

# CF<sub>4</sub> プラズマにおける CF<sub>2</sub> ラジカルに及ぼす壁温度加熱の影響

愛敬 仁<sup>1</sup>・後藤 みき<sup>2</sup>・荒井 俊彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>博士前期課程電気工学専攻

<sup>2</sup>電気電子工学科

## Influence of Wall Heating on CF<sub>2</sub> Radical in CF<sub>4</sub> Plasma

Satoshi AIKYO<sup>1</sup>, Miki GOTO<sup>2</sup> and Toshihiko ARAI<sup>2</sup>

### Abstract

The behavior of CF<sub>2</sub> radicals was studied as a function of the temperature of the wall of the cylindrical cathode in dc-pulsed CF<sub>4</sub> hollow cathode discharge plasma. Laser-induced fluorescence was used to examine the temporal behavior and radial distribution of CF<sub>2</sub> radical density. The CF<sub>2</sub> radical density increased about six times of magnitude by changing the wall temperature between 22°C and 100°C. The surface loss probability for CF<sub>2</sub> radicals was estimated from the radial distribution of the CF<sub>2</sub> radical density in the active plasma. The results show that the increase of the CF<sub>2</sub> radical density in the heated wall can be interpreted as a decrease in the surface loss probability of CF<sub>2</sub> radicals.

Key Words: etching plasma, CF<sub>2</sub> radical wall temperature, surface process

## 1. まえがき

エッチングおよび薄膜形成プロセスには微細化と集積化の追求のほかに、コスト面から高速化と大口径化 (12 インチ) に対応した技術が望まれている。このようなプロセスを実現するために高密度プロセスが必要となり、プラズマ源として電子サイクロトロン共鳴プラズマ (ECR)、誘導結合プラズマ (ICP) などが用いられている。ところが、SiO<sub>2</sub>/Si のエッチング選択比が低いなどの問題がある。このエッチング選択比が低下する理由はフルオロカーボンプラズマ中で F 原子あるいはイオンの増大と CF<sub>x</sub> (x=1~3) ラジカル(重合膜の前駆物) の不足とされている。高選択比を得る一つの方法として壁温度加熱によるラジカル制御技術が開発されている<sup>1)</sup>。この壁温度加熱では、CF<sub>x</sub> ラジカルが増加し、F 原子が一定となり、CF<sub>x</sub>/F 密度比を大きくでき、高選択比を得ることが出来る。しかし、壁温度効果で CF<sub>x</sub> ラジカル密度が増加する機構はまだ十分に理解されていない。

本研究では放電電流による壁への加熱をなくすため、電流パルスを用い、壁温度を変化させたときの CF<sub>4</sub> プラズマ中の CF<sub>2</sub> ラジカル密度の径方向分布を測定した。その径方向分布からラジカルの表面損失係数を決定し、壁温度加熱による CF<sub>2</sub> ラジカル密度増加の機構を検討したので報告する。

## 2. 実験装置及び測定方法

Fig. 1 はホローカソード放電管と LIF によるラジカル測定系の概略図を示す。放電管は内径 3cm、長さ 20cm のステンレス製円筒陰極と両端のタングステン製のピン陽極からなるホローカソード放電管を使用した。CF<sub>4</sub> ガスの流量はマスフローコントローラーを用い、20sccm 一定に制御し、放電管内の圧力はキャパシタンスマンオメータで測定した。放電の励起には、パルス幅 0.5ms、繰り返し周波数 10Hz、立ち下がり時間 1μs の方形波パルスを用いた。CF<sub>2</sub> ラジカル密度は波長 261.7nm のレーザー光で励起し、

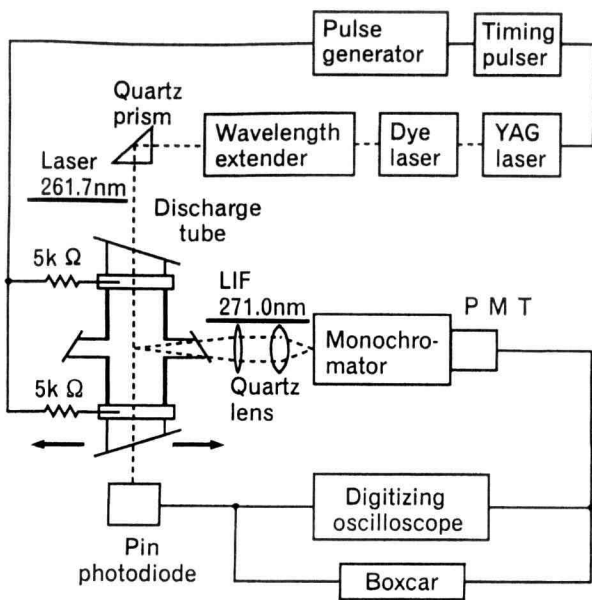


Fig.1 Hollow cathode discharge tube and schematic diagram of experimental arrangement.

271.0nm の蛍光をモノクロメータ、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。 $CF_2$  ラジカル密度の径方向分布は、放電管を径方向へ水平に移動させることにより測定した。ホロ

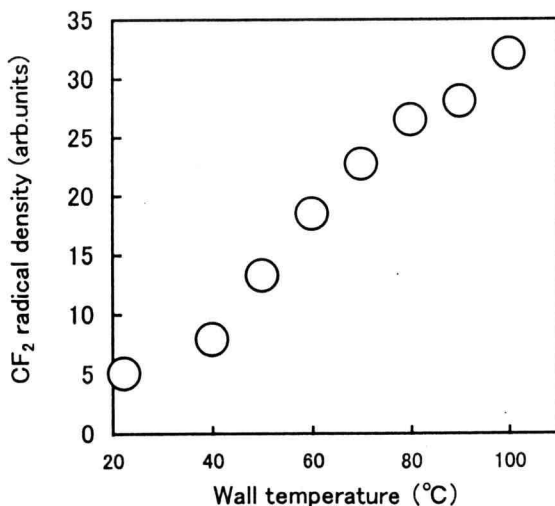


Fig.2  $CF_2$  radical density on the tube axis as a function of tube wall temperature at  $CF_4$  pressure of 0.2Torr, flow rate of 20sccm, and discharge current of 300mA.

ーカソード壁の温度はカソード全体をオープンに入れ、オープン温度を変化させることにより制御した。

### 3. 実験結果

#### 【3.1 $CF_2$ ラジカル密度の壁温度依存性】

Fig.2 は  $CF_4$  0.2Torr、放電電流 300mA のとき、管軸上の  $CF_2$  ラジカル密度と壁温度との関係を示す。 $CF_2$  ラジカル密度は壁温度とともにほぼ直線的に増加した。このようにラジカル密度は壁温度を 22°C から 100°C まで変化させることで約 6 倍増加した。F 原子密度に及ぼす壁温度の影響を調べるため、F703.7nm 線の発光強度を測定した。F 発光強度 ( $\propto F$  原子密度) は壁温度が変化してもほぼ一定であった。

#### 【3.2 $CF_2$ ラジカルの寿命】

壁加熱でラジカル増加の理由を調べるため、アフターグロープラズマを用いて  $CF_2$  ラジカルの寿命を測定した。放電遮断後ラジカルの表面損失が減少すればラジカルの寿命は長くなることが予想される。Fig.3 は 22°C と 100°C のときのアフタ

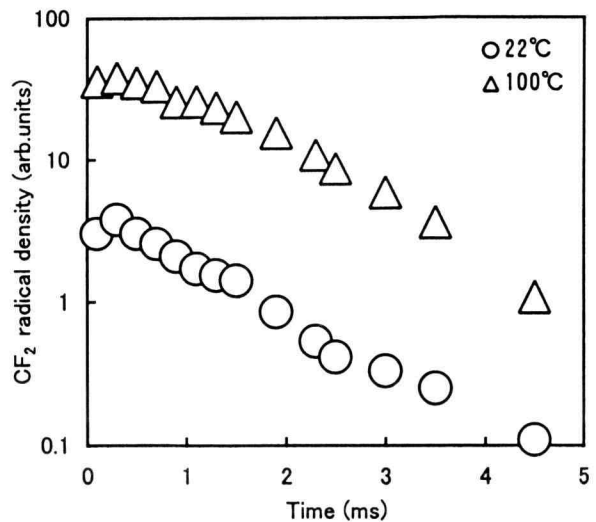


Fig.3 Decay of  $CF_2$  radical density on the tube axis for the wall temperature 22°C and 100°C. The  $CF_4$  pressure, the flow rate, and the discharge current are 0.2Torr, 20sccm and 300mA, respectively.

ーグローでの管軸上の CF<sub>2</sub> ラジカル密度減衰を示す。減衰曲線は直線で示され、single-exponential 関数で与えられる。Booth 等は、CF<sub>2</sub> ラジカル密度の減衰曲線が single-exponential 関数に近似できることから CF<sub>2</sub> ラジカルの主要な損失過程は壁への拡散によることを示している<sup>2)</sup>。CF<sub>2</sub> ラジカル密度の寿命は 22°C のとき 1.2ms で壁温度が 100°C と高くなってもほとんど同じ値であった。壁温度が変化しても寿命は一定であるのでアフターグローでの表面損失から壁加熱によるラジカル密度の増加を説明することは困難である。

### 【3.3 CF<sub>2</sub> ラジカル密度の径方向分布】

プラズマ状態では、イオン衝撃のもとで壁での表面損失はアフターグローとは異なる可能性がある。放電プラズマ状態での CF<sub>2</sub> ラジカル密度の径方向分布からラジカルの表面損失係数  $\alpha$  を

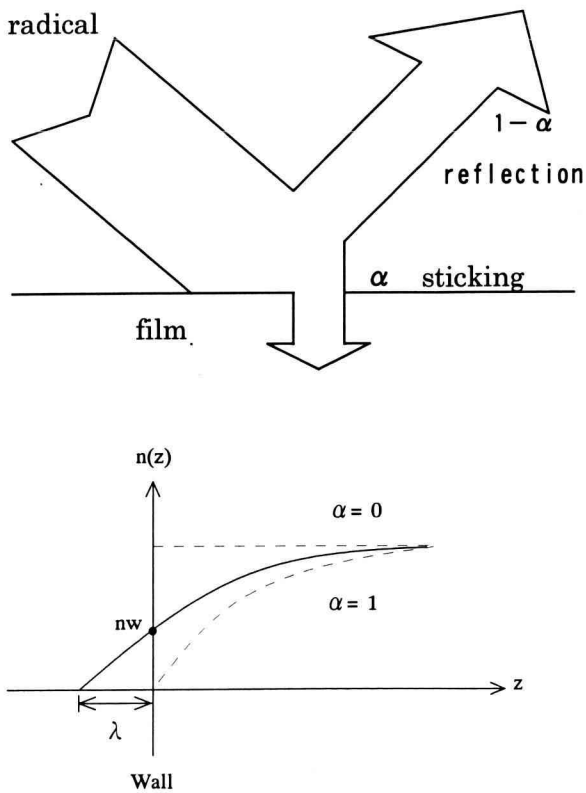


Fig.4 Definitions of effective surface reaction probabilities and density profiles at the wall for different values of surface loss probability  $\alpha$ .

決定した。Fig.4 はラジカルの壁での表面損失とラジカル密度の径方向分布の概念図を示す。壁での境界条件を用いて CF<sub>2</sub> ラジカル密度に対する  $\alpha$  は次式の関係から算出することができる<sup>3)</sup>。

$$\lambda = 2D(2 - \alpha) / v\alpha \quad (1)$$

ここで  $\lambda$  は壁から外捜した距離、 $D$  は CF<sub>2</sub> ラジカルの拡散係数、 $v$  は CF<sub>2</sub> ラジカルの熱運動平均速度である。

Fig.5 は Fig.3 と同じ条件でプラズマ中での壁温度 22°C と 100°C のときの CF<sub>2</sub> ラジカル密度の径方向分布を示す。CF<sub>2</sub> ラジカル密度は管軸から約 0.6cm の距離でピークを持つ。CF<sub>2</sub> ラジカル密度はこのピーク値で 1 に規格化した。壁温度が高くなると径方向分布は平坦な形状に近づく。 $\lambda$  は Fig.5 の径方向分布で壁から外捜した距離より求めた。 $\lambda$  は壁温度 22°C で 0.5cm、100°C で 2.5cm に変化した。CF<sub>2</sub> ラジカルの熱運動平均速度  $v$  は次式で与えられる。

$$v = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $m$  は CF<sub>2</sub> ラジカルの質量、 $T$  はガス温度である。式 (2) から CF<sub>2</sub> ラジカルの熱運動速度は壁温度から算出し、295K

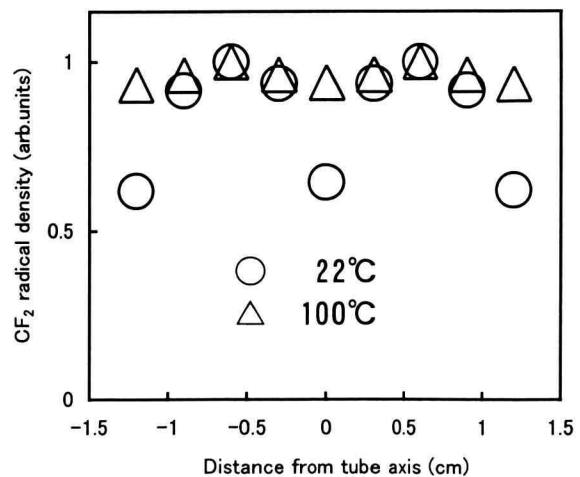


Fig.5 Radial profiles of CF<sub>2</sub> radical density in active plasma obtained under the same conditions as Fig.3.

(22°C) と 373K (100°C) に対してそれぞれ  $v$  は  $3.54 \times 10^4 \text{cm s}^{-1}$  と  $3.97 \times 10^4 \text{cm s}^{-1}$  の値となる。CF<sub>4</sub> 中の CF<sub>2</sub> ラジカルの拡散係数  $D$  の値は 300K で  $65 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  の値<sup>4)</sup> を用い、CF<sub>4</sub> 0.2 Torr、295K で  $D$  は  $325 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  に相当する。拡散係数は  $T^{3/2}$  に依存する<sup>5)</sup>。373K での  $D$  は  $455 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  となる。 $\lambda$ 、 $v$ 、 $D$  の値を式 (1) 代入して CF<sub>2</sub> ラジカルの表面損失係数  $\alpha$  を見積もった。その結果、壁温度 22°C と 100°C に対してそれぞれ 0.07、0.02 の値が得られた。このようにプラズマ状態で壁温度を上げると表面損失係数が小さくなることがわかった。

#### 4. 考察

ホローカソード CF<sub>4</sub> プラズマで壁を加熱すると CF<sub>2</sub> ラジカルが増加する。そこで、CF<sub>2</sub> ラジカル密度  $n$  の時間変化は次式で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = k_e n_e [\text{CF}_4] - k_s n \quad (3)$$

ここで右辺の第一項は発生項で  $k_e$  はレート係数、 $n_e$  は電子密度、 $[\text{CF}_4]$  は CF<sub>4</sub> 密度、右辺の第二項は損失項で、 $k_s$  は表面損失のレート係数である。定常状態で式 (3) は次式となる。

$$n = k_e n_e [\text{CF}_4] / k_s \quad (4)$$

ガス圧、放電電流一定としたとき式 (4) の  $k_e n_e [\text{CF}_4]$  は一定とみなされる。壁が加熱されると CF<sub>2</sub> ラジカルの表面損失係数  $\alpha$  が小さくなることにより、 $k_s$  は減少する。これが CF<sub>2</sub> ラジカル密度を増加させる原因の一つであると考えられる。

#### 5. まとめ

チャンバーを壁温度加熱したときに生じる CF<sub>2</sub> ラジカルの増加は放電プラズマ中の表面損失係数の減少を考慮することによって説明されることが、CF<sub>2</sub> ラジカル密度の径方向分布の測定から示された。

終わりに実験に従事した当研究室の平成 11, 12 年度卒業研究生の諸君に対して感謝の意を表する。

#### 参考文献

- [1] S. Ito, K. Nakamura and H. Sugai : Jpn.J.Appl.Phys. 33(1994)L1261.
- [2] J.P. Booth, G. Hancock, N.D. Perry and M.J. Toogood : J.Appl.Phys.66(1989)5251.
- [3] P.J. Chantry : J.Appl.Phys. 62(1987)1141.
- [4] T.Arai, M.Goto, Y.Asoh, D.Takayama and T.Shimizu : Jpn.J.Appl.Phys. 32(1993)L353.
- [5] A.von Engel: *Ionized Gases*. Oxford Press, 1965.