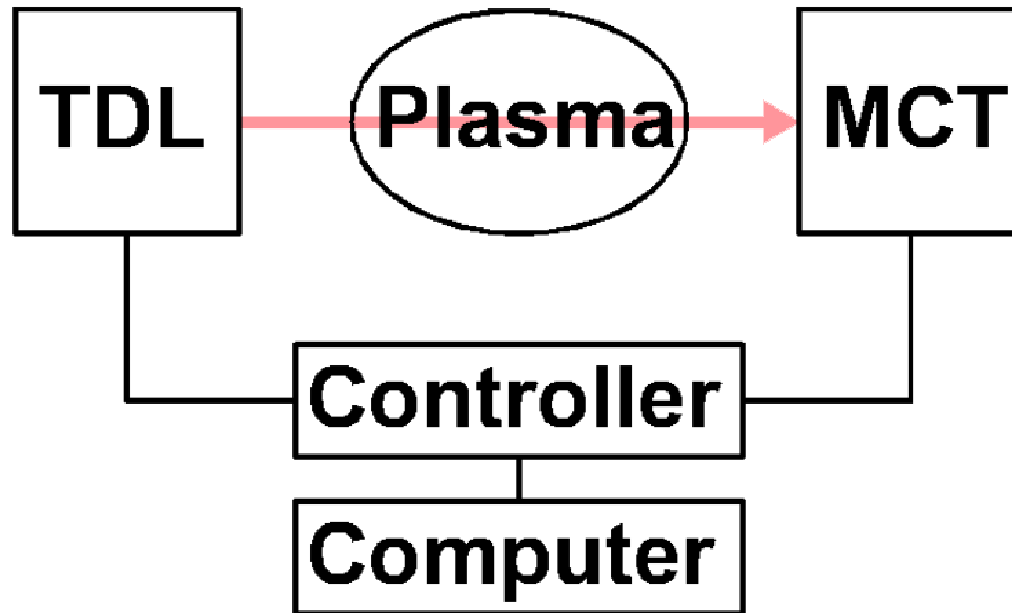

Messung von CF_x -Radikaldichten mittels IR-TDLAS in fluorkohlenstoffhaltigen RF-Plasmen

O. Gabriel, K. Li, S. Käding, S. Stepanov und J. Meichsner
Institut für Physik, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

- Methode der TDLAS
- Aufbau der Anlage
- Erste Ergebnisse mit CF_4/H_2 -Plasmen
- Zusammenfassung

Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)



Prinzip:

- Messung von Absorptionsspektren mit Laserstrahlung im mittleren Infrarot,
- Berechnung absoluter Dichten aus der Form der Absorptionslinien.

Vorteile:

- in situ,
- nicht invasiv,
- hohe Zeitauflösung,
- *absolute* Dichtenbestimmung.

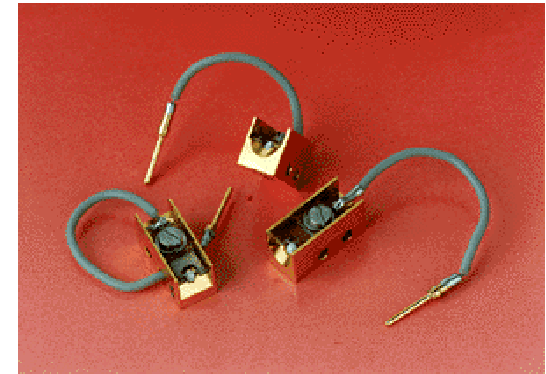
Nachteile:

- nur axiale Messungen,
- Beschränkung auf eine Spezies,
- Aufwendige Kühlung der Laserdiode.

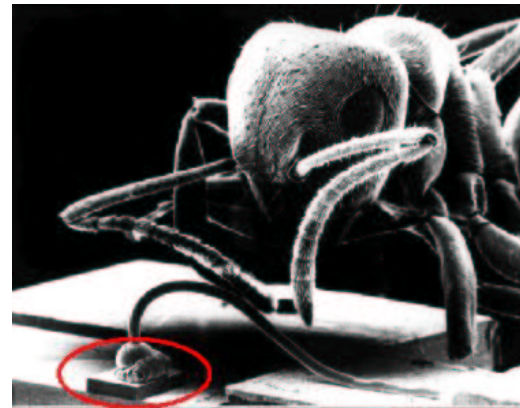
Durchstimmbare IR-Diodenlaser

Eigenschaften der Laserdioden:

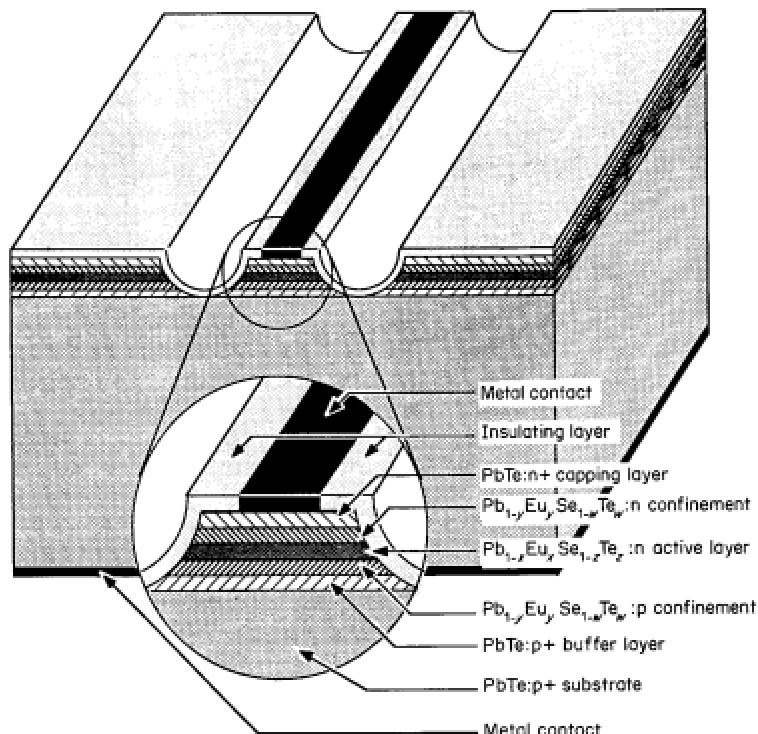
- Material: Bleisalze, μm -Abmessungen
- Spektralbereich: $3000 \dots 300 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \dots 30 \mu\text{m}$)
- Emissionsbandbreite $< 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (10 MHz)
- Betriebstemperatur: $30 \dots 100 \text{ K}$
- Diodenstrom: einige 100 mA



© Laser Components



© TU Berlin



© Grisar et al., Academic Publishers, 1989

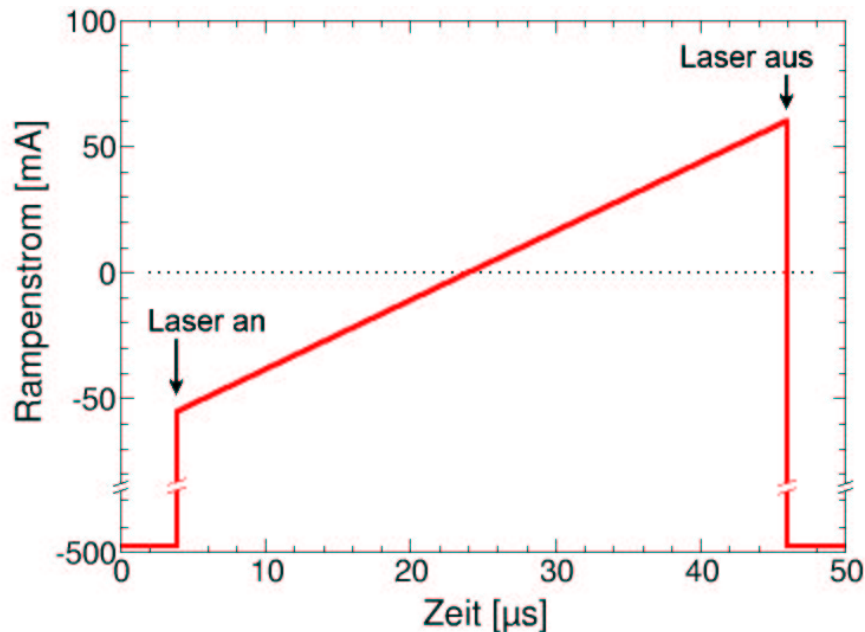
- Laserleistung: $10 \mu\text{W}$ bis 1 mW
- Emissionsfrequenz durchstimmbar über:
 - Temperatur (100 cm^{-1} , langsam)
 - Stromstärke (1 cm^{-1} , schnell)

„Sweep“ Spektroskopie

„Sweep Spektroskopie“

→ schnelles „Überstreichen“ eines Frequenzbereiches durch Variation des Diodenstroms.

- Rampenstrom (Sägezahn) wird dem Diodenstrom aufmoduliert:



- Die Höhe der Rampe bestimmt den zu durchfahrenden Frequenzbereich. (typisch: 0,005 bis 0,5 cm^{-1})
 - Die Meßgeschwindigkeit des Detektors bestimmt die zeitliche Auflösung zwischen zwei Meßpunkten:
 - hier: 150 KHz (6,67 μs)
oder: 150.000 Meßpunkte/sec
 - Die Anzahl der Meßpunkte pro Sweep bestimmt die spektrale Auflösung und die Dauer eines Sweeps:
 - bei 50 Meßpunkten/Sweep:
spektr. Auflösung: 0,0001 .. 0,01 cm^{-1}
Dauer eines Sweeps: 0,3 ms
- d.h. alle 0,3 ms kann ein Spektrum aufgenommen werden.

Linienprofile

- **Intensität:** $I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)L}$ mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot n$
- **integrierte Absorption:** $A_i = \frac{1}{\tilde{n} L} \int_{\text{Bande}} \ln\left(\frac{I_o}{I}\right) d\sigma$ mit $n = \tilde{n} N_A$
- **Linienstärke:** $S = \int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu$

- Hohe Drücke => **Lorentzprofil**

$$\sigma_L(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma_L}{\pi [(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2]}$$

- Kleine Drücke => **Gaußprofil**

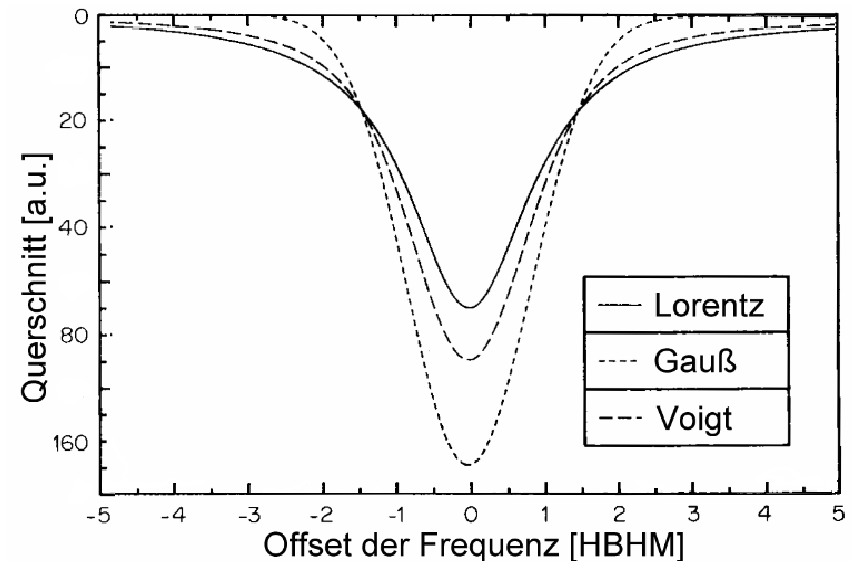
$$\sigma_D(\nu) = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2 / \pi} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D^2}\right)$$

- Mischung aus Lorentz und Gauß => **Voigtprofil**

$$\sigma_V(\nu) = \sigma_V(\nu_0) \left\{ (1-x) \exp(-0.692 y^2) + x / (1+y^2) + 0.016(1-x)x \left[\exp(-0.0841 y^{2.25}) - 1 / (1 + 0.0210 y^{2.25}) \right] \right\}$$

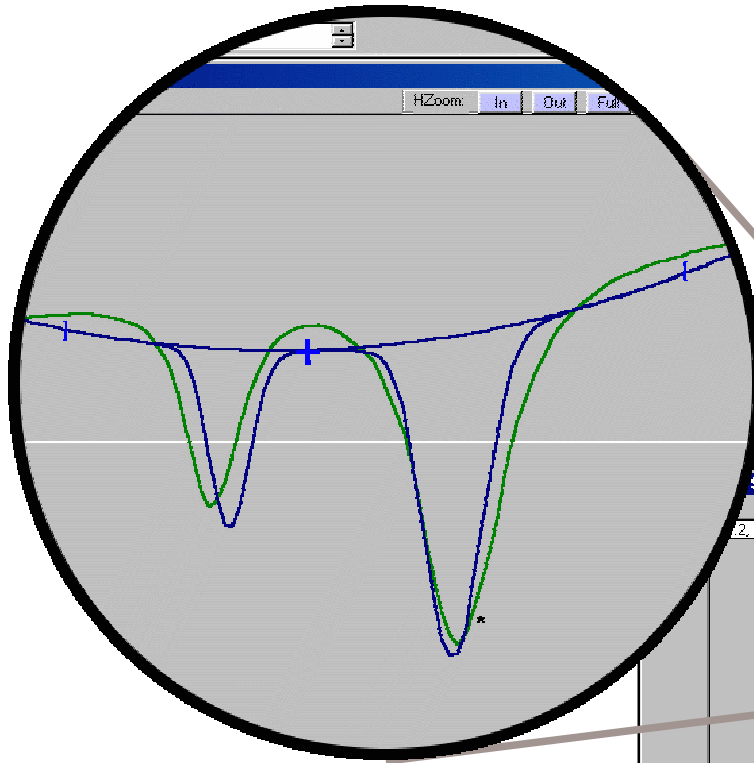
$$x = \frac{\gamma_L}{\gamma_V}$$

$$y = \frac{|\nu - \nu_0|}{\gamma_V}$$

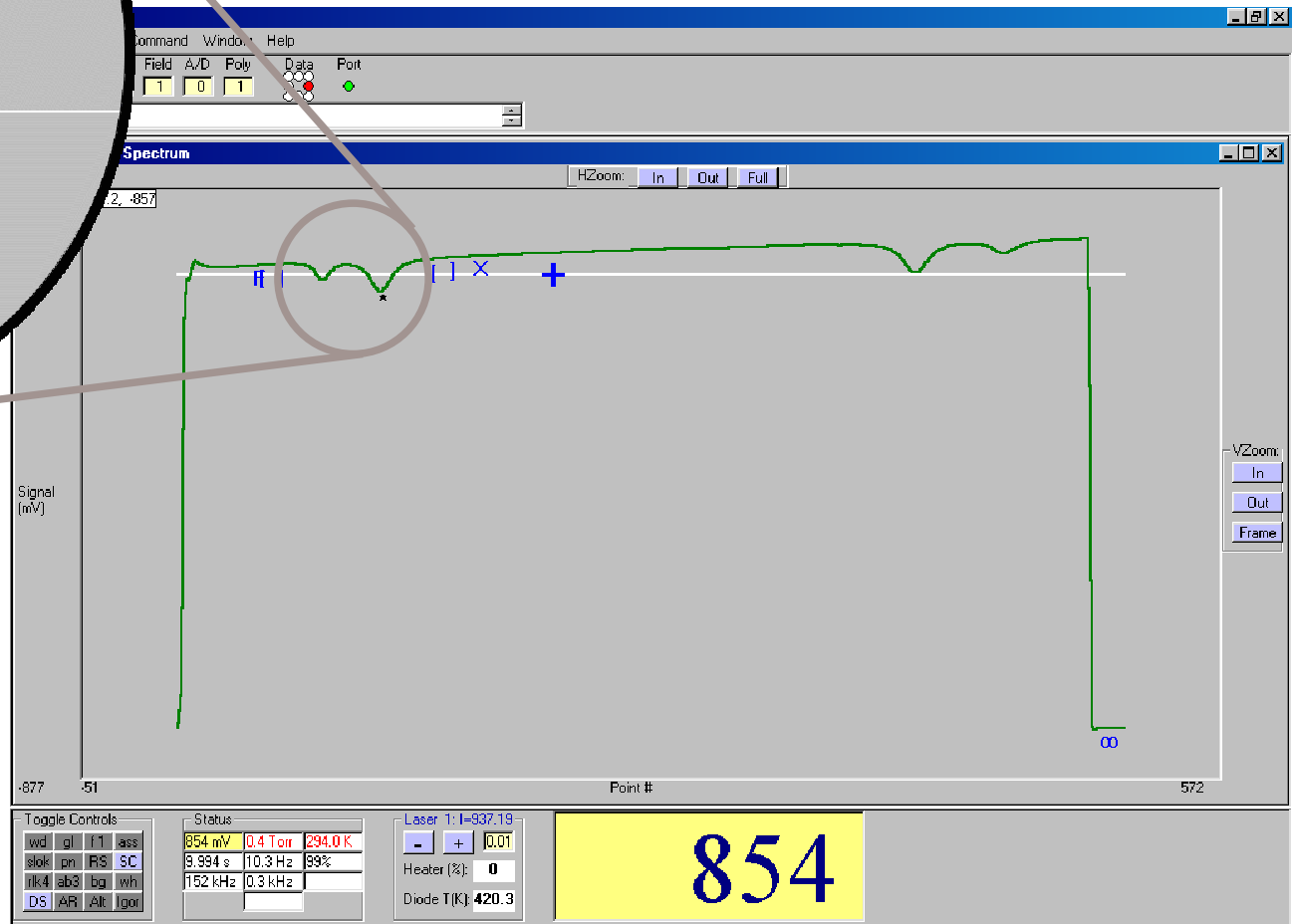


TDLWintel (*)

- Lasersteuerung,
- Spektrenaufnahme,
- Spektrenerwertung.

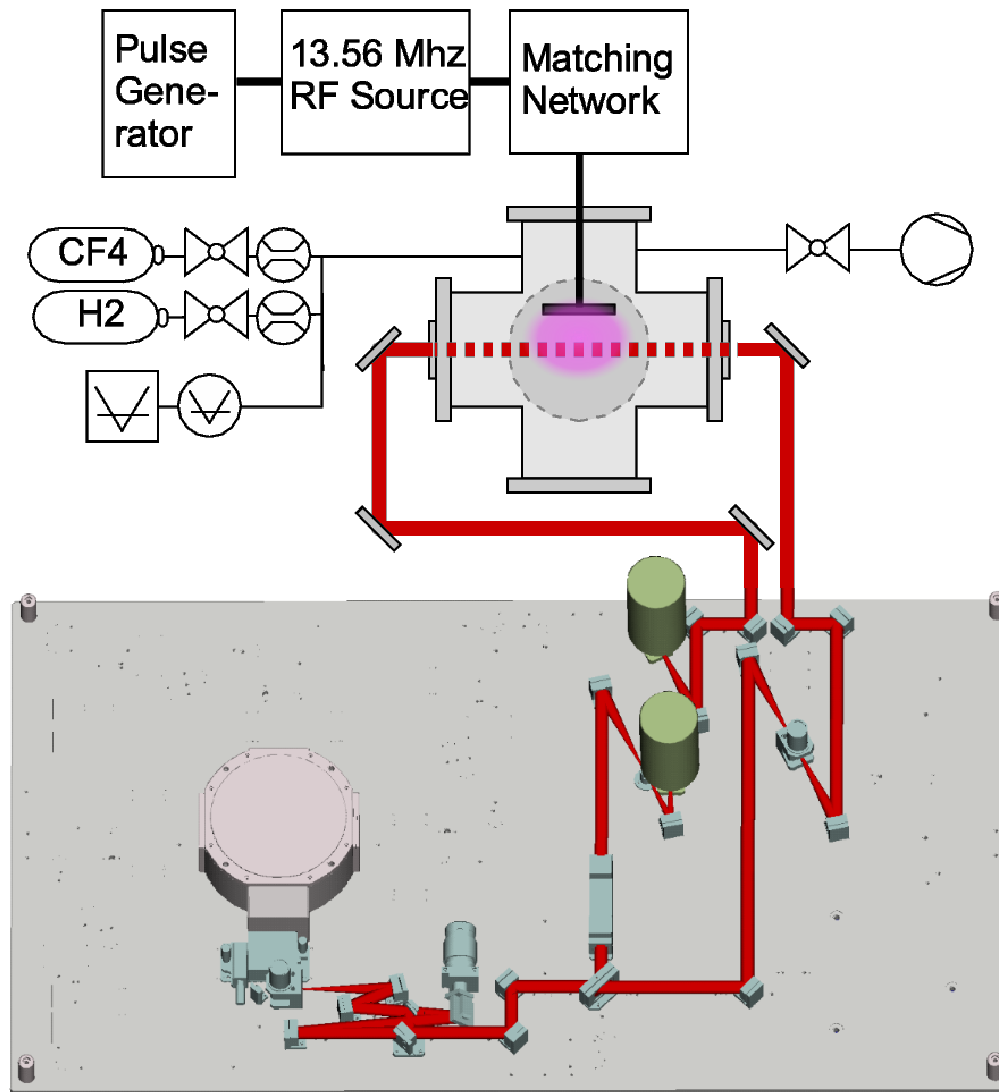


grün: gemessene Intensität
blau: berechneter Fit



(*) Aerodyne Research, Inc.
USA

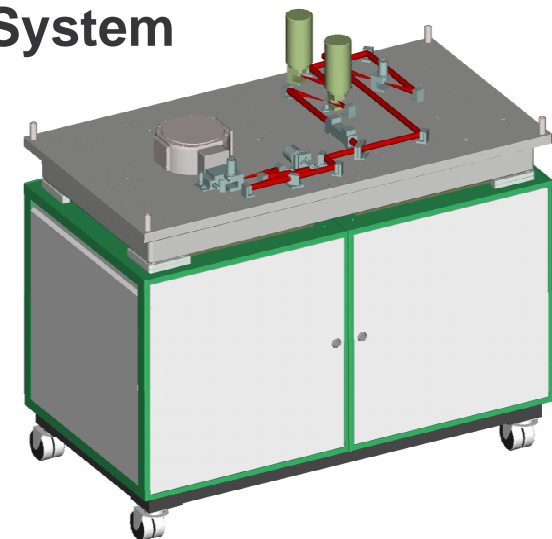
Experimenteller Aufbau



Plasma-Anlage

- Doppelkreuzstück, Edelstahl, 3,5 l
- asymmetrische, kapazitiv gekoppelte RF-Entladung, 13.56 MHz
- Prozeßgase: CF_4 und H_2
- Typische Prozeßbedingungen: 50 Pa, 10 W, 1 ... 4 sccm CF_4 , H_2
- Optische Weglänge in der Plasmakammer: 27,2 cm

Optischer Tisch mit dem TDLAS-System

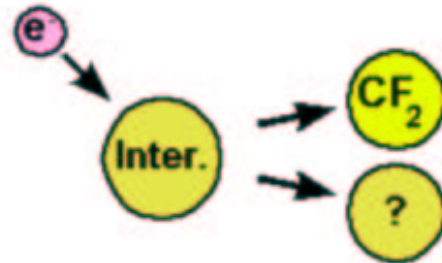


Produktion von CF_2

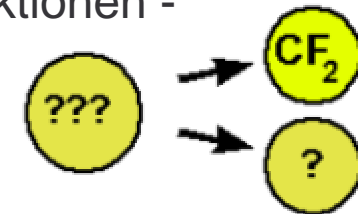
Gasphasenprozesse:



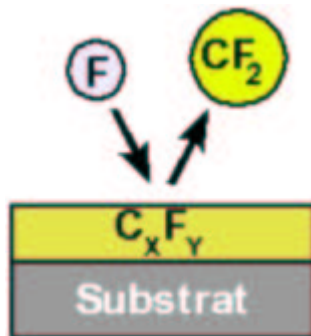
- Elektronenstoß-Dissoziation -



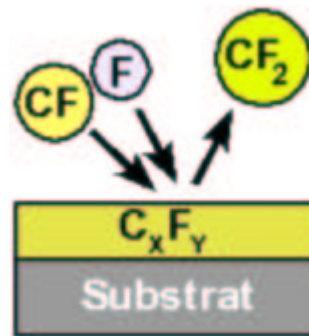
- chemische Reaktionen -



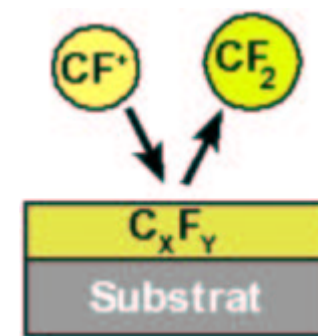
Oberflächenprozesse:



- Ätzen -



- 3-Körper-Assoziation -

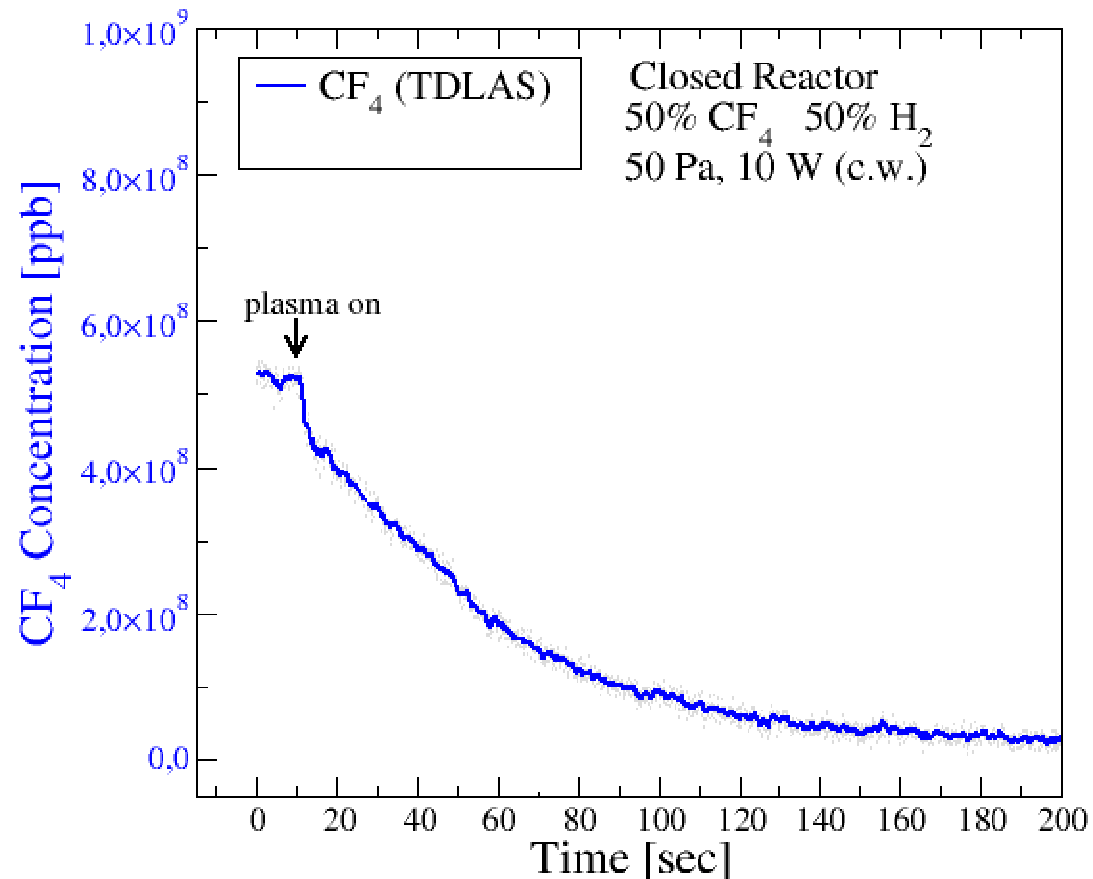


- Sputtern -

- [D. Zhang und M.J. Kushner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18(6):2661, 2000
B.A. Cruden, K.K. Gleason und H.H. Sawin, *J. Appl. Phys.*, Vol. 89 (2):917, 2001
M. Nakamura, M. Hori, T. Goto, M. Ito und N. Ishii, *J. Appl. Phys.*, 90(2):580, 2001]

Geschlossenes System

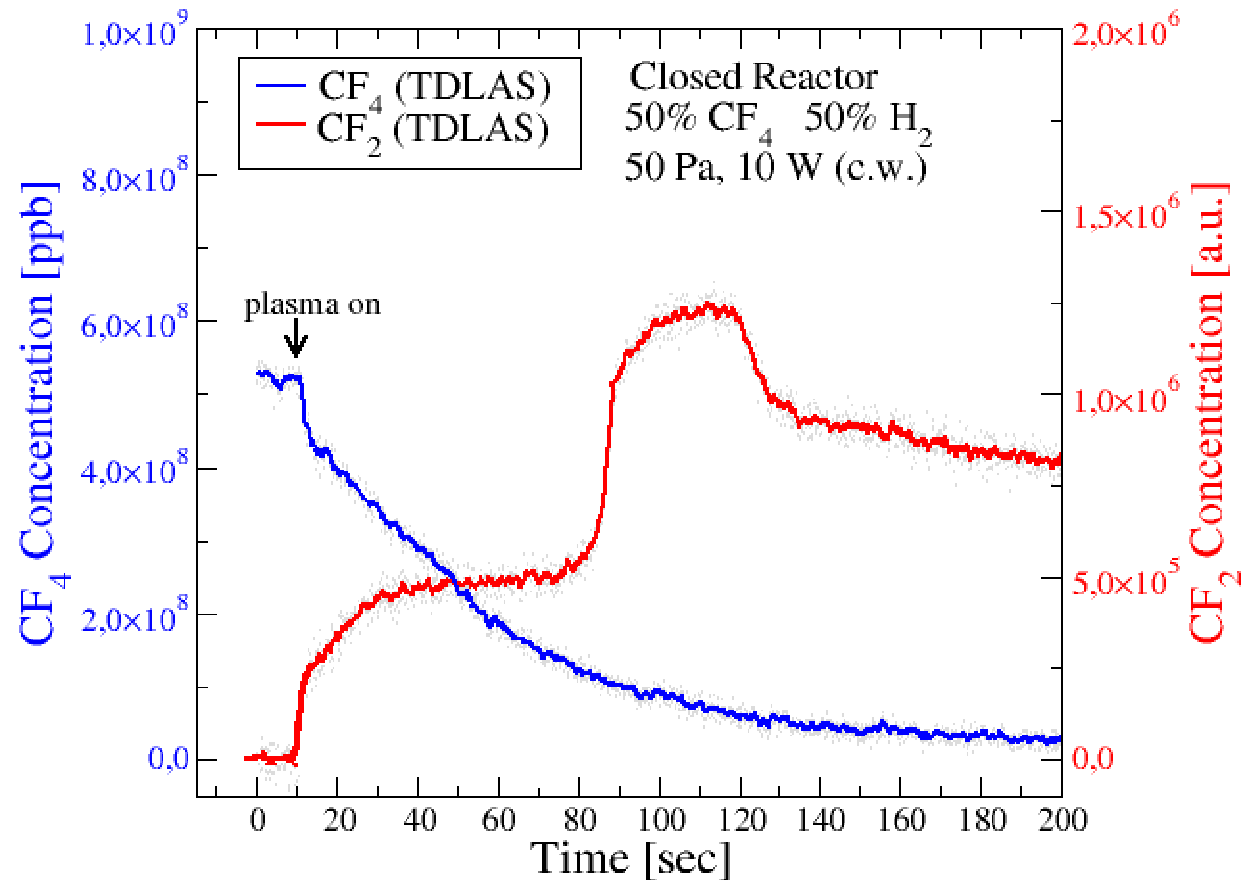
Zeitlicher Verlauf der Dichte von CF_4
im Plasma eines geschlossenen Reaktors:



- So gut wie vollständiger Abbau von CF_4 mit einer Zeitkonstanten von ca. 50 sec.

Geschlossenes System

Zeitlicher Verlauf der Dichten von CF_4 und CF_2 :

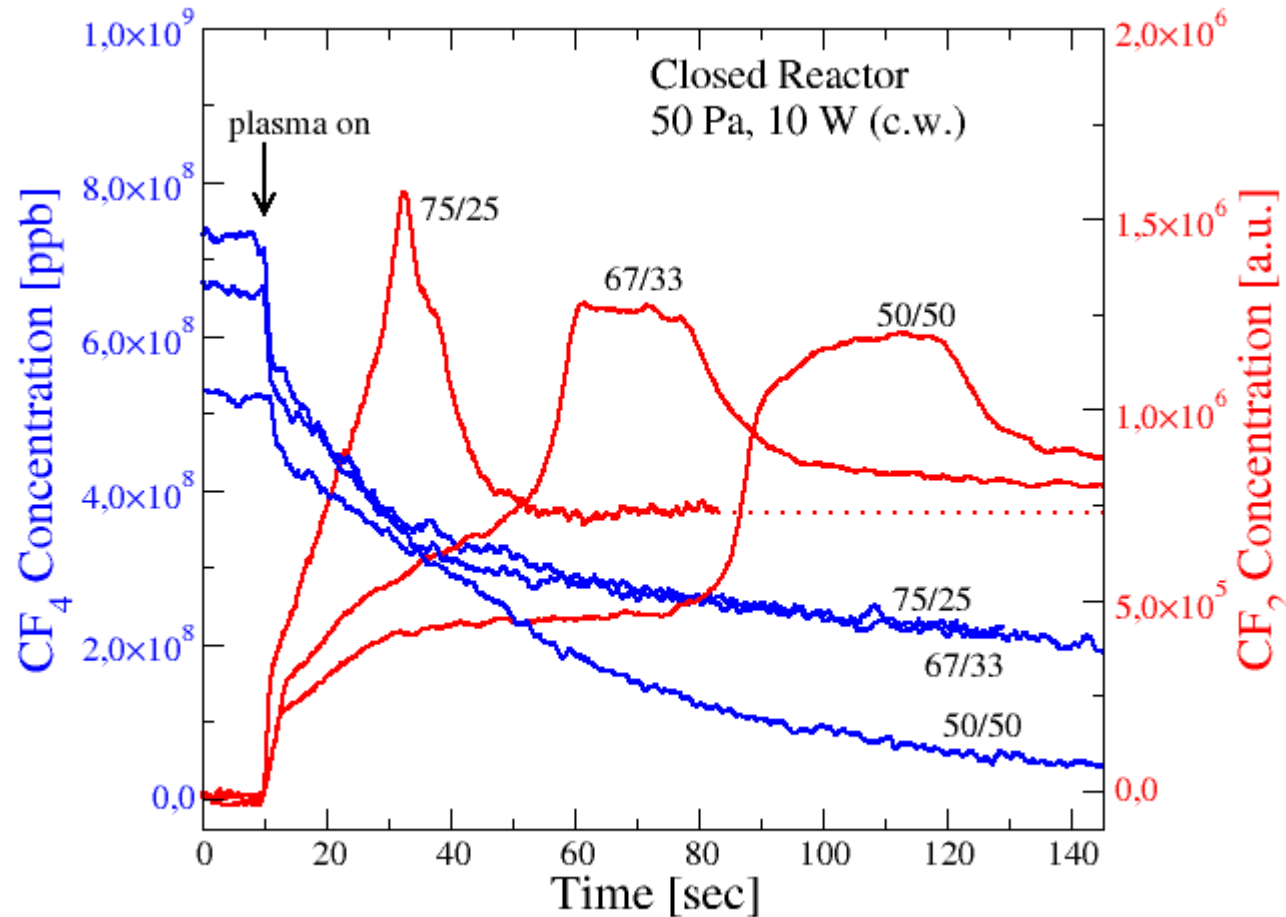


Komplizierter Verlauf der Dichte von CF_2 :

- dramatischer Anstieg der CF_2 -Dichte nach 80 sec,
- Plötzlicher Abfall der CF_2 -Dichte nach 120 sec,

Geschlossenes System

Zeitliche Entwicklung für verschiedene CF_4/H_2 -
Mischungsverhältnisse:

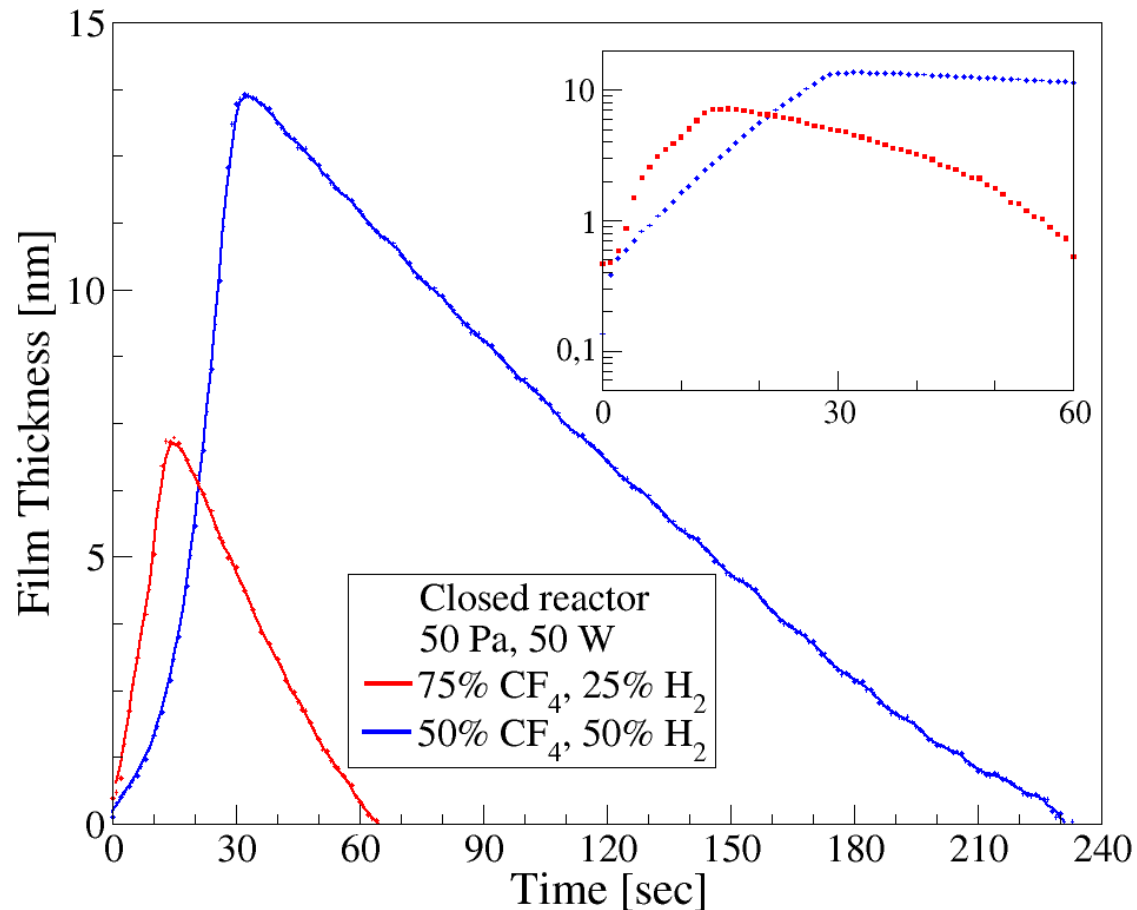


Ähnliche zeitliche Entwicklungen der Dichten:

- Bei Start des Plasmas: sehr schnelle Änderung durch Dissoziation von CF_4 in der Gasphase,
- CF_2 steigt auf ein Maximum an,
- zwei plötzliche Änderungen des Dichteverlaufs, gefolgt vom Abfall der CF_2 -Dichte auf stationären Wert.

Geschlossenes System

Vergleich mit dem Schichtwachstum auf der Elektrode :



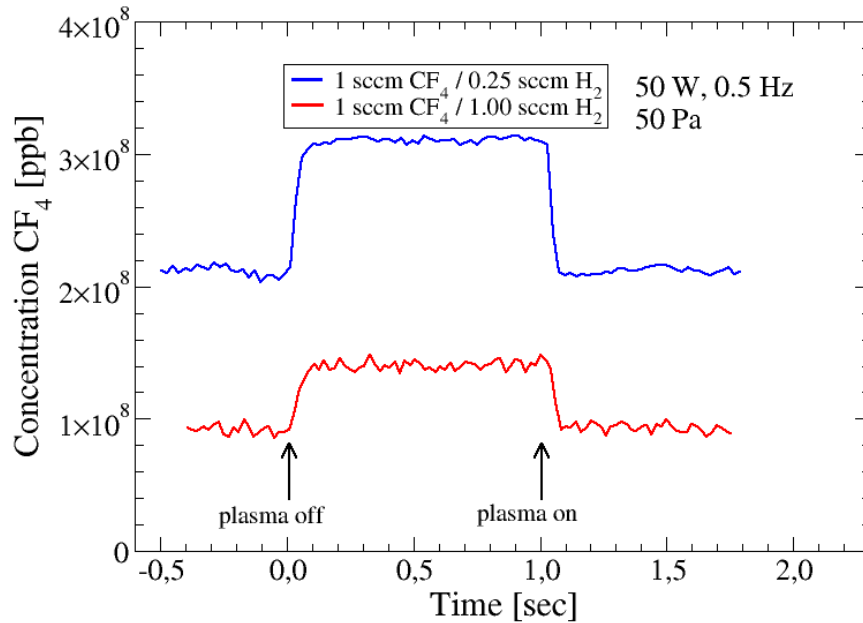
Schichtbildung und -abtrag:

- Exponentieller Anstieg der Schichtdicke in den ersten 20 sec,
- Plötzlicher Wechsel vom beschichtenden zum ätzenden System,
- Kompletter Abtrag der Schicht.

(gemessen mit in situ Ellipsometrie in einer anderen Anlage)

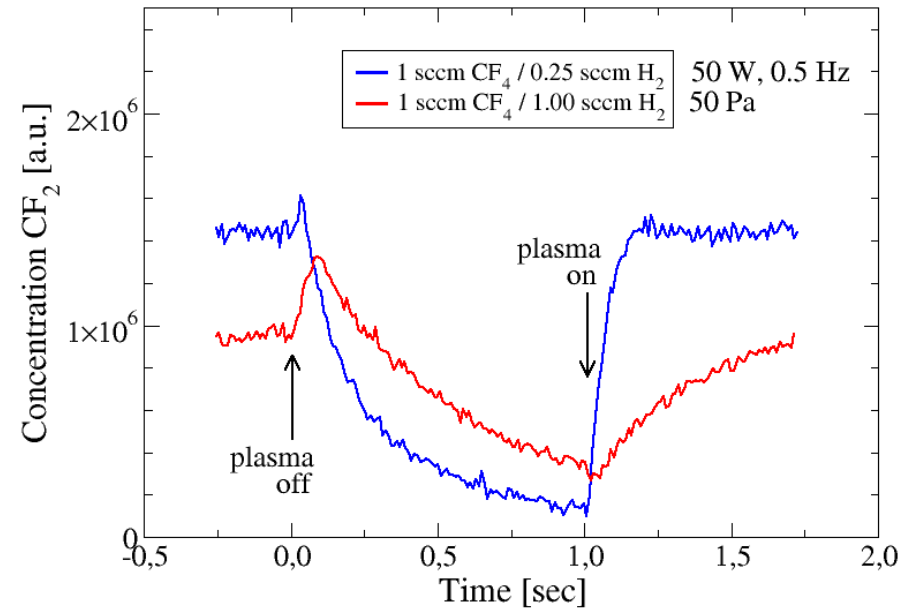
Gepulstes Plasma

CF₄



- Schnelle Dissoziation und Assoziation,
- CF₄-Dichten vor Start des Plasmas:
 - 8 × 10⁸ ppb (0.25 sccm H₂)
 - 5 × 10⁸ ppb (1.00 sccm H₂)

CF₂



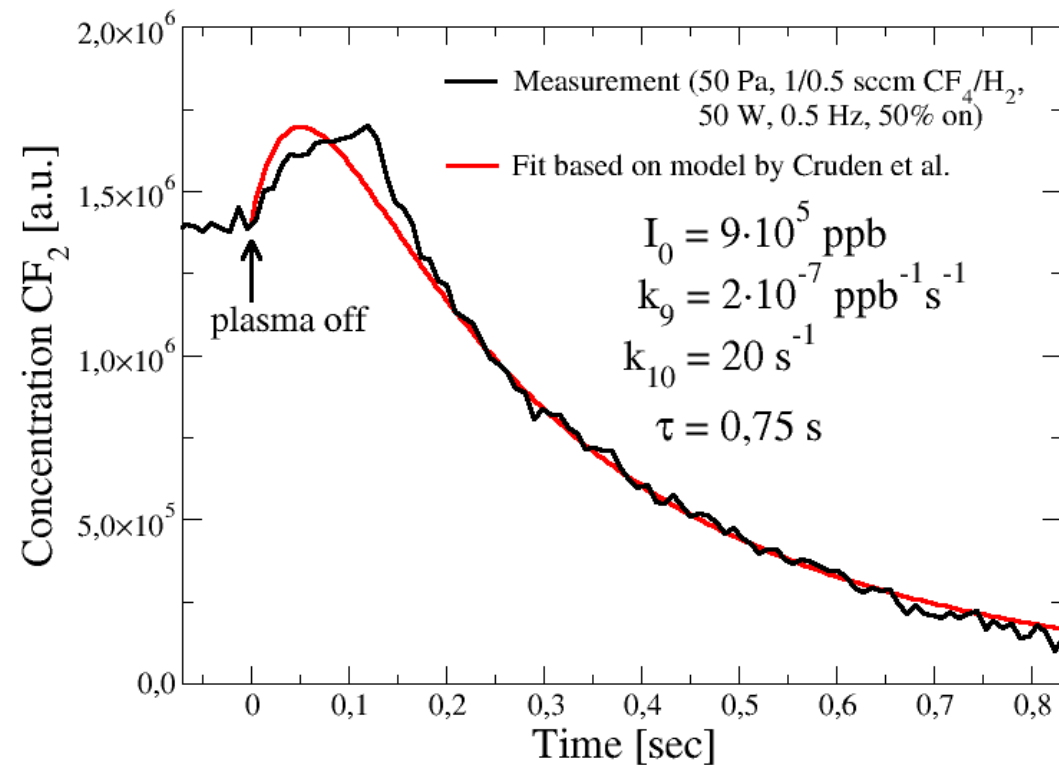
- Kleine H₂-Zumischung:
 - schnelle Produktion,
 - langsame Vernichtung,
- Hohe H₂-Zumischung:
 - langsame Produktion,
 - langsame Vernichtung,
- Kurze Überproduktuion bei Ausschalten des Plasmas!

Gepulstes Plasma

Modell für die CF_2 -Produktion und -Vernichtung in der off-Phase nach Cruden et al.:

$$\frac{d[CF_2]}{dt} = k_{10} [I] - \frac{[CF_2]}{\tau} - 2k_9 [CF_2]^2$$

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{10} [I]$$



Zusammenfassung

- TDLAS erlaubt zeitlich hochaufgelöste Messungen von Radikal- und Moleküldichten.
- Gepulste Plasmen liefern weitere Informationen zu den Produktions- und Vernichtungsprozessen von CF_2 .
- Wasserstoffzumischung beeinflusst entscheidend die Schichtbildung in CF_4 -Plasmen.

Ausblick

- Suche nach Linien weiterer Spezies (CF , CF_3).
- Weitere Vergleiche der Ergebnisse aus der Gasphasen-Diagnostik mit Schichtwachstum und Schichtstruktur (IRS).
- Gase mit kleinen F/C-Verhältnissen: C_2F_6 und C_3F_8 .

Literatur

- <http://www.env.ic.ac.uk/emma/TDL/adins/ADINS51.htm>