

フルオロカーボンフィルムの分析

高田昇治、
名古屋大学工学部・工学研究科

Analysis of fluorocarbon films

Noriharu TAKADA
School of Engineering, Nagoya University

半導体のドライエッチングプロセスに用いられるフルオロカーボンプラズマは、真空容器壁等に絶縁性の堆積膜を生成する。この堆積膜の表面状態に依存したラジカルの生成・消滅がエッチング特性に影響を与えることが問題となっている。すなわち、フルオロカーボンプラズマを用いたエッチングは、表面反応の微妙なバランスの上に成り立っており、プラズマ中における CF_x ラジカルの密度制御は表面反応制御に不可欠である。従って、表面反応におけるラジカルの生成・消滅などの複合的な効果を調べるために表面生成物の組成や化学構造を明らかにし、表面反応のメカニズムを解明することは極めて重要である。前回の本研究会では、ヘリコン波励起型プラズマ発生装置を用いて生成した堆積膜に対して電子衝突イオン化質量分析法(EI-MS(Electron Impact Ionization-Mass Spectroscopy))及びフーリエ変換赤外分光法(FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy))の分析結果を示し、堆積膜に含まれる構成分子ユニットなどを明らかにした¹⁾。今回、堆積膜中に存在する分子の質量数を求めるために負イオン化学イオン化質量分析法(CI-MS(Chmical Ionization-Mass Spectroscopy))による分析を試みた。また、膜を構成している元素および分子の含有量の分析をX線光電子分光法(XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy))にて行い、これまでの分析結果と照らし合わせて、膜全体の分子構造について検討した²⁾。本報告では、これらの分析結果とともに分析手法の問題点などについても報告する。

分析試料は、図1に示したヘリコン波励起型プラズマ発生装置を用いて生成した。真空容器は、直径10cmのピアレックス管で連結された二つの角形ステンレス製容器とヘリカルアンテナ部から構成されている。真空容器は、予備排気として 10^{-6} Torr までターボ分子ポンプで真空排気された。プラズマは、直径3cmのガラス管に巻かれたヘリカルアンテナに 5Hz (on:20ms, off:180ms) 13.56MHz の高周波を整合器を介して印加することにより生成された。また、プラズマは、軸方向に 1kG の外部磁場を与えることにより直径3cmに制御されている。詳細な装置の概略については文献[3]に記述されている。放電ガスには高C/F比で高選択エッチングが期待できる C_4F_8 を流量 1.6cm^3 、ガス圧力 10mTorr まで導入した。低いエッチング選択比を有するフッ素を除去するために H_2 を添加し

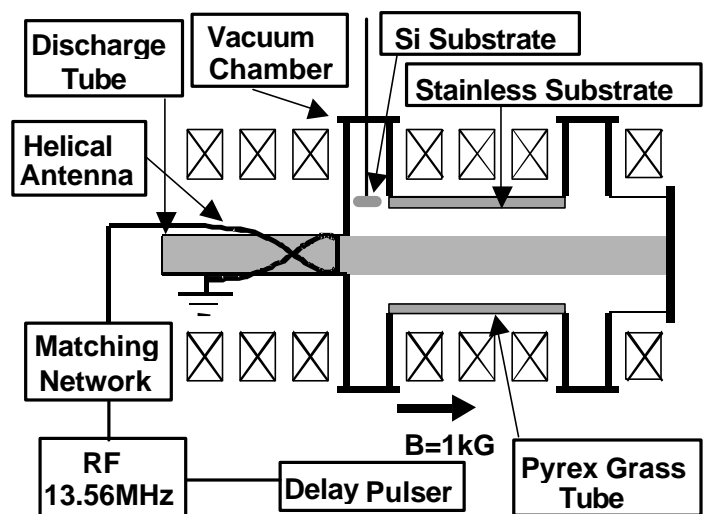


図1 . プラズマ発生装置の概略図

表 1 試料の成膜条件

試料 Number	放電ガス	放電電力	ガス圧力
1	C ₄ F ₈	500W	10mTorr
2	C ₄ F ₈ + H ₂	500W	16.7mTorr

た場合としない場合についてそれぞれ成膜を行い、内壁に設置したステンレスおよび Si 基板上の堆積膜を試料として使用した。本研究では表 1 に示した二つの放電条件で作成した堆積膜について分析を行い、比較検討を行った。

まず質量分析法により試料の分子質量数を求めることを試みた。本分析では、作成した薄膜状の試料を粉状に整形して測定用試料とした。質量分析には、磁場と静電場から成る二重収束型の質量分析器 (JMS - 700 型, JEOL) を用いた。イオン化は、よりソフトなイオン化法として近年ではマトリクスアシストを用いた手法が行われている。しかしながら、本試料は、疎水性が強く、試料が溶ける溶媒も見つけることができなかつたので、古典的な Thermal Desorption を利用した CI-MS により分析を行った。イオン化エネルギーは 250eV とし、試薬として用いたイソブタンをイオン化室に導入して、負イオン生成のために必要な熱化した電子を生成した。試料の導入および加熱は、専用の加熱可能なプローブを用いて行い、熱解離を抑えるために 128 /min で温度上昇させて、約 450 の温度まで測定した。一般に、負イオン化学イオン化法では、次式で示した共鳴電子捕獲 あるいは解離性共鳴電子捕獲 により負イオンが生成される^{4,5)}。

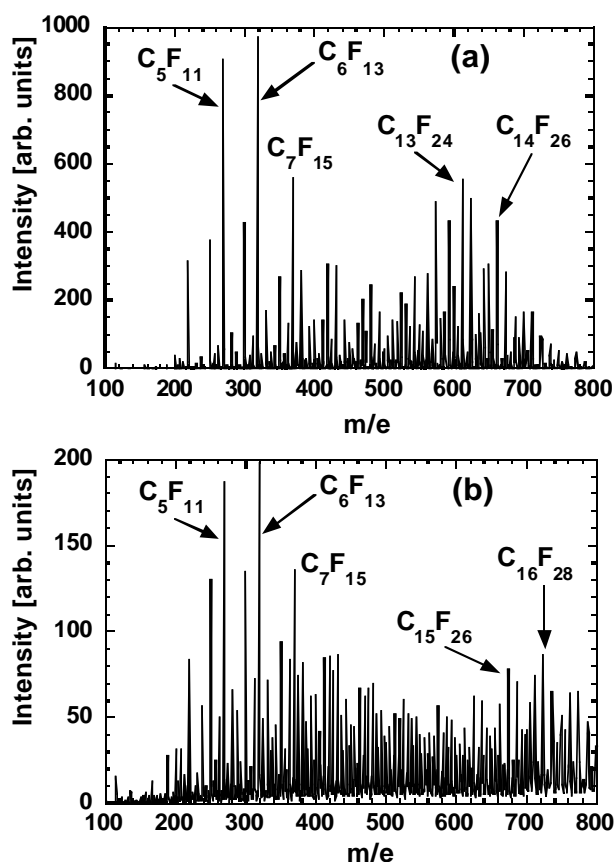
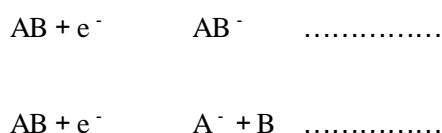


図 2 (a)では、本試料とよく似た分子構造を持っていると思われることから、参照化合物として用いた

図 2 . CI-MS 質量分析結果 (a)PFK, (b)試料 1

Perfluorokerosene (PFK) の測定スペクトルを示した。PFK は、分子構造が直鎖や枝分かれをした質量数の異なる分子が混在しているが、その主な分子構造はテフロンと同様な CF₃(CF₂)_nCF₃(n=16 - 18)の形をしており、主な分子質量数のピークが約 1000 に有している。図 2 (a)のスペクトルでは、二つのピークが約 350 と 650 に観測された。この二つのピークの質量数の和が約 1000 となり、最も支配的な分子質量数を示していると考えられる。即ち、イオン室では、式 の解離性電子捕獲反応により図中の二つのピークの質量数に一致した負イオンと中性粒子が相補に解離をして生成されていると考えられる。図 2 (b)には、試料 1 に対する測定結果を示した。この図は、プローブ温度を室温から上昇させて 70 - 100 において信号が現れ始めた時のスペクトルである。図 2 (a)と同様に大きな二つのピークが存在することがわかる。低質量数側のピークは PFK のスペクトルと同じであるが、高質量数側のピークが PFK に比

べて質量数で 100 程度高くなっていることから、図 2 (b)の分子質量数は 1100 程度にピークを持っていると推測することができる。また、得られたスペクトル線の質量数の値は、概ね F と C とからなる分子として同定することが出来た。その結果、親分子の F/C 比を求めると約 2 となることがわかった。更に、加熱温度を約 100 から上昇させると信号強度は更に強くなり、図 2 のようなピークを有するスペクトルとして観測されることはなかった。有機フッ素化合物の一般的な物性として、直鎖の炭化水素などと同様に分子中の炭素数に比例してその沸点及び融点が高くなることが知られている⁶⁾。よって、図 2 (b)より同定された分子質量数 $m/e \sim 1100$ は、試料 1 に含まれる分子の中で最も軽い分子であると考えられる。即ち、試料 1 は、概ね質量数 1100 以上の分子が混在する物質であると推測できる。

一方、試料 2 は、プローブの加熱温度を 450 まで上昇させて測定を行ったが、得られる信号はほとんどなかった。上述した有機フッ素化合物の一般的な物性を考慮すると、試料 1 と比べてかなり高分子であると考えられる。そこで、EI-MS を行ったところ、フラグメンテーションによる信号と思われる極めて小さな信号が得られた。この信号を拡大して解析した結果を図 3 に示した。この図からは、水素を添加しない場合に支配的な分子種である CF_3 および C_3F_5 等に加えて、これらの分子中の F が H に置換された CF_2H および $C_3F_3H_2$ 等の分子を確認することができる。従って、試料 2 には、 CF_2 、 CFH および CH_2 がユニットとして構成されている分子が存在すると推測することができる。

次に、XPS による分析を試みた。これまでに、フルオロカーボンフィルムの XPS による分析結果については数多く報告されており、フルオロカーボンガスに水素添加がある場合とない場合には、 $C-CF_x$ および CF_2 がそれぞれ支配的な構成分子になることがよく知られている⁷⁻⁸⁾。今回の試料 1 及び 2 に対する測定結果でも図 4 (a)

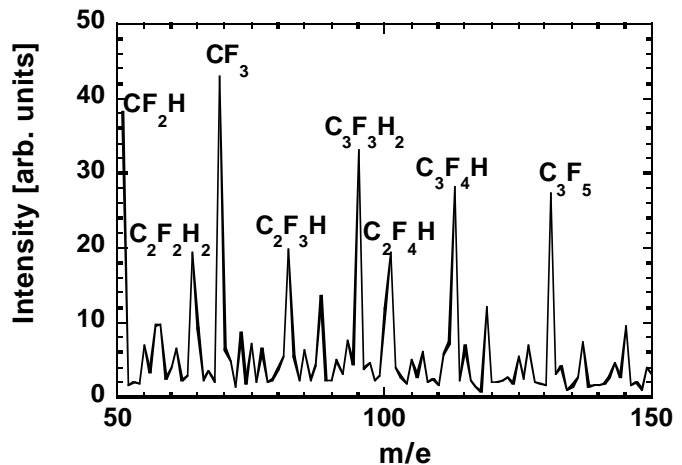


図 3 . 試料 2 に対する EI-MS 測定結果

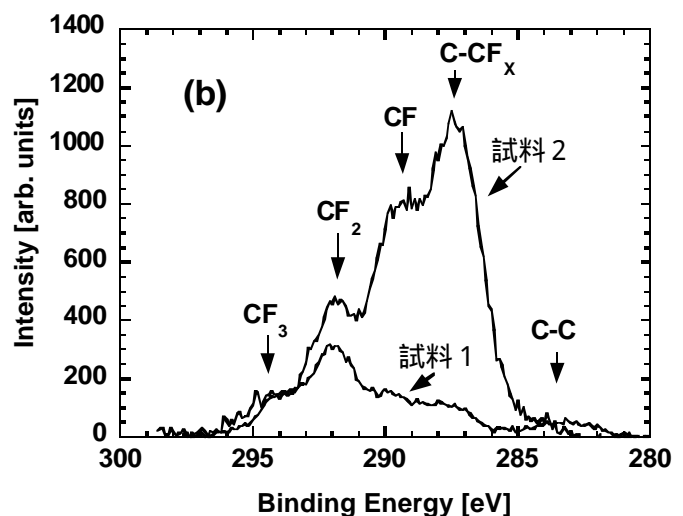
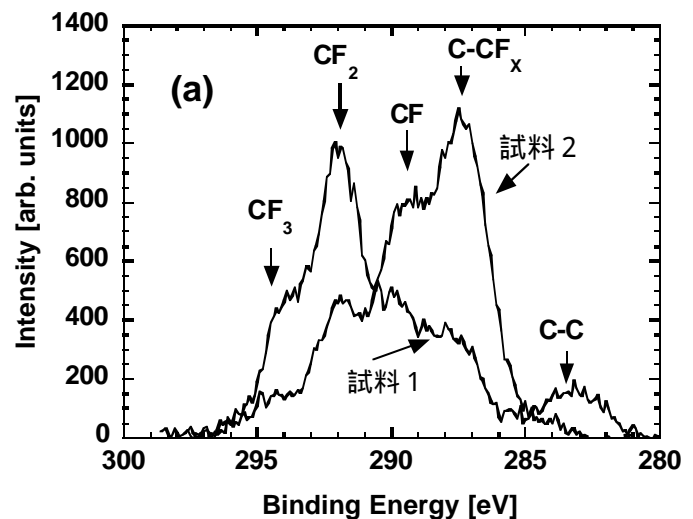


図 4 . XPS による測定結果 (a)試料の測定結果 (b)単位時間単位面積あたりの C 原子堆積量の比較

表 2 . 図 4 (b)導出のための試料に関するデータ

A	B	C	D	E	F
試料	Density (kg/m ³)	Deposition Rate (nm/hour)	Mass Concentration (wt%)	C Atom number/cm ² /s	比
1	5800 ± 2000	60	36	1.7+E14	0.3
2	1850 ± 300	500	48.2	6.2+E14	1

に示すように同様な傾向が得られた。しかしながら、C1sのスペクトルから試料1及び2のF/C rateを求めるとそれぞれ1.5および0.8程度となった。試料1では、前述のMSの結果(F/C=2)より低くなっていることから、F/C=2程度のオリゴマーとF/C 1.5のポリマーが混在しているのではないと思われる。また、水素を添加した試料2では、更に膜の炭素化が進行しているのがわかる。そこで、図4(a)に示した二つのグラフを利用して、単位時間、単位面積あたりに堆積する炭素原子量で試料1および2を比較することにした。表2に、グラフ修正用のデータを示した。表には、膜の密度、膜の堆積率、XPSによる膜中の炭素原子含有量が示されている。膜の密度は、試料2が試料1の1/3程度であることがわかった。また、膜の堆積率は逆に試料2の方が8倍ほど速くなっていることもわかった。最終的に、試料1及び2の炭素原子の堆積率は、それぞれ 1.7×10^{14} 個/cm²/s および 6.2×10^{14} 個/cm²/s となった。この二つの値の比を利用して図4(a)のグラフの積分値を修正したのが図4(b)である。この図を見て試料1と2を比較すると、CF₃とCF₂の量は同程度であるが、試料2のCFおよびC-CF_xの結合が圧倒的に多くなっているのがわかる。従って、試料2では、単位時間、単位面積あたりの炭素原子の増加は、CFおよびC-CF_xの結合の増加に起因していることがわかった。しかしながら、どのような過程を経て膜として成長していくのかはわかっていない。添加した水素が気相中での重合や基板上での膜成長に重要な役割を果たしているのかもしれない。EI-MSの測定結果では、CF₂、CFHおよびCH₂がユニットとして構成された分子の存在を推測したが、XPSの測定では、水素に関する情報を得ることが困難であった。従って、試料2の膜中に存在する水素量に関する情報は極めて重要であると考えられる。そこで、CHNコーダーを用いて、膜中の水素量を求めることを試みた。測定には、ヤナコのMTC-6を用いて行った。検量線の導出のための試薬としてはAntipyrineを用いた。また、酸化銅などによるフッ素化合物専用の充填剤を用いた。更に、含有水素の少ない本試料では、試料に水分添加剤としてBaCl₂・2H₂Oを10mg程度混ぜて測定を行った。試料1および2に対して測定を行ったが、現在、分析結果を解析中であり、得られた結果の詳細についてはポスター発表にて報告する。なお、本研究を進めるに際して、名古屋大学化学測定機器センターの尾山技官ならびに名古屋大学工学部電気系技術室のメンバーに協力していただいたことを感謝致します。

参考文献

- 1) 高田昇治 他、平成11年度機器・分析技術研究会報告書、p103(1999).
- 2) 高田昇治 他、第45回応用物理学学関係連合講演会(春季)30p-C-11(2000).
- 3) C.Suzuki, K.Sasaki, and K.Kadota: J.Appl.Phys.: **82**, 5321 (1997).
- 4) M.S.B.Munson and F.H.Field: J. Am. Chem. Soc.: **88**, 2621(1966).
- 5) E.D.Pellizzari: Journal of Chromatography: **98**, 323(1974).
- 6) T. M. Reed III, *Fluorine Chemistry Vol. V*, (Ed. J. H. Simons, Academic Press, New York, 1964)p.133.
- 7) N.E.Capps, N.M.Mackie and E.R.Fisher: J. Appl. Phys.: **84**, 4736(1998).
- 8) K.Takahashi, M.Hori, M.Inayoshi and T. Goto: Jpn. J. Appl. Phys.: **35**, 3635(1996).