

電子衝突による反応性ガスの  
中性解離断面積の測定

名古屋大学図書	
和	1144581

中野 莊

報告番号 甲第 2733 号

# 目次

## 第 1 章 序 論

1. 1	プラズマ内の素過程と衝突断面積	… 1
1. 2	衝突断面積の測定	… 4
1. 3	断面積データの必要性	… 10
1. 4	本研究の目的および意義	… 13
1. 5	本論文の構成	… 14
	参考文献	… 15

## 第 2 章 しきい値イオン化 による断面積測定法

2. 1	しきい値イオン化質量分析法による中性ラジカルの検出	… 18
2. 2	二電子ビーム装置による断面積測定	… 20
2. 3	実験装置	… 22
2. 3. 1	実験装置の構成	… 22
2. 3. 2	二電子ビーム装置	… 24
2. 3. 3	四重極質量分析計	… 26
2. 3. 4	QMS出力データの処理方法	… 30
2. 4	衝突断面積の評価	… 33
2. 4. 1	衝突断面積の相対値	… 33
2. 4. 2	窒素による絶対値較正	… 34
2. 4. 3	解離室内のラジカルの損失	… 39

2. 4. 4	QMSの質量依存性	… 4 4
2. 4. 5	電子ビームエネルギーの較正	… 4 7
	参考文献	… 5 0

### 第 3 章 C H 4 の中性ラジカルへの解離

3. 1	はじめに	… 5 1
3. 2	しきい値イオン化特性	… 5 3
3. 3	圧力, 電流依存性	… 5 7
3. 4	断面積のエネルギー依存性	… 6 0
3. 5	絶対値の較正	… 6 3
3. 5. 1	ラジカルの表面損失係数の測定	… 6 3
3. 5. 2	解離断面積の絶対値	… 6 5
3. 6	考察	… 7 0
3. 6. 1	しきい値の従来データとの比較	… 7 0
3. 6. 2	全解離断面積に関する考察	… 7 3
3. 7	まとめ	… 7 5
	参考文献	… 7 8

### 第 4 章 C F 4 の中性ラジカルへの解離

4. 1	はじめに	… 8 0
4. 2	しきい値イオン化特性	… 8 3
4. 3	圧力, 電流依存性	… 8 7

4. 4	中性ラジカルへの解離の断面積のエネルギー依存性	… 87
4. 5	解離断面積の絶対値	… 90
4. 5. 1	ラジカルの表面損失係数の測定	… 90
4. 5. 2	解離イオン化の断面積の測定	… 93
4. 5. 3	中性解離の断面積の絶対値	… 95
4. 6	考察	… 99
4. 6. 1	しきい値エネルギー	… 99
4. 6. 2	中性ラジカルへの解離断面積	… 102
4. 7	まとめ	… 105
	参考文献	… 107

## 第5章 SiF<sub>4</sub>の中性ラジカルへの解離

5. 1	はじめに	… 108
5. 2	しきい値イオン化特性	… 109
5. 3	圧力、電流依存性	… 111
5. 4	中性ラジカルへの解離の断面積のエネルギー依存性	… 116
5. 5	解離断面積の絶対値	… 116
5. 5. 1	ラジカルの表面損失係数の測定	… 116
5. 5. 2	解離イオン化の断面積の測定	… 119
5. 5. 3	中性解離の断面積の絶対値	… 123
5. 6	考察	… 126
5. 7	まとめ	… 130
	参考文献	… 132

## 第 6 章 総 括

6. 1 本研究のまとめ	… 133
6. 2 今後の課題	… 134
謝 辞	… 136
研究業績	… 137

# 第 1 章 序 論

## 1. 1 プラズマ内の素過程と衝突断面積

近年、反応性の多原子分子を原料ガスとする反応性プラズマが、薄膜電子デバイスなどの製造工程に広く用いられている。このプラズマ中には高エネルギー電子が存在し、反応性ガスを衝突分解する一次反応を起こし、何種類もの化学活性種（ラジカル）が生成される。さらにラジカルが二次反応を起こして、プラズマ内には多様な粒子種が生まれ、相互に複雑な衝突過程を繰り返している。

反応性プラズマは弱電離状態にあり、電子と中性粒子間の衝突（一次反応）が主役を演ずる。衝突の際の相対速度が小さいときは、衝突前後の全運動エネルギーが保存される弾性衝突が起こる。しかし、相対速度が大きくなってくると、運動エネルギーが中性粒子（原子や分子）の内部エネルギー状態を基底準位から励起準位に持ち上げるのに使われるようになり、電子励起や振動励起の衝突が起こる。更に相対速度が大きくなると、分子の解離や電離が起こる。励起、解離、電離を伴う場合には、衝突前後で粒子の全運動エネルギーは保存されず、非弾性衝突と呼ばれている。

電子と原子・分子間の非弾性衝突の種類と断面積などの例を表1.1に示す。これら各種の衝突の断面積は、粒子の種類とそのエネルギーによって10桁くらい異なる広い領域に分布している。

気相中の粒子間衝突の起こりやすさ、衝突確率は2粒子の相対速度に関係し、幾何的断面積に対応した衝突断面積の概念で表される。図1.1に示すように、これを剛体球モデルを用いて古典的に考える。単位体積中に半径  $r_2$  の標的が1個存在するとき、半径  $r_1$  の入射粒子が衝突する確率は右端に示した射影からわかるように、 $\pi (r_1+r_2)^2 (\text{cm}^2)$  である。このとき、 $\sigma = \pi (r_1+r_2)^2$  を全衝突断面積と呼ぶ。衝突パラメータ  $b$  の半径が  $b \sim b+db$  の円に挟まれた部分 ( $2\pi bdb$ ) で入

表1.1 電子と原子・分子の衝突

- (1) イオン化衝突:  $e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$      $\sigma_{\text{MAX}} \sim 3 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  (100eV)
- (2) 励起衝突と弛緩:  $e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu$   
 $\sigma_{\text{MAX}} \sim 2 \times 10^{-17} \text{cm}^2$  (20eV)
- (3) 再結合衝突;
- ① 3体再結合衝突:  $\text{He}^+ + \text{He} + e \rightarrow \text{He} + \text{He}$   
 $\alpha \sim 10^{-11} \text{pcm}^3/\text{sec}$  [p:Torr]
- ② 2段階再結合衝突:  $e + \text{H} \rightarrow \text{H}^-$ ,  $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}$      $\alpha \sim 10^{-7} \text{cm}^3/\text{sec}$
- ③ 放射再結合衝突:  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H} + h\nu$      $\alpha \sim 10^{-12} \text{cm}^3/\text{sec}$
- ④ 解離再結合衝突:  $e + \text{Xe}_2^+ \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe}$      $\alpha \sim 10^{-6} \text{cm}^3/\text{sec}$
- (4) 解離衝突;
- ① 解離衝突:  $e + \text{O}_2 \rightarrow e + \text{O} + \text{O}$      $\sigma_{\text{MAX}} \sim 10^{-16} \text{cm}^2$  (40eV)
- ② 解離イオン化衝突:  $e + \text{CF}_4 \rightarrow 2e + \text{CF}_3^+ + \text{F}$
- ③ 解離再結合衝突: (3) ④と同じ
- (5) 電子付着衝突:  $e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_6^- + e$      $\sigma_{\text{MAX}} \sim 10^{-15} \text{cm}^2$  (0eV)

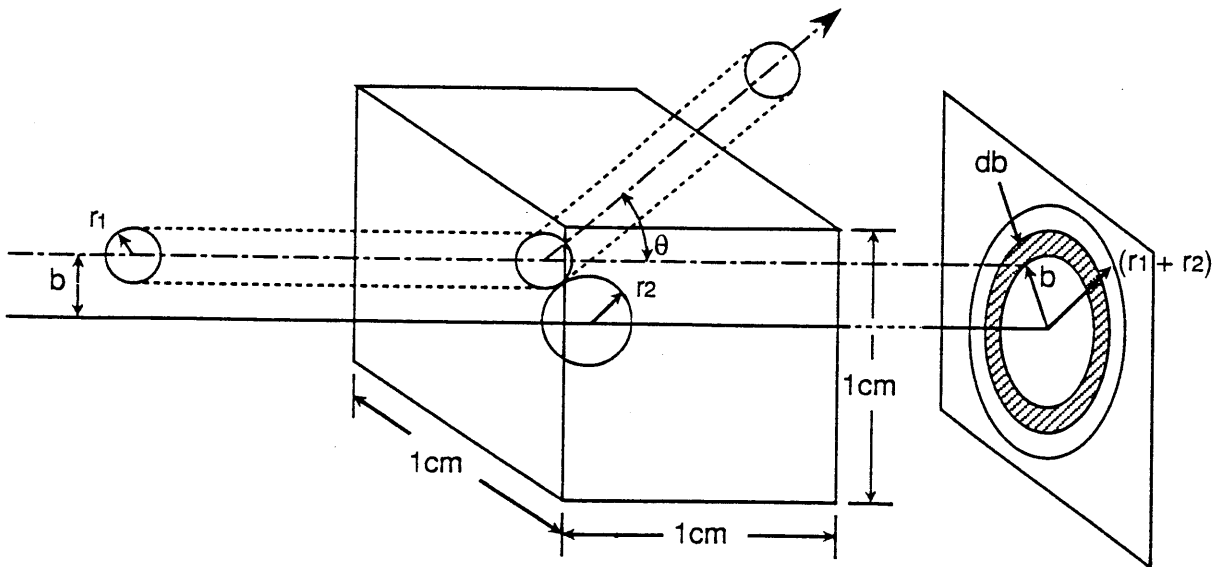


図1.1 剛体球の衝突と微分断面積の概念



射する粒子は、散乱角が  $\theta \sim \theta + d\theta$  の間に入る。従って、 $\theta$  方向の単位立体角あたりに散乱されてくる割合は

$$q(\theta) = 2\pi bdb / (2\pi \sin\theta d\theta) \quad (1.1)$$

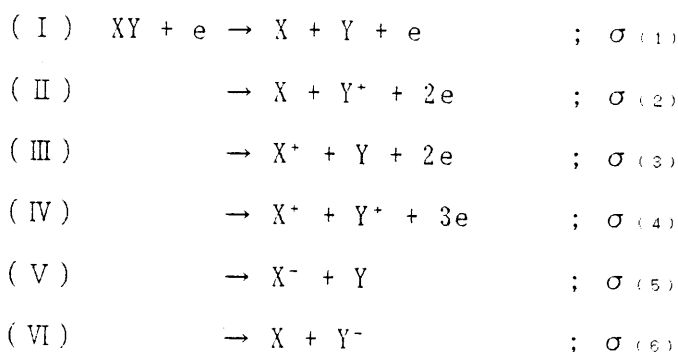
となる。ここで  $q(\theta)$  を微分断面積という。一般的に、量子論による断面積は入射エネルギーに依存するので、これを  $q(\varepsilon, \theta)$  と表しておく。

前述のように、原子分子に対する電子の衝突過程には、弾性衝突、励起、解離、電離、などが考えられる。特定の型の衝突を添字  $a$  であらわすと、 $a$  という衝突を起こして  $\theta$  方向の立体角  $d\Omega (=2\pi \sin\theta d\theta)$  へ散乱される衝突の断面積は  $q_a(\varepsilon, \theta)d\Omega$  であるから、立体角で積分した特定の型の衝突の断面積（部分断面積）は

$$\sigma_a = \int q_a(\varepsilon, \theta) d\Omega \quad (1.2)$$

となり、全断面積は  $\sigma = \sum \sigma_a$  で与えられる。

ここで、本研究のテーマである解離断面積を定義しよう。一般に、原子またはラジカル  $X$  と  $Y$  が結合した形の多原子分子  $XY$  に電子が衝突した場合、次のような解離過程が考えられる。

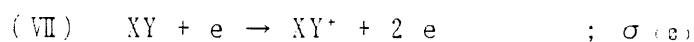


衝突の結果、2つの中性ラジカルに分かれる (I) の反応を中性解離、解離

フラグメントの少なくとも一方が正イオンである (II) ~ (IV) の反応を解離イオン化、電子が付着して負イオンを生じる (V)、(VI) を解離付着と呼ぶ。そして 反応 (I) ~ (VI) の断面積をそれぞれ  $\sigma_{(1)} - \sigma_{(6)}$  で表すことにする。なお、"中性解離" という言葉は、解離フラグメントが両方とも中性ラジカルである反応 (I) を意味するが、広義では解離フラグメントの少なくとも一方が中性ラジカルである場合に用いられ、反応 (II)、(III)、(V)、(VI) も含んでいる。

解離断面積を測定する場合、特定のフラグメント  $X^+$ 、 $X$  などを検出し、その反応生成率を計測することになる。そこで例えば、イオン性ラジカル  $X^+$  が生成される確率、すなわち 部分電離断面積 を定義しておくが便利である。これを  $\sigma_{ix}$  と表せば、 $\sigma_{ix} = \sigma_{(3)} + \sigma_{(4)}$  となる。同様に、中性ラジカル  $X$  を生じる確率、部分中性解離断面積 を  $\sigma_{nx}$  と表せば、 $\sigma_{nx} = \sigma_{(1)} + \sigma_{(2)} + \sigma_{(6)}$  となる。

一方、分子イオン  $XY^+$  の発生過程



も考慮して、全電離断面積  $\sigma_{it}$  は

$$\sigma_{it} = \sigma_{(8)} + \sigma_{(2)} + \sigma_{(3)} + \sigma_{(4)}$$

となる。また、全解離断面積 は

$$\sigma_{dt} = \sum \sigma_{(j)}$$

となる。

## 1. 2 衝突断面積の測定

電子衝突の断面積を実験的に調べる方法として、これまで次の 4 種類の方法

- (1) 電子ビーム法
- (2) 電子スウォーム法

(3) 圧力変化法

(4) 質量分析法

が用いられてきた。

(1)の電子ビーム法では、基本的に単色（単一エネルギー）の電子ビームを低圧の標的ガスに照射し、単一衝突（2回以上の衝突の確率が無視できる）条件の下で実験を行う。標的分子との衝突による電子の散乱角やエネルギー損失を測定して、弾性衝突や励起衝突の断面積を求める。この方法は、電子ビームエネルギーの関数として衝突断面積の形状を決める上では有利であるが、絶対値を決めるための較正方法が難しく、大きな誤差を含むことがある。また、電子のみを測定するので、多原子分子の衝突解離の場合、反応生成種を同定できないのが欠点である。

(2)の電子スウォーム法では、光電陰極などから放射された電子を、比較的高圧力のガス中で、外部から印加した一様な電界によってドリフトさせる。この実験条件では、電子は多数回衝突を繰り返しながら電界とガス密度の比（換算電界  $E/N$ ）で規定される平衡な速度分布に達していると考えられる。このため、電子スウォーム法で測定される量は、断面積  $\sigma_a$  を電子の速度分布関数  $f(v)$  またはエネルギー分布関数  $f(\varepsilon)$  で平均した速度定数

$$k_a = \int \sigma_a(\varepsilon) (2\varepsilon/m)^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.3)$$

の形であり、例えば、励起速度定数、電離速度定数などが測定できる。これらの速度定数と、ボルツマン解析から得られる分布関数を用いて断面積  $\sigma_a$  を推定することができる。しかし、間接的な方法であるため、任意性が多くなることが難点である。一方、この実験では電子の移動度や拡散定数などのスウォームパラメータも測定できる。

(3)の圧力変化法はWinters<sup>1-3)</sup>によって開発された手法で、完全に閉じた真空容器内に一定の圧力の標的ガスを封入した後、電子照射を行い、解離による

ガス圧の減少率を測定して全解離断面積を求める方法である。この場合、強いゲッター作用をもつチタン薄膜を真空蒸着し、解離によって発生した中性ラジカル種、イオン種をこれに吸着させている。この方法は、全解離断面積を求めるには有利であるが、部分解離断面積を求めることは不可能である。また、全てのラジカルの表面付着係数を1と仮定しているが実証されていないこと、および、解離種の吸着によってゲッターの特性が変化する可能性もあること等が測定誤差の原因となる。

(4)の質量分析法は、解離によって発生したイオン種を質量電荷比 ( $m/e$ ) の違いにより検出し、その出力の大きさから断面積を測定するもので、用いられる分析器の種類によって種々の方法がある。Freundら<sup>4-7)</sup>が行った各イオンの運動エネルギーの違いによって質量分析するエネルギーアナライザーを使用する方法、Bonhamら<sup>8-10)</sup>が行った測定しようとするイオンをTOFチューブを通過させ検出器への到達時間の差から質量分析する方法、Perrinら<sup>11)</sup>が行った四重極質量分析計とマルチポールリアクタを組み合わせ、プラズマをON、OFFしてプラズマON時の密度の低下から測定する方法などがある。これらの方法は、質量数が整数倍の別の多荷イオンとの区別ができない欠点があるが、多種類の粒子が存在するプラズマの定性的研究には適している。

以上、種々の断面積測定法があるが、広いエネルギー領域にわたって一つの方法で断面積を測定することは難しく、相補的に実験を行う必要がある。

次に、これまでの電子衝突断面積の測定の歴史について述べる。原子・分子衝突の研究は1930年代に量子力学の研究とともに始まり、その後、宇宙科学や放射線の利用が盛んになるとともに一段と発達した。しかしながら、地球上に自然に存在する、あるいは人工的に合成された気体分子の中で、調査研究され衝突断面積セットとして供給されている気体の数は40に満たないのが現状である。これらは電子スウォーム法で求めたもので、表1.2では反応性プラズマに用いられる気体の内でデータベースがある程度存在するもの及び表1.3ではデータの蓄積が急務となっている気体分子をそれぞれ表にまとめた<sup>12)</sup>。この中でも特にSiF<sub>4</sub>ガスはエッチングのメカニズムの解明には重要である。

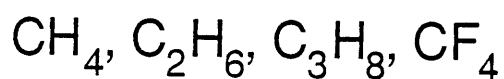
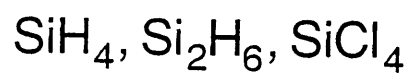


表1.2 データベースのある程度存在する  
反応性ガス

---

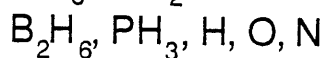
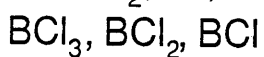
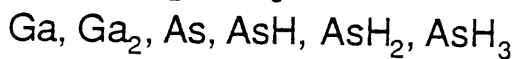
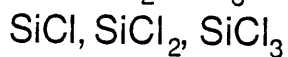
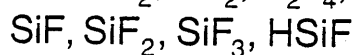
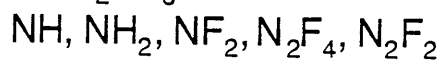
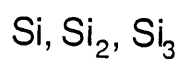
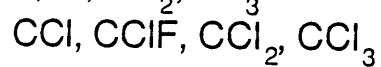
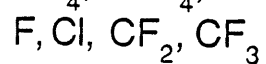
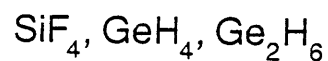


表1.3 衝突断面積などデータベースの収集  
が急務とされる反応性ガス

イオン化やイオン化を伴う解離（解離イオン化）過程では、生成物がイオンであり、質量分析法などによって検出が容易であるため、これまで比較的多くの断面積についての報告例がある。その1つは、Chathamら<sup>13)</sup>によるもので電子ビームエネルギーをしきい値から 300eVまで変化させて、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ について測定している。また、Märkら<sup>14)</sup>は高分解能で二重収束レンズを備えたQMSを使って  $\text{CF}_4$ の電子衝突解離によって生じたイオン種を検出した。測定はしきい値から 180eVのエネルギー範囲で部分解離イオン化断面積及び全解離イオン化断面積のエネルギー依存性を求めている。また、Bonhamら<sup>8-10)</sup>もTOF (time-of-flight) 質量分析法を用いて Märkらと同様  $\text{CF}_4$ から各種イオンに解離する断面積をしきい値から 500eVのエネルギー範囲で測定している。その他、Pollら<sup>15)</sup>も  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $1\text{-C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ について解離イオン化断面積をしきい値から 125eVのエネルギー範囲で測定している。また、Rappら<sup>16)</sup>は電子ビーム照射によってできた全てのイオン電流を測定し、 $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{He}$ など多くのガスの全解離断面積をしきい値から 1000eVのエネルギー領域で測定している。更に、西村ら<sup>17)</sup>も同様の方法で  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ の全電離断面積を円筒形の真空容器を用いて測定している。

一方、中性ラジカルのイオン化断面積については、主に Freundら<sup>4-7)</sup>が中心となって測定している。この方法は初めに測定しようとするガスをイオン化しておき、1KeVのエネルギーで加速してイオンビームを作る。このビームを電荷交換室を通過させて一旦中性ラジカルビームとし、電子ビームを交差させてラジカルをイオン化し、エネルギーアナライザーを通過させる。すなわち、エネルギーの違いから、測定しようとするラジカルだけのイオン電流を検出し、断面積を求めるものである。この方法によって、メタンについては同位元素を用いて  $\text{CD}_2$ から  $\text{CD}^+$ ,  $\text{CD}_2^+$ 及び  $\text{CD}_3$ から  $\text{CD}_2^+$ ,  $\text{CD}_3^+$ 、フロンについては  $\text{CF}_3$ から  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ のイオン化及び解離イオン化の断面積をしきい値から 200eVのエネルギーについて測定している。また、 $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ のラジカルについてもメタン、フロンと同様、同一のエネルギー範囲でイオン化及び解離イオン化の断面積の測定結果がある。

これに対して、中性解離の断面積は電荷を持たない中性フラグメントの検出が困難なことから、次に述べるようなラジカル発光種からの遷移に対する発光断面積や非発光種の生成断面積などの2、3の測定例を除くと、ほとんどデータがない。

発光断面積については、OES（発光分析）によってMohlmanら<sup>19,19)</sup>がH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>の電子衝突による水素バルマー系列（H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$ ）及びCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などの電子衝突解離によって生じたラジカル発光種H $\alpha$ , CH（A<sup>2</sup> $\Delta$   $\rightarrow$  X<sup>2</sup> $\Pi$ ）などについて測定している。また、Perrinら<sup>20,21)</sup>もSiH<sub>4</sub>, SiD<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, GeH<sub>4</sub>などのプラズマプロセッシング用分子に関して測定している。この結果SiH<sub>4</sub>についてはSiH<sub>4</sub>の電子衝突解離によって生成されたフラグメントSiH及びSiラジカルの発光断面積のエネルギー依存性が0~100eVの電子エネルギー領域に関して明かとなった。更に、後藤ら<sup>22-25)</sup>もSiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>などの解離について励起関数及びHe線を基準線とした発光断面積の絶対値をさらに詳細に測定している。測定法は、まずターゲットガスに電子ビームを衝突させ、ラジカル発光種を作る。そして衝突領域から放射された光をモノクロメータと光電子計数システムからなる検出系を用いて観測しパルスカウントしてコンピュータに蓄積する。この場合は雑音を除去するため電子ビームをON, OFFし、その計数差を算出するという方法を用いている。この結果、Perrinらと同様に入射電子エネルギー0~100eVについてSiH<sub>4</sub>の電子衝突解離によって生成されたSiH, Siラジカル発光種からの遷移に対する発光断面積及びしきい値エネルギーを精度良く測定している。

次に、非発光種の生成断面積については、最初の測定は1966年にWinters<sup>1)</sup>がN<sub>2</sub>の解離について、しきい値から300eVのエネルギー範囲で圧力変化法を用いて発表している。ついで、1975年にCH<sub>3</sub>に関して<sup>2)</sup>、1982年にCF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>に関して<sup>3)</sup>発表している。また、1982年にPerrinら<sup>11)</sup>は、しきい値から110eVのエネルギー範囲で、四重極質量分析計とマルチポールリアクタを組み合わせて、シラン（SiH<sub>4</sub>）、ジシラン（Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）について測定している。その方法はプラズマをON, OFFし、プラズマON時のプラズマ密度の低下を四重極質量分

析計で測定したイオン電流から検出し、ガスの流量バランスの式を使ってプラズマ解離周波数を計算し断面積を求めている。これらはいずれも全解離断面積の測定結果である。また、最近 Cosby<sup>26)</sup>は窒素 ( $N_2$ ) の解離過程を測定し、中性の N原子ができる部分解離断面積を求めている。この方法は、Freundの方法と良く似ているが、初めに  $N_2^+$ ビームを発生させ電荷交換セルを通過させて中性の  $N_2$ ビームを作る。これに電子ビームを交差せて、 $N_2$ を解離し、 $N^+$ を偏向板で除いて中性の N原子だけを検出する方法である。

一般に、分子の解離では色々なフラグメントが生成されるが、個々の解離生成物についての個別の部分解離断面積を測定するためには、生成物を同定、定量する必要がある。しかし、電子ビーム実験のような低ガス密度の条件下では、生成物の密度も少なく、測定は一般に困難である。これまでの数少ない報告例の一つである  $CH_4$  の場合では、生成物の検出に質量分析法が用いられている。これは Melton<sup>27)</sup> によって測定されたもので、親分子の解離とフラグメントのイオン化に、二つの独立した電子銃を用い、二電子ビーム法によって生成物の質量分析を行っている。解離用の入射電子エネルギーが 100eV の場合に限定して、発生する種々のフラグメントの生成比率を求めている。

### 1. 3 断面積データの必要性

最近の半導体技術の進歩は著しく、アモルファスシリコン太陽電池や液晶パネルに代表される大面積薄膜堆積技術や、これとは対照的に U L S I に代表されるシリコン基板上への数百万以上の記憶素子や論理回路を集積する微細加工技術が夢から現実のものへとなりつつある。また、ダイヤモンド薄膜などの新素材の開発もプラズマを利用して進められている。このような気体放電プラズマから発展した技術はプラズマプロセッシングと総称されている。薄膜電子材料に求められる性能はますます高度化し、それにつれて反応性プラズマの精密な制御が求められてきている。しかし、プラズマ内の反応過程は非常に複雑であ



り、プラズマの振舞いは良く理解されていない。従って、確固とした指針もないままに、プラズマ生成条件を変えながら手探りで制御を行っているのが現状である。これまでの経験から、プロセスに関係する多くの活性種のうち、中性ラジカル種が最も重要と考えられている。例えば、ダイヤモンドの成長にはCH<sub>3</sub>ラジカルが、アモルファスシリコンの形成にはSiH<sub>3</sub>やSiH<sub>2</sub>ラジカルが、それぞれ主役を演じている。また、フッ素系プラズマによるシリコンのエッチングの場合にはF原子によるエッチングの他に、CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>ラジカルが側壁保護膜の形成に重要な働きをしていると考えられる。しかしながら、中性ラジカルの計測はきわめて困難であり、その挙動はほとんど知られていなかった。最近になって、後述の”しきい値イオン化質量分析法”や赤外レーザー吸収法を用いて中性ラジカルの測定が可能になってきた。

プラズマ診断法の開発と並んで、反応性プラズマのモデリングを構築することは、プラズマの理解を深めるのに役立つ。これまでアルゴンのような簡単なガスを対象として、様々なシミュレーション手法が開発されてきた。これらを多原子分子に適用しようとする、大きな壁にぶつかる。すなわち、プラズマ内の一次反応である電子衝突による分子ガスの解離過程をモデリングの中に取り込むことが、断面積データの不足のために、事実上できないのが現状である。イオン化の断面積は測定が容易であり、分子に関しては苦勞せずにデータを見いだせる。しかし、中性ラジカルの電離断面積は数えるくらいしかない。もっと重要な基本的過程は、電子による原料ガスの中性解離であり、このレートがプロセスにおいて最も重要な働きをする中性ラジカルの発生レートを与える。この中性ラジカル種への解離の断面積のデータは前述した通りラジカル発光種、非発光種の例を除いてほとんどなく、現在は断面積を適当に仮定してモデリングを行っている。この1例として図1.2にスウォームパラメータとしてDaviesら<sup>28)</sup>が仮定したCH<sub>4</sub>に対する部分解離断面積を示す。図中 Diss.1, 2, 3, 4はそれぞれCH<sub>4</sub>からCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, Cへの解離断面積を示している。図のようにしきい値付近を直線で近似しており更に断面積の合計がWintersらの測定した中性ラジカルへの全解離断面積に等しくなるように仮定している。また、CH<sub>3</sub>, C

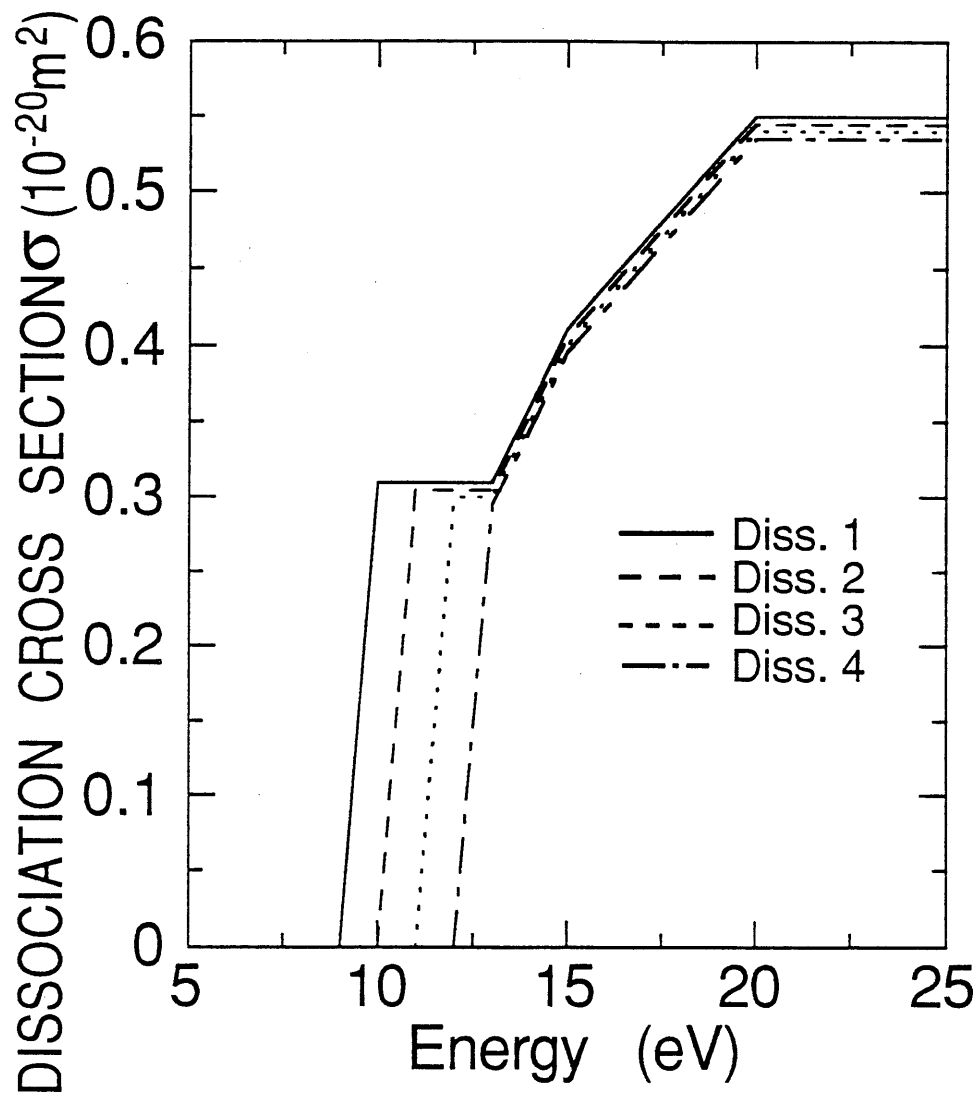


図1.2 Daviesらが仮定したメタンの部分解離断面積のエネルギー依存性

H<sub>2</sub>ラジカルの空間分布の測定結果を解析する場合にも同様に、中性ラジカルの生成断面積を Wintersらの全解離断面積を使って仮定している<sup>29)</sup>。この他、C H<sub>4</sub>に関しては Bonhamが中心となってワークショップを開き実験、計測、モデリングなど様々な立場からどのような断面積データが必要か過去のデータの信頼性などについて10件程度の発表が行われた。その中で中性解離断面積データの重要性、必要性が指摘されている。また、計算から断面積を求めることが McKoyら<sup>30-32)</sup>により量子化学の Schwinger法を使って行われている。この結果、簡単な水素分子については理論と実験とがあり、メタンを含む多原子分子については弾性衝突による解離の計算が行われている。しかし、非弾性衝突による解離については計算が複雑であり、現在のところ計算例はない。

#### 1. 4 本研究の目的および意義

前節で述べたように、中性ラジカルはプラズマプロセスにおいて最も主要な動きをされると言われ、その挙動を明らかにすることが重要かつ緊急な課題となっている。プラズマ内の中性ラジカルは、電子衝突による原料ガスの解離によって生まれることから、その解離断面積を測定することは最も基本的な研究課題である。そして、そのデータがほとんど無いことから本研究では、代表的な CVD用のガスとしてメタン (CH<sub>4</sub>)、エッチング用のガスとしてフロン (厳密には四フッ化炭素、CF<sub>4</sub>) を選び、これらの分子に電子が衝突して中性ラジカル種 (CH<sub>x</sub>、CF<sub>x</sub>) が発生する断面積を測定することを目的とする。さらに、フロンプラズマによるシリコンエッチングの反応生成物であるシランフロライド (四フッ化ケイ素、SiF<sub>4</sub>) についても、その電子衝突による断面積を測定する。これは、エッチング時にプラズマによるSiF<sub>4</sub>が分解されてシリコンが再堆積する過程を理解する上で、不可欠のデータである。

これらの中性解離断面積を測定することはきわめて困難であり、従来にない新しい測定手段が必要である。そこで”しきい値イオン化法”を導入して高感

度の中性ラジカル検出を可能にした。このラジカル検出法と差動排気した二電子ビーム系を組み合わせることにより、上記の中性解離の部分断面積を測定した。このようなことから、本研究の意義はまず第一に、中性ラジカルへの解離断面積の測定を可能にする新しい研究手法を開発したことである。第二に、この手法を主要な反応性ガスである $\text{CH}_4$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ に適用して、主な中性ラジカルへの部分解離断面積のデータセットを初めて明らかにしたことである。

## 1. 5 本論文の構成

本論文は、中性ラジカルへの解離の断面積の測定法を新しく開発し、さらにこれを用いて重要な3種類の反応性ガス( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ )について、その解離のしきい値及び断面積を測定するものである。すなわち、しきい値イオン化質量分析法を用いて解離によって発生した中性ラジカルを検出し、その解離断面積の絶対値を求める実験的研究をまとめたものであり、6章から構成されている。

まず序論について、第2章においては、中性ラジカルを検出するためのしきい値イオン化質量分析法及び二電子ビーム装置の基本的な考え方、データ処理の方法などについて述べる。更に、ラジカルの付着率の測定、窒素での実験との比較などを通して断面積の絶対値較正の方法と原理について述べる。

第2章で述べた測定方法に基づいて、第3章ではメタン( $\text{CH}_4$ )、第4章ではフロン( $\text{CF}_4$ )、第5章ではシランフロライド( $\text{SiF}_4$ )について、それぞれからの電子衝突解離の部分断面積の測定結果について述べる。すなわち、中性解離のしきい値及び解離断面積の電子エネルギー依存性とその絶対値、解離によって生じた各種ラジカルの表面損失係数などを明らかにする。

第6章においては、第2章～第5章で得られた本研究の成果を総括し、今後の研究に残されたいくつかの課題について述べる。

## 第1章 参考文献

- 1) H.F. Winters: J. Chem. Phys. **44** (1966) 1472.
- 2) H.F. Winters: J. Chem. Phys. **63** (1975) 3462.
- 3) H.F. Winters and M. Inokuti: Phys. Rev. **A25** (1982) 1420.
- 4) F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel and R.S. Freund: Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 771.
- 5) R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi and R.S. Freund: Abstract of 37th Gaseous Electronics Conf. (Boulder, Colorado, 1984).
- 6) T.R. Hayes, R.J. Shul, F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel and R.S. Freund: J. Chem. Phys. **89** (1988) 4035.
- 7) R.J. Shul, T.R. Hayes, R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi and R.S. Freund: J. Chem. Phys. **89** (1988) 4042.
- 8) Ce Ma, M.R. Bruce and R.A. Bonham: Phys. Rev. **A44** (1991) 2921.
- 9) M.R. Bruce, Ce Ma and R.A. Bonham: Chem. Phys. Lett. **190** (1992) 285.
- 10) R.A. Bonham and M.R. Bruce: Austr. J. Phys., to be published.
- 11) J. Perrin, J.P.M. Schmitt, G. De Rosny, B. Drevillon, J. Huc and A. Lloret: Chem. Phys. **73** (1982) 383.

- 12) M. Hayashi: in *Swarm Studies and Electron-Molecule Collisions*, edited by L.C. Pitchford, B.V. McKoy, A. Chutjian and S. Trajmar (Springer-Verlag, New York, 1987) p.409, and references therein.
- 13) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson and A. Gallagher: *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 1770.
- 14) K. Stephan, H. Deutsch and T. D. Märk: *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5712.
- 15) H.U. Poll and J. Meichsner, *Contrib. Plasma Phys.* **27** (1987) 359.
- 16) D. Rapp and P.Englander-Golden: *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1464.
- 17) H. Nishimura, in K. Tachibana(Ed), *Proc. 8th Symp. Plasma Processing*, Nagoya, Japan, pp.333-336.
- 18) G.R. Mohlmann and F.J. de Heer: *Chem. Phys.* **19** (1977) 233.
- 19) G.R. Mohlmann, F.J. de Heer and J.Los: *Chem. Phys.* **25** (1977) 103.
- 20) J. Perrin and J.F.M. Arts: *Chem. Phys.* **80** (1983) 351.
- 21) J. Perrin and J.P.M. Schmitt: *Chem. Phys. Lett.* **112** (1984) 69.
- 22) T. Sato and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 937.
- 23) T. Sato, A. Kono and T. Goto: *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 100.
- 24) Kyaw Tint, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1491.

- 25) Kyaw Tint, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 191.
- 26) P.C. Cosby: 16th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstract of Contributed Papers, edited by A.Dalgarno et al. (1989) p.348.
- 27) C.E. Melton and P.S. Rudolph: *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 1771.
- 28) D.K. Davies, L.E. Kline, and W.E. Bies: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 3311.
- 29) H. Kojima, H. Toyoda and H. Sugai: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1292.
- 30) Kazuo Takatsuka and Vincent McKoy: *Phys. Rev.* **A30** (1984) 1734.
- 31) Marco A.P. Lima, Thomas L. Gibson, Kazuo Takatsuka, and Vincent McKoy: *Phys. Rev.* **A30** (1984) 1741.
- 32) Thomas L. Gibson, Marco A.P. Lima, Kazuo Takatsuka, and Vincent McKoy: *Phys. Rev.* **A30** (1984) 3005.

## 第2章 しきい値イオン化

### による断面積測定法

#### 2. 1 しきい値イオン化質量分析法による中性ラジカルの検出

質量分析法 (QMS) は、測定しようとする粒子の質量と電荷の比、すなわち  $m/e$  の値によってイオン種を選別する方法である。このため、中性ラジカルを測定する場合には、まずイオン化しなければならない。例えば一般に、親ガス (XY) の放電で発生するプラズマ中に存在する微量の中性ラジカル種を検出するには、ラジカル X を QMS のイオン化室に導入しイオン化に必要なエネルギーを持った電子ビームを照射し、 $X \rightarrow X^+$  とイオン化する。

ところが通常の質量分析器では、電子ビームエネルギーが約 70 eV と高い値に設定しており、この時イオン化室に大量に流入する親ガス XY も同時に解離イオン化してしまい  $X^+$  イオンが発生する。しかも、ラジカル密度は親ガスのそれに比べて 0.1% 程度とかなり小さいことから  $X^+$  信号のほとんどは、親ガスからの信号となるので、中性ラジカルからの信号と区別することが不可能となる。

一般に、中性ラジカル X がイオン化するしきい値エネルギーは親ガス (XY) が解離イオン化するしきい値エネルギーよりも、X と Y の結合エネルギー及び解離種の持つ余剰の運動エネルギーの分 (2~5 eV) だけ小さい。例えば、図 2.1 に示すように、 $X \rightarrow X^+$  にイオン化するしきい値エネルギーを  $E_i$ 、 $XY \rightarrow X^+$  に解離イオン化するしきい値エネルギーを  $E_0$  とすると  $E_i < E_0$  となる。従って、 $E_i < E < E_0$  の所に平均エネルギーを持ち、エネルギー幅が 0.5 eV 程と小さい電子ビームを用いることにより、親ガスからのフラグメントを除いてラジカルのみを検出することができる。この方法をしきい値イオン化法と呼ぶ<sup>1)</sup>。この方法は最近、メタンプラズマ中の中性ラジカル  $CH_3$ 、 $CH_2$  の測定に用いられ<sup>2-4)</sup>、フロンプラズマ中の  $CF_3$ 、 $CF_2$  ラジカルの実測に応用され<sup>5)</sup>、威力を発揮している。



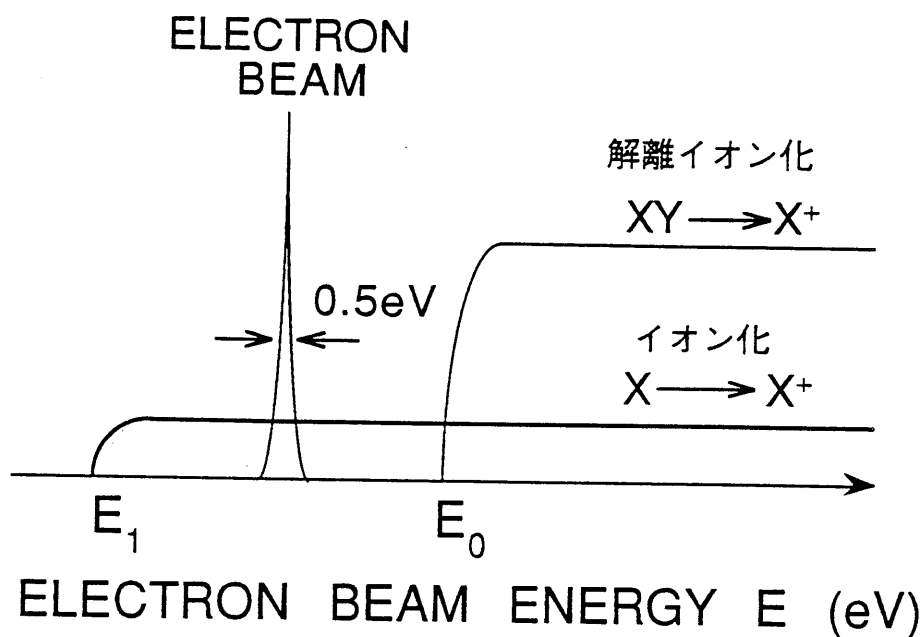


図2.1 しきい値イオン化法

表2.1 イオン化のしきい値エネルギー(eV)

	CH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
CH	8.58 13.03		
CH <sub>2</sub>	12.98 17.43	5.88 10.36	
CH <sub>3</sub>	17.73 22.18	10.63 15.11	9.83
CH <sub>4</sub>	22.2 <sup>a)</sup>	15.1 <sup>a)</sup>	14.3 <sup>a)</sup>

- 注1. a)の値は文献12)にある測定値を示す。  
 2. その他の値は表3.6の計算値を示す。

しきい値の具体例として、メタンとそれに準ずる中性ラジカル ( $\text{CH}_n; n=0-4$ ) から各種イオンへ電離するしきい値エネルギーを表2.1に示す。例えば、 $\text{CH}_3$ ラジカルを測定するには、検出用ビームのエネルギーを12eVに設定する。この値は、 $\text{CH}_3$ ラジカルが $\text{CH}_3^+$ イオンに電離するしきい値9.83eVと $\text{CH}_4$ ラジカルが $\text{CH}_3^+$ イオンに解離イオン化するしきい値14.3eVの中間の値として選定した。一般に、検出用ビームのエネルギー広がり幅(本実験では1~2eV)以上のエネルギー差があれば中性ラジカルの検出は可能である。

## 2. 2 二電子ビーム装置による断面積測定

しきい値イオン化法を用いて中性ラジカルへの解離断面積を測定するために、図2.2に示すような差動排気された二電子ビーム装置を用いる。まず、第一電子ビーム(以後、解離用ビームと記す)を入射して、メタン、フロンなどの試料ガスを中性種、イオン種などに解離する。次に、第二電子ビーム(以後、検出用ビームと記す)で中性ラジカル種のみを選択的にイオン化し、これを四重極質量分析器で検出する。この二電子ビーム装置の詳細を図2.2を用いて説明する。

最初にメタン、フロンなどの試料ガス(ここでは一般的に多原子分子XYとする)をガス解離部にマスフローコントローラを使って所定の圧力が得られるまで流入する。これに解離用ビームを照射し、ガス分子を中性ラジカル種(X, Y)、イオン種( $X^+, Y^+$ )などに解離する。解離用ビームは、電子ソース部に設置したフィラメントから放出された熱電子を電圧 $V_0$ (V)で加速することによって生成し、そのエネルギーは、 $V_0$ を変えることで変化する。

次に、ガス解離部からオリフィスを通して検出部に流入する中性ラジカル種(X)を検出する。この場合、イオンの流入を防ぐためにイオン化室の電位を解離部に対してわずかに高く約5Vに設定する。そして、XY, X, Yなどの中性粒子種のみをイオン化室に導き、検出用ビームでこれらをイオン化する。その際、中性ラジカルXのみを電離するために、2.1節で述べたしきい値イオン化法

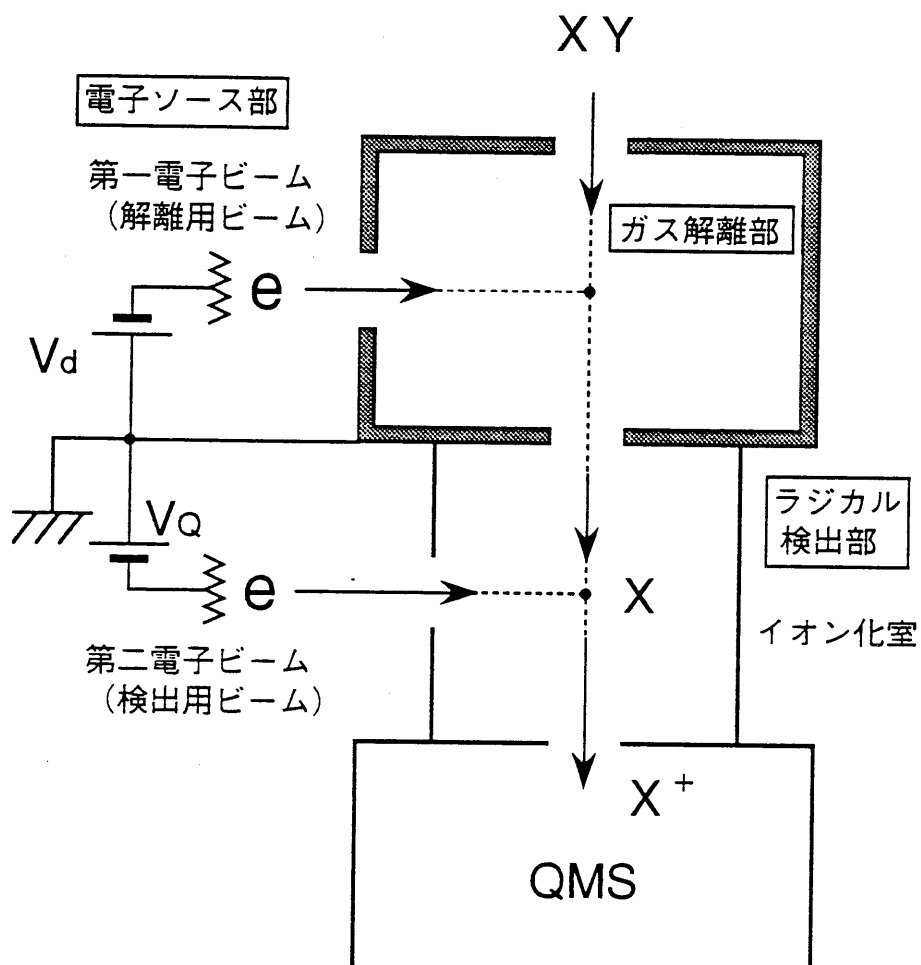


図2.2 二電子ビーム装置の考え方

に基づいて、測定用電子ビームのエネルギーをラジカルの電離のしきい値よりわずかに高く設定する。

こうすることで、多量に存在する親ガス XYからの解離イオン化を防ぎ、中性ラジカル Xのみを選択的に電離することができ、QMSの出力信号は中性ラジカルの密度に比例することになる。

## 2. 3 実験装置

### 2. 3. 1 実験装置の構成

実験装置全体を表す総組立図を図2.3に示す。この図で一点鎖線で区切られた部分はその断面を表している。装置はステンレス製の2つの真空容器（真空容器1、真空容器2）を接続しそれぞれの真空容器にターボ分子ポンプとロータリポンプを組合せ所要の真空度（ベース圧：約 $10^{-7}$ Torr）が達成できるように設計されている。また、真空容器は製作時に脱脂処理及び酸洗処理をして、表面をきれいにし、ガスの放出や透過が最小になるように考慮されている。この図に示す通り、実験装置は次のような(1)～(8)の主要部品から組み立てられている。

#### (1)真空容器1

寸法；80mm×80mm×180mm

内容量；～1150cm<sup>3</sup>

材質；SUS

#### (2)真空容器2

寸法；80mm×120mm×160mm

内容量；～1540cm<sup>3</sup>

材質；SUS

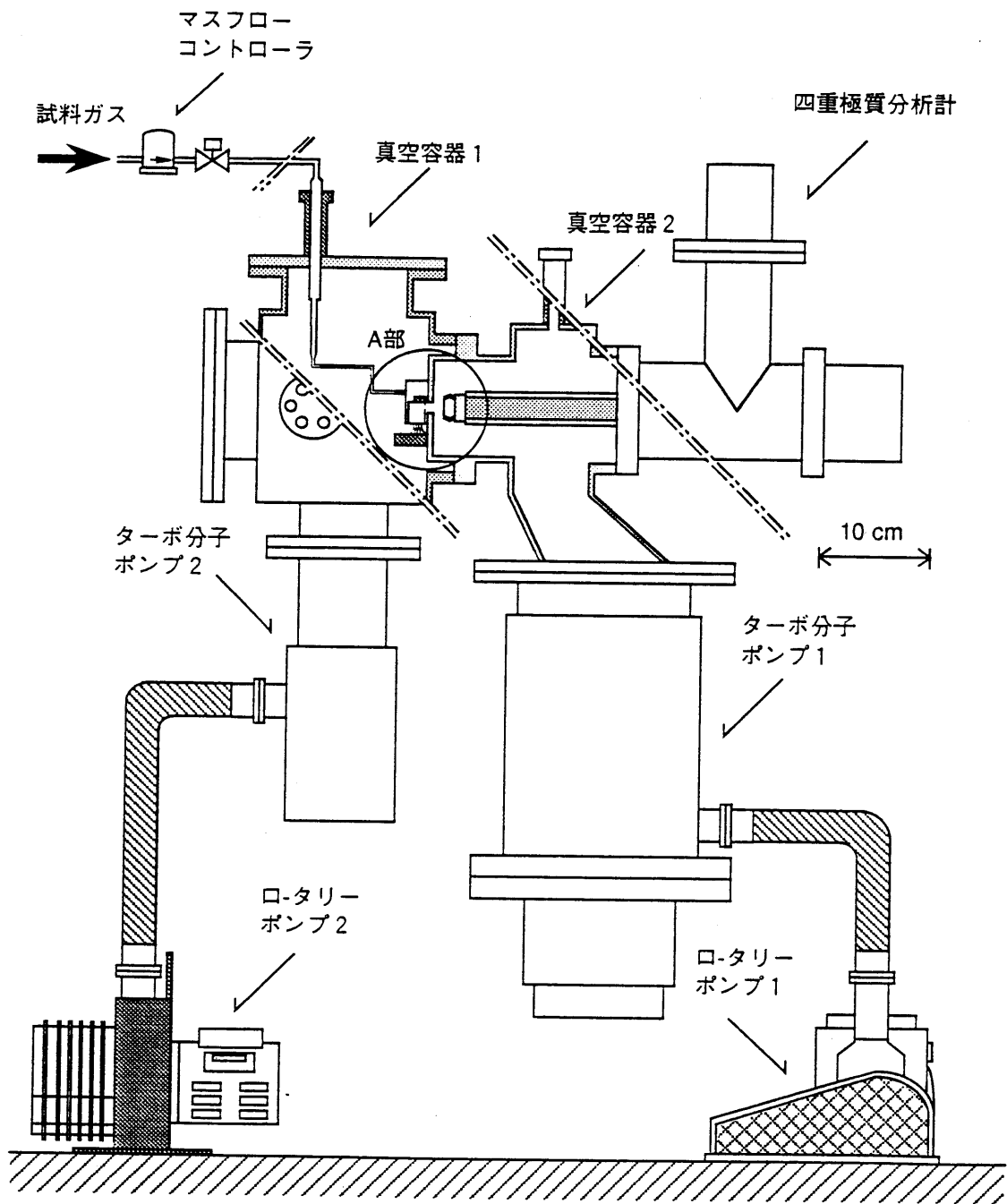


図2.3 実験装置の概要

(3) ターボ分子ポンプ 1

MODEL TH300 大阪真空器機製作所社製

排気速度 300 ℓ /s (20℃ N<sub>2</sub>ガス排気時)

(4) ターボ分子ポンプ 2

MODEL RTP40 理学電機社製

排気速度 50 ℓ /s (20℃ N<sub>2</sub>ガス排気時)

(5) マスフローコントローラ

TYPE PAC-IE STEC社製

レンジ 0~20sccm

(6) 四重極質量分析計 (QMS)

MODEL QMG420 BALZERS社製

(7) ロータリーポンプ 1

TYPE CRP-300 DAIA VACUUM ENGINEERING社製

(8) ロータリーポンプ 2

MODEL YTFO ANELVA社製

## 2. 3. 2 二電子ビーム装置

二電子ビーム装置 (図2.3のA部) の詳細を図2.4に示す。この部分は大別すると、解離用ビームを作成するためのフィラメント源を装備した電子ソース部、この電子ビームを照射して試料ガスを解離するガス解離部、解離によって発生したラジカルを検出用ビームで選択的にイオン化し、検出するラジカル検出部の3つの基本部分から構成されている。図中、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>は永久磁石を表しており、解離用ビームと平行に約600G程度の磁界を印加している。この磁界を利用して電子ビームが空間電荷効果により広がるのを抑制している。解離室に入ったビーム電流は円筒形のコレクターで検出し、電流計で測定する。電子ビームのエネルギーが高いときは解離室の壁から2次電子放出や反射によって新たな解離や

表2.2 装置各部の圧力

	ガス解離部	電子ソース部	ラジカル検出部
最大到達圧 (Torr)	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-8}$
測定時圧力 (Torr)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	$10^{-7} \sim 10^{-6}$

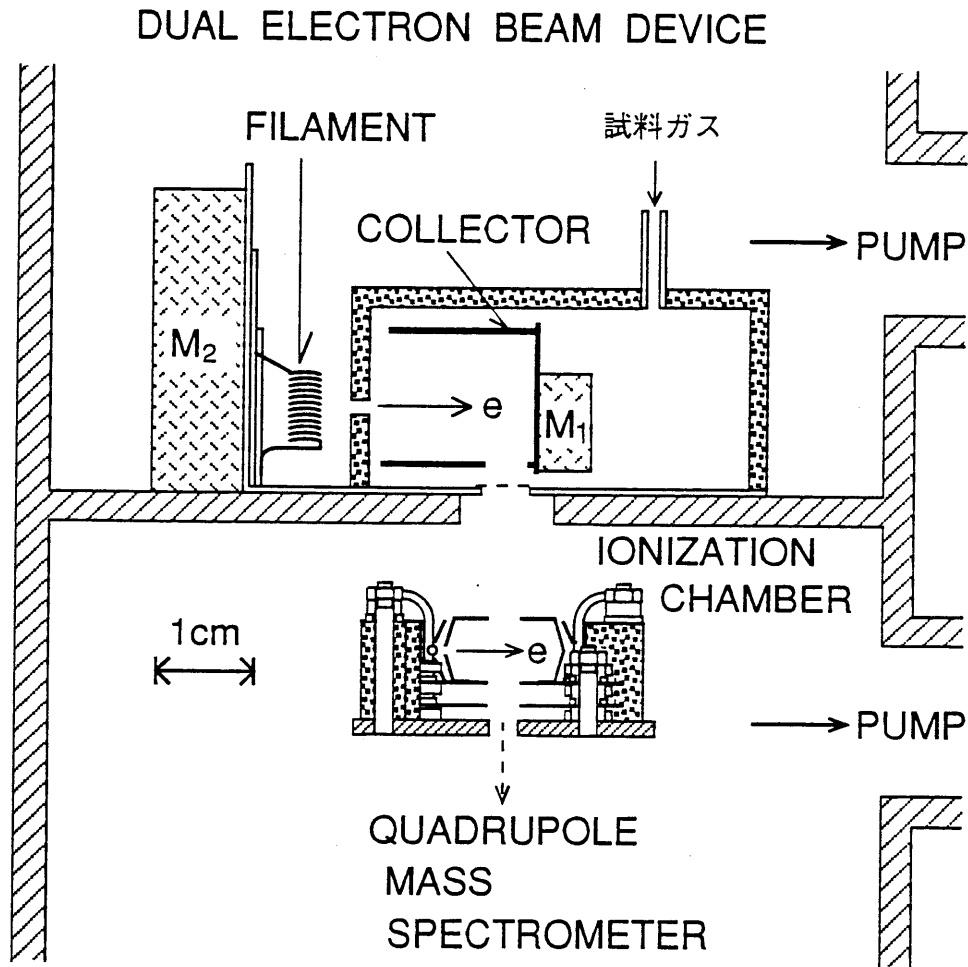


図2.4 二電子ビーム装置

解離性付着による負イオンの生成の可能性があり誤差要因となる。しかし、後述のように窒素の解離を調べた較正データのエネルギー依存性を見てもその影響は出ていないようであり、影響は小さいと考えられる。

各部分の圧力は、排気量 50 ℓ /sec及び 300 ℓ /secの 2 台のターボ分子ポンプを用いた差動排気システムによって決定される。この圧力は、表2.2に示すように試料ガスを導入する前のベーキング直後のベース圧は約 $10^{-7}$  Torrであり、解離断面積測定時には、ガス解離部； $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Torr、ラジカル検出部； $10^{-7} \sim 10^{-6}$  Torr、電子ソース部； $10^{-6} \sim 10^{-5}$  Torrである。また、ガス解離部はスペースが狭く電離真空計の取り付けが不可能なため、解離部内の圧力はガス導入口のコンダクタンスを測定によって求め、ラジカル検出部の圧力を用いて算出したものである。

これらの測定回路を図2.5に示す。この図で  $V_d, V_a$  はそれぞれ解離用ビーム、検出用ビームの加速電圧を表しており、ビームエネルギーはこれらを変えることで変化させる。 $V_r$  は Q M S のイオン化室の電位を表しており、解離により発生したイオンの流入を防ぐため +5V に設定する。また、 $C_a, C_b$  はそれぞれ解離用ビームの解離室への入射孔及びラジカルの Q M S への入射孔のコンダクタンスを表している。

### 2. 3. 3 四重極質量分析計

解離部内で発生したラジカルは、差動排気によって検出部に導入し四重極質量分析計によって検出した。

四重極質量分析計は歴史的にみると最も新しい型の質量分析計といえるが、その特性がユニークなためと、性能のめざましい進歩のためその用途は拡大の一途をたどっている。

この Q M S の特徴<sup>6)</sup>を箇条書にすると、



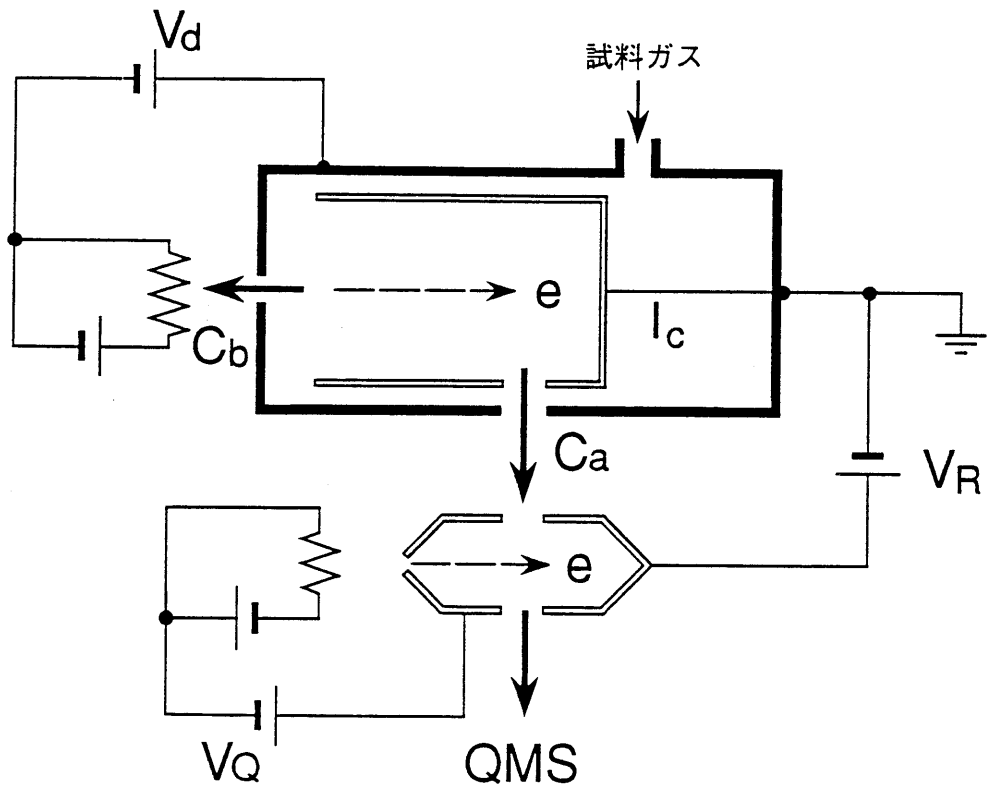


図2.5 実験装置のブロック図

- (1) 分析部本体が小さく、磁石が不用なので、目的の場所に手軽に取り付けが可能である。
- (2) 価格がやや安価である。
- (3) 高速走査ができる。  $m/e:1\sim 500$ を最大10msec程度で走査することができる。
- (4) 特に低質量領域で高感度で、分圧 $10^{-14}$ Torrの検出ができる。
- (5) 動作圧力が高い ( $10^{-4}$ Torr)。したがってガスクロマトグラフや液体クロマトグラフとの結合、あるいは化学イオン化イオン源との結合に有利である。
- (6) イオン源の構造が簡単で、試料導入の種々の工夫が容易にできる。
- (7) 全質量領域において、ピーク間隔が同じである。したがって質量数の読み取りがやさしい。

反対に欠点としては、

- (1) 高質量領域での実用的な感度が低い。
- (2) QMSによって得られる質量スペクトルのパターン係数がこれまで広く使用されてきた磁場型のMSの場合と異なるので、磁場型のMSによって得られた質量スペクトルデータ収録をそのまま利用しうるとはかぎらない。

などが挙げられる。

この四重極質量分析計の構造は、図2.6に示すようにイオン源と四重極電極と検出部（2次電子増倍管）とに分けられる。四重極電極は、互いに平行に配置された4本の円柱ロッド電極から組み立てられており、その相対向するロッド電極を結線しおのおのに  $U+V\cos\omega t$  なる直流電圧と高周波電圧の重畳したものを印加する。この電圧印加により電極内に電場が形成される。イオン源において生成したイオンが四重極電極の中心軸（z軸方向とする）に沿って入射されると、z軸方向に進む間に作られた電場（以後四重極電場と呼ぶ）によってx軸方向およびy軸方向の力を受ける。電圧(U, V)、四重極電極間距離(2r<sub>0</sub>)、周波数(f)のある条件のもとで、ある特定の m/e（質量電荷比）を有するイオン

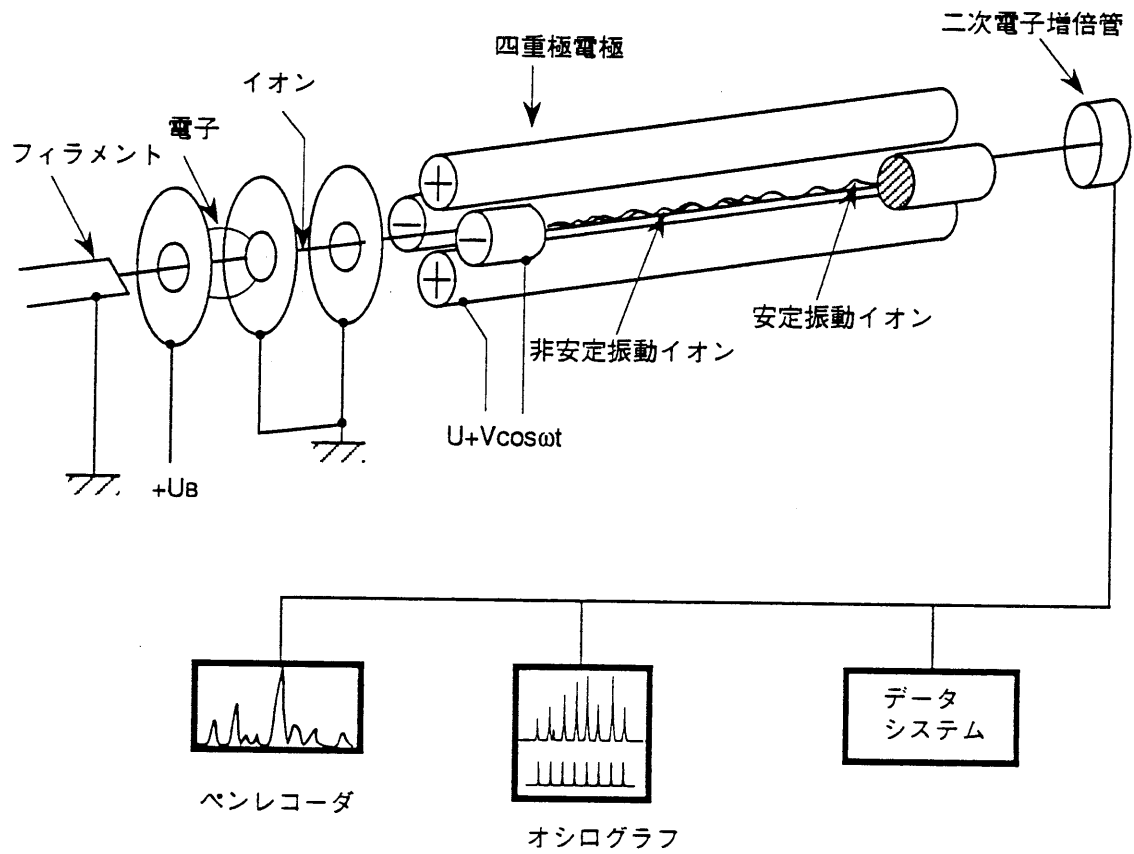


図2.6 四重極質量分析計の概略図

のみが  $x$ ,  $y$  軸とも限定された振幅をもって振動し、四重極電極内を通過できる。その他の  $m/e$  を有するイオンは振幅が増大し、四重極電極に捕らえられるか、四重極電極内のすき間を通り抜けて、イオンの検出部に到達しない。四重極電極内を通過したイオンは、イオンコレクターか2次電子増倍管で検出され、イオン電流に比例した信号が、オシロスコープ、電磁オシログラフ、ペン記録計などで記録され、質量スペクトルとなる。

本実験においては、QMSはBALZERS社製(MODEL QMG420)を用いた。この装置のシステム構成を図2.7に示す。装置の機能は、3種類の機能(イオンソース機能、質量スキャン機能、イオン検出機能)にグループ分けされており、合計16個の測定チャンネルがある。各機能に付随するすべてのパラメータの設定及びプログラムは、コンソール上のキーボードまたはRS232シリアルインターフェイスを介して測定用のコンピュータから設定できる。従って、測定を行う場合には、これらのパラメータを測定する対象ガス及び測定条件などに合わせて最適値を選定する必要がある。

## 2. 3. 4 QMS出力データの処理方法

しきい値イオン化法に基づいて中性ラジカルのみをイオン化し、これを質量分析してQMSの出力として取り出す。この出力データには、測定したい中性ラジカル、すなわち、解離用電子ビームによって試料ガスから発生した中性ラジカルの信号の他に、次のような様々な別の過程で発生する中性ラジカルやイオンによる信号分もバックグラウンドとして含むと考えられる。すなわち、

- (1) 2つの電子放出用の熱フィラメントの表面に試料ガスが接触したときに熱解離によって発生する中性ラジカル
- (2) 試料ガス中に含まれる不純物ガス、あるいは真空容器内に残留する不純物ガスに解離用電子ビームが衝突して発生する中性ラジカル、また、検出用電

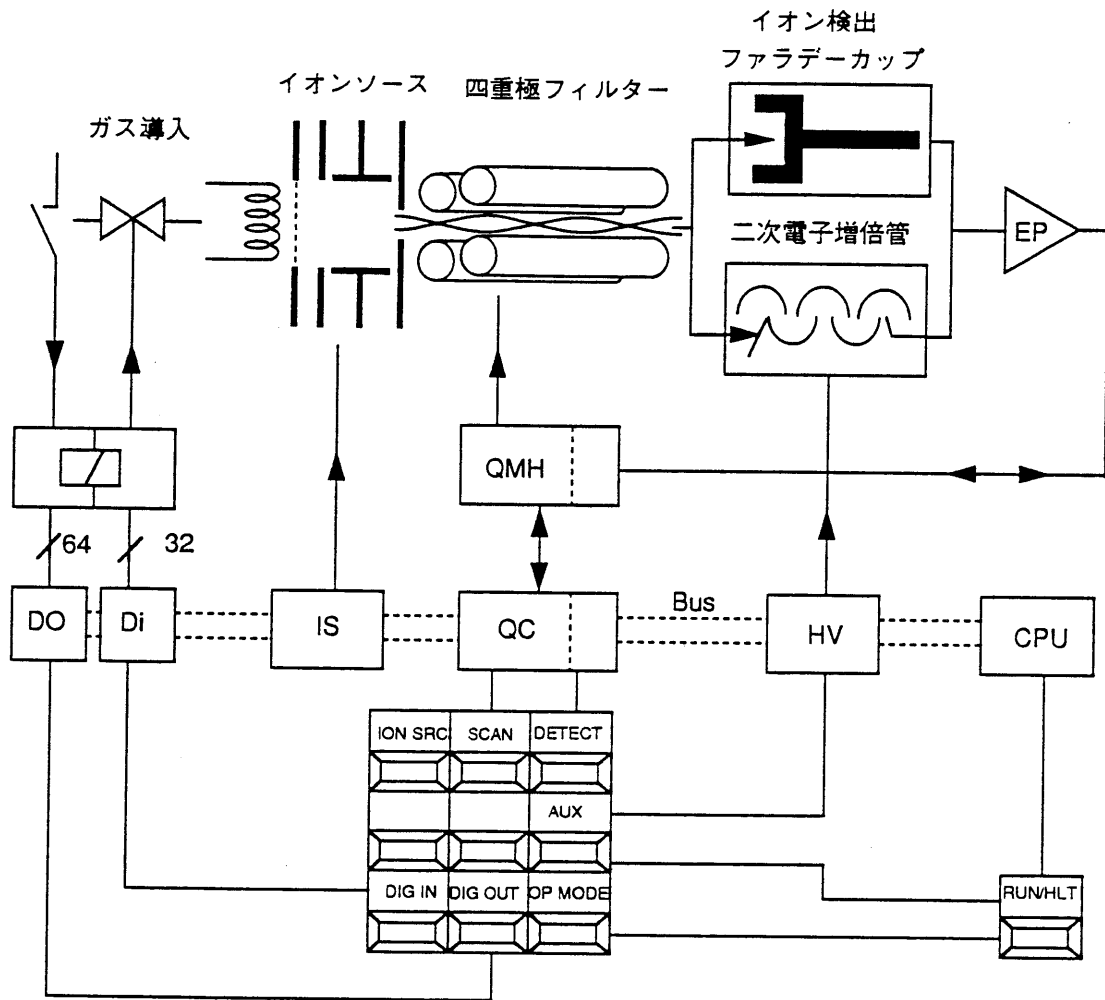


図2.7 四重極質量分析計のオペレーティングシステム

子ビームが不純物ガスを解離して発生するイオン

(3) 解離部で発生したイオンが、イオン化室の正バイアス(～5V)に打ちかって  
検出部に流入することによる信号

などが考えられる。これらの疑似的信号は誤差を生じる要因となり、正確な断面  
面積測定障害となる。

このため、これらの疑似的信号を除く方法として、解離用電子ビームの加速  
電圧  $V_d$  を一定周期で ON, OFF させて QMS の出力パルス信号を測定し、その差  
を積分する統計的手法を用いた。この方法は、ボックスカー積分器の原理<sup>7)</sup>を  
応用したもので雑音に埋もれた周期信号、すなわち繰り返しパルス状の信号分  
を正確に抽出しようとするものである。

例えば、光の光子数を計数した場合、かりに光の振幅が一定であっても、計  
数値はばらつく。純粋なコヒーレントな光の光子数を測定した場合、 $n$  という計  
数値の得られる確率  $P(n)$  は、ポアソン分布となる。すなわち、計数値の平均を  
 $\langle n \rangle$  とすると、標準偏差は  $\sqrt{n}$  となり、例えば 1% の誤差で強度測定をしよう  
とすれば  $\sqrt{\langle n \rangle} / \langle n \rangle = 1 / \sqrt{\langle n \rangle} = 0.01$  となり、 $\langle n \rangle = 10000$  という計数値を得ればよい。  
すなわち 1 万個の計数値を得るだけの測定時間を設ければ、1% の誤差で強度測  
定ができる。

本実験では、解離用ビームを 30 秒間 ON している間の QMS の出力パルス数  
 $Q_{on}$ 、ビームが 30 秒間 OFF している場合の QMS 出力パルス数  $Q_{off}$  を測定し、  
その差  $\Delta Q = Q_{on} - Q_{off}$  をコンピュータのプログラム上で算出した。

次にこのビームの ON、OFF を  $n$  回反復して  $\Delta Q$  の積分値 ( $\Sigma \Delta Q$ ) を求める。  
さらに、その  $n$  に対する  $\Sigma \Delta Q$  の傾きを算出すれば、ビーム ON 時に発生した  
平均の中性ラジカル数が算出できる。この場合の傾きは、測定誤差を少なくす  
るため最小二乗近似を用いて求めた。また、 $n$  の値は測定精度を上げるために  
できるだけ大きくする必要はあるが、測定時間との兼ねもあり、また検出でき  
るパルス数によっても最適値は異なってくる。今回の測定では、しきい値付近  
の QMS 出力パルスが少ない場合には  $n \approx 100$  とし、その他の場合は  $n \approx 20$  と

した。

## 2. 4 衝突断面積の評価

### 2. 4. 1 衝突断面積の相対値

電子衝突によって生じる特定の一種類のラジカルに注目し、そのラジカルの発生率が電子のエネルギーによってどう変化するかを調べることは、すなわち、解離断面積の相対的变化を測定することは、後述の絶対測定に比べればはるかに容易である。例えば、図2.5を参照しながら、多原子分子 XYからラジカル Xへ解離する断面積 $\sigma_d$ の相対値を測定する例を考えよう。解離室内で毎秒発生するラジカル Xの量  $Q_r$ は、

$$Q_r = \sigma_d \ell [XY] (I_e / e) \quad (2.1)$$

検出部のイオン化室内で毎秒発生するイオン  $X^+$ の量  $Q_i$ は、

$$Q_i = \sigma_i \ell' [X] (I_e / e) \quad (2.2)$$

ここで  $\sigma_d$  は XY から X への解離断面積

$\sigma_i$  は X から  $X^+$  への電離断面積

$\ell$  は解離用ビームの走行距離

$\ell'$  は Q M S の検出用ビームの走行距離

$[XY]$  は解離室内の分子 XYの密度

$[X]$  は Q M S イオン化室内の中性ラジカル Xの密度

$I_e$  は解離用ビームの電流

$I_e$  は Q M S の検出用電子ビームの電流

e は素電荷

をそれぞれ示している。

また解離室からイオン化室へのラジカル X の透過率を  $\beta$ 、ラジカルを速度を  $V_r$ 、ラジカル表面付着等が決まる定数を  $a$  とすれば、

$$[X] = Q_r a \beta / V_r \quad (2.3)$$

となり (2.1), (2.3) を (2.2) へ代入して、

$$Q_i = \sigma_i \sigma_d [XY] I_0 (I_e / e^2) l l' a \beta / V_r \quad (2.4)$$

と表される。

ここで、QMS の出力  $S$  はこのイオン発生率  $Q_i$  に正比例するので

$$S = K(X) Q_i \quad (2.5)$$

と書ける。ここで  $K(X)$  は QMS の感度の質量依存性を表す。

したがって、実験条件として圧力 ( $[XY]$ )、電流 ( $I_0, I_e$ )、検出用ビームのエネルギー ( $\sigma_i$ ) など全ての条件を一定にしておいて、解離用ビームのエネルギーだけを変化するとき、(2.4), (2.5) 式から QMS の出力は解離断面積  $\sigma_d$  に比例する。すなわち、 $\sigma_d$  のエネルギー依存性の相対値を測定することができる。

#### 2. 4. 2 窒素による絶対値較正

断面積の絶対値を求めることは、一般的にかなり難しい仕事になる。もし断面積がわかっているガスがあれば、これを二電子ビーム装置に導入して断面積



の相対値を調べて、この結果と既知データを比較することによって絶対値較正が可能となる。著者の知る限り、中性解離の断面積の報告はわずかに窒素 ( $N_2 \rightarrow N$ )<sup>8)</sup>と水素 ( $H_2 \rightarrow H$ )<sup>9,10)</sup>だけのようである。N原子は質量が  $m/e = 14$  であり、 $CH_3$ ラジカルの質量  $m/e = 15$  と非常に近いので、窒素ガスを用いて較正を行った。図2.8は  $N_2$ のしきい値イオン化特性を表している。測定方法は、検出用ビームの照射エネルギー ( $E_0$ ) を N原子の信号が出現するしきい値付近 ( $E_0=14.5eV$ ) から  $0.5eV$ のエネルギー幅で変化させ、質量電荷比 ( $m/e$ ) が  $m/e=14$ に現れる QMSの信号強度 (N原子の信号) の変化を測定した。 $E_0$ の値は Arのイオン化のしきい値エネルギー ( $15.75eV$ ) で較正した。この図で、○印は解離用ビームを ONにして測定したもので、●印は電子ビーム OFFで測定したものである。解離用ビームの電子エネルギーは  $30eV$ とした。この図で、検出用ビームの低エネルギー側 ( $E_0 < 30eV$ ) でビーム ONの信号がビーム OFFの信号より大きく N原子が測定されていることがわかる。従って、検出用ビームの電子エネルギーを N原子が検出できる  $20eV$ に固定し、解離用ビームを ON, OFFして、QMSの出力を測定すると、この差から2.4.1節述べたように解離断面積 (相対値) が求められる。

図2.9は、このようにして得られた窒素原子への解離の断面積を示している。●印は本実験で得られた測定結果を示しており、○印は Cosby<sup>8)</sup>の測定結果を Rapp<sup>11)</sup>らの測定結果を用いて次のように修正したものである。すなわち、今回の測定では、電子衝突により  $N_2 \rightarrow N + N$  の反応及び  $N_2 \rightarrow N^+ + N + e$  の反応のどちらか一方のまたは両方の結果得られた N 原子を測定している。したがってこの測定値は、Cosbyによって測定された  $N_2 \rightarrow N + N$  の中性解離断面積の2倍に Rappらによって測定された  $N_2 \rightarrow N + N^+ + e$  の解離イオン化断面積を加えたものに相当する。この測定値を図2.9の○印で示した。さらに、縦軸のスケールとしては、修正結果と今回の測定結果を両者の差が最小となるよう最小二乗近似を使って一致させるように選んだ。このようにして窒素原子への衝突解離の断面積の絶対値を較正した。

窒素による絶対較正の結果を用いれば、他の試料ガスの解離断面積 (相対値)

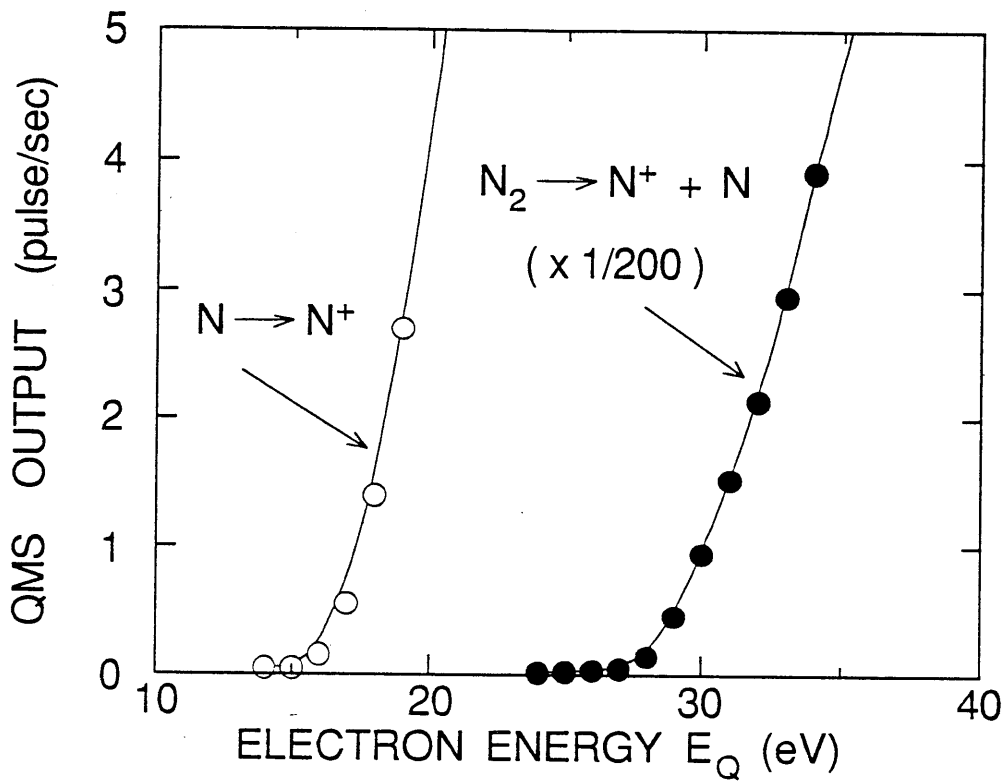


図2.8  $N_2$ のしきい値イオン化特性

○印は解離用ビームON  
 ●印は解離用ビームOFF  
 での測定結果を示す。

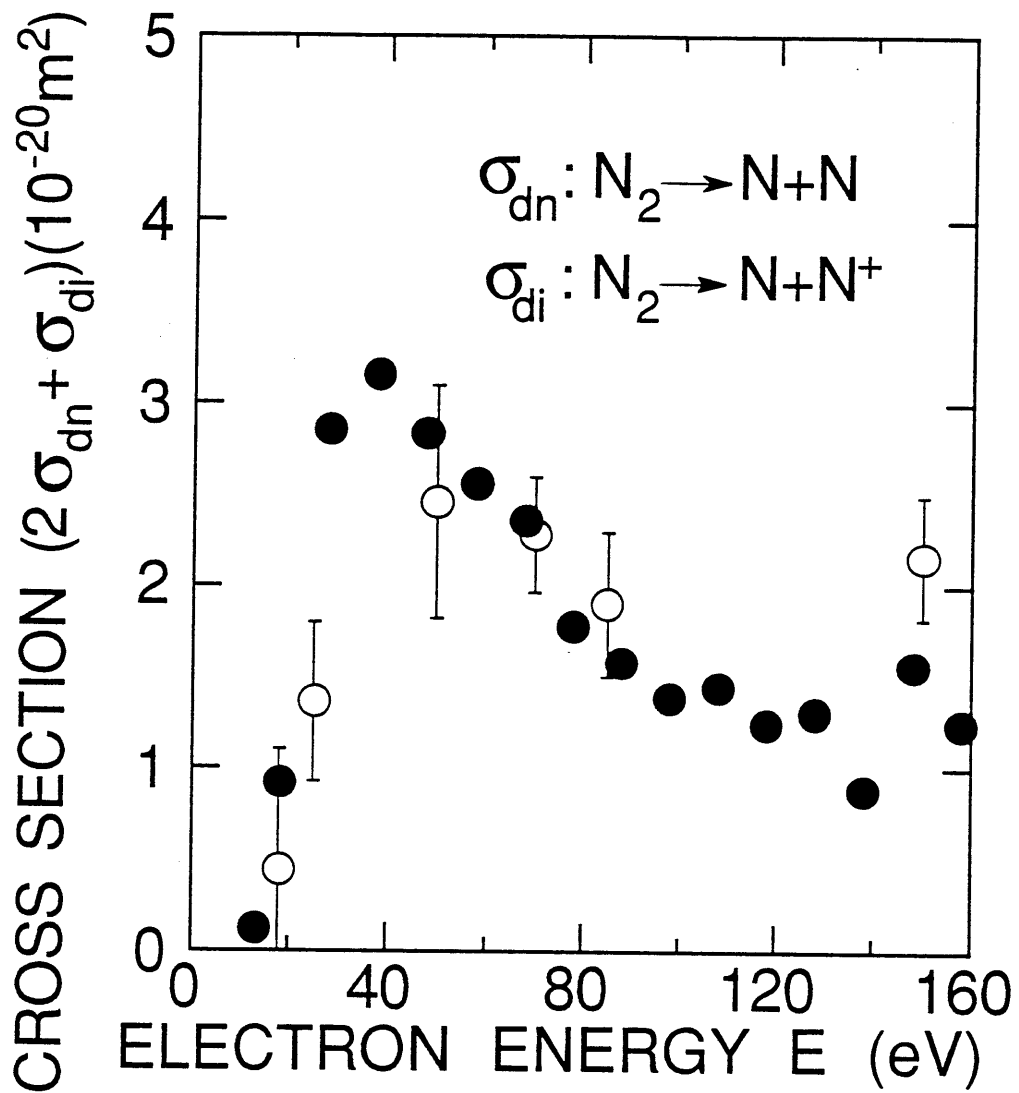


図2.9  $N_2$ の電子衝突によるN原子への解離の断面積 ( $2\sigma_{dn} + \sigma_{di}$ )  
 ●印は測定データ (相対値)、  
 ○印は文献<sup>8), 11)</sup>から求めた絶対値  
 をそれぞれ示す。

の絶対値較正が可能となる。

(2.4)式と同様にして窒素の場合、QMSイオン化室内で毎秒発生するN<sup>+</sup>イオンの量Q<sub>iN</sub>は

$$Q_{iN} = \sigma_{iN} \sigma_{dN} [N_2] I_{cN} (I_{eN} / e^2) \varrho \varrho' a_N \beta_N / V_{rN} \quad (2.6)$$

となる。

ここで

- σ<sub>dN</sub> はN<sub>2</sub>からN原子への解離の断面積、すなわち  
N<sub>2</sub> → N + N の反応断面積の2倍に  
N<sub>2</sub> → N + N<sup>+</sup> + e の断面積を加えた解離断面積
- σ<sub>iN</sub> は N からN<sup>+</sup> への電離断面積
- [N<sub>2</sub>] は解離室内の N<sub>2</sub>の密度
- I<sub>cN</sub> は解離用ビームの電流
- I<sub>eN</sub> はQMSの検出用ビームの電流
- a<sub>N</sub> は付着率等で決まる定数
- β<sub>N</sub> は N原子の解離室からQMSイオン化室への透過率
- V<sub>rN</sub> は N原子の速度

をそれぞれ示している。

また、(2.5)式と同様にしてQMSのN<sup>+</sup>信号の出力S<sub>N</sub>は

$$S_N = K(N) Q_{iN} \quad (2.7)$$

と書ける。ここでK(N)はQMSの感度の質量依存性を示す。

QMSの出力は、ガス圧([N<sub>2</sub>],[XY])と電流値(I<sub>c</sub>,I<sub>cN</sub>,I<sub>e</sub>,I<sub>eN</sub>)に正比例する。そこでQMS出力をそれらの値で割った値を求め、試料ガスXYと窒素ガスN<sub>2</sub>の場合の比をとると、(2.4)~(2.7)式より

$$\left( \frac{S}{[XY] I_c I_e} \right) \cdot \left( \frac{S_N}{[N_2] I_c I_e} \right)^{-1} = \frac{\sigma_i \sigma_d}{\sigma_{iN} \sigma_{dN}} \cdot \frac{a_N}{a} \cdot \frac{\beta_N V_r}{\beta V_{rN}} \cdot \frac{K(X)}{K(N)} \quad (2.8)$$

となる。ここで左辺は、実験上のパラメータとQMS出力の測定値で与えられる既知量である。一方、右辺を考えると、因子  $(a_N/a)$  はラジカルの表面損失に関係する項であり、因子  $(\beta_N V_r / \beta V_{rN})$  は解離部と検出部の間の真空コンダクタンスに依存する項、 $K(X)/K(N)$  はQMSの感度の質量依存性を示している。これらの因子については後で述べるように評価することが可能である。また、電離断面積  $\sigma_i(X \rightarrow X')$ ,  $\sigma_{iN}(N \rightarrow N^+)$  が既知であって、N原子への解離断面積  $\sigma_{dN}$  は上述のように較正できる。従って、ただ一つ残る未知の量、すなわち、中性解離断面積  $\sigma_d(XY \rightarrow X)$  の絶対値を、(2.8)式から決定することができる。

#### 2. 4. 3 解離室内のラジカルの損失

(2.8)式の右辺に関して論じたように、解離室のラジカルの損失を評価しなければならぬ。解離室に試料ガスを導入し、電子ビームを照射すると解離によって種々の正イオン、中性ラジカルが生じる。発生した中性ラジカルの内の一部は図2.5に示す二つのオリフィス（コンダクタンス  $C_a, C_b$ ）を通して流出する。また、一部は、解離室の壁に衝突した際に付着などの表面反応を起こして消滅する。さらに、ラジカル分子反応、あるいはラジカル・ラジカル反応などの気相反応によって失われる可能性もある。従って、これらのラジカルの消滅を考慮して絶対値較正を行う必要がある。これについて、多原子分子(XY)からXラジカルに解離する場合を例にとって計算方法及び測定方法を示す。

##### [1] 計算方法

解離用ビームをON,OFFした場合の解離室内のラジカル密度  $n(t)$  の時間変化

は、次のように表される。

$$V \frac{dn}{dt} = G - kn - L - (C_a + C_b) n \quad (2.9)$$

ここで、(2.9)式の右辺第1項は、電子衝突解離によって発生するラジカル量で

$$G = \sigma_d \rho [XY] I_0 / e \quad (2.10)$$

と表される。また、(2.9)式の右辺第2項はラジカルの表面損失を表し、 $k$ は表面損失確率に関する定数である。解離直後は、分子は熱速度より大きな速度を持つがその後は熱速度に収束すると考えられるため、解離室表面へのラジカルの粒子束はラジカルの熱速度  $V_r$  を用いて  $\Gamma = [X] V_r / 4$  と表せる。このことから

$$k = \frac{s V_r A}{4} \quad (2.11)$$

と与えられる。ここで、 $A$ は解離室の壁の表面積、 $s$ は表面損失確率を表し、 $s=0$ で完全に反射される状態を、 $s=1$ で完全に吸収（付着）される状態を表す。

(2.9)式の右辺第3項は、気相反応による損失で、 $X + X \rightarrow XX$  という再結合による損失が主である場合は、 $\gamma$ を再結合速度定数として  $L \approx 2 \gamma [X]^2$  と表される。

(2.9)式の右辺第4項は、図2.5に示すオリフィスのコンダクタンス  $C_a$ 、 $C_b$  を通して流出するラジカル量である。今回の測定では再結合定数が小さいため ( $\text{CH}_3$ ラジカルの場合  $\gamma = 8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ )

$$L \ll kn$$

となり、表面損失に比べて気相損失は無視できる。このとき、解離用ビームを OFF した後のラジカル密度の減衰は、 $G=0$ として (2.9)式を解くことにより求められる。

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.12)$$

$$\tau = V / (k + C_a + C_b)$$

となり、ラジカル X の密度は時間  $t$  に対して時定数  $\tau$  で、指数関数的に減衰する式で表される。

次に、電子ビーム ON の定常状態でのラジカル密度を  $n_0$  とすると (2.9) 式の左辺を零とおいて

$$n_0 = G / (k + C_a + C_b) \quad (2.13)$$

となる。

ここで、オリフィスを通してラジカル検出部に漏洩する X ラジカルのフラックスは  $C_a n_0$  となり、イオン化室でのラジカル X の密度  $[X]$  はこのフラックスに比例するため  $[X] = \eta C_a n_0$  ( $\eta$ : 定数) と表される。これが、イオン化室で検出用の電子ビーム電流  $I_e$  でイオン化される。バックグラウンドの信号を除くために 2. 3. 4 節で述べたように、解離用ビームを ON, OFF して QMS 出力の差を時間積分する場合、積分値は時間に比例して増大する。その勾配  $dS/dt$  がラジカル信号に相当して

$$dS/dt = \sigma_1 l' \eta C_a n_0 I_e / e \quad (2.14)$$

と表される。

ここで、 $\sigma_i$ は X から X<sup>\*</sup> への電離断面積、

$l'$ はこのイオン化の電子の走行距離を表す。

これらの式から解離断面積の絶対値は、

$$\sigma_d = \frac{\eta'}{\delta} \cdot \frac{K+C_a+C_b}{\sigma_i [XY] C_a} \cdot \frac{ds}{dt} \quad (2.15)$$

$$\text{ただし、 } \delta = 2 l' I_e I_e / e^2, \quad \eta' = 1 / \eta$$

と与えられる。従って、この(2.15)式を用いて解離室内のラジカルの損失を考慮した絶対値較正の計算が可能となる。

## [2] 測定方法

試料ガスに照射する解離用ビームを一定の周期で ON, OFFし、OFFした時点を経験時間 $t=0$ としてラジカル信号の測定を開始し、これを多数回繰り返してラジカル信号を積算することにより各種ラジカル密度の時間 $t$ に対する減衰特性が求められる。このラジカルの減衰特性を測定する場合の回路構成を図2.10に示す。解離用ビームの ON, OFF制御はパルス発生器 (MODEL 3312A HEWLETT-PACKARD社製) によって行う。

解離によって生じたラジカル信号はQMSの二次電子増倍管 (SEM) を通して個々のラジカルに対応したパルスとして出力される。このパルスをSEMに直結した A/Dコンバータによりデジタルパルスに変換しコンピュータにより取り込みカウントする。図2.11に示すようにパルス発生器の出力する方形波を同時にコンピュータに取り込みこの出力波形の立ち下がりを検知し、これをスタート・トリガとしてラジカル信号をパルスカウントすれば減衰の時間変化を測定することができる。この一連の動作を  $10^3 \sim 10^5$  回繰り返して測定することにより微弱なラジカル信号に対しても減衰の時間変化を正確に測定できる。



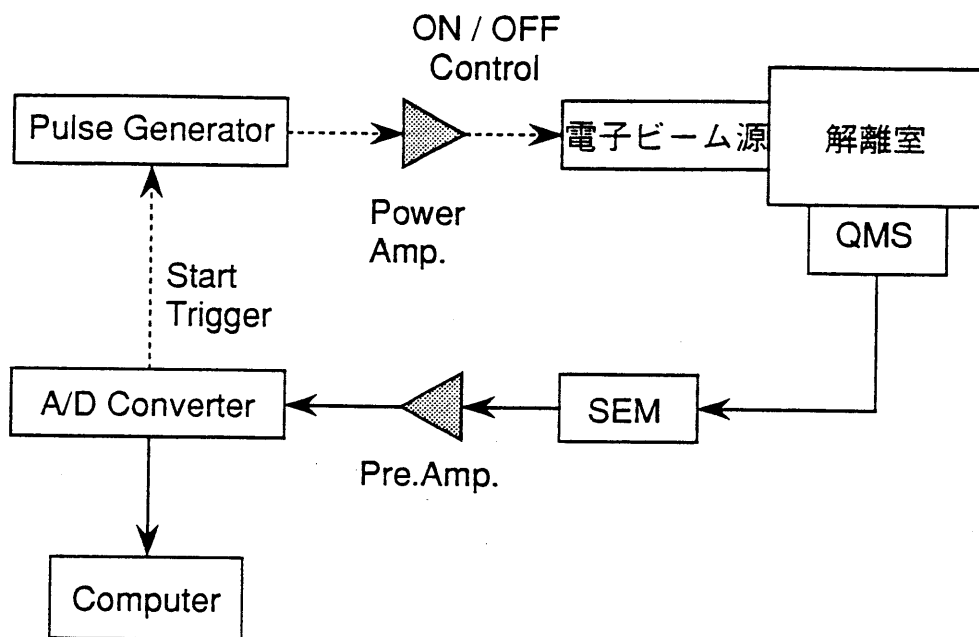


図2.10 ラジカル減衰特性測定用の回路構成

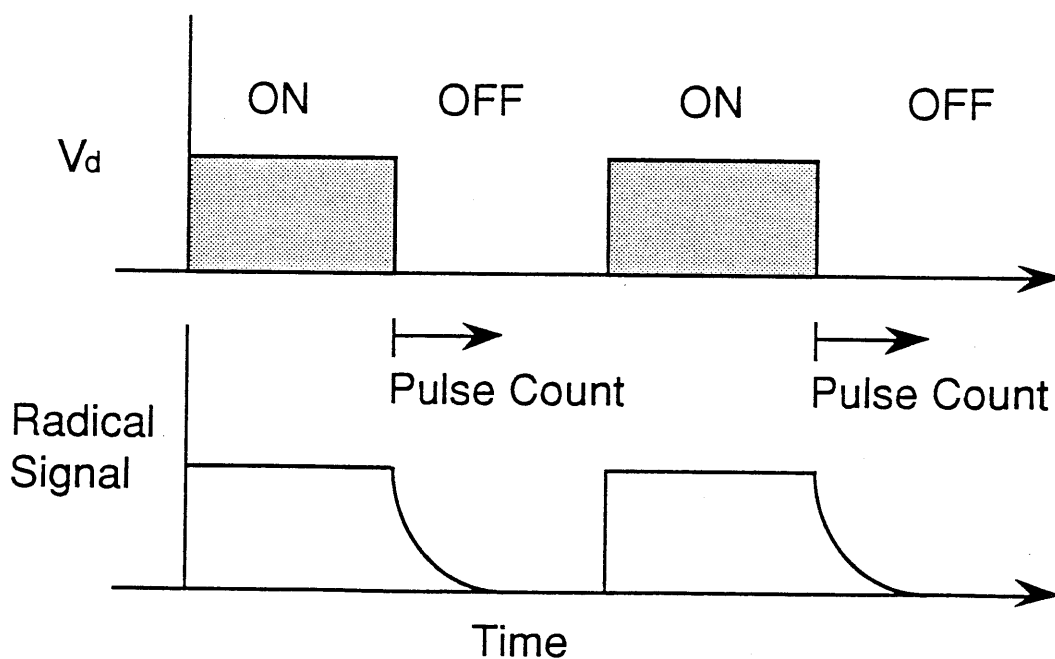


図2.11 パルス発生器の出力電圧とラジカル信号の波形

## 2. 4. 4 QMSの質量依存性

(2.8)式の右辺に表される因子  $K(X)$ ,  $K(N)$  は、QMSの感度の質量依存性を表しており、これを定量的に評価しなければならない。較正に使用するガスは  $N_2$  ガスであり、これの解離によって生ずる  $N^+$  原子の質量数は 14 である。また、 $CH_4$  の解離で問題となるイオン  $CH_3^+$ ,  $CH_2^+$  の質量数は、それぞれ 15, 14 であり、 $N^+$  イオンの質量数とほぼ等しいため QMS の質量依存性は無視できる。しかし、 $CF_4$ ,  $SiF_4$  の解離については解離によって生じる各種イオンの質量数は  $N^+$  イオンのそれと大きく異なるため、QMS の質量依存性を評価して絶対値較正を行う必要がある。

ここで、測定に使用するガス ( $N_2$ ,  $CF_4$ ,  $SiF_4$ ) の解離イオン化の断面積の相対値を今回の実験装置を使って測定し、これらを従来報告されている解離イオン化断面積の絶対値データと比較すれば、実験で用いた QMS の感度補正が可能となる。この方法を多原子分子  $XY$  から  $X^+$  イオンに解離する場合を例にとって説明しよう。

まず、 $N_2$  分子又は  $XY$  分子を解離室に導入し解離用ビームは OFF にし、測定用ビームを ON としてそのエネルギーを変化させ、



で示される解離イオン化の断面積の相対値を測定する。

ここで、測定した QMS の出力を  $I_r$ 、測定感度に比例した定数を  $K$  で表すと  $I_r$  は次のように表すことができる。

$$I_r(N) = K(N) \cdot [N_2] \cdot I_0 \cdot \Omega \cdot \sigma_i(N_2 \rightarrow N^+) \quad (2.18)$$

$$I_r(X) = K(X) \cdot [XY] \cdot I_0 \cdot \Omega \cdot \sigma_i(XY \rightarrow X^+) \quad (2.19)$$

両式より測定感度の比をとれば

$$\frac{K(N)}{K(X)} = \frac{I_r(N) \cdot [XY] \cdot \sigma_i(XY \rightarrow X^+)}{I_r(X) \cdot [N_2] \cdot \sigma_i(N_2 \rightarrow N^+)} \quad (2.20)$$

となる。

ただし、

$I_r(N)$	; $N^+$ を測定した場合の Q M S 出力
$I_r(X)$	; $X^+$ を測定した場合の Q M S 出力
$K(N)$	; $N^+$ に関する Q M S の測定感度定数
$K(X)$	; $X^+$ に関する Q M S の測定感度定数
$I_e'$	; 測定用ビームの電流
$l'$	; 検出用電子の走行距離
$\sigma_i(N_2 \rightarrow N^+)$	; $N_2$ から $N^+$ への解離イオン化の断面積
$\sigma_i(XY \rightarrow X^+)$	; $XY$ から $X^+$ への解離イオン化の断面積
$[N_2]$	; Q M S のイオン化室における $N_2$ の密度
$[XY]$	; Q M S のイオン化室における $XY$ の密度

このようにして、(2.18)、(2.19)式で表される解離イオン化の断面積に比例した Q M S 出力  $I_r$ を測定すれば、(2.20)より  $X^+$ と  $N^+$ を測定した場合の Q M S の測定感度定数の比が求まる。この比を用いて絶対値較正をすれば Q M S の測定感度の違いが補正できる。

図2.12は  $N_2 \rightarrow N^+$  への解離イオン化の断面積を示したもので、本測定結果 (○印) と従来の測定結果 (実線) <sup>11)</sup> との比較を表している。この図より Q M S 出力  $I_r(N) = 1.0 \times 10^{-7} A$  は解離イオン化の断面積  $\sigma_i(N_2 \rightarrow N^+) = 0.51 \times 10^{-2} m^2$  に対応することがわかる。

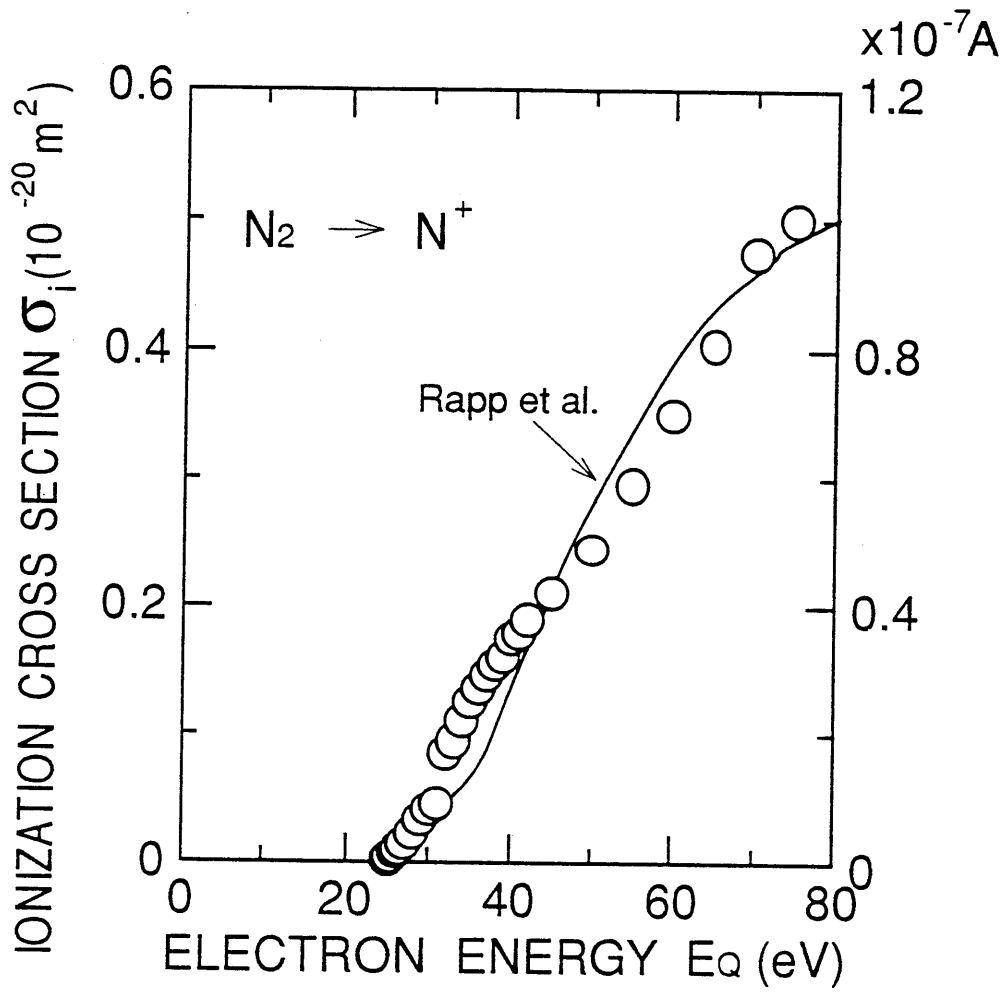


図2.12 解離イオン化断面積を使ったQMSの感度較正  
 ○印は本測定結果, 実線は Rappら<sup>11)</sup> の測定結果  
 をそれぞれ示す。

## 2. 4. 5 電子ビームエネルギーの較正

解離断面積の値は、特にしきい値付近では照射する電子ビームのエネルギー分布の広がりを中心エネルギーに強く依存する。本実験では、電子ビーム源として解離用ビーム及び測定用ビームの2つを備えた二電子ビーム装置を用いている。解離用ビーム源には、直径 0.2mmφ の 2% トリアタングステンをコイル状に 15~20ターン密に巻いた長さ 8mm のフィラメントを用い、測定用ビーム源には、直径 0.2mmφ のレニウム線をコイル状にし 20ターン巻いた長さ 10mm のフィラメントを用いている。いずれの場合にもフィラメントの両端に直流電圧を印加し、熱電子放出によって生じた電子を直流電圧で加速し、この電圧を変化させて必要なビームエネルギーを得る。従って、ビームエネルギーはフィラメントの材質によって決まる仕事関数の相違や、フィラメントでの電圧降下などによって変化する。このためビームエネルギーの絶対較正が必要となる。較正には、Arガスのイオン化エネルギーのしきい値を用いた。この理由は、

- (1) Arは他の分子ガスに比べ希ガスであるため遷移するエネルギー準位が限られている。
- (2) しきい値付近のイオン化断面積の形が直線的であり、しきい値が明確に求められている。
- (3) 測定データが豊富であり、データの信頼性が高い。

などである。

図2.13は、Arガスについて解離用ビームのエネルギーを較正するために、測定用ビームは OFFにして解離用ビームのエネルギーを変化させて QMS の出力  $m/e=40$  ( $Ar^+$ ) の信号をプロットしたものである。ビームエネルギーが高いところでは QMS の出力はほぼ直線的に増加し、しきい値付近では少しすそを引いた特性を示した。このようにしきい値付近ですそを引くのは照射する電子ビ

ームのエネルギーがある分布を持って広がっているためである。この分布の形は一般にガウス分布と考えられているが、簡単には $\Delta E$ のエネルギー幅を持ったバケツ型分布と考えると、計算が容易になる。この様に一定分布を仮定してしきい値付近の立ち上がりを計算するとQMS出力は二次関数で近似され、ビームのエネルギー幅 $\Delta E$ は $\Delta E \approx 1.5\text{eV}$ と求められる。

また、しきい値付近の立ち上がりを直線として $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$ のしきい値を求めると電子ビームエネルギーの読み値( $E_0$ )は $E_0 = 17.75\text{eV}$ となる。ここで、Arのイオン化のしきい値が $15.75\text{eV}$ とわかっているため、読み値から $2\text{eV}$ を差し引くことによって真の電子ビームエネルギーが求められる。

同様にして、解離用ビームをOFFにして測定用ビームのエネルギー依存性を測定すれば、そのエネルギーの絶対較正が可能となる。その結果を示したのが第2.14図である。この場合にもビームのエネルギー分布は一定としてしきい値付近のQMS出力の立ち上がりを二次関数で近似して、ビームのエネルギー幅を求めると $\Delta E \approx 1.0\text{eV}$ となる。また、ビームエネルギーの読み値は $E_0 = 16.25\text{eV}$ となる。従って、読み値から $0.5\text{eV}$ を差し引くことによって測定用ビームのエネルギーの真値が求められる。

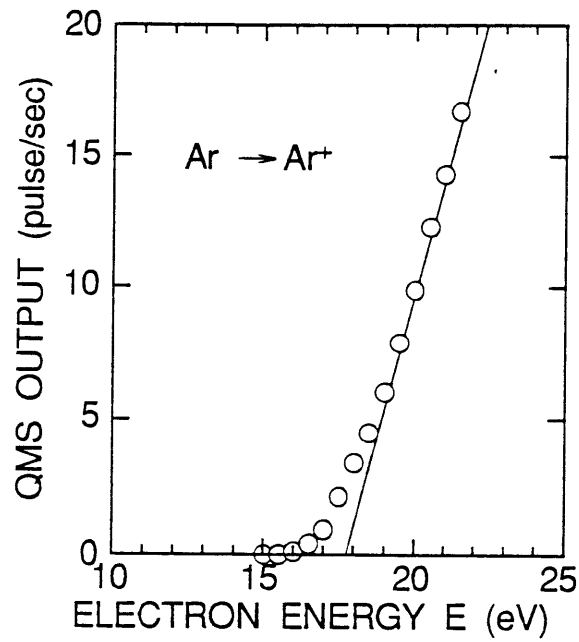


図2.13 Arのイオン化のしきい値エネルギーを利用した  
 解離用ビームのビームエネルギーの較正

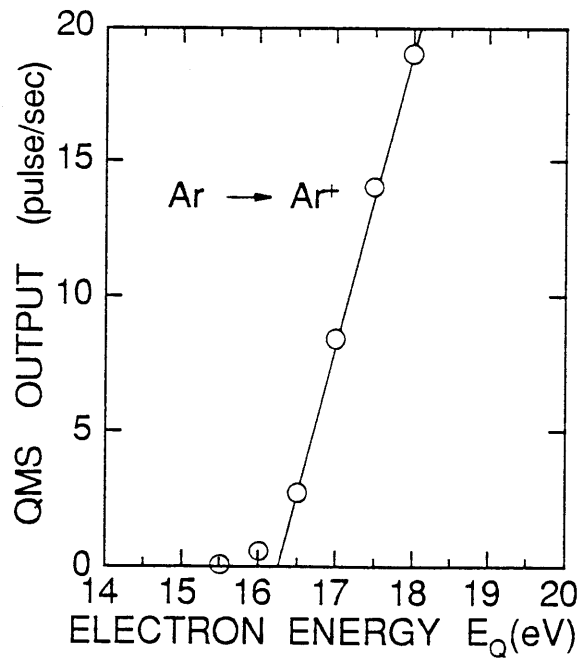


図2.14 Arのイオン化のしきい値エネルギーを利用した  
 測定用ビームのビームエネルギーの較正

## 第2章 参考文献

- 1) H. Sugai and H. Toyoda: J. Vac. Sci. Technol. **A10** (1992), 1193.
- 2) H. Toyoda, H. Kojima and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1507.
- 3) H. Kojima, H. Toyoda and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1292.
- 4) H. Sugai, H. Kojima and H. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2616.
- 5) Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: to be published.
- 6) 不破敬一郎, 藤井敏博編著, 四重極質量分析計—原理と応用, 講談社サイエンティフィク.(1977) p.1.
- 7) 吉永弘編集, 応用分光学ハンドブック, 朝倉書店, p.480
- 8) P.C. Cosby: 16th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Coll-isions, Abstract of Contributed Papers, edited by A. Dalgarno et al.(1989) p.348.
- 9) S.J.B. Corrigan: J. Chem. Phys. **43** (1965) 4381.
- 10) S. Chung and C.C. Lin: Phys. Rev. **A17** (1978) 1874.
- 11) D. Rapp and P. Englander-Golden: J. Chem. Phys. **43** (1965) 1464.
- 12) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson and A. Gallagher: J. Chem. Phys. **81** (1984) 1770.



## 第3章 CH<sub>4</sub>の中性ラジカルへの解離

### 3. 1 はじめに

最近、CVD法によるダイヤモンド膜の成長に大きな関心が寄せられており、成長のメカニズムの基礎的研究に努力が向けられている。ダイヤモンド膜の成長のメカニズム及びその原因となるものの正体が論争の的となっており、以下に述べるようにメチルラジカル(CH<sub>3</sub>)による説とアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)による説が提唱されている。

Martin and Hill<sup>1)</sup>は、ダイヤモンド膜の成長が水素プラズマにCH<sub>4</sub>を注入した方がアセチレンを注入するより効果的であることを示し、メチルラジカルがアセチレンに比べより膜成長の要因となることを示した。また、Johnsonら<sup>2)</sup>は、マイクロ波プラズマCVDで<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>と<sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の混合ガスから多結晶ダイヤモンド膜を作り、ダイヤモンド膜中の<sup>13</sup>Cモル分率の測定からダイヤモンド膜中の約90%のカーボン原子がメチルラジカルから成長したことを示した。

更に、Chuら<sup>3)</sup>は、熱フィラメントCVD法を用い、多結晶ダイヤモンド膜での成長の要因がメチルラジカルであるという直接的証拠を<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>と<sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の混合ガス中での同位体を用いた実験から得た。

一方、アセチレンあるいはメタン及びアセチレンの両方が成長の要因であるという間接的証拠も多く見られる。例えば、Wuら<sup>4)</sup>は、熱フィラメントCVDの実験でメタン/水素あるいはアセチレン/水素混合ガスを用いてダイヤモンド膜の成長レートを比較した。この結果、熱フィラメントの温度が1900°C以上の所で成長レートはメタンでなくアセチレンの密度との間に強い相関がみられ、膜成長の要因がアセチレンであることを示した。また、Tsudaら<sup>5)</sup>は低圧でのダイヤモンド膜成長のメカニズムを量子化学を用いて解析した。その結果、ダイヤモンド構造の進展には成長面に正イオンが存在することが必要であることを明らかにし、正イオンを介してダイヤモンドが成長するというモデルを提唱し

ている。このように、メタン ( $\text{CH}_4$ ) の解離によって発生する中性ラジカル ( $\text{C}, \text{H}_3, \text{CH}_2, \text{CH}, \text{C}, \text{H}$ ) やイオン化ラジカル ( $\text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{C}^+, \text{H}^+$ ) などは活性種と呼ばれ、メタンプラズマを用いたカーボン薄膜の成長などにおいて膜成長の重要な要因と考えられている。これらの膜成長のメカニズムを調べるためには、実験による方法とシミュレーションによる方法が有力な手段となる。

最近、RFメタンプラズマ中でメチルラジカル ( $\text{CH}_3$ )、メチレンラジカル ( $\text{CH}_2$ ) の直接測定がしきい値イオン化法を用いて行われ、ラジカル密度の空間分布なども測定されている<sup>5-7)</sup>。これらのメタンプラズマのモデリングを行う場合、ラジカルの発生率を与えるために電子衝突による解離断面積のデータが不可欠となる。 $\text{CH}_4$  のイオン化及び解離イオン化については比較的測定が容易なことからそのしきい値及び断面積について次のようにいくつかの報告がある。

その一つは、Chathamら<sup>8)</sup>によるもので電子ビームエネルギーをしきい値から300eVまで変化させて、イオン化及び解離イオン化の断面積をQMSを用いて $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{SiH}_4, \text{Si}_2\text{H}_6$ について測定している。 $\text{CH}_4$  については、 $\text{CH}_4$  から  $\text{CH}_4^+, \text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{C}^+, \text{H}_2^+$  への解離イオン化の部分断面積及びそれらを加え合わせた全電離断面積が測定されており、そのしきい値についても求められている。また、Freundら<sup>10)</sup>は重水素かメタンを用いて、 $\text{CD}_2$  から  $\text{CD}^+, \text{CD}_2^+$  及び  $\text{CD}_3$  から  $\text{CD}_2^+, \text{CD}_3^+$  のイオン化及び解離イオン化の断面積を0~200eVのエネルギーについて測定している。

これに対し、メタンから各種中性ラジカルへの解離については、電荷を持たない粒子を測定するため測定が困難なこともあり、データが皆無に近い。わずかにWintersら<sup>11)</sup>の測定した全解離断面積及びビームエネルギーを100eVに固定して測定したMeltonら<sup>12)</sup>の測定結果があるだけである。Wintersらの測定方法は、完全に閉じた真空容器を用いて、その中で電子ビームをメタンに照射し、解離によって発生した全ての中性ラジカル、イオン種をチタン蒸着した壁に付着させる、いわゆる表面付着を利用した方法である。このようにして、電子ビームの照射時間と圧力の関係を対数目盛りでプロットすると時間に対して圧力が直線的に低下する関係が見いだされる。すなわち、この圧力低下に見合う分

の中性ラジカル、イオン種が解離によって生じたことになり、この直線の傾きからイオンへの解離もすべて含んだ全解離断面積が求まる。

また、Meltonら<sup>12)</sup>は本実験と同様にして二電子ビーム装置を用い、1番目の電子ビームでCH<sub>4</sub>を解離し2番目の電子ビームでイオン化することで中性ラジカル及び正イオン、負イオンへの解離断面積をQMSを使って測定した。ただし、1番目の電子ビームのエネルギーは100eVに固定しており、その単一エネルギーにおけるCH<sub>4</sub>から中性ラジカル(CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, H<sub>2</sub>, H)への部分解離断面積を求めている。そしてその断面積を求める際に、中性ラジカルの電離断面積が当時知られていなかったことから、適当に仮定しているのが問題である。

本章では始めに、CH<sub>4</sub>の電子衝突解離によって生じるCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ラジカルのしきい値イオン化法による検出結果について述べる。次に、この測定結果を使って求めたCH<sub>4</sub>及びCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ラジカルのイオン化及び解離イオン化のしきい値について述べる。また、解離用ビームをそのエネルギーを変えながらON, OFFし測定したQMS出力を用いてCH<sub>4</sub>からCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>への解離断面積のエネルギー依存性(部分解離断面積の相対値)を求めた。更に、各種中性ラジカルへの解離のしきい値を詳細に調べた結果についても述べる。次に、ラジカルの表面損失係数をラジカルの時間減衰特性から求め、その結果とN<sub>2</sub>の断面積測定から求めた解離断面積の絶対値について述べる。最後に、これらのしきい値、断面積データについて既存データと比較し検討を行う。

### 3. 2 しきい値イオン化特性

QMSのイオン化室における検出用ビームの照射エネルギー( $E_0$ )をラジカル信号が出現するしきい値付近( $E_0 \approx 9\text{eV}$ )から0.5eVのエネルギー幅で変化させ、質量電荷比( $m/e$ )が $m/e=15$ (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>),  $m/e=14$ (CH<sub>2</sub><sup>+</sup>)に現れるQMSの信号強度(ラジカル信号)の変化を測定した。測定中はマスフローコントローラの設定値を一定にして、解離室のオリフィスから、QMSのイオン化室に流入する

メタンの量を一定に保った。また、 $E_0$ は Arのイオン化エネルギーのしきい値 (15.75eV) を使って較正した値を用いた。

図3.1(a)は、 $\text{CH}_3$ ラジカルを検出した結果である。○印はフィラメントを加熱し解離用ビームを ONにして測定したもので、●印は OFFにして測定したものである。解離用ビームの加速電圧は 30Vとした。また、△印はビームを OFFにし、フィラメントの加熱も切った状態で測定した結果である。

この図から検出用ビームの低エネルギー側 ( $E_0 < 15\text{eV}$ ) で解離用ビーム ONに対応する出力が OFFに対応する出力より大きく、 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$  によるラジカル信号が測定されていることがわかる。

すなわち、QMSの検出用ビームのエネルギー  $E_0$ が、 $\text{CH}_3$ が  $\text{CH}_3^+$ にイオン化するしきい値 9.2eVより高く、 $\text{CH}_4$ が  $\text{CH}_3^+$ に解離イオン化するしきい値 14.5eVより低い場合、解離用ビーム ONのQMS出力 ( $Q_{ON}$ ) は OFFのQMS出力 ( $Q_{OFF}$ ) より大きい。その両者の差  $\Delta Q = (Q_{ON} - Q_{OFF})$  が、解離用ビームを照射したことによりメタンから解離して生じた  $\text{CH}_3$ ラジカルの直接電離に相当するものと考えられる。同様に、図3.1(b)は  $\text{CH}_2$ ラジカルを検出した結果を示している。 $\text{CH}_2$ ラジカルの場合にも、 $E_0 \approx 11\text{eV}$  ( $\text{CH}_2$ が  $\text{CH}_2^+$ にイオン化するしきい値) から  $E_0 \approx 16\text{eV}$  ( $\text{CH}_4$ が  $\text{CH}_2^+$ に解離イオン化するしきい値) のエネルギー領域で解離用ビーム ONのQMS出力 (○印) がビーム OFFのQMS出力 (●印) より大きく、解離用ビームによりメタンから  $\text{CH}_2$  への中性解離が起きていることを示している。なお、この場合、解離用ビームの加速電圧  $V_d$ は  $V_d = 30\text{V}$ である。

次に、解離イオン化及び中性解離のしきい値について測定した。親ガス ( $\text{CH}_4$ ) の解離イオン化のしきい値及び  $\text{CH}_4$ の解離によって生じる各フラグメントラジカル ( $\text{CH}_3, \text{CH}_2$ ) のイオン化のしきい値は、すでに図3.1に示したしきい値イオン化特性から求めることができる。しかし、対数目盛りではしきい値が求めにくいので、図3.2に線形目盛りになおして表示した。すなわち、図3.2(a)の●印は図3.1(a)の△印 (解離用ビームを OFFにし、QMSの測定用ビームのビームエネルギー  $E_0$ を変化させた場合の特性) の立ち上がり付近を再プロットしたものである。また、図3.2(a)の○印は、図3.1(a)で解離用ビームを ON, OFFした

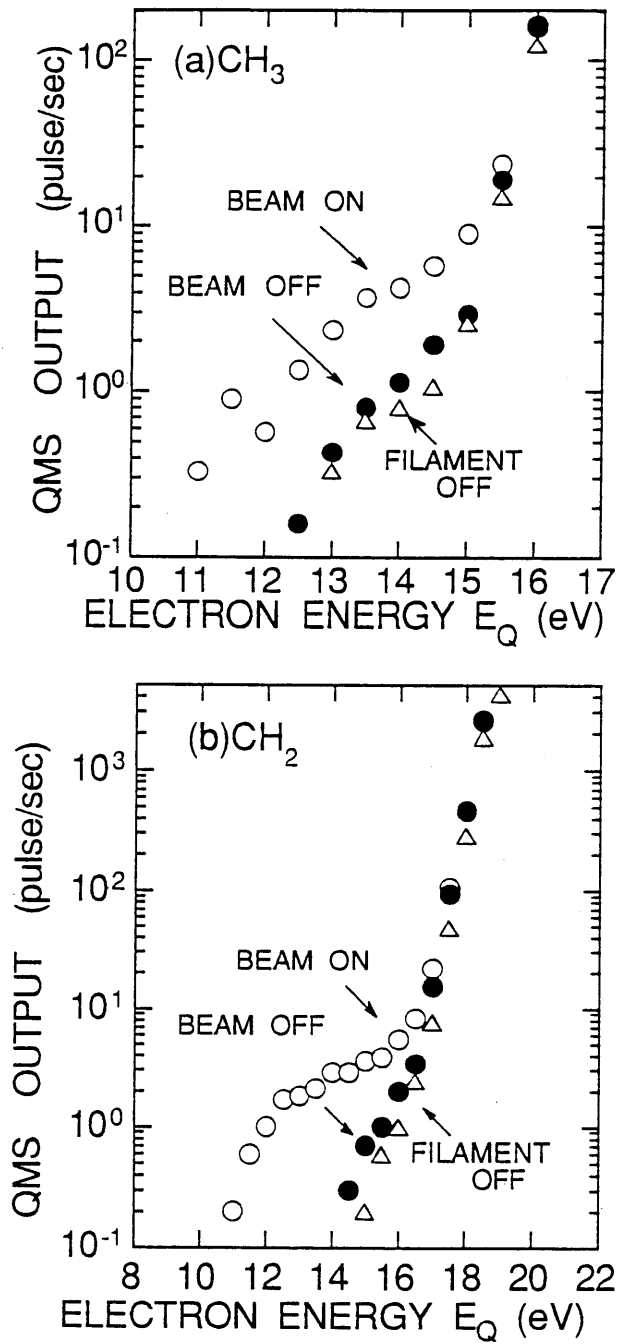


図3.1 CH<sub>4</sub>のしきい値イオン化特性、(a) CH<sub>3</sub>ラジカルの検出、  
(b) CH<sub>2</sub>ラジカルの検出

○印は解離用ビーム ON, ●印は解離用ビーム OFF  
△印は解離室フィラメント OFFでの測定結果を示す。

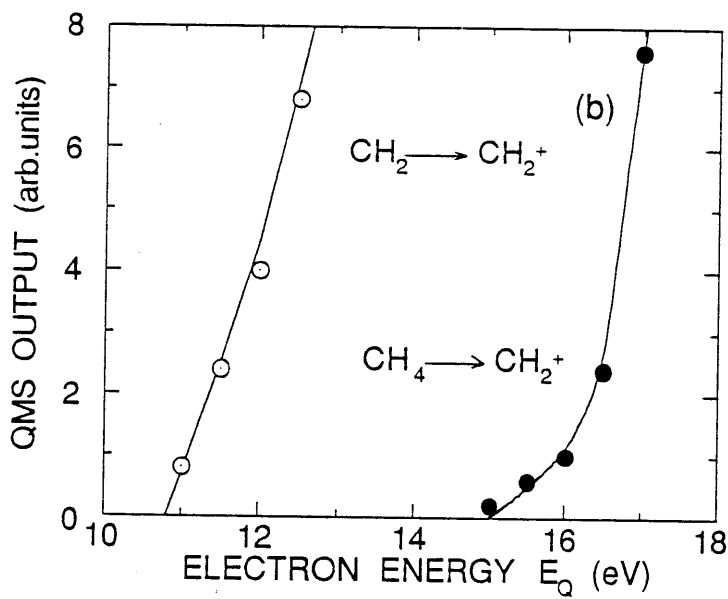
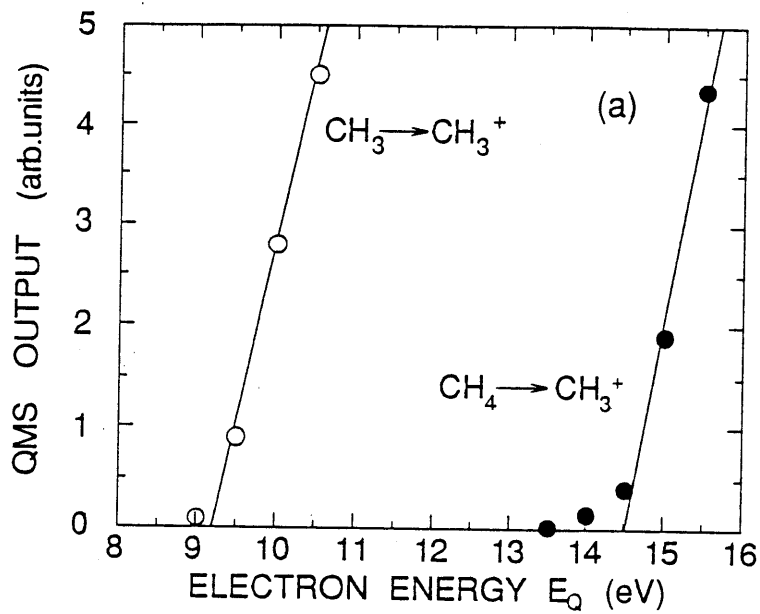


図3.2 イオン化のしきい値付近の特性

- (a) ○印は $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ 、●印は $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。
- (b) ○印は $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+$ 、●印は $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2^+$ のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

ときのQMS出力の差 $\Delta Q$  ( $Q_{ON}-Q_{OFF}$ )を検出用ビームのビームエネルギー  $E_0$  に対して描いたものである。これらのグラフの立ち上がりに対応するビームエネルギーから、 $CH_3 \rightarrow CH_3^+$  及び  $CH_4 \rightarrow CH_3^+$  のしきい値が求まり、それぞれ 9.2eV, 14.5eVとなる。

同様にして、図3.2(b)に示すように  $CH_2$ ラジカルに関してもイオン化及び解離イオン化のしきい値を求めることができる。これらの結果を整理すると表3.1となる。また、中性ラジカルへの解離のしきい値は図3.3に示すように解離断面積の立ち上がり付近を線形目盛りで表示することにより容易に求められ、表3.2にその結果を示す。

### 3. 3 圧力, 電流依存性

しきい値イオン化特性において、検出用ビームのエネルギー  $E_0$ を一定にして、解離用ビームを ON, OFFし  $Q_{ON}$ と  $Q_{OFF}$ の差 ( $\Delta Q=Q_{ON}-Q_{OFF}$ )を測定すると、 $\Delta Q$ が解離によって生じた中性ラジカル信号を表す。さらに、ノイズを排除して正確な測定結果を得るため解離用電子ビームの ON, OFFを一定周期 ( $T=60$ 秒) で  $n$ 回反復し、QMSの出力パルスの積算値  $S=\sum \Delta Q$ を求めた。図3.4は測定時間  $t=nT$ に対する  $S$ の増加の様子を  $CH_3$ ラジカルについて示している。図中  $V_d$ は解離用ビームの加速電圧を表しており、 $V_d$ がこの範囲では、 $V_d$ が大きいほど時間  $t$ に対する  $S$ の傾き (一定時間に解離によって生じる平均の中性ラジカル数) は大きくなる。図中の直線は最小二乗近似によって求めた。

ここで、 $S$ の値は比例定数を  $A$ 、電子電流を  $I_e$ 、解離断面積を  $\sigma(E)$ 、解離室の圧力を  $p$ 、積算時間を  $t$ とすると、

$$S = A \cdot I_e \cdot \sigma \cdot p \cdot t \quad (3.1)$$

と表すことができる。

表3.1 イオン化のしきい値エネルギー (eV)

	$\text{CH}_3^+$	$\text{CH}_2^+$
$\text{CH}_4$	14.5	15.0
$\text{CH}_3$	9.2	
$\text{CH}_2$		10.8

表3.2 中性解離のしきい値エネルギー (eV)

	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$
$\text{CH}_4$	9.0	12.0

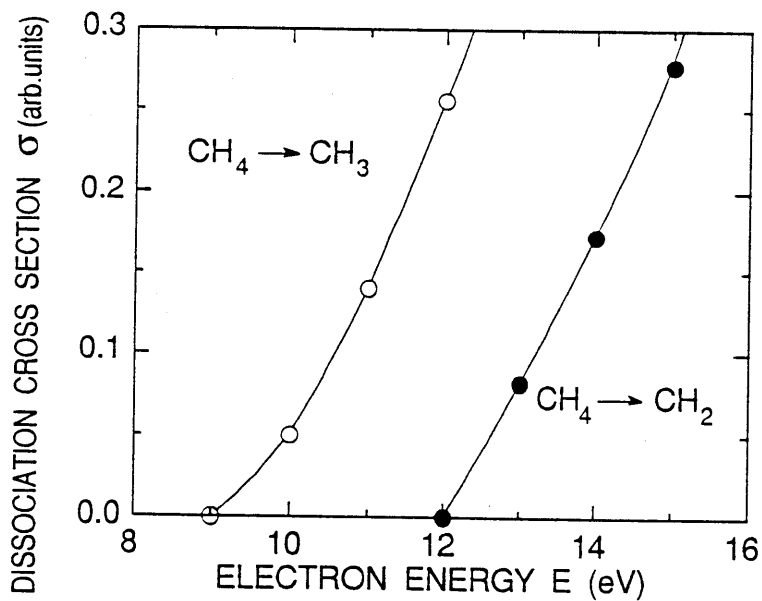


図3.3 中性解離のしきい値付近の特性

○印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$

●印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。



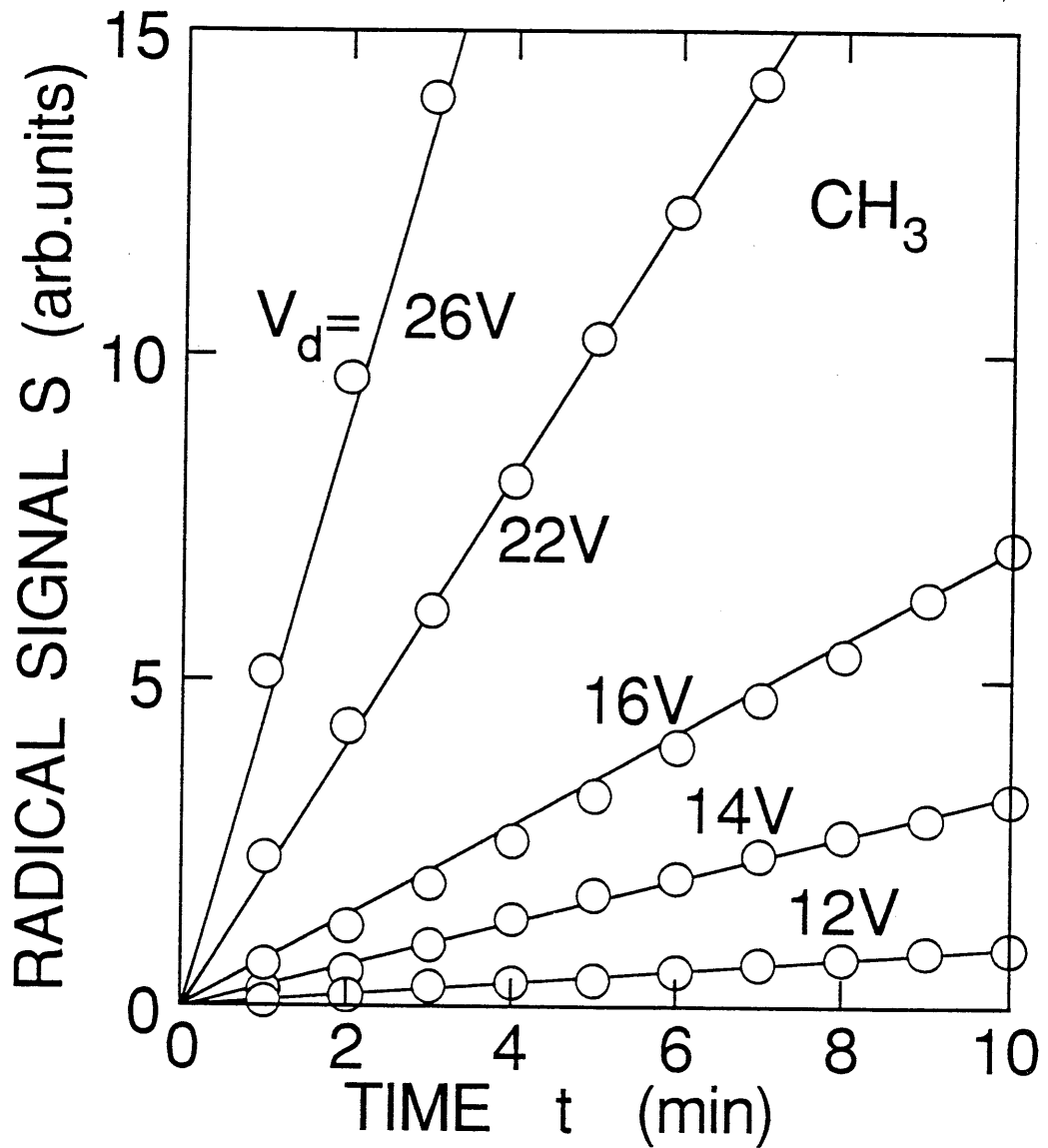


図3.4  $\text{CH}_3$ ラジカル信号と測定時間との関係  
 $V_d$ は解離用電子ビームの加速電圧を示す。

図3.5は、この(3.1)式の比例関係をCH<sub>3</sub>ラジカルの場合について確認するために行った実験結果を示している。図3.5(a)は解離室の圧力に対するラジカル信号の増加の様子を示しており圧力に対して正比例する。このようにラジカル信号と圧力が正比例するということは、電子が一度だけ分子と衝突する(single collision)のみで解離が生じる一次反応であることを示している。また、図3.5(b)は、電子電流 I<sub>e</sub>に対するラジカル信号の増加の様子を示しているが、この場合にもラジカル信号と I<sub>e</sub>とが正比例している。このことは、電子が衝突して一度励起状態となった分子にさらに別の電子が衝突して解離するといった二次反応を伴った解離が起こっていないことを示している。

従って、解離断面積はこれら圧力、電子電流とは無関係な量となり、解離断面積σ(相対値)は、

$$\sigma = \frac{1}{A} \cdot \frac{s}{t} \cdot \frac{1}{p \cdot I_e} \quad (3.2)$$

として算出できる。

また、同様にCH<sub>2</sub>ラジカルについてもラジカル信号は圧力と電流とに比例しており、解離断面積σは(3.2)式を使って算出できる。

### 3. 4 断面積のエネルギー依存性

3. 3節の結果より、メタンの解離断面積の相対値を求め解離用ビームのエネルギー Eに対してプロットすると図3.6となる。○印はCH<sub>4</sub>からCH<sub>3</sub>ラジカルへの解離断面積を●印はCH<sub>4</sub>からCH<sub>2</sub>ラジカルへの解離断面積をそれぞれ表している。●印は解離断面積の大きさを6倍に拡大して表してある。

この図から、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>への解離断面積は約10eVの所にしきい値を持ち、20~30eVで最大となり、さらに、エネルギーを増すと低下するという傾向を示すこと

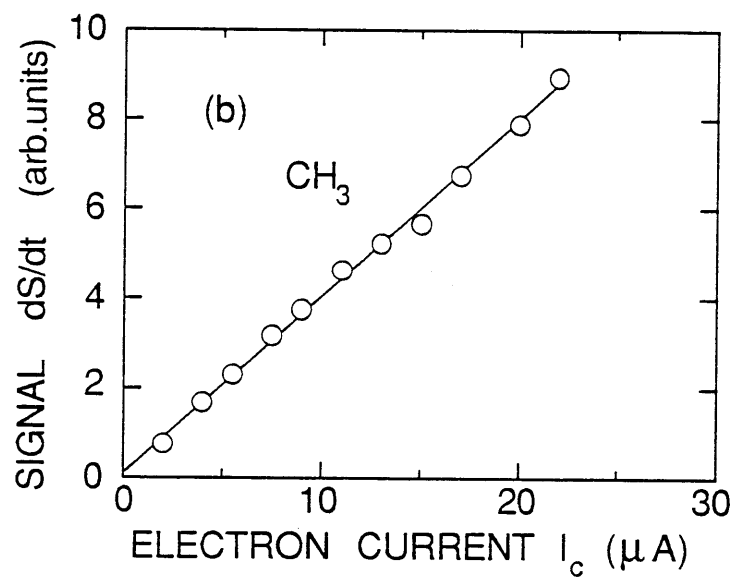
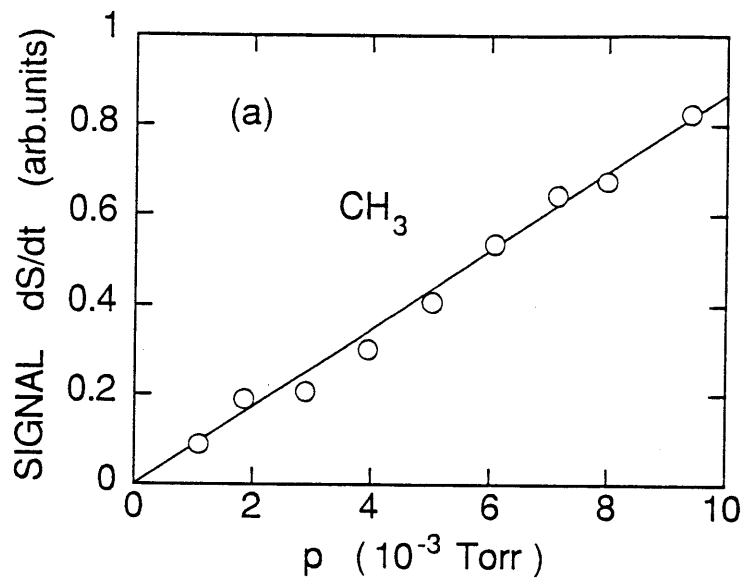


図3.5 CH<sub>3</sub>ラジカル信号の圧力、電流依存性

(a) CH<sub>3</sub>ラジカル信号の圧力依存性

(b) CH<sub>3</sub>ラジカル信号の電流依存性

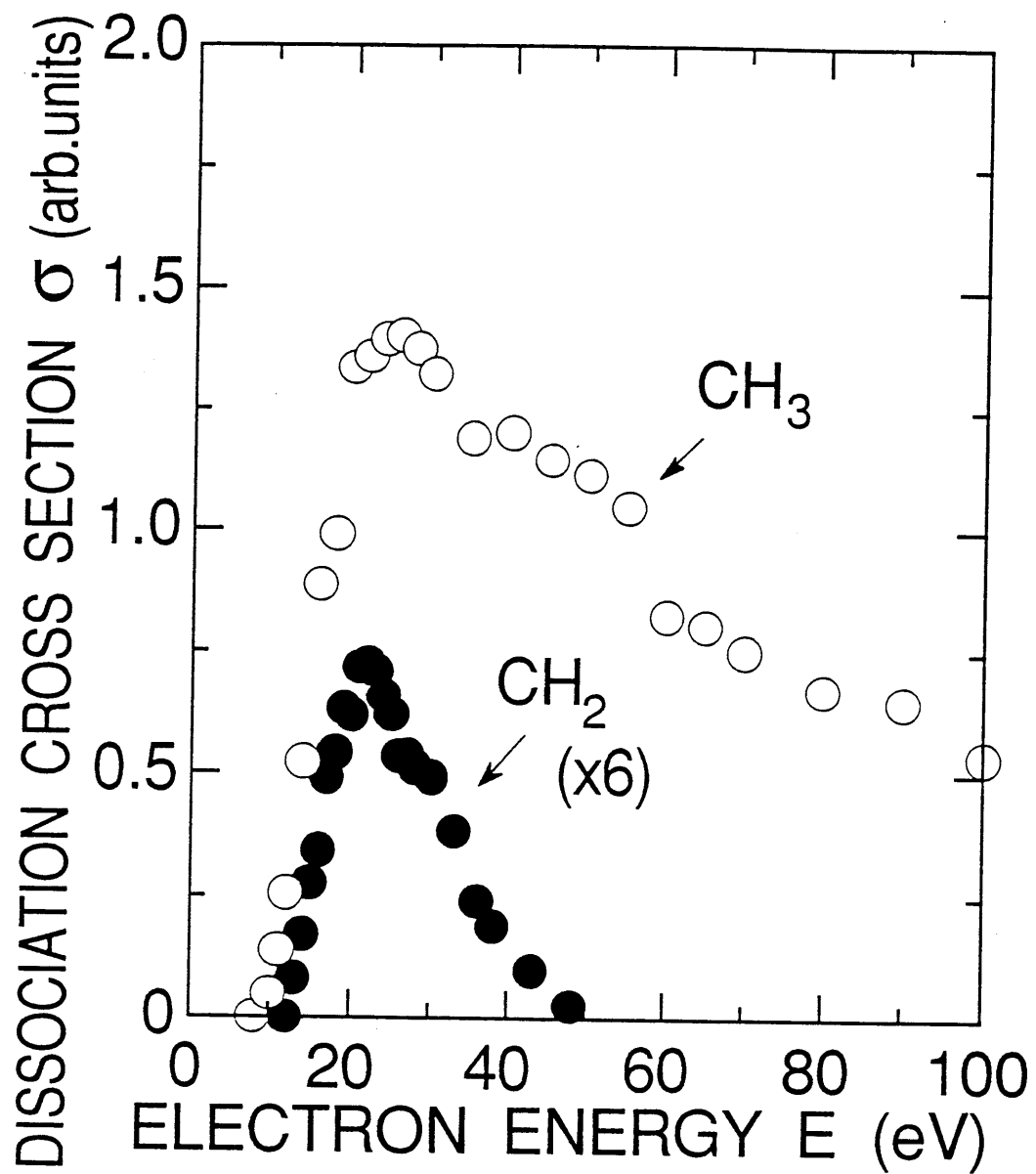


図3.6 解離断面積（相対値）の電子エネルギー依存性  
 ○印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$   
 ●印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2$  (×6)  
 の部分解離断面積をそれぞれ示す。

がわかる。興味深い点は、 $\text{CH}_2$ への解離が50eV以下のエネルギー領域でエネルギー依存性が共鳴的な形となることである。このような現象は、水素分子が2つのH原子に解離するときの断面積のエネルギー依存性にも見られる<sup>13,14)</sup>。この理由は、基底状態（反対称スピン，結合性軌道）にある水素分子に電子が衝突すると電子交換により励起状態（対称スピン，反結合性軌道）に移り、2つの水素原子に解離する。これが電子エネルギー16eVの所で最大となりこれよりエネルギーを増すと急速に小さくなる。このためエネルギー依存性が幅の狭いピークを示すことになる。また、それぞれの解離断面積の最大値を相対値のまままで比較すると、 $\text{CH}_3$ への解離断面積は $\text{CH}_2$ への解離断面積の約2倍となる。ただし、正確な解離断面積の比を求めるには、ラジカル表面損失係数などを考慮した絶対値較正が必要となる。絶対値較正後の結果については3.5節で述べる。

### 3.5 絶対値の較正

#### 3.5.1 ラジカルの表面損失係数の測定

第2章で述べたように解離断面積の絶対値を評価するには、ラジカルの表面損失係数を測定する必要がある。これを求めるために、メタン( $\text{CH}_4$ )または窒素( $\text{N}_2$ )に照射する電子ビームを一定の周期でON,OFFし、ビームON時に解離によって発生した中性ラジカル $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ またはN原子のビームOFF後の減衰時間を実測した。図3.7は、30eVの解離用ビームを20Hzの周波数でON,OFFし、OFFした時点を経験時間  $t=0$  としてラジカル信号の測定を開始し、これを約40万回積分して減衰特性を測定した結果を示している。図3.7(a)はN原子の減衰特性を示しており、図3.7(b)で○印は $\text{CH}_3$ ラジカル、●印は $\text{CH}_2$ ラジカルの減衰特性をそれぞれ示している。これらの図から各ラジカル密度は時間に対してほぼ指数関数的に減少していることがわかる。図中、直線は最小二乗近似によって求

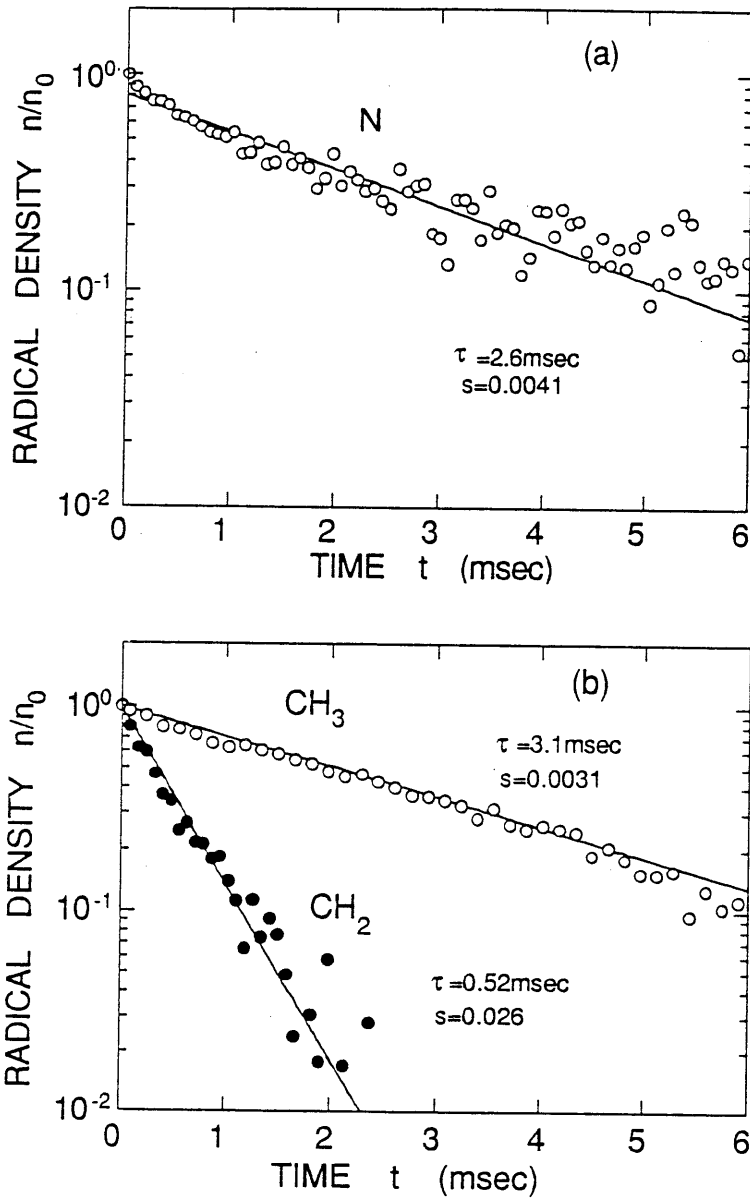


図3.7 (a) N原子の減衰特性  
 (b) CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ラジカルの減衰特性  
 ○印は CH<sub>3</sub>ラジカル  
 ●印は CH<sub>2</sub>ラジカル  
 の減衰特性をそれぞれ示す。

めたものである。また、 $\tau$ は減衰の時定数、 $s$ はラジカルの表面損失係数を表す。 $\text{CH}_3$ に比較して $\text{CH}_2$ の方が減衰の割合が大きくなっている。これは $\text{CH}_2$ ラジカルの方が $\text{CH}_3$ ラジカルよりも付着などにより壁面で消滅する割合が大きいことを示している。これらの特性から減衰の時定数 $\tau$ が求められる。また、2.4.2節の(2.11)式及び(2.12)式より、

$$k = \frac{V}{\tau} - C_a - C_b \quad (3.3)$$

$$s = \frac{4}{V_r} \cdot \frac{1}{A} \left( \frac{V}{\tau} - C_a - C_b \right) \quad (3.4)$$

として減衰係数 $k$ 及び表面損失係数 $s$ がそれぞれ求められる。ここで、解離室の体積 $V=15\text{cm}^3$ 、表面積 $A=62\text{cm}^2$ を用い、さらにラジカルの熱速度 $v=(8KT/\pi m)^{1/2}$ 、 $T=400\text{K}$ として(3.3)式及び(3.4)式に代入して $k$ 及び $s$ の値を計算すると表3.3の結果が得られる。ただし、 $C_a$ 、 $C_b$ は $\text{N}_2$ のコンダクタンスの実測値を用い計算から求めた値である。すなわち、コンダクタンスの値が各ラジカルの質量の1/2乗に逆比例するとして計算した値を示した。

今回の測定で得られた表面損失係数 $s$ の値は、 $\text{CH}_2$ についてはメタンプラズマで得られた既存データ<sup>7,8)</sup> ( $s=0.025-0.028$ )とよく一致しているが、 $\text{CH}_3$ については既存データ<sup>9)</sup> ( $s \approx 0.001$ )より幾分大きな値を示した。ステンレス製の解離室の表面はメタンの解離によって、水素化アモルファスカーボン膜で覆われていると考えられるが、その状態はメタンプラズマの測定条件とは異なる可能性がある。また、 $\text{N}_2$ の解離によってできた $\text{N}$ 原子は、解離室の表面で再結合して、 $\text{N}_2$ ガスとなって気相に戻ると考えられる。

### 3. 5. 2 解離断面積の絶対値

表3.3 N原子及びCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ラジカルの損失レートの測定結果

$\tau$  は減衰の時定数  $C_a, C_b$  はオリフィスのコンダクタンス  
 $k$  は減衰係数  $s$  は表面損失係数をそれぞれ示す。

ラジカル種	$\tau$ (ms)	$C_a$ (l/s)	$C_b$ (l/s)	$k$ (l/s)	$s$
N	2.6	0.95	0.54	4.3	0.0041
CH <sub>3</sub>	3.1	0.99	0.56	3.2	0.0031
CH <sub>2</sub>	0.52	0.95	0.54	27.3	0.026



3. 4節の図3.6に示した部分解離断面積の相対値を2. 4節で述べた方法に従って、 $N_2$ ガスとの比較実験及びラジカル損失の影響を考慮して絶対値較正を行った。その較正結果の数値データを表3.4に示し、グラフ化して図3.8に示す。図3.8の○印は  $CH_4$  から  $CH_3$  ラジカルに解離する部分解離断面積の絶対値を●印は  $CH_4$  から  $CH_2$  ラジカルに解離する部分解離断面積の絶対値をそれぞれ示している。

相対値測定の結果の項でも述べたが、断面積は解離用電子ビームのビームエネルギーが約10eVの所にしきい値を持ち、20~30eVの所で最大値を示す。その最大値は、 $CH_4 \rightarrow CH_3$  に解離する断面積が約  $1.4 \times 10^{-20} m^2$ 、 $CH_4 \rightarrow CH_2$  に解離する断面積が約  $0.7 \times 10^{-20} m^2$  であり、 $CH_3$ の方が  $CH_2$ に比べ最大値で比較して約2倍程度大きいことがわかった。

ここで、算出した断面積の測定誤差を見積ると次のようになる。3. 4節で述べた部分解離断面積のエネルギー依存性の相対値については、ラジカル信号  $S$  ( $\pm 5\%$ )、電子電流  $I_e$  ( $\pm 5\%$ )、解離室の圧力  $P$  ( $\pm 10\%$ ) となり全体では約  $\pm 20\%$ の誤差を含むことになる。また、絶対値については2. 4節の(2.15)式を用いて求めることができる。これを算出すると  $N_2$ の解離との比較から求まる比例定数  $\eta'/\beta$  ( $\pm 40\%$ )、ラジカルのイオン化の断面積  $\sigma_i$  ( $\pm 20\%$ )、ラジカルの減衰定数  $k$  ( $\pm 20\%$ )、 $CH_4$ の密度  $[CH_4]$  ( $\pm 10\%$ )、オリフィスのコンダクタンス  $C_o$  ( $\pm 5\%$ )、ラジカル信号  $dS/dt$  (5%) 程度の誤差を含むと考えられる。このため全体では最悪で約  $\pm 100\%$ の誤差を含むことが推定される。

これらの結果を、Melton and Rudolph<sup>12)</sup>の結果(ビームエネルギー 100eVで  $CH_4 \rightarrow CH_3$  に解離する断面積;  $1.2 \times 10^{-20} m^2$ 、 $CH_4 \rightarrow CH_2$  に解離する断面積;  $0.2 \times 10^{-20} m^2$ )と比較すると、今回の測定結果の方がかなり小さめの値を示した。この違いの原因は主として、Meltonらはラジカルのイオン化の断面積  $\sigma_i$  が不明として、類似の分子の断面積を流用して  $\sigma_i$  を算出しているためと考えられる。

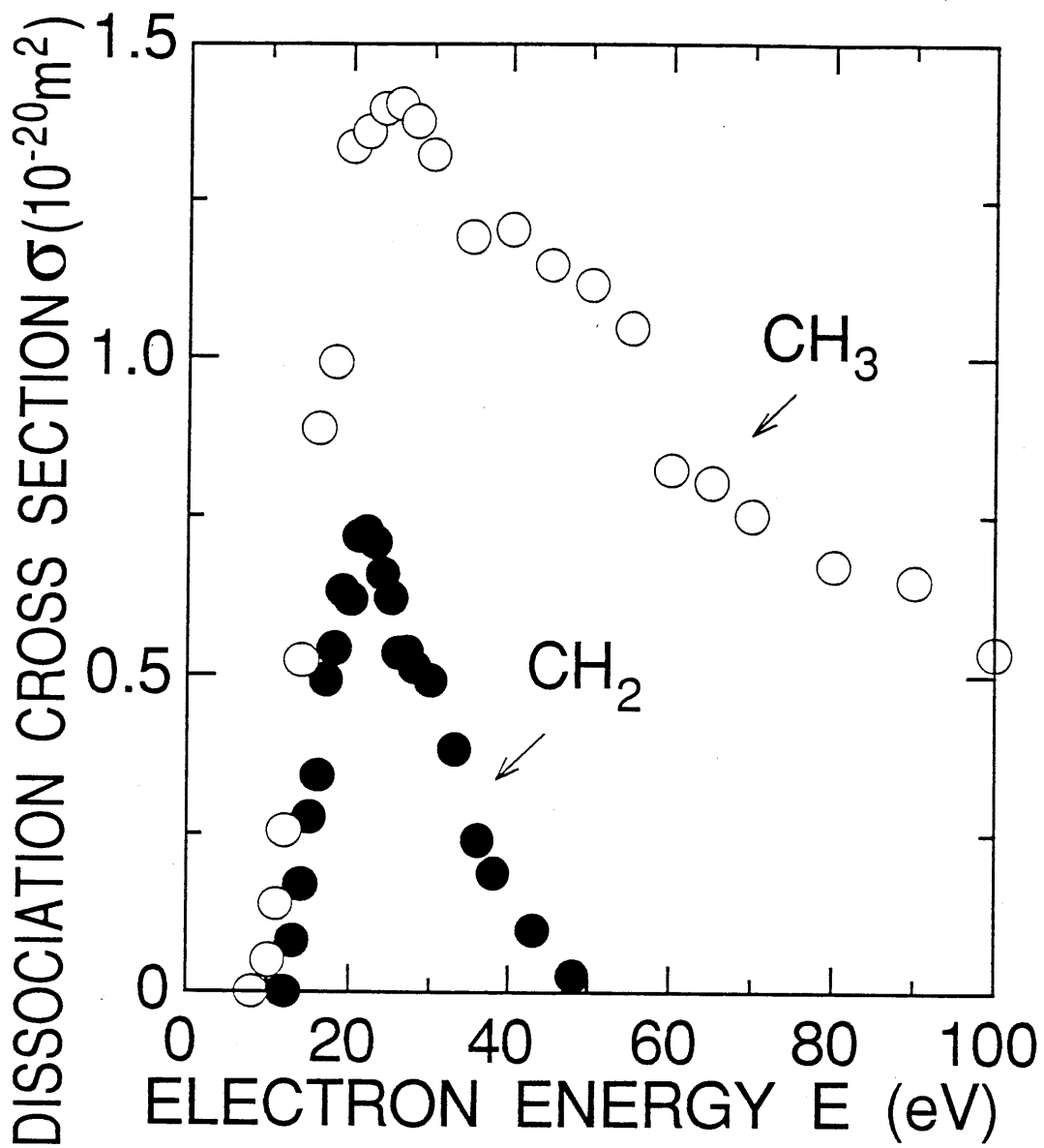


図3.8 解離断面積（絶対値）の電子エネルギー依存性  
 ○印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$   
 ●印は  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2$   
 の部分解離断面積をそれぞれ示す。

表3.4 CH<sub>4</sub>からCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ラジカルへの部分解離断面積  $\sigma$  (CH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>),  $\sigma$  (CH<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)及び全解離断面積  $\sigma$  (Total/CH<sub>4</sub>) =  $\sigma$  (CH<sub>3</sub>) +  $\sigma$  (CH<sub>2</sub>) ( $\times 10^{-20} \text{ m}^2$ )

E(eV)	$\sigma$ (CH <sub>3</sub> / CH <sub>4</sub> )	E(eV)	$\sigma$ (CH <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> )	E(eV)	$\sigma$ (Total / CH <sub>4</sub> )
8	0.000	12	0.000	16	1.33
10	0.050	13	0.0816	18	1.53
11	0.140	14	0.172	20	1.96
12	0.256	15	0.278	22.5	2.09
14	0.524	16	0.444	25	2.02
15	0.706	17	0.493	30	1.81
16	0.888	18	0.542	35	1.36
18	0.992	19	0.632	40	1.37
20	1.34	20	0.619	50	1.35
22	1.36	21	0.718	60	0.824
22.5	1.37	22	0.726	70	0.752
24	1.4	23	0.709	80	0.672
26	1.4	24	0.659	90	0.648
28	1.38	25	0.621	100	0.536
30	1.32	26	0.536		
35	1.19	27	0.537		
40	1.20	28	0.513		
45	1.15	29	0.503		
50	1.12	30	0.493		
55	1.05	33	0.385		
60	0.824	34	0.337		
65	0.804	36	0.242		
70	0.752	38	0.191		
80	0.672	39	0.172		
90	0.648	43	0.099		
100	0.536	44	0.0844		
		48	0.0262		

### 3. 6 考察

#### 3. 6. 1 しきい値の従来の実験データとの比較

しきい値イオン化特性を使って、電子衝突による親ガス及び各ラジカルのイオン化及び解離イオン化のしきい値を求めた。また、部分解離断面積の低エネルギー付近の測定結果から中性解離のしきい値も求めた。これらの結果を従来<sup>2)</sup>の測定データ及び、結合エネルギーを使った計算結果などと比較すると次のようになる。表3.5の(1)～(3)は、電子衝突による解離イオン化の反応式としきい値を示しており、その値は文献(9)から採った測定値を示している。表3.5の(4)～(7)は結合解離エネルギーである<sup>15)</sup>。例えば、表3.5の(2a)、(2b)はCH<sub>4</sub>が電子と衝突してCH<sub>2</sub><sup>+</sup>ができる反応が2通り考えられ、そのどちらの反応が起きたかは同定できていないが、そのしきい値の測定結果は15.1eVであったことを示している。また、表3.5の(4)は電子衝突ではなくて、熱解離のみによってCH<sub>3</sub>が中性のCH<sub>3</sub>とHに解離するエネルギー(言い換えればCH<sub>3</sub>とHとの結合エネルギー)が4.47eVということを示している。一般に親ガス(XY)の解離イオン化に要するエネルギーはXとYの結合エネルギーにXの電離エネルギーを加え、更に厳密には解離種の持つ運動エネルギーを加えた値となる。しかし、以下ではこの運動エネルギーが測定誤差に比較して小さいものと考え、これを無視して計算を行う。

このようにして、表3.5を使ってCH<sub>n</sub> → CH<sub>n</sub><sup>+</sup>になるしきい値を計算すると表3.6の計算値の項に示した値が得られる。CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub><sup>+</sup>の項に2通りの計算結果があるのは、表3.5に示したように2通りの解離イオン化反応が考えられるためである。また、表3.6の測定値は本実験で求められた値及び比較のために示した従来の実験データ<sup>2)</sup>である。(表3.6の注1～3参照)

これらの値を比較してみると、実験値については今回の測定値と従来<sup>2)</sup>の測定値との違いは1eV以下で良く一致していた。また計算値との比較では、CH<sub>2</sub><sup>+</sup>についてはCH<sub>2</sub><sup>+</sup>が表3.5の(2a)の反応式で生じるとした計算結果にほぼ一致した。

表3.5 解離イオン化エネルギー(1)~(3), 及び結合解離エネルギー(4)~(7)

No.	反 応	しきい値 エネルギー(eV)
(1)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$	14.3
(2a)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e$	15.1
(2b)	$\rightarrow \text{CH}_2^+ + 2\text{H} + 2e$	
(3a)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	22.2
(3b)	$\rightarrow \text{CH}^+ + 3\text{H} + 2e$	
(4)	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	4.47
(5)	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	4.75
(6)	$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	4.40
(7)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	4.45

表3.6  $\text{CH}_n^+$  ( $n=1\sim4$ )から $\text{CH}_n$  ( $n=1\sim3$ )イオンへのイオン化のしきい値エネルギーの比較

中性 粒子	$\text{CH}_3^+$		$\text{CH}_2^+$		$\text{CH}^+$	
	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値
$\text{CH}_4$	—	14.5 14.3 <sup>a)</sup>	—	15.0 15.1 <sup>a)</sup>	—	22.2 <sup>a)</sup>
$\text{CH}_3$	9.83	9.2 9.6 (CD <sub>3</sub> )	10.63 <sup>2b)</sup> 15.11 <sup>2a)</sup>	—	17.73 22.18	—
$\text{CH}_2$	—	—	5.88 <sup>2b)</sup> 10.36 <sup>2a)</sup>	10.8 10.4 (CD <sub>2</sub> )	12.98 <sup>3b)</sup> 17.43 <sup>3a)</sup>	—
$\text{CH}$	—	—	—	—	8.58 <sup>3b)</sup> 13.03 <sup>3a)</sup>	—

注1. a)の値は文献9)にある測定値を示す。

2. 2a), 2b) は表3.5の2a), 2b) の反応から求めた計算値を示す。

3. 3a), 3b) は表3.5の3a), 3b) の反応から求めた計算値を示す。

表3.7 中性解離のしきい値エネルギーの比較

No.	反 応	しきい値エネルギー (eV)	
		計算値 <sup>a)</sup>	測定値 <sup>b)</sup>
(8)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$		9.0
(9a)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	9.3	12.0
(9b)	$\rightarrow \text{CH}_2 + 2\text{H} + e$	13.75	
(10a)	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	13.7	
(10b)	$\rightarrow \text{CH} + 3\text{H} + e$	18.15	

- 注1. a) (8)の反応のしきい値エネルギーは9.0eVと仮定した。  
 2. b)しきい値エネルギーの測定誤差は約±0.5eVである。

一方、中性解離のしきい値については、表3.7にその比較を示した。中性解離については既存の測定データがないため、 $\text{CH}_4$ から $\text{CH}_3$ に解離するしきい値を今回の測定値 9.0eVと仮定して $\text{CH}_4$ から $\text{CH}_2$ に解離するしきい値を結合エネルギーから計算した。この場合にも、解離イオン化の場合と同様、解離種の持つ余剰の運動エネルギーは無視して考えた。この表からわかるように、 $\text{CH}_4$ から $\text{CH}_2$ に解離するしきい値は表3.7の(9b)の式に一致する。これが正しいとすれば、 $\text{CH}_2$ への解離は高いエネルギーを要する反応の方が起こり易いことになる。このようなことはありえないことではないが、詳細は量子化学に基づく計算を待たなければならない。

### 3. 6. 2 全解離断面積に関する考察

図3.9に本測定データと全解離断面積の従来データ<sup>(11,16)</sup>との比較を示した。図の細い実線はスウォーム実験<sup>(16)</sup>の結果を示しており、 $\sigma_d$ は中性ラジカルへの全解離断面積を $\sigma_i$ は励起の全断面積を示している。スウォーム実験では、 $\sigma_d$ と $\sigma_i$ とを区別することはできないため、Total ( $\sigma_d + \sigma_i$ )と表示しているが、励起状態の $\text{CH}_4$ は不安定で全て解離に至るとする Wintersの主張に従えば、実質的に $\sigma_d$ を評価していると考えられる。図3.9の太い実線は、本実験で得られた $\text{CH}_3$ と $\text{CH}_2$ への解離断面積の和 ( $\sigma_{\text{CH}_3} + \sigma_{\text{CH}_2}$ )を示しており、これをスウォームデータ(細い実線)と比較すると、幾分小さな値を示すものの、断面積のエネルギー依存性の形状は良く一致した。絶対値がくい違う原因の1つとして、本実験で測定していない他のラジカル $\text{CH}_3\text{C}$ への解離がエネルギーの高い領域で増加することが考えられる。しかし、 $\text{CH}_3\text{C}$ の信号は、実験では $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ よりも小さかったので、その寄与は小さいと推定される。むしろ、スウォーム実験のデータとボルツマン解析とを対応させて断面積を推測する場合、任意性が大きく、絶対値を精度良く特定できない所に原因があると考えられる。

一方、Wintersら<sup>(11)</sup>は中性解離の全断面積 ( $\sigma_d$ ) に解離イオン化の全断面積

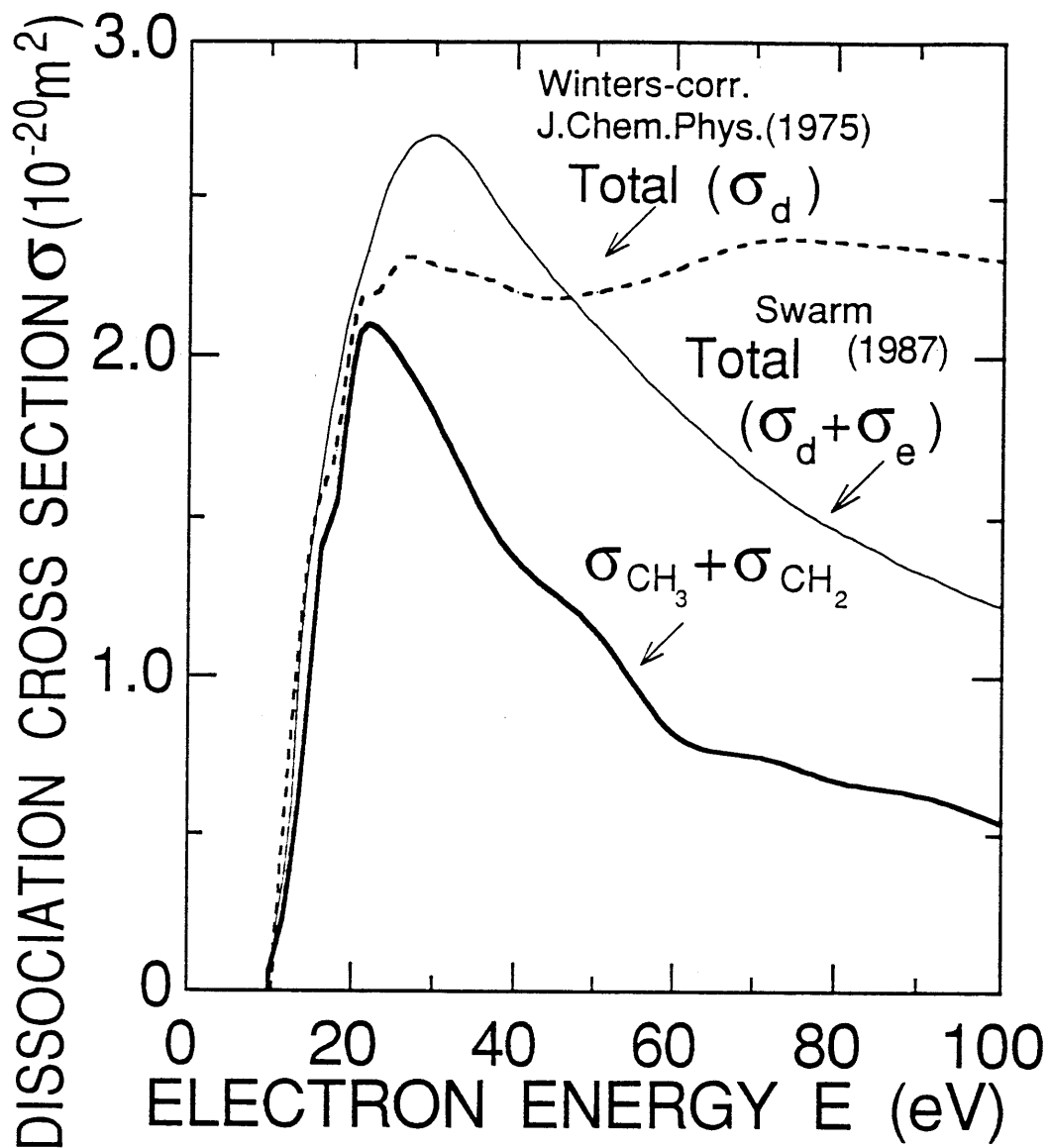


図3.9 本測定データと従来データとの比較  
 太い実線は本測定データ，  
 点線は Wintersらの実験から得られたデータ，  
 実線は Swarm実験から得られたデータをそれぞれ示す。



( $\sigma_{di}$ ) も含めた解離の全断面積 ( $\sigma_{td} = \sigma_d + \sigma_{di}$ ) を測定している。これから  $\sigma_d$  を算出するために次のような操作を行った。

解離イオン化の全断面積 ( $\sigma_{di}$ ) は、Rappら<sup>17)</sup>によって測定され全電離断面積から Chathamら<sup>9)</sup>によって測定された  $\text{CH}_4^+$  への電離断面積を差し引くことによって求められる。そこで、Wintersの全解離断面積 ( $\sigma_{td}$ ) から  $\sigma_{di}$  を差し引くと、中性ラジカルへの解離の全断面積  $\sigma_d$  ( $\sigma_{td} - \sigma_{di}$ ) が得られる。これを、図中 Total ( $\sigma_d$ ) として破線で示した。この修正した Wintersの測定結果 (破線) は上記のような  $\sigma_d$  が無視できるならばスウォーム実験の結果 (細い実線) と一致するはずである。しかしながら、 $E > 50 \text{ eV}$  で、Wintersの方がスウォーム実験より断面積が大きく、しかも Wintersの方が  $20 \text{ eV} < E < 100 \text{ eV}$  のエネルギーに対してフラットな傾向を示している。この違いは、エネルギーが高いほど大きくなっている。この理由は、まだ明らかではない。1つの可能性としては、Wintersの表面付着を用いる方法の場合、エネルギーが高くなるほど測定精度が落ちてくると思われる。例えば、エネルギーが高くなると励起状態の解離種が多数発生しこれが原因となって、表面反応が変化することが考えられる。

### 3. 7 まとめ

本章では、電子衝突によりメタン ( $\text{CH}_4$ ) から解離した  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ラジカルをしきい値イオン化質量分析法を用いて検出した。電子ビームのエネルギーを変えながらこれらのラジカルの生成率を調べ、 $\text{CH}_4$  から  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  への解離断面積の相対値を測定した。次に、窒素の解離断面積を測定し、従来の測定データと比較することで測定系の感度較正を行い、ラジカルの損失も考慮して解離断面積の絶対値を求めた。また、これらの部分解離断面積の和を、Wintersらによって測定された全解離断面積と比較した。また、解離イオン化及びイオン化のしきい値についても測定し従来の測定データと比較した。これらの測定から得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- (1) メタンから中性ラジカル  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  への解離が起こるしきい値エネルギーが初めて測定され、 $\text{CH}_3$ は 9.0eV,  $\text{CH}_2$ は 12.0eVであることが示された。特に、 $\text{CH}_2$ ラジカルへの解離のしきい値の計算値との比較から、解離反応は主として  $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$  ではなく  $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + 2\text{H} + e$  であることが示唆された。
- (2) 親ガス ( $\text{CH}_4$ ) からの解離イオン化のしきい値についても測定し、従来のデータ及び計算値と比較した。これらの値はほぼ 1eV程度の誤差範囲で一致した。
- (3) メタンから  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ラジカルへの部分解離断面積のエネルギー依存性を測定した。断面積はしきい値エネルギーを越えてから 20~30eVで最大値を示し、さらにエネルギーを増すと低下する。特に  $\text{CH}_2$ ラジカルへの解離は 50eV以下で起こり、断面積の形が共鳴的となった。
- (4) 断面積の絶対値を求めるために、ラジカル信号の時間減衰特性を測定した。この減衰の時定数からラジカルの表面損失係数を求めた所、その値は  $\text{CH}_3$ の場合に 0.0031,  $\text{CH}_2$ の場合は 0.026となった。
- (5) 中性ラジカル  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  への部分解離断面積の絶対値が初めて求められ、その最大値は、
- $\text{CH}_3$ は  $E=25\text{eV}$ のときに  $1.4 \times 10^{-20} \text{m}^2$
- $\text{CH}_2$ は  $E=22\text{eV}$ のときに  $0.7 \times 10^{-20} \text{m}^2$
- である。すなわち、 $\text{CH}_3$ に解離する断面積が  $\text{CH}_2$ に比べ最大値で約2倍大きいことが分かった。
- (6) 本実験の部分解離断面積の和を、従来の全解離断面積のデータと比較した。

Wintersらの測定結果及びスウォーム実験の結果と比較するとエネルギー依存性はスウォームによるデータに近い。しかし、50eV以上の領域ではほぼ一定値を示す Wintersらの測定結果とはかなり異なる傾向を示した。

### 第3章 参考文献

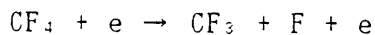
- 1) L.R. Martin and M.W. Hill, J. Mater. Sci. Lett. **9**, (1990) 621.
- 2) C.E. Johnson, W.A. Weimer, and F.M. Cerio (unpublished).
- 3) C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hauge, and J.L. Margrave, J. Appl. Phys. **70**, (1991) 1695.
- 4) C. - H. Wu, M.A. Tamor, T.J. Potter, and E.W. Kaiser, J. Appl. Phys. **68**, (1990) 4825.
- 5) M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, (1987) L527.
- 6) H. Toyoda, H. Kojima and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1507.
- 7) H. Kojima, H. Toyoda and H. Sugai: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1292.
- 8) H. Sugai, H. Kojima and H. Toyoda: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2616.
- 9) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson and A. Gallagher: J. Chem. Phys. **81** (1984) 1770.
- 10) F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel and R.S. Freund: Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 771.
- 11) H.F. Winters: J. Chem. Phys. **63** (1975) 3462.
- 12) C.E. Melton and P.S. Rudolph: J. Chem. Phys. **47** (1967) 1771.
- 13) S.J.B. Corrigan: J. Chem. Phys. **43** (1965) 4381.

- 14) S. Chung and C.C. Lin: Phys. Rev. **A17** (1978) 1874.
- 15) 日本化学学会編, 化学便覧基礎編 II, p.II-332 (丸善1982)
- 16) M. Hayashi: in Swarm Studies and Electron-Molecule Collisions, edited by L.C. Pitchford, B.V. McKoy, A. Chutjian and S. Trajmar (Springer-Verlag, New York, 1987) p.180, and references therein.
- 17) D. Rapp and P.Englander-Golden: J. Chem. Phys. **43** (1965) 1464.

## 第4章 CF<sub>4</sub>の中性ラジカルへの解離

### 4.1 はじめに

フロン（四フッ化炭素，CF<sub>4</sub>）の放電プラズマは、現在のデバイス製造において Si, SiO<sub>2</sub>をはじめとする様々な材料のエッチングに用いられている。CF<sub>4</sub>分子はプラズマ中の高エネルギー電子と衝突し、例えば、



のような反応が起こって、図4.1に示すように多くの中性ラジカル種 CF<sub>x</sub>やイオン種 CF<sub>x</sub><sup>+</sup>などが生成される。この中でも F（フッ素ラジカル；遊離された F）が化学的にきわめて活性で、中性粒子であるため電界に影響されず、四方八方に熱運動するので、エッチングは等方的に起こる。等方性エッチングの最小寸法限界は 3 μm程度といわれ、これより細かい寸法のエッチングはイオン衝撃を利用する異方性エッチングに頼る以外ない。

これに対し CF<sub>x</sub>ラジカルはエッチングにも寄与するが、むしろ R I E（反応性イオンエッチング）においては異方性を実現するための側壁保護膜形成に関与しているといわれている。しかし、CF<sub>x</sub>ラジカルがエッチングにおいて果たす詳細な機構はあまり理解されておらず、その説明が待たれる。

本章の目的は、CF<sub>x</sub>ラジカルの振舞いを知る上で不可欠な基礎データである、電子衝突により CF<sub>4</sub>から CF<sub>x</sub>に解離する断面積を測定することである。

これまで報告されている電子衝突による解離断面積の研究には次のようなものがある。まず、Winters<sup>1)</sup>はメタンの解離断面積の測定と全く同様にして、完全に閉じた実験系で CF<sub>4</sub>に電子ビームを照射し、解離によって生じた全てのイオン種、中性種をチタン蒸着した壁に吸着させ、CF<sub>4</sub>圧力の時間的低下の割合から全解離断面積を求めた。その結果、解離断面積は電子ビームエネルギーが約

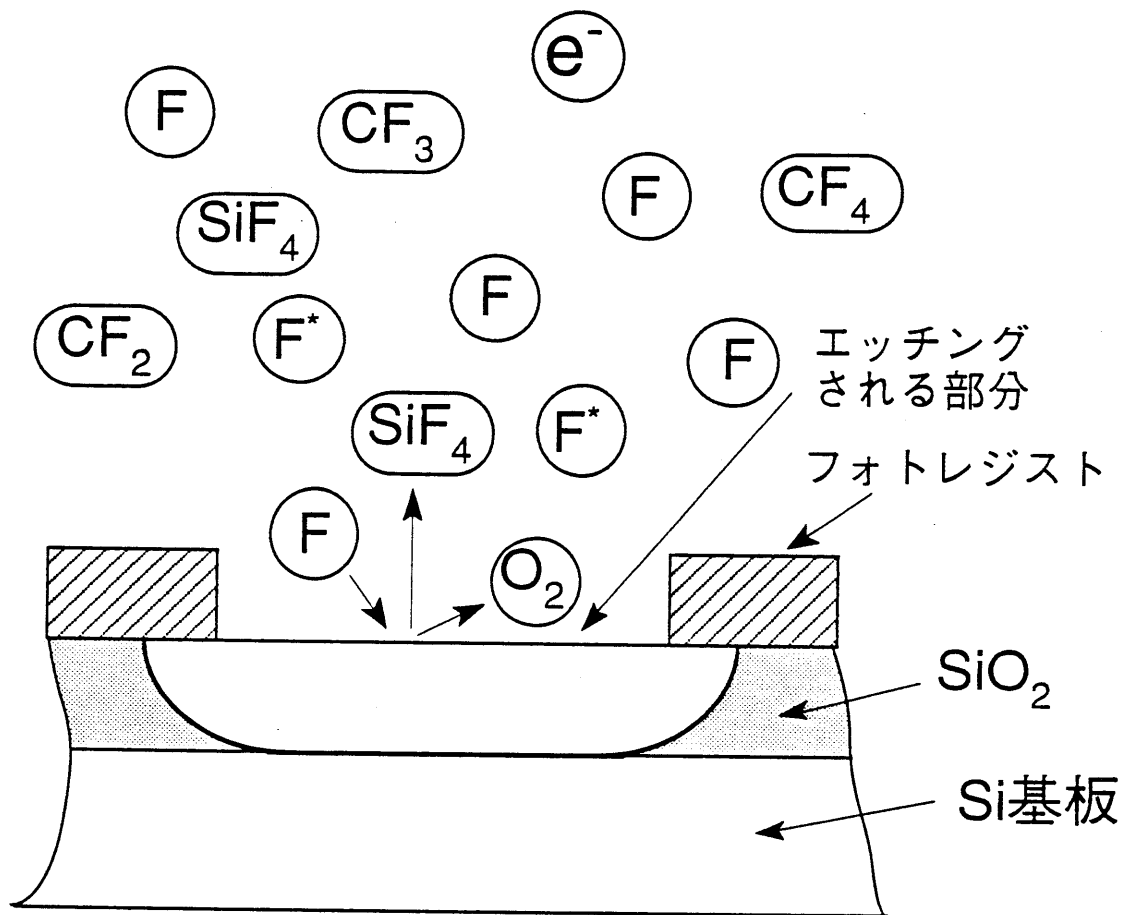


図4.1 フロンプラズマによるエッチング

100eVで最大となり、その最大値は  $5.5 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ であることを示した。

次に、Märkら<sup>2)</sup>は高分解能で、二重収光レンズを備えたQMSを使ってCF<sub>4</sub>の電子衝突解離によって生じたイオン種(CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>2+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>2+</sup>)を検出した。測定は電子ビームエネルギーがしきい値から180eVの範囲で行い、CF<sub>4</sub>からそれぞれのイオン種に解離する部分解離断面積の絶対値を求め、更にその部分解離断面積を加え合わせて全電離断面積のエネルギー依存性を求めている。

また、Bonhamら<sup>3-5)</sup>はTOF(time-of-flight)質量分析法を用いてMärkらと同様CF<sub>4</sub>からイオン種(CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub><sup>2+</sup>, CF<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>2+</sup>, C<sup>+</sup>, F<sup>+</sup>)に解離する解離イオン化の部分断面積のエネルギー依存性を測定している。このTOF質量分析法はイオン導入口が直径40mm、長さが15cmのTOFチューブを用いるもので、導入口の中心部に電子ビーム照射を行い、解離によって生じた各ラジカルをMCP(microchannel plate)で検出し、TOFスペクトラム上の各イオンに対応したパルス高さから解離断面積を算出する方法である。

Bonhamらは、自らの測定結果をMärkらの測定結果と比較して電子エネルギーが80eVの所でMärkらの方が断面積が小さいこと、例えば、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>がBonhamらの測定の90%、CF<sup>+</sup>が19%であることを指摘した。その後、Märkらは、測定データがこのように異なるのは、解離で生じたイオンを加速及び収束する効率が各イオンによって異なるためと考え、イオンソース部の電界分布とイオン軌道のシミュレーションを行った。これを用いて断面積の絶対値を校正した所、Bonhamらの測定結果とほぼ一致した。

このように、これまで測定された断面積はCF<sub>4</sub>の解離イオン化あるいは中性解離も含めた解離の全断面積であり、中性ラジカルへの部分解離断面積については測定データがない。本章ではCF<sub>4</sub>から各中性ラジカルCF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CFへ解離する部分断面積の測定について述べる。



#### 4. 2 しきい値イオン化特性

メタンを測定した場合と全く同様にして、検出用電子ビームの照射エネルギー ( $E_0$ ) を変化しながら  $m/e$  が 69 ( $CF_3^+$ ), 50 ( $CF_2^+$ ), 31 ( $CF^+$ ) に現れる QMS の信号強度を測定した。  $E_0$  の値は Ar のイオン化のしきい値エネルギー (15.75eV) で較正した。

図4.2(a)は  $CF_3^+$  信号を検出した結果を表しており、○印は 50eV の解離用ビーム ON で測定した QMS 出力を、●印は解離用ビーム OFF で測定した QMS 出力をそれぞれ表している。また、△印は解離用ビームのフィラメントの加熱も切った状態で測定した QMS 出力である。この図の低エネルギー側 ( $E_0 < 15\text{eV}$ ) を見ると、電子ビームを ON にすると、OFF の場合より出力が大きく、 $CF_3$  ラジカルが測定されていることがわかる。同様に図4.2(b)は  $CF_2^+$  信号、図4.2(c)は  $CF^+$  信号を検出した結果をそれぞれ表している。これらの図から  $CF_2$  ラジカルは  $12\text{ eV} < E_0 < 22\text{ eV}$  で、 $CF$  ラジカルは  $14\text{ eV} < E_0 < 30\text{ eV}$  で検出されていることがわかる。

次に、親ガス ( $CF_4$ ) の解離イオン化のしきい値及び  $CF_4$  の解離によって生じる中性ラジカル ( $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$ ) のイオン化のしきい値を測定した。これらの値はメタンの場合と同様に、図4.2のデータを線形目盛りのグラフに描きなおすことによって容易に求めることができる。すなわち、図4.3(a)の●印は、図4.2(a)の△印 (解離用ビーム OFF) の立ち上がり付近を再プロットしたものである。また図4.3(a)の○印は、図4.2(a)の解離用ビームの ON と OFF の差をプロットしたものである。これらのプロットの立ち上がりに対応する電子エネルギーから、 $CF_3 \rightarrow CF_3^+$  及び  $CF_4 \rightarrow CF_3^+$  のしきい値が求まり、それぞれ 10.4eV, 16.3 eV が得られた。

同様にして、図4.3(b), (c)に示すように  $CF_2$ ,  $CF$  ラジカルに関してもイオン化及び解離イオン化のしきい値を求めることができる。これらの結果を整理すると表4.1となる。また、中性ラジカルへの解離のしきい値は図4.4に示すように解離断面積の立ち上がり付近をプロットすることにより求められ、 $CF_4$  から

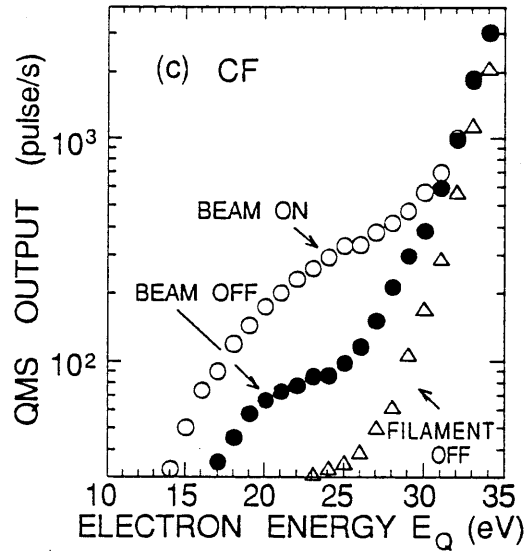
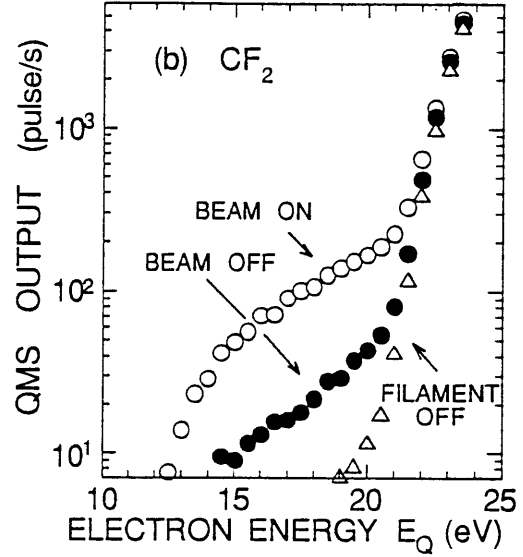
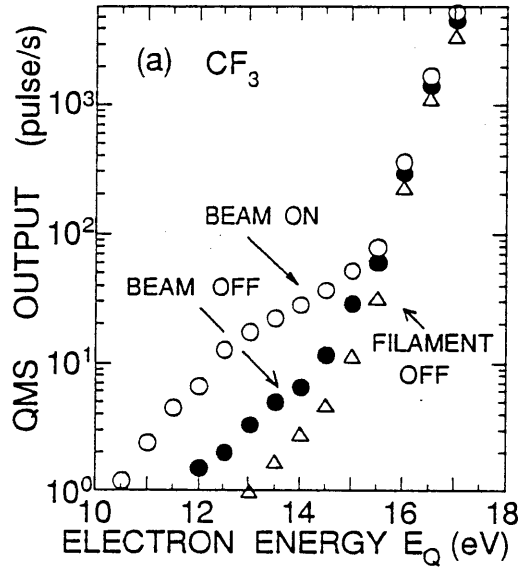


図4.2  $CF_4$ のしきい値イオン化特性

(a)  $CF_3$ ラジカルの検出

(b)  $CF_2$ ラジカルの検出

(c) CFラジカルの検出

○印は解離用ビーム ON

●印は解離用ビーム OFF

△印は解離室フィラメント OFF  
での測定結果をそれぞれ示す。

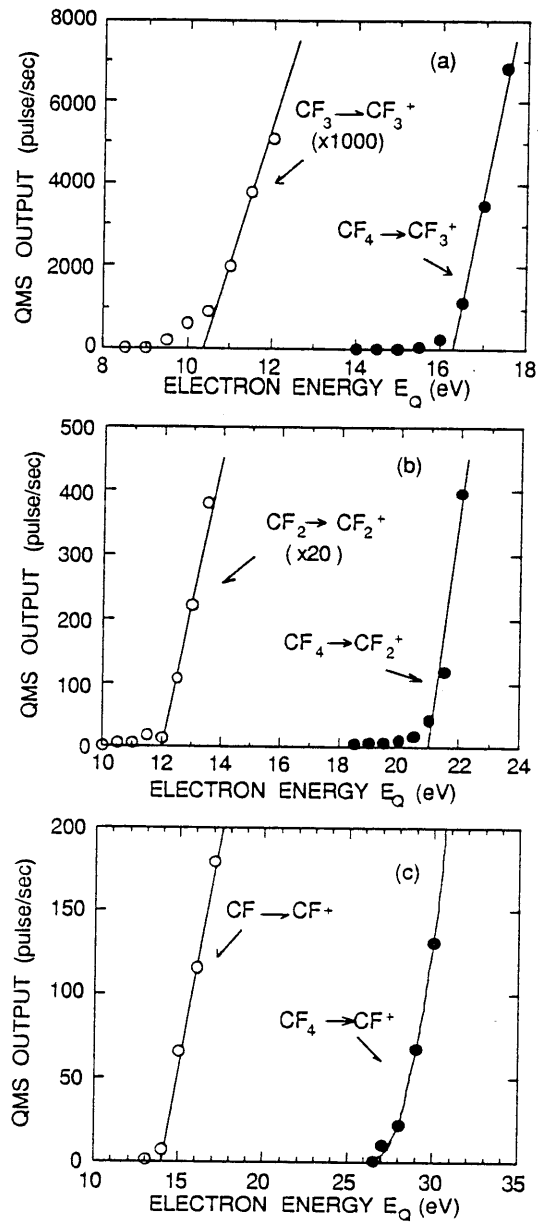


図4.3 イオン化のしきい値付近の特性

(a) ○印は  $CF_3 \rightarrow CF_3^+$  ●印は  $CF_4 \rightarrow CF_3^+$  のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

(b) ○印は  $CF_2 \rightarrow CF_2^+$  ●印は  $CF_4 \rightarrow CF_2^+$  のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

(c) ○印は  $CF \rightarrow CF^+$  ●印は  $CF_4 \rightarrow CF^+$  のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

表4.1 イオン化のしきい値エネルギー (eV)

	$CF_3^+$	$CF_2^+$	$CF^+$
$CF_4$	16.3	21.0	26.5
$CF_3$	10.4		
$CF_2$		12.0	
$CF$			14.0

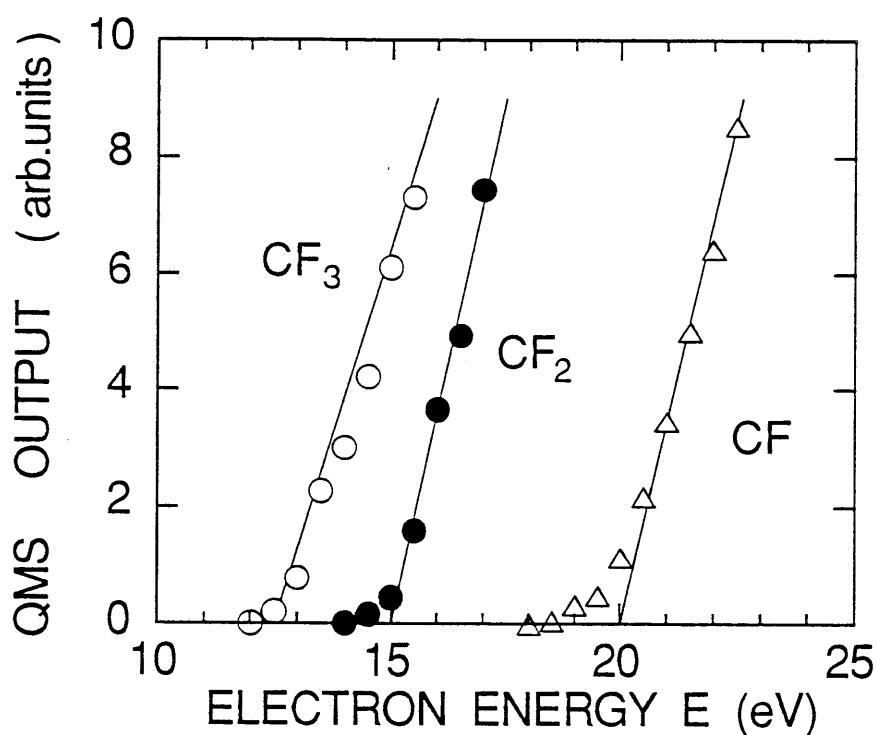


図4.4 中性解離のしきい値付近の特性

○印は  $CF_4 \rightarrow CF_3$

●印は  $CF_4 \rightarrow CF_2$

△印は  $CF_4 \rightarrow CF$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFへの解離のしきい値はそれぞれ 12.5eV, 15.0eV, 20.0eVが得られた。

#### 4. 3 圧力, 電流依存性

CF<sub>4</sub>から各ラジカル CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFに解離する部分断面積のエネルギー依存性を求めるため、初めに、各ラジカルの圧力, 電流依存性について測定した。測定方法はメタンの場合と全く同様である。解離断面積は3. 3節の(3.2)式を使って算出するため、まず3. 3節の(3.1)式の比例関係が圧力及び電流に対し成り立つことを確認した。図4.5はこの結果を示すものである。測定時の検出用ビームのエネルギーはCF<sub>3</sub>を検出する場合50eV、CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>を検出する場合110eVとした。図4.5(a-1), (a-2), (a-3)はそれぞれCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFの各ラジカルへの解離断面積の圧力依存性を示している。各ラジカル信号とも解離室の圧力に対して正比例の関係を示した。これは、解離が電子との1回だけの衝突(single collision)によって生じる一次反応であることを示している。また、図4.5(b-1), (b-2), (b-3)はCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFの各ラジカルへの解離断面積の電子電流 I<sub>e</sub>に対する依存性を示している。この場合にも各ラジカル信号と I<sub>e</sub>とは正比例の関係を示した。このことは一度励起状態を経由して、解離するような二次反応を伴った解離が生じていないことを示している。従って、解離断面積のエネルギー依存性はメタンと同様これら圧力, 電子電流とは無関係な量となり、解離断面積  $\sigma(E)$  は3. 3節の(3.2)式から計算することができる。

#### 4. 4 中性ラジカルへの解離の断面積のエネルギー依存性

4. 3節の結果より、解離断面積の相対値を算出し、電子エネルギー Eに対してプロットすると図4.6となる。図4.6で○印, ●印, △印はそれぞれCF<sub>3</sub>, C

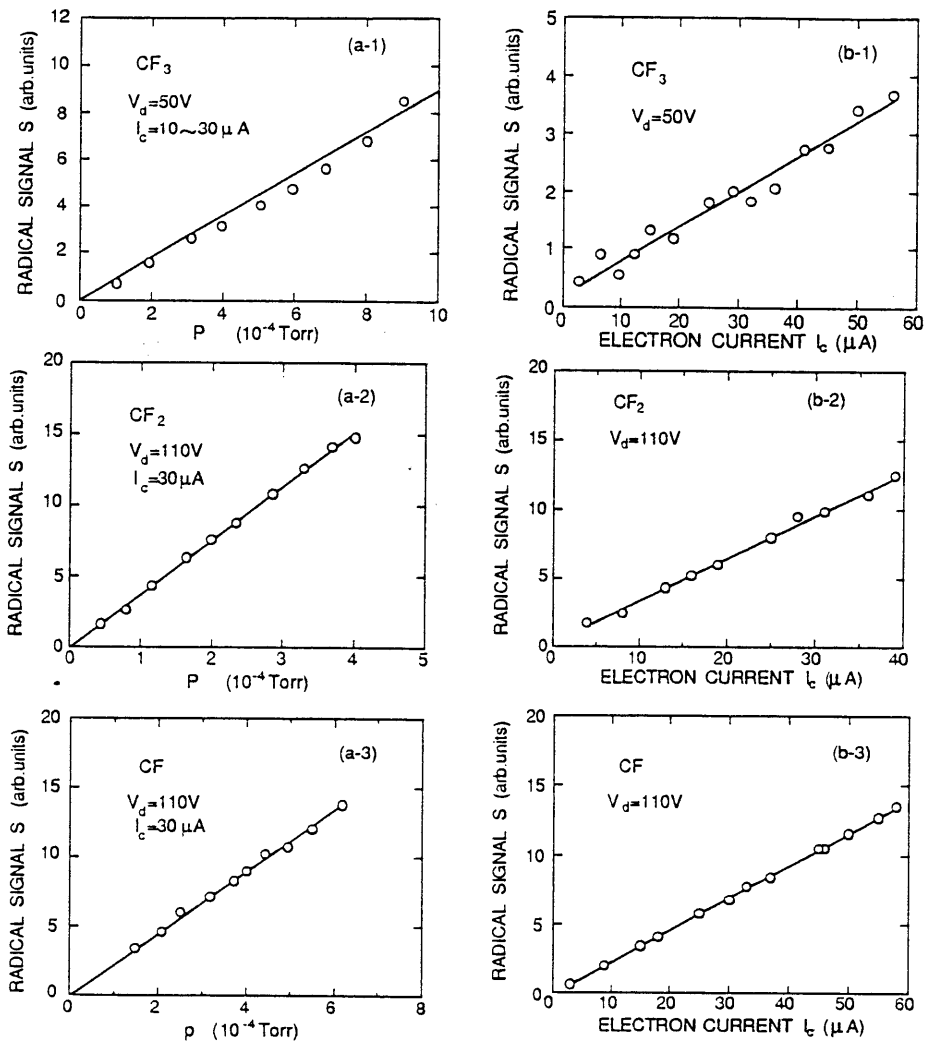


図4.5  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$ ラジカル信号の圧力及び電流依存性

(a-1)  $CF_3$ ラジカル信号の  
圧力依存性

(a-2)  $CF_2$ ラジカル信号の  
圧力依存性

(a-3)  $CF$ ラジカル信号の  
圧力依存性

(b-1)  $CF_3$ ラジカル信号の  
電流依存性

(b-2)  $CF_2$ ラジカル信号の  
電流依存性

(b-3)  $CF$ ラジカル信号の  
電流依存性

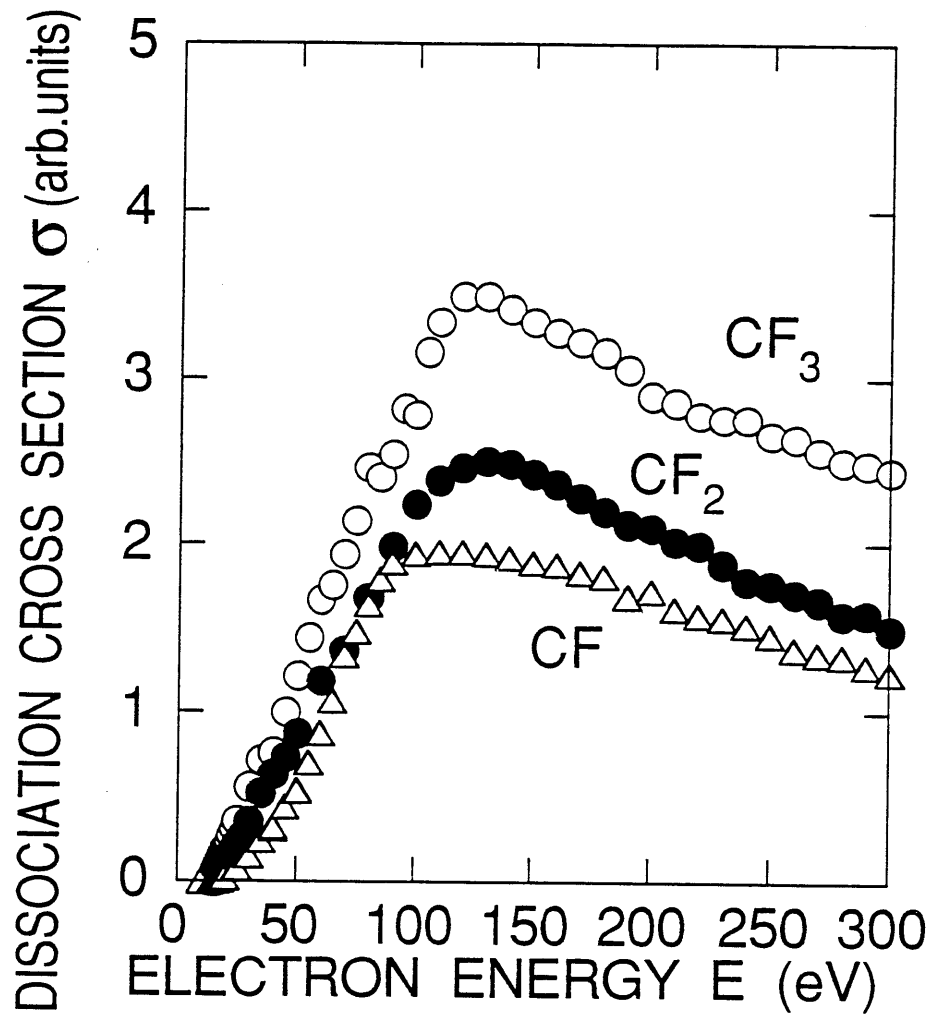


図4.6 解離断面積（相対値）の電子エネルギー依存性  
 ○印は  $CF_4 \rightarrow CF_3$   
 ●印は  $CF_4 \rightarrow CF_2$   
 △印は  $CF_4 \rightarrow CF$   
 の部分解離断面積をそれぞれ示す。

$F_2$ , CFラジカルへの部分解離断面積の相対値を示している。この図から、 $CF_3$ ,  $CF_2$ , CFラジカルへの解離断面積はいずれも 10~20eVの所にしきい値を持ち 100 eV~130eVで最大となり、さらにエネルギーを増すと低下するという傾向を示した。また、それぞれの解離断面積の相対値の最大値そのままを比較すると  $CF_3$ ,  $CF_2$ , CFへの解離断面積の大きさの比は 1.8:1.2:1となる。ただし、正確な解離断面積の比は 4. 5 節の解離断面積の絶対値の項で述べる。

#### 4. 5 解離断面積の絶対値

##### 4. 5. 1 ラジカルの表面損失係数の測定

2. 4. 2 節で示したように  $N_2$ の断面積測定の結果を用い、ラジカルの損失を考慮して絶対値較正を行うために、ラジカルの減衰時間の測定を行った。

図4.7は、30eVの解離用ビームを 20Hzの周期で ON, OFFし OFFした時を時間  $t=0$ としてラジカル信号の測定を開始し、これを 40万回積算して減衰特性を測定した結果を示している。図4.7(a)は  $CF_3$ ラジカル及び N原子の減衰特性を示しており、図4.7(b)で○印は  $CF_2$ ラジカル、●印は CFラジカルの減衰特性をそれぞれ示している。これらの図から各ラジカル密度とも時間に対してほぼ指数関数的に減少していることがわかる。図中、直線は最小二乗近似によって外挿したものである。この直線の勾配から得られる  $CF_3$ の減衰の時定数は 1.23msであり、 $CF_2$ のそれが 1.33msとほぼ同じであるのに対し、CFは 0.78msと減衰の割合が大きくなっている。これは CFラジカルが  $CF_3$ ,  $CF_2$ ラジカルに比べ、付着などによる解離室壁面での表面損失が大きいことを示している。また、メタンの場合と同様に 3. 5. 1 節の (3.3)式、及び (3.4)式を使って減衰係数  $k$  及び表面損失係数  $s$ の値を計算すると表4.2のような結果が得られる。ここで、各オリフィスのコンダクタンス  $C_a$ ,  $C_b$ の値は  $N_2$ のコンダクタンスの実測値より求めた計算値である。



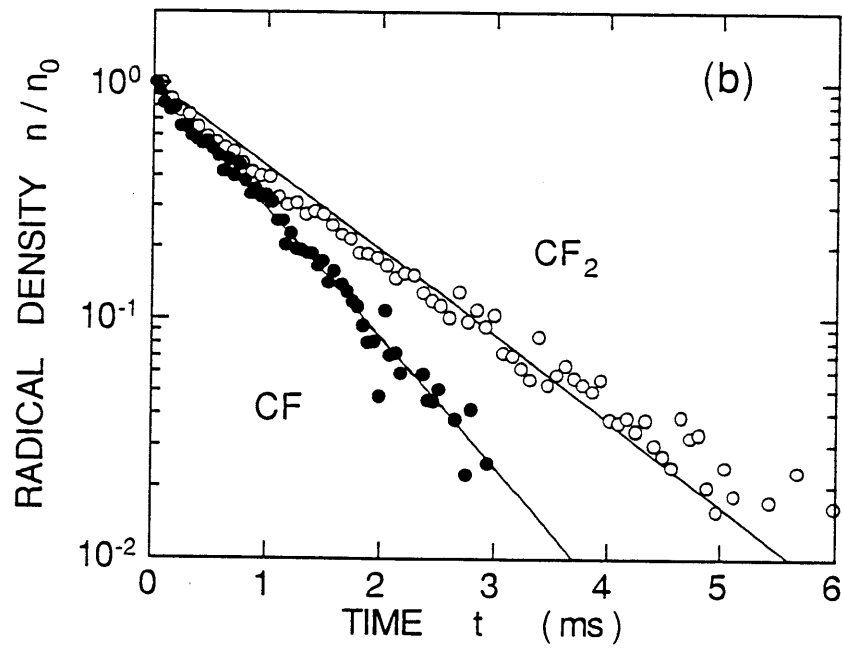
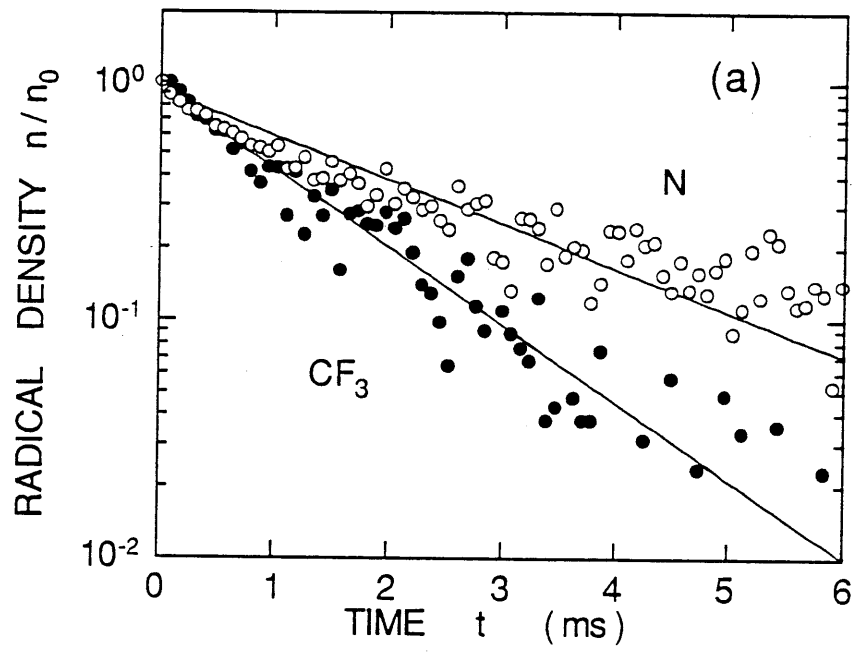


図4.7 ラジカルの減衰特性

(a) N原子及び $CF_3$ ラジカルの減衰特性

(b)  $CF_2$ , CFラジカルの減衰特性

表4.2 N原子及びCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFラジカルの表面損失レートの測定結果  
 $\tau$ は減衰の時定数, Ca, Cbはオリフィスのコンダクタンス  
 $k$ は減衰係数,  $s$ は表面損失係数をそれぞれ示す。

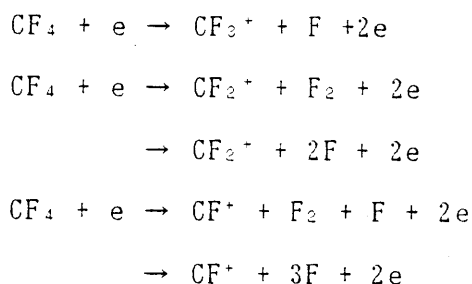
ラジカル種	$\tau$ (ms)	Ca (l/s)	Cb (l/s)	k (l/s)	s
N	2.6	0.95	0.54	4.3	0.0041
CF <sub>3</sub>	1.23	0.49	0.28	11.7	0.025
CF <sub>2</sub>	1.33	0.58	0.33	10.4	0.019
CF	0.78	0.73	0.42	18.1	0.026

本研究で得られた表面損失係数は  $CF_3$  の場合  $s=0.025$ 、 $CF_2$  の場合  $s=0.019$ 、 $CF$  の場合  $s=0.026$  である。これに対して  $CF_4$  圧力 100mTorr, パワー 50W の RF プラズマのアフターグローから求めた値は  $CF_3$  ラジカルが  $s=0.012$ 、 $CF_2$  ラジカルが  $s=0.014$  と報告されている<sup>6)</sup>。これと比較すると本実験の値は  $CF_3$  については約 2 倍であるが、 $CF_2$  についてはほぼ等しい値になっている。

#### 4. 5. 2 解離イオン化の断面積の測定

2. 4. 3 節で述べた QMS の感度の質量依存性を調べるために、 $CF_4$  から  $CF_3^+$ ,  $CF_2^+$ ,  $CF^+$  への解離イオン化の部分断面積を測定した。

図4.8はこの結果を示すもので、解離室の電子ビームを OFF として、検出用ビームのエネルギー  $E_0$  を変化させて QMS 出力を測定した。図4.8(a), (b), (c) はそれぞれ



の反応式で表される解離イオン化の断面積  $\sigma_i$  のエネルギー依存性に対応している。○印は本実験の測定結果で相対値 (QMS の出力電流そのもの) を示しており、実線は Bonham ら<sup>3-5)</sup> の断面積データで絶対値を示している。両者の値がほぼ重なるように縦軸のスケールを決めると、我々の QMS 出力電流の相対値を断面積の絶対値に換算することができる。

このようにして QMS 出力  $I_i$  と断面積  $\sigma_i$  の絶対値の関係を求めると、

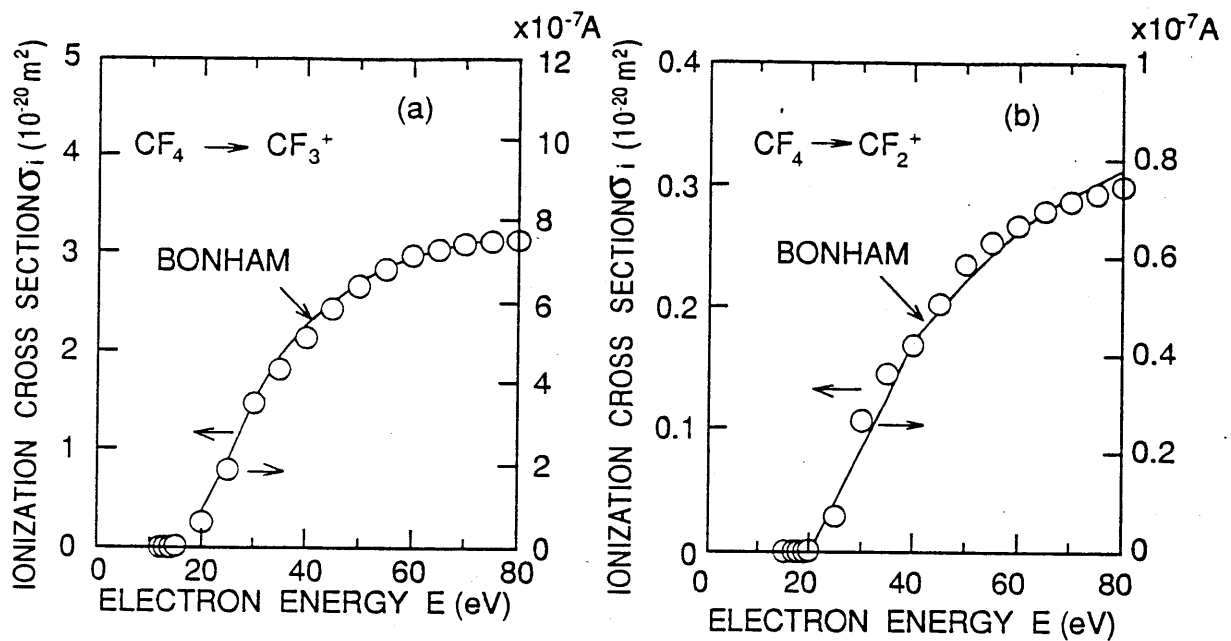
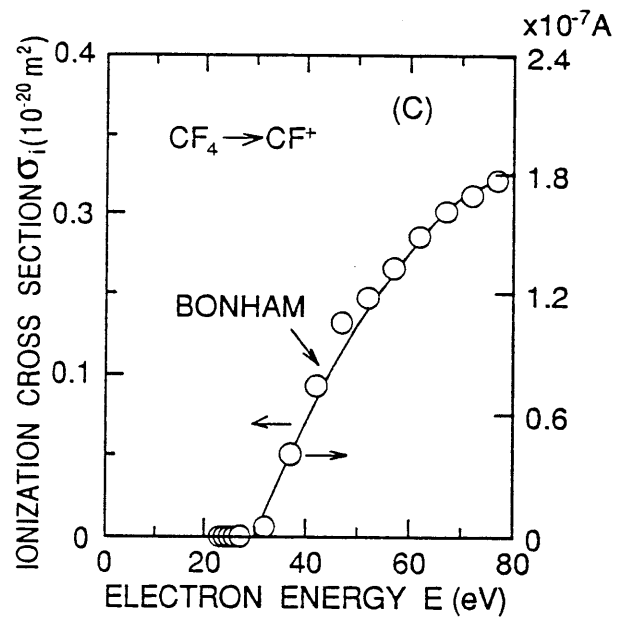


図4.8 解離イオン化断面積を使った  
QMSの質量依存性に対する感度較正  
○印は本測定結果  
実線は Bonhamらの測定結果を  
それぞれ示す。

- (a)  $CF_4 \rightarrow CF_3^+$ への  
解離イオン化断面積
- (b)  $CF_4 \rightarrow CF_2^+$ への  
解離イオン化断面積
- (c)  $CF_4 \rightarrow CF^+$ への  
解離イオン化断面積



$I_r(\text{CF}_3^+) = 7.6 \times 10^{-7} \text{ A}$  は  $\sigma_i(\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+) = 3.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  に

$I_r(\text{CF}_2^+) = 0.77 \times 10^{-7} \text{ A}$  は  $\sigma_i(\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2^+) = 0.31 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  に

$I_r(\text{CF}^+) = 1.8 \times 10^{-7} \text{ A}$  は  $\sigma_i(\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}^+) = 0.34 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  に

それぞれ対応していることがわかる。

この関係を 2. 4. 4 節の (2.20) 式に代入し、さらにその 2. 4. 4 節で求めた  $I_r(\text{N}^+)$  と  $\sigma_i(\text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+)$  との関係を用いて Q M S 感度の質量依存性を計算すると

$$K(\text{N})/K(\text{CF}_3) = 0.266$$

$$K(\text{N})/K(\text{CF}_2) = 0.255$$

$$K(\text{N})/K(\text{CF}) = 0.12$$

となり、 $K$ の逆数を Q M S 補正係数として各イオンに対する比を求めると

$$\text{CF}^+ : \text{CF}_2^+ : \text{CF}_3^+ : \text{N}^+ = 1 : 2.1 : 2.2 : 8.3$$

となる。

#### 4. 5. 3 中性解離の断面積の絶対値

前に 2. 4 節で述べた解離断面積の較正法を用いて、4. 4 節で求めた  $\text{CF}_4$  から各ラジカル  $\text{CF}_3, \text{CF}_2, \text{CF}$  に解離する部分断面積の相対値から絶対値を求めよう。2. 4. 3 節で、一般的に分子  $\text{XY}$  からラジカル  $\text{X}$  への解離断面積  $\sigma_d$  の算出式 (2.15) を示した。これを  $\text{CF}_4$  から  $\text{CF}_3, \text{CF}_2, \text{CF}$  への解離に対して適用する。計算には、各中性ラジカルの電離断面積  $\sigma_i$  の値が必要である。電離過程  $\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+$  に対しては Wetzelら<sup>7)</sup> の測定値を用い、 $\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^+$  及び  $\text{CF} \rightarrow \text{CF}^+$

\* については測定データがないため、 $CF_3 \rightarrow CF_3^+$  の値から類推した。すなわち、しきい値エネルギー付近での  $CF_2$  及び  $CF$  ラジカルの電離断面積は、 $CF_3$  の電離断面積と絶対値が同じで立ち上がりの傾斜が等しいと仮定した。このようにして較正して得られた断面積を図4.9及び表4.3に示す。図4.9で○印、●印、△印はそれぞれ  $CF_4$  から  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$  ラジカルへの部分解離断面積を表している。なお、解離断面積の測定誤差をメタンの場合と同様にして見積ると相対値及び絶対値についてそれぞれ  $\pm 20\%$ 、 $\pm 100\%$  となる。この値は各測定装置の持つ誤差を累積して算出したもので最悪の場合を仮定している。

断面積は解離用電子ビームのビームエネルギーが  $10\sim 20\text{eV}$  の所にしきい値を持ち、 $100\sim 130\text{eV}$  で最大となり更にエネルギーを増すと低下する。これは Nishimuraら<sup>3)</sup> によって測定された非弾性衝突の全断面積のエネルギー依存性に良く似た傾向を示している。断面積の最大値は、 $CF_4$  から  $CF_3$  に解離する場合は  $0.39 \times 10^{-20} \text{m}^2$ 、解離過程  $CF_4 \rightarrow CF_2$  の場合は  $0.22 \times 10^{-20} \text{m}^2$ 、 $CF_4 \rightarrow CF$  の解離過程の場合  $0.21 \times 10^{-20} \text{m}^2$  となった。また、解離によって  $CF_4$  から  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$  の各ラジカルに分かれる分岐比 (branching ratio) を求めると、断面積が最大となる電子エネルギー ( $E \approx 100\sim 130\text{eV}$ ) を越えた領域で  $CF_3 : CF_2 : CF = 2 : 1 : 1$  とほぼ電子のエネルギー  $E$  に無関係に一定の割合を示した。これはメタンの中性ラジカルへの解離断面積が低エネルギー領域 ( $20\sim 30\text{eV}$ ) で最大値を示し、共鳴的な形状となり、強いエネルギー依存性を示したのとは大きく異なる結果を示した。

一方、Ryanら<sup>3)</sup> の研究では、 $CF_4$  プラズマによる Si のエッチングのモデルにおいて、電子衝突による  $CF_2$  ラジカルの発生割合は  $CF_3$  ラジカルの発生割合の 2.5 倍であると推定している。これとは反対に、最近報告されたしきい値イオン化法によるラジカル測定によれば<sup>6)</sup>、 $CF_3$  ラジカルの密度が  $CF_2$  ラジカルの密度の約 2 倍である。この場合  $CF_3$ 、 $CF_2$  ラジカルは主として表面損失によって失われ、両者の表面損失係数がほぼ等しいことも示されているので、逆に言えばラジカルの発生率が  $CF_3$  の方が  $CF_2$  の 2 倍程度ということになる。プラズマ中のラジカル発生に寄与するのは主にしきい値付近の断面積データであるが、

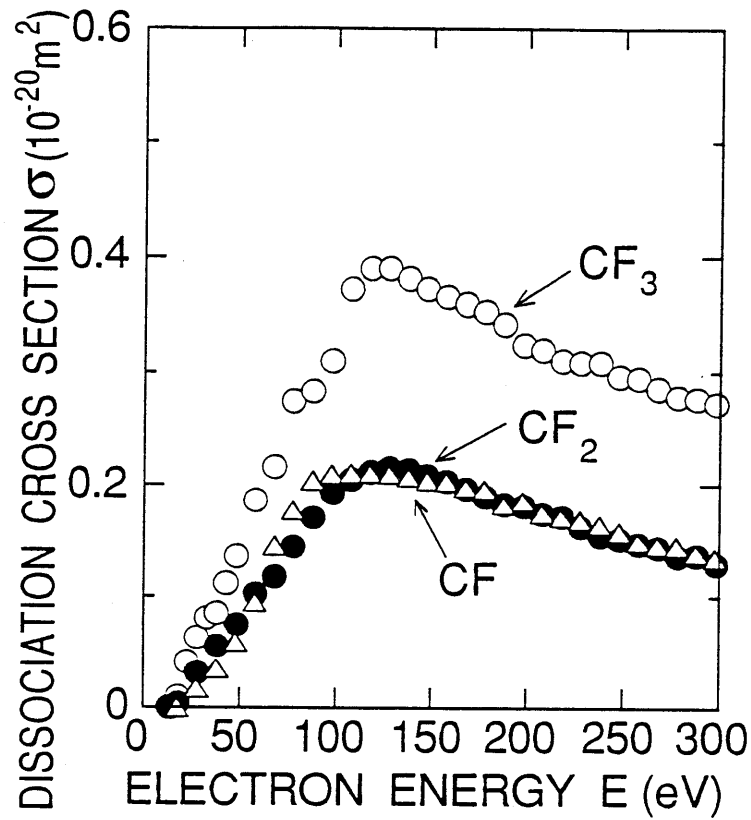


図4.9 解離断面積（絶対値）の電子エネルギー依存性

○印は  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3$

●印は  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2$

△印は  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}$

の部分解離断面積をそれぞれ示す。

表4.3 CF<sub>4</sub>からCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFへの部分解離断面積 ( x10<sup>-20</sup>m<sup>2</sup> )

E(eV)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub>	CF
13	0.0003		
14	0.0011	0.0000	
16	0.0040	0.0014	
18	0.0097	0.0041	0.0000
23	0.0405	0.0184	0.0085
28	0.0624	0.0306	0.0164
33	0.0803	0.0452	0.0260
38	0.0850	0.0549	0.0346
43	0.112	0.0633	0.0480
48	0.136	0.0753	0.0580
58	0.186	0.102	0.0945
68	0.216	0.118	0.145
78	0.274	0.145	0.177
88	0.283	0.171	0.204
98	0.310	0.193	0.209
108	0.372	0.205	0.210
118	0.390	0.212	0.210
128	0.390	0.215	0.209
138	0.381	0.213	0.207
148	0.372	0.208	0.204
158	0.366	0.203	0.203
178	0.352	0.189	0.195
198	0.323	0.181	0.185
218	0.310	0.172	0.170
238	0.308	0.153	0.164
258	0.294	0.147	0.149
278	0.279	0.136	0.145
298	0.272	0.129	0.134



この付近でも  $CF_3$ 、 $CF_2$ の発生する分岐比が約2 : 1と考えると、このプラズマ実験の事実は、図4.9の解離断面積のデータが  $CF_3$ の方が  $CF_2$ の2倍程度という結果とほぼ一致しているように思われる。

#### 4. 6 考察

##### 4. 6. 1 しきい値エネルギー

本測定で得られた解離イオン化のしきい値及び中性ラジカルへの解離のしきい値について、結合エネルギーを使って求めた計算値及びこれまでに報告されている測定値と比較検討する。表4.4の(1)~(3)は  $CF_4$ の電子衝突による解離イオン化の反応式としきい値を示しており、その値は文献(5)から採った。(4)~(7)は結合解離エネルギー<sup>(6)</sup>である。例えば、(2a)、(2b)は  $CF_4$ が電子と衝突して  $CF_2^+$ ができる反応が2通り考えられ、そのどちらの反応で解離イオン化が起きたかは不明であるが、そのしきい値の測定結果は22.0eVであったことを示している。また、(4)は電子衝突ではなくて、熱解離のみによって  $CF_4$ が中性の  $CF_3$ とFとに解離するエネルギー、換言すれば  $CF_3$ とFとの間の結合エネルギーが5.6eVということを示している。

この表4.4を使ってメタンの場合と同様に、解離種の持つ余剰の運動エネルギーを無視して考えると、電離過程  $CF_n \rightarrow CF_n^+$  に対するしきい値エネルギーは表4.5のように計算できる。 $CF_3 \rightarrow CF_2^+$ の所に2通りの計算結果があるのは、表4.4の(2a)、(2b)に示したように2通りの解離イオン化反応が考えられるためである。また、表4.5の測定値は本実験で求められた値及び比較のために示した従来報告されている実験データである。(注1~3参照)

これらの値を比較してみると、実験値については今回の測定値と既存の測定値との違いは1eV以下で良く一致していた。また計算値との比較では、 $CF_2 \rightarrow CF_2^+$ については  $CF_2^+$ が表4.4の(2b)の反応式( $F_2$ ではなく2Fを生じる反応)

表4.4 解離イオン化エネルギー(1)~(3), 及び結合解離エネルギー(4)~(7)

No.	反 応	しきい値 エネルギー(eV)
(1)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$	15.9
(2a)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F}_2 + 2e$	22
(2b)	$\rightarrow \text{CF}_2^+ + 2\text{F} + 2e$	
(3a)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{F}_2 + \text{F} + 2e$	27
(3b)	$\rightarrow \text{CF}^+ + 3\text{F} + 2e$	
(4)	$\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	5.6
(5)	$\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}$	3.7
(6)	$\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF} + \text{F}$	5.4
(7)	$\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}$	1.6

表4.5  $\text{CF}_n$  (n=1~4)から $\text{CF}_n^+$  (n=1~3)イオンへのしきい値エネルギーの比較

中性 粒子	$\text{CF}_3^+$		$\text{CF}_2^+$		$\text{CF}^+$	
	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値
$\text{CF}_4$	—	16.3 15.9 <sup>a)</sup>	—	21.0 22 <sup>a)</sup>	—	26.5 27 <sup>a)</sup>
$\text{CF}_3$	10.3	10.4	16.4 <sup>2b)</sup> 18.0 <sup>2a)</sup>	—	21.4	—
$\text{CF}_2$	—	—	12.7 <sup>2b)</sup> 14.3 <sup>2a)</sup>	12.0	17.7 <sup>3b)</sup> 19.3 <sup>3a)</sup>	—
$\text{CF}$	—	—	—	—	12.3 <sup>3b)</sup> 13.9 <sup>3a)</sup>	14.0

注1. a) の値は文献5にある測定値を示す。

2. 2a), 2b)は表4.4の2a), 2b)の反応式から求めた計算値を示す。

3. 3a), 3b)は表4.4の3a), 3b)の反応式から求めた計算値を示す。

表4.6 中性解離のしきい値エネルギーの比較

No.	反 応	しきい値エネルギー (eV)	
		計算値 <sup>a)</sup>	測定値 <sup>b)</sup>
(8)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$		12.5
(9a)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}_2 + e$	14.6	15.0
(9b)	$\rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F} + e$	16.2	
(10a)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F} + e$	20.0	20.0
(10b)	$\rightarrow \text{CF} + 3\text{F} + e$	21.6	

- 注1. a) (8) の反応のしきい値エネルギーは12.5eVと仮定した。  
 2. b) しきい値エネルギーの測定誤差は約±0.5eVである。

にほぼ一致し、 $CF \rightarrow CF^+$  については表4.4の (3a)すなわち、 $3F$ ではなく  $F_2 + F$  を生じる反応に一致するという結果であった。

一方、中性解離のしきい値については、表4.6にその比較を示した。ここで中性解離については既存の測定データがないため、 $CF_4$ から  $CF_3$ に解離するしきい値として、本実験の測定値 12.5eVを採用し、 $CF_4$ から  $CF_2, CF$ に解離するしきい値を計算した。この表から分かるように、 $CF_4$ から  $CF_2, CF$ に解離するしきい値は表4.6の  $2F$ ではなく  $F_2$ を生じる (9a),  $3F$ ではなく  $F_2 + F$  を生じる (10a) に対するしきい値に一致する。

#### 4. 6. 2 中性ラジカルへの解離断面積

本研究で得られた  $CF_4$ から  $CF_3, CF_2, CF$ へ解離する部分断面積の値を合計し、中性ラジカルへの解離の全断面積  $\sigma'$  を算出した。本節ではこの  $\sigma'$  を使って従来の測定結果と本測定結果を比較し検討する。図4.10はこれらの測定結果を表している。図中 ( $\sigma_d = \sigma_i + \sigma_n$ ) は Wintersら<sup>1)</sup>によって測定された全解離断面積で解離イオン化の全断面積 ( $\sigma_i$ ) と中性ラジカルへの全解離断面積 ( $\sigma_n$ ) を合計した断面積を表す。ここで注意すべきことは、 $\sigma_i$  は表4.4の (1)~(3)の反応式で示されるイオンと中性ラジカルの対への解離の他に、 $CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F^+$  という反応式で示されるイオン同志の対への解離も含んでいる点である。また、 $\sigma_n$  は表4.6の (8)~(10)の反応式で示される中性ラジカル同志への全解離断面積を表している。また、Bruceら<sup>4)</sup>は最近TOF質量分析法を用いて個々のイオン種への部分解離断面積を測定し、それらを加え合わせさらに解離によってイオン対のできる断面積を補正して全解離イオン化断面積  $\sigma_i$  を測定している。従って、 $\sigma_d$  ( $\sigma_i + \sigma_n$ ) からこの  $\sigma_i$  を差し引くことによって中性ラジカルだけに解離する全解離断面積  $\sigma_n$  が算出できる。この値は文献4に示されている。

一方、本測定結果である  $\sigma'$  には次の2つの断面積が含まれている。1つは中性ラジカル同志の対に解離する断面積  $\sigma_{nn}$  と、もう1つは中性ラジカルとイオ

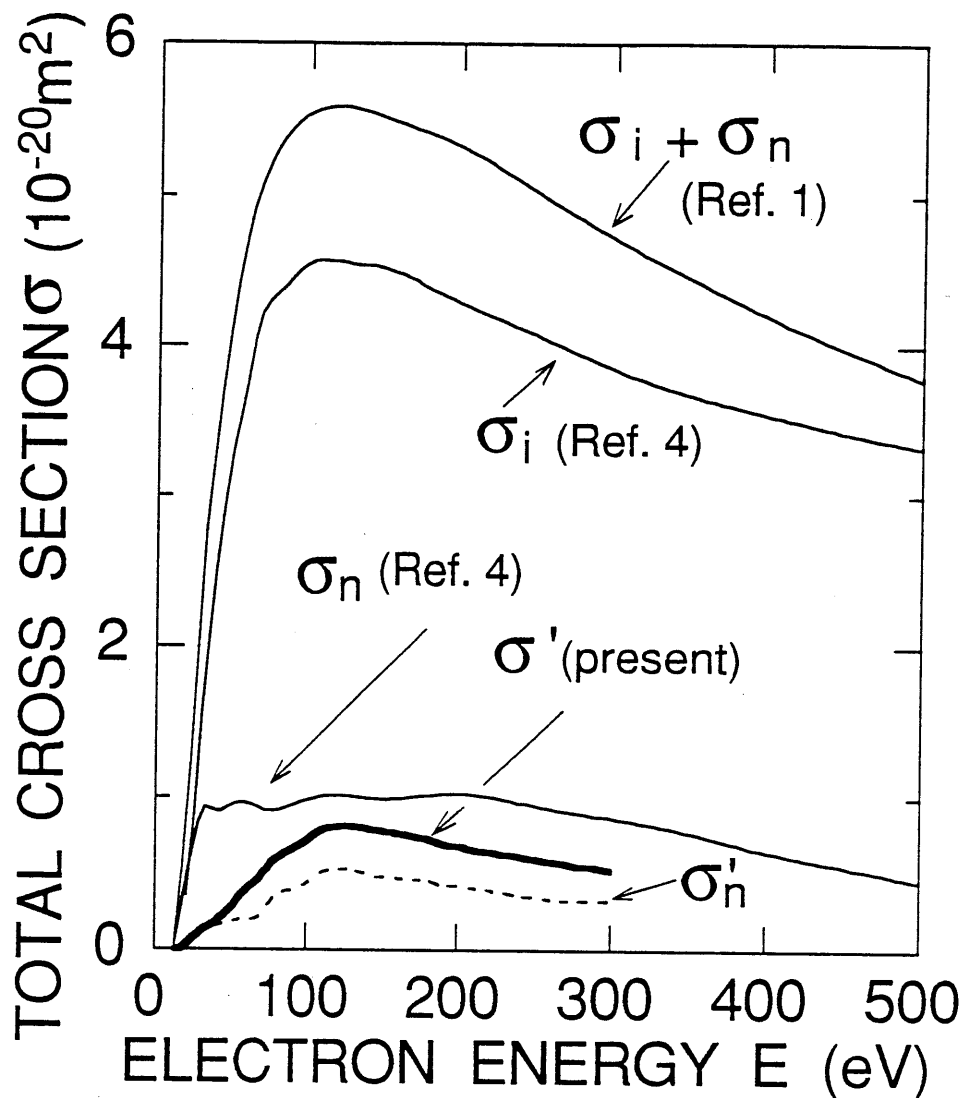


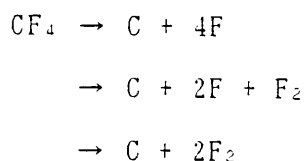
図4.10 本実験の測定データと従来データとの比較  
 $\sigma_i$ は解離イオン化の全断面積  
 $\sigma_n$ は中性解離の全断面積  
 $\sigma'$ は本実験の測定データ ( $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3, \text{CF}_2, \text{CF}$ の断面積の総和)  
 $\sigma'_n$ は $\sigma'$ をBonhamのデータを使って補正したものを  
 それぞれ示す。

ンの対に解離する断面積  $\sigma_{ni}$  である。すなわち  $\sigma' = \sigma_{nn} + \sigma_{ni}$  となる。ここで、 $F^+$  イオンを考えると  $CF_4$  が解離して中性ラジカル ( $CF_3, CF_2, CF$ ) とイオン種の対に分かれる場合、必ず  $F^+$  イオンを伴う。このことは、 $CF_4$  の解離によって  $F^+$  イオンの生じる断面積を  $\sigma(F^+)$  とすると、 $\sigma_{ni} \approx \sigma(F^+)$  が成り立つことを示している。なお、C原子に解離する部分断面積は小さいのでここでは無視する。

従って本実験の測定結果  $\sigma' (\sigma_{nn} + \sigma_{ni})$  から  $\sigma(F^+)$  を差し引いた断面積を  $\sigma_n'$  とすると  $\sigma_n' = \sigma' - \sigma(F^+) \approx \sigma_{nn}$  となり  $\sigma_n'$  はほぼ中性ラジカルだけに解離する断面積を表すことになる。

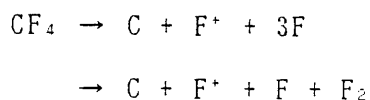
図4.10において、上述の  $\sigma_n$  (Wintersらの測定結果である  $\sigma_n$  と Bruceらの測定結果である  $\sigma_n$  との差から計算によって求めた値) と  $\sigma_n'$  (今回の測定結果を  $\sigma(F^+)$  を用いて補正した値) とを比較すると  $\sigma_n'$  は  $\sigma_n$  より小さな値を示した。この理由は、

- (1)  $\sigma_n$  には  $CF_3, CF_2, CF$  ラジカルへの解離の他に、



などの C原子への解離断面積も含んでいる。

- (2)  $\sigma(F^+)$  には、



などの測定していない C原子+ $F^+$  なる解離も含んでいる。

従って、実際には  $\sigma(F^+) \geq \sigma_{ni}$  よって

$$\begin{aligned}\sigma_n' &= \sigma' - \sigma(F^+) \\ &= (\sigma_{nn} + \sigma_{ni}) - \sigma(F^+) \\ &\leq \sigma_{nn}\end{aligned}$$

これら (1), (2) の理由より  $\sigma_n'$  は  $\sigma_n$  より小さくなったものと考えられる。

さらに、 $\sigma_n$  は  $\sigma_d(\sigma_n + \sigma_i)$ ,  $\sigma_i$  という 2 つのほぼ等しい大きな値の差を計算したもので測定誤差が大きいと考えられる。これらのことを考慮すれば  $\sigma_n'$  と  $\sigma_n$  はオーダ的に一致すればよい方とも考えられる。

#### 4. 7 まとめ

本章では、フロン ( $CF_4$ ) の電子ビーム照射により発生する中性ラジカル  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$  をしきい値イオン化質量分析法を用いて検出した。そして電子エネルギーを変化して  $CF_4$  から  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$  への解離断面積の相対値を算出した。更に、窒素の断面積測定の結果を用いて測定系の感度較正を行い、ラジカルの減衰も考慮して解離断面積の絶対値を求め、Wintersら<sup>1)</sup>によって測定された全解離断面積などと比較した。また、 $CF_4$  からの解離イオン化及び中性ラジカルのイオン化のしきい値についても測定し、計算値や従来の測定データとの比較を行った。これらの測定から得られた結果を要約すると以下ようになる。

- (1) しきい値イオン化法に基づく質量分析法によって  $CF_4$  の電子衝突解離によって発生する中性ラジカル  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$  が検出された。
- (2)  $CF_4$  から  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$  への解離の部分断面積の相対値のエネルギー依存性を測定した。断面積は各ラジカルとも 10~20eV にしきい値を持ち、100~130eV で最大値を示し、さらにエネルギーを増すとゆるやかに減少するという傾向

を示した。これはメタンの中性解離断面積の形が共鳴的となるのとは大きく異なった傾向を示した。

(3)  $CF_4$ から中性ラジカルへの解離のしきい値が初めて測定され、 $CF_4$ から  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ への解離のしきい値は、それぞれ 12.5eV、15.0eV、20.0eVが得られた。

(4) 解離用電子ビームを切った後のラジカル信号の時間減衰特性を測定し、その減衰の時定数からラジカルの表面損失係数を算出した。損失係数の値は  $CF_3$  (0.025)、 $CF_2$  (0.019)、 $CF$  (0.026)となり、 $CF$ の損失係数が最大であった。

(5) 解離断面積の最大値とそれを与える電子エネルギーは、

$$CF_3 \quad (0.39 \times 10^{-20} \text{ m}^2; E=120\text{eV})$$

$$CF_2 \quad (0.22 \times 10^{-20} \text{ m}^2; E=130\text{eV})$$

$$CF \quad (0.21 \times 10^{-20} \text{ m}^2; E=110\text{eV})$$

であり、電子エネルギーの広い領域で  $CF_3$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ への分岐比は大体 2:1:1であることがわかった。

(6) 本研究で得られた中性解離の全断面積と、Winters及びBonhamの測定結果から求めたそれを比較した。断面積の最大値は、今回の測定結果の方が小さく、約1/2となり、しきい値付近の立ち上がりの傾斜も緩やかであるというデータの相違がみられた。



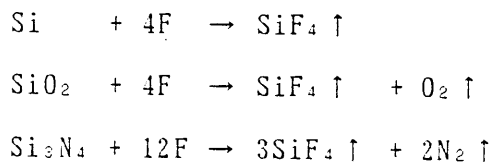
## 第4章 参考文献

- 1) H.F. Winters and M. Inokuti: Phys. Rev. **A25** (1982) 1420.
- 2) K. Stephan, H. Deutsch and T. D. Märk: J. Chem. Phys. **83** (1985) 5712.
- 3) Ce Ma, M.R. Bruce and R.A. Bonham: Phys. Rev. **A44** (1991) 2921.
- 4) M.R. Bruce, Ce Ma and R.A. Bonham: Chem. Phys. Lett. **190** (1992) 285.
- 5) R.A. Bonham and M.R. Bruce: Austr. J. Phys., to be published.
- 6) Y. Hikosaka, H. Toyoda and H. Sugai: to be published.
- 7) R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi and R.S. Freund: Abstract of 37th Gaseous Electronics Conf. (Boulder, Colorado, 1984).
- 8) H. Nishimura and T. Sakae: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1372; H. Nishimura and F. Nishimura: in Report on Control of Reactive Plasmas, edited by R. Itatani (1992), p.81.
- 9) K.R. Ryan and I.C. Plumb: Plasma Chem. Plasma Process. **6** (1986) 231.
- 10) 日本化学学会編, 化学便覧基礎編 II, p.II-332 (丸善1982)

## 第5章 SiF<sub>4</sub>の中性ラジカルへの解離

### 5.1 はじめに

プラズマエッチングは比較的新しい技術であり、ますますその応用範囲を広げつつあり、新しい可能性が開拓されている。現在、フロン系ガス例えば CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>などのガスの放電プラズマを用いる Si化合物のエッチングが産業界で広く用いられている。このようなプラズマ中には、活性ラジカルとして F原子が多量に生成され、これがシリコン系材料、例えば Si、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などと次のような反応を起こす。



すなわち、シリコンエッチングは揮発性ガスであるシランフロライド（四フッ化ケイ素）SiF<sub>4</sub>を生成しながら進むことがわかる。

Coburnと Winters<sup>1)</sup>及び Chapmanら<sup>2)</sup>は、質量分析計を用いてプラズマ中の反応生成物を明らかにした。反応生成物は、CF<sub>4</sub>プラズマによる Siのエッチングでは SiF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>などであり、CF<sub>4</sub>プラズマ中の SiO<sub>2</sub>エッチングや CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスプラズマ中の Siのエッチングでは SiF<sub>4</sub>が主な Si生成物で、他に O<sub>2</sub>、COF、COF<sub>2</sub>も存在している。これらの中で最も重要な Si生成物は SiF<sub>4</sub>である。また、Coburnと Kay<sup>3)</sup>は、質量分析器を用いてプラズマ中のイオン観測を行い SiF<sup>+</sup>と SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>を検出した。これらの多くは、プラズマ中の SiFや SiF<sub>3</sub>から生じたものではなく、SiF<sub>4</sub>の電子衝突解離によって生成されたものと解釈された。このことから、主なエッチング生成物 SiF<sub>4</sub>はプラズマ中で分解されて SiF<sub>x</sub><sup>+</sup>イオンや中性ラジカル SiF<sub>x</sub>となって器壁やその他の内面にシリコンとして再堆積すると

考えられる。この再堆積によりエッチングの速度が低下するので問題となっており、最近 Tachiら<sup>4)</sup>は高速排気を行って再堆積を防ぐことにより、桁違いの高速エッチングを実現している。このようなことから、フッ素系エッチングプラズマの物理、化学過程を解明するためには  $\text{SiF}_x$ 系の電子衝突断面積が必要となる。

これまで電子衝突による  $\text{SiF}_4$ の電離や解離の研究はほとんどなされていない。ただ1つ、Pollら<sup>5)</sup>が  $\text{SiF}_4$ から  $\text{SiF}_3^+$ への解離イオン化の断面積を測定したデータがあるだけである。一方、中性ラジカル  $\text{SiF}_x$ に関しては、Freundらが中性ラジカル  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ の電離断面積を測定している。しかし、 $\text{SiF}_4$ から中性ラジカル  $\text{SiF}_x$ への部分解離断面積のデータは全くない。本章ではメタン、フロンと同様  $\text{SiF}_4$ に関して、しきい値イオン化質量分析法を用いて中性ラジカルを検出し、部分解離断面積の測定を行った。これら一連の測定結果について各節で述べる。

## 5. 2 しきい値イオン化特性

検出用ビームの照射エネルギー ( $E_0$ ) を変化しながら  $m/e$ が 85 ( $\text{SiF}_3^+$ ), 66 ( $\text{SiF}_2^+$ ), 47 ( $\text{SiF}^+$ ), 28 ( $\text{Si}^+$ )に現れる Q M S の信号強度を測定した。 $E_0$ の値は Ar のイオン化のしきい値エネルギー (15.75eV) で校正した。

図5.1(a)は  $\text{SiF}_3^+$ 信号を検出した結果を表しており、○印は、50eVの解離用ビーム ONで測定した Q M S 出力を、●印は解離用ビーム OFFで測定した Q M S 出力をそれぞれ表している。また、△印は解離用ビームのフィラメントの加熱も切った状態で測定した Q M S 出力である。この図の低エネルギー側 ( $E_0 < 16\text{eV}$ ) を見ると、電子ビームを ONすると、OFFの場合より出力が大きく、 $\text{SiF}_3$ ラジカルが測定されていることが分かる。同様に図5.1(b), (c), (d)はそれぞれ  $\text{SiF}_2^+$ ,  $\text{SiF}^+$ ,  $\text{Si}^+$ 信号を検出した結果を表している。これらの図から  $\text{SiF}_2$ ラジカルは  $12\text{eV} < E_0 < 25\text{eV}$ で、 $\text{SiF}$ ラジカルは  $9\text{eV} < E_0 < 25\text{eV}$ で、 $\text{Si}$ ラジカルは  $6\text{eV} < E_0 < 13$

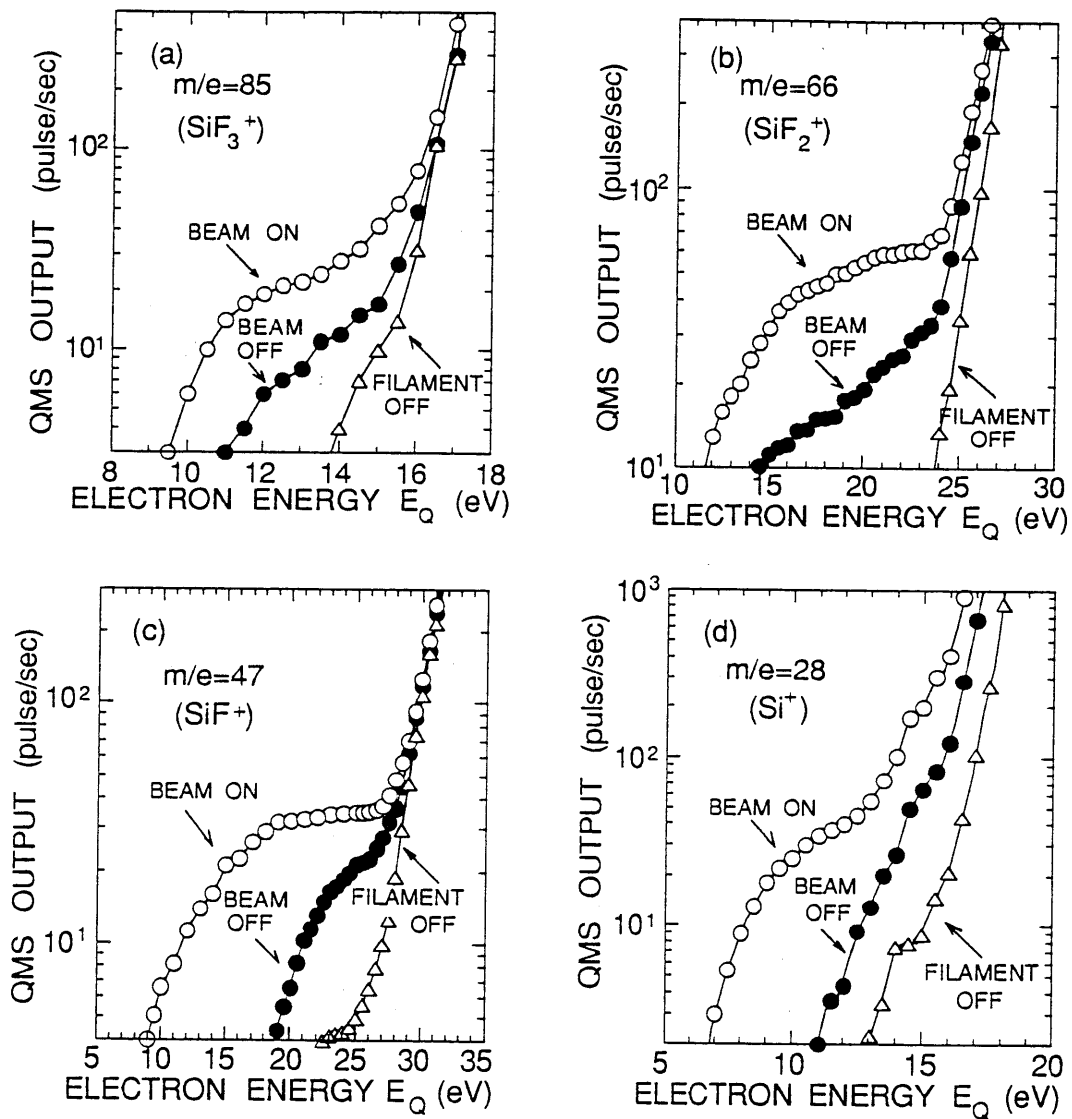


図5.1  $\text{SiF}_4$ のしきい値イオン化特性

- (a)  $\text{SiF}_3$ ラジカルの検出      (b)  $\text{SiF}_2$ ラジカルの検出  
 (c)  $\text{SiF}$ ラジカルの検出      (d)  $\text{Si}$ ラジカルの検出

○印は解離用ビーム ON  
 ●印は解離用ビーム OFF  
 △印は解離室フィラメント OFF  
 での測定結果をそれぞれ示す。

eVで検出されていることが分かる。

次に、 $\text{SiF}_4$ の解離イオン化のしきい値及び中性ラジカル  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ のイオン化のしきい値を測定した。これらの値は図5.1のデータを線形目盛りのグラフに書き直すことによって容易に求めることができる。

すなわち、図5.2(a)の●印は、図5.1(a)の△印（解離用ビーム OFF）の立ち上がり付近を再プロットしたものである。また図5.2(a)の○印は、図5.1(a)の解離用ビームの ONと OFFの差をプロットしたものである。これらのプロットの立ち上がりに対応する電子エネルギーから、 $\text{SiF}_3 \rightarrow \text{SiF}_3^+$  及び  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3^+$  のしきい値が求まり、それぞれ 9.2eV, 16.0eVが得られた。

同様にして、図5.2(b), (c), (d)に示すように、中性ラジカル  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ のイオン化のしきい値及び  $\text{SiF}_4$ から  $\text{SiF}_x^+$ イオンへの解離イオン化のしきい値を求めることができる。これらの結果を整理すると表5.1となる。また、中性ラジカルへの解離のしきい値は図5.3に示すように解離断面積の立ち上がり付近をプロットすることにより求められ、 $\text{SiF}_4$ から  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ への解離のしきい値はそれぞれ 10.8eV, 13.9eV, 20.4eV, 24.6eVが得られた。

### 5. 3 圧力、電流依存性

$\text{SiF}_4$ から各ラジカル  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ に解離する部分断面積のエネルギー依存性を求めるため、初めに各ラジカルの圧力、電流依存性について測定した。測定方法はメタンの場合と全く同様である。解離断面積は3.3節の(3.2)式を使って算出するため、まず3.3節(3.1)式の比例関係が成り立つことを確認した。図5.4.1及び図5.4.2はこの結果を示すものである。測定時の検出用ビームのエネルギーはいずれも100eVとした。図5.4.1(a-1), (a-2), 図5.4.2(a-3), (a-4)はそれぞれ  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ 各ラジカルへの解離断面積の圧力依存性を示している。各ラジカル信号とも解離室の圧力に対して正比例の関係を示

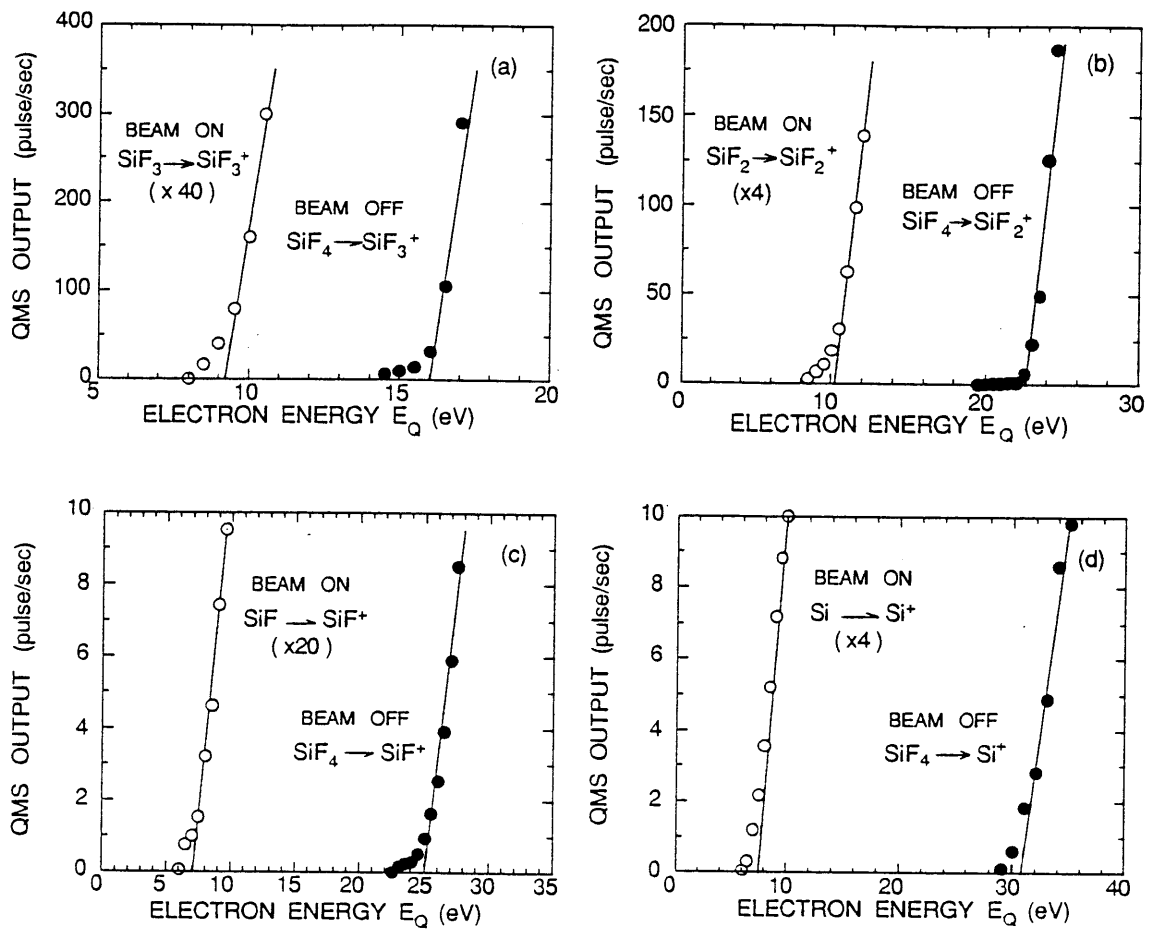


図5.2 イオン化のしきい値付近の特性

(a) ○印は  $\text{SiF}_3 \rightarrow \text{SiF}_3^+$

●印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3^+$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

(b) ○印は  $\text{SiF}_2 \rightarrow \text{SiF}_2^+$

●印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_2^+$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

(c) ○印は  $\text{SiF} \rightarrow \text{SiF}^+$

●印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}^+$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

(d) ○印は  $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^+$

●印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{Si}^+$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

表5.1 イオン化のしきい値エネルギー (eV)

	$\text{SiF}_3^+$	$\text{SiF}_2^+$	$\text{SiF}^+$	$\text{Si}^+$
$\text{SiF}_4$	16.0	22.6	25.0	30.8
$\text{SiF}_3$	9.2			
$\text{SiF}_2$		10.2		
$\text{SiF}$			7.1	
$\text{Si}$				7.6

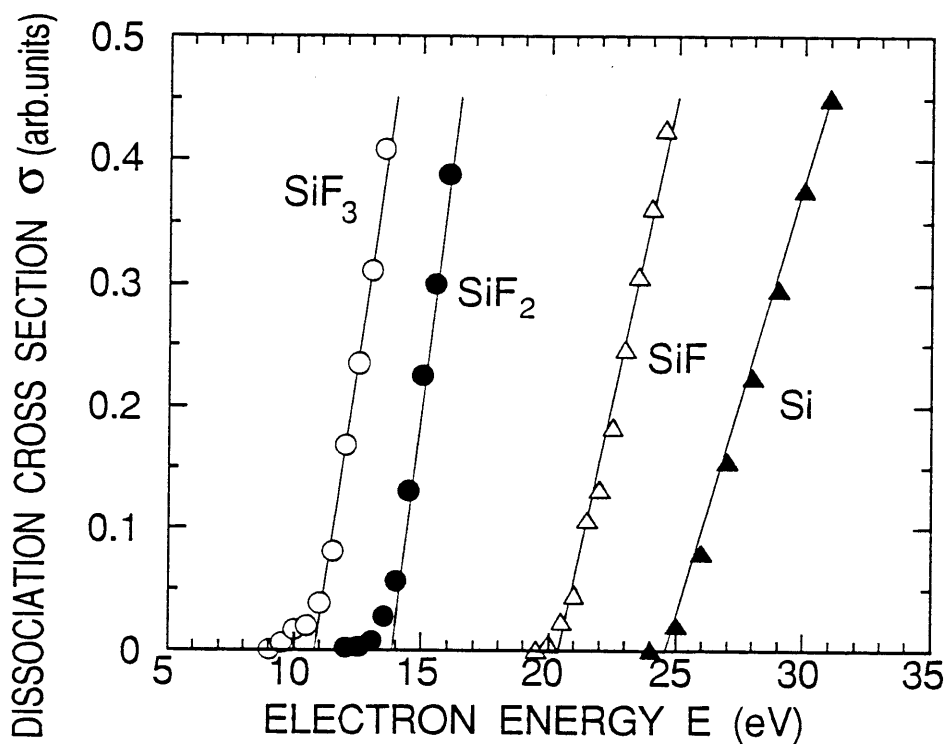


図5.3 中性解離のしきい値付近の特性

○印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3$

●印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_2$

△印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}$

▲印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{Si}$

のしきい値付近の特性をそれぞれ示す。

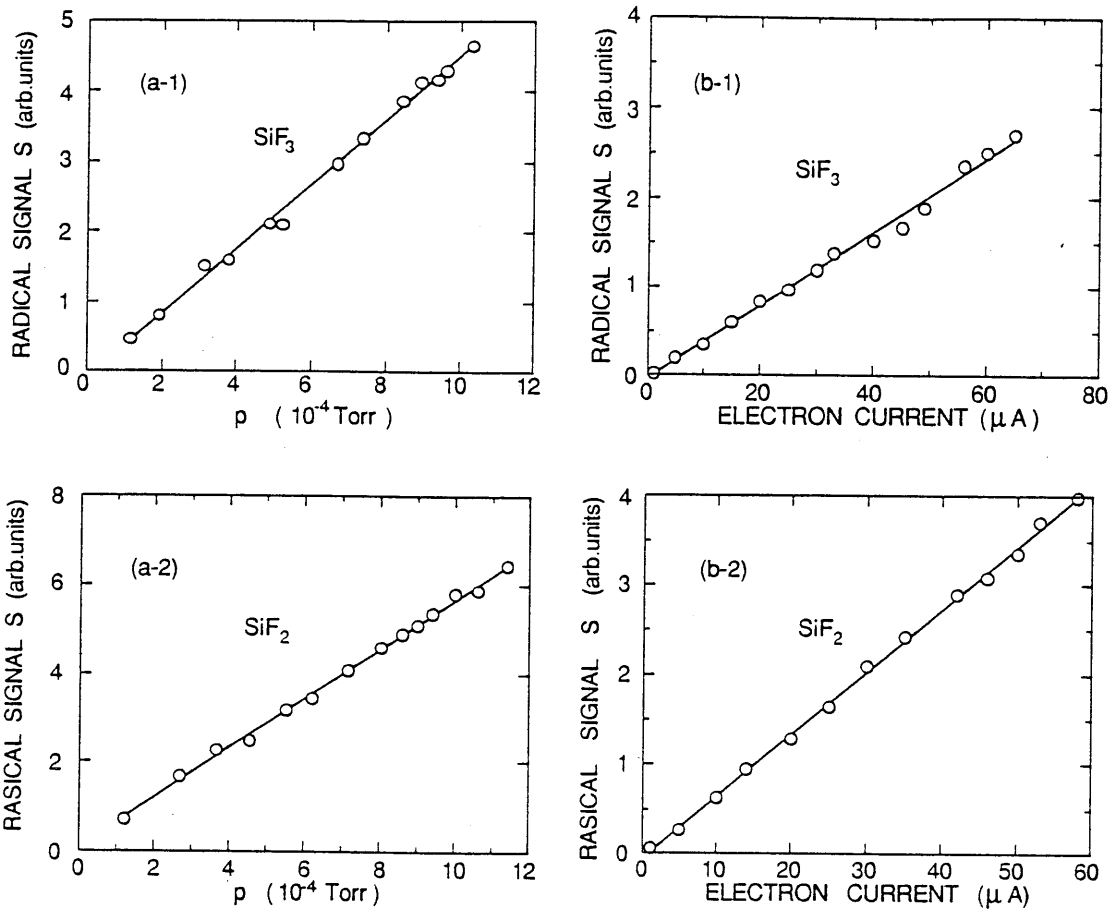


図5.4.1 SiF<sub>n</sub>(n=2~3)ラジカル信号の  
圧力及び電流依存性

(a-1) SiF<sub>3</sub>ラジカル信号の  
圧力依存性

(b-1) SiF<sub>3</sub>ラジカル信号の  
電流依存性

(a-2) SiF<sub>2</sub>ラジカル信号の  
圧力依存性

(b-2) SiF<sub>2</sub>ラジカル信号の  
電流依存性



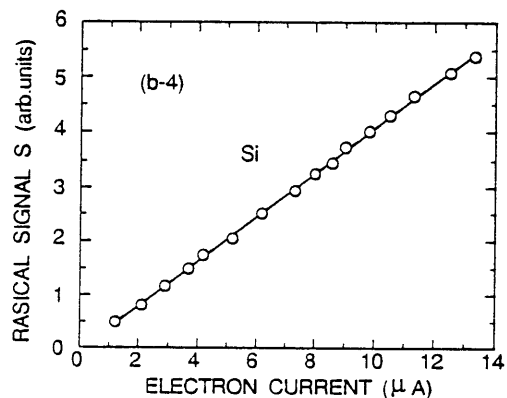
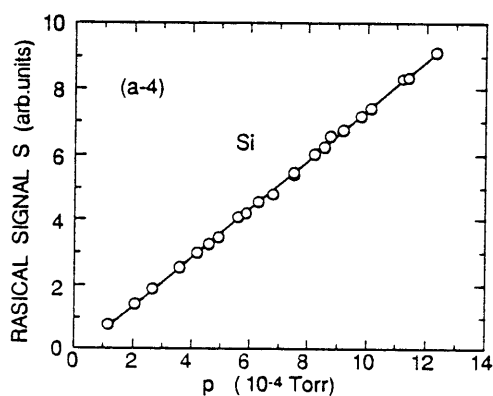
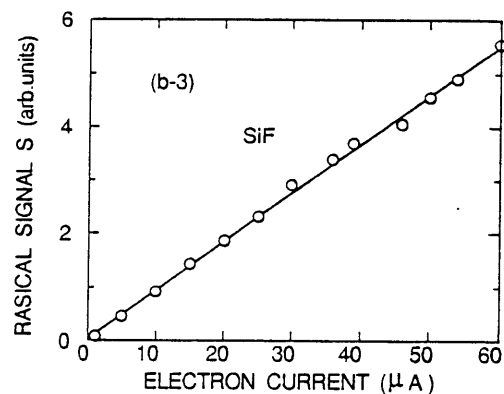
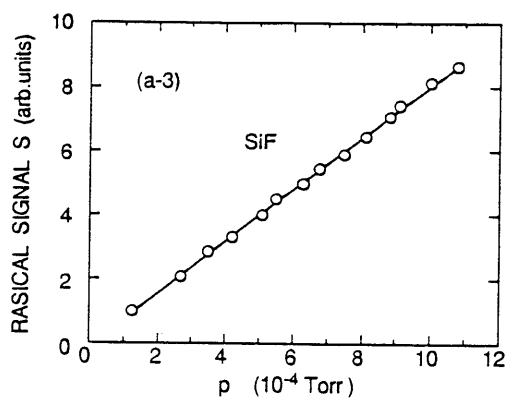


図5.4.2 SiF<sub>n</sub> (n=0~1)ラジカル信号の  
圧力及び電流依存性

(a-3) SiFラジカル信号の  
圧力依存性

(b-3) SiFラジカル信号の  
電流依存性

(a-4) Siラジカル信号の  
圧力依存性

(b-4) Siラジカル信号の  
電流依存性

した。これは、解離が電子との1回だけの衝突 (single collision) によって生じる一次反応であることを示している。また、図5.4.1 (b-1), (b-2); 図5.4.2 (b-3), (b-4) は同じようにして  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  の各ラジカルへの解離断面積の電流依存性を調べた結果である。いずれの場合にも正比例の関係が確認された。このことは二次反応をともなつた解離が生じていないことを示している。従つて、QMS出力を圧力、電流  $I_c$ 、測定時間で割れば、解離断面積  $\sigma(E)$  の相対値は3.3節の(3.2)式から計算することができる。

#### 5.4 中性ラジカルへの解離の断面積のエネルギー依存性

5.3節の結果より、解離断面積の相対値を算出し、電子エネルギー  $E$  に対してプロットすると図5.5となる。図5.5で○印、●印、△印、▲印それぞれ  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  ラジカルへの部分解離断面積の相対値を示している。この図から、これらの解離断面積はいずれも10~30eVの所にしきい値を持ち80eV~120eVで最大となり、さらにエネルギーを増すと低下するという傾向を示した。また、電子エネルギー150eVにおける  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  への解離断面積の相対値をそのまま比較すると、その比は60 : 30 : 5 : 1となる。ただし、正確な解離断面積の比は、5.5節で解離断面積の絶対値を較正した後に与えられる。

#### 5.5 解離断面積の絶対値

##### 5.5.1 ラジカルの表面損失係数の測定

2.4.2節で示したように  $\text{N}_2$  の断面積測定の結果を用い、ラジカルの損失を考慮して絶対値較正を行うために、ラジカルの表面損失係数の測定を行った。

図5.6は、30eVの解離用ビームを20Hzの周期でON, OFFし OFFした時を時間

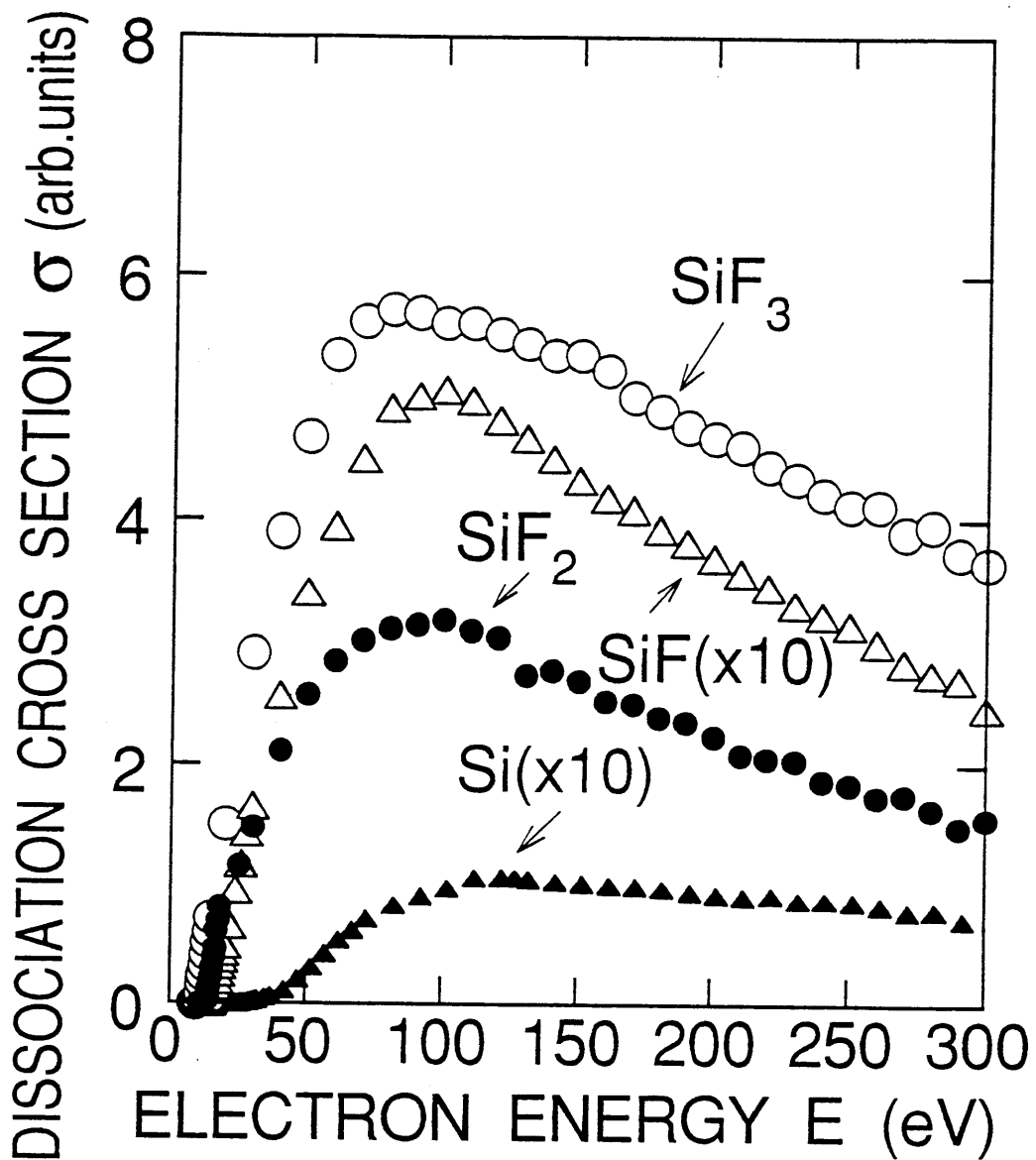


図5.5 解離断面積（相対値）の電子エネルギー依存性

- 印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3$
- 印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_2$
- △印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}$  (×10)
- ▲印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{Si}$  (×10)

の部分解離断面積をそれぞれ示す。

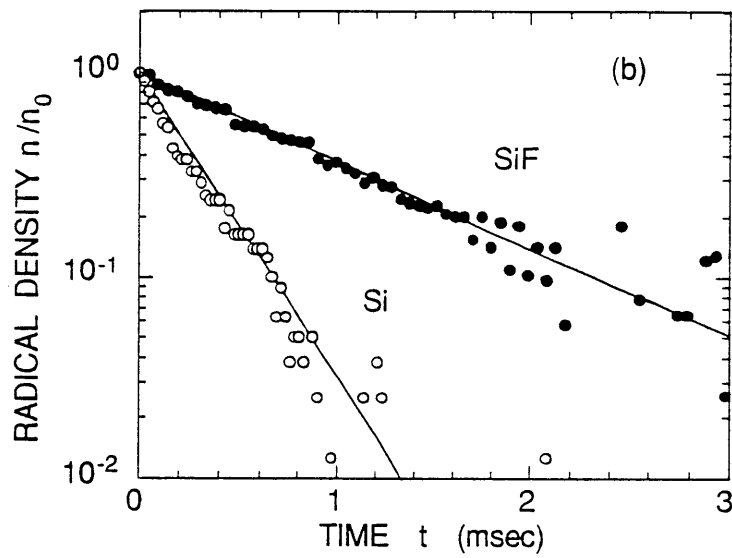
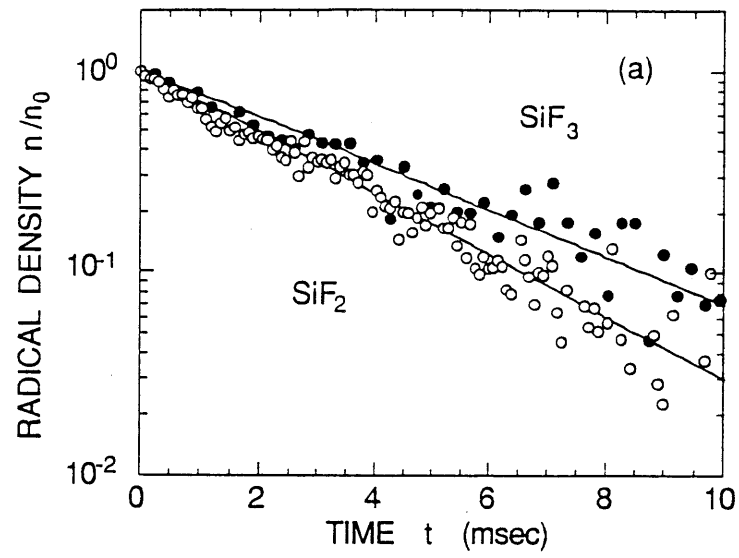


図5.6 ラジカルの減衰特性

(a)  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ラジカルの減衰特性

(b)  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$ ラジカルの減衰特性

t=0としてラジカル信号の測定を開始し、これを40万回積算して減衰特性を測定した結果を示している。図5.6(a)で●印はSiF<sub>3</sub>ラジカル、○印はSiF<sub>2</sub>ラジカルの減衰特性を図5.6(b)で●印はSiFラジカル、○印はSiラジカルの減衰特性をそれぞれ示している。これらの図から各ラジカル密度とも時間に対してほぼ指数関数的に減少していることがわかる。図中、直線は最小二乗近似によって外挿したものである。この直線の勾配から得られる減衰の時定数はSiF<sub>3</sub>が3.55ms, SiF<sub>2</sub>が2.85ms, SiFが1.01ms, Siが0.29msとこの順に小さくなっている。これはSiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF, Siの順に付着などによる解離室壁面での表面損失が大きくなっていることを示している。また、メタンの場合と同様に3.5.1節の(3.3)式及び(3.4)式を使って減衰係数k及び表面損失係数sの値を計算しN原子の値と比較すると表5.2のような結果が得られる。ここで、各オリフィスのコンダクタンスC<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>の値はN<sub>2</sub>のコンダクタンスの実測値より求めた計算値である。

このようにして得られた表面損失係数sの値をSiF<sub>x</sub>ラジカルとCF<sub>x</sub>ラジカルについて比較すると次のようになる。

CF <sub>3</sub> : 0.025	SiF <sub>3</sub> : 0.0084
CF <sub>2</sub> : 0.019	SiF <sub>2</sub> : 0.0093
CF : 0.026	SiF : 0.0245
	Si : 0.0686

このように、CF<sub>4</sub>の中性ラジカルCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CFの付着係数はほぼ同じ値であるのに対して、SiF<sub>4</sub>の中性ラジカルSiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF, Siの場合は一桁位違いがある。

## 5. 5. 2 解離イオン化の断面積の測定

2. 4. 3節で述べたQMSの感度の質量依存性を調べるためにSiF<sub>4</sub>から

表5.2 N原子及び SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF, Si ラジカルの表面損失レートの測定結果  
 $\tau$  は減衰の時定数, Ca, Cbはオリフィスのコンダクタンス  
k は減衰係数, Sは表面失係数をそれぞれ示す。

ラジカル種	$\tau$ (ms)	Ca (l/s)	Cb (l/s)	k (l/s)	s
N	2.6	0.95	0.54	4.3	0.0041
SiF <sub>3</sub>	3.55	0.44	0.25	3.5	0.0084
SiF <sub>2</sub>	2.85	0.50	0.29	4.5	0.0093
SiF	1.01	0.60	0.34	13.9	0.0245
Si	0.29	0.77	0.44	50.5	0.0686

SiF<sub>4</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sup>+</sup>へのイオン化の断面積について測定した。

図5.7はこれらの結果を示すもので、解離室の電子ビームを OFFとして、検出用ビームのエネルギー E<sub>0</sub>を変化させて QMS 出力を測定した。これらと比較すると解離イオン化に関しては、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>にイオン化する断面積が最大で以下 SiF<sup>+</sup>, SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>の順で小さくなる。ただし、これは相対値をそのまま比較したものである。次に、これを絶対値に較正するために、Pollら<sup>5)</sup>によって報告された SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>への解離断面積の絶対値と比較する。図5.7において SiF<sub>4</sub> → SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> に関しては、○印は本実験の結果で QMS 出力（相対値）を示しており、●印は Pollら<sup>5)</sup>の測定結果で絶対値を示している。両者の値がほぼ重なるように縦軸のスケールを決めると、我々の QMS 出力電流の相対値を絶対値に換算することができる。このようにして QMS 出力 I<sub>r</sub>と断面積 σ<sub>i</sub>の絶対値の関係を求めると、

$$I_r(\text{SiF}_3^+) = 7.2 \times 10^{-20} \text{ A} \quad \text{は} \quad \sigma_i(\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3^+) = 6.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

に対応していることがわかる。

この関係を 2. 4. 4 節の (2.20) 式に代入し、さらにその節で求めた I<sub>r</sub>(N<sup>+</sup>)と σ<sub>i</sub>(N<sub>2</sub> → N<sup>+</sup>)との関係を用いて QMS の感度の質量依存性を表す係数 K を計算すると

$$K(\text{N}) / K(\text{SiF}_3) = 0.582$$

となり Si の逆数を QMS 補正係数として比を求めると

$$\text{SiF}_3^+ : \text{N}^+ = 1 : 1.7$$

となる。これと同様にして、SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>についても QMS 補正係数を求められるはずであるが、現在のところ SiF<sub>4</sub>から SiF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>への解離イオン化に関する絶対値データがないためこれらの較正に際しては、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>と同一の Q

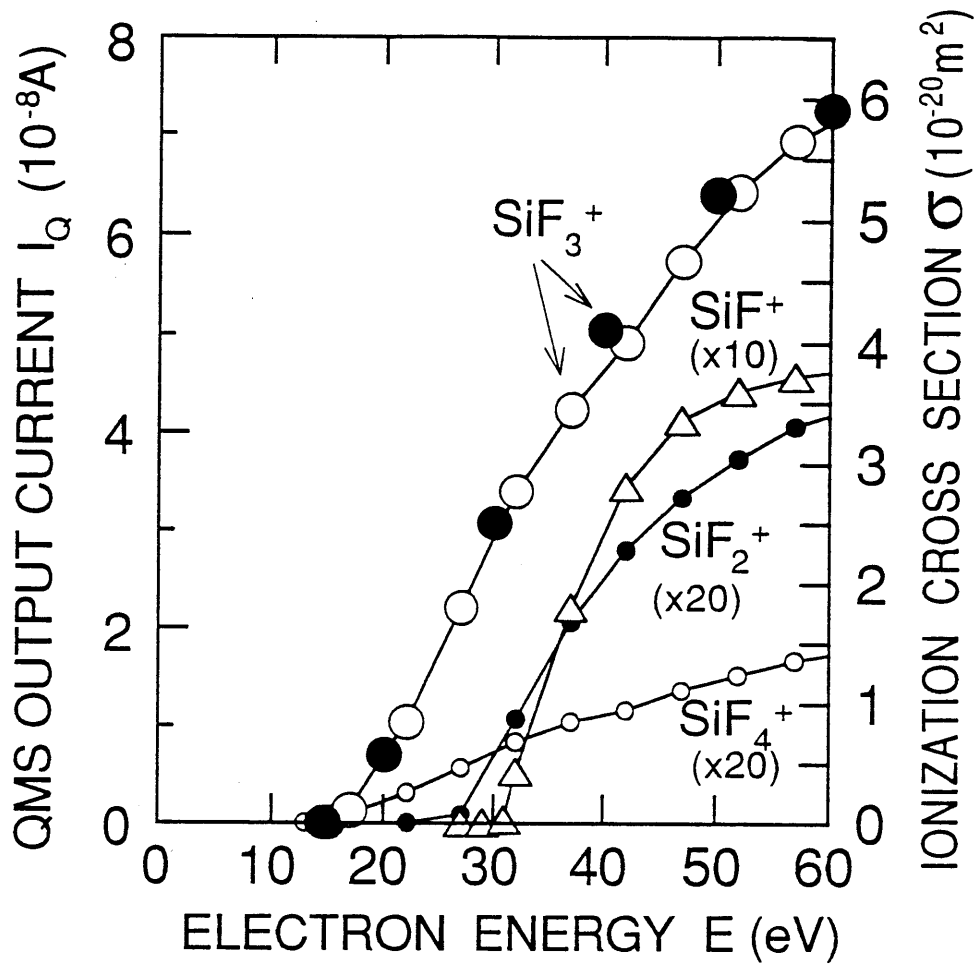


図5.7 イオン化の断面積 (相対値)



MS 感度比を持つと仮定した。

### 5. 5. 3 中性解離の断面積の絶対値

前に 2. 4 節で述べた解離断面積の較正法を用いて、5. 4 節で求めた  $\text{SiF}_4$  から各ラジカル  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  に解離する部分断面積の相対値から絶対値を求めよう。2. 4. 3 節で、一般的に分子  $\text{XY}$  からラジカル  $\text{X}$  への解離断面積  $\sigma_d$  の算出式 (2.15) を示した。これを  $\text{SiF}_4$  から  $\text{SiF}_n$  ( $n=0\sim 3$ ) への解離に対して適用する。計算には各中性ラジカルの電離断面積  $\sigma_i$  の値が必要である。電離過程  $\text{SiF}_n \rightarrow \text{SiF}_n^+$  ( $n=0\sim 3$ ) に対しては Freund のグループの測定データを用いた。<sup>6-3)</sup> このようにして較正して得られた断面積を図 5.8 及び表 5.3 に示す。図 5.8 で ○印, ●印, △印, ▲印 はそれぞれ  $\text{SiF}_4$  から  $\text{SiF}_n$  ( $n=0\sim 3$ ) ラジカルへの部分解離断面積を表している。なお、解離断面積の測定誤差はメタン、フロンの場合とまったく同様にして、相対値及び絶対値についてそれぞれ  $\pm 20\%$ ,  $\pm 100\%$  となる。この値は各測定装置の持つ誤差を累積して算出したもので最悪の場合を仮定している。

断面積は解離用電子ビームのビームエネルギーが  $10\sim 30\text{eV}$  の所にしきい値を持ち、 $80\sim 120\text{eV}$  で最大となり更にエネルギーを増すと低下する。これは第 4 章で示したフロンの中性ラジカルへの解離断面積のエネルギー依存性に良く似た傾向を示している。断面積の最大値は、 $\text{SiF}_3$  に解離する断面積では  $80\text{eV}$  で  $0.677 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ,  $\text{SiF}_2$  に解離する断面積では  $100\text{eV}$  で  $0.162 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ,  $\text{SiF}$  に解離する断面積では  $100\text{eV}$  のとき  $0.0186 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ,  $\text{Si}$  に解離する断面積では  $120\text{eV}$  のとき  $0.0086 \times 10^{-20} \text{m}^2$  となった。

また、解離によって  $\text{SiF}_4$  から  $\text{SiF}_n$  ( $n=0-3$ ) の各ラジカルに分岐する分岐比 (branching ratio) を求めると、電子エネルギー  $E=150\text{eV}$  のとき  $\text{SiF}_3:\text{SiF}_2:\text{SiF}:\text{Si} \approx 75:15:2:1$  となった。これはメタンの中性ラジカルへの解離断面積が低エネルギー領域 ( $20\sim 30\text{eV}$ ) で最大値を示し、共鳴的な形状となり、強いエネ

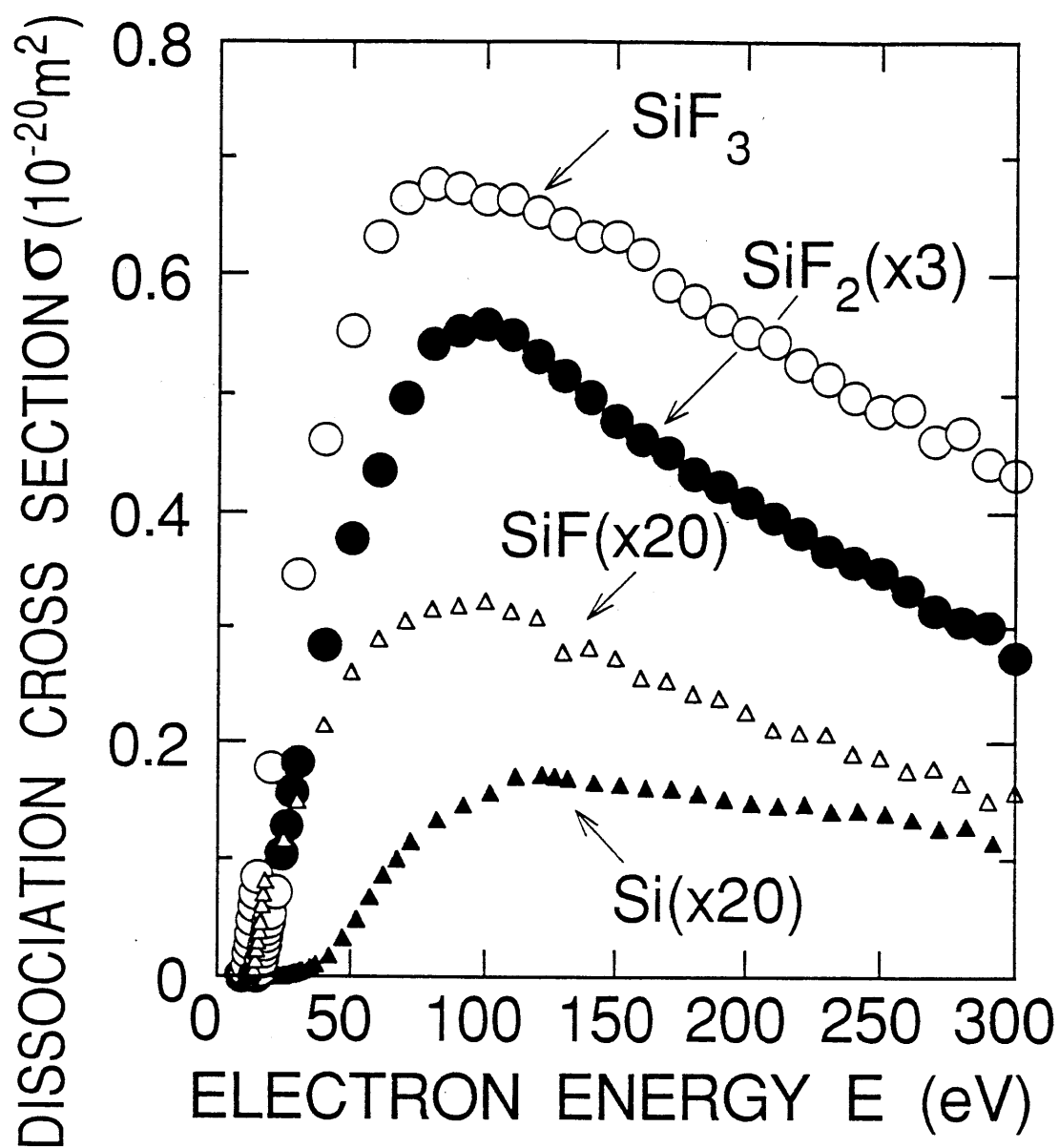


図5.8 解離断面積（絶対値）の電子エネルギー依存性

- 印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3$
- 印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_2 (\times 3)$
- △印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF} (\times 20)$
- ▲印は  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{Si} (\times 20)$

の部分解離断面積をそれぞれ示す。

表5.3 SiF<sub>4</sub> → SiF<sub>n</sub> (n=0~3)への部分解離断面積 (×10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>)

E(eV)	SiF <sub>3</sub>	SiF <sub>2</sub>	SiF	Si
9.0	0.0000			
10.0	0.0020			
11.0	0.0046			
12.0	0.0199	0		
13.0	0.0368	0.0004		
14.0	0.0601	0.0028		
15.0	0.0841	0.0114		
20	0.178	0.0582	0.0018	
30	0.346	0.0749	0.0061	0.0002
40	0.462	0.107	0.0095	0.0005
50	0.553	0.131	0.0126	0.0025
60	0.632	0.145	0.0145	0.0034
70	0.665	0.153	0.0166	0.0058
80	0.677	0.158	0.0181	0.0067
90	0.673	0.160	0.0184	0.0073
100	0.664	0.162	0.0186	0.0078
110	0.664	0.157	0.0183	0.0085
120	0.653	0.154	0.0177	0.0086
130	0.644	0.139	0.0172	0.0084
140	0.633	0.141	0.0166	0.0083
150	0.633	0.137	0.0159	0.0082
160	0.618	0.128	0.0154	0.0081
170	0.592	0.127	0.0150	0.0080
180	0.579	0.122	0.0144	0.0078
190	0.563	0.120	0.0141	0.0076
200	0.553	0.113	0.0136	0.0074
210	0.544	0.106	0.0132	0.0073
220	0.525	0.104	0.0128	0.0074
230	0.514	0.104	0.0122	0.0071
240	0.498	0.0952	0.0119	0.0071
250	0.486	0.0937	0.0116	0.0070
260	0.488	0.0881	0.0111	0.0067
270	0.462	0.0891	0.0105	0.0063
280	0.469	0.0830	0.0102	0.0064
290	0.443	0.0754	0.0100	0.0057
300	0.433	0.0790	0.0091	0.0057

ルギー依存性を示したのとは大きく異なる結果を示した。

## 5. 6 考察

本測定で得られた解離イオン化のしきい値及び中性ラジカルへの解離のしきい値について、結合エネルギーを使って求めた計算値及びこれまでに報告されている測定値と比較する。表5.4の(1)～(4)は $\text{SiF}_4$ の中性ラジカル $\text{SiF}_n$ ( $n=0-3$ )の電子衝突による解離イオン化の反応式としきい値を示しており、その値は文献(6),(7),(8),(10)から採った。(5)～(9)は結合解離エネルギー<sup>11)</sup>である。例えば、(1)は $\text{SiF}_3$ が電子と衝突して $\text{SiF}_3^+$ ができる反応でイオン化のしきい値の測定結果が9.6eVであったことを示している。また、(5)は電子衝突ではなくて、熱解離のみによって $\text{SiF}_4$ が中性の $\text{SiF}_3$ とFとに解離するエネルギー、換言すれば $\text{SiF}_3$ とFとの間の結合エネルギーが7.20eVということを示している。

この表5.4を使って電離過程 $\text{SiF}_n \rightarrow \text{SiF}_n^+$ に対するしきい値エネルギーを計算した結果が表5.5の計算値の欄に示した値である。 $\text{SiF}_3 \rightarrow \text{SiF}^+$ の所に2通りの計算結果があるのは、2通りの解離イオン化反応が考えられるためである。また、表5.5の測定値は本実験で求められた値及び比較のために示した従来報告されている実験データである。(注2参照)

これらの値を比較してみると、実験値については今回の測定値と既存の測定値との違いは1eV以下で良く一致していた。また計算値との比較でも、1eV程度の誤差で一致している。ただし、計算値に2通りあるいは3通りの値があるものは、しきい値の低い方の値と一致した。

一方、中性解離のしきい値については、表5.6にその比較を示した。ここで中性解離については既存の測定データがないため、 $\text{SiF}_4$ から $\text{SiF}_3$ に解離するしきい値として本実験の測定値10.8eVを採用し、 $\text{SiF}_4$ から $\text{SiF}_2$ , $\text{SiF}$ , $\text{Si}$ に解離するしきい値を計算した。この表からわかるように、 $\text{SiF}_4$ から $\text{SiF}_2$ , $\text{SiF}$ , $\text{Si}$ に解離

表5.4 解離イオン化エネルギー (1)~(4)及び結合解離エネルギー (5)~(9)

No.	反 応	しきい値 エネルギー (eV)
(1)	$\text{SiF}_3 + e \rightarrow \text{SiF}_3^+ + 2e$	9.6
(2)	$\text{SiF}_2 + e \rightarrow \text{SiF}_2^+ + 2e$	10.9
(3)	$\text{SiF} + e \rightarrow \text{SiF}^+ + 2e$	7.4
(4)	$\text{Si} + e \rightarrow \text{Si}^+ + 2e$	8.15
(5)	$\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{F}$	7.20
(6)	$\text{SiF}_3 \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{F}$	5.09
(7)	$\text{SiF}_2 \rightarrow \text{SiF} + \text{F}$	6.70
(8)	$\text{SiF} \rightarrow \text{Si} + \text{F}$	5.69
(9)	$\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}$	1.64

表 5.5 SiF<sub>n</sub> (n=0~4)から SiF<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=0~4)イオンへのしきい値エネルギーの比較

中性粒子	SiF <sub>4</sub> <sup>+</sup>		SiF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		SiF <sub>2</sub> <sup>+</sup>		SiF <sup>+</sup>		Si <sup>+</sup>					
	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値				
SiF <sub>4</sub>	15.86 <sup>d)</sup>	15.8	16.8	16.0	23.19 <sup>a)</sup>	22.6	26.39 <sup>b)</sup>	24.75 <sup>2b)</sup>	25.0	32.83 <sup>c)</sup>	31.19 <sup>2c)</sup>	29.55 <sup>3c)</sup>	30.8	
SiF <sub>3</sub>				9.6 <sup>e)</sup>	15.99	15.2 <sup>e)</sup>	19.19 <sup>a)</sup>	17.55 <sup>2a)</sup>	18.3 <sup>e)</sup>	25.63 <sup>b)</sup>	23.99 <sup>2b)</sup>			
SiF <sub>2</sub>				9.2			10.9 <sup>2e)</sup>	14.1	15.2 <sup>2e)</sup>	20.54 <sup>a)</sup>	18.90 <sup>2a)</sup>			
SiF									7.4 <sup>3e)</sup>	13.84				
Si									7.1				8.15 <sup>f)</sup>	7.6

注1. a) とb) は2FとF<sub>2</sub>を反応生成物として伴う。b) と2b) は3FとF<sub>2</sub>+Fを c), 2c), 3c) は4F, F<sub>2</sub>+2F, 2F<sub>2</sub>を反応生成物として伴う。  
 2. d), e), 2e), 3e), f)は文献(12), (6), (7), (8), (10)の値を示す。

表5.6 中性解離のしきい値エネルギーの比較

No.	反 応	しきい値エネルギー(eV)	
		計算値 <sup>a)</sup>	測定値 <sup>b)</sup>
(10)	$\text{SiF}_4 + e \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{F} + e$		10.8
(11a)	$\text{SiF}_4 + e \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{F}_2 + e$	14.25	13.9
(11b)	$\rightarrow \text{SiF}_2 + 2\text{F} + e$	15.89	
(12a)	$\text{SiF}_4 + e \rightarrow \text{SiF} + \text{F}_2 + \text{F} + e$	20.95	20.4
(12b)	$\rightarrow \text{SiF} + 3\text{F} + e$	22.59	
(13a)	$\text{SiF}_4 + e \rightarrow \text{Si} + 2\text{F}_2 + e$	25.0	24.6
(13b)	$\rightarrow \text{Si} + \text{F}_2 + 2\text{F} + e$	26.64	
(13c)	$\rightarrow \text{Si} + 4\text{F} + e$	28.28	

- 注1. a) (10)式の反応のしきい値エネルギーは10.8eVと仮定した。  
 2. b) しきい値エネルギーの測定誤差は約±0.5eVである。

するしきい値は表5.6の  $2F$ ではなく  $F_2$ を生じる (11a),  $3F$ ではなく  $F_2 + F$ を生じる (12a),  $F_2 + 2F$ あるいは  $4F$ ではなく  $2F_2$ を生じる (13a)に対するしきい値に一致する。

## 5. 7 まとめ

本章では、シランフロライド ( $SiF_4$ ) の電子ビーム照射により発生する中性ラジカル  $SiF_n$  ( $n=0\sim 3$ ) をしきい値イオン化質量分析法を用いて検出した。そして電子エネルギーを変化して  $SiF_4$  から  $SiF_n$  ( $n=0\sim 3$ ) への解離断面積の相対値を算出した。更に、窒素の断面積測定の結果を用いて測定系の感度較正を行い、ラジカルの減衰も考慮して解離断面積の絶対値を求めた。また、 $SiF_4$  からの解離イオン化及び中性ラジカルのイオン化のしきい値についても測定し、計算値や従来測定データとの比較を行った。これらの測定から得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- (1) しきい値イオン法に基づく質量分析法によって  $SiF_4$  の電子衝突解離によって発生する中性ラジカル  $SiF_n$  ( $n=0\sim 3$ ) が検出された。
- (2)  $SiF_4$  から  $SiF_n$  ( $n=0\sim 3$ ) への解離の部分断面積の相対値のエネルギー依存性を測定した。断面積は各ラジカルとも  $10\sim 30\text{eV}$  にしきい値を持ち、 $80\sim 120\text{eV}$  で最大値を示し、さらにエネルギーを増すとゆるやかに減少するというフロンの場合と同様の傾向を示した。これはメタンの中性解離断面積の形が共鳴的となるのとは大きく異なった。
- (3)  $SiF_4$  から中性ラジカルへの解離のしきい値が初めて測定され、 $SiF_4$  から  $SiF_2$ ,  $SiF$ ,  $Si$  への解離のしきい値はそれぞれ  $10.8\text{eV}$ ,  $13.9\text{eV}$ ,  $20.4\text{eV}$ ,  $24.6\text{eV}$  が得られた。



(4) 解離用ビームを切った後のラジカル信号の時間減衰特性を測定し、その減衰の時定数からラジカルの表面損失係数を算出した。表面損失係数の値は  $\text{SiF}_3$  (0.0084),  $\text{SiF}_2$  (0.0093),  $\text{SiF}$  (0.0245),  $\text{Si}$  (0.0686) となり、 $\text{Si}$  の表面損失係数が最大であった。

(5) 解離断面積の最大値とそれを与える電子エネルギーは、

$\text{SiF}_3$  ( $0.677 \times 10^{-20} \text{m}^2$  ;  $E=80\text{eV}$ )

$\text{SiF}_2$  ( $0.162 \times 10^{-20} \text{m}^2$  ;  $E=100\text{eV}$ )

$\text{SiF}$  ( $0.0186 \times 10^{-20} \text{m}^2$  ;  $E=100\text{eV}$ )

$\text{Si}$  ( $0.0086 \times 10^{-20} \text{m}^2$  ;  $E=120\text{eV}$ )

であり  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  への分岐比は電子エネルギー  $E=150\text{eV}$  のとき大体 75 : 15 : 2 : 1 となることがわかった。

## 第5章 参考文献

- 1) J.W. Coburn and H.F. Winters: *J. Vac. Sci. Tech.* **15**, (1978) 327.
- 2) B.N. Chapman and V.J. Minkiewicz, *J. Vac. Sci. Tech.* **15**, 239 (1978).
- 3) J.W. Coburn and E. Kay, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces*, Vienna (1977).
- 4) 田地 他, 第39回春季応物予稿集, 28p-NC-2, 504 (1992).
- 5) H.U. Poll and J. Meichsner, *Contrib. Plasma Phys.* **27** (1987) 359-72.
- 6) T.R. Hayes, R.J. Shul, F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel and R.S. Freund: *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4035.
- 7) R.J. Shul, T.R. Hayes, R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi and R.S. Freund: *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4042.
- 8) T.R. Hayes, R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi and R.S. Freund, *J. Chem. Phys.* **88** (1987) 823.
- 9) R.S. Freund, R.C. Wetzel, R.J. Shul and T.R. Hayes, *Phys. Rev.* **A41** (1990) 3575.
- 10) C.M. Brown, S.G. Tilford, R. Tousey and M.L. Ginter, *J. Opt. Soc. Am.* **64** (1974) 1665.
- 11) 日本化学学会編, 化学便覧基礎編 II, p.II-332 (丸善1982)
- 12) D. Rapp and P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1464.

## 第 6 章 総 括

### 6. 1 本研究のまとめ

近年、反応性ガスの放電分解によって生じる活性種を利用するプラズマプロセス技術が急速に進歩し、エッチングやCVDなどに広く応用されている。しかしながら、薄膜電子デバイスの機能・性能に対する要求はますます厳しくなっており、これに応えるにはプラズマプロセスの根本に立ち帰り、複雑な反応機構を深く理解した上でこれを精密に制御することが必要になっている。プラズマ内で生成される活性種のうち、電荷を持たない中性ラジカルはプロセスを理解する鍵でありながら、測定が難しいことからこれまでその実態はブラックボックスの中にあった。本研究はこれにメスを入れ、電子衝突によって反応ガスがどのような中性ラジカル種に分解されるか、それぞれのラジカル種が生成される確率（断面積）のエネルギー依存性を詳細に調べたものである。

第2章では、この中性解離断面積を測定する新しい方法について述べている。すなわち、高感度の中性ラジカル検出を行うために、しきい値イオン化質量分析法を導入し、これと差動排気した二電子ビーム系を組み合わせる断面積測定法を考案し、データ処理法、断面積の絶対値較正法などについて詳細に検討した。

この新しい断面積測定法を代表的ないくつかの反応性ガスに応用し、一連の中性ラジカル種への解離過程の断面積データを得ることができた。まず第3章では、ダイヤモンド膜などのCVDに用いられるメタン( $\text{CH}_4$ )について調べ、これから $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ への電子衝突による中性解離について、しきい値エネルギー、衝突エネルギーによる断面積の相対的变化、断面積の絶対値の測定を行った。続いて第4章では、エッチングに多用されているフロン( $\text{CF}_4$ )から中性ラジカル $\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}$ への電子衝突解離について調べた。すなわち、それぞれのラジカルへの解離のしきい値及び解離断面積の電子エネルギー依存性が初めて測定さ

れた。最後に第5章では、フロンプラズマによるシリコンのエッチングの際に発生するシランフロライド ( $\text{SiF}_4$ ) について調べた。電子衝突による  $\text{SiF}_4$  からの中性解離生成物として  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$ ,  $\text{Si}$  が検出された。そして、その解離のしきい値エネルギー、解離断面積のデータセットが得られた。

なお、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  の解離断面積の絶対値を較正するために、中性ラジカル  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CF}_x$ ,  $\text{SiF}_x$  の付着などによる表面損失係数を実測している。この表面反応に関する情報は、反応性プラズマを理解する上でも貴重な知見となる。

## 6. 2 今後の課題

本研究において、新しい断面積の測定法を開発した結果、これまで未開拓であった中性解離に関して多くの知見が得られた。しかしながら、中性解離断面積の測定は非常に困難な研究課題であることから、本研究においても一部ラジカルの電離断面積を仮定せざるを得なかった。すなわち、測定しようとする中性ラジカルの電離断面積のデータが存在しない場合、そのラジカルへの解離の断面積の衝突エネルギー依存性の相対値は求められるが、絶対値を評価することは難しく、誤差が大きくなる。原理的には、四重極質量分析計の感度の較正を正確に行えば、中性ラジカルの電離断面積そのものも自らの装置で測定することが可能である。しかし、精度を上げるためには Freundらのような特別な装置で1つ1つ実測するのが最善であろう。

本研究で得られた断面積の精度、信頼性については必ずしも満足できるものではない。将来的には、何らかの別の方法で測定し、クロスチェックすることが必要であろう。特に、断面積計算は重要と考えられる。しかし序論でも述べたが現状では水素分子のような簡単なガスしか扱えないため、今後は多原子分子の解離についても計算できるようその方法を開発することが必要であろう。

ただ、現状では本測定が唯一のデータであることから、信頼性については測定法そのものについて慎重に吟味し、改良を加えていくことが大切である。例

例えば、検出用の電子ビーム源として熱フィラメントを現在使用しているが、シランや塩素などの熱解離しやすいガスの場合には、フィラメント部を差動排気するか、またはフィラメントの代わりに光電離を利用する方が良いと思われる。当面、測定系の改良を行いながら、シラン、塩素などの他の重要な反応性ガスについて中性解離断面積のデータベースを生産し蓄積していきたい。

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成に当たり懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました名古屋大学教授 菅井秀郎博士に深甚の謝意を表します。

本論文をまとめるに当たって多くの有益な御教授を賜りました名古屋大学教授 後藤俊夫博士、水谷照吉博士に深く感謝致します。

また、本研究を進める上で絶えず御指導を頂きました名古屋大学講師 豊田浩孝博士、同大学助手 中村圭二博士に深く御礼申し上げます。特に豊田浩孝博士には日頃より研究方法や実験手法に到るまで直接御指導頂き改めて感謝致します。

また、共同研究という形で有益な御議論を戴いた核融合科学研究所助教授 俵 博之博士、研究会などで多くの御討論を戴いた名古屋大学名誉教授 武田 進博士、名古屋工業大学教授（現法政大学教授）細川辰三博士、中部大学教授 池沢俊治郎博士に厚く感謝致します。特に細川辰三博士には名古屋工業大学在学の頃より色々御指導戴きましたことにつき心より御礼申し上げます。

さらに、実験の遂行に当たって実験装置等の製作に多大な御協力を戴きました名古屋大学工学部技官（現愛知工業大学技術員）森光雄氏に感謝致します。

本研究の遂行には、菅井研究室の大学院生及び卒業研究生の多大な御協力を戴きました。メタン及び窒素の実験においては、梅崎潤一氏及び福田真治氏の御協力を戴きました。また、 $\text{SiF}_4$ の実験では鈴木栄一氏の御協力を戴きました。さらに、後藤真志氏には引き続き実験及び装置の改良に御協力戴きました。これらの方々に対し深く感謝致します。

## 研究業績

### 1. 論文

番号	論文題目	発表雑誌および発表年	著者
①	Electron-Impact Dissociation of Methane into CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> Radicals I. Relative Cross Sections	Jpn. J. Appl. Phys. Vol.30. No.11A pp.2908-2911(1991年)	T.Nakano H.Toyoda H.Sugai
②	Electron-Impact Dissociation of Methane into CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub> Radicals II. Absolute Cross Sections	Jpn. J. Appl. Phys. Vol.30. No.11A pp.2912-2915(1991年)	T.Nakano H.Toyoda H.Sugai
③	Patial Cross Sections for Electron Impact Dissociation of CF <sub>4</sub> into Neutral Radicals	Jpn. J. Appl. Phys. Vol.31. No.9A pp.2919-2924(1992年)	T.Nakano H.Sugai
④	Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of SiF <sub>4</sub> into Neutral Radicals	J. Phys. D (投稿中)	T.Nakano H.Sugai

## 2. 国際会議

番号	論文題目	会議名および発表年	著者
①	Measurements of Electron-Impact Cross Section for Dissociation from CH <sub>4</sub> into CH <sub>3</sub> and CH <sub>2</sub>	43rd Gaseous Electronics Conference (16-19 October 1990, Illinois)	H.Sugai T.Nakano H.Toyoda
②	Cross Section of Electron-Impact Dissociation of Methane into Neutral Radicals	International Seminar on Reactive Plasmas (17-19 June 1991, Nagoya)	T.Nakano H.Toyoda H.Sugai
③	Plasma Assisted Surface Modification and Radical Diagnostics	12th Int. Vacuum Congress and 8th Int. Conf. Solid Surfaces (12-16 October 1992, The Hague)	H.Sugai M.Yamaga Y.Hikosaka T.Nakano H.Toyoda