

Ar/CF₄/H₂ プラズマ中における中性種・陽イオン種の分子成長

(九大院総理工) 玉井 裕二, 奥村 洋史, 古屋 謙治, 原田 明

1. 緒言

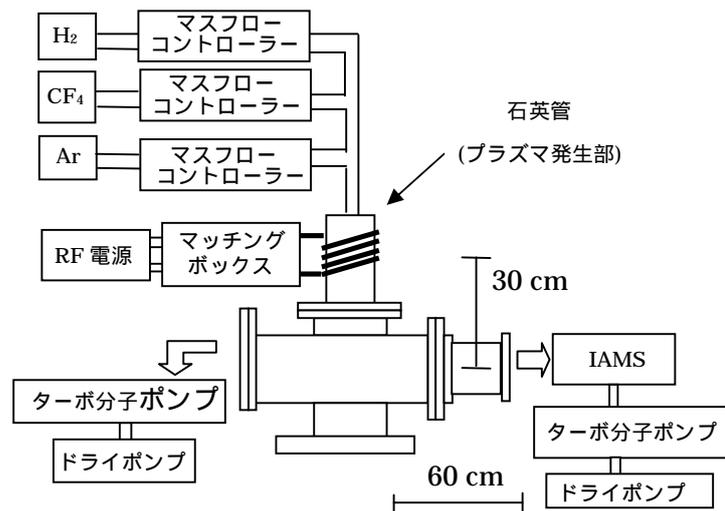
反応性プラズマによる Si ウェハの異方性エッチングは、半導体の微細加工に不可欠である。フルオロカーボンガスによるプラズマでは、エッチング側壁に保護膜が形成される事によって異方性エッチングが促進される。さらに、フルオロカーボンガスプラズマに水素ガスを導入する事により、保護膜の形成が促進される事も報告されている¹⁾。保護膜の前駆体はプラズマ中で成長した分子からできていると考えられているが、それらの生成機構に関してはほとんど知られていない。このことは気相中分子、特に中性化学種は分光学的手法において検出対象分子が限られている為、直接的な情報を得ることが困難であった事が原因である。プラズマ中に存在する様々な化学種の観測が可能になれば、プラズマの反応機構の解明のみならず、プラズマ条件を制御することにより様々な用途に合わせた新規材料開発が可能になると期待される。

これまでに我々は、全圧 1 Pa の条件で発生させた CF₄ プラズマの約 90 cm 下流において、質量数が 400 にせまる陽イオンや、中性分子が存在している事を発見してきた。本研究では、CF₄ ガスに水素ガスを導入し、成長した化学種への影響を調べた。

2. 実験方法

実験装置の概略図を図 1 に示す。

全圧 1 Pa のもと、Ar 及び CF₄, H₂ ガスを種々の分圧でチャンパーに導入し、13.56 MHz の RF 電源で 150 W の電力を供給して誘導結合プラズマを発生させた。プラズマ下流に存在する中性化学種に Li⁺ イオンを付着させ、中性化学種を解離させずに 1–410 amu の範囲で質量スペクトルを測定した。また、陽イオンを直接四重極質量分析器に導き、同様の範囲で質量スペクトルを測定した。導入した水素混合比は全体の 0–8 % とした。



気相中で起こる反応機構を考察する際に Gaussian03 プログラムを用いた。密度汎関数に B3LYP、基底関数系に 6-311+G(3df)を用いて、陽イオンと中性化学種の構造最適化を行った。得られた結果より反応熱を計算した。

3. 結果と考察

3-1. 中性化学種

水素混合比 8 % の条件におけるプラズマ下流で観測された中性化学種を表 1 に示す。ここで、4₈ の表記は C₄F₈ を示す。Ar/CF₄ プラズマ中では C_nF_{2n+2} (n = 1–7), C_nF_{2n} (n = 4–8) のような化学種が主に観測されていたが、水素ガスを導入することにより、新たに C_nF_{2n-2} (n = 3–8), C_nF_{2n-4} (n = 3–9) のような不飽和結合を多く有する化学種が新たに観測できた。加えて、C_nF_{2n+1}H (n = 1–7), C_nF_{2n-1}H

($n = 2-8$), $C_nF_{2n-3}H$ ($n = 4-9$), $C_nF_{2n-5}H$ ($n = 5-9$) のような H 原子により F 原子が置換された化学種も観測された。

不飽和結合を多く持つ化学種が生成した理由として、 H_2 ガス添加により生成した H ラジカルが関与した 2 つの反応が考えられる。1 つ目は $C_MF_N + H \rightarrow C_MF_{N-1} + HF$ のような、H ラジカルによる F 原子引き抜き反応である。2 つ目は、 $H + F \rightarrow HF$ の反応により気相中の F ラジカル濃度が減少する反応である。これにより、不飽和結合を持つ化学種の種分子への F 原子付加反応が阻害されたと考えられる。炭素数が 3, 4 の化学種において、1 つ目の式の反応熱はいずれの場合も発熱反応であった。2 つ目の式に関しては、現在計算中である。

F 原子が H 原子により置換された化学種が生成する反応機構に関しては、 $C_MF_N + H \rightarrow C_{M-1}F_{N-2} + CF_2H$ のように C, F 原子を同時に引き抜き、これが種分子となり成長している反応が考えられる。この反応式では、同時に不飽和結合を持つ化学種も生成されるので、不飽和結合を多く持つ化学種の生成を促進していると考えられる。反応熱は現在計算中である。

3-2. 陽イオン種

水素混合比 8 % の条件におけるプラズマ下流で観測された陽イオン種を表 2 に示す。中性化学種と同様に、Ar/CF₄ プラズマ下流で観測されなかった $C_nF_{2n-5}^+$ ($n = 5-9$) のような不飽和結合を多く持つ化学種が観測された。加えて、F 原子が H 原子により置き換わった化学種も同様に観測された。不飽和結合を多く持つ化学種が生成する反応機構に関しては、中性化学種同様 F 原子の引き抜き反応が考えられる。成長反応機構を考えた場合、Ar/CF₄ プラズマ中の $C_nF_{2n+1}^+$, $C_nF_{2n-1}^+$ の陽イオンに関しては CF₂ の逐次付加によって成長する反応モデルが構築されている²⁾。同様に、不飽和結合を多く持つ $C_nF_{2n-5}^+$ 系の化学種も $C_5F_5^+$ のような質量数の小さな分子に CF₂ が付加して成長する反応が起こっていると考えられる。図 3 は中性化学種、陽イオン種における不飽和結合の多い化学種の強度をプロットした図である。横軸は添加した H₂ 流量である。C₅H₇⁺ と C₅H₈、C₅H₅⁺ と C₅H₆ の強度変化にはそれぞれ強い相関が見られる。他の化学種についても、陽イオンと中性種との強度相関の有無について検討を進めている。

【参考文献】

- 1) M. Sekine, *J. Plasma Fusion Res.* 83 (2007) 319.
- 2) K. Furuya, S. Yukita and A. Harata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 5219.

表 1 Ar/CF₄/H₂ プラズマ下流で観測された中性化学種 ($N_M^H = C_nF_MHLi^+$)

C_nF_{2n+2}	1 ₄ , 2 ₆ , 3 ₈ , 4 ₁₀ , 5 ₁₂ , 6 ₁₄ , 7 ₁₆
C_nF_{2n}	4 ₈ , 5 ₁₀ , 6 ₁₂ , 7 ₁₄ , 8 ₁₆
C_nF_{2n-2}	3 ₄ , 4 ₆ , 5 ₈ , 6 ₁₀ , 7 ₁₂ , 8 ₁₄
C_nF_{2n-4}	3 ₂ , 4 ₄ , 5 ₆ , 6 ₈ , 7 ₁₀ , 8 ₁₂ , 9 ₁₄
$C_nF_{2n+1}H$	1 ₃ ^H , 2 ₅ ^H , 3 ₇ ^H , 4 ₉ ^H , 5 ₁₁ ^H , 6 ₁₃ ^H , 7 ₁₅ ^H
$C_nF_{2n-1}H$	2 ₃ ^H , 3 ₅ ^H , 4 ₇ ^H , 5 ₉ ^H , 6 ₁₁ ^H , 7 ₁₃ ^H , 8 ₁₅ ^H
$C_nF_{2n-3}H$	4 ₅ ^H , 5 ₇ ^H , 6 ₉ ^H , 7 ₁₁ ^H , 8 ₁₃ ^H , 9 ₁₅ ^H
$C_nF_{2n-5}H$	5 ₅ ^H , 6 ₇ ^H , 7 ₉ ^H , 8 ₁₁ ^H , 9 ₁₃ ^H

表 2 Ar/CF₄/H₂ プラズマ下流で観測された陽イオン種 ($N_M^H = C_MF_NH^+$)

$C_nF_{2n+1}^+$	1 ₃ , 2 ₅ , 3 ₇ , 4 ₉ , 5 ₁₁ , 6 ₁₃ , 7 ₁₅
$C_nF_{2n-1}^+$	3 ₅ , 4 ₇ , 5 ₉ , 6 ₁₁ , 7 ₁₃ ,
$C_nF_{2n-3}^+$	3 ₃ , 4 ₅ , 5 ₇ , 6 ₉ , 7 ₁₁ , 8 ₁₃ , 9 ₁₅
$C_nF_{2n-5}^+$	5 ₅ , 6 ₇ , 7 ₉ , 8 ₁₁ , 9 ₁₃ , 10 ₁₅
$C_nF_{2n}H^+$	1 ₂ ^H , 2 ₄ ^H , 3 ₆ ^H , 4 ₈ ^H , 5 ₁₀ ^H , 6 ₁₂ ^H , 7 ₁₄ ^H
$C_nF_{2n-2}H^+$	2 ₂ ^H , 3 ₄ ^H , 4 ₆ ^H , 5 ₈ ^H , 6 ₁₀ ^H , 7 ₁₂ ^H , 8 ₁₄ ^H
$C_nF_{2n-4}H^+$	3 ₂ ^H , 4 ₄ ^H , 5 ₆ ^H , 6 ₈ ^H , 7 ₁₀ ^H , 8 ₁₂ ^H , 9 ₁₄ ^H
$C_nF_{2n-6}H^+$	5 ₄ ^H , 6 ₆ ^H , 7 ₈ ^H , 8 ₁₀ ^H , 9 ₁₂ ^H , 10 ₁₄ ^H

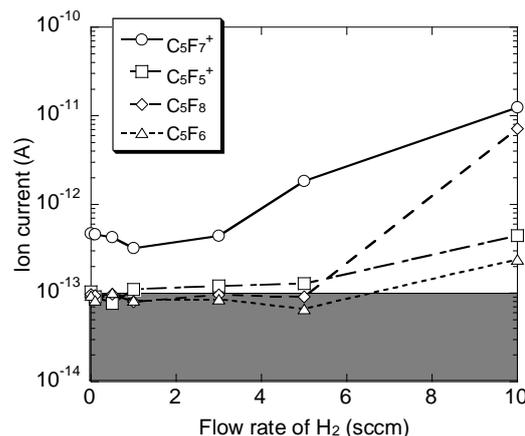


図 3. Ar/CF₄/H₂ プラズマ下流で観測した陽イオン、中性化学種の強度プロット