

しきい値イオン化質量分析法による直流励起CF₄プラズマ中のCF_x(x=1~3)ラジカル密度測定

藤岡 寛之¹・村上 雅彦²・堀越 恵太¹・真篠 聡一¹
後藤 みき³・荒井 俊彦³

¹ 電気工学専攻修士課程

² 群馬大学大学院電子情報工学専攻博士後期課程

³ 電気電子工学科

Measurement of CF_x(x=1~3) Radical Densities in a DC CF₄ Plasma by Threshold Ionization Mass Spectrometry

Hiroyuki FUJIOKA¹, Masahiko MURAKAMI², Keita HORIKOSHI¹,
Souichi MASHINO¹, Miki GOTO³ and Toshihiko ARAI³

Abstract

Neutral CF_x(x=1~3) radicals in a DC CF₄ discharge plasma have been detected with a quadrupole mass spectrometer utilizing the threshold ionization technique. The absolute densities of CF_x(x=1~3) radicals were measured at a CF₄ pressure of 0.4Torr, discharge current of 20mA and CF₄ flow rate of 10sccm. The absolute densities were found to be $2.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ for CF₃ radical, $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ for CF₂ radical and $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ for CF radical, respectively. The radical density ratio was estimated to be CF₃:CF₂:CF \approx 2:1:1.

Keywords : Etching plasma, CF₄ plasma, CF₃ radical, CF₂ radical, CF radical, Mass spectrometry

1. まえがき

シリコン集積回路プロセス技術は、高度情報化社会を支えている最も重要な基盤技術である。この微細加工としてプラズマを用いたドライエッチングが利用されている。ドライエッチングに用いる反応性ガスとしてCF₄を使用した場合、そのエッチング過程においてエッチング種、あるいは堆積種と考えられているCF₃、CF₂、CF、Fラジカルの寄与が重要視されており、レーザー誘起蛍光法^{1~4)}や、赤外線半導体レーザー吸収法⁵⁾を用いてCF₃、CF₂ラジカルの密度や拡散係数などが測定されている。一方、最近質量分析法についてもしきい値イオン化質量分析法が開発され^{6, 7)}、CF₃ラジカルの定量的な測定が行われている⁸⁾。しかし、CF₃、CF₂、CFラジカル密度については異なった放電プラズマ条件の下で個々のラジカル密度が報告されているので、エッチング機構解明や、そのモデリング解析のために同じ放電条件下で系統的に測定する必要がある。

そこで、本研究ではしきい値イオン化質量分析法

(TIMS)を用い、CF₄プラズマ中のCF₃、CF₂、CFラジカルの各絶対密度を決定し、それらの密度の比較を行ったので報告する。

2. 装置及び測定方法

本研究に使用した測定装置の概略図をFig. 1. に示す。測定に使用した放電管は内径3cm、長さ12cmの円筒形パイレックスガラスにモリブデン製の冷陰極と、直径1.5mmのタングステン製の陽極を取り付けてある。陽極側には発光強度をモニターできるように石英窓を取り付けてある。陰極側には粒子採取のために内径8mm、長さ12cmのパイレックスガラス製のエキストラクターの先端にホール径200 μ m、厚さ13 μ mのステンレス製のオリフィスを取り付け、質量分析計に接続した。

プラズマのガス圧と分析管の圧力が異なるため、中性粒子はオリフィスを通してイオン化室へと導かれ、500 μ Aの電子ビームでイオン化され、+12Vの加速電圧と-60V

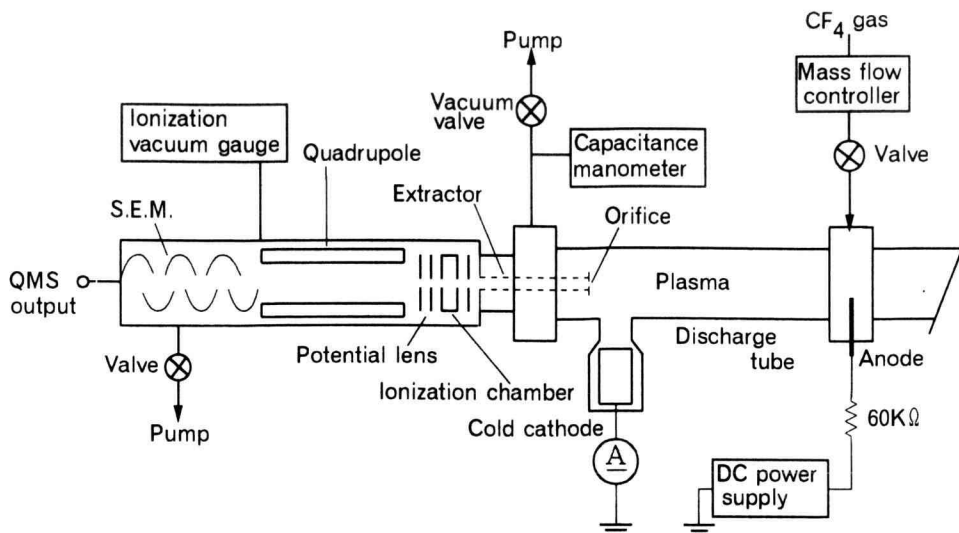


Fig.1. Schematic diagram of experimental arrangements.

のフォーカス電位により四重極のほぼ中心部へと送り込まれる。四重極部に送り込まれたイオンは、質量と電子の比(m/e)により選択され、その選択されたイオンが二次電子増倍管（印加電圧-2kV）で二次電子放出をして増幅され、電子電流として検出される。

イオン化室内のエミッション電子の付着による負イオンの生成は、フィラメントからのエミッション電子が付着に必要な活性エネルギー（～数eV）よりも遥かに高いエネルギー（9～数十eV）を持つので、電子付着プロセスよりも電離プロセスが支配的になり無視できるものと考えられる。また、エキストラクターの内径を十分小さくしていることから、プラズマ中から引き抜かれたイオンは拡散によりエキストラクターの管壁でほとんど消滅してしまい、イオンの影響はないものと考えられる。

放電の励起は直流電源を用いて行い、放電電流を20mA一定とし、反応ガスはマスフローコントローラーにより10sccm一定で放電管内に導入された。放電管内の圧力は、キャパシタンスマンオメータで測定され、真空バルブで0.4Torr一定に調整されている。分析管内の動作圧力 1.0×10^{-4} Torr以下にするために、分析管はターボ分子ポンプにより差動排気を行った。測定中の分析管内の基礎圧力は 5×10^{-5} Torrであった。また、毎回Ar放電で放電管内をクリーニングしてから測定を行った。

3. 実験結果と考察

しきい値イオン化質量分析法^{6, 7)}は、親ガスと中性ラジカルの電子衝突による解離イオン化と直接電離のしきい値エネルギーの差を用いてラジカル量を測定するものである。CF₄プラズマの場合、四重極型質量分析計のイオン化室において20eV以上の電子ビームで電離するとCF₃⁺が生成され $m/e=69$ のところにマススペクトルが観測される。しかし、その信号はほとんど親ガスCF₄の解

離イオン化(CF₄→CF₃⁺)によって生成されたフラグメントイオンによるもので、CF₃ラジカルの直接電離(CF₃→CF₃⁺)による信号はその中に埋もれてしまう。ここに解離イオン化のしきい値エネルギーは16.3eVであり、直接電離のしきい値エネルギー10.4eVより高い。そこで電子ビームのエネルギーE_eを16.3eVより低いエネルギーで掃引すれば、CF₃ラジカルのみを選択的に電離することになり、四重極型質量分析計の出力はCF₃ラジカル量に比例する。この関係からCF₃ラジカル密度を決定することができる。

Fig.2は片対数上にプロットしたCF₃⁺($m/e=69$)に対するQMS出力電流 I_{QMS} の電子ビームエネルギーE_e依存性を示したものである。放電offのときの I_{QMS} と放電onのときの I_{QMS} を一緒に示してある。ここで電子ビームエネルギーE₀はArのイオン化しきい値(15.75eV)を用いて校正された。CF₄→CF₃⁺(16.3eV)の解離イオン化のしきい値E_sとCF₃→CF₃⁺(10.4eV)のCF₃ラジカルのイオン化しきい値E_{s'}との間に約6eVの差がある⁹⁾。

I_{QMS} (放電off)はE_s以下の電子ビームエネルギー領域で I_{QMS} (放電on)より急激に減少している。放電がoffのとき、 I_{QMS} はCF₄の解離イオン化のしきい値(CF₄→CF₃⁺; E_s=16.3eV)より高い電子ビームエネルギーでCF₄の解離イオン化によって生じたフラグメントイオンCF₃⁺によるものである。放電がoffのとき電子ビームエネルギーがしきい値以下で微量の I_{QMS} が検出される。この残留信号は、多分不純ガスからの解離によるものと考えられる。従って、放電onのときの I_{QMS} と放電offのときの I_{QMS} との差が放電onのときプラズマから抽出された正味のCF₃の電子衝突電離の信号を示している。

プラズマ中のCF₃ラジカル密度nは、E_e～16eV以下の放電onの I_{QMS} と放電offの I_{QMS} との差 I'_{QMS} に

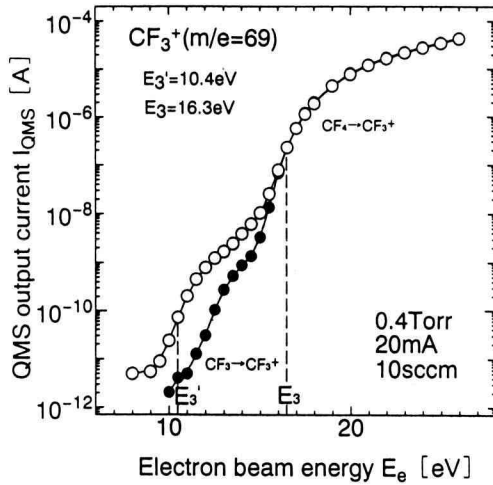


Fig. 2. Quadrupole mass spectrometer output current for CF_3^+ ($m/e=69$) as a function of electron beam energy, with the discharge on (opened circles) and the discharge off (closed circles). The vertical axis was a semilogarithmic scale.

比例し、 I'_{QMS} は次の関係がある⁷⁾。

$$I'_{QMS} = I_{QMS}(\text{discharge on}) - I_{QMS}(\text{discharge off}) \\ = A \sigma(E_e) n \quad (1)$$

ここで $\sigma(E_e)$ は電子衝突によるCF₃電離断面積で、Aはオリフィスの真空コンダクタンスとQMS感度に依存する定数である。放電 off の信号を用いて、式(1)の実験条件に対する定数Aは次のように求められる。放電 off の場合、式(1)でnをN(CF₄密度)に置き換えたときCF₄→CF₃⁺プロセスで生じるI_{QMS}(放電 off)は次式で示される。

$$I_{QMS}(\text{discharge off}) = A \sigma(E_e) N \quad (2)$$

Fig. 2に示されたI_{QMS}(放電 off)をリニアスケールでプロットしなおしたものをFig. 3(a)に示す。

CF₄→CF₃⁺の解離イオン化電離断面積 $\sigma(E_e)$ の電子エネルギー依存性のデータをFig. 4(a)に示す¹⁰⁾。式(2)は次式のように書くことができる。

$$\frac{\Delta I_{QMS}}{\Delta E_e} = AN \frac{\Delta \sigma(E_e)}{\Delta E_e} \quad (3)$$

従って、Fig. 3(a)、Fig. 4(a)を実線で示したように直線近似を行って、それらの傾き $\Delta I_{QMS}/\Delta E_e$ 、 $\Delta \sigma(E_e)/\Delta E_e$ の値とCF₄密度 $N=1.21 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (0.4 Torr、320 K)を式(2)に代入し定数Aを決定した。

CF₃ラジカル密度の決定は式(1)を式(3)と同様に次式のように置き換えることができる。

$$\frac{\Delta I'_{QMS}}{\Delta E_e} = An \frac{\Delta \sigma(E_e)}{\Delta E_e} \quad (4)$$

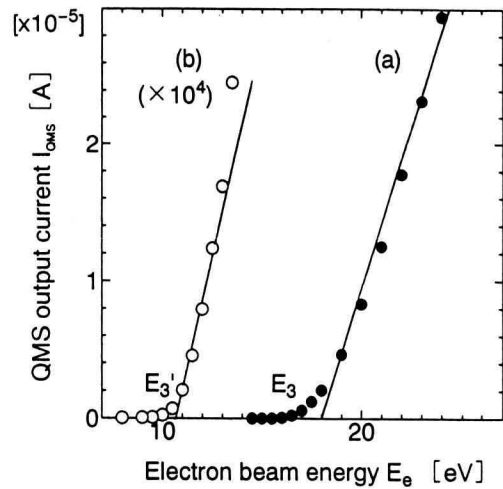


Fig. 3. Measured electron beam energy dependence of CF_3^+ signal, (a) the discharge off, (b) discharge on. The vertical axis was a linear scale and was expanded by 10^4 for $CF_3 \rightarrow CF_3^+$.

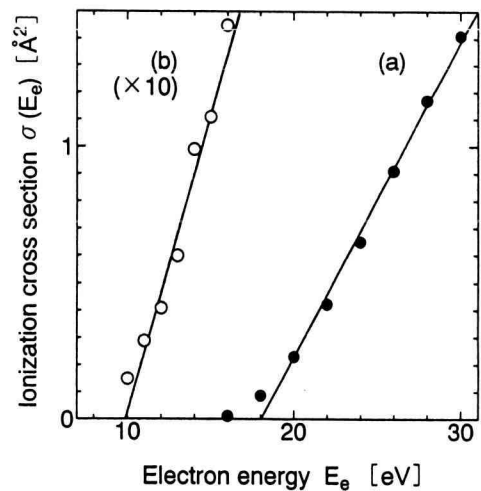


Fig. 4. Ionization cross section as a function of electron energy, (a) the formation of CF_3^+ via $CF_4 \rightarrow CF_3^+$, (b) the formation of CF_3^+ via $CF_3 \rightarrow CF_3^+$.

Fig. 2から得られる I'_{QMS} を $E_e=16.3\text{eV}$ 以下に対してリニアスケールでプロットしたものをFig. 3(b)に、CF₃→CF₃⁺のイオン化断面積 $\sigma(E_e)$ の電子エネルギー依存性¹⁰⁾をFig. 4(b)に示す。

Fig. 3(b)の直線の傾き $\Delta I'_{QMS}/\Delta E_e$ 、Fig. 4(b)の直線の傾き $\Delta \sigma(E_e)/\Delta E_e$ の値とAの値を、式(4)に代入し、CF₃ラジカル密度を決定した。この結果CF₃ラジカル密度は、 $n(CF_3)=2.6 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-3}]$ の値が得られた。

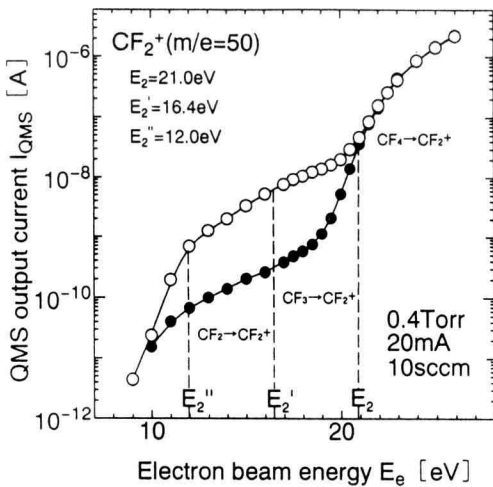


Fig. 5. Quadrupole mass spectrometer output current for CF_2^+ ($m/e=50$) as a function of electron beam energy, with the discharge on (opened circles) and the discharge off (closed circles). The vertical axis was a semilogarithmic scale.

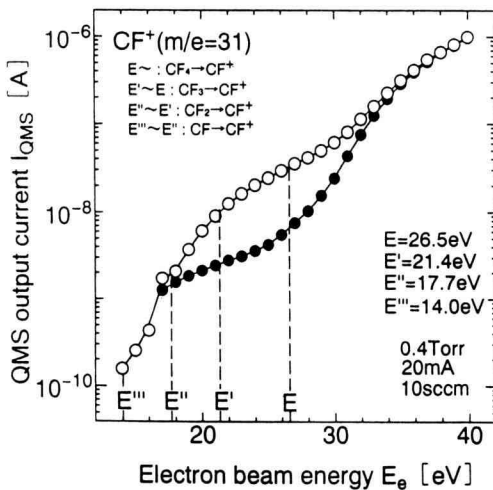


Fig. 6. Quadrupole mass spectrometer output current for CF^+ ($m/e=31$) as a function of electron beam energy, with the discharge on (opened circles) and the discharge off (closed circles). The vertical axis was a semilogarithmic scale.

Fig. 5 と Fig. 6 はそれぞれ片対数上にプロットした CF_2^+ ($m/e=50$)、 CF^+ ($m/e=31$) に対する QMS 出力電流 I_{QMS} の電子ビームエネルギー E_e 依存性を示したものである。Fig. 5 の E_2 、 E_2' 、 E_2'' は、 $CF_4 \rightarrow CF_2^+$ (21eV)、 $CF_3 \rightarrow CF_2^+$ (16.4eV)、 $CF_2 \rightarrow CF_2^+$ (12eV) のイオン化しきい値を示している⁹⁾。また Fig. 6 の E 、 E' 、 E'' 、 E''' は $CF_4 \rightarrow CF^+$ (26.5eV)、 $CF_3 \rightarrow$

CF^+ (21.4eV)、 $CF_2 \rightarrow CF^+$ (17.7eV)、 $CF \rightarrow CF^+$ (14eV) のイオン化しきい値を示している⁹⁾。

CF_2 、 CF ラジカル密度は解離イオン化断面積¹⁰⁾ $CF_4 \rightarrow CF_2^+$ 、 $CF_4 \rightarrow CF^+$ とイオン化断面積¹¹⁾ $CF_2 \rightarrow CF_2^+$ 、 $CF \rightarrow CF^+$ のデータを用い、 CF_3 密度を求めた手順で決定した。

Fig. 5 から CF_2 ラジカル密度は、 $n(CF_2)=1.5 \times 10^{12}$ [cm^{-3}] の値が得られ、また Fig. 6 から CF ラジカル密度は、 $n(CF)=1.3 \times 10^{12}$ [cm^{-3}] の値が得られた。

以上の結果より、直流 CF_4 プラズマ中の CF_x ($x=1\sim 3$) ラジカル密度は 10^{12} オーダーで RF 放電で得られたもの⁹⁾ と同程度であることがわかった。また、ラジカルの密度比は、 $CF_3 : CF_2 : CF \simeq 2 : 1 : 1$ であることがわかった。

4. あとがき

しきい値イオン化質量分析法を用いて、直流励起 CF_4 プラズマ中の CF_x ($x=1\sim 3$) ラジカル密度が決定された。それらの値は、 $n(CF_3)=2.6 \times 10^{12}$ [cm^{-3}]、 $n(CF_2)=1.5 \times 10^{12}$ [cm^{-3}]、 $n(CF)=1.3 \times 10^{12}$ [cm^{-3}] 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7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) For example, J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M. J. Toogood: *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 5251.
- 2) T. Arai, M. Goto, D. Takayama, T. Shimizu and M. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4170.
- 3) T. Arai, M. Goto, D. Takayama, T. Shimizu, M. Murakami, K. Horikoshi, H. Fujioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1392.
- 4) M. Murakami, K. Horikoshi, H. Fujioka, M. Goto and T. Arai: *Proceeding of 8th Symposium on Plasma Science for Materials*, University of Tokyo, (1995) 1.
- 5) M. Magame, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L829.
- 6) R. Robertson, D. Hils, H. Chatham and A. Gallagher: *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 544.
- 7) H. Toyoda, H. Kojima and H. Sugai: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1507.
- 8) Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L353.
- 9) T. Nakano and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2919.
- 10) K. Stephan, H. Deutsch and T. D. Mark: *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5712.
- 11) V. Tarnovsky and K. Becker: *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7868.