

部生特第 甲巻 283 号

レーザー誘起蛍光法による高密度フロロカーボン  
プラズマ中の中性ラジカル測定

鈴木千尋





レーザー誘起蛍光法による高密度フロロカーボン  
プラズマ中の中性ラジカル測定

鈴木 千尋



# 目次

第1章 序論	3
1.1 酸化膜ドライエッチング技術の現状と課題	3
1.2 中性ラジカル診断技術の現状	7
1.3 ヘリコン波放電プラズマにおける LIF 測定の意義	10
1.4 本研究の目的および本論文の構成	13
第2章 測定原理および実験装置	15
2.1 レーザー誘起蛍光法の測定原理	15
2.2 実験装置の概要	19
2.3 CF および CF <sub>2</sub> の励起・蛍光スペクトル	24
2.4 C <sub>2</sub> ラジカルのエネルギー準位構造と LIF 測定	29
第3章 ラジカル密度の絶対値較正	33
3.1 LIF の絶対値較正	33
3.2 CF ラジカル密度の較正	35
3.3 CF <sub>2</sub> ラジカル密度の較正	40
第4章 CF <sub>4</sub> プラズマ中のラジカルの挙動	44
4.1 ラジカル密度のホロー型分布	44
4.2 アフターグローにおける挙動	49
4.3 連続放電との比較	52
4.4 レート方程式に基づく考察	52
4.5 ラジカルの寿命測定	56



4.6	ラジカルの損失過程の評価	58
4.7	ホロー型分布の維持機構	62
第5章	ラジカル密度に対する表面過程の影響	66
5.1	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマの特性	66
5.2	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマ中におけるCFおよびCF <sub>2</sub> ラジカルの挙動	67
5.3	表面生成フラックスの評価	69
5.4	CF <sub>4</sub> プラズマとの比較	74
5.5	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマ中における堆積膜の前駆体	76
第6章	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおけるCFおよびCF <sub>2</sub> ラジカルの挙動	78
6.1	アフターグローにおける典型的なラジカルの挙動	78
6.2	CFとCF <sub>2</sub> の挙動の関連性	80
6.3	CF <sub>2</sub> 密度の二次的な減衰過程	86
第7章	C <sub>2</sub> ラジカルの挙動	89
7.1	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> プラズマの発光スペクトル	89
7.2	C <sub>2</sub> ラジカルの発光強度の経時変化	91
7.3	C <sub>2</sub> ラジカルの一重項と三重項の比較	94
7.4	C <sub>2</sub> ラジカル密度と堆積膜	98
7.5	アフターグローにおけるC <sub>2</sub> の損失過程	100
第8章	結論	104
8.1	本研究のまとめ	104
8.2	今後の課題と展望	106
付録A	非飽和の場合のLIFに関するレート方程式の解	111

## 第1章 序論

### 1.1 酸化膜ドライエッチング技術の現状と課題

プラズマを利用した各種材料の加工、改質プロセスや新物質の創成などを研究する分野は、プラズマエレクトロニクスと呼ばれており、ここ数十年で急速な発展を遂げた研究分野である。数百 mTorr 以下の比較的低压力の条件下における気体放電によって得られるプラズマでは、投入電力の大部分がプラズマ中の電子に結合するため、イオンや中性粒子の温度は室温またはその数倍程度であるにもかかわらず、電子温度は数万度（数 eV）にも達するという特徴がある [1]。すなわち、非平衡状態を容易に実現することができるため、このようなプラズマは非平衡プラズマ、あるいは低温プラズマと呼ばれることがある [2]。このため、反応性ガスの低気圧放電プラズマ中では、ガスや固体材料の温度を低温に保ったまま、プロセスに必要な反応性の高いラジカルなどの活性種を大量に生成することが可能となる。このような、低温プロセスが可能であるという特徴によって、プラズマによる材料プロセスはめざましい発展を遂げ、今や必要不可欠な技術となっている [3]。

とりわけ、大規模集積回路（LSI）の微細加工技術に代表されるように、半導体デバイスの製造においては、プラズマによるエッチングや膜堆積プロセスを適用することにより、大きな技術的進歩や生産性の向上がもたらされている。従来、LSI 製造工程におけるエッチングプロセスは、ウェットエッチングと呼ばれる化学溶液を用いる方法で行われていた。しかし、集積度の増大にともなう回路パターンの微細化につれて、薬液管理の困難さに加えて、膜界面への薬液の浸透により、過剰なアンダーカットが生じるなどの問題が深刻化してきた。この問題を解決するために開発された技術が、反応性ガスの低温プラズマを用いたエッチングであり、薬液を用いないという意味で、ドライエッチングと呼ばれている。ドライエッチング技術の開発当初、回路パターンの設計基準は 16



表 1.1: 酸化膜エッチング技術に要求されるおもな特性。

	説明	要求される条件
異方性	高アスペクト比で微細なパターンを、垂直にエッチングする。	低圧力
高速性	エッチング速度の高速化。	高イオン密度
一様性	エッチング速度が広い面積にわたって一定。	大面積一様プラズマ
選択性	酸化膜を下地シリコンに対して選択的にエッチングする。	$[CF_x]/[F]$ 比大
再現性	ウエハーの処理を多数回繰り返しても、エッチング特性が変化しない。	表面の効果の抑制

キロビット DRAM に相当する  $5 \mu\text{m}$  であった。その後、LSI の微細化は急速に進行し、現在では 64 メガビット DRAM に相当する  $0.3 \mu\text{m}$  パターンのエッチングが生産ラインで実用化されており、256 メガビットや 1 ギガビット DRAM ( $0.2\text{--}0.1 \mu\text{m}$  パターンに相当) が研究開発段階にある。この回路パターン微細化の過程では、さまざまな問題点が生じ、それを克服するためにそのつど新技術が開発されてきた [4]。そして現在でもエッチング特性の向上のための努力が続けられている。

本研究が対象とするフロロカーボンプラズマは、レジストに回路パターンを現像した後に、感光した部分の酸化膜を除去 (エッチング) する過程に用いられる。現在の酸化膜エッチングに要求されるエッチング特性と、その向上のためにフロロカーボンプラズマに求められる条件について、表 1.1 にまとめた。これらの特性と、その改善のための方策について、以下で説明を加える。

異方性は、基板に垂直方向と平行方向のエッチング速度の比がその指標となり、コンタクトホールのような細長い (高アスペクト比) 微細な形状の垂直エッチングを行う際に問題となる。ウェットエッチングでは薬液を用いるため、エッチング反応に方向性がなく、垂直方向にも平行方向にも同じ速度で等方的なエッチングが行われる。ドライエッチングにおいても、原料ガスの解離により生じた中性のエッチング種 (おもにフッ素原子) が基板材料と反応し、揮発性の生成物 ( $\text{SiF}_4$ ) となって脱離することによりエッチングが進行するので、反応自体が等方性であることには変わりはない。ドライエッチン

グで異方性が得られるのは、基板に負のバイアス電圧をかけることにより、基板前面のシースでプラズマ中のイオンが加速されて、基板に垂直方向の速度を持って入射し、この入射イオンがフッ素原子によるエッチング反応を促進する効果があるからである。この「イオンアシスト効果」を確認した初期の実験として、Coburn と Winters による実験がよく知られている [5]。彼らは  $\text{XeF}_2$  ビームと Ar イオンビームを同時にシリコン基板に照射したときのエッチング速度が、各々のビームを独立に照射した場合に比べてはるかに大きいことを示したのである。このイオンアシスト効果を利用した異方性エッチングは、反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) と呼ばれ、比較的初期の段階で開発された。この効果を積極的に利用し、高アスペクト比のエッチング形状を得るためには、イオンがなるべくシース内で他の粒子と衝突することなく基板に到達することが必要である。なぜならシース内での衝突によってイオンが散乱されて方向が曲げられると、平行方向のエッチングを引き起こすからである。したがって、なるべく低圧力でエッチングを行うことが必要である。

次にエッチングの高速性については、上述のようなイオンアシストエッチングの機構を考慮すると、基板に入射するイオンやフッ素原子の流束を増加させることにより、エッチングの高速化が可能であると考えられる。したがってイオン密度、すなわちプラズマ密度を上昇させれば、イオン流束が増加すると同時に、解離が進行することによってフッ素原子密度も増加し、エッチング速度が上昇すると考えられる。現在では集積回路のさらなる微細化と複雑化によって、より高アスペクト比の微細パターンを高速でエッチングすることが求められている。しかし、RIE に用いられた平行平板型の装置では、低圧にすることによって、プラズマ密度が急激に減少し、エッチング速度が低下してしまうという問題点がある。そこで、異方性と高速エッチングを両立させるために、低圧力下でも高いプラズマ密度を維持することが可能な、新しいプラズマ源を開発することが必要になってきた。これに該当するプラズマ源として、電子サイクロトロン共鳴を用いる ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ [6, 7, 8]、誘導結合型プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) [9, 10]、ヘリコン波放電プラズマ [11, 12] などの新しい放電形態のプラズマが注目され、現在盛んに研究が行われており、中でも ECR プラズマ装置はすでに実用化が進んでいる。



なお一様性については、本研究との関連性は薄いですが、近年のウェハーの大口径化（12インチ以上）にともなう、大面積にわたって密度の均一なプラズマを生成することが重要となっており、アンテナ形状を工夫するなどの手法で大口径化への試みがなされている [13, 14]。

一方、酸化膜エッチングにおける選択性は、下地シリコンに対する酸化膜のエッチング速度の比（選択比）で表される。酸化膜エッチングで選択性が得られるのは、フロロカーボンプラズマ中で生じた  $CF_x$  などのラジカルが、シリコン基板上に選択的に堆積することによるものと考えられている。したがって、プラズマ中のラジカルの組成比、特にエッチング種である F 原子の密度に対して、おもに堆積に寄与する  $CF_x$  ラジカル密度の比を高くする、すなわち  $[CF_x]/[F]$  密度比を高くする必要がある。

しかし最近研究が進んでいる低圧力・高密度プラズマにおいては、電子温度が高いためにプラズマ中の解離が進みすぎて、 $[CF_x]/[F]$  比が低下するという問題がある。これを解決する方法として、原料ガスの組成を変化させる方法や、プラズマにパルス変調を施す方法 [15] がある。以下では本研究に関連のある前者の方法について述べる。この方法は、原料ガスとして、 $CF_4$  の代わりに、F 原子に対する C 原子の含有率が高い、 $C_2F_6$  や  $C_4F_8$  といったガスを用いる方法である。これらのガスのプラズマ中では、 $CF_4$  にくらべて  $[CF_x]/[F]$  密度比が高いため、シリコン上に堆積膜が形成されやすく、高い選択性が得られる。また、 $CF_4$  ガスに水素を添加することにより、F 原子を  $H_2$  との反応で HF 分子の形にして減少させ、相対的に  $CF_x$  ラジカルの割合を増加させる方法がある。

しかし、このような堆積性の強い系では、基板上だけではなく、真空容器壁全体に膜堆積を引き起こし、ラジカルの表面損失の減少 [16]、さらに堆積膜からのラジカルの表面生成を引き起こす [17, 18, 19, 20]。これはエッチングの再現性とも関連している。膜堆積はゆっくりと進行するため、ウェハー処理を多数回繰り返すうちに堆積膜が成長し、上述のようなプラズマと堆積膜との相互作用が変化することによって、ラジカル密度の経時変化を引き起こす。これが高選択性エッチングにおいて再現性が得られない大きな理由となっている。特に最近の低圧力・高密度プラズマにおいては、粒子の平均自由行程が長いことから相対的に表面過程の影響が大きくなっている。

上述のような、異方性や選択性の向上といった課題を解決していくためには、従来の

試行錯誤的な研究では対応できず、プラズマ中で起こっている物理的・化学的な現象を解明し、素過程の理解に基づいてプラズマそのものを積極的に制御することが必要となっている。

以上、酸化膜ドライエッチングにおける現状と課題について述べたが、以下では次世代の層間絶縁膜として期待されるフロロカーボン膜の堆積への、フロロカーボンプラズマの応用について若干説明を加える。近年の集積回路の微細化と多層化にともない、配線遅延の影響が相対的に増大することが懸念されている。配線遅延は配線の抵抗と配線間容量の積に比例するため、配線遅延を低下させるためには、より電気伝導度の高い材料で配線することにより配線抵抗を減らすか、層間絶縁膜としてより低誘電率の絶縁材料を用い、配線間容量を低減しなければならない。現在のデバイスでは、配線および層間絶縁膜としてアルミニウムおよび  $SiO_2$  が用いられている。これに代わり、次世代のデバイスでは、低抵抗配線材料として銅を、低誘電率層間絶縁膜として有機系薄膜を用いることが検討されている [21]。中でも PTFE (Polytetrafluoroethylene) は比誘電率が 2.1 と非常に低く、耐熱性や接着性の問題が克服されれば、次世代の層間絶縁膜として最適な材料である。この PTFE 膜の堆積にフロロカーボンプラズマによる気相化学堆積 (CVD: Chemical Vapor Deposition) を用いることが現在検討されている [22]。原料ガスとしては、膜堆積を促進するため、 $C_4F_8$  などのフッ素含有量の低いガスが用いられ、さらに水素を含むガスの添加も効果的である。膜堆積に寄与するのは  $CF_x$  などの中性ラジカルであり、それらの密度や挙動を把握することが今後重要になると思われる。

## 1.2 中性ラジカル診断技術の現状

前節で述べたように、フロロカーボンプラズマを用いた酸化膜エッチングあるいはフロロカーボン膜 CVD においては、中性ラジカルの挙動がプロセス結果に重要な影響を与えると考えられる。したがって、フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカルの密度やその時間的・空間的挙動を計測することは重要な課題である。そのためにこれまでいくつかの計測法が開発され、ラジカル診断に応用されている。

中性ラジカルの測定法は、大まかに粒子的測定と光学的測定に分けられる。前者にお



いては、出現質量分析法 (AMS: Appearance Mass Spectrometry) や、電子付着質量分析法 (EAMS: Electron Attachment Mass Spectrometry) といった、質量分析器を用いる方法がある。これらの方法は、その場計測でないといった問題はあるものの、装置が比較的安価であり、検出可能なラジカル種が多いという特徴がある。一方、光学的測定法としては、簡便なアクチノメトリ法や紫外吸収分光法のほかに、原子状ラジカルに有効な真空紫外吸収分光法 (VUVAS: Vacuum UltraViolet Absorption Spectroscopy)、さらにレーザーを用いる方法として、赤外レーザー吸収分光法 (IRLAS: InfraRed Laser Absorption Spectroscopy) や、レーザー誘起蛍光法 (LIF: Laser-Induced Fluorescence) がある。光学的測定は非接触でその場計測ができるという点で優れているが、特にレーザーを用いた測定では装置が複雑・大規模になるという問題がある。フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカルに用いられる代表的な測定法について、表 1.2 にまとめた。以下各方法の特徴について簡単に説明を加える。

出現質量分析法においては、四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer) の抽出部からラジカルをイオン化室へ導入し、電子ビームにより電離する。通常の QMS のように 70 eV 程度のエネルギーで電離すると、大量に存在する原料ガスの解離イオン化による信号が圧倒的に大きく、ラジカルの電離による信号と区別することができない。そこでラジカルからの直接電離のしきい値が、原料ガスからの解離性電離のしきい値に比べて低いことを利用し、この二つのしきい値の間に電子ビームのエネルギーを設定して、ラジカルの電離による信号のみを検出する方法が、出現質量分析法である。

一方、最近 Stoffels らにより開発された電子付着質量分析法は [26]、出現質量分析法における電子ビームのエネルギーを、電子付着が起こりやすい数 eV 以下に設定し、生じた負イオンを測定するものである。この方法では他の方法では測定できない ( $C_xF_y$ ,  $x \geq 2$ ) で表されるような大きなラジカルを測定することができる。通常は付着の際に解離が同時に起こるので、解離性付着過程に関するしきい値などの情報が既知でなければならない。

アクチノメトリ法は、少量添加したアルゴンなどのモニターガスからの発光と、測定粒子の発光の強度比から粒子密度を求める非常に簡便な方法であり、特に F 原子密度の簡便なモニター法として広く用いられている。アクチノメトリ法では励起過程に関する

表 1.2: フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカルのおもな測定法。

測定法	特徴	測定対象	文献
出現質量分析法 (AMS)	測定可能な粒子種が多く、絶対値も求められる。非接触測定でない点で問題を生じる可能性がある。	CF, CF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> , F	[23, 24, 25]
電子付着質量分析法 (EAMS)	大きなラジカルを測定することができる。低エネルギーの電子ビーム源が必要。	C <sub>x</sub> F <sub>y</sub> ( $x \geq 2$ )	[26, 27]
アクチノメトリ法	簡便なラジカル密度のモニタ法。F 原子については絶対値の評価も可能。前提となる仮定が成立しない可能性がある。	CF, CF <sub>2</sub> , F	[28, 29, 30, 31, 32]
紫外吸収分光法	簡便で、絶対値も求められる。感度が低く、空間分解測定が困難。	CF, CF <sub>2</sub>	[33, 34]
真空紫外吸収分光法 (VUVAS)	共鳴線が真空紫外域にある原子状ラジカルに有効。装置が大規模になる。自己吸収の影響を評価する必要がある。	F, H, C	[35]
赤外レーザー吸収分光法 (IRLAS)	CF <sub>3</sub> が測定でき、絶対値も求められる。空間分解測定が困難。	CF, CF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub>	[36, 37, 38]
レーザー誘起蛍光法 (LIF)	高感度・高分解能で、空間分布の測定が可能。絶対値の較正が比較的困難。	CF, CF <sub>2</sub> , C <sub>2</sub>	[39, 40, 41, 42]



いくつかの条件が成立していることが前提となる。特に低圧・高密度プラズマ中においては前提条件が成立しなくなる可能性があり、実際の密度と大きく異なる場合もあるので [32]、測定データの信頼性については注意を要する。

紫外吸収分光法は、紫外域の連続光源を用いて分子性ラジカルのバンド吸収から密度を求める比較的簡便な測定法であり、絶対値の算出も可能である。しかし感度が低いため、測定粒子の密度が低い場合には検出器を冷却するなどの対策が必要である。

真空紫外吸収分光法は、真空紫外の光源として別のプラズマの発光やレーザー光を用いる方法である。この方法では窓が使用できないため、差動排気を施すなど装置が大がかりになる。本研究室ではコンパクトな ECR プラズマを光源として用いた、真空紫外吸収分光法によるフロロカーボンプラズマ中の F 原子密度の測定システムを開発した。実験方法など詳細については、文献 [35] に述べられている。

赤外レーザー吸収分光法は、赤外域の波長可変レーザーを光源として、ラジカルの振動回転遷移の吸収を観測するものである。CF<sub>3</sub> が測定でき、絶対密度が直接求められるという利点があるが、空間分布の測定が困難である。

これに対して、本研究で用いるレーザー誘起蛍光法 (LIF) は、可視から紫外域の波長可変レーザーにより特定のラジカルを選択的に電子的励起状態に励起し、その後下準位への遷移にともない放射される発光 (誘起蛍光) を測定する方法であり、非常に高感度で高分解能の測定が可能である。また、他の方法では、アクチノメトリ法を除いて、空間分布の測定が困難であったが、LIF では空間分布を容易に得ることができる。LIF は現時点で最も信頼性の高いラジカル測定法であると思われるが、CF<sub>3</sub> が測定できず、装置が大がかりになるといった欠点がある。また粒子密度の絶対値較正が比較的困難である。

### 1.3 ヘリコン波放電プラズマにおける LIF 測定の意義

これまで、フロロカーボンプラズマ中の CF<sub>x</sub> ラジカルの測定に関しては、平行平板型などの比較的 low 密度の装置を用いた例が多かったが、ECR や ICP といった、最近注目されている低圧力・高密度プラズマ源についても、吸収分光法や出現質量分析法などを用いた測定が行われるようになってきた [33, 43, 44, 45]。しかし、ヘリコン波放電プラズ

表 1.3: 本研究の発表以前に報告された、フロロカーボンプラズマ中における CF および CF<sub>2</sub> ラジカルの LIF 測定 (年代順)。

主著者 (発表年)	放電ガス	放電形態	測定ラジカル	文献
Hargis (1982)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub>	p.p. <sup>†</sup> rf	CF <sub>2</sub>	[39]
Ninomiya (1986)	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , CF <sub>4</sub>	microwave	CF, CF <sub>2</sub>	[40]
Thoman (1986)	CF <sub>4</sub>	dc	CF <sub>2</sub>	[46]
Matsumi (1986)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	microwave	CF <sub>2</sub>	[47]
Booth (1987)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	p.p. rf	CF, CF <sub>2</sub>	[48]
Hansen (1988)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /Ar, CHF <sub>3</sub>	p.p. dc	CF, CF <sub>2</sub>	[49]
Kitamura (1989)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	p.p. rf	CF <sub>2</sub>	[50]
Booth (1989)	CF <sub>4</sub>	p.p. rf	CF, CF <sub>2</sub>	[41]
Hansen (1990)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	p.p. rf and dc	CF, CF <sub>2</sub>	[51]
Buchmann (1990)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	p.p. rf	CF <sub>2</sub>	[52]
Hansen (1990)	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	p.p. rf	CF <sub>2</sub>	[53]
Conner (1992)	CF <sub>4</sub>	p.p. rf	CF	[28]
Heinrich (1992)	CF <sub>4</sub>	magnetron	CF <sub>2</sub>	[54]
Kiss (1992)	CF <sub>4</sub> /Ar	p.p. rf	CF, CF <sub>2</sub>	[55]

<sup>†</sup>parallel plate

マ中において CF<sub>x</sub> ラジカルのふるまいを調べた例は皆無である。

ヘリコン波は、ホイッスラー波ともよばれ、磁化プラズマ中で磁場に平行な方向に伝搬する波のうち、rf 領域の比較的 low 周波数で伝搬することが可能な、右回り円偏波のモードである。したがってヘリコン波放電では、ECR プラズマのように高価なマイクロ波電源や導波管などを用いる必要がない。さらに磁場による閉じこめ効果もあるため、13.56 MHz の高周波電源があれば、非常に高密度のプラズマを容易に得ることができる。このような特徴から、大面積化などの課題が解決されれば、量産装置への応用も期待される。したがって、これまで調べられていなかった、ヘリコン波放電フロロカーボンプラズマ中の CF<sub>x</sub> ラジカルのふるまいを調べることは、重要であると考えられる。

次に、LIF 測定という観点からみると、フロロカーボンプラズマ中の CF および CF<sub>2</sub> ラジカルに関しては、表 1.3 に示されたように、これまでに LIF による多くの報告がなされている。LIF を初めてフロロカーボンプラズマ中のラジカル計測に適用したのは Hargis らである。彼らは平行平板 rf 放電 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> および CF<sub>4</sub> プラズマ中の CF<sub>2</sub> ラジカルを 248 nm



の KrF レーザーを用いた LIF により測定し、 $C_2F_6$  プラズマ中では  $CF_4$  プラズマ中にくらべて  $CF_2$  密度が 2 倍以上高いことを示した。続いて二宮らは、XeCl エキシマレーザー励起波長可変色素レーザーを用いて、マイクロ波放電  $C_3F_8$  および  $CF_4$  プラズマ中における CF ラジカルの LIF 測定を行った。

以降、現在までに表 1.3 のように多くの報告がなされており、放電パラメータ依存性、表面損失確率、アフターグローにおける時間変化、酸素ガス添加の効果などが調べられている。しかし、表 1.3 からわかるように、その多くは従来型の比較的高圧力で低密度のプラズマ源である、平行平板型 rf または dc 放電プラズマ中で行われている。最近の低圧力・高密度プラズマ中におけるラジカルのふるまいは、従来型のプラズマ中におけるそれとは大きく異なる可能性がある。すなわち圧力が低いことにより、ラジカルの平均自由行程が長くなり、ラジカルと容器表面の相互作用が頻繁になるため、相対的に表面過程の効果が顕著になり、表面へのラジカルの付着だけでなく、表面上での化学反応、さらには表面からの粒子の脱離などの複雑な表面過程が、ラジカルのふるまいに影響を及ぼす可能性がある。さらに高密度であることにより、原料ガスの解離だけでなく、解離によって生じた反応生成物がさらに解離されるといった二次的な過程の影響も、無視できなくなると考えられる。

このような、表面過程や二次的な過程の影響を調べるためには、ラジカル密度の空間分布の情報は不可欠である。しかしこれまでの低圧力・高密度プラズマに関する報告では、この点についてはあまり言及されていない。これは空間分布の情報が不足しているためであると思われる。ヘリコン波放電を用いた本研究では、後述するように、LIF による空間分布測定結果から、このような効果がラジカルのふるまいに対して、重要な役割を演じているという結果が得られている。したがって、低圧力・高密度プラズマ源の一つである、ヘリコン波放電フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカルの時間的・空間的ふるまいを、LIF により測定することは有意義であると考えられる。

## 1.4 本研究の目的および本論文の構成

以上のような背景をふまえて、本研究では次のような目的を掲げた。すなわち、低圧力・高密度プラズマ源の一つとして注目されている、ヘリコン波放電を用いたフロロカーボンプラズマを生成し、プラズマ中の中性ラジカルの時間的・空間的ふるまいを明らかにすることである。中性ラジカルの診断法としては、空間分布が容易に得られ、信頼性の高い情報が得られるレーザー誘起蛍光法 (LIF) を用いる。前節で述べたように、これまで LIF によるフロロカーボンプラズマ中の CF および  $CF_2$  ラジカル測定に関しては、おもに平行平板型放電などの比較的低密度のプラズマ中での測定例が多く、最近の高密度プラズマ源に適用した例は皆無であった。本研究では、高密度フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカル計測に LIF を適用し、ラジカルの生成・消滅過程を検討することにより、ラジカルのふるまいを素過程に基づいて解明し、プラズマ中のラジカル密度を制御するための基礎的な情報を得ることを目的とする。

原料ガスとしては、最も基本的で解析も容易な、 $CF_4$  ガスに加えて、高選択性エッチングに用いられる炭素含有率の高い  $C_4F_8$  ガスについても測定を行った。 $C_4F_8$  プラズマ中では、CF および  $CF_2$  ラジカルだけでなく、 $C_2$  ラジカルも大量に存在することが明らかになった。 $C_2$  ラジカルは容易に LIF 計測が可能であるが、これまでフロロカーボンプラズマ中の  $C_2$  ラジカルを LIF により測定した例は皆無である。そこで、本研究では  $C_2$  ラジカルについても LIF 測定を行った。本研究はフロロカーボンプラズマ中の  $C_2$  ラジカルの LIF 測定としては、おそらく最初の例であると思われる。CF および  $CF_2$  ラジカルが酸化膜エッチングにおける選択性と密接に関連していることはすでに述べたが、 $C_2$  ラジカルとの関連については不明である。しかし、 $C_2$  ラジカルが  $C_4F_8$  プラズマ中でのみ大量に観測されることから、選択性エッチングに対して何らかの形で寄与している可能性もあると思われる。

実際のプロセスでは通常プラズマは連続放電であるが、本研究では、おもに放電時間 10-20 ms、繰り返し 5 Hz の間欠放電を行っている。これは、放電管の過熱防止と、アフターグロー測定との整合性をとることが目的であるが、後述するように、放電停止期間の存在がラジカルのふるまいに大きな影響を及ぼすことがわかってきたので、必要に



応じて連続放電における測定を行い、比較・検討した。

第2章では、LIFの測定原理、および実験装置について述べる。またスペクトル測定に基づいた励起・観測波長の決定の手順についても詳述する。

第3章では、ラジカル密度の絶対値較正法について詳述する。LIFは測定感度や分解能に優れ、信頼性の高い診断法であるが、密度の絶対値較正が比較的困難であるという欠点がある。したがって、LIFにおいて絶対密度較正が確立されれば、LIFは非常に強力なラジカル診断手法となりうると考えられる。本研究では第3章に述べるような方法で、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルについて絶対値較正を行った。ただしC<sub>2</sub>ラジカルについては大まかな絶対値のオーダーの評価にとどまった。後述するように、絶対値較正を行ったことによって、ラジカルのふるまいに関わるいくつかの重要な知見が得られた。

第4章では、CF<sub>4</sub>プラズマ中で測定された、本装置における基本的なCFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルのふるまいについて述べる。本研究ではラジカルの空間分布として非常に特徴的な「ホロー型分布」が観測された。このホロー型分布の形成機構を中心に議論を進める。また、CF<sub>4</sub>プラズマのアフターグローにおけるラジカルの寿命を解析することで、ラジカルの損失過程や、シミュレーションなどで重要となるラジカルの拡散係数および表面損失確率を評価することができる。これについても第4章で述べる。

第5章では、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中で測定されたCFおよびCF<sub>2</sub>ラジカル密度の空間分布と、CF<sub>4</sub>プラズマ中のそれとを比較しながら、両者の違いを明らかにする。測定されたホロー型分布からラジカルの中心部への拡散フラックスを評価することにより、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中における堆積膜からのラジカルの表面生成の重要性を導く。

第6章では、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマのアフターグローにおけるラジカル密度の時間変化の測定結果をもとに、特にCF<sub>2</sub>密度の上昇とその後の二次的な減衰に見られる興味深いふるまいについて述べ、その機構について考察する。

第7章では、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中におけるC<sub>2</sub>ラジカル測定について述べる。C<sub>2</sub>ラジカルの発光の経時変化の測定と、LIF測定の結果をもとに、C<sub>2</sub>ラジカルの生成と表面堆積膜との密接な関連を示し、生成・消滅機構を検討する。

最後の第8章ではまとめとして、本研究で得られた成果、および今後の課題と展望について述べる。

## 第2章 測定原理および実験装置

### 2.1 レーザー誘起蛍光法の測定原理

レーザー誘起蛍光法による粒子密度測定概念図を図2.1に示す。プラズマ中の原子あるいは分子を、その共鳴線の波長に同調させたレーザー光によって上準位に励起する。その後励起された粒子が下準位に遷移するときに放射される蛍光が、レーザー誘起蛍光(LIF: Laser-Induced Fluorescence)である。図2.1に示すように、光学検出系の軸とレーザービームが交差する部分から放射された誘起蛍光を、光学系を通して、光電子増倍管などの検出器により光電変換を行い、誘起蛍光強度を電気信号として検出する。LIFの強度は、観測体積内における励起前の基底状態の粒子密度に比例するため、誘起蛍光強度を測定することにより、プラズマ中の粒子密度を求めることができる。このように、レーザー誘起蛍光法においては、局所的な粒子密度を求めることができるという点が、吸収分光法に対する大きな利点となっている。すなわち、光学系の軸あるいは放電容器を移動させることによって、空間的な密度分布を容易に得ることができる。

基底準位とレーザーによる励起先の準位の間、励起準位からの光学的遷移が可能な第三の準位がある場合、基底状態への遷移にともなう励起波長と同じ波長の蛍光だけでなく、第三の準位への遷移にともなう励起波長と異なる波長の蛍光が同時に放射される。図2.2にレーザー誘起蛍光法に関するエネルギー準位図を示した。測定対象が原子の場合は、上述のような第三の準位がない場合が多いので、(a)のように励起に用いた波長と同じ波長の蛍光を観測する、二準位系を用いる場合が多い。しかし、本研究のように分子を対象にする場合には、電子的エネルギー状態に分子の振動・回転の副準位が付随するため、(b)、(c)のように第三の準位への遷移にともなう蛍光を観測することが可能であり、励起と観測に異なる波長を用いることができる。したがって、誘起蛍光を観測する際に励起用レーザー光の容器内壁での反射などによる妨害光(迷光)を除去する



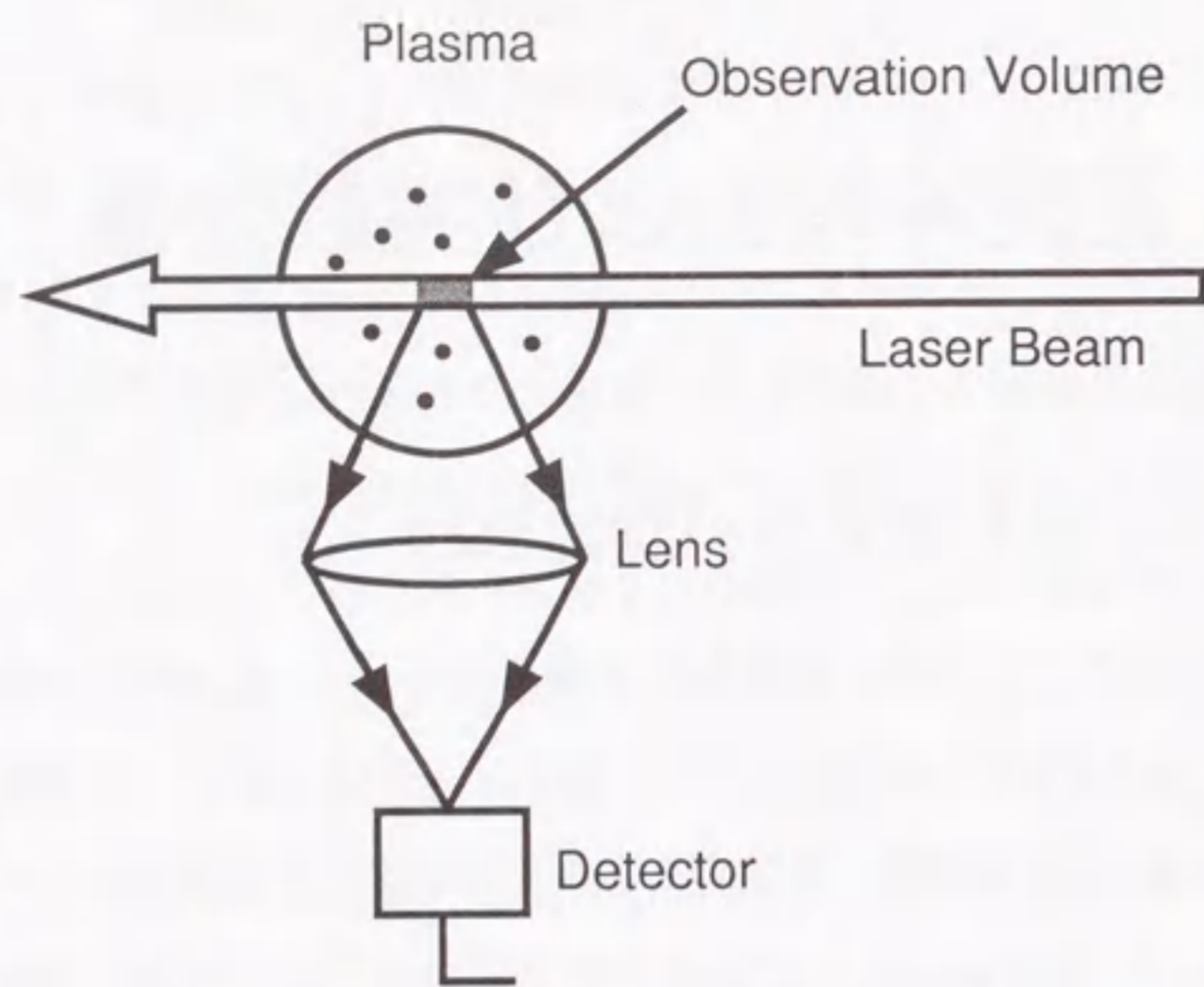


図 2.1: LIF 測定概念図。

必要がないという利点がある。

各準位の占有密度に関するレート方程式を解くことによって、誘起蛍光強度の時間変化を求めることができる。実際は (c) のような  $m$  準位系になっている場合がほとんどであるが、以下に述べるように三準位系と同様に考えることができる。準位 3~ $m$  の寿命は十分長いとすると、(c) の  $m$  準位系における各準位の占有密度に関するレート方程式は以下のように書ける。

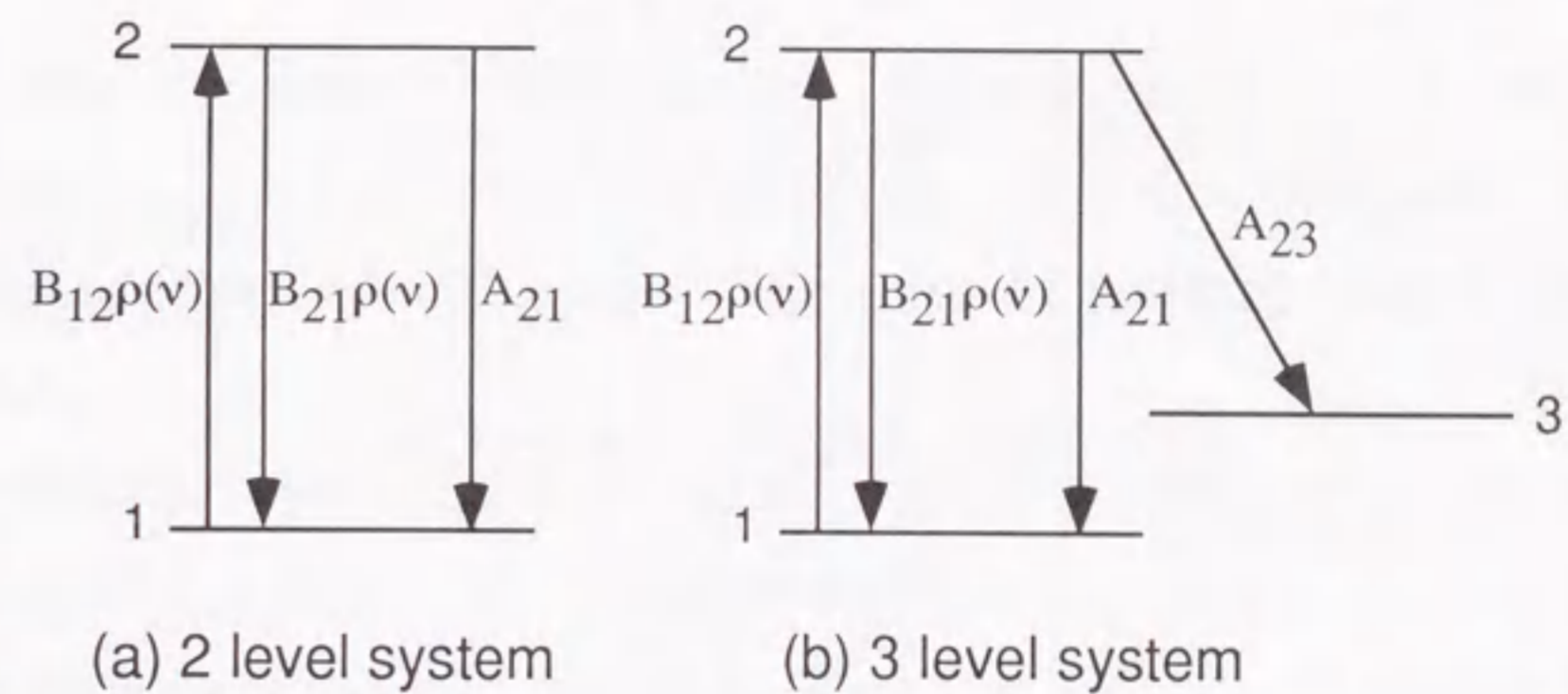
$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\rho n_1 - B_{21}\rho n_2 - (A_{21} + \sum_{i=3}^m A_{2i})n_2 \quad (2.1)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = A_{2i}n_2 \quad (i \geq 3) \quad (2.2)$$

$$n = \sum_{i=1}^m n_i \quad (2.3)$$

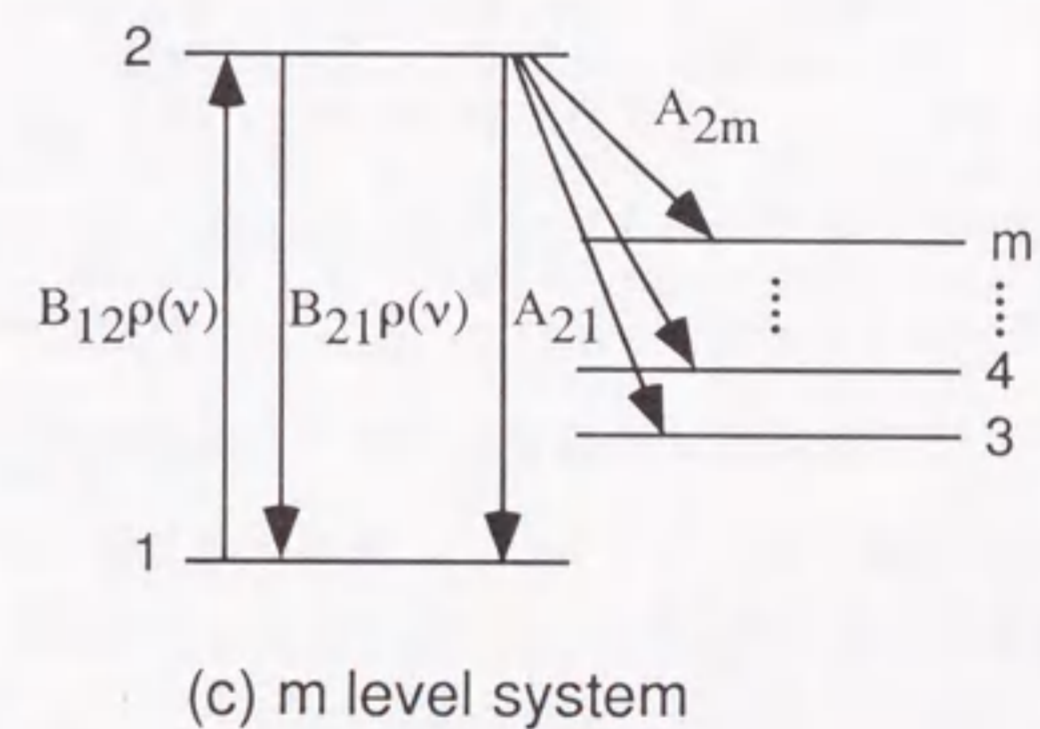
ここで  $n_i$  は準位  $i$  の密度、 $n$  はレーザー照射前の基底状態密度、 $\rho$  は励起用レーザービームの単位周波数あたりのエネルギー密度 (単位は MKS 系で  $J \cdot s \cdot m^{-3}$ ) である。  $A_{jk}$ 、 $B_{jk}$  はそれぞれ準位  $j$  から  $k$  への遷移にともなうアインシュタインの A 係数および B 係数であり、

$$g_j B_{jk} = g_k B_{kj} \quad (2.4)$$



(a) 2 level system

(b) 3 level system



(c) m level system

図 2.2: LIF 測定に関するエネルギー準位図。(a) 二準位系、(b) 三準位系、(c)  $m$  準位系。



および

$$A_{jk} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{jk} \quad (2.5)$$

の関係がある。ここで  $g_j$ 、 $g_k$  はそれぞれの準位の統計重率であり、 $\nu$  は遷移にともなう放射光の振動数である。

$$\sum_{i=3}^m n_i = n'_3 \quad (2.6)$$

および

$$\sum_{i=3}^m A_{2i} = A'_{23} \quad (2.7)$$

とおくと、式(2.1)~(2.3)は、

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\rho n_1 - B_{21}\rho n_2 - (A_{21} + A'_{23})n_2 \quad (2.8)$$

$$\frac{dn'_3}{dt} = A'_{23}n_2 \quad (2.9)$$

$$n = n_1 + n_2 + n'_3 \quad (2.10)$$

となり、三準位系のレート方程式と全く同じ形式となる。すなわち、準位3~mの占有密度とA係数をそれぞれ合計して、あらためて第三の準位に関する量とみなすことにより、三準位系と全く同じ取り扱いをすることができる。以下式(2.8)~(2.10)を考える。励起用レーザーの強度が十分強く、 $\rho(B_{12} + B_{21}) \gg A_{21} + A'_{23}$  が成立する場合、レーザー照射直後の、第三準位への自然放射による遷移が無視できる時間帯では、誘導吸収と誘導放出が釣り合い、すぐに平衡状態に達するので、基底状態と励起状態の密度比は統計重率の比に等しくなり、

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \quad (2.11)$$

$$n = n_1 + n_2 \quad (2.12)$$

とおけるので、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \quad (2.13)$$

となり、励起状態の密度は励起前の基底状態の密度に比例し、レーザー強度に無関係な値となる。その後レーザー照射を続けた場合には、 $n_2$  は式(2.11)の関係を保ちつつ、第三準位への自然放射によるレーザー誘起蛍光を放射しながらゆっくりと指数関数的に減

少していき、当初基底状態にあった粒子は、最終的にはすべて準位3~mに移る。この場合の時間変化は、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \exp\left(-\frac{g_2}{g_1 + g_2} A'_{23} t\right) \quad (2.14)$$

で表される。また(2.11)式の平衡状態に達した時点でレーザー照射を停止した場合には、

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n \exp(-(A_{21} + A'_{23})t) \quad (2.15)$$

となる。準位*i*への遷移にともなう蛍光により、単位体積、単位時間当たり放射される光子数は、 $n_2 A_{2i}$  であるので、いずれの場合においても蛍光の時間波形のピークまたは波形全体の時間積分をモニターすれば、励起前の基底状態密度  $n$  に比例した信号強度が得られる。

以上の議論ではレーザー光強度  $\rho$  が十分高く、誘起蛍光強度が  $\rho$  に対して飽和していることが前提であった。レーザー光強度が不十分で、 $\rho(B_{12} + B_{21}) \gg A_{21} + A'_{23}$  が成立しない場合の議論についてはここでは詳述しないが、結果として、LIF信号の時間変化は、2つの指数関数の和で表され、上述のような、LIF信号のピークや時間積分が励起前の基底状態密度に比例する関係には変わりがなく、非飽和の場合でもLIF信号を粒子密度のモニターとして使用することができる。ただしこの場合はLIF信号強度がレーザー光強度に依存するので、励起用レーザーの強度の経時変化に十分留意する必要がある。

## 2.2 実験装置の概要

本研究で使用された実験装置の概略を図2.3に示す。放電容器は直径3 cm、長さ25 cmの石英放電管、20 cm×20 cm×10 cmの直方体のステンレス製観測部、直径10 cm、長さ33 cmのパイレックスガラス管からなるプラズマ保持部、および排気系で構成される。ガスは観測部の下部から導入される。保持部の下流側の端は、接地されたステンレス製のエンドプレートで終端されている。容器はターボ分子ポンプで排気され、到達真空度は $3 \times 10^{-6}$  Torrである。

最大電力5 kW、周波数13.56 MHzの高周波を、整合回路を介して石英放電管に半ターン巻かれたヘリカルアンテナに供給することにより、低圧力・高密度のフロロカーボンプラズマが生成される。プラズマを対称軸方向に閉じこめ、かつヘリコン波を励起させ



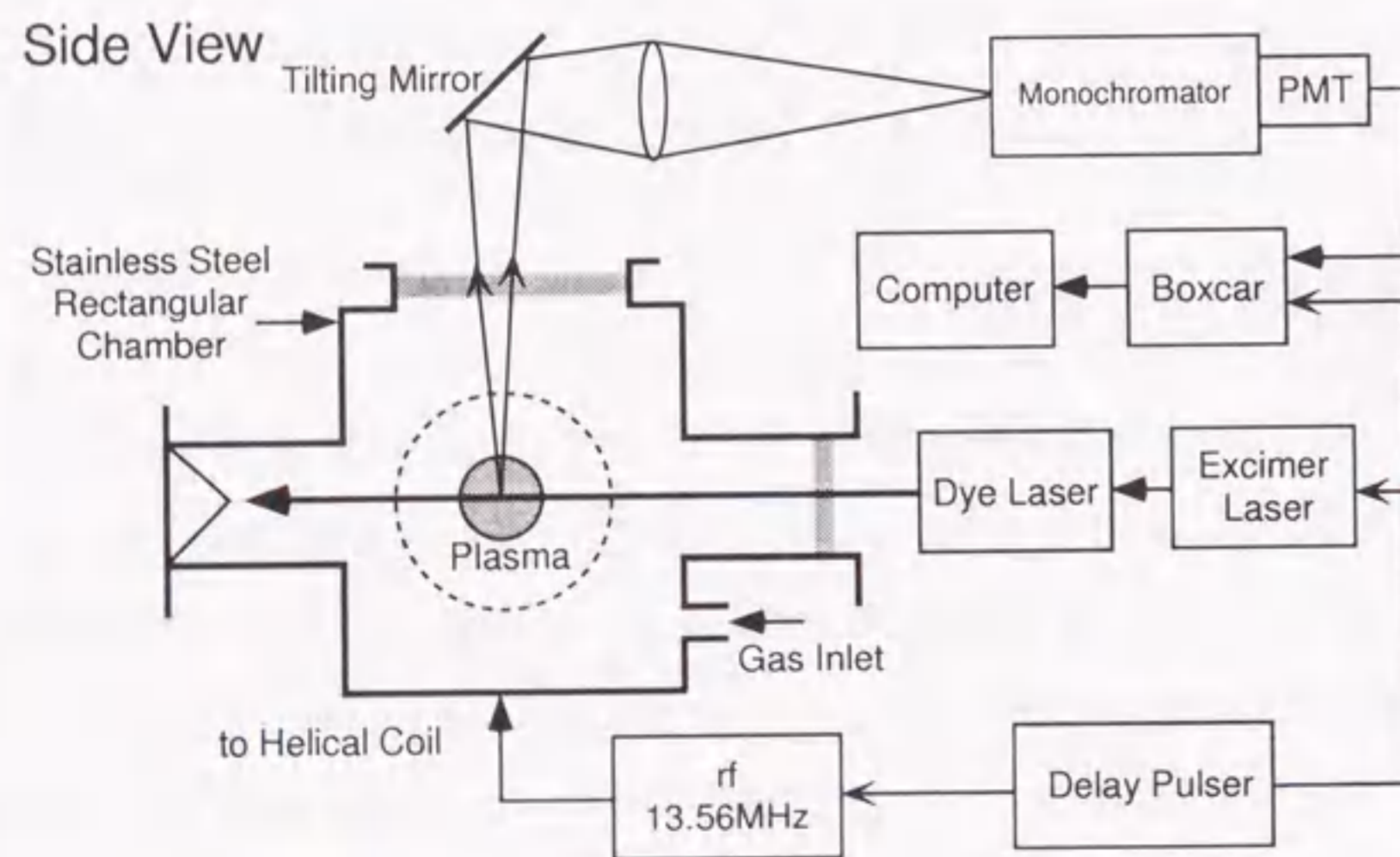
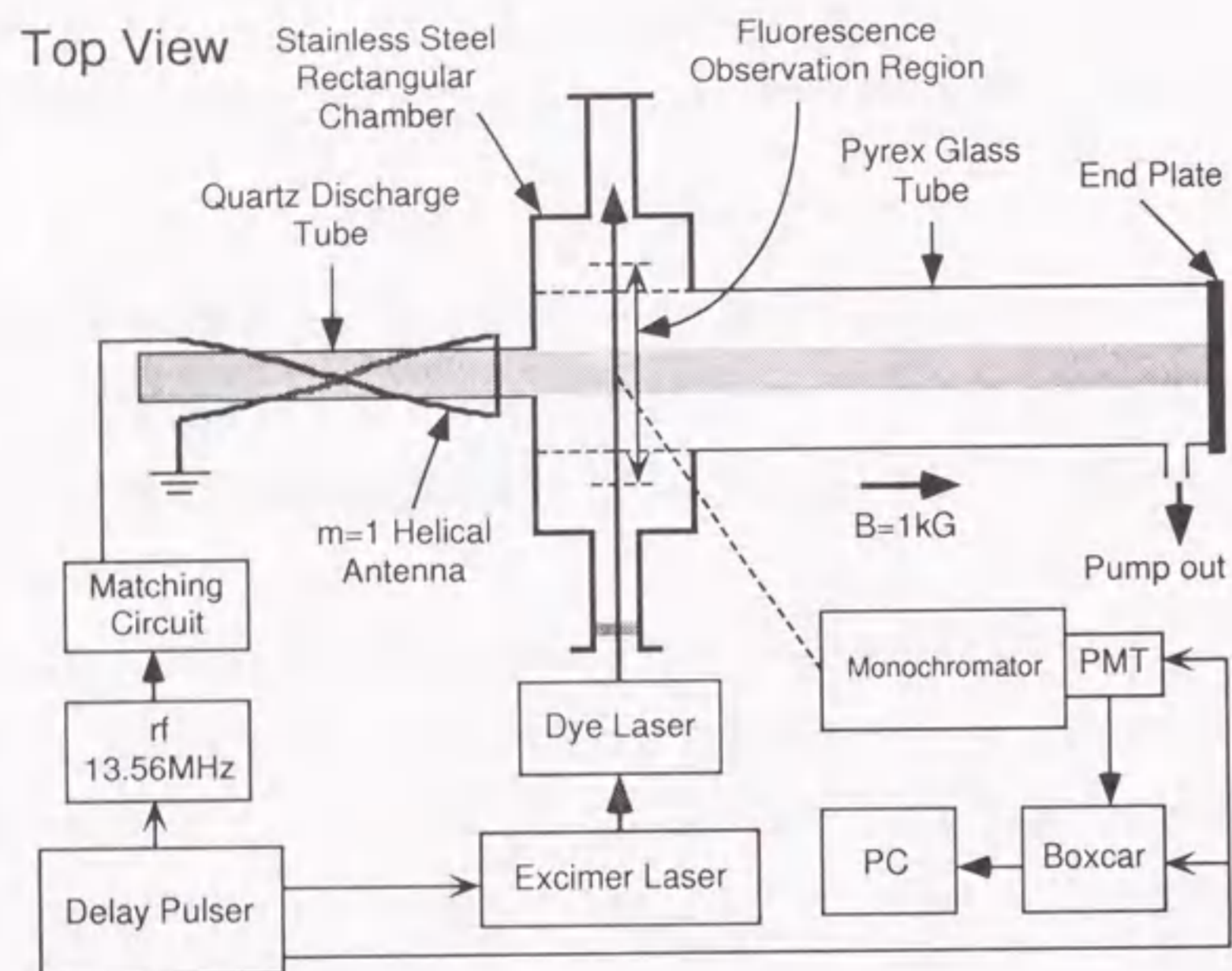


図 2.3: 実験装置。

表 2.1: エキシマレーザー励起色素レーザーの諸特性。

エネルギー (基本波)	2-6 mJ
エネルギー (第二高調波)	0.2-0.5 mJ
スペクトル線幅 (基本波)	約 $0.2 \text{ cm}^{-1}$ (6 GHz)
スペクトル線幅 (第二高調波)	約 $0.14 \text{ cm}^{-1}$ (4 GHz)
パルス幅	17 ns
ビーム径	2-3 mm

るために、円形コイルを用いて軸方向にほぼ一様な直線状磁場が形成されている。本研究では磁場強度は 1 kG に固定した。

ラジカルを電子励起状態へ励起するためのレーザー光としては、XeCl エキシマレーザー (Lambda 社、EMG103MSC) 励起の色素レーザー (Lambda 社、FL3002) を用いた。CF および CF<sub>2</sub> を励起するための紫外領域のレーザー光は、BBO-I 結晶による第二高調波発生により得られた。レーザーの特性を表 2.1 に示す。なおレーザー光の偏光はほぼ地面に垂直方向となっている。レーザー光は、磁場に垂直な方向から石英窓を通して観測部の中心へ入射され、光軸に沿ってラジカルを励起する。放射された誘起蛍光は、回転ミラーと集光レンズを通して可視分光器 (ニコン、P-250) の入口スリットに導かれ、波長選択されたのち、分光器の出口スリットに隣接して設置された光電子増倍管 (浜松ホトニクス、R955) によって検出される。検出された信号はボックスカー積分器に入力され、平均化処理が行われる。測定の時間分解能は、ボックスカー積分器のゲート幅で決定され、本研究では 100 ns に設定されている。観測チャンバーの上部に設置されたミラーを回転させることによって、レーザー軸方向に沿った誘起蛍光の強度分布、すなわちラジカル密度の磁場に垂直な方向の空間分布を測定することが可能である。測定可能範囲は図 2.3 に示したように中心を 0 として約  $\pm 7 \text{ cm}$  である。空間分解能は分光器のスリット幅を狭くするほど向上するが、信号強度は減少する。本実験では信号強度を優先して、スリット幅を広めにとったので、分解能は 0.1-1 mm であるが、ラジカル密度の空間的変化のスケールと比較すると十分高い分解能になっている。

プラズマ中の電子密度は、35 GHz のマイクロ波干渉計により測定された。測定方法については、文献 [56, 57] に詳細に述べられている。おもにプラズマ保持部の下流部にマ



表 2.2: 放電条件。

高周波電力	0.02-5 kW
ガス圧力 (放電前)	2-160 mTorr
ガス流量	1.6 ccm (C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> ), 4.4 ccm (CF <sub>4</sub> )
ガスの滞在時間	0.75-120 s

マイクロ波ホーンを設置して電子密度測定を行ったが、特に圧力 10 mTorr をこえる条件では、電子・イオン再結合の影響で、下流部では観測部に比べて電子密度が低くなっている。そのため、このような条件では、真空中で使用可能なマイクロ波ホーンを観測部の両側の枝管内に挿入し、観測部における電子密度を測定した。たとえば C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマの 1 kW、10 mTorr の条件では、観測部の電子密度は  $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  であったのに対して、下流部では  $3.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  となり、観測部では下流部に比べて電子密度が 5 倍以上高くなっていることがわかった。

本研究における各種放電条件を表 2.2 に示す。この装置ではガス流量が少ないため、粒子の滞在時間が比較的長く、秒のオーダーとなっていることが大きな特徴である。電子密度は  $10^{10}$ - $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーの範囲である。一方、フロロカーボンプラズマ中で通常のシングルプローブを使用すると、プローブ表面にフロロカーボンの絶縁膜が堆積するため、電子温度の測定は困難である。本研究室の高田らは、プローブ表面をヒーターにより 1000 K 程度まで加熱することにより、絶縁膜の堆積を抑制し、CF<sub>4</sub> プラズマ中でも適用可能な加熱プローブを開発した [58]。本研究における実験結果の解析においては、電子温度の値として、この加熱プローブによって CF<sub>4</sub> プラズマ中で測定された典型的な値を用いた。すなわち、プラズマコラム中では 6 eV、コラムの外側の領域では 1 eV とし、放電条件によらず一定であると仮定した。なお C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマ中では、加熱プローブを用いても良好なプローブ特性が得られなかったため、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマの解析においても上記の値を用いた。

放電およびレーザー照射の時間的タイミングは、デジタル遅延パルス発生器 (Delay Pulser) によって制御される。第 1 章においてふれたように、本研究では、放電管の過熱を避けるため、基本的に、放電時間 10-20 ms、繰り返し周期 5 Hz のパルス放電を行

表 2.3: CF、CF<sub>2</sub> および C<sub>2</sub> ラジカルの励起波長と観測波長。

ラジカル	励起波長	観測波長
CF	232.66 nm	255.2 nm
	$A^2\Sigma^+(v=0) \leftarrow X^2\Pi(v=0)$	$A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=3)$
CF <sub>2</sub>	261.7 nm	271.0 nm
	$\bar{A}^1B_1(0,2,0) \leftarrow \bar{X}^1A_1(0,0,0)$	$\bar{A}^1B_1(0,2,0) \rightarrow \bar{X}^1A_1(0,2,0)$
C <sub>2</sub> ( $a^3\Pi_u$ )	516.5 nm	563.7 nm
	$d^3\Pi_g(v=0) \leftarrow a^3\Pi_u(v=0)$	$d^3\Pi_g(v=0) \rightarrow a^3\Pi_u(v=1)$
C <sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$ )	690.9 nm	790.0 nm
	$A^1\Pi_u(v=4) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v=0)$	$A^1\Pi_u(v=4) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v=1)$

い、アフターグローの所望の時刻にレーザーを照射して測定を行った。ただし必要に応じて連続放電も行った。ボックスカー積分器を用いて LIF 信号の平均化処理を行っており、平均回数は、8-32 回の範囲で状況に応じて変化させた。アフターグローの時間変化については、平均化を行いながら、レーザー照射の時刻を Delay Pulser によって少しずつ遅らせていくことにより測定した。一方、放電中は、LIF 信号に比べて、放電中のプラズマからの背景光や、高周波の雑音の影響が大きく、良好な S/N 比が確保できなかった。そこで、放電中のラジカル密度の空間分布の測定に際しては、背景光や高周波雑音の影響がなくなる時刻である、放電停止後 0.01 ないしは 0.02 ms 後にレーザーを照射して測定を行った。この程度の時間 (10-20  $\mu\text{s}$ ) は、後述するように、今問題としている中性ラジカルの減衰時間や拡散時間にくらべて十分短い。したがってラジカルの密度や空間分布はほとんど変化しないので、放電中における密度の空間分布を反映した信号が得られると考えられる。

レーザー誘起蛍光測定に際して、励起波長および観測波長を定める必要がある。本研究のように分子を対象とする場合には、電子的エネルギーに分子の振動・回転のエネルギーが付随し、エネルギー準位の構造は一般に複雑になるため、特に絶対値校正を行うような場合には励起準位を正確に定めておく必要がある。

表 2.3 に本研究で用いた CF、CF<sub>2</sub> および C<sub>2</sub> ラジカルの励起波長および観測波長を示した。いずれの場合も、下の電子状態の振動副準位への誘起蛍光を観測することにより、励起用レーザー光の容器内壁での散乱などによる迷光の影響のない三準位系での測定を



実現できる。なおプラズマ中の中性ラジカルの温度は室温か室温より若干高い程度であると考えられるので [59]、エネルギー準位の占有密度に関するボルツマン分布則を考慮すると、レーザー照射前のラジカルの大部分は電子状態はもちろん、振動状態も基底状態にあると考えてよい。したがって、いずれのラジカルについても振動基底状態からの励起を用いている。次節以降で、励起波長および観測波長の決定手順について述べる。

### 2.3 CF および CF<sub>2</sub> の励起・蛍光スペクトル

図 2.4 に CF ラジカルのエネルギー準位の概略図を示す。横軸は分子の核間距離で、電子的基底状態である  $X^2\Pi$  状態、第一電子励起状態である  $A^2\Sigma^+$  状態、各電子状態に付随する振動準位およびその量子数が示されている。図のように (0,0) バンドを用いて励起すると、その後放射される誘起蛍光としては、電子基底状態の各振動副準位  $v''=0, 1, 2, \dots$  への遷移ともなう蛍光が放射される。ここで誘起蛍光の観測波長をある特定のバンドの波長に固定して、励起用レーザーの波長を (0,0) バンド内の波長にわたって掃引すると、励起用レーザーのスペクトル線幅は回転微細構造が分解可能な程度に狭いので、基底状態の回転準位の構造に関するスペクトルが得られ、そのスペクトル強度分布は各回転副準位の占有密度を反映している。これは励起スペクトルと呼ばれる。一方、励起用レーザーの波長をある回転線の波長に固定し、分光器の波長を掃引して得られる観測波長に関するスペクトルは、誘起蛍光スペクトルと呼ばれる。本研究で用いられた分光器（分解能 0.3-3 nm）では、スペクトルの回転構造までは分解できない。したがって、電子基底状態の各振動準位への蛍光に対応するスペクトルが得られる。

このように、励起スペクトルと誘起蛍光スペクトルを測定することにより、最適な励起波長および観測波長を決定し、また既知のスペクトル構造と比較することにより、観測対象粒子のみからの信号であることを確認することができる。図 2.5 に、電力 0.8 kW、CF<sub>4</sub> 圧力 30 mTorr の条件のもとで測定された、CF の励起スペクトルおよび誘起蛍光スペクトルを示す。励起スペクトル (a) においては、観測波長は (0,3) バンドに対応する 255.2 nm に固定している。測定された多数の回転線の中から、図中に示されたように、最大強度が得られる 232.66 nm の回転線をレーザー励起用の波長として定めた。こ

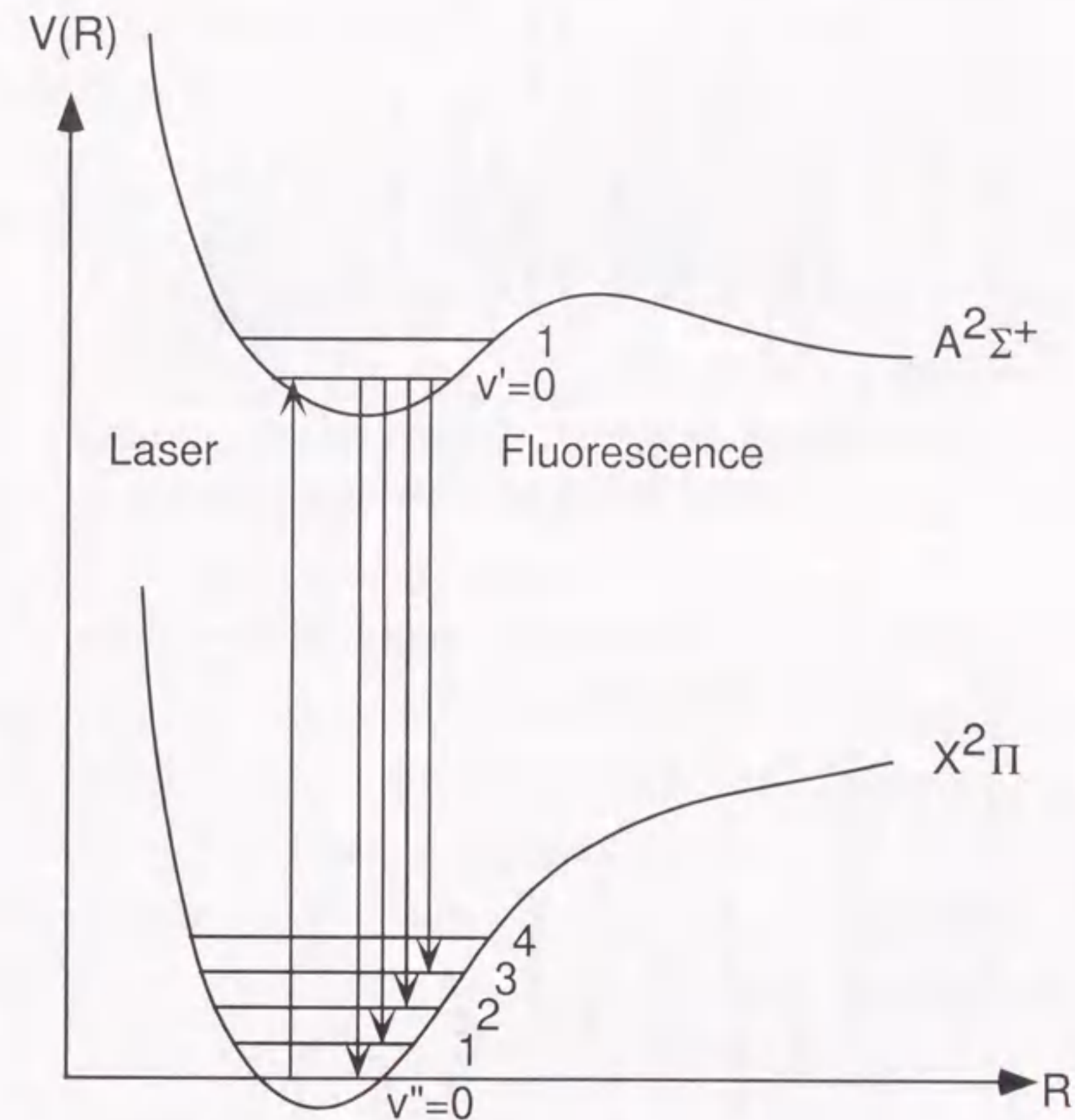


図 2.4: CF ラジカルのエネルギー準位の概略図。



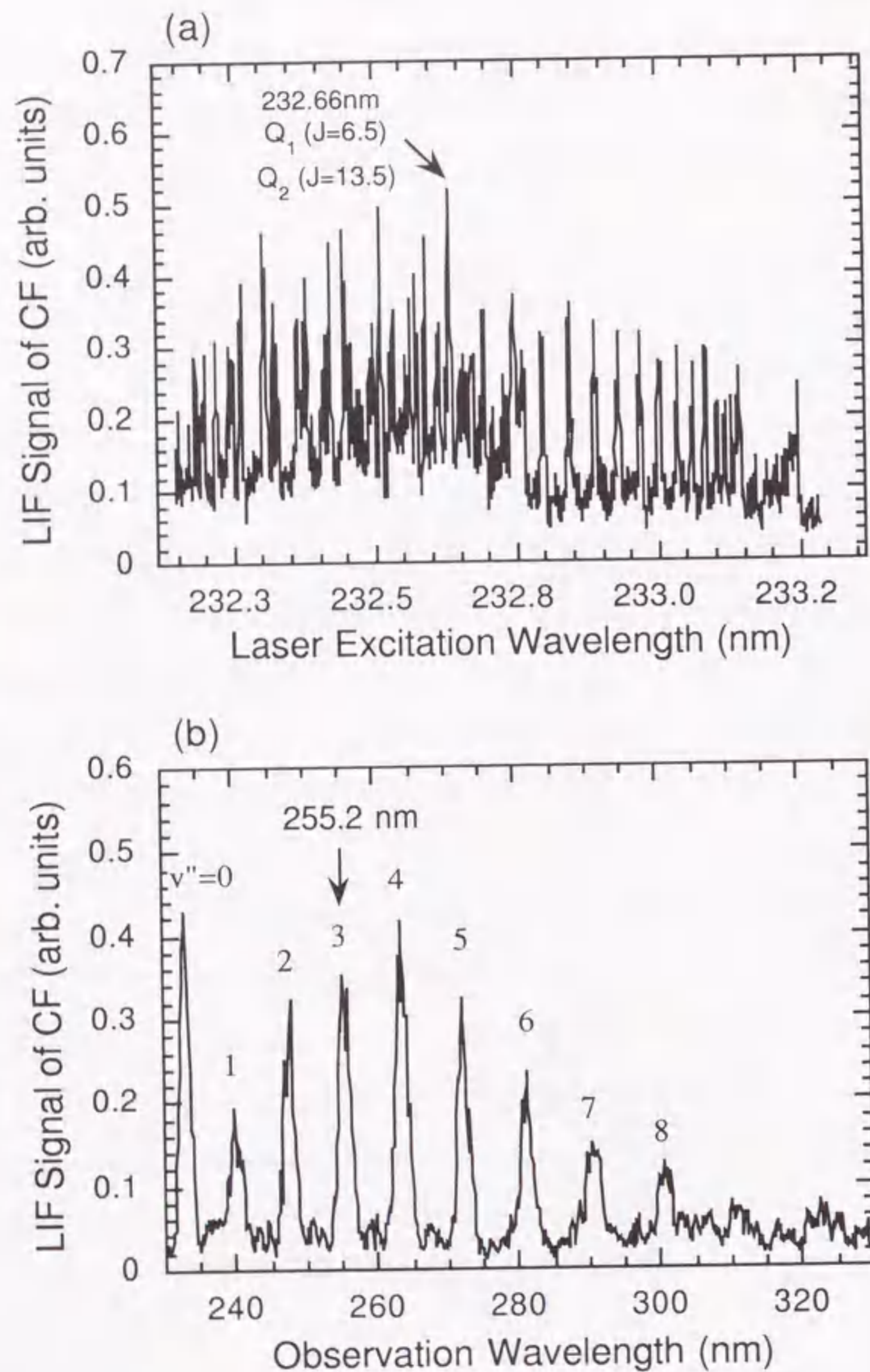


図 2.5:  $CF_4$  プラズマ (0.8 kW、30 mTorr) 中で測定された CF ラジカルの (a) 励起スペクトルおよび (b) 誘起蛍光スペクトル。

の回転線は、CF の A-X (0,0) バンド遷移のうち、 $Q_1$  枝の  $J=6.5$  および  $Q_2$  枝の  $J=13.5$  (二本の回転線が重なっている) の振動回転遷移に対応することが確かめられた [60]。以上で励起波長が定まったので、レーザーの波長を 232.66 nm に固定し、次に分光器による観測波長を掃引して測定された誘起蛍光スペクトルが図 2.5 (b) である。 $X^2\Pi$  状態の各振動準位への遷移に対応する誘起蛍光波長をカバーする範囲で分光器の波長を掃引した。(0,0) バンドの蛍光が他に比べて強く見えるのは、入射レーザー光の散乱などによる迷光が含まれているためである。このようなバンド遷移に伴う発光の強度分布については、フランク・コンドンの原理にしたがうことが知られている。したがって、このような誘起蛍光スペクトルの強度分布は、フランク・コンドンの原理に基づく遷移確率分布を表していると考えられるが、図 2.5 (b) については、分光器の感度の波長依存性が急激に変化する領域で測定しているため、図 2.5 (b) の強度分布が直接遷移確率分布を表しているわけではない。しかし実験上は、結果的に強い強度が得られればよい。図上では (0,4) バンドで最大強度が得られているが、本研究では実験上の都合から観測波長を (0,3) バンドに対応する 255.2 nm に固定した。

$CF_2$  ラジカルについても同様の手順を用いて励起スペクトルおよび誘起蛍光スペクトルの測定を行った。励起スペクトルを図 2.6 (a) に、誘起蛍光スペクトルを図 2.6 (b) にそれぞれ示す。三原子分子である  $CF_2$  には、三つの基準振動が存在し、振動準位は (0,0,0) のように対称伸縮、変角、逆対称伸縮の三つの振動量子数の組で表される。まず分光器観測波長を  $\bar{A}(0,2,0) \rightarrow \bar{X}(0,2,0)$  バンドに固定し、レーザー励起波長を  $\bar{A}(0,2,0) \leftarrow \bar{X}(0,0,0)$  バンド内で掃引することによって図 (a) のスペクトルを得た。信号強度が強い 261.76 nm のラインを励起波長として用いた。ここで  $\bar{X}$  は電子基底状態、 $\bar{A}$  は第一電子励起状態を表す記号である。また図 (b) の誘起蛍光スペクトルから、 $\bar{A}(0,2,0) \rightarrow \bar{X}(0,2,0)$  バンドに対応する 271.0 nm を観測波長として決定した [61]。なお 261.76 nm の励起用の振動回転遷移については、 $CF_2$  の回転準位の構造が CF よりさらに複雑であり、加えて回転量子数の異なるラインどうしのオーバーラップも多いので、対応する遷移の特定はできなかった。



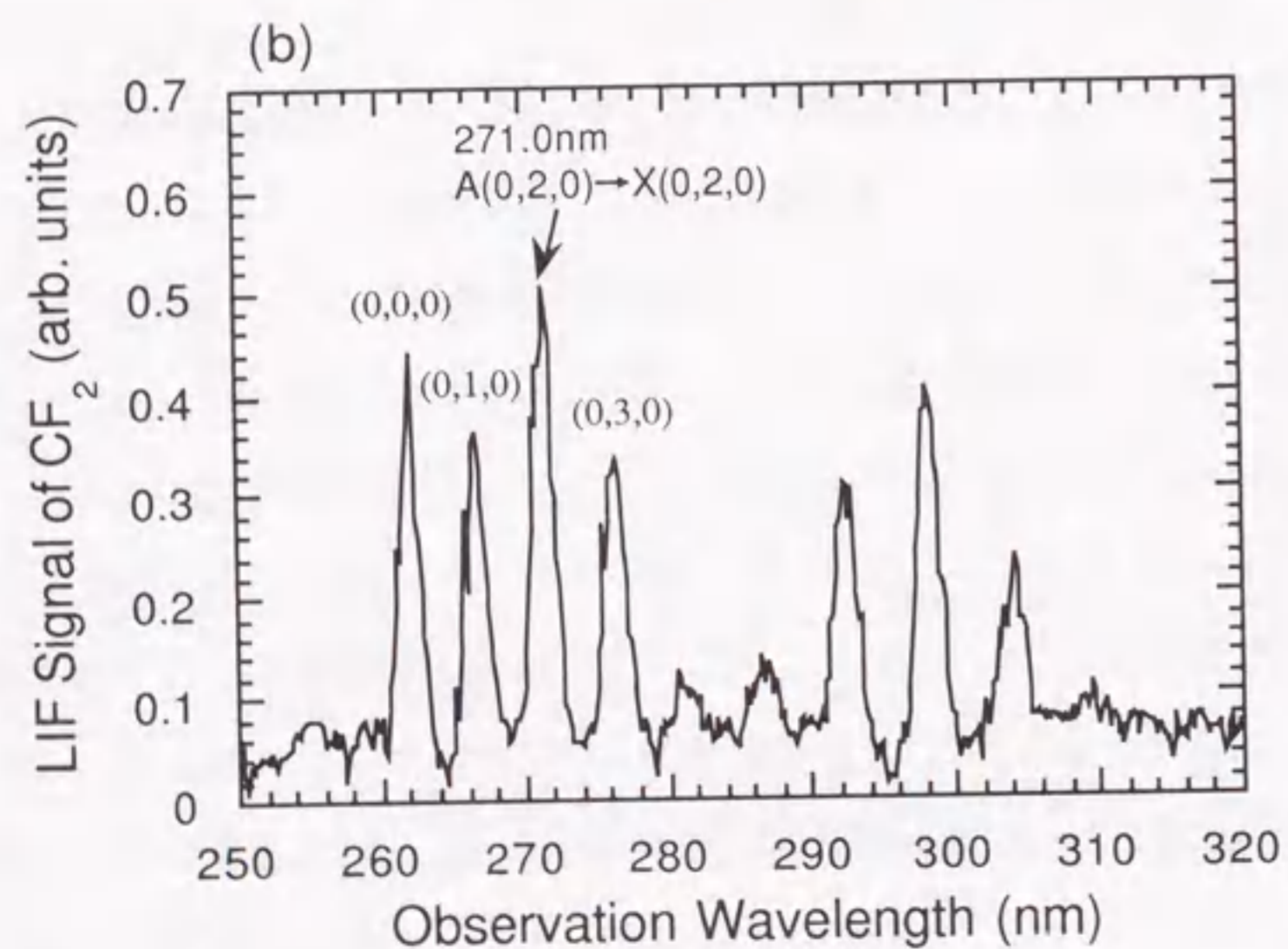
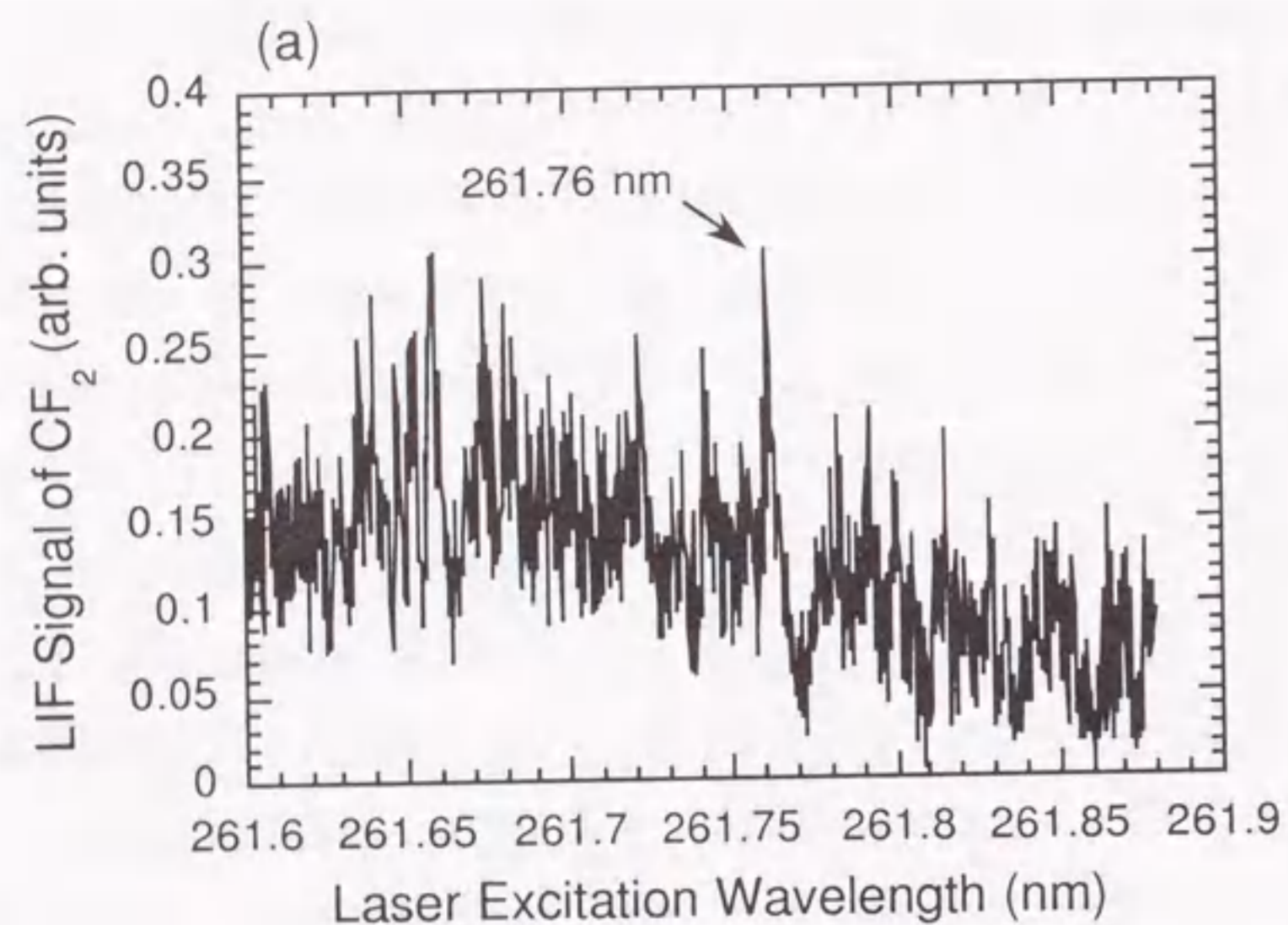


図 2.6:  $\text{CF}_4$  プラズマ (1.0 kW、30 mTorr) 中で測定された  $\text{CF}_2$  ラジカルの (a) 励起スペクトルおよび (b) 誘起蛍光スペクトル。

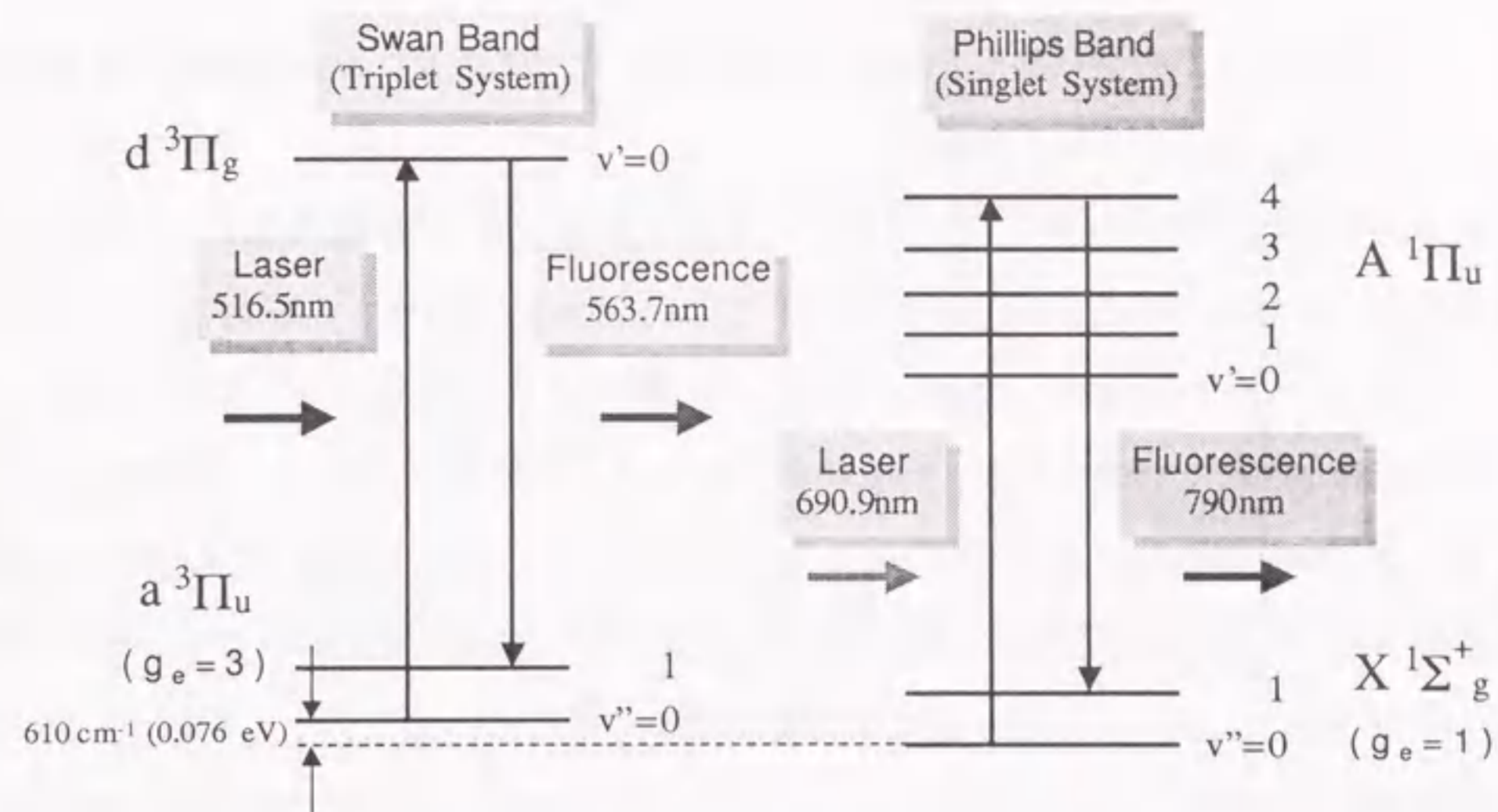


図 2.7:  $\text{C}_2$  ラジカルに関する LIF スキーム。左側は三重項系、右側は一重項系を表す。

## 2.4 $\text{C}_2$ ラジカルのエネルギー準位構造と LIF 測定

次に  $\text{C}_2$  ラジカルの LIF 測定について説明する。LIF 測定に関連するエネルギー準位の概略を、図 2.7 に示した。 $\text{C}_2$  ラジカルの電子基底状態は一重項の  $X^1\Sigma_g^+$  状態である。しかしその  $610\text{ cm}^{-1}$  ( $0.076\text{ eV}$ ) 高いエネルギーの位置に、光学的準安定状態である三重項  $a^3\Pi_u$  が存在する [62]。このように両者が非常に接近しているため、室温程度においてもかなりの数の三重項状態  $a^3\Pi_u$  が存在すると考えられる。三重項状態  $a^3\Pi_u$  と  $d^3\Pi_g$  状態間の遷移は Swan バンドと呼ばれているが、この遷移を用いると、(0,0) バンドの波長が  $516.5\text{ nm}$  となり、分光測定系の感度が高く、光学的測定が比較的行きやすい波長となる。また第 7 章で述べるように、Swan バンドの発光強度は非常に強く、LIF 信号についても高い感度が期待できる。一方、基底状態の一重項は、Phillips バンドによって測定可能であるが、(0,0) バンドが赤外領域になるため、可視域のレーザー光源を使用する場合には、(4,0) バンド ( $690.9\text{ nm}$ ) を用いなければならない [63]。また Phillips バンドの発光強度は Swan バンドにくらべて非常に弱い。以上のことから、 $\text{C}_2$  ラジカルの分光学的測定には、Swan バンドを用いた例が圧倒的に多い。しかし一重項と三重項では反応



性などのふるまいが異なる可能性があり [63]、正確な粒子のふるまいを把握するためには、両者を測定する必要があると考えられる。本研究では両者について励起スペクトルおよび誘起蛍光スペクトルを測定した。

図 2.8 は  $C_4F_8$  プラズマ中で測定された、三重項状態  $a^3\Pi_u$  の励起スペクトルおよび誘起蛍光スペクトルである。  $CF_4$  プラズマ中では  $C_2$  ラジカルはほとんど観測されないのので、  $C_4F_8$  プラズマ中における測定結果である。図 (a) の励起スペクトルはバンドヘッド付近で測定されたものであり、回転線が込み合い、重なり合っている。励起波長として信号のピーク値における  $516.50\text{ nm}$  を用いた。このピークは  $P_1(14-16)$  などの回転線が重なり合ったものである [64]。図 (b) で各振動準位への誘起蛍光スペクトルが二つに分かれているが、これは P 枝と R 枝の波長が大きく離れているためである [64]。

図 2.9 は基底状態  $X^1\Sigma_g^+$  の励起スペクトルである。回転線の同定は文献 [65] によった。 Phillips バンドに関する誘起蛍光スペクトルは構造が単純であるため省略した。これらのスペクトルから、用いる励起波長および観測波長を、それぞれ表 2.3 のように決定した。

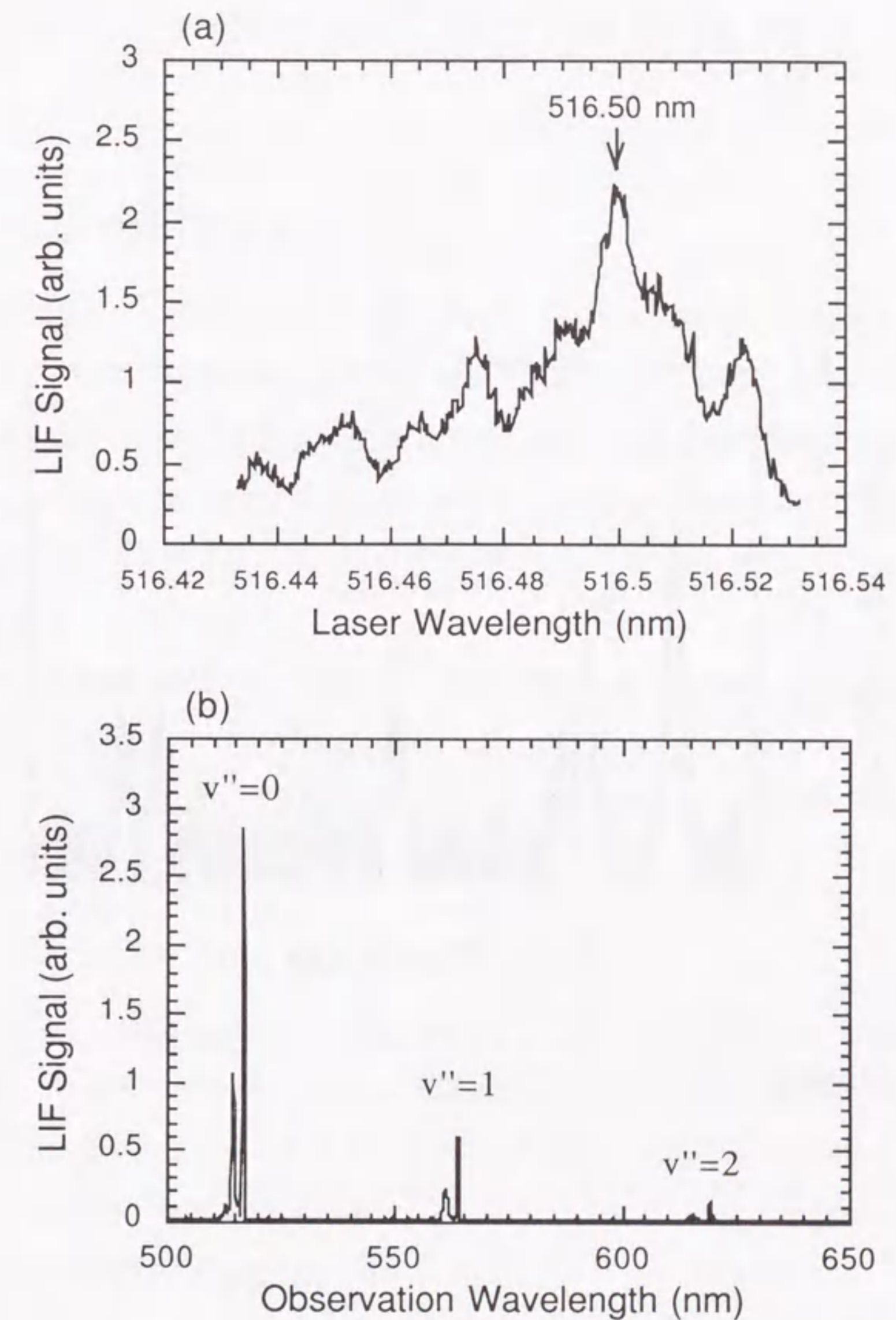


図 2.8:  $C_4F_8$  プラズマ (1.0 kW、10 mTorr) 中で測定された  $C_2(a^3\Pi_u)$  の (a) 励起スペクトルおよび (b) 誘起蛍光スペクトル。



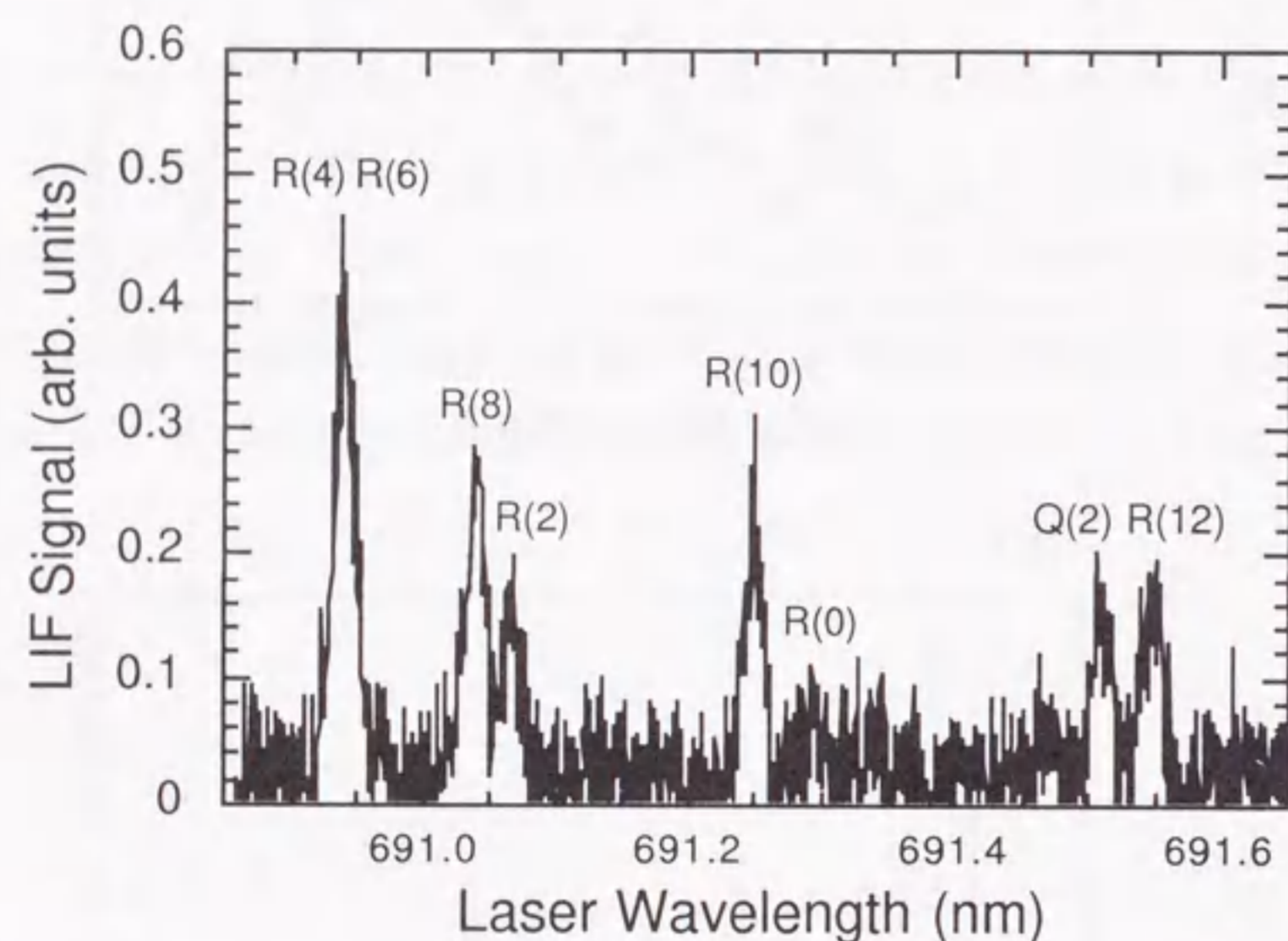


図 2.9: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマ (1.0 kW、2 mTorr) 中で測定された C<sub>2</sub> 基底状態 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> の励起スペクトル。観測波長は (0,1) バンドの 790 nm。

## 第3章 ラジカル密度の絶対値較正

### 3.1 LIF の絶対値較正

第1章で述べたように、レーザー誘起蛍光法 (LIF) は非常に高い感度と分解能を有しており、ラジカル密度の空間分布を非接触で測定可能な、信頼性の高いラジカル計測法である。しかし、粒子の絶対値を直接求めることが出来る吸収分光法に対して、LIF 法では、絶対密度の較正が比較的困難であるという欠点がある。したがって、LIF 法においてラジカルの絶対密度の較正法が確立されれば、LIF 法は非常に強力なラジカル診断法になり得ると考えられる。

LIF 法における絶対値較正に由来から一般的に用いられる方法は、放電容器にプラズマの代わりに密度が既知である安定ガスを封入し、誘起蛍光の代わりにレーリ散乱光強度を観測し、誘起蛍光強度との比をとることにより絶対密度を算出する方法である [66, 67]。レーリ散乱信号強度  $I_R$  は次式で与えられる。

$$I_R = n_g \sigma_R I_L P_R V \Phi \quad (3.1)$$

ここで  $n_g$  はガス密度、 $I_L$  ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) はレーザービームの単位断面積、単位時間当たりの光子数、 $P_R$  はレーザー光の偏光による散乱光の異方性を表す係数である [68]。 $V$  は分光系の観測体積である。 $\Phi$  は立体角、光学系の透過率、光電子増倍管の量子効率などの積であらわされる、観測系全体の感度を表しており、観測光の波長の関数である。レーリ散乱の全断面積  $\sigma_R$  は次式で与えられる。

$$\sigma_R = \frac{8\pi^3 (\mu^2 - 1)^2}{3n_g'^2 \lambda^4} \quad (3.2)$$

ここで  $n_g'$  は任意の封入気体密度、 $\mu$  は密度  $n_g'$  における気体の屈折率、 $\lambda$  はレーザーの波長である。したがって、ある任意の圧力における  $\mu$  が既知であれば、 $\sigma_R$  を求めることができる。



一方、粒子*i*からのLIF信号強度 $I_i$ は、次式で与えられる。

$$I_i = n_{J''}(i) \frac{g_{J''}}{g_{J''} + g_{J'}} S_i A_i P_i V \Phi \quad (3.3)$$

$J'$  および  $J''$  はそれぞれ上準位および下準位の回転量子数を表し、 $g_{J'}$ 、 $g_{J''}$  はそれぞれ上準位と下準位の統計重率である。 $n_{J''}(i)$  は下準位の回転量子数  $J''$  の状態にある粒子  $i$  の密度であり、回転準位間の占有密度分布がボルツマン分布にしたがうとすれば、粒子  $i$  の全密度  $n_i$  との関係は、

$$n_{J''}(i) = n_i \frac{g_{J''} \exp\left(-\frac{E_{J''}}{kT}\right)}{\sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)} \quad (3.4)$$

のように表される。ここで分母は回転の分配関数であり、すべての回転状態に関して和をとることを意味している。 $E_k$  は回転量子数  $k$  の準位のエネルギーである。 $S_i$  は飽和度で、レーザー強度の関数である。 $A_i$  は蛍光遷移に関するアインシュタインのA係数である。 $P_i$  は偏光に関する係数であり、励起用レーザーおよび誘起蛍光の偏光に依存する。誘起蛍光と同じ波長のレーザー光によるレーリ散乱光を観測すれば、式(3.1)と(3.3)の比をとることによって、波長に依存する観測系の感度の項 $\Phi$ 、および観測体積 $V$ が打ち消しあう。

この方法は、原理的には較正対象となる粒子の種類に関わらず適用できるが、一般に、偏光した入射レーザー光に対するレーザー誘起蛍光とレーリ散乱光の偏光依存性、すなわち  $P_R$  と  $P_i$  は異なるので、この依存性をあらかじめ調べておく必要がある。また、本研究のようにレーザー誘起蛍光が非飽和の場合には、その飽和の程度  $S_i$  を正確に評価する必要が生じる。さらに  $I_L$ 、すなわちレーザービームのエネルギーやビーム径についても厳密な評価が必要である。このように打ち消しあう項が少ないため、誤差が大きくなる恐れがある。

本研究では、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルについてはこれとは別の方法を用いて密度の絶対値較正を行った。まずCFについては、類似の分子構造を持ちながら室温で安定ガスとして存在するNO(一酸化窒素)ガスを用い、NOからのLIF信号との比較により絶対値較正を行った[69]。この方法では、式(3.3)において、偏光に関する項 $P_i$ と飽和度 $S_i$ に関する項がCFとNOではほぼ打ち消しあう。したがって、レーリ散乱光との比較に

よる方法にくらべて精度の良い絶対値較正ができるものと考えられる。一方、CF<sub>2</sub>についてはスペクトルの回転微細構造が複雑であるため、励起回転準位の同定が難しく、上述のような方法を適用することは困難である。そこで、連続光源を用いた紫外吸収分光法により別に絶対値を求めた[33, 34]。CF<sub>2</sub>密度の絶対値は、以前に報告された、光吸収断面積の波長依存性のデータをもとに評価することができる[70]。

なおC<sub>2</sub>(a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>)については、従来のようにレーリ散乱光との比較により絶対値の評価を行ったが、LIFの飽和度に不確定さがあるため、密度の最小値を評価するにとどまった。またC<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)については、LIFに用いた波長が長く、式(3.2)の波長依存性からわかるように、レーリ散乱断面積 $\sigma_R$ は長波長側で急激に小さくなるため、十分なレーリ散乱光強度が得られず、絶対値の評価はできなかった。次節以降でCFおよびCF<sub>2</sub>に関して具体的に説明する。

### 3.2 CFラジカル密度の較正

図3.1にCFおよびNOのA-X(0,0)バンドのP<sub>12</sub>枝に関する励起スペクトルを示す。絶対値較正にP<sub>12</sub>枝を選んだのは、信号強度は若干弱いものの、他の枝との重なりがないので、回転線の同定が容易であるからである。それぞれの図の上部には下準位の回転量子数が示されている。図(a)はC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ(1kW、10mTorr)のアフターグローにおいて測定された。図(b)ではNOガス圧力は1mTorrである。CFとNOのA-X(0,2)バンドの中心の波長は247nmではほぼ一致するので、絶対値較正においてはいずれの場合もA-X(0,2)バンドの誘起蛍光を観測した。これによって $\Phi$ の項は打ち消しあうことになり、より絶対値較正の精度が上がると思われる。

CFおよびNOの回転の分配関数を求めるためには、それぞれの回転温度が既知でなければならない。回転温度は、図3.1のスペクトルから回転準位に関するボルツマンプロットを行うことにより求めることができる。図3.2にCF(NO)の回転準位の微細構造を示した。CFとNOは類似の分子構造を持っているため、電子項や回転準位の構造も同じである。CFとNOの基底電子状態X<sup>2</sup>Π状態における軌道角運動量とスピン角運動量の結合はフントの結合則の(a)の場合に相当する。したがって図3.2のように、X<sup>2</sup>Π状



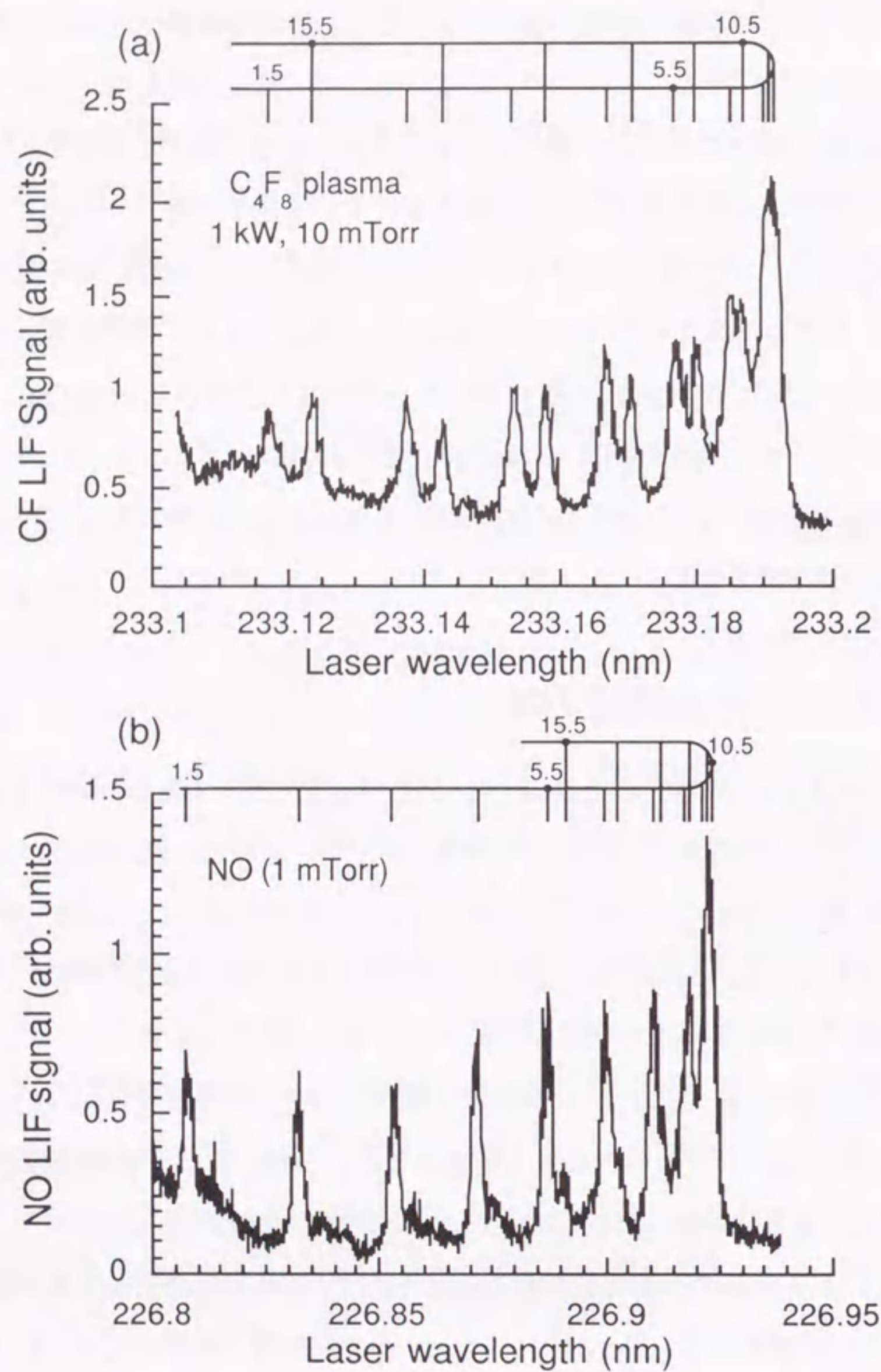


図 3.1: A-X (0,0) バンドの  $P_{12}$  枝に関する CF (a) および NO (b) の励起スペクトル。(0,2) バンドの誘起蛍光を観測し、観測波長はどちらも共通の 247 nm である。各図の上部に下準位の回転量子数が示されている。図 (a) は  $C_4F_8$  プラズマ (1 kW、10 mTorr) 中で、図 (b) は 1 mTorr の NO ガス中でそれぞれ測定された。

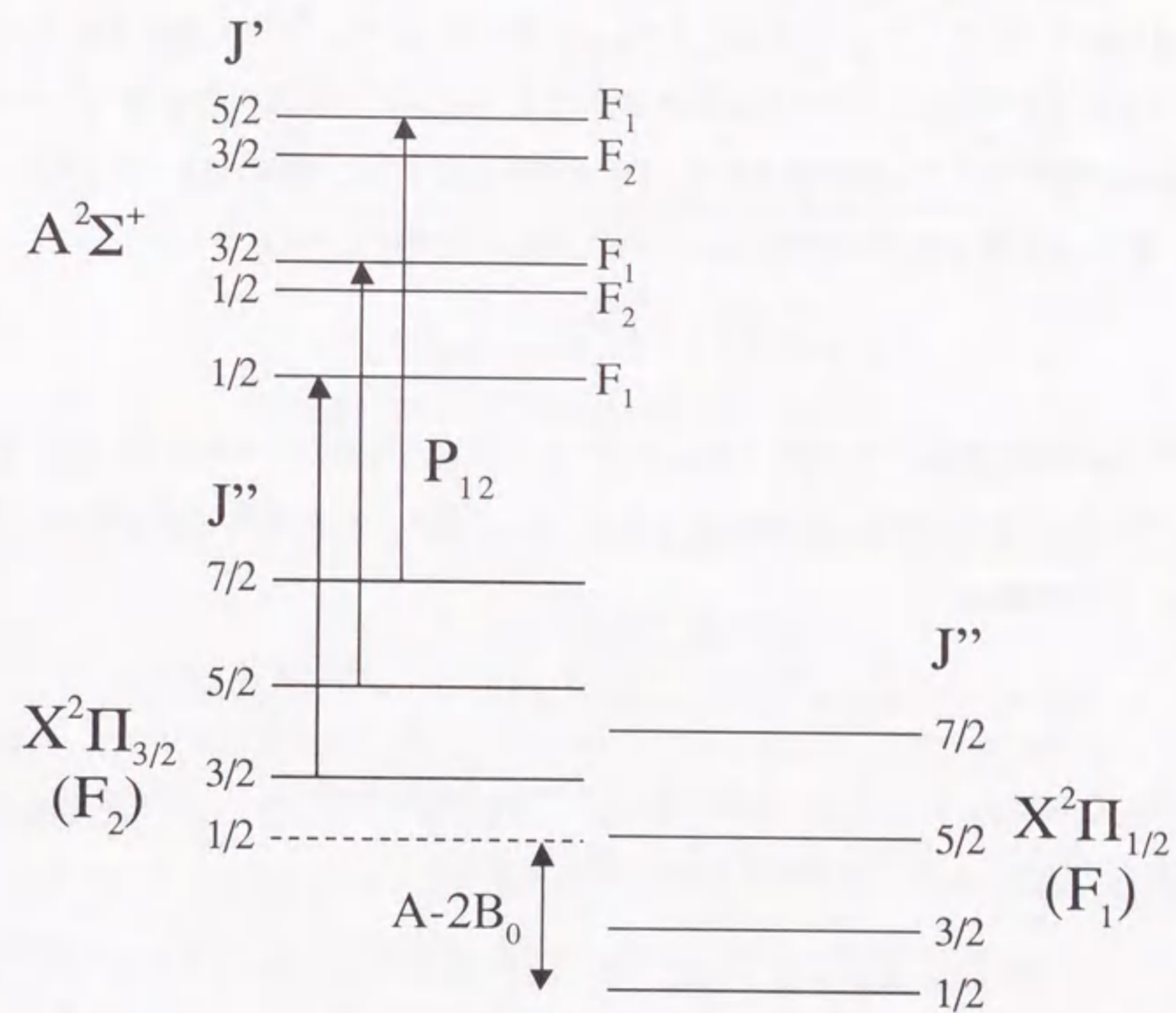


図 3.2: CF (NO) の回転準位の微細構造。  $X^2\Pi_{3/2}$  の  $J''=1/2$  の準位は実在しない。



表 3.1: CF および NO のスピン軌道相互作用パラメータと回転定数 (単位  $\text{cm}^{-1}$ )。

	$A$	$B_0$	$A - 2B_0$
CF	77.12	1.408	74.30
NO	123.16	1.687	119.79

態のスピン副準位  $X^2\Pi_{1/2}$  と  $X^2\Pi_{3/2}$  はエネルギー的にやや離れている。P<sub>12</sub> ブランチの下準位は図のように  $X^2\Pi_{3/2}$  である。 $X^2\Pi_{3/2}$  の準位は、 $X^2\Pi_{1/2}$  よりも波数単位 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で  $A - 2B_0$  だけ高い。ここで  $A$  および  $B_0$  はそれぞれスピン軌道相互作用パラメータ、基底振動状態に対する回転定数である。CF と NO に対するこれらの値を表 3.1 に示した [71]。  $X^2\Pi_{3/2}$  の量子数  $J''$  の準位のエネルギー  $E_{2J''}$  は次式で与えられる。

$$E_{2J''} = E_0 + (A - 2B_0)hc + B_0hcJ''(J'' + 1) \quad (3.5)$$

ここで  $E_0$  は基底状態  $X^2\Pi$  の電子的エネルギーとゼロ点振動のエネルギーの和である。よって式 (3.4) より、粒子  $i$  の全密度  $n_i$  と  $X^2\Pi_{3/2}$  状態の回転量子数  $J''$  の準位の占有密度  $n_{2J''}(i)$  の関係は、

$$n_{2J''}(i) \propto n_i g_{J''} \exp\left(-\frac{E_{2J''}}{kT}\right) \propto n_i (2J'' + 1) \exp\left(-\frac{B_0hcJ''(J'' + 1)}{kT}\right) \quad (3.6)$$

となる。ここで  $g_{J''} = 2J'' + 1$  は量子数  $J''$  の準位の統計重率である。下準位が  $J''$  のラインの LIF 強度  $I_{\text{LIF}}$  は、占有密度  $n_{2J''}(i)$  に比例するので、

$$I_{\text{LIF}} \propto n_{2J''}(i) \propto (2J'' + 1) \exp\left(-\frac{B_0hcJ''(J'' + 1)}{kT}\right) \quad (3.7)$$

よって、

$$\log\left(\frac{I_{\text{LIF}}}{2J'' + 1}\right) = -\frac{B_0hc}{kT}J''(J'' + 1) + \text{const} \quad (3.8)$$

となり、 $\log(I_{\text{LIF}}/(2J'' + 1))$  を  $J''(J'' + 1)$  に対してプロット (ボルツマンプロット) すると傾き  $B_0hc/(kT)$  の直線となる。この傾きから回転温度  $T$  が求められる。図 3.1 の励起スペクトルの各ラインの強度分布から求められた CF と NO のボルツマンプロットを、図 3.3 に示す。直線の傾きから、回転温度は CF および NO について、それぞれ 287 および 273 K と求められた。

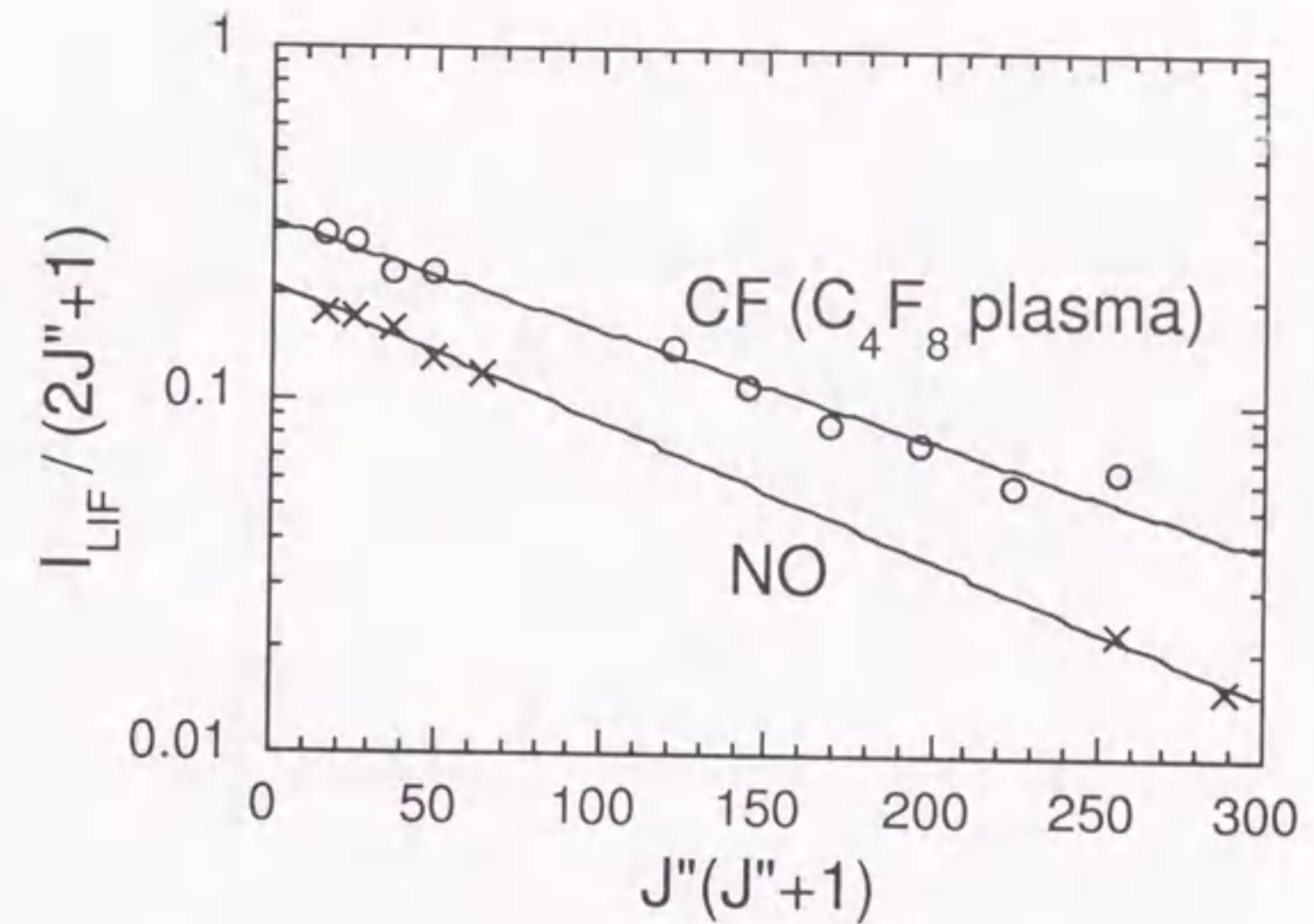


図 3.3: CF および NO のボルツマンプロット。

同じ回転量子数を持つ CF と NO の回転線を選ぶと、その強度比  $I_{\text{CF}}/I_{\text{NO}}$  は

$$I_{\text{CF}}/I_{\text{NO}} = \frac{n_{J''}(\text{CF})S_{\text{CF}}A_{\text{CF}}}{n_{J''}(\text{NO})S_{\text{NO}}A_{\text{NO}}} \quad (3.9)$$

となる。ここで同じ回転量子数を用いているので  $g_{J''}/(g_{J''} + g_{J''})$  は打ち消しあう。次に飽和度については、本来は LIF 強度のレーザーパワー依存性から求められるべきであるが、実際測定を行うと、出力可能な最大のレーザーパワーまで、LIF 信号は見た目にはほぼ直線的に上昇し、飽和度の評価は困難であった。そこで、第 2 章でふれたように、非飽和の場合のレート方程式を解析的に解くことにより、飽和度を理論的に求め、飽和度の比  $S_{\text{CF}}/S_{\text{NO}}$  を評価した (付録 A 参照)。

その結果、 $S_{\text{CF}}/S_{\text{NO}}$  は 0.91 と評価された。A 係数は LIF 信号の減衰時間から評価でき、 $A_{\text{CF}} = 2.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $A_{\text{NO}} = 4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  であった。 $n_{J''}(i)$  と  $n_i$  の関係は回転温度の関数として式 (3.4) に与えられており、 $n_{\text{NO}}$  は既知であるので、LIF 強度比  $I_{\text{CF}}/I_{\text{NO}}$  から、 $n_{\text{CF}}$  を求めることができる。



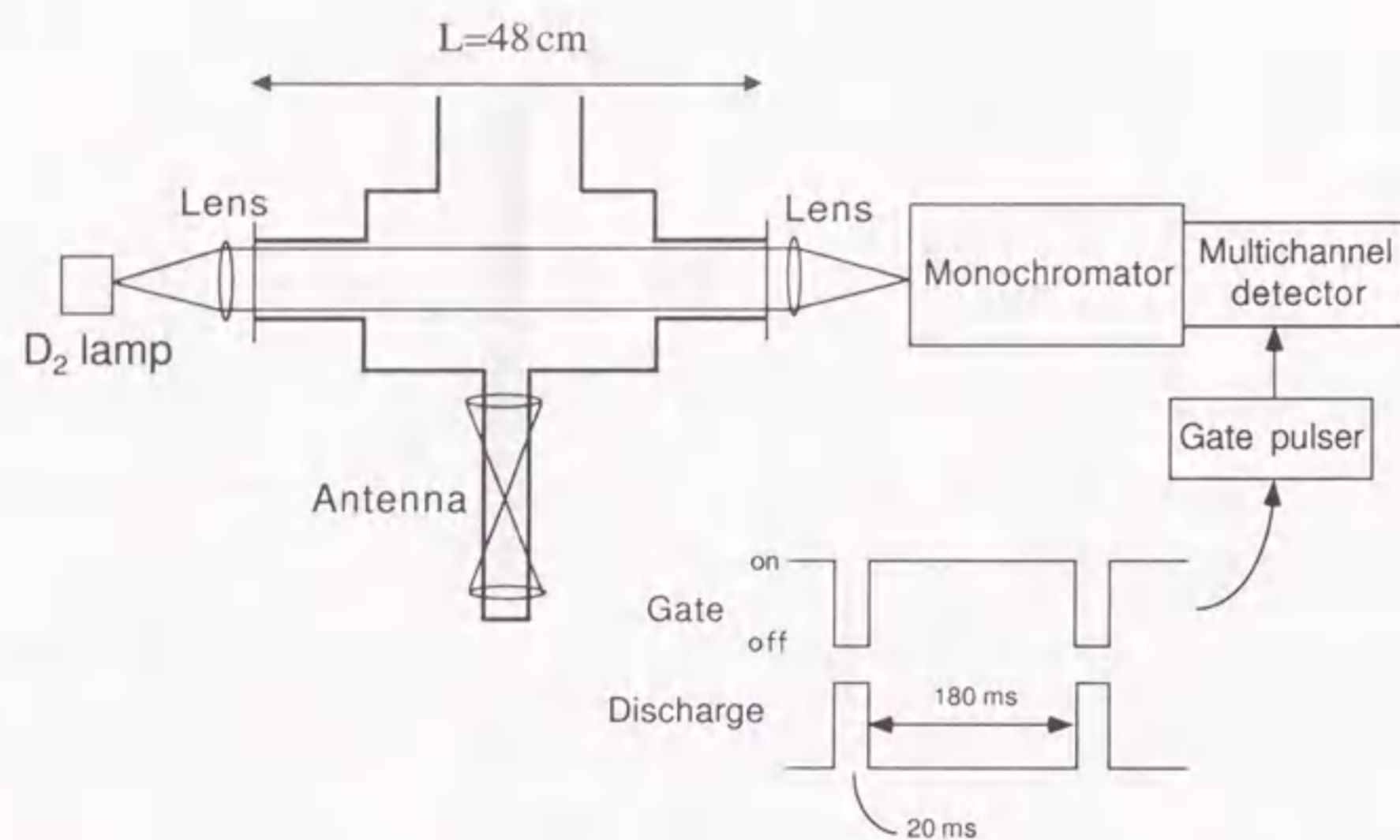


図 3.4: CF<sub>2</sub> の吸収分光測定における実験装置図。

### 3.3 CF<sub>2</sub> ラジカル密度の較正

CF<sub>2</sub> ラジカルについても原理的には上述の方法で較正が可能である。しかし三原子分子である CF<sub>2</sub> の回転準位構造は非常に複雑であるため、図 2.6 (a) のように励起スペクトルも多数のラインが重なり合っており、励起回転線の同定は容易ではない。そこで、紫外域の連続光源を用いた吸収分光法による CF<sub>2</sub> 絶対密度の測定を試みた。

図 3.4 に吸収分光測定の配置を示す。紫外域の連続光源としては、重水素ランプを用いた。ランプ光をレンズにより平行光にしたのち、容器の観測部を透過させ、再び集光して分光器の入口スリットに導入した。多チャンネル検出器を用いて、吸収が現れる 235–270 nm の領域のスペクトルを、一度に観測した。

吸収分光法の欠点として密度の空間分布が得られず、低感度であるという点がある。本研究では、アフターグローで吸収分光測定を行うことによりこれらの欠点を取り除いた。詳細は後述するが、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおいて、図 3.5 のように CF<sub>2</sub> 密度が劇的に上昇することが LIF 測定によってわかっている。また、放電停止後 2 ms 以内に空間分布はほぼ一様になり、その後は一様な分布を保つ。したがってアフターグ

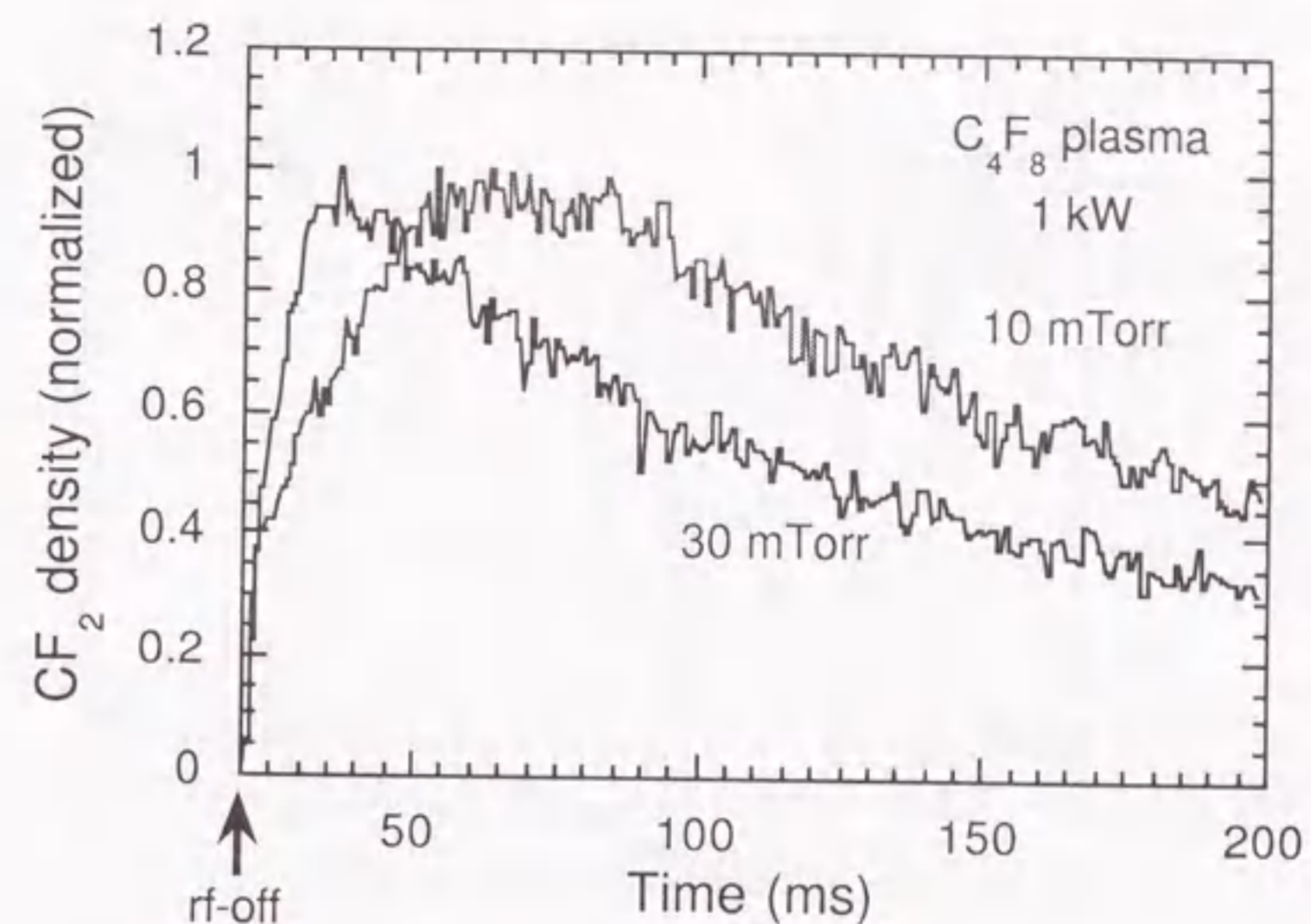


図 3.5: LIF 測定により得られた C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおける規格化 CF<sub>2</sub> 密度の時間変化。

ローで吸収分光測定を行えば、CF<sub>2</sub> 密度が比較的高いので感度の点で有利であり、また空間分布が一様であるので解析が容易になる。さらに放電中の背景光を差し引く必要がないという点でも有利である。そこで図 3.4 に示されているように、多チャンネル検出器のゲートをアフターグローの 180 ms の期間に開いて測定を行った。図 3.6 に、このようにして測定された C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマ (1 kW, 30 mTorr) のアフターグローにおける CF<sub>2</sub> の  $\bar{A}-\bar{X}$  遷移の吸収スペクトルを示す。最大 12% の吸収が  $\bar{A}(0,6,0)-\bar{X}(0,0,0)$  バンド (249 nm) において得られた。アフターグローでは CF<sub>2</sub> 密度は時間的に変化しているので、測定された透過量  $\hat{T}$  は次式で与えられる。

$$\hat{T} = \frac{\int_{t_i}^{t_f} I(t) dt}{\int_{t_i}^{t_f} I_0 dt} = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} \exp(-\sigma n_{CF_2}(t)L) dt \quad (3.10)$$

ここで  $t_i$  および  $t_f$  はそれぞれゲートパルスの開始および終了時刻であり、 $I_0$  および  $I(t)$  はそれぞれ光源および透過光の強度である。吸収断面積  $\sigma$  は波長の関数として文献に与えられている [70]。L は吸収長であり、アフターグローのほとんどの期間で CF<sub>2</sub> は容器



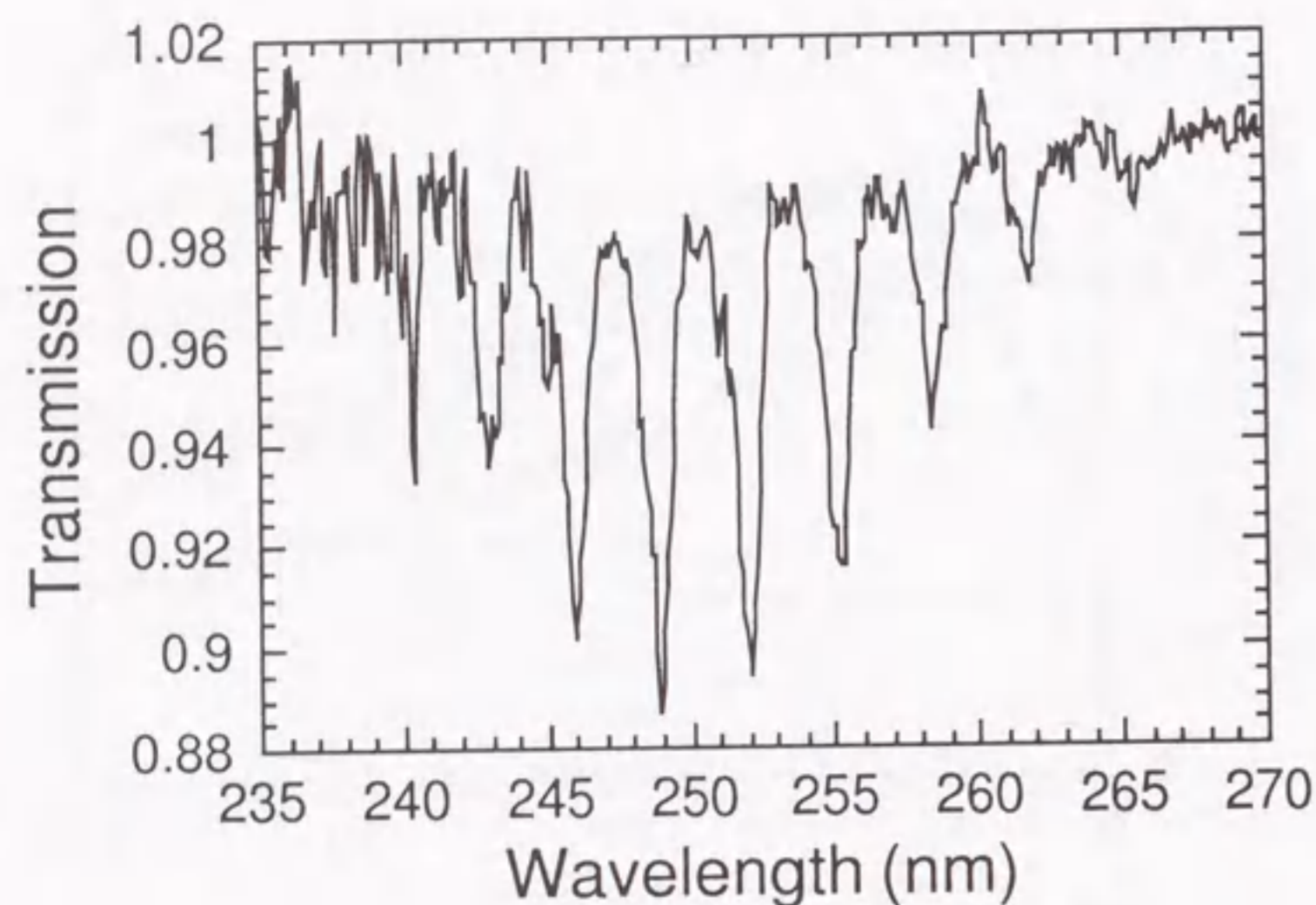


図 3.6:  $C_4F_8$  プラズマ (1 kW、30 mTorr) のアフターグローにおいて測定された  $CF_2$  の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移の吸収スペクトル。

いっぱい広がっていると考えられるので、実際の幾何学的な吸収長である両端の窓の間の距離 48 cm を用いた。上式では指数関数の肩に密度が含まれているので、計算が複雑になる。そこで指数関数を多項式で近似することが考えられる。近似の妥当性を評価するため、指数関数を一次式、二次式で近似した場合の真の透過量からのずれを評価した。図 3.7 にその結果を示す。この図から、吸収量が 30% 以下の領域では、二次式で十分近似できることがわかる。そこで式 (3.10) の右辺の指数関数をテーラー展開し、三次以上の項を無視すると、

$$\hat{T} \simeq 1 - \sigma \langle n_{CF_2}(t) \rangle L + \frac{\sigma^2 L^2}{2} \langle n_{CF_2}(t)^2 \rangle \quad (3.11)$$

となる。ここで  $\langle \rangle$  の記号は  $t_i$  から  $t_f$  までの時間平均を表す。 $f(t)$  を時刻  $t_m$  における密度によって規格化された相対密度の時間変化とし、 $n_{CF_2}(t) = n_{CF_2}(t_m) f(t)$  とおくと、 $\langle f(t) \rangle$  および  $\langle f(t)^2 \rangle$  は LIF 測定の結果 (図 3.5) から求められるので、吸収分光によって測定された透過量  $\hat{T}$  から  $n_{CF_2}(t_m)$  が求められる。以上のような方法で  $CF_2$  密度の絶対値較正を行った。

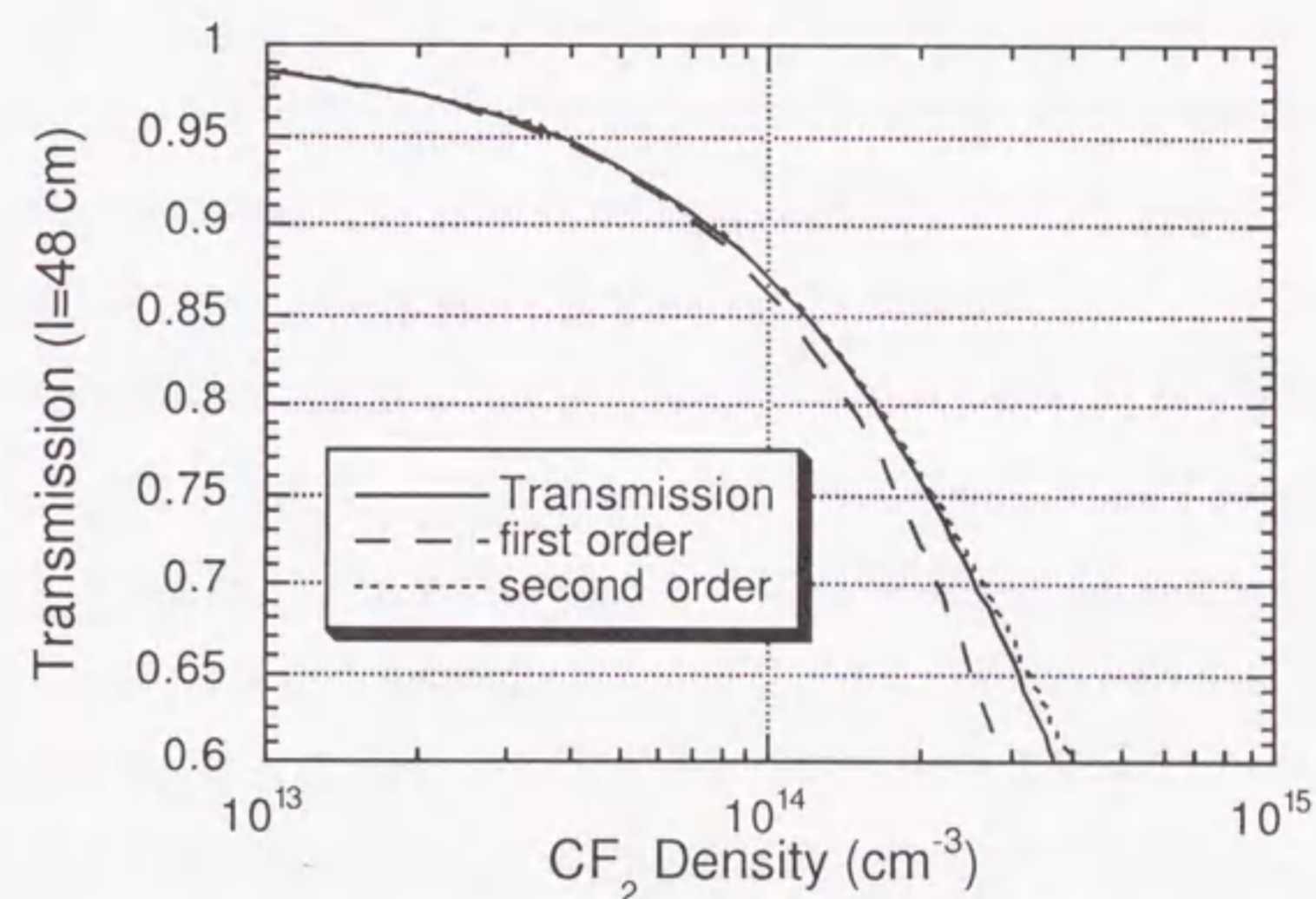


図 3.7: 透過量と  $CF_2$  密度の関係。実線が真の関係を表し、波線および点線はそれぞれ指数関数を一次式および二次式で近似した場合の計算値を示す。



## 第4章 CF<sub>4</sub>プラズマ中のラジカルの挙動

### 4.1 ラジカル密度のホロー型分布

本研究では、まず低圧力・高密度フッ素カーボンプラズマ中におけるラジカルの基本的な挙動を把握するため、最も基本的な系であるCF<sub>4</sub>100%のプラズマを生成し、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルの時間的・空間的ふるまいを調べた。なお本章に述べる実験結果は、特に断りのないものは、放電時間10 ms、繰り返し周波数5 Hz（放電停止時間190 ms）のパルス放電において測定されたものである。なお電子密度は放電開始後約2 ms以内ではほぼ定常に達することが確認されている。本研究では、典型的なCF<sub>4</sub>ガス圧力を30 mTorrに設定した。これは放電電力を最大の5 kWに固定して、CF<sub>4</sub>圧力を変化させたときに、最大のCF密度が得られる圧力が30 mTorrであることによる[72]。このときCF<sub>2</sub>密度は100 mTorr付近まで単調に増加するが、なるべく低圧力でかつS/N比の良い測定を行いたいという観点から、S/N比がCF<sub>2</sub>にくらべて小さいCFの測定を優先して、圧力を30 mTorrに設定した。

まずプラズマの基本的なパラメータである電子密度を測定した。測定は第2章で述べたように、観測部の枝管にマイクロ波ホーンを挿入して行った。図4.1にCF<sub>4</sub>圧力30 mTorrにおける放電電力と電子密度の関係を示す。図のようにCF<sub>4</sub>圧力30 mTorrの条件においては、電子密度は放電電力に対してほぼ単調に増加しており、5 kWにおいて電子密度 $3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマが生成されていることがわかった。以下の解析では電子密度としてこのデータを用いた。また電子温度については、前述のように加熱プローブで測定された値、6 eVを使用する。

次にCF<sub>4</sub>ガス圧力を30 mTorrに固定し、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカル密度の空間分布の電力依存性を測定した。なお本実験装置は、観測容器の中心におけるレーザー軸方向（磁

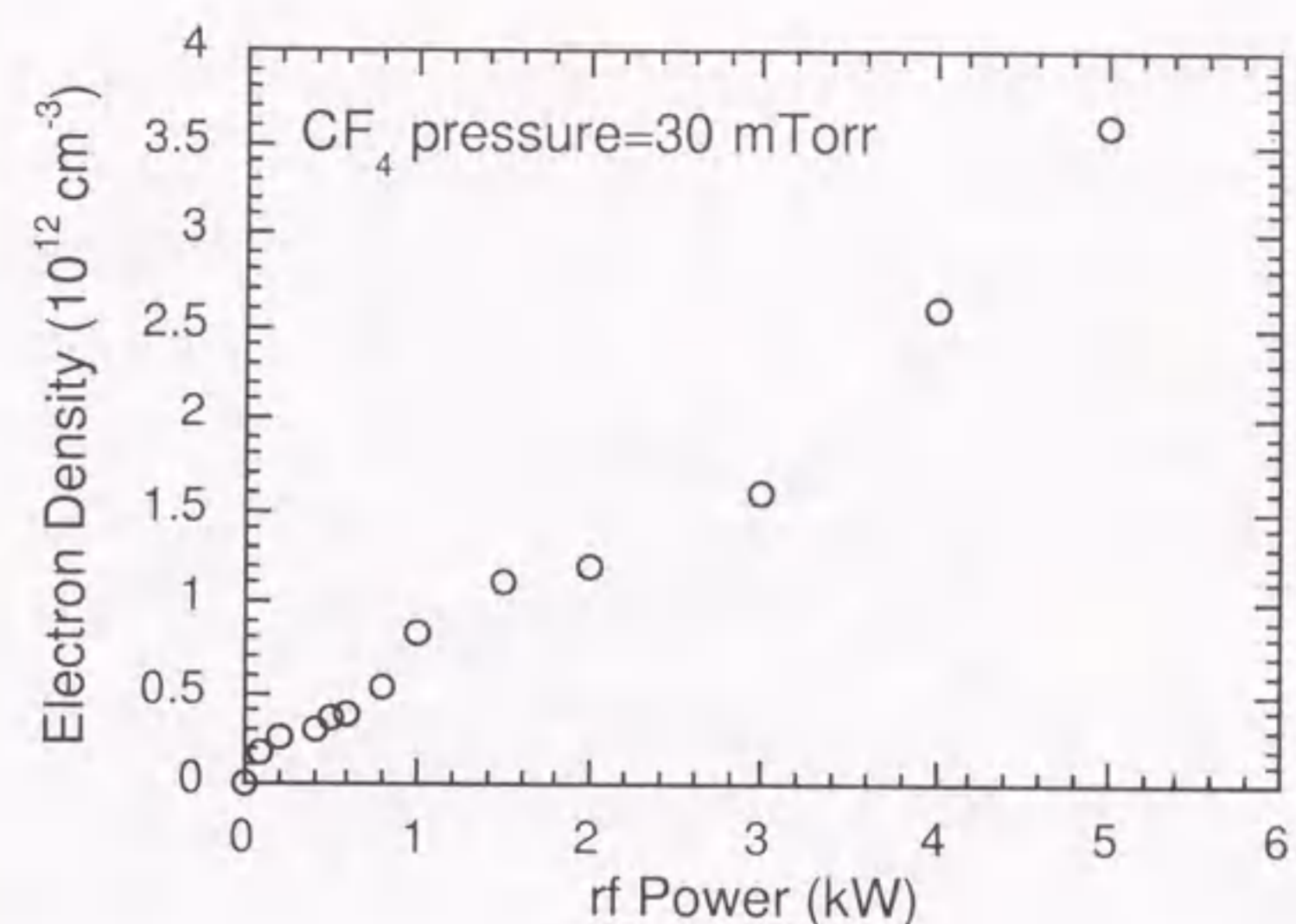


図 4.1: CF<sub>4</sub> 圧力 30 mTorr における放電電力と電子密度の関係。

場に垂直な方向)の空間分布の測定が可能になるように設計されており、磁場に平行な方向(放電容器の軸方向: z 方向)の空間分布の測定は、実験装置の配置上困難である。(図 2.3 参照。)ラジカル密度が z 方向に分布をもつ可能性もあるが、以下の議論では z 方向の空間分布はないものと仮定する。

放電中は高周波による雑音が生じ、LIF 信号に重畳するため、LIF 測定は困難である。そこで、雑音の影響がなくなる放電停止後 20  $\mu\text{s}$ 、すなわち 10.02 ms の時刻でレーザーを照射することにより LIF 測定を行った。後述のように、ラジカルの密度やその空間分布は、20  $\mu\text{s}$  程度の時間ではほとんど変化しないことが確認されているので、このようにして測定された空間分布は、放電停止直前(時刻 10 ms)における空間分布とほぼ同じであると考えられる。

図 4.2 に各電力における CF および CF<sub>2</sub> 密度の空間分布を示す。第 2 章で述べたように、プラズマは容器の対称軸方向の磁場によって閉じこめられている。したがって、観測部においてもプラズマコラムの直径は放電管の直径とほぼ同じ 3 cm であると考えられる。すなわち、図 4.2 において、-1.5 cm から 1.5 cm の間にプラズマコラムが存在すると考えられる。観測容器の側壁は  $\pm 10 \text{ cm}$  の位置にある。以下の空間分布の図につい



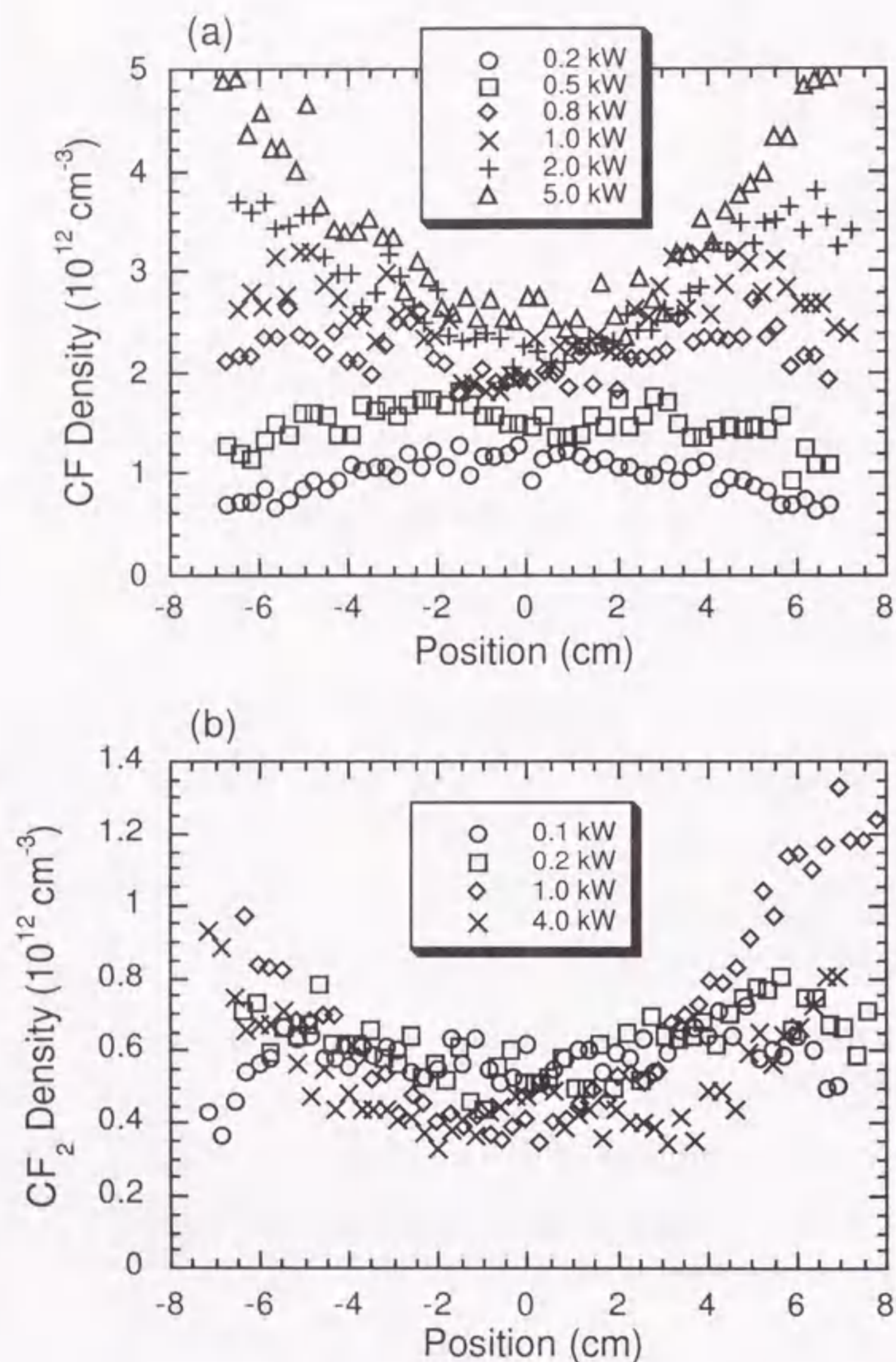


図 4.2: 各電力における (a) CF および (b)  $\text{CF}_2$  密度の空間分布。 $\text{CF}_4$  圧力は 30 mTorr。プラズマコラムは -1.5 cm から 1.5 cm の間に存在する。側壁の位置は  $\pm 10$  cm。

でも同様である。

CFについては、図 (a) からわかるように、0.5 kW 以下の低電力では、周辺部に向かうにつれて密度が低くなる山形の分布を示した。しかしさらに電力を上昇させると、外側の密度が上昇し、中心部の密度よりも高くなる「ホロー型分布」を示した。2.0 kW 以上では、電子密度は上昇しているにもかかわらず、ホロー型分布の形状にはほとんど変化が見られなかった。 $\text{CF}_2$  についてはさらにホロー型の傾向が顕著である。図 (b) のように 0.1 kW ですでにホロー型であり、0.2 kW 以降ではホロー型のままで飽和し、空間分布の形状はあまり変化しなかった。

図 4.2 の測定結果を、放電電力とラジカル密度の関係に書き直し、電力を図 4.1 の結果を用いて電子密度に直して整理したグラフを図 4.3 に示す。図 4.2 のように、ラジカル密度は周辺部にいくほど高くなる傾向がある。そこで中心部 ( $r=0$  cm) と周辺部 ( $r=\pm 4.5$  cm) の密度を示した。図 (a) に示されたように、CF 密度は電子密度に対して急速に増加し、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  以上の電子密度に対しては飽和した。一方、 $\text{CF}_2$  密度は CF 密度より急速に増加し、その後はやや減少して飽和する傾向を示した。

CF および  $\text{CF}_2$  ラジカルが、親ガス  $\text{CF}_4$  への電子衝突解離によって主に生成されている限り、図 4.3 のような電子密度に対する飽和傾向は、飽和領域において、ラジカルの消滅速度が電子密度に比例していることを示していると考えられる。すなわち、ラジカルの消滅過程としては電子衝突による電離や解離が支配的になっているものと考えられる。レート方程式を用いた生成・消滅過程の検討については後述する。なお、電子密度に対して  $\text{CF}_2$  密度が減少する部分については、親ガス  $\text{CF}_4$  の枯渇によるものであるという解釈も可能であるが、CF 密度は減少していないことから、他の要因によるものと思われる。また飽和領域におけるラジカルの絶対密度は、CF が  $(2-4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\text{CF}_2$  が  $(0.6-1.0) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  であり、CF 密度のほうが  $\text{CF}_2$  密度にくらべてむしろ高いという結果になった。これらの結果から、本実験で生成された  $\text{CF}_4$  プラズマでは、電子密度が高い条件において、電子衝突によるラジカルの消滅過程の効果が大きく、親ガスへの電子衝突による解離だけでなく、ラジカルへの電子衝突による二次的な反応が生じていると思われる。



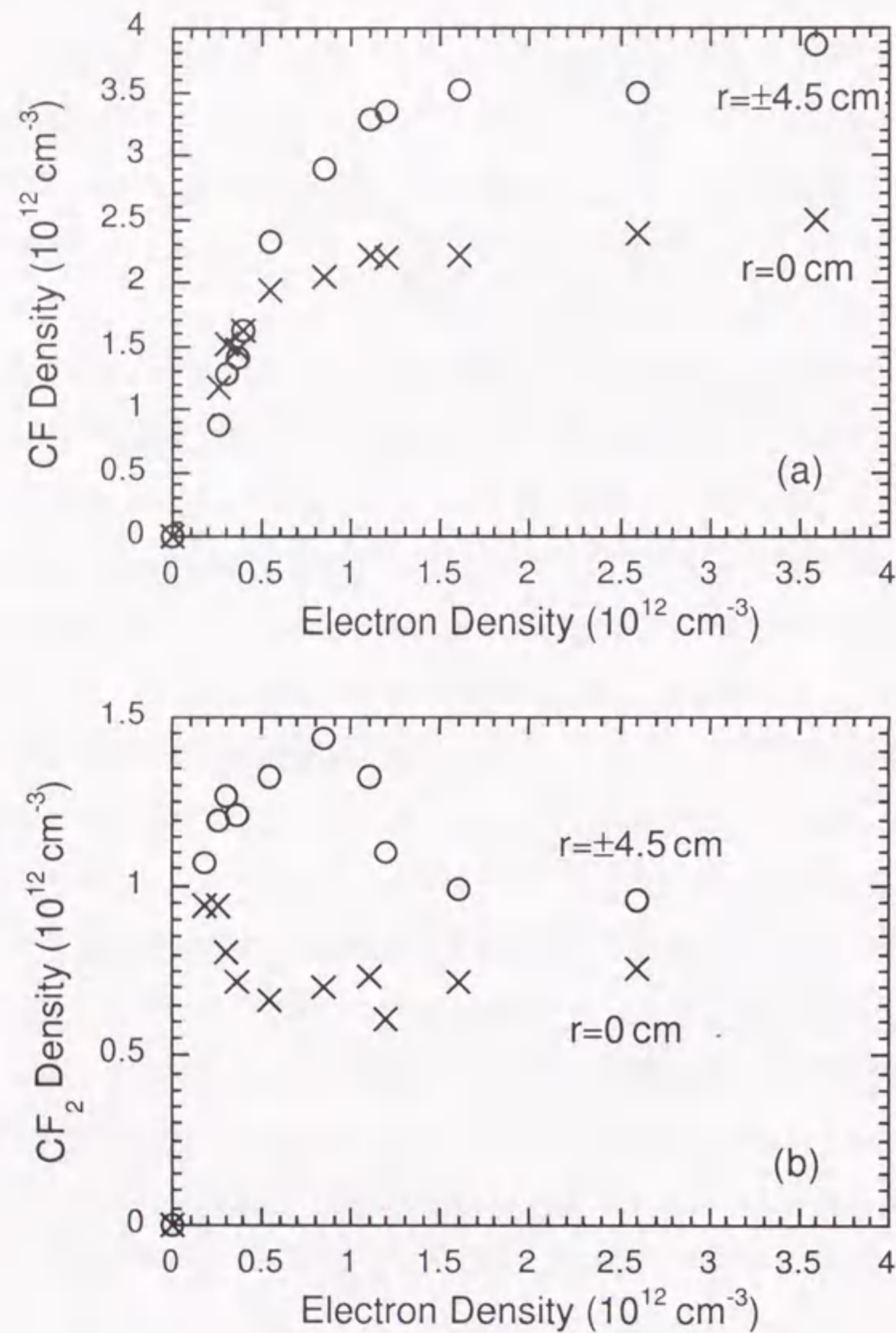


図 4.3: CF<sub>4</sub> プラズマ中における (a) CF および (b) CF<sub>2</sub> 密度の電子密度依存性。電子密度は CF<sub>4</sub> 圧力 30 mTorr において放電電力を変化させることにより制御した。

## 4.2 アフターグローにおける挙動

図 4.4 に 1 kW、30 mTorr の条件で測定された、アフターグローにおける CF および CF<sub>2</sub> ラジカル密度の典型的な時間変化を示す。測定位置はプラズマ中心 (r=0) に固定されている。CF 密度は放電停止後、時刻 10.2 ms まで若干上昇し、その後は指数関数的に減少する。減衰時定数は図 4.4 (a) では約 0.56 ms であった。また、CF<sub>2</sub> 密度についても CF と同様に、放電停止後 1 ms の間上昇し、その後 CF の場合よりもゆっくりと指数関数的に減衰する。図 4.4 (b) では減衰時定数は約 4.2 ms であった。このようにラジカル密度の時間変化のスケールは 0.1 ms 以上のオーダーであり、前述のように、放電停止後 20 μs (時刻 10.02 ms) における測定結果が、放電停止直前の密度を表しているとみなしてよいことがわかる。

ラジカル密度がいったん上昇する理由を調べるため、アフターグローにおけるラジカル密度の空間分布の時間変化を測定した。CF<sub>2</sub> について図 4.5 に結果を示す。時刻 10.02 ms の分布は前述のように放電停止直前の分布であると考えられる。図のように放電中はホロー型分布を保っているが、放電停止後 1 ms で CF<sub>2</sub> 密度のホロー型分布は消滅し、一様な分布になる。これは、放電停止後電子密度は 100 μs 以内に急速に低下するため、電子衝突による CF<sub>2</sub> の電離・解離による消滅過程がなくなったことにより、密度勾配による外側からの拡散によって、ホローの部分が埋まり、一様な分布になったと解釈することができる。このため見かけ上、中心部の密度が上昇したものと考えられる。その後は一様な分布を保ちながら、CF<sub>2</sub> 密度は指数関数的に減少していく。CF ラジカルについても同様の傾向を示した。CF の場合は放電停止後 0.2ms で、ホローの部分が埋まって一様分布になり、その後は一様分布を保ちつつ指数関数的に減少する。一様分布になるまでにかかる時間が CF<sub>2</sub> に比べて CF のほうが速くなっているのは、両者の拡散係数の違いだけでは説明できず、詳細はまだ明らかにはなっていない。指数関数的減少の部分については 4.6 節で詳しく考察する。



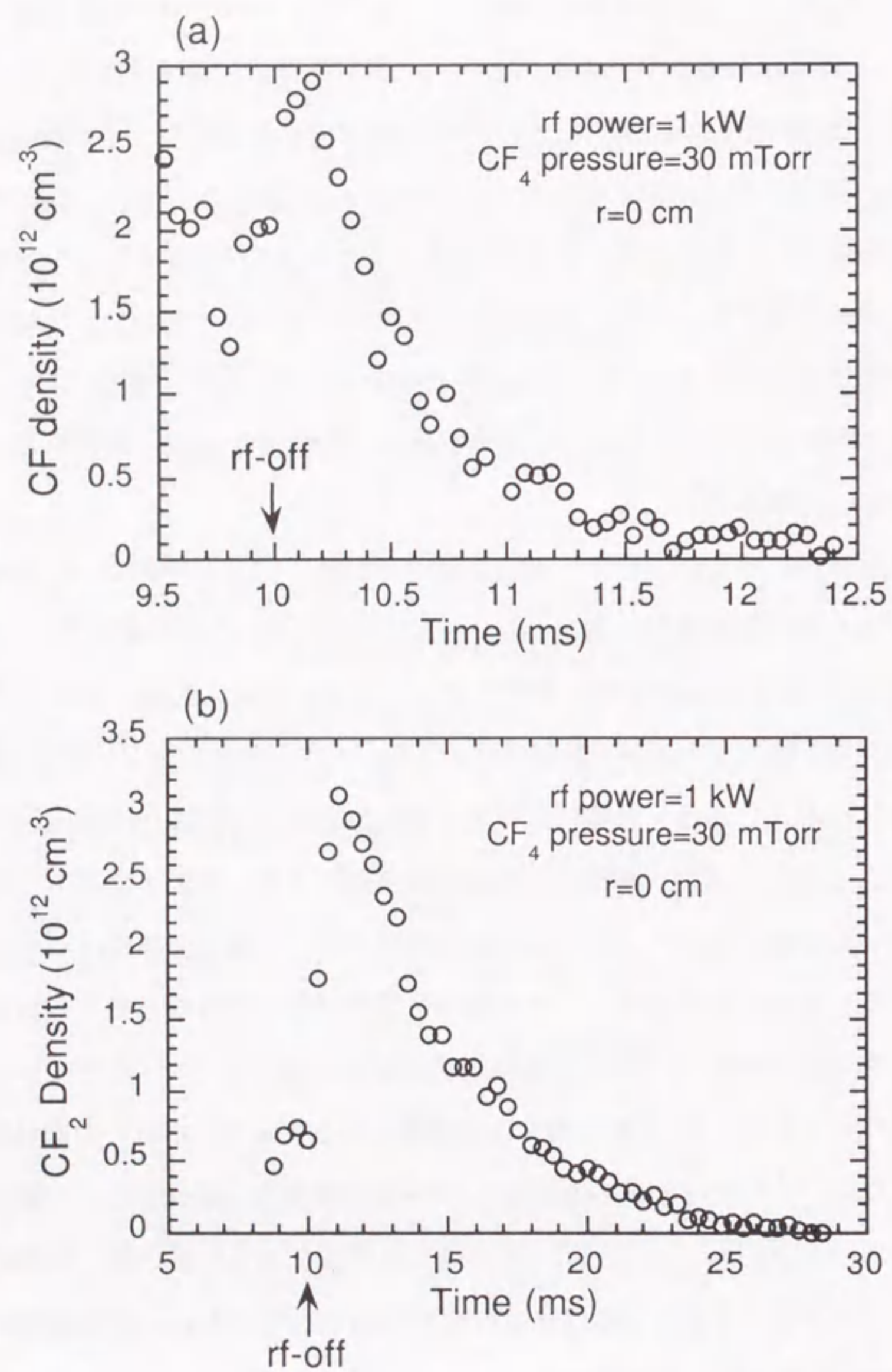


図 4.4:  $\text{CF}_4$  プラズマ (1 kW、30 mTorr) のアフターグローで測定された (a) CF および (b)  $\text{CF}_2$  密度の時間変化。測定位置はプラズマ中心 ( $r=0$ )。

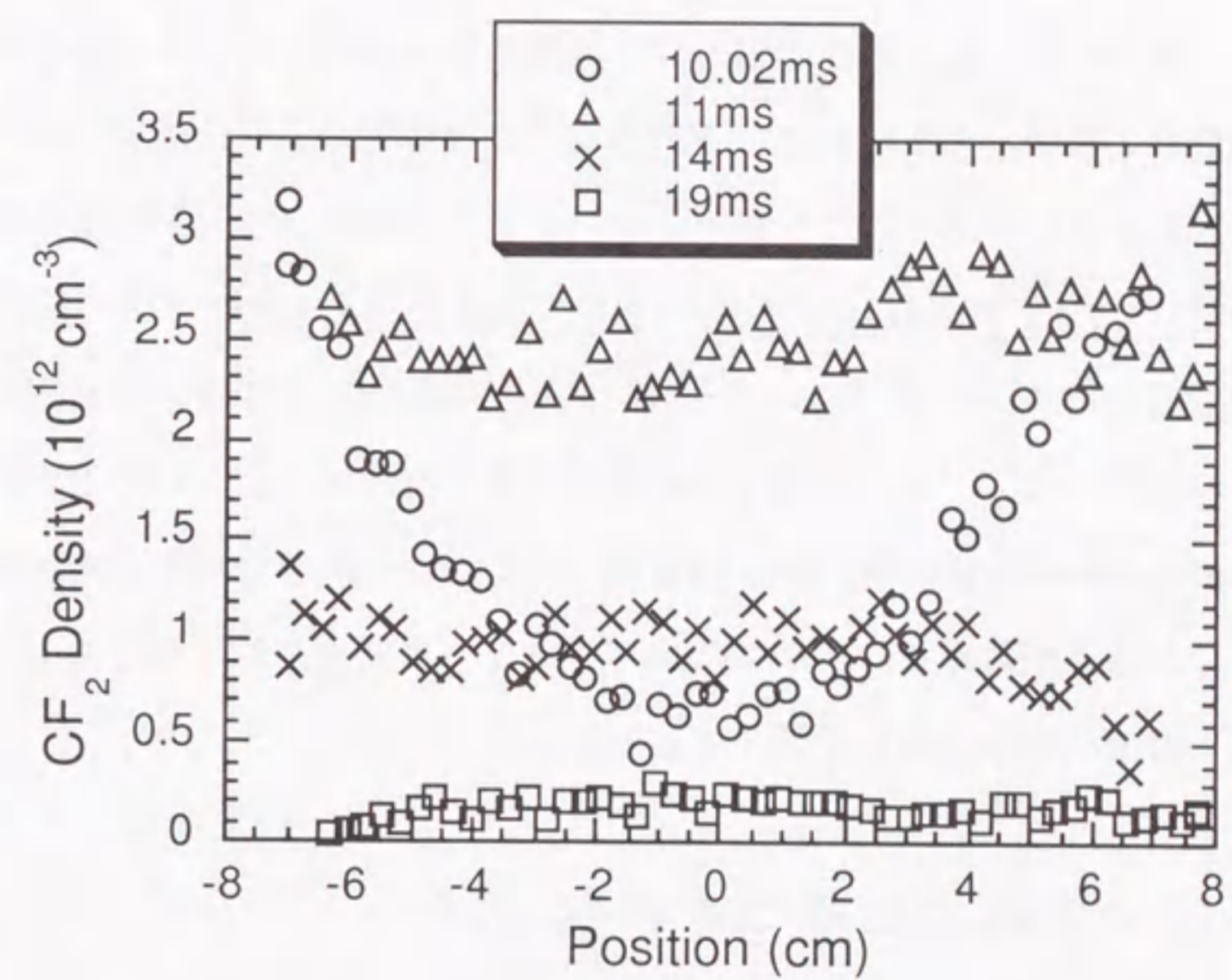


図 4.5: 1 kW、30 mTorr の  $\text{CF}_4$  プラズマのアフターグローで測定された  $\text{CF}_2$  密度の空間分布の時間変化。



### 4.3 連続放電との比較

前節までに述べたように、 $\text{CF}_4$  プラズマの放電中における CF および  $\text{CF}_2$  密度の空間分布は、特に電子密度が高いときにはホロー型になることがわかった。これは放電時間 10 ms、繰り返し周波数 5 Hz のパルス放電における結果である。パルス放電であることがラジカル密度にどのような影響を与えるか調べるため、連続放電 (cw) における測定を行った。ただし、前述のように高周波による雑音のため、放電中での測定はできないので、放電を数十  $\mu\text{s}$  のごく短時間停止して、この間にレーザーを照射して計測を行った。前節のような理由から、この程度の短時間の放電停止は中性ラジカルのふるまいにはほとんど影響を与えないと考えられる。連続放電では放電管の過熱の問題があるので、電力は最大 1 kW までしか上げることができない。そこで測定は 1 kW 以下の条件においてのみ行った。1 kW、30 mTorr の条件において測定された CF および  $\text{CF}_2$  密度の空間分布を連続放電とパルス放電について比較したものを図 4.6 に示す。なお同じ電力およびガス圧力の条件では、パルス放電と連続放電で電子密度は大差ないことが確認されている。それにもかかわらず、図 4.6 から明らかなように、両者で空間分布に大きな差が現れた。すなわち連続放電ではパルスに比べてラジカル密度が若干低くなり、ホロー型分布が消滅しほぼ一様な分布になることがわかった。

### 4.4 レート方程式に基づく考察

本節では拡散を考慮に入れたレート方程式を用いてラジカルのホロー型分布と絶対密度に関する考察を行う。以下の考察において、 $\text{CF}_4$  プラズマ中の電子衝突過程に関する反応速度定数を用いるため、はじめにこれらの速度定数の算出について述べる。

反応速度定数は、反応断面積と速度の積を、電子速度分布関数に関して平均することにより得られる。本研究では、プラズマコラム中における電子の速度分布関数は、6 eV のマクスウェル分布であると仮定した。 $\text{CF}_4$  プラズマ中の電子衝突過程に関する衝突断面積については、Bonham によるレビュー論文にまとめられている [73]。ただしこのうち中性解離断面積については、後に絶対値がより小さな値に修正されたので、その値を用いた [74]。これらの文献を用いて 6 eV における反応速度定数を計算した結果の一部を、

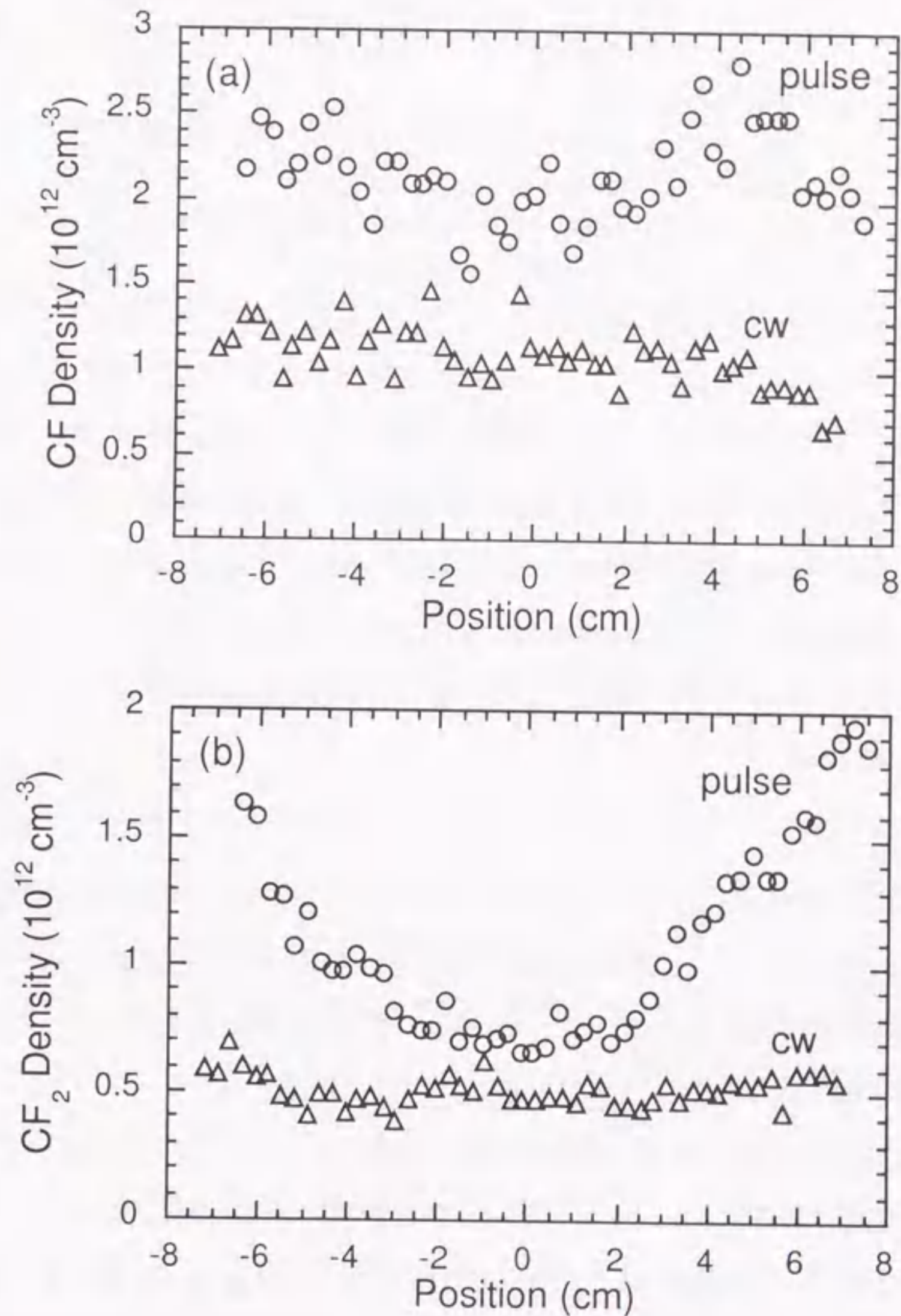


図 4.6: パルス放電および連続放電  $\text{CF}_4$  プラズマ中における (a) CF および (b)  $\text{CF}_2$  密度の空間分布。



表 4.1: CF<sub>4</sub> プラズマ中の電子衝突反応に関する反応速度定数。電子温度が 6 eV のマクスウェル分布を仮定。

反応式	速度定数 (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	文献
CF <sub>4</sub> +e→CF <sub>2</sub> +2F+e	6.2×10 <sup>-12</sup>	[74]
CF <sub>4</sub> +e→CF+3F+e	2.7×10 <sup>-12</sup>	[74]
CF <sub>4</sub> +e→CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> +2F+2e	2.0×10 <sup>-10</sup>	[73]
CF <sub>4</sub> +e→CF <sup>+</sup> +3F+2e	5.4×10 <sup>-11</sup>	[73]
CF <sub>2</sub> +e→CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> +2e	3.6×10 <sup>-9</sup>	[73]
CF <sub>2</sub> +e→CF <sup>+</sup> +F+2e	1.5×10 <sup>-9</sup>	[73]
CF+e→CF <sup>+</sup> +2e	2.7×10 <sup>-9</sup>	[73]

表 4.1 に示す。以下の解析ではこれらの値を用いた。

次にレート方程式を考察する。放電開始後 2 ms 以内で電子密度は定常に達するので、それ以後はラジカルの密度は準定常状態にあると考えられる（「準定常」の意味は後述する）。ラジカルの支配的な生成過程は、CF<sub>4</sub> からの電子衝突解離であると考えられるので、プラズマコラム中におけるラジカル X (X は CF または CF<sub>2</sub>) のレート方程式は次式のようにになる。

$$\frac{\partial n_X}{\partial t} \simeq 0 = k_d n_g n_e - L + D_X \nabla^2 n_X \quad (4.1)$$

ここで  $n_X$  は X の密度、 $k_d$  は CF<sub>4</sub> からラジカル X への電子衝突解離の反応速度定数、 $n_g$  は親ガス CF<sub>4</sub> の密度、 $n_e$  は電子密度、 $L$  は気相の損失速度、 $D_X$  は X の拡散係数である。第 2 章ですでに述べたように、本実験ではガスの滞在時間が長く、秒のオーダーであるので、排気による損失は無視できる。

以下では図 4.6 の 1 kW、30 mTorr の場合を例にとって考察を進める。パルス放電においては、図 4.6 から明らかなように、ラジカル密度の空間分布はホロー型であるので、中心部においては、右辺第三項の拡散項は正になる。したがって、準定常であることから、 $k_d n_g n_e - L < 0$  となり、結局中心部におけるラジカルの損失速度は気相での生成速度を超えることになる。この場合は、ラジカルの拡散フラックスの向きは、周辺部から中心部へ向かう内向きであるので、プラズマコラムの外側で何らかのラジカルの生成過程が存在しなければならない。一方連続放電においては、空間分布はほぼ一様であるの

で、拡散項はほぼゼロに等しい。したがって、 $k_d n_g n_e - L \simeq 0$ 、すなわち気相の生成過程と損失過程が釣り合っていると考えられる。

以上の考察から、ラジカル密度のホロー型分布が維持されるためには、以下の二条件が満たされる必要がある。

- プラズマコラム中における損失過程が存在する
- プラズマコラムの周辺部における生成過程が存在する

まずプラズマコラム中における損失過程としては、電子衝突による損失過程を考えるのが自然であると思われる。これは前述のように、図 4.3 において、CF および CF<sub>2</sub> 密度が電子密度に対して飽和していることから類推される。したがって、 $L = k_L n_X n_e$  とおくことができる。ここで  $k_L$  は X の電子衝突による損失過程に関する反応速度定数である。パルス放電においては  $k_d n_g n_e - L < 0$  であるので、 $n_X(\text{pulse}) > k_d n_g / k_L$  となる。また連続放電では同様に、 $n_X(\text{cw}) \simeq k_d n_g / k_L$  となる。したがって、 $n_X(\text{cw}) < n_X(\text{pulse})$  となり、プラズマ中心におけるラジカル密度はパルス放電のほうが高くなる。これは図 4.3 の結果と一致している。

次に定量的な検討を行う。表 4.1 から、CF については  $k_d = 2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、CF<sub>2</sub> については  $k_d = 6.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  となる。一方、消滅過程の反応速度定数  $k_L$  としては、表 4.1 のように、電離（解離性電離を含む）に関するデータしかわかっていない。しかし表 4.1 の、CF<sub>4</sub> からの中性解離と解離性電離の速度定数を比較すると、後者のほうが 1 桁から 2 桁程度大きいことがわかる。したがってラジカルへの電子衝突に関しても、電離による損失が支配的であると考えた。CF については  $k_L = 2.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、CF<sub>2</sub> については CF<sub>2</sub><sup>+</sup> へのイオン化と CF<sup>+</sup> への解離イオン化の和として  $k_L = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  であると考えた。親ガスである CF<sub>4</sub> は枯渇していないと仮定すると、30 mTorr では  $n_g = 9.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  である。これらの  $k_d$  および  $k_L$  の値を用いて、連続放電におけるラジカル密度  $n_X(\text{cw}) \simeq k_d n_g / k_L$  を見積ると、 $n_{\text{CF}}(\text{cw}) \simeq 9.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、および  $n_{\text{CF}_2}(\text{cw}) \simeq 1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  となった。これらの値は、CF については実験値によく一致しており、CF<sub>2</sub> については実験値より若干大きな値となったが、ファクターの範囲では一致している。このように絶対値が実験値に比較的良い精度で一致したことから、ラジカ



ルの損失過程は主に電子衝突による電離であると考えられる。連続放電において、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルはプラズマコラム中における親ガスCF<sub>4</sub>への電子衝突解離による生成と、電子衝突電離による消滅のバランスによって密度が維持されているものと考えられる。

次に、周辺部における生成過程について考える。考えられる過程としては、

- (i) 周辺部の薄いプラズマによるCF<sub>4</sub>の解離
- (ii) 壁面における正イオンの中性化
- (iii) 表面からの脱離による生成

が挙げられる。ここで、図4.6のように、ホロー型分布はパルス放電においてのみ観測されることに注意する必要がある。パルス、連続放電の両者において電子密度（イオン密度）はほぼ同じ値であるので、(i)と(ii)は両者で同じ程度に起こっていると考えられる。したがって、これらの過程では空間分布の違いを説明することができない。よってわれわれは、パルス放電における周辺部のラジカルの生成は、表面からの脱離によるものであると結論した。図4.5に示されているように、放電停止後、分布の形状がホロー型分布から一様分布に変化するが、全体の平均密度はあまり変化していない。このことは、放電停止後直ちにラジカルの表面からの生成が停止することを示している。したがって、表面からのラジカルの脱離は、放電中のイオン衝撃によって促進されているものと思われる。このような現象が起こっている表面としては、観測容器の側壁だけでなく、それに垂直な対向壁の影響も考えられる。対向壁の壁面は磁場に垂直であるため、壁面に降り注ぐイオンフラックスは側壁よりも大きいと考えられ、したがってイオン衝撃による脱離促進の効果も大きいと考えられるからである。

#### 4.5 ラジカルの寿命測定

本節ではアフターグローにおけるラジカルの寿命測定について述べる。ラジカルの損失過程を特定するため、おもにガス圧力を変化させたときの寿命の変化を調べる実験を行った。Chantryは、次式のように、気相反応による損失および排気による損失が無視できるときの、表面損失確率を考慮したラジカルXの寿命 $\tau_X$ の表式を示した[75]。こ

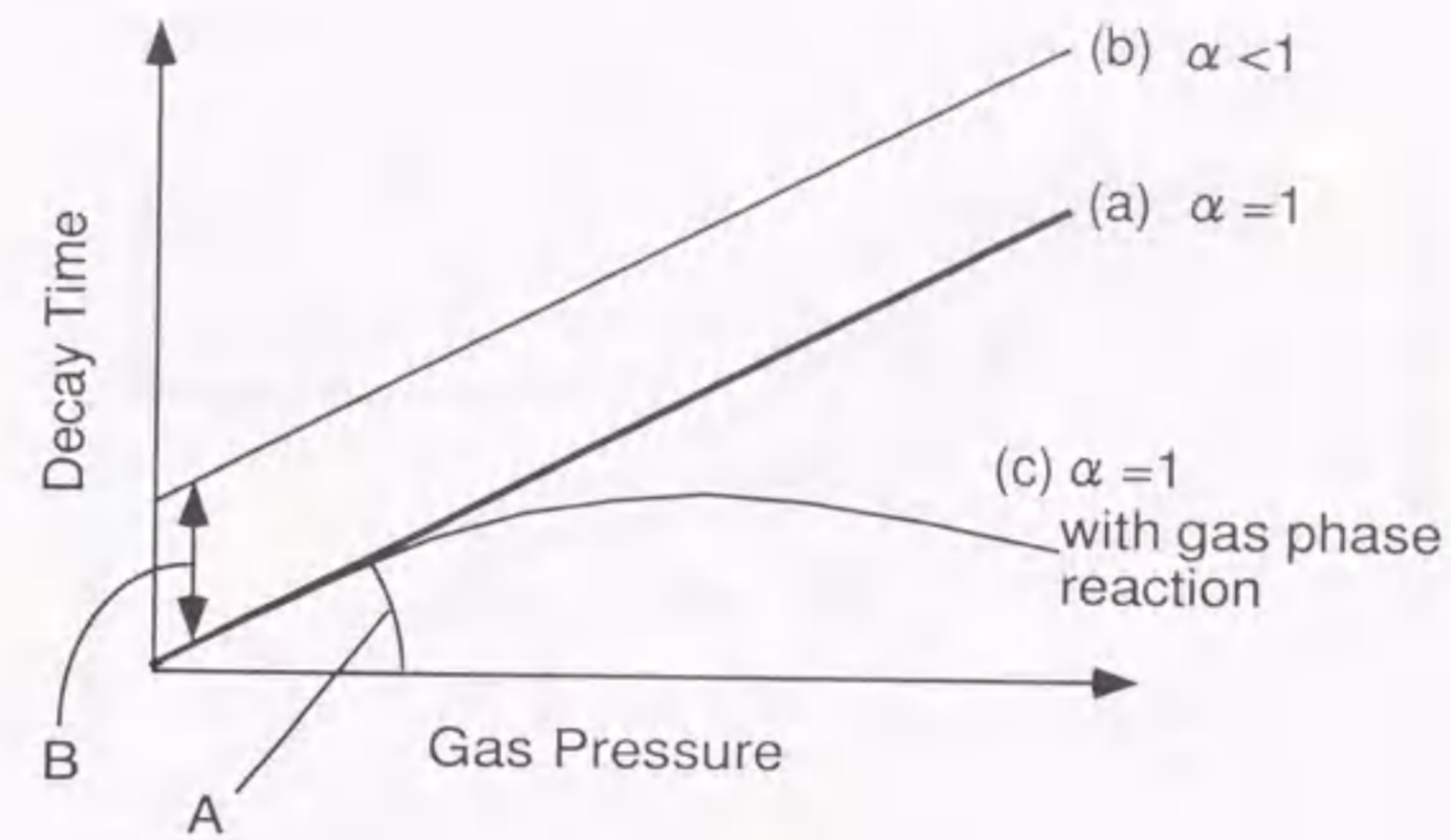


図 4.7: ラジカル寿命のガス圧力依存性の概念図。

の式はさまざまな形状の容器についてよく成立することが証明されており、ラジカルの表面損失確率の評価にも用いられている[19]。

$$\tau_X = \frac{\Lambda_0^2}{D_X P} P + \frac{2l_0(2 - \alpha_X)}{\bar{v}_X \alpha_X} \quad (4.2)$$

ここで $\Lambda_0$ は放電容器の形状によって決まる幾何学的な拡散長であり、 $l_0 = V/S$ は容器の体積・面積比である。 $\bar{v}_X = (8kT_X/\pi m_X)^{1/2}$  ( $T_X$ ,  $m_X$ はそれぞれXの温度および質量)はXの平均熱速度、 $\alpha_X$ はXの表面損失確率である。拡散係数 $D_X$ はガス圧力Pに反比例するので、右辺第一項の分母 $D_X P$ は圧力によらない量である。したがって $\alpha_X$ や $T_X$ が圧力に対して変化しない限り、式(4.2)は圧力の一次関数になると考えられる。 $\alpha_X = 1$ の場合には、右辺第二項はほぼゼロになるので、 $\tau_X$ の圧力依存性は図4.7の(a)のようになると考えられる。直線の傾き $A = \Lambda_0^2/(D_X P)$ から拡散係数 $D_X P$ を評価することができる。一方 $\alpha_X$ が小さい場合には、第二項が無視できなくなり、(b)のように(a)にたいして寿命が長い方向へシフトした直線が得られると考えられる。y切片 $B = 2l_0(2 - \alpha_X)/(\bar{v}_X \alpha_X)$ から表面損失係数 $\alpha_X$ を評価することができる。以上は気相反応による消滅過程が無視できる場合であるが、無視できない場合を考えると、一般的に気相反応の反応速度は圧力が高くなるほど増加する傾向があるので、気相反応がない場合に比べて高圧領域で寿命が短くなると考えられる。たとえば $\alpha_X = 1$ の場合には、(c)



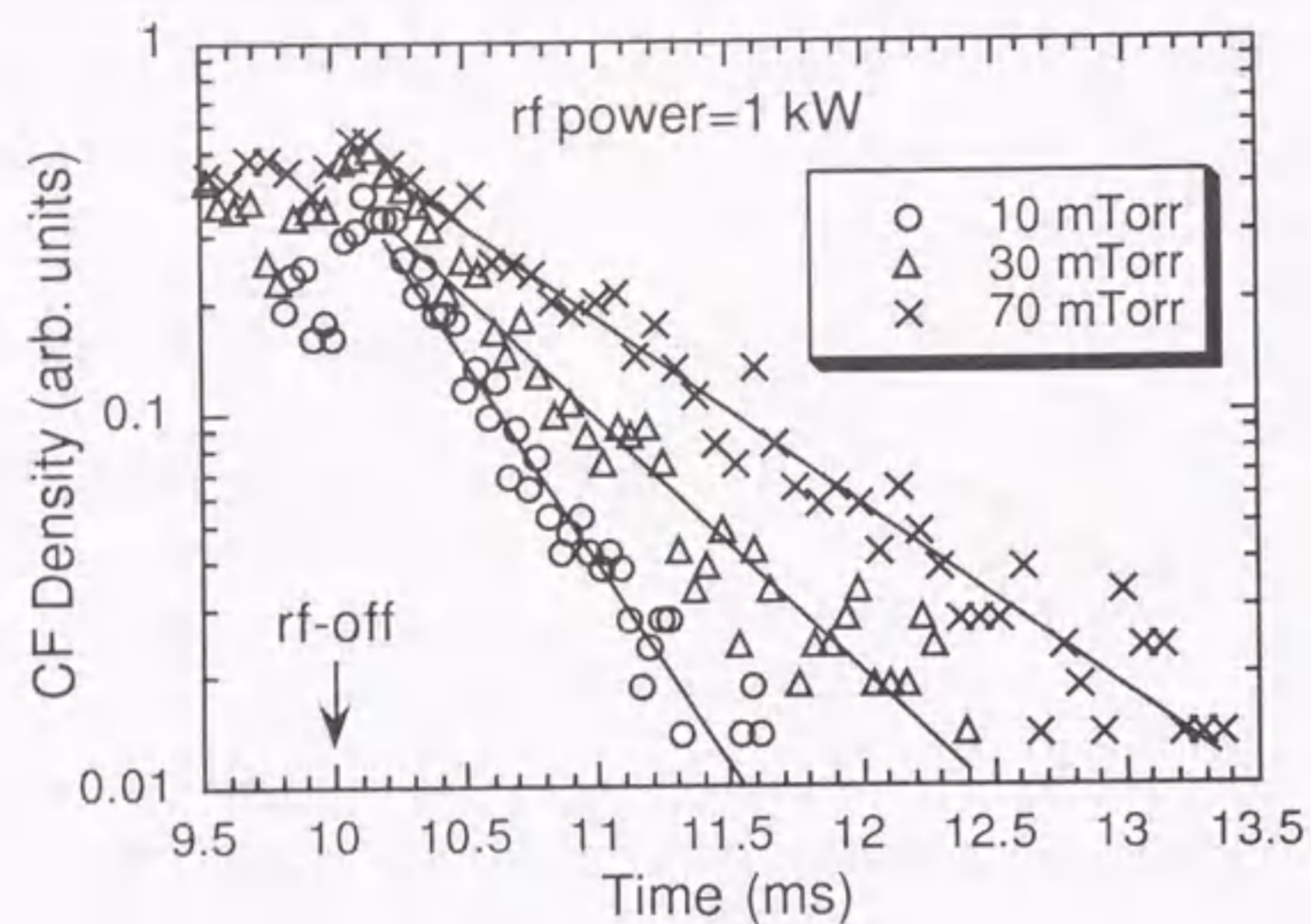


図 4.8: CF 密度の減衰曲線のガス圧力依存性。

のようになると考えられる。このようにラジカルの寿命をガス圧力に対して整理することにより、気相反応の影響や、拡散係数および表面損失確率が評価できる。なお本実験で用いた容器は複雑な形状をしており、幾何学的な拡散長  $\Lambda_0$  の評価が困難である。そこで、次節で述べる実験に限り、図 2.3 に点線で示したように、観測部の角形容器の部分に、半径 9 cm のパイレックスガラス製円筒管を挿入し、容器の形状を円筒対称の条件に近づけた。ただしこの円筒管にはレーザー光および誘起蛍光を通過させるためのスリットが切られている。なおこの円筒管を挿入したことによって、ラジカルの定性的なふるまいは、挿入しない場合とほとんど変わらないことが確認されている。無限円筒対称の条件における拡散長は  $\Lambda_0 = a/2.4$  で与えられる。ここで  $a$  は円筒の半径である。本実験装置ではガラス円筒管の半径を用いて  $a=4.5$  cm とし、近似的に無限円筒対称の条件が成立していると考えた。

#### 4.6 ラジカルの損失過程の評価

図 4.8 に CF 密度のアフターグローにおける時間変化測定の一例を示す。放電電力は 1

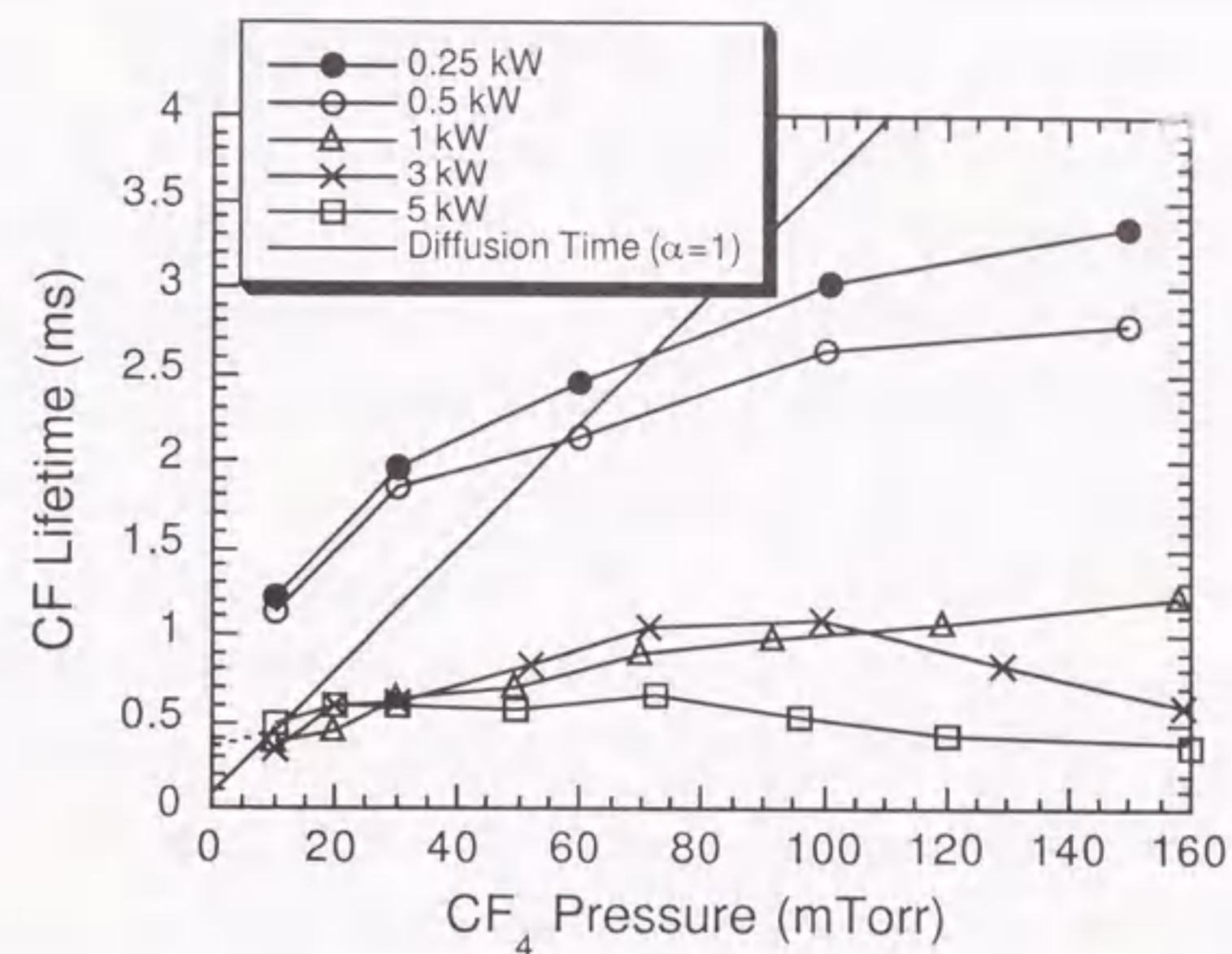


図 4.9: 各放電電力における CF の寿命のガス圧力依存性。

kW であり、10、30 および 70 mTorr の各圧力における減衰曲線が示されている。測定位置はプラズマ中心である。放電停止後 0.2 ms までの、ホロー型分布が一様分布に変化する期間をのぞくと、指数関数的な減衰を示していることがわかる。この減衰曲線から寿命（減衰時定数）を評価し、圧力に対して整理した。

CF についての結果を放電電力をパラメータとして図 4.9 に示す。0.5 kW 以下の低電力においては  $\text{CF}_4$  圧力の増加に対して寿命は長くなったが、直線的な関係は見られなかった。1 kW では、傾斜が緩やかになり、さらに 3 kW、5 kW においては、80 mTorr 以上の高圧領域において圧力の増加に対して寿命が減少する傾向が見られた。したがって、拡散係数  $D_{\text{CF}}P$  の決定はできなかった。図中に実線で示されているのは、気相反応が無視でき、表面損失確率  $\alpha_{\text{CF}}$  が 1 の場合の、式 (4.2) に基づく理論直線である。ただし拡散係数としては、分子間力としてレナード・ジョーンズポテンシャルを仮定して計算される理論値 ( $D_{\text{CF}}P=91 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$ ) を用いた [76]。この理論値は堀越らによって測定された実験値 ( $D_{\text{CF}}P=85 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$ ) によく一致している [77]。この理論直線は CF



の幾何学的な拡散時間に対応している。

図 4.9 から、測定された CF の寿命は、低圧力・低電力の場合を除くと、この幾何学的な拡散時間よりも短いことがわかる。幾何学的な拡散時間からのずれは、電力一定の場合は、圧力の上昇につれて大きくなる傾向を示している。すなわち図 4.7 の (c) の場合に似ていることがわかる。したがって、CF ラジカルの支配的な消滅過程は他の粒子との気相反応によるものと考えられる。この時間帯には荷電粒子は存在しないので、中性粒子との反応であると考えられる。測定された寿命からこの気相反応による損失周波数を見積もると、 $10^3 \text{ s}^{-1}$  程度となる。したがって、反応相手の粒子の密度を  $n_Y$  とすると、 $1/\tau_{CF} = kn_Y \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$  である。ところで、CF と F との三体反応による速度定数はすでに報告されている [78]。またこの文献には CF と  $\text{CF}_2$  の反応の速度定数も評価されているが、いずれの場合もその値は小さく、測定された損失周波数を説明できない。したがって、速度定数の大きい他の未知の粒子との気相反応が存在するものと思われる。仮に  $n_Y \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  程度であるとすると、 $k \approx 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  程度の大きさの反応速度定数が必要である。

一方、y 切片の決定が難しいので、表面損失確率の評価は困難である。1-3 kW のプロットを低圧側に直線近似で外挿すると、図 4.9 の点線のようになり、これから  $\alpha_{CF}$  を評価すると 0.39 という値が得られる。しかし、図 4.9 から明らかなように、10 mTorr 以下の低圧力においても気相反応の影響が現れているので、点線のような外挿が妥当でない可能性もある。したがってこの値はあくまで  $\alpha_{CF}$  の上限であると考えられる。Booth らはアルミニウム表面近傍における CF の密度勾配から、 $\alpha_{CF}$  の下限値として 0.14 を得ている [41]。したがって少なくとも真の  $\alpha_{CF}$  は 0.1 のオーダーにあると考えられる。なお図 4.9 において、0.25-0.5 kW のデータと 1-5 kW のデータが、やや上下に離れているが、これは前者と後者が異なる日に測定されたため、容器の履歴の依存性が強い  $\alpha_{CF}$  が前者と後者と異なっているためであると考えられる。

$\text{CF}_2$  についても同様の測定を行ったが、 $\text{CF}_2$  の場合は、CF よりもさらに測定日による（容器の履歴による）寿命の変化が著しいので、放電電力は 1 kW 固定にして、測定日によって寿命がどの程度変化するか注目した。図 4.10 に四つの異なる日に測定された  $\text{CF}_2$  の寿命の  $\text{CF}_4$  圧力依存性を示す。日によって寿命にかなりの差があるが、同じ日

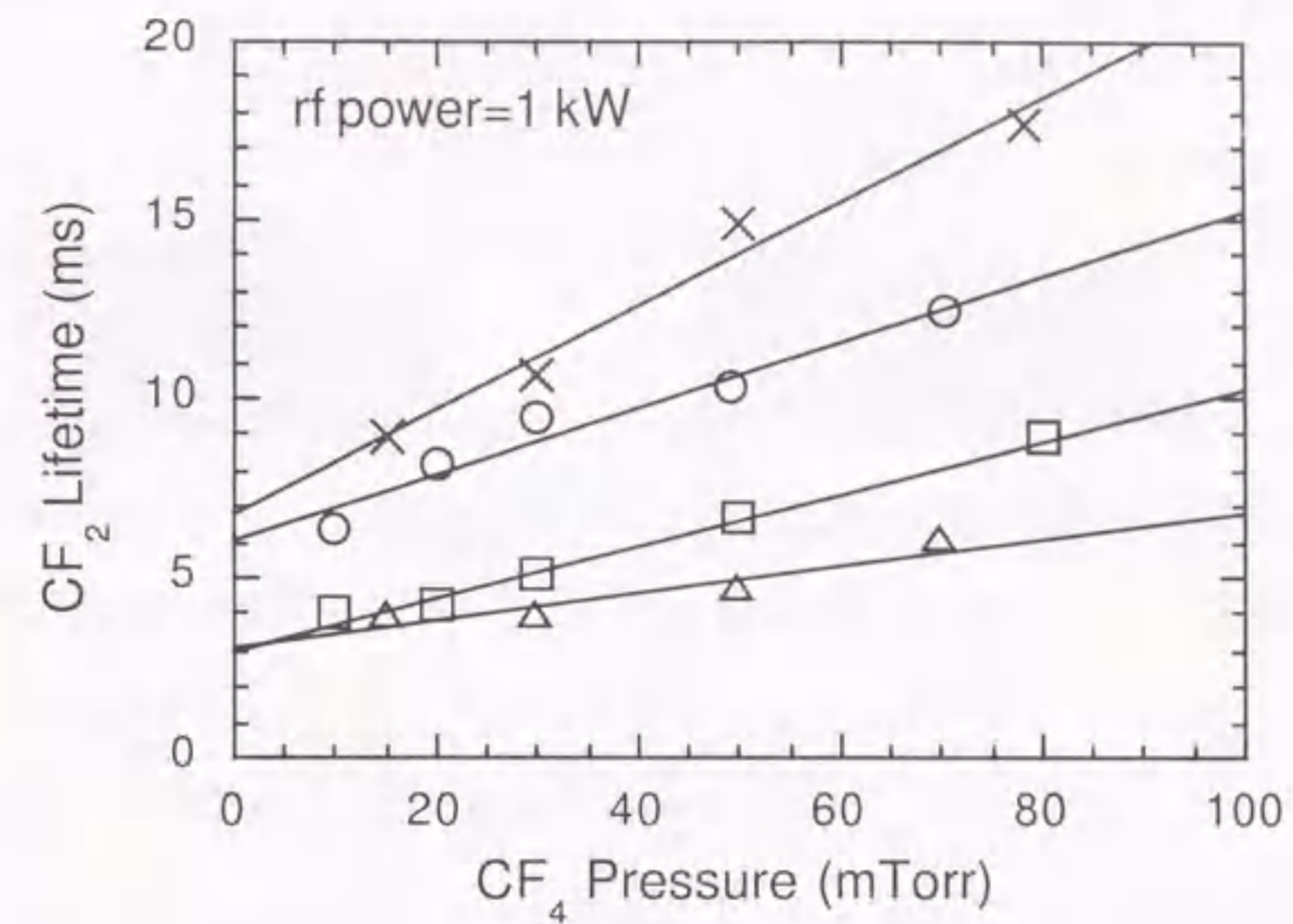


図 4.10: 四つの異なる日に測定された  $\text{CF}_2$  の寿命のガス圧力依存性。同じ記号は同じ日に測定されたデータを示す。

に測定されたデータに注目すると、CF の場合とは対照的に、図 4.7 の (b) の場合のように、いずれの場合も寿命と  $\text{CF}_4$  圧力の間により直線関係が見られることがわかる。なお 5 kW の場合にも同じような直線関係が見られた。したがって、 $\text{CF}_2$  の場合は気相反応による消滅は無視でき、表面損失により減衰しているものと考えられる。図中の直線は最小二乗法による直線フィッティングを示している。この傾きと y 切片から、拡散係数  $D_{\text{CF}_2}P$  および表面損失確率  $\alpha_{\text{CF}_2}$  を評価すると、 $D_{\text{CF}_2}P \approx 30 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$  (誤差 50%)、および  $\alpha_{\text{CF}_2} = 0.06 \pm 0.02$  となった。拡散係数については、理論値  $60 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$ 、および荒井らにより 0.1-0.8 Torr のホローカソード放電中で測定された実験値  $65 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$  [79] に比べて小さい値となった。また、 $\text{CF}_2$  は CF に比べて一桁程度表面損失確率が低いことが明らかになった。 $\text{CF}_2$  密度は容器の壁の条件の影響を強く受けることが報告されており [80]、測定日による  $\alpha_{\text{CF}_2}$  のばらつきは壁の履歴の違いに起因するものと考えられる。また壁の材質の影響も無視できない。本実験では壁面は  $\text{CF}_4$  プラズマに十分長時間さらされた  $\text{SiO}_2$  である。Booth らおよび彦坂らは、同じく表面損失が支配的な



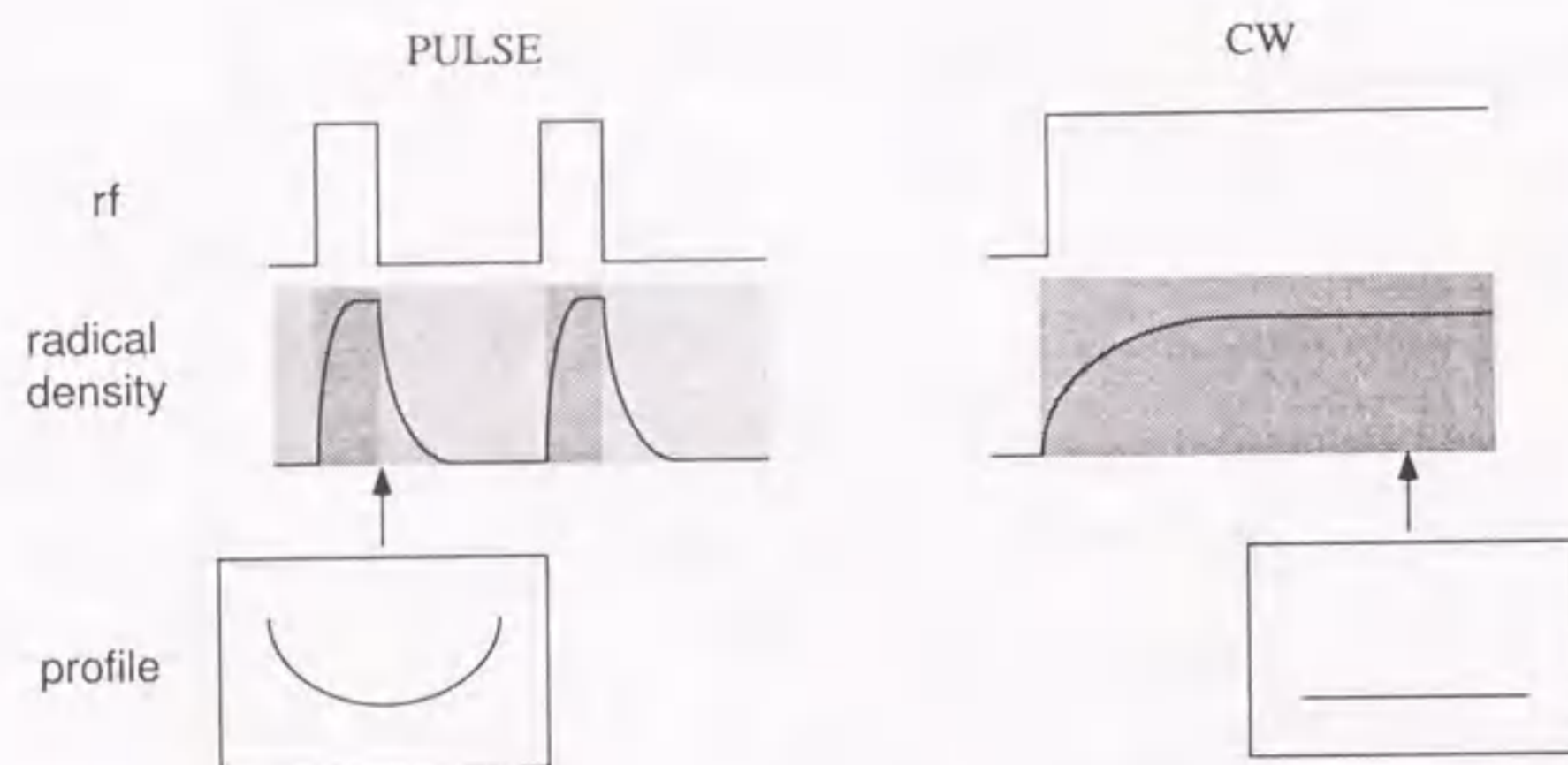


図 4.11: パルス放電  $\text{CF}_4$  プラズマ中におけるホロー型分布維持機構の模式図。

条件下で、アルミニウム表面における  $\alpha_{\text{CF}_2}$  としてそれぞれ 0.06 および 0.011 という値を得ている [41, 81]。本実験の値とは表面材質が異なるにも関わらずオーダー的には一致しているが、これはいずれの場合にも表面材質がフロロカーボン膜でおおわれているため、下地の材質の種類は表面損失に影響しないためではないかと思われる。

#### 4.7 ホロー型分布の維持機構

以上の  $\text{CF}_4$  プラズマ中における測定から、 $\text{CF}$  および  $\text{CF}_2$  密度のホロー型分布の維持機構を考察する。図 4.6 に示されたような、パルス放電と連続放電の違いを考慮すると、連続放電においては壁からの脱離は消滅するので、パルス放電における脱離ラジカルは、直前のアフターグローにおいて壁に吸着された分子ではないかと思われる。これを模式図を使って説明すると、図 4.11 のようになる。すなわち、パルス放電においてはアフターグローがあるので、アフターグロー期間に放電中に生成された  $\text{CF}_x$  ラジカルなどが、壁に吸着する。アフターグローが終了し、次の放電が開始されると、堆積膜へのイオン衝撃によりラジカルが脱離することにより、壁からのラジカルの生成が起こり、吸着分子が残っている間は準定常的に生成が持続する。4.4 節において「準定常」という用語を用いたのはこのためである。この表面生成とプラズマコラムにおける電子衝突電離・解離

による消滅過程が釣り合っ、ホロー型分布が形成されていると考えられる。一方連続放電の場合は、放電前に吸着分子が残っていたとしても、放電開始後の表面からのラジカルの生成により少しずつ膜がはがれていき、最終的には表面生成と表面損失が釣り合い、実効的に表面損失確率がゼロとなるところでバランスし、一様な分布になるものと考えられる。

次に、アフターグローにおいて吸着したラジカルの量によって、放電中に表面から脱離して生成するラジカルの量が補えるかどうかを考察する。アフターグローにおいてラジカル  $X$  が表面への吸着によって消滅しているとする、アフターグローで吸着したラジカル  $X$  の総数  $N_{\text{AX}}$  は、次式で与えられる。

$$N_{\text{AX}} = \bar{n}_X V \quad (4.3)$$

ここで  $\bar{n}_X$  はパルス運転における放電停止直後のラジカル  $X$  の空間的平均密度であり、 $V$  は放電容器の体積である。前節で述べたように、アフターグローにおいては、 $\text{CF}_2$  ラジカルはおもに表面損失により消滅していると考えられるので、上のような仮定は成立するが、 $\text{CF}$  ラジカルについては、図 4.9 の 1 kW、30 mTorr のデータ点を見るとわかるように、気相反応による消滅が存在すると考えられるので、上のような仮定は成立しない。一方、放電中にプラズマコラム中で消滅したラジカル  $X$  の総数  $N_{\text{LX}}$  は、次式のようになる。

$$N_{\text{LX}} = k_{\text{L}} n_{\text{X0}} n_{\text{e}} V_{\text{d}} \Delta t \quad (4.4)$$

ここで  $n_{\text{X0}}$  は放電中のプラズマコラム中でのラジカル  $X$  の密度、 $V_{\text{d}}$  は放電部分の体積、 $\Delta t$  は放電時間である。放電中に脱離するラジカルがすべて直前のアフターグローにおいて吸着された同種のラジカルによるものとする、放電終了までホロー型分布が維持されるためには  $N_{\text{AX}} > N_{\text{LX}}$  でなければならない。この関係から、ホロー型分布が放電終了まで維持されるための放電時間に対する条件が得られる。すなわち、

$$\Delta t < \frac{\bar{n}_X V}{n_{\text{X0}} V_{\text{d}} k_{\text{L}} n_{\text{e}}} \quad (4.5)$$

となる。 $V/V_{\text{d}}$  は既知であり、 $\bar{n}_X/n_{\text{X0}}$  は実験で求められているので、 $\Delta t$  に対する条件を求めることができる。計算の結果は  $\text{CF}$  については  $\Delta t < 34$  ms、 $\text{CF}_2$  については  $\Delta t < 97$  ms となった。



そこで放電時間を変化させて、ホロー型分布がどこまで維持されるかを確認する実験を行った。実験結果を図 4.12 に示す。CF<sub>2</sub> については 100 ms 以降でホロー型分布から一様分布へ変化しており、上の計算によく一致している。しかし、CF については、100 ms までホロー型分布が維持されており、計算から予想されるよりも長く維持されていることがわかる。さらに上述のように、CF ラジカルのアフターグローにおける消滅過程は、壁への吸着だけでなく、気相反応が存在することが確認されている。したがって、CF ではなく、別のラジカル (CF<sub>3</sub> あるいは C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (x ≥ 2)) で表される大きなラジカル) がアフターグローで壁に吸着し、放電中では CF ラジカルの形で脱離していると解釈することができる。

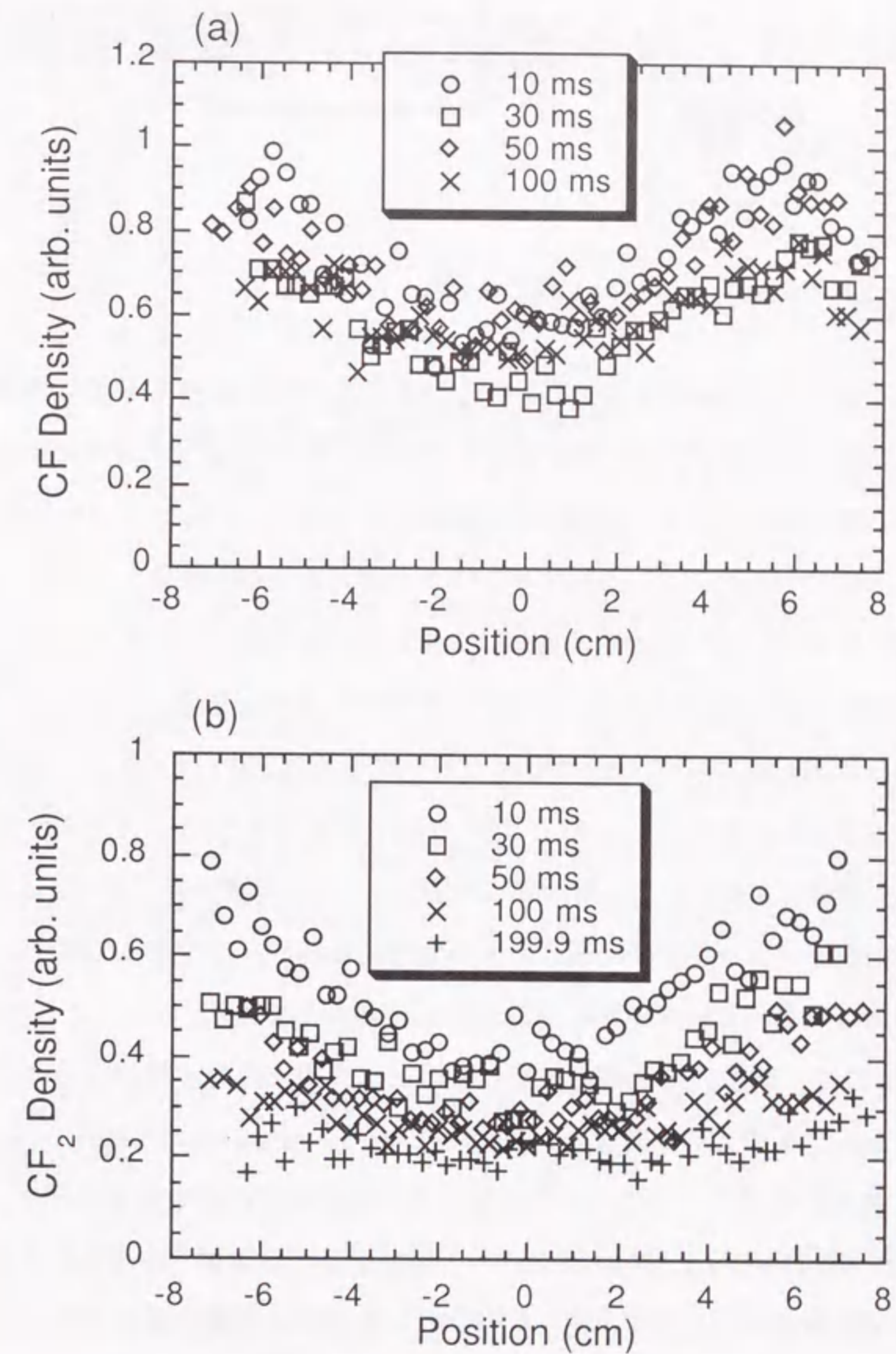


図 4.12: CF<sub>4</sub> プラズマ中における (a) CF および (b) CF<sub>2</sub> 密度の空間分布の放電時間依存性。



## 第5章 ラジカル密度に対する表面過程の影響

### 5.1 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマの特性

本章ではC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中におけるCFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルのLIF測定結果を、CF<sub>4</sub>プラズマと比較しながら述べる。第1章でも述べたように、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマは、下地シリコンに対する酸化膜のエッチング選択比を改善する目的で、CF<sub>4</sub>プラズマに代わって用いられるようになったガスである。下地シリコンに対する選択性は、シリコン表面上での選択的なフッ素保護膜の堆積により実現されると考えられており、相対的に炭素含有量の高いガスを用いると、エッチング種であるフッ素原子に対して、堆積種であると考えられるCF<sub>x</sub>ラジカルの密度比、すなわち[CF<sub>x</sub>]/[F]が上昇し、保護膜形成が促進されると考えられている。このように、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマとCF<sub>4</sub>プラズマでは、親ガスからの電子衝突による一次的な解離過程の違いにより、前者のほうが[CF<sub>x</sub>]/[F]密度比が高く、酸化膜選択エッチングに適していると考えられる。このような観点から、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>のような炭素含有量の高いガスが注目されるようになってきた。

なおC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>には、環状の分子構造を持つものと、直線上の分子構造を持つものの2種類が存在するが、本研究では環状のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (*c*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, octafluorocyclobutane) を用いた。

はじめに基本的なプラズマのパラメータである電子密度の測定結果を示す。図5.1にC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>圧力2、5、および10 mTorrにおける、電子密度の放電電力依存性を示す。測定位置はプラズマ保持部の下流部である。CF<sub>4</sub>プラズマにおける電子密度の電力依存性(図4.1)と比較すると、CF<sub>4</sub>プラズマでは電力に対して電子密度はほぼ比例して上昇するのに対し、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマでは電力0.5 kW以下では $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下の低密度で推移し、0.5 kW付近から急激に増加するという違いが見られる。これは0.5 kW付近で支配的なイオン種が分子性イオンから原子性イオンへ変化することによるものと考えられる[82]。

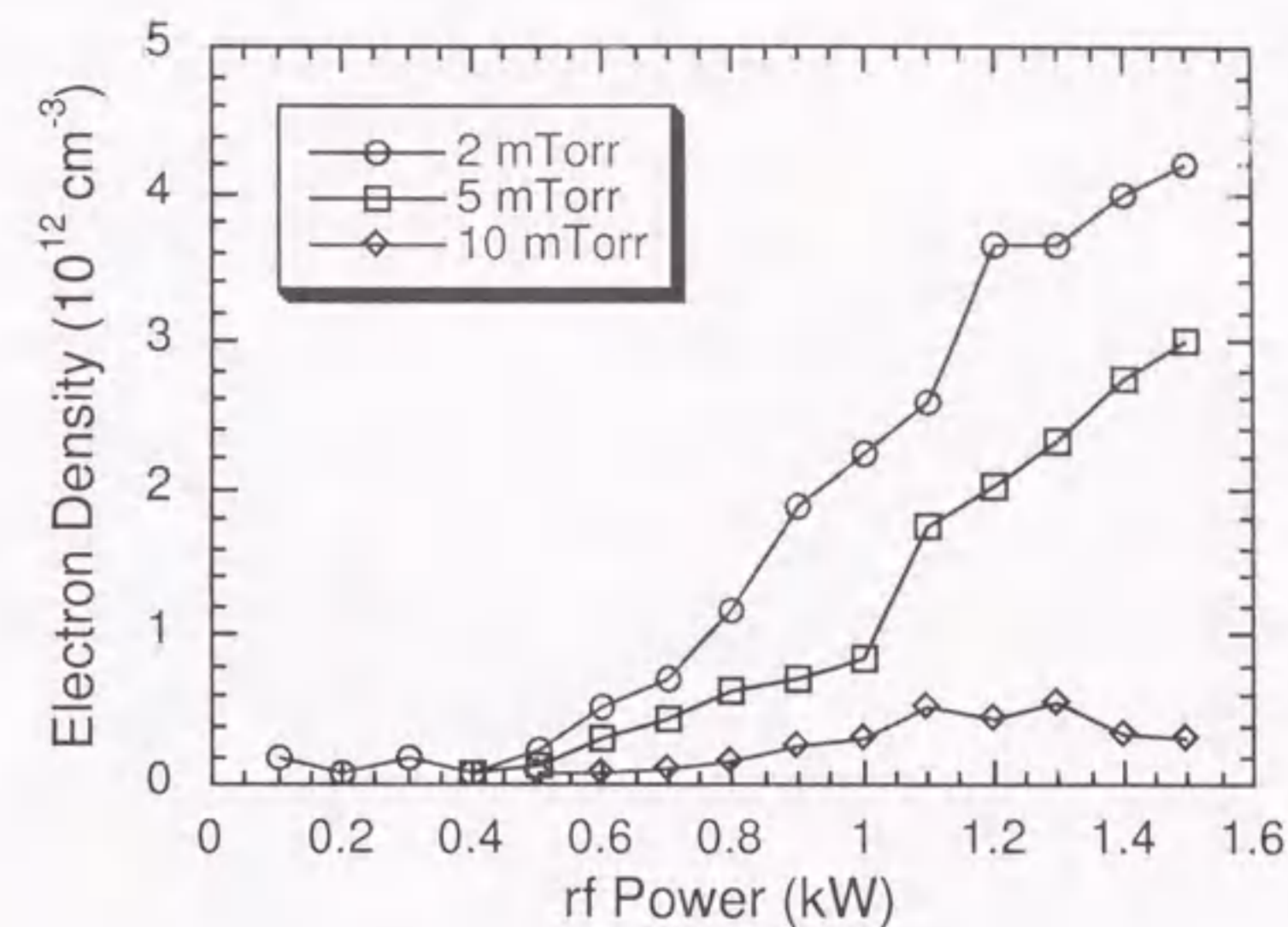


図 5.1: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマの電子密度の放電電力依存性。

すなわち、原子性イオンが支配的になることによって、電子の再結合速度が減少した結果、電子密度が急激に増加したと思われる。また、図5.1のように、本ヘリコン波放電装置では、圧力が高くなるほど電子密度は減少する傾向がある。1 kW、2 mTorrでは電子密度は $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対し、1 kW、10 mTorrでは $3.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ となっている。

### 5.2 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中におけるCFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルの挙動

C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中で測定された、典型的なCFおよびCF<sub>2</sub>ラジカル密度の空間分布を、図5.2に示す。放電電力およびC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>圧力はそれぞれ0.5 kW、10 mTorrである。図4.6のCF<sub>4</sub>の場合と同様に、パルス放電の場合と連続放電の場合をあわせて示してある。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマにおいては放電開始後の電子密度の立ち上がりがCF<sub>4</sub>にくらべて遅いので、パルス放電における標準的な放電時間は20 msに設定した。また十分な慣らし運転を行い、ラジカル密度が定常に達した後に測定を行った。CF<sub>4</sub>の場合と同様に、パルス放電と連続



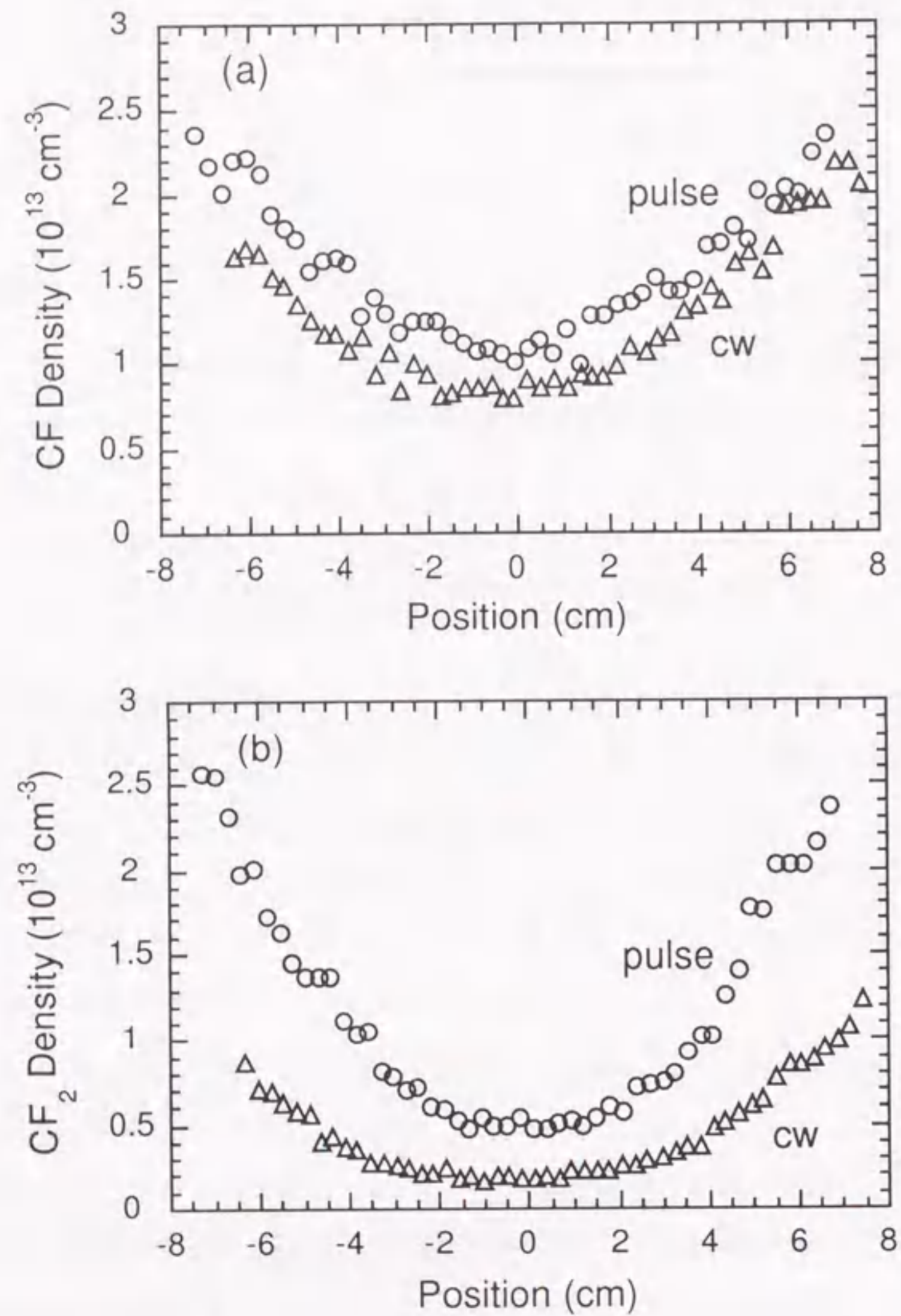


図 5.2: 0.5 kW、10 mTorr の条件における  $C_4F_8$  プラズマ中の (a) CF および (b)  $CF_2$  密度の空間分布。パルス放電は放電時間 20 ms、繰り返し 5 Hz。

放電では、電子密度には大差ないことが確認されている。図 5.2 からわかるように、 $CF_4$  の場合とは大きく異なり、 $C_4F_8$  ではパルス放電だけでなく、連続放電においてもホロー型分布が維持されている。またラジカルの絶対密度も、 $CF_4$  の場合にくらべて一桁以上上昇して、周辺部では  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーに達している。

次に放電電力を変化させたときのラジカル密度の変化を図 5.3 に示す。パルス放電と連続放電それぞれにおいて、中心部 ( $r=0$ ) と周辺部 ( $r=\pm 4.5 \text{ cm}$ ) における値を示した。本来は横軸の電力を図 4.3 のように電子密度で表示すべきであるが、図 5.1 のように、圧力 10 mTorr において 0.5 kW 以下の電力では電子密度は測定限界以下であり、ラジカル密度が大きく変化する領域もこの領域であることから、実験結果を電子密度で整理することは困難である。したがってここでは横軸は電力のままになっている。ラジカルの密度はいずれも  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  のオーダーであり、各電力において周辺部の密度が中心部の密度を上回っている。これは、 $CF_4$  の場合と異なり、ラジカル密度のホロー型分布が比較的低い電子密度においても維持されていることを示す。前章で述べたように、ホロー型分布が維持されるという事実は、ラジカルが壁表面で生成されていることを示すものと考えられる。また、 $CF_4$  プラズマでは、常にパルス放電のほうが連続放電にくらべて CF および  $CF_2$  ラジカル密度は高かったが、 $C_4F_8$  プラズマでは CF については 0.3 kW、 $CF_2$  については 0.1 kW 以下の低電力領域では、ラジカル密度は連続放電のほうがパルス放電に比べて高くなっている。この理由については不明であるが、放電管の温度が連続放電とパルス放電で異なることにより、ラジカルの表面過程に違いが生じた可能性が考えられる。CF 密度は連続放電においては 0.2 kW、パルス放電においては 0.7 kW においてピークを迎え、その後は電力の上昇とともに減少していく。 $CF_2$  については連続放電で 50 W、パルス放電で 0.1 kW においてピークを迎え、その後は CF の場合と同様に減少していく。

### 5.3 表面生成フラックスの評価

前節で述べたように、 $C_4F_8$  プラズマにおいては  $CF_4$  プラズマ中にくらべてラジカル密度のホロー型分布がより顕著になり、連続放電においてもホロー型分布が観測された。



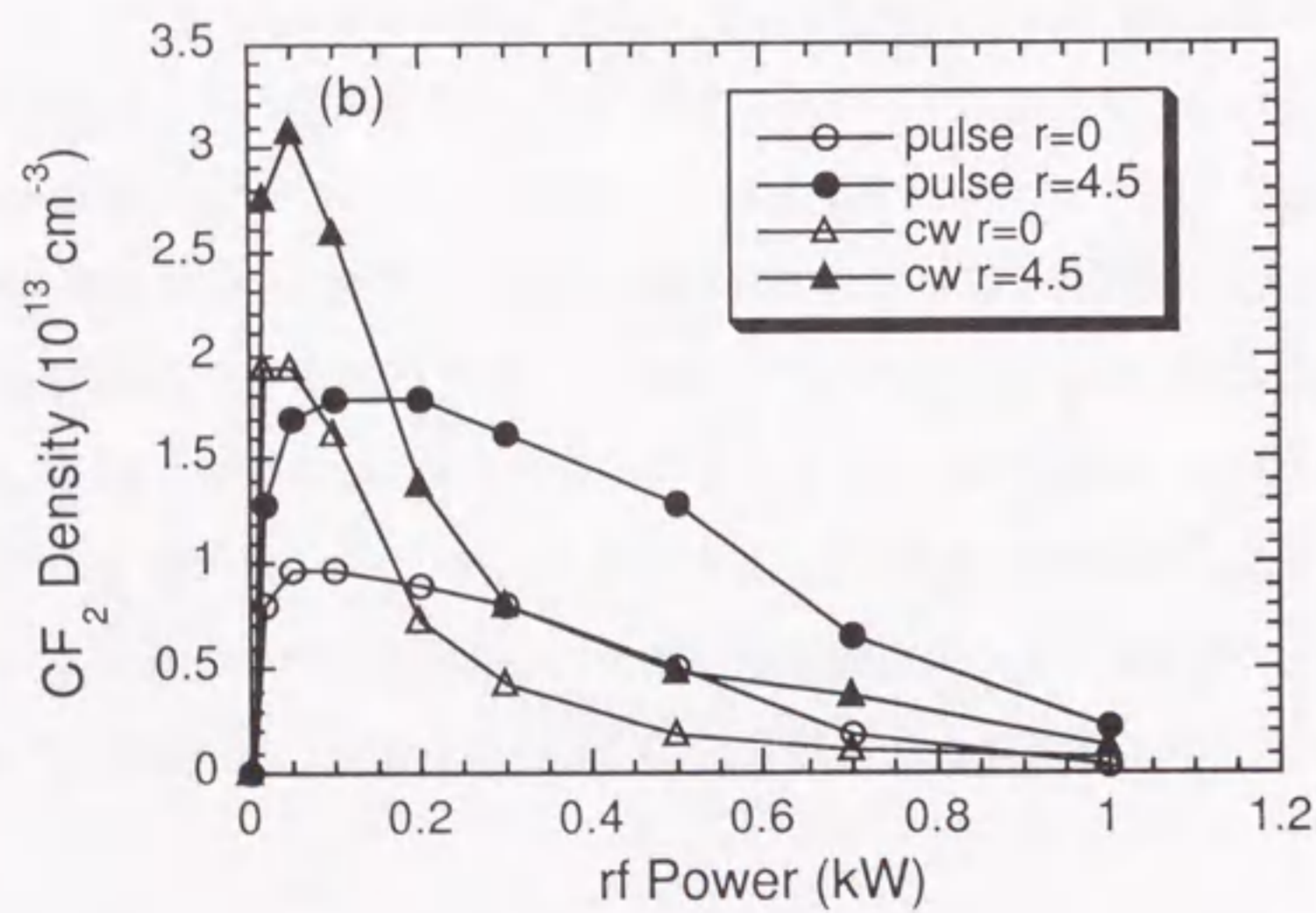
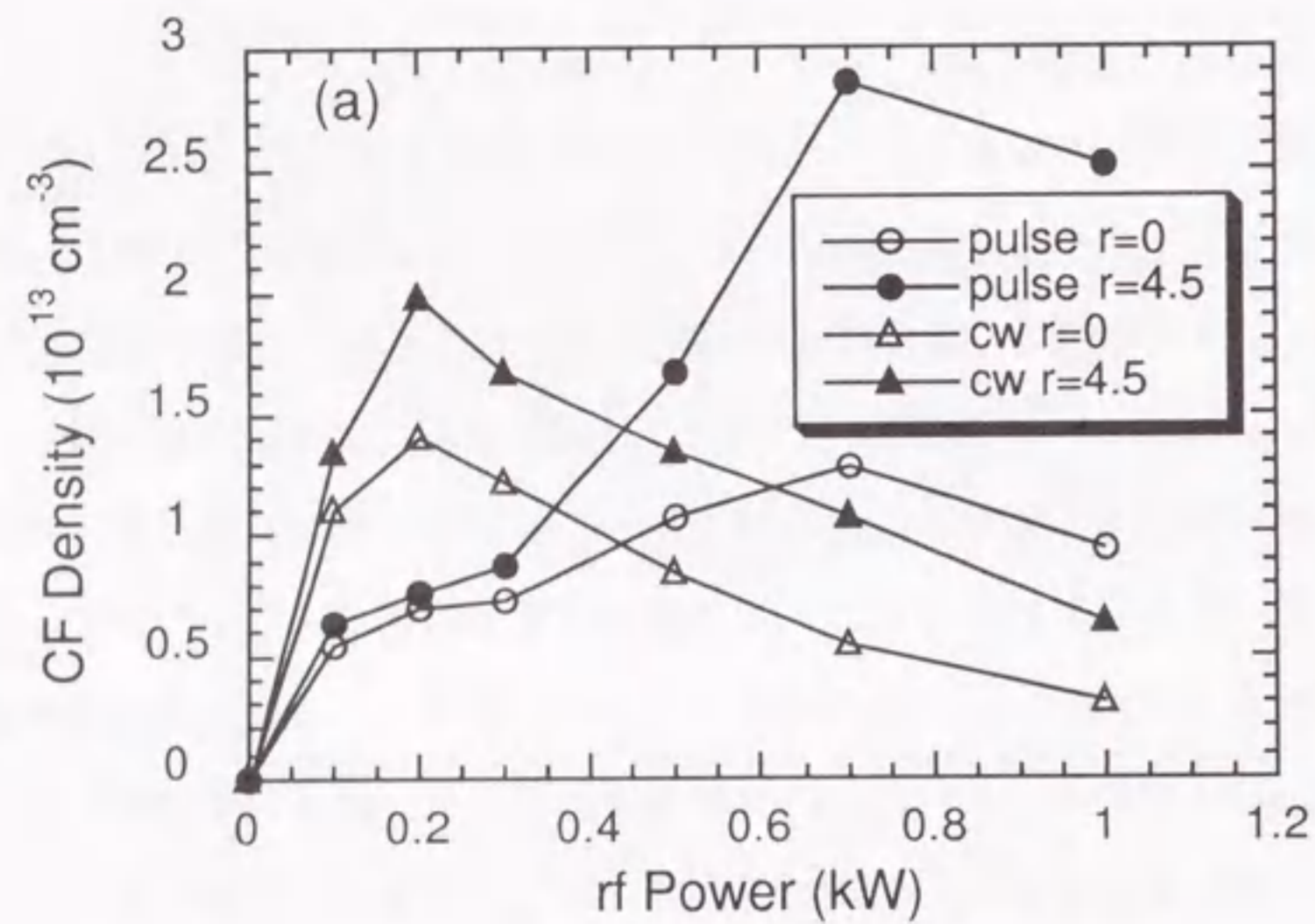


図 5.3:  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中の (a) CF および (b)  $\text{CF}_2$  密度の放電電力依存性。  $\text{C}_4\text{F}_8$  圧力は 10 mTorr。

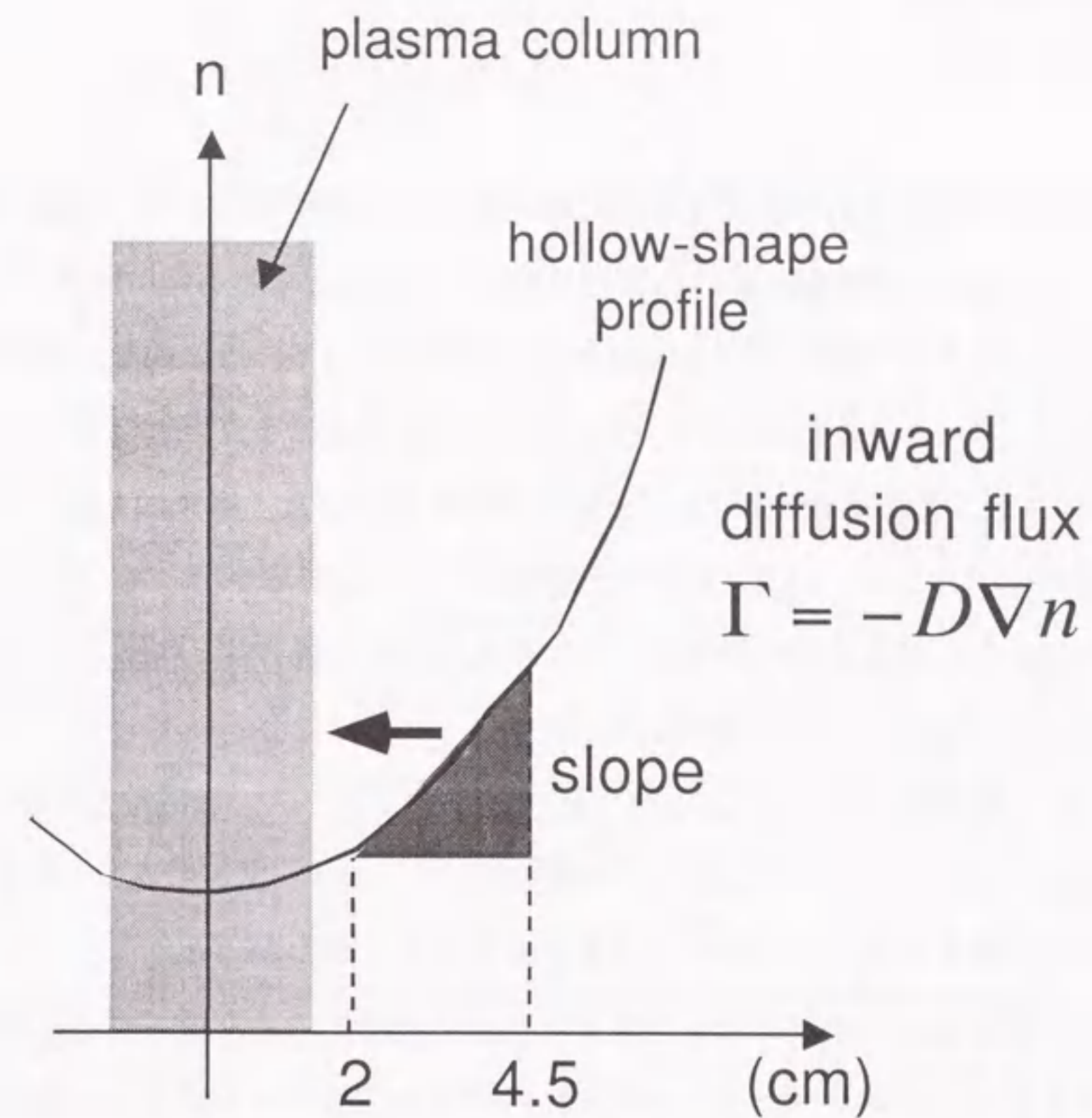


図 5.4: ラジカルの内向き拡散フラックスの評価法。

この事実は、 $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中においてはラジカルの表面生成の効果が  $\text{CF}_4$  プラズマにくらべて、より大きいことを表している。そこで、この表面生成の程度を定量的に評価する必要がある。本来は表面からのラジカルの放出フラックスを求めるべきであるが、本装置では表面近傍のラジカル密度を測定することができない。本研究では表面生成量の指標として、プラズマコラムの周辺部における内向きの拡散フラックスを用いた。以下に図 5.4 を用いてその評価法について説明する。本実験ではプラズマは円筒形であり、観測部は角形になっているものの、前章で述べたように、観測部に直径 9 cm の円筒管を挿入しても、ラジカルのふるまいにはほとんど変化が見られなかったことから、少なくとも  $\pm 4.5 \text{ cm}$  の範囲では円筒対称とみなせると考えられる。円筒対称座標系における粒



子  $i$  の半径方向の拡散フラックス  $\Gamma_i$  は、次式で与えられる。

$$\Gamma_i = -D_i \frac{dn_i}{dr} \quad (5.1)$$

ここで  $D_i$  および  $n_i$  はそれぞれ粒子  $i$  の拡散係数および数密度である。右辺に密度の微分が含まれているが、本実験における測定結果から、微分を求めるのは困難であるので、プラズマコラムのすぐ外側における密度分布を直線近似して、近似的な密度勾配を求めた。すなわち、図 5.4 のように、2-4.5 cm における密度分布を直線近似して、その傾きを  $dn_i/dr$  とした。また拡散係数  $D_i$  としては実験値を用いた。本来は  $C_4F_8$  中の拡散係数を用いるべきであるが、 $C_4F_8$  中のデータはないため、前章で用いた  $CF_4$  中の拡散係数の値で代用した。 $D_{CF}$  としては堀越らにより測定された値 [77]、 $D_{CF_2}$  としては本研究により測定された値 [83]、(前章参照) を用いた。

このようにして評価された CF および  $CF_2$  の拡散フラックスの放電電力依存性を図 5.5 に示す。拡散フラックスはいずれも  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  のオーダーであり、図 5.3 に示された気相のラジカル密度によく似たふるまいを示すことがわかった。

ラジカルが周辺部からプラズマコラムまで、途中で反応により損失することなく輸送されると考えると、プラズマコラムから見た内向きの拡散によるラジカル密度の増加率は、 $\nabla \cdot \Gamma_i \simeq \Gamma_i(S/V) \simeq \Gamma_i(2/a)$  で与えられる。ここで  $S$ 、 $V$ 、 $a$  はそれぞれプラズマコラムの表面積、体積、および半径 ( $a=1.5 \text{ cm}$ ) である。 $(2/a) \simeq 1.3$  であるので、中心部における CF および  $CF_2$  ラジカル密度の拡散による増加率も、フラックスと同じ  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  のオーダーになる。一方 CF および  $CF_2$  の気相生成率は次のように評価した。 $C_4F_8$  からの電子衝突解離による生成が支配的であると考えると、生成率の上限は  $k_d n_g n_e$  で与えられる。ここで  $k_d$ 、 $n_g$ 、 $n_e$  はそれぞれ電子衝突解離速度定数、 $C_4F_8$  ガス密度 (10 mTorr では  $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )、電子密度である。ここで「上限」と表現したのは、実際には  $C_4F_8$  密度はプラズマ中である程度枯渇していると考えられるため、放電前の  $C_4F_8$  密度より低いと考えられ、反応生成物からの二次的な解離の断面積は、 $C_4F_8$  からの解離によるそれにくらべて小さいと考えられるからである。 $k_d$  は断面積のデータ [84] を用いて前章と同じような方法で計算することができる。表 5.1 に計算結果を示した。

まず 0.2 kW 以下の低電力領域を考える。この領域では電子密度  $n_e$  は測定限界の  $10^{11}$

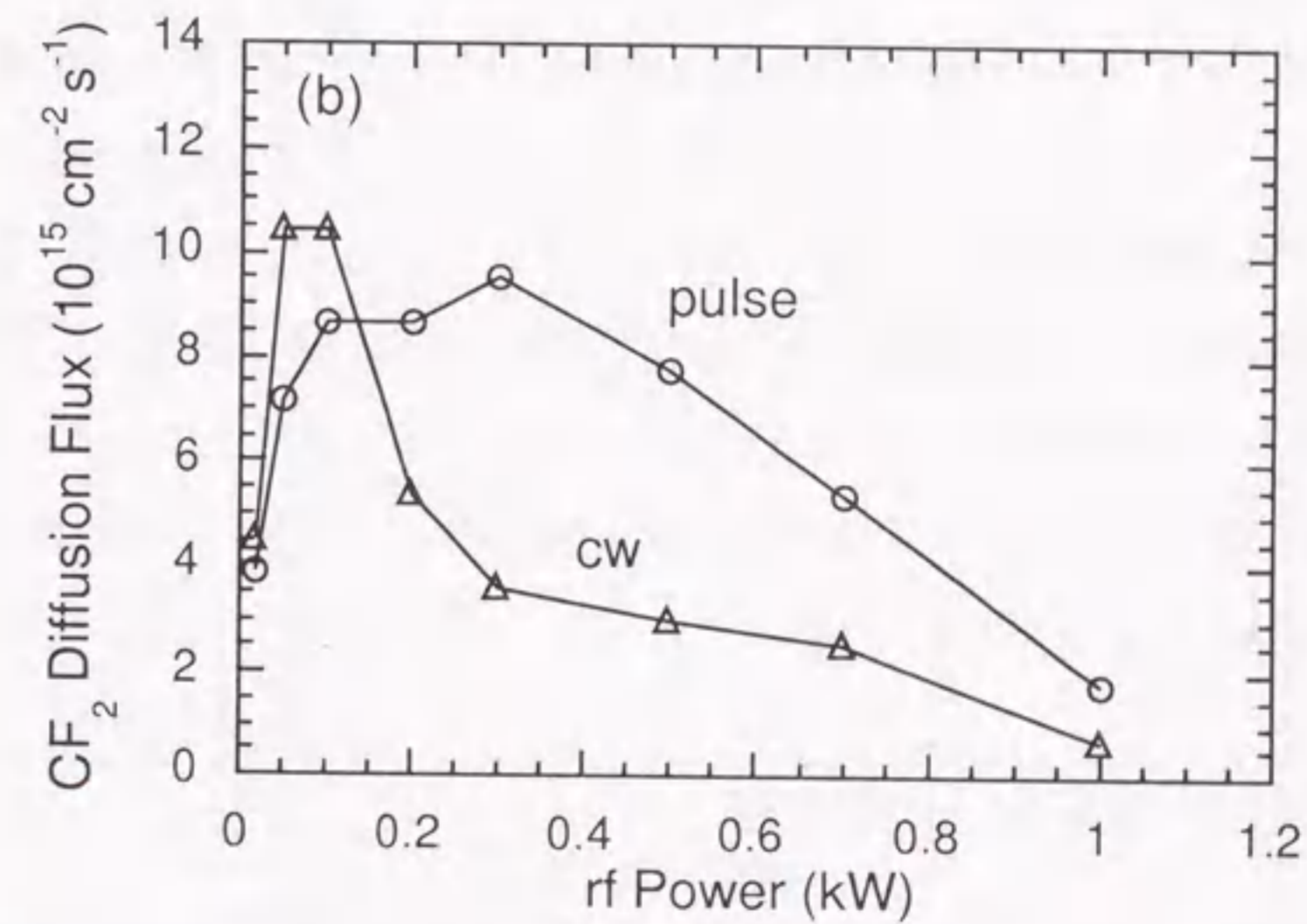
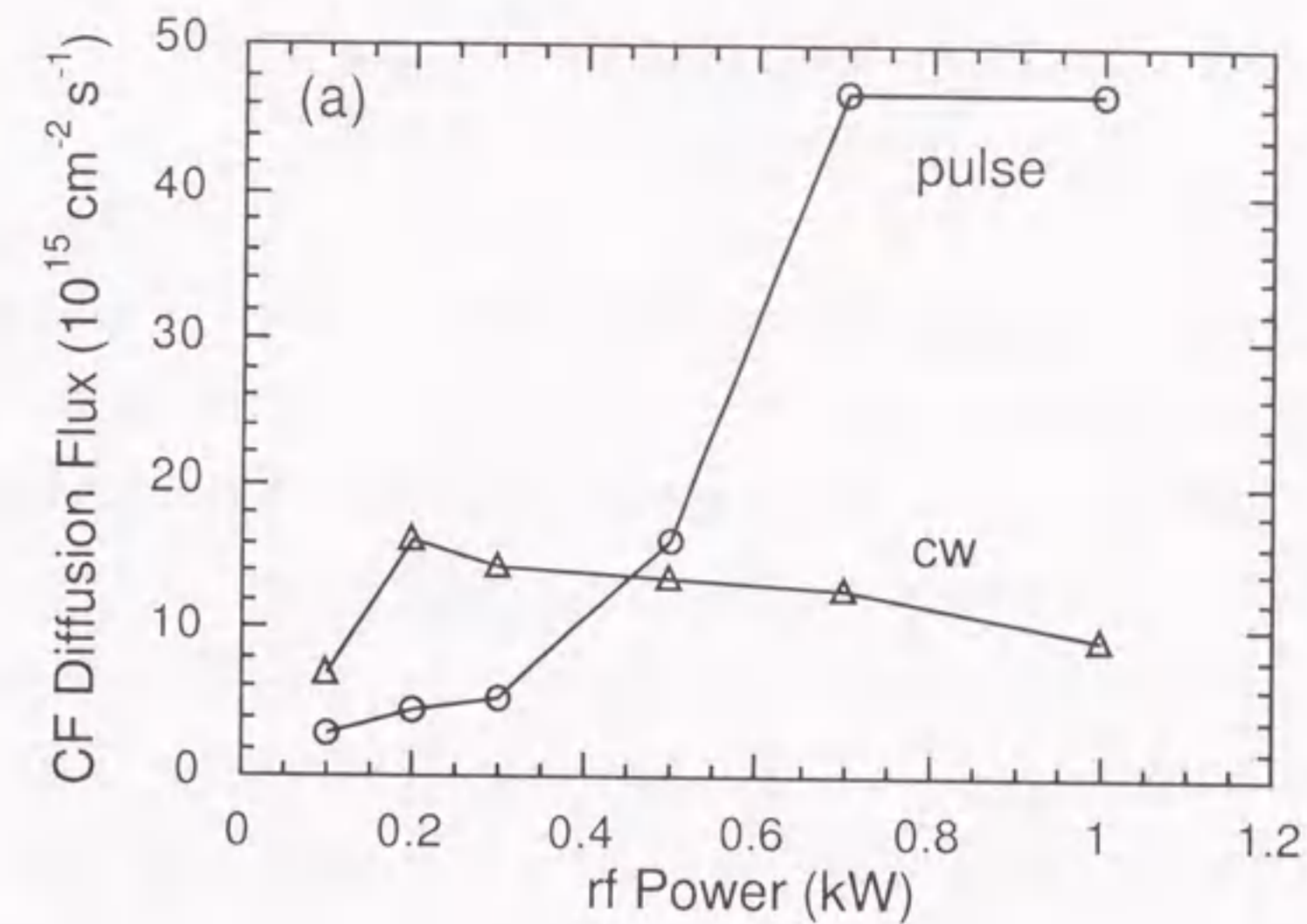


図 5.5:  $C_4F_8$  プラズマ中の (a) CF および (b)  $CF_2$  の内向き拡散フラックスの放電電力依存性。



表 5.1:  $C_4F_8$  の CF、 $CF_2$  への電子衝突解離過程に関する反応速度定数。電子温度が 6 eV のマクスウェル分布を仮定した。断面積は文献 [84] のデータを用いた。

反応式	速度定数 ( $cm^3 s^{-1}$ )
$C_4F_8 + e \rightarrow CF + products + e$	$3.0 \times 10^{-11}$
$C_4F_8 + e \rightarrow CF_2 + products + e$	$1.2 \times 10^{-10}$

$cm^{-3}$  以下である。したがって、気相の生成率の上限は、CF については  $9.9 \times 10^{14} cm^{-3} s^{-1}$ 、 $CF_2$  については  $4.0 \times 10^{15} cm^{-3} s^{-1}$  となる。したがって 0.2 kW 以下の低電力領域においては、気相におけるラジカルの生成率は、表面生成による内向きの拡散による密度増加率に比べて、かなり低いことがわかる。これは低電力領域においては、気相の CF および  $CF_2$  密度がおもに容器壁におけるラジカルの表面生成によって決定されていることを示していると考えられる。一方 1 kW 付近の高電力においては、電子密度  $n_e$  が  $10^{12} cm^{-3}$  程度であるので、気相生成率の上限は  $10^{16} cm^{-3} s^{-1}$  程度となる。したがって気相生成率は表面生成による増加率と同程度かまたはそれ以下である。図 5.3 および 5.5 に示された、密度とフラックスの間の類似性は、表面生成が気相生成に対して支配的であることに起因すると考えられる。詳細は後述するが、CF および  $CF_2$  密度のホロー型分布は、堆積性の高い他のラジカルが壁に付着することによって、容器内壁にフロロカーボンの堆積膜を形成し、その堆積膜からの表面生成と中心部における電子（またはイオン）衝突による損失との間のバランスによって維持されていると考えられ、電子衝突によって気相で直接 CF および  $CF_2$  ラジカルが生成される過程は、プラズマ中のラジカル密度にはあまり影響していないと思われる。

#### 5.4 $CF_4$ プラズマとの比較

前節の結果を  $CF_4$  プラズマの場合と比較するため、 $CF_4$  プラズマについても同様の評価を行った。ただし、図 4.6 のように、 $CF_4$  プラズマではパルス放電においてのみホロー型分布が維持され、また図 4.2 のように、パルス放電でも低電力領域では CF の分布は山形となる。そこで、パルス放電の  $CF_2$  についてのみ評価を行った。図 5.6 に放電電力に対する中心部での  $CF_2$  密度および拡散フラックスを示す。 $CF_2$  密度は電力に対してあま

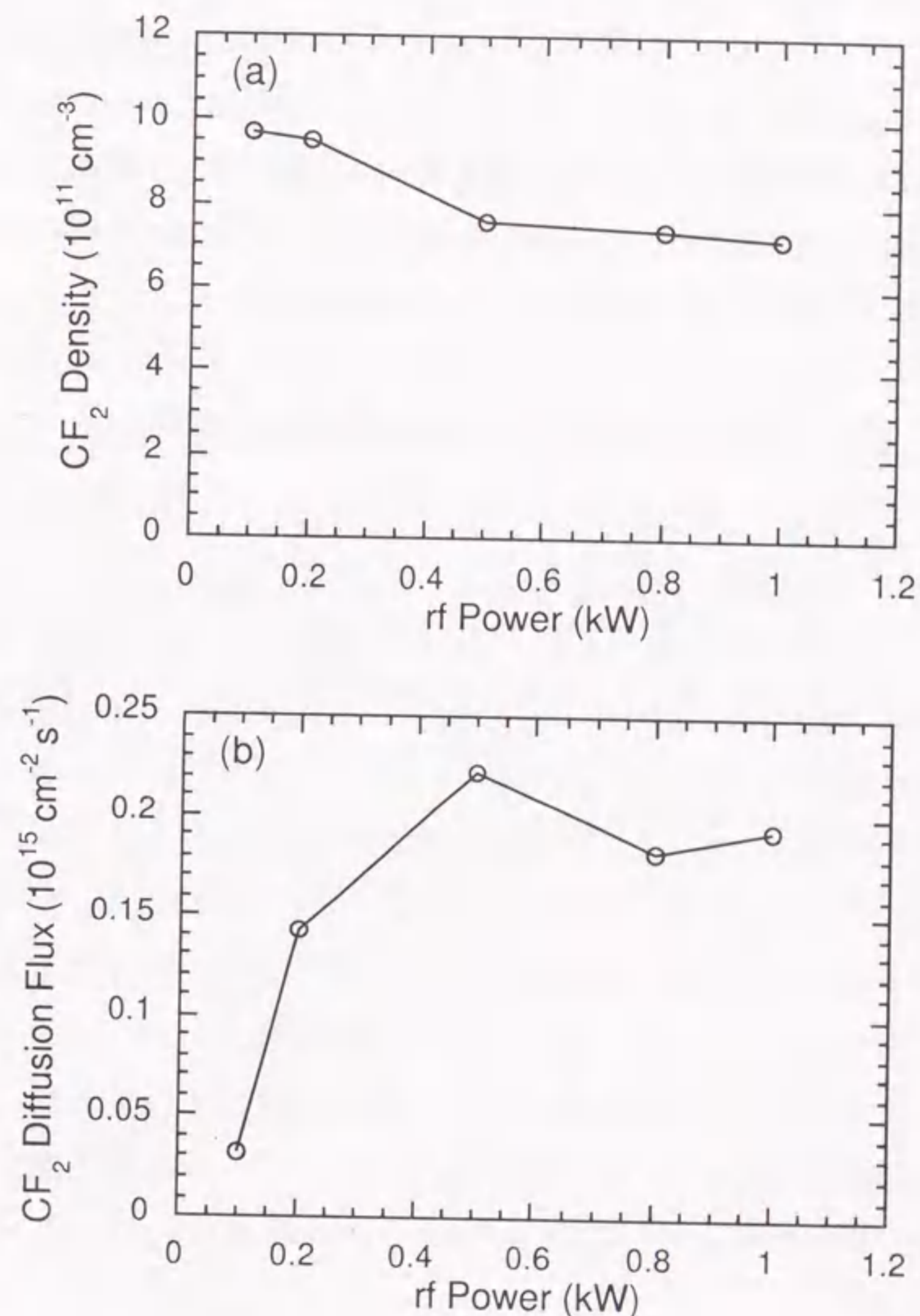


図 5.6:  $CF_4$  プラズマ中の  $CF_2$  の中心部における (a) 密度および (b) 拡散フラックスの放電電力依存性。



り変化しなかったのに対して、拡散フラックスは大きく増加する傾向を示した。

拡散フラックスの絶対値は  $10^{13}$ – $10^{14}$   $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  であるので、中心部における表面生成による増加率も  $10^{13}$ – $10^{14}$   $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  のオーダーであると考えられる。この値は、 $\text{C}_4\text{F}_8$  の場合とは対照的に、表 4.1 の反応速度定数から計算される、 $\text{CF}_4$  への電子衝突解離による生成率 (1 kW において  $5.2 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) に比べて小さい。したがって、 $\text{CF}_4$  プラズマ中の  $\text{CF}_2$  ラジカルについては、表面生成は中心部のラジカル密度にそれほど影響を与えていないと考えられる。これは図 5.6 において、 $\text{CF}_2$  密度とフラックスが異なったふるまいを示していることに対応していると考えられる。

### 5.5 $\text{C}_4\text{F}_8$ プラズマ中における堆積膜の前駆体

以上のように、 $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中では、 $\text{CF}_4$  プラズマ中にくらべて、気相中の CF および  $\text{CF}_2$  密度への表面過程の影響がより強いことが明らかになった。連続放電においては両者の違いはより明らかである。図 4.6 と図 5.2 を比較するとわかるように、 $\text{CF}_4$  プラズマ中ではほぼ一様な分布が観測されたのに対して、 $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中では連続放電においてもホロー型分布が維持された。前章で述べたように、パルス放電  $\text{CF}_4$  プラズマ中では、アフターグローにおいて吸着するラジカルが放電中に脱離することによってホロー型分布が維持されていると考えられ、連続放電においてはアフターグローがないため、ラジカルの吸着が起こらないので、表面生成も起こらないと解釈した。この解釈を  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマにもあてはめると、パルス放電だけでなく連続放電においてもホロー型分布が維持されるということから、連続放電においても表面生成が継続していることになる。すなわち、連続放電  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマの定常状態における CF および  $\text{CF}_2$  の表面生成は、それ以外の粒子が放電中において壁に吸着することによって維持されていると考えなければならない。

そのような  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマの放電中において壁に吸着する粒子、すなわち堆積膜の前駆体としては、炭素原子、 $\text{CF}_3$  ラジカル、およびより大きなラジカル ( $\text{C}_x\text{F}_y$ ,  $x \geq 2$ ) が挙げられる。さらにそれらのイオンも前駆体の候補ではあるが、以下に述べる理由により、イオンの影響は無視できると考えた。図 5.1 および 5.5 からわかるように、表面生成

率が最大になっているのは、電子密度が  $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  以下の条件においてである。このような条件ではプラズマコラムの外側ではさらに電子密度は低いと考えられるので、壁面に向かうイオン流束も低く、中性ラジカルの流束にくらべて十分小さいと考えられる。そのような条件で表面生成の効果が大きくなっていることから、イオンの影響は比較的小さいのではないかと思われる。そこで中性粒子について以下で考察する。

まず炭素原子を考えると、電力が上昇するほど原料ガスの解離が進行し、炭素原子密度は上昇すると考えられるが、CF および  $\text{CF}_2$  の表面生成の尺度となる内向きの拡散フラックスは、図 5.5 のように高電力領域において低下している。したがって前駆体は炭素原子ではないと考えられる。次に  $\text{CF}_3$  ラジカルに関してであるが、 $\text{CF}_3$  ラジカルは  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中よりむしろ  $\text{CF}_4$  プラズマ中において多量に存在すると考えられ、 $\text{CF}_4$  プラズマ中で表面生成が支配的にならない事実と矛盾する。したがって残る大きなラジカル ( $\text{C}_x\text{F}_y$ ,  $x \geq 2$ ) が  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマの放電中における堆積膜の前駆体ではないかと思われる。このような大きなラジカルは、 $\text{CF}_4$  プラズマ中でも観測されており [27, 85]、 $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中では原料ガスから直接生成されるため、より多量に存在する可能性がある。さらに、このような大きなラジカルは反応性が高く、容易に表面に吸着し、堆積膜を形成すると考えられる [27]。このように  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ中では大きなラジカルが容器内壁に堆積膜を形成し、その堆積膜からの表面生成によって、気相の CF および  $\text{CF}_2$  ラジカルの密度が決定されていると考えることができる。



## 第6章 $C_4F_8$ プラズマのアフターグロー における CF および $CF_2$ ラジカルの挙動

### 6.1 アフターグローにおける典型的なラジカルの挙動

前章で述べたように、 $C_4F_8$  プラズマ中においては、表面の堆積膜と、それを介したラジカルの生成が非常に重要な役割を果たしていることがわかった。それに加えて、 $C_4F_8$  プラズマではアフターグローにおいても、表面過程に起因すると思われる非常に興味深い現象が観測された。本章では  $C_4F_8$  プラズマのアフターグローにおけるラジカルのふるまいについて述べ、その機構を考察する。なお第4章のように、減衰時定数をガス圧力に対して整理する方法も考えられるが、 $C_4F_8$  プラズマ中では、表面過程の影響が非常に強く、表面損失確率が圧力に対して一定にはなっていないと考えられる。また後述するように、密度の減衰が指数関数で近似できない場合もあり、第4章のような方法を適用することは困難であると考えられるので、 $C_4F_8$  プラズマではそのような方法は採用しなかった。

図6.1に  $C_4F_8$  プラズマのアフターグローにおける典型的な CF および  $CF_2$  ラジカル密度の時間変化の様子を示す。図には当研究室の河合らによって開発された [35]、真空紫外吸収分光法によって測定されたフッ素原子密度の時間変化の様子も同時に示されている。CF および  $CF_2$  密度は観測容器の中心部において測定された。一方、フッ素原子密度は観測容器から下流側に約 43 cm 離れた位置において、容器の対称軸に垂直な方向の線平均密度として測定された。放電電力および  $C_4F_8$  圧力はそれぞれ 1 kW、2 mTorr である。この条件における放電中の電子密度は  $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  であり、低圧力下であるので容器の軸方向にわたって一様であると考えられる。したがって 43 cm の位置において

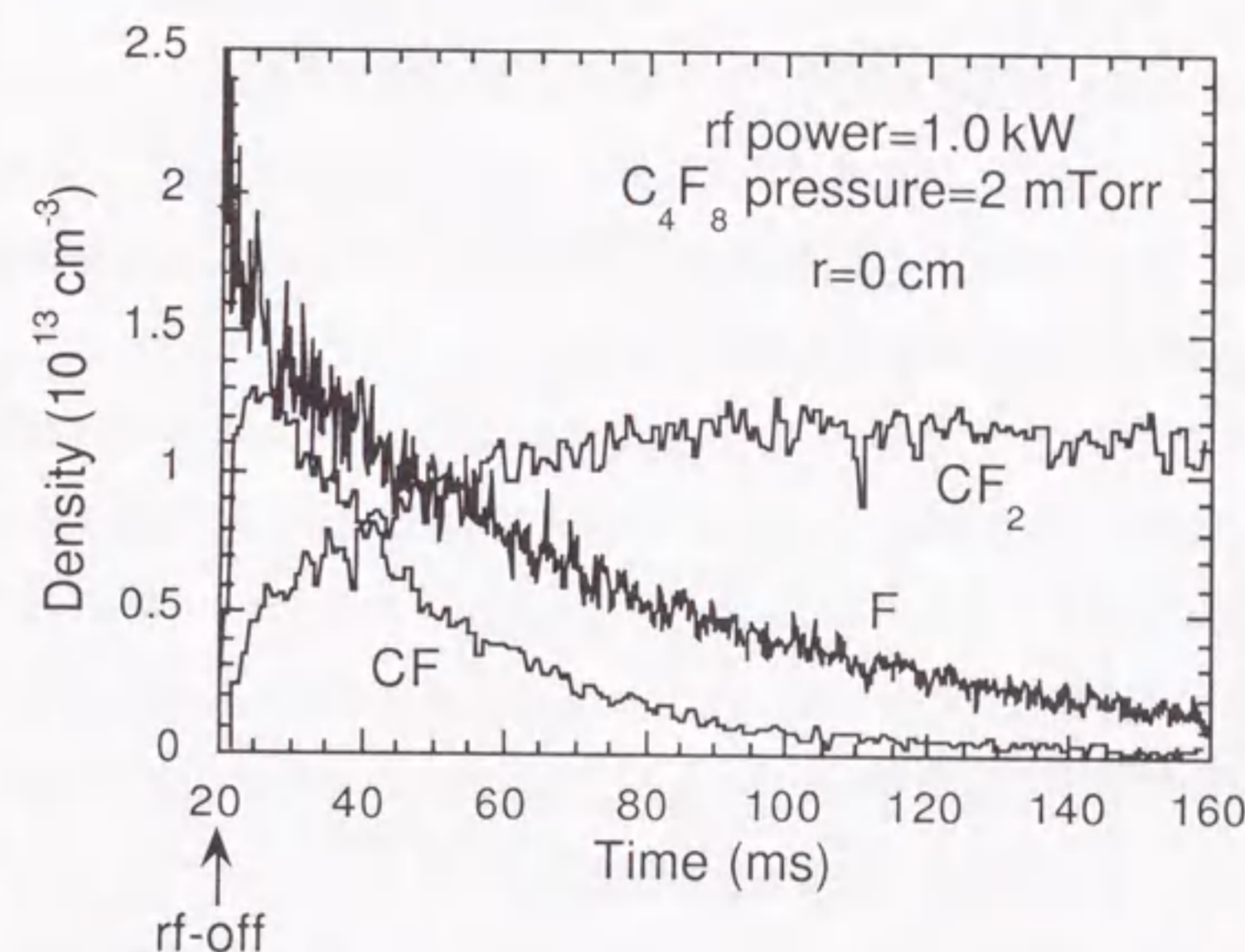


図 6.1:  $C_4F_8$  プラズマ (1 kW、2 mTorr) のアフターグローにおける典型的な CF、 $CF_2$  密度および F 原子密度の時間変化。



測定されたフッ素原子密度は、観測容器における密度に比べてそれほど変わらないと思われる。

図 6.1 に示すように、中心部の CF 密度は放電停止後 5 ms の間で  $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  まで上昇した。その後は約 26 ms の減衰時定数でほぼ指数関数的に減少した。放電中では、 $\text{CF}_2$  密度は CF 密度の 5 分の 1 から 10 分の 1 程度の低い値である。しかし放電停止と同時に  $\text{CF}_2$  密度は上昇し始め、70 ms 程度の中に  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  まで上昇した。このようなアフターグローにおける  $\text{CF}_2$  密度の上昇は、 $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマに十分さらされた後の  $\text{CF}_4$  プラズマ中でも林らによって観測されている [86]。また、図 6.1 において  $\text{CF}_2$  密度増加の期間が、CF 密度が減少する期間によく対応していることがわかる。さらに、期間が一致しているだけでなく、 $\text{CF}_2$  密度の増加量と、CF 密度の減少量についても良い一致を示している。なおフッ素原子に関しては、放電停止直後の 5 ms の間の急速な減衰を除いては、59 ms の時定数でほぼ指数関数的に減衰した。

$\text{CF}_4$  の場合と同様に、アフターグローの各時刻における CF および  $\text{CF}_2$  密度の空間分布も調べた。結果を図 6.2 に示す。前述のように時刻 20.02 ms における分布は放電停止直前の分布を表していると考えて良い。放電中には前章でも述べたように両者ともホロー型分布をしている。放電を停止すると、 $\text{CF}_4$  の場合と同様に 2 ms 以内に内側への拡散によってホロー型分布が一様分布に変化するが、 $\text{CF}_4$  の場合と異なるのは、単に分布が変化だけでなく、全体として粒子の数が増加しているということである。たとえば図 (a) を例にとると、単に分布が変化するだけならば、CF 密度の最大値は  $0.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  程度に収まると考えられるが、実際には  $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  まで上昇している。 $\text{CF}_2$  の場合は図 (b) からわかるようにさらに顕著である。したがって  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマではアフターグローにおいても CF や  $\text{CF}_2$  ラジカルの生成が起こっていると考えられる。

## 6.2 CF と $\text{CF}_2$ の挙動の関連性

前節のように、1 kW、2 mTorr の条件では CF 密度の減少と  $\text{CF}_2$  密度の増加の挙動がよく対応していることがわかった。そこで他の条件においても測定を行った。図 6.3 に、圧力を 7 mTorr まで増加させた場合、および電力を 0.2 kW まで下げた場合の結果を示

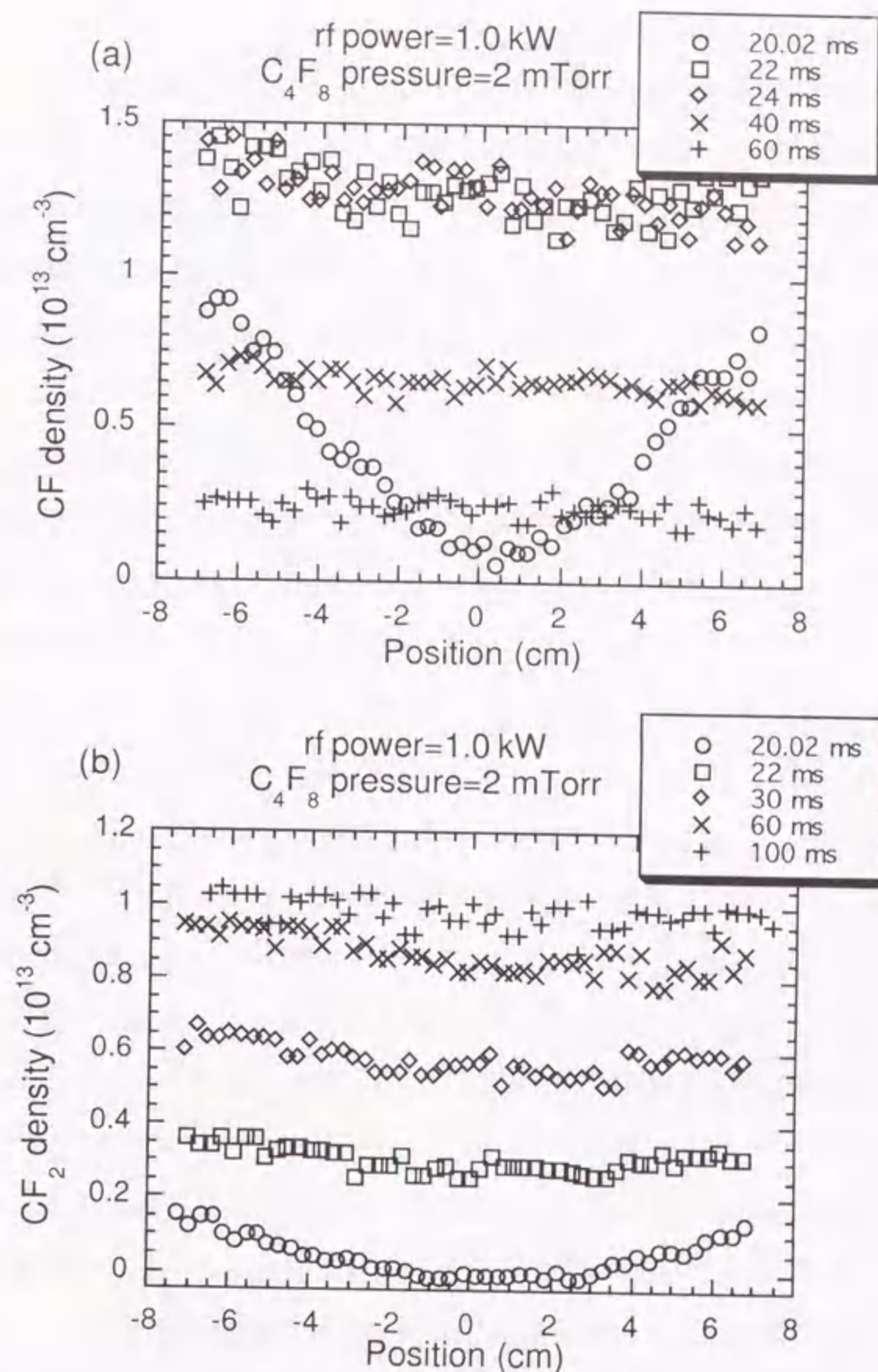


図 6.2:  $\text{C}_4\text{F}_8$  プラズマ (1 kW、2 mTorr) のアフターグローにおける (a) CF および (b)  $\text{CF}_2$  密度の空間分布の時間変化。



す。1 kW、7 mTorr の場合には、1 kW、2 mTorr の場合によく似たふるまいを示した。一方、0.2 kW、2 mTorr の場合には、放電停止直後の CF および CF<sub>2</sub> の密度は同じ 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup> のオーダーであるのに対して、フッ素原子密度は検出下限 (10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>) 以下である。CF の減衰時間は約 8.3 ms と短くなっている。しかし、いずれの場合も、CF 密度の減少の期間と CF<sub>2</sub> 密度の増加の期間がよく一致していることがわかる。これらの場合にも、期間だけでなく、増加量と減少量についても良い一致が見られる。図 (b) については一見一致していないように見えるが、これは、放電中の CF<sub>2</sub> 密度の空間分布が深いロー型であるために、中心部では放電停止後急激に CF<sub>2</sub> 密度が上昇するためであり、正味の増加量としては一致している。

他のさまざまな条件においてもアフターグローにおける CF<sub>2</sub> 密度の正味の増加量と、CF 密度の減少量 (=アフターグロー初期における CF 密度の最大値) の関係を調べた。図 6.4 に結果を示す。それぞれの条件において、CF 密度の減少の期間と CF<sub>2</sub> 密度の増加の期間がよく一致していることが確認されている。したがって、もし CF<sub>2</sub> 密度の正味の増加量が CF 密度の最大値に一致すれば、CF<sub>2</sub> ラジカルは CF ラジカルから生成されていると解釈することができる。そのような生成過程として最も簡単なものは、CF と F 原子の会合反応である。図 6.4 中の直線は、両者が正確に一致する場合を示している。図中の各点に記された放電条件をみると、比較的低下力、または高電力の条件において両者が一致することがわかる。このような条件では、放電中の粒子は比較的高解離であると考えられる。一方比較的低解離であると考えられる高圧力、低電力の条件では、CF<sub>2</sub> 密度の正味の増加量が CF 密度の最大値にくらべて大きくなっている。したがってこのような条件では、CF<sub>2</sub> の生成は CF と F 原子の会合反応だけでは説明できない。

CF と F 原子の会合反応は、気相でも表面でも可能であると考えられるが、もし気相反応であるとする、CF 密度の減衰と F 密度の減衰の間には何らかの関係があるはずである。そのような観点から図 6.1 および 6.3 の F 原子密度の減衰を見ると、図 6.1 や図 6.3 (a) においては F 密度の減衰は CF のそれに比べて遅く、両者の間に相関は見られない。また図 6.3 (b) においては、F 原子密度が検出下限以下であるにもかかわらず、CF<sub>2</sub> の生成が観測されている。したがって、CF と F の気相会合反応は、CF<sub>2</sub> 生成の原因ではないと考えられる。反応速度定数の観点からも同様のことがいえる。CF と F の

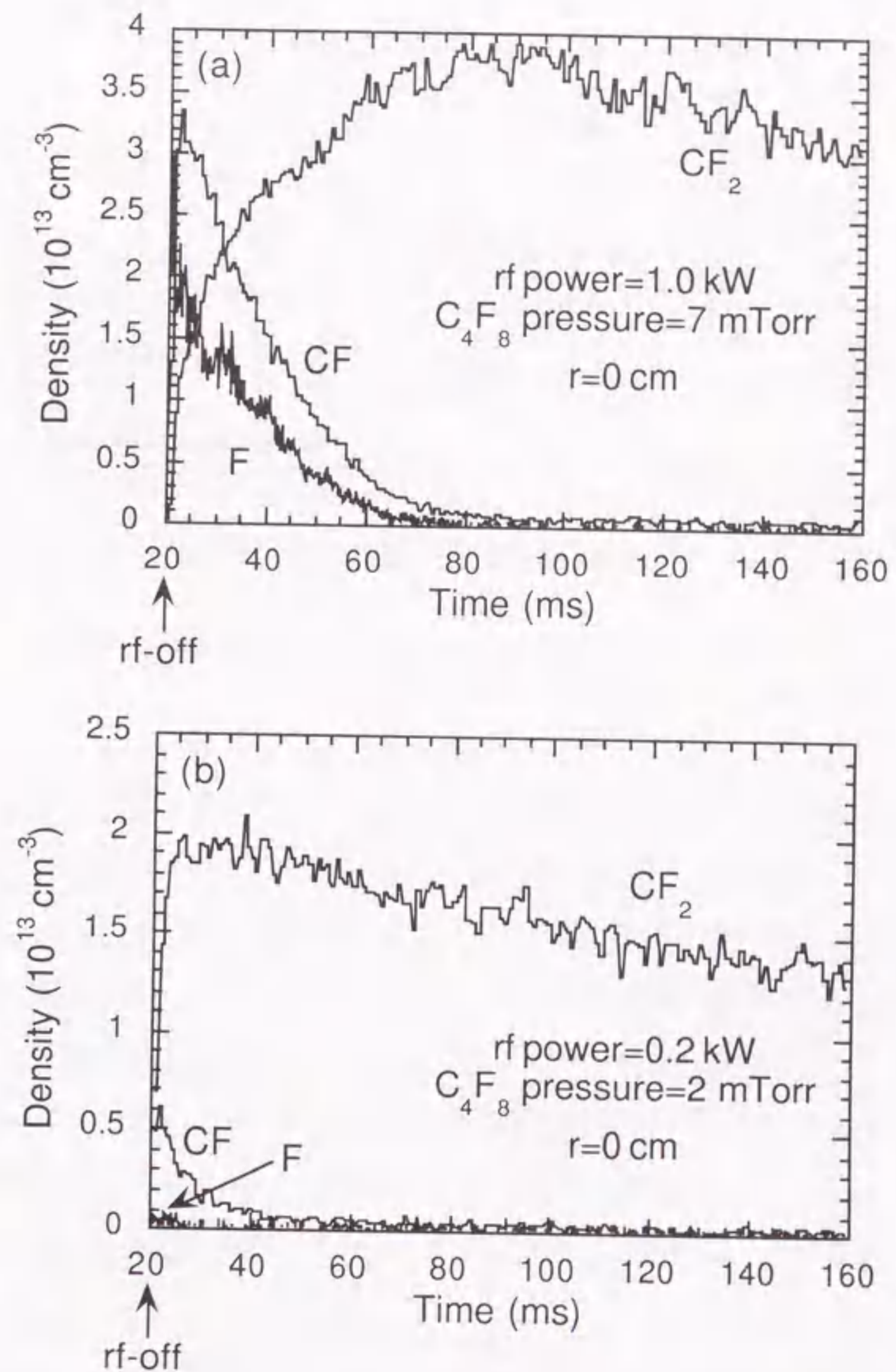


図 6.3: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおける CF、CF<sub>2</sub> 密度および F 原子密度の空間分布の時間変化。放電条件は (a) 1 kW、7 mTorr (b) 0.2 kW、2 mTorr。



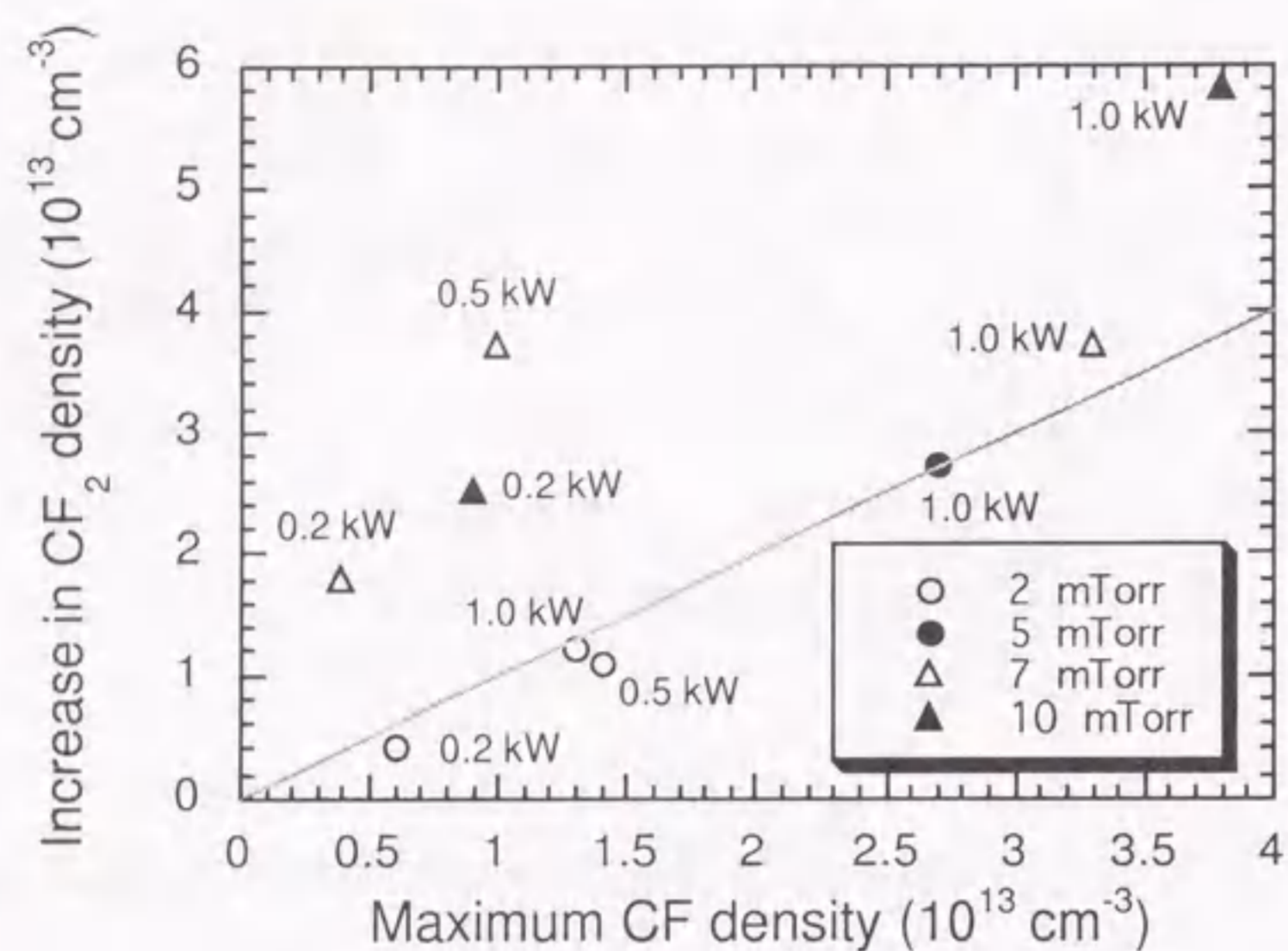


図 6.4:  $C_4F_8$  プラズマのアフターグローにおける  $CF_2$  密度の正味の増加量と、CF 密度の最大値の関係。図中の直線は両者が一致する場合を示す。

間の気相の会合反応の速度定数は非常に小さく、圧力 10 mTorr において  $1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  と報告されている [78, 87]。以上のことから、CF と F 原子との気相の会合反応ではアフターグローにおける  $CF_2$  の生成を説明できないと考えられる。さらに、図 6.3 (a) では、CF および F 密度の減衰率が時間によらず一定である、いわゆるゼロ次反応の傾向が見られる。これは表面反応に特有のものであることが知られている。

以上の議論から、CF ラジカルは、気相の F 原子とではなく、表面の F 原子、すなわち  $C_xF_y$  ( $x \geq 2$ ) ラジカルなどによって表面上に堆積したフロロカーボン膜中に含まれる F 原子と反応している可能性が考えられる。これを反応式で表すと、

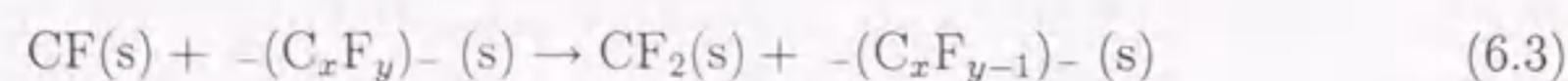


表 6.1: CF の表面反応の速度定数および表面損失確率。

Condition	$\tau$ (ms)	$k$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$\alpha$
2 mTorr, 0.2 kW	8.3	260	0.023
2 mTorr, 0.5 kW	13	170	0.015
2 mTorr, 1.0 kW	26	83	0.0074
5 mTorr, 1.0 kW	25	86	0.0078

となる。ここで g および s はそれぞれ気相、表面を意味する。これは (6.3) 式のように、気相の CF ラジカルがこの表面反応により膜中の F 原子を引き抜き、膜をカーボンリッチにすることを示している。

もしこのような反応が起こっているとすると、この表面反応の速度定数および表面損失確率は、測定された減衰時定数から求めることができる。表面反応の速度定数  $k$  は、レート方程式

$$-\frac{dn}{dt} = kn \frac{S}{V} \quad (6.5)$$

で定義される。ここで  $S/V$  は容器の面積・体積比である。また表面損失確率は式 (4.2) を用いて評価することができる。いくつかの高解離の条件についてそれらの値を表 6.1 に示す。低解離の条件では、 $CF_2$  の生成量は元々存在した CF の量より多い。したがって別の  $CF_2$  の生成過程が存在することになる。一つの可能性として、低解離の条件では、( $C_xF_y$ ,  $x \geq 2$ ) で表されるような大きなラジカルが多く存在すると思われるので、このような大きなラジカルの表面における解離による  $CF_2$  の生成が挙げられる。

次に、上述のような機構によるアフターグローにおける  $CF_2$  の生成率を算出し、放電中のそれと比較する。アフターグローにおいては  $CF_2$  密度の増加率は時間とともに変化しているが、平均的な生成率は、 $CF_2$  密度の正味の増加量を、 $CF_2$  密度が最大に達するまでの時間で割ることによって求められる。このようにして求められたアフターグローにおける生成率を、前章で述べられたような方法で評価された放電中の表面生成による生成率とあわせて表 6.2 に示す。表から、放電中のほうがアフターグローよりも生成率が一桁程度高いことがわかる。これは放電中の生成過程がアフターグローのそれと異なることに対応していると考えられる。放電中ではアフターグローと異なり、壁へのイオ



表 6.2: アフターグローと放電中における CF<sub>2</sub> の表面反応による生成率 (単位 cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)。

Condition	Afterglow	Discharge
2 mTorr, 1 kW	1.5×10 <sup>14</sup>	3.2×10 <sup>15</sup>
2 mTorr, 0.2 kW	5.0×10 <sup>14</sup>	2.3×10 <sup>16</sup>
7 mTorr, 1 kW	5.8×10 <sup>14</sup>	2.2×10 <sup>16</sup>

ン衝撃が存在するため、ラジカルの壁からの脱離が促進されるものと思われる。

### 6.3 CF<sub>2</sub> 密度の二次的な減衰過程

本節では、CF<sub>2</sub> の生成が終わった後の、CF<sub>2</sub> 密度の遅い減衰過程について述べる。さまざまな条件のもとで測定を行ったところ、この減衰過程は、指数関数で近似できないことがわかった。そこで、二次反応により消滅しているのではないかと考えた。二次反応の速度定数を  $k_2$  とすると、レート方程式は次式ようになる。

$$-\frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (6.6)$$

この方程式の解は、

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + 2k_2 t \quad (6.7)$$

となる。したがって、密度の逆数の時間変化は直線となり、その傾きから二次の速度定数が求められる。そこでアフターグローにおける CF<sub>2</sub> 密度の逆数の時間変化をプロットしたところ、すべての条件において、CF<sub>2</sub> の生成が終了した後の部分は、直線でよく近似できることがわかった。その一例を図 6.5 に示す。10 mTorr では 80 ms 以降、50 mTorr では 40 ms 以降の時間帯で二次的な減衰が見られる。したがって、この期間における CF<sub>2</sub> 密度の減衰は、



のような自分自身との会合反応による可能性が考えられる (M は第三体を表す)。このような気相反応による比較的遅い減衰過程が観測可能であるという結果から、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおける CF<sub>2</sub> の表面損失確率は、10<sup>-3</sup> 以下であると推定される。

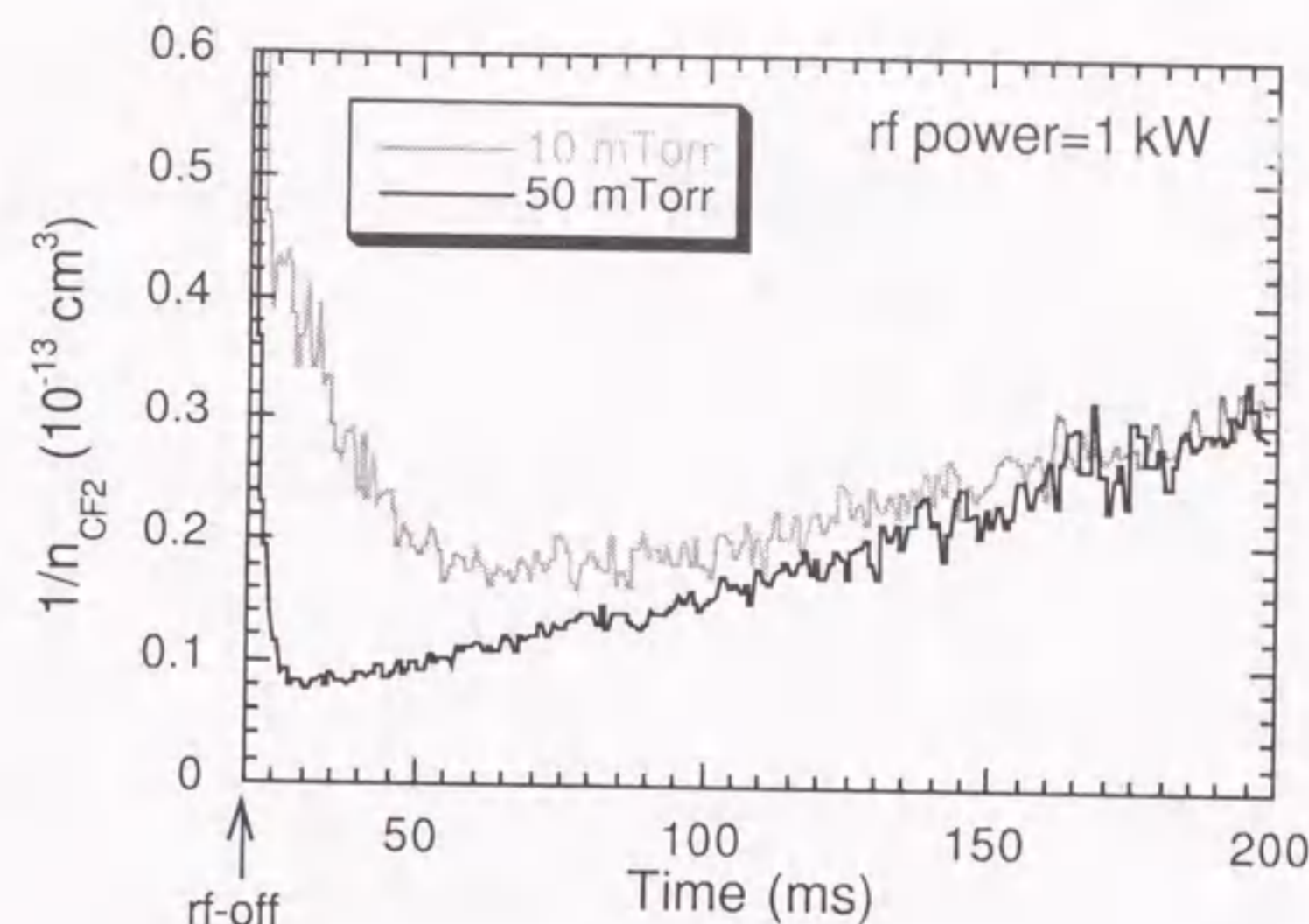


図 6.5: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグローにおける CF<sub>2</sub> 密度の逆数の時間変化の例。

図 6.5 の直線部分の傾きから、二次の速度定数を評価した。図 6.6 は二次の速度定数を放電電力およびガス圧力の関数として整理したものである。電力は 0.2–2.5 kW、圧力は 2–50 mTorr の範囲で変化させた。電力を変えることは初期密度を変えることに相当し、圧力を変えることは第三体の密度を変えることに相当する。図 6.6 からわかるように、速度定数は電力に対しても圧力に対してもほぼ一定であり、平均して  $6.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  であった。この値は過去に数百 Torr 程度の高圧領域で測定された CF<sub>2</sub> の二次的な減衰の速度定数、 $4.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  によく一致する [88]。したがって、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> プラズマのアフターグロー後半における CF<sub>2</sub> 密度の減衰は、CF<sub>2</sub> どうしの会合反応による可能性が考えられる。

図 6.6 (b) のように速度定数が圧力に依存しない理由としては、

- (i) 6.8 式の反応が高圧の極限になっている。
- (ii) 第三体が容器壁面である。
- (iii) 第三体ではなく放射によって余剰エネルギーを放出する。

といった理由が考えられる。



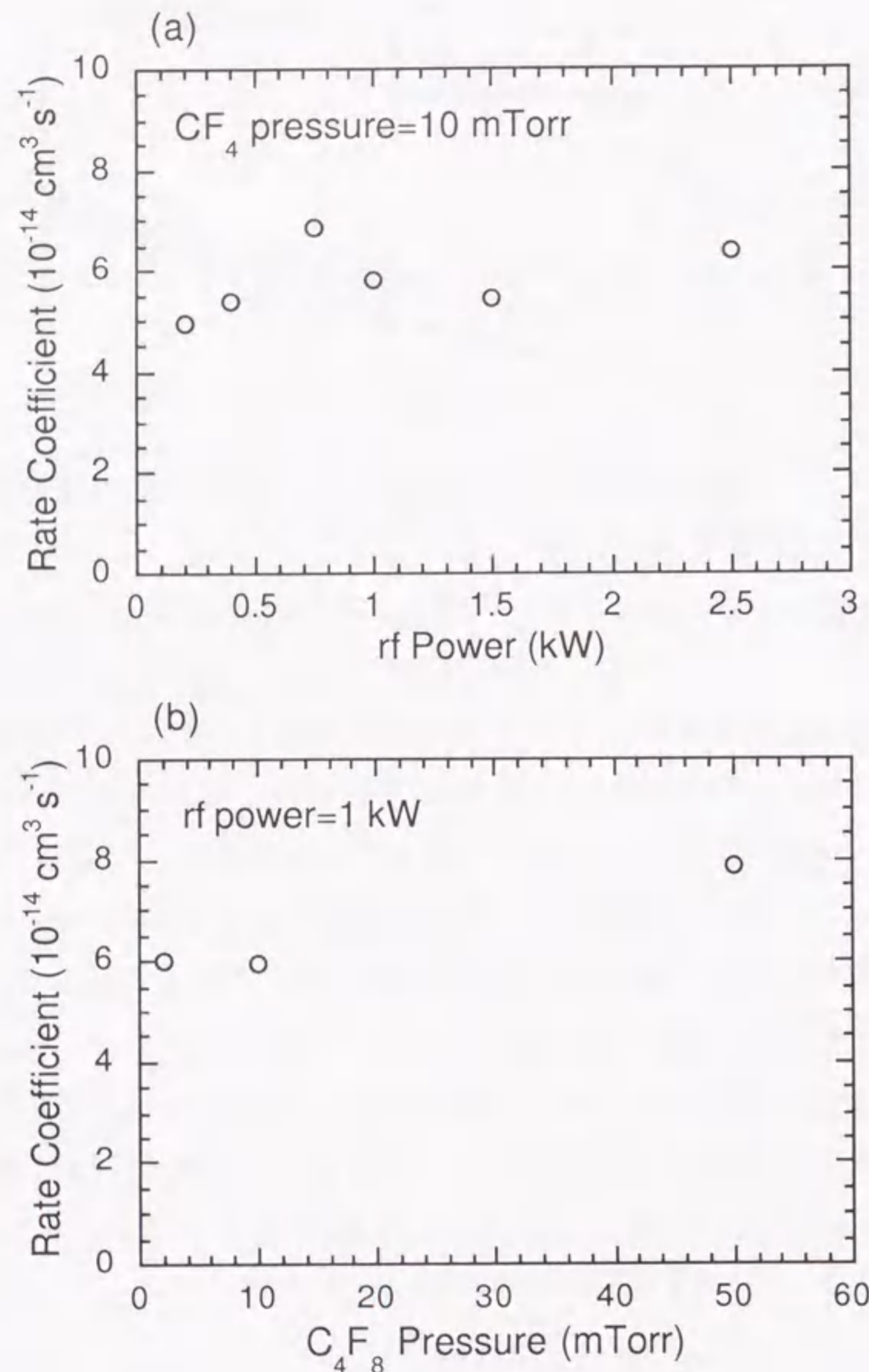


図 6.6:  $CF_2$  密度の減衰から求めた二次の速度定数。(a) 圧力 10 mTorr における放電電力依存性。(b) 電力 1 kW におけるガス圧力依存性。

## 第7章 $C_2$ ラジカルの挙動

### 7.1 $C_4F_8$ プラズマの発光スペクトル

以下に述べるように、 $C_4F_8$  プラズマ中では  $CF$  および  $CF_2$  だけでなく、 $C_2$  ラジカルも大量に存在することがわかった。本節では LIF による  $C_2$  の測定の準備段階として、 $C_2$  の発光を観測することによって、 $C_2$  ラジカルの基本的なふるまいを調べる。

図 7.1 に典型的な  $C_4F_8$  および  $CF_4$  プラズマの可視域の発光スペクトルを示す。放電条件は両者とも 1 kW、10 mTorr である。また両者とも繰り返し 5 Hz のパルス放電を行っており、放電時間は  $C_4F_8$  が 20 ms、 $CF_4$  が 10 ms である。以下でも特に断りのない限り、パルス放電における実験結果を示す。なお両者とも十分な慣らし運転を行い、ラジカル密度が定常に達した後に測定を行った。

図から明らかなように、両者の間には際立った違いが見られる。 $C_4F_8$  では 450–600 nm の領域に、(0,0) バンドの 516.5 nm をはじめとして、非常に強い  $C_2$  ラジカルの Swan バンドの発光が見られる。このためプラズマからの発光はやや緑色を帯びている。一方、 $CF_4$  プラズマでは  $C_2$  からの発光はほとんど見られず、放電管のエッチング生成物と思われる Si 原子や SiF 分子の発光が観測された。両者に共通して見られる 600 nm 以降の多数の線スペクトルは、ほとんどがフッ素原子からの発光によるものである。このように、 $C_4F_8$  プラズマでは  $C_2$  ラジカルからの発光が非常に強く、ラジカルの組成を考える上で、無視できないものと思われる。このような  $C_2$  ラジカルの発光は、 $C_2F_6$  などの他のカーボンリッチな系でも観測されている [89]。

しかし、 $C_4F_8$  プラズマで充分放電を行った直後に、そのまま同じ容器を用いて  $CF_4$  プラズマで放電を行うと、プラズマが  $C_4F_8$  プラズマの時と同様に緑色に輝くことがわかった。そこでこのときの発光スペクトルを測定した。図 7.2 に、直前に  $C_4F_8$  放電を行った場合と、行わなかった場合について、 $CF_4$  プラズマ中における  $C_2$  の Swan バンド



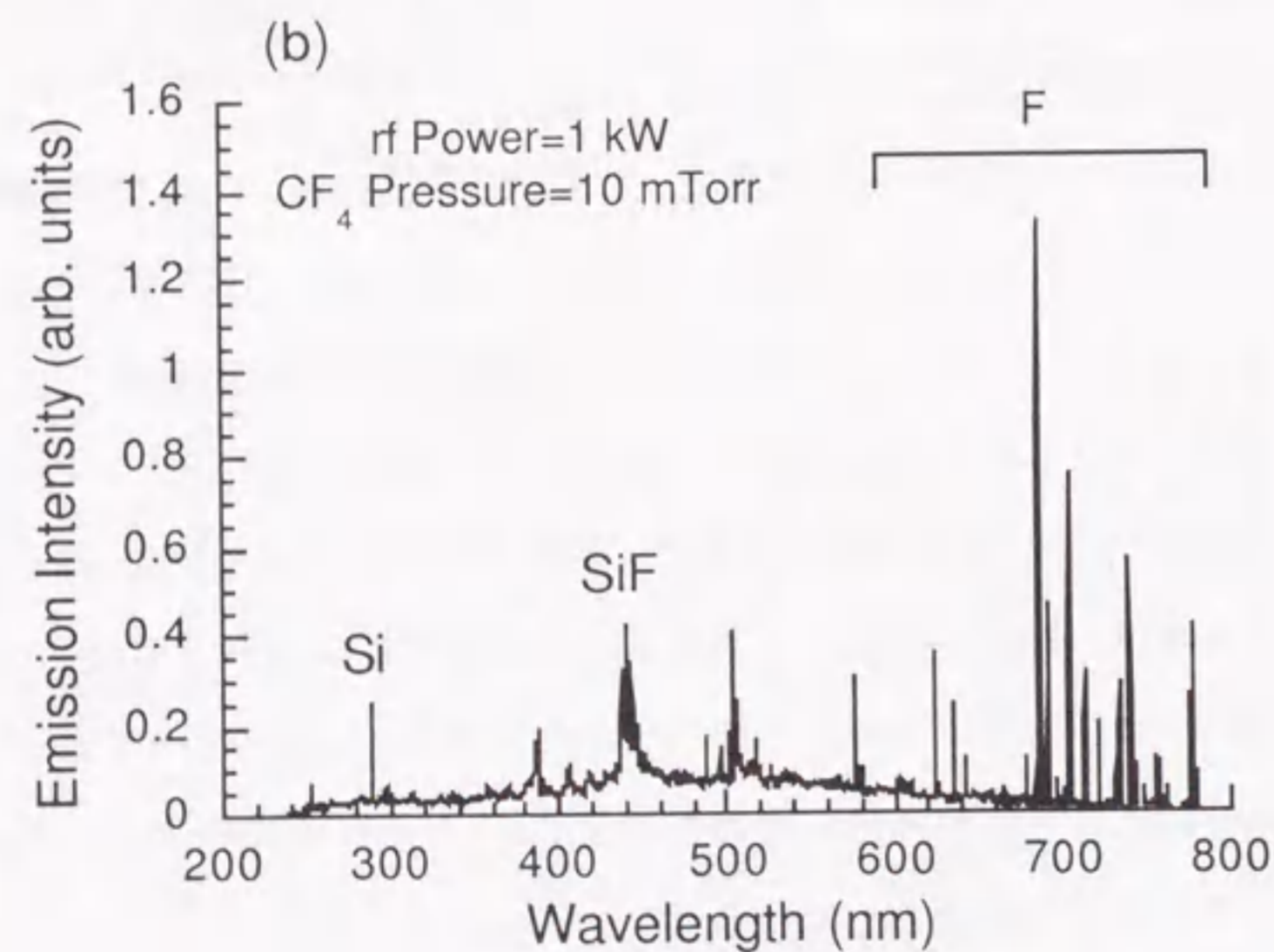
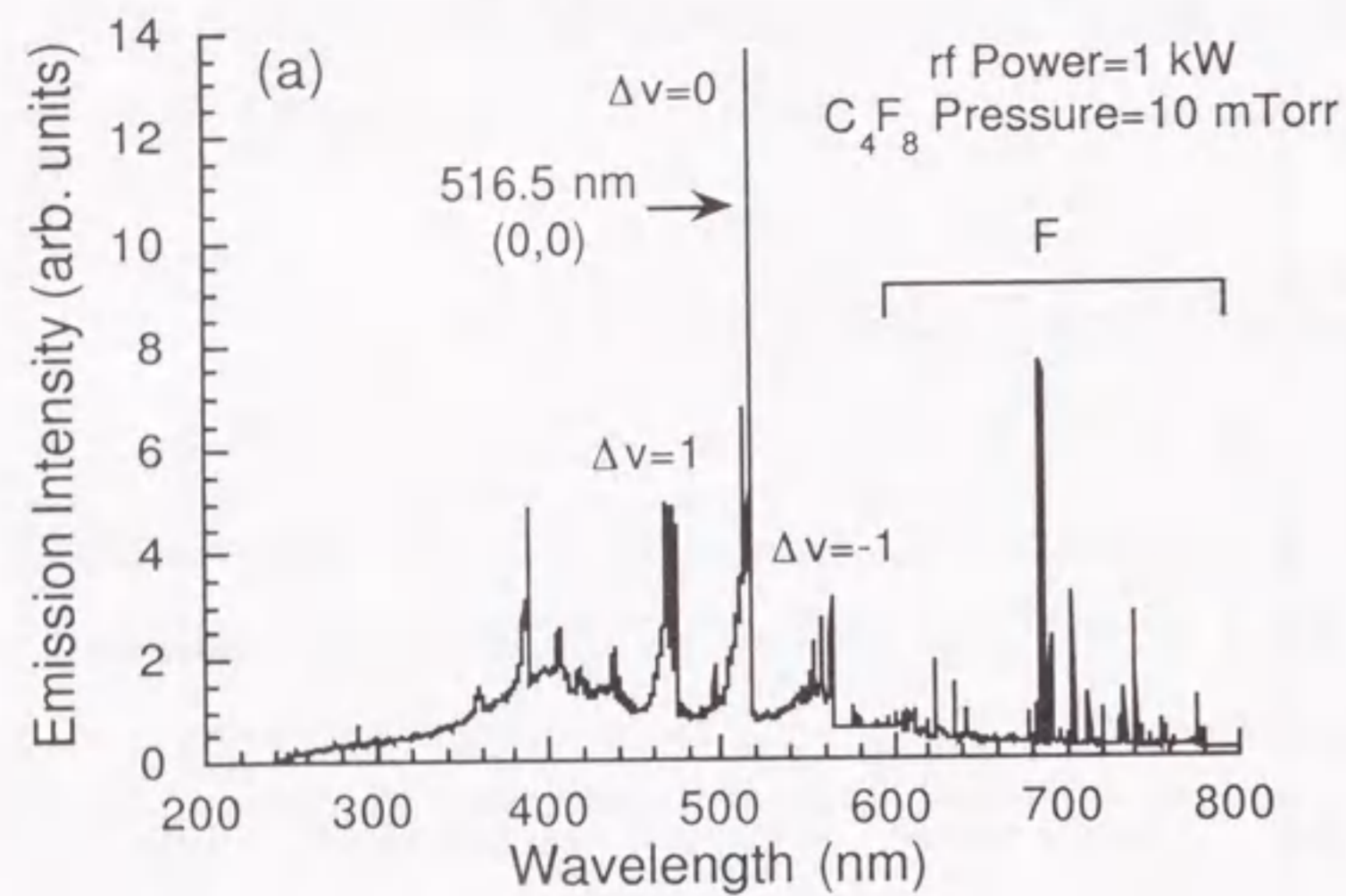


図 7.1: 1 kW、10 mTorr の条件における (a)  $C_4F_8$  および (b)  $CF_4$  プラズマの可視域の発光スペクトル。

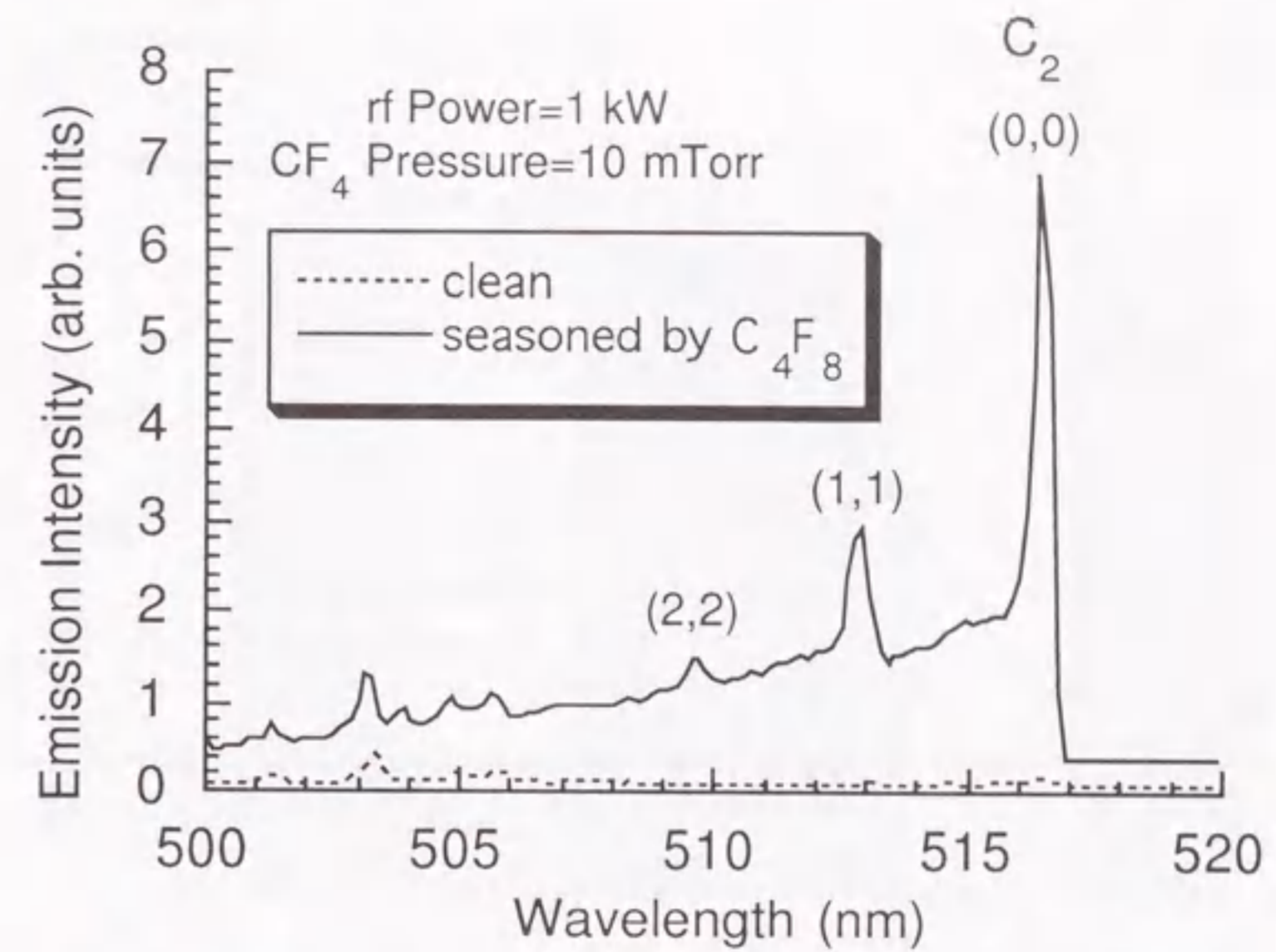


図 7.2: 直前に  $C_4F_8$  放電を行った場合 (実線) の、 $CF_4$  プラズマの発光スペクトルの変化。点線は  $C_4F_8$  放電を行わなかった場合。

の  $\Delta v=0$  シーケンス付近の発光スペクトルを示す。放電条件は図 7.1 と同じである。図 7.2 のように、 $C_4F_8$  プラズマで充分放電を行った直後では、 $CF_4$  ガスで放電を行っても、 $C_4F_8$  プラズマ中に匹敵する  $C_2$  ラジカルの強い発光が観測された。この結果から、 $C_2$  ラジカルの密度は放電容器の履歴の影響を強く受けることがわかる。すなわち、 $C_2$  ラジカルの生成には気相反応ではなく、表面反応が寄与していると考えられる。

## 7.2 $C_2$ ラジカルの発光強度の経時変化

前節で述べたように  $C_2$  ラジカルのふるまいは表面状態の影響を強く受けると考えられる。したがって、 $C_2$  密度は比較的長い経時変化を示すことが考えられる。そこで  $C_2$  の発光強度の経時変化を測定した。測定波長は最も強い発光強度が得られる  $C_2$  の Swan バンドの (0,0) バンドヘッド (516.5 nm) に固定した。放電容器が清浄な状態から、 $C_4F_8$  プラズマで放電 (パルス放電) を開始した後の、 $C_2$  の発光強度の経時変化を図 7.3 に示す。なお横軸は実時間であり、実際の放電時間とは異なる。この実験ではデューティー



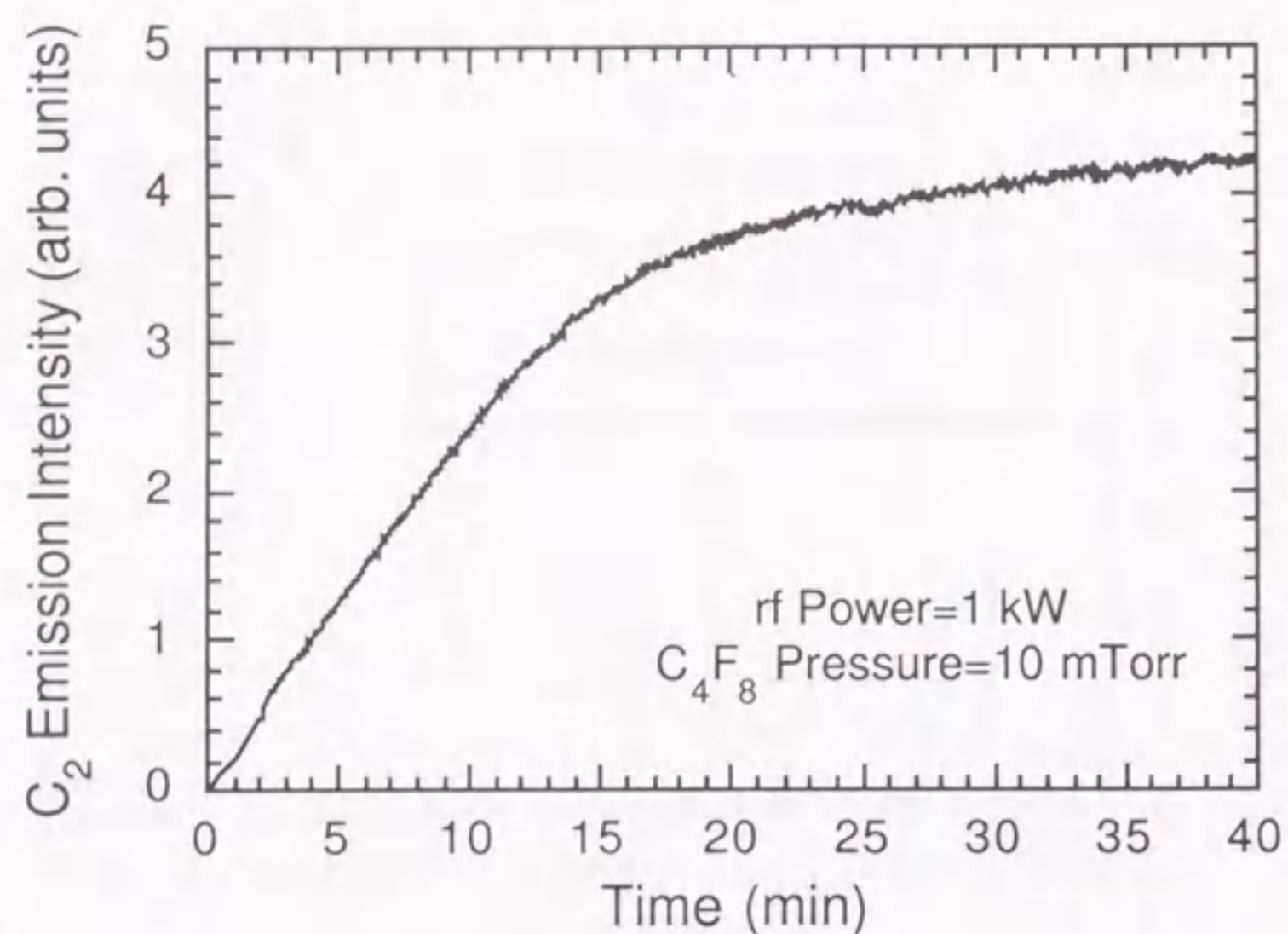


図 7.3:  $C_4F_8$  プラズマで放電 (パルス放電) を開始した後の、 $C_2$  の発光強度の経時変化。

比 10% のパルス放電を行っているので、実際の放電時間は、横軸の時間の 10 分の 1 である。はじめのうちは  $CF_4$  プラズマと同様に  $C_2$  の発光はほとんど観測されず、その後、分のオーダーでゆっくりと上昇していき、約 30 分で飽和する傾向を示した。また、 $C_2$  の発光強度が増加するのにともなって、放電管などに茶色がかった膜が堆積していく様子が明瞭に認められた。したがって、 $C_2$  の生成には、 $C_4F_8$  プラズマ中で堆積するカーボンリッチなフロロカーボン膜が関わっているものと考えられる。Guinn らは、 $C_2F_6$  プラズマ中でカーボンリッチな膜が堆積した基板に、バイアスを印加することにより  $C_2$  の発光強度が急激に増加することから、 $C_2$  は堆積膜へのイオン衝撃により生成していると結論している [89]。そこで、イオン衝撃の効果を調べるため、 $C_4F_8$  プラズマで定常状態に達した後、Ar および  $CF_4$  プラズマで放電を行い、両者で違いが見られるかどうかを観測した。

図 7.4 に  $C_4F_8$  放電の後、 $CF_4$  および Ar 放電を行った場合の  $C_2$  の発光の経時変化を示す。またその後再び  $C_4F_8$  放電に戻したときの経時変化も示した。横軸の時間については図 7.3 と同様に実時間である。放電条件はすべてのガスで 1 kW、5 mTorr とした。 $CF_4$

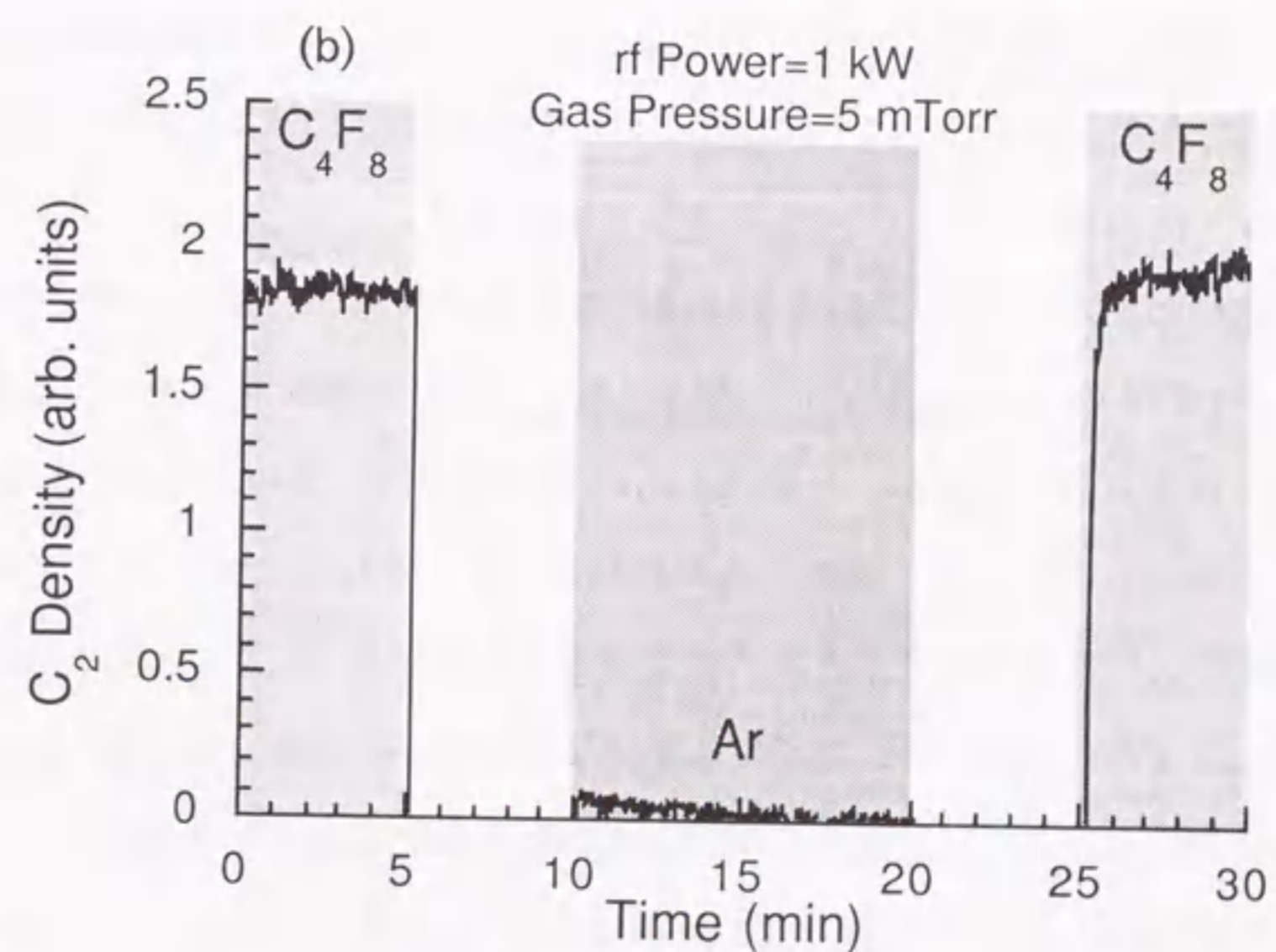
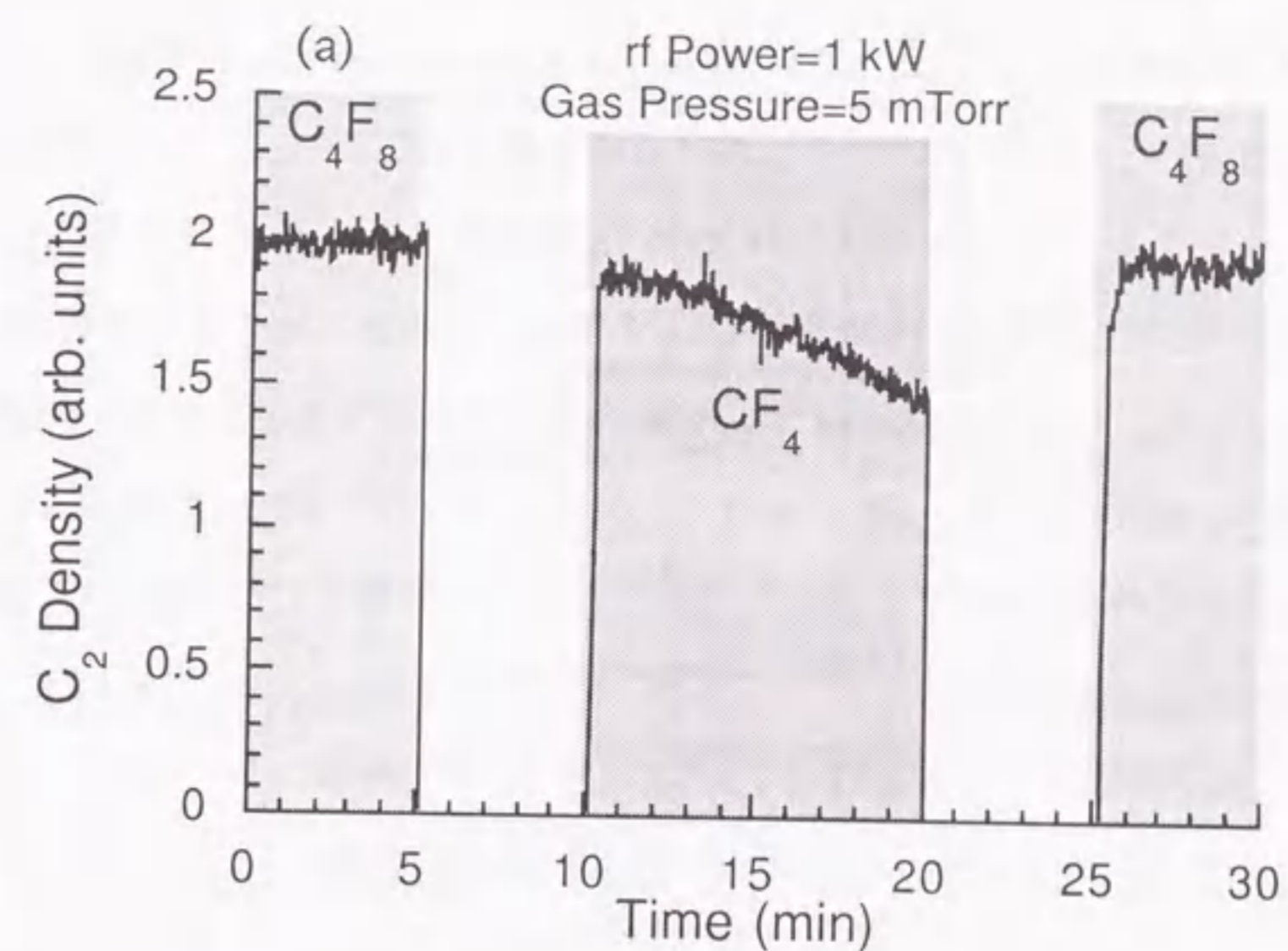


図 7.4:  $C_4F_8$  放電後、(a)  $CF_4$  および (b) Ar 放電を行った場合の  $C_2$  の発光強度の経時変化。



プラズマの場合には、はじめ  $C_4F_8$  プラズマ中と同程度の発光強度が観測され、その後はゆっくりと発光強度が減少していく様子が観測された。一方 Ar プラズマ中では、 $CF_4$  プラズマ中とは対照的に、 $C_4F_8$  放電の直後でも  $C_2$  からの発光は非常に弱く、5分後にはほとんど消滅した。Ar プラズマ中における電子密度測定から、この条件では壁へのイオンフラックスは Ar プラズマのほうが大きいと考えられる。Ar の代わりに、 $O_2$ 、 $SF_6$ 、 $CO$  ガスを用いて同じ実験を行ったが、 $CF_4$  プラズマの場合に比べると圧倒的に  $C_2$  の発光は微弱であった。したがって、イオン衝撃の効果が存在するとしても、単純なイオンによる堆積膜の物理的なスパッタではなく、フロロカーボン系粒子に特有な、何らかの化学的な表面反応が  $C_2$  の生成に寄与しており、イオン衝撃が  $C_2$  の気相への脱離を促進している可能性が考えられる。

### 7.3 $C_2$ ラジカルの一重項と三重項の比較

以上のように、発光の経時変化の測定によって  $C_2$  ラジカルの生成と、表面の堆積膜の形成が密接に関連していることが明らかになった。しかし、イオン衝撃の効果についてはまだ不明確である。本節以降では  $C_2$  ラジカルの LIF 測定の結果について述べ、 $C_2$  ラジカルの生成・消滅過程についてさらに詳しく議論する。

第2章で述べたように、 $C_2$  ラジカルについては基底状態の一重項 ( $X^1\Sigma_g^+$ )、および基底状態より 0.076 eV 高いエネルギー準位にあり、光学的準安定状態の三重項 ( $a^3\Pi_u$ ) がともに LIF 測定可能であるが、一重項からの LIF 信号は三重項からのそれに比べて非常に微弱である。したがって、両者の基本的なふるまいが同じであれば、基底状態の一重項の代わりに、三重項を測定したほうが効率がよい。そこで、 $C_2$  密度が比較的高い条件 (2 mTorr, 1 kW) において、両者の基本的なふるまいを比較した。図 7.5 にアフターグローの各時刻における、一重項と三重項の  $C_2$  密度の空間分布を、図 7.6 にアフターグローにおける時間変化を示す。図 7.5 の放電停止直後 (20.01, 20.02 ms) の空間分布をみると、図 (b) では信号が微弱なためデータ点がばらついてはいるが、両者ともホロー型分布をしていることがわかる。またその後は両者とも空間分布は平坦化するが、三重項 (a) は放電停止後 0.5 ms で平坦化するのに対し、一重項 (b) は 1 ms 以上を要して

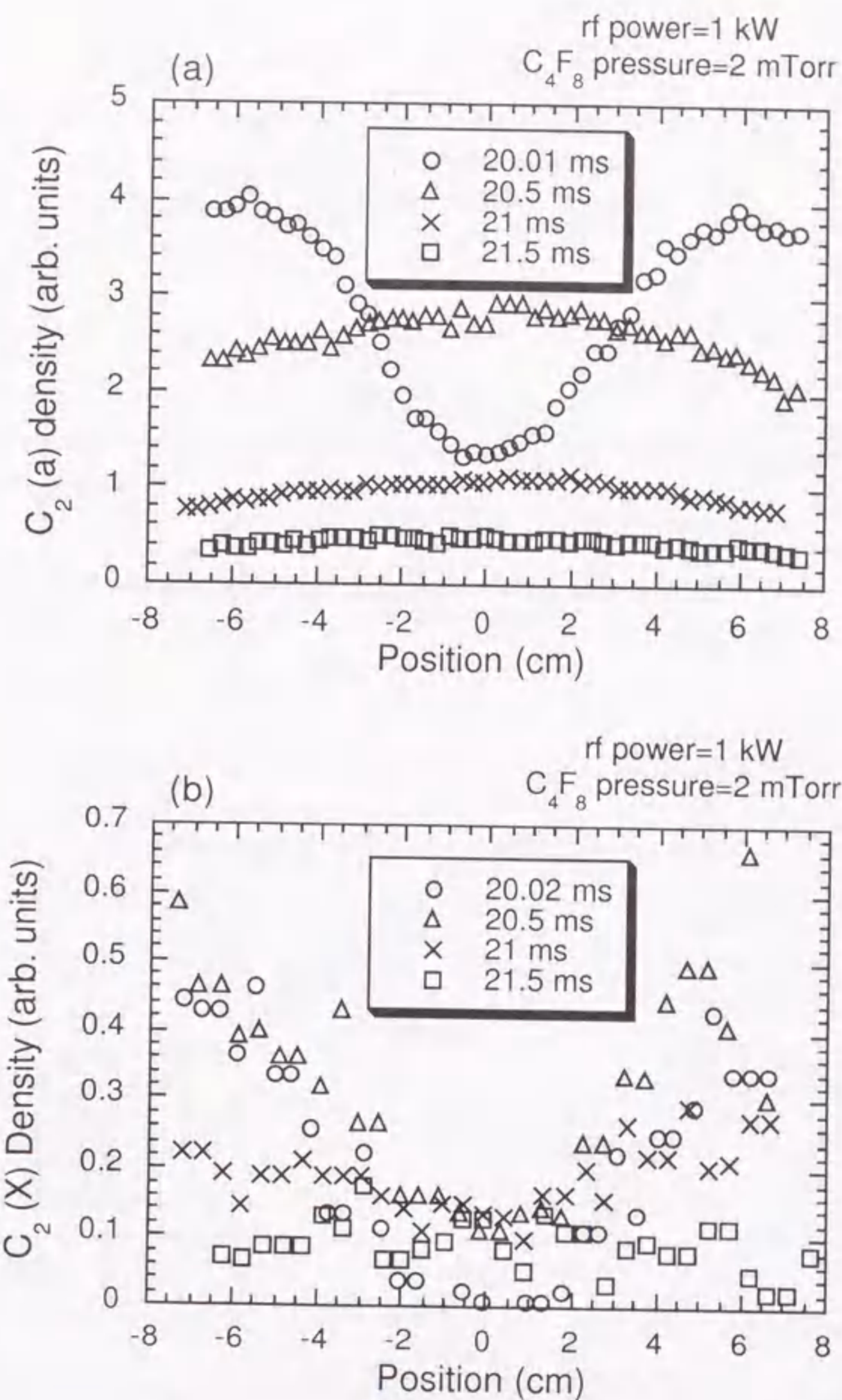


図 7.5:  $C_4F_8$  プラズマのアフターグローの各時刻における (a) 三重項  $a^3\Pi_u$  および (b) 一重項  $X^1\Sigma_g^+$  の  $C_2$  ラジカル密度の空間分布。



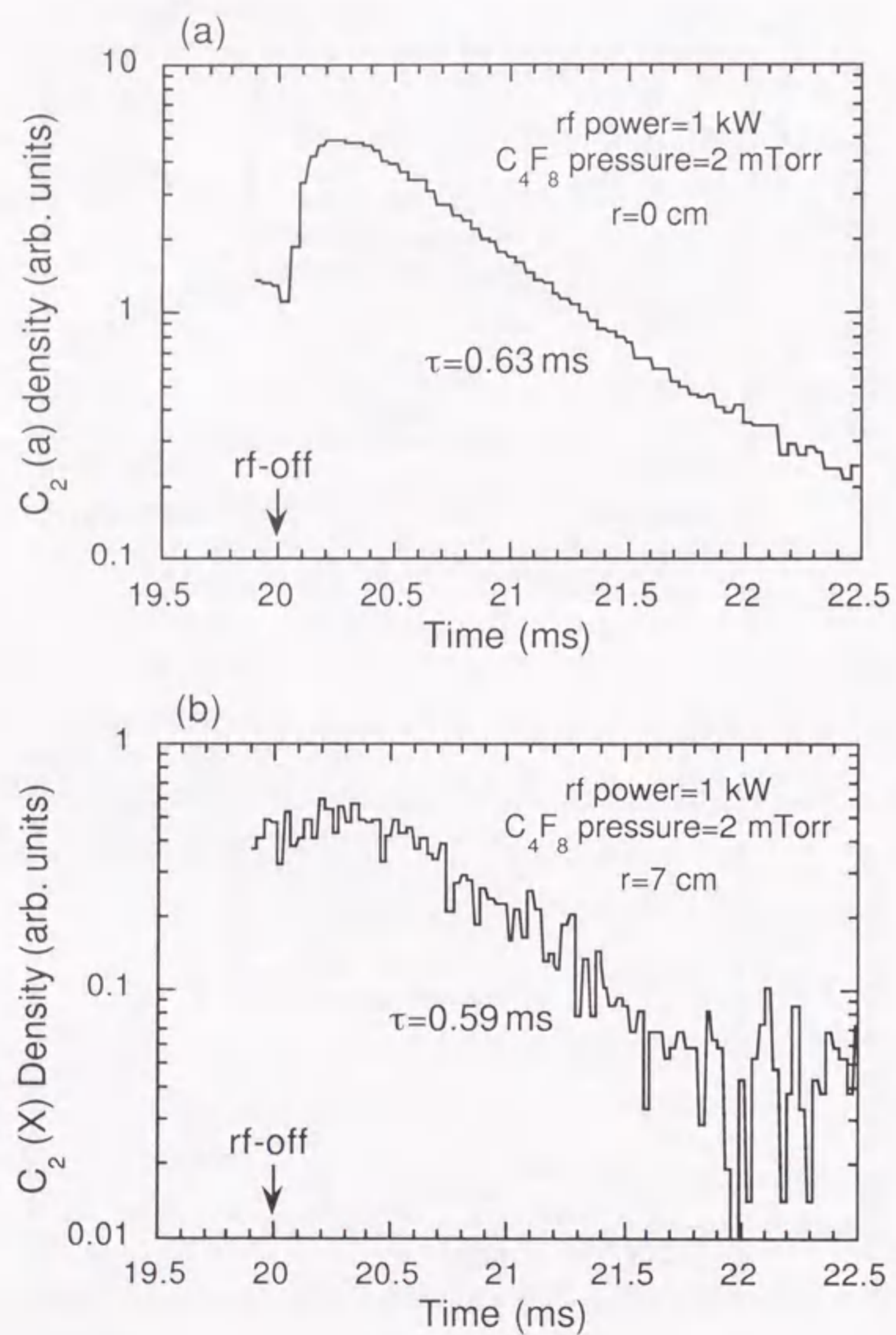


図 7.6:  $C_4F_8$  プラズマのアフターグローにおける (a) 三重項  $a^3\Pi_u$  および (b) 一重項  $X^1\Sigma_g^+$  の  $C_2$  ラジカル密度の時間変化。

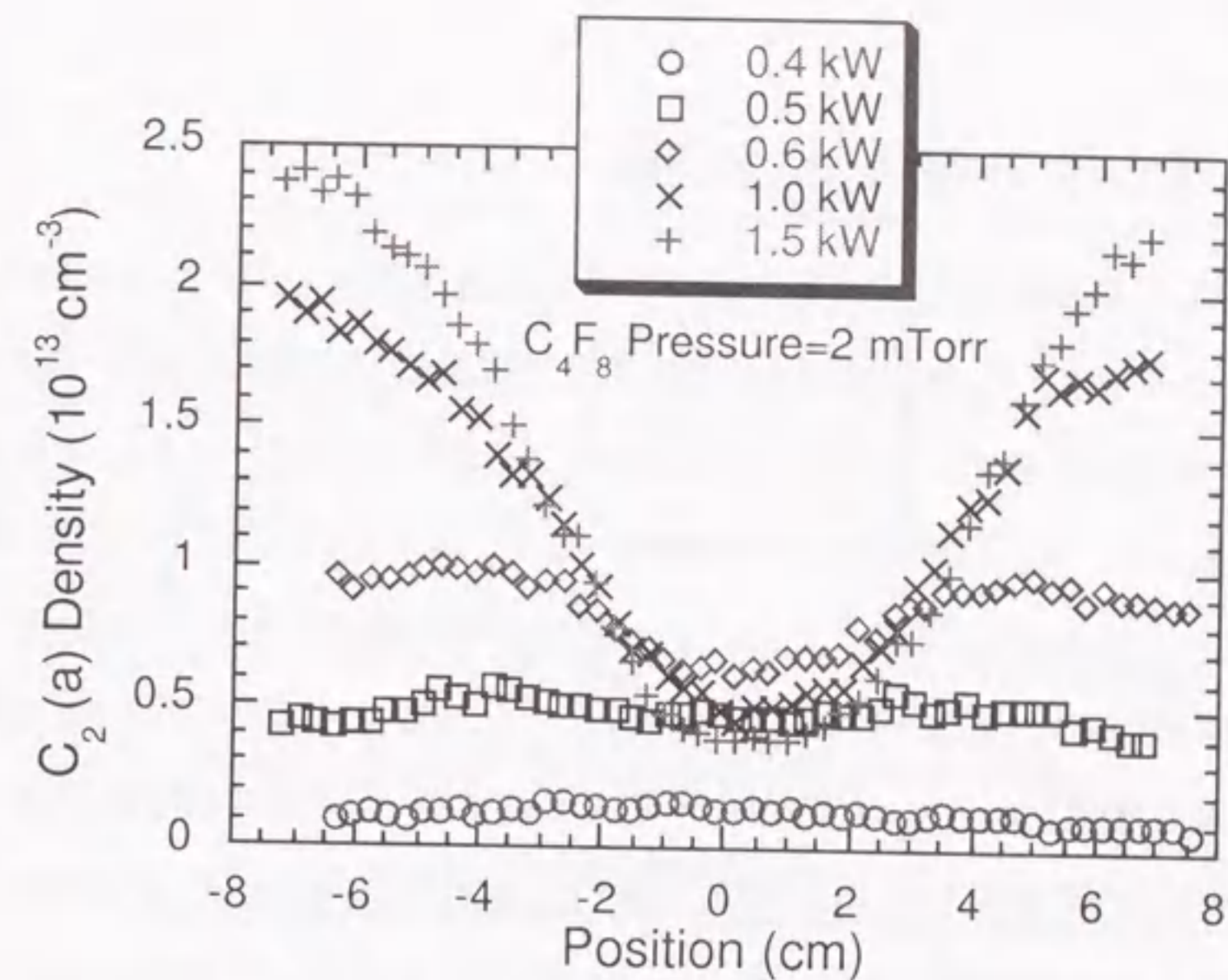


図 7.7: レーリー散乱との比較により見積もられた放電中の三重項  $C_2 (a^3\Pi_u)$  の絶対密度。

いる。図 7.5 (b) のように、一重項の信号は中心部では非常に微弱である。そこで、図 7.6 (b) の時間変化の測定においては、観測位置は中心部ではなく周辺部 (7 cm) に固定した。減衰時定数は、三重項で 0.63 ms、一重項で 0.59 ms となり、それほど大きな差は見られなかった。

以上のように、一重項のほうがホロー型分布がアフターグローでやや長く持続することを除けば、両者のふるまいにはそれほど大きな違いは見られなかった。また一重項からの信号が微弱なこともあり、本研究においては、以後三重項のみを測定することとし、三重項密度のふるまいが  $C_2$  密度のふるまいであるとみなすことにした。

なお、第 3 章に述べたように、Ar ガスからのレーリー散乱光との比較により、三重項  $C_2$  の絶対値を評価した。ただし、LIF の飽和度の評価が困難であったので、評価した値は密度の下限である。図 7.7 に 1 kW、2 mTorr における放電中の三重項  $C_2$  密度の空間分布のデータの縦軸を、この方法で評価した絶対値の下限として較正した図を示す。図のように高電力の条件における周辺部の  $C_2$  密度は  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  を超え、CF や  $CF_2$  と比べ



でも無視できない密度であることがわかった。

#### 7.4 C<sub>2</sub> ラジカル密度と堆積膜

放電中の C<sub>2</sub> (三重項  $a^3\Pi_u$ ) 密度の空間分布の放電パラメータ依存性を図 7.8 に示す。まず図 (a) をみると、C<sub>2</sub> 密度は 0.4 kW までは比較的 low、空間分布は一様である。しかし 0.5 kW 付近から急速に密度が上昇し始め、0.6 kW 付近からはホロー型分布が見られるようになった。さらに電力を上昇させていくと、1.5 kW 以降では分布に変化が見られなくなった。CF や CF<sub>2</sub> と同じようにホロー型分布が観測されたことは、C<sub>2</sub> ラジカルについても容器壁の堆積膜からの生成があることを示している。しかし電力依存性については、比較的低電力の 0.1 kW でピークを迎える CF<sub>2</sub> ラジカルとは対照的である。また圧力依存性については、圧力の上昇につれて、ホロー型分布が平坦分布に近づくとともに、密度が下がる傾向を示しており、圧力の低下にともなって表面からの生成が減少していると考えられる。

0.5 kW 付近から急激に増加し、1.5 kW 付近で飽和する傾向は、図 5.1 に示された電子密度の電力依存性によく似ている。さらに、図 7.8 (b) の圧力依存性についても、圧力の上昇にともない、密度が下がる傾向を示しており、これも電子密度のふるまいに合致している。そこで、C<sub>2</sub> 密度と電子密度の間に何らかの相関があると考え、さまざまな条件のもとで C<sub>2</sub> 密度を測定し、電子密度に対して整理した。その結果を図 7.9 に示す。白ヌキは中心部の C<sub>2</sub> 密度、黒は周辺部の C<sub>2</sub> 密度を表す。低電子密度側において多少のばらつきはあるものの、どのガス圧力においてもデータ点が一つの曲線上に集まる傾向があることがわかる。すなわち、C<sub>2</sub> 密度は電子密度によって一意に決まっていると考えられる。電子密度が  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  以下の領域では、C<sub>2</sub> 密度は電子密度に対してほぼ比例して上昇している。また中心部と周辺部の密度差はあまりなく、一様または山形の分布になっていることがわかる。一方電子密度が  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  以上になると、C<sub>2</sub> 密度は電子密度に対して周辺部では飽和し、中心部では減少する傾向を示し、ホロー型分布になっていることがわかる。

このように C<sub>2</sub> 密度が電子密度に対して一意に決まるという事実は、電子密度がイオ

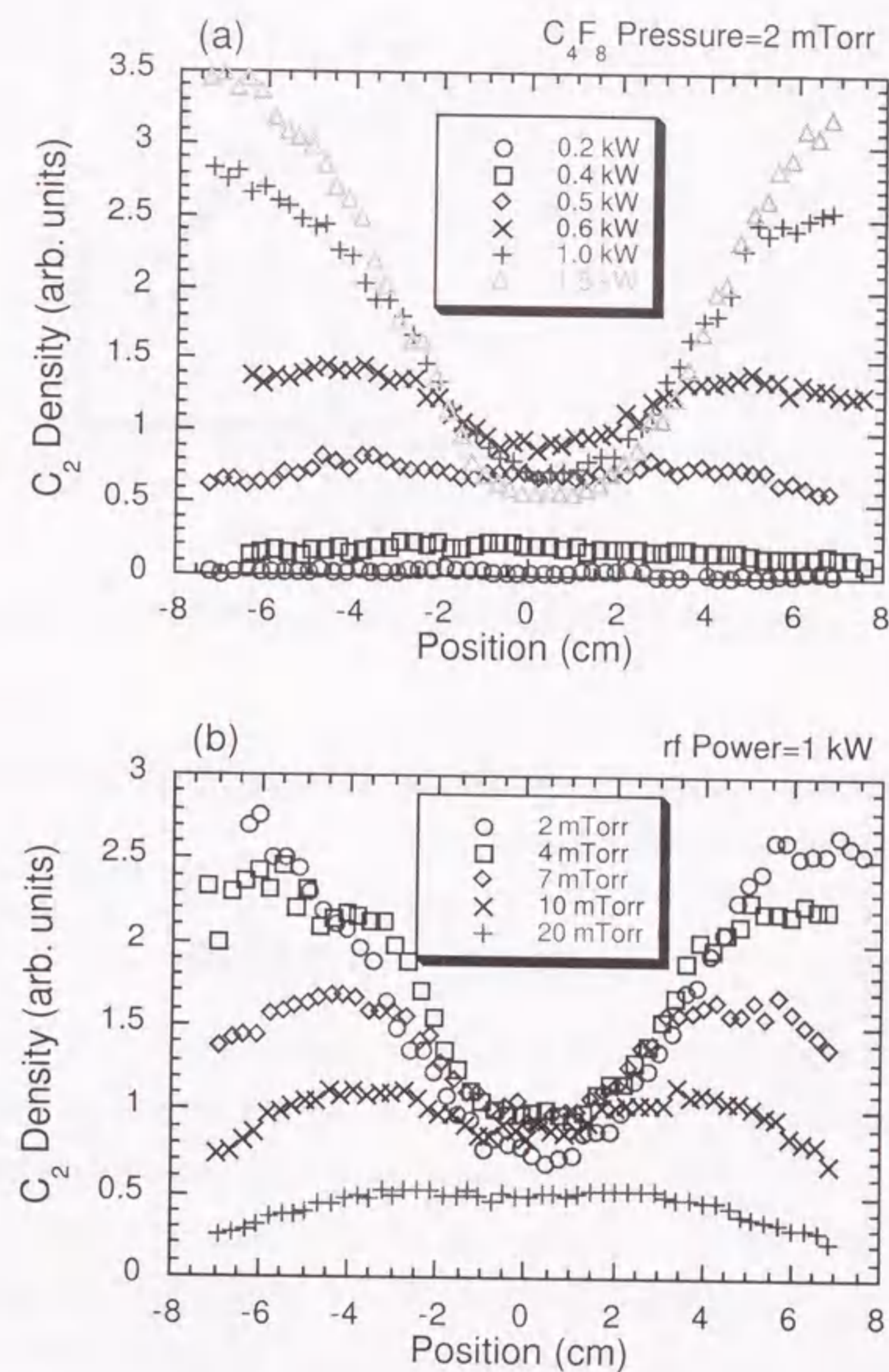


図 7.8: 放電中の C<sub>2</sub> ラジカル密度の空間分布。(a) 2 mTorr における放電電力依存性。(b) 1 kW におけるガス圧力依存性。



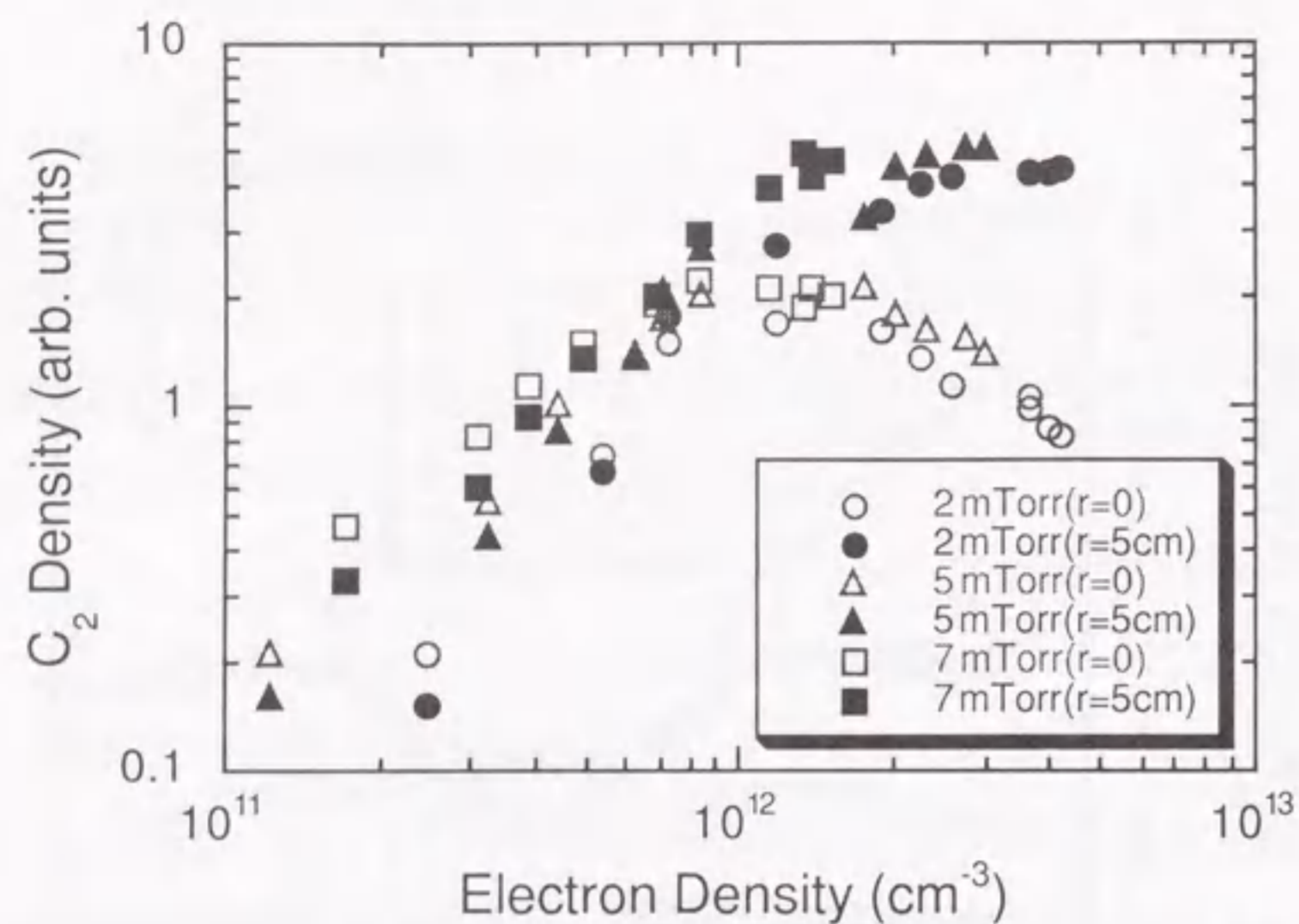


図 7.9:  $C_2$  ラジカル密度と電子密度の相関。白ヌキは中心部の  $C_2$  密度、黒は周辺部の  $C_2$  密度を表す。

ン密度を表しているものとすれば、堆積膜表面における  $C_2$  ラジカルの生成が、イオン衝撃によって促進されていることを示唆するものである。

### 7.5 アフターグローにおける $C_2$ の損失過程

図 7.10 に、アフターグローにおける中心部の  $C_2$  密度の減衰曲線、および減衰時定数のガス圧力依存性を示す。図 (a) で、20 mTorr の場合を除いて放電停止後いったん密度が上昇するのは、 $CF$  や  $CF_2$  の場合と同様に、ホロー型分布が平坦化するためであり、(図 7.8 (b) 参照) 新たに  $C_2$  ラジカルが生成されたわけではない。したがって放電を停止した時点で  $C_2$  ラジカルの生成は停止しており、この事実もまた、イオン衝撃が  $C_2$  の生成に寄与していることを示しているものと考えられる。その後は指数関数的な減衰を示すが、その後ある時刻から減衰が突然遅くなる傾向が見られた。この理由についてはまだ明らかになっていない。

図 (b) は最初の指数関数的な減衰の時定数を圧力の関数としてプロットしたもので

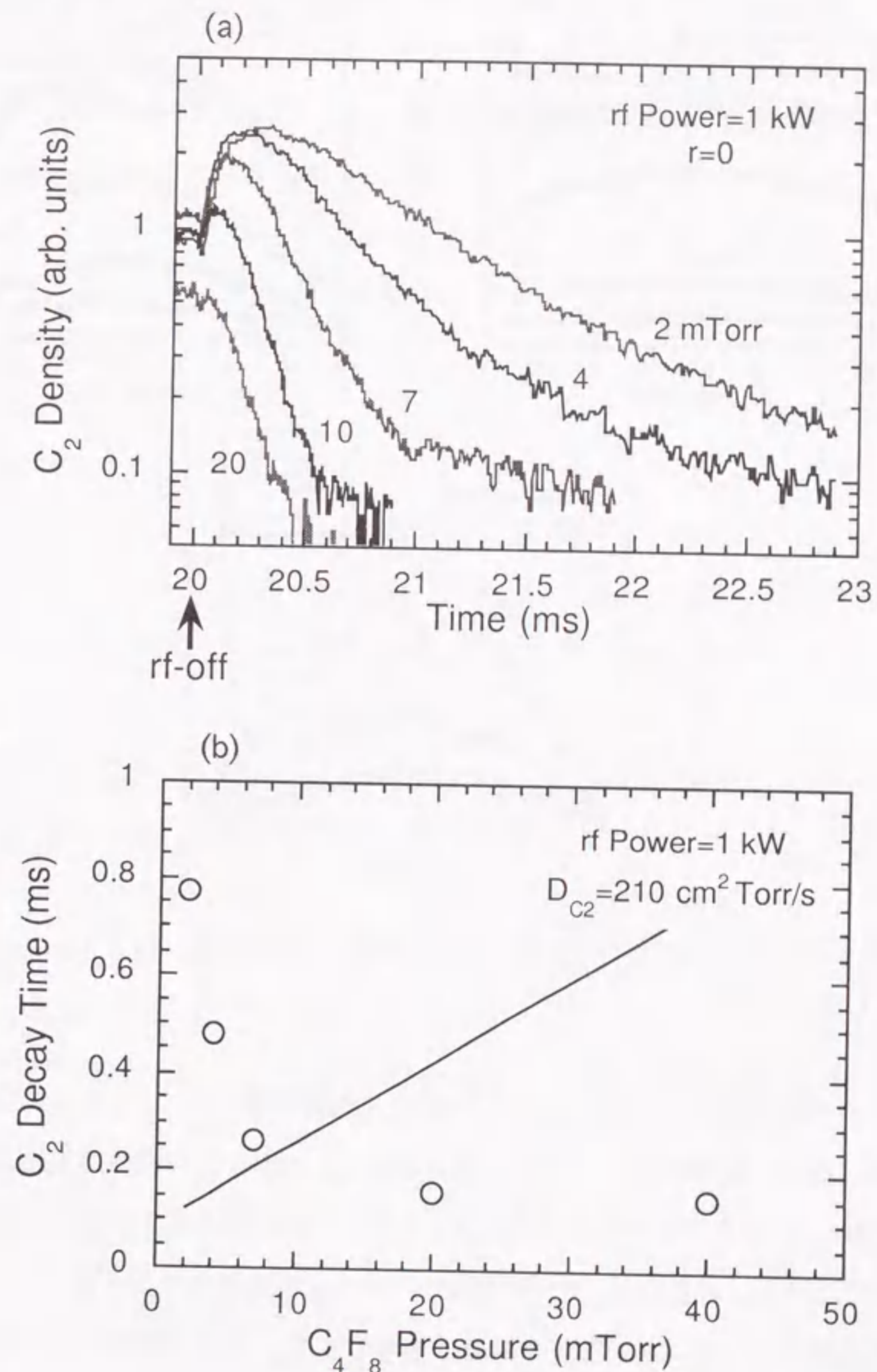


図 7.10: アフターグローにおける  $C_2$  密度の減衰。(a) 減衰曲線の圧力依存性。(b) 減衰時定数の圧力依存性。



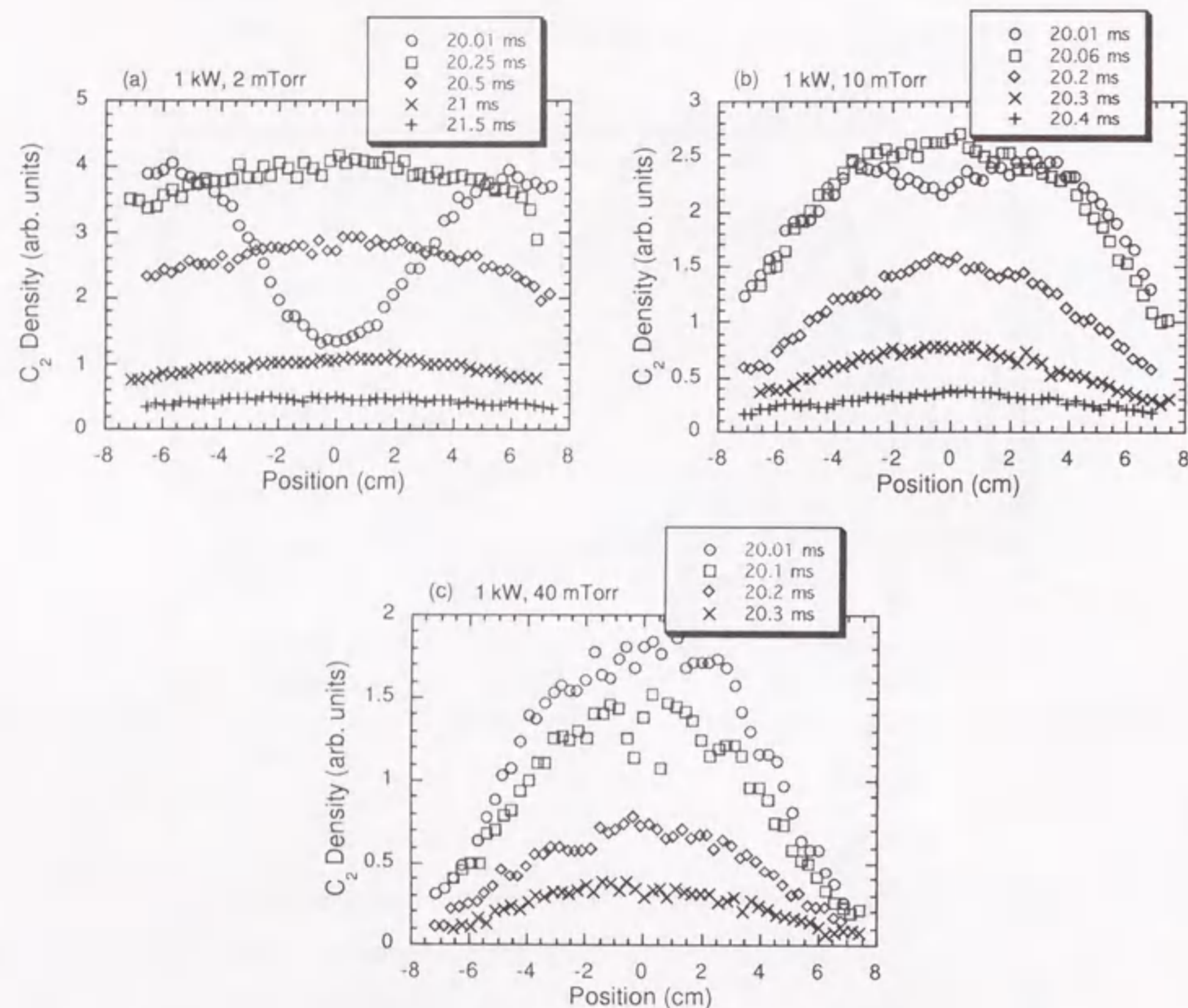


図 7.11: アフターグローの各時刻における  $C_2$  密度の空間分布。(a) 2 mTorr、(b) 10 mTorr、(c) 40 mTorr。

ある。図中の直線は図 4.9 および 4.10 と同様に、幾何学的な  $C_2$  ラジカルの拡散時間を表している。ただし拡散係数としては、第 4 章の CF の場合と同様の方法による計算値 ( $210 \text{ cm}^2 \text{ Torr/s}$ ) を用いている。また  $C_4F_8$  プラズマ中では放電中の圧力は放電前に比べてかなり低下する。そこで図 (b) の横軸については放電中の圧力を用いている。図のように圧力の増加につれて  $C_2$  密度の減衰は速くなった。高圧の領域では予想される幾何学的拡散時間より短くなっており、気相反応による消滅の可能性が考えられる。

図 7.11 にいくつかの圧力において、 $C_2$  密度の空間分布のアフターグローにおける時間変化を測定した結果を示す。2 mTorr においては、ホロー型分布が消滅した後の空間分

布は、緩やかな山形となっている。一方 10 mTorr においては、山形ではあるが 2 mTorr の場合に比べて密度勾配が大きくなっており、さらに 40 mTorr では、壁に到達する前に  $C_2$  密度は測定限界近くまで下がっている。このような空間分布の違いは、圧力の上昇にともない、気相反応の影響が増大し、壁に到達する前に気相で消滅する  $C_2$  の割合が増加することによるものと考えられる。



## 第8章 結論

### 8.1 本研究のまとめ

近年の酸化膜エッチングにおいては、回路パターンの微細化にともない、より高い異方性および選択性が要求されるパターンをより高速にエッチングすることが要求されている。本研究では、異方性および高速性の向上が期待される、低圧力・高密度プラズマ源の一つであるヘリコン波放電を用いて、フロロカーボンプラズマを生成した。そして、高感度・高分解能で空間分布の測定も可能であるという特徴を持った中性粒子測定法であるレーザー誘起蛍光法(LIF)を用いて、選択性を左右すると考えられる $CF_x$ ラジカルのうち、CFおよび $CF_2$ ラジカルについて、プラズマ中における時間的・空間的ふるまいを調べ、低圧力・高密度フロロカーボンプラズマ中における中性ラジカルの生成・消滅過程を議論した。さらに、高選択性エッチングに用いられる $C_4F_8$ プラズマ中においては、これまでほとんど報告がなされていなかった、大量に存在する $C_2$ ラジカルのふるまいについてもLIFにより調べた。

第2章では、レーザー誘起蛍光法の基本的な測定原理を述べ、CF、 $CF_2$ および $C_2$ ラジカルの測定に適用する際の、励起波長および観測波長の決定における具体的な手順について詳述した。

第3章では、CFおよび $CF_2$ のラジカル密度の絶対値較正法について詳述した。従来のレーザースカッター光との比較による較正法に代わって、より信頼性が高いと考えられる方法を採用した。すなわち、CFラジカルについては、NOガスからのLIFとの比較により、 $CF_2$ ラジカルについては紫外域の吸収分光法によりそれぞれ絶対値較正を行った。このような信頼性の高い絶対値較正法と組み合わせることによって、CFおよび $CF_2$ ラジカル測定のためのLIF測定を確立し、強力なCFおよび $CF_2$ ラジカルの診断法としてのレーザー誘起蛍光法の可能性が示された。

第4章では、 $CF_4$ プラズマ中における基本的なCFおよび $CF_2$ ラジカルのふるまいについて述べた。パルス放電においてラジカル密度のホロー型の空間分布が観測され、直前のアフターグローで壁に吸着されたラジカルが、放電中に脱離することによりホロー型分布が維持されていると考えることで、この結果を説明できることがわかった。またラジカルの絶対値は $CF_4$ からの電子衝突解離による生成と、電離による消滅とのバランスによって決まる値に近いことがわかった。さらにアフターグローにおける消滅過程を評価し、CFについては気相反応の影響が大きく、表面損失確率は0.1のオーダーであり、 $CF_2$ については、気相反応の影響は小さく、表面損失確率は約0.06であることが明らかになった。

第5章では、 $C_4F_8$ プラズマ中におけるCFおよび $CF_2$ ラジカルのふるまいについて述べ、 $CF_4$ プラズマ中における結果と比較しながら、表面過程の影響について検討を行った。 $C_4F_8$ プラズマ中ではパルス放電だけでなく連続放電においてもホロー型分布が維持されることがわかった。また測定された密度勾配から、表面生成によるラジカルの拡散フラックスを評価し、気相のラジカル密度と密接な相関関係があることが明らかになった。その結果、 $C_4F_8$ プラズマ中では、気相のCFおよび $CF_2$ ラジカルの密度はおもに表面の堆積膜からのラジカルの生成によって決まっていることを示し、 $C_xF_y$  ( $x \geq 2$ ) で表される大きなラジカルが堆積膜の前駆体になっている可能性を示した。

第6章では、 $C_4F_8$ プラズマのアフターグローにおけるラジカルのふるまい、特に $CF_2$ ラジカルの興味深いふるまいについて解析・検討した。放電停止後、CF密度の減衰に対応して $CF_2$ 密度が上昇する様子が観測され、両者の間に密接な関係があることがわかった。この結果は、気相のCFラジカルと表面の堆積膜中のFとの反応によって $CF_2$ が生成されると考えることによって、説明可能であることを示した。また、その後の $CF_2$ 密度の遅い減衰については、二次反応でよく近似されることを示し、その反応速度は過去に測定された $CF_2$ どうしの会合反応の速度定数によく一致することを明らかにした。

第7章では、 $C_4F_8$ プラズマ中の $C_2$ ラジカルのふるまいについて調べ、検討を行った。発光スペクトルおよび経時変化の測定から、 $C_2$ ラジカルの生成は、表面の堆積膜と密接な関連があることがわかった。さらに、LIFによる測定とあわせて、堆積膜へのイオン衝撃によって、膜からの $C_2$ ラジカルの生成が促進されていることが明らかになった。



## 8.2 今後の課題と展望

以上のように、本研究においては、レーザー誘起蛍光法およびラジカル密度の絶対値較正を行うことによって、これまでほとんど報告がなされていなかった、ヘリコン波放電フロロカーボンプラズマ中の中性ラジカルの時間的・空間的ふるまいを系統的に調べた。しかし、まだ検討されるべき多くの課題が残されている。

そのひとつとして、本論文でも何度か議論された、フロロカーボンプラズマ中における大きなラジカル ( $C_xF_y, x \geq 2$ ) の役割である。これまでに述べたように、表面に堆積するフロロカーボン膜は、特にカーボンリッチなプラズマ中では  $CF_x$  ラジカル密度に決定的な影響を与えることがわかった。このような、従来は測定不可能であった大きなラジカルが、最近電子付着質量分析法によって、 $CF_4$  プラズマ中でも存在することが明らかにされたことから、そのような大きなラジカルの生成、およびその堆積膜形成への寄与についてより詳細に調べる必要がある。

また、 $C_2$  ラジカルがプラズマ中のラジカルのふるまいや選択性に与える影響についてもまだよく理解されていない。これまでフロロカーボンプラズマ中の  $C_2$  ラジカルのふるまいについて詳細に調べた例は皆無であった。しかし、 $C_4F_8$  プラズマ中で大量に観測され、堆積膜の形成と密接な関連があることが明らかであり、選択性に何らかの寄与をしている可能性がある。したがって、今後はこれらの機構を解明していくことが必要である。

さらに、本研究では検討されなかった問題として、粒子の滞在時間の影響がある。本研究では、ガスの流量は比較的 low、粒子の滞在時間は秒のオーダーであった。したがって粒子の損失過程における排気の影響は無視された。しかし最近の商用エッチング装置では、大流量のガスを流し、大容量の真空ポンプで排気することにより、良好なエッチング結果が得られている。このような装置では粒子の滞在時間は ms のオーダー程度となり、ラジカルの損失過程を考える上で無視できなくなる。またプラズマ中の解離の進行の度合いについても、本研究における状況とはかなり異なると考えられる。このような状況下でラジカルがどのようにふるまい、また表面の効果がどのように影響するかについては、更なる実験・検討が必要である。

以上のような課題を解決し、プロセスプラズマ中のラジカルのふるまいを、素過程に基づいてより深く理解するためには、さまざまな気相・表面の計測手段を用いる必要がある。中でも LIF は、本研究のように絶対密度較正と組み合わせることにより、ラジカルのふるまいに関する重要な情報が得られると考えられ、今後の発展が期待される。しかし LIF は測定可能な粒子に限られているため、吸収法や質量分析法などの信頼性の確立された方法を駆使し、さまざまなラジカルのふるまいをしらべ、プラズマ中の物理・化学過程を総合的に理解することが重要である。

最近では、装置開発にかかるコストを低減し、かつ実験計測によって理解できない部分を補完するという意味において、シミュレーション研究の重要性が増してきている。最近さまざまな原料ガスからの電子衝突解離過程の断面積に関する基礎データはかなり充実してきている。しかし、シミュレーションにおいて不可欠なパラメータである、ラジカルへの電子衝突過程や、電子付着過程、イオン・中性粒子間の反応、ラジカルどうしの化学反応、さらに表面反応などに関してはまだ未知の部分が多く、これらの素過程に関するデータはまだ不足しているのが現状である。本研究では  $CF$  および  $CF_2$  ラジカルの表面損失確率や、 $CF_2$  の気相二次反応の速度定数を評価したが、シミュレーション研究では可能性のあるさまざまな反応を考慮する必要があり、数多くの反応に関する基礎的なデータのさらなる蓄積が望まれる。

今後はラジカル診断研究およびシミュレーション研究のさらなる発展により、プロセスプラズマ中のラジカル密度や分布を最適化するための手法が確立されることが期待される。



## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、ご多忙にも関わらず一貫して懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を賜り、本論文をまとめるにあたりましては有益な御助言、御議論をいただきました、名古屋大学工学部教授・門田清博士に謹んで感謝いたします。

本研究の遂行ならびに論文作成におきまして、一貫して懇切丁寧なる御指導を賜り、常に適切な御指摘、御討論をいただきました、名古屋大学工学部助手・佐々木浩一博士に心から御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、多くの有益なるご教示とご助言を賜りました、名古屋大学工学部教授・後藤俊夫博士ならびに名古屋大学工学部教授・菅井秀郎博士に厚く御礼申し上げます。

本研究全般にわたり有益な御討論をいただき、特に、CFおよびCF<sub>2</sub>ラジカルの絶対密度校正法に関する御指導ならびに資料提供等の御協力を賜りました、Joseph Fourier大学分光物理研究所・Jean-Paul Booth博士に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行には、門田研究室および旧プラズマ科学センターの先生方、大学院学生の皆様、卒業研究生の皆様の多大なご協力をいただきました。特に、矢ヶ部健太氏ならびに松居耕太郎氏には、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>プラズマ中のCFラジカルの計測およびC<sub>2</sub>ラジカルの発光分光計測に際して多大なご協力をいただきました。また林大雄氏には本研究全般にわたって常に有益な御助言、ご協力をいただきました。ここに改めてお礼申し上げます。

## 発表論文リスト（本研究関係分）

### 1. 原著論文

- (1) C. Suzuki and K. Kadota:  
Space- and time-resolved measurements of CF and CF<sub>2</sub> radicals in high density CF<sub>4</sub> plasmas by laser-induced fluorescence,  
Applied Physics Letters, Vol. 67, No. 17 (1995) pp.2569-2571. (第4章)
- (2) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:  
Loss processes of CF and CF<sub>2</sub> radicals in the afterglow of high-density CF<sub>4</sub> plasmas,  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 6B (1997) pp.L824-L826.  
(第4章)
- (3) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:  
Spatial and temporal variations of CF and CF<sub>2</sub> radical densities in high-density CF<sub>4</sub> plasmas studied by laser-induced fluorescence,  
Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 11 (1997) pp.5321-5326. (第2, 3, 4章)
- (4) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:  
Surface productions of CF and CF<sub>2</sub> radicals in high-density fluorocarbon plasmas,  
Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol. 16, No. 4 (1998) pp.2222-2226.  
(第3, 5章)
- (5) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:  
Surface kinetics of CF<sub>x</sub> radicals and fluorine atoms in the afterglow of high-density C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas,  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 37, No. 10 (1998) pp.5763-5766. (第6章)



## 2. 国際会議

(1) C. Suzuki and K. Kadota:

Measurement of CF radicals in high density CF<sub>4</sub> plasma by laser-induced fluorescence,

Proceedings of the 2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology (25-27 September 1994, Daejeon) pp.441-444. (第4章)

(2) C. Suzuki, J. Matsushita, K. Sasaki and K. Kadota:

Laser-induced fluorescence measurements of CF<sub>x</sub> radicals in CF<sub>4</sub> helicon plasmas, Proceedings of the 7th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics (5-8 December 1995, Fukuoka) pp.335-338. (第4章)

(3) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:

Measurements of CF<sub>x</sub> radicals in fluorocarbon helicon plasmas by laser-induced fluorescence,

Proceedings of the 3rd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology (15-17 July 1996, Tokyo) pp.191-195. (第5, 6章)

(4) C. Suzuki, Y. Kawai, K. Sasaki and K. Kadota:

Effect of surface conditions on radical behavior in high-density C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas,

Proceedings of the 3rd International Conference on Reactive Plasmas (21-24 January 1997, Nara) pp.437-438. (第6章)

(5) C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota:

Diagnostics of diatomic carbon in high-density C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas,

Abstracts of the 50th Annual Gaseous Electronics Conference (6-9 October 1997, Madison) p.1742. (第7章)

## 付録A 非飽和の場合のLIFに関する レート方程式の解

式(2.8)~(2.10)を再掲する。

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\rho n_1 - B_{21}\rho n_2 - (A_{21} + A'_{23})n_2 \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dn'_3}{dt} = A'_{23}n_2 \quad (\text{A.2})$$

$$n = n_1 + n_2 + n'_3 \quad (\text{A.3})$$

式(A.3)より、 $n_1 = n - n_2 - n'_3$ 。これを式(A.1)の $n_1$ に代入した後、両辺を時間微分し、式(A.2)を用いて $n'_3$ を消去すると、

$$\frac{d^2n_2}{dt^2} + (B_{12}\rho + B_{21}\rho + A_{21} + A'_{23})\frac{dn_2}{dt} + B_{12}\rho A'_{23}n_2 = 0 \quad (\text{A.4})$$

となり、 $n_2$ のみに関する2階の線形微分方程式となるので、解析的に解くことができる。

式(2.4)および(2.5)を用いて、 $B_{12}$ および $B_{21}$ を $A_{21}$ で表すと、

$$\frac{d^2n_2}{dt^2} + \left( \frac{g_1 + g_2}{g_1} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21}\rho + A_{21} + A'_{23} \right) \frac{dn_2}{dt} + \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21} A'_{23} \rho n_2 = 0 \quad (\text{A.5})$$

となる。ここで $\lambda$ はLIFの励起波長である。 $A_{21}$ および $A'_{23}$ が知られば、この方程式を初期条件

$$n_2(0) = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\left( \frac{dn_2}{dt} \right)_{t=0} = B_{12}\rho n = \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21}\rho n \quad (\text{A.7})$$

のもとで解くことにより、レーザー照射中の $n_2$ の時間変化を求めることができる。式(A.5)の解は、特性方程式

$$p^2 + \left( \frac{g_1 + g_2}{g_1} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21}\rho + A_{21} + A'_{23} \right) p + \frac{g_2}{g_1} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21} A'_{23} \rho = 0 \quad (\text{A.8})$$



表 A.1: CF および NO の A 係数、(0,0) バンドの Franck-Condon 係数および線遷移強度 ( $J'=2.5$ )。

	$A'_{23}$ ( $s^{-1}$ )	Franck-Condon 係数	線遷移強度 ( $J'=2.5$ )	$A_{21}$ ( $J'=2.5$ ) ( $s^{-1}$ )
CF	$2.1 \times 10^7$	0.11	0.49	$1.8 \times 10^5$
NO	$4.2 \times 10^6$	0.17	0.49	$5.8 \times 10^4$

の二つの解  $p_1, p_2$  を用いて、

$$n_2(t) = C_1 e^{p_1 t} + C_2 e^{p_2 t} \quad (\text{A.9})$$

で与えられる。定数  $C_1$  および  $C_2$  は初期条件から定まる。LIF 信号強度は  $n_2 A'_{23}$  であるから、 $n_2(t)$  が LIF 信号強度の時間変化に等しい。

$A'_{23}$  は LIF 信号の減衰時間から実験的に求めることができる。 $A_{21}$  は、

$$A_{21} = A'_{23} f_F \frac{S_J}{g_2} \quad (\text{A.10})$$

の関係を用いて  $A'_{23}$  から求めることができる。ここで  $f_F$  および  $S_J$  はそれぞれ励起する遷移の Franck-Condon 係数および線遷移強度である。Franck-Condon 係数については文献 [90] を参照した。また CF および NO の  $A^2\Pi-X^2\Sigma$  遷移に対する線遷移強度の表式は、文献 [91] に与えられている。これらの値について表 A.1 にまとめた。これらの値を式 (A.9) に用いることにより、CF と NO のピークの密度の比を算出し、飽和度の比  $S_{CF}/S_{NO}$  を理論的に求めることができる。

## 参考文献

- [1] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Diagnostics and Materials Processing* (Wiley Interscience, New York, 1994).
- [2] 真壁利明: 応用物理 **64** (1995) 547.
- [3] 板谷良平: 応用物理 **64** (1995) 526.
- [4] 徳山巍: 半導体ドライエッチング技術 (産業図書, 1992).
- [5] J. W. Coburn and H. F. Winters: J. Appl. Phys. **50** (1979) 3189.
- [6] K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **16** (1977) 1979.
- [7] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender and O. Joubert: J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 333.
- [8] S. Samukawa: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **32** (1993) 6080.
- [9] J. H. Keller: Plasma Phys. Control. Fusion **39** (1997) A437.
- [10] T. Fukasawa, K. Kubota, H. Shindo and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **33** (1994) 7042.
- [11] A. J. Perry, D. Vender and W. Boswell: J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 310.
- [12] T. Tsukada, H. Nogami, Y. Nakagawa and E. Wani: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **33** (1994) 4433.



- [13] 河合良信: 応用物理 **66** (1997) 584.
- [14] S. Samukawa, Y. Nakagawa, T. Tsukada, H. Ueyama and K. Shinohara: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **34** (1995) 6805.
- [15] 寒川誠二: 応用物理 **66** (1997) 550.
- [16] Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **32** (1993) L690.
- [17] C. Suzuki and K. Kadota: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2569.
- [18] K. Miyata, M. Hori and T. Goto: J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 2083.
- [19] A. D. Tserepi, J. Derouard, J. P. Booth and N. Sadeghi: J. Appl. Phys. **81** (1997) 2124.
- [20] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 2222.
- [21] 金子尚史: 応用物理 **66** (1997) 1181.
- [22] 武石俊作、工藤寛、篠原理華、山田雅雄: 応用物理 **65** (1996) 1153.
- [23] Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **32** (1993) L353.
- [24] A. Tserepi, W. Schwarzenbach, J. Derouard and N. Sadeghi: J. Vac. Sci. Technol. A **15** (1997) 3120.
- [25] K. Kubota, H. Matsumoto, H. Shindo, S. Shingubara and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **34** (1995) 2119.
- [26] E. Stoffels, W. W. Stoffels and K. Tachibana: Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 116.
- [27] W. W. Stoffels, E. Stoffels and K. Tachibana: J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 87.
- [28] W. T. Conner and H. H. Sawin: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 557.

- [29] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico and R. d'Ettole: J. Appl. Phys. **54** (1983) 1284.
- [30] J. S. Jenq, J. Ding, J. W. Taylor and N. Hershkowitz: Plasma Sources Sci. Technol. **3** (1994) 154.
- [31] J. W. Coburn and M. Chen: J. Appl. Phys. **51** (1980) 3134.
- [32] Y. Kawai, K. Sasaki and K. Kadota: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **36** (1997) L1261.
- [33] J. A. O'Neill and J. Singh: J. Appl. Phys. **76** (1994) 5967.
- [34] J. P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly and N. Sadeghi: Plasma Sources Sci. Technol. **7** (1998) 423.
- [35] K. Sasaki, Y. Kawai and K. Kadota: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1375.
- [36] M. Magane, N. Itabashi, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **29** (1990) L829.
- [37] K. Miyata, M. Hori and T. Goto: J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 2343.
- [38] M. Haverlag, E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen and F. J. de Hoog: J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 3102.
- [39] P. J. Hargis, Jr. and M. J. Kushner: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 779.
- [40] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu and O. Okada: J. Vac. Sci. Technol. A **4** (1986) 1791.
- [41] J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry and M. J. Toogood: J. Appl. Phys. **66** (1989) 5251.
- [42] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: J. Appl. Phys. **82** (1997) 5321.
- [43] S. Samukawa and S. Furuoya: Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2044.



- [44] Y. Horiike, K. Kubota, H. Shindo and T. Fukasawa: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 801.
- [45] H. Sugai, K. Nakamura, Y. Hikosaka and M. Nakamura: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 887.
- [46] J. W. Thoman, Jr., K. Suzuki, S. H. Kable and J. I. Steinfeld: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2775.
- [47] Y. Matsumi, S. Toyoda, T. Hayashi, M. Miyamura, H. Yoshikawa and S. Komiya: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4102.
- [48] J. P. Booth, G. Hancock and N. D. Perry: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 318.
- [49] S. G. Hansen, G. Luckman and S. D. Colson: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1588.
- [50] M. Kitamura, H. Akiya and T. Urisu: *J. Vac. Sci. Technol. B* **7** (1989) 14.
- [51] S. G. Hansen, G. Luckman, G. C. Nieman and S. D. Colson: *J. Vac. Sci. Technol. B* **8** (1990) 128.
- [52] L.-M. Buchmann, F. Heinrich, P. Hoffmann and J. Janes: *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3635.
- [53] S. G. Hansen, G. Luckman, G. C. Nieman and S. D. Colson: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 2013.
- [54] F. Heinrich and P. Hoffmann: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 1683.
- [55] L. D. B. Kiss, J.-P. Nicolai, W. T. Conner and H. H. Sawin: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 3186.
- [56] 加茂俊洋: 平成5年度修士学位論文(名古屋大学大学院工学研究科).
- [57] 石川貴英: 平成9年度修士学位論文(名古屋大学大学院工学研究科).

- [58] 高田昇治、林大雄、佐々木浩一、門田清: *プラズマ・核融合学会誌* **74** (1998) 758.
- [59] M. Haverlag, E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen and F. J. de Hoog: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 380.
- [60] T. L. Porter, D. E. Mann and N. Acquista: *J. Mol. Spectrosc.* **16** (1965) 228.
- [61] D. S. King, P. K. Schenck and J. C. Stephenson: *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979) 1.
- [62] E. A. Ballik and D. A. Ramsay: *Astrophys. J.* **137** (1963) 84.
- [63] H. Reisler, M. S. Mangir and C. Wittig: *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2280.
- [64] C. Amiot and J. Verges: *Astrophys. J.* **263** (1982) 993.
- [65] C. Amiot and J. Verges: *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **51** (1983) 257.
- [66] 門田清: *プラズマ・核融合学会第3回専門講習会テキスト* (1990) p. 110.
- [67] 山本学、村山精一: *プラズマの分光計測*、日本分光学会測定法シリーズ29、学会出版センター(1995) p. 179.
- [68] H. R. Griem and R. H. Lovberg: *Methods of Experimental Physics, Vol. 9, Plasma Physics Part A* (Academic Press, New York, 1970) p. 111.
- [69] G. Cunge, J. P. Booth and J. Derouard: *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 645.
- [70] S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi and D. S. Sethi: *J. Photochem.* **38** (1997) 1.
- [71] K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV* (Van Nostrand, New York, 1978).
- [72] 鈴木千尋: 平成7年度修士学位論文(名古屋大学大学院工学研究科).
- [73] R. A. Bonham: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **33** (1994) 4157.
- [74] H. Sugai, H. Toyoda, T. Nakano and M. Goto: *Contrib. Plasma Phys.* **35** (1995) 415.



- [75] P. J. Chantry: *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 1141.
- [76] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood: *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 1977) Chap. 11.
- [77] K. Horikoshi, M. Murakami, S. Mashino, M. Goto and T. Arai: Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. Plasma Science & Technology (Tokyo, Japan, 1996) p. 201.
- [78] I. C. Plumb and K. R. Ryan: *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** (1986) 205.
- [79] T. Arai, M. Goto, Y. Asoh, D. Takayama and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **32** (1993) L1469.
- [80] J. A. O'Neill and J. Singh: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 497.
- [81] Y. Hikosaka and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **32** (1993) 3043.
- [82] K. Sasaki, K. Ura, K. Suzuki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **36** (1997) 1282.
- [83] C. Suzuki, K. Sasaki and K. Kadota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **36** (1997) 824.
- [84] H. Toyoda, M. Iio and H. Sugai: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **36** (1997) 3730.
- [85] J. P. Booth: Proc. 20th Symposium on Dry Process (Tokyo, Japan, 1998) p. 35.
- [86] S. Hayashi, H. Nakagawa, M. Yamanaka and M. Kubota: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **36** (1997) 4875.
- [87] J. Van Hoeymissen, I. De Boelpaep, W. Uten and J. Peeters: *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3725.
- [88] F. B. Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman and T. P. Murrells: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 3305.
- [89] K. Guinn, K. Tokashiki, S. C. McNevin and M. Cerullo: *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1137.

- [90] S. N. Suchard: *Spectroscopic Data* Vol. 1 (Plenum, New York).

- [91] L. T. Earls: *Phys. Rev.* **48** (1935) 423.



