CF₄/O₂ 混合ガスの 1 MHz 放電特性*

廣瀬 友嗣**・青柳 健二****・石川稜威男**
永関 一也***・斉藤 幸典**・菅ノ又伸治**

(受理1997年10月9日, 掲載決定1998年1月10日)

Characteristics of 1 MHz Discharge in CF₄/O₂ Mixture

Yuji HIROSE, Kenji AOYAGI, Itsuo ISHIKAWA,
Kazuya NAGASEKI¹, Yukinori SAITO and Shinji SUGANOMATA

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

¹(Tokyo Electron Yamanashi Ltd., Fujii-machi, Nirasaki 407)

(Received October 9, 1997, Accepted January 10, 1998)

Discharge characteristics at 1 MHz in CF₄/O₂ mixture at the total pressure of 66.5 Pa (0.5 Torr) have been investigated by electrical and optical methods. The discharge parameters such as the discharge-sustaining voltage and the discharge current in CF₄/O₂ discharge vary synergistically as a function of the gas mixing ratio. As mixing CF₄ gas with O₂ gas, the discharge mode varies from hollow plasma distribution in O₂ discharge to uniform one in CF₄/O₂ discharge. In a range of CF₄ ratio from 50 to 95%, the electron temperature increases over that in O₂ discharge, and furthermore the intense photo-emission in front of the instantaneous anode due to the double layer is observed around the phases of $\omega t = \pi/2$ and $3\pi/2$. This emission profile is similar to that in strong electronegative SF₆ discharge. These findings seem to come from the enhancement of electronegativity in CF₄/O₂ discharge at large CF₄ mixing ratio.

1. 緒 言

半導体集積回路の製造時のエッチング工程において CF₄ ガスの混合ガスの高周波放電 (RF 放電) プラズマが広く利用されている。この混合ガスは放電空間中に電子付着により負イオンを生成するが、その負イオンが RF 放電の特性に及ぼす影響については未だ不明な点が多く残っており、更なる研究が必要である。CF₄/O₂ 混合ガス放電では、発光分光法による測定¹⁾や質量分析法を用いたイオン種の測定^{2,3)}等が報告されている。我々はこれまでに電氣的負性な CF₄ ガスに N₂ ガスや Ar ガスを混合したときの 1 MHz 放電特性をダブルプローブ

法や発光分光法などを用いて調べ、ガスの混合比により放電状態は複雑に変化しガスの混合による相乗効果 (シナジズム) が現れることを報告した^{4,5)}。このような研究は CF₄/O₂ 混合ガス放電ではまだ報告されていない。本報では、CF₄/O₂ 混合ガス 1 MHz 放電の電氣的・光学的特性のガスの混合比による変化について報告する。

2. 実験装置及び実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。放電容器などの装置の構成は前報⁶⁾と同じである。放電容器はステンレス鋼製で内径26.1 cm, 長さ22 cm であり、接地してある。放電電極はいずれもステンレス鋼製で直径 8 cm, 電極間隔 2 cm の平行平板型である。ガスはニードルバルブで流量を調整して供給し、接地電極中央の開孔を通して油拡散ポンプで排気した。ガスの混合比は 2 組のガス供給系のそれぞれの流量を調整し、その分圧比によって定

* 本研究の一部は、第44回応用物理学会学術講演会で発表

** 山梨大学工学部 (〒400 甲府市武田 4-3-11)

*** 東京エレクトロン山梨 (〒407 韮崎市藤井町)

**** 現在の所属: 日立製作所国分工場

Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement. FG: function generator, DSO: digital storage oscilloscope, M: mirror, PC: personal computer.

めた。図中左側の励振電極に印加するRF電圧(V)と励振電極に流れ込む電流(J)より供給電力(P_s)を、 V と接地電極に流れ込む電流(I)より電極間で消費される電力(P_e)を算出した。電子温度は電極間中央で電極と平行に挿入したダブルプローブで測定した。このプローブは直径0.1 mm、長さ5 mmの白金線を間隔6 mmで取り付けたものであり、電極の半径方向に動かすことができる。可動範囲は電極の中心軸上から7 cmの位置(電極の端から3 cm外側)までである。放電空間から放射された発光を、2枚の平面鏡と1枚の球面鏡を用いて分光器の入射スリットの位置に集光して観測した。1枚の平面鏡を電極間の中心軸方向に動かし、各点での時間変化を観測することにより発光強度の時間空間変化を測定した。この光学系の軸方向の位置分解能は、約0.8 mmである。一連の実験は、イオンが高周波電界の変化に追従できる上限付近の周波数である1 MHzの電源周波数で、放電維持電圧が最小となる付近の圧力である66.5 Pa (0.5 Torr)で行った。圧力66.5 Paのときのガス流量は O_2 ガス放電で約8 sccm、 CF_4 ガス放電で約7 sccmであり、電極間の消費電力は1.0~3.0 Wである。ガスの混合比(分圧比)を変えて電気的特性の変化を調べたが、その場合には電極間の消費電力を一定にして実験を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 放電維持電圧と放電電流

以下に記す放電維持電圧(DSV)と放電電流(I)は、励振電極に印加した電圧、接地電極に流れ込む電流の基本波の波高値であり、それらの基本波から電圧電流間の

Fig. 2 Discharge-sustaining voltage (DSV), discharge current (I), phase angle (ϕ), supplied power (P_s), shared voltages of plasma (V_R) and sheath (V_X) regions as a function of gas mixing ratio. Total pressure $p=66.5$ Pa ($p=0.5$ Torr) and effective power between the electrodes $P_e=1.0$ W.

位相差(ϕ)を算出した。励振電極に印加した電圧は歪みが無視できるのでDSVと同じである。接地電極に流れ込む電流は進み電流であり、約13~20%の歪みがある。ガス混合比に対するDSV、 I 、 ϕ 、 P_s 、プラズマ部の分担電圧(V_R)及びシース部の分担電圧(V_X)の変化をFig. 2に示す。 $P_e=1.0$ Wでの結果である。放電インピーダンスはDSV、 I 及び ϕ から計算した。更に放電空間を、プラズマ部を抵抗(R)、シース部をコンデンサ(静電容量 C)とするRC直列等価回路モデルにより表し、それぞれの分担電圧 V_R と V_X を計算した。 CF_4 ガスを混合するとDSVは減少し、 CF_4 ガスの混合比が50%付近では、それぞれのガス単体の値よりも低くなる。 I 、 ϕ 及び P_s は CF_4 ガスを少量混合すると少し増加する。しかし更に CF_4 ガスを混合するとこれらの値は低下し、 CF_4 ガスの混合比が50%付近では、それぞれのガス単体の場合の値よりも低くなる傾向を示す。 V_X は CF_4 ガスを混合すると減少する。一方、 V_R は CF_4 ガスを少量混合すると少し減少し、更に CF_4 ガスを混合すると増加する。 V_R が増加するのは、 CF_4 ガスを混合したことにより負イオン密度が増加し、そのためプラズマ中の電子密度が低くなり、放電を維持するためにプラズマ部に強い電界が必要となるためと考える。また V_X が減少するのは、負イオンから脱離やプラズマ中での電離で生じた電子が放電に寄与するようになり電極からの二次電子の放電への寄与が少なくなるためと考える。以上の変化は、負性ガス同士を混合したためにそれぞれのガス単体

Fig. 3 Saturation ion current (I_{ps}) as a function of gas mixing ratio at $p=66.5$ Pa and $P_e=1.0$ W.

よりも負性が強まった結果であり、相乗効果と考える。このような電子付着による負性の効果が強調される相乗効果は CF_4/N_2 混合ガス^{4,5)}や CF_4/Ar 混合ガス⁶⁻⁸⁾でも観測された。 CF_4 ガスを少量混合した場合の特性は、後で述べるように負性そのものよりも、電離係数の大きいことや O_2 ガス単体の場合とは電極の表面状態が変わることなどが影響していると思われる。

3.2 ガス混合比による電子温度の変化

ダブルプローブの V-I 特性より求めたイオン飽和電流値 (I_{ps}) の混合比に対する変化を Fig. 3 に示す。放電条件は Fig. 2 と同じである。測定は電極中心軸付近 ($r=0.5$ cm)、電極端部 ($r=4.0$ cm) と電極外側 ($r=7.0$ cm) の 3 箇所で行った。図に見るように O_2 ガス放電の場合 (CF_4 0%), I_{ps} は $r=0.5$ cm で非常に小さく、 $r=4.0$ cm で大きい。しかし、 O_2 ガスに CF_4 ガスを 5% 混合すると、 $r=0.5$ cm の I_{ps} が急に上昇する。 CF_4 ガスを 20% 以上混合すると $r=0.5$ cm と $r=4.0$ cm の I_{ps} はほぼ等しくなり、 $r=7.0$ cm の I_{ps} は非常に小さくなる。 I_{ps} の大きさはプラズマ密度の目安と考えられるので、この結果から O_2 ガスの場合の中空状の放電⁹⁾が CF_4 ガスを混合するとプラズマが電極間にはほぼ一様に存在するようになることが分かる。 CF_4 ガスを混合するとプラズマが電極間にはほぼ一様に存在する原因として、 O_2 ガス単体の場合とは電極の表面状態が変わることと、プラズマ中に負イオン密度が増加し電極外側への正イオン・電子の両極性拡散が減少することなどが考えられる。

ダブルプローブの V-I 特性より求めた電子温度 (T_e)

Fig. 4 Electron temperature (T_e) as a function of gas mixing ratio at $p=66.5$ Pa and $P_e=1.0$ W.

の混合比に対する変化を Fig. 4 に示す。放電条件は Fig. 2 と同じである。 O_2 ガス放電の場合、 $r=0.5$ cm の T_e は正イオン電流が非常に小さいため算出できないが、 $r=4.0$ cm で約 8 eV、 $r=7.0$ cm で約 6 eV である。 O_2 ガスに CF_4 ガスを 30~40% 混合すると $r=0.5$ cm と $r=4.0$ cm の T_e は約 3 eV と低くなる傾向を示す。しかし、 CF_4 ガスを 50% 以上混合すると、 $r=0.5$ cm と $r=4.0$ cm の T_e は共に上昇し、 CF_4 ガスの混合比が 80% で約 9 eV となる。 CF_4 ガス 100% の場合、全ての測定位置で T_e は低くなり、 $r=0.5$ cm では約 1 eV となる。 CF_4 ガスを 50% 以上混合すると T_e が高くなるのは、負イオン密度が増加して、3.1 で述べたようにプラズマ部の分担電圧が大きくなる、即ち電界が強くなるためと考える。このようにガスを混合して電氣的負性度が強まるような相乗効果が現れると、プラズマが電極間で半径方向にはほぼ一様に分布して T_e が高くなる現象は CF_4/N_2 混合ガス放電⁵⁾においても観測された。 CF_4 ガス単体では低電界で電離係数の大きいことが T_e を低くしていると考え^{4,5)}。このような CF_4 ガスの特性が、 CF_4 ガスの混合比が小さい領域での T_e の低下 (Fig. 4)、 V_R の僅かな減少、 ϕ が僅かな増加のような変化 (Fig. 2) を引き起こしていると考えられる。このような相乗効果は、 O_2 ガス単体の場合では電極表面に酸化膜が形成されるが、 O_2 ガスに CF_4 ガスを混合すると F 原子により電極表面がエッチングされ¹⁰⁾酸化膜が形成されにくくなり、また CF_x 分子と O 原子が結合³⁾して O 原子が消費され酸化膜が形成されにくくなる、つまり O_2 ガス単体の場合とは電極の表面状態が変わるために現れたと思われる。

Fig. 5 Spatiotemporal emission profiles of OI 777.2 nm line in CF_4/O_2 mixture discharge. (a) O_2 95% + CF_4 5%, $p=66.5$ Pa and $P_e=1.0$ W. (b) O_2 50% + CF_4 50%, $p=66.5$ Pa and $P_e=3.0$ W.

CF_4 ガスの混合比が大きくなると、上述のようにプラズマ中に存在する負イオンの効果が強調される。

3.3 発光の時間空間変化とガス混合比の関係

放電構造を解明していく上で、エネルギーの高い電子が存在する場所と発生する位相を知ることは重要である。このような情報を得る上で放電プラズマからの発光を分光して観測することは一つの有効な手段である。 CF_4/O_2 混合ガスの放電構造に関する知見を得るため、可視光領域で最も強く観測されたスペクトル線 OI 777.2 nm (励起しきい値 10.7 eV, 寿命 29.4 ns) に着目して発光の時間空間変化を調べた。即ち約 11 eV 以上の電子群の振る舞いについて注目したことになる。 O_2 ガスに CF_4 ガスを 5% 混合した場合の結果を Fig. 5(a) に示す。放電条件は Fig. 2 と同じである。 $\omega t=3\pi/2$ 付近の位相で O_2 ガス放電で見られた負グローの発光 (図中の A) と瞬時陰極直前の発光 (図中の B) に加え⁹⁾, $\omega t=\pi\sim 3\pi/2$ の位相でプラズマ部に強い発光 (図中の

C) が観測される。負グローの発光と瞬時陰極直前の発光の位相は V_x が最大となる位相と一致し、位相 $\omega t=\pi\sim 3\pi/2$ の発光が観測されるのは V_R が最大となる位相である。位相 $\omega t=\pi\sim 3\pi/2$ の発光は CF_4/N_2 混合ガス放電においても観測され⁴⁾, 負イオンの存在による空間電荷効果と進み電流の効果の相乗効果による発光であると考えられる。 O_2 ガスに CF_4 ガスを 50% 混合した場合の結果を Fig. 5(b) に示す。 O_2 ガスの混合比が減少するに従い OI 777.2 nm のスペクトル線の発光強度が弱くなり、発光の時間空間変化の測定が困難となるため、 P_e を 1.0 W から 3.0 W へ高くして測定した結果である。電力を高くすると発光強度は大きくなるが、その時間平均した空間分布の形はいずれの P_e でもほぼ同様な変化を示した。従って、発光の時間空間変化への電力の影響は少ないものと考えた。 $\omega t=\pi/2$ と $3\pi/2$ 付近の位相で、 SF_6 や SF_6/N_2 混合ガス放電で見られたダブルレイヤー電界による瞬時陽極近傍の発光^{11,12)} が強く観測される (図中の D)。この放電条件では電圧に対する電流の進み角は約 40 度であり、 $V_R > V_x$ となる。瞬時陽極近傍の発光が観測されるのは V_R が最大となる位相付近である。 CF_4 ガスを 80% 混合した場合においても発光は同様な時間空間変化を示した。

既に述べたように CF_4 ガスを 50% 以上混合すると I_{ps} が低下した T_e は上昇することから電氣的負性の効果が強まることを示していると考えられる。この現象は CF_4 ガスを 50% 以上混合すると発光分布は上記のように負性の強い SF_6 ガス放電におけるものと同様な変化を示すことから伺える。ガスを混合すると電氣的負性の効果が強まるのは一種の相乗効果であり、 O_2 ガスと CF_4 ガスを混合することにより負イオン O^- や F^- の密度が高くなるものと考えられる。このことは、13.56 MHz での CF_4/O_2 プラズマ中の Fx^+ や Ox^+ ($x=1, 2$) の測定の混合比依存³⁾ から推定される。

4. 結 言

CF_4/O_2 混合ガス 1 MHz 放電の電氣的・光学的特性をガスの混合比を変えて調べた。 CF_4 ガスの混合比を大きくすると放電電流の電圧に対する位相差は減少し、シース部の分担電圧 (V_x) は減少、プラズマ部の分担電圧 (V_R) は上昇する傾向を示す。 CF_4 ガスを混合すると、 O_2 ガス放電の中空状態からプラズマが電極間のみに一様に存在する放電へと変化する。 CF_4 ガスを 50% 以上混合すると電極中心軸付近と電極端部付近の電子温度は上昇し、いわゆるダブルレイヤー電界による瞬時陽極近傍の発光が $\omega t=\pi/2, 3\pi/2$ 付近の位相で強く観測される。この発光分布は、負性の強い SF_6 ガス放電と類

似している。以上の結果より電氣的負性度の弱い O_2 ガスと CF_4 ガスを混合すると、特に CF_4 ガスの混合比が50～95%で、相乗効果が現れ負性が強調されることが分かった。

〔文 献〕

- 1) R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. D. Benedictis and G. Ferraro: J. Appl. Phys. **52** (1981) 1259.
- 2) Y. Lin and L. J. Overzet: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 675.
- 3) I. Ishikawa, S. Sasaki, K. Nagaseki, Y. Saito and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4648.
- 4) I. Ishikawa, H. Kusunoki, H. Kobayashi, Y. Saito and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 4340.
- 5) H. Kobayashi, I. Ishikawa and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5979.
- 6) K. Aoyagi, I. Ishikawa, H. Kusunoki, Y. Saito and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 1268.
- 7) 石川, 青柳, 楠, 永関, 斉藤, 菅ノ又: 電気学会放電研究会資料 (1995) ED-95-64.
- 8) H. Kusunoki, I. Ishikawa, Y. Saito and S. Suganomata: 真空 **38** (1995) 143.
- 9) K. Aoyagi, I. Ishikawa, Y. Saito and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 6248.
- 10) T. Sugano: Handotai Plasma Process Gijyutu (Techniques of Plasma Process for Semiconductor) (Sangyo Tosho Ltd., Tokyo, 1980) 4th, Chap.4, p. 308 [in Japanese].
- 11) Z. Lj. Petrovic, F. Tochikubo, S. Kakuta and T. Makabe: J. Appl. Phys. **73** (1993) 2163.
- 12) I. Ishikawa, T. Amamiya and S. Suganomata: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 4037.