

レーザー誘起蛍光法を用いた CF₄ 放電プラズマ中の CF₂ ラジカルの拡散係数の測定

高山 大輔*・清水 哲也*・麻生 義典**
後藤 みき***・荒井 俊彦***

Measurements of Diffusion Coefficient of CF₂ Radical in CF₄
Discharge Plasma Using Laser Induced Fluorescence

Daisuke TAKAYAMA, Tetsuya SHIMIZU, Yoshinori ASOH*,
Miki GOTO and Toshihiko ARAI

Abstract

Laser-induced fluorescence has been used to measure the CF₂ radical ground-state densities after extinction of DC pulsed CF₄ discharge plasma. From the measurement, the CF₂ radical was shown to be removed mainly by a diffusion process. Its diffusion coefficient was found to be $D = 65 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$ in CF₄ at room temperature.

1. ま え が き

プラズマエッチングは、F 系ガスや Cl 系ガスを放電により解離してラジカルやイオンを生成し、これらを固体基板と反応させ、揮発性の反応生成物を生じて気化させるものである。このような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。また、CF₄ ガスなどに O₂ または H₂ を添加すると Si と SiO₂ とのエッチング速度が異なり、エッチングの選択性を与えることが知られている¹⁾。

半導体エッチング用プラズマ中には、荷電粒子に加えて多くの中性ラジカルが存在し、さらに固体表面も反応に関与するため、系全体がきわめて複雑になっている。CF₄ プラズマ中のエッチングの種々のラジカルの寄与を評価するため、そしてエッチング機構を定量的に解明するためには、CF₄ プラズマ中における CF、CF₂、CF₃ ラジカルの密度や拡散係数、反応速度定数などの基礎的物理量の情報を知る必要がある。

初期のころは発光分光法による発光ラジカルの計測が行なわれてきた²⁻⁶⁾。その後、紫外～可視色素レーザーで電子基底準位にある中性ラジカルを電子励起準位に励起し、その後放射される蛍光を観測してラジカルの密度を求めるレーザー誘起蛍光法 (LIF) が使用されるようになった⁷⁾。この LIF を用いて CF、CF₂ ラジカルの振る舞いが比較的詳しく研究されている⁷⁻¹³⁾。エッチング機構解明において重要な物理量の 1 つである拡散係数の測定には Ar 中の CF₂ ラジカル¹⁴⁾ や CF₄ 中および H₂ 中の CF ラジカル¹⁵⁾ などについての報告があるが、CF₄ 中での CF₂ ラジカルについては、まだ報告例がない。

本研究では、LIF を用いて CF₄ プラズマのパルス励起後の CF₂ ラジカル密度の時間変化を測定し、その解析から CF₄ 中の CF₂ ラジカルの拡散係数の値を決定した。これらについて述べる。

2. 実験装置及び測定方法

Fig. 1 は LIF による CF₂ ラジカル測定系のブロック図を示している。放電管は直径 3 cm、長さ 20 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

1993 年 9 月 25 日受理

* 電気工学科専攻大学院生

** ウシオ電機 ㈱

*** 電気工学科

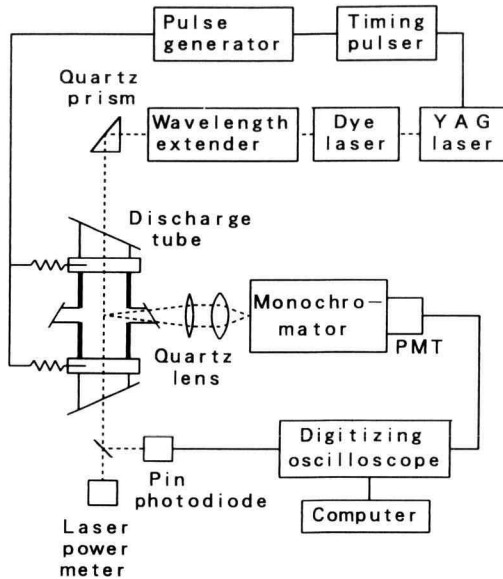


Fig. 1. Schematic diagram of experimental arrangement.

ノードピン (直径 1.5 mm) からなるホローカソード型放電管である。放電管の軸上にレーザー光を入射できるようにプリズム角の石英窓が放電管の両端に取り付けてある。

放電管内は最初ターボ分子ポンプを用いて真空度約 10^{-7} Torr まで排気した後、管内に CF_4 ガスを導入し

た。 CF_4 ガスの流量はマスフローコントローラを用いて一定に制御され、圧力はキャパシタンスマノメータで測定された。圧力の調整はターボ分子ポンプの主バルブを用いて行った。放電の励起には、繰り返し周波数 10 Hz, パルス幅 0.5 ms, 立上がり, 立下がり時間がそれぞれ $1 \mu\text{s}$ の方形波パルスを用いた。タイミングパルスにはデジタルディレイジェネレータ (BNC7010) を用いて放電とレーザー光とのタイミングを正確に制御した。

LIF の測定に用いたレーザー励起光は、波長延長装置 (WEX-1) 付 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ レーザーポンピング色素レーザー (Quanta Ray DCR-3G/PDL-2) で得られた。レーザーパルスの繰り返し周波数は 10 Hz である。蛍光 (LIF 信号) は放電管の管軸に対し直角方向の放射を 2 枚の石英レンズでモノクロメータ (Nikon G-250) のスリット上に集光し、光電子増倍管 (Hamamatsu R-955), デジタイジングオシロスコープ (HP54111D) で観測し、その信号のピーク値を測定した。

CF_2 ラジカルの基底状態 $\tilde{X}(0, 0, 0)$ を励起状態 $\tilde{A}(0, 2, 0)$ へ励起するのに波長 $261.7 \text{ nm}^{16)}$, 出力 0.1 mJ/pulse のレーザービームを用いた。 CF_2 ラジカル密度は $\tilde{A}(0, 2, 0)$ から $\tilde{X}(0, 2, 0)$ へ遷移する 271.0 nm のバンドの LIF 強度から決定された。

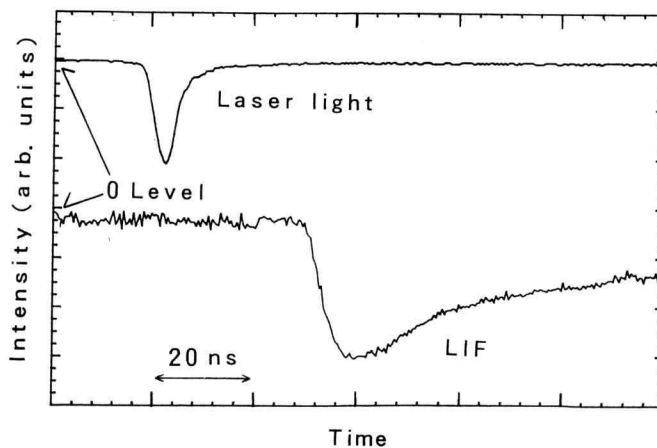


Fig. 2. Observed waveform of LIF signal of CF_2 radical at 271.0 nm averaged over 64 laser shots, at the CF_4 pressure of 0.2 Torr, discharge current of 200 mA and flow rate of 20 sccm. Also shown is a temporal profile of excitation laser pulse at 261.7 nm .

3. 実験結果と考察

Fig. 2はCF₄圧力0.2 Torr, 流量20 sccm, 電流200 mAのとき271 nm CF₂ラジカルのLIF信号波形の一例を示したものである。また261.7 nm励起用レーザーパルス波形も一緒に示している。LIF信号はレーザーパルスより約30 ns遅れている。この遅れ時間は測定回路によるものである。放電励起遮断後のLIF信号の時間変化を測定するときこの遅れを考慮して測定した。LIF信号はレーザー励起とともに立上がり、レーザーパルスの終端付近でピークを持ち、その後指数関数的に減少している。

Fig. 3は一例としてCF₄圧力0.2 Torr, 電流200 mA, 流量20 sccmのとき $t=0$ で放電を開始し、0.5 msで放電を遮断した後のCF₂ラジカルのLIF強度(相対密度)のプロファイルを示したものである。CF₂ラジカルは励起遮断後ゆっくり0レベルへ減少する。

Fig. 4はFig. 3のCF₂ラジカル密度の減衰部を片対数上に描いたものである。減衰曲線は直線で示され、

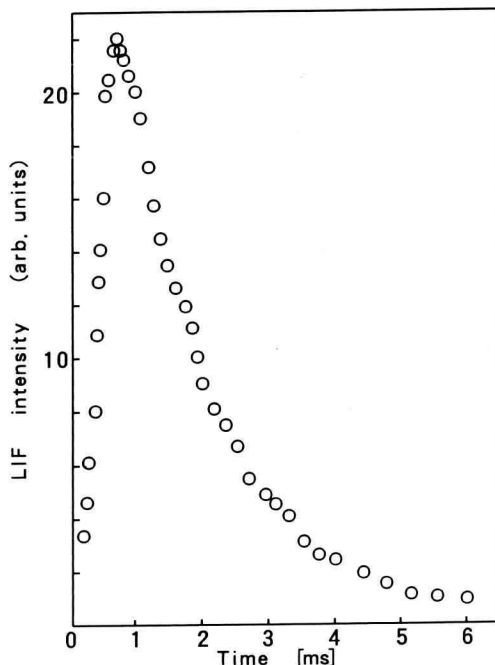


Fig. 3. Decay profile of CF₂ radical density from 0.5 ms discharge in CF₄ turned on at $t=0$. CF₄ pressure, 0.2 Torr; discharge current, 200 mA; flow rate, 20 sccm.

single-exponential関数で与えられる。我々の実験条件下では観測されたすべての減衰曲線は、single-exponential関数で近似できた。CF₂ラジカルの寿命は減衰部の時定数から得ることができる。

Booth等は、我々と同じLIF法を用いてrf CF₄プラズマでのパルス励起後のCF₂, CFラジカル密度の時間変化を測定した¹¹⁾。その結果CF₂, CFラジカル密度の減衰曲線はsingle-exponential関数に近似できることから、CF₂, CFラジカルの主要な損失過程は管壁への拡散によることを示している。

ところで放電励起遮断後、電子が存在するため電子衝突による解離等でCF₂ラジカルを発生し、CF₂ラジカル密度に影響を与えることが考えられる。CF₄プラズマ中のCF₂ラジカルはCF₄分子またはCF₃ラジカルとの電子衝突解離により生成される¹⁷⁾。CF₃の解離には12.5 eV以上の高い電子エネルギーを必要とする。CF₄放電中のアフターグロー領域の電子温度は電子がCF₄分子との弾性衝突と回転・振動励起の非弾性衝突によってエネルギーを失うものであるから、非常に短い時間で室温近くになる。そのためアフターグロー領域でのCF₄またはCF₃ラジカルの電子衝突解離からのCF₂ラジカルの生成は無視できる。

アフターグローではCF₄プラズマ内のCF₂ラジカルの主要な消滅過程は壁への拡散とCF₄分子との反応過程が考えられる。したがってCF₂ラジカル密度の時間的变化は次式で与えられる。

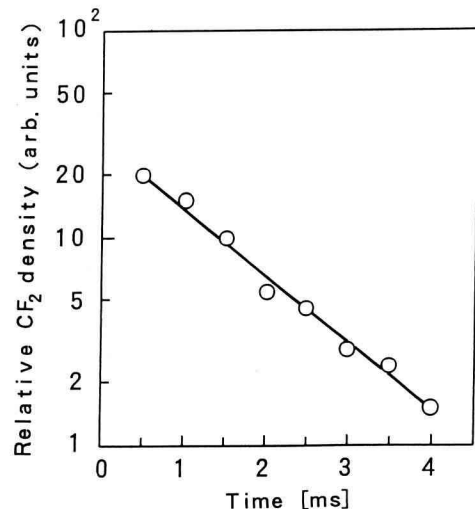


Fig. 4. Semi-log plot of decay part of CF₂ radical density shown in figure 3.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{D}{P} \nabla^2 N - APN \quad (1)$$

ここで N は CF_2 ラジカル密度, D は 1 Torr 中の拡散係数, P は CF_4 圧力, A は 1 Torr 中の CF_4 分子による反応速度定数である。いま CF_2 ラジカル密度の径方向分布が 0 次のベッセル関数に従うと仮定すると, 式 (1) の解は次式となる。

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

ただし

$$\frac{1}{\tau} = \frac{D}{PA^2} + AP \quad (3)$$

ここで N_0 は励起遮断時 $t=0$ における CF_2 ラジカル密度, τ は CF_2 ラジカルの寿命, A はセルの拡散長で, 半径 R , 長さ L の円筒形に対し

$$A = [(\pi/L)^2 + (2.4/R)^2]^{-1/2} \text{ で与えられる。}$$

圧力, セルの寸法の間数として減衰割合 $1/\tau$ の測定から D と A を求めることができる。

Fig. 5 は CF_4 圧力の関数として CF_2 ラジカルの寿命をプロットしたものである。寿命は CF_4 圧力とともに直線的に増加した。この直線的な増加は式 (3) の反

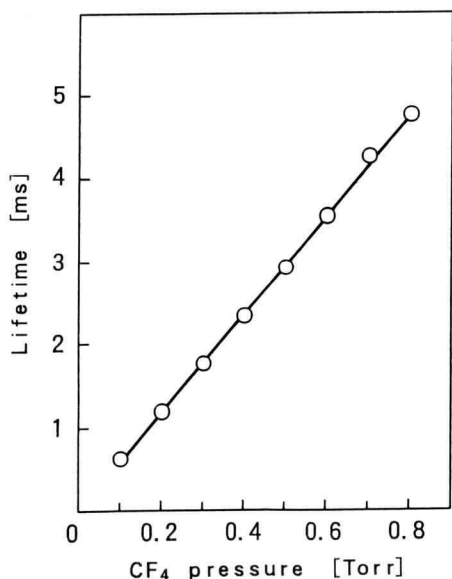


Fig. 5. Lifetime of CF_2 radical as a function of CF_4 pressure at discharge current of 200 mA and flow rate of 20 sccm.

応による項 AP が拡散による項 D/PA^2 よりかなり小さいことを示し, Fig. 5 の条件下で式 (3) の第 2 項は無視できることを意味している。したがって拡散過程が CF_2 ラジカルの主要な損失過程となる。式 (3) から CF_4 プラズマ中の寿命 τ は次式のように示される。

$$\tau = \frac{PA^2}{D} \quad (4)$$

Fig. 5 の直線の傾きから室温において拡散係数は, $D = 65 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$ が得られた。Booth 等¹¹⁾ は Ar 中の CF_2 の拡散係数の値¹⁴⁾ から CF_4 中の CF_2 の拡散係数がほぼ $60 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$ と評価している。この値は我々の測定結果とほぼ一致している。

4. あとがき

LIF を用いてアフターグロー領域での CF_2 ラジカル密度の減衰を測定し, CF_4 プラズマ中の CF_2 ラジカルの拡散係数が決定された。その値は室温で $65 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$ であることがわかった。

終りに実験に従事した当研究室の平成 4 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) B.N. Chapman: *Glow Discharge Processes* (John Wiley 1980).
- 2) W.R. Harshbarger, R.A. Porter, T.A. Miller and P. Norton: *Appl. Spectrosc.* **31** (1977) 201.
- 3) R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis and G. Ferraro: *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1259.
- 4) M.M. Millard and E. Kay: *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 160.
- 5) R.A. Gottscho and V.M. Donnelly: *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 245.
- 6) R.A. Gottscho and T.A. Miller: *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 189.
- 7) P.J. Hargis and M.J. Kushner: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 779.
- 8) K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu and O. Okada: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A4** (1986) 1791.
- 9) J.P. Booth, G. Hancock and N.D. Perry: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 318.
- 10) S.G. Hansen, G. Luckman and S.D. Colson: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1588.

- 11) J.P. Booth, G. Hancock, N.D. Perry and M.J. Toogood: *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 5251.
- 12) S.G. Hansen and G. Luckman: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 719.
- 13) L.M. Buchmann, F. Heinrich, P. Hoffmann and J. Janes: *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3635.
- 14) S.E. Bialkowski, D.S. King and J.C. Stephenson: *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 1156.
- 15) M. Magane, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L829.
- 16) D.S. King, P.K. Schenke and J.C. Stephenson: *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979) 1.
- 17) I.C. Plumb and K.R. Ryan: *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** (1986) 205.