

計算科学による新規エッチングガスの探索

An investigation of novel gases for etching process by computational chemistry

○林 俊雄、関根 誠、石川健治、堀 勝 (名古屋大)

○Toshio Hayashi, Makoto Sekine, Kenji Ishikawa, Masaru Hori (Nagoya Univ.)

E-mail: hayashi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

はじめに

エッチングガスとして PFC(perfluorocarbon), HFC(Hydrofluorocarbon), HFE(Hydrofluoroether)、 NF_3 , SF_6 などがこれまで用いられてきた。しかし、ドライエッチングに有用と思われるガスは他にも多く存在する。例えば、 CF_3NH_2 、 CF_3NO 、 N_2F_4 等である。単一で用いるのは難しいがガスの電子物性を良く知り、目的に応じて添加ガスを選択すれば窒化膜や酸化膜のエッチングに有用である可能性が高い。この観点に立ち CF_3NH_2 と CF_3NO についてその電子物性と解離過程を調べたので報告する。

計算方法

計算には Gaussian09 プログラムを用い、構造を求めるのに B3LYP/6-311G+(d)を、励起状態のエネルギーを求めるのに EOMCCSD/aug-cc-pVXZ (X=D and T)を用いた。正イオン、負イオンについては B3LYP/6-311G+(d)を用いてイオン化エネルギーおよび電子付着エネルギーを検討した。

結果と考察

B3LYP 6-311+G(d)で求めた CF_3NH_2 のイオン化ポテンシャル(IP)及び出現電位(AP)を図 1 に示す。Vertical ionization energy は 11.9 eV で、 $\text{CF}_2\text{NH}_2^+ + \text{F}$ の出現電位は 12.05 eV と計算される。実験値はないが、 CH_3NH_2 の実験値および計算値が一致していることから、ほぼこのエネルギーで解離すると考えられる。電子付着では解離性を示していないことから分子負イオンが形成されるものと思われる。励起状態でもイオン化状態と同様、 $\text{CF}_2\text{NH}_2 + \text{F}$ に解離し、容易に重合して $\text{NH}_2\text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{NH}_2$ 化合物を形成する。

図 2 は $\text{CF}_3\text{-NO}$ を関数とした励起状態のポテンシャル曲線である。2 eV 付近にある A'(破線)の励起状態があるため紫色を呈するガスとして良く知られている。しかし、この励起状態は解離性ではないため可視光を吸収しても解離することはない。解離性励起状態は A'(実線)で 8 eV 付近より高い励起で起り $\text{CF}_3 + \text{NO}$ に解離する。解離した CF_3 ラジカルや NO ラジカルは反応性に富む。 CF_3 は酸素原子と反応し、 $\text{CF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COF}_2 + \text{F}$ に、 NO は F_2 と反応し、 $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{FNO} + \text{F}$ の発熱反応を起こす。また、 NO は Si との反応性も強く表面で Si-NO の結合を形成し、 Si-Si のボンドに入り込む。従って、添加ガスを適当に選ぶことにより酸化膜、窒化膜のエッチングガスとして使用できる可能性が高い。

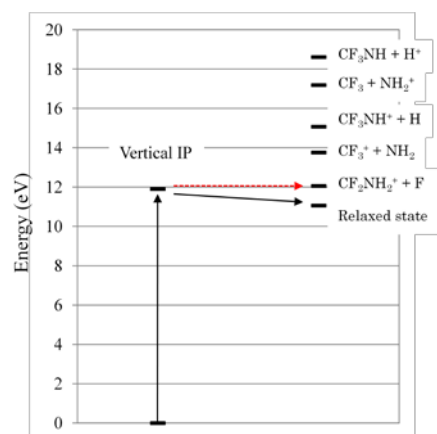


図 1 CF_3NH_2 の IP および AP

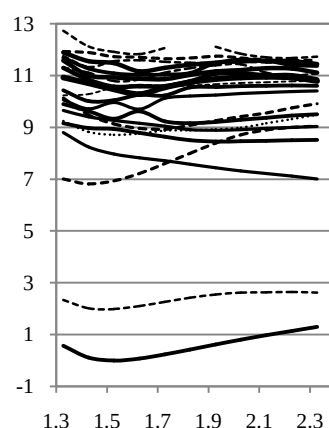


図 2 C-N 結合距離を関数とした CF_3NO の励起状態