

小特集

電子エネルギー分布関数とプラズマプロセス

2. RF 放電中の電子エネルギー分布

大江 一行

(名古屋工業大学生産システム工学科)

Electron Energy Distribution in RF Discharges

OHE Kazuyuki

Department of Systems Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555, Japan

(Received 10 April 2001)

Abstract

Some recent results of experiments regarding electron energy distribution function (EEDF) in capacitively (CCP)- and inductively (ICP)- coupled RF discharges detected by Langmuir probe are highlighted. The EEDF in Ar CCP varies from a bi-Maxwellian shape in low pressure to a Druyvesteyn-like shape in high pressure. The shape of the EEDF also includes a pd dependence due to the heating mode transition from the Joule heating at large pd to the stochastic one at small pd , where p is the gas pressure and d the electrode gap. The information on negative ion energy distribution function (NEDF) is also detected from the second derivative of the probe current in the electronegative gas discharges. The EEDF in Ar ICP varies from a bi-Maxwellian structure to a Maxwellian structure by increasing the plasma density. The second derivatives for a electronegative ICP, for example, O_2 and CF_4 ICP, show a Maxwellian structure.

Keywords:

CCP, ICP, EEDF, NEDF, Langmuir probe

2.1 はじめに

マイクロ電子デバイス等のプロセスには 13.56 MHz の RF 放電プラズマがよく用いられている。RF 放電は容量性結合 (CCP) によってプラズマに電力を供給する方法と誘導性結合 (ICP) を用いる電力供給方法がある。これらのプラズマでは、イオン、励起粒子の情報は重要であるのは当然であるが、電子の特性の把握は、電子-中性粒子間の衝突レート係数を支配するため重要で、特にエネルギー分布 (EEDF) を知ることが必要である。RF 放電中の EEDF は電子-中性粒子間の各衝突断面積が既知であれば、電子-電子間のクーロン衝突を必要に応じて考慮して、 E/n_g を与えればボルツマン方程式の数値解より得られる。ただし、 E は電界で n_g は中性粒子の密度

author's e-mail: ohe@system.nitech.ac.jp

である。しかし、気圧が低くプラズマの特性長に比べて電子-中性粒子間の平均自由行程が長い場合は簡単ではない。

実験的には EEDF はラングミュアプローブの印加電圧に対する 2 回微分 i_p'' より直接求められる。また、電気的負性ガス (O_2 , C_xF_y , Cl_2 , SF_6 等) の放電では i_p'' から、負イオンの種類は同定できないが負イオンエネルギー分布 (NEDF) も得られる。ここでは、13.56 MHz を用いた RF 放電で CCP, ICP の EEDF の測定結果を主に記述する。すでに、本誌には CCP 中の EEDF を中心とした解説[1] がなされているので、今回はそれ以後の研究の進展について 13.56 MHz の CCP と ICP の RF 放電中の EEDF と電気的負性気体での EEDF および、NEDF について、実

験結果を主に述べる。

2.2 容量性結合 RF 放電 (CCP)

CCP は通常 2つの電極を容器内に設置して、この 2つの電極間に RF を印加した容量性結合によってプラズマを維持している。プロセッシングで用いられるプラズマでは、2つの電極は非対称となっている。しかし、プローブ計測では RF の抑制なしには有意の計測は困難である。したがって、2つの電極を対象にして RF の基本波成分の抑制を図る方法や、フィルタを用いて RF 成分のプローブへの影響を低減することが試みられ、よい結果を得ている。

適当な形状(主に細い、円筒形)のラングミュアプローブを用い、プローブ電流の印加電圧に対する i_p'' を求めると、電子エネルギー分布 $F(\epsilon)$ の電子エネルギー分布確率密度関数 (EEDF) $f(\epsilon) (=F(\epsilon)/\sqrt{\epsilon})$ に比例する物理量が直接精度よく求められる。CCP の $f(\epsilon)$ の測定は Godyak らによって精力的に行われ[2], Ar を中心に種々の希ガスの $f(\epsilon)$, また、 $f(\epsilon)$ の気圧 p 依存性および電力依存性が測定された。さらに、測定された $f(\epsilon)$ に対する理論的な検討が加えられそれらについていくつかの解説も報告されている[3]。 $f(\epsilon)$ の ϵ に対する $\ln f(\epsilon)$ の傾斜が直線の場合は、 $f(\epsilon)$ はマクスウェル分布 (Maxwellian distribution) となり電子温度 T_e が決まる。また、平均電子エネルギー $\bar{\epsilon} = \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon / \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon$ より求められる。

CCP での電子の加熱機構はプラズマ中の電子と中性粒子との衝突の影響を受けるジュール加熱と電極近傍のシースの振動 RF 電界による統計的加熱に分けられる。したがって、この 2つの加熱機構は使用する気圧 p , 気体の種類、放電容器の寸法 (特性長 L) に依存する。比較的低圧では電子の平均自由行程 λ_e が $\lambda_e > L$ となるため、電子の RF 電界への波刺様な統計的加熱が支配的となる。その結果、比較的电子温度の T_{eh} の高いマクスウェル分布が形成される。同時に、プラズマの壁方向への拡散は両極性拡散ポテンシャルを形成する。シース端のこのポテンシャルはプラズマ内の低速電子をトラップする。このポテンシャル内で電子はいわゆる非局所的運動をする。トラップされた電子は低い電子温度 T_{el} のグループを形成し、2つの電子群の二電子温度分布 (bi-Maxwellian distribution) を形成することになる。

一方、比較的、高い圧力では $\lambda_e < L$ となり、容器内での電子-中性粒子の衝突が支配的となる。 $f(\epsilon)$ の形成にジュール加熱が関与し、電子-中性粒子間の衝突断面積

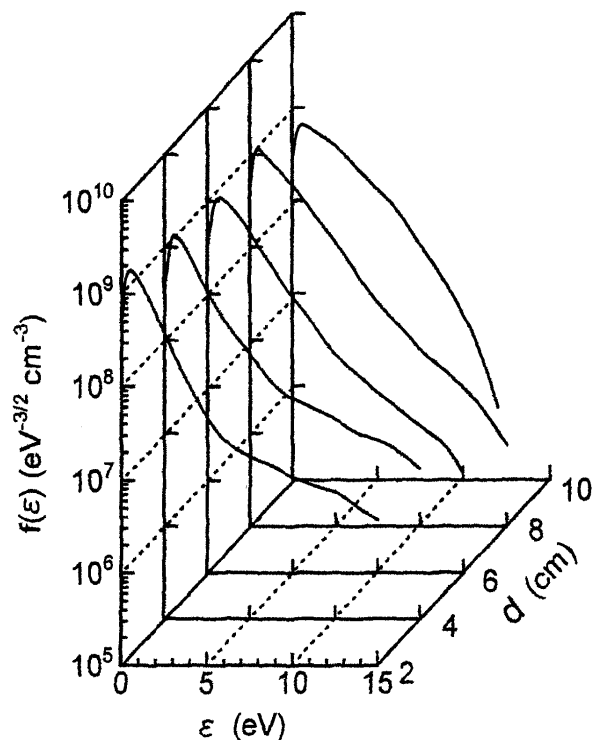


Fig. 1 Gap length dependence of $f(\epsilon)$ measured at the midplane for $p = 0.07$ Torr and $I_d = 140$ mA_{rms} [6].

によって、 $f(\epsilon)$ の構造が決まる。例えば、Ar では低エネルギーではラムザウアー効果が影響し、高エネルギーでは非弾性衝突の大きなエネルギー損失があり、 $f(\epsilon)$ はよく知られた Druyvesteyn 分布となる。

以上のことから、上述の 2つの加熱機構は p 依存性を有すると同時に、電極間隔 d の影響も受けることが考えられる。今、問題を簡単化するため、球形の容器に半径 R のディスク形の電極を設置し、 $d \ll 2R$ とすると、電極間方向だけの一次元に問題を簡単化できる。Ar の CCP で i_p'' の pd 依存性を測定した。その例を Fig. 1 に示す。 d に依存して二電子温度分布から Druyvesteyn 分布へと変化している。問題を簡単化して、ジュール加熱が支配的な場合と統計的加熱が支配的な場合に分ける。前者では p が比較的高く ν_m (弾性衝突周波数) $> \omega$ (RF 周波数) である。また、電子密度 n_e があまり高くなく電子-電子衝突を考慮しなくてもよい場合、ジュール加熱 P_j はプラズマ全体で次式で与えられる[4]。

$$P_j = S \int_{-L_p}^{L_p} \frac{2}{3m_e} q^2 |E(x)|^2 dx$$

$$\int_0^\infty \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{\nu_m \epsilon^{3/2}}{\omega^2 + \nu_m^2} \right) f(x, \epsilon) d\epsilon dx \quad (1)$$

ここで、 L_p は電極間の中心からシース端までの長さ、 x は中心から電極の方向への距離、 $E(x)$ は局所的電界、 $f(x, \epsilon)$ は局所的EEPFである。 $E(x)$ は放電電流 $I_d = \sigma(x)E(x)S$ より求められる。 $\sigma(x)$ はプラズマの導電率で S は放電の断面積である。一方、統計的加熱量 P_{st} は

$$P_{st} = m_e n_s \bar{v} U_0^2 S \quad (2)$$

で与えられる[5]。ここで、 n_s はシース端の電子密度、 $\bar{v}$ はシース端の平均電子速度、 U_0 は振動シース速度の振幅である。 P_j/P_{st} と L の関係を p をパラメータとして(1)、(2)式により求めると、Fig. 2 のようになる。以上より、 $f(\epsilon)$ は加熱機構によって支配され、 pd に依存する[6]。

次に、負イオンを含む、電子の負性プラズマについて、 i_p'' の実験結果とその説明を述べる。我々の実験室でCCPで O_2 および Ar/CF_4 の i_p'' の検出を行っている。 O_2 のCCPの i_p'' の x 方向への変化の一例を Fig. 3 に示す。 $d = 6$ cm で $I_d = 140$ mA_{rms} である。低エネルギーで鋭いピークと高エネルギーでの山形の i_p'' のスペクトラムが得られている[7]。低エネルギーのピークは負イオン (O^- が支配的) による。また、 i_p'' の勾配から負イオン温度 T_- が推定され、0.1 eV 程度となる。高エネルギーの山形の i_p'' より実効電子温度 T_{eff} を求め、2つの山のピーク値 i_{-s}'', i_{es}'' より次式を得る。

$$\frac{i_{es}''}{i_{-s}''} = \frac{n_e}{n_-} \left(\frac{T_-}{T_{eff}} \right)^{3/2} \left(\frac{m_-}{m_e} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 n_- は負イオン密度 m_- はその質量である。また、 $T_{eff} = 2/3 \epsilon$ である(3)式に i_{-s}'', i_{es}'' の測定値を代入して α (電気的負性度) $= n_-/n_e$ が求められる。 O_2 のCCPでは n_e は x 方向にほぼ一定となり、 n_- は中心部分で高く x 方向に減少する2次曲線分布となっている。負イオンの存在する領域(プラズマの中心部分)の正イオンの拡散方程式は

$$-\frac{d}{dx} [D_{a+} (dn_+/dx)] = K_{iz} n_g n_e - K_{rec} n_+ n_- \quad (4)$$

と近似できるであろう。ここで、 K_{iz} と K_{rec} はそれぞれ、電離と正負イオンの再結合係数である。 D_{a+} は両極性拡散係数で $D_{a+} \sim 2D_+$ である。また、 D_+ は正イオン拡散係数である。プラズマの準中性条件 $n_+ \sim n_- + n_e$ を用い、我々の実験条件では(4)式の右辺第2項は第1項に比べて無視できることを考慮する。電子と負イオンはボル

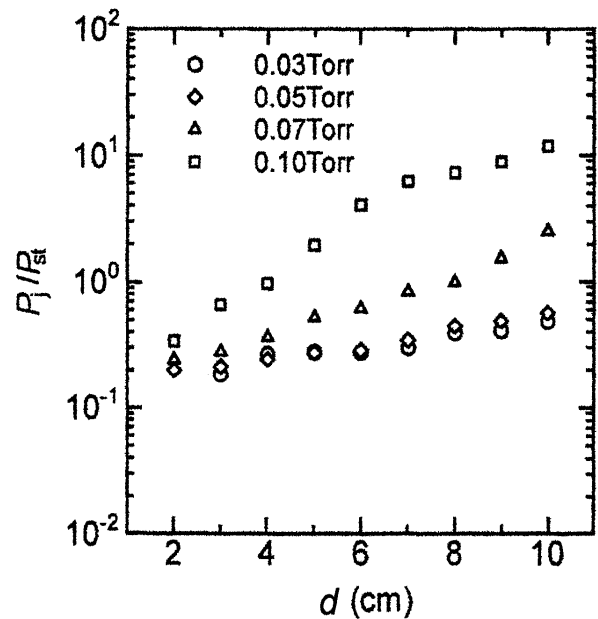


Fig. 2 Variation of power dissipation ratio, P_j/P_{st} with gap length d for $I_d = 140$ mA_{rms}.

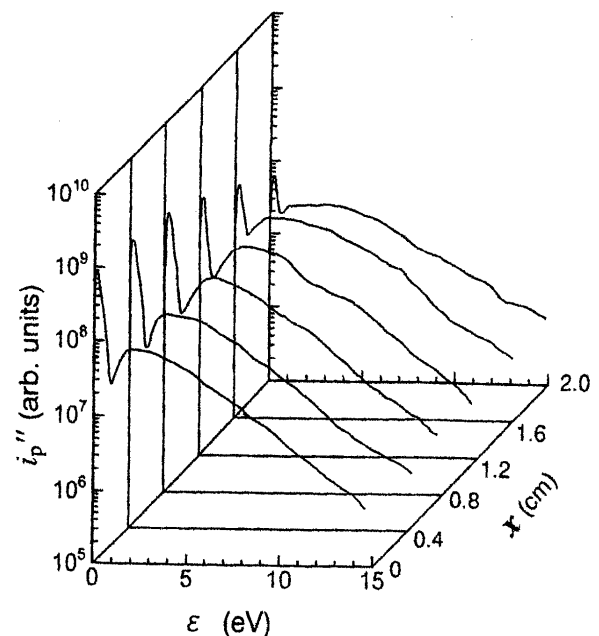


Fig. 3 Axial variation of i_p'' in O_2 plasma for $p = 0.3$ Torr and $I_d = 140$ mA_{rms} [7].

ツマン平衡にあるとし[8], $n_e/n_{e0} = (n_-/n_{-0})^\gamma$ を用いると(ただし、 $\gamma = T_{eff}/T_i$ で $T_i = T_-$ とする) $n_e(x) \sim n_{e0}$ となる。一方、(4)の $n_+(x)$ は二次曲線形の解をもつ。したがって、 $n_-(x)$ は $n_+(x)$ の分布に近い。ここで、 T_i は正イオン温度で、正イオンとしては O_2^+ が支配的である。

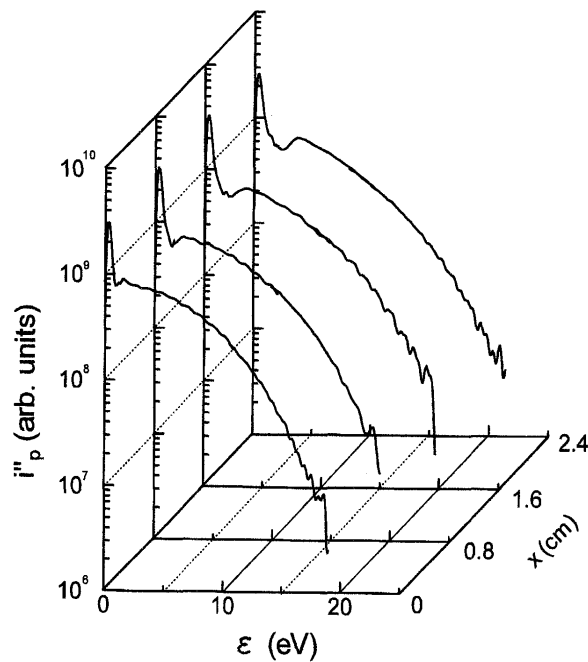


Fig. 4 Axial variation of i_p'' in Ar/CF₄ (its ratio 0.9 : 0.1) plasma for $p = 0.07$ torr and $I_d = 200$ mA_{rms}.

次に、Ar/CF₄のCCPの i_p'' について述べる。ここで、 $I_d = 200$ mA_{rms}である。実験結果の一例をFig. 4に示す。Fig. 3と同様に i_p'' は低エネルギー部での鋭いピークと高エネルギーでのArによるDruyvesteyn様分布を示す。また、負イオンとしては F^- が支配的である。Fig. 4に示された実験条件では(4)式の右辺の第1項、第2項とも有意であり、O₂と同様な仮定を用いると、(4)式の解は $n_-(x)$ の比較的一様な分布を与える。

2.3 誘導性結合RF放電(ICP)

ICPは容器内に数ターンのコイルを直接設置する方法、容器に絶縁体を取り付け、この絶縁体の外側からコイルを用いて電力を供給する方法が用いられている。ICPのプロープ計測ではRF成分のプロープへの影響を減少させる目的で円筒形容器の軸方向に垂直な断面にクォーツ等の絶縁板を置いて、その上に数ターンの平面状コイルを置いている。コイルとクォーツ板の間に放射状のファラデーシールドを置いてコイルとプラズマ間の容量性結合を抑制するとともに、プロープへのRFの影響を少なくしている。また、コイルを対称形にし、必要な場合はRF成分の抑制のためのフィルタを測定回路に導入することにより、 i_p'' の測定値について3桁以上のダイナミックレンジを得ている。一般にICPでは、プラズマへの電力供給がCCPに比べて効率的でプラズマ密度を

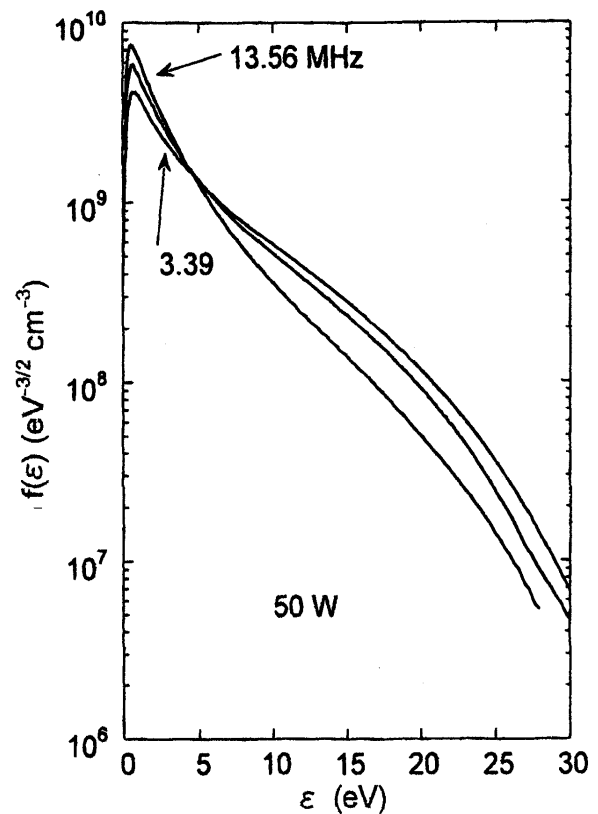


Fig. 5 $f(\epsilon)$ for different RF frequencies 3.39, 6.78 and 13.56 MHz at $p = 1$ mTorr [9].

CCPに比べて高くすることが容易である。さらにプラズマへのRF電界のスキンドープスは短いため、プロープをスキンドープスより離して設置すれば、ICPのプロープ計測はCCPに比べて簡単である。

ICPでは、CCPに比べて低圧(数mTorr≒数十mTorr)で高密度($n_e > 10^{18}/m^3$)のプラズマが維持できる。このことは L に比べて λ_e が長くなり、使用する気体の特徴の影響がCCPに比べて小さくなる傾向を示す。一方、 n_e が高く電子-電子のクーロン衝突の影響が現れるため、これを考慮しなければならない。また、これらの結果 $f_e(\epsilon)$ はマクスウェル分布に近づくことになる。

まず、よく測定されているArのICPの例をFig. 5に示す[9]。比較的 n_e が高くない場合、RFの周波数が6.78 MHzから13.56 MHzに変化するとRFは低エネルギー部分の傾斜が急になり、二電子温度分布がより明確になる。したがって、 $\bar{\epsilon}$ は周波数の減少とともに高くなる。しかし、 $\bar{\epsilon}$ の中域および高域の ϵ に対する傾斜は変わらない。 T_{eff} の変化はRF周波数が低くなるにつれて、電子の加熱機構が中性粒子との衝突によるジュール加熱(正常スキニング効果)から無衝突により統計的加熱へ変わる(異常スキニング効果)ことによると考えられている。これは、ス

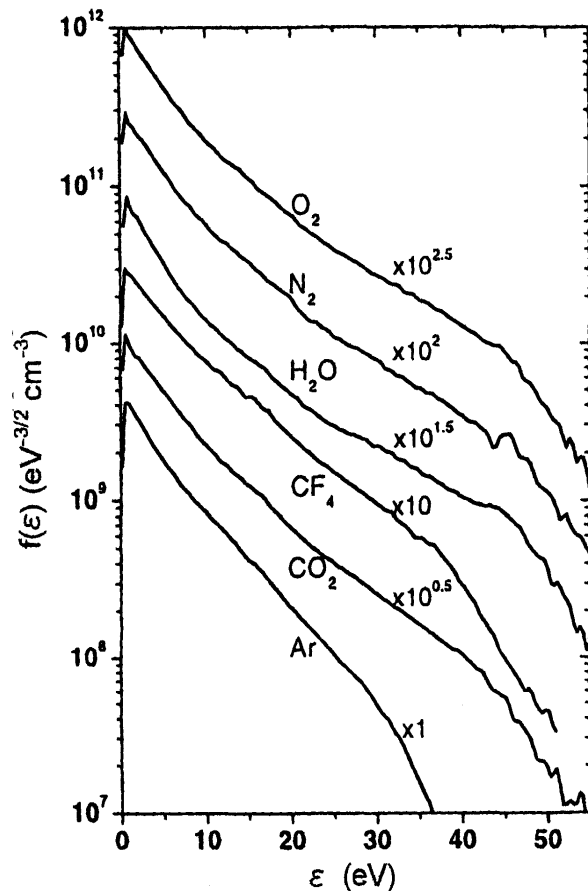


Fig. 6 $f(\epsilon)$ in various gases at $p = 1$ mTorr, where the power dissipated ranges from 160 to 350 W [11].

キンデップス内の局所的なジュール加熱の条件からのずれを示す非局所パラメータ Λ を概算することにより推定される [10].

$$\Lambda = (\lambda_{\text{eff}}/\delta)^2 \quad (5)$$

ここで、 $\lambda_{\text{eff}} = \bar{v}(\nu_{\text{en}}^2 + \omega_{\text{eff}}^2)^{-1/2}$ であり、実効的電子の平均自由行程である。 ω_{eff} は実効的な RF 周波数である。この場合、 λ_{eff} は $f(\epsilon)$ の影響を考慮して、電子-中性粒子間の衝突だけを考慮した場合より、少し変わる。 ω_{eff} も $f(\epsilon)$ の影響を考慮した RF 周波数で、印加した RF 周波数により少し変わる。また、 $\bar{v}$ は電子の平均速度、 δ は RF の浸透長で、スキンドップスと容器の形状を考慮している。 $\Lambda \ll 1$ ではスキン効果は正常で、 $\Lambda \gg 1$ では異常となる。 $f = 13.56$ MHz では $p = 1$ mTorr でも $\Lambda \leq 1$ である。一方、 $f = 6.8$ MHz では $p = 1$ mTorr でも、 $\Lambda \gg 1$ となる。Fig. 6 に示すように、 $f(\epsilon)$ は低 ϵ では二電子温度分布であり、 $\epsilon \geq 25$ eV では低い T_e の別の直線で近似

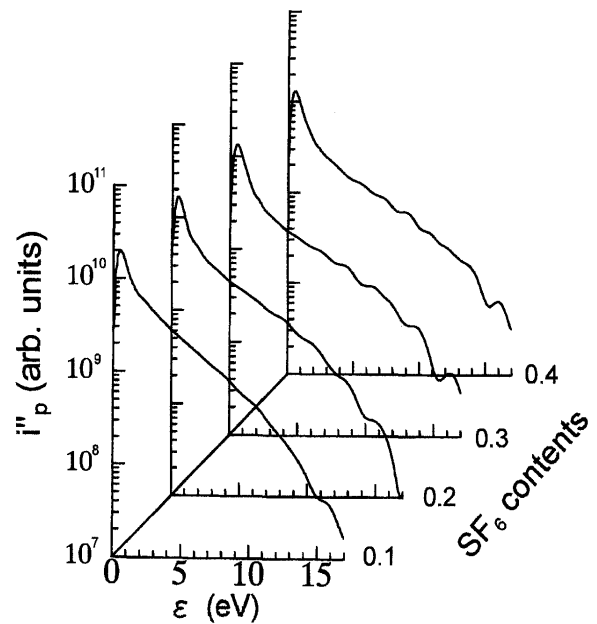


Fig. 7 i_p'' in different mixing ratio of Xe / SF₆ for $p = 2.5$ mTorr and the power supplied is 80 W.

Table. 1 Comparison of K_{diss} in Ne/CF₄ and Ar/CF₄.

	$k_{\text{diss}} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) (\text{Ne}/\text{CF}_4)$	$k_{\text{diss}} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) (\text{Ar}/\text{CF}_4)$
20 mTorr, 5% CF ₄	3.48×10^{-15}	3.23×10^{-16}
20 mTorr, 10% CF ₄	2.80×10^{-15}	3.54×10^{-16}
40 mTorr, 5% CF ₄	1.95×10^{-15}	1.30×10^{-16}

できる。 p が高い場合 ($p \geq 10$) mTorr では CCP と同様に、気体の特徴が現れ、高 ϵ での $f_e(\epsilon)$ の折れ曲がり点は第一励起電圧で決まる。一方、 $p = 1$ mTorr では、折れ曲がり点は 25 eV 程度となっている。この 25 V は、プラズマ容器内の壁ポテンシャルに対応し、25 eV より高エネルギーをもつ電子の壁への大きな損失があることを示している。

最近、数種類の分子気体の i_p'' が上述と同様な ICP の装置で測定された [11]。その例を Fig. 6 に示す。 i_p'' の分解能はあまり良くないが全体の $f(\epsilon)$ の特長を見ることができる。Ar の場合と同じように、 ϵ の低い部分の $f(\epsilon)$ はシース端の両極性拡散ポテンシャルによって低エネルギー電子がトラップされ二電子温度に近い分布である。中間の ϵ に対応する $f(\epsilon)$ はこれらの領域の電子は電離と直接関連しているため、プラズマ中の電離の大きさに依存する。すなわち、この領域の T_e は気体の電離断面積の大きさに逆比例する。一例として O₂ の場合は、Fig. 7 の気体の中で最小の電離断面積をもつが、これが最大の T_e をとることに対応している。CF₄ の場合は、少し他

の場合と異なる。CF₄ はこれらの気体では最大の電離断面積をもつにもかかわらず、 T_e は大きい。これは CF₄ が F, CF₂, CF₃ 等に解離し、これらのラジカルはずっと小さい電離断面積をもつことによる。

次に、プロセスプラズマでは、Ar と C_xF_y の混合気体がよく用いられている。 $f(\epsilon)$ は解離等のレート係数に大きい影響をもつ、プロセスに大きく影響する CF₄ の解離係数 K_{diss} に対するバッファ気体の影響を調べた実験が、Ar/CF₄ と Ne/CF₄ を用いて行われている。Ar/CF₄ では Ar の第一励起ポテンシャルは、11.6 eV で CF₄ の解離しきい値ポテンシャル (～12.5 eV) より高い。一方、Ne/CF₄ の場合 Ne の第 1 励起ポテンシャル (～16.5 eV) である。したがって、Ne/CF₄ では、 $f(\epsilon)$ はより高い ϵ まで非弾性衝突エネルギー損失を受けず、マクスウェル分布からのずれは小さくなる。Ne/CF₄ と Ar/CF₄ の K_{diss} の比較を Table 1 に示す。CF₄ の解離を促進することについては、Ne/CF₄ の方が効果的である。

非常に大きい電子付着係数をもつ SF₆ もプロセスに用いられる気体の一つである Xe をバッファガスに用いた Xe/SF₆ の ICP 中の i_p'' が測定されている。一例を Fig. 7 に示す。この i_p'' の特長は O₂ の CCP と同様に Xe/SF₆ でも NEDF に対応する鋭い傾斜をもつ低 ϵ でのピークが得られている。Fig. 7 では $T_e \sim 4,000$ K, $\alpha \sim 5$ と推定される。 T_e の値はヘリコン波励起のプラズマの場合 [12] に近い。

2.4 むすび

プロセスプラズマとしてよく用いられている CCP および ICP の RF プラズマの電子エネルギー分布関数 (EEDF) の測定を中心に述べた。ラングミュアプローブのプローブ電流の印加電圧に対する 2 回微分 i_p'' が精度良く測定されるようになって EEDF のみならず電氣的負性気体では負イオンエネルギー分布 (NEDF) についての情報も得られるようになっている。

CCP では、一般に ICP に比べて高圧でプラズマ密度も比較的小さいので使用する気体の特長がよく現れる。また、Ar で電子の加熱機構の変化を電極間ギャップ長と気圧の積 pd との関係で調べられている。次に、O₂ およ

び Ar/CF₄ では i_p'' より低エネルギー部の鋭いピークが測定され、NEDF が得られている。

ICP では、プラズマへの電力注入が CCP に比べてよく、一般に低い気圧が用いられ、プラズマ密度も高い。この結果、電子-電子間のクーロン衝突も考慮する必要が生じる。気圧が低く、プラズマ密度が高いことは使用する気体の特徴は CCP に比べて小さく、EEDF はマクスウェル分布に近い。電氣的負性気体を含むいくつかの気体の ICP で EEDF が測定され、マクスウェル分布に近い EEDF が測定されている。また、Ar/SF₆ 等の強い電氣的負性をもつ気体の場合は、ICP でも低エネルギーで鋭いピークの i_p'' が得られ NEDF によると推定されている。

今後は、質量分析等とともにプローブの同時測定を行い、 i_p'' の測定結果の明解な説明が得られることを期待したい。

参考文献

- [1] 大江一行：プラズマ核融合学会誌 **73**, 656 (1997).
- [2] 例えば, V.A. Godyak, R.B. Piejak and B.M. Alexandrovich, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 36 (1992).
- [3] V.I. Kolobov and V.A. Godyak, IEEE Trans. Plasma Sci. **23**, 503 (1995).
- [4] I.D. Kaganovich, V.I. Kolobov and L.D. Tsendin, Appl. Phys. Lett. **69**, 3818 (1996).
- [5] M.A. Lieberman and A.J. Lightenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processings* (John Wiley and Sons, New York, 1994) p.387.
- [6] T. Kimura, K. Kaga and K. Ohe, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1351 (2000).
- [7] K. Kaga, T. Kimura and K. Ohe, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 330 (2001).
- [8] A.J. Liechtenberg, V. Vahedi, M.A. Lieberman and T. Rognlien, J. Appl. Phys. **75**, 2339 (1994).
- [9] V. Godyak, *Electron Kinetics and Applications of Glow Discharges*, edited by V. Kortschagen and L.D. Tsendin (Nato ASI Series Vol.367, Plenum Press New York, 1998) p.241.
- [10] E.S. Weibel, Phys. Fluids **10**, 741 (1967).
- [11] H. Singh and D.B. Graves, J. Appl. Phys. **88**, 3889 (2000).
- [12] P. Chabert, T.E. Sheridan, R.W. Boswell and J. Perrin, Plasma Sources Sci. Tech. **8**, 561 (1999).