低気圧 SF₆ RF 放電の周波数依存*

石川稜威男**・菅ノ又伸治**・雨宮 達之**

秋津 哲也^{**}・斉藤 幸典^{**}

(受付1991年11月14日，掲載決定1992年2月8日)

Frequency Dependence of RF Discharge in Low Pressure SF₆ Gas

Itsuo ISHIKAWA, Shinji SUGANOMATA, Tatsuyuki AMAMIYA,
Tetsuya AKITSU and Yukinori SAITO

(Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda 4-3-11, Kofu, 400)

(Received November 14, 1991, Accepted February 8, 1992)

1. 緒 言

ハロゲンを含む分子性ガスはプラズマプロセッシングに広く利用されている。これらのガスは電氣的負性であるが、その放電特性は十分知られているとは言い難く、さらに研究が望まれている。

代表的負性ガスである SF_6 は 1 気圧以上の圧力範囲では絶縁ガスとして広く利用されており、低気圧ではエッチングなどに使われるようになってきた。低気圧 SF_6 ガス放電は DC^{1,2)} や RF 13.56 MHz³⁾ での研究があるが、印加電圧の周波数による特性変化は知られていない。 SF_6 ガス放電をエッチングや表面処理などに広く利用するためには、周波数によって放電特性がどのように変化するかを知ることは必要なことである。本報では主として、低周波 30 kHz から RF 1 MHz 放電への電気的特性の変化と解離生成物の関係について得られた結果を述べる。

2. 実験装置方法

放電容器などの主要な装置は前報⁴⁾と同じであるが、直径 8 cm のステンレス製平板による間隔 2 cm の電極

系である。放電空間の消費電力は印加電圧と接地電極で測定した電流から求めた。実験装置略図を **Fig. 1** に示す。電源と電極の結合は図中挿入図の通り変成器結合を用いて直流バイアス電圧が発生しない方式をとったが、ブロッキングコンデンサの効果を調べる時は保護抵抗 r_0 (1 k Ω) と直列にコンデンサを接続した。ガスは接地電極中央の直径 2 mm の孔から排気した。ガス圧力

Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement. QMS: quadrupole mass spectrometer SXP-300, TMP: turbo molecular pump, PMT: photo multiplier, r_0 : protecting resistor, C_b : blocking capacitor.

* 平成3年10月31日第32回真空に関する連合講演会で発表 (31P-17)

** 山梨大学工学部 (〒400 甲府市武田 4-3-11)

Fig. 2 Frequency dependence of discharge sustaining voltage V . SF_6 (■): 60 mW/cm², 0.3 Torr, H_2 (○) and He (×): Kakuda et al. Ref 7), Cl_2 (△): Donelley and Flamm Ref 8).

0.1~0.5 Torr で実験した。発光分布測定では N_2 ガスを 5% 混合して実験した。 SF_6 0.2 Torr のときの流量は約 1.0 sccm である。放電による解離生成物を調べるために、ガスの一部をオリフィスを通して Q マスフィルタ (SXP300) へ導入し質量分析した。放電形態と構造の変化を調べる目的で発光の時間空間分解測定をするために、2 枚のスリットと光電子増倍管 (R-1894) から成る光学系を放電軸に沿って移動可能とし (位置分解能 0.7 mm), また電気回路の応答を改良して 23 ns とした。

3. 実験結果と考察

3.1 放電維持電圧の周波数依存

空気や希ガスについて放電電圧が周波数 f , 圧力 p , 電極間隔 d などによって複雑に変わることが知られており⁵⁾, f が大となると電圧が低下する傾向がある。いま問題とする pd での SF_6 ガスは DC 放電におけるパッシェン曲線⁶⁾の最低点付近にあり, 少し圧力の高い 0.3 Torr で放電電力を一定 (60 mW/cm²) としたときの放電維持電圧 (V) の周波数依存を Fig. 2 に示す。類似の条件での他の研究者による H_2 , He ⁷⁾ や, Cl_2 ガス⁸⁾の結果と比較するために, $f=50$ kHz で規格化した。 SF_6 の $f=13.56$ MHz の点は Fig. 1 と異なる装置で得られた結果であるが電力密度と pd が同じ条件のものである。 f が

大となると V は低下する。規格化の点を変えると曲線は多少変化するが大勢に影響はない。

SF_6 は V が f と共にゆるやかに低下する傾向を示す。これに近い特性は He で, Ar も同様⁷⁾である。電圧が低下するのは f が大となると電荷捕捉⁹⁾によって電極間に常にプラズマが残留して電子を供給するためと考えられている。このような考え方ではカソードシース中のイオンの飛行時間は質量の 1/2 乗に比例して変化するので, H_2 や Cl_2 と SF_6 の違いはイオンの質量の違いで説明できる。しかし, f と共に V がゆるやかに低下する He などとの類似性は説明できない。一つの可能性としては種々の活性種の蓄積効果が考えられる。印加電圧の周期が短くなると活性種の寿命との兼ね合いで蓄積が起こり, 次の周期の電離作用を助ける効果を与える。

電力一定で f を大にして V が低下すると発光強度は弱くなる。このことは, プラズマ中の平均電子密度は増加する傾向にあるが発光に関与するエネルギーの高い電子成分が減少することを意味する。即ち DC 放電形から RF 形へ移るに従ってカソードシースの分担する電圧が減少し, カソードからの 2 次電子放出 (γ 効果) の影響が減少し, 放電は主として空間の電子によって維持される。 SF_6 放電は N_2 放電に比べ放電空間のインピーダンスは非常に抵抗性であり, Table 1 にその 1 例を示す。 SF_6 に N_2 を 5% 混合しても放電特性の変化は無視できる。 N_2 の放電電圧が SF_6 より高いのは H_2 などと同様の f 依存を示すためである。 SF_6 RF 放電ではシースの電圧が減少してプラズマ中のジュール加熱形の放電維持となる。 SF_6 は N_2 や H_2 と異なる放電のメカニズムを有し, ジュール加熱形の放電特性を示すが必ずしもそのメカニズムは単純ではないと言える。発光分布の観測結果^{9,10)}によれば, RF 放電においても圧力が高い場合には弱いながらも γ 効果の影響がみられた。それと共に, 負性ガス特有の電気 2 重層などの空間電荷効果¹¹⁾によると思われる瞬時陽極近傍の強い発光やカソードシースの縮小に対応する発光の変化などが観測されている。

3.2 放電による解離生成物

放電によって生成したラジカルやイオン種を調べることは RF 放電の応用上重要である。放電維持電圧が

Table 1 Comparison of discharge parameters in 5% N_2/SF_6 and in N_2 .

Gas	Frequency f [Hz]	Pressure P [Torr]	Effective power P_e [W]	Phase angle (angle of lead) ϕ [°]	Peak voltage V_0 [V]	Equivalent resistance R [kΩ]	Equivalent reactance X [kΩ]
SF_6 (5% N_2)	1M	0.5	0.64	41.8	277	32.9	29.8
N_2	1M	0.5	0.64	80.5	439	4.1	24.5

Fig. 3(a) Discharge power dependence of Q-mass filter out-put signals SF_n^+ ($n \leq 5$). SF_6 0.1 Torr, 1 MHz.
 (b) Comparison of SF_2^+ current signal from dissociation-fragments between 30 kHz and 1 MHz SF_6 (0.1 Torr) discharges.

Fig. 1 の様に低下するとき、エッチングや表面ふっ化に有効とされる F 原子や SF, SF_2 ラジカルの生成がどのように変わるかに着目した。対象は中性粒子であるので、親分子 SF_6 から直接生じるものの影響を出来るだけ避けるため、各種イオンの出現ポテンシャルの数値^{12,13)}を参考にして、Q マスフィルタのイオン源電子エネルギーを 26 eV に設定した。この設定の前に電子エネルギーを変えて予備実験を行ない、上記エネルギーで親分子からの影響がなくなること確かめた。また Q マスフィルタの SF_2^+ , SF^+ , F^+ に対応する出力のガス流量依存性を見た結果 F^+ は問題とするガス以外の寄与があることが疑われるので今回は対象から外した。ガス圧力は放電が安定し且つ Q マスフィルタへのラジカルの導入の途中で 2 次反応が少なくなるよう、0.1 Torr とした。

放電電力による Q マスフィルタ出力の変化を Fig. 3(a) に示す。放電なしでガスを流しただけの状態 ($P_e=0$ W) から 10 W の電力まで、 SF_6^+ は減少する。 SF_4^+ もほぼ同じ傾向を示す。しかし、 SF_5^+ , SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ は電力と共に増加し、特に SF_2^+ と SF^+ は放電と共に急激に増加している。これらのことは電力増大と共に解離の進んだラジカル SF_n ($n < 4$) が放電空間に蓄積することを示している。放電なしで僅かに現われる SF_2^+ , SF^+ は SF_4 などからのものであろう。 $f=30$ kHz と 1 MHz の違いを SF_2^+ について示したものが Fig. 3(b) である。

$P_e=6 \sim 10$ W では 1 MHz の方が 15~20% 程度 SF_2^+ が多い。周波数が高くなると解離生成物が増加する傾向は Cl_2 放電中の Cl 原子についても知られており、平均電子密度の増加が原因とされている¹⁴⁾。我々の結果はこれと矛盾しない。 SF^+ は 30 kHz と 1 MHz で殆ど差がなかった。 SF ラジカルは不安定で反応し易い¹⁵⁾ためと思われる。

4. 結 言

放電電力数 W の SF_6 RF 放電特性について主として $f=1$ MHz を中心に述べたが、結果の主要点をまとめると次の通りである。

- (1) SF_6 は周波数に対して放電維持電圧がゆるやかに減少するが、これは H_2 や N_2 とは異なる特徴である。放電維持電圧は 1 MHz 域では 50 kHz の約 60% に低下し、13.56 MHz 域では 20% 程度まで低下した。
- (2) SF_6 放電は N_2 放電に比べて、放電空間のインピーダンスは非常に抵抗性であり、ジュール加熱形の放電である。
- (3) 周波数が増加すると SF_2^+ を生ずる解離生成物 (SF_2 , SF_3) は電力と共に増加する傾向がみられた。

本研究は主として科学研究費重点領域研究「反応性プラズマの制御」の援助で行なわれた。研究を進めるに当たり有益な助言と討論をいただいた本学松沢秀典教授と

松本道男教授に感謝する。また実験に協力された永山弘幸，大杉哲史，三好克泰の3君に感謝する。

〔文 献〕

- 1) I. Ishikawa, M. Matsumoto and S. Suganomata: J. Phys. D **17** (1984) 85.
- 2) D. B. Ogle and G. A. Woolsey: J. Phys. D **20** (1987) 453.
- 3) A. Picard, G. Turban and G. Grolleau: J. Phys. D **19** (1986) 991.
- 4) S. Suganomata, I. Ishikawa, S. Ohmoto, T. Akitsu and Y. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1989) L2265.
- 5) 本多，武田，玉河，木原：日本物理学会誌 **5** (1950) 75.
- 6) 山崎，湯本，堺：電学論 A, **103-A** (1983) 710.
- 7) 角田，朽久保，鈴木，美濃島，真壁：第8回プラズマrocessing研究会資料 (1991) 353.
- 8) V. M. Donnelly and D. L. Flamm: J. Appl. Phys. **58** (1985) 2135.
- 9) 雨宮，石川，大本，斉藤，菅ノ又：電気学会プラズマ・放電合同研究会資料 (1990) EP-90-80, ED-90-99.
- 10) 石川，雨宮，斉藤，菅ノ又：第8回プラズマprocessing研究会資料 (1991) 385.
- 11) T. Makabe, F. Tochikubo and M. Nishimura: Phys. Rev. A **42** (1990) 3674.
- 12) V. H. Dibeler and F. L. Mohler: J. Res. N. B. S. **40** (1948) 25.
- 13) D. L. Hildenbrand: J. Phys. Chem. **77** (1973) 897.
- 14) A. D. Richards and H. H. Sawin: J. Appl. Phys. **62** (1987) 799.
- 15) L. E. Kline: IEE Trans. Plasma Science. **PS-14** (1986) 145.