

CF_x ラジカルを生成するフルオロカーボン膜の化学結合

高 田 昇 治*

名古屋大学工学部・工学研究科技術部

はじめに

C₄F₈ や CF₄ のような放電ガスを用いたフルオロカーボンプラズマは、広くシリコン上の酸化シリコンのドライエッチングに用いられている。このフルオロカーボンプラズマ中では、真空容器壁などに絶縁性の膜が堆積し、堆積膜表面におけるラジカルの生成や消滅により、気相中のラジカル密度が変動して、エッチングのパフォーマンスを低下させることが問題となっている。従って、フルオロカーボンプラズマ中の堆積膜表面と気相との相互作用を理解することは重要である。これまでに、本研究において、フルオロカーボン堆積膜の組成や構成分子の質量数などの測定手法や測定結果について報告してきた。[1-2] 前回の報告では、堆積膜表面と気相との間でやり取りされる炭素フラックスの評価について報告した。[3] 今回の報告では、種々のフルオロカーボンプラズマ中において、CF_x ラジカルがより多く生成されるフルオロカーボン堆積膜の化学結合を調べることが目的としている。講演では、この評価を行うための分析技術について苦労した点を中心に報告する。

実験方法

試料の作成および分析

堆積膜のサンプルを生成するための実験装置に関する詳細は、文献[4]に記述されている。放電ガスには CF₄、CHF₃、C₄F₈ を用いた。プラズマ生成のための印加電力は 100W に固定をして、放電ガスへの水素添加量(0-70%)を変化させてプラズマ中心から約 4.5cm 離れたところに設置されたシリコン基板上にサンプルを作成した。生成された各サンプルに対して、XPS を用いて表面上の元素の含有量を評価した。また、得られた C1s のスペクトルを通常の波形分離手法を用いて分離し、含まれる各結合種の含有量を求めた。そして、その膜を構成している最も支配的な結合を明らかにした。図 1 には、C₄F₈ ガスを用いた場合の XPS の C1s スペクトル測定結果と波形分離結果を水素添加量の関数として示している。

ラジカル密度分布の測定

サンプルを作成したときと同じ放電条件で、レーザー誘起蛍光法(LIF)により気相中の CF₂ 及び CF ラジカルの絶対的な空間密度分布を測定した。LIF や絶対密度の較正法に関する詳細は文献[5]に述べられている。測定結果の一例として、C₄F₈ プラズマ中における CF₂ ラジカルの空間分布を図 2 に示した。得られた分布は、プラズマ中心部で最も密度が少なく、壁に近づくほど密度が高くなるホロー型であった。これは、CF₂ ラジカルが壁付近からプラズマ中心に向かって輸送されていることを意味している。

炭素フラックスの評価および考察

ラジカル密度の空間分布より気相中のラジカルフラックス () を下記の式より評価した。

$$= - D \cdot dn/dr$$

* 電子・情報技術系

ここで、Dは、拡散係数をあらわしている。また、 dn/dr は、密度分布の勾配から見積った。ラジカル密度は、全ての放電においてホロー型の分布を示した。従って、ラジカルのフラックスは、周辺部分から内向きに流れる、つまり堆積膜から出てくるフラックスを持っていた。そこで、 CF_2 と CF ラジカルのフラックスを加え合わせたフラックスを壁から脱離するフラックス (desorption flux) として評価した。実験に用いた全てのガス種に対する脱離フラックスの水素添加量依存性をまとめた。結果は、講演にて報告する。この結果からは、膜中の主な結合が CF_2 のときに最も脱離フラックスが多いことがわかった。また、膜中の主な結合種によって、脱離フラックス量を分類することができることもわかった。このほか、発表では、分析技術のノウハウについて詳細に報告する。

参考文献

- [1] 高田昇治 "フルオロカーボンプラズマによる堆積物の分析" 平成 11 年度機器分析研究会報告集 103, 1999.
- [2] 高田昇治 "フルオロカーボンフィルムの分析" 平成 12 年度機器分析研究会報告集 139, 2000.
- [3] 高田昇治 "反応性プラズマ中の表面-気相間でやり取りされる炭素フラックスを評価するための分析技術" 平成 14 年度東京大学総合技術研究会 7-75, 2000.
- [4] N.Takada, K.Shibagaki, K.Sasaki and K. Kadota, J. Vac. Sci. Technol. A 19 689 (2001).
- [5] C. Suzuki, K. Sasaki, and K. Kadota, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2222 (1998).

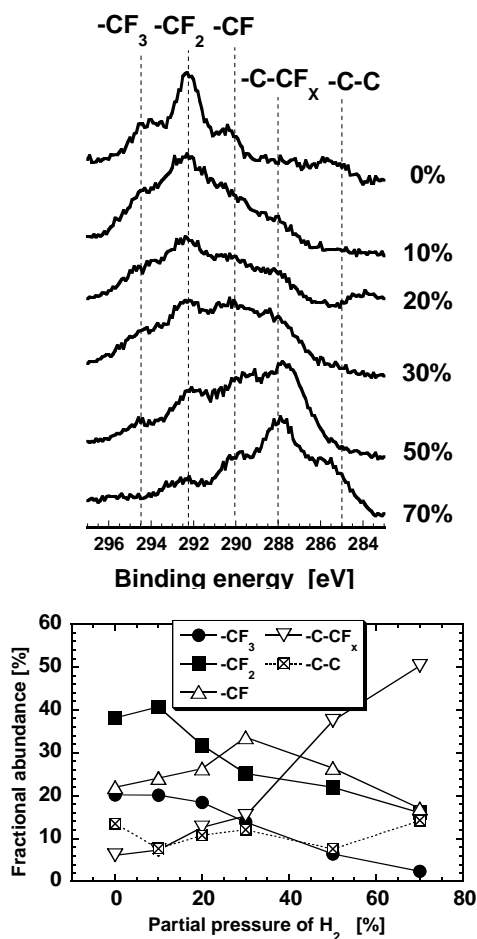


図1 XPSによる分析結果 (C_4F_8 の場合)

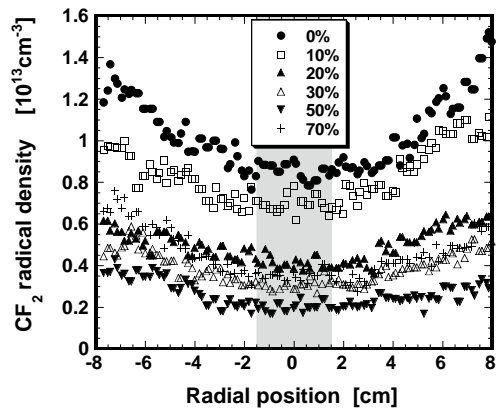


図2 LIFによる CF_2 ラジカルの空間分布 (C_4F_8 の場合)