論文

CF4を含む混合ガスの電子輸送特性

Æ	員	伊藤	秀範	(室蘭工大)
Æ	員	猪股ま	きどか	(N T T)
Æ	員	松村	俊明	(三菱電機)
Æ	員	佐藤	孝紀	(室蘭工大)
Æ	員	鈴木	好夫	(室蘭工大)
Æ	員	中尾	好隆	(室蘭工大)
Æ	員	田頭	博昭	(北海道大)

Electron Swarm Characteristics in Gas Mixtures Containing CF4

Hidenori Itoh, Member (Muroran Institute of Technology), Madoka Inomata, Member (NTT), Toshiaki Matsumura, Member (Mitsubishi Electric Corporation), Kohki Satoh, Member, Yoshio Suzuki, Member, Yoshitaka Nakao, Member (Muroran Institute of Technology), Hiroaki Tagashira, Member(Hokkaido University)

The electron swarm characteristics in gas mixtures containing CF4 has been analysed over the E/N range 0.01-566 Td by a multi-term Boltzmann equation method and by a Monte Carlo simulation. The differences between CF4 and Ar, and CF4 and N₂ mixtures, in electron transport coefficients have been explained by the calculated electron energy distributions and the respective sets of electron collision cross-sections. The synergistic behaviour and the dielectric characteristics in these gas mixtures have been also shown and discussed in detail.

キーワード: CF4、混合ガス、相乗効果、ボルツマン方程式法、電子衝突断面積

1. まえがき

各種薄膜の創製やデバイスの作製におけるプロセシング プラズマの利用はとどまることなく広がり続けている。プ ロセシングプラズマが今後さらに成熟した技術へと発展し ていくためには、微視的視野にたったモデリングによる調 査研究は欠かせないし、計算機をとりまく環境の改善と整 備が急速に進んできている現状では、プロセシングプラズ マのモデリングに対する期待は高まる一方である⁽¹⁾。そ のためには、各種プロセスガスの電子衝突断面積の妥当な セットが必要であり、弱電離気体中における電子群(ス オーム)の特性解析もまた重要である。

半導体デバイス製造プロセスにおけるプラズマエッチン グでは、ハロゲンガスが用いられ、CF4ガスはその代表で ある。CF4は、おもに混合ガスとして利用されるが、CF4 を含む混合ガスの弱電離プラズマの特性解析に関する研究 例は極めて少ない⁽²⁾。CF4ガスは、電極などの固体表面 に吸着しやすい性質から、実験的手法を用いた研究では、 測定条件などの設定に難しさが伴う⁽³⁾ために、混合ガス ではもちろんのこと単ガスでも測定例が限られるものと思 われる。また、これまでにいくつかの提案⁽⁴⁾はあったも のの、妥当と思われるCF4の電子衝突断面積のセットが最 近まで見出されなかったことから、ボルツマン方程式(BE) 法やモンテカルロ(MC)法による計算機を利用した理論解析 もつい最近までほとんど行われなかった⁽⁵⁾。

最近著者らのグループは、可能な限り衝突断面積の測定 データを尊重しながら、BE法やMC法で計算される各種電 子輸送係数(スオームパラメータ)が対応するそれぞれの 測定値と広範囲のE/Nでよく一致するような電子衝突断面 積のセットを求めた⁽⁶⁾。ここでEとNは、それぞれ電界の 強さとガス分子数密度を表す。このセットの導出によっ て、CF4単ガス、あるいはCF4を含む混合ガスの電子輸送 現象の理論解析が可能になった。しかし、電子エネルギー が1eVより小さな領域で、CF4の振動励起衝突確率が弾性 衝突確率を上回ることから、一般的に用いられる2項近似 のBE法では正確な解析が困難なE/Nの範囲が存在する。し たがって、CF4単ガスあるいは混合ガスの解析は、低エネ ルギー領域で難しく、これまで限られたE/Nの範囲、ある いは限られた条件のもとでしか行われてこなかった⁽⁷⁾。

本研究の目的は、低エネルギー領域に非弾性衝突断面積 が存在しない希ガスのひとつであるArと、CF4と同じよう に低エネルギー領域に大きな振動励起断面積が存在するN2 を混合対象ガスとして選択し、CF4を含む混合ガス中の電 子輸送現象の解析を行い、混合ガスの電子スオームバラ メータに関する相乗効果について考察することである。そ のために、6項近似のBE法⁽⁸⁾を用いて解析を行い、その



Fig.1 Electron collision cross sections for (a)CF4, (b)Ar and (c) N2.

妥当性をMC法と20項近似のBE法 (9) で確認した。

2. 電子衝突断面積

混合ガス中の電子スオーム特性の解析では、構成ガスの 電子衝突断面積のセットをデータとして与えると、ほかに 必要なパラメータは混合割合のみである。したがって、そ れぞれの断面積のセットの慎重な吟味が非常に重要であ る。すなわち、それぞれ単ガス中の各種スオームパラメー タがそれぞれ対応する測定値と矛盾なく一致するセットが 必要である。本解析では、それぞれのガスのセットについ て, MC法あるいは多項近似のBE法で評価されているか, あるいは評価したものを採用した。結果としてCF4, Ar, N2は、それぞれ著者ら⁽⁶⁾、倉知ら⁽¹⁰⁾、Ohmoriら⁽¹¹⁾ がまとめたものを採用し、使用したそれぞれの断面積の セットを電子エネルギー εの関数として図1に示す。な お、図中の断面積qの添字は衝突の種類を示し、m:運動量移 行, v:振動励起, i:電離, a:電子付着, d:解離, ex:電子励 起,とした。また,(c)では, $\epsilon < 5eV$ に10本のqv, $\epsilon >$ 6eVに20本の q exを表している。

3. 解析方法

解析は、BE法では基本的に文献(8)と同じ方法を、MC法 では文献(12)と同じ方法を用いた。そこで、定常タウンゼ ント(SST)法、バルス・タウンゼント(PT)法、タイム・オ ブ・フライト(TOF)法による電子スオームの観測原理⁽¹²⁾ にしたがって、それぞれ解析を行った。導出したスオーム パラメータのうち、電離係数 α 、電子付着係数 η 、実効電 離係数 $\overline{\alpha}$ (= $\alpha - \eta$)、平均エネルギー $\overline{\epsilon}$ 、平均到着時間 移動速度Wm、縦方向拡散係数D_Lを考察の対象とした。ま た、CF4は電気的負性気体であり、 $\overline{\alpha} = 0$ となる換算電界 (E/N)imで、絶縁耐力を見積もることができる⁽¹³⁾。そこ で、CF4とArおよびCF4とN2のそれぞれの混合ガスでの混 合割合に対する絶縁耐力の評価も行った。

なお, E/Nの解析範囲は, 0.01-566 Tdであり, すべての 計算で、Nは3.54×10¹⁶ cm⁻³(1 Torr, 0℃)としている。 また、いずれの混合ガスにおいても、CF4の混合割合をk とした。

4. CF₄とArとの混合ガスに関する解析結果と考察

図1から分かるように、CF₄には0.1eV付近にしきい値 をもち8eV近傍で共鳴成分のビークを持つ大きな振動励起 断面積が存在するのに対して、Arには ϵ <10eVで非弾性 衝突断面積がない。また、CF₄にのみ電子付着断面積が存 在し、 ϵ >10eVでも非弾性衝突断面積はCF₄の方がArよ り大きい。

回転あるいは振動励起衝突がない希 <4・1 >WmとDL ガスに微量の分子ガスを混合すると、低いE/Nで電子ス オーム特性は分子の振動励起過程に強く依存することが知 られている。中村らのグループは、スオームパラメータの この特性を利用して、いくつかの分子ガスの振動励起断面 積を推定している⁽¹⁴⁾。図2は,Arに微量のCF4混合さ せたときのWmの文献(14)の測定値と計算値である。比較 のために、ArとCF4のそれぞれの単ガスのWmを同じ図に 示した。この図から、微量のCF4の混合が、Arの電子ス オーム特性に急激な変化を与えていることが分かる。混合 ガスのWmは低エネルギーでピークを持ち、kの増加に伴っ てそのピークが高エネルギーへとシフトしている。これは CF4の振動励起断面積によるものである。図には示さな かったが、この程度のCF4の混合割合でも、2項近似のBE 法では低E/Nで正確な計算ができない。この図は、Wmの 測定値と計算値が、広いE/Nでいずれの場合もよく一致し ていることを示しており, 使用したCF4ならびにArの断面 積の妥当性が確認できる。図3は、DLに対する同様のプ ロットであるが、見やすくするためにそれぞれの単ガスの データを省いている。この図は、Wmよりも測定精度が下 がるD」においても混合ガスの文献(14)の測定値と計算値 が、定性的に一致していることを示している。DLの測定 値は、ばらつきが大きいので、誤差評価は難しいが、Wm は、2項近似のBE法が完全にブレークダウンするE/N< 5Tdにおいても、5%未満の範囲内で一致した。

電学論A, 116巻4号, 平成8年

 $<4\cdot2>_{\eta}$ 、 α 、 α とその他 kをパラメータとして E/N の関数で nを表したものを、図4に示す。この図から、 E/N>80 Tdでnはkに対してほぼ単調増加しているが、そ れよりも小さなE/Nでは、kに対して相乗効果が見られ る。すなわち、E/Nが一定の時、パラメータkに対して図 中でnの逆転が見られ、これはnがkに対して最大値をも つことを意味する。 nのこの相乗効果を,57Tdの電子エ ネルギー分布と電子付着断面積から考察する。図5は,k をパラメータとして電子エネルギー分布を速度空間でル ジャンドル展開したときの1項目foを表したものとCF4 の2本の電子付着断面積 q aを示している。それぞれのkに 対する η は、対応する f_0 と q_a ×kとの積を速度空間で積 分し、ドリフト速度で割って求められる。図5における 0~0.5eVのfoのピークは、CF4の振動励起衝突によるも ので、E/Nが小さいほど顕著になる。したがってE/N一定 のとき、Arを混合していくにしたがって(kの減少ととも に)、このピークは次第に小さくなり、分布が高エネル ギー側へシフトする。その結果4.5~10.5eVに存在する付 着断面積によって付着衝突確率が大きくなり、nが増加す る。kをさらに小さくしていくと、ga×kで表現される混 合ガスの付着断面積が小さくなり、 nが減少し、結果とし てkに対してピークを持つことになる。

αは、E/Nを一定とすると、kに対して単調減少する









(図面省略)。これは、CF4の非弾性衝突断面積がArのそれよりも大きいことによる。E/N<80 Tdでは、 α の値は小さく、 η が上述のような相乗効果を示すため、 $\overline{\alpha}$ はkに対して最小値をもつことになる。E/Nをパラメータにして、85 Td以下における $\overline{\alpha}$ を、kに対して表したものを図6に示す。この図は28 Tdでは、すべてのkで $\alpha < \eta$ であり、k=0.1で最小値をとり、また57 Tdでは、k>0.1で $\alpha < \eta$ であり、k=0.5で最小値を取るが、85 Tdでは $\overline{\alpha}$ はkに対して最小値を持たないことを示している。

 \bar{e} は、E/Nを一定とすれば、 α と同様にkに対して減少し(図面省略)、E/Nが小さいほど著しい。これはCF4の振動励起衝突によって、エネルギーを失う電子の割合が多くなるためである。

5. CF4とN2との混合ガスに関する解析結果と考察

前述のように、CF4の振動励起断面積が0.1eV付近にし きい値をもち8eV近傍で共鳴成分のビークを持つのに対し て、N2の振動励起断面積はしきい値が2eV近傍にあり ~5eVにおさまっている。もちろんN2には電子付着衝突は ないし、 $\epsilon > 10eVで非弾性衝突断面積はCF4の方がN2よ$ り大きい(図1参照)。したがって、Arとの混合に比べて、かなり複雑な電子スオーム特性を示すことが、衝突断面積のセットをから予測できる。



E / N [Td] 図4 CF₄-Ar混合ガス中の電子付着係数





Fig.5 Electron energy distributions in CF4 and Ar mixtures and electron attachment cross sections for CF4.

Fig.3 Longitudinal diffusion coefficient in CF4 and Ar mixtures.



図6 CF₄-Ar混合ガス中の実効電離係数

Fig.6 Effective ionization coefficient in CF4 and Ar.

<5・1>電子エネルギー分布 図7(a)~(e)に、パラメー タをkとして、電子エネルギー分布foのE/Nに対する変化 を表した。(a), (b)で見られる0.1eV付近のピークは、CF4 の振動励起衝突によるものであり、このピークはE/Nが小 さいほど大きくなり、低E/Nでスオーム特性を強く支配す ることがわかる。2eV手前のピークは、N2の振動励起衝突 によるものであり、E/Nの増加とともに0.1eVのピークに 代わって次第に大きくなることがわかる。この図でははっ きり読みとれないが、(b)の0.1eVのピーク部分でk=0.8ま でkとともにピーク値が大きくなり、その後減少するのは N2の振動励起衝突の影響による。85Tdより大きなE/Nで は、8eV手前にピークも見られる。このピークは、CF4の 振動励起断面積の共鳴成分に対応していて、その部分の効 果が現れている。また、より大きなE/Nでは、電子励起や 電離などの非弾性衝突がさかんに起こるが、CF4の方が N₂よりその確率が大きい。したがって、10eV近傍でf₀の反転が起こり、これより大きな e ではkが増加するほど f₀が小さくなり、それがE/Nが大きくなるほど顕著になることが、(c)~(e)から分かる。

図7は、電子エネルギーに対応するそれぞれのガスの各 種断面積の大きさに対して、混合ガスの電子スオーム特性 が敏感に反応して、それが電子エネルギー分布にはっきり と現れることを示している。

 $\langle 5\cdot 2 \rangle \alpha, \eta, \overline{\alpha}$ 図8は、E/Nをパラメータとし て、85、141Tdの α と η をkに対して示している。この図 からE/Nを一定とすれば, α, ηともにkに対して単調に 増加していることがわかる。CF4とN2の電離電圧は、それ ぞれ15.9, 15.5eVと近く、CF4の電離断面積の方がN2よ り大きい。また、CF4の電子付着は高エネルギーに分布し ている。CF4, N2ともに低エネルギー部に振動励起断面積 があるために、図7に見られるようにfoの高エネルギー 部分ではkに対して大きな変化が見られない。したがっ て、E/Nが大きくなるほど、高エネルギーを持つ電子の割 合が大きくなるわけであり、E/Nを一定とすれば、α, η ともにkに対して単調に増加することになる。ただ、αと ηのkに対する変化が異なるために、図9に示すように 140Td前後のごく限られたE/Nでαが極小値を持つことに なる。それよりも小さなE/Nでは、kに対して減少傾向を 示し、図では省いたが、それよりも大きなE/Nでは、反対 にkに対して単調増加する。

 $<5\cdot3>\overline{\epsilon}$, その他 $\overline{\epsilon}$ の計算値を, E/Nをパラメータ として, kに対してプロットしたものを, 図10に示す。 $\overline{\epsilon}$







図8 CF₄-N₂混合ガス中の電離係数と電子付着係数

Fig.8 Ionization and electron attachment coefficients in CF4





は、85Td以上ではkに対して単調に変化している。eは、 電子速度を v とすれば、v⁴ f o を v で積分した値に比例す るので、高エネルギーにおける f oの大きさに強く支配さ れる。図 7 からわかるように、85Td以上では、f o は 0~2 eVでkが小さいほど大きく、2~8 eVで逆転し、そ れ以上ではまた反転をはじめるが、283Tdまでは反転の程 度が小さい。しかし、さらにE/Nが大きくなると、0~ 2 eVと 2~8 eVのピークは小さくなり、反転の程度は大 きくなることが容易に予想される。結果として、85~ 283Tdでは、eはkに対して単調増加し、424~566Tdで 単調減少する。一方28Td以下では、図 7 に示すように、 f o は0~0.1 eVでkが大きいほど大きく、1~2 eVで逆転 する。2 eV以上では、14Tdでほとんど電子が存在しない が、28Tdでfoの反転が見られる。結果として、14Tdで eはkに対して単調減少し、28Tdでは最小値を持つ。

他のスオームパラメータもまた同様に,低E/Nでkに対しての複雑な変化を示す。これは,CF4,N2それぞれの振動励起衝突の影響による。これによって,電子エネルギー分布が,E/Nとkに対して複雑な変化を示し,それが低E/Nにおける電子スオームパラメータの特異な変化を引き起こすことになる。

6. 混合ガスの絶縁耐力

図11は、CF₄とAr、CF₄とN₂混合ガスの $\alpha = \eta$ となる



図11 CF₄-Ar, CF₄-N₂混合ガス中の(E/N)_{im} Fig.11 Limiting E/N values in CF₄ and Ar, and CF₄ and N₂.

(E/N)imekic対してプロットしたものである。前述のように、電気的負性気体の絶縁耐力を(E/N)<math>imで見積もることが可能であり、(E/N)imが大きいほど絶縁耐力が大きいことを意味する。例えば、絶縁ガスの代表であるSF $_6$ の(E/N)imは、362Tdである⁽¹⁵⁾。それに対して、CF $_4$ の(E/N)imは127Tdであり、CF $_4$ の絶縁性能は、SF $_6$ の約35%であると見積もることができる。

図11から、N2との混合ガスの方が、Arとの混合ガスよ りも絶縁耐力が大きいこと、N2との混合ガスの絶縁耐力 はkに対してほぼ一定であるのに対して、Arとの混合ガス ではkに対して増加していることが分かる。これは、Arに $\varepsilon < 10 \text{ eV}$ で非弾性衝突がないために、Ramsauer-Townsend極小を越えるエネルギーを持った電子は、高い 確率で電子励起衝突ならびに電離衝突を引き起こす。した がって、Arの α は、E/Nの対する増加の程度が大きい。そ れに対して、N2は2~5eVに大きな振動励起断面積が存在 し、かつ電離断面積近傍にも多くの電子励起断面積が存在 している。したがって、E/Nに対して α の立ち上がりが、 Arに比べて緩やかである。その結果、図11で示された (E/N)imのkに対する変化に差が生じると考えられる。

7. おわりに

6 項近似のボルツマン方程式法により、ArとN₂に、 CF₄を含んだときの混合ガスの電子スオーム特性の解析を 行った。得られた結果を以下に要約する。 (i)Arとの混合ガスに関して、

(1)Arに微量のCF4を混合すると、低E/Nで電子スオーム 特性が分子の振動励起衝突に強く影響されることが知られ ている。そのことを示すWmとDLの測定データと6項近似 による計算値が極めて良い一致を示した。一般的な2項近 似では測定値と一致しないE/N領域が存在したので、解析 手法と断面積のセットの妥当性が確認できた。

(2)E/N<80Tdで、電子付着係数が、CF4の混合割合に 対して最大値を持つことを示し、これを電子エネルギー分 布と付着断面積から説明した。また、結果として実効電離 係数もまた、おなじE/Nの範囲で最大値を持つことを示し た。

(ii)N2との混合ガスで,

(1)E/Nの変化に対して、CF4の混合割合をパラメータと して電子エネルギー分布を示し、それぞれの衝突断面積か ら電子エネルギー分布の変化を考察した。互いに低エネル ギーにしきい値の異なる振動励起断面積を有するため. E/Nの変化に対して電子スオーム特性が強く影響を受け、

それが電子エネルギー分布に敏感に現れることを明らかに した。

(2)多くの電子スオームパラメータは、CF4の混合割合に 対して単調に変化することを示した。電離係数、電子付着 係数についても同様の変化をするが、変化の仕方の違いに より、極限られたE/Nで、実効電離係数が最小値を持つこ とを示した。

(iii) $\alpha = \eta$ となる(E/N)imから,混合ガスの絶縁耐力を見積 もり.

(1)CF4の絶縁耐力は, SF6の約35%であることを示し た。

(2)N2との混合ガスの方が、Arとの混合ガスよりも絶縁 耐力が大きいこと、N2との混合ガスの絶縁耐力はkに対し てほぼ一定であるのに対して、Arとの混合ガスではkに対 して増加していることを示し、これを断面積から説明した。 最後に、本研究を遂行するにあたり、ご協力をいただい

た本学小林憲一氏に感謝します。

(平成7年7月24日受付、同7年10月16日再受付)

文 献

(1)真壁利明:「低温プラズマモデリングの現状と課題」,応用物理, 64, 547-553 (1995)

(2)e.g. H. Kobayashi, I. Ishikawa and S. Suganomata: "Electron temperature in RF discharge plasma of CF4/N2 mixture", Jpn. J. Appl. Phys. 33 5979-80 (1994)

- (3)例えば三木維康,佐藤孝紀,伊藤秀範,中尾好隆:「弱電離気体プラ ズマの解析(XIX)CF4ガスの電離係数の測定」,平6電気関係学会 道支連 No.48
- (4)e.g. K. Masek, L. Laska, R. D'Agostino and F. Cramarossa: "Boltzmann equation analysis of the electron gas in CF4 discharge plasma", Contrib. Plasma Phys. 27 15-21 (1987)
- (5)例えば中村義春:「CF4分子の低エネルギー電子衝突断面積」, 電気学会放電研資, ED-92-145(平4)

- (6)H. Itoh, T. Matsumura, K. Satoh, Y. Nakao and H. Tagashira: "Development of electron swarms in CF4", Proc. 21st Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, (ICPIG) (Bochum: Germany) 1 245-6 (1993)
- (7)e.g. B. Stefanov, N. Popkirova and L. Zarkava: "Elastic and inelastic e-CF4 cross sections at low energies: fit to the experimental data ", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 21 3989-97 (1988)
- (8)e.g. H. Itoh, T. Matsumura, K. Satoh, H. Date, Y. Nakao and H.Tagashira: "Electron trnsport coefficients in SF6", J. Phys. D: Appl. Phys. 26 922-30 (1993)
- (9) 猪股まどか,松村俊明,佐藤孝紀,伊藤秀範,中尾好隆:「電子ス オーム特性の多項近似解析」,電気学会放電研資,ED-93-93 (平5)
- (10) 倉知正,中村義春:「ArおよびKr中の電離係数と電子衝突断面 積|:電気学会放電研資, ED-89-72(平元)
- (11)Y. Ohmori, M. Shimozuma and H. Tagashira : " Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in nitrogen ", J. Phys. D: Appl. Phys. 21 724-9 (1988)
- (12)K. Satoh, H. Itoh, Y. Nakao and H. Tagashira: "Electron swarm development in SF6: II. Monte Carlo simulation", ibid. 21 931-6 (1988)
- (13)e.g. H. Itoh, T. Miyachi, M. Kawaguchi, Y. Nakao and H.Tagashira : "Electron transport coefficients in SF6 and c-C4F8 mixtures", ibid. 24 277-82 (1991)
- (14)小畑信一,駒田正人,中村義春:「CH4-ArおよびCF4-Ar混合気 体中の電子輸送係数の測定」,電気学会放電研資, ED-92-145 (平4)
- (15)H. Itoh, Y. Miura, N. Ikuta Y. Nakao and H. Tagashira: "Electron swarm development in SF6: I. Boltzmann equation analysis", J. Phys. D: Appl. Phys. 21 922-30 (1988)
- 伊藤 秀範 (正員) (電学論A, Vol.116-A, No4参照)



猪股 まどか (正員) 平成5年室蘭工業大学電気工学科卒 業。平成7年同大学大学院工学研究科博士前 期課程電気電子工学専攻修了。同年日本電 信電話(株)勤務,現在に至る。

松村



俊明(正員)平成3年室蘭工業大学電気工学科卒業。 平成5年同大学大学院工学研究科博士前期課 程電気電子工学専攻修了。同年三菱電機(株) 勤務,現在に至る。

佐藤	孝紀	(正員) (電学論A,Vol.116-A,No4参照)
鈴木	好夫	(正員) (電学論A,Vol.116-A,No4参照)
中尾	好隆	(正員)(電学論A,Vol.116-A,No4参照)
田頭	博昭	(正員)(電学論A,Vol.116-A,No4参照)

電学論A, 116巻4号, 平成8年