

使用发射光谱对感应耦合 CF_4/CH_4 等离子体中 C_2 基团形成机理的研究*

黄 松 辛 煜 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院、薄膜材料江苏省重点实验室, 苏州 215006)

(2004 年 5 月 11 日收到 2004 年 12 月 2 日收到修改稿)

利用强度标定的发射光谱法,研究了感应耦合 CF_4/CH_4 等离子体中空间基团的相对密度随宏观条件(射频输入功率、气压和流量比)的变化情况. 研究表明,在所研究的碳氟/碳氢混合气体放电等离子体中除了具有丰富的 CF , CF_2 , CH , H 和 F 等活性基团外,还同时存在着 C_2 基团,其相对密度随着放电功率的提高而增加,随着气压的上升呈现倒“U”型的变化. C_2 随流量比 R ($R = [CH_4]/([CH_4] + [CF_4])$) 的变化不是单调的,其相对密度在 $R = 7.5\%$ 时存在一个极大值,并随着 R 进一步增加而减弱,然后趋于一个稳定值. 根据各基团相对密度的变化规律,认为等离子体中 CF 和 CH 基团的气相反应 ($CF + CH \rightarrow C_2 + HF$) 是 C_2 基团产生的主要途径,并提出了形成 C_2 的基团碰撞的活化反应模型,据此进行的模拟计算的结果与实验相符.

关键词:发射光谱,感应耦合等离子体, C_2 基团

PACC: 5270, 5275

1. 引 言

等离子体刻蚀和沉积是超大规模集成电路生产中的关键工艺. 如 Si , SiO_2 以及 Si_3N_4 等的刻蚀通常在碳氟等离子体中进行^[1,2],再如碳氟等离子体被用来沉积氟化非晶碳薄膜,它有可能作为下一代超大规模集成电路中的层间绝缘材料^[3-5]. 在这些应用中,等离子体的产生方式及其动力学行为将直接地影响材料的刻蚀效果或者所沉积的薄膜性质. 因此,深刻认识碳氟等离子体的动力学尤其是等离子体中的基团产生与碰撞复合行为是至关重要的.

目前,在碳氟等离子体中研究较多的基团当属 F 原子和 CF_x ($x = 1, 2, 3$) 基团^[6]. 被人们普遍接受的一个观点就是 F 原子主要是用来对 Si 基材料进行刻蚀,而 CF_x 基团则主要刻蚀 SiO_2 介质,因此针对 F 原子和 CF_x 基团的研究较多. 如文献 [7, 8] 分别利用质谱和紫外吸收光谱研究了 CF_4 等离子体中 F 和 CF_x 基团的动力学问题;文献 [9] 借助激光诱导荧光光谱研究了 CF_4 等离子体中 CF 基团的空间分布问

题,此外,发射光谱也被广泛地用于探测碳氟等离子体中的 F 和 CF_x 基团^[10-12]. 为了提高 Si/SiO_2 的刻蚀选择性,经常将 CH_4 作为一个调节因素加到碳氟等离子体中^[2],使它成为碳氟氢等离子体. 我们发现,在碳氟氢等离子体的放电过程中所形成的基团成分除了大家常规关注的 F 原子和 CF_x , CH_x 基团外, C_2 基团成分不能忽略^[13]. 在使用单碳的 CH_4 气体的等离子体放电生长金刚石薄膜时, C_2 基团被认为是一个重要的前驱体^[14,15]. 可以说 C_2 基团会或多或少地存在于含碳的放电等离子体中. 在文献 [13] 中,我们着重研究了存在于微波电子回旋共振 (ECR) 的碳氟氢等离子体中的 C_2 基团与薄膜的沉积及其光学性质的依赖关系,然而并没有给出 C_2 的形成机制.

本实验使用发射光谱 (OES) 仪观测了感应耦合 CF_4/CH_4 等离子体中基团 (CF , CF_2 , CH , C_2 等) 的发射光谱线. 利用 Coburn 和 Chen^[10] 提出的强度标定的发射光谱法 (AOES) 测量了等离子体空间基团的相对密度. 待测基团的相对密度可以由下式得到:

* 国家自然科学基金(批准号:10175048,10305008)资助的课题.

$$\frac{I_X}{I_R} = \eta \frac{N_X}{N_R}, \quad (1)$$

式中, I_X 和 I_R 分别表示待测基团 X 和参考基团 R 的发射谱线强度, η 是比例常数, N_X 和 N_R 分别表示等离子体中待测基团和参考基团的密度. AOES 已经被成功地用于探测 CF, CF₂, CH, C₂, H 和 F 等基团在等离子体中的变化趋势^[10,11,13,16,17]. 本研究中, 使用 Ar 作为等离子体放电过程中 AOES 测量的参考基团, 改变射频输入功率、放电气压和源气体流量比 ($R = [\text{CH}_4]/([\text{CH}_4] + [\text{CF}_4])$) 的条件, 探讨了等离子体中 C₂ 基团的形成机理.

2. 实验过程

CF₄/CH₄ 混合气体的放电在一台 ICP-98 平板线圈型感应耦合等离子体 (ICP) 装置中进行, 真空室腔体的直径为 300 mm, 高度为 200 mm. 经涡轮分子泵和机械泵联合抽气, 系统的本底真空优于 6×10^{-3} Pa. 2.5 圈的天线与 13.56 MHz 的射频匹配网络相连. 施加功率后感应线圈在真空室中感应出交变电场, 并激发、维持相应的等离子体. 实验中射频输入功率为 200—700 W, 源气体由流量计控制通入真空室. 表 1 给出了本实验的具体参数. 此外, 在混合气体加入了一定量的 Ar, 利用它的特征谱线 (750.3 nm) 强度作为计算等离子体中 CF, CF₂, CH, C₂, H 和 F 等基团相对密度的参考量. 表 2 给出了实验中被测基团的发射光谱的特征谱线^[13,18,19]. 真空室的侧面中心部位是发射光谱的观察窗.

表 1 感应耦合 CF₄/CH₄ 等离子体放电实验的具体参数

实验编号	射频输入功率/W	放电气压/Pa	流量比 $R = [\text{CH}_4]/([\text{CH}_4] + [\text{CF}_4])$
1	200—700	0.8	1/8
2	400	0.8—2.4	1/8
3	400	0.8	0—1

注: 1) 流量比 $R = 1/8$ 时, 气体总流量 (CH₄ + CF₄) 为 40 cm³/min, CH₄ 的流量为 5 cm³/min, Ar 流量为 2 cm³/min.

2) 放电气压 0.8—2.4 Pa 是通过调节总气体流量来改变的, 因此这时的流量比 $R = 1/8$ 分别表示为 5/40, 10/80, 15/120, 20/160, 25/200. Ar 流量为 2 cm³/min.

3) 流量比 R 在范围 0—1 之间分别表示为 0/40, 1/40, 2/40, 3/40, 4/40, 5/40, 6/40, 8/40, 10/40, 15/40, 20/40, 25/40, 30/40, 35/40, 40/40. Ar 流量为 2 cm³/min.

表 2 相关基团的发射光谱的特征谱线

基团	波长/nm	跃迁体系
CF	202.4	$B^2\Delta - X^2\Pi$
CF ₂	251.9	$A^1B_1 - X^1A_1$
CH	431.4	$A^2\Delta - X^2\Pi$
C ₂	516.5	$a^3\Pi_u - d^3\Pi_g(0,0)$
H α	656.3	$2p^2P^o_{3/2} - 3d^2D_{3/2}$
F	703.5	$3s^2P_{3/2} - 3pP^o_{3/2}$
Ar	750.3	$4s[1/2] - 4p[1/2]$

利用发射光谱采集数据的过程中, 为了消除由于等离子体的不稳定引起的对数据采集的影响, 每个实验条件下的光谱图重复采集 40 次, 然后通过得到的数据取平均, 并依据 (1) 式得到被测基团的相对密度. 为了更直观地观察基团密度随放电参量的变化情况, 我们对每组实验中的基团相对密度进行了归一化处理. 由于器壁条件对空间等离子体基团的产生有一定程度的影响, 每次实验前器壁都用 O₂ 放电等离子体进行清洗, 保证实验数据的重复性.

3. 实验结果与讨论

射频输入功率 P_{in} 是决定等离子体性质的一个重要参量. 它由射频的入射功率减去反射功率得到, 但 P_{in} 并不代表在等离子体中实际消耗的功率 P_d , P_d 大约是 P_{in} 的 10%—90%^[20], 这依赖于射频功率和等离子体的耦合条件. 鉴于 P_d 的复杂性, 本文仍然使用射频输入功率为 P_{in} . 图 1 是在射频输入功率为 400 W、放电气压为 0.8 Pa、流量比为 1/8 条件下的感应耦合 CH₄/CF₄ 等离子体的典型发射光谱图. 正如所预见的, 在光谱图中存在大量的由 CF₄ 和 CH₄ 分解产生的基团 (CF, CF₂, CH, H 和 F) 以及 Ar 原子的谱线, 但是在谱图中还出现了 C₂ 基团的谱线信息, 这正是以前关注不够需要着重进一步讨论的问题. 图 2 给出了各种基团 (CF, CF₂, CH, C₂, H 和 F) 的相对密度随入射功率的变化关系. 通常, 空间基团的产生主要有下面三个途径^[6,21,22]: (I) 源气体或前驱基团在能量粒子作用下的直接分解; (II) 源气体分解产生的基团在空间相互作用的产物; (III) 空间基团和器壁表面相互作用产生的挥发性产物. 本实验中, 由于源气体是单碳分子, 因此途径 I 不是 C₂ 产生的途径, 即 C₂ 基团只能由途径 II 或途径

III 产生. 图 2 表明了 C_2 基团以及其他基团的相对密度随着射频输入功率的上升而增加, 这意味着功率的提高增强了等离子体空间基团的气相反应或基团与器壁表面的反应, 这是 C_2 及其他基团相对密度上升的可能原因.

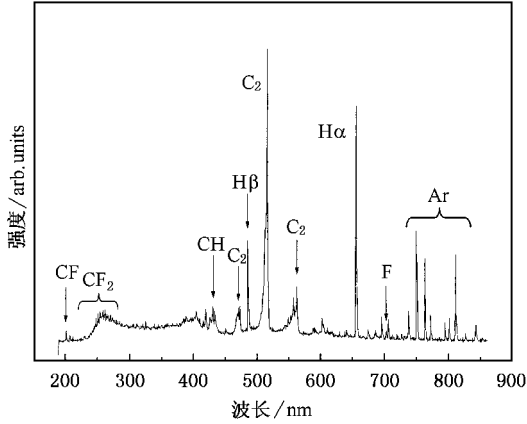


图 1 射频输入功率为 400 W、放电气压为 0.8 Pa、流量比为 1/8 条件下的感应耦合 CF_4/CH_4 等离子体的发射光谱图

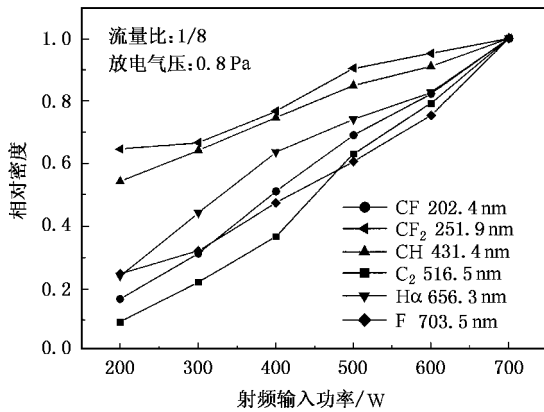


图 2 射频输入功率对等离子体中 CF 、 CF_2 、 CH 、 C_2 、 H 和 F 基团相对密度的影响

为了进一步了解等离子体空间基团的气相反应或基团与器壁表面相互作用对 C_2 基团产生的影响, 我们改变气压观测了发射光谱. 图 3 示出了 Ar (750.3 nm) 的谱线强度随放电气压的变化关系. 这里我们需要叙述一下等离子体活性 K 的概念. 文献 [23] 的作者详细地对 K 进行了阐述. 简单而言, 在低温等离子体中电子碰撞引起的反应占据主要的地位, 因此可以用参量 $K = \bar{\rho} \times \bar{E}$ ($\bar{\rho}$ 、 \bar{E} 分别为平均电子密度和平均电子温度) 来表示等离子体活性, 它避免了单一用电子温度或电子密度来表示等离子体

状态的变化. 根据等离子体中薄膜生长的活化模型^[24], 即具有一定能量的电子对薄膜表面的轰击可以提高薄膜生长位的活性, 从而促进薄膜的生长. Durrent 等^[16]用 K 成功地解释了在混合气体 SF_6/C_6H_6 中 SF_6 含量的增加引起薄膜生长速度的变化情况. 在我们研究 Ar 的放电中, Ar 的激发反应率与电子的密度及温度有关, 即决定于等离子体活性. 图 3 显示随着气压的上升, Ar (705.3 nm) 谱线的强度下降. 这表明等离子体活性 K 随着等离子体放电气压的上升而下降, 意味着在气压升高时, 器壁表层薄膜受到电子轰击而活化的程度也相应降低, 空间基团与它的相互作用也减弱. 如果 C_2 基团主要是在器壁表层处产生, 那么在这个过程中产生的 C_2 基团的相对密度应该随着气压的升高而单调下降, 但是 C_2 基团随着气压升高呈现倒“U”型的变化, 这表明器壁表层处不是产生 C_2 基团的主要原因. 由此可以认为空间基团的气相反应即途径 II, 才是 C_2 基团产生的根本原因.

从图 3 可以看出, 不同基团随气压变化的曲线并不完全一致. 但在众多基团中, C_2 和 CF 基团随射频输入功率的变化比较相近, 这预示着等离子体中的 CF 基团与 C_2 基团的产生有着一定的内在联系.

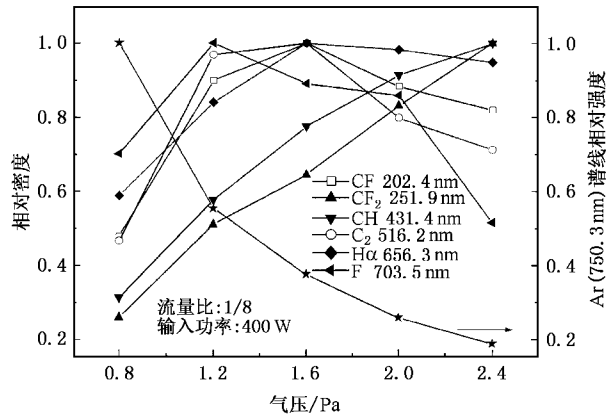


图 3 气压对等离子体活性 K 以及 CF 、 CF_2 、 CH 、 C_2 、 H 和 F 基团相对密度的影响

为了进一步揭示等离子体中 C_2 基团的来源, 我们用改变流量比的方法研究了这一问题. 图 4 是在射频输入功率为 400 W、放电气压为 0.8 Pa、流量比 R 分别为 0/8 和 8/8 时的光谱图. 与图 1 比较可以发现, 随着 R 的改变等离子体中基团的发射谱线强度有着明显的变化, 它对应着等离子体中的基团密度也发生了显著的变化. 图 5 给出了 C_2 、 CF 、 CF_2 ,

CH、H和F基团的相对密度随流量比 R 的变化情况。很明显， C_2 基团的变化规律不同于H和F基团。而当 R 小于 7.5% 时， C_2 基团的变化与CH较相似，当 R 大于 7.5% 时，它与CF的变化相一致。显然 C_2 的变化与CH和CF基团有着某种内在的关联。

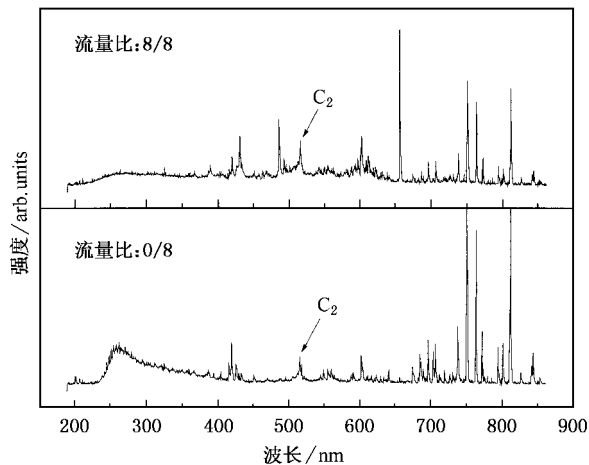


图4 射频输入功率为 400 W、气压为 0.8 Pa、流量比 R 分别为 0/8 和 8/8 的光谱图

在上述实验结果分析的基础上通过进一步剖析可以总结出以下几点。

1) CF_4 或 CH_4 等离子体中存在着 C_2 基团的发射谱线，这表明 C_2 基团可以在碳氟或碳氢基团之间的作用下产生。

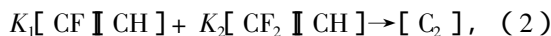
2) 在射频输入功率增加的情况下， C_2 基团的相

对密度比CF或CH基团有更高的增长率，这意味着 C_2 并不仅仅由CF和CH基团两者之间的相互作用产生。

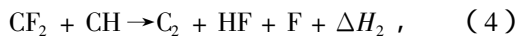
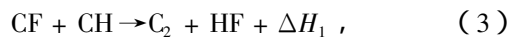
3) 使用 CF_4/CH_4 混合气体，在 $R = 1/8$ 时 C_2 基团的发射谱线强度明显增强又说明了碳氟和碳氢基团间的作用比仅为碳氟或碳氢基团之间的作用有更高的形成 C_2 基团的概率。在 CF_4/CH_4 等离子体中，CF和 CF_2 两个基团与CH基团之间的反应是产生 C_2 基团可能的原因。

我们进一步分析了CF和 CF_2 与CH之间发生反应的速率。

在化学反应中， $A + B \rightarrow C$ 的进行速度与反应物的密度 $[A][B]$ 之积成正比。由此，生成 C_2 基团的过程可以用下述公式进行模拟：



式中系数 K_1 和 K_2 表示速率常数，它可以利用非负最小二乘解的方法得到。这里， K_1 和 K_2 分别是 1.7918 和 0，这说明了CF和CH基团之间的作用是产生 C_2 基团的主要反应过程。利用键能估算得到的气态反应方程为



式中的焓变 ΔH_1 和 ΔH_2 分别为 $-352.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $41.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这进一步表明了 C_2 的形成主要以 (3) 式的过程进行。

图5中也示出了 C_2 基团相对密度随流量比变

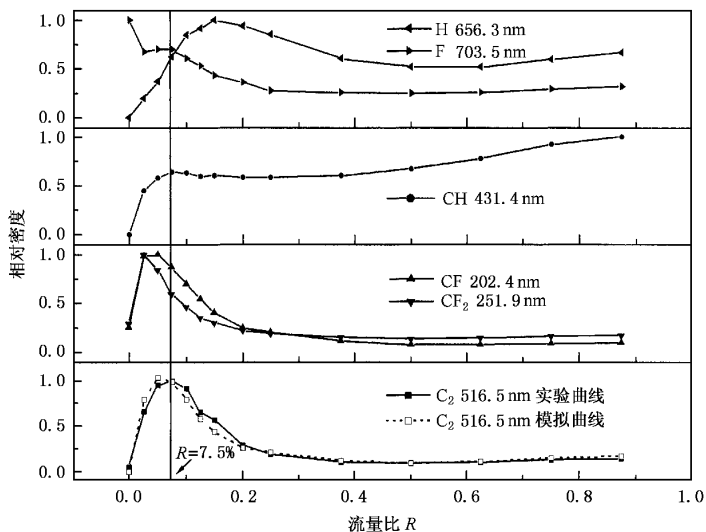


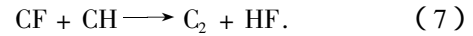
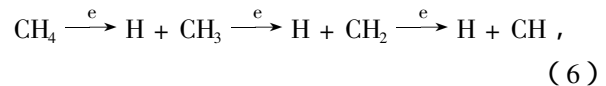
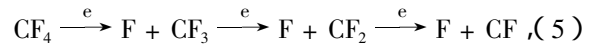
图5 在射频输入功率为 400 W、放电气压为 0.8 Pa 时，CF、 CF_2 、CH、 C_2 、H和F基团相对密度随流量比 R 的变化关系

化的模拟曲线,可以看出它与实验曲线相符较好.当然,这是个简化的模拟过程,它只考虑了发射光谱中可以观察到的含碳基团(CF,CF₂和CH基团).由于CF₄(CH₄)等离子体中的C₂相对密度接近于零(图5),因此(2)式没有考虑碳氟或碳氢基团自身之间的作用.另外(2)式忽略了等离子体中荷电离子之间的库仑碰撞以及通过各种途径产生的多碳基团的分解对产生C₂基团的影响.这些是模拟曲线与实验曲线存在一定偏差的原因.

依据Lindemann等提出的单分子反应的碰撞理论^[25],我们可以建立基团碰撞的活化反应模型:在等离子体中,基团反应是经过基团之间的碰撞而达到活化状态.获得足够能量的活化基团并不会立即分解,基团内部的能量会在组成基团的各个键结构之间转换,当集中到某个键上的能量达到一定值后则发生键的断裂反应.在CF基团中含有一个C—F键,而在CF₂基团中含有两个C—F键.我们认为,在CF₄/CH₄等离子体中是CF基团和CH基团通过相互碰撞获得足够的能量使得C—F和C—H键断裂,然后反应生成了C₂基团;而CF₂基团和CH基团之间的相互碰撞的能量不足以使得CF₂中的两个C—F键同时断裂,因而C₂基团不是由它们之间相互碰撞产生的.

由此,我们推测了在感应耦合CF₄/CH₄等离子体中C₂基团的主要形成过程.在等离子体中,CF或CH由CF₄或CH₄在电子的碰撞下逐步失去一个F或H原子或同时失去两个或两个以上的F或H原子形成.最后CH和CF之间的反应生成C₂,可以用下

述反应方程式表示:



值得指出的是(5)和(6)式并不是产生CF和CH基团的唯一途径,比如它们可以由相应离子的中性化产生,CF₂和H基团的相互作用也能生成CF基团^[26].

4. 结 论

在感应耦合CF₄/CH₄等离子体中,利用AOES,测量了等离子体中基团的成分,着重研究了C₂基团的变化行为.研究表明等离子体中C₂基团的相对密度随着功率的上升而上升,随着气压的增加呈现倒“U”型的变化.当流量比R小于7.5%时,C₂基团的相对密度随着R的增加迅速上升;当流量比R大于7.5%时,C₂基团的相对密度随着R的增加迅速下降,然后趋于稳定.提出了基团碰撞的活化反应模型:认为在等离子体中,基团反应是经过基团之间的碰撞而达到活化状态,获得足够能量的活化基团会经历一个基团内部能量的传递过程,当集中到某个键上的能量达到键断裂所需要的阈值时反应则发生.在CF₄/CH₄等离子体中,主要是CF和CH基团通过相互碰撞获得足够的能量使得C—F和C—H键断裂,然后反应生成C₂基团.

[1] Takizawa K, Sasaki K, Kadota K 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6201
 [2] Gaboriau F, Garty G, Peignon M C *et al* 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1514
 [3] Jacobsohn L G, Franceschini D F, Maia da Costa M E H *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2230
 [4] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H *et al* 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 191
 [5] Huang S, Xin Y, Ning Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2635 (in Chinese)[黄松、辛煜、宁兆元等 2002 物理学报 **51** 2635]
 [6] Zhang D, Kushner M J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2661
 [7] Tserapi A, Schwarzenbath W, Derouard J *et al* 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 3120
 [8] Sasaki K, Kawai Y, Suzuki C *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5938

[9] Conner W T, Sawin H H 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 557
 [10] Coburn J W, Chen M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 3134
 [11] Durrent S F, Landers R, Kleiman G G *et al* 1996 *Thin Solid Films* **281** 294
 [12] Samukawa S, Furuoya S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2044
 [13] Xin Y, Ning Z Y, Ye C *et al* 2003 *Surf. Coat. Technol.* **173** 172
 [14] Zhou D, Mccauley T G, Qin L C *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 540
 [15] Gruen D M, Zuiker C D, Krauss A R *et al* 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 1628
 [16] Durrent S F, Mota R P, Bica de Moraes M A 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 448
 [17] Durrent S F, Bica de Moraes M A 1996 *Thin Solid Films* **277** 115

- [18] Kiss L D B , Nicolai J P , Conner W T *et al* 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 3186
- [19] d 'Agostino R , Cramarossa F , Illuzzi F 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 2754
- [20] Godyak V A , Piejak R B , Alexandrovich B M 2002 *Plasma Source Sci. Technol.* **11** 525
- [21] Sasaki K , Takizawa K , Takada N *et al* 2000 *Thin Solid Films* **374** 249
- [22] Tsai C P , Mcfadden D L 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 2471
- [23] Durrent S F , Mota R P , Bica de Moraes M A 1992 *Thin Solid Films* **220** 295
- [24] d 'Agostino R , Cramarossa F , Colaprico V *et al* 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1284
- [25] Fu X C , Shen W X , Yao T Y 1998 *Physical Chemistry* (Beijing : Higher Education Press) p812 (in Chinese) [傅献彩、沈文霞、姚天扬 1998 物理化学 (北京 : 高等教育出版社) 第 812 页]
- [26] Francisco J S 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 1499

Studies on C₂ radical by optical emission spectroscopy in an inductively-coupled CF₄/CH₄ plasma *

Huang Song Xin Yu Ning Zhao-Yuan

(School of Physical Science and Technology , Jiangsu Provincial Key Laboratory of Thin Films , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

(Received 11 May 2004 ; revised manuscript received 2 December 2004)

Abstract

In this paper , actinometric optical emission spectroscopy (AOES) is used to investigate the discharge of CF₄ and CH₄ mixtures. Relative concentrations of radicals in an inductively-coupled plasma are determined as functions of rf input power , pressure and the gas flow ratio R ($R = [\text{CH}_4] / [\text{CH}_4] + [\text{CF}_4]$). It is found that CF , CF₂ , CH , H and F radicals exist in the CF₄/CH₄ plasma as well as C₂ radical. The relative concentration of C₂ increases with increasing power , and shows a reverse “ U ” shape tendency with increasing pressure. As R increases , the variation of the relative concentration of C₂ is not monotonical. It reaches a maximum value when $R = 7.5\%$, then decreases followed by almost no change with the further increase of R . Based on these results , it is concluded that gas-phase reaction from the reaction of CF and CH ($\text{CF} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2 + \text{HF}$) contributes to the production of C₂ radical. At the same time , activation reaction model of radical collision is suggested. Result of simulation agrees well with that of experiment.

Keywords : optical emission spectroscopy , inductively-coupled plasma , C₂ radical

PACC : 5270 , 5275

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10175048 , 10305008).