

CF₄ ホローカソード放電中の F, CF₂ の放射強度に 及ぼす O₂ の影響

麻生 義典*・高山 大輔*・後藤 みき**・荒井 俊彦**

Effect of O₂ on F and CF₂ Emission Intensities
in a CF₄ Hollow Cathode Discharge

Yoshinori ASOH, Daisuke TAKAYAMA, Miki GOTO
and Toshihiko ARAI

Abstract

The emission intensities of F and CF₂ in hollow cathode CF₄/O₂ discharges have been measured using emission spectroscopy. Addition of oxygen to CF₄ increased roughly linearly the F atom emission intensity and rose several percent the intensity of the CF₂ ($\tilde{A}^1B_1-\tilde{X}^1A_1$) transition.

The results indicate that the addition of oxygen does not seem to have a strong effect on the CF₂ intensity and the pronounced linear increase in F atom concentration is probably due to a mechanism that does not involve CF₂.

1. ま え が き

放電プラズマを用いたドライエッチングは半導体集積回路の微細加工に広く用いられている。励起された原子、分子の化学反応による等方性エッチングではエッチングマスクの下の部分がアンダーカットされ、実用限界は3 μm パターンと考えられている。半導体集積回路の高集積化、高性能化が進むにつれ、2 μm 以下の超微細パターンの形成ではアンダーカットのない反応性イオンエッチングが主流となってきた¹⁾。これにより現在、パターン幅は1 μm 領域以下に達している。

Si 基板のエッチングはF系ガスやCl系ガスが用いられ、その励起には一様な放電プラズマが得られることなどからRFグロー放電が用いられている。たとえばCF₄ ガスを用いた場合、反応性イオンエッチングは放電で発生したFラジカルがSiと化学反応し、SiF₄の生成と、CF₃⁺などのイオンのスパッタ作用とでな

されている¹⁾。またCF₄にO₂を添加することによりFラジカル密度が増加し、エッチング速度が増加することが知られている²⁻⁴⁾。しかし実際のCF₄、CF₄/O₂放電プラズマによる分解は複雑で、Fラジカル、CF₃⁺だけでなく他のラジカル、イオンなどの粒子がエッチングに関与していることが考えられる。したがってエッチング機構を明らかにするため種々のラジカル密度、イオン密度の測定がなされている⁵⁻¹⁰⁾。

ところで負グローを用いたホローカソード放電はグロー放電より高いエネルギー電子を数多く含有するなどの特徴があり¹¹⁾、レーザーなどに利用されている。したがってこの放電プラズマを用いればラジカルとイオンによる反応性イオンエッチングに有利と考えられる。

そこで我々は負グローを用いたプラズマエッチングに着目し、CF₄/O₂ホローカソード放電中のラジカル、イオンなどの個々の役割を知るための第一段階としてF、CF₂放射強度を測定した。その結果、Fの放射強度はO₂の添加とともに増加し、O₂の分圧比が50%付近で最大を示すことがわかった。そしてO₂の添加はCF₂放射強度に強い影響を与えていないことが明らか

1992年9月25日受理

* 電気工学科専攻大学院生

** 電気工学科

かにされた。

2. 実験装置及び測定方法

Fig. 1 は用いた放電管と測定系のブロック図である。放電管は直径 10 cm, 長さ 30 cm のステンレス製の円筒カソードと 2 本のタングステンアノードピンからなるホローカソード型放電管である。放電管内は最初ターボ分子ポンプを用いて約 10^{-7} Torr の到達真空度まで排気した後, 管内に CF_4 ガスまたは CF_4/O_2 混合ガスを導入する。 CF_4 または CF_4/O_2 ガスの流量はマスフローコントローラを用い, CF_4 と O_2 ガス圧の分圧比はそれぞれのガスの流量比で決定した。全圧力の調整はターボ分子ポンプの主バルブを用いて行なった。放電の励起は繰り返し周波数 10 Hz, パルス幅 0.5 ms の方形波パルスを用いた。2 本のアノードを用いることによって安定な放電を得ることができる。

放電管には自然放射強度を測定することができるようにカソードの中央に内径 1 cm の石英窓付枝管が両側に設けてある。F 原子の $3p^4D_4 \rightarrow 3s^4P_3$ 遷移の波長 685.6 nm の放射強度と CF_2 の $\tilde{A}^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ 遷移の波長 265.0 nm の放射強度をモノクロメータ, 光電子増倍管, デジタルオシロスコープを用いて測定した。

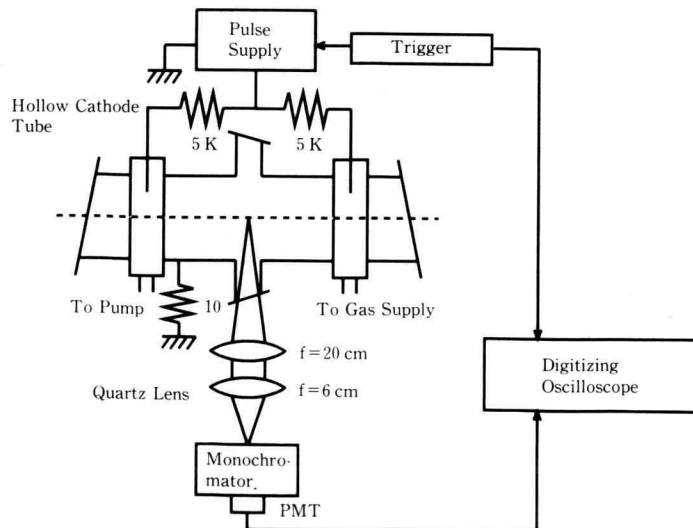


Fig. 1. Schematic diagram of experimental arrangement.

3. 実験結果と考察

Fig. 2 は一例として電流 500 mA, 流量 40 sccm のとき F 原子 (685.6 nm) と CF_2 ラジカル (265.0 nm) の放射強度と CF_4 ガス圧力との関係である。F と CF_2 の放射強度は両方とも CF_2 ガス圧力が 0.2 Torr 付近で最大を示し, それ以上の圧力では減少する。この結果, 我々の用いたホローカソード放電管では CF_4 ガス圧 0.2 Torr で最適圧力が得られた。そこで全体の圧力を 0.2 Torr 一定とし CF_4 プラズマに O_2 を添加したときの F と CF_2 の放射強度を測定した。

Fig. 3 は CF_4/O_2 全圧力 0.2 Torr, 流量 40 sccm のとき種々の放電電流において F (685.6 nm) の放射強度を $P_{\text{O}_2}/(P_{\text{CF}_4} + P_{\text{O}_2})$ の関数として示したものである。ただし P_{CF_4} , P_{O_2} はそれぞれ CF_4 , O_2 の圧力を示す。F の放射強度は O_2 の分圧比とともに直線的に増加した後, ゆるやかに増加し, O_2 50% 付近で最大を示す。そしてそれ以上の分圧比で急激に減少する。また放電電流が高くなると放射強度の増加割合は大きくなる。

Fig. 4 は Fig. 3 と同じ条件下で CF_2 ラジカルの 265.0 nm の放射強度について示したものである。 CF_2 の放射強度は O_2 の分圧比が 10% までわずかに増加し, その後ほぼ一定となり, 50% 以上の分圧比では急激に減少する。そして放電電流を変化させてもほとんど同じ傾向を示す。

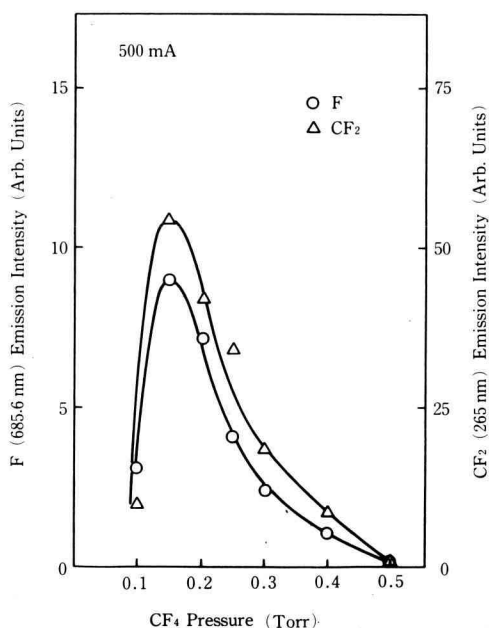


Fig. 2. Relative intensities of spontaneous emission of the F 685.6 nm and CF₂ 265.0 nm lines as a function of CF₄ pressure.

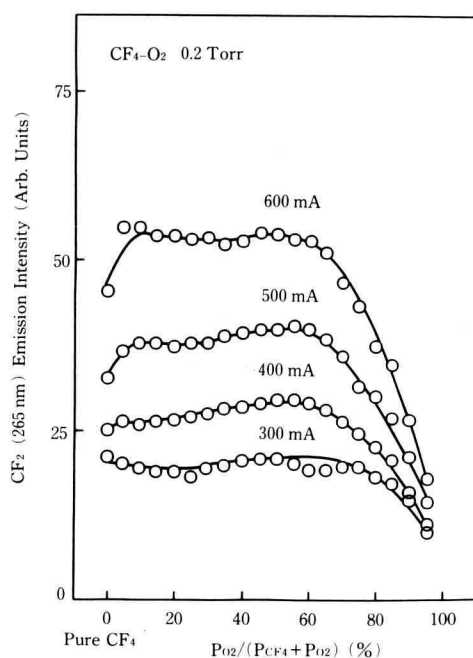


Fig. 4. Relative intensities of spontaneous emission of the CF₂ 265.0 nm line as a function of $P_{O_2}/(P_{CF_4}+P_{O_2})$ for various discharge currents.

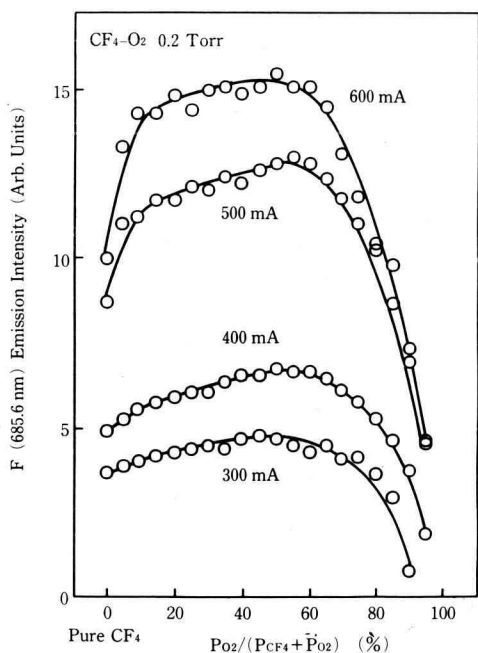


Fig. 3. Relative intensities of spontaneous emission of the F 685.6 nm line as a function of $P_{O_2}/(P_{CF_4}+P_{O_2})$ for various discharge currents.

Fig. 5 は CF₄/O₂ 全圧力 0.2 Torr, 流量 40 sccm, 放電電流 500 mA のとき O₂ 添加による F (685.6 nm), CF₂ (265.0 nm), O (777.2 nm) の放射強度の結果をまとめたものである。RF グロー放電で CF₄ プラズマに O₂ を添加すると F の放射強度は O₂ の分圧比が 20% 付近で最大を示すのに対し、ホローカソード放電では O₂ の分圧比が 50% 付近で最大を示している。このように F の放射強度の増加は O₂ の高い分圧比まで増加する。これは次のように説明できる。F の量の増加は次式の反応の促進で示される³⁾。



CF₄ に O₂ を添加すると CF₄ の電離電圧 (16.3 eV) より O₂ の電離電圧 (12.2 eV) の方が低いので放電プラズマ中の電子エネルギーは低下することが予想できる。したがって RF グロー放電に比較してホローカソード放電では高エネルギー電子が多く存在する。そのため O₂ の分圧比が高い領域で CF₃⁺ の割合が急激に減少しないためと考えられる。

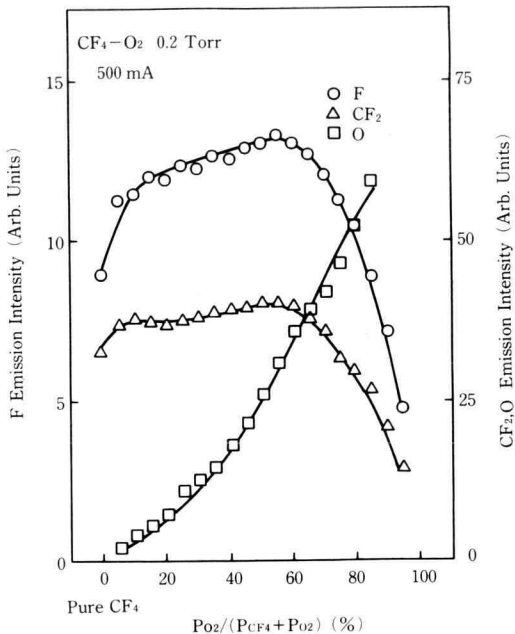


Fig. 5. Relative intensities of spontaneous emission of the F 685.6 nm, CF₂ 265.0 nm, and O 777.2 nm lines as a function of P_{O₂}/(P_{CF₄}+P_{O₂}).

CF₂ 放射強度は O₂ の分圧比 50% 以下ではほぼ一定である。これから明らかに O₂ の添加は CF₂ の強度に強い影響を与えていないようである。したがって O₂ 添加による F の放射強度 (∝F 原子密度) の増加はおそらく CF₂ を含まない機構によるものとみられる。

O の放射強度は O₂ の分圧比とともに直線的でなくゆるやかに増加し、O₂ の分圧比 50% 以上で直線的に増加する。この強度変化は CF₄ プラズマから O₂ プラズマへ移行を示している。そして O₂ の分圧比 50% 以下の領域でゆるやかに増加することから、O₂ がプラズマ中で CF₄, CF₃⁺ などの分子やイオンなどと反応しているためと考えられ、それにより F の量を増加させているものと思われる。

4. あとがき

本研究ではホローカソード放電を用いた CF₄/O₂ プラズマ中の F 原子, CF₂ ラジカルの放射強度が最初に測定された。その結果 RF グロー放電の場合では O₂ の添加が約 20% で F の放射強度が最大を示すのに対し、ホローカソード放電の場合の我々の実験条件下では 50% 付近で F の発光強度が最大を示すことがわかった。そして CF₂ の放射強度は O₂ による強い影響がみられないことがわかった。

終りに実験に従事した当研究室の平成 3 年度卒業研究生の諸君に対し感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 明石, 服部, 松本編: 光・プラズマプロセッシング(日刊工業新聞社, 1986)。
- 2) W.R. Harshbarger, R.A. Porter, T.A. Miller and P. Norton: Appl. Spectrosc. **31** (1977) 201.
- 3) H.F. Winters, J.W. Coburn, and E. Kay: J. Appl. Phys. **48** (1977) 4973.
- 4) C.J. Mogab, A.C. Adams, and D.L. Flamm: J. Appl. Phys. **49** (1978) 3796.
- 5) S. Pang and S.R.J. Brueck: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **17** (1983) 161.
- 6) P.J. Hargis, Jr., and M.J. Kushner: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 779.
- 7) K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu, and O. Okada: J. Vac. Sci. Technol. A. **4** (1986) 1791.
- 8) J.P. Booth, G. Hancock, and N.D. Perry: Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 318.
- 9) J.P. Booth, G. Hancock, N.D. Perry, and M.J. Toogood: J. Appl. Phys. **66** (1989) 5251.
- 10) L.M. Buchmann, F. Heinrich, P. Hoffmann, and J. Janes: J. Appl. Phys. **67** (1990) 3635.
- 11) V.S. Borodin and Yu.M. Kagan: Sov. Phys. Tech. Phys. **11** (1966) 131.