

# ホローカソードCF<sub>4</sub>プラズマ中の CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカル測定

藤岡 寛之<sup>1</sup>・真篠 聡一<sup>1</sup>・愛敬 仁<sup>1</sup>・後藤 みき<sup>2</sup>・荒井 俊彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 電気工学専攻修士課程

<sup>2</sup> 電気電子工学科

## Measurement of CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> Radicals in a Hollow Cathode CF<sub>4</sub> Plasma

Hiroyuki FUJIOKA, Souichi MASHINO,  
Satoshi AIKYO, Miki GOTO and Toshihiko ARAI

### Abstract

Neutral CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> radicals in a hollow cathode dc CF<sub>4</sub> discharge have been first measured under various discharge currents and CF<sub>4</sub> pressures with a quadrupole mass spectrometer, using the threshold ionization technique. It has been found that the CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> radical densities were higher than that obtained for other types of discharges.

Keywords : Etching plasma, Hollow cathode discharge, CF<sub>4</sub> plasma, CF<sub>3</sub> radical, CF<sub>2</sub> 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、rf 励起プラズマを用いたドライエッチングが利用されている。CF<sub>4</sub>放電の場合、電子衝突解離によりFだけでなくCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CFなどが生じる。これらのラジカルがエッチングに関与していると考えられており、エッチング機構解明のため、レーザー誘起蛍光法<sup>1~4)</sup>、赤外線半導体レーザー吸収法<sup>5)</sup>、しきい値イオン化質量分析法<sup>6,7)</sup>などによるラジカル測定がなされている。

ところで負グローを用いたホローカソードプラズマは陽光柱グロープラズマと比較して、高密度で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<sup>8)</sup>、今まで分析、分光の光源やレーザーなどとして、またイオン源として利用することも開発されている。このホローカソードプラズマの特徴を積極的に利用することにより、プラズマエッチングの励起源として有用と考えられる。しかし、ホローカソードプラズマ中のラジカル測定はまだ知られていない。

そこで、本研究ではしきい値イオン化質量分析法を用い、ホローカソードCF<sub>4</sub>直流プラズマ中でのCF<sub>3</sub>、

CF<sub>2</sub>ラジカルを測定し、陽光柱プラズマで得られた結果<sup>9)</sup>と比較を行ったので報告する。

### 2. 装置及び測定方法

Fig. 1に、本研究に使用した測定装置の概略図を示す。測定に使用した放電管は、管径3cm、長さ19.5cmのステンレス製円筒形陰極に、直径1mm、長さ1.5cmのタングステン製ピンアノードを、間隔22cmで二本取り付け付けたものを使用した。粒子種採取のためのエキストラクターは、直径8mm、長さ15cmのパイレックスガラス製で、その先端のオリフィスのホール径は200μmにし、管軸上(1.5cm)の粒子をサンプリングした。そして、質量分析計(QMS)にターボ分子ポンプを接続し差動排気を行った。これにより、放電管内と分析管内に圧力差を作り、オリフィスを通してプラズマ中のラジカルをイオン化室へ導き、質量分析器で検出した。また、オリフィスを通してプラズマ中から入射してくるイオンを除去するために、分析管と放電管の接合部にマグネット(400G)を設置した。実験は毎回、O<sub>2</sub>、Ar放電で放電管をクリーニングしてから測定を行った。電子ビームエネルギーE<sub>ef</sub>は、Arのイオン化しきい値(15.75eV)を用いて校正された。

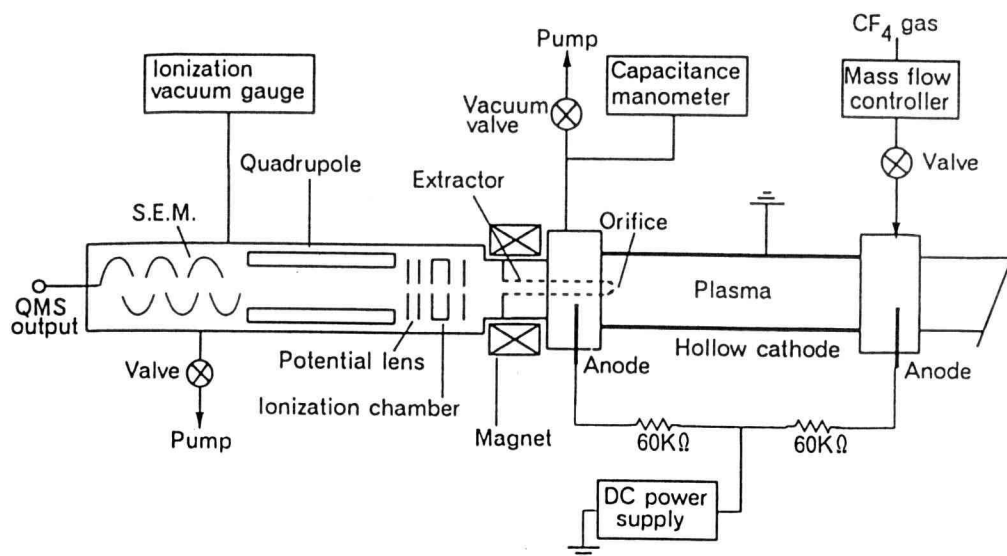


Fig.1. Schematic diagram of experimental arrangements.

測定は放電電流によるホローカソードの熱の問題が生じない (350K以下) 電流領域 (20mA~50mA) で行い、 $CF_4$ ガス圧力は0.2Torrから0.6Torrまで変化させた。 $CF_4$ ガス流量はマスフローコントローラーを用い10 sccm一定とした。

### 3. 実験結果と考察

Fig. 2, 3は、QMSイオンソースで用いた電子ビームエネルギー $E_e$ の関数とした $CF_3^+$  ( $m/e=69$ )、 $CF_2^+$  ( $m/e=50$ )に対するQMS出力の片対数表示を示している。しきい値イオン化質量分析法は、親分子とラジカルの電子衝突電離におけるしきい値エネルギーの数eVの差を利用して、ラジカル量を測定するものである。放電がoffの場合、 $CF_4$ の電子衝突電離が、それぞれの解離イオン化しきい値 $E_3=16.3\text{eV}$  ( $CF_4 \rightarrow CF_3^+$ )、 $E_2=21.0\text{eV}$  ( $CF_4 \rightarrow CF_2^+$ )以上のエネルギーでフラグメントイオン $CF_3^+$ 、 $CF_2^+$ を生じる。Fig. 2, 3ともに、放電off (closed circle)で得られたデータは、しきい値 $E_3$ 、 $E_2$ 以下でそれぞれ残留信号が検出された。多分これは、不純ガスの解離によるものと思われる。また放電on (open circle)で得られたデータは、 $CF_4$ の解離イオン化におけるしきい値 ( $E_3$ ,  $E_2$ )以下のエネルギー領域でhumpを持つ。このhumpは、プラズマで生成された $CF_3$ 、 $CF_2$ ラジカルの電子衝突電離に起因している。さらにラジカル電離のしきい値は $E_3'=10.4\text{eV}$  ( $CF_3 \rightarrow CF_3^+$ )、 $E_2'=12.0\text{eV}$  ( $CF_2 \rightarrow CF_2^+$ )である。しきい値イオン化法において、四重極型質量分析計の出力はラジカル量に比例し、式(1)のように示される<sup>9)</sup>。

$$I_{QMS} = \alpha \beta I_e \cdot \sigma_{CF_x}(E_e) [CF_x] \quad (1)$$

ここで、 $[CF_x]$ はプラズマ中の $CF_x$ 密度、 $\alpha$ はオリフィスの真空コンダクタンス、 $\beta$ はQMSの感度、 $I_e$ は電子ビーム電流、 $\sigma_{CF_x}(E_e)$ は電子ビームエネルギーの関数とした $CF_x \rightarrow CF_x^+$ の解離イオン化電離断面積である。 $\alpha \beta I_e = A$ とおくと次式のように変形できる。

$$\frac{-\Delta I_{QMS}}{\Delta E_e} = A [CF_x] \frac{\Delta \sigma_{CF_x}(E_e)}{\Delta E_e} \quad (2)$$

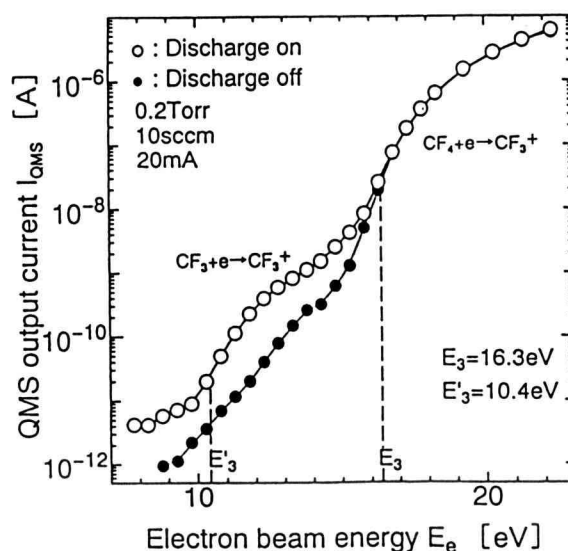


Fig.2. Quadrupole mass spectrometer output current for  $CF_3^+$  ( $m/e=69$ ) as a function of electron beam energy, with the discharge on (open circles) and the discharge off (closed circles). The vertical axis was a semilogarithmic scale.

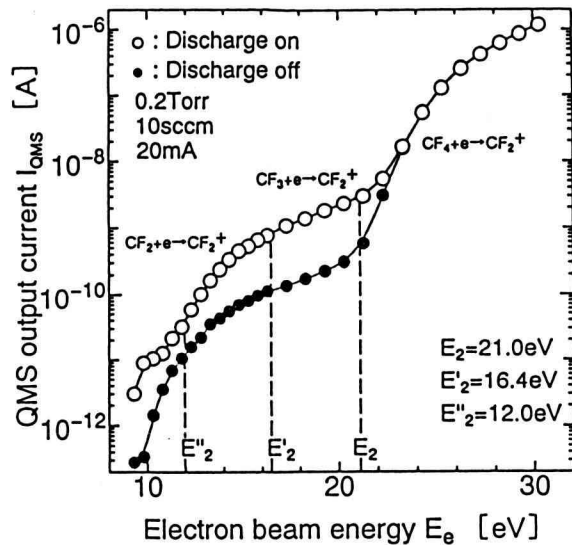


Fig.3 Quadrupole mass spectrometer output current for CF<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/e=50) as a function of electron beam energy, with the discharge on (open circles) and the discharge off (closed circles). The vertical axis was a semilogarithmic scale.

ここで、親ガスCF<sub>4</sub>の密度は状態方程式から[CF<sub>4</sub>] =  $6.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (0.2Torr, 320K)となる。式(2)に、[CF<sub>4</sub>]とFig. 2、3のE<sub>3</sub>, E<sub>2</sub>以上をリニアスケールにプロットした傾き  $\Delta I_{\text{QMS}} / \Delta E$ と、それに対応する解離イオン化電離断面の電子エネルギー依存性のデータの傾き  $\Delta \sigma_{\text{CF}_x}(E) / \Delta E$ をそれぞれ代入することにより、定数Aを決定することができる。この得られた定数Aを使用しFig. 2 のE<sub>3</sub>'-E<sub>3</sub>、及びFig. 3 のE<sub>2</sub>''-E<sub>2</sub>間の放電onから放電offを引いた出力電流とCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカル電離のイオン化断面<sup>10,11)</sup>をそれぞれ用いて式(2)からCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカルの密度を決定した。

Fig. 4はCF<sub>4</sub>圧力0.2TorrのときCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカル密度の放電電流依存性を示す。CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカル密度は放電電流と共に直線的に増加し、CF<sub>3</sub>ラジカル密度はCF<sub>2</sub>ラジカル密度より約2倍大きい。これは電流と共に電子は増加し、また親ガスCF<sub>4</sub>からの電子衝突解離電圧がCF<sub>2</sub> (15eV) よりCF<sub>3</sub> (12.5eV)の方が低いことによる。

Fig. 5は放電電流20mAのときCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ラジカル密度のCF<sub>4</sub>圧力依存性を示す。CF<sub>3</sub>ラジカル密度は圧力とともに増加していく傾向を示すのに対し、CF<sub>2</sub>ラジカル密度は0.3Torrでピークを持ち、その後減少していく傾向を示した。圧力が低いとき、CF<sub>2</sub>ラジカルはプラズマの気相中で生成され、拡散により管壁で再結合し損失する。圧力が高くなつてCF<sub>x</sub> (x=1~3) ラジカルよりも圧倒的に密度が高い、親ガスCF<sub>4</sub> (ラジカル密度の10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>倍)と気相中で、式(3.1)~(3.4)に示す反応割合の増加が考えられる。

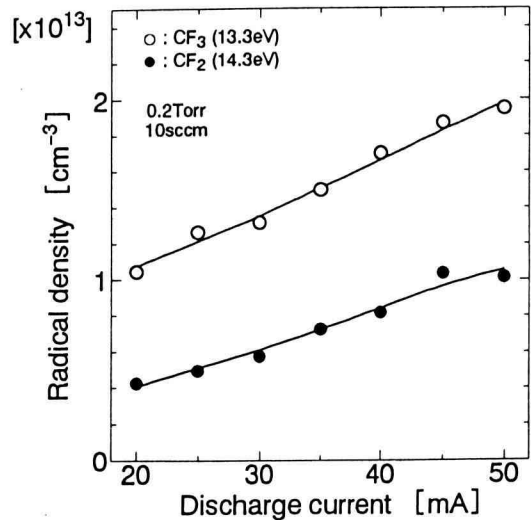
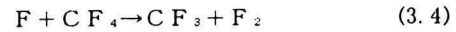
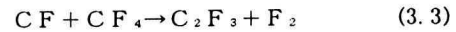


Fig.4. Discharge current dependence of CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> radical densities in a HCD CF<sub>4</sub> plasma.



そこで再結合で生成されるF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>のQMS信号を測定した結果、CF<sub>4</sub>圧力とともにいずれも増加した。このことから、CF<sub>2</sub>ラジカルが圧力の増加とともに減少するのは、式(3.2)の再結合過程によるものと考えられる。これに対してCF<sub>3</sub>ラジカルが増加するのは、プラズマ中ではFラジカルの量がかなり多く、気相中で式(3.1)の再

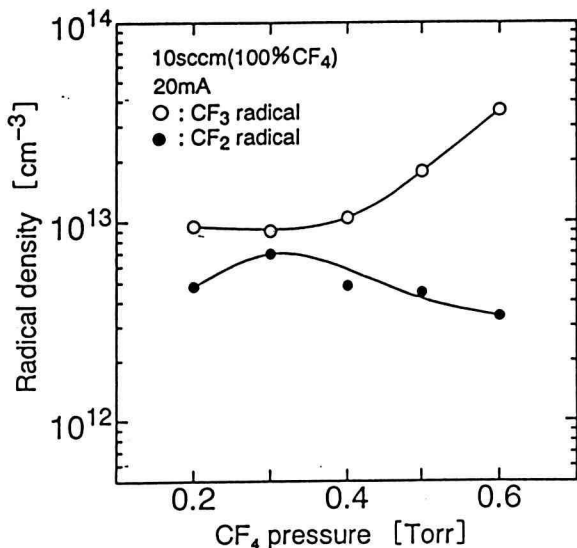


Fig.5. CF<sub>4</sub> pressure dependence of CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> radical densities in a HCD CF<sub>4</sub> plasma.

結合過程よりも式(3.4)の再結合過程の割合が大きくなるためと考えられる。

ホローカソード直流放電で得られたラジカル密度と以前に報告した陽光柱直流グロー放電中で得られたもの<sup>9)</sup>と比較すると、 $CF_3$ 、 $CF_2$ ラジカル密度とも3~4倍増加する。また測定条件、チャンバーなど異なるため、rf放電でのデータと比較することは困難であるが、rf放電のもの<sup>6)</sup>よりラジカル密度は3~4倍増加している。

#### 4. あとがき

ホローカソード放電を利用することにより、ラジカルリッチなプラズマを生成できることがわかった。これにより、ホローカソードプラズマはラジカルの生成源として有用であり、そしてプラズマエッチングとしても役立つものと思われる。さらに、ホローカソード放電では、高いエネルギー電子を多く含むため、イオンも豊富であることから等方性エッチングだけでなく、異方性エッチングにも適用できる可能性があると考えられる。

終りに実験に従事した当研究室の平成8, 9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) Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L353.
- 7) T. Nakano and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2919.
- 8) A.S.Brodin and Yu.M.Kagan: Sov.Phys.Tech. **11**(1966) 131.
- 9) H.Fujioka, M.Murakami, M.Goto and T.Arai: Proc.3rd. APCPST(1996)197.
- 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.