

Massenspektrometrische Analyse reaktiver Spezies in gepulsten CF_4 / H_2 - Entladungen

Martin Geigl, Onno Gabriel und Jürgen Meichsner

*Institut für Physik
Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald*



Übersicht

Einleitung: Was ist bekannt über die Plasmachemie in fluorkohlenstoffhaltigen Plasmen?

Experimenteller Aufbau:

Zweistufig gepumptes Massenspektrometer
Zeitaufgelöste Massenspektrometrie

Ergebnisse: Zeitverhalten von CF_2 , CF_3 und C_2F_4

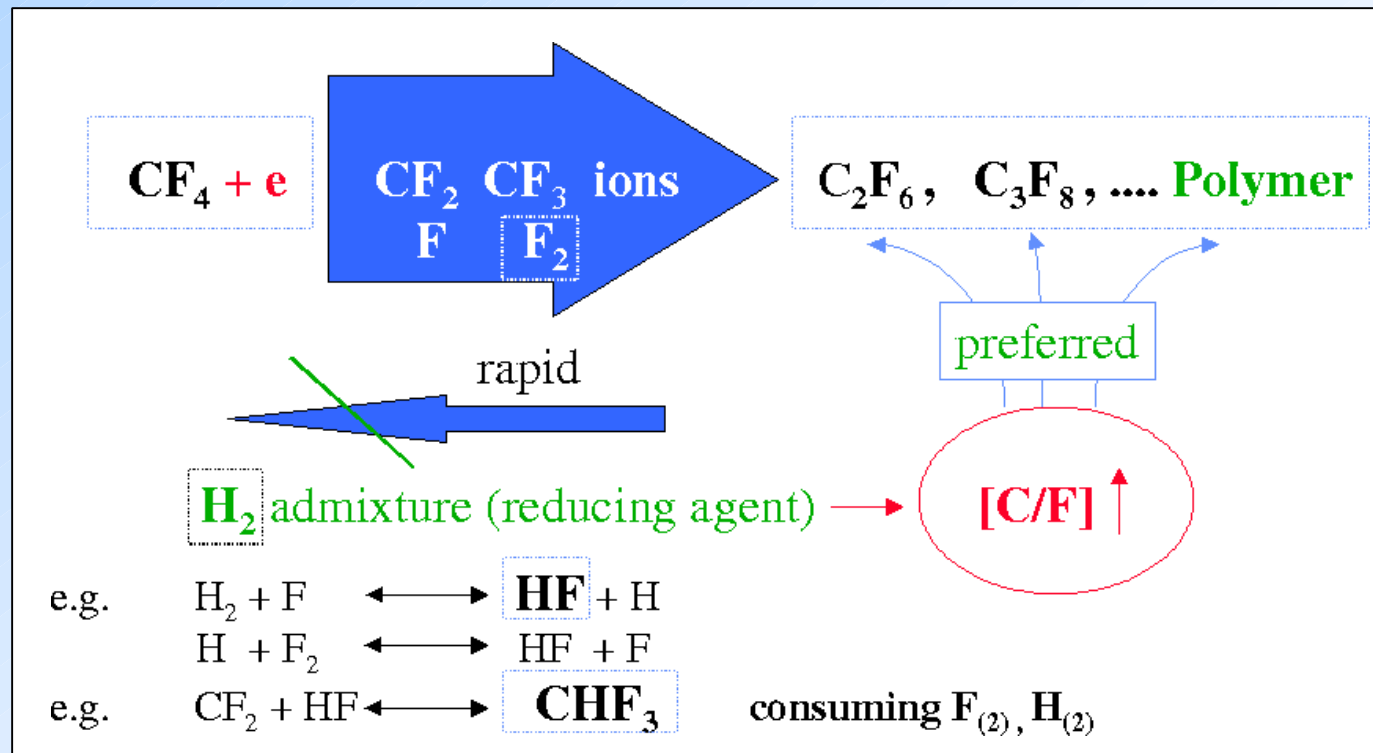
Zusammenfassung

Ausblick

Einleitung

CF₄ - Plasmen sind gekennzeichnet durch eine **komplexe Plasmachemie**:

CF_x - Radikale / Ionen: (anfangs) durch **Elektronenstoß**
 Schwerere Moleküle: **C₂F₆, C₃F₈, C₂F₄ ... Polymerisation**
 Schichtbildung / Ätzen: abhängig von **C / F - ratio**



Einleitung

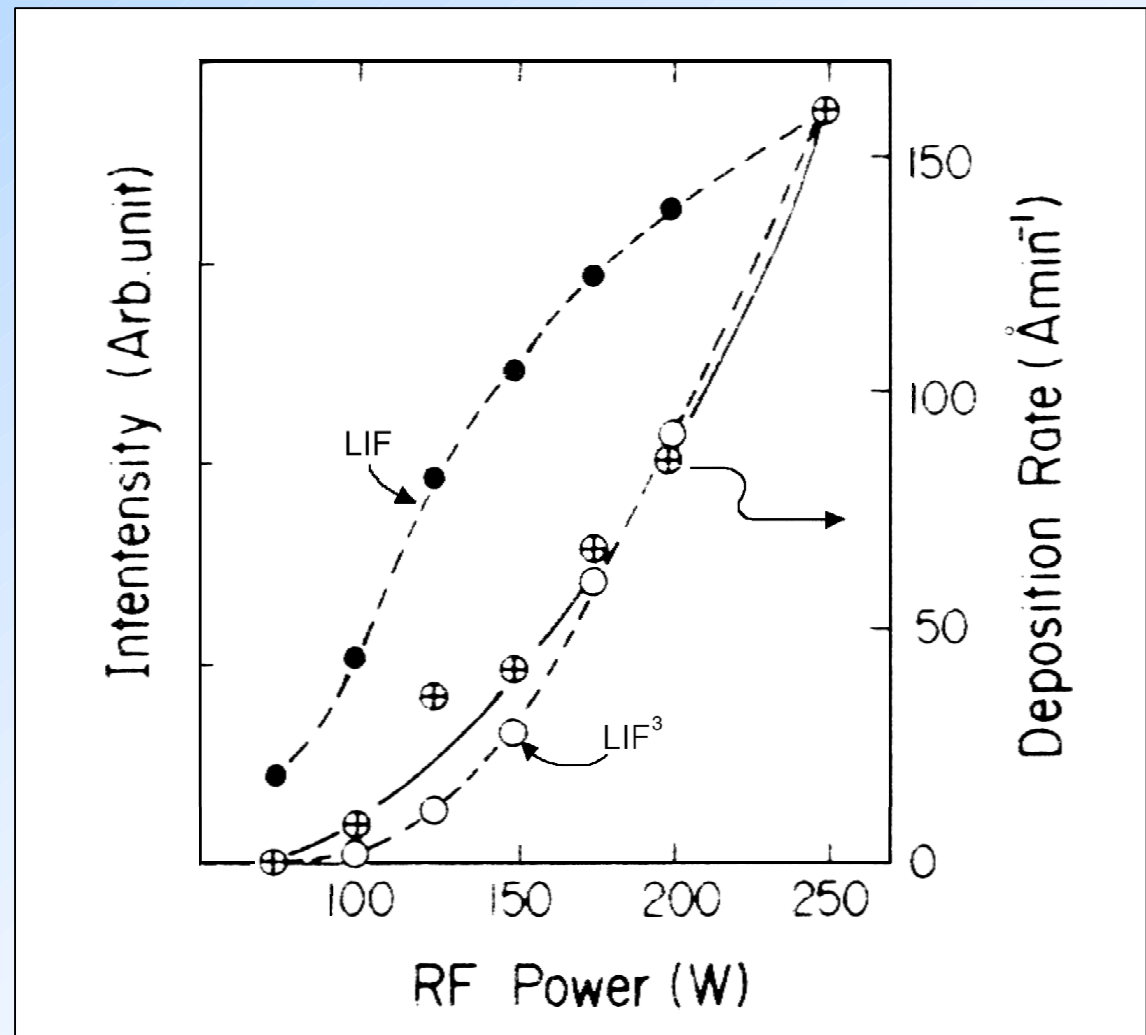
Was ist das wesentliche **schichtbildende** Teilchen?

Einleitung

Was ist das wesentliche **schichtbildende** Teilchen?

CF₂?

CF₂ - Dichte korreliert mit Schichtwachstumsrate



M. Kitamura, H. Akiya, T. Urisu
J. Vac. Sci. Technol. B 7(1), 14 (1989)

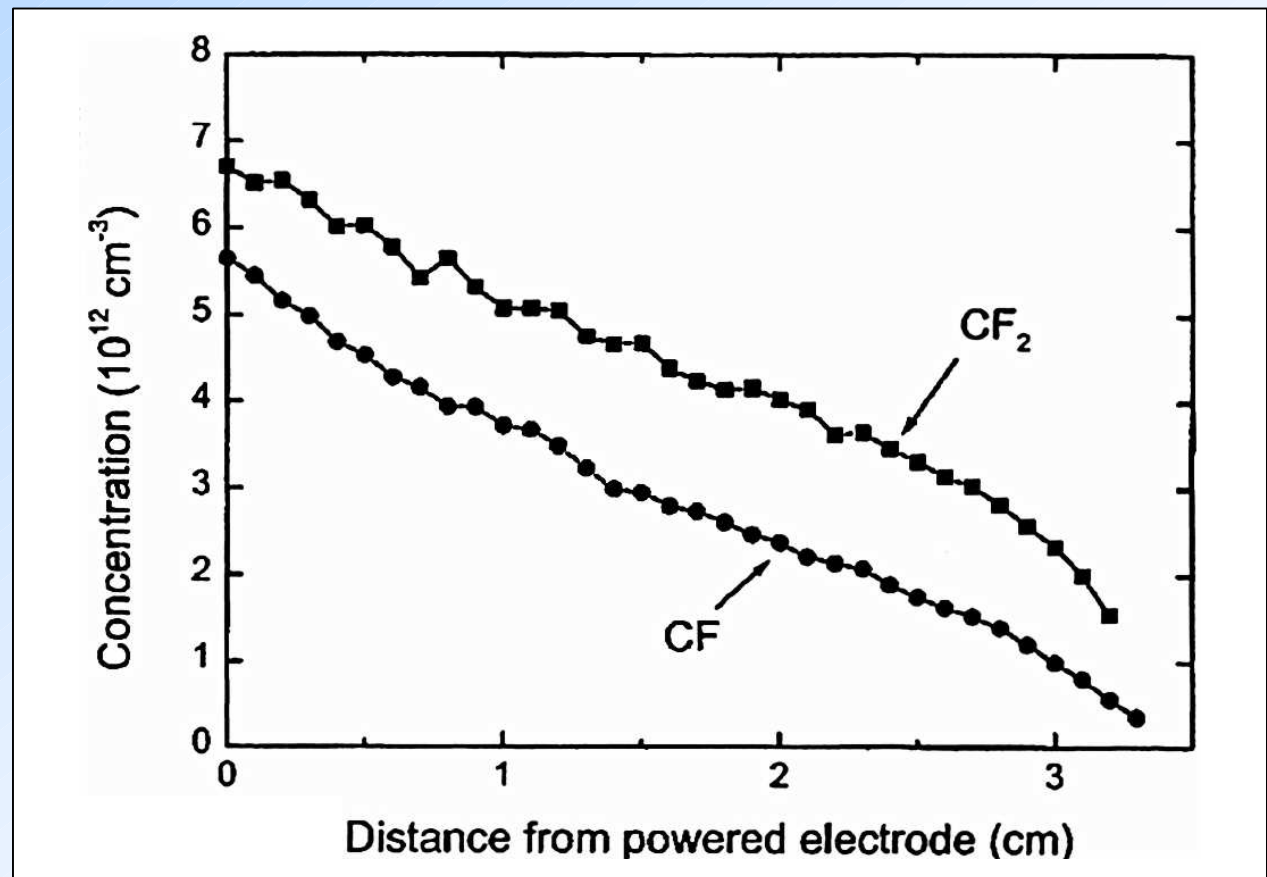
Einleitung

aber:

Dichtepprofile zeigen, daß der Fluß von CF_2 **von der Oberfläche weggerichtet** ist

Folgerung: **CF_2 wird an der Wand gebildet**

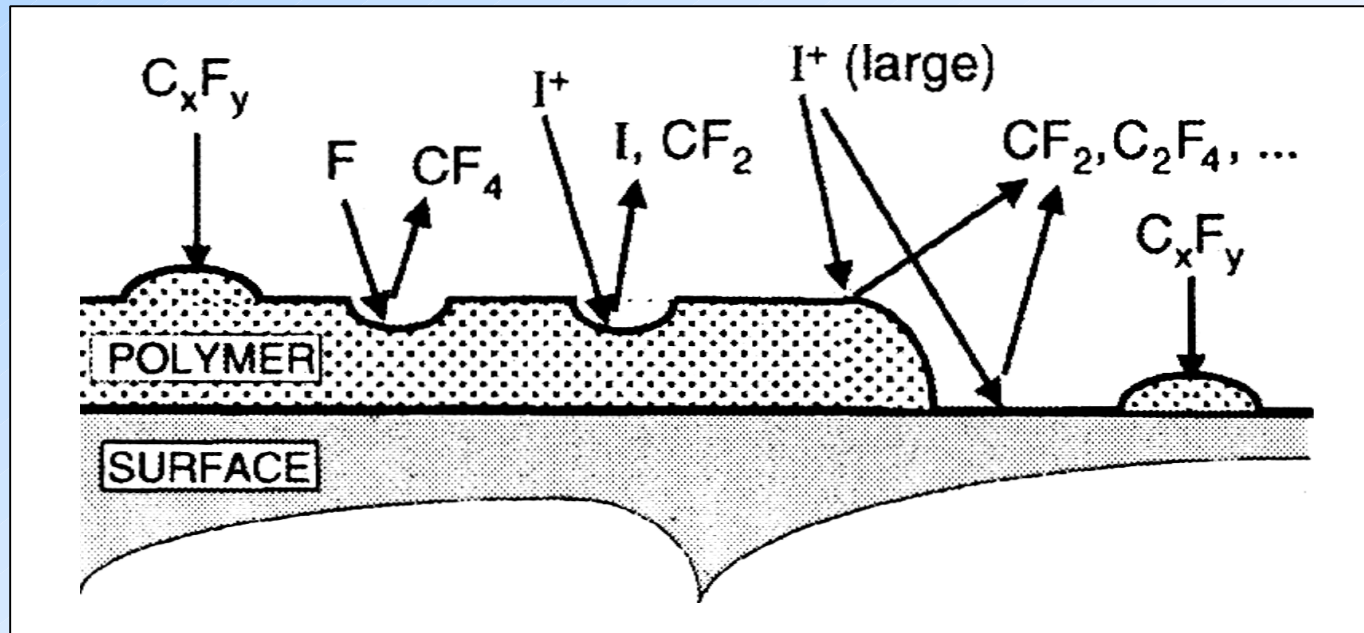
J.-P. Booth, G. Cunge,
P. Chabert, N. Sadeghi
J. Appl. Phys. 85(6),
3097 (1999)



Einleitung

Ein anderes mögliches Schema der Schichtbildung:

- Höhermolekulare Teilchen als Precursor
- Abstraktion von CF_2 von der Schicht durch freien Fluor und / oder Ionen
- Polymersisation von CF_2 zu höhermolekularen Produkten



Einleitung

Wie kann dieses Schema verifiziert werden?

Korrelation zwischen der **Dichte höhermolekularer Spezies** und Schichtbildung

Zeitverhalten von CF_2 und C_2F_4 , ... im gepulsten Plasma?

Lasermethoden: beschränken sich auf leichtere
Teilchen (CF_x , C_2)

LIF: keine passenden Zustände

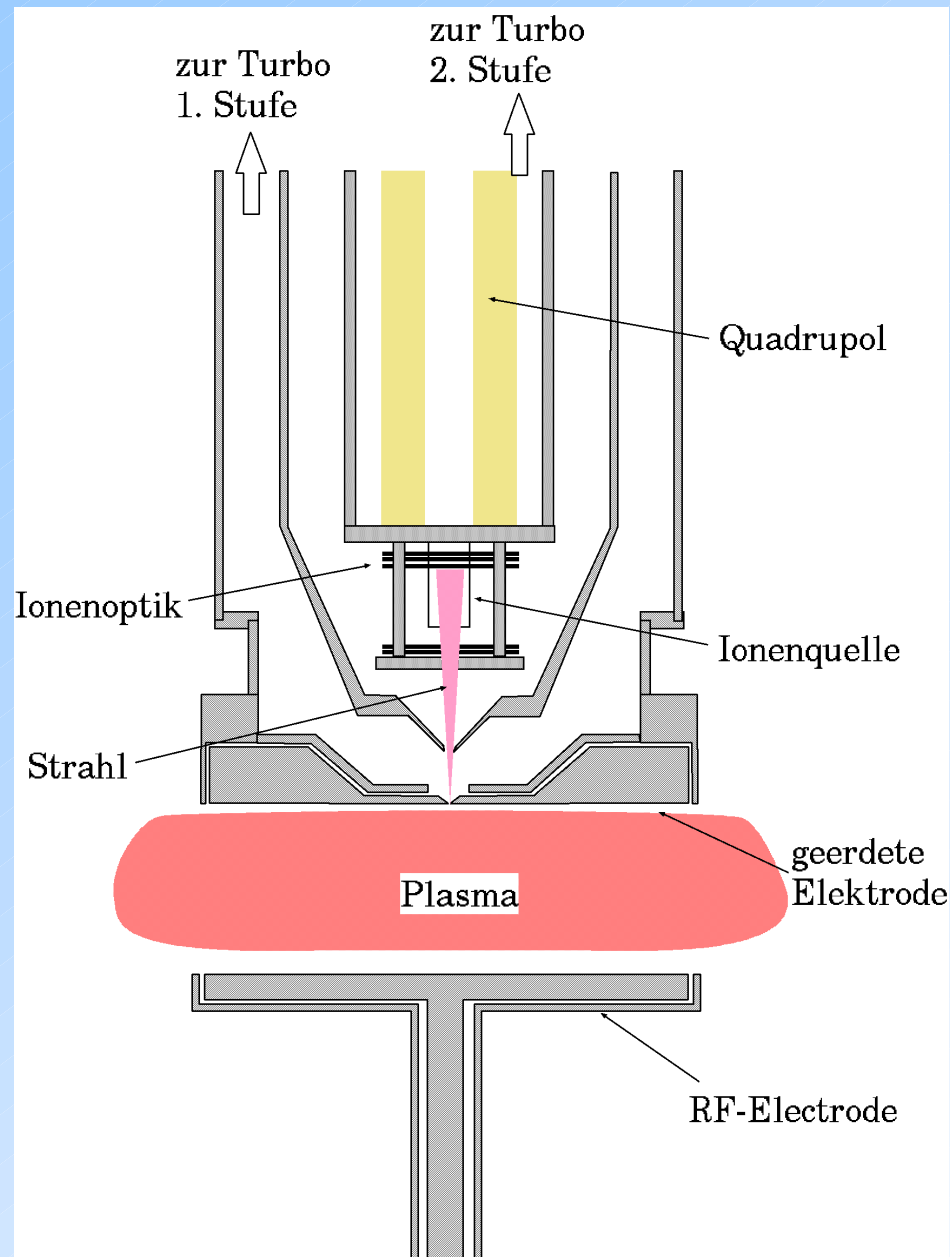
IR-LAS: überlappende Linien

Massenspektrometrie:

Zugang zu Teilchenmassen von mehreren 100 amu

Nur Spezies an der Oberfläche

Experimenteller Aufbau



Entladung:
13,56 MHz, kapazitiv gekoppelt
Druck: 10 - 30 Pa
Spannung: 1000, 1500 V_{pp}
reines CF₄ ⇔ CF₄ / 25% H₂

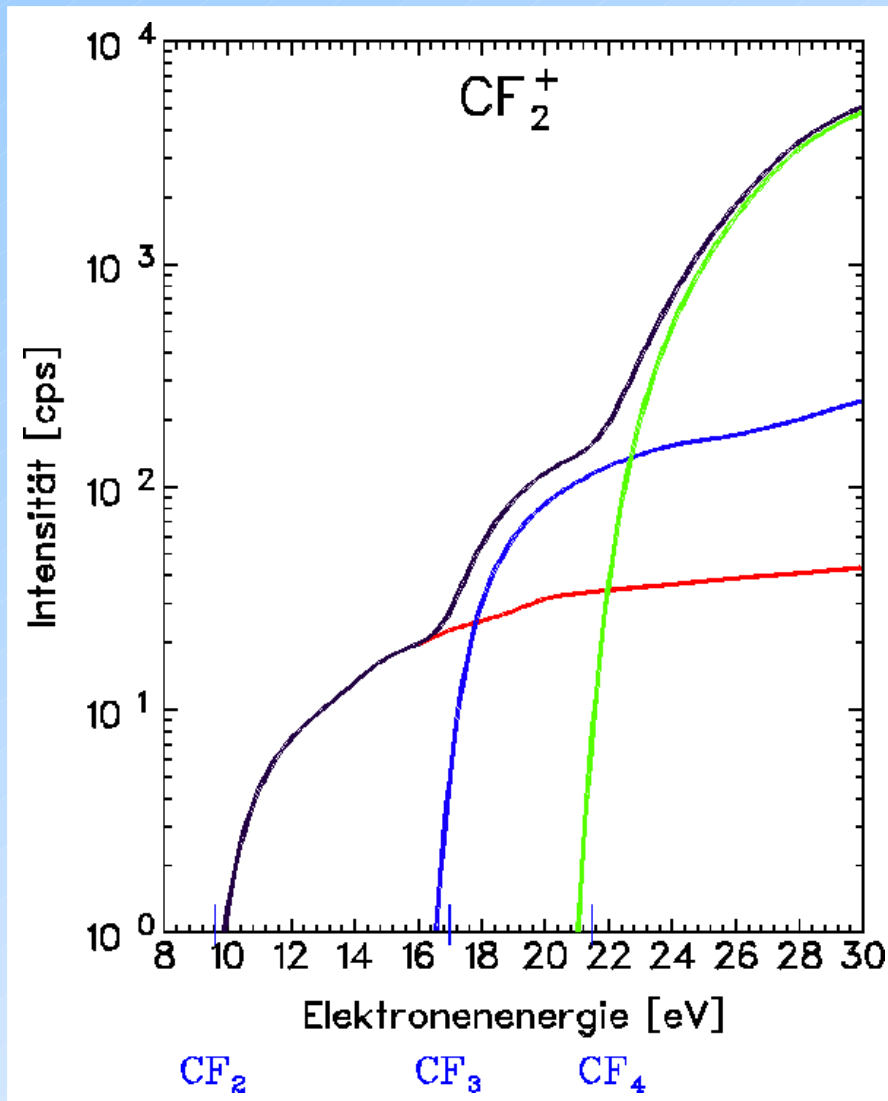
Elektroden:
Durchmesser: 8 cm
Abstand: 4 cm

Puls - Pause - Verhältnis: 1 : 1
Pulsdauer: 1 s

Massenspektrometer:
HIDEN EPIC IV (1000 amu)

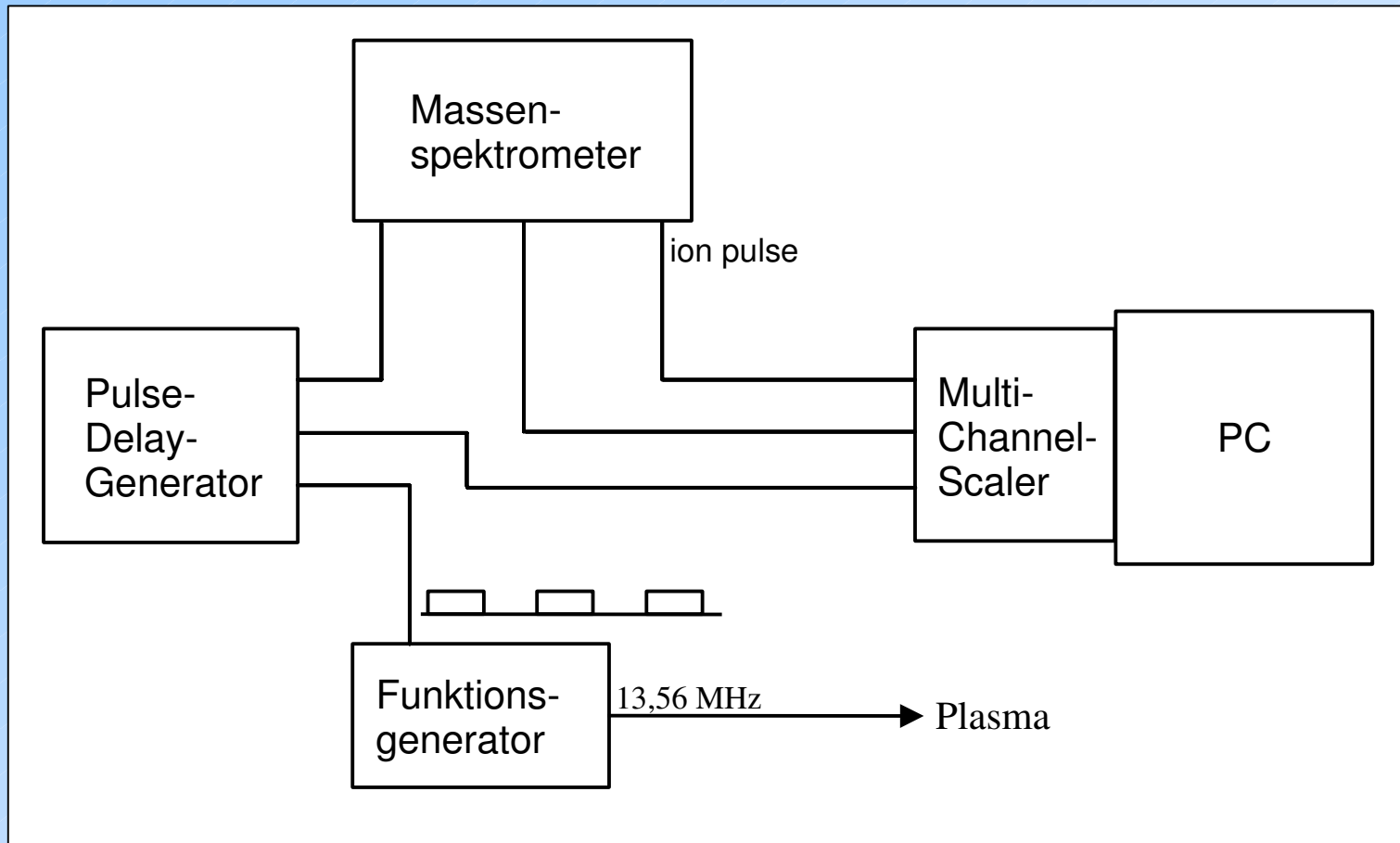
Auftrittspotentialmassenspektrometrie

Prinzip: Scan der **Elektronenenergie** bei **fester Masse**



| | |
|------------------------------|---|
| $E < E_{ion}$: | kein Signal |
| $E_{ion} < E < E_{diss}^1$: | Ionisation |
| $E > E_{diss}^1$: | Ionisation + dissoziative Ionisation |
| $E > E_{diss}^j$: | j-ter Kanal möglich |

Zeitaufgelöste Massenspektrometrie



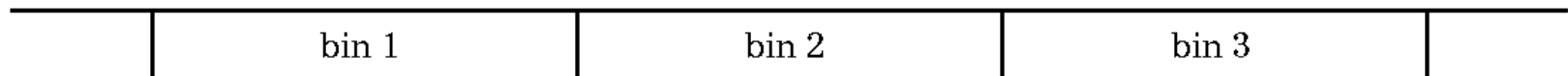
Zeitauflösung
1 ms

Integration über
100 - 500 Pulse

ion pulse:



MCS:

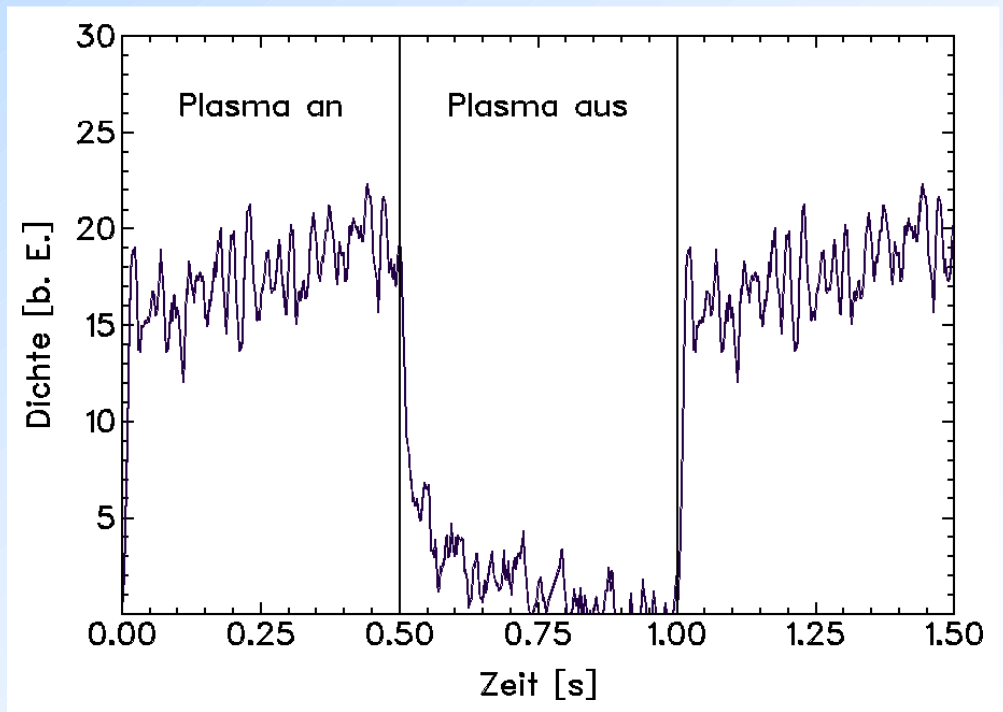
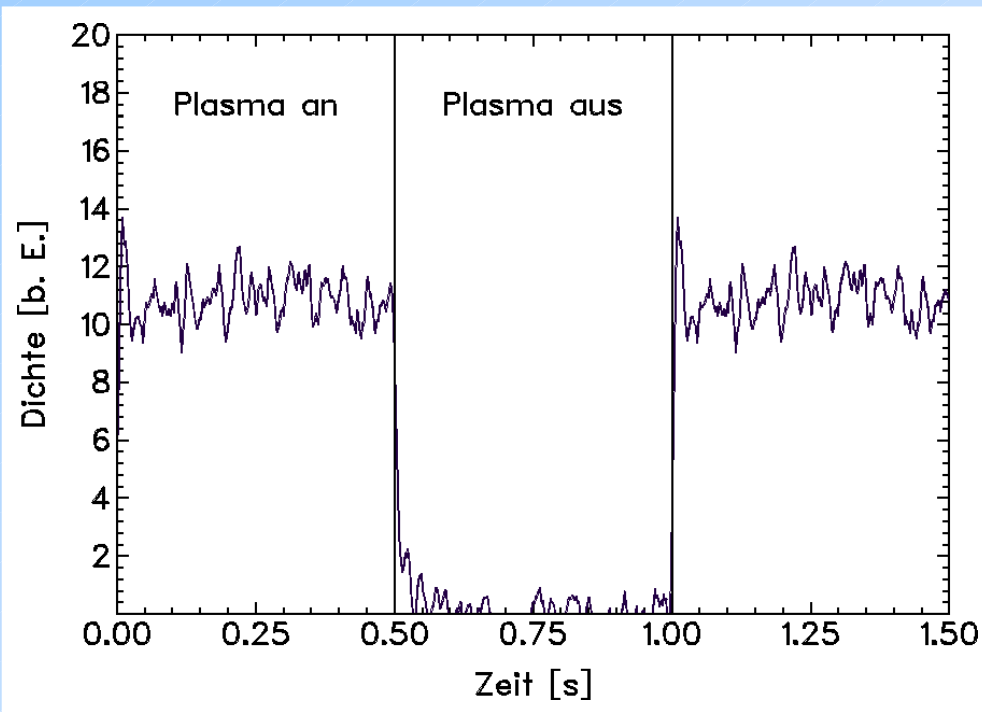


Ergebnisse CF_3

0% H_2

25% H_2

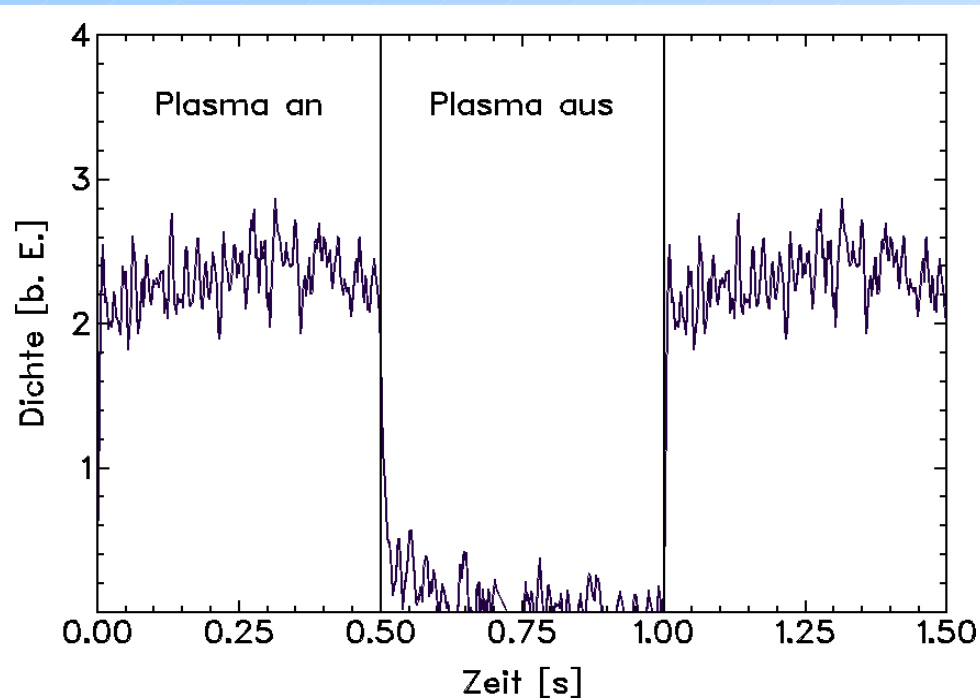
$p = 10 \text{ Pa}$
 $U_{pp} = 1000 \text{ V}$



wenig Änderung bei Zugabe von Wasserstoff

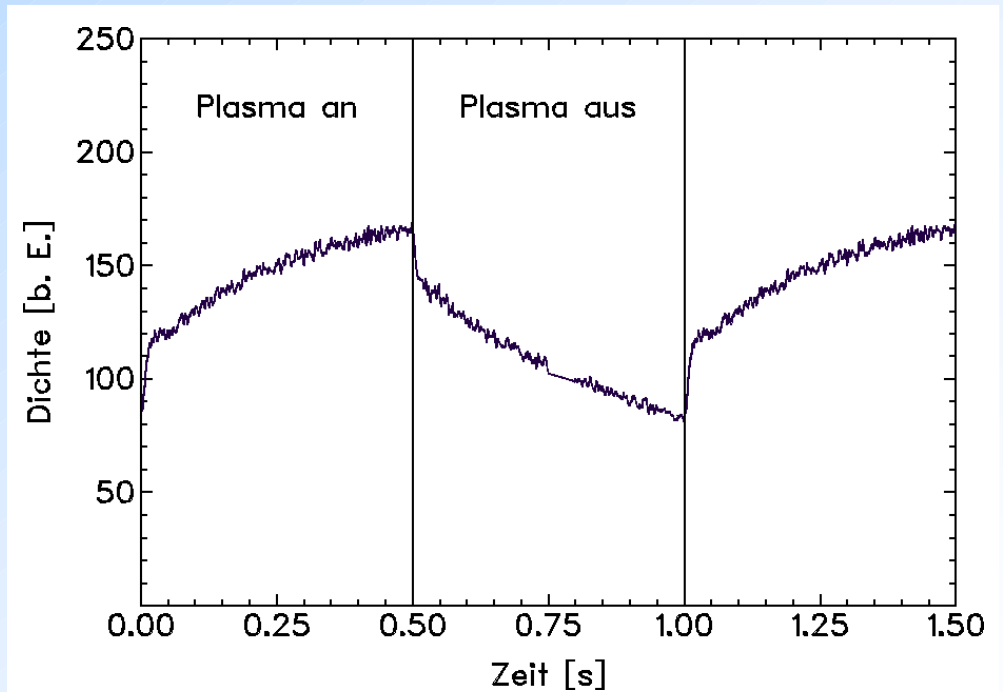


0% H₂

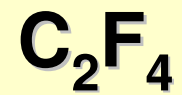


25% H₂

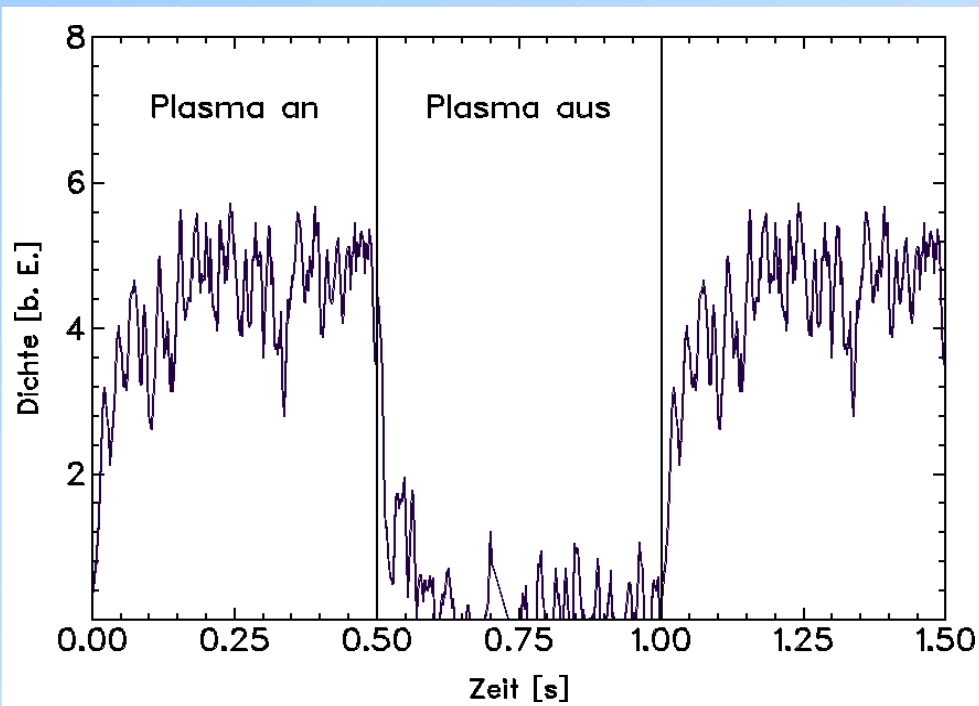
p = 10 Pa
U_{pp} = 1000 V



starke Erhöhung der Dichte durch Zugabe von H₂
zusätzliche langsamere Prozesse

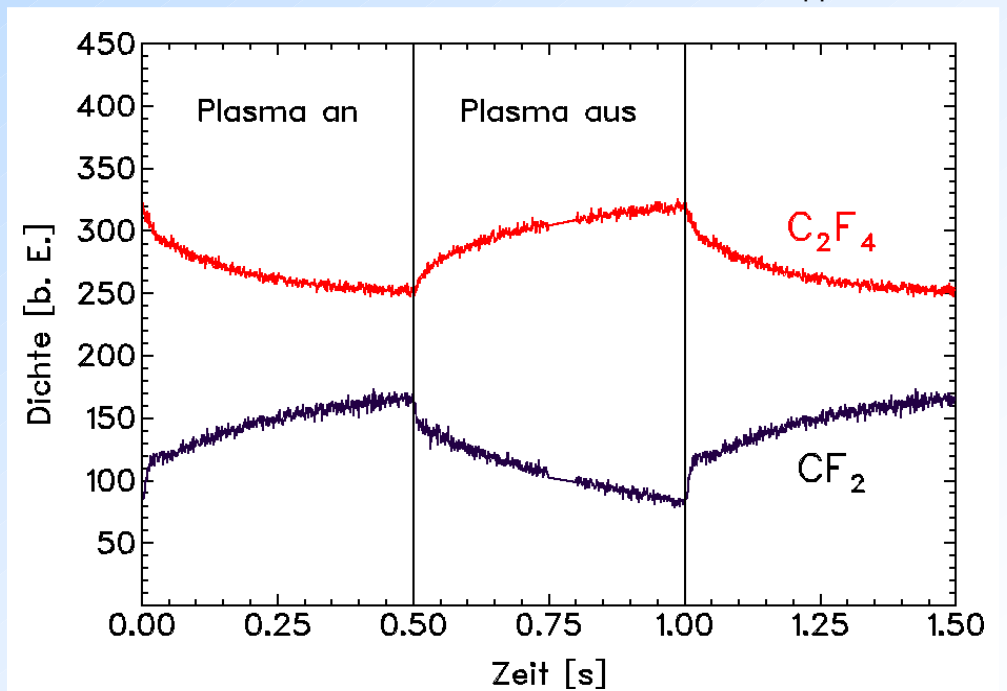


0% H_2



25% H_2

$p = 10 \text{ Pa}$
 $U_{pp} = 1000 \text{ V}$



gegenläufiges Verhalten von CF_2 und C_2F_4
zusätzliche langsamere Prozesse

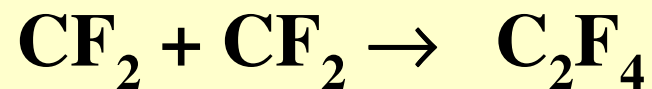
Verhalten in der Plasmapause

2 Prozesse:

1. Ordnung mit kurzer Zeitkonstante
2. Ordnung mit langer Zeitkonstante

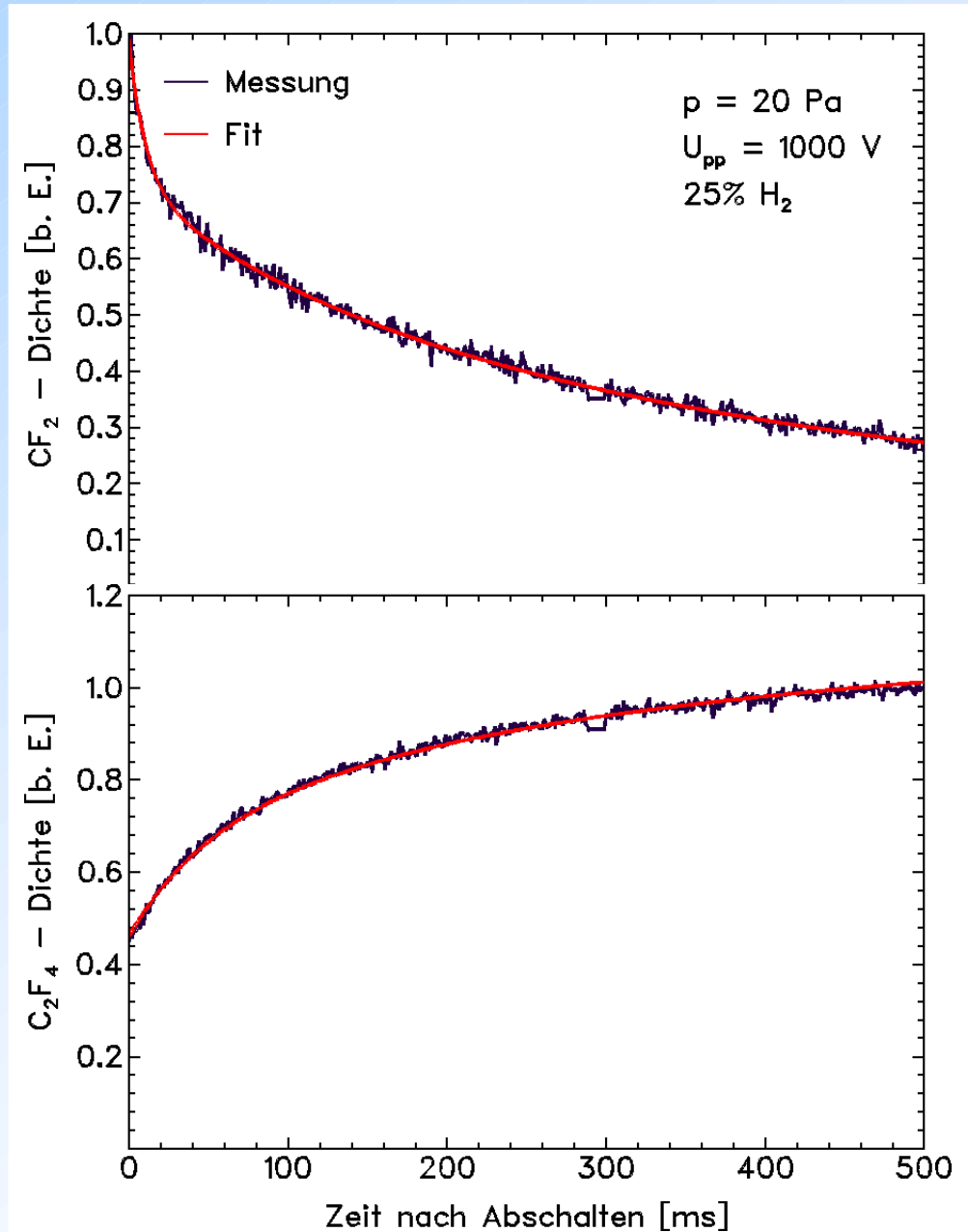
$$\frac{dn}{dt} = -a_1 \cdot n(t) - a_2 \cdot n^2(t)$$

$$\tau_1 = 10 \text{ ms}, \tau_2 = 290 \text{ ms}$$



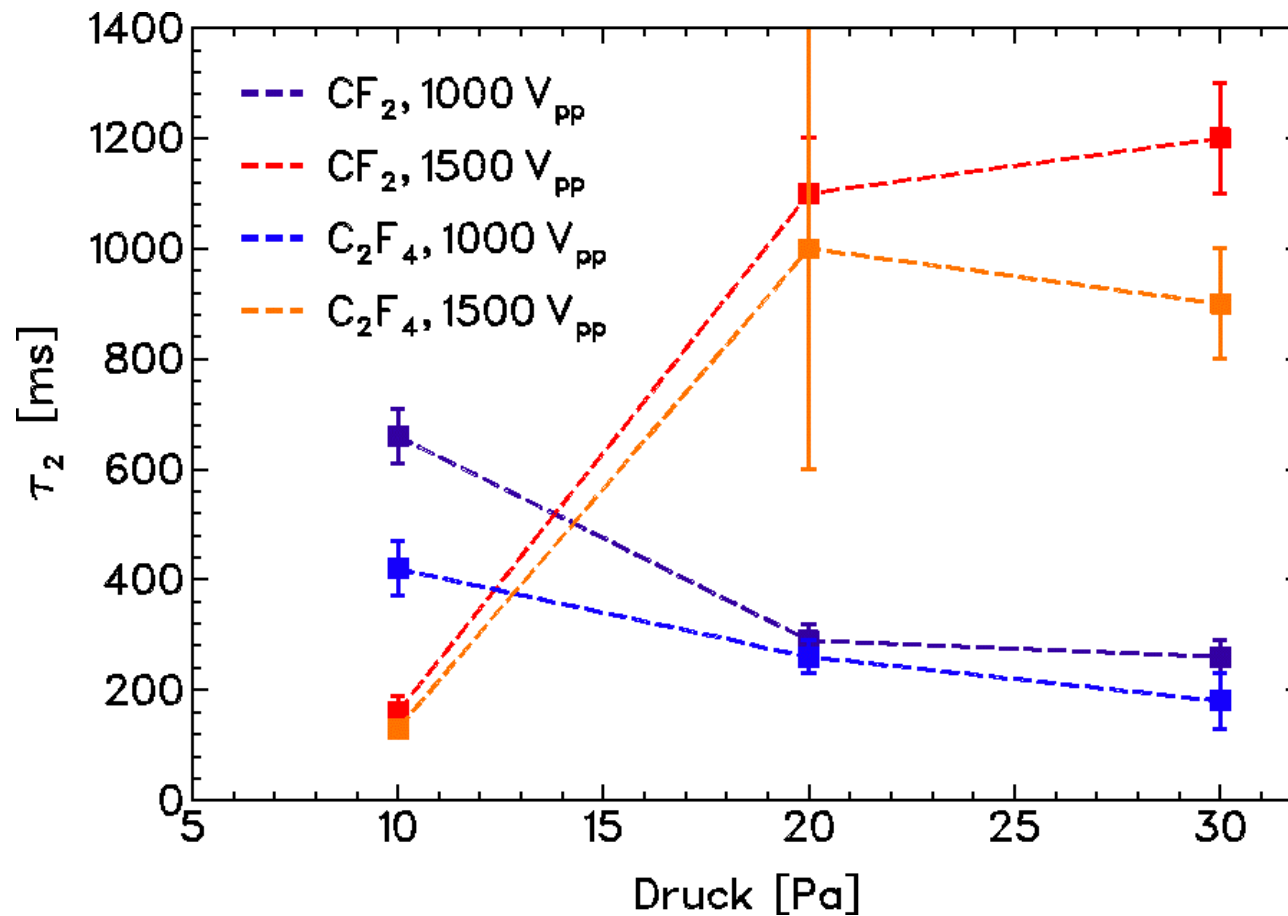
$$\frac{dn}{dt} = a_1 \cdot n_1(t) + a_2 \cdot n_{\text{CF}_2}^2(t)$$

$$\tau_1 = 45 \text{ ms}, \tau_2 = 260 \text{ ms}$$



Verhalten in der Plasmapause

Zeitkonstanten für CF_2 und C_2F_4 zeigen gleiche Druck- und Leistungsabhängigkeit



Zusammenfassung

Es wurden zeitabhängigen Dichten von CF_2 , CF_3 , C_2F_4 massenspektrometrisch bestimmt

Gaszusammensetzung: $\text{CF}_4 \Leftrightarrow \text{CF}_4 / 25\% \text{H}_2$

gepulstes Plasma: $\tau_{\text{on}} = 0,5 \text{ s}$, $\tau_{\text{off}} = 0,5 \text{ s}$

Ohne H_2 : geringe Dichten von CF_2 , CF_3 und C_2F_4
keine höheren Aufbauprodukte
Auf- und Abklingzeiten ca. 10 ms

25 % H_2 : Dichten von CF_3 nahezu unverändert
Dichten von CF_2 und C_2F_4 stark erhöht
zusätzliche Prozesse mit längeren Zeitkonstanten
 $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$: Abklingen 2. Ordnung von CF_2
 C_3F_6 und C_4F_8 sichtbar aber kein klares Zeitverhalten

Ausblick

Andere Wasserstoffzumischungen (10%, 33%, 50%):

Übergang vom nichtschichtbildenden zum schichtbildenden Plasma

Verändern der Pause / des Pulses:

Welches Puls- / Pause-Verhältnis ist ideal für den Aufbau von C_2F_4 ?

Wie lange muß Plasmapause sein für effektive Erzeugung von höhermolekularen Produkten?

$$\tau_{on} = 0,5 \text{ s}, \tau_{off} = 1,5 \text{ s}$$

CF_2

