

4. Ершов А.П. Руденко К.В. Метод оптической актинометрии в применении к химически активной низкотемпературной плазме¹

Средства диагностики плазмы являются неотъемлемым элементом современной технологии микроэлектроники, используемым как для прикладных, так и научно–исследовательских целей – контроля процессов в плазменных технологических реакторах/источниках плазмы и их оптимизации.

Данная задача посвящена изучению метода оптической актинометрии химически активных частиц низкотемпературной плазмы при помощи компьютерной программы–симулятора, обеспечивающей имитацию проведения скоростной оптической спектроскопии фторсодержащей плазмы в технологическом реакторе и определение содержания активных радикалов фтора (F^*) в плазме в процессе обработки микроэлектронных структур.

Целью работы является ознакомление студентов с физическим методом исследования низкотемпературной плазмы в случае, когда использование дорогостоящего оборудования (скоростной акустооптический спектрометр, плазменная технологическая установка), а также реальный эксперимент с использованием химически агрессивных газов являются нецелесообразными в условиях учебной лаборатории.

Сущность процесса плазмохимического травления

Одним из важнейших направлений плазменной технологии в микроэлектронике является так называемое “сухое” (плазменное, реактивное ионно–стимулированное) травление (РИТ), при помощи которого формируется топология создаваемой интегральной схемы (ИС). Для этого по рисунку, изготовленному методами литографии на кремниевой пластине с заранее изготовленными рабочими слоями, в химически активной плазме производится селективное удаление немаскированных участков микроэлектронной структуры.

Химически активная плазма создается в ВЧ, СВЧ (иногда НЧ) разряде в атмосфере, содержащей фтор– или хлор–, кислородсодержащие газы и их смеси при низких и средних давлениях. Ионы и активные радикалы плазмы достигают поверхности структуры, подвергаемой травлению, и в результа-

¹ © А.П. Ершов, К.В. Руденко, 2012

© Физический факультет МГУ, 2012

те ионно–стимулированных реакций происходит послойное удаление атомов и молекул Si, SiO₂, Si₃N₄ и др. с поверхности и их переход в газообразные соединения. Поскольку реакции активируются ионным потоком, нормальным поверхности, то скорость травления структуры в этом направлении на порядки превосходит ее скорость в латеральном направлении (вдоль поверхности). Такой процесс называется анизотропным травлением и позволяет прецизионно переносить топологию фотолитографической маски в функциональные слои, составляющие интегральные схемы – полупроводники, диэлектрики и металлы.

Одним из важных методов, обеспечивающих точность контроля процесса травления нормально поверхности вплоть до моноатомного удаляемого слоя, - это мониторинг оптической эмиссии плазмы в процессе травления. Возможности эмиссионного мониторинга обусловлены тем, что полупроводниковая структура, подвергающаяся обработке, является «стенкой», ограничивающей объем плазмы, а как известно, система плазма - стенка является самосогласованной. Таким образом, объемные параметры плазмы, в том числе и ее характеристическая оптическая эмиссия, опосредованно отражают физико-химические процессы травления, протекающие на поверхности структуры. Скорость травления, которую необходимо знать для контроля процесса, является функцией ряда параметров плазмы, в том числе и объемной концентрации химически активных радикалов, которая может быть определена спектральными методами.

Излучение низкотемпературной плазмы

Методы оптической спектроскопии плазмы основаны на свойстве газового разряда излучать световые кванты УФ–видимого–ИК диапазона при радиационных переходах электронов из более высокоэнергетических состояний в состояния с меньшей энергией. При этом компонент плазмы (атом, ион, радикал, молекула, молекулярный ион) в электронной подсистеме которого происходит такой переход, преобразуется из возбужденного в основное энергетическое состояние. Переходы электронов между дискретными уровнями E_n и E_k в атоме приводят к появлению линейчатых спектров, состоящих из отдельных узких ($\Delta\lambda \ll 0,1$ нм) спектральных линий, длина волны (λ) которых отвечает разности энергий ($\hbar\omega_{nk} = E_n - E_k$) уровней: $\lambda = c / \hbar\omega$ [1, 2]. Разновидностью линейчатых спектров являются полосатые спектры молекул и молекулярных ионов

(радикалов), в которых каждому электронному состоянию соответствует большое число близкорасположенных колебательных и вращательных энергетических состояний.

Интенсивность (скорость испускания света) данной спектральной линии I , излучаемой атомами газа, определяется вероятностью перехода A_{nk} и пропорциональна их концентрации в возбужденном состоянии N_n :

$$I = \hbar\omega_{nk} \cdot A_{nk} \cdot N_n; \quad (1)$$

Обратная A_{nk} величина $\tau = 1/A_{nk}$ представляет собой время жизни атома в n -ом возбужденном состоянии по отношению к радиационному переходу $n \rightarrow k$.

Естественная ширина спектральной линии определяется конечным временем жизни τ , размывающим уровень E_n на величину $\Delta E \sim \hbar/\tau$. При этом атомная спектральная линия в идеальном случае имеет лоренцеву форму:

$$\frac{dE_\omega}{W_0} = F_L(\omega)d\omega \approx \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}; \quad (2)$$

где $\gamma = \tau^{-1} = \Delta\omega$ – частотная ширина пика на полувысоте, $F_L(\omega)$ – нормированная на единицу функция формы пика (Лоренца)

Однако, в реальных условиях происходит уширение атомных спектральных линий благодаря тепловому движению атомов, их столкновениям, эффекту Штарка. И, если столкновительный механизм, уширяя линию, не меняет ее формы, то случайный характер теплового движения с максвелловским распределением по скоростям благодаря доплеровскому механизму придает линии гауссову форму:

$$\Delta\lambda/\lambda \sim \sqrt{T/M_a}; \quad (3)$$

где T – абсолютная температура атомов, M_a – атомная масса. Штарковское уширение связано с расщеплением уровней атомов под влиянием полей соседних заряженных частиц в плазме. Обозначив $F(\omega)$ нормированную на единицу функцию формы любым образом уширенной линии, можно записать спектральную излучательную способность данной линии, как:

$$I_\omega d\omega = \frac{1}{4\pi} \cdot \hbar\omega_{nk} \cdot A_{nk} \cdot N_n \cdot F(\omega) \cdot d\omega; \quad (4)$$

Здесь отражено фундаментальное свойство, что любое уширение линии не меняет площади под кривой $I(\omega)$: спектральное уширение компенсируется уменьшением высоты пика, а полное излучение в линии – интеграл от (4) по ω – практически не зависит от внешних влияний.

Вместе с тем, процессы испускания света возбужденными атомами неразрывно связаны с процессами поглощения света в области тех же спектральных линий телом плазмы, поскольку на оптическом пути находятся и невозбужденные атомы газа, резонансно поглощающие электромагнитное излучение в соответствии со значениями сечений поглощения (σ_a). Такая реабсорбция часто приводит к искажению формы в центре спектральных линий. Поэтому, для целей количественных спектральных измерений и минимизации этого эффекта следует использовать линии с минимальным σ_a , т.е. обеспечивать условия оптической прозрачности плазмы.

Таким образом, прямая регистрация интегральной интенсивности спектральной линии в пределах ее ширины дает информацию о концентрации атомов (компонентов плазмы) с заселенным верхним энергетическим уровнем, но не в основном, невозбужденном состоянии.

Метод актинометрии

Связь плотности возбужденных атомов, обеспечивающих эмиссию конкретной спектральной линии, с их концентрацией в основном состоянии (N_0) в плазме определяется соответствующей скоростью возбуждения:

$$N_n = K_r \cdot N_0; \quad (5)$$

где K_r – коэффициент скорости процесса. При возбуждении прямым электронным ударом в отсутствие иных (например, столкновительных) каналов K_r определяется долей электронной плотности плазмы (n_e), отвечающих за возбуждение атомов из основного состояния в n -ое с учетом сечения процесса возбуждения $\sigma(E)$:

$$K_r \sim n_e \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE; \quad (6)$$

где $f(E)$ – функция распределения электронов по энергиям; E_{th} – пороговая энергия для возбуждения атома в данное состояние. Следовательно, в таком случае регистрируемая интенсивность спектральной линии выражается как:

$$I \sim N_0 \cdot n_e \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE. \quad (7)$$

Поскольку интенсивность линии химически активного компонента плазмы может изменяться как вследствие изменений условий разряда, так

и гибели частиц в ходе объемных и поверхностных химических реакций, то для получения информации о его плотности необходимы сравнительные спектральные измерения с химически инертным компонентом, содержание которого в плазме известно.

Для этого в газовую смесь, в которой происходит разряд, добавляют известное небольшое (несколько %) количество химически инертного газа – He, Ne, Ar, Kr, Xe, называемого газом–актинометром [3]. Запишем, аналогично (7), выражения для некоторой спектральной линии химически активного компонента плазмы (I_{ch}) и спектральной линии актинометра (I_{act}):

$$I_{ch} \sim N_{ch} \cdot n_e \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma_{ch}(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE ; \quad (8.1)$$

$$I_{act} \sim N_{act} \cdot n_e \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma_{act}(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE . \quad (8.2)$$

Измеряя отношение интенсивностей спектральных линий химически активных частиц и актинометра, из (8.1) и (8.2) можно определить концентрацию химически активного компонента (N_{ch}) в основном состоянии по отношению к концентрации актинометра (N_{act}):

$$N_{ch} = K_{act} \cdot N_{act} \frac{I_{ch}}{I_{act}} \quad (9)$$

где

$$K_{act} = \frac{\hbar \omega_{ch} \cdot A_{ch} \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma_{ch}(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE}{\hbar \omega_{act} \cdot A_{act} \cdot \int_{E_{th}}^{\infty} \sigma_{act}(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot f(E) dE} \quad (10)$$

актинометрический коэффициент. Таким образом, по измерению интенсивностей спектральных линий химически активных частиц и актинометра в возбужденных состояниях и информации о содержании газа–актинометра можно определить плотность в плазме химически активных частиц (радикалов, молекулярных ионов), находящихся в основном состоянии. Выражение (9) при этом называется основным соотношением актинометрии.

Актинометрический коэффициент может быть определен как расчетным путем, так и из измерений плотности химически активных частиц независимыми экспериментальными методами. Из анализа (10) следуют необходимые условия, обеспечивающие постоянство K_{act} . В совокупности с общими правилами количественных спектральных измерений они задают область применения актинометрического метода.

Основные условия применимости оптической актинометрии таковы:

- отсутствие существенного самопоглощения в плазме на длинах волн, соответствующих линиям активной частицы и актинометра;
- высокая интенсивность избранной линии актинометра, достаточная для практических измерений при его малом содержании в исследуемой плазме; последнее требование обусловлено стремлением минимизировать влияние актинометра на параметры плазмы;
- максимальное сечение процесса возбуждения активной частицы и актинометра в состояние, отвечающее регистрируемым переходам, по механизму прямого электронного удара; малая вероятность других каналов возбуждения;
- близость энергетических порогов возбуждения соответствующих оптических переходов: $E_{th(ch)} \approx E_{th(act)}$;
- близкие функциональные энергетические зависимости сечений возбуждения спектральных линий: $\sigma_{ch}(E) \approx const \cdot \sigma_{act}(E)$.

Особенности актинометрии фторсодержащей плазмы

Постановке эксперимента по оптической актинометрии плазмы предшествует работа по подбору соответствующей актинометрической пары для измерения.

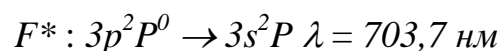
В плазме фторсодержащих газов CF_4 , SF_6 источником рождения электронов, молекулярных положительных ионов и химически активных радикалов фтора (F^*) главным является диссоциативная ионизация прямым электронным ударом [7]:



Сечение (вероятность) этого процесса является максимальным. Избыточная энергия возбуждения образующихся радикалов может сбрасываться в соответствии с реакциями, схематично показанными ниже:



По анализу характеристик спектральных линий [3] радикального фтора (F^*) наиболее оптимальным актинометром для определения его концентрации в плазме является аргон. В частности, актинометрическим условиям удовлетворяет пара спектральных линий, отвечающих следующим переходам:





Актинометрический коэффициент для различных фторсодержащих газов при малых и средних давлениях в плазме находится в диапазоне $K_{act} = 1,5 - 2,0$ [5], что вносит основную неопределенность (погрешность) в конечный результат. Для газа SF_6 , используемого в предлагаемом моделируемом эксперименте, литературные данные дают значение 1,5.

Таким образом, добавив в исследуемую фторсодержащую плазму 1–2% Ar , что существенно не влияет на электронную плотность и функция распределения электронов по энергиям в разряде можно приступить к определению концентрации радикалов F^* .

Методически актинометрические измерения проводятся при квазиодновременном измерении интенсивностей пары линий F^* и Ar и дальнейшим вычислениям по основному актинометрическому соотношению. Задавая в программе–симуляторе условия проведения актинометрических измерений, следует учитывать неидеальность калибровки спектрометра по длинам волн, а также его конечное спектральное разрешение. Спектральный сдвиг прибора определяется при идентификации какого–либо известного спектра. Для корректных актинометрических измерений проводится измерение не абсолютных значений, а интегральной интенсивности регистрируемых спектральных линий, причем границы полос интегрирования задаются. Измеренные интенсивности на левой и правой границе интегрирования спектральной линии измеряются, что позволяет вычленить сигнал интересующих спектральных переходов от возможных совпадающих по длинам волн молекулярных полос континуального характера в плазме сложного состава.

Экспериментальная установка

В состав технологического реактора входят собственно камера реактора, вакуумная система, система напуска и регулировки подачи газов, ВЧ (или СВЧ) генератор мощности с устройством согласования, обеспечивающий в камере разряд того или иного типа, а также соответствующие схемы управления.

Камера реактора снабжена оптическим кварцевым окном, позволяющим вывести излучение плазмы для его регистрации. Спектроскопические измерения проводятся с использованием акустооптического спектрометра (АОС) «Кварц–4». Этот прибор принадлежит к новому поколению спек-

тросметров, позволяющих проводить быстрые и квазиодновременные измерения на нескольких длинах волн.

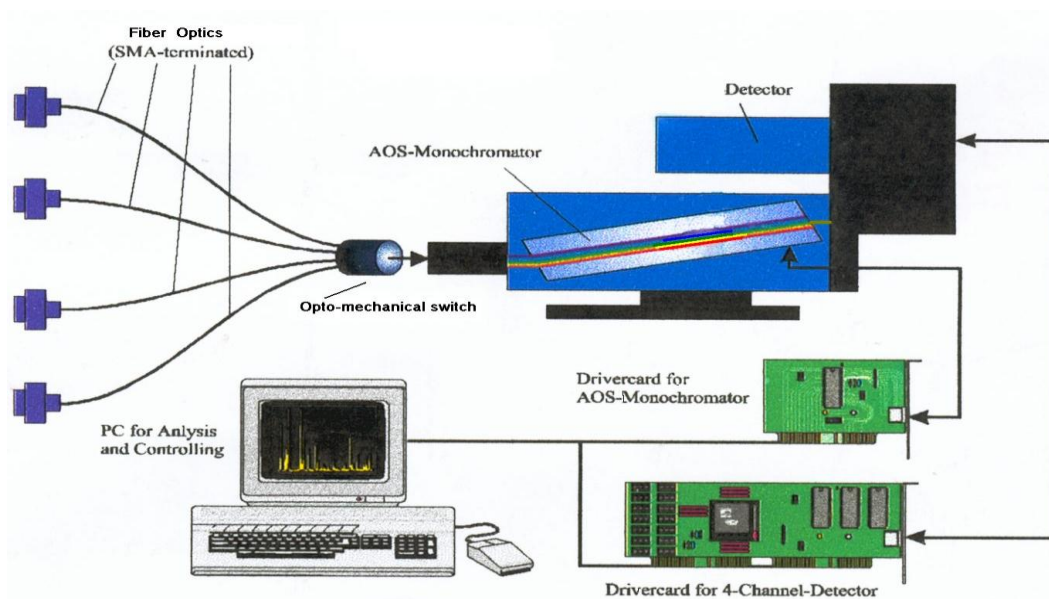
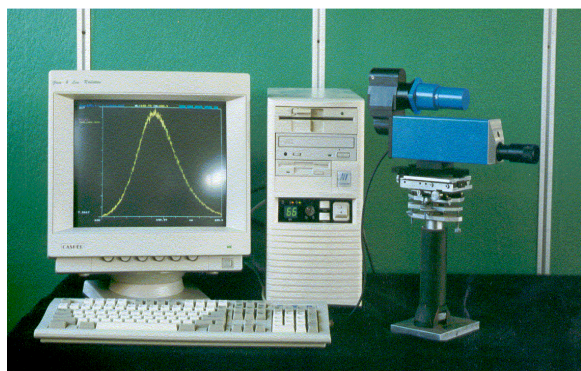


Рис.1. Внешний вид и блок–схема автоматизированного диагностического комплекса на базе акустооптического спектрометра.

Физические принципы его работы отличаются от традиционно используемых решеточных или призмных монохроматоров. В акустооптическом спектрометре дисперсионный элемент выполнен на базе управляемого акустооптического фильтра. Он обеспечивает линейную поляризацию входного света, затем его прохождение через кварцевый элемент, в котором с помощью ультразвуковой стоячей волны формируется фазовая дифракционная решетка, и анализатор. При этом, в зависимости от частоты ультразвуковой волны, определяемой внешним ВЧ генератором, фильтр селективирует ту или иную длину волны. Управление таким фильтром дает возможность получать не только традиционные оптические спектры с линейной разверткой по длинам волн, но и проводить

квазиодновременное измерение интенсивности спектральных линий в рабочем диапазоне с произвольной выборкой длины волны путем быстрого переключения управляющей радиочастоты. Все функции управления спектрометром в различных режимах, регистрации сигнала и его обработки проводятся при помощи компьютера.

Технические характеристики спектрометра:

рабочий спектральный диапазон 420 – 780 нм,
число независимых спектральных каналов – 4,
спектральное разрешение 0.15 – 0.2 нм,
время выбора заданной спектральной точки и измерения интенсивности сигнала – 32 мс.

Компоненты плазмы, доступные для регистрации АОС

Активные частицы:	Cl*, Cl+, F*, Br*, Br+, O*, O2+, CF, CCl, H
Продукты реакций:	SiF*, CN*, CO, Al, Si, C₂
Газы–актинометры:	N₂, He, Ne, Ar, Kr, Xe

Описание эксперимента

В предложенном модельном эксперименте измерение плотности радикалов F^* в реакторе происходит во время плазменного травления микроэлектронной слоистой структуры: поликристаллический $Si / SiO_2 /$ монокристаллический Si . На поверхности этой структуры находится сверхтонкий слой (~ 1 нм) SiO_2 . Во время процесса происходит послойное удаление материала вследствие поверхностной реакции F^* с кремнием и его оксидом с переводом продуктов реакции в газообразное состояние. Скорость реакции с оксидом кремния существенно ниже, чем с чистым кремнием. Поэтому скорость гетерогенной гибели F^* изменяется на различных этапах процесса травления. При условиях постоянной скорости генерации радикалов фтора в объеме разряда это приводит к колебаниям концентрации F^* , что и отражается на измеренной временной зависимости $N_F = f(t)$.

Упражнения

1. Идентификация компонентов плазмы на основе эмиссионного оптического спектра.

Используя компьютерную программу, «получить» оптический эмиссионный спектр плазмы предложенного инертного газа. Выделить 10 наиболее интенсивных атомных спектральных линий экспериментального спек-

тра; измерить их длины волн и интенсивности, отнормировав последние на значение самой интенсивной линии. Составить таблицу найденных значений. Используя табулированные значения длин волн и интенсивностей спектральных линий [4], провести идентификацию компонентов плазмы (*He, Ne, Ar, Kr, Xe*), с учетом возможного приборного спектрального сдвига ($0,1-0,5\text{нм}$). Определить оптические переходы, отвечающие наблюдаемым спектральным линиям. Вычислить величину сдвига для конкретного экспериментального спектра.

2. Идентификация активного компонента и актинометра по эмиссионному спектру плазмы смеси фторсодержащего и инертного газа.

Используя компьютерный симулятор «получить» эмиссионный спектр ВЧ-плазмы смеси газов $SF_6 + 1\% Ar$. Провести идентификацию эмиссионных линий, отвечающих оптическим переходам радикалов F^* и атомов *Ar* (основываясь на данных [4]). Руководствуясь настоящим пособием, а также литературой, выбрать спектральные линии F^* и *Ar*, удовлетворяющие условиям оптической актинометрии. Подтвердить выбор характеристиками оптических переходов, используя литературные данные.

3. Определение концентрации химически активных компонентов плазмы в ВЧ-реакторе реактивного ионного травления методом оптической актинометрии.

Параметры разряда: $W=150\text{ Вт}$ ($13,56\text{ МГц}$), $P = 185\text{ мТор}$.

Задать длины волн пары актинометрических спектральных линий, полученных из Упражнения 2. Провести актинометрическое “измерение” концентрации F^* в реакторе во время процесса плазмохимического травления слоистой микроэлектронной структуры кремний – оксид кремния – кремний. (Примечание: *Неверное задание какой-либо из длин волн блокирует дальнейшее выполнение программы*). Сравнить полученные численные значения концентрации F^* с общей исходной концентрацией молекул газа при заданном давлении. Качественно объяснить наблюдаемые изменения в концентрации химически активных частиц фтора в плазме во время процесса обработки микроэлектронной структуры с учетом того, что параметры разряда во время процесса неизменны.

Работа с программой

После запуска программы с помощью ярлыка ACTINOMETRY на рабочем столе перед пользователем появляется панель задачи. Изучите ее. Справа от экрана находятся три блока: SPECTROMETRY, CHRONOGRAMMA и ACTINOMETRY. В этой задаче используются два из них: SPECTROMETRY, и ACTINOMETRY, текущий режим отмечается в правом верхнем углу в строке меню MODE. Стартовым режимом является режим SPECTROMETRY.

Упражнение 1: Нажмите кнопку START на панели SPECTROMETRY – при этом выбрасывается случайный спектр из числа инертных газов (He, Ne, Ar), полученный на данной установке. Для расшифровки спектра используйте опцию F3–VIEW. Нажмите F3 и далее появляющуюся SCAN. В левом углу экрана появится маркер. Перемещение маркера с клавиатуры осуществляется клавишами ← → . Для изменения шага сканирования используйте клавишу CONDITION на панели SPECTROMETRY. Фиксация выбора осуществляется клавишей ENTER. Выход – клавишей ESC. Для выделения желаемой части спектра с помощью мышки нужно поставить ее в левый верхний угол выделяемого поля, нажать левую кнопку мышки и тут же отпустить, а затем тащить мышку в правый нижний угол.

Пользуясь таблицами спектральных линий, проведите идентификацию наиболее интенсивных атомных линий и определите по ним род газа.

Упражнение 2: Нажмите кнопку PRS на панели SPECTROMETRY, тем самым "устанавливая" параметры технологического процесса (газы, давление, мощность разряда), а затем опять нажмите кнопку START. Происходит как бы "съемка" спектра технологической плазмы. Далее как в упражнении 1.

Упражнение 3: Нужно, чтобы на экране был получен спектр из Упражнения 2. Нажмите на кнопку CONDITIONS I \ WAVELENGTH в панели ACTINOMETRY и задайте все длины волн для актинометрии фтора по аргону, включая длины волн линий и фона слева и справа от линий. Наблюдайте процесс травления в реальном масштабе времени (≈ 4 мин). Далее выполняйте задание преподавателя.

Контрольные вопросы

К упражнению 1.

1. Чем определяется интенсивность спектральной линии?
2. Каков механизм возбуждения атомов в условиях характерных для плазмохимических реакторов?

К упражнению 2.

1. Чем отличается электроотрицательный газ от электроположительного?
2. В чем сущность метода актинометрии?

К упражнению 3.

1. С чем связано изменение взаимной интенсивности F^* и Ar при неизменном составе газа?
2. Объясните наблюдаемую зависимость относительной концентрации фтора от времени. Чем объясняется начальный пик F^* ?

Литература

1. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984, 415с.
2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 590 с.
3. Coburn J.W., Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. J.Appl.Phys. V.51 (6). P.3134–3136. (1980).
4. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969.

Физические принципы работы спектрометра

4.1. В акустооптическом спектрометре в качестве дисперсионного элемента использован перестраиваемый акустооптический фильтр, в основу работы которого положено взаимодействие оптического излучения с динамической решеткой, созданной в кристалле фильтра ультразвуковой волной.

4.2. Выделение узкой полосы из широкого спектра оптического излучения, попадающего на вход АФГ, происходит следующим образом. В кристалле кварца, являющегося рабочим элементом фильтра, при помощи трансдюсера возбуждается стоячая акустическая (ультразвуковая) волна с частотой 40 – 150 МГц, в результате чего показатель преломления среды становится функцией координаты. В результате дифракции предваритель-

но поляризованного света на созданной в кристалле фазовой решетке, возбуждается световая волна с ортогональной поляризацией. Ее интенсивность максимальна при выполнении условия синхронизма:

$$K_{in} - K_{dif} + K_s = 0,$$

где K_{in} и K_{dif} – волновые векторы падающей и дифрагированной световых волн, соответственно; K_s – волновой вектор акустической волны.

4.3. Условие синхронизма приводит к формуле связи длины волны проходящего света λ_0 и частоты ультразвука f_0 :

$$\lambda_0 = \frac{V(n_e - n_o)}{f_0},$$

где n_e и n_o – показатели преломления кристалла для необыкновенной и обыкновенной световой волны соответственно, а V – скорость распространения ультразвуковой волны.

4.4. Следствием принципов работы акустооптического фильтра является возможность весьма быстрой его перестройки по рабочему спектральному диапазону при отсутствии механических перемещений. Последовательность выбора спектральных точек на рабочем диапазоне может быть произвольной.