

低エネルギー電子とフッ素化合物の衝突における 励起素過程と衝突断面積データセット

Excitation processes and their cross-section dataset in the
collisions of low-energy electron with fluorine compound molecule

星野 正光、菱山 直樹、田中 大
上智大理工

M. Hoshino, N. Hishiyama, and H. Tanaka
Department of Physics, Sophia Univ.

目次

1. はじめに

- プロセスプラズマと電子散乱過程・断面積データセット

2. 実験装置

- 上智大における交差ビーム電子分光装置
- Relative flow法による断面積の絶対値化

3. 実験結果

- 弾性散乱過程に現れる原子効果
- 非弾性散乱過程(光学的許容遷移)とBEfスケーリング

4. まとめ

はじめに

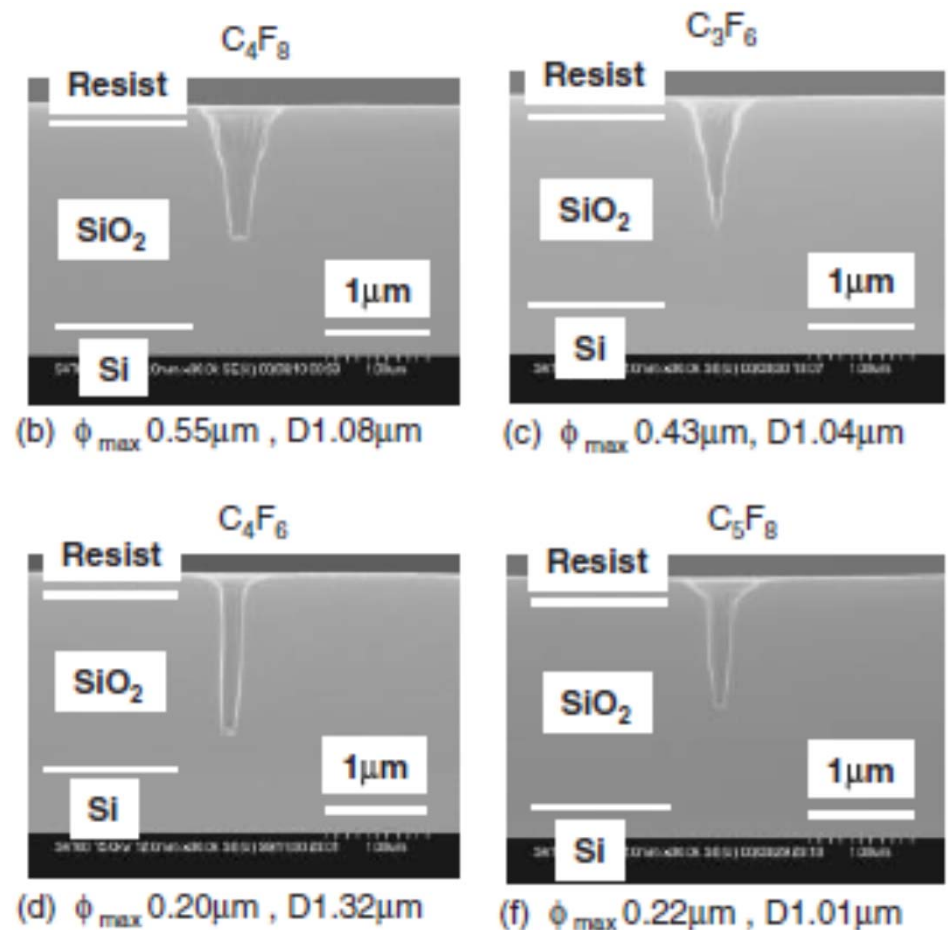
- タブレット端末やスマートフォン利用の増加に伴い、
 1. 大容量
 2. 高速
 3. 低消費電力な大規模集積回路
 4. 小型、薄型半導体パッケージ
- 市販のドライエッチング装置は、20 nm世代に対応した高い安定性と高精度のエッチングプロセスを用い、パッケージの量産を実現
- エッチングプロセス（またはチェンバークリーニング）
 - 材料ガスとして使用される原子分子の多様性が増し、さらなる微細構造技術発展を目指し、原子分子レベルでのプラズマ挙動の理解が求められる。

はじめに

- プロセスプラズマ
 - 半導体デバイスの基本的構成要素である大規模集積回路の製造工程

Products	Primary applications
CF_4	Semiconductor etching, Semiconductor manufacturing equipment cleaning
CHF_3 , CH_2F_2 CH_3F	Semiconductor etching
C_2F_6 , C_3F_8 , $\text{c-C}_3\text{F}_8$	Semiconductor etching, Semiconductor manufacturing equipment cleaning
$1,3\text{-C}_4\text{F}_6$	Semiconductor etching
SF_6	Electric insulating materials, Semiconductor etching
SiF_4	Optical fiber manufacturing, Semiconductor etching
NF_3	Semiconductor etching, Semiconductor manufacturing equipment cleaning
ClF_3	Semiconductor manufacturing equipment cleaning
F_2CO	Semiconductor manufacturing equipment cleaning
COS	Semiconductor etching
IF_5	Raw material for fluorochemical surfactants
WF_6	Chemical Vapor Depositions (W-CVD)

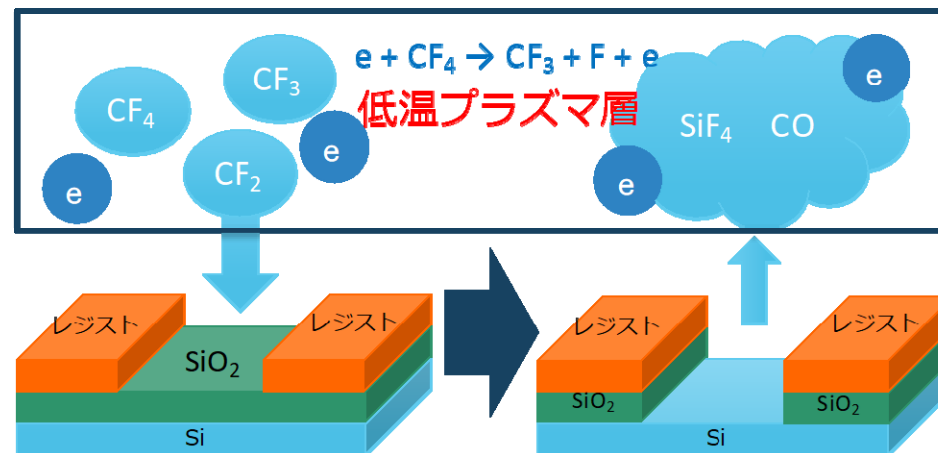
使用されるガスによって、エッチングレートや形状が制御される



はじめに

□ 電子衝撃によるフッ素化合物の励起過程に関する研究

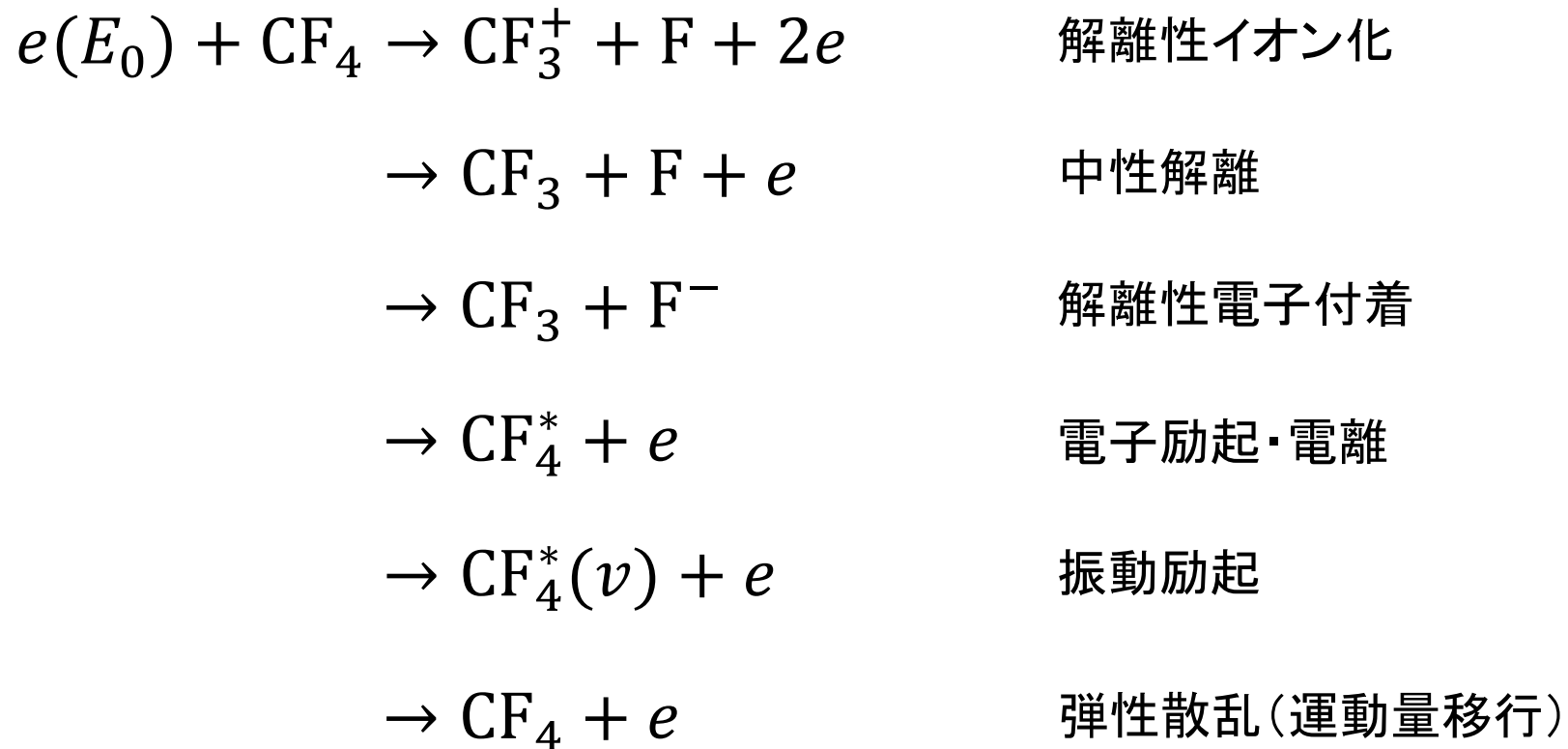
- 半導体製造工程（化学エッチングやイオン注入など）におけるプロセスプラズマ中の反応素過程を理解する上で**励起断面積の定量値**が重要
- プラズマ発生トリガー⇒“電子衝撃”
 - 様々な電子散乱過程・幅広いエネルギー範囲に対する原子・分子の断面積データベース構築が必要不可欠
 - 特に、解離による反応性ラジカルの生成断面積、電離過程、共鳴による断面積の増大、解離性電子付着、発光断面積などを含む



はじめに

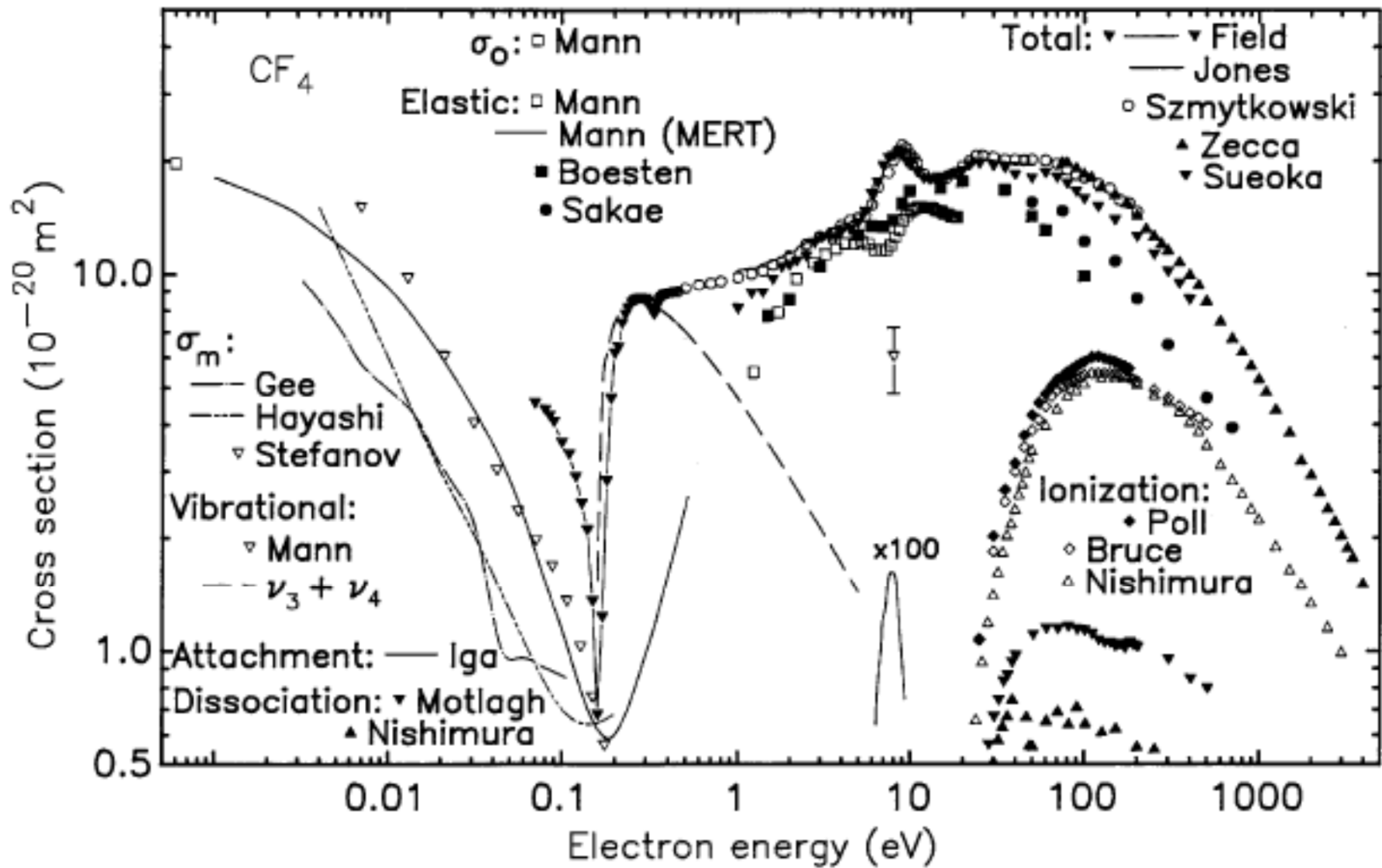
□ 四フッ化メタン(CF₄)分子の例

- 半導体プラズマプロセスにおける重要な反応(電子散乱)過程



- 様々な電子散乱過程の衝突断面積が重要

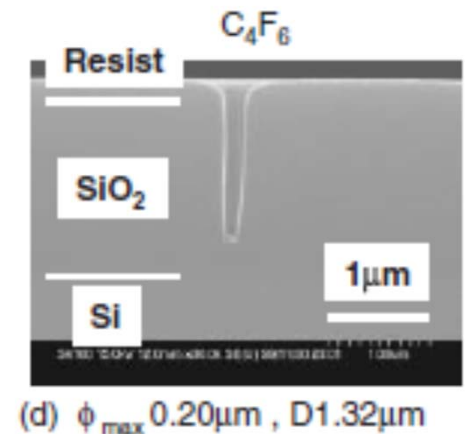
CF₄の電子衝突断面積データセット



はじめに

□ヘキサフルオロ1,3ブタジエン ($1,3\text{-C}_4\text{F}_6$)

- 半導体エッチング工程で使用(高効率なエッチングレート)
- 地球温暖化係数がフロンガスに比べて非常に小さい



□ 三フッ化ホウ素 (BF_3) 分子: 平面分子

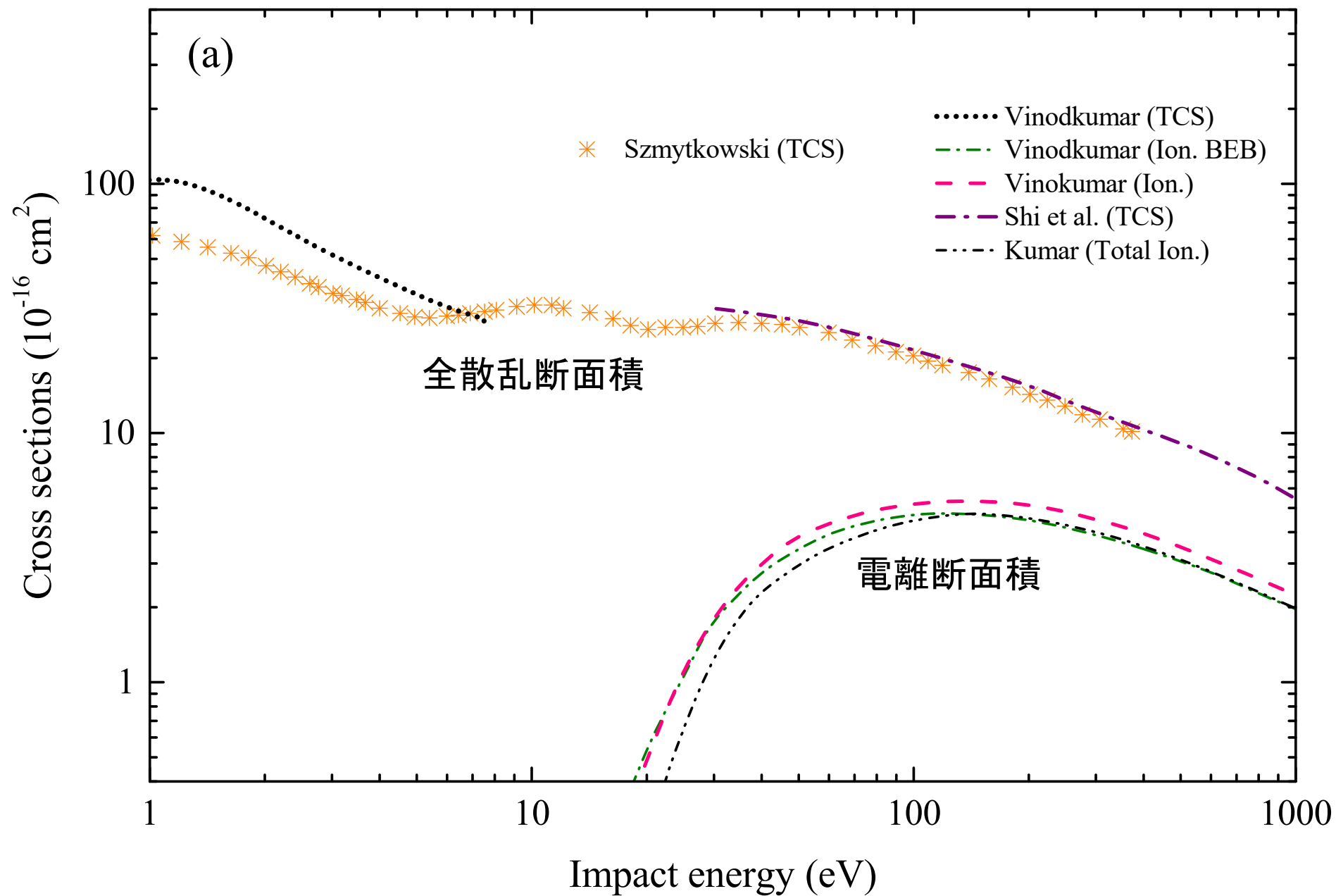
- 太陽光セルのアモルファスシリコンフィルムへのp型半導体のドーパント
- B_2H_6 の代替ガスとして注目される

□ 三フッ化リン (PF_3) 分子: C_{3v} 対称性

- 半導体製造工程ドライエッチングプラズマ中でイオン注入剤として利用
- 現在、イオン注入剤として使用される PH_3 (可燃性分子)の代替ガス

- このようなフッ素化合物分子の電子散乱断面積データは非常に少ない

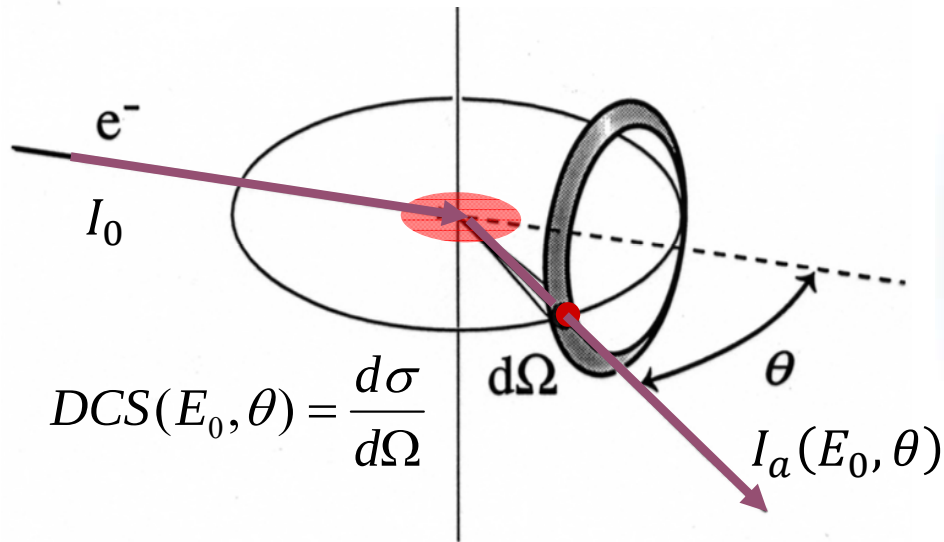
PF₃の電子衝突断面積データセット



実験

• 交差ビーム法

相対微分散乱断面積(DCS)



$$I_a(E_0, \theta) = DCS(E_0, \theta)F(E_r)G(V)I_0$$

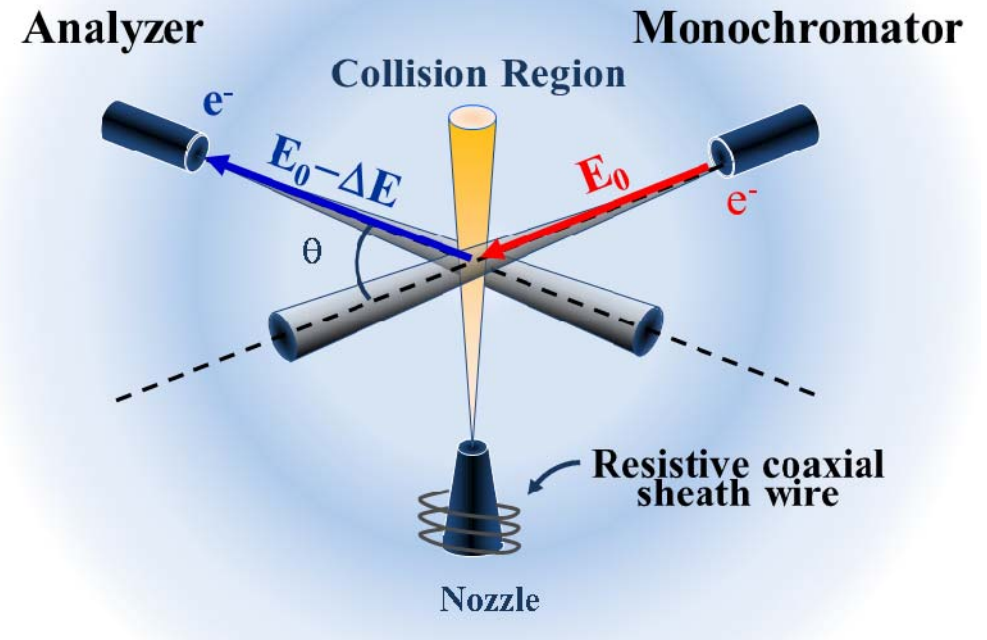
$$G(V) = \int_V n(r)f(r)\Delta\Omega dr$$

$I_a(E_0, \theta)$: 散乱電子数

$F(E_r)$: 装置の応答関数

$G(V)$: 衝突体積

I_0 : 入射電子数



絶対値を得るために(定量測定)

見積もりの困難なパラメータ, $F(E_r)$ と $G(V)$ を決定しなければならない

= **Relative flow 法** による絶対値化

実験

- Relative flow法

$$I_a(E_0, \theta) = DCS(E_0, \theta) F(E_r) G(V) I_0$$

$$G(V) = \int_V n(r) f(r) \Delta\Omega dr : \text{衝突体積}$$

$F(E_r)$: 装置の応答関数

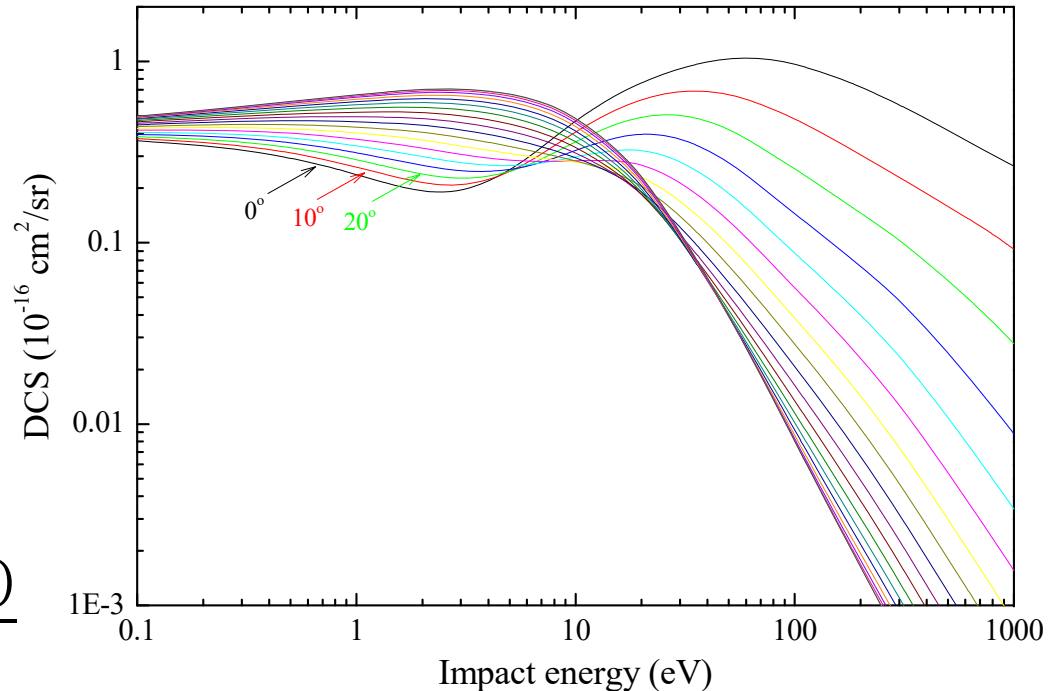
- DCSが既知である基準ガスの測定
(Heガスの弾性散乱強度)

$$\frac{I_{Gas}}{I_{He}} = \frac{DCS_{Gas} \times I_0 \times F_{Gas}(E_0) \times G_{Gas}(V)}{DCS_{He} \times I_0 \times F_{He}(E_0) \times G_{He}(V)}$$

- 通常、電子ビームカレント I_0 はガスの交換に対して不変
- 弾性散乱過程の測定では、装置の応答関数 $F(E_0)$ も不変
- 衝突体積 $G(V)$ はクヌーセン数が等しければガス圧に比例

$$DCS_{Gas}(E_0, \theta) = \frac{I_{Gas}(E_0, \theta) \times P_{He}}{I_{He}(E_0, \theta) \times P_{Gas}} DCS_{He}(E_0, \theta)$$

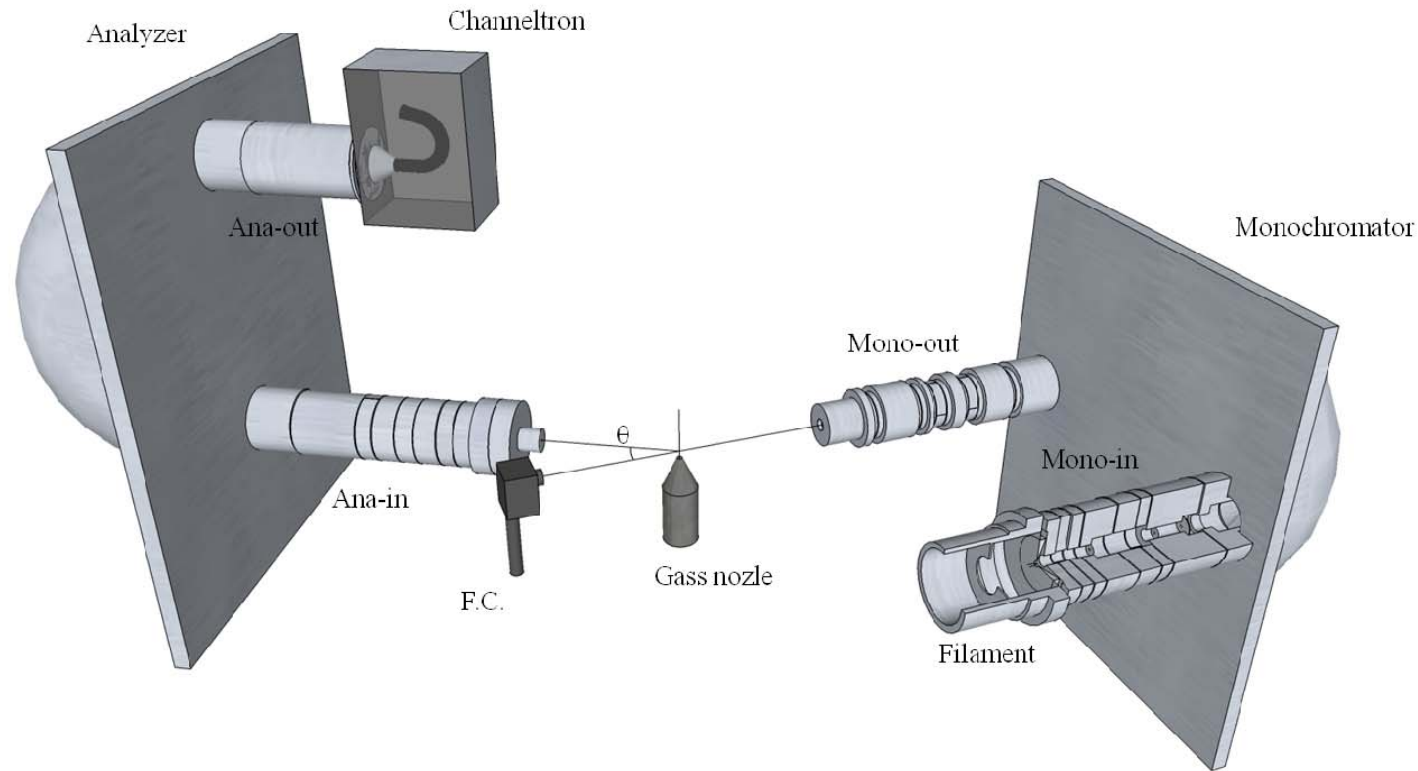
Heガスの弾性散乱DCSの絶対値[1]



実験

• 上智大学電子分光装置

H. Tanaka *et al.*, J. Phys. B 21, 1255 (1988).



✓ Impact Energy range : $E_0 = 1 \sim 400$ eV

✓ Scattering Angle :

$$\theta = 0 - 130^\circ$$

✓ Energy Resolution (FWHM) :

$$\cong 35 - 40 \text{ meV}$$

✓ Beam current : $\sim$ nA

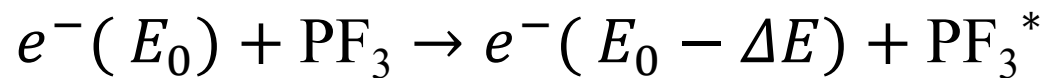
✓ Angular resolution : $\pm 1.5^\circ$

✓ total DCS uncertainty :

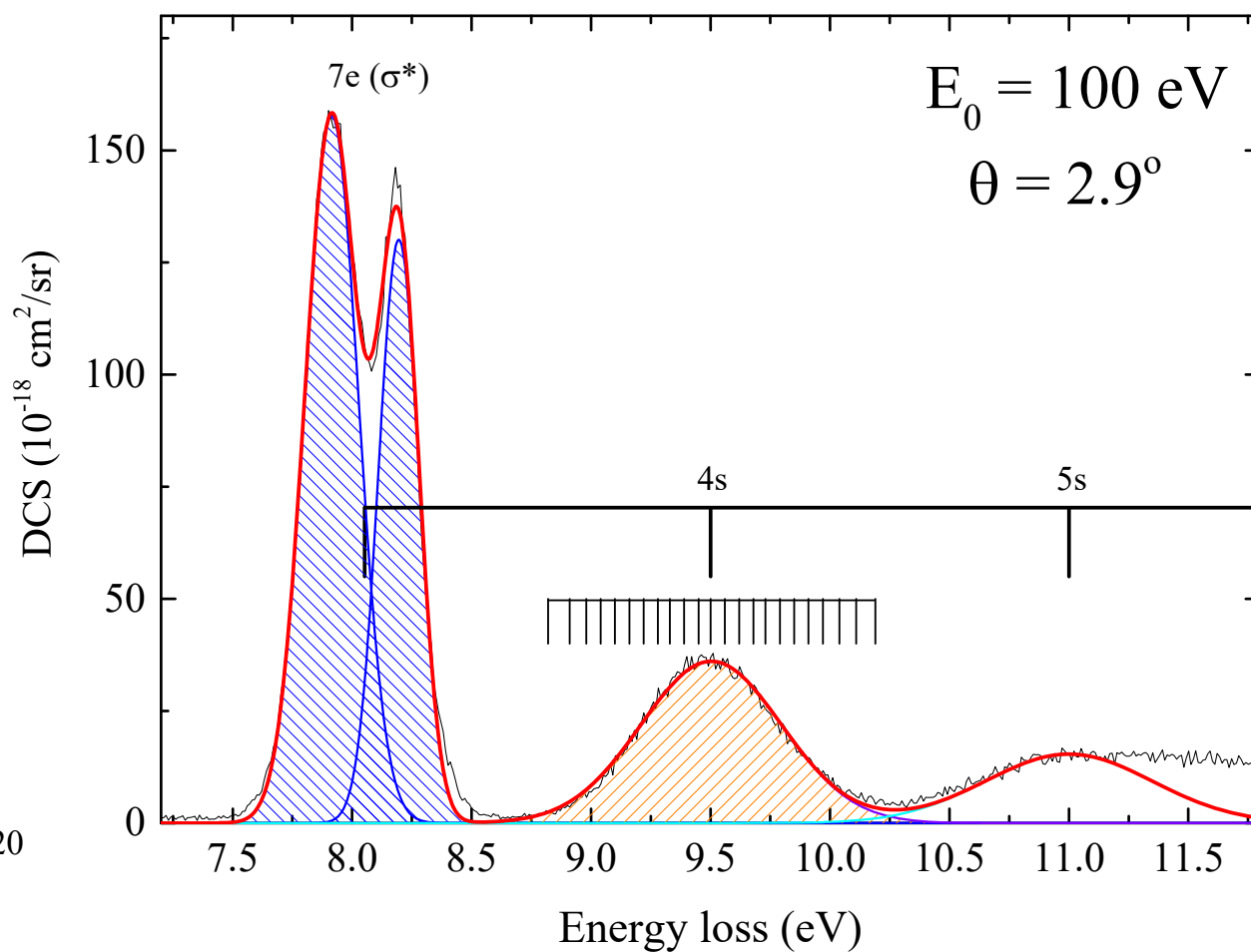
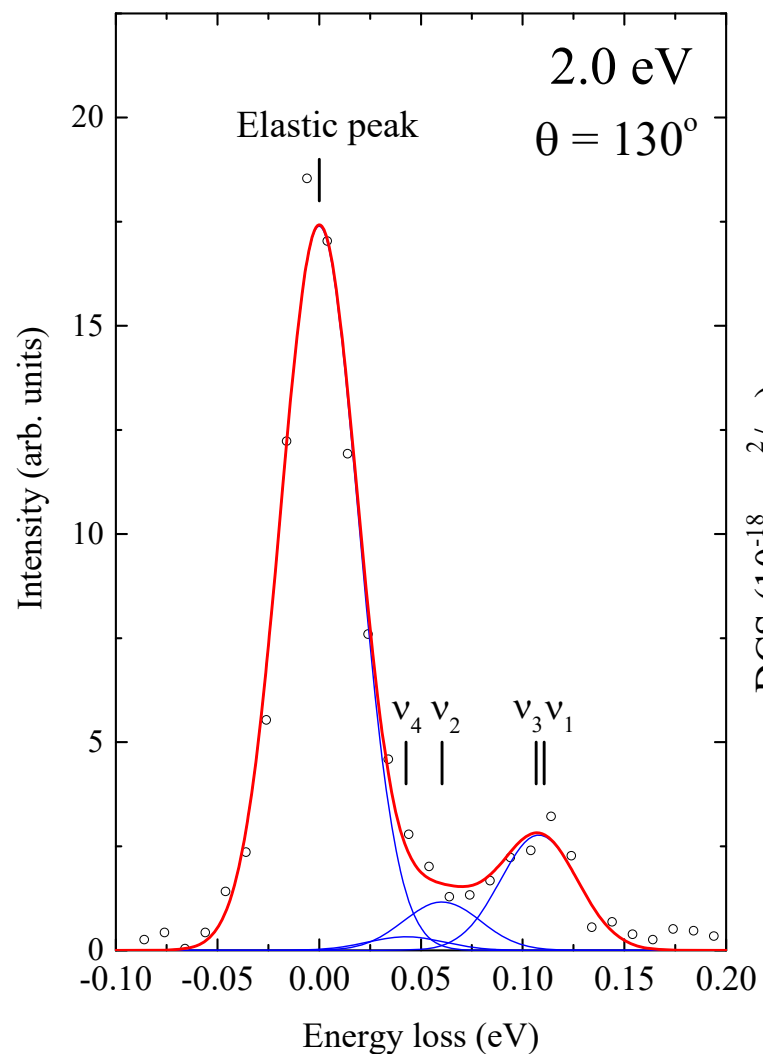
Elastic $\sim 15\%$

Inelastic $\sim 20 - 30\%$

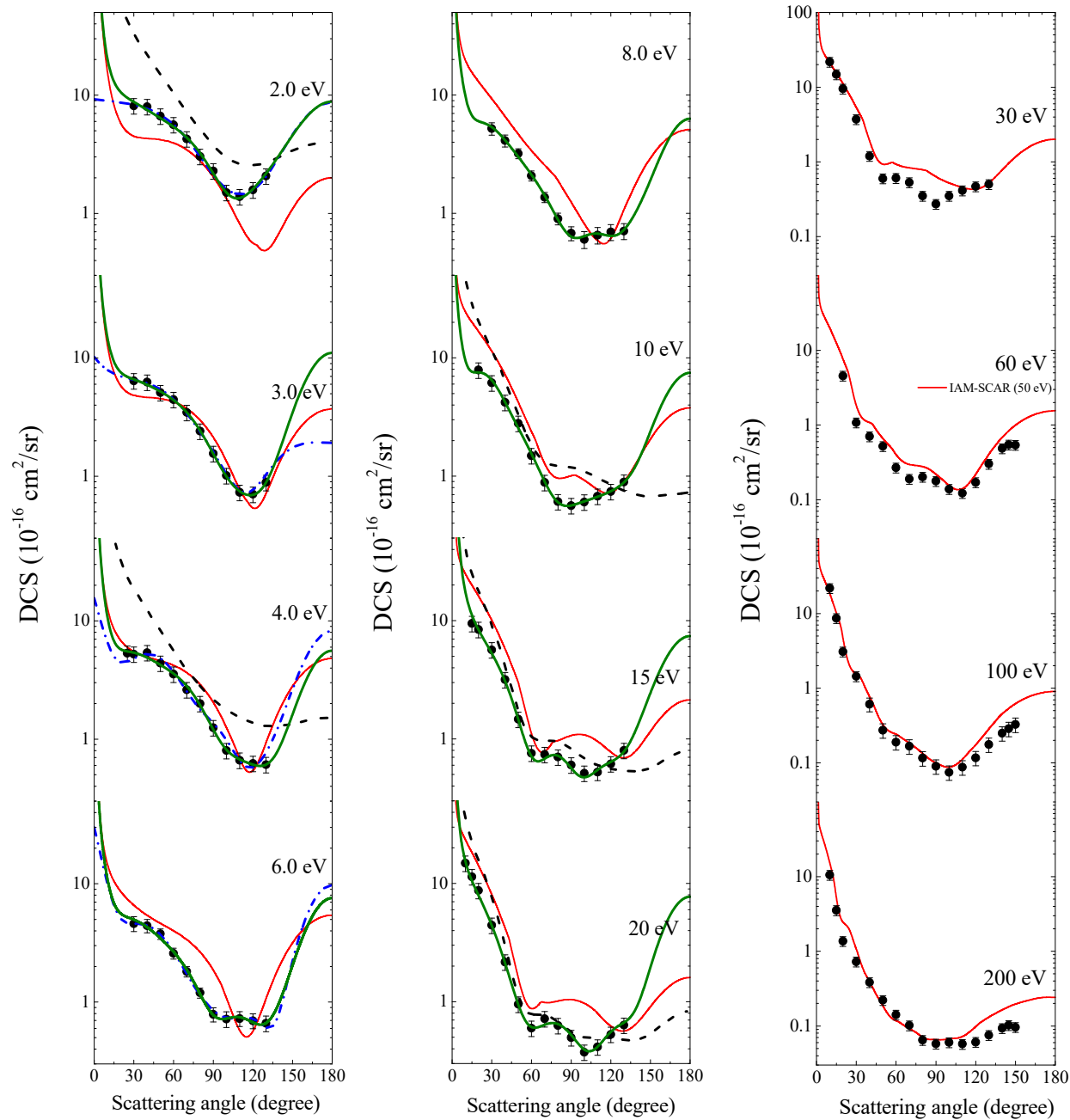
エネルギー損失スペクトル(PF₃分子)



入射エネルギー E_0 , 散乱角度 θ , エネルギー損失 ΔE に応じて, 様々な散乱過程の断面積を測定可能

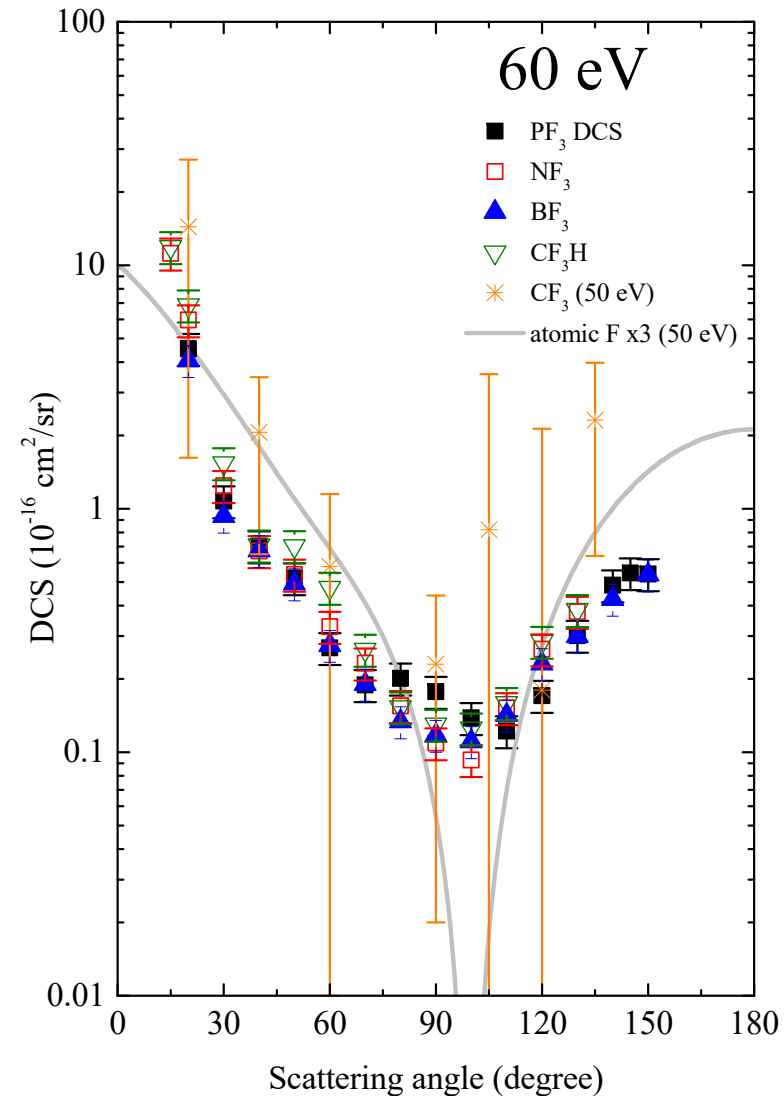
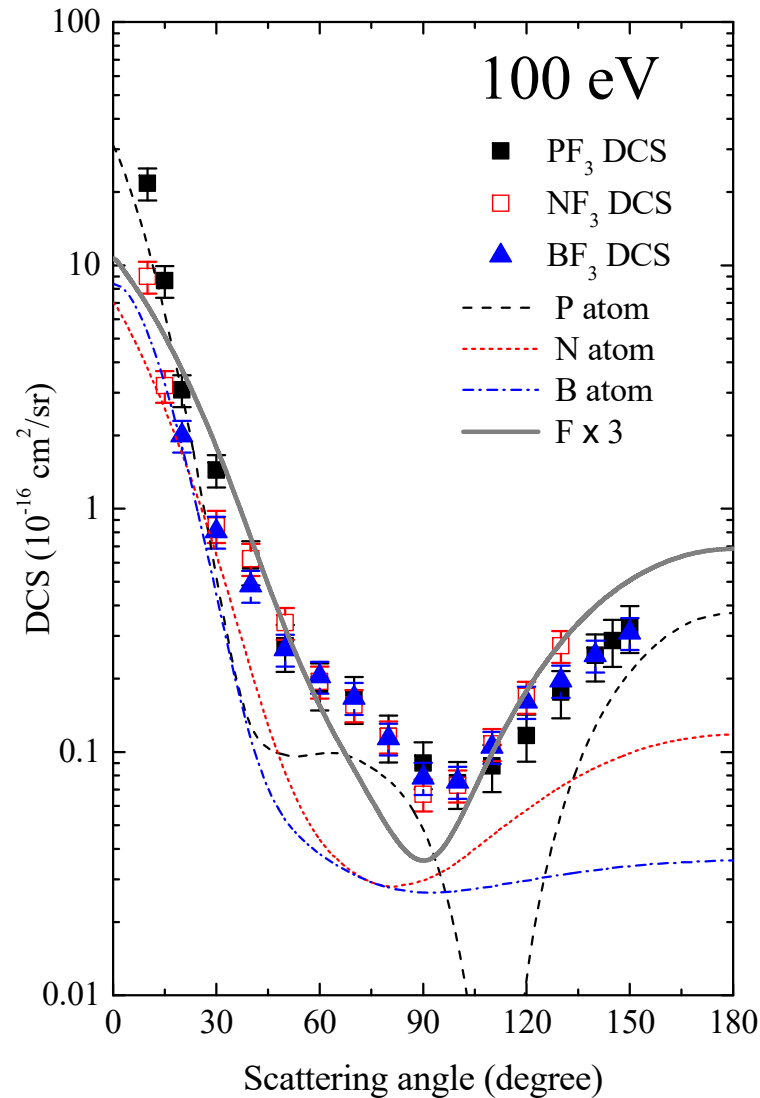


PF₃の弾性散乱微分断面積



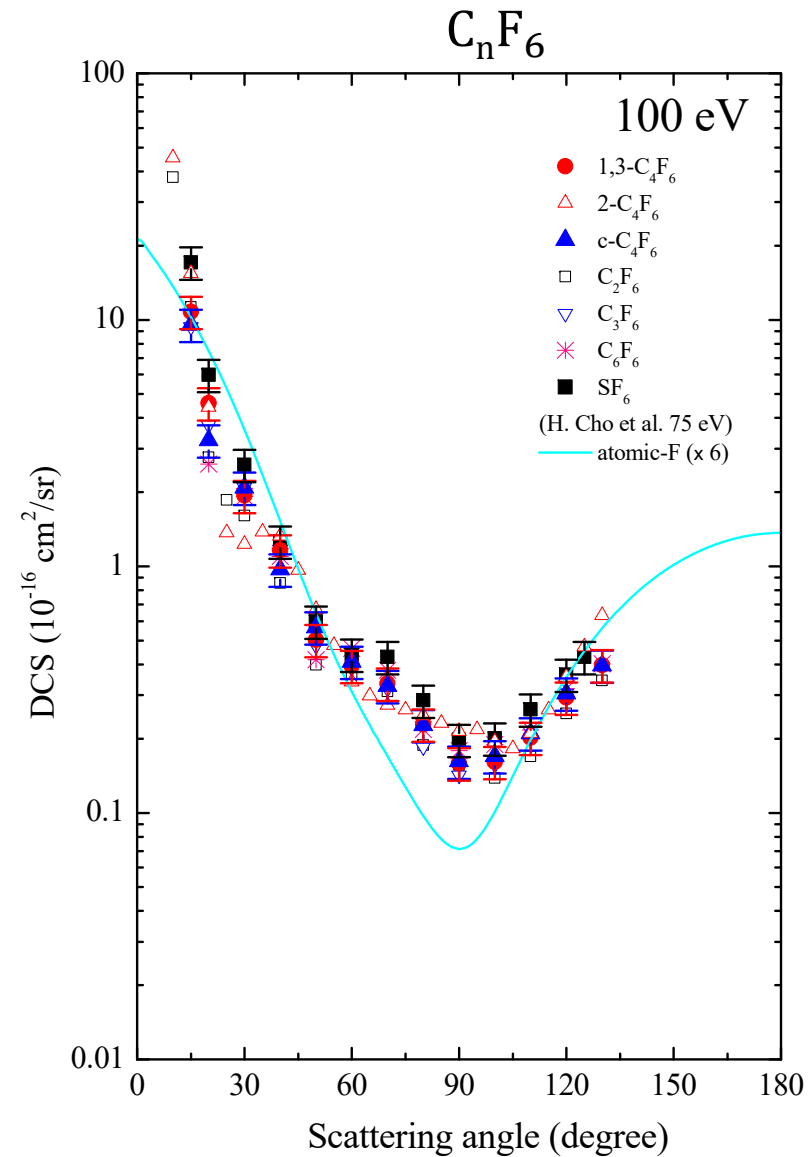
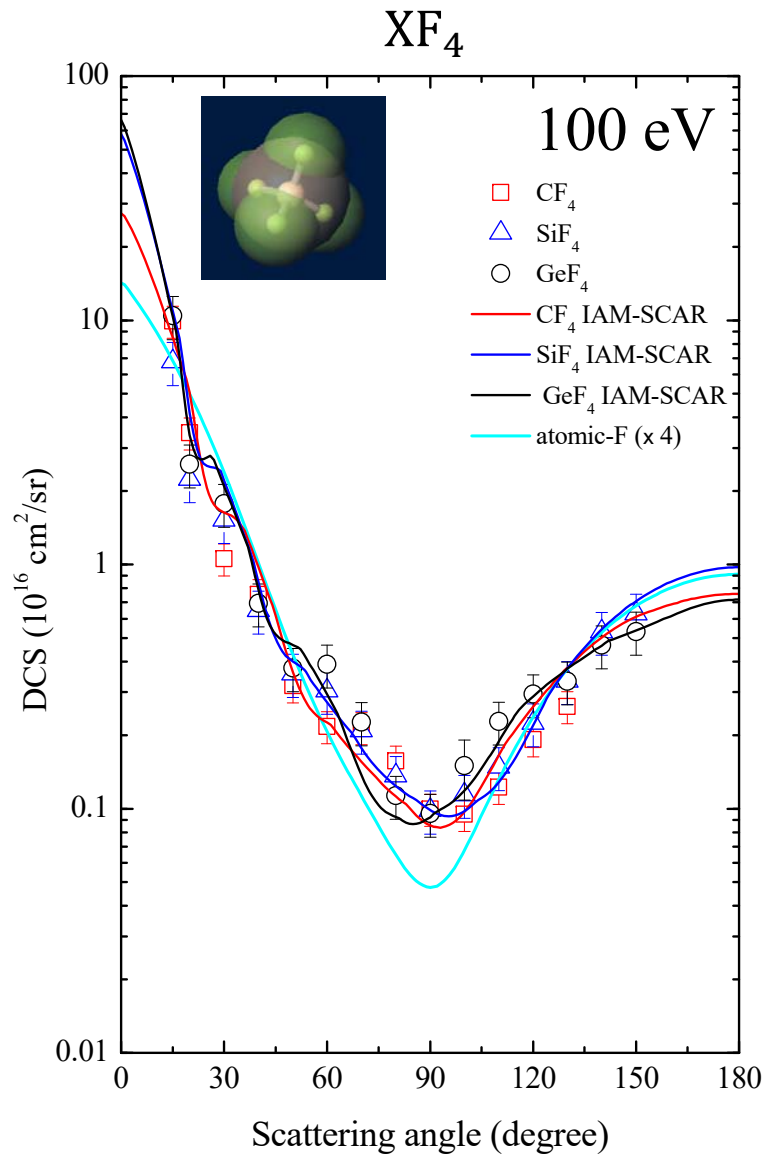
弾性散乱微分断面積

- 弾性散乱微分断面積に現れる原子効果 (100 eV)
 - BF_3 , NF_3 , PF_3 , 構成原子のDCS(計算値)の比較



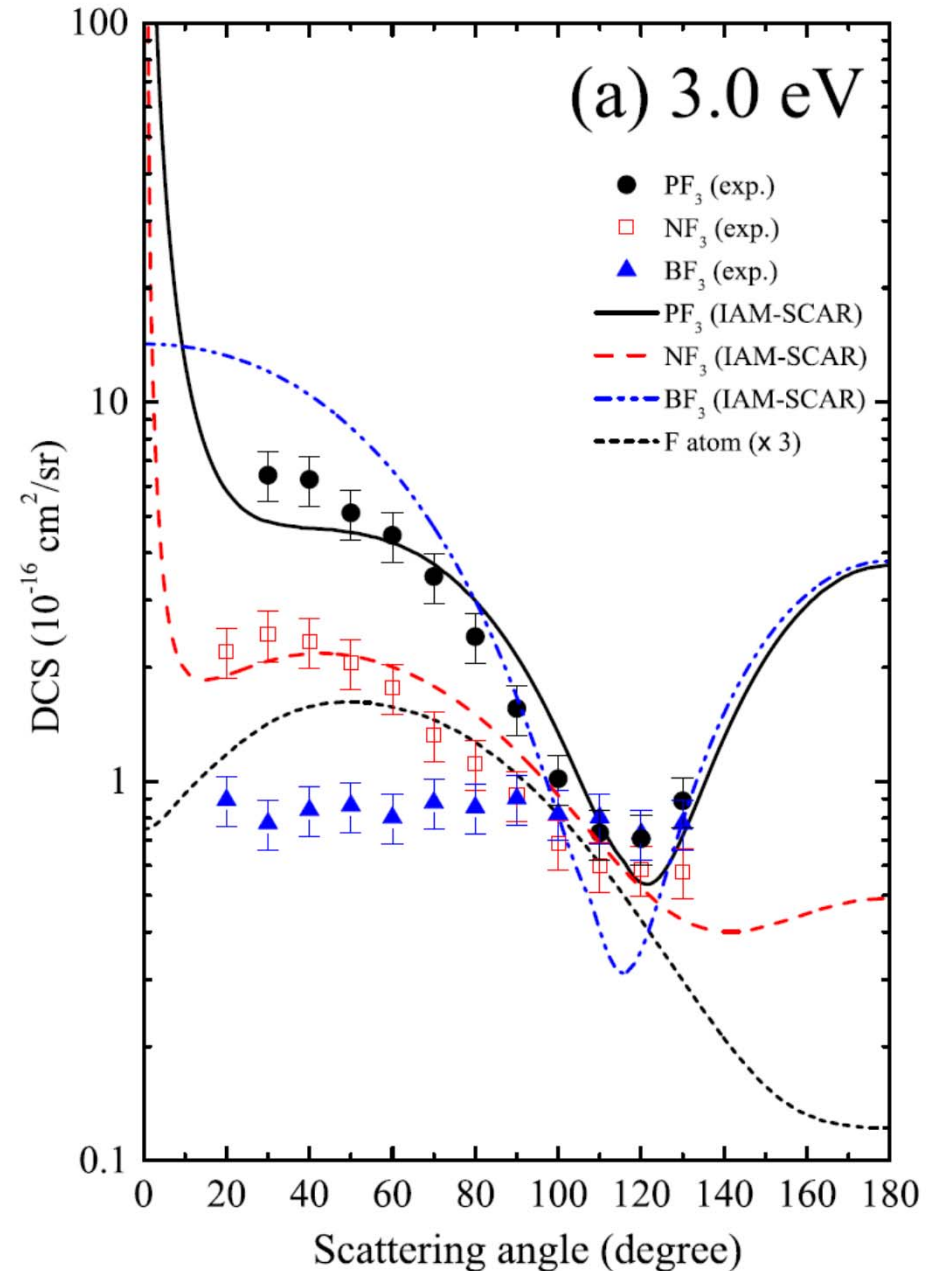
弾性散乱微分断面積

- 弾性散乱微分断面積に現れる原子効果



弾性散乱(原子効果)

- 低エネルギー領域
 - 標的分子固有の角分布を示す
(相互作用時間が長くなるため)
 - 共鳴やRT極小なども含まれる
 - ただし、 PF_3 分子については
P原子の寄与が弾性散乱に反映
されているように見える
- ⇒ C_{3v} 対称性によりP原子の波動関数が
外まで広がっている？
(ただし、共鳴が1.7eVに予言される)



光学的許容遷移の励起断面積

• BEf-scaling

- Born近似から得られた励起断面積を標的固有の定数でスケールする方法
 - 高エネルギー領域のBorn近似の正当性を保持
 - 相互作用の大きい低エネルギー領域の断面積を補正し、広いエネルギー範囲で断面積の見積もりが可能
 - 様々な原子・分子について検証(希ガス、二原子分子、三原子分子・・・)

$$\sigma_{BEf} = \frac{E_0}{E_0 + B + \Delta E} \frac{f_{\text{accur}}}{f_{\text{Born}}} \sigma_{\text{Born}}$$

E_0 : 入射エネルギー B : イオン化エネルギー

ΔE : 励起エネルギー

σ_{Born} : Born近似によって得られるICS

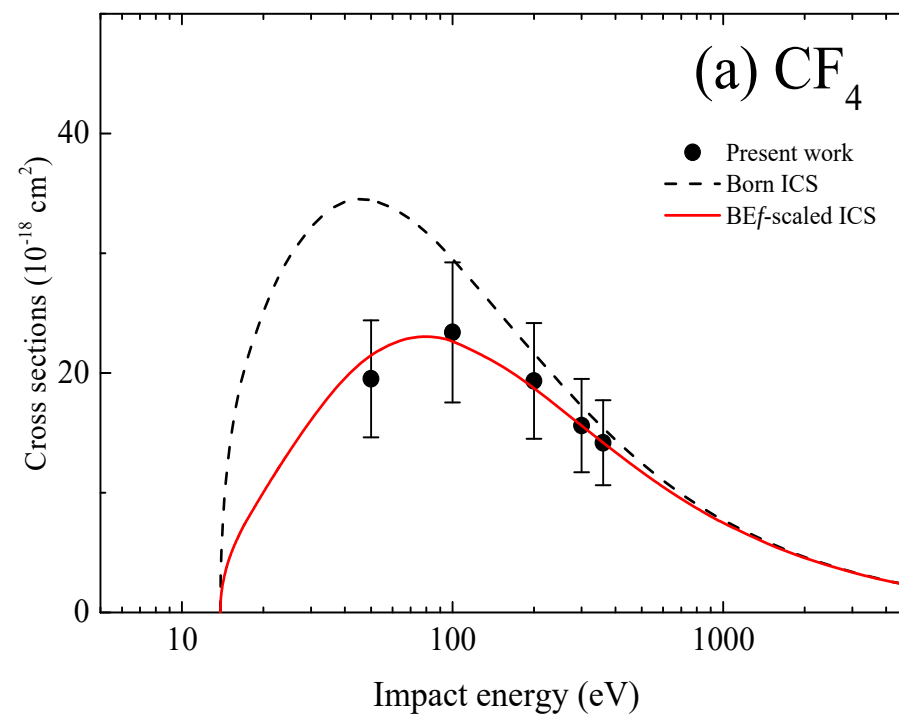
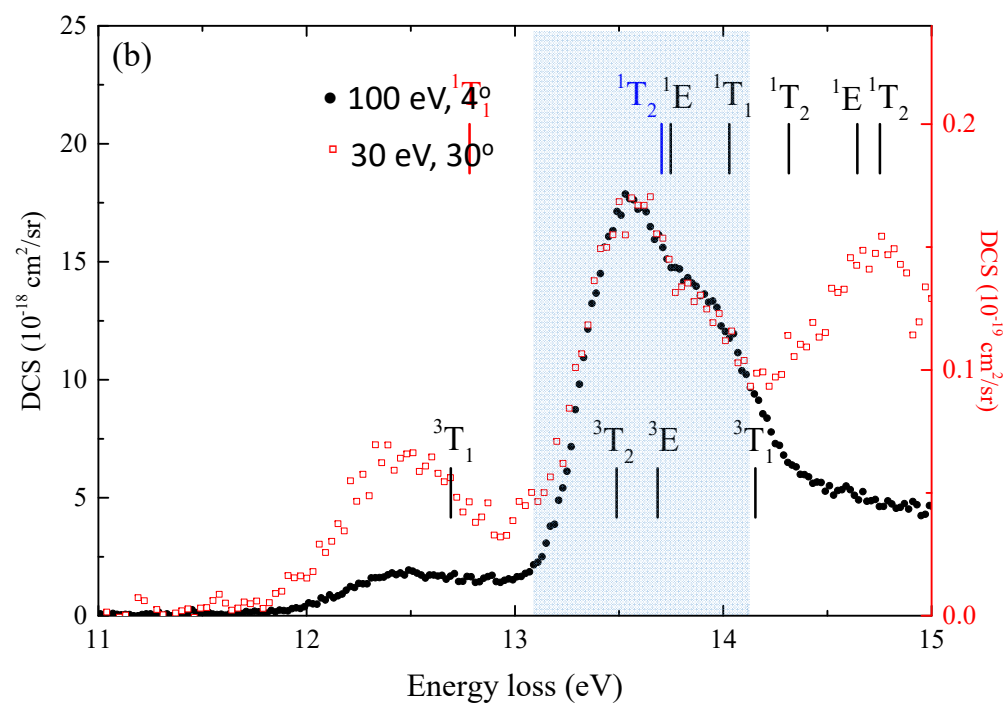
σ_{BEf} : BEf-スケールされたICS

f_{accur} : 正確な波動関数(多チャンネル)から得られる振動子強度

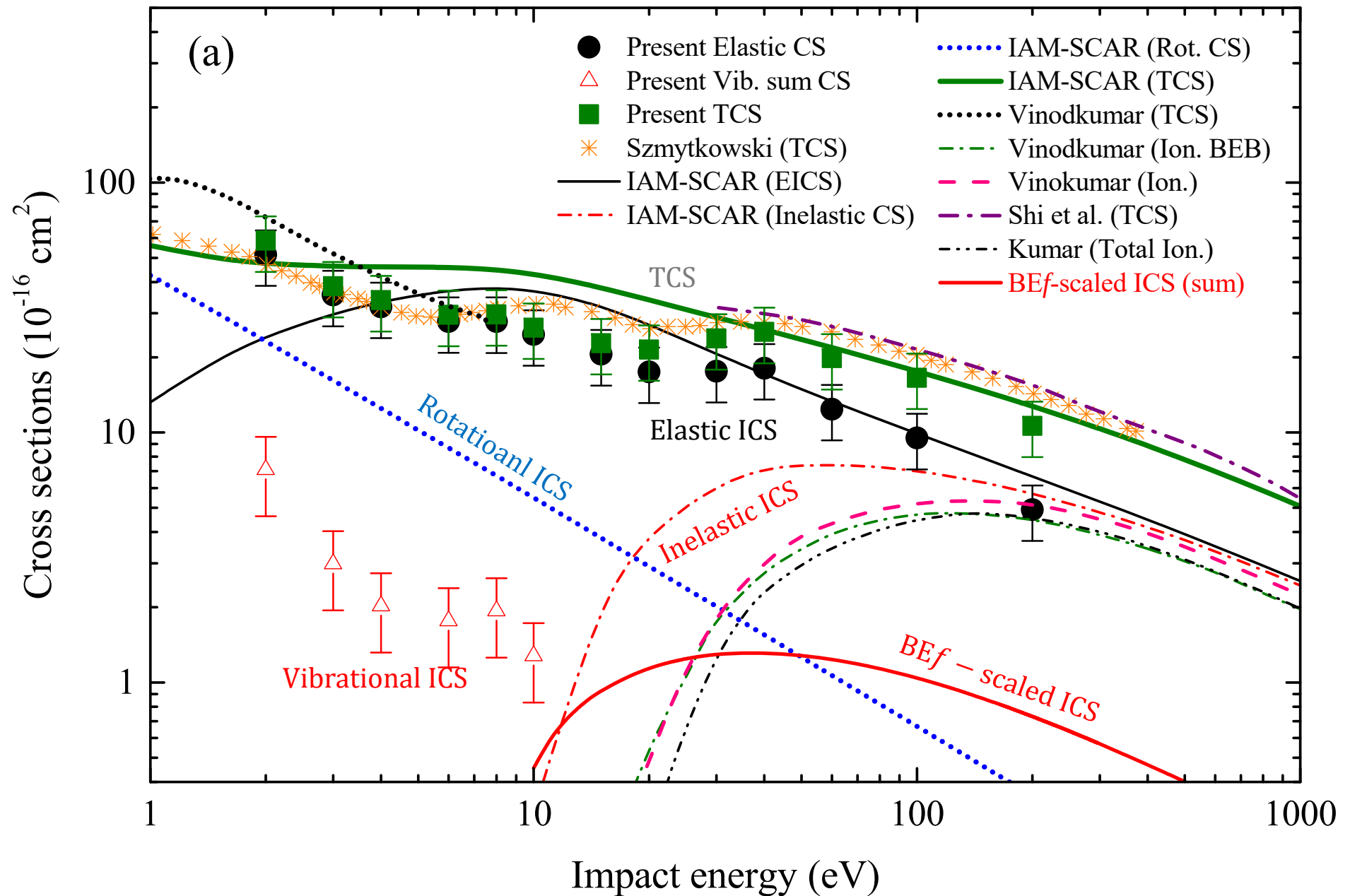
f_{Born} : Born近似の波動関数から得られる振動子強度

その他の分子

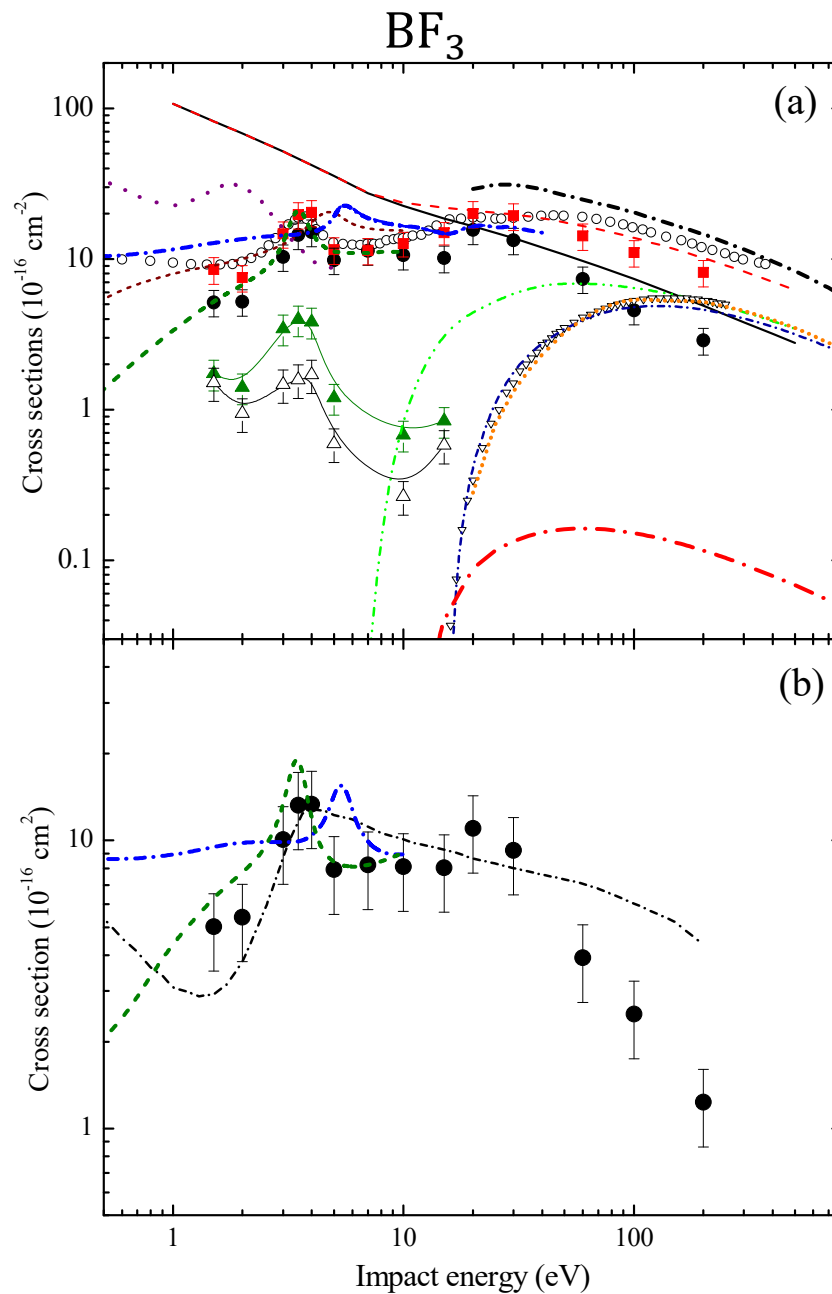
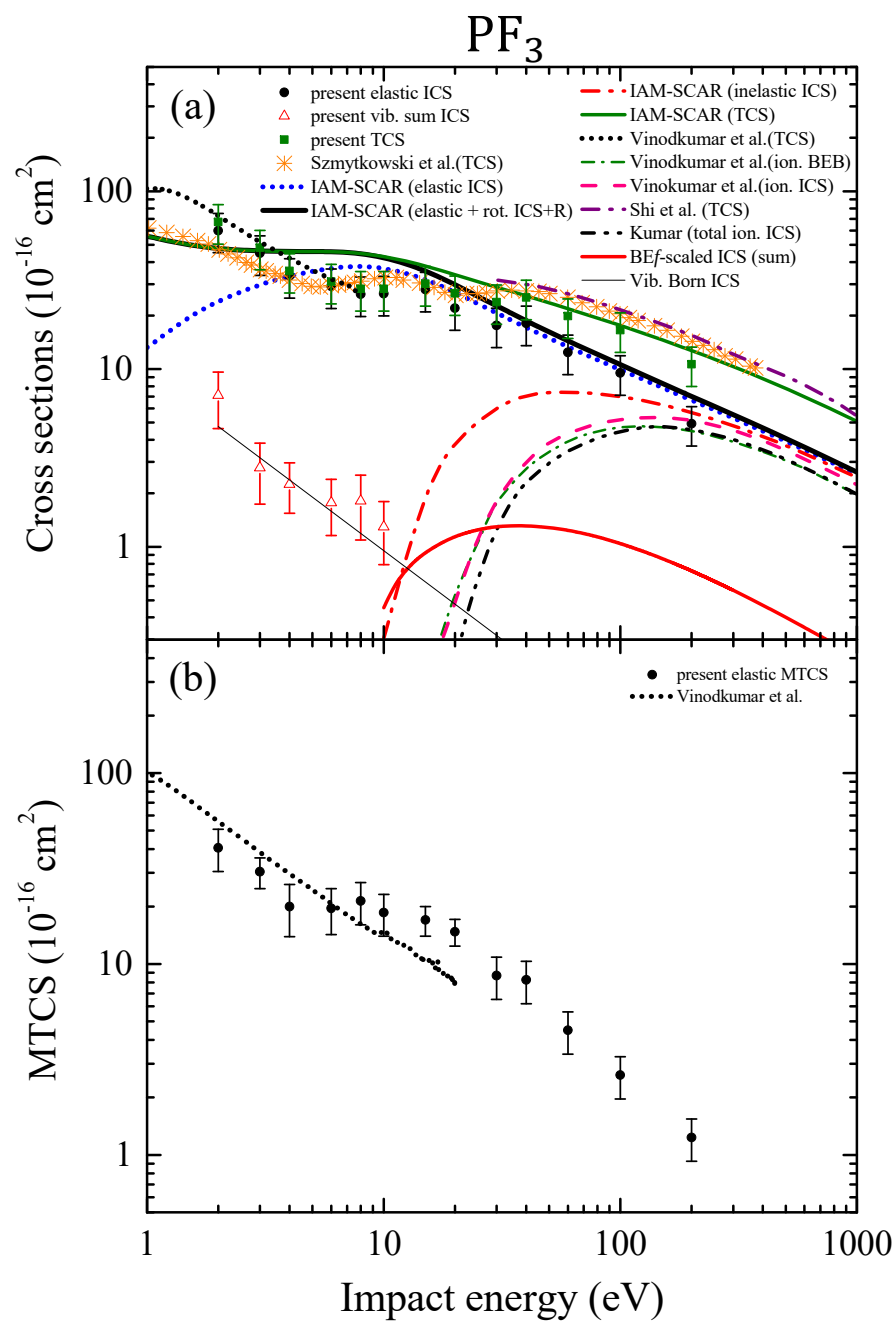
- CF_4 (解離性) [A]



PF₃の電子衝突断面積データセット



電子衝突断面積データセット



まとめ

- **低エネルギー電子衝突におけるフッ素化合物分子の衝突断面積絶対値測定**
 - ✓ 入射電子エネルギー $E_0 = 1 \sim 400 \text{ eV}$ (エネルギー分解能 $\cong 35 - 40 \text{ meV}$)
 - ✓ 散乱角度 $\theta = 0 - 130^\circ$
- **弾性散乱過程に現れる原子効果**
 - ✓ 入射エネルギー100 eV程度では、周囲のフッ素原子の断面積で表現することが可能
 - ✓ 測定の困難な分子の見積もりの可能性
- **光学的許容遷移に関するBEfスケーリング**
 - ✓ Born近似の断面積(または、高エネルギー電子散乱のデータ)があれば、適用可能
 - ✓ BEBモデル(電離過程)に次ぐ、電子励起過程の励起断面積の予測が可能
- **不足している断面積データセットの構築**
 - ✓ 今後、プラズマシミュレーション等に利用されることを期待