

半導体プロセス用 CF_4/H_2 プラズマ中の CF ラジカルの挙動

眞篠 聡一¹・堀越 恵太²
後藤 みき³・荒井 俊彦³

¹ 博士前期課程電気工学専攻

² 富士通 (株)

³ 電気電子工学科

Behavior of CF Radical in a CF_4/H_2 Plasma Used for Semiconductor Processing

Souichi MASHINO¹, Keita HORIKOSHI²,
Miki GOTO³ and Toshihiko ARAI³

Abstract

The behavior of CF radical in CF_4/H_2 plasma was studied as a function of the fluorocarbon film thickness grown on the inner wall in DC pulsed CF_4/H_2 discharge plasma. Laser-induced fluorescence was used to examine the temporal behavior and radial distribution of CF radical density. The thickness of fluorocarbon films grown on the inner wall of the discharge tube was measured to investigate the influence of fluorocarbon film formation on CF radical density in the plasma. It was found that the CF radical density increased with increasing film thickness, and that the radial distribution of CF radical density changed to uniform profile.

Keywords : CF radical, fluorocarbon, etching plasma, surface reaction, laser induced fluorescence

1. まえがき

CF_4 ガスなどを用いたプラズマエッチングは、半導体集積回路の微細加工に広く用いられている。特に CF_4 ガスに H_2 を添加すると Si のエッチング速度がかなり遅くなり、 SiO_2 のエッチング速度は比較的变化が小さく、エッチングの選択性を与える¹⁾。 CF_4/H_2 プラズマ中の CF_x ($x=1\sim 3$) ラジカルがフロロカーボン膜の形成に寄与し、それらのラジカルが選択的なエッチングに重要な役割をすることが知られている²⁾。したがって気相中の CF_x ラジカルの挙動と選択的エッチングの物理化学的な機構を解明するため、 CF_4 (または CF_4/H_2) プラズマ中の種々のラジカルの測定がレーザー誘起蛍光法 (LIF)³⁾、赤外線半導体レーザー吸収法 (IRLAS)⁴⁾、しきい値イオン化質量分析法 (TIMS)⁵⁾ などを用いて行われている。

我々は CF_4 プラズマにおけるエッチング機構解明および、モデリングに重要な物理パラメータであるラジカルの拡散係数を測定してきた⁶⁻⁸⁾。しかし CF_4/H_2 パルス放電ではアフターグロー中の CF ラジカル密度を正確に

知ることが困難であった。この原因は放電管内壁にフロロカーボン膜が形成され、 CF ラジカルの壁での損失が変化するためと考えられる。また CF_4/H_2 アフターグロー中の CF ラジカルの減衰寿命から拡散係数を導くのに、境界条件として放電管の内壁で CF ラジカル密度を 0 とする仮定が用いられ、 CF ラジカル密度の径方向分布を明らかにする必要がある。

そこで我々は CF_4/H_2 プラズマでの CF ラジカル密度、その径方向分布と管壁に形成されるフロロカーボン膜との関係を明らかにした。これらについて述べる。

2. 装置及び測定方法

Fig. 1) は LIF 法による CF 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 10cm、長さ 30cm 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 (直径 1.5mm) 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ブリース

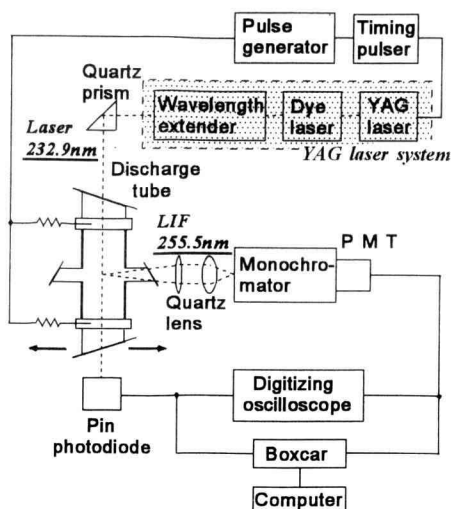


Fig.1. Schematic diagram of experimental arrangement.

タ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が約 10^{-7} Torrまで排気したあと、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ーを用い一定に制御され、圧力はキャパシタンスマンメータで測定され、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。その後 H_2 ガスが管内の CF_4 ガス中にマスフローコントローラーを用い一定の流量で混入された。 H_2 ガス圧力はキャパシタンスマンメータで測定した圧力の増加から得られた。 CF_4/H_2 混合ガスは一定の圧力、流量で放電管内に供給された後、排気されている。放電の励起には、繰り返し周波数10Hz、パルス幅0.5ms、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10Hzである。LIFは放電管の軸に対し直角方向の放射光を、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) で検出された。そのLIF信号測定はボックスカーインテグレータ (Stanford Research Systems SR250) を用いゲート幅50nsで300回の平均を行った。

Fig. 2に示すように、 CF ラジカル検出には CF ラジカルの基底状態 $X^2\Pi (v'=0)$ を励起状態 $A^2\Sigma^+ (v'=0)$ へ励起するのに波長232.9nm⁹⁾、出力0.05mJ/pulseのレーザービームを用いた。 CF ラジカル密度は $A^2\Sigma^+ (v'=0)$ から $X^2\Pi (v'=3)$ へ遷移する255.5nmの放射バンドのLIF強度変化から決定された。

CF_4/H_2 プラズマにより放電管内壁に形成されるフロロカーボン膜は、円筒ホローカソード内に置かれた Si 基

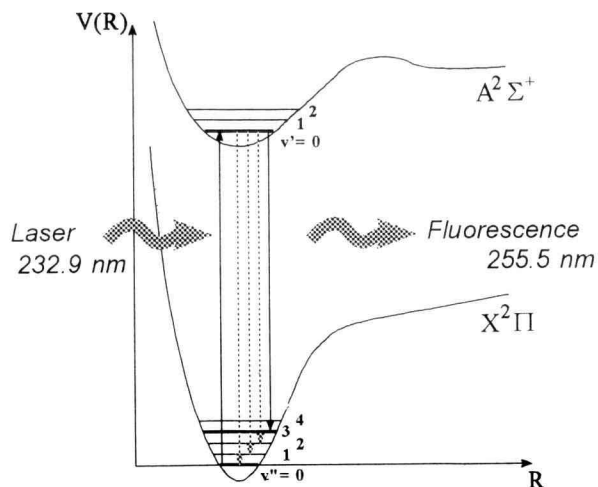


Fig.2. Laser induced fluorescence spectroscopy. Shown is schematic CF potential energy curves for lower and upper electronic states with vibrational energy levels.

板 ($\phi 3\text{cm}$) またはステンレス基板 ($3\text{cm} \times 3\text{cm}$) 上に堆積させ、その膜厚は触針式薄膜段差計 (DEKTA) で測定した。 CF ラジカル密度の放電管径方向分布は、径方向に水平に放電管を移動させることにより測定した。

3. 実験結果と考察

ステンレス製の放電管の管壁内をクリーニングするための前処理は最初 O_2 放電 (約30分) をさせ、その後 Ar 放電 (約30分) を行った。この処理で CF_4/H_2 放電で壁に形成された膜を除去することができる。この手順で種々の H_2 添加量のときの Si (またはステンレス) 基板を放電管内に挿入し膜厚を測定した。

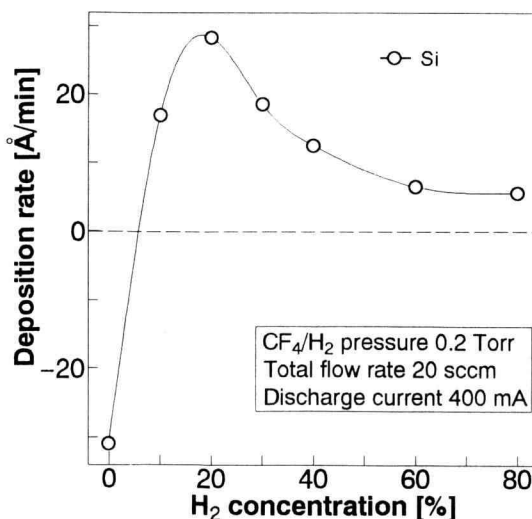
Fig.3. Deposition rate as a function of percent H_2 concentration in CF_4/H_2 plasma.

Fig. 3はパルス幅500 μs 繰り返し周波数50Hz、放電電流400mAで、 CF_4/H_2 全圧0.2Torr、全流量20sccmのとき放電管内に置かれた Si 基板上の膜厚と、 H_2 添加量の関係

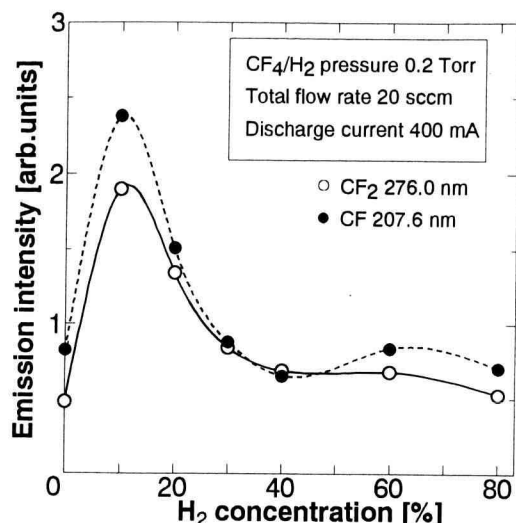


Fig. 4. Emission intensities of excited CF and CF₂ radicals as a function of percent H₂ concentration CF₄/H₂ plasma.

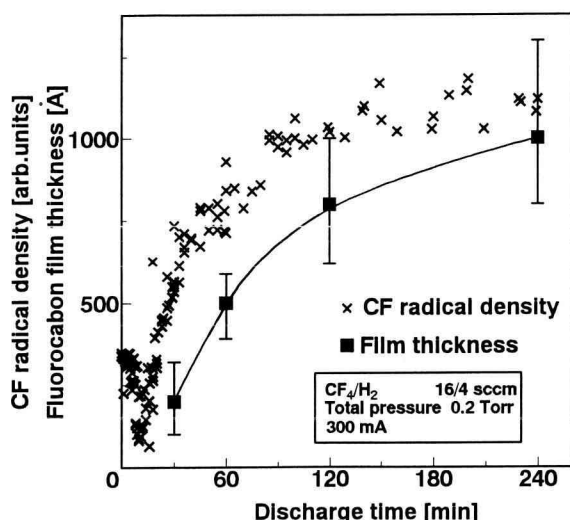


Fig. 5. CF radical density and fluorocarbon film thickness grown on the inner wall as a function of discharge time at CF₄/H₂ (20%) plasma.

を示す。H₂添加量が20%付近で最も膜が成長する。また Fig. 4に示すように、CF (207.6nm線)、CF₂ (276.0nm線) の自然放射強度を測定したところ、いずれもH₂添加量10%付近で最大値を示した。これらの結果はRF放電で測定されたものとほぼ一致している¹⁰⁾。

Fig. 5は管壁に膜が堆積する最適条件CF₄/H₂ (20%) のときCFラジカル密度、膜厚と放電持続時間との関係を示す。CFラジカル密度は放電開始後約120分間まで増加し、その後飽和の傾向を示す。同じ条件下で放電管内のステンレス基板に形成されるフロロカーボンの膜厚はCFラジカル密度と同じ振る舞いを示す。したがってCFラジカルがフロロカーボン膜の形成に影響を与えていると考えられる。

Fig. 6は管壁にフロロカーボン膜が形成されたときCFラジカルの寿命がどのように変化するかを調べるため、CF₄/H₂ (20%) 放電で膜を形成させ、その後CF₄放電の

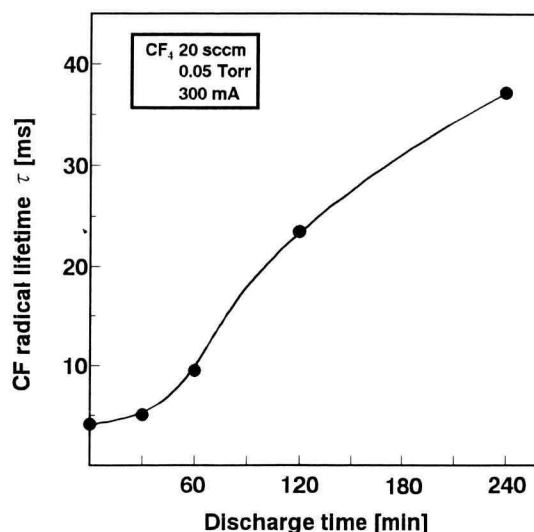


Fig. 6. CF radical lifetime measured with CF₄ plasma after CF₄/H₂ (20%) discharge as a function of CF₄/H₂ (20%) discharge time.

ときCFラジカル寿命と膜厚との関係を示す。ここで放電持続時間はCF₄/H₂ (20%) 放電のときの時間でFig. 5の結果からわかるように放電持続時間が長くなるほど膜の堆積が増加することを示している。この結果CFラジカル寿命はフロロカーボン膜が厚くなるとともに長くなる。

これらの結果から、フロロカーボン膜の成長にCFラジカルが寄与しているとみられるので、なるべくCFラジカル密度を減らすためH₂添加割合を増加させたとき、CFラジカル密度の径方向分布を調べた。Fig. 7は、CF₄ (2%)/H₂放電(CF₄/H₂流量2/90 sccm)のとき、一度CF₄/H₂ (20%) 放電の持続時間30分および240分間で膜を管壁に堆積させ、その後CF₄ (2%)/H₂放電のときのCFラジカル密度の径方向分布を示す。CF₄ (2%)/H₂放電ではCFラジカル密度は

0次ベッセル関数に近く、管壁でCFラジカルの付着確率はほぼ1となる。膜を管壁に堆積させたときでは、CFラジカル密度は膜が厚くなるとともに0次ベッセル関数からはずれ、平坦な分布へと変化する。これは管壁でのCFラジカルの付着確率減少するため、CFラジカルの径方向分布は平坦な分布を示すものとみられる。

CFラジカルの消滅過程を知るためアフターグロー中のCFラジカル密度の時間変化を測定した。Fig. 8はFig. 7と同じ条件下で放電遮断後のCFラジカル密度の減衰を示す。CF₄ (2%)/H₂放電ではCFラジカル密度は急激に減衰し、その減衰部はsingle-exponentialであった。CF₄/H₂ (20%) 放電の持続時間60分および240分間で膜を形成した後のCF₄ (2%)/H₂放電のときでは、CFラジカル密度は最初急激に減衰し、その後非常にゆっくり減衰する。CFラジカル密度の減衰部はsingle-exponentialからはずれず、これも管壁に膜ができると管壁表面でのCFラジカル付着確率が減少するためと考えられる。

プラズマ中のラジカル密度は生成と損失とが等しい。CFラジカルの生成としてCF₄からの電子衝突解離が主であり、損失として管壁への拡散と気相中の反応が考え

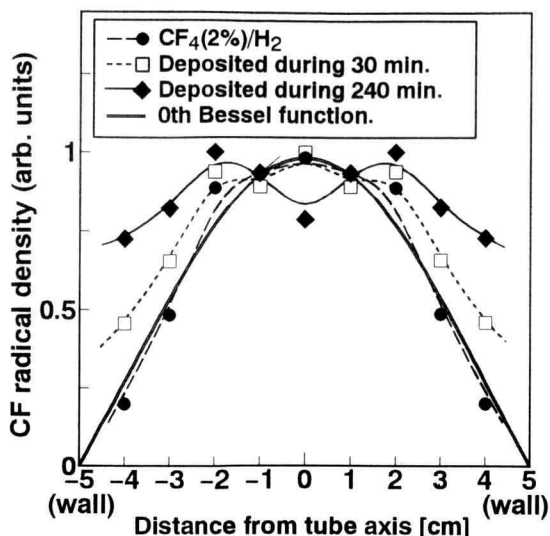


Fig. 7. Radial profiles of CF radical density obtained with $\text{CF}_4(2\%)/\text{H}_2$ discharge at total pressure of 0.1 Torr and discharge current of 300mA, and with $\text{CF}_4/\text{H}_2(20\%)$ discharge duration of 30 and 240 min.

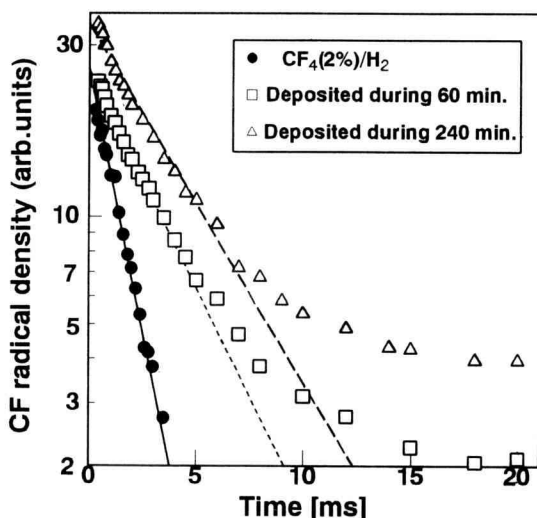


Fig. 8. Decay of CF radical density obtained with $\text{CF}_4(2\%)/\text{H}_2$ discharge at total pressure of 0.1 Torr and discharge current of 300mA, and with $\text{CF}_4/\text{H}_2(20\%)$ discharge duration of 60 and 240 min.

られ、次式で示される¹¹⁾。

$$K_e n_e [\text{CF}_4] = [\text{CF}] / \tau + K_r [\text{CF}] [\text{CF}] \quad (1)$$

ここで $[\text{CF}_4]$ 、 $[\text{CF}]$ はそれぞれ CF_4 、 CF 密度である。 n_e は電子密度、 τ は壁損失に基づいた CF ラジカルの寿命である。 K_e 、 K_r はレート係数である。ガス圧、放電電流一定としたとき式(1)の $K_e n_e [\text{CF}_4]$ は一定とみなせる。したがって CF ラジカル密度の増加は CF ラジカルの損失過程の変化による。以前に我々は CF_4 放電中の CF_2 ラジカル密度のアフターグロー中の時間変化を調べた⁶⁾。その結果 CF ラジカルの損失は主に管壁への拡散によるもので、気相中の反応によるものは無視できることを示した。また CF ラジカル密度は CF_2 ラジカル

密度より約1桁小さいことが知られている¹²⁾。したがって CF ラジカル密度の増加は CF ラジカルの管壁での表面損失の減少によることが期待される。Fig. 5で管壁表面の変化により CF ラジカル密度の増加は次の理由による。フロロカーボン膜の形成により CF ラジカルの表面損失確率が減少するため、 CF ラジカルの寿命が長くなる。この結果、式(1)の右辺第一項の損失過程が減少するため CF ラジカル密度は増加するものと考えられる。

4. あとがき

CF_4/H_2 放電プラズマ中の CF ラジカル密度、パルス放電遮断後の CF ラジカル密度の減衰、そして CF ラジカル密度の径方向分布を測定した。放電管の内壁にフロロカーボン膜の堆積が増加すると次のことがわかった。(1) CF ラジカル密度は増加する。(2) CF ラジカルの寿命は長くなる。(3) CF ラジカル密度の径方向分布は中心付近で平坦になる。 CF ラジカル密度の増加はおもに管壁上に形成されるフロロカーボン膜により、 CF ラジカルの表面損失確率が変化するためとみられる。

H_2 ガス添加を多量にした CF_4/H_2 混合ガスプラズマでは、管壁にフロロカーボン膜がほとんど形成されないため、 CF ラジカル密度の径方向分布は0次ベッセル関数に近くなることがわかった。

終わりに実験に従事した当研究室の平成8年度卒業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) G.S.Oehrlein and H.L.Williams: Jpn. J. Appl. Phys. **62** (1987) 662.
- 3) J.P.Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M.J.Toogood: Jpn. J. Appl. Phys. **66** (1989) 5251.
- 4) M. Magane, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L829.
- 5) Y.Hikosaka, H.Toyoda and H.Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L353.
- 6) T. Arai, M. Goto, Y. Asoh, D. Takayama and T. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1469.
- 7) T. Arai, M. Goto, D. Takayama, T. Shimizu and M. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 4170.
- 8) T. Arai, M. Goto, D. Takayama, T. Shimizu and M. Murakami, K. Horikoshi and H. Fujioka: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1392.
- 9) T.L.Porter, D.E.Mann and N. Acguista: J. Mol. Spectrosc. J. Appl. Phys. **16** (1965) 228.
- 10) R.d'Agostino, F. Cramarossa and F. Iiiuzi: J. Appl. Phys. **61** (1987) 2754.
- 11) K. Maruyama and T. Goto: J. Appl. Phys. **28** (1995) 884.
- 12) H. Fujioka, M. Murakami, M. Goto and T. Arai: The 3rd APCST (1996) 197.