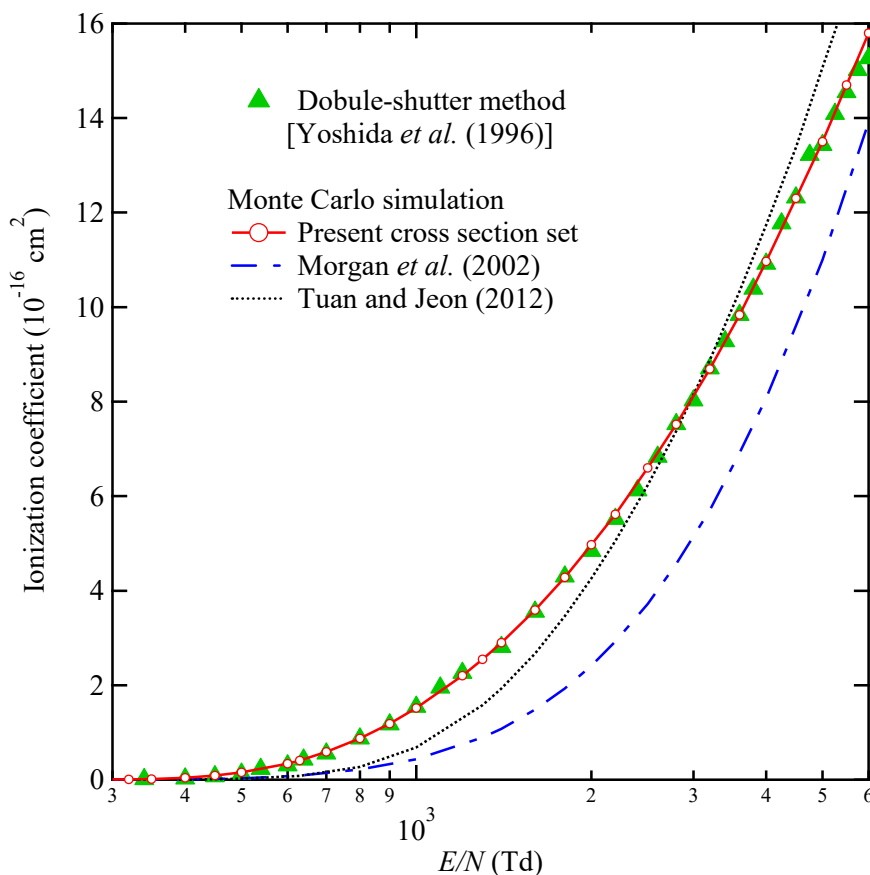


図 5.9 TEOS 蒸気中の電離係数

5.5 TEOS/O₂ 混合ガス中の電子輸送解析

TEOS 蒸気は O₂ ガスと混合して用いられることが多く、TEOS/O₂ 混合ガス中の電子輸送係数の実測値も報告されている^[9]。このため、混合ガス中の電子輸送係数の実測値も指標として、決定した電子衝突断面積セットの妥当性を評価した。ここでは、決定した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットと電気学会が推奨する O₂ ガスの電子衝突断面積セット^[10]を用いて TEOS/O₂ 混合ガス中の電子輸送解析を行い、得られる電子輸送係数の計算値と実測値を比較した。図 5.10 は電気学会が推奨する O₂ ガスの電子衝突断面積セットを示す。

図 5.11 は TEOS/O₂ 混合ガス中の電離係数の計算値を Double-shutter 法および SST 実験による実測値^[8,9]と併せて示す。すべての混合割合ならびに広範囲の E/N において、計算値は実測値の傾向を再現しており、決定した TEOS 蒸気の断面積セットの妥当性を混合ガス中の輸送特性からも確認することができる。

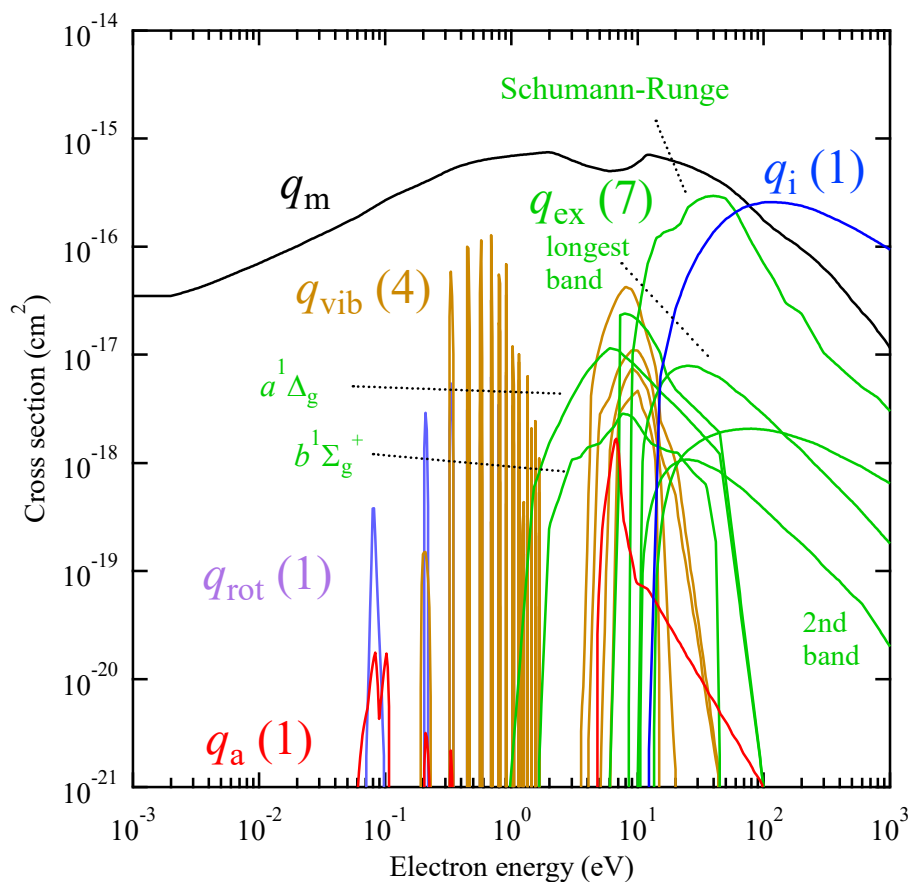


図 5.10 電気学会が推奨する O₂ ガスの電子衝突断面積セット

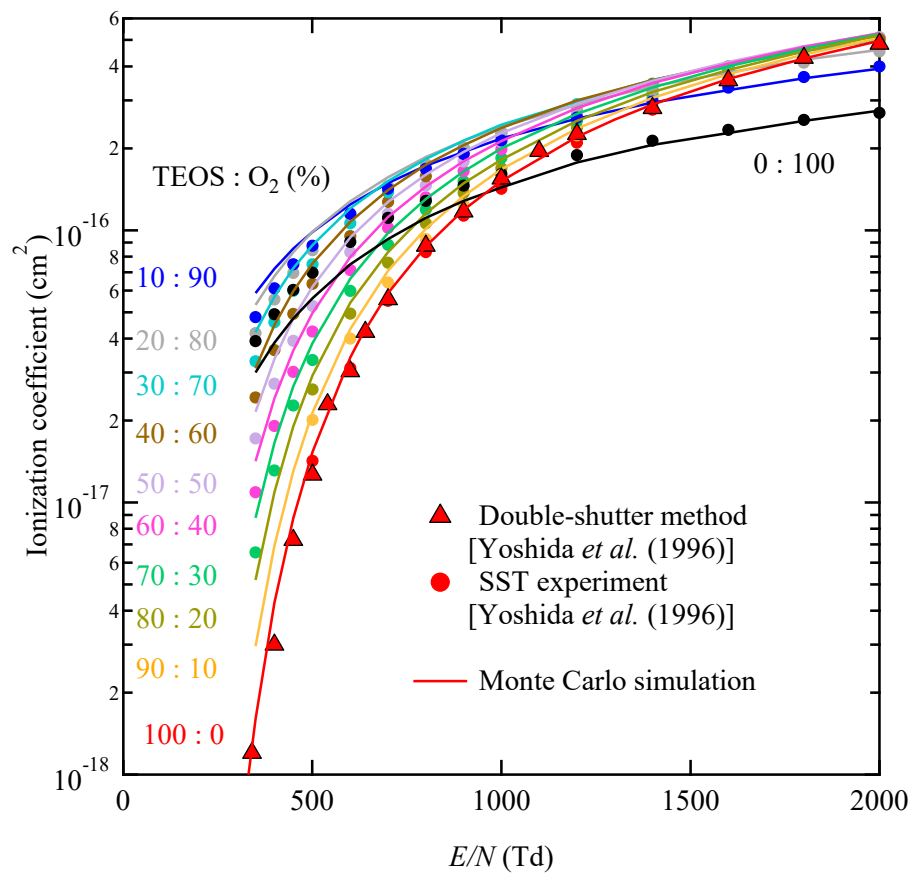


図 5.11 TEOS/O₂ 混合ガス中の電離係数

5.6 まとめ

Morgan *et al.* および Tuan and Jeon が推定した TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットの評価を行うとともに、詳細かつ正確な TEOS 蒸気の電子衝突断面積セットを決定した。得られた結果は次のとおりである。

- (i) Morgan *et al.* および Tuan and Jeon が報告した電子衝突断面積セットを用いて得られる平均到着時間ドリフト速度 W_m 、縦方向拡散係数 ND_L および電離係数 α/N の計算値は、実測値と一致する部分もあるが、すべての E/N において実測値を再現できているとは言えない。
- (ii) 本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた上述の電子輸送係数の計算値は、広範囲の E/N において実測値と良く一致することがわかった。
- (iii) 本研究で決定した断面積セットを用いて得られた TEOS/O₂ ガス中の電離係数の計算値は、計算したすべての混合割合において実測値を再現することがわかり、決定した電子衝突断面積セットの妥当性を混合ガス中の輸送特性からも確認できた。

参考文献

- [1] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing* (Hoboken: Wiley), p. 628 (2005).
- [2] M. Abbasi-Firouzjah, S.-I. Hosseini, M. Shariat, and B. Shokri: “The effect of TEOS plasma parameters on the silicon dioxide deposition mechanisms”, *J. Non-Cryst. Solid.* **368**, 86 (2013).
- [3] P. J. Stout and M. J. Kushner: “Monte Carlo simulation of surface kinetics during plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ using oxygen/tetraethoxysilane chemistry”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2562 (1993).
- [4] J. Holtgrave, K. Riehl, D. Abner, and P. D. Haaland: “Ion chemistry in tetraethylorthosilicate (C₂H₅O)₄Si”, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 548 (1993).
- [5] W. L. Morgan, C. Winstead, and V. McKoy: “Electron collision cross sections for tetraethoxysilane”, *J. Appl. Phys.* **92**, 1663 (2002).
- [6] D. A. Tuan and B.-H. Jeon: “Electron Collision Cross Sections for the Tetraethoxysilane Molecule and Electron Transport Coefficients in Tetraethoxysilane-O₂ and Tetraethoxysilane-Ar Mixtures”, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 064301 (2012).
- [7] Y. Sakai: “Database in low temperature plasma modeling”, *Appl. Surf. Sci.* **192**, 327 (2002).
- [8] K. Yoshida, T. Ohshima, H. Ohuchi, Y. Kishimoto, and H. Tagashira: “Measurement of electron transport coefficients in tetraethoxysilane by a double-shutter drift tube method”, *J. Phys. D* **29**, 2447 (1996).
- [9] K. Yoshida, H. Tagashira, T. Ohshima, H. Ohuchi, and Y. Kishimoto: “Measurement of the Townsend first ionization coefficient in tetraethoxysilane and oxygen mixtures”, *J. Phys. D* **29**, 2124 (1996).
- [10] Recommended data for electron collision cross section of atoms and molecules [<http://dpc.nifs.ac.jp/DB/IEEJ/>].

第 6 章 水蒸気中の電子輸送解析と電子衝突断面積

6.1 はじめに

近年、水上で発生させた放電プラズマが水中の難分解性物質の分解^[1,2], 微生物の殺菌^[3,4]などに応用されており, これらの応用において, 水分子由来の OH, H₂O₂ などの活性な種が寄与することが指摘されており, 水蒸気が含まれた放電プラズマ中における活性な種の生成シミュレーションも近年盛んに行われている。Tochikubo *et al.*^[5]は, Ar/H₂O パルス放電中の OH の時空間プロファイルを LIF 法によって測定するとともに, OH の減衰過程をレート方程式解析の結果も併用して検討している。Liu *et al.*^[6]は He/H₂O 放電中の活性な種の数密度を粒子数連続の式を用いたプラズマシミュレーションによって計算している。水蒸気中の活性な種の生成に関する電子衝突断面積の測定も行われており, Rawat *et al.*^[7]および Melton^[8]は H, O および H, O, OH の生成に関する電子付着断面積の実測値をそれぞれ報告している。Thorn and co-workers^[9-13]は OH の生成に関わる電子励起(\tilde{a}^3B_1 , \tilde{A}^1A_1 , \tilde{b}^3A_1 , \tilde{B}^1A_1)を含む 25 種類の電子励起断面積の実測値を報告している。Lindsay and Mangan^[14]は H₂O⁺, OH⁺, O⁺, O²⁺, H₂⁺ および H⁺ の生成に関する Straub *et al.*^[15]の電離断面積の実測値を再校正した値を報告している。高精度なシミュレーションのために, これらの断面積を取り入れた水蒸気の電子衝突断面積セットが必要とされている。

水蒸気の電子衝突断面積セットに関しては, これまでに Itikawa and Mason^[16], Yousfi and Benabdessadok^[17] および de Urquijo *et al.*^[18]の断面積セットがある。Itikawa and Mason は 2003 年までに報告された水蒸気の電子衝突断面積の実測値および理論計算値について調査するとともに, 水蒸気の推奨断面積セットを報告している。一方, Itikawa and Mason は, 推奨した断面積セットを用いた電子輸送解析は行っておらず, 電子輸送係数の観点において彼らが推奨した断面積セットの妥当性は検証されていない。Yousfi and Benabdessadok および de Urquijo *et al.*は Boltzmann 方程式解析を用いた電子スオーム法によって水蒸気の電子衝突断面積セットを推定している。Yousfi and Benabdessadok は, 回転励起した水分子と電子

の衝突(超弾性衝突)も考慮しており, de Urquijo *et al.*は超弾性衝突の考慮に加えて, 弾性衝突, 回転励起衝突および超弾性衝突後の電子の非等方散乱についても電子輸送解析において考慮している。一方, Yousfi and Benabdessadok は縦方向拡散係数および高 E/N における電子ドリフト速度に関して, 電子輸送係数の計算値と実測値の比較を行っておらず, de Urquijo *et al.*は電子ドリフト速度以外の電子輸送係数に関して計算値と実測値の比較を行っていない。このため, これらの電子衝突断面積セットの評価が必要である。

本章では, Itikawa and Mason, Yousfi and Benabdessadok および de Urquijo *et al.*が報告した電子衝突断面積セットの評価を, 電子ドリフト速度, 縦方向拡散係数および実効電離係数の計算値と実測値の比較によって行うとともに, 電子スオーム法によって水蒸気の電子衝突断面積セットを決定した結果について述べる。水蒸気においては, 電子の非等方散乱が顕著となることが報告されており^[9], ここでは弾性衝突および回転励起衝突において電子の散乱方向依存性を考慮する。また, 超弾性衝突が水蒸気中の電子輸送係数に及ぼす影響および等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セットについて検討した結果についても述べる。

6.2 従来の電子衝突断面積セット

6.2.1 Itikawa and Mason の電子衝突断面積セット

図 6.1 は、Itikawa and Mason が報告した水蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起, 2 種類の振動励起 q_{vib} , 3 種類の電子付着 q_a , 5 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

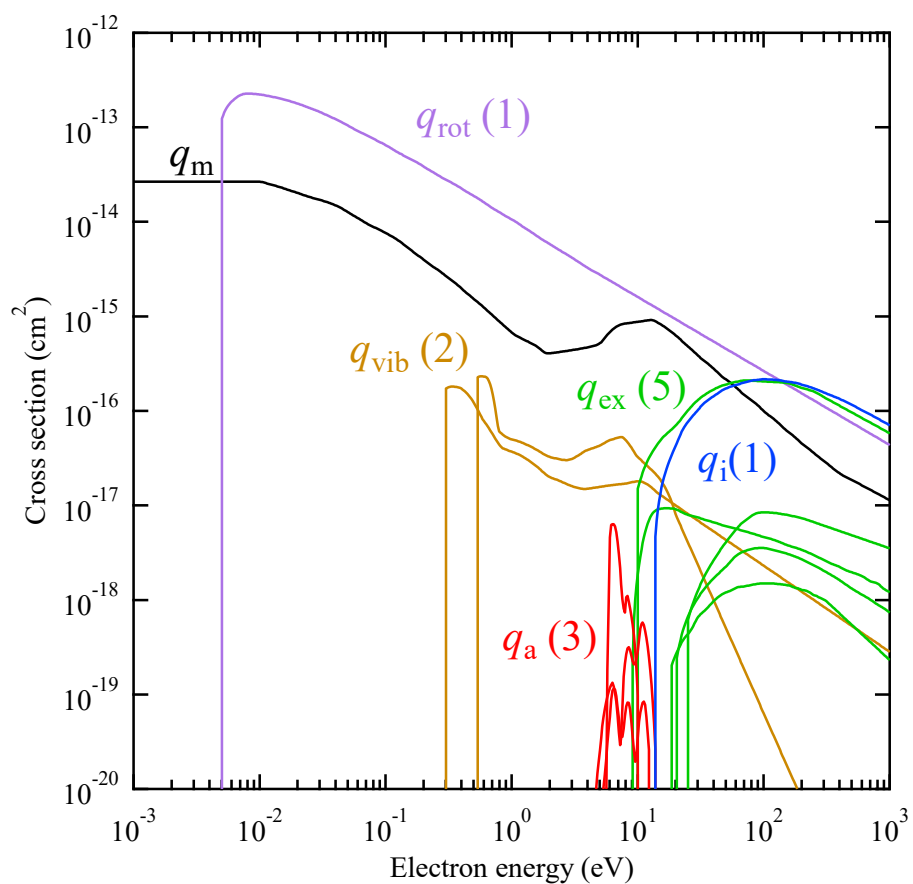


図 6.1 Itikawa and Mason が推定した水蒸気の電子衝突断面積セット

6.2.2 Yousfi and Benabdessadok の電子衝突断面積セット

図 6.2 は Yousfi and Benabdessadok が推定した水蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m 、5 種類の回転励起 q_{rot} 、5 種類の超弾性衝突 q_{sup} 、2 種類の振動励起 q_{vib} 、2 種類の電子付着 q_a 、11 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

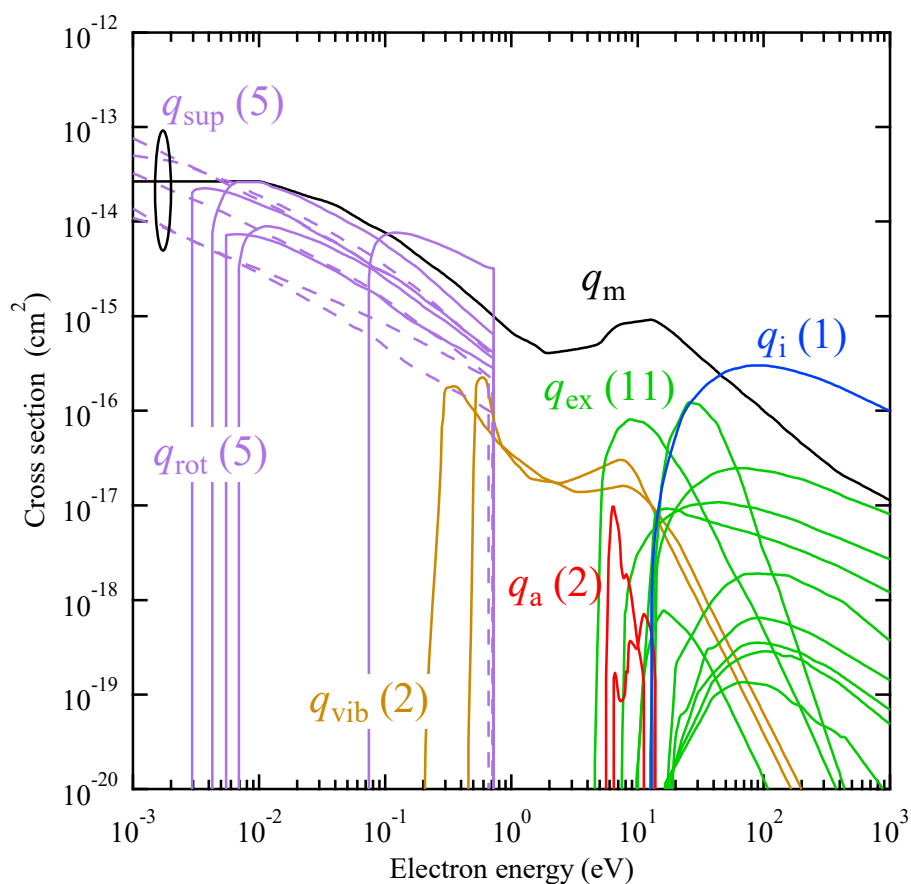


図 6.2 Yousfi and Benabdessadok が報告した水蒸気の電子衝突断面積セット

6.2.3 de Urquijo *et al.*の電子衝突断面積セット

図 6.3 は de Urquijo *et al.*が推定した水蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 120 種類の回転励起 $q_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$, 120 種類の超弾性(回転脱励起) $q_{J'\tau' \rightarrow J\tau}$, 2 種類の振動励起 q_{vib} , 1 種類の電子付着 q_a , 26 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

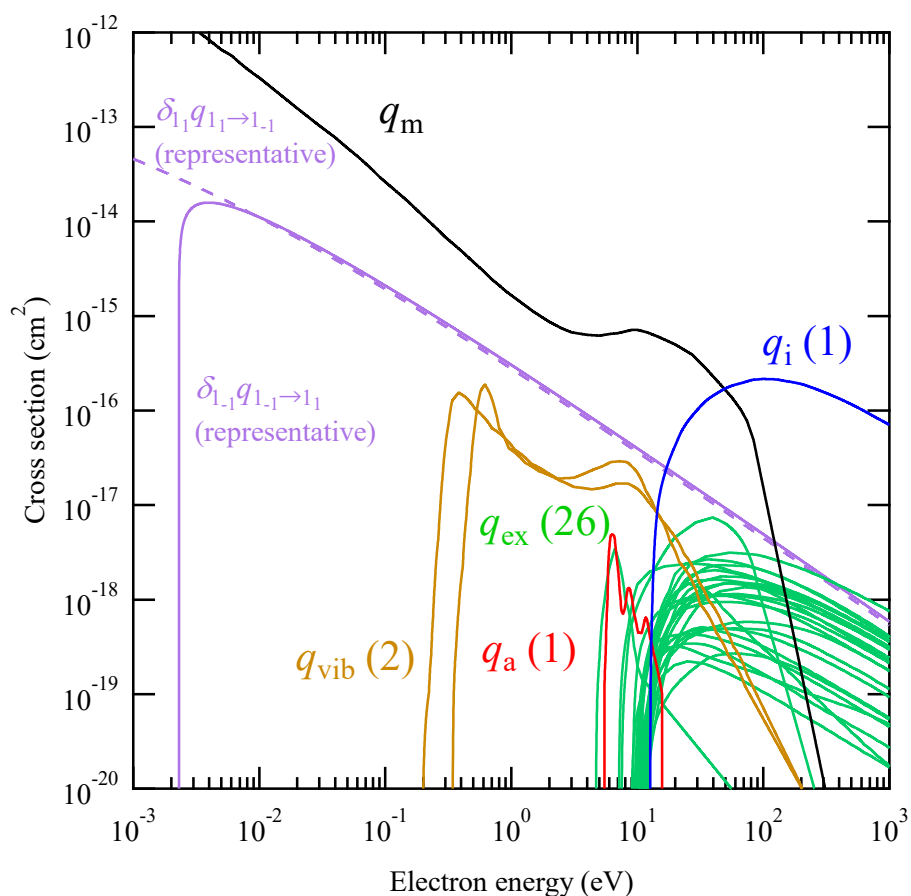


図 6.3 de Urquijo *et al.*が推定した水蒸気の電子衝突断面積セット

de Urquijo *et al.*は、回転状態 J_τ から回転状態 $J'_{\tau'}$ への遷移に関する回転励起断面積 $q_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}$ を(6.1)式によって導出している^[20]。ここで、 h はプランク定数、 D は H_2O 分子の双極子モーメント、 S_a は遷移 $J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}$ に関する発光の線強度である。また、 ζ_a は電子エネルギー ε および回転励起断面積 $q_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}$ のしきい値 ε_a を用いて(6.2)式のように表される。ここで、 ε_a は回転状態 J_τ および $J'_{\tau'}$ のエネルギー ε_{J_τ} および $\varepsilon_{J'_{\tau'}}$ を用いて(6.3)式のように表される。 J および τ は水分子の回転状態を指定する量子数であり、(6.4)式のような制約がある。

$$q_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}(\varepsilon) = \frac{2\pi h^2 D^2}{3m} \frac{S_a}{2J+1} \ln \left(\frac{\zeta_a + 1}{\zeta_a - 1} \right) \quad (6.1)$$

$$\zeta_a = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_a}} + \sqrt{\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon}} \right) \quad (6.2)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{J'_{\tau'}} - \varepsilon_{J_\tau} \quad (6.3)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad \tau = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-2, J-1, J \quad (6.4)$$

回転状態 $J'_{\tau'}$ から回転状態 J_τ への遷移に関する超弾性(回転脱励起)衝突断面積 $q_{J'_{\tau'} \rightarrow J_\tau}$ については、詳細つり合いの原理より得られる(6.5)式^[21]によって導出している。

$$q_{J'_{\tau'} \rightarrow J_\tau}(\varepsilon) = \frac{p_{J_\tau}}{p_{J'_{\tau'}}} \frac{\varepsilon + \varepsilon_a}{\varepsilon} q_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}(\varepsilon + \varepsilon_a) \quad (6.5)$$

ここで、 p_{J_τ} は回転状態 J_τ の縮退度であり、(6.6)式のように表される。

$$p_{J_\tau} = \begin{cases} 2J+1 & (\tau \text{ is even}) \\ 3(2J+1) & (\tau \text{ is odd}) \end{cases} \quad (6.6)$$

de Urquijo *et al.*の電子輸送解析においては、回転励起衝突および超弾性衝突に関する衝突周波数 $\nu_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}$ の計算において、水分子の回転励起状態の分布を考慮している。すなわち、 $\nu_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}$ を次のように求めている。

$$\nu_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}(\varepsilon) = N \delta_{J_\tau} q_{J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}}(\varepsilon) \nu \quad (6.7)$$

$N \delta_{J_\tau}$ は回転状態が J_τ である水分子の数密度であり、 δ_{J_τ} は次のように求められる。

$$\delta_{J\tau} = \frac{p_{J\tau}}{\sum_{J,\tau} \delta_{J\tau}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J\tau}}{k_B T_g}\right) \quad (6.8)$$

図 6.3 においては，回転励起断面積と超弾性衝突断面積の一例として， $\delta_{J\tau}$ を乗じた回転励起断面積 $\delta_{l_{-1}} q_{l_{-1} \rightarrow l_1}$ および超弾性衝突断面積 $\delta_{l_1} q_{l_1 \rightarrow l_{-1}}$ を示している。また，de Urquijo *et al.*

は回転励起衝突および超弾性衝突後の電子の散乱方向依存性を，電気双極子相互作用 $V(r) \propto r^{-2}$ を仮定した場合に Born 近似より得られる微分断面積 $q(\chi)$ を用いて考慮している。

(6.9)式は de Urquijo *et al.* が使用した微分断面積を示す。ここで， C は定数である。

$$q(\chi) = \frac{C}{\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right)} \dots\dots\dots (6.9)$$

6.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット

(anisotropic scattering model)

図 6.4 は、本研究で決定した水蒸気の電子衝突断面積セットを示す。ここで、図中の Σq_{ex} は電子励起断面積の総和を示しており、電子励起断面積の詳細を図 6.5 – 図 6.8 に示している。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突, 3 種類の回転励起, 2 種類の振動励起, 3 種類の電子付着, 26 種類の電子励起および 6 種類の電離断面積で構成されている。表 6.1 は決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応を示す。振動励起断面積については, Seng and Linder^[22]の実測値を通るように形状を決定した。電子付着に関しては, O および H の生成に関する部分断面積については Rawat *et al.*^[7]の実測値ならびに OH の生成に関する部分断面積については Melton^[8]の実測値を通るように形状をそれぞれ決定した。電子励起断面積については, Thorn *et al.*^[9-13]の実測値をもとに, 25 種類の電子励起断面積を形状を決定した。また, 実効電離係数の計算値が実測値と合うように, しきい値が 12.5 eV の電子励起 (ex26) を追加し, 断面積の形状を推定している。電離断面積については, Lindsay and Mangan^[14]が報告した値を通るように形状を決定した。また, i1 – i5 のしきい値に関しては NIST Chemistry Webbook^[23]に収録されている Snow and Thomas^[24], Lefavre and Marment^[25], Morrison and Traeger^[26]および Ehrhardt and Kresling^[27]の実測値を使用し, i6 のしきい値については, 部分電離断面積の外挿により推定している。回転励起断面積については, Itikawa and Mason^[16]が Faure *et al.*^[28]の理論計算値をもとに報告した $J = 0$ から $J = 1, 2$ および 3 への遷移に関する断面積を 0.1 倍して使用した。弾性衝突断面積については, 回転励起断面積と弾性衝突断面積の和(vibrationally elastic cross section)が Cho *et al.*^[19]によって測定されており, この実測値を満たすように断面積の形状を決定した。

図 6.9 は弾性衝突と回転励起衝突に関する微分断面積を示す。ここでは, Cho *et al.*^[19]の実測値に基づいて, 微分断面積の形状を決定し, 弾性衝突後および回転励起衝突後の電子の散乱角の計算に使用した。その他の衝突においては, 等方散乱を仮定した。

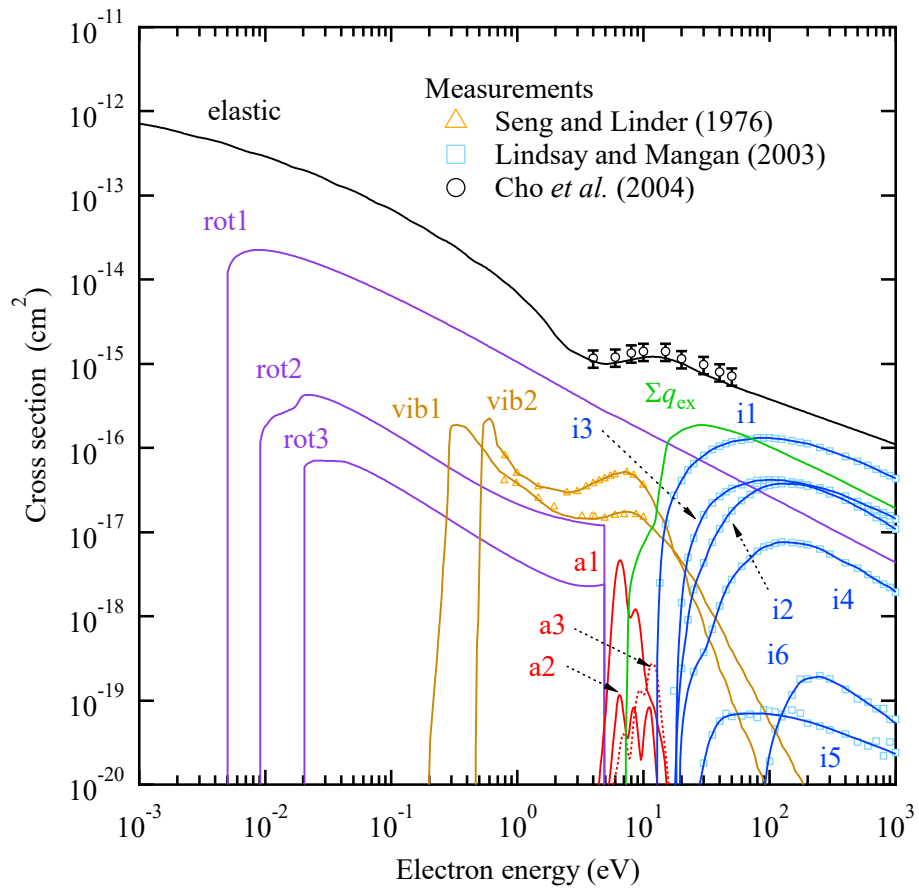


図 6.4 本研究で決定した水蒸気の電子衝突断面積セット

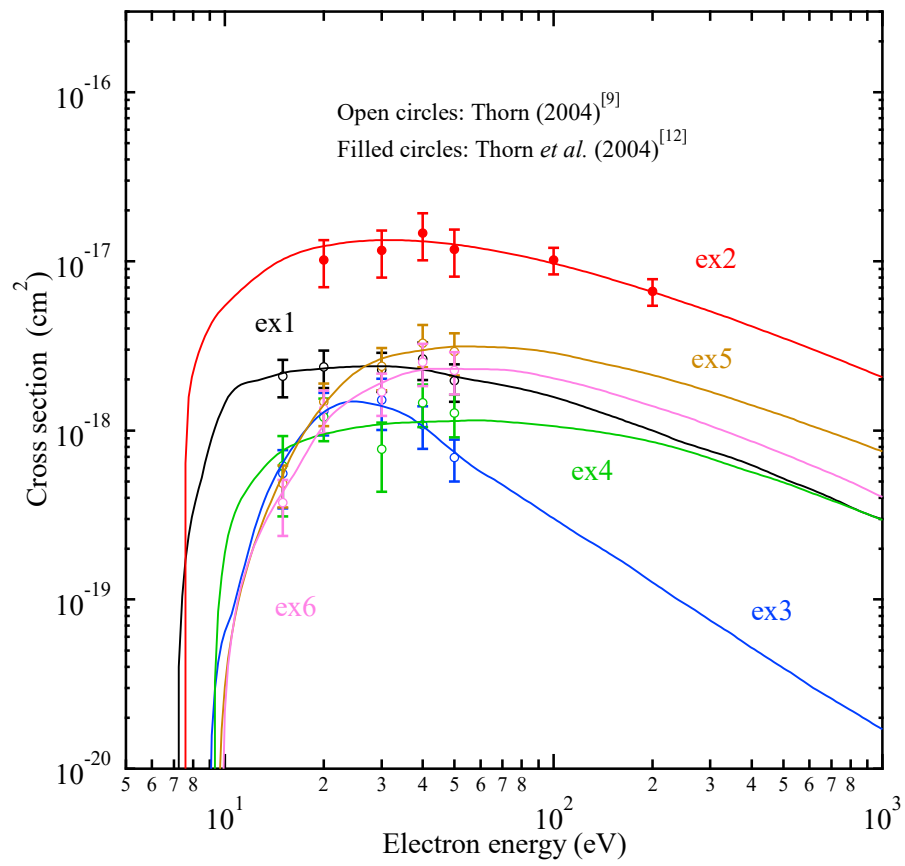


図 6.5 ex1 – ex6 に関する電子励起断面積

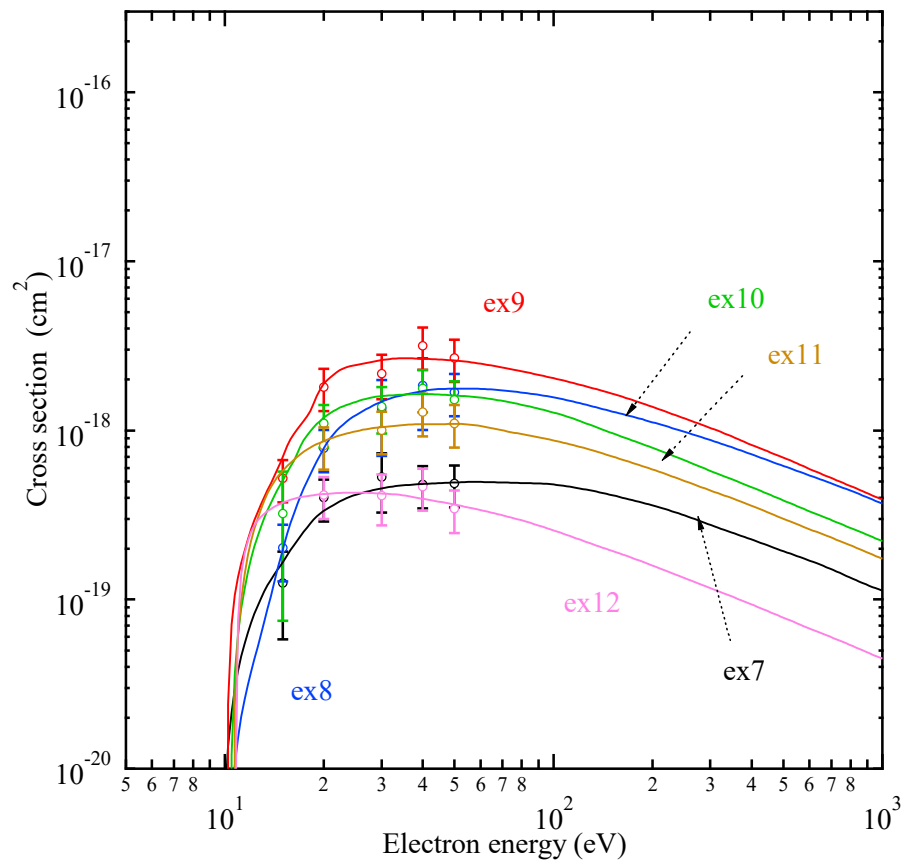


図 6.6 ex7 – ex12 に関する電子励起断面積

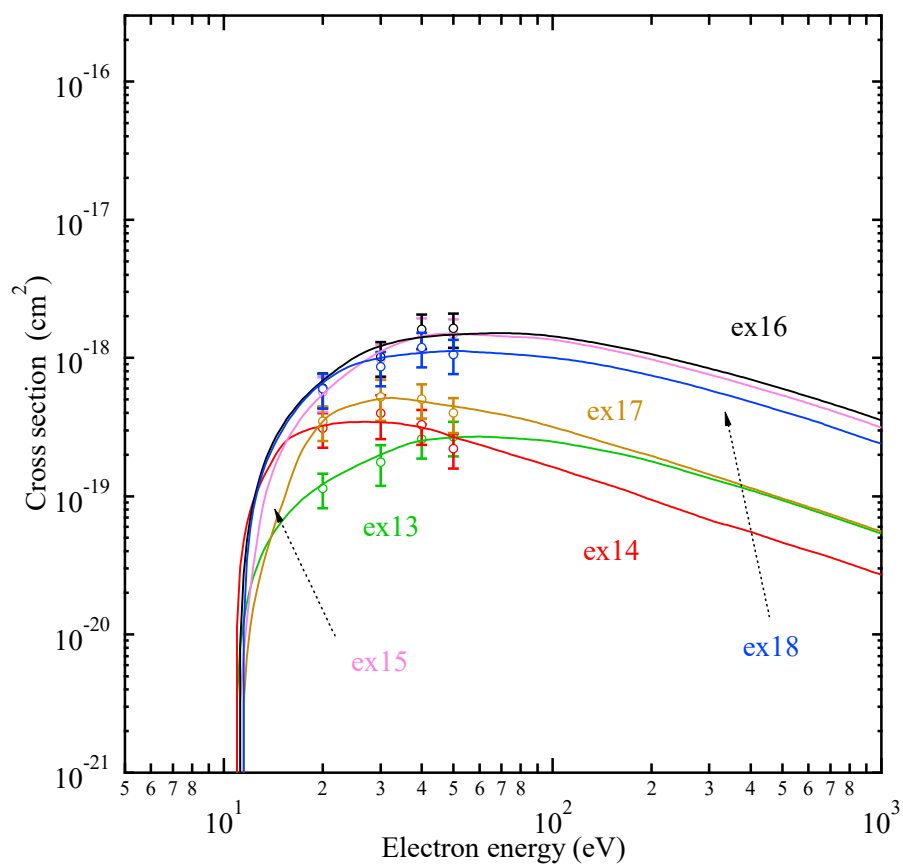


図 6.7 ex13 – ex18 に関する電子励起断面積

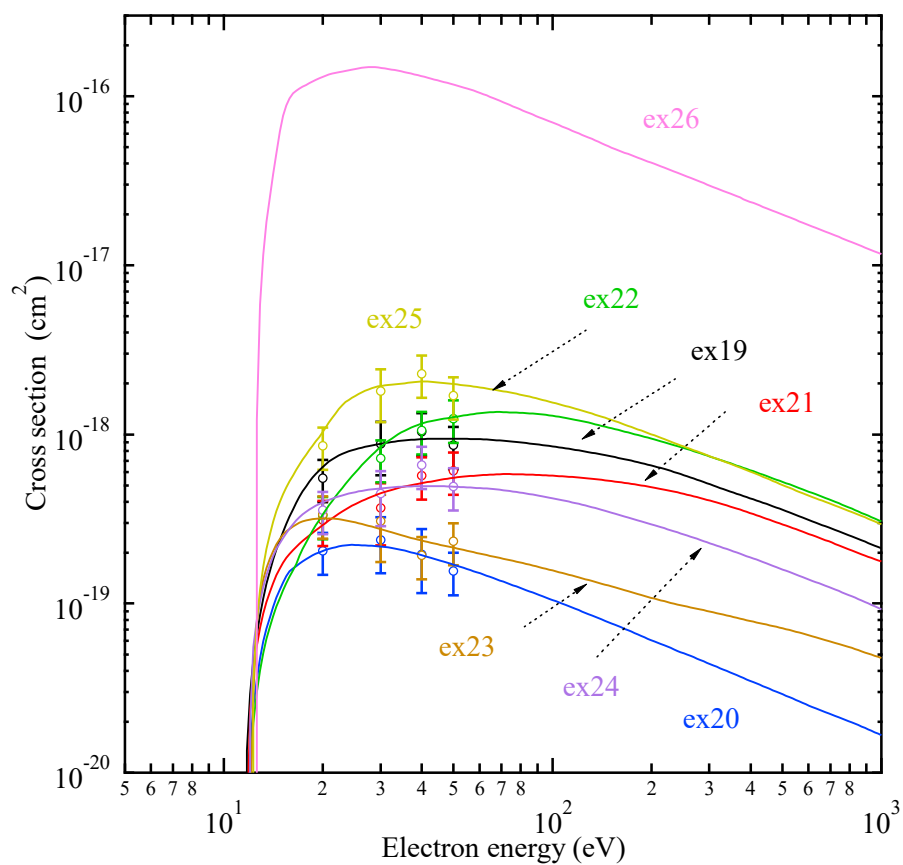


図 6.8 ex19 – ex26 に関する電子励起断面積

表 6.1 決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応

Label	Type of collision	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
mom (elastic)	Momentum transfer (Elastic)	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}$	—	[19]
rot1	Rotational excitation	$\text{H}_2\text{O} (J=0) + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (J=1) + \text{e}$	4.604×10^{-3}	[16]
rot2	Rotational excitation	$\text{H}_2\text{O} (J=0) + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (J=2) + \text{e}$	8.690×10^{-3}	[16]
rot3	Rotational excitation	$\text{H}_2\text{O} (J=0) + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (J=3) + \text{e}$	1.764×10^{-2}	[16]
vib1	Vibrational excitation	$\text{H}_2\text{O} (000) + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (010) + \text{e}$	0.198	[22]
vib2	Vibrational excitation	$\text{H}_2\text{O} (000) + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} [(100)+(001)] + \text{e}$	0.466	[22]
a1	Electron attachment	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$	4.000	[7]
a2	Electron attachment	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	4.016	[8]
a3	Electron attachment	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2$	4.300	[7]
ex1	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{a}^3B_1) + \text{e}$	7.140	[9–11]
ex2	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{A}^1B_1) + \text{e}$	7.490	[12]
ex3	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}({}^3A_2) + \text{e}$	8.900	[9, 10]
ex4	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}({}^1A_2) + \text{e}$	9.200	[9, 10]
ex5	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{b}^3A_1) + \text{e}$	9.460	[9–11]
ex6	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{B}^1A_1) + \text{e}$	9.730	[9–11]
ex7	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{d}^3A_1) + \text{e}$	9.820	[9, 13]
ex8	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{c}^3B_1 + \tilde{C}^1B_1) + \text{e}$	9.980	[9, 13]
ex9	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\tilde{D}^1A_1) + \text{e}$	10.12	[9, 13]
ex10	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}[\tilde{C}^1B_1(100) + {}^3B_1] + \text{e}$	10.35	[9, 13]
ex11	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}[{}^1B_1 + \tilde{D}^1A_1(100)] + \text{e}$	10.55	[9, 13]
ex12	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}({}^3A_2) + \text{e}$	10.70	[9, 13]
ex13	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}[\tilde{D}^1A_1(110) + \tilde{C}^1B_1(200)] + \text{e}$	10.77	[9, 13]

表 6.1 (つづき)

Label	Type of collision	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
ex14	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1A_2) + \text{e}$	10.84	[9, 13]
ex15	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}[\tilde{\epsilon}^3B_1 + \tilde{E}^1B_1 + \tilde{D}^1A_1(200)] + \text{e}$	10.97	[9, 13]
ex16	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^3B_2 + ^1B_2 + ^3B_2) + \text{e}$	11.10	[9, 13]
ex17	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}(^3A_1 + ^1A_2 + ^1A_1 + ^3A_2 + ^1B_1 + ^3B_1)$ $+ \text{e}$	11.23	[9, 13]
ex18	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1B_1 + ^3B_1 + ^3A_1 + ^1A_1) + \text{e}$	11.35	[9, 13]
ex19	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1B_2 + ^3B_2 + ^3B_1 + ^1B_1) + \text{e}$	11.50	[9, 13]
ex20	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^3A_2 + ^1A_2) + \text{e}$	11.61	[9, 13]
ex21	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^3B_1) + \text{e}$	11.68	[9, 13]
ex22	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1B_1) + \text{e}$	11.75	[9, 13]
ex23	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^3A_1 + ^1A_1) + \text{e}$	11.80	[9, 13]
ex24	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1A_1 + ^3B_1 + ^1B_1) + \text{e}$	11.90	[9, 13]
ex25	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(^1A_1) + \text{e}$	12.06	[9, 13]
ex26	Electronic excitation	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{e}$	12.50	
i1	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{e}$	12.65	[14, 24]
i2	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH} + 2\text{e}$	16.95	[14, 25]
i3	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H} + 2\text{e}$	18.08	[14, 25]
i4	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}_2 + 2\text{e}$	19.00	[14, 26]
i5	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{O} + 2\text{e}$	20.70	[14, 27]
i6	Ionization	$\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{O}^{2+} + \text{H}_2 + 3\text{e}$	80.00	[14]

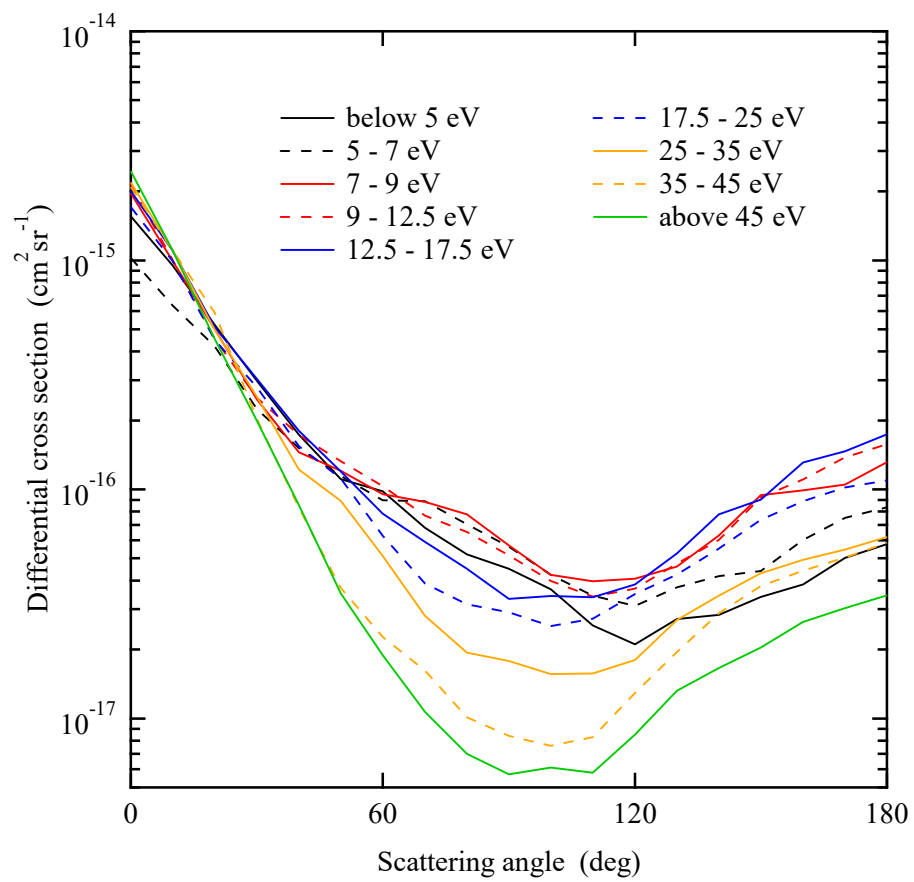


図 6.9 弾性衝突および回転励起衝突に関する微分断面積

6.4 水蒸気中の電子輸送解析

6.4.1 電子ドリフト速度

図 6.10 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた水蒸気中の平均到着時間ドリフト速度 W_m の計算値を Double-shutter 法および Pulsed 実験による実測値^[18, 29]と併せて示す。また, Yousfi and Benabdessadok, Itikawa and Mason および de Urquijo *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットおよび de Urquijo *et al.*の断面積セットを用いて得られた計算値は実測値と良く一致している。一方, Yousfi and Benabdessadok の断面積セットを用いて得られた計算値は, $40 < E/N < 160$ Td において実測値と一致しておらず, Itikawa and Mason の断面積セットを用いて得られる計算値も実測値と一致していない。

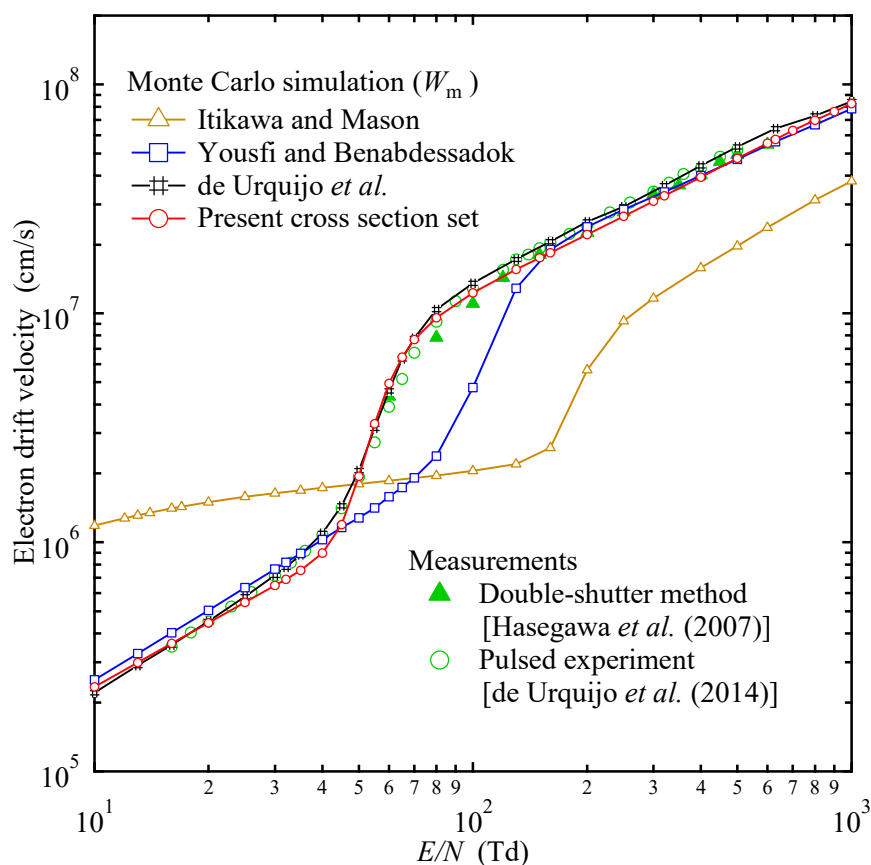


図 6.10 水蒸気中の電子ドリフト速度

6.4.2 縦方向拡散係数

図 6.11 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた水蒸気中の縦方向拡散係数 ND_L の計算値を Pulsed 実験による実測値^[30]と併せて示す。また, Yousfi and Benabdessadok, Itikawa and Mason および de Urquijo *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた ND_L の計算値も併せて示している。ここで, Pulsed 実験によって得られる縦方向拡散係数は, Time of Flight 実験によって得られる縦方向拡散係数と異なることが寺下ら^[31]によって報告されているため, 寺下らの報告に基づいて実測値を補正している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は, 実測値と一致している。de Urquijo *et al.* および Yousfi and Benabdessadok の断面積セットによる計算値はそれぞれ $E/N \leq 55$ Td および $E/N \geq 160$ Td において実測値に近い値となっているものの, それ以外の範囲の E/N において実測値と一致しない。Itikawa and Mason の断面積セットを用いて得られた計算値は, すべての E/N において実測値よりも低い値となっている。

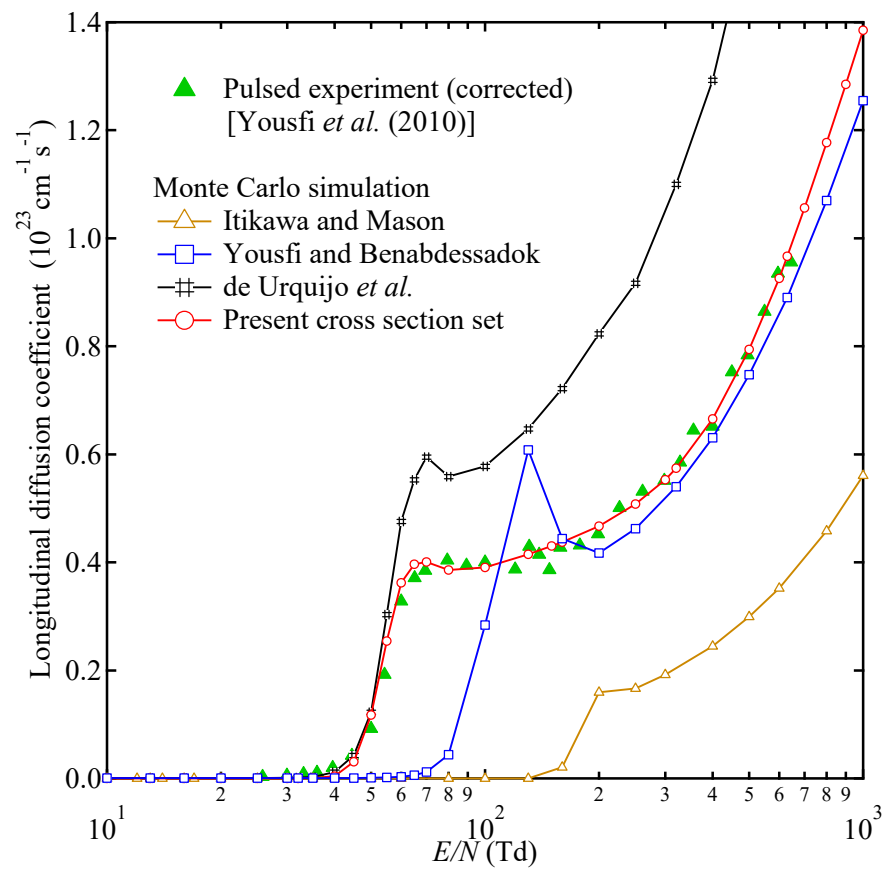


図 6.11 水蒸気中の縦方向拡散係数

6.4.2 実効電離係数

図 6.12 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた水蒸気中の実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値を Steady-state Townsend 実験による実測値^[29]と併せて示す。また、Yousfi and Benabdessadok, Itikawa and Mason および de Urquijo *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られた $(\alpha - \eta)/N$ の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は、すべての範囲の E/N において実測値を再現できており、断面積セットの妥当性が確認できる。de Urquijo *et al.*の断面積セットを用いて得られる計算値はすべての E/N において実測値よりも高い値となっており、Yousfi and Benabdessadok および Itikawa and Mason の断面積セットを用いて得られる計算値も 300 Td 付近において実測値と交差しており、実測値を再現できていない。

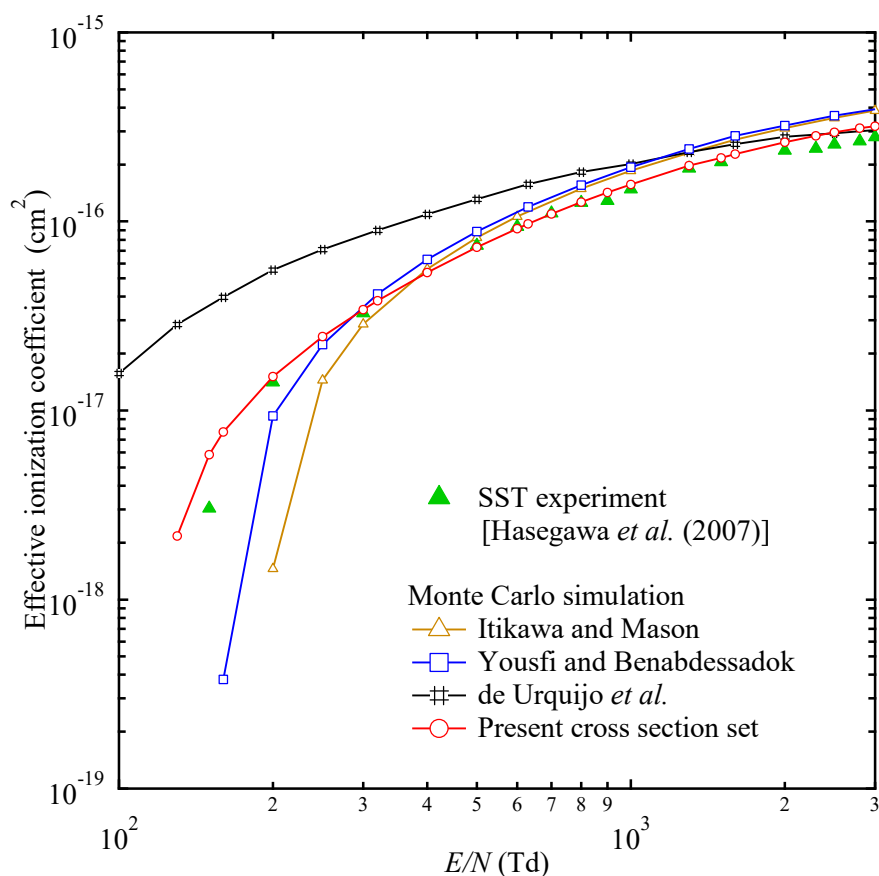


図 6.12 水蒸気中の実効電離係数

6.5 超弾性衝突が水蒸気中の電子輸送特性に及ぼす影響

換算電界が極めて低い場合においては、超弾性衝突による回転励起した水分子から電子へのエネルギーの授与が水蒸気中の電子輸送特性に影響する可能性があるため、その影響について検討した。 $J=J'$ から $J=0$ への回転脱励起断面積 $q_{J \rightarrow J'}$ は、詳細つり合いの原理より(6.9)式によって求めることができる^[21]。

$$q_{J' \rightarrow 0}(\varepsilon) = \frac{1}{2J'+1} \frac{\varepsilon + \varepsilon_{\text{th}, 0 \rightarrow J'}}{\varepsilon} q_{0 \rightarrow J'}(\varepsilon + \varepsilon_{\text{th}, 0 \rightarrow J'}) \quad (6.10)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{th}, 0 \rightarrow J'}$ は回転励起断面積 $q_{0 \rightarrow J'}$ のしきい値を表す。ここでは、図6.4における回転励起断面積を用いて(6.10)式によって回転脱励起断面積を求めた。図6.13は得られた回転脱励起断面積を回転励起断面積と併せて示す。図6.4の電子衝突断面積セットに(6.10)式より得られた回転脱励起断面積を追加した断面積セットを用いて水蒸気中の電子輸送解析を行った。ここでは、回転脱励起衝突後の電子の散乱方向依存性も図6.9の微分断面積を用いて考慮した。

図6.14は超弾性衝突を考慮した電子輸送解析によって得られた平均到着ドリフト速度 W_m 、縦方向拡散係数 ND_L および実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値を超弾性衝突を無視した場合の計算値と併せて示す。実効電離係数に関しては、超弾性衝突はほとんど影響しないことがわかる。電子ドリフト速度および縦方向拡散係数に関しては、100 Td以下において、超弾性衝突が影響することがわかった。

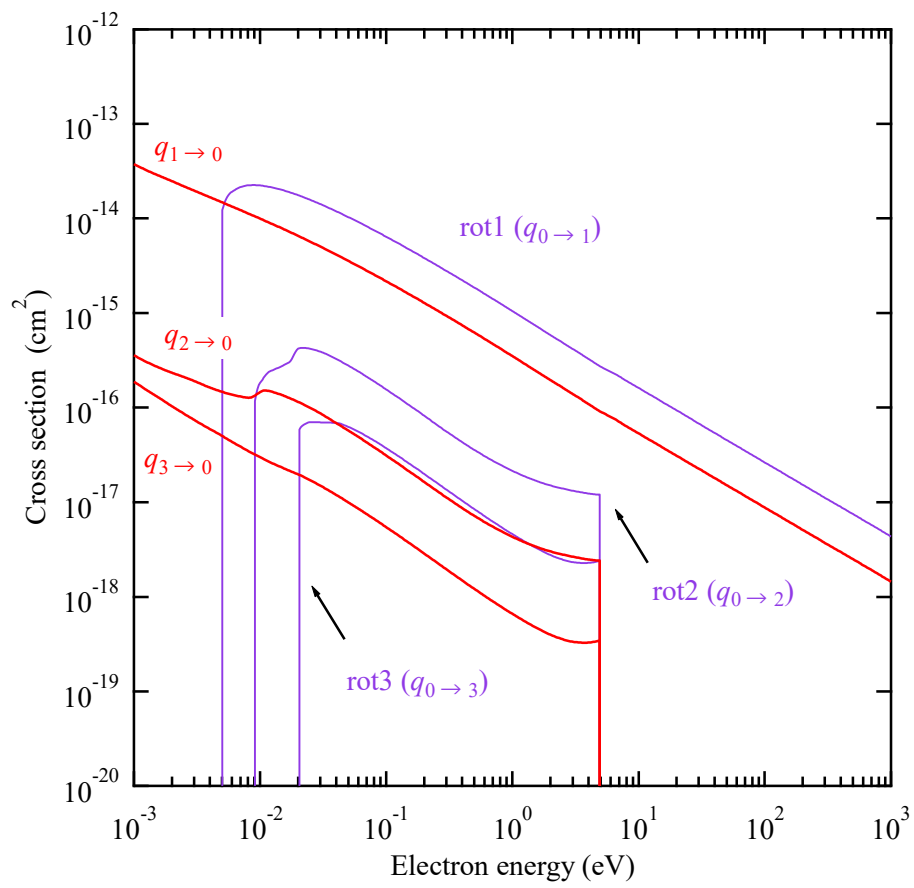
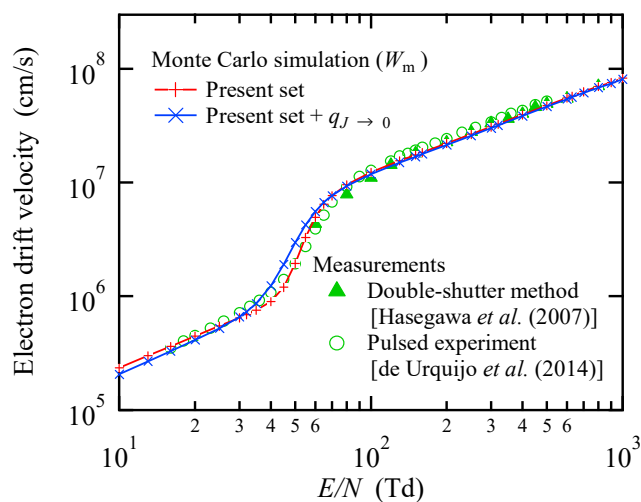
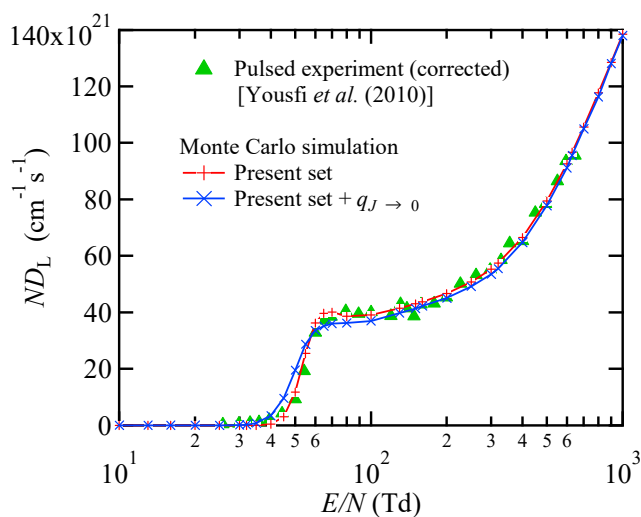


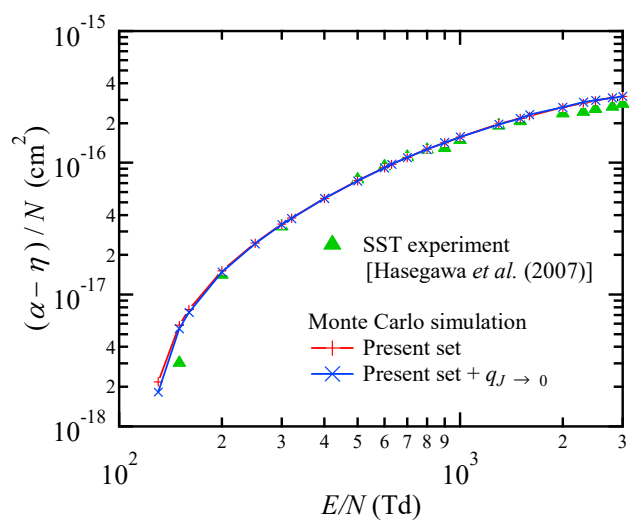
图 6.13 超弹性衝突(回轉脱励起)断面積



(a) 電子ドリフト速度



(b) 縦方向拡散係数



(c) 実効電離係数

図 6.14 超弾性衝突が水蒸気中の電子輸送係数に及ぼす影響

6.6 等方散乱を仮定した簡易モデル

(isotropic scattering model)

微分断面積を用いて電子の非等方散乱を正確に考慮した電子輸送解析は必ずしも容易であるとは限らない。また、プラズマシミュレーションの分野においては、2項近似 Boltzmann 方程式ソルバーBOLSIG+[32]が電子輸送係数や反応レート係数の算出にしばしば用いられているが、このソルバーには微分断面積を取り入れることができない。このため、等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セットが実用上有用であり、そのような簡易モデルについて検討した。

図 6.15 は等方散乱を仮定した簡易的な水蒸気の電子衝突断面積セットを示す。この断面積セットにおける非弾性衝突断面積は、図 6.4 の非弾性衝突断面積と同じであるが、弾性衝突断面積に関しては、等方散乱を仮定しても実測値と一致する電子輸送係数が得られるように形状が推定された弾性衝突運動量移行断面積(mom)に置き換えられている。

図 6.16 は等方散乱を仮定した電子衝突断面積セットを用いて得られた Monte Carlo simulation によって得られた水蒸気中の平均到着時間ドリフト速度 W_m 、縦方向拡散係数 ND_L および実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値を示す。等方散乱を仮定した断面積セットを用いて得られた電子輸送係数の計算値は、非等方散乱を考慮した正確な計算値と非常に良く一致していることがわかる。

図 6.17 は本研究で決定した2つの電子衝突断面積セットを用いて得られた水蒸気中の反応レート係数を示す。ここで、 Σk_{rot} 、 Σk_{vib} 、 Σk_{ex} 、 Σk_a および Σk_i はそれぞれ、回転励起、振動励起、電子励起、電子付着および電離衝突に関する反応レート係数の総和を示す。図 6.18 は OH ラジカルの生成に係る電子衝突に関する反応レート係数の計算値を示す。反応レート係数に関しても、2つの断面積セットによる計算値が一致していることが確認できる。以上より、等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セットを用いても、正確な電子輸送係数および反応レート係数を導出することができることが確認された。

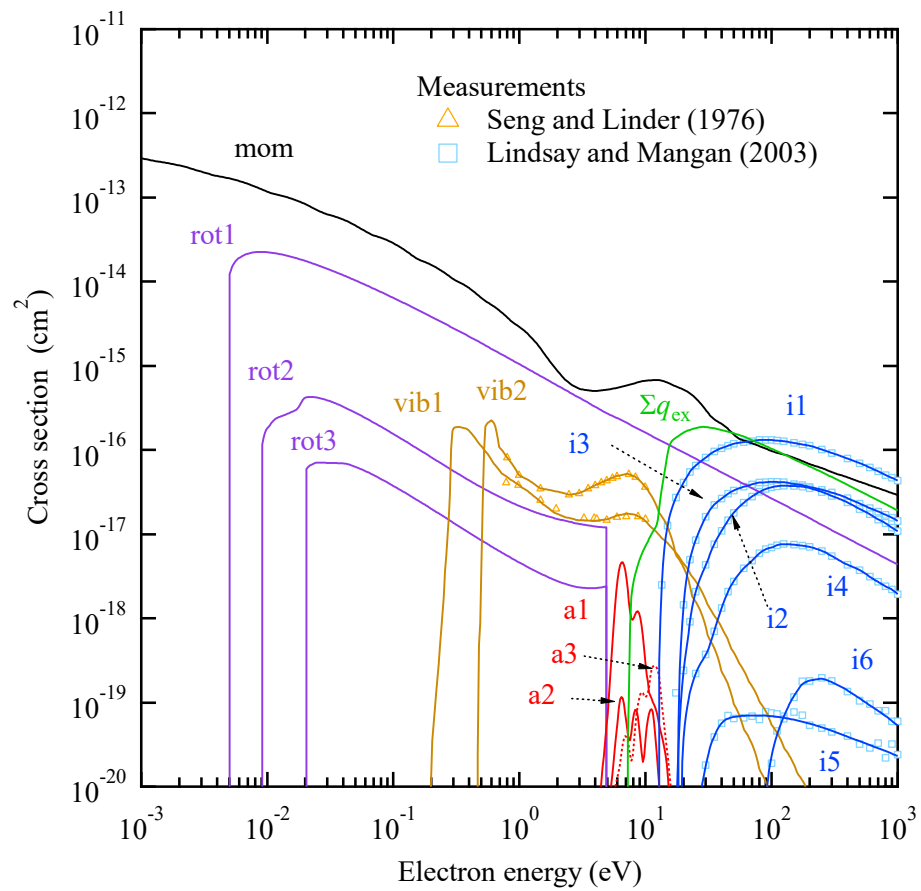
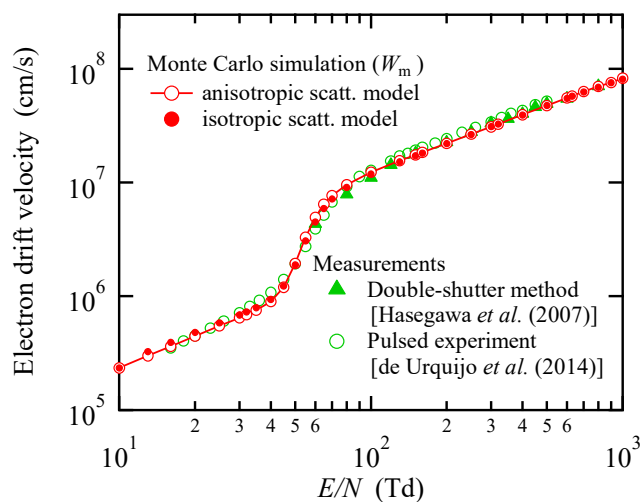
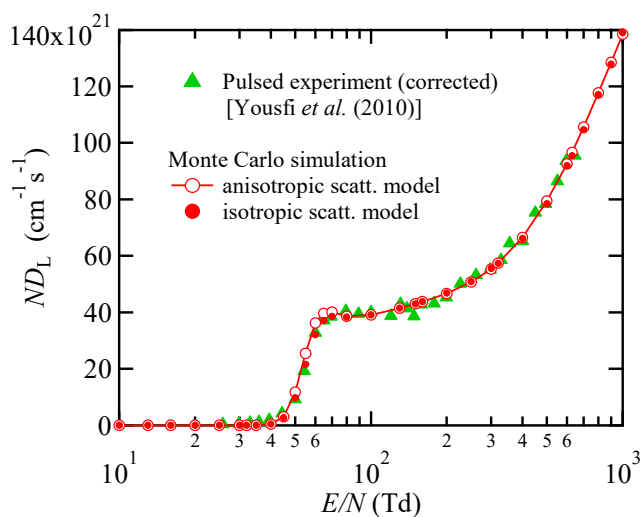


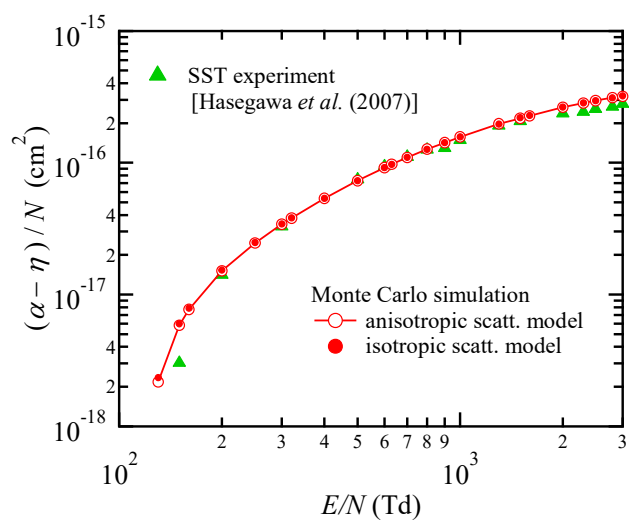
図 6.15 等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セット



(a) 電子ドリフト速度



(b) 縦方向拡散係数



(c) 実効電離係数

図 6.16 等方散乱を仮定した断面積セットより得られる水蒸気中の電子輸送係数

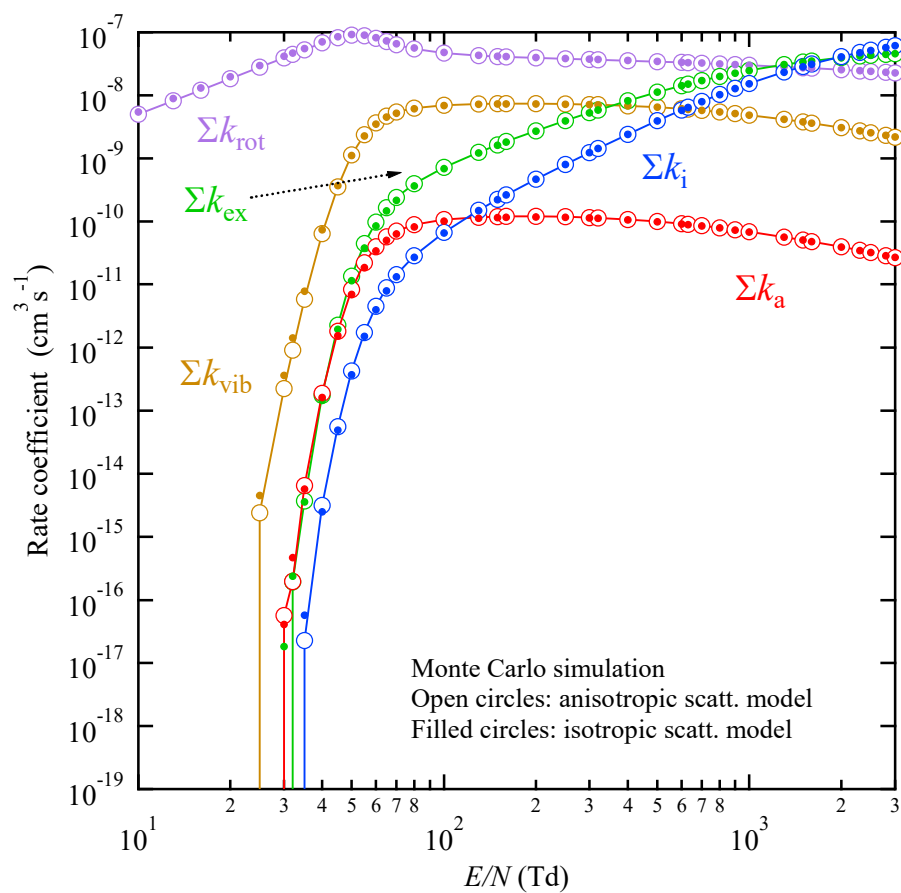


図 6.17 水蒸気中の反応レート係数

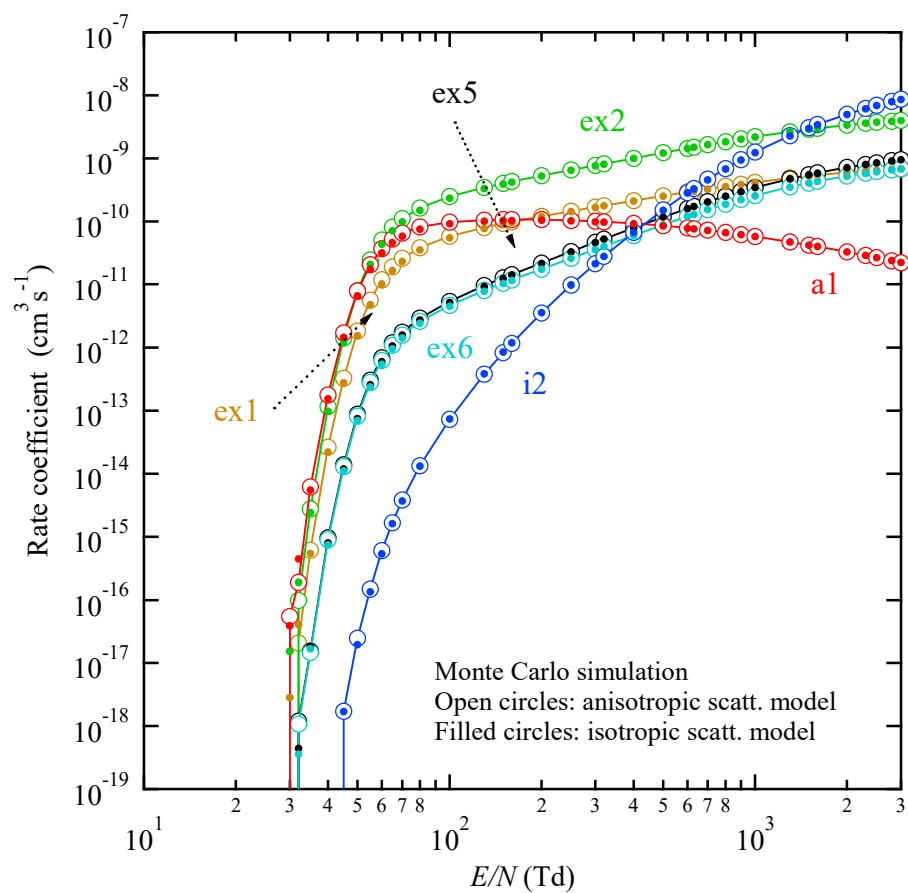


図 6.18 OH ラジカルの生成に関する反応レート係数

6.7 まとめ

Yousfi and Benabdessadok, Itikawa and Mason および de Urquijo *et al.*が報告した水蒸気の電子衝突断面積セットを評価するとともに、弾性衝突および回転励起衝突における電子の散乱方向依存性を考慮した水蒸気の電子衝突断面積セットを決定した。また、超弾性衝突が水蒸気中の電子輸送特性に及ぼす影響ならびに等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セットについて検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (i) Yousfi and Benabdessadok, Itikawa and Mason および de Urquijo *et al.*の電子衝突断面積セットを用いて得られる平均到着時間ドリフト速度 W_m , 縦方向拡散係数 ND_L および実効電離係数 $(\alpha - \eta)/N$ の計算値は実測値に近い値となる部分もあるものの、必ずしもすべての E/N において実測値を再現できているとは限らない。
- (ii) 本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m , ND_L および $(\alpha - \eta)/N$ の計算値は、広範囲の E/N において実測値と良く一致することがわかり、決定した断面積セットの妥当性が確認された。
- (iii) 超弾性衝突は、100 Td 以下における W_m と ND_L に影響するが、 $(\alpha - \eta)/N$ には影響しない。
- (iv) 等方散乱を仮定した簡易的な電子衝突断面積セットを用いて得られる上述の電子輸送係数および反応レート係数の計算値は、非等方散乱を考慮した正確な計算値と良く一致する。

参考文献

- [1] Y. Miyazaki, K. Satoh, and H. Itoh: “Pulsed discharge purification of water containing nondegradable hazardous substances”, *Electr. Eng. Japan* **174**(2), 1 (2011).
- [2] 塩田, 板橋, 佐藤, 伊藤: 「O₂ および Ar 雰囲気での水上パルス放電におけるフェノール分解過程」, *電学論 A* **132**, 297 (2012).
- [3] C. A. J. van Gils, S. Hofmann, B. K. H. L. Boekema, R. Brandenburg, and P. J. Bruggeman: “Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet”, *J. Phys. D* **46**, 175203 (2013).
- [4] H. Kuwahata, T. Yamaguchi, R. Ohyama, and A. Ito: “Inactivation of *Escherichia coli* using atmospheric-pressure plasma jet”, *Japan. J. Appl. Phys.* **54**, 01AG08 (2015).
- [5] F. Tochikubo, S. Uchida, and T. Watanabe: “Study on Decay Characteristics of OH Radical Density in Pulsed Discharge in Ar/H₂O”, *Japan. J. Appl. Phys.* **43**, 315 (2004).
- [6] D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong, and M. G. Kong: “Global model of low-temperature atmospheric-pressure He+H₂O plasmas”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 025018 (2010).
- [7] P. Rawat, V. S. Prabhudesai, G. Aravind, M. A. Rahman, and E. Krishnakumar: “Absolute cross sections for dissociative electron attachment to H₂O and D₂O”, *J. Phys. B* **40**, 4625 (2007).
- [8] C. E. Melton: “Cross Sections and Interpretation of Dissociative Attachment Reactions Producing OH⁻, O⁻, and H⁻ in H₂O” *J. Chem. Phys.* **57**, 4218 (1972).
- [9] P. A. Thorn: PhD Thesis, School of Chemistry, Physics and Earth Sciences, Flinders University, Adelaide (2008).
- [10] M. J. Brunger, P. A. Thorn, L. Campbell, N. Diakomichalis, H. Kato, H. Kawahara, M. Hoshino, H. Tanaka, and Y.-K. Kim: “Excitation of the lowest lying ³B₁, ¹B₁, ³A₂, ¹A₂, ³A₁ and ¹A₁ electronic states in water by 15 eV electrons”, *Int. J. Mass Spectrom.* **271**, 80 (2008).

- [11] P. A. Thorn, M. J. Brunger, H. Kato, M. Hoshino, and H. Tanaka: “Cross sections for the electron impact excitation of the \tilde{a}^3B_1 , \tilde{b}^3A_1 and \tilde{B}^1A_1 dissociative electronic states of water”, *J. Phys. B* **40**, 697 (2007).
- [12] P. A. Thorn, M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, N. Diakomichalis, T. Maddern, M. A. Bolorizadeh, W. R. Newell, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, H. Cho, and Y.-K. Kim: “Cross sections and oscillator strengths for electron-impact excitation of the \tilde{A}^1B_1 electronic state of water”, *J. Chem. Phys.* **126**, 064306 (2007).
- [13] P. Thorn, L. Campbell, and M. Brunger: “Electron excitation and energy transfer rates for H₂O in the upper atmosphere”, *PMC Phys. B* **2**, 1 (2009).
- [14] B. G. Lindsay and M. A. Mangan, in *Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions*, ed. Y. Itikawa (Springer, New York, 2003) Vol. I/17C, Chap. 5.
- [15] H. C. Straub, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbings: “Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂O and D₂O from threshold to 1000 eV”, *J. Chem. Phys.* **108**, 109 (1998).
- [16] Y. Itikawa and N. Mason: “Cross sections for Electron Collisions with Water Molecules”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
- [17] M. Yousfi and M. D. Benabdessadok: “Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia”, *J. Appl. Phys.* **80**, 6619 (1996).
- [18] J. de Urquijo, E. Basurto, A. M. Juárez, K. F. Ness, R. E. Robson, M. J. Brunger, and R. D. White: “Electron drift velocities in He and water mixtures: Measurements and an assessment of the water vapour cross-section sets”, *J. Chem. Phys.* **141**, 014308 (2014).
- [19] H. Cho, Y. S. Park, H. Tanaka, and S. J. Buckman: “Measurements of elastic electron scattering by water vapour extended to backward angles”, *J. Phys. B* **37**, 625 (2004).
- [20] K. F. Ness and R. E. Robson: “Transport properties of electrons in water vapor”, *Phys. Rev. A* **38**, 1446 (1988).

- [21] M. Yousfi, A. Hennad, and A. Alkaa: “Monte Carlo simulation of electron swarms at low reduced electric fields”, *Phys. Rev. E* **49**, 3264 (1994).
- [22] G. Seng and F. Linder: “Vibrational excitation of polar molecules by electron impact. II. Direct and resonant excitation in H₂O” *J. Phys. B* **9**, 2539 (1976).
- [23] NIST Chemistry Webbook [<http://webbook.nist.gov>].
- [24] K. B. Snow and T. F. Thomas: “Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapor”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **96**, 49 (1990).
- [25] D. Lefavre and P. Marmet: “Electroionization of D₂O and H₂O and study of fragments H⁺ and OH⁺”, *Can. J. Phys.* **56**, 1549 (1978).
- [26] J. D. Morrison and J. C. Traeger: “Ionization and dissociation by electron impact: I. H₂O and H₂S”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11**, 77 (1973).
- [27] H. Ehrhardt and A. Kresling: “Die dissoziative Ionisation von N₂, O₂, H₂O, CO₂ und Äthan”, *Z. Naturforsch. A* **22**, 2036 (1967).
- [28] A. Faure, J. D. Gorfinkiel, and J. Tennyson: “Electron-impact rotational excitation of water”, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **347**, 323 (2004).
- [29] H. Hasegawa, H. Date, and M. Shimosuma: “Electron swarm parameters in water vapour”, *J. Phys. D* **40**, 2495 (2007).
- [30] M. Yousfi, J. de Urquijo, A. Bekstein, E. Basurto, O. Eichwald, J. L. Hernández-Ávila, M. Benhenni, A. M. Juárez Reyes, and N. Merbahi: “Measured and calculated electron transport coefficients for H₂O and N₂-H₂O” *Proc. 17th Int. Conf. Gas Discharges and Their Applications*, 2010, p. 574.
- [31] 寺下, 佐藤, 伊藤: 「パルス実験による縦方向拡散係数の検討」, *電学論 A* **134**(7), 454 (2014).
- [32] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford: “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models”, *Plasma Source. Sci. Technol.* **14**,

722 (2005).

第7章 N₂ ガス中の電子輸送解析と電子衝突断面積

7.1 はじめに

N₂ を含む放電プラズマは、気体レーザー、プラズマ CVD 法による窒化膜の成膜、機械部品等の窒化処理などに応用されており、N₂ ガスの電子衝突断面積や電子輸送係数に関する研究も古くから行われている。N₂ ガスの電子衝突断面積セットに関しては、Ohmori *et al.*^[1], Alves^[2], Itikawa^[3]などの報告がある。また、電子衝突断面積データベース LXCat^[4]には、Alves および Itikawa が報告した断面積セットを含む7種類の断面積セットが収録されている。Ohmori *et al.*は電子スオーム法によってN₂ ガスの断面積セットを推定し、この断面積セットを用いて得られる500 Td 以下における電子ドリフト速度、電離係数、縦方向拡散係数、特性エネルギーの計算値が実測値と一致することを報告している。一方、Ohmori *et al.*が報告した $A^3\Sigma_u^+$ および $C^3\Pi_u$ に関する励起係数の計算値は実測値と一致しておらず、これらの励起係数に関わる電子励起衝突断面積の修正が必要である。また、500 Td 以上においては、電子輸送係数の計算値と実測値の比較を行っていない。Alves は、Phelps and Pitchford^[5]が報告した断面積セットの修正を行うとともに、Born 近似より得られた31種類の回転励起と29種類の回転脱励起断面積を断面積セットに取り入れており、Boltzmann 方程式解析によって得られた $10^{-4} \leq E/N \leq 10$ Td における移動度 μ と特性エネルギー D/μ の計算値が、実測値にみられる温度依存性を再現できること、ならびに $10 \leq EN \leq 1,000$ Td における μ , D/μ および α/N の計算値についても実測値をおおむね再現できることを報告している。一方、Alves は $300 \leq E/N \leq 400$ Td における μ と D/μ の計算値は実測値とそれぞれ最大で27%および22%異なること、ならびに150 Td 付近において α/N の計算値が実測値と45%異なることを述べており、断面積セットに改良の余地が残されている。また、励起係数については計算値と実測値の比較を行っていない。この断面積セットは”IST-Lisbon database”としてLXCatに収録されている。Itikawa は2003年までに報告されたN₂ ガスの電子衝突断面積の実測値および理論計算値についてまとめるとともに、N₂ ガスの推奨電子衝突断面積

セットを報告している。また、Itikawa は推奨断面積セットを用いた Boltzmann 方程式解析によって 400 Td 以下における移動度と特性エネルギーを計算し、実測値との比較を行っており、移動度に関しては実測値をおおむね再現できているものの、特性エネルギーに関しては 30 Td 以上において実測値よりも高い値となることを示している^[6]。一方、他の電子輸送係数ならびに 400 Td 以上においては計算値と実測値の比較を行っていない。この断面積セットは”Itikawa database”として LXCat に収録されている。LXCat には、前述の”IST-Lisbon database”および”Itikawa database”のほかに、5 つの断面積セット(Biagi, Morgan, Phelps database, SIGLO database, TRINITY database)が収録されているが、これらの電子衝突断面積セットを用いて得られる電子輸送係数の計算値と実測値の比較結果はデータベース上では示されておらず、電子衝突断面積の評価が必要である。

Stojanović and Petrović^[7]は、Phelps and Pitchford の断面積セットをもとに、非等方散乱および電離衝突で生成される電子のエネルギー分布の実測値を考慮した N₂ ガス中の電子輸送解析を行っており、 $E/N > 2,000$ Td における電離係数の実測値を再現するためには、非弾性衝突後の電子の散乱方向依存性の考慮が必要であることを指摘している。一方、上述の電子衝突断面積セットにおいては、散乱方向依存性に関する情報は示されておらず、従来の断面積セットを用いて得られる電離係数の計算値は、高 E/N における実測値を再現できない可能性がある。

本章では、Ohmori *et al.*の電子衝突断面積セットおよび LXCat に収録されている電子衝突断面積セット(IST-Lisbon database, Itikawa database, Biagi, Morgan, Phelps database, SIGLO database, TRINITY database)の妥当性を、電子輸送係数(電子ドリフト速度、縦方向拡散係数、電離係数、励起係数)の計算値と実測値の比較によって行うとともに、電子の散乱方向依存性と電離衝突で生成される電子のエネルギー分布の実測値を考慮した N₂ ガスの電子衝突断面積セットを決定した結果について述べる。

7.2 従来の電子衝突断面積セット

7.2.1 Ohmori *et al.*の電子衝突断面積セット

図 7.1 は、Ohmori *et al.*が推定した N_2 ガスの電子衝突断面積セットを示す。この電子衝突断面積セットは、電気学会が推奨する断面積セットであり、弾性衝突運動量移行 q_m 、10 種類の振動励起 q_{vib} 、20 種類の電子励起 q_{ex} 、1 種類の中性解離 q_{nd} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

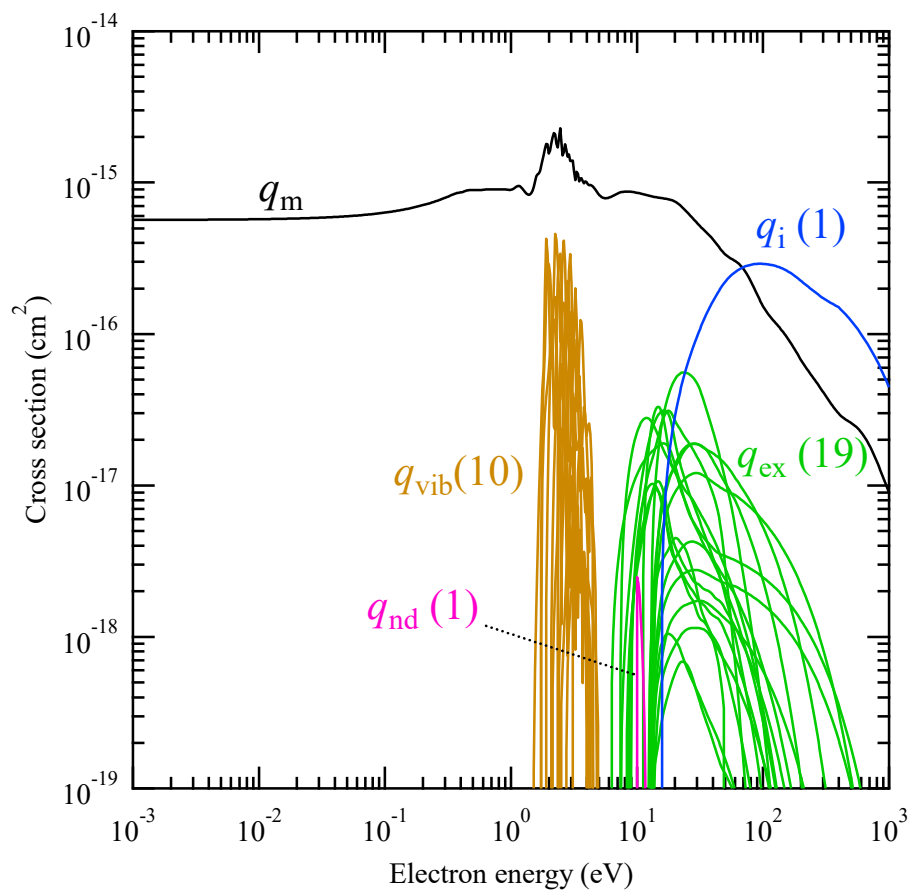


図 7.1 Ohmori *et al.*が推定した N_2 ガスの電子衝突断面積セット

7.2.2 Phelps database

図 7.2 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Phelps database)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起, 9 種類の振動励起 q_{vib} , 13 種類の電子励起および 2 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

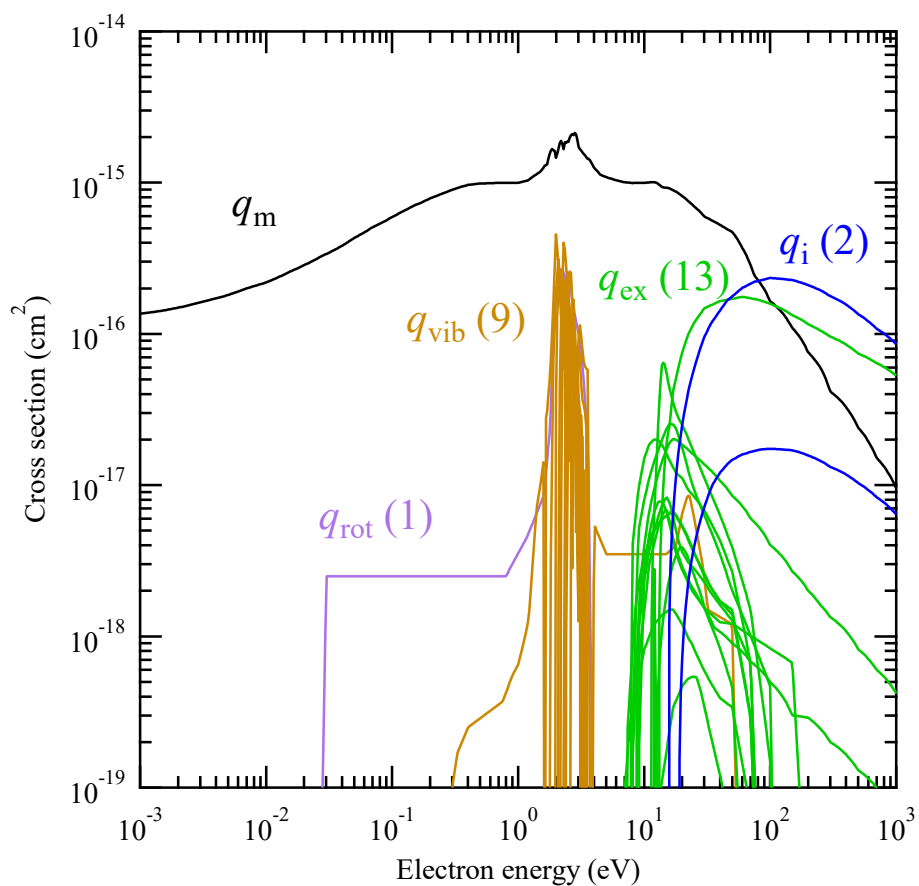


図 7.2 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Phelps database)

7.2.3 SIGLO database

図 7.3 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(SIGLO database)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起, 9 種類の振動励起 q_{vib} , 13 種類の電子励起および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

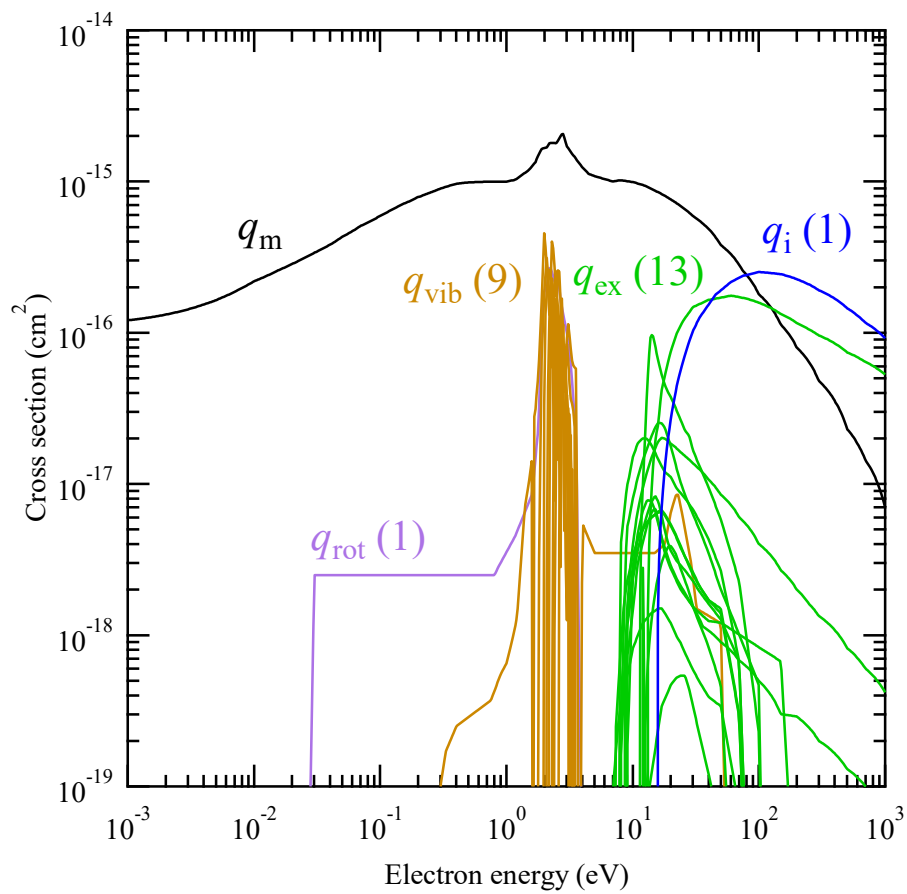


図 7.3 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(SIGLO database)

7.2.4 TRINITY database

図 7.4 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(TRINITY database)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起, 8 種類の振動励起 q_{vib} , 13 種類の電子励起および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

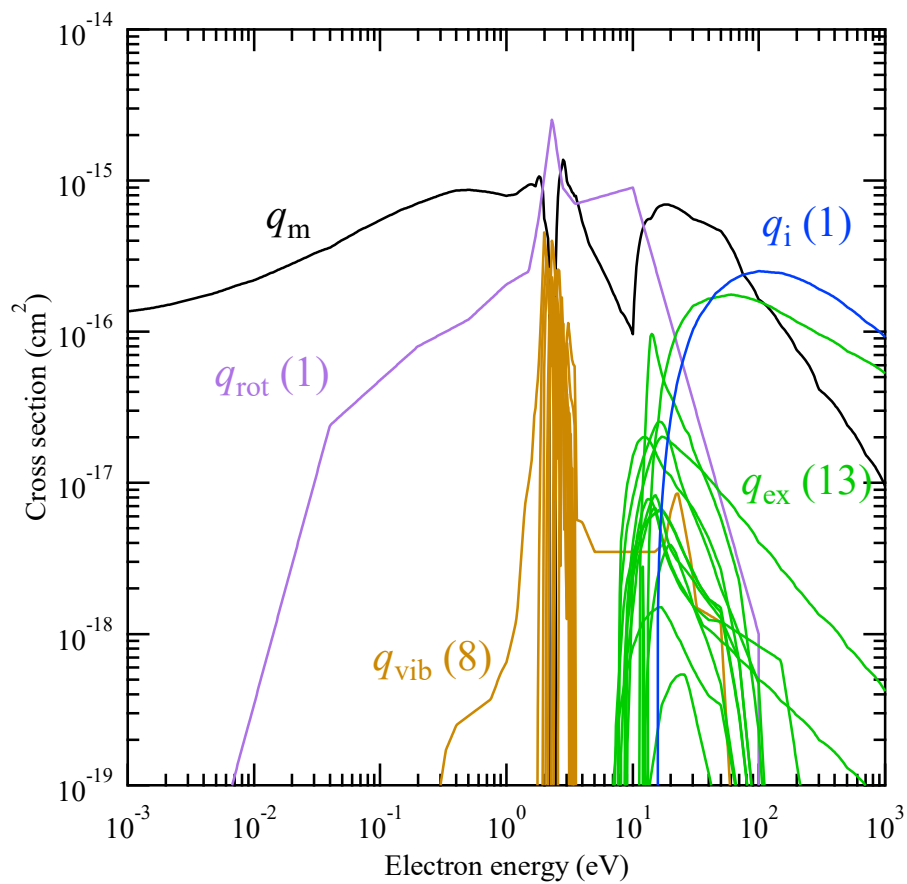


図 7.4 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(TRINITY database)

7.2.5 Biagi の断面積セット

図 7.5 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Biagi)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 15 種類の振動励起 q_{vib} , 29 種類の電子励起および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

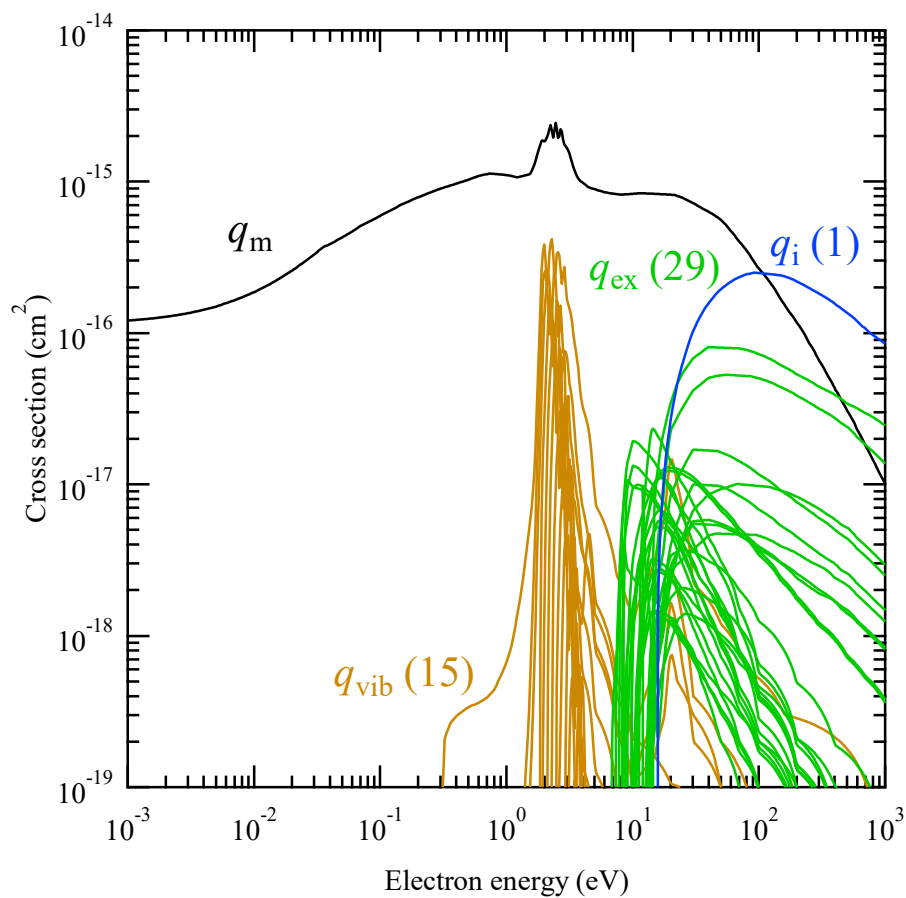


図 7.5 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Biagi)

7.2.6 Morgan の断面積セット

図 7.6 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Morgan)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起, 9 種類の振動励起 q_{vib} , 13 種類の電子励起および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

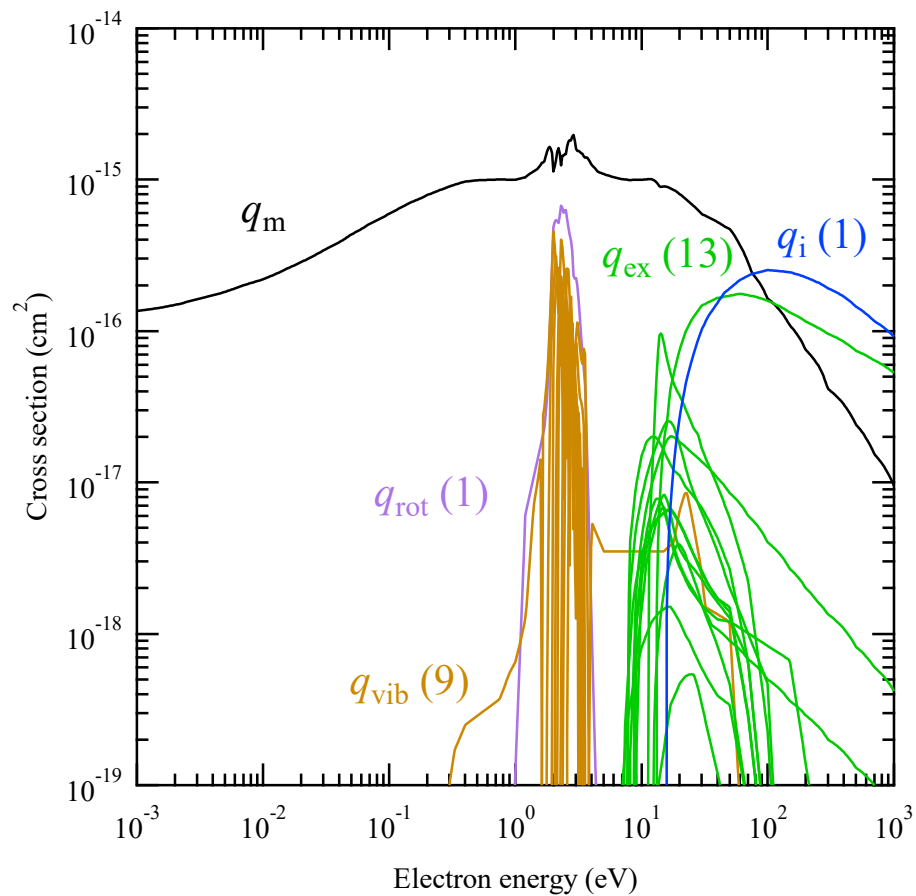


図 7.6 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Morgan)

7.2.7 Itikawa database

図 7.7 は, LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Itikawa database)を示す。この電子衝突断面積セットは, 弾性衝突運動量移行 q_m , 1 種類の回転励起 q_{rot} , 1 種類の振動励起 q_{vib} , 12 種類の電子励起 q_{ex} , 1 種類の中性解離 q_{nd} および 3 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

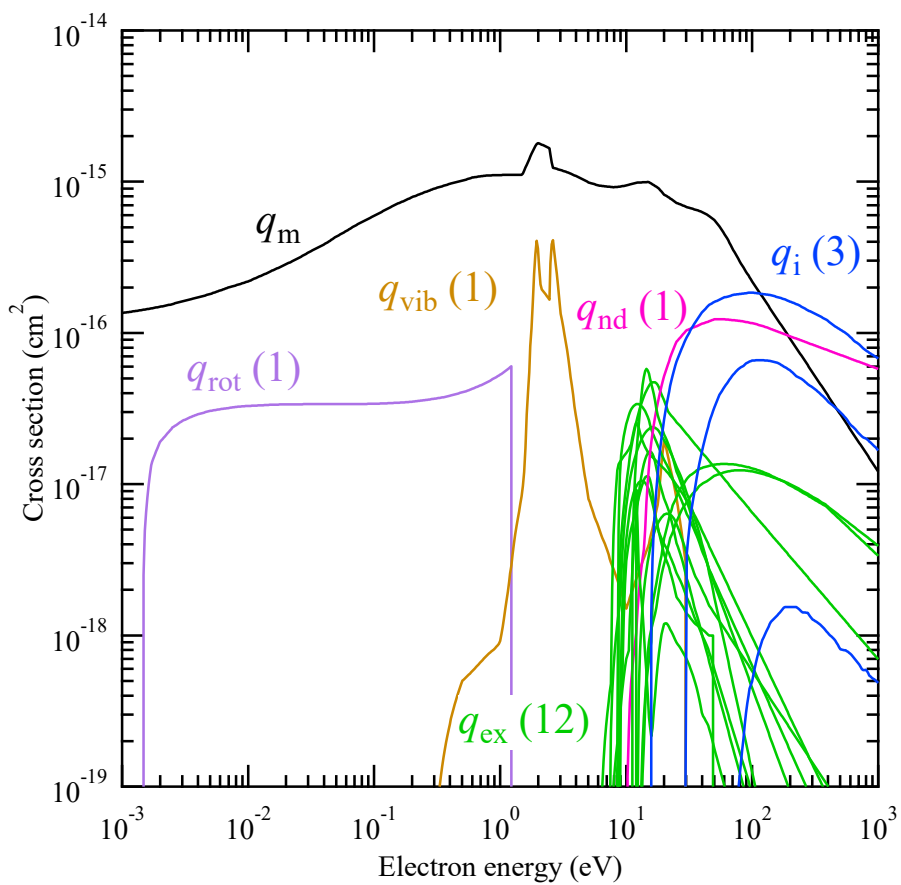


図 7.7 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(Itikawa database)

7.2.8 IST-Lisbon database

図 7.8 は、LXCat に収録されている N_2 ガスの電子衝突断面積セット(IST-Lisbon database)を示す。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行 q_m , 31 種類の回転励起 $q_{J \rightarrow J+2}$, 29 種類の超弾性(回転脱励起) $q_{J \rightarrow J-2}$, 10 種類の振動励起 q_{vib} , 13 種類の電子励起 q_{ex} および 1 種類の電離断面積 q_i で構成されている。

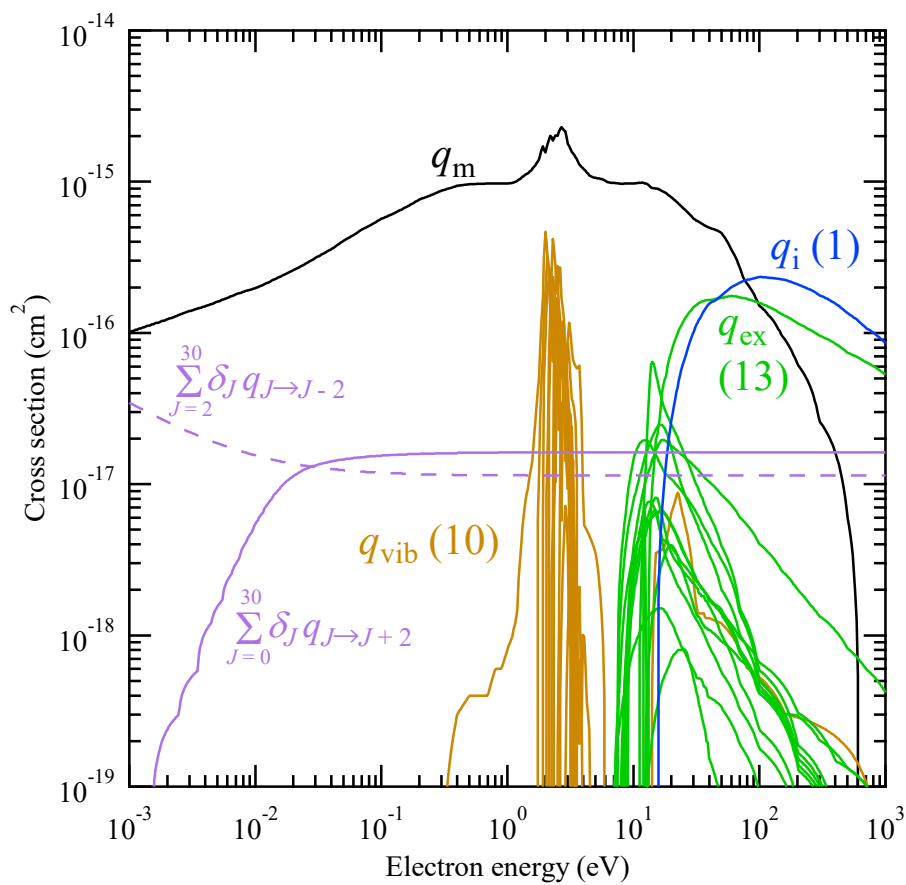


図 7.8 N_2 ガスの電子衝突断面積セット(IST-Lisbon database)

回転励起断面積 $q_{J \rightarrow J+2}$ および超弾性衝突断面積 $q_{J \rightarrow J-2}$ については、Born 近似による理論計算から得られる(7.1)式および(7.2)式^[8,9]によって導出した断面積を使用している。ここで、 Q は N_2 分子の電気四極子モーメント、 a_0 は Bohr 半径を表す。また、 ε_J は回転状態 J のエネルギーであり、回転定数 B を用いて(7.3)式のように表される。

$$q(\varepsilon)_{J \rightarrow J+2} = \frac{8\pi Q^2 a_0^2}{15} \frac{(J+2)(J+1)}{(2J+3)(2J+1)} \left(1 - \frac{\varepsilon_J - \varepsilon_{J+2}}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7.1)$$

$$q(\varepsilon)_{J \rightarrow J-2} = \frac{8\pi Q^2 a_0^2}{15} \frac{J(J-1)}{(2J-1)(2J+1)} \left(1 - \frac{\varepsilon_J - \varepsilon_{J-2}}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7.2)$$

$$\varepsilon_J = BJ(J+1) \dots\dots\dots (7.3)$$

回転励起衝突および超弾性衝突においては、衝突周波数 $\nu_{J \rightarrow J \pm 2}$ を(7.4)式のように求めており、 N_2 分子の回転励起状態の分布を考慮している。

$$\nu_{J \rightarrow J \pm 2} = N \delta_J q_{J \rightarrow J \pm 2}(\varepsilon) \nu \dots\dots\dots (7.4)$$

ここで、 ν は電子の速さ、 $N \delta_J$ は回転状態が J である N_2 分子の数密度であり、熱平衡状態において、 δ_J は次のように表される。ただし、 g_J は回転状態 J の縮退度であり、 J が偶数の場合には $g_J = 6(2J+1)$ 、 J が奇数の場合には $g_J = 3(2J+1)$ となる。

$$\delta_J = \frac{g_J}{\sum_J g_J} \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{k_B T_g}\right) \dots\dots\dots (7.5)$$

7.3 本研究で決定した電子衝突断面積セット

7.3.1 電子衝突断面積セット

図 7.9 は、本研究で決定した N_2 ガスの電子衝突断面積セットを示す。ここで、図中の Σq_{ex} は電子励起断面積の総和を示しており、電子励起断面積の詳細を図 7.10 – 図 7.12 に示している。この電子衝突断面積セットは、弾性衝突運動量移行, 31 種類の回転励起 $q_{J \rightarrow J+2}$, 29 種類の超弾性 $q_{J \rightarrow J-2}$, 10 種類の振動励起, 17 種類の電子励起, 5 種類の電離および 2 種類の中性解離断面積で構成されている。表 7.1 は決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応としきい値を示す。

弾性衝突運動量移行断面積については、Dubois *et al.*^[10], Srivastava *et al.*^[11], Shyn and Carginan^[12], Sohn *et al.*^[13], Sun *et al.*^[14], Muse *et al.*^[15] および Linert and Zubek^[16] の実測値を通るように形状を決定した。

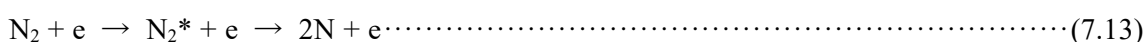
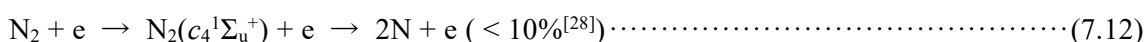
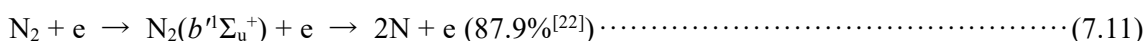
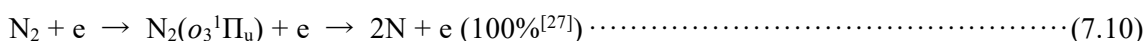
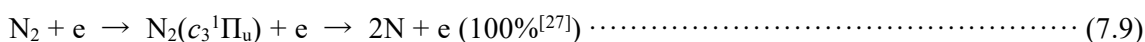
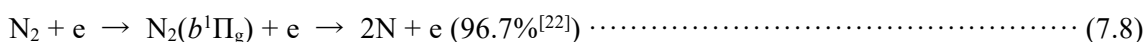
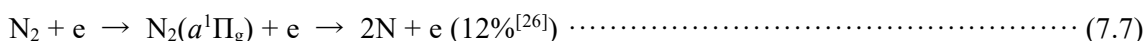
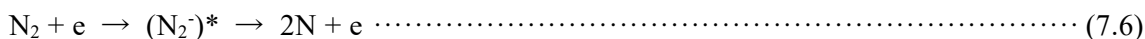
回転励起断面積および超弾性衝突断面積については、IST-Lisbon database において使用された Born 近似による理論計算値を用いた。ただし、これらの断面積は E/N が極めて低い範囲を除いて、電子輸送特性に及ぼす影響が小さいため、10 eV において断面積を打ち切っている。また、回転励起衝突周波数および超弾性衝突周波数の計算において、IST-Lisbon database と同様の方法によって、 N_2 分子の回転励起状態の分布を考慮した。

振動励起断面積に関しては、Laporta *et al.*^[17] が *R*-matrix 法による理論計算によって求めた振動励起断面積のうち、 $v=0 \rightarrow v=1, 2, 3, \dots, 10$ に関する 10 種類の断面積を使用した。ただし、振動励起断面積 vib1 については、1.5 eV 以下および 5 eV 以上において、それぞれ Sohn *et al.*^[13] および Linert and Zubek^[16] の実測値を基に形状を修正している。

電子励起断面積については、Trajmar *et al.*^[18] (ex1 – ex10), Campbell *et al.*^[19] (ex1 – ex10), Johnson *et al.*^[20] (ex1 – ex7), Malone *et al.* (ex8 – ex10^[21], ex11 – ex17^[22]) および Brunger *et al.*^[23] (ex9) の実測値に基づいて断面積の形状を決定した。

電離断面積 i1 – i3 については、Shemansky and Liu^[24] が報告した $N_2^+(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2^+(A^3\Sigma_g^+)$ およ

び $N_2^+(B^2\Pi_u)$ の生成に関する部分電離断面積をそれぞれ使用した。また、 N^+ および N^{2+} の生成に関する電離断面積 i_4 および i_5 に関しては、Lindsay and Mangan^[25] が報告した実測値を通るように形状を決定した。中性解離断面積については、(7.6)式 – (7.13)式に示す衝突反応に関する電子衝突断面積を考慮した。ただし、(7.7)式 – (7.13)式においては、丸括弧内に示した電子励起状態の N_2 分子が解離する確率(分岐率)を角括弧内に示している。



(7.6)式で示す反応に関する電子衝突断面積(nd1)については、Spence and Burrow^[29] の実測値を使用した。(7.7)式 – (7.12)式で示される反応に関する電子衝突断面積については、 $a^1\Pi_g$, $b^1\Pi_g$, $c_3^1\Pi_u$, $o_3^1\Pi_u$, $b^1\Sigma_u^+$, $c_4^1\Sigma_u^+$ に関する電子励起断面積に分岐率を乗じて求め、(7.13)式で示す反応に関する電子衝突断面積(nd2)については、(7.6)式 – (7.13)式で示される反応に関する電子衝突断面積の総和(全中性解離断面積)が、Cosby^[30] の実測値と推奨値、Winsters^[31] が測定した全中性解離断面積と解離性電離断面積の総和より本研究で使用した解離性電離断面積を引いた値と矛盾しないように決定した。図 7.13 は、決定した電子衝突断面積セットより得られる全中性解離断面積を Cosby の実測値と推奨値および Winsters の実測値より求めた全中性解離断面積と併せて示す。

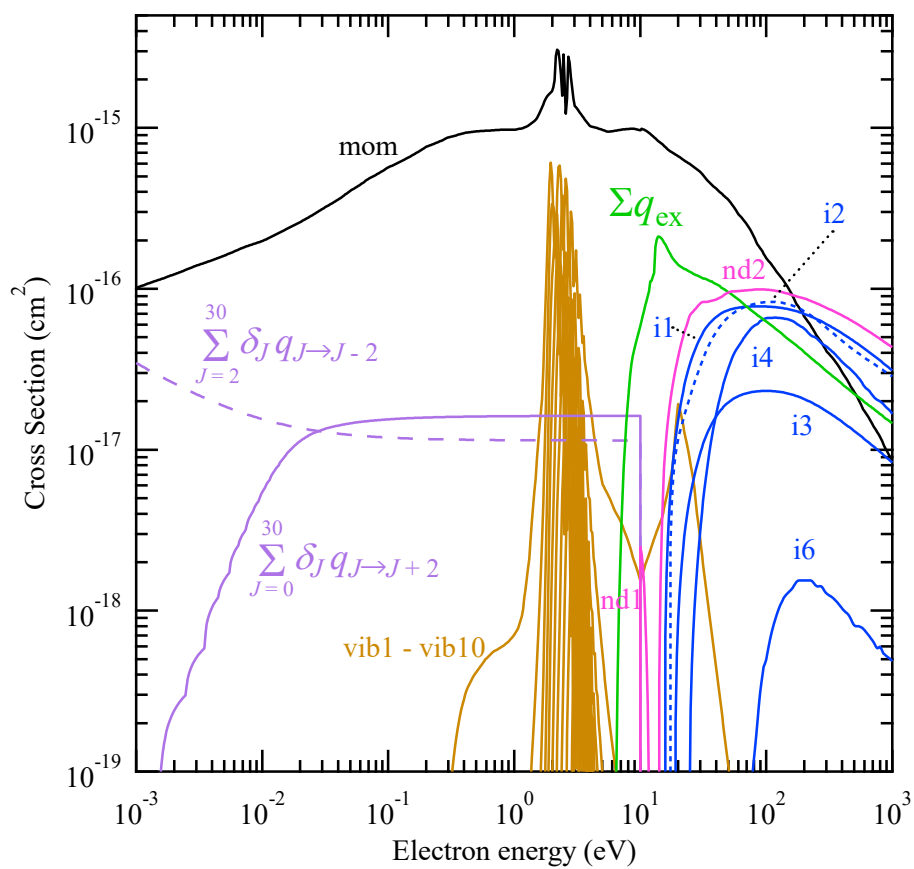


図 7.9 本研究で決定した N_2 ガスの電子衝突断面積セット

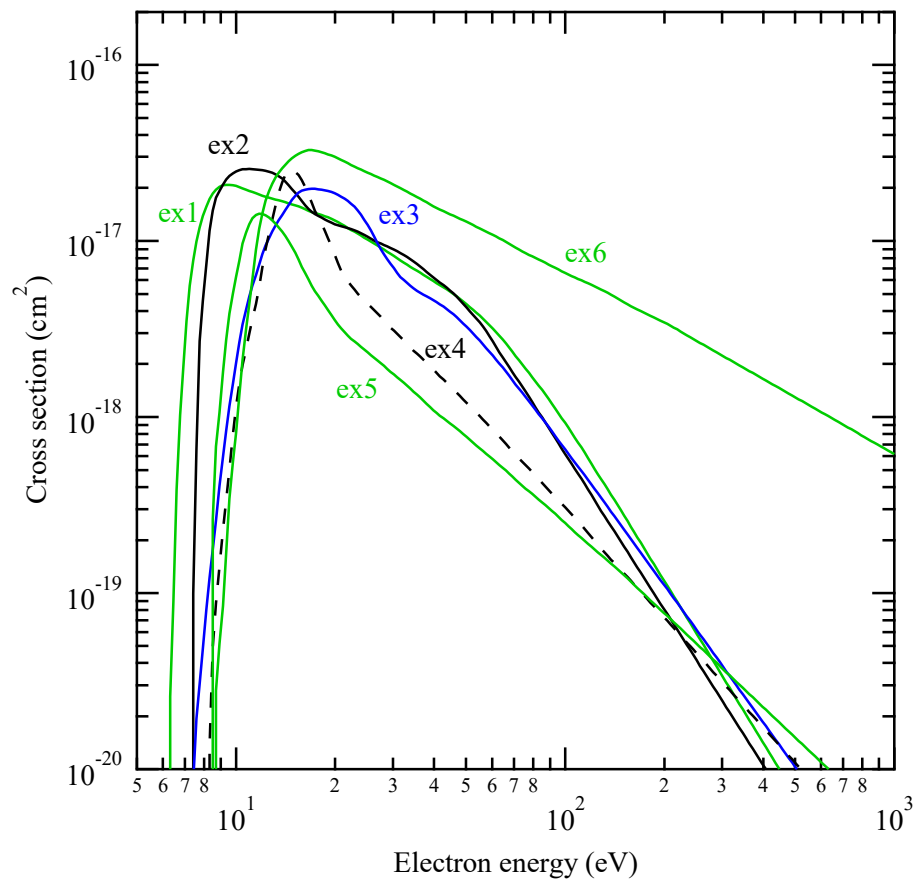


図 7.10 ex1 - ex6 に関する電子励起断面積

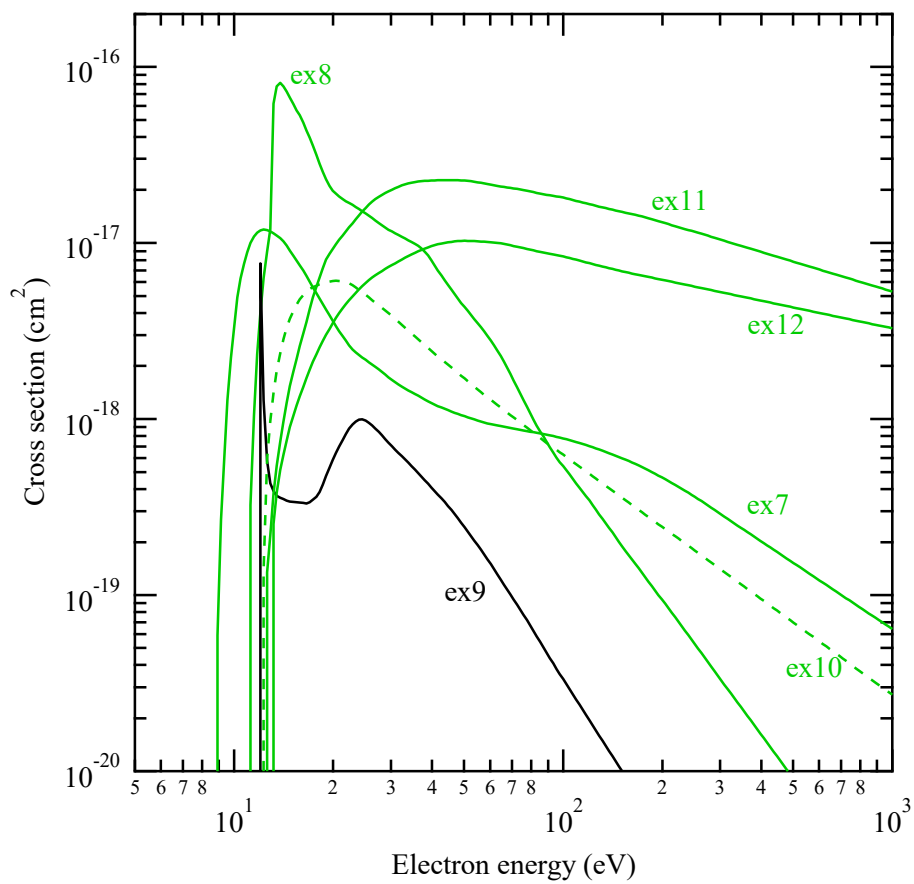


図 7.11 ex7 - ex12 に関する電子励起断面積

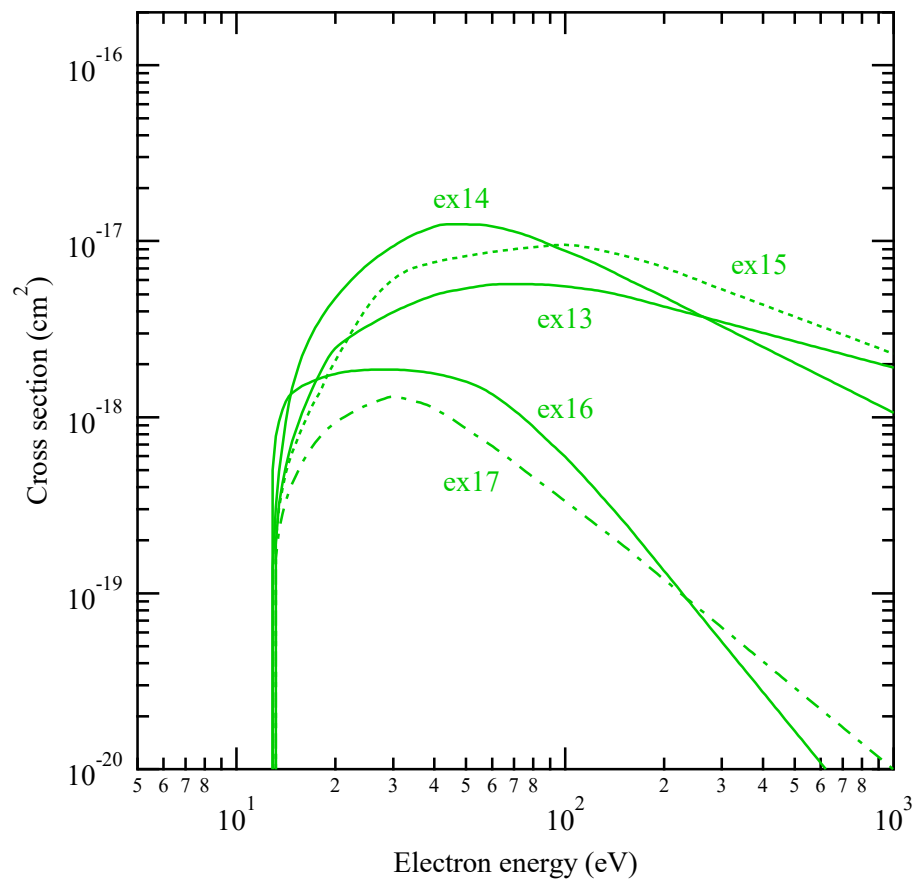


図 7.12 ex13 – ex17 に関する電子励起断面積

表 7.1 決定した断面積セットにおいて考慮した電子衝突反応

Label	Type of collision	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
mom	Momentum transfer	$N_2 + e \rightarrow N_2 + e$	—	10-16
rot1 – rot31	Rotational excitation	$N_2 (J = J') + e \rightarrow N_2 (J = J' + 2) + e$ ($J' = 0, 1, 2, \dots, 30$)	$2.5 \times 10^{-4} (J'+1)^2$	8,9
sup1– sup29	Superelastic	$N_2 (J = J') + e \rightarrow N_2 (J = J' - 2) + e$ ($J' = 2, 4, \dots, 30$)	0.288	8,9
vib1	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 1) + e$	0.573	13, 16, 17
vib2	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 2) + e$	0.855	17
vib3	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 3) + e$	1.133	17
vib4	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 4) + e$	1.408	17
vib5	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 5) + e$	1.679	17
vib6	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 6) + e$	1.947	17
vib7	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 7) + e$	2.211	17
vib8	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 8) + e$	2.471	17
vib9	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 9) + e$	2.728	17
vib10	Vibrational excitation	$N_2 (v = 0) + e \rightarrow N_2 (v = 10) + e$	0.288	17
ex1	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + e$	6.169	18-20
ex2	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + e$	7.353	18-20
ex3	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) + e$	7.362	18-20
ex4	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) + e$	8.165	18-20
ex5	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + e$	8.398	18-20
ex6	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(a^1\Pi_g) + e$	8.549	18-20
ex7	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(w^1\Delta_u) + e$	8.895	18-20
ex8	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + e$	11.032	18, 19, 21
ex9	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(E^3\Sigma_g^+) + e$	11.871	18,19,21,23

表 7.1 (つづき)

Label	Type of collision	Reaction	Threshold energy (eV)	Ref.
ex10	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(a''^1\Sigma_g^+) + e$	12.253	22
ex11	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(b^1\Pi_u) + e$	12.4997	22
ex12	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(c_3^1\Pi_u) + e$	12.9115	22
ex13	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(o_3^1\Pi_u) + e$	13.103	22
ex14	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(b'^1\Sigma_u^+) + e$	12.8535	22
ex15	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(c_4^1\Sigma_u^+) + e$	12.9344	22
ex16	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(G^3\Pi_u) + e$	12.8097	22
ex17	Electronic excitation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(F^3\Pi_u) + e$	12.9849	22
nd1	Neutral dissociation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow (N_2)^* \rightarrow 2N + e$	9.756	29
nd2	Neutral dissociation	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow (N_2)^* + e \rightarrow 2N + e$	14.000	30
i1	Ionization	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2^+(X^1\Sigma_g^+) + 2e$	15.581	24
i2	Ionization	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) + 2e$	17.0	24
i3	Ionization	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e$	19.0	24
i4	Ionization	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N^+ + N + 2e$	24.340	25
i5	Ionization	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N^{2+} + N + 3e$	68.0	25

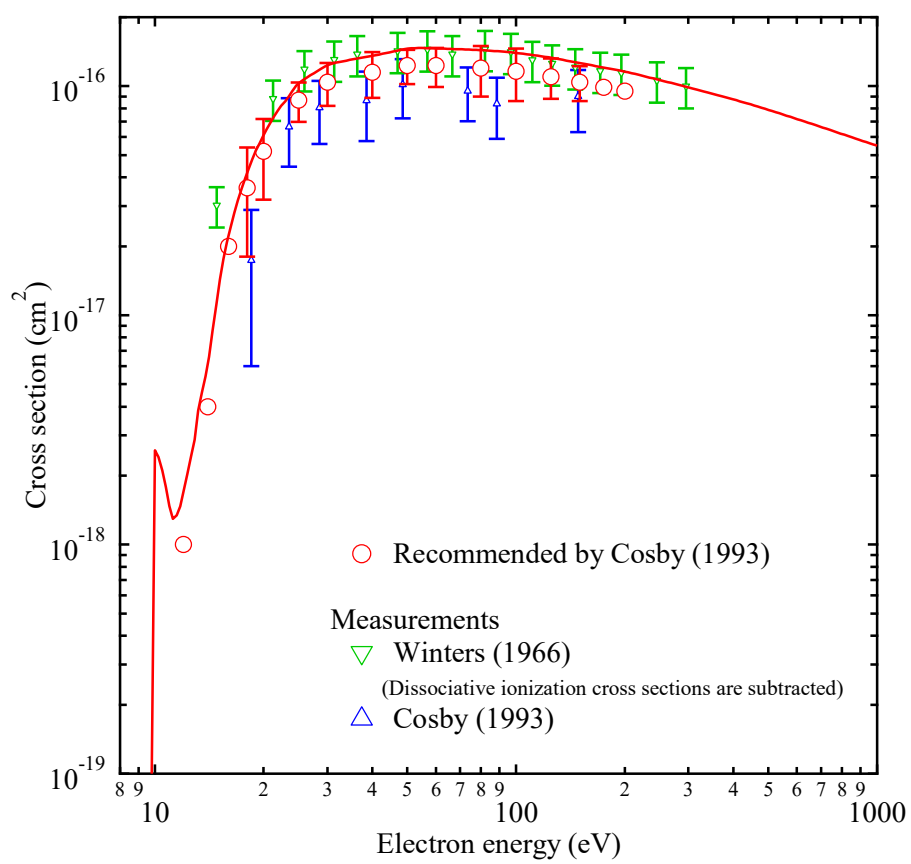


图 7.13 全中性解離断面積

7.3.2 微分断面積

図 7.14 – 図 7.30 は、電子励起衝突(ex1 – ex17)に関する微分断面積 q_{DCS} を(7.14)式を満たすように規格化して示す。

$$2\pi \int_0^\pi q_{DCS}(\chi) \sin \chi d\chi = 1 \cdots \cdots \cdots (7.14)$$

ここでは、Khakoo *et al.*^[32]および Malone *et al.*^[33]の実測値をもとに微分断面積の形状を決定し、これらを用いて、電子励起衝突後の電子の散乱方向を計算した。図 7.31 は本研究で使用した中性解離衝突(nd2)および電離衝突(i1 – i5)に関する規格化した微分断面積を示す。ここで、中性解離衝突および電離衝突に関しては、微分断面積が報告されていないため、散乱方向を決定する際には、電子励起衝突(ex1 – ex17)に関する微分断面積の総和を用いた。また、電子エネルギーが 100 eV 以上の場合においては、電離係数の実測値を再現するため、Rutherford の散乱公式より得られる微分断面積[(7.15)式]を使用した。ここで、C は定数である。その他の衝突においては、ここでは等方散乱を仮定して計算を行っている。また、電離衝突で生成される電子については等方的に放出されるとした。

$$q_{DCS}(\chi) = \frac{C}{\sin^4\left(\frac{\chi}{2}\right)} \cdots \cdots \cdots (7.15)$$

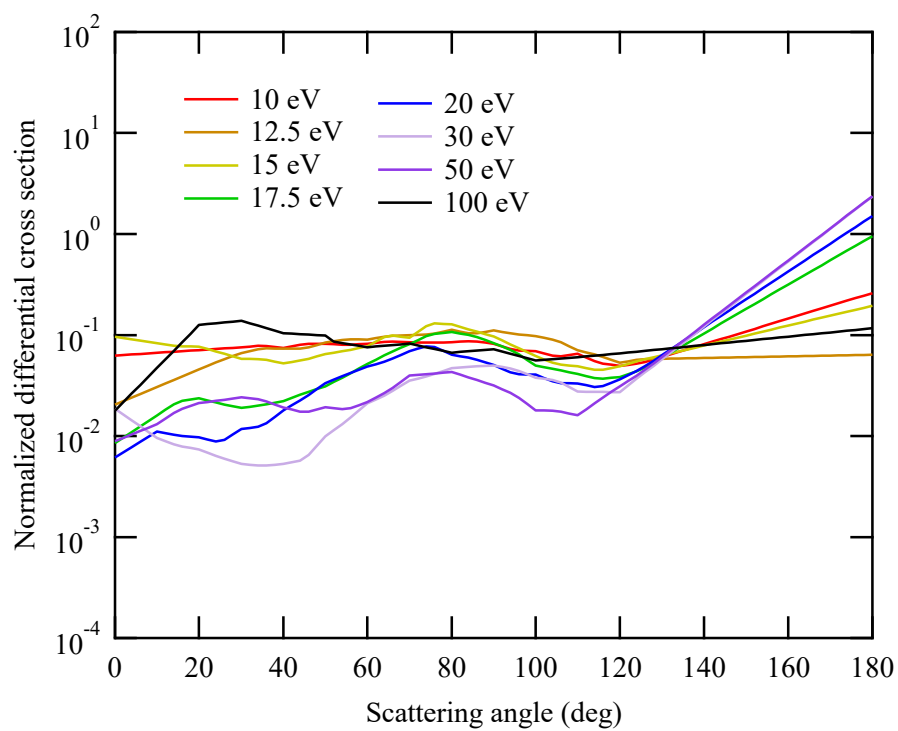


図 7.14 ex1 に関する微分断面積

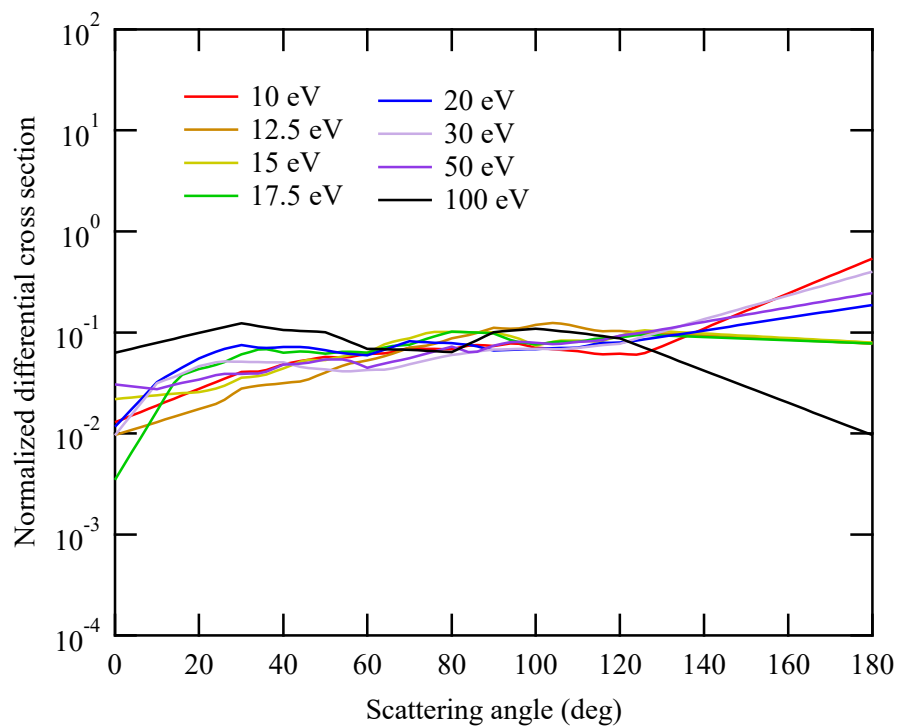


図 7.15 ex2 に関する微分断面積

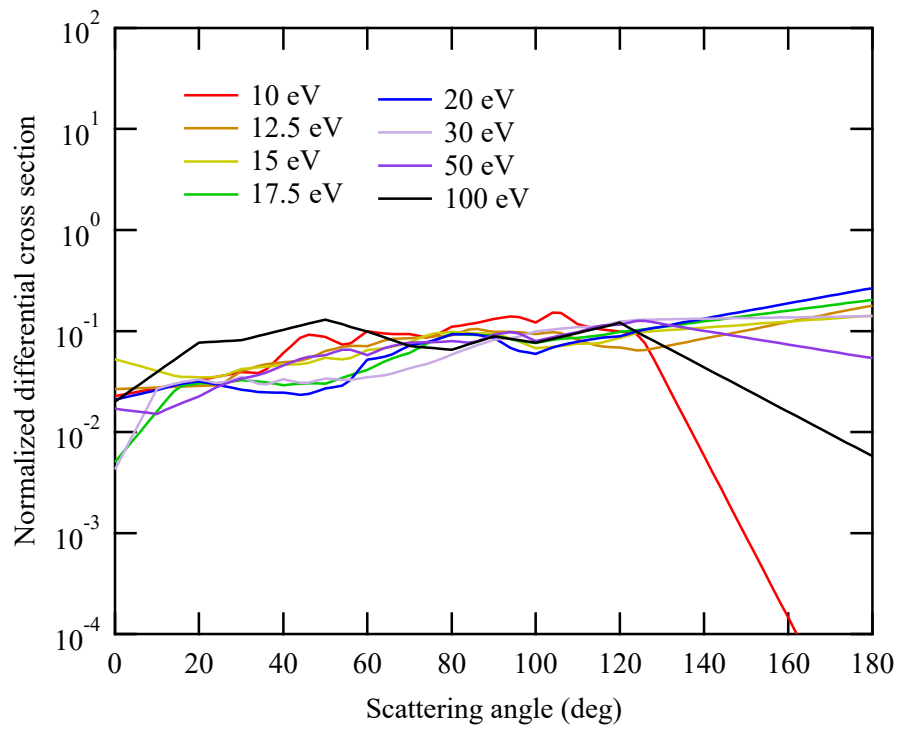


図 7.16 ex3 に関する微分断面積

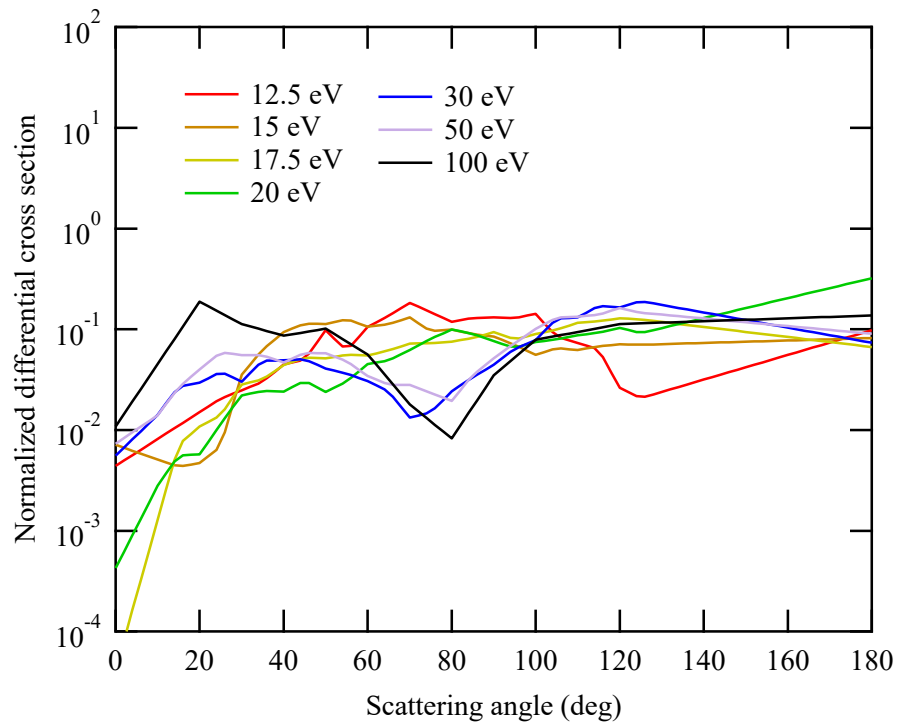


図 7.17 ex4 に関する微分断面積

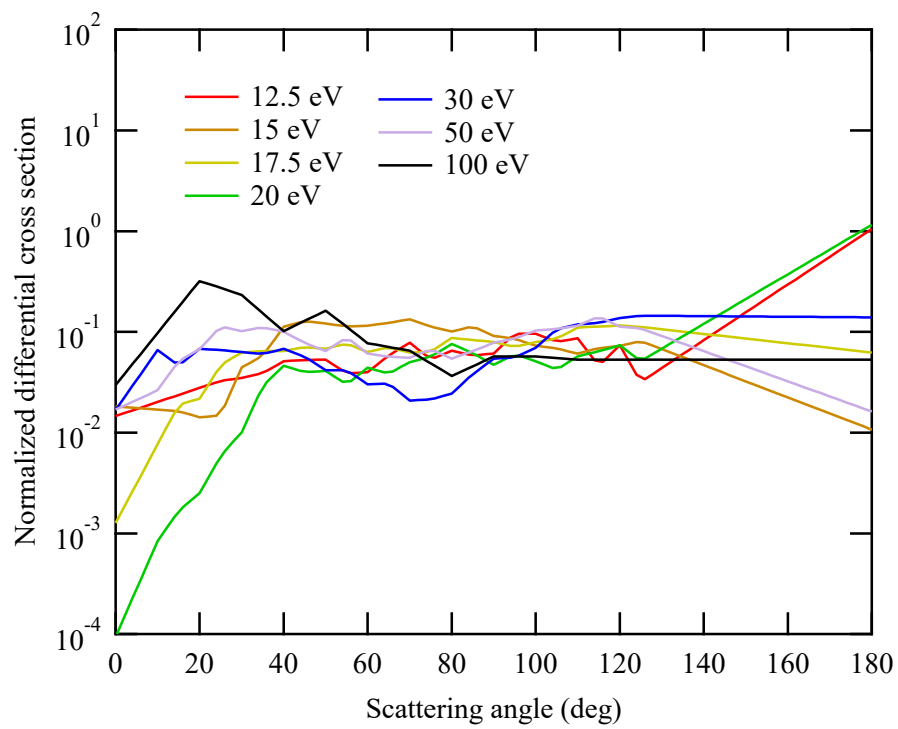


図 7.18 ex5 に関する微分断面積

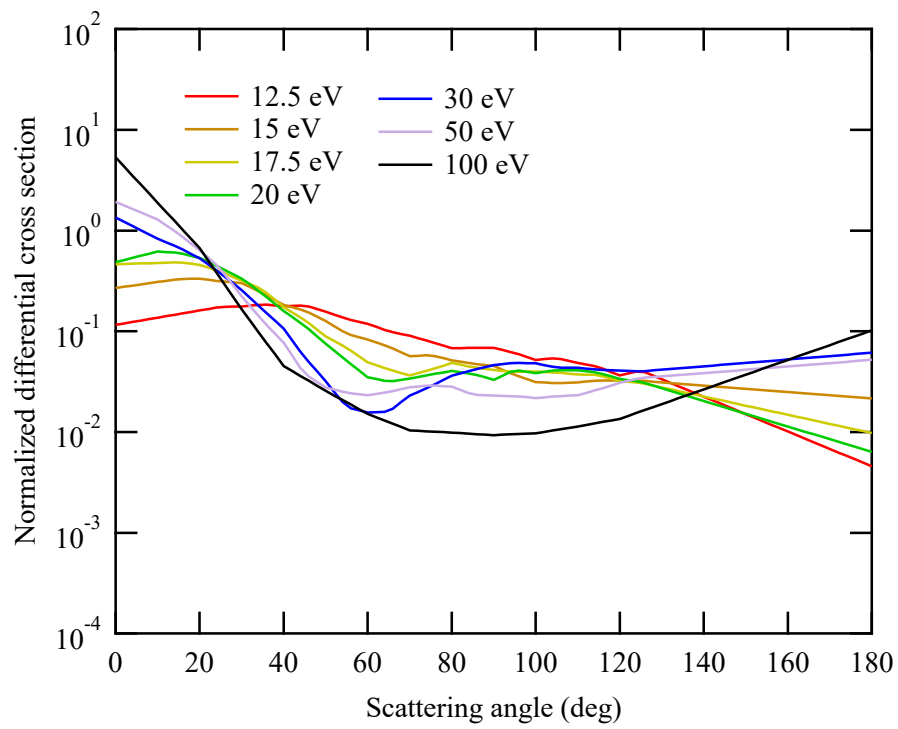


図 7.19 ex6 に関する微分断面積

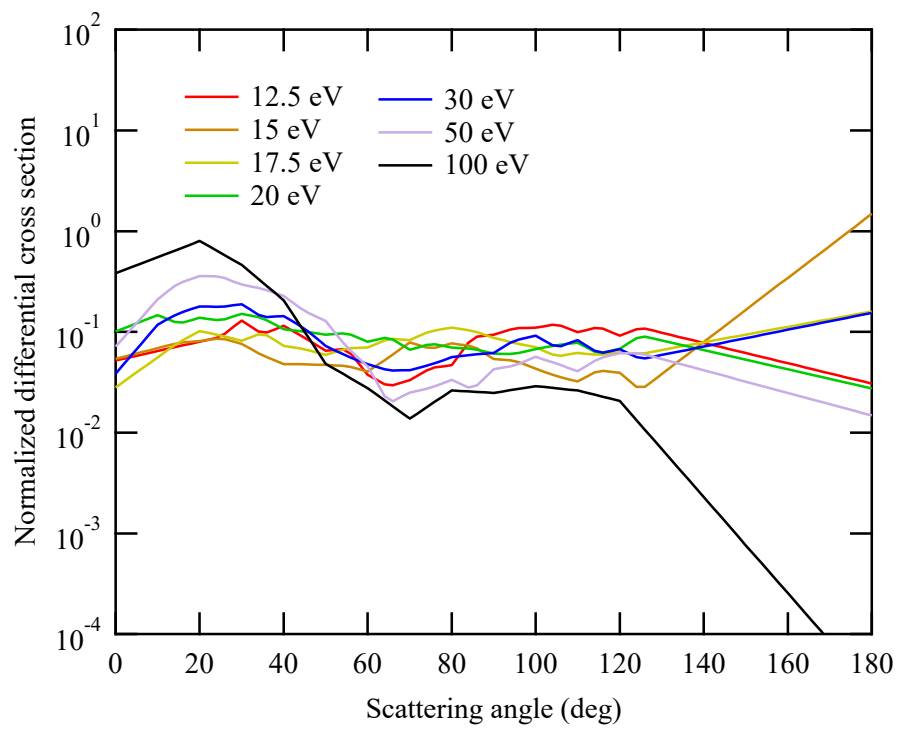


図 7.20 ex7 に関する微分断面積

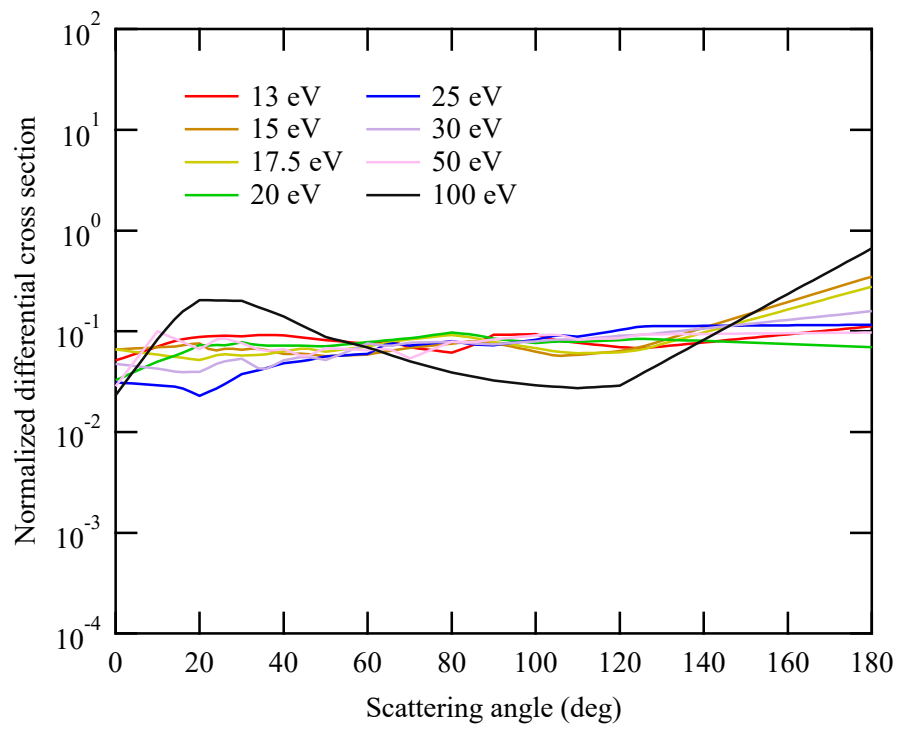


図 7.21 ex8 に関する微分断面積

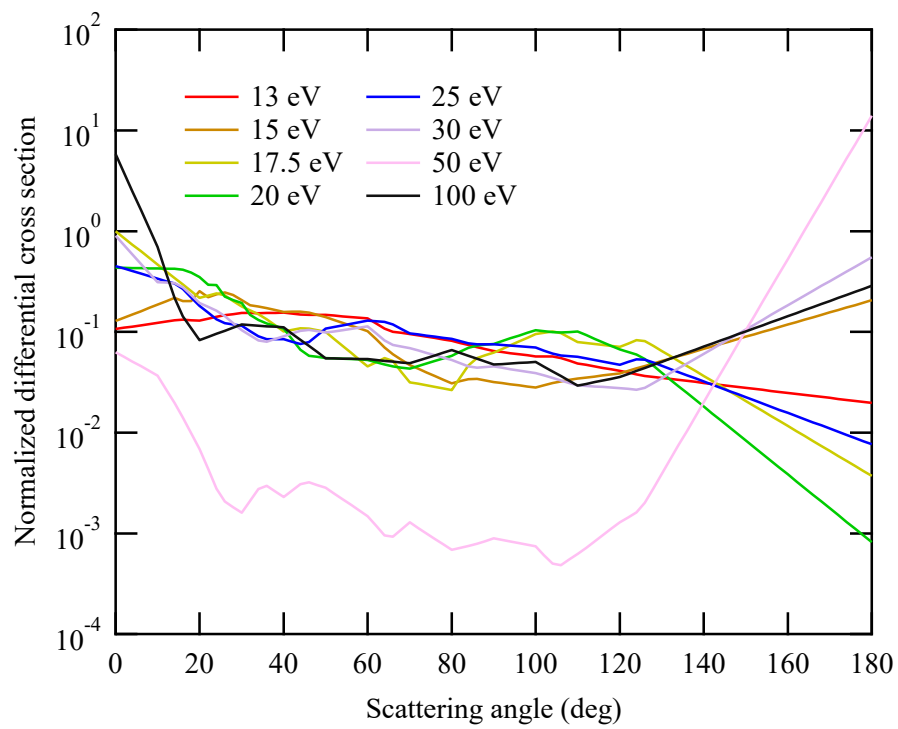


図 7.22 ex9 に関する微分断面積

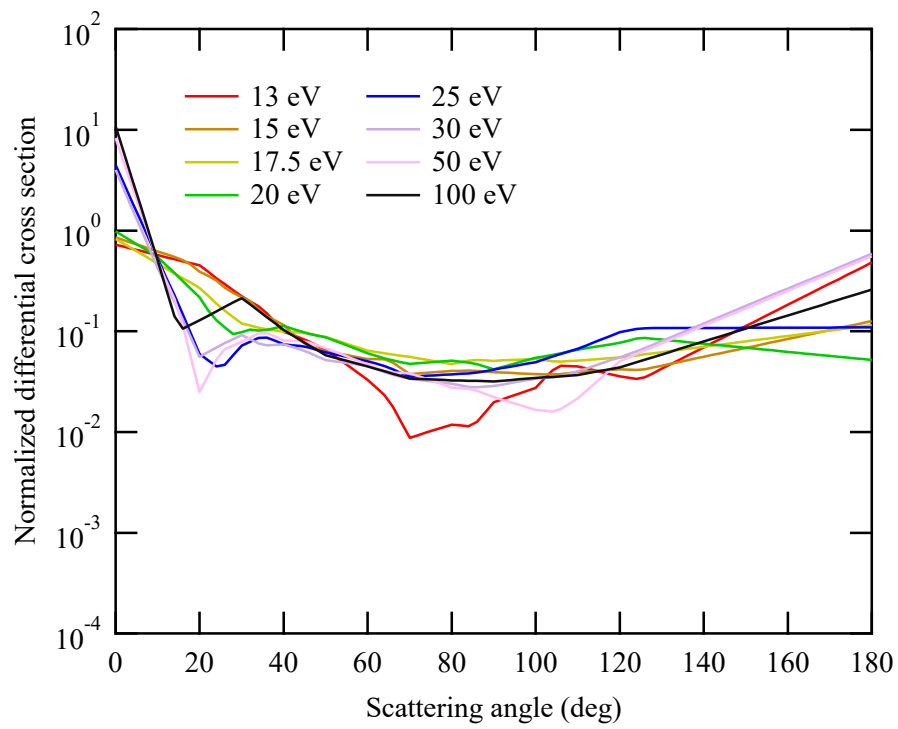


図 7.23 ex10 に関する微分断面積

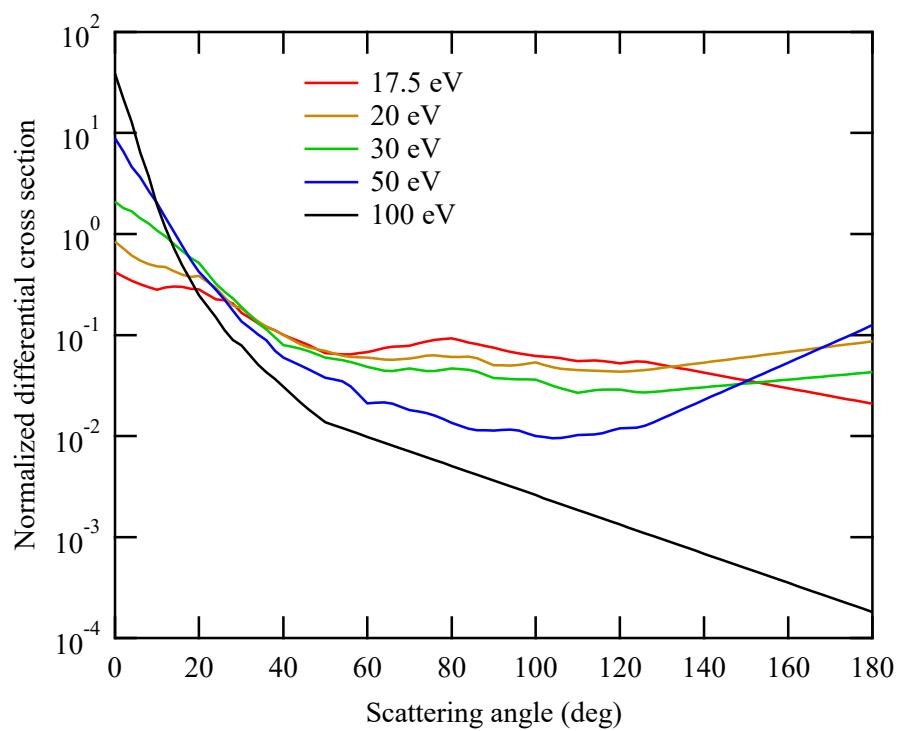


図 7.24 ex11 に関する微分断面積

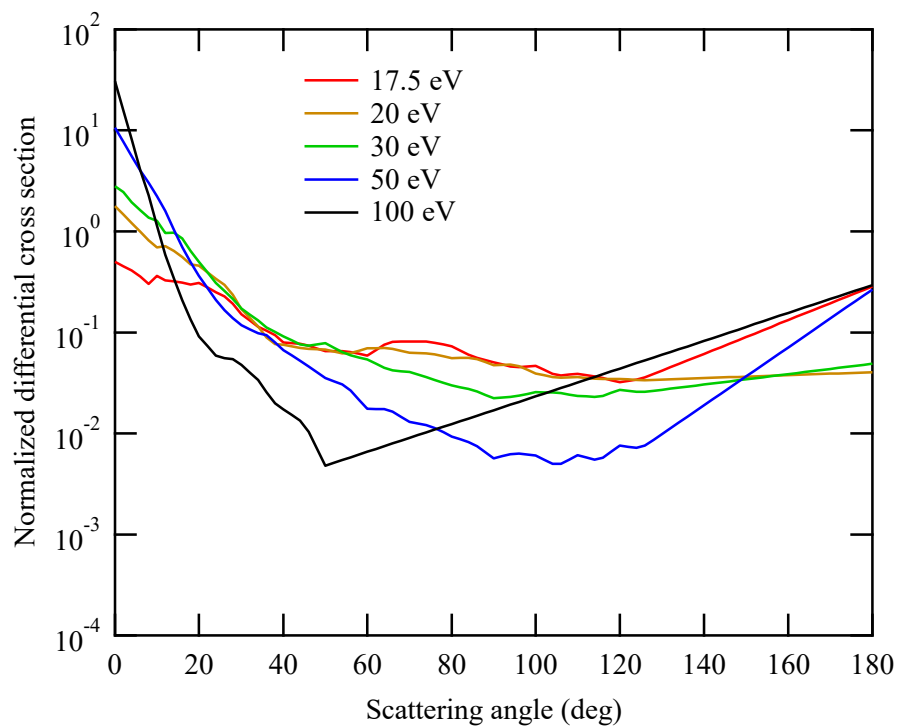


図 7.25 ex12 に関する微分断面積

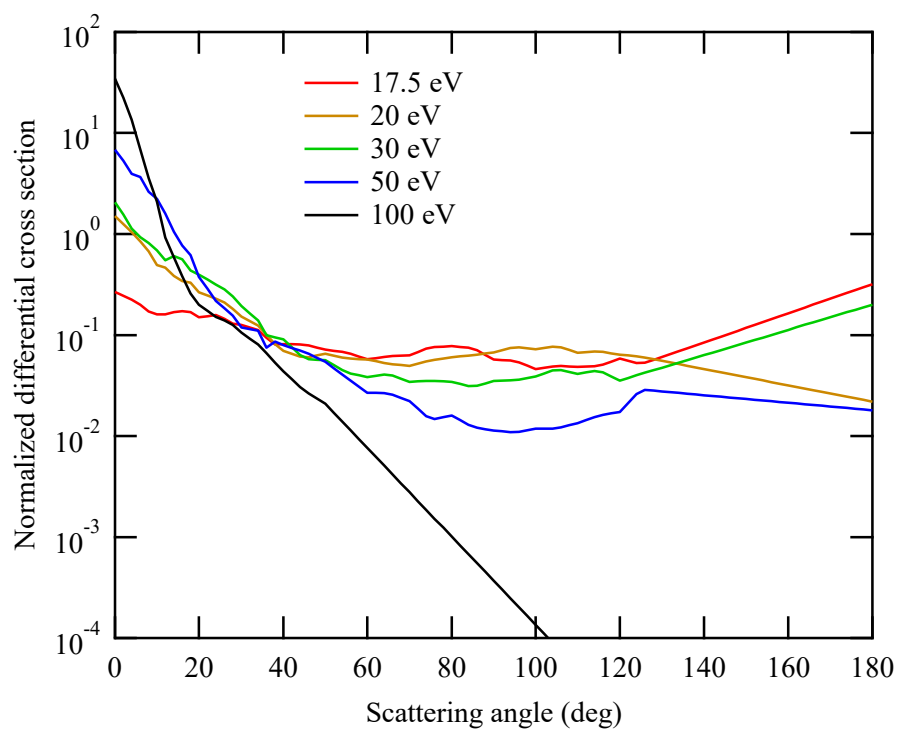


図 7.26 ex13 に関する微分断面積

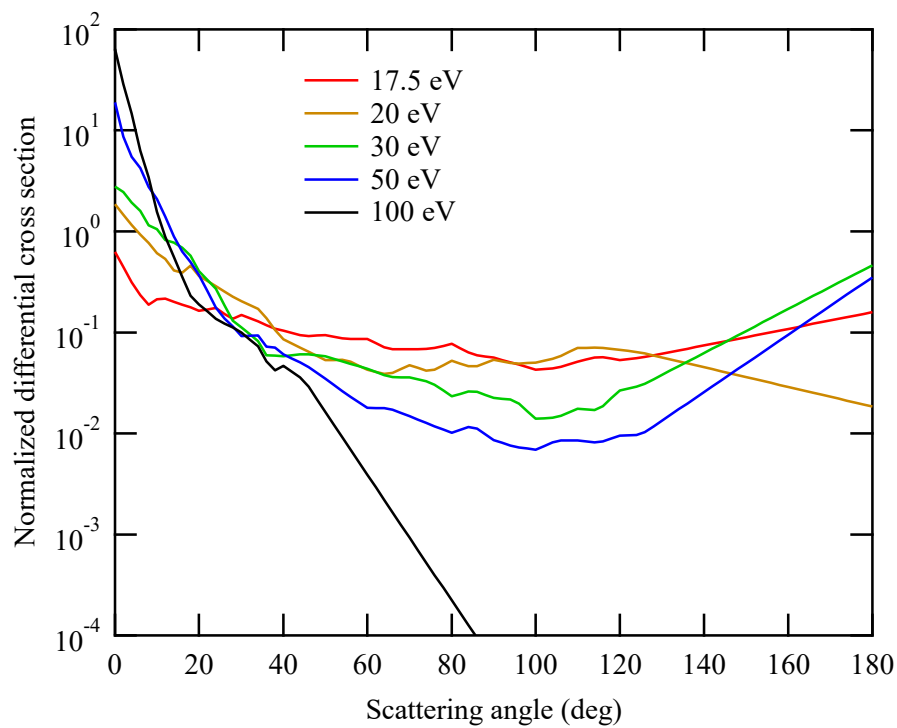


図 7.27 ex14 に関する微分断面積

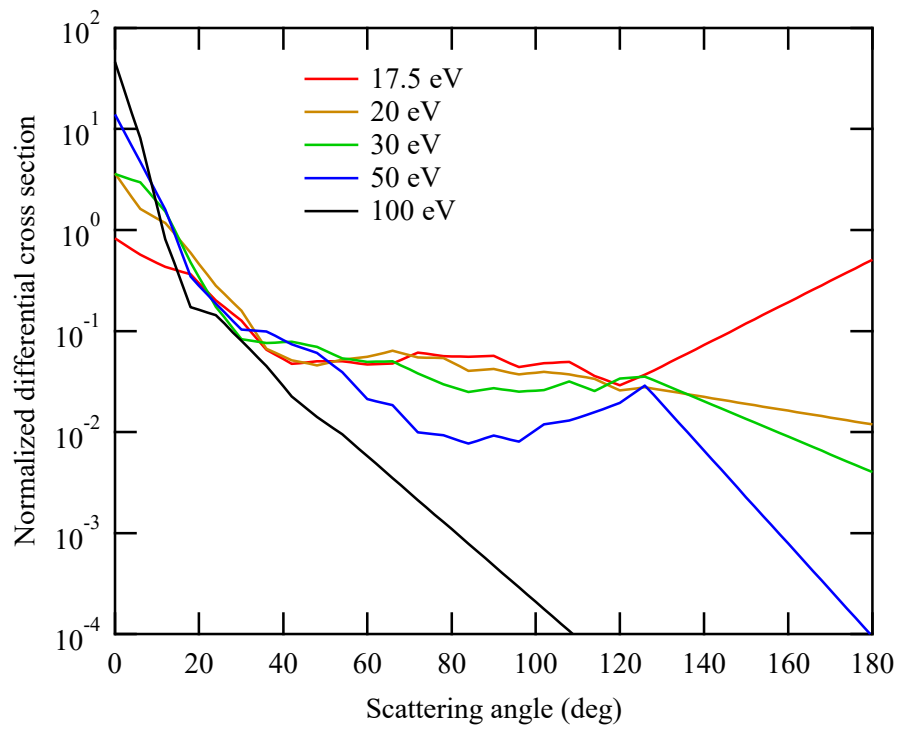


図 7.28 ex15 に関する微分断面積

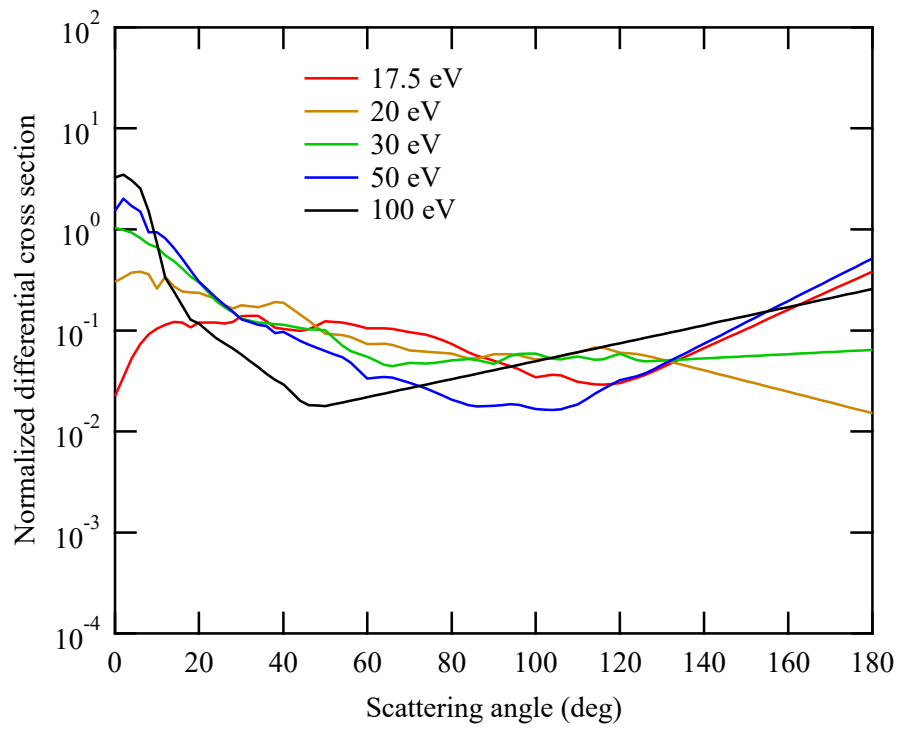


図 7.29 ex16 に関する微分断面積

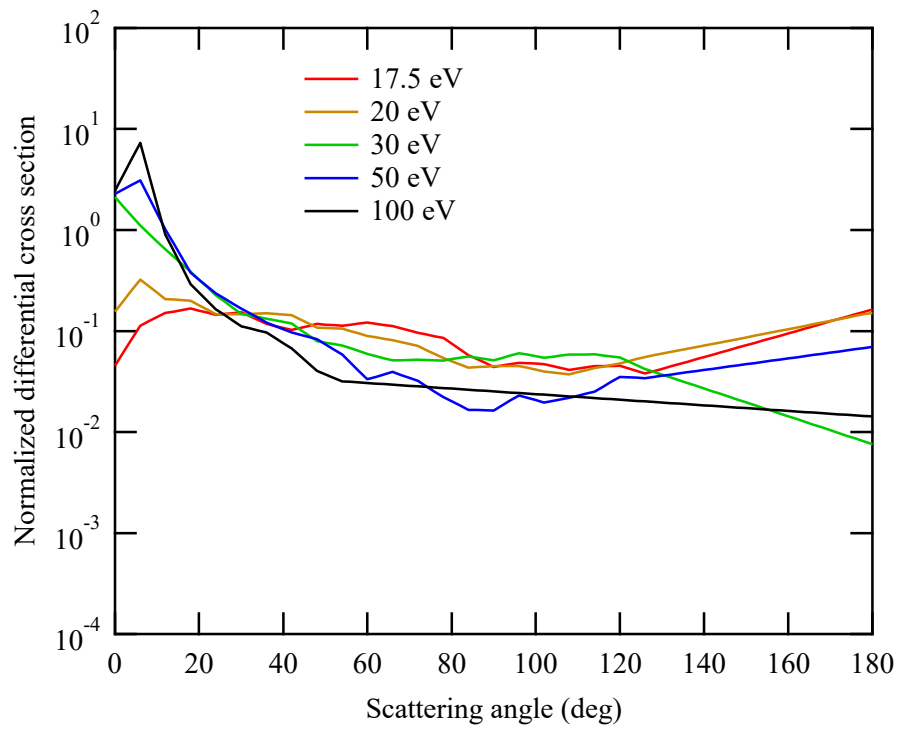


図 7.30 ex17 に関する微分断面積

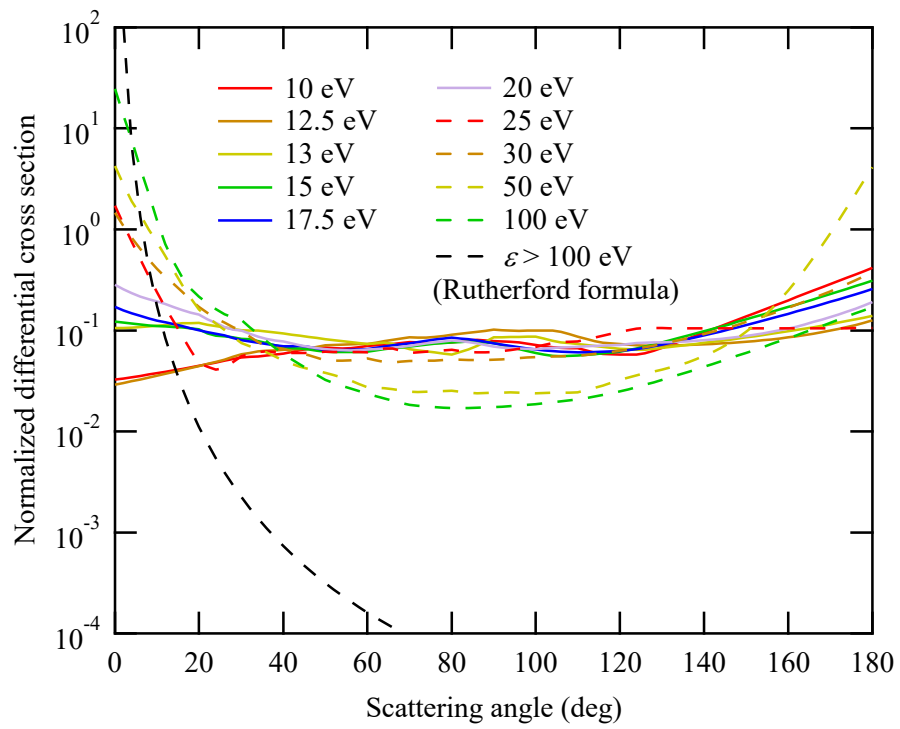


図 7.31 nd2 および i1-i5 に関する微分断面積

7.3.3 電離衝突後の残存エネルギーの分配方法

Opal *et al.* [34]は 50 – 2,000 eV のエネルギーを持つ電子が N₂ 分子と電離衝突したときに生成される電子のエネルギー分布を測定している。図 7.32 は、200 eV の電子が N₂ 分子と電離衝突した際に生成される電子のエネルギー分布の実測値を示す。衝突後の電子の大部分は 40 eV 以下であり、衝突後の残存エネルギーは主に衝突した電子に残されることがわかる。また、電離衝突で生成される電子のエネルギー分布の形状は、(7.16)式で表されることが報告されている。ここで、 ε_{ej} は生成される電子のエネルギー、 C は定数であり、 ε_{th} を電離衝突のしきい値とすると、 $0 \leq \varepsilon_{ej} \leq \varepsilon - \varepsilon_{th}$ となる。

$$q(\varepsilon, \varepsilon_{ej}) = \frac{C(\varepsilon)}{\varepsilon_{ej}^2 + 11.4^2} \dots \dots \dots (7.16)$$

ここでは、逆関数法によって(7.11)式の分布と矛盾しないように、電離衝突で生成される電子のエネルギーを計算した。まず、累積分布関数 $F(\varepsilon, \varepsilon_{ej})$ を(7.17)式のように定義する。

$$F(\varepsilon, \varepsilon_{ej}) = \int_0^{\varepsilon_{ej}} q(\varepsilon, \varepsilon'_{ej}) d\varepsilon'_{ej} / \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_{th}} q(\varepsilon, \varepsilon'_{ej}) d\varepsilon'_{ej} \dots \dots \dots (7.17)$$

(7.17)式より、 $F(\varepsilon, \varepsilon_{ej})$ は(7.18)式となる。 ε_{ej} の定義域は $[0, \varepsilon - \varepsilon_{th}]$ であることから、 $F(\varepsilon, \varepsilon_{ej})$ の値域は(7.18)式より $[0, 1]$ となることがわかる。

$$F(\varepsilon, \varepsilon_{ej}) = \frac{\tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon_{ej}}{11.4}\right)}{\tan^{-1}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{11.4}\right)} \dots \dots \dots (7.18)$$

ここで、 $\xi = F(\varepsilon, \varepsilon_{ej})$ とおくと、 ξ は $[0, 1]$ の間の値となるとともに、 ξ と ε_{ej} は 1 対 1 に対応する。 $\xi = F(\varepsilon, \varepsilon_{ej})$ を ε_{ej} について整理すると、(7.19)式が得られる。

$$\varepsilon_{ej} = 11.4 \tan \left[\xi \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{th}}{11.4} \right) \right] \dots \dots \dots (7.19)$$

したがって、(7.19)式および一様乱数 ξ を用いることで、(7.16)式の分布と矛盾せずに電離衝突で生成される電子のエネルギーを求めることができる。本研究で決定した N₂ ガスの電子

衝突断面積セットを用いた電子輸送解析においては、(7.19)式を用いて電離衝突で生成された電子のエネルギーを決定した。

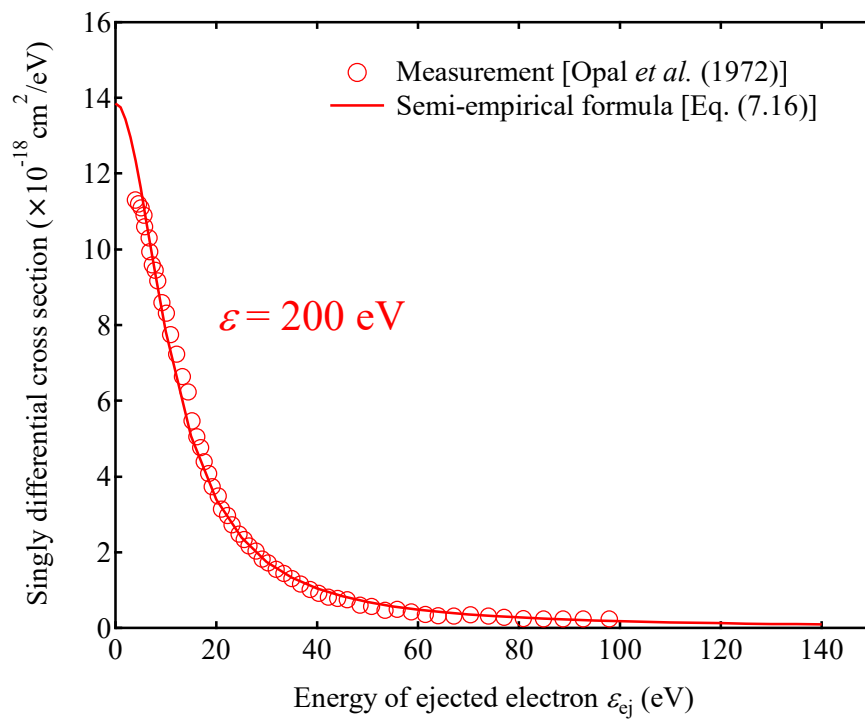


図 7.32 電離衝突で生成される電子のエネルギーの分布

7.4 N₂ ガス中の電子輸送解析

7.4.1 電子ドリフト速度

図 7.33 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた N₂ ガス中の平均到着時間ドリフト速度 W_m の計算値を Double-shutter 法および Pulsed 実験による実測値^[35-38]と併せて示す。また、従来の電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m の計算値も併せて示している。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は広範囲の E/N において実測値と一致している。従来の断面積セットを用いて得られた計算値も、 $1 \leq E/N \leq 200$ Td の範囲においては、実測値とよく一致しているが、 $E/N < 1$ Td においては IST-Lisbon database による計算値ならびに $E/N > 200$ Td においては Ohmori *et al.*の断面積セットによる計算値のみが実測値と良い一致を示している。

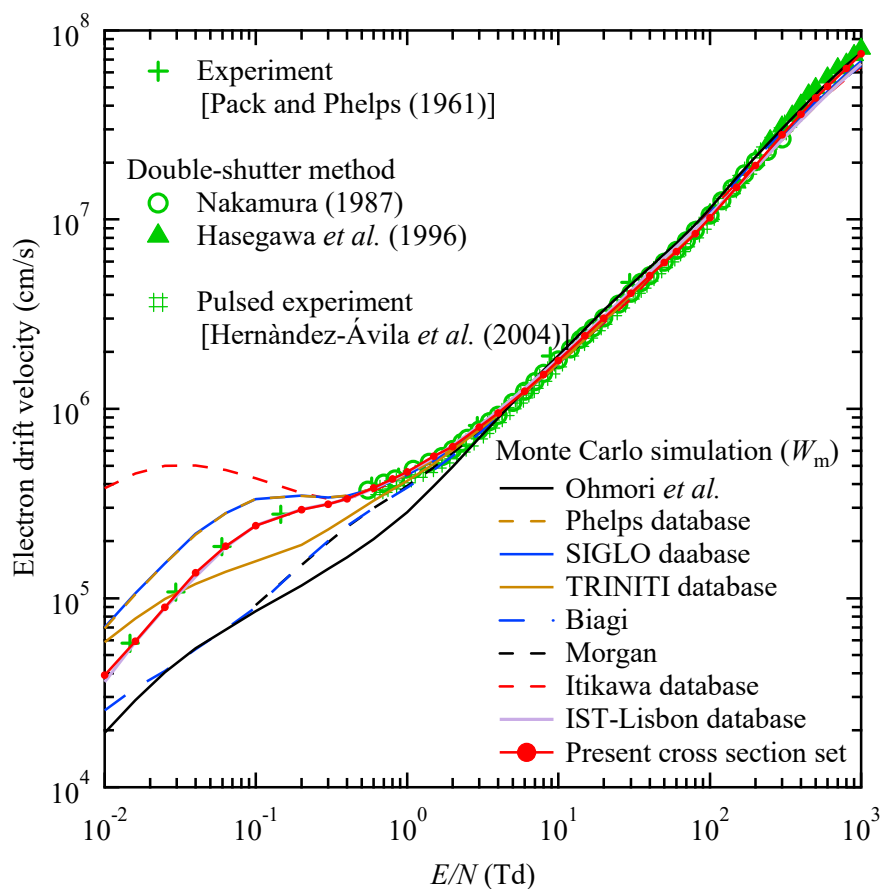


図 7.33 N₂ ガス中の電子ドリフト速度

7.4.2 縦方向拡散係数

図 7.34 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた N_2 ガス中の縦方向拡散係数 ND_L の計算値を Double-shutter 法による実測値^[35, 36]と併せて示す。また、従来の電子衝突断面積セットを用いて得られた ND_L の計算値も併せて示している。Itikawa database と Ohmori *et al.*の断面積セットを除く従来の断面積セットおよび本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は実測値を概ね再現できていることがわかる。

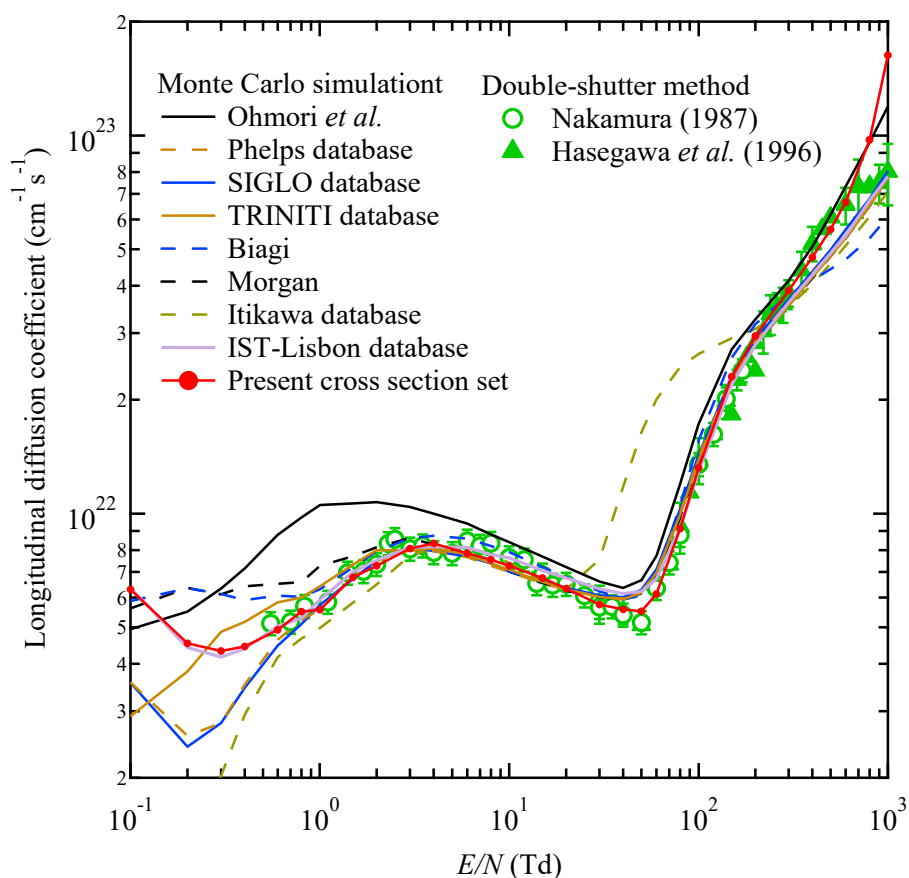


図 7.34 N_2 ガス中の縦方向拡散係数

7.4.3 電離係数

図 7.35 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた N_2 ガス中の電離係数 α/N の計算値を SST 実験^[39,40]による実測値と併せて示す。また、従来の電子衝突断面積セットを用いて得られた α/N の計算値も併せて示している。従来の断面積セットを用いて得られた計算値は、高 E/N において実測値よりも高い値となっており、 $E/N > 2,000$ Td における実測値の傾向も再現できていない。本研究で決定した断面積セットを用いて得られた計算値は、実測値の傾向を再現することができている。一方、電離係数が最大値をとる E/N の値に関しては、計算値は三木らの実測値よりも高い値となっている。三木らの実測値は、本研究室において測定されたデータであり、データにばらつきもみられるため、 $E/N > 3,000$ Td における電離係数については、再実験も含めて今後検討する必要がある。

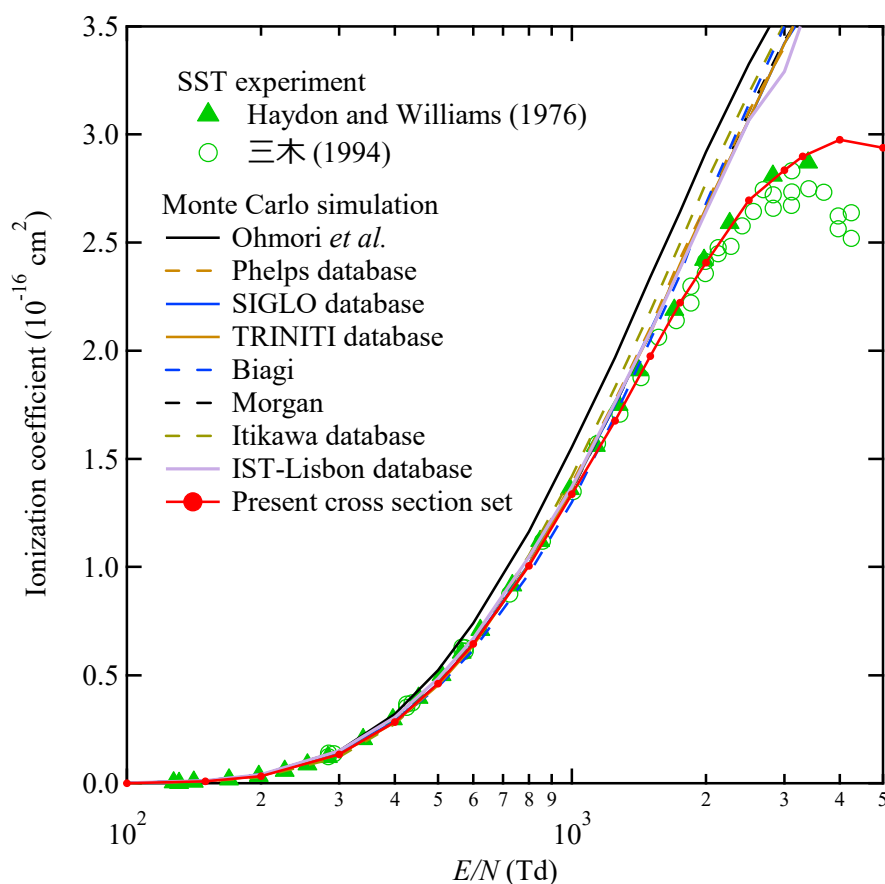
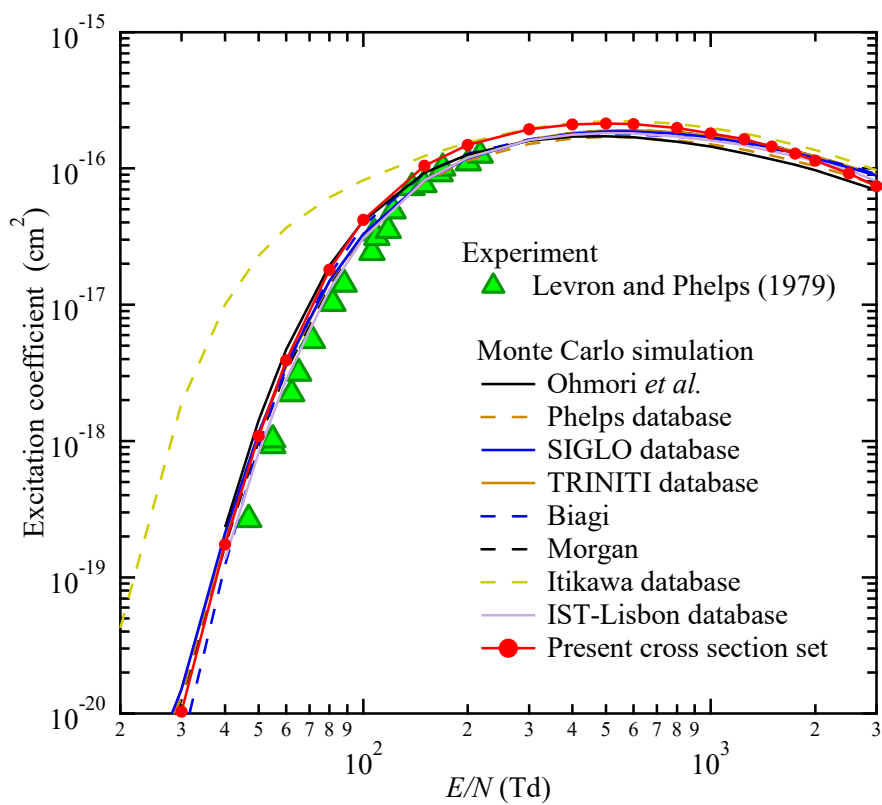
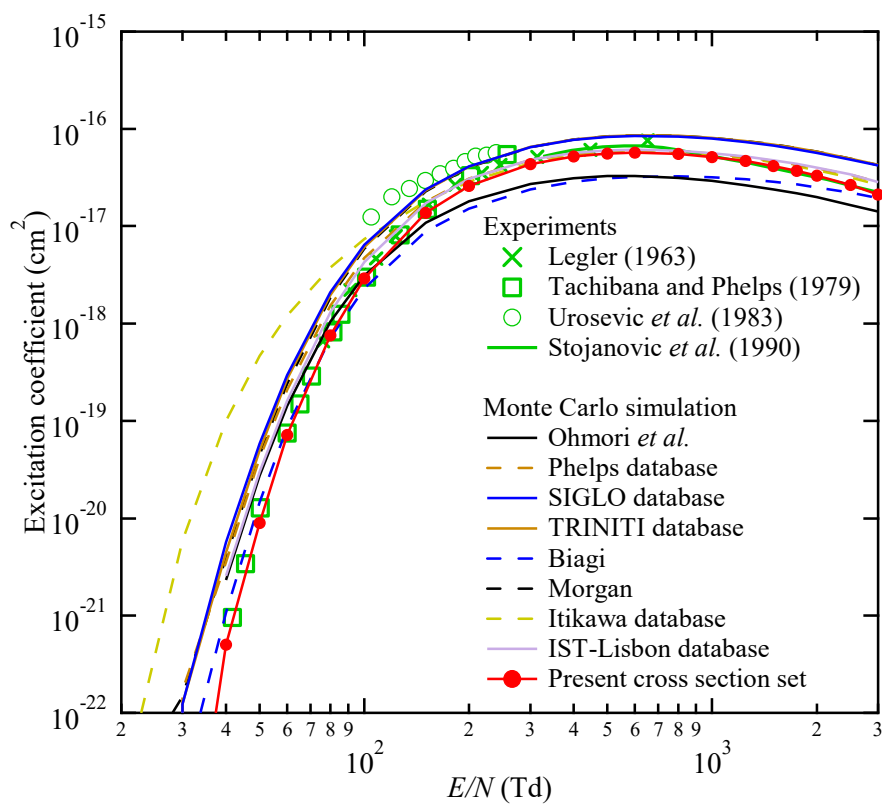


図 7.35 N_2 ガス中の電離係数

7.4.4 励起係数

図 7.36 は本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた N_2 ガス中の $A^3\Sigma_u^+$ および $C^3\Pi_u$ に関する励起係数 α_{ex}/N の計算値を実測値^[41-45]と併せて示す。また、従来の電子衝突断面積セットを用いて得られた計算値も併せて示している。ここで、励起係数の実測値には、 $A^3\Sigma_u^+$ および $C^3\Pi_u$ よりも高い励起準位からの遷移(カスケード)による影響も含まれていると考えられる。このため、Ohmori *et al.*^[11]の報告に基づいて、 $A^3\Sigma_u^+$ に関する励起係数の実測値を $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Sigma_u^+$, $B'^3\Sigma_u^-$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$ に関する励起係数の計算値の和ならびに $C^3\Pi_u$ に関する励起係数の実測値を $C^3\Pi_u$ と $E^3\Sigma_g^+$ に関する励起係数の計算値の和とそれぞれ比較した。また、Stojanović *et al.*^[42]は $300 \leq E/N \leq 10,000$ Td における $C^3\Pi_u$ に関する励起係数の実測値を報告しているが、 $E/N > 3,000$ Td における実測値に関しては、電子エネルギー分布の非平衡性ならびに電極から反射した電子の影響を指摘しているため、この範囲の実測値を計算値と比較しない。本研究で推定した断面積セットによる励起係数の計算値は広範囲の E/N において実測値に近い値となることがわかり、励起係数の結果からも決定した断面積セットの妥当性が確認できる。

(a) $A^3\Sigma_u^+$ (b) $C^3\Pi_u$ 図 7.36 N_2 ガス中の励起係数

7.5 まとめ

従来の N_2 ガスの電子衝突断面積セットの評価を電子輸送係数の計算値と実測値の比較によって行うとともに、詳細かつ正確な N_2 ガスの電子衝突断面積セットを決定し、電子励起、中性解離および電離衝突後の散乱方向依存性ならびに電離衝突で生成される電子のエネルギー分布の実測値を考慮した N_2 ガス中の電子輸送解析を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- (i) 従来の N_2 ガスの電子衝突断面積セットを用いて得られる平均到着時間ドリフト速度 W_m 、縦方向拡散係数 ND_L の計算値は、実測値と一致する部分もあるものの、必ずしも実測値が報告されているすべての E/N において実測値を再現できているとは限らない。また、従来の断面積セットでは、2,000 Td 以上における電離係数 α/N の実測値の傾向を再現することはできない。
- (ii) 本研究で決定した電子衝突断面積セットを用いて得られた W_m , ND_L , α/N および $A^3\Sigma_u^+$ と $C^3\Pi_u$ に関する励起係数 α_{ex}/N は広範囲の E/N において実測値を再現できており、決定した断面積セットの妥当性が確認された。
- (iii) 2,000 Td 以上における電離係数の実測値を再現するためには、非弾性衝突後の電子の散乱方向依存性および電離衝突で生成される電子のエネルギー分布の考慮が必要である。

参考文献

- [1] L. L. Alves: “The IST-LISBON database on LXCat”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **565**, 012007 (2014).
- [2] Y. Ohmori, M. Shimozuma, and H. Tagashira: “Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in nitrogen”, *J. Phys. D* **21**, 724 (1988).
- [3] Y. Itikawa: “Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 31 (2006).
- [4] LXCat [<http://www.lxcat.net/>].
- [5] A. V. Phelps and L. C. Pichford: “Anisotropic scattering of electrons by N₂ and its effect on electron transport”, *Phys. Rev. A* **31**, 2932 (1985).
- [6] Y. Itikawa: “Evaluation of the evaluated cross-section data for atomic and molecular collisions”, *Fusion Sci. Technol.* **63**, 333 (2013).
- [7] V. D. Stojanović and Z. Lj. Petrović: “Comparison of the results of Monte Carlo simulations with experimental data for electron swarms in N₂ from moderate to very high electric field to gas density ratios (E/N)”, *J. Phys. D* **31**, 834 (1998).
- [8] M. A. Ridenti, L. L. Alves, V. Guerra, and J. Amorim: “The role of rotational mechanisms in electron swarm parameters at low reduced electric field in N₂, O₂ and H₂”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **24**, 035002 (2015).
- [9] E. Gerjuoy and S. Stein: “Rotational Excitation by Slow Electrons”, *Phys. Rev.* **97**, 1671 (1955).
- [10] R. D. DuBois and M. E. Rudd: “Differential cross sections for elastic scattering of electrons from argon, neon, nitrogen and carbon monoxide”, *J. Phys. B* **9**, 2657 (1976).
- [11] S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar: “Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. II. –N₂”, *J. Chem. Phys.* **64**, 1340 (1976).
- [12] T. W. Shyn and G. R. Carignan: “Angular distribution of electrons elastically scattered from gases: 1.5 – 400 eV on N₂. II”, *Phys. Rev. A* **22**, 923 (1980).

- [13] W. Sohn, K.-H. Kochem, K.-M. Scheuerlein, K. Jung, and H. Ehrhardt: “Near-threshold vibrational excitation and elastic electron scattering from N_2 ”, *J. Phys. B* **19**, 4017 (1986).
- [14] W. Sun, M. A. Morrison, W. A. Isaacs, W. K. Trail, D. T. Alle, R. J. Gulley, M. J. Brennan, and S. J. Buckman: “Detailed theoretical and experimental analysis of low-energy electron- N_2 scattering”, *Phys. Rev. A* **52**, 1229 (1995).
- [15] J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, and M. A. Khakoo: “Low energy elastic scattering of electrons from H_2 and N_2 ”, *J. Phys. B* **41**, 095203 (2008).
- [16] I. Linert and M. Zubek: “Differential cross sections for electron elastic scattering and vibrational $v = 1$ excitation in nitrogen in the energy range from 5 to 20 eV measured over an angular range of $10^\circ - 180^\circ$ ”, *J. Phys. B* **42**, 085203 (2009).
- [17] V. Laporta, D. A. Little, R. Celiberto, and J. Tennyson: “Electron-impact resonant vibrational excitation and dissociation processes involving vibrationally excited N_2 molecules”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 065002 (2014).
- [18] S. Trajmar, D. F. Register, and A. Chutjian: “Electron scattering by molecules II. experimental methods and data”, *Phys. Rep.* **97**, 219 (1983).
- [19] L. Campbell, M. J. Brunger, A. M. Nolan, L. J. Kelly, A. B. Wedding, J. Harrison, P. J. O. Teubner, D. C. Cartwright, and B. McLaughlin: “Integral cross sections for electron impact excitation of electronic states of N_2 ”, *J. Phys. B* **34**, 1185 (2001).
- [20] P. V. Johnson, C. P. Malone, I. Kanik, K. Tran, and M. A. Khakoo: “Integral cross sections for the direct excitation of the $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$, and $C^3\Pi_u$ electronic states in N_2 by electron impact”, *J. Geophys. Res.* **110**, A11311 (2005).
- [21] C. P. Malone, P. V. Johnson, J. A. Young, X. Liu, B. Ajdari, M. A. Khakoo, and I. Kanik: “Integral cross sections for electron-impact excitation of the $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$ and $a''^1\Sigma_g^+$ states of N_2 ”, *J. Phys. B* **42**, 225202 (2009).
- [22] C. P. Malone, P. V. Johnson, X. Liu, B. Ajdari, I. Kanik, and M. A. Khakoo: “Integral cross sections

- for the electron-impact excitation of the $b^1\Pi_u$, $c_3^1\Pi_u$, $o_3^1\Pi_u$, $b'^1\Sigma_u^+$, $c_4'^1\Sigma_u^+$, $G^3\Pi_u$, and $F^3\Pi_u$ states of N_2 ”, *Phys. Rev. A* **85**, 062704 (2012).
- [23] M. J. Brunger, P. J. O. Teubner, and S. J. Buckman: “Near-threshold electron-impact excitation cross section for the $E^3\Sigma_g^+$ state of N_2 ”, *Phys. Rev. A* **37**, 3570 (1988).
- [24] D. E. Shemansky and X. Liu: “Evaluation of electron impact excitation of $N_2 X^1\Sigma_g^+(0)$ into the $N_2^+ X^2\Sigma_g^+(v)$, $A^2\Pi_u(v)$, and $B^2\Sigma_u^+(v)$ states”, *J. Geophys. Res.* **110**, A07307 (2005).
- [25] B. G. Lindsay and M. A. Mangan, in *Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions*, ed. Y. Itikawa (Springer, New York, 2003) Vol. I/17C.
- [26] J. M. Ajello and D. E. Shemansky: “A Reexamination of Important N_2 Cross Sections by Electron Impact with Application to the Dayglow: The Lyman-Birge-Hopfield Band System and NI (119.99 nm)”, *J. Geophys. Res. Space Phys.* **90**, 9845 (1985).
- [27] J. M. Ajello, M. H. Stevens, I. Stewart, K. Larsen, L. Esposito, J. Colwell, W. McClintock, G. Holsclaw, J. Gustin, and W. Pryor: “Titan airglow spectra from Cassini Ultraviolet Imaging Spectrograph (UVIS): EUV analysis”, *Geophys. Res. Lett.* **34**, L24204 (2007).
- [28] J. M. Ajello, G. K. James, B. O. Franklin, and D. E. Shemansky: “Medium-resolution studies of extreme ultraviolet emission from N_2 by electron impact: Vibrational perturbations and cross sections of the $c_4'^1\Sigma_u^+$ and $b'^1\Sigma_u^+$ states”, *Phys. Rev. A* **40**, 3524 (1989).
- [29] D. Spence and P. D. Burrow: “Resonant dissociation of N_2 by electron impact”, *J. Phys. B* **12**, L179 (1979).
- [30] P. C. Cosby: “Electron-impact dissociation of nitrogen”, *J. Chem. Phys.* **98**, 9544 (1993).
- [31] H. F. Winters: “Ionic Adsorption and Dissociation Cross Section for Nitrogen”, *J. Chem. Phys.* **44**, 1472 (1966).
- [32] M. A. Khakoo, C. P. Malone, P. V. Johnson, B. R. Lewis, R. Laher, S. Wang, V. Swaminathan, D. Nuyujukian, and I. Kanik: “Electron-impact excitation of $X^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$ to the $a''^1\Sigma_g^+$, $b^1\Pi_u$, $c_3^1\Pi_u$, $o_3^1\Pi_u$, $b'^1\Sigma_u^+$, $c_4'^1\Sigma_u^+$, $G^3\Pi_u$, and $F^3\Pi_u$ states of molecular nitrogen”, *Phys. Rev. A* **77**, 012704

- (2008).
- [33] C. P. Malone, P. V. Johnson, I. Kanik, B. Ajdari, and M. A. Khakoo: “Electron-impact excitation of molecular nitrogen. I. Excitation of the $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$ and $a''^1\Sigma_g^+$ states”, *Phys. Rev. A* **79**, 032704 (2009).
- [34] C. B. Opal, E. C. Beaty, and W. K. Peterson: “Tables of secondary-electron-production cross sections”, *Atomic Data* **4**, 209 (1972).
- [35] Y. Nakamura: “Drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in nitrogen and carbon monoxide”, *J. Phys. D* **20**, 933 (1987).
- [36] H. Hasegawa, H. Date, M. Shimozuma, K. Yoshida, and H. Tagashira: “The drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in nitrogen and carbon dioxide from 20 to 1000 Td”, *J. Phys. D* **29**, 2664 (1996).
- [37] J. L. Pack and A. V. Phelps: “Drift Velocities of Slow Electrons in Helium, Neon, Argon, Hydrogen, and Nitrogen”, *Phys. Rev.* **121**, 798 (1961).
- [38] J. L. Hernández-Ávila, E. Basurto, and J. de Urquijo: “Electron transport and ionization in CHF₃-Ar and CHF₃-N₂ gas mixtures”, *J. Phys. D* **37**, 3088 (2004).
- [39] S. C. Haydon and O. M. Williams: “Combined spatial and temporal studies of ionization growth nitrogen”, *J. Phys. D* **9**, 523 (1976).
- [40] 三木維康: 「定常タウンゼント法による気体の電離係数および電子付着係数の測定」, 室蘭工業大学大学院 修士論文 (1994).
- [41] D. Levron and A. V. Phelps: “Excitation of N₂ ($A^3\Sigma_u^+$) by Electrons”, *ll. Am. Phys. Soc.* **24**, 129 (1979).
- [42] W. Legler: “Anregung von UV-Strahlung in Stickstoff und Wasserstoff durch einen Elektronenschwarm”, *Z. Phys. A* **173**, 169 (1963).
- [43] K. Tachibana and A. V. Phelps: “Excitation of the $C^3\Pi_u$ state of N₂ by low energy electrons”, *J. Chem. Phys.* **71**, 3544 (1979).

- [44] V. V. Urošević, J. V. Božin, and Z. Lj. Petrović: “Excitation of the $C^3\Pi_u$ State of N_2 by an Electron Swarm”, *Z. Phys. A* **309**, 293 (1983).
- [45] V. Stojanović, J. Božin, Z. Lj. Petrović, and B. M. Jelenković: “Excitation of the $C^3\Pi_u$ state of N_2 and $B^2\Sigma_g^+$ state of N_2^+ by electrons at moderate and high values of E/N ”, *Phys. Rev. A* **42**, 4983 (1990).

第 8 章 結論

本研究では、TMS 蒸気、TEOS 蒸気、水蒸気および N_2 ガス中の電子輸送解析を Monte Carlo simulation によって行うとともに、活性な種(励起種, 解離種, イオン)の生成に関する断面積を詳細に考慮した電子衝突断面積セットを電子スオーム法によって決定した。本研究で得られた結果を以下に要約する。

- (i) これまでに報告された電子衝突断面積セットの評価を電子輸送係数の計算値と実測値の比較によって行い、不十分な点を明確にした。
- (ii) TMS 蒸気および TEOS 蒸気の断面積セットに関しては、16 種類および 20 種類の電離断面積を考慮した。水蒸気の断面積セットにおいては、3 種類の電子付着、26 種類の電子励起、6 種類の電離断面積を取り入れ、 N_2 ガスの断面積セットにおいても、17 種類の電子励起、2 種類の中性解離および 5 種類の電離断面積を考慮し、従来の断面積セットよりも格段に詳細な電子衝突断面積セットを決定した。
- (iii) 本研究で決定した電子衝突断面積セットの妥当性を、電子輸送係数の計算値と実測値の一致によって確認した。
- (iv) 水蒸気中においては、超弾性衝突が 100 Td 以下の電子ドリフト速度と縦方向拡散係数に影響を与える。
- (v) 2,000 Td 以上における N_2 ガス中の電離係数の実測値を再現するためには、非弾性衝突後の電子の散乱方向依存性および電離衝突で生成される電子のエネルギー分布を考慮する必要がある。

謝辞

本論文の執筆および本研究の遂行において、多大な御指導と御助言を賜りました室蘭工業大学佐藤孝紀教授に心から感謝致します。また、本論文の執筆にあたって、多くの御助言を賜りました室蘭工業大学川口秀樹准教授，渡邊浩太准教授，高橋一弘助教に心から御礼申し上げます。

また，常日頃より研究に関して議論や協力をして頂きました気体エレクトロニクス研究室の大学院博士前期課程 2 年の畠山直史氏，山口大地氏，脇坂尚吾氏，大学院博士前期課程 1 年の上原大知氏，大隅隆広氏，河原翼氏ならびに学部 4 年生諸氏に感謝致します。

最後に，本研究の一部は JSPS 科研費 JP17J11124 の助成を受けて実施されたものであり，研究奨励金の支給ならびに科学研究費の助成をして頂きました日本学術振興会に厚く御礼申し上げます。

研究成果

1. 論文

- (1) **“Electron transport analysis in water vapour”**
S. Kawaguchi, K. Takahashi, K. Satoh, and H. Itoh
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 07LD03 (2016)
- (2) **“Electron collision cross section sets of TMS and TEOS vapours”**
S. Kawaguchi, K. Takahashi, K. Satoh, and H. Itoh
Plasma Sources Science and Technology, Vol. 26, 054001 (2017)

*参考 (博士前期課程における論文)

- (1) **“Electron transport in CF₃I and CF₃I-N₂ mixtures”**
S. Kawaguchi, K. Satoh, and H. Itoh
European Physical Journal D , Vol. 68, 100 (2014)
- (2) **“Electron collision cross sections of CHF₃ and electron transport in CHF₃ and CHF₃-Ar mixtures”**
S. Kawaguchi, K. Satoh, and H. Itoh
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, 01AC01 (2015)

2. 国際会議

- (1) **“Examining and Estimating Collision Cross Section Set of H₂O vapour for Reliable Plasma Simulation”**
Kohki Satoh, Satoru Kawaguchi, and Hidenori Itoh
Abstract of the 2nd Japan-Taiwan Workshop on Plasma Life Science and Technology,
p. 17, July 2015, Tohoku University, Sendai, Japan
- (2) **“Examination of electron collision cross sections for water vapour”**
Satoru Kawaguchi, Kohki Satoh, and Hidenori Itoh
Proceedings of ICRP-9/GEC-68/SPP-33, GT1.00002, Oct. 2015, Hawaii
Convention Center, Honolulu, USA

- (3) **“Electron collision cross sections of *c*-C₄F₈”**
Satoru Kawaguchi, Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh, and Hidenori Itoh
Proceedings of the 21st International Conference on Gas Discharges and their Applications, pp. 633-636, Sep. 2016, Nagoya University, Nagoya, Japan
- (4) **“Electron collision cross section set of SiF₄ gas”**
Satoru Kawaguchi, Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh, and Hidenori Itoh
Proceedings of 38th International Symposium on Dry Process, pp. 103-104, Nov. 2016, Hokkaido University, Sapporo, Japan
- (5) **“Electron collision cross section set of C₂F₄ gas”**
Satoru Kawaguchi, Kazuhiro Takahashi, and Kohki Satoh
Proceedings of the XXXIII International conference on phenomena in ionized gases, pp. 226-227, July 2017, Estoril Congress Center, Estoril, Portugal
- (6) **“Rate equation analysis of ROS/RNS in plasma-treated water”**
Kazuhiro Takahashi, Satoru Kawaguchi, Kohki Satoh, Hideki Kawaguchi, Igor Timoshkin, Martin Given, and Scott MacGregor
Proceedings of the XXXIII International conference on phenomena in ionized gases, pp. 159-160, July 2017, Estoril Congress Center, Estoril, Portugal
- (7) **“Electron transport in fluorocarbon gases”**
Kohki Satoh, Satoru Kawaguchi, Naofumi Hatakeyama, Tsubasa Kawahara, and Kazuhiro Takahashi
Books of abstracts of POSMOL 2017, p. 46, July 2017, Amaroo on Mandaly Resort, Queensland, Australia
- (8) **“Electron collision cross section set of *c*-C₄F₈ gas”**
Satoru Kawaguchi, Kazuhiro Takahashi, and Kohki Satoh
39th International Symposium on Dry Process, Nov. 2017, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan
- (9) **“Examining and estimating electron collision cross sections of high-global-warming-potential gas C₂F₆”**
Naofumi Hatakeyama, Satoru Kawaguchi, Kazuhiro Takahashi, and Kohki Satoh
Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2018, Mar. 2018, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

*参考 (博士前期課程における発表)

(1) “Estimation of Electron Collision Cross Sections in CF₃I”

Kohki Satoh, Satoru Kawaguchi, and Hidenori Itoh

Abstract of Japan-Australia Commemorative Workshop (JAWS25), p. 23, June 2013,
Australia National University, Canberra, Australia

(2) “Electron Collision Cross Sections and electron transport in CF₃I”

Kohki Satoh, Satoru Kawaguchi, and Hidenori Itoh

Abstract of the XVIII International Symposium on Electron-Molecule Collisions
and Swarms, p. 23, July 2013

Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Japan

(3) “A set of electron collision cross sections for CHF₃”

Satoru Kawaguchi, Kohki Satoh, and Hidenori Itoh

Proceedings of the 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP) and
31st Symposium on Plasma Processing (SPP), 5C-AM-O1, Feb. 2014

Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan

**(4) “Accurate electron collision cross sections and transport coefficients for
reliable plasma simulation”**

Kohki Satoh and Satoru Kawaguchi

Abstract of 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its
Application for Nitrides and Nanomaterials, D1-I-02, Mar. 2015, Nagoya
University, Nagoya, Japan

**(5) “Numerical Analysis on Capacitively-Coupled RF Tetramethylsilane Plasmas for
Si-Containing DLC Film Coating”**

Akinori Oda, Satoru Kawaguchi, Kohki Satoh, Hiroyuki Kousaka, and Takayuki
Ohta

Abstract of 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its
Application for Nitrides and Nanomaterials, D1-P-09, Mar. 2015, Nagoya
University, Nagoya, Japan

3. 解説

(1) 「電子スオーム法による水蒸気中の電子衝突断面積の高精度な推定」

川口悟, 佐藤孝紀

プラズマ核融合学会誌, Vol. 93, No. 2, pp.74 – 82 (2017)

4. 研究会

(1) 「電子スオーム法による H₂O vapour の電子衝突断面積の推定」

川口悟, 佐藤孝紀, 伊藤秀範

パルスパワー/放電/プラズマ合同研究会資料, PST-15-38, ED-15-56, PPT-15-38,
pp. 55 - 60

2015年5月 北海道大学 札幌キャンパス

(2) 「TMS vapour および TEOS vapour の電子衝突断面積」

川口悟, 佐藤孝紀, 高橋一弘, 伊藤秀範

放電研究会資料, ED-16-025, pp. 29-34

2016年3月 千葉工業大学 津田沼キャンパス

5. 国内学会

(1) 「TEOS vapour の電子衝突断面積」

川口悟, 佐藤孝紀, 伊藤秀範

第76回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2Q-1

2015年9月 名古屋国際会議場

(2) 「弱電離気体プラズマの解析(CXXVII) TEOS vapour 中の電子輸送解析」

川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範

平成27年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 109

2015年11月 北見工業大学

(3) “Numerical Analyses of Plasma Swarm Parameters using Monte Carlo Method”

鈴木歩太, 川口悟, 伝宝一樹, 佐藤孝紀, 松崎和愛

COMSOL Conference Tokyo 2015, A-12

2015年12月 秋葉原 UDX

- (4) 「**c-C₄F₈ ガスの電子衝突断面積**」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-W611-1
2016 年 3 月 東京工業大学 大岡山キャンパス
- (5) 「**c-C₄F₈ ガスの電子衝突断面積セットの評価**」
廣澤憲麻, 佐藤孝紀, 川口悟
2016 年度 精密工学会 北海道支部学術講演会, B-12
2016 年 8 月 旭川市クリスタルホール
- (6) 「**TMS vapour および TEOS vapour 中の電子輸送解析**」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
平成 28 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 5-E-p2-1
2016 年 9 月 九州工業大学 戸畑キャンパス
- (7) “**A PIC-MCS plasma model created on COMSOL Multiphysics**”
Ayuta Suzuki, Satoru Kawaguchi, Masaaki Matsuzaki, and Kazuki Denpoh
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-A41-4
2016 年 9 月 朱鷺メッセ
- (8) 「**弱電離気体プラズマの解析(CXXXI) 電子スオーム法による C₃F₈ ガスの電子衝突断面積セットの推定**」
河原翼, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
平成 28 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 153
2016 年 11 月 北海学園大学 山鼻キャンパス
- (9) 「**弱電離気体プラズマの解析(CXXXII) C₂F₄ ガス中の電子輸送解析**」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
平成 28 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 154
2016 年 11 月 北海学園大学 山鼻キャンパス
- (10) 「**弱電離気体プラズマの解析(CXXXIII) 二重シャッタードリフト装置による電子輸送係数の測定**」
山口大地, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
平成 28 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 155
2016 年 11 月 北海学園大学 山鼻キャンパス

- (11) 「PIC-MCS 法によるプラズマシミュレーション」
鈴木歩太, 川口悟, 松隈正明, 伝宝一樹, 松崎和愛
COMSOL Conference Tokyo 2016, N3-4
2016年12月 秋葉原 UDX
- (12) 「C₂F₆ ガス中の電子衝突断面積」
畠山直史, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
第52回応用物理学会北海道支部/第13回日本光学会北海道支部合同学術講演会, p83
2017年1月 北見工業大学
- (13) 「C₂F₄ ガスの電子衝突断面積」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
34th Symposium on Plasma Processing / The 29th Symposium on Plasma Science for Materials, 16aB3
2017年1月 北海道大学 札幌キャンパス
- (14) 「パルス放電照射水中の活性酸素／窒素種の測定およびレート方程式解析」
高橋一弘, 川口悟, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 川口秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given, Scott MacGregor
34th Symposium on Plasma Processing / The 29th Symposium on Plasma Science for Materials, P2-10
2017年1月 北海道大学 札幌キャンパス
- (15) 「弱電離気体プラズマの解析(CXXXVIII) C₃F₈ ガスの電子輸送係数の測定」
山口大地, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
平成29年 電気学会全国大会
2017年3月 富山大学 五福キャンパス
- (16) 「C₂F₄ ガスを含む混合ガス中の電子輸送解析」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範
第64回応用物理学会春季学術講演会, 17p-313-15
2017年3月 パシフィコ横浜

- (17) 「パルス放電照射による液中生成種のレート方程式解析」
高橋一弘, 川口悟, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 川口秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given, Scott MacGregor
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-313-10
2017 年 3 月 パシフィコ横浜
- (18) 「FEM 解析ソフトウェアを活用した PIC-MCC プラズマシミュレーション」
鈴木歩太, 川口悟, 松隈正明, 伝宝一樹, 松崎和愛
第 22 回計算工学講演会, F-05-04
2017 年 5 月 ソニックシティー
- (19) 「N₂ ガスの電子衝突断面積」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 8p-A402-1
2017 年 9 月 福岡国際会議場
- (20) 「パルス放電照射による液中生成種のレート方程式解析(2)」
高橋一弘, 川口悟, 佐藤孝紀, 川口秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given, Scott MacGregor
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-313-10
2017 年 9 月 福岡国際会議場
- (21) 「N₂ ガス中の電子輸送解析」
川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀
平成 29 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 19E-a2-1
2017 年 9 月 室蘭工業大学
- (22) 「二重シャッタードリフト装置による C₃F₈ ガスの電子輸送係数測定」
山口大地, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀
平成 29 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 19E-a2-2
2017 年 9 月 室蘭工業大学
- (23) 「C₂F₆ ガス中の電子輸送特性」
畠山直史, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀
平成 29 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 19E-a2-3
2017 年 9 月 室蘭工業大学

(24) 「 C_3F_8 ガス中の電子輸送解析」

河原翼, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀

平成 29 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 19-P-42

2017 年 9 月 室蘭工業大学

(25) 「弱電離気体プラズマの解析(CXXXIX) α パラメータと skewness の関係」

川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀

平成 29 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 117

2017 年 10 月 公立ほこだて未来大学

(26) 「弱電離気体プラズマの解析(CXL) 二重シャッタードリフト装置による skewness の測定」

山口大地, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀

平成 29 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 118

2017 年 10 月 公立ほこだて未来大学

(27) 「 C_2F_6 ガスの電子衝突断面積」

畠山直史, 川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀

第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-C201-9

2018 年 3 月 早稲田大学 西早稲田キャンパス

(28) 「 N_2 ガスの電子衝突断面積セットの推定」

川口悟, 高橋一弘, 佐藤孝紀

第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-C204-6

2018 年 3 月 早稲田大学 西早稲田キャンパス

(29) 「パルス放電照射による水中活性種の 0 次元シミュレーション」

高橋一弘, 川口悟, 佐藤孝紀, 川口秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given, Scott MacGregor

第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-C204-7

2018 年 3 月 早稲田大学 西早稲田キャンパス