

MASTER

In situ ellipsometrie bij plasma-etsen spectroscopische infraroodellipsometrie

Creyghton, Y.L.M.

Award date:
1989

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Technische Universiteit Eindhoven
Afdeling der Technische Natuurkunde
Vakgroep Deeltjesfysica
Onderwerpgroep Atoom- en Plasmafysica

In-situ ellipsometrie bij plasma-etsen en
spectroscopische infraroodellipsometrie

Yves Creyghton

VDF-NT/89-03

februari 1989

Verslag van het afstudeerwerk

Afstudeerhoogleraar: Prof. dr. ir. D.C. Schram

Afstudeerbegeleider: Dr. ir. G.M.W. Kroesen

Graag wil ik iedereen bedanken die mij behulpzaam is geweest bij dit afstudeerwerk. Een bijzonder woord van dank gaat hierbij uit naar Gerrit Kroesen voor zijn uitstekende begeleiding en naar Sten de Wit voor de bijzonder prettige samenwerking.

De volgende personen (in alfabetische volgorde) wil ik nog met name bedanken: Isabelle Benoteau, John Bleize, Marco Haverlag, Machiel Prins, Ries v.d. Sande, Daan Schram en Arno Wilbers.

SAMENVATTING

In deze afstudeerperiode is een roterende analysator ellipsometer gebouwd. Met deze ellipsometer zijn in-situ laagdiktemetingen tijdens plasma- etsexperimenten uitgevoerd. In afwezigheid van een plasma werd tijdens bestraling van het oppervlak van een SiO₂/Si-sample met het licht van een cascadeboog de depositie van een olieachtig polymeer geconstateerd.

Eveneens is een spectroscopische infraroodellipsometer gebouwd met een cascadeboog als lichtbron. Dit instrument combineert een hoge gevoeligheid voor dunne lagen met de mogelijkheid voor chemische analyse.

Bij metingen aan een polymeerlaag op goud is een interferentiepatroon herkenbaar in de spectra van de ellipsometrische hoeken psi en delta. Door vergelijking van dit interferentiepatroon met simulaties kan de dikte en de brekingsindex van de polymeerlaag berekend worden. Absorptiespectra in verschillende golflengtegebieden (rond 3.3 μ en rond 7 μ) geven eenduidige informatie over de chemische structuur van de onderzochte laag.

INHOUD

<u>Samenvatting</u>		1
<u>Inhoud</u>		2
<u>Inleiding</u>		3
<u>Hoofdstuk 1</u>	<u>Ellipsometrie</u>	
1.1	Het principe van ellipsometrie	7
1.2	Ellipsometers met een roterende polarisator	10
1.3	Model van een substraat met meerdere lagen	15
<u>Hoofdstuk 2</u>	<u>Fotongestimuleerd plasma-etsen</u>	
2.1	Doelstelling	21
2.2	Principes van fotongestimuleerd etsen	24
2.3	Berekening van temperatuurstijging	30
<u>Hoofdstuk 3</u>	<u>Spectroscopische infraroodellipsometrie</u>	
3.1	Absorptie van infraroodstraling	36
3.2	Moleculaire absorptie	39
3.3	Groepsfrequenties	44
3.4	Het spectrum van een dunne laag	48
<u>Hoofdstuk 4</u>	<u>Technische realisatie</u>	
4.1	De cascadeboog	51
4.2	De roterende analysator ellipsometer en de etsreactor	53
4.3	De spectroscopische infraroodellipsometer	55
<u>Hoofdstuk 5</u>	<u>Resultaten en discussie</u>	
5.1	Depositie van een laag onder invloed van UV-straling	66
5.2	Metingen met de infraroodellipsometer	72
<u>Conclusies</u>		
<u>Appendices</u>	A De correctie van de Fouriercoëfficiënten	87
	B Het interpretatieprogramma: ELRED	88
	C Schakelingen voor de RAE	89
	D Schakelingen voor de IR-ellipsometer	90
<u>Literatuur</u>		

INLEIDING

Ellipsometrie

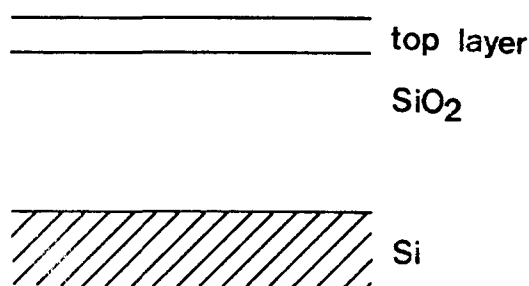
Bij ellipsometrie wordt de polarisatieverandering van een gepolariseerde lichtbundel bij reflectie aan een medium gemeten. Hiermee kan de complexe brekingsindex van dit medium berekend worden. In vergelijking met andere fysische oppervlaktetechnieken heeft ellipsometrie als voordeel dat in-situ metingen tijdens een ets- of depositieproces kunnen worden uitgevoerd. Door middel van een model voor meervoudige reflectie in een transparante laag kan uit de in-situ metingen met een zichtbaar-licht-ellipsometer de ets- of depositiesnelheid van een laag berekend worden. Uit het principe van ellipsometrie (paragraaf 1.1) blijkt dat veranderingen in de absolute amplitude en de absolute fase van de elliptisch gepolariseerde lichtbundel de metingen niet beïnvloeden. Als gevolg hiervan is de diagnostiek zeer gevoelig: laagdikteveranderingen van de orde van een monolaag kunnen gemeten worden.

In-situ ellipsometrie

In-situ ellipsometrie heeft de laatste jaren in meerdere laboratoria bewezen een waardevolle oppervlaktediagnostiek te zijn. In de meeste gevallen wordt de standaard polarisator-sample-analysator (PSA) configuratie gebruikt. Dit type ellipsometer wordt uitgebreid beschreven door Aspnes en Studna (ASP 75). Omdat bij tijdafhankelijke ellipsometrie een snelle data-acquisitie van belang is wordt vaak Fast Fourier Transformatie toegepast. In de onderwerpgroep Atoom- en Plasmafysica wordt een snel alternatief voor de Fouriertransformatie gebruikt: de bloktransformatie (ZEE 85).

Aan het begin van de afstudeerperiode is een roterende analysator ellipsometer, met een HeNe-laser als lichtbron, gebouwd. Aan de signaal-ruisverhouding van het gedetecteerde signaal werd speciale aandacht besteed. Deze ellipsometer is toegepast bij in-situ metingen tijdens plasma-etsen van een SiO₂-laag van 1 micron dik op een Si-substraat. In principe kunnen uit een ellipsometrische meting twee onafhankelijke parameters van het oppervlak berekend worden.

Normaliter zijn dit het reële en imaginaire deel van de brekingsindex. Bij tijdafhankelijke metingen is als extra informatie de vorm van de ψ, Δ -curve als functie van de tijd (en dus bij constante ets- of depositiesnelheid als functie van de laagdikte) beschikbaar. Door middel van numerieke simulaties gebaseerd op een model van meerdere lagen (behandeld in paragraaf 1.3 van dit verslag) en door middel van parameteraanpassing (eventueel met de kleinste kwadraten methode) kunnen meerdere parameters van het oppervlak bepaald worden. Bij het plasma-etsonderzoek wordt gebruik gemaakt van een model bestaande uit een halfoneindig substraat, een te etsen laag en een door het plasma gemodificeerde oppervlaktelaag, de toplaag genoemd (HAV 89). Het model is weergegeven in de onderstaande figuur.



Model met meerdere lagen gebruikt voor numerieke simulatie van het plasma-etsen van een SiO₂-laag op een Si-substraat

Door het vergelijken van in-situ metingen met simulaties kan het bestaan van een toplaag aangetoond worden. Ook is het mogelijk de complexe brekingsindex van de SiO₂-laag, de reële brekingsindex van de toplaag en de dikte van beide lagen uit de vergelijking van metingen en simulaties te schatten (HAV 89).

Een onderdeel van het afstudeerwerk was de invloed op de etssnelheid te onderzoeken van een op het SiO₂-oppervlak gerichte intense lichtbundel. Als lichtbron werd van een cascadeboog gebruik gemaakt en de invloed van de extra toevoer van energie aan het oppervlak werd bestudeerd door middel van in-situ metingen met de gebouwde ellipsometer.

Spectroscopische infraroodellipsometrie

Met infraroodstraling kunnen de vibratieovergangen van moleculen worden aangeslagen. De resulterende absorptie van infraroodstraling is waarneembaar in het met een spectroscopische infraroodellipsometer (IR-ellipsometer) gemeten spectrum.

De absorptie treedt op bij frequenties die karakteristiek zijn voor moleculen of groepen atomen die deel uitmaken van moleculen of een rooster.

De infraroodellipsometer heeft in het plasma-ets- en plasmadepositie-onderzoek twee mogelijke toepassingen:

a. De eerste toepassing is de studie van de oppervlaktestructuur van met plasmadepositie vervaardigde lagen of van met plasma-etsen gemodificeerde lagen.

b. De tweede toepassing is de studie van de tijdens het plasma-etsen of tijdens de plasmadepositie optredende oppervlakteprocessen. Deze laatste toepassing combineert dus de mogelijkheid van in-situ metingen en de mogelijkheid van chemische analyse die spectroscopische infrarood ellipsometrie in principe beide bezit.

De emissie van de bij IR-ellipsometrie gebruikte stralingsbron is cruciaal. Vaak wordt een Nernst-staaf of een glowbar gebruikt, bijvoorbeeld door M. Dignam (DIG 71) respectievelijk R. Benferhat (BEN 87). Hoewel de bij ellipsometrie gemeten data niet direct afhankelijk zijn van de absolute intensiteit van de stralingsbron is uiteraard voldoende intensiteit nodig om een met de gebruikte detector meetbaar signaal te verkrijgen. Bij de conventionele Nernst-staaf of glowbar zijn de toepassingen sterk door de maximaal haalbare signaal-ruis-verhouding gelimiteerd. Bij de tot nu toe gebruikte ellipsometers kon daarom alleen de verandering in de reflectie aan een substraat als gevolg van aan het oppervlak geadsorbeerde moleculen worden gemeten. Absolute psi- en deltawaarden van een geadsorbeerde laag konden nog niet gemeten worden. (DIG 71).

Gedurende deze afstudeerperiode is een bijdrage geleverd aan de bouw van een IR-ellipsometer waarbij als stralingsbron een cascadeboog wordt gebruikt. Met deze wandgestabiliseerde boog kunnen ook in het IR-gebied relatief hoge intensiteiten bereikt worden. In vergelijking met de genoemde conventionele bronnen is de emissie, afhankelijk van de golflengte, een factor 20 tot 200 groter.

Wat betreft de eerst genoemde toepassing van de IR-ellipsometer (a) is gedurende de afstudeerperiode aangetoond dat de gevoeligheid van de gebouwde IR-ellipsometer ruim voldoende is voor de structuuranalyse van met plasmadepositie vervaardigde gehydrogeneerde amorfe koolstof (a-C:H) lagen met een dikte van ca. 1 micron.

Van de tweede toepassing van de IR-ellipsometer (b) is de mogelijkheid nog niet aangetoond.

Indeling van dit verslag

Dit verslag begint met een beschrijving van het principe van de gebouwde ellipsometers (hoofdstuk 1). Ook wordt het lagenmodel gegeven, dat gebruikt wordt voor simulaties van ellipsometrie aan media met lagen.

Vervolgens wordt in hoofdstuk 2 aandacht besteed aan de principes die ten grondslag kunnen liggen aan fotongestimuleerd etsen. Omdat dit een onderzoek is waarmee in de onderwerpgroep Atoom- en Plasmafysica nog weinig ervaring is opgedaan heeft dit hoofdstuk hoofdzakelijk het karakter van een literatuuronderzoek. In de laatste paragraaf wordt een eenvoudige berekening van door lichtabsorptie veroorzaakte substraatverwarming uitgevoerd.

In hoofdstuk 3 wordt een model voor moleculaire absorptie in een laag uitgewerkt. Dit model wordt in de laatste paragraaf met het gebruikelijke lagenmodel voor ellipsometrie gecombineerd. Door deze combinatie is het mogelijk simulaties uit te voeren van het met IR-ellipsometrie gemeten spectrum van een substraat waarop een laag aanwezig is.

De technische realisatie van de experimenten wordt beschreven in hoofdstuk 4. Bij de technische beschrijving van de IR-ellipsometer wordt ingegaan op de optiek en de data-acquisitie.

Het laatste hoofdstuk presenteert de bereikte resultaten. Als test van de ellipsometer en van de voor de interpretatie geschreven programmatuur zijn metingen aan a-C:H lagen op goud met succes uitgevoerd.

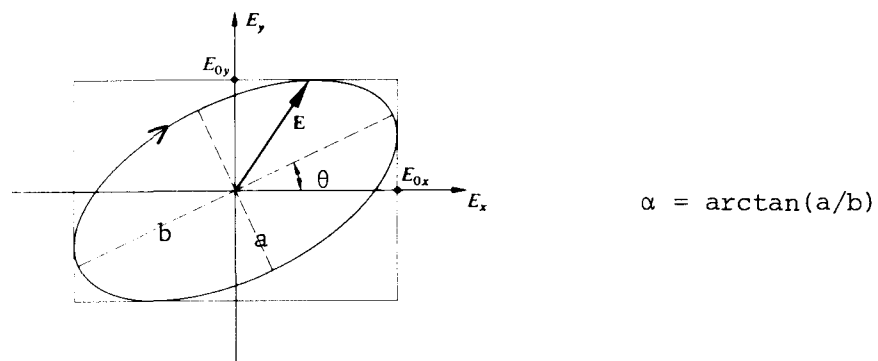
HOOFDSTUK 1 ELLIPSOMETRIE

1.1 Het principe van ellipsometrie

Bij ellipsometrie wordt de polarisatietoestand van een volledig gepolariseerde lichtbundel gemeten. We beginnen daarom met een korte beschrijving van volledig gepolariseerd licht. In eerste instantie gaan we uit van een strikt monochromatische golf die zich voortplant in de z-richting met frequentie Ω . Het elektrisch veld van deze golf kan worden voorgesteld door de vector:

$$E_{xy}(z, t) = E_{ox} e^{i(\Omega t - kz + \delta_x)} + E_{oy} e^{i(\Omega t - kz + \delta_y)} \quad 1.1$$

Hierbij is k het golfgetal. Er is sprake van een elliptisch gepolariseerde golf als zowel de amplitudeverhouding E_{oy}/E_{ox} als het faseverschil $\delta_x - \delta_y$ onafhankelijk zijn van z en t . Een elliptisch gepolariseerde golf kan beschreven worden met de ellipticiteitshoek α , de azimuth-hoek θ en de omloopszin (zie onderstaande figuur).

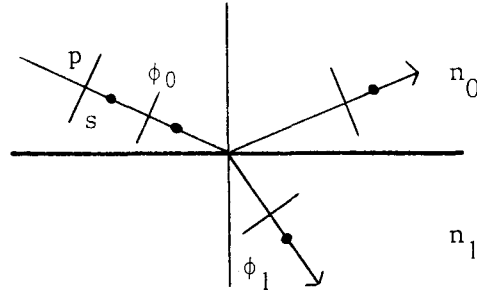


Figuur 1.1: Voorstelling van elliptisch gepolariseerd licht

De figuur toont de baan van de E_{xy} -vector zoals die met de frequentie van het licht doorlopen wordt. Het verband tussen E_{xy} en de hoeken α en θ is:

$$\frac{E_{oy}}{E_{ox}} e^{i(\delta_y - \delta_x)} = \frac{\tan \theta - i \tan \alpha}{1 - i \tan \theta \tan \alpha}$$

Het principe van ellipsometrie bestaat uit het meten van de polarisatieverandering die gepolariseerd licht ondergaat bij reflectie aan of transmissie door het grensvlak tussen twee media met verschillende brekingsindices (zie onderstaande figuur).



Figuur 1.2: Reflectie aan en transmissie door een grensvlak

De polarisatietoestand van het invallende licht kan uitgedrukt worden in een p-component in het vlak van inval (p van parallel) en een s-component loodrecht hierop (s van senkrecht). De reflectiecoëfficiënten r_p en r_s en de transmissiecoëfficiënten t_p en t_s worden gegeven door de Fresnelvergelijkingen (HEC 74):

$$r_p = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad r_s = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad 1.2$$

$$t_p = \frac{2 n_0 \cos \phi_0}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad t_s = \frac{2 n_0 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad 1.3$$

Bij de meeste typen ellipsometers wordt gebruik gemaakt van het gereflecteerde licht omdat de interesse uitgaat naar oppervlakte-eigenschappen. De bij ellipsometrie gemeten polarisatieverandering van de lichtbundel bij reflectie wordt uitgedrukt in de verhouding:

$$\rho = r_p / r_s \quad 1.4$$

Uit deze definitie volgt dat de bij ellipsometrie gemeten data alleen afhangen van de amplitudeverhouding tussen p- en s-golven en hun onderling faseverschil. Invullen van de Fresnelvergelijkingen voor reflectie (1.2) in vgl. 1.4 en oplossen naar n_1 geeft:

$$\frac{n_1}{n_0} = \sin \phi_0 \sqrt{\left\{ 1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right\}} \quad 1.5$$

In het geval van een absorberend medium is de brekingsindex n_1 een complex getal. Ook de Fresnelvergelijkingen voor reflectie (1.2) zijn dan complex:

$$\begin{aligned} r_p &= \hat{r}_p \exp(i \delta_p) = \sqrt{R_p} \exp(i \delta_p) \\ r_s &= \hat{r}_s \exp(i \delta_s) = \sqrt{R_s} \exp(i \delta_s) \end{aligned} \quad 1.6$$

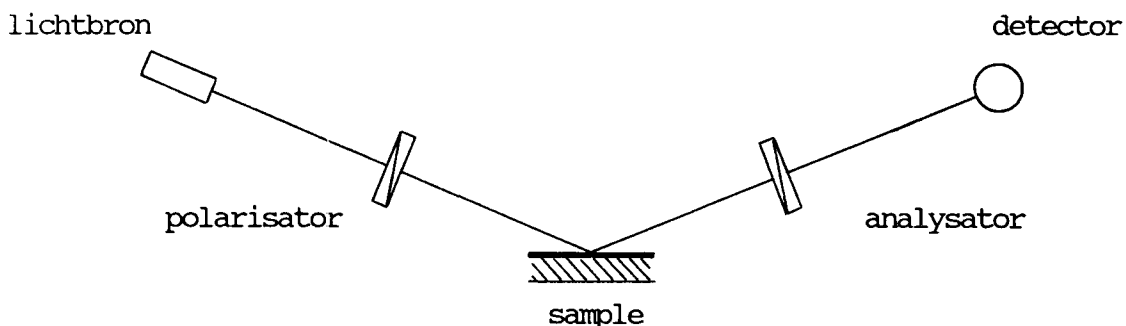
waarbij R_p en R_s de intensiteits-reflectiecoëfficiënten zijn voor p- en s-golven:

$$R_p = r_p r_p^* \quad R_s = r_s r_s^* \quad 1.7$$

Hieruit volgt dat ook de verhouding van r_p tot r_s in het algemeen complex is:

$$\rho = \hat{\rho} \exp(i \delta) \quad 1.8$$

De basisopstelling voor een ellipsometer is weergegeven in figuur 1.3. Medium 1 is vervangen door een sample met onbekende brekingsindex n_1 . Medium 0 is lucht ($n_0 = 1$) of een gas waarvan de brekingsindex bekend is. Er bevinden zich twee polarisators in de lichtbundel: één tussen lichtbron en sample (de polarisator) en één tussen sample en lichtgevoelige detector (de analysator).



Figuur 1.3: De basisopstelling van een ellipsometer

Voor het meten van de complexe verhouding ρ is het nodig en voldoende om bij drie standen van één der polarisators het detectorsignaal te meten terwijl de andere polarisator onder een vaste hoek ingesteld wordt. Dit meetprincipe blijkt uit de behandeling van de roterende-analysator-ellipsometer in de volgende paragraaf. De complexe verhouding ρ wordt vaak uitgedrukt in de ellipsometrische hoeken ψ en Δ :

$$\rho = \tan(\psi) \exp(i \Delta) \quad 1.9$$

Deze notatie heeft tot voordeel dat bij tijdsafhankelijke metingen de meetresultaten in een vlak met vaste uiterste grenzen zichtbaar gemaakt kunnen worden: $0^\circ < \psi < 90^\circ$ en $0^\circ < \Delta < 360^\circ$. Een essentieel kenmerk van ellipsometrie is dat met één ellipsometrische meting een complex getal ρ gemeten wordt dat bepaald wordt door twee onafhankelijke parameters van de lichtbundel: De amplitudeverhouding van p- en s-golven en hun faseverschil. Hieruit kunnen ook twee onafhankelijke parameters van het oppervlak berekend worden, namelijk n_{re} en n_{im} . Onder aanname van één parameter, bijvoorbeeld n_{im} van een oppervlaktelaag, kan een ander paar oppervlakteparameters bepaald worden, bijvoorbeeld n_{re} en de dikte van de laag.

1.2 Ellipsometers met een roterende analysator of polarisator

Een eenvoudige beschrijving van de elliptisch gepolariseerde lichtbundel in een ellipsometer is mogelijk door het gebruik van Jones-vectoren en Jones-matrices. We gaan uit van een monochromatische elliptisch gepolariseerde vlakke golf met frequentie Ω die zich voortplant in de z-richting:

$$E_{xy}(z,t) = E_{ox} e^{i(\Omega t - kz + \delta_x)} + E_{oy} e^{i(\Omega t - kz + \delta_y)} \quad 1.10$$

De Jones-vector van deze golf is:

$$E_{xy} = \begin{pmatrix} E_{ox} \exp(i\delta_x) \\ E_{oy} \exp(i\delta_y) \end{pmatrix} = E_{ox} \exp(i\delta_x) \begin{pmatrix} 1 \\ X_{xy} \end{pmatrix} \quad 1.11$$

$$\text{met} \quad X_{xy} = E_y / E_x = E_{yo} / E_{xo} \exp(\delta_x - \delta_y)i \quad 1.12$$

Een quasi monochromatische golf kan worden voorgesteld door een monochromatische golf waarvan de amplitude en de fase tijdsafhankelijk zijn. Voor elliptisch gepolariseerd licht geldt $E_{oy}(t)/E_{ox}(t) = \text{constant}$ en $\delta_x(t) - \delta_y(t) = \text{constant}$ zodat in de beschrijving met X_{xy} quasimonochromatisch licht ononderscheidbaar is van strikt monochromatisch licht.

De Jones-vector van een quasi-monochromatische golf is:

$$\begin{aligned}
 E_{xy} &= \frac{1}{2 \Delta \Omega} \int_{\Omega_0 - \Delta \Omega}^{\Omega_0 + \Delta \Omega} E_{ox}(\Omega) \exp(i\delta_x(\Omega)) d\Omega \begin{pmatrix} 1 \\ X_{xy} \end{pmatrix} \\
 &= \tilde{E}_{ox} \exp(i\tilde{\delta}_x) \begin{pmatrix} 1 \\ X_{xy} \end{pmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

waarbij de absolute amplitude \tilde{E}_{ox} en de absolute fase $\tilde{\delta}_x$ over Ω gemiddelde waarden zijn. Bij ellipsometrie zijn, normaal gesproken, deze waarden niet van belang.

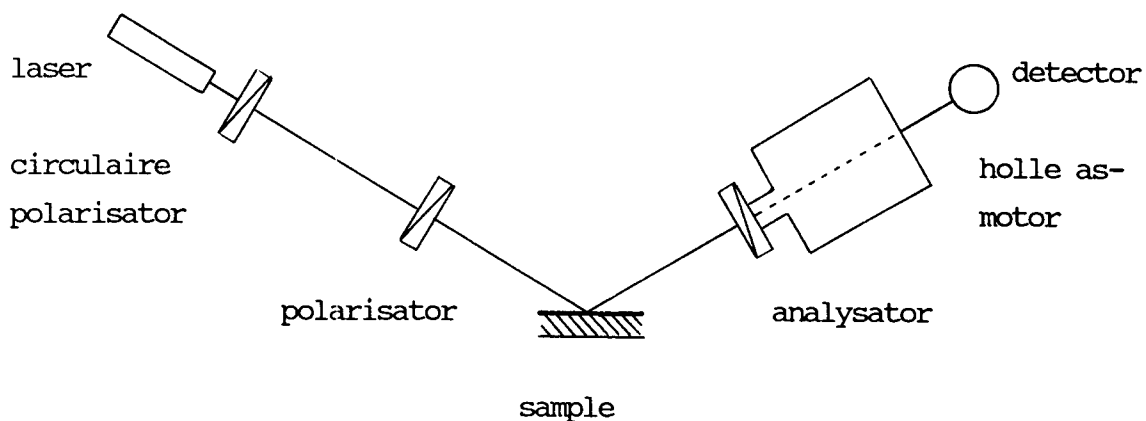
Een gepolariseerde lichtbundel met Jones-vector E_{xy} transformeert bij passage van een optische component volgens:

$$E_{xy}' = T^{xy} E_{xy} \tag{1.14}$$

waarbij T^{xy} de Jones-matrix van de optische component is. We zullen deze rekenwijze toepassen bij de berekening van het signaal van de roterende analysator ellipsometer.

De roterende analysator ellipsometer

Een schematische voorstelling van de Roterende Analysator Ellipsometer (RAE) is gegeven in onderstaande figuur:



Figuur 1.4: Schematische voorstelling van de RAE

Als lichtbron wordt een laser gebruikt die dankzij een circulair polarisatiefilter een circulair gepolariseerde bundel produceert:

$$E_{te} = \frac{1}{2} \sqrt{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad 1.15$$

De Jones-matrices van de optische componenten zijn:

$$\text{Polarisator: } T_{P}^{te} = k_P \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 1.16$$

$$\text{Sample: } T_{S}^{ps} = r_S \begin{pmatrix} \rho & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 1.17$$

$$\text{Analysator: } T_{A}^{t'e'} = k_A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 1.18$$

De volgende coördinatentransformaties zijn nodig:

Van polarisator (te) naar sample (ps):

$$R(-P) = \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} \quad 1.19$$

Van sample (ps) naar analysator (t'e'):

$$R(A) = \begin{pmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{pmatrix} \quad 1.20$$

P en A zijn de hoeken van de polarisator en de analysator ten opzichte van de eigencoördinaten van het vlak van inval. De polarisatietoestand van het licht na de analysator kan met behulp van de Jones-matrices (1.16 t/m 1.20) geschreven worden als:

$$E_{t'e'} = T_{A}^{t'e'} R^{ps}(A) T_{S}^{ps} R^{te}(-P) E_{te} \quad 1.21$$

We gaan ervan uit dat de detector niet gevoelig is voor de polarisatietoestand van het invallende licht. Het gemeten signaal is dan evenredig met:

$$I_d = k_d E_{t'e'} E_{t'e'}^* \quad 1.22$$

waarbij $E_{t'e'}^*$ de complex geconjugeerde is van $E_{t'e'}$.
Uitwerken van vgl. 1.22 met vgl. 1.15 t/m 1.21 geeft:

$$I_d = k_d (k_A r_S k_P)^2 \frac{1}{2} E_0^2 \times \left\{ \begin{aligned} &1 + \rho \rho^* \\ &+ \sin 2A \sin 2P (\rho - \rho^*) \\ &+ \cos 2A \cos 2P (\rho \rho^* + 1) \\ &+ (\cos 2A + \cos 2P) (\rho \rho^* - 1) \end{aligned} \right\} \quad 1.23$$

Doordat de analysator roteert is deze intensiteit gemoduleerd met de frequentie:

$$\Omega = 2 \, dA(t)/dt = \text{constant} \quad 1.24$$

We kunnen het gedetecteerde signaal daarom splitsen in Fouriercomponenten van Ω volgens:

$$I_d = g (1 + a \cos \Omega t + b \sin \Omega t) \quad 1.25$$

Hieruit volgt voor a , b en g :

$$a = \frac{\cos 2P - \cos 2\psi}{1 - \cos 2P \cos 2\psi} \quad 1.26$$

$$b = \frac{\sin 2P \sin 2\psi \cos \Delta}{1 - \cos 2P \cos 2\psi} \quad 1.27$$

$$g = f R (1 - \cos 2P \cos 2\psi) \quad 1.28$$

met $f = k_d (k_A k_p)^2 \frac{1}{2} E_0^2$, een constante die niet van het gebruikte sample afhangt en $R = r_s^2 + r_p^2$, de intensiteitsreflectiecoëfficiënt van het sample voor ongepolariseerd licht.

Voor $P = 45^\circ$ worden de vgl. 1.26 t/m 1.28 eenvoudiger:

$$a = - \cos 2\psi \quad 1.29$$

$$b = \sin 2\psi \cos \Delta \quad 1.30$$

$$g = f R \quad 1.31$$

Uit a en b zijn de ellipsometrische hoeken ψ en Δ te bepalen en uit g de reflectiecoëfficiënt voor ongepolariseerd licht. Met vgl. 1.30 is geen onderscheid te maken tussen Δ en $360^\circ - \Delta$. Met een $\frac{1}{4}$ lambda-plaatje tussen de polarisator en het sample verandert deze vergelijking in:

$$b = \sin 2\psi \sin \Delta \quad 1.30a$$

Uit een combinatie van metingen met en zonder $\frac{1}{4}$ lambda-plaatje is het mogelijk Δ eenduidig te bepalen.

Het gemeten signaal (1.25) bevat naast de constante g nog een andere constante bijdrage die veroorzaakt wordt door licht dat niet van het sample afkomstig is en door de elektrische offset van de signaalversterker. Als we de polarisator op 0° instellen wordt het gemeten signaal:

$$S = \text{offset}(\text{extra licht}) + \text{offset}(\text{electrisch}) + fR (1 - \cos 2\psi) (\cos 2A + 1) \quad 1.32$$

We kunnen de elektrische offset zo instellen dat ze de offset van het extra licht compenseert door te eisen dat het signaal in het minimum 0 moet zijn. Dit komt overeen met de eis:

$$a^2 + b^2 = 1 \quad 1.33$$

Bij deze stand van de polarisator $P = 0^\circ$ (de uitlijnstand) is het ook mogelijk de fase δ_A van de analysator te bepalen. Deze fase wordt gedefinieerd als het verschil tussen de stand A bij het begin van een meetserie en de stand $A=0$. In appendix A wordt aangetoond dat uit de gemeten Fouriercoëfficiënten a' en b' de werkelijke a en b berekend kunnen worden met de transformatie:

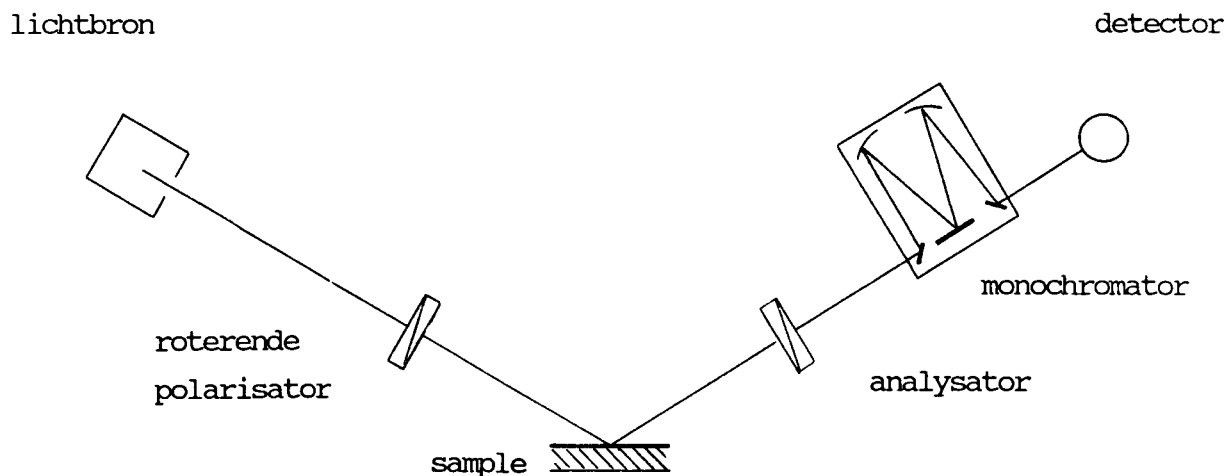
$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_A & -\sin \delta_A \\ \sin \delta_A & \cos \delta_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} \quad 1.34$$

met $\cos \delta_A = a'(P=0^\circ)$ en $\sin \delta_A = b'(P=0^\circ)$

In vgl. 1.23 komen de hoeken P en A symmetrisch voor. Hieruit volgt dat, als de analysator vast gekozen wordt ($A = 45^\circ$) en de polarisator roteert, het gedetecteerde signaal exact dezelfde vorm heeft. Tenslotte merken we op dat in principe drie meetpunten voldoende zijn om het meetsignaal (1.23) vast te leggen. Er zijn namelijk drie meetpunten nodig om de amplitude, de fase en de offset van het signaal, waarop Fouriertransformatie wordt toegepast, te bepalen.

De spectroscopische roterende polarisator ellipsometer

Een schematische voorstelling van de spectroscopische Roterende Polarisator Ellipsometer (RPE) is gegeven in onderstaande figuur:



Figuur 1.5: De spectroscopische roterende polarisator ellipsometer

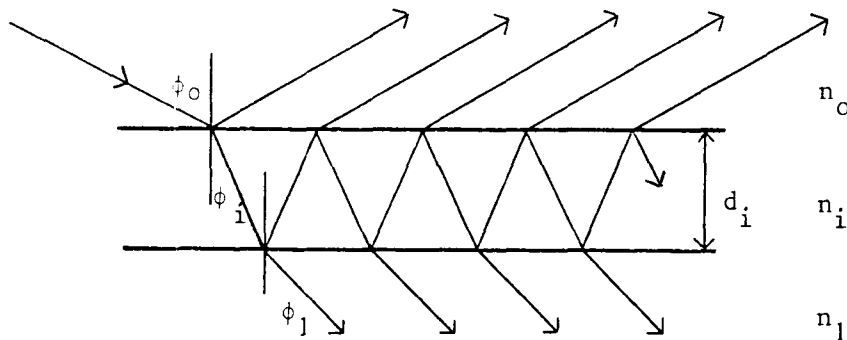
In de lichtbundel tussen analysator en detector is een monochromator opgenomen. Omdat de reflectie aan het rooster in dit apparaat de polarisatietoestand van de lichtbundel kan beïnvloeden wordt nu de RPE-configuratie gebruikt. In deze configuratie wordt van de lichtbron geëist dat de geproduceerde lichtbundel strikt ongepolariseerd of strikt circulair gepolariseerd is. Deze eis vervangt de eis voor de detector van de RAE-configuratie waarin de detector niet gevoelig mag zijn voor de polarisatietoestand van het invallende licht.

1.3 Model van een substraat met meerdere lagen

De brekingsindex n van een sample kan met behulp van reflectie-ellipsometrie bepaald worden (vgl. 1.5) op voorwaarde dat dit sample te beschouwen is als een halfoneindig medium. Voor een halfoneindig medium geldt dat het doorgelaten licht niet alsnog door reflectie tegen de achterzijde van het medium de detector van de ellipsometer bereikt.

In de praktijk worden halfoneindige media gerealiseerd door de achterzijde van het sample ruw te maken zodat de intensiteit van het gereflecteerde licht door diffusie sterk afneemt. Ook kan het medium zo dik gemaakt worden dat het licht volledig in het medium wordt geabsorbeerd.

Beschouw een halfoneindig substraat met brekingsindex n_1 . Op het substraat bevindt zich een dunne laag met brekingsindex n_i , zie figuur 1.6. Als de dunne laag transparant is voor de gebruikte golflengte treedt meervoudige reflectie op.



Figuur 1.6: Meervoudige reflectie in een dunne laag op een halfoneindig substraat

We zullen hier aangeven hoe de bij ellipsometrie gemeten complexe verhouding ρ berekend kan worden uit de brekingsindex en laagdikte van één of meerdere lagen. We definiëren de impedantiefactoren voor een medium met brekingsindex n_i :

$$g_{pi} = \frac{n_i}{\cos \phi_i} = \frac{n_i^2}{\sqrt{(n_i^2 - n_o^2 \sin^2 \phi_o)}} \quad 1.35$$

$$g_{si} = n_i \cos \phi_i = \sqrt{(n_i^2 - n_o^2 \cos^2 \phi_o)} \quad 1.36$$

Substitutie in de Fresnelvgl. voor reflectie 1.2 geeft:

$$r_{p,0x} = \frac{g_{px} - g_{p0}}{g_{px} + g_{p0}} \quad r_{s,0x} = \frac{g_{sx} - g_{s0}}{g_{sx} + g_{s0}} \quad 1.37$$

Het teken van de r_s -coëfficiënt is hier veranderd waardoor de formules voor p- en s-golven identiek worden. Bij de berekening van ρ wordt hiervoor later gecorrigeerd. De fase dikte van een laag met dikte d_i wordt gedefinieerd als:

$$\beta_i = \frac{2 \pi d_i \cos \phi_i}{\lambda_i} = \frac{2 \pi d_i g_{si}}{\lambda_o} \quad 1.38$$

waarbij λ_0 de golflengte in vacuüm is. De nu volgende formules gelden zowel voor p- als s-golven. De indices p en s bij de reflectiecoëfficiënten r, de transmissiecoëfficiënten t en de impedantiefactoren g worden dus weggelaten.

De totale reflectie voor het substraat met een laag i wordt gegeven door de reeksontwikkeling:

$$\begin{aligned}
 r = r_{0i} + t_{0i} t_{i0} r_{i1} * \\
 \{ & \exp(-2j\beta_i) \\
 & + r_{i1} r_{i0} \exp(-4j\beta_i) \\
 & + r_{i1}^2 r_{i0}^2 \exp(-6j\beta_i) \\
 & + \dots \}
 \end{aligned}
 \tag{1.39}$$

Met $r_{0i} = -r_{i0}$ en $t_{0i} t_{i0} = 1 - r_{0i}^2$ wordt vgl. 1.39:

$$r = r_{0i} + \frac{r_{i1} \exp(-2j\beta_i)}{1 + r_{0i} r_{i1} \exp(-2j\beta_i)}
 \tag{1.40}$$

Beschouwen we het substraat en de laag als een nieuw medium met effectieve impedantie g_x , dan moet volgens vgl. 1.37 voor de reflectie ook gelden:

$$r = r_{0x} = \frac{g_x - g_0}{g_x + g_0} = \frac{r_{0i} + u}{1 + r_{0i} u}
 \tag{1.41}$$

met

$$u = r_{i1} \exp(-2j\beta_i) = \frac{g_1 - g_i}{g_1 + g_i} \exp(-2j\beta_i)
 \tag{1.42}$$

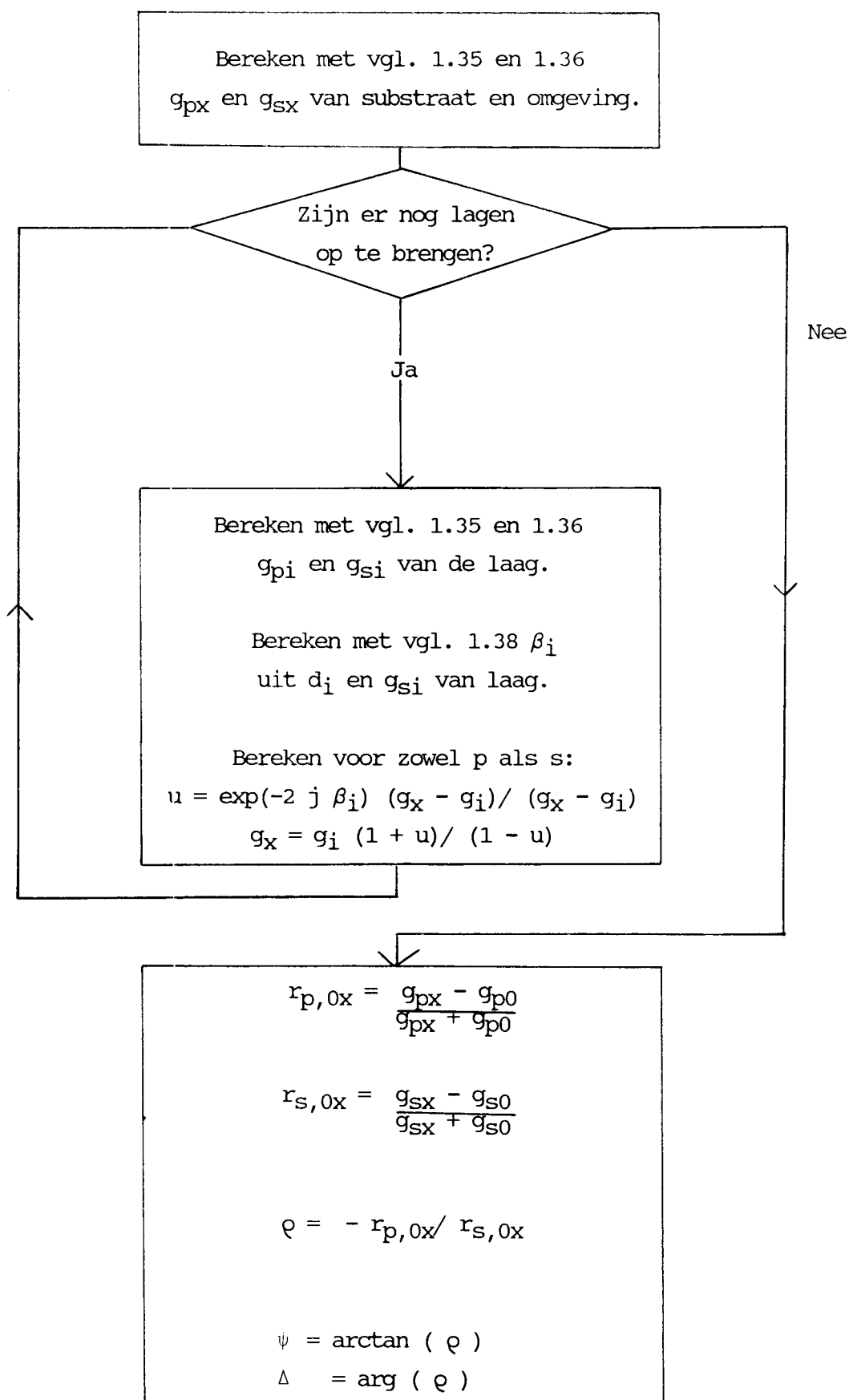
Oplossen naar g_x geeft:

$$g_x = g_i (1 + u) / (1 - u)
 \tag{1.43}$$

Het substraat met de laag gedraagt zich dus als een medium met effectieve impedanties g_{px} en g_{sx} . Hieruit zijn met vgl. 1.37 de Fresnelcoëfficiënten r_{px} en r_{sx} te berekenen. Vanwege de tekenwisseling in vgl. 1.37 wordt vgl. 1.4:

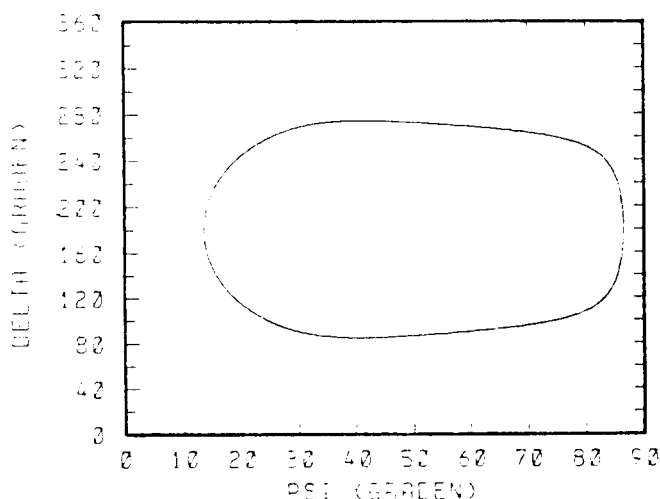
$$\rho = -r_p / r_s
 \tag{1.44}$$

Als op het substraat meerdere lagen aanwezig zijn kan bovenstaande berekening herhaald worden voor elke extra laag, zie figuur 1.7 met het flowdiagram van deze berekening (ZEE 85).



Figuur 1.7: Flowdiagram van de procedure waarmee een substraat met één of meer lagen gesimuleerd kan worden

Met deze procedure kan het ets- of depositieproces van een dunne laag op een halfoneindig substraat gesimuleerd worden. Onderstaande figuur geeft een simulatie van het etsen van een laag siliciumoxide met een dikte van 1 micron op een silicium substraat.



Figuur 1.8: Simulatie van het etsen van een laag SiO_2 van 1μ op een Si-substraat
 $n(\text{Si}) = 3.88 - 0.059j$ $n(\text{SiO}_2) = 1.48$ $\phi_0 = 68^\circ$

De curve wordt in de richting van de pijl doorlopen. De curve gaat in zichzelf over en vormt zo een "ellipsometrisch ei".

De Fouriercoëfficiënten a en b en de ellipsometrische hoeken ψ en δ zijn periodiek als functie van de laagdikte met een periode die volgt uit de interferentievoorwaarde:

$$\Delta d = \frac{d_N}{N} = \frac{\lambda_0}{2 \sqrt{(n^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0)}} \quad 1.45$$

waarbij λ_0 de golflengte in vacuüm, n de reële brekingsindex van de laag en N het aantal perioden is. Met in-situ metingen bij plasma-etsen en -depositie kan, uit een aantal perioden N (van bijvoorbeeld de Fouriercoëfficiënt a) en uit de tijdsduur voor het meten van dit aantal perioden Δt , de ets- of depositiesnelheid bepaald worden volgens:

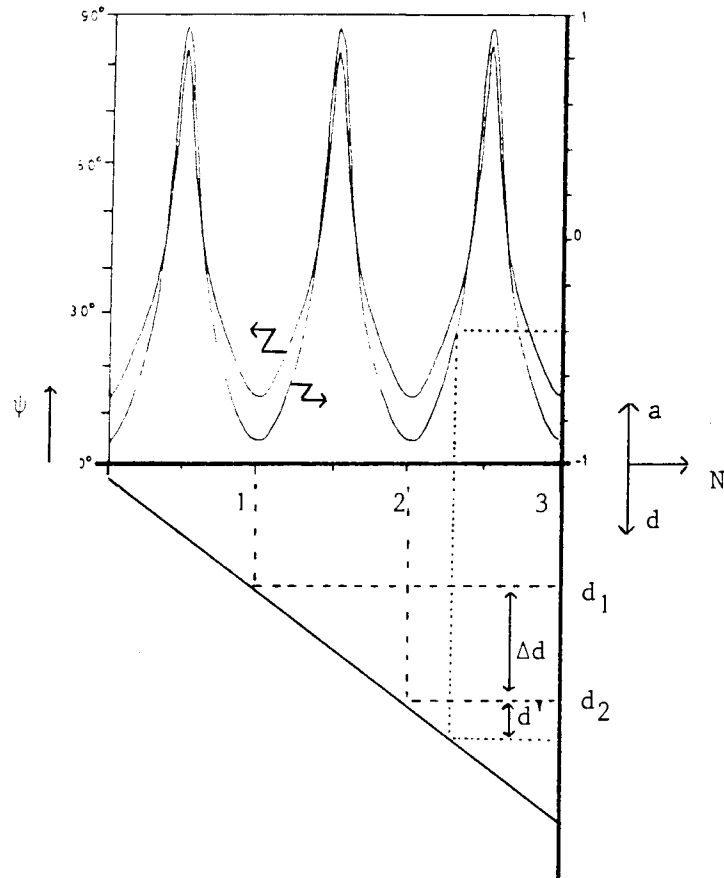
$$v = d_N / \Delta t \quad 1.46$$

De dikte van de laag is te schrijven als:

$$d = d_N + d' \quad 1.47$$

d_N volgt uit het aantal perioden N en vgl. 1.45.

In het geval van een transparante laag kunnen voor de bepaling van d' de gemeten a -waarden van één periode als referentiecurve gebruikt worden, zie figuur 1.9:



Figuur 1.9: De bepaling van de dikte uit een referentiecurve van een transparante laag.

Het is in principe mogelijk met ellipsometrie de dikte van een bestaande laag te meten (bij een bestaande laag is in-situ ellipsometrie niet meer mogelijk). Hiervoor is het nodig en voldoende om met 2 verschillende invalshoeken van de lichtbundel te meten. Bij twee ellipsometriemetingen worden 4 getallen gemeten (bijvoorbeeld ψ_1 , Δ_1 , ψ_2 en Δ_2) terwijl er slechts 3 onbekenden zijn (n_{re} , n_{im} en de dikte d van de laag). Zowel de laagdikte als de complexe brekingsindex van de laag worden bij twee metingen onder verschillende hoeken dus volledig bepaald.

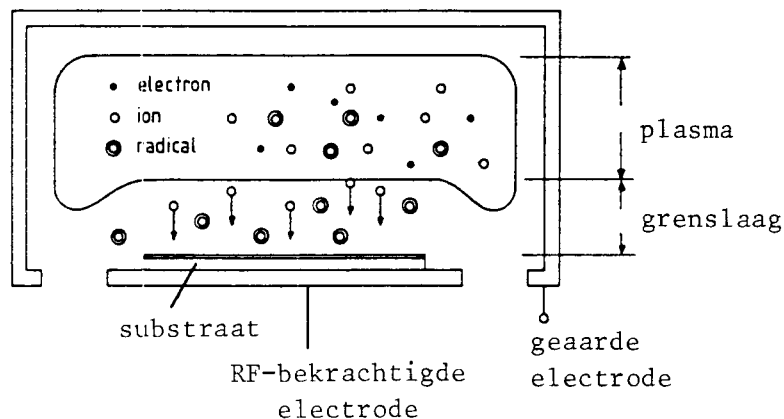
HOOFDSTUK 2 FOTONGESTIMULEERD PLASMA-ETSEN

2.1 Doelstelling

In het plasma-etsonderzoek wordt optimalisatie van verschillende karakteristieke eigenschappen van het etsproces nagestreeft. De belangrijkste van deze eigenschappen zijn:

1. Hoge etssnelheid.
2. Hoge ruimtelijke resolutie (anisotropie).
3. Hoge selectiviteit (bijvoorbeeld van SiO_2 ten opzichte van Si).

Met een CF_4 -plasma, geproduceerd in een planaire etsreactor met één RF-bekrachtigde electrode, kan effectief zowel Si als SiO_2 geëtsd worden. Het CF_4 -plasma bestaat uit neutralen, ionen, electronen en radicalen (geëxciteerde atomen), zie figuur 2.1:



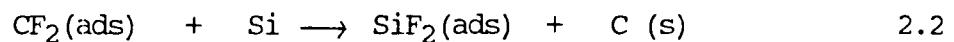
Figuur 2.1: Schematische weergave van een etsplasma in een planaire etsreactor met één bekrachtigde electrode.

Bij een RF-vermogen van 10 W, een RF-frequentie van 13,6 MHz en een druk van 8 Pa is de typische etssnelheid van SiO_2 : 1,5 nm/s (HAV 89). Bij een zelfde RF-vermogen en een RF-frequentie van 30 kHz werd door W. Holber een snelheid 3,3 nm/s bereikt voor het etsen van Si in een 80% CF_4 / 20% O_2 -plasma (HOLB 85).

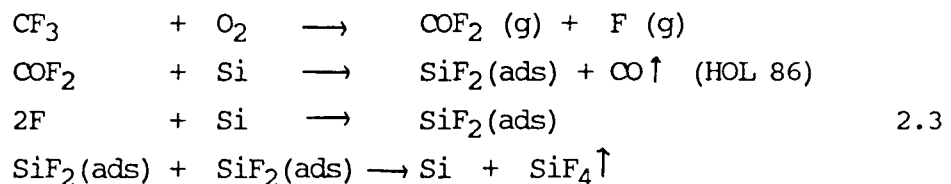
De toevoeging van O₂ of van andere gassen beïnvloedt de selectiviteit voor Si tov SiO₂. Hoewel het etsen van SiO₂ met een CF₄-plasma en het etsen van Si met een CF₄/O₂-plasma in het algemeen niet tot vergelijkbare situaties leidt, is voor beide gevallen aangetoond dat de ionen, CF_x⁺ met x<4, van belang zijn voor zowel de etssnelheid als de anisotropie en dat als reactieproducten onder meer SiF₄ (g) en CO (g) gevormd worden (FLA 81). In het geval van het etsen van SiO₂ in een CF₄-plasma zouden met name de CF₃⁺-ionen voor de anisotropie zorgen en CF₂ zou als etsend radicaal een belangrijke rol spelen (VEL 85). Een mogelijke reactie is:



In het geval van Si in een CF₄-plasma treedt onder andere de volgende reactie op:

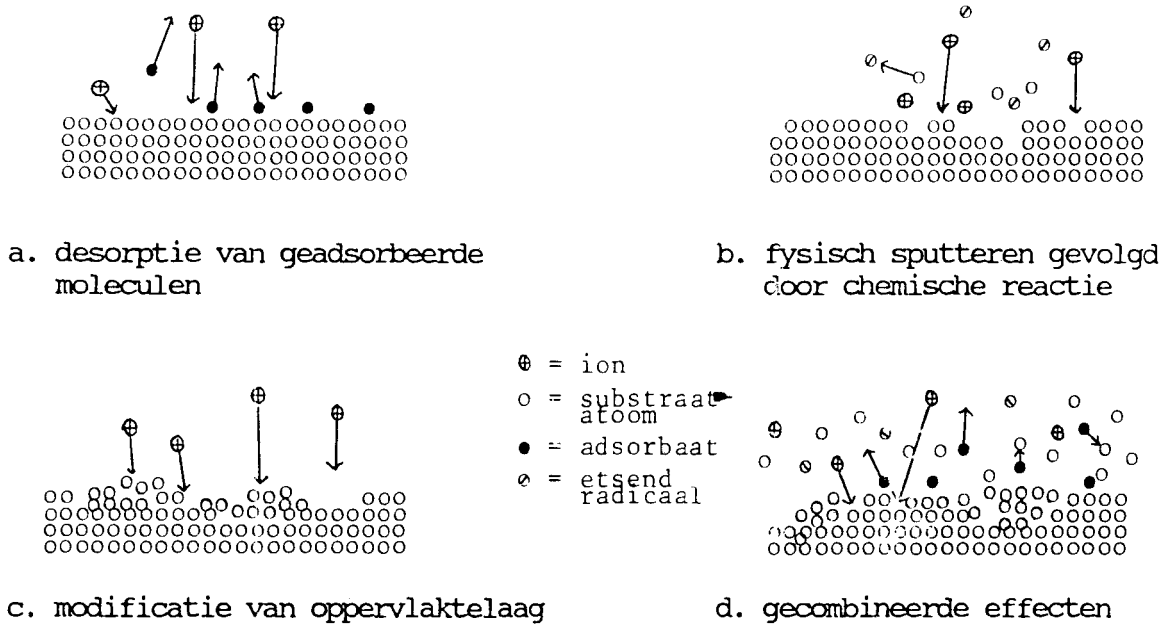


Onder toevoeging van zuurstof ontstaan meer Fluor en COF₂ die snel met Si reageren:



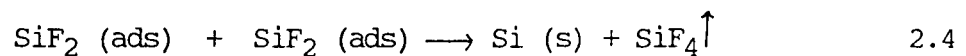
Een overzicht van reacties die mogelijk zijn bij het etsen van Si en SiO₂ in C_nF_m/O₂-plasma's wordt gegeven door Kushner (KUS 82).

De etssnelheid van SiO₂ en Si in een CF₄-plasma wordt in belangrijke mate beïnvloed door de ionen-energie. Een experiment van Mayer waarbij SiO₂ geëtsd wordt met een bundel CF_x⁺-ionen uit een ionenbron laat zien dat bij een ionen-energieverhoging van 200 naar 1000 eV de etssnelheid met een factor 2 toeneemt. De afhankelijkheid tussen etssnelheid en gasdruk in dit experiment (waarbij de gasdruk de ionendichtheid nauwelijks beïnvloedt) doet vermoeden dat ook chemisorptie van gassen op het SiO₂-oppervlak van invloed is (MAY 81). Andere experimenten hebben uitgewezen dat er een verband bestaat tussen het chemisch etsen met CF_x radicalen en het fysisch sputteren met CF_x⁺-ionen. De etssnelheid is namelijk groter dan met het simultaan optreden van deze afzonderlijke processen verklaard kan worden (COB 79). Voor dit feit zijn verschillende verklaringen mogelijk (zie ook figuur 2.2):



Figuur 2.2: Verschillende mechanismes die het anisotroop plasma-etsen kunnen verklaren

a. Een mogelijke verklaring is dat geadsorbeerde reactieproducten, zoals SiF_2 , de reactie van radicalen met het oppervlak belemmeren. De ionenflux kan zorgen voor een "schoonmaakprocédé" door de benodigde desorptie-energie te leveren:



Omdat dergelijke effecten beperkt blijven tot de bovenste atoomlaag wordt deze verklaring op grond van onderzoeksresultaten over oppervlaktebeschadiging als onvoldoende beschouwd (FLA 81).

b. Volgens een tweede verklaring worden door fysisch sputteren atomen uit de laag vrijgemaakt waardoor ze een verhoogde reactiviteit hebben met de CF_x -radicalen (DIE 83).

c. Bij een derde verklaring wordt ervan uitgegaan dat de ionen meerdere atoomlagen diep de te etsen laag binnendringen. Door het verbreken van verbindingen in het atoomrooster wordt in de laag zelf de reactiviteit met CF_x -radicalen en -ionen verhoogd.

d. Een vierde verklaring bestaat uit een combinatie van voorafgaande verklaringen. In deze optiek zorgen hoogenergetische ionen zowel voor een gemodificeerd oppervlak met een verhoogde reactiviteit als voor een aan het oppervlak geadsorbeerde actieve gaslaag (SCH 86) waarin plasmadeeltjes en substraatdeeltjes een verhoogde werkzame doorsnede voor reactie hebben.

De ionenflux, die verantwoordelijk is voor de goede anisotropie-eigenschappen van met plasma's geëtste lagen ten opzichte van met andere technieken geëtste lagen, stelt zelf ook een limiet aan de anisotropie: Bij een zeer intense ionenflux ($> 2\text{keV}$) wordt de anisotropie verminderd en kan beschadiging van het lithografisch masker ontstaan (FLA 81). Verhoging van de etssnelheid met een toename van de ionen-energie gaat dus ten koste van de anisotropie. Ook bij verkleining van de te etsen sporen (sub-micron) voor de VLSI-technologie (Very Large Scale Integration) is de door ionen veroorzaakte anisotropie een limiterende factor. De impuls-energie-verhouding van fotonen is veel kleiner is dan die van ionen:

$$\frac{P_{\text{foton}}}{E_{\text{foton}}} = \frac{1}{c} \ll \frac{P_{\text{ion}}}{E_{\text{ion}}} = \frac{2}{V_{\text{ion}}} \quad 2.5$$

Gedeeltelijke vervanging van de ionen door de fotonen zou de beschadiging van het oppervlak, die evenredig is met de impuls, dus doen afnemen. Het is niet de bedoeling de ionen geheel te vervangen omdat ze een wezenlijke rol spelen bij het tot stand komen van hoge anisotropie. Bij ons experiment (paragraaf 4.2) wordt een intense bundel fotonen gericht op de etslaag tijdens het plasma-etsen. De doelstelling van dit experiment is: Door extra toevoer van energie aan het oppervlak of aan de veronderstelde actieve gaslaag, bij dezelfde ionen-energie, de etssnelheid te verhogen.

2.2 Principes van fotongestimuleerd etsen

Deze paragraaf presenteert de resultaten van een literatuuronderzoek naar situaties waarbij fotonen in aanwezigheid van een plasma of gas tot etsen leiden.

Het is nuttig een indeling te maken van de verschillende effecten die in deze situaties kunnen optreden. Elk proces kan gekarakteriseerd worden door:

1. Het chemisch proces dat tot reactie van gasdeeltjes met laagdeeltjes leidt.
2. Het fysisch principe dat ten grondslag licht aan de invloed van de fotonen.
3. De plaats waar de effecten optreden.
4. De reagenten (plasma- en substraatdeeltjes die in het geding zijn).

ad 1. Er is sprake van een fotochemisch proces wanneer de etssnelheid afhangt van de elektronische of vibrationele excitatie van de reagenten. Het proces wordt thermochemisch genoemd wanneer de chemische reactiesnelheid afhangt van de temperatuur van de reagenten. Er is sprake van een fotovoltaïsch proces als de reactiesnelheid tussen reagenten afhangt van door fotonen veroorzaakte ladingscheiding.

ad 2. De fysische principes die aan de chemische processen ten grondslag liggen kunnen zijn: Fotodissociatie, fotoïonisatie en elektronische of vibrationele excitatie.

ad 3. Verschillende plaatsen waar bovenstaande processen en principes kunnen optreden zijn: in het gas of plasma, in een actieve gaslaag, aan het oppervlak, in de te etsen laag of in het substraat dat zich onder de laag bevindt.

Elk fotongestimuleerd etsproces kan door een keuze uit bovenstaande 4 categoriën gekarakteriseerd worden.

In het kader van de doelstelling is literatuuronderzoek gedaan naar het voorkomen van experimenten waarbij SiO_2 of Si geëtsd wordt met fotonen. Uit de voorkomende principes worden er enkele in deze paragraaf toegelicht. Met het computersysteem van Chemical Abstracts is over de periode 1977-1987 een literatuurscan gemaakt op het gecombineerd voorkomen van de volgende sleutelwoorden in titels en abstracts: photo (of laser), etch en SiO_2 (of Si). Alleen de artikelen waar naast een lichtbron ook een etsgas werd gebruikt zijn geselecteerd. Het resultaat van deze literatuurscan is gegeven in tabel I.

In alle gevallen wordt gebruik gemaakt van een laser als fotonenbron. Voor niet in de tabel aangegeven laservermogens wordt verwezen naar figuur 2.4 waarin voor een aantal lasers een indicatie gegeven wordt voor het gemiddelde vermogen. Er zijn weinig lasers beschikbaar in het verre UV (< 250 nm). In dit gebied is de emissie van de cascadeboog nog aanzienlijk zoals ook aangegeven is in figuur 2.4. (de licht-emissie van de cascadeboog wordt behandeld in paragraaf 4.1).

Het fotongestimuleerd etsen van SiO₂

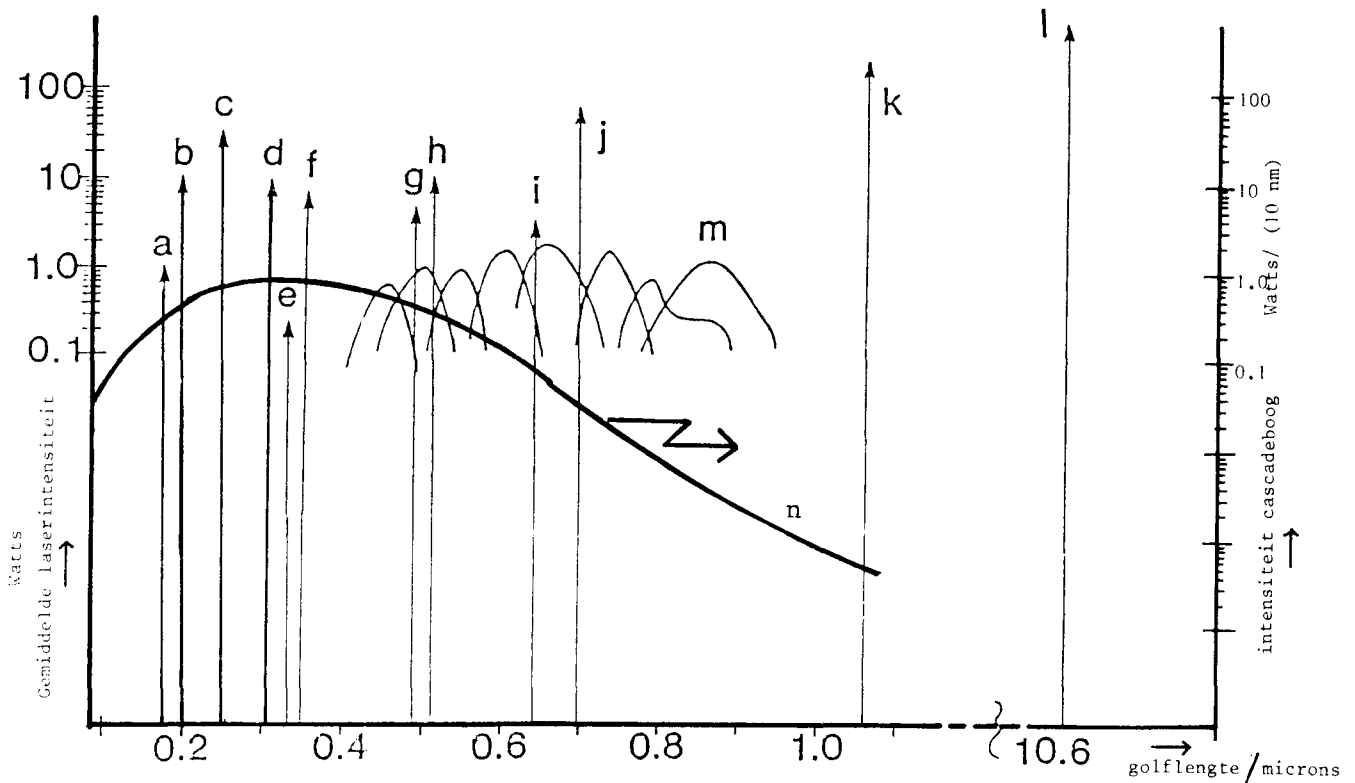
gas	lichtbron, config**/ divers.	snelheid	principe	ref.
Cl ₂	Ar-ion (puls)	0,3 nm/s	fotodiss.	HEN 85
Cl ₂	Ar-ion (CW)	0,3 nm/s	fotodiss.	HOU 82
CF ₃ Br CDF ₃	CO ₂ (puls) parallel	0,03 nm/puls	fotodiss.	HAR 81
HF	CO ₂ (CW)	50 nm/s	verw. substraat	DAR 77
NF ₃ , HCl, Cl ₂ , HF, H ₂ , CF ₃ Br	CO ₂ (CW)	175 μ/s	fotodiss.	AGR 87
:CF ₂ , .CF ₃	KrF (puls)	≤0,013 nm/puls	multifoton diss. en vibr. excit. fotodiss.	LOP 85
H ₂	ArF (puls)	≤140 nm/puls	fotodiss.	EHR 81
NF ₃ + H ₂ SiO ₂	ArF (CW) parallel normaal	0.07 nm/s 0.12 nm/s	fotodiss.	YOK 85
COF ₂	CO ₂ (puls)		multifoton diss.	HOL 86

Het fotongestimuleerd etsen van Si

Br ₂	Ar (CW) parallel	≤0,1 nm/s	fotodiss.	SVE 77
Cl ₂ HCl	Ar (CW) normaal Ar (CW) normaal	0,02-10 μ/s	substraat-excit. fotodiss.	EHR 81
SF ₆	CO ₂ parallel (puls 100ns, 0,1 J/cm ₂) normaal	0,005 nm/puls 0,012 nm/puls	vibr. excitatie multifoton diss. ,, en excitatie geadsorbeerde mol.	CHU 81a
XeF ₂	CO (puls) normaal	0,06 nm/puls	subst. verwarming	CHU 81b
XeF ₂	Ar (CW) normaal	0,6 nm/puls	subst. excitatie	HOU 83
Cl ₂	excimeer (308 en 248 nm) (0,5 J/cm ₂ in 10 ns puls)	300 nm/puls	subst. excitatie subst. verwarm.	BAL 86
CF ₄ /O ₂ (plasma)	Ar (CW) zie tekst	winst* = 2,5	substraat verw. + subst. excitatie	HOL 85
COF ₂	subst. verw. 625 ° (zonder fotonen)		subst. verw.	HOL 86
COF ₂	ArF (puls, 193 nm)	2,2 nm/s	fotodiss.	LOP 85
CF ₂ /O ₂	Kr (CW, afstembaar)	winst* = 5	subst. verw. subst. excitatie	REK 86
C ₂ F ₆	CO ₂		fotodiss.	ROO 85

Tabel I: Overzicht van recente studies naar lasergestimuleerd etsen van Si en SiO₂. * "winst" wordt gedefinieerd in vgl. 2.6

** Onderscheid tussen laserbundel parallel aan of loodrecht op het oppervlak



Figuur 2.4.: Een indicatie van het gemiddeld laservermogen van commercieel verkrijgbare lasers (uit BOY 87) en het vermogensspectrum van de cascadeboog. Verklaring van tekens:

(a-d) excimeerlasers, (e) N₂-laser, (f-h) argon-ion-laser, (i) krypton laser, (j) robijn laser, (k) Nd-glas-laser en (l) de CO₂-laser. De curven aangeduid met (m) geven een aantal afstembare dye-laser-systemen weer, gepompt met één van de andere lasers. Een indicatie voor het relatieve vermogen van elke laser kan verkregen worden door gebruikmaking van de logarithmische schaal links. Rechts bevindt zich een schaal voor de intensiteit van de cascadeboog (n).

I. W. Boyd merkt op dat in het geval van een SiO₂-laag nog nooit thermo-chemische reacties aan het oppervlak zijn gestimuleerd omdat SiO₂ voor alle beschikbare fotonbronnen transparant is (BOY 87). In paragraaf 2.3 wordt aangetoond dat SiO₂ wel straling van de cascadeboog absorbeert maar dat dit nauwelijks tot temperatuurverhoging leidt. Aan tabel I valt op dat in veel gevallen laserstraling wordt gebruikt voor de productie van radicalen door middel van fotodissociatie. Typische vermogensdichtheden die hierbij gebruikt worden zijn enkele megawatts per cm² gedurende pulsen van ca. 100 ns (bijvoorbeeld voor fotodissociatie van SF₆, CHU 81a). Bij ons experiment (paragraaf 4.2) zal het plasma de productie van radicalen voor haar rekening nemen zodat we minder in fotodissociatie geïnteresseerd zijn.

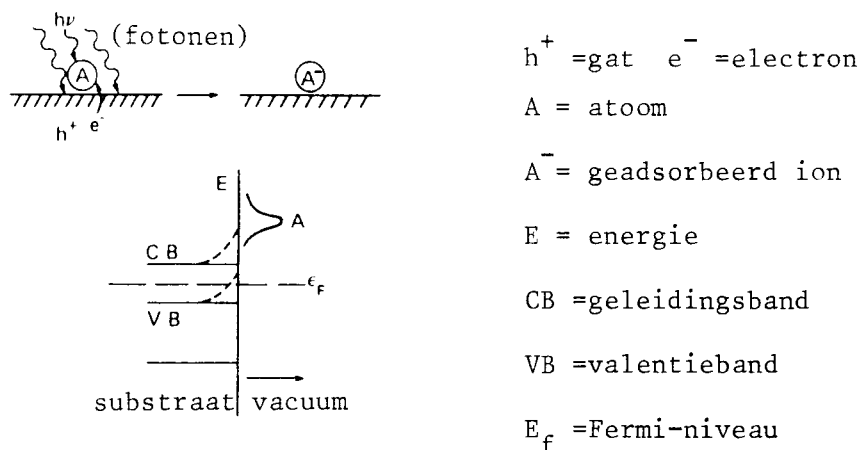
Slechts in één geval is er in de literatuur sprake van fotongestimuleerd plasma-etsen. In dit artikel, van W. Holber, wordt opgemerkt dat "laser enhanced plasma-etching" nog maar zeer weinig voorkomt. We bespreken enkele resultaten van de door Holber uitgevoerde experimenten (HOLB 85). Zonder laserstraling was de etssnelheid van silicium in een planaire etsreactor met een 80%CF₄/20%O₂-plasma 3,3 nm/s. Enkele experimentele condities waren: RF-vermogen 0,1 W/cm², RF-frequentie 30 kHz en de druk 16 Pa. Als lichtbron werd een continuïng wave (CW) Ar-ion laser (514 nm) gebruikt. De etswinst wordt gedefinieerd als het quotiënt van de etssnelheden van een bestraald sample en van een onbestraald sample tijdens plasma-etsen in dezelfde reactor.

$$Y = v_{\text{ets}}(\text{bestraald}) / v_{\text{ets}}(\text{onbestraald}) \quad 2.6$$

Bij een laservermogen van 2 W gefocuseerd in een spot van 30-100 μ diameter werd een etswinst van 2,5 gemeten, ook in de omgeving van de spot. Blijkbaar was het een thermisch effect want als het Si-sample thermisch geïsoleerd werd van de niet gekoelde electrode trad alleen etswinst in het bestraalde deel op. In beide gevallen was de temperatuurstijging in het sample ca. 100 C°. Bij veel lagere vermogens (0,05 W gefocuseerd om een spot van 50 μ diameter) bleek de etssnelheid hoger te zijn dan op grond van thermische effecten verwacht kan worden. Dit niet-thermische effect bleek afhankelijk te zijn van de dopingconcentratie. Het effect trad zowel op in n- als in p-doped silicium. Een mogelijke verklaring voor een niet thermisch effect is de foton-gestimuleerde desorptie van geadsorbeerde SiF_x-moleculen of van een polymeerlaag aan het oppervlak (zie paragraaf 2.3). Deze verklaring is voor het door Holber et al. gemeten effect niet bevredigend omdat ze de dopingafhankelijkheid niet verklaart.

Een andere verklaring gaat uit van door fotonen geïnduceerde ladingscheiding en komt op meerdere plaatsen in de literatuur voor (HOLB 85, CHU 83, BAL 86). Volgens Holber is het mogelijk dat, in geval van p-type silicium, elektronen door opname van fotonenergie uit de valentieband verdwijnen en vanwege hun grotere mobiliteit dan die van gaten negatieve fluoratomen aan het oppervlak vormen. Omgekeerd zou in p-type Silicium door het vrijmaken van elektronen een verhoogde concentratie gaten in de buurt van het oppervlak ontstaan die de formatie van SiF_x⁺-ionen tot gevolg heeft. In beide gevallen zouden resulterende Coulomkrachten tussen oppervlaktelaag en het bulkmateriaal de werkzame doorsnede voor reactie verhogen. Chuang vermeldt dat een UV-laser met een golflengte in de buurt van de band-gap-energie van gedoped silicium (\approx 1,12 eV) kan leiden tot het creëren van electron-hole-paren (CHU 83).

Door de verschillende mobiliteiten van ladingdragers zou een elektrisch veld in de richting van de normaal van het oppervlak ontstaan dat invloed heeft op de bandstructuur, zie figuur 2.6. De ladingsoverdracht van het oppervlak naar geadsorbeerde moleculen (bijvoorbeeld de opname van electronen door F-atomen) wordt vergemakkelijkt en vervolgens zou door Coulombkrachten de diffusie in de laag van de geladen adsorbaten gestimuleerd worden. Bij bovenstaande twee verklaringen is dus sprake van een fotovoltaïsch proces.



Figuur 2.6: Verhoging van het Fermi-niveau, veroorzaakt door een lokaal elektrisch veld aan het oppervlak, vergemakkelijkt ladingsoverdracht van het substraat naar geadsorbeerde moleculen

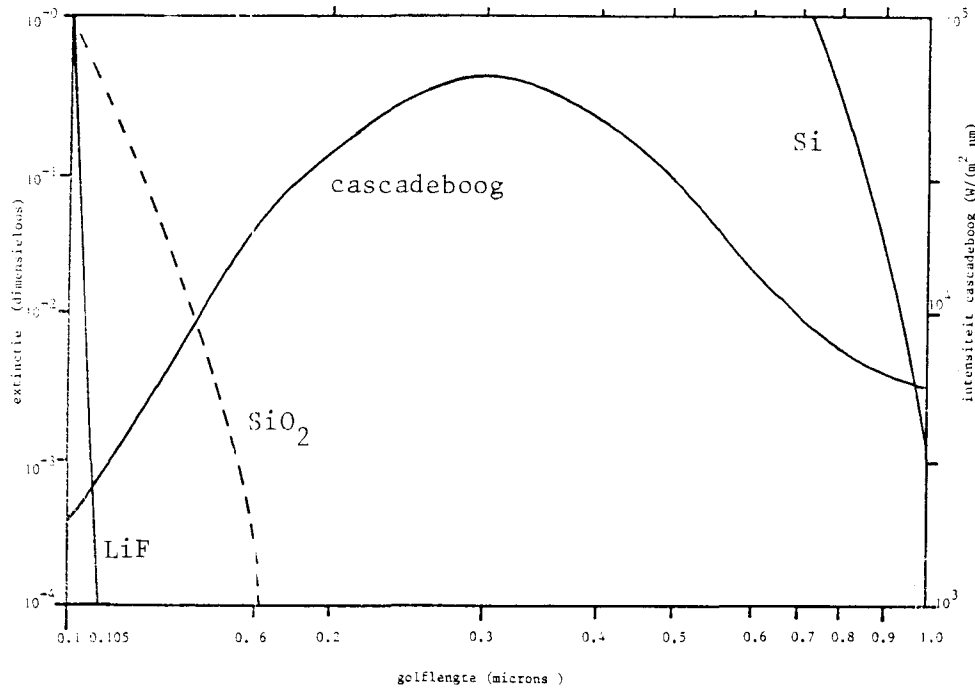
T. Baller merkt een dopingafhankelijkheid op bij lasergestimuleerd etsen van gedoped Silicium met Cl_2 (BAL 86). De hier gegeven verklaring luidt als volgt. De negatieve chlooratomen zouden de gatenconcentratie aan het oppervlak verhogen. Vervolgens zouden door fotonabsorptie gecreëerde electronen in deze situatie een verhoogde kans hebben op recombinatie. De hierdoor onstane "electron-hole-pinning" zou het silicium op de bestraalde delen verwarmen. Tenslotte zou deze verwarming aan het oppervlak de desorptie van $SiCl$ bevorderen. Hier is dus sprake van een thermochemisch proces. Opgemerkt dient te worden dat bovenstaande verklaringen voorbij gaan aan de nog optredende verschillen in de opbouw van de plasmapotentialen bij geleidende en isolerende substraten.

Ook vibrationele excitatie in de gasfase kan stimulerend werken op de etssnelheid. Dit is bijvoorbeeld geconstateerd bij CF_3Br (AGR 87) en SF_6 (CHU 83). Dit effect zou kunnen optreden omdat de vibratie-energie van een gefysisorbeerd molecuul (zie paragraaf 2.3) voldoende is om de activatie-energie voor chemisorptie te leveren. Dergelijke effecten zijn sterk drukafhankelijk omdat vibratietoestanden snel gedeactiveerd worden door botsingsdeëxcitatie.

In een experiment van R. Holland werd de invloed van straling van een CO₂-laser op het etsen van SiO₂ in aanwezigheid van COF₂ bestudeerd (HOL 86). Multifotonexcitatie met infrarood straling (988.5 1/cm) leidde tot dissociatie van COF₂ in de radicalen F. en COF. die met het SiO₂ reageren. Dit artikel vermeldt tevens dat opwarming van Si (extern, zonder fotonen) pas bij een temperatuur van 625° leidt tot reactie met het COF₂-gas. Bij plasma-etsen van Si met een CF₄/O₂-plasma speelt COF₂ een belangrijke rol (vgl 2.3). De hoge temperatuur is een indicatie van de nodige substraattemperatuur om de ionen-energie voor chemisorptie geheel te vervangen. T. Chuang geeft de resultaten van onderzoek naar de thermische desorptie van "SiF₂-achtige" polymeren (CHU 83). Bij lage temperatuur gecondenseerde SiF₄-moleculen werden niet gedesorbeerd door een temperatuurverhoging van 120 naar 300 K. Toch constateerde W. Holber een aanzienlijke etswinst (2,5) van Si in een CF₄/O₂-plasma als gevolg van opwarming tot 100 C° (HOLB 85), een temperatuur die aanzienlijk lager is dan de 625 °C in het experiment van R. Holland (HOL 86) voor het etsen van Si met COF₂. Waarschijnlijk spelen gecombineerde effecten als gevolg van door het plasma geleverde ionen en fotonen een rol. In ons experiment wordt een gedeelte van de door de cascadeboog geproduceerde UV-straling door de SiO₂-laag geabsorbeerd. In de volgende paragraaf leiden we af tot welke temperatuurverhoging dit kan leiden.

2.3 Berekening van temperatuurstijging

We willen de verwarming berekenen van een met de cascadeboog bestraald sample bestaande uit een Si-substraat met een dikte van 300 micron met daarop een SiO₂-laag met een dikte van 1 micron. De straling van de cascadeboog passeert een LiF-venster en twee LiF-lenzen (de opstelling wordt besproken in paragraaf 4.2). Het relevante deel van de absorptiespectra van LiF, SiO₂ (glas) en Si (kristallijn) zijn in figuur 2.7 opgenomen. In deze figuur is ook de emissie van de cascadeboog uitgezet.



Figuur 2.7: Absorptie van LiF, SiO₂ (glas) en Si (kristallijn). De absorptie is uitgedrukt in de extinctie, dat is het imaginaire deel van de brekingsindex. Tevens is de intensiteit van de cascadeboog uitgezet bij focusering van de bundel in een spot met een diameter van 2mm. Voor de condities van de cascadeboog zie paragraaf 4.1

Door de SiO₂-laag wordt straling met een golflengte kleiner dan 150 nm volledig geabsorbeerd. Lithiumfluoride (LiF) is transparant in het UV-gebied voor golflengten groter dan 103 nm. De SiO₂-laag kan dus straling absorberen in het gebied 103-150 nm.

De SiO₂-laag is transparant voor straling met een golflengte groter dan 160 nm. Voor het Si-substraat met een dikte van 300 micron treedt absorptie op in het gebied 160-1000 nm.

Voor het bepalen van de in SiO₂ en Si geabsorbeerde straling dient de reflectie in rekening gebracht te worden. Bij een golflengte van 120 nm is de reflectie aan SiO₂, $R = 0.148$. Bij een golflengte van 500 nm is de reflectie aan SiO₂ $R_1 = 0.05$ en de reflectie aan het SiO₂/Si-vlak $R_2 = 0.24$. Deze reflectiecoëfficiënten zijn bepaald uit de Fresnelvergelijkingen voor reflectie (vgl. 1.2) en de brekingsindices van SiO₂ en Si gegeven in PAL 85.

De intensiteit van de cascadeboog in de golflengtegebieden waar absorptie in SiO₂ en Si optreedt kan uit figuur 2.7 bij benadering afgeleid worden. Bij focusering in een spot met een diameter van 2 mm is de gemiddelde intensiteit van de straling die door de SiO₂-laag geabsorbeerd wordt: $3 \cdot 10^4 \times (1-R) = 2.5 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$. De gemiddelde intensiteit van de straling die door het Si-substraat geabsorbeerd wordt is, bij verwaarlozing van meervoudige reflectie in de SiO₂-laag: $3 \cdot 10^6 \times (1-R_1) \times (1-R_2) = 2.1 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$.

We zullen de temperatuurstijging aan het oppervlak van de SiO₂-laag door absorptie in de laag berekenen. Omdat de dikte van de laag (1 micron) veel kleiner is dan de diameter van de lichtspot (1 mm) kunnen we ervan uitgaan dat de warmtestroom in de laag hoofdzakelijk optreedt in de richting loodrecht op het oppervlak. We gaan uit van de behoudswet voor de warmtestroom in de laag:

$$I(x) + Q(x) = I_0 (1-R) \quad 2.10$$

$I(x)$ is de energieflex van de straling die zich in het substraat voortplant, $Q(x)$ is het warmtetransport door geleiding, I_0 is de energieflex die op het sample valt en R is de reflectiecoëfficiënt. De energieflex in het substraat neemt af volgens:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) (1-R) \quad 2.11$$

waarbij α de absorptiecoëfficiënt is.

Het warmtetransport door geleiding volgt dan uit substitutie van vgl. 2.11 in 2.10:

$$Q(x) = I_0 \{1 - \exp(-\alpha x)\} (1-R) \quad 2.12$$

Volgens de definitie van de thermische conductiviteit voldoet $Q(x)$ aan de vergelijking:

$$Q(x) = -K \frac{dT(x)}{dx} \quad 2.13$$

waarbij K de thermische conductiviteit is. Gelijkstellen van vgl. 2.12 en 2.13 levert:

$$-K \frac{dT(x)}{dx} = I_0 (1-R) \{ \exp(-\alpha x) - 1 \} \quad 2.14$$

Integratie van vgl. 2.14 geeft:

$$K \{ T(x) - T(0) \} = I_0 (1-R) \frac{\{ \exp(-\alpha x) - 1 \}}{\alpha} + x \quad 2.15$$

De absorptiecoëfficiënt α van SiO₂ is bij een golflengte van 120 nm gelijk aan $7,5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ (PAL 85). Hieruit volgt dat de skin-diepte, waarbij de intensiteit is afgenomen met $1/e$, bedraagt:

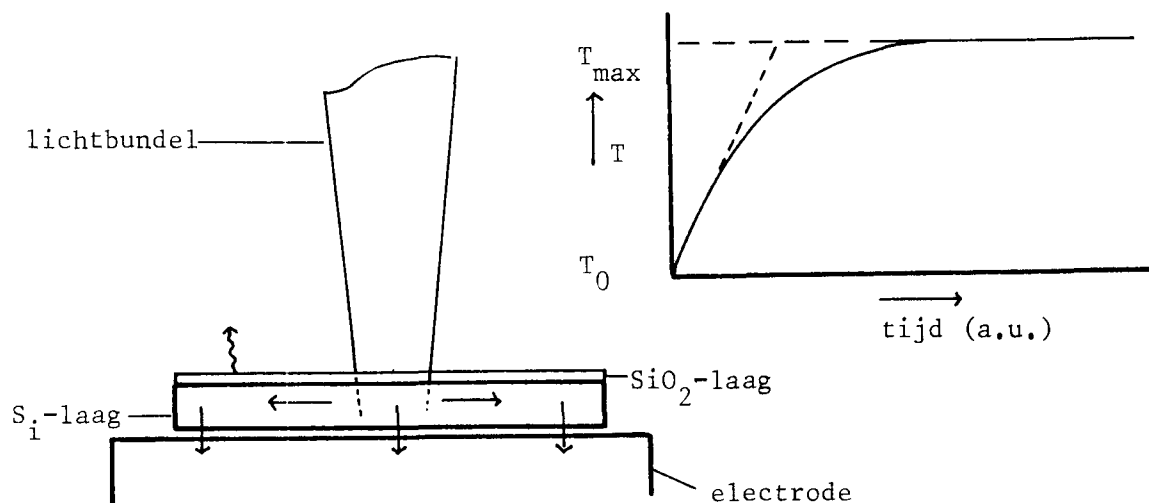
$$s = \frac{1}{\alpha} = 13 \text{ nm} \quad 2.16$$

De dikte van het SiO_2 -sample is $1 \mu\text{m}$. Omdat $\alpha d \gg 1$ reduceert vgl. 2.15 tot:

$$T_0 - T(d) = (1-R) I_0 d/K \quad 2.17$$

Volgens (IFI 70) is voor SiO_2 bij 300 Kelvin de thermische conductiviteit $K = 6,3 \text{ W/(mK)}$. Bij focusering van de lichtbundel in een spotgrootte met een diameter van 2 mm wordt de energieflex $(1-R) I_0 = 2.5 \cdot 10^4 \text{ Watt/m}^2$. Hieruit volgt een temperatuurverschil tussen boven- en onderkant van de SiO_2 -film van slechts $4 \cdot 10^{-3} \text{ Kelvin}$.

De absorptiecoëfficiënt van Si is bij een golflengte van 500 nm gelijk aan $1.8 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ (PAL 86). De skin-diepte is dus minder dan 1 micron . In het Si-substraat is geen sprake van ééndimensionaal warmtetransport (zoals bij de SiO_2 -laag bij benadering geldt) omdat de dikte (300 micron) van dezelfde orde is als de spotdiameter (ca. 1 mm). Als het thermisch contact tussen het Si-substraat en de electrode waarop het zich bevindt slecht is dan zal in eerste instantie het gehele substraat met de SiO_2 -laag opwarmen als functie van de tijd. Uiteindelijk zal een evenwichtstemperatuur bereikt worden waarbij het toegevoerde stralingsvermogen gelijk is aan het warmtetransport naar de electrode en eventuele stralingsverliezen, zie figuur 2.8.



Figuur 2.8: Schematische weergave van de opwarming van het sample en het bereiken van een evenwichtstemperatuur. De pijlen geven de warmtestroom aan.

We kunnen een schatting maken van de temperatuurstijging die in eerste instantie optreedt. We nemen hierbij aan dat de warmte zich verspreidt over het volume van het gehele sample (substraat en laag): $V = \pi (3 \text{ cm})^2 \times 30 \text{ micron} = 8.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$.

De temperatuurstijging kan geschreven worden als:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C_p \eta V} \quad 2.7$$

waarbij P het toegevoerde vermogen is: $2.1 \cdot 10^6 \times \pi (1 \text{ mm})^2 = 6.6 \text{ W}$

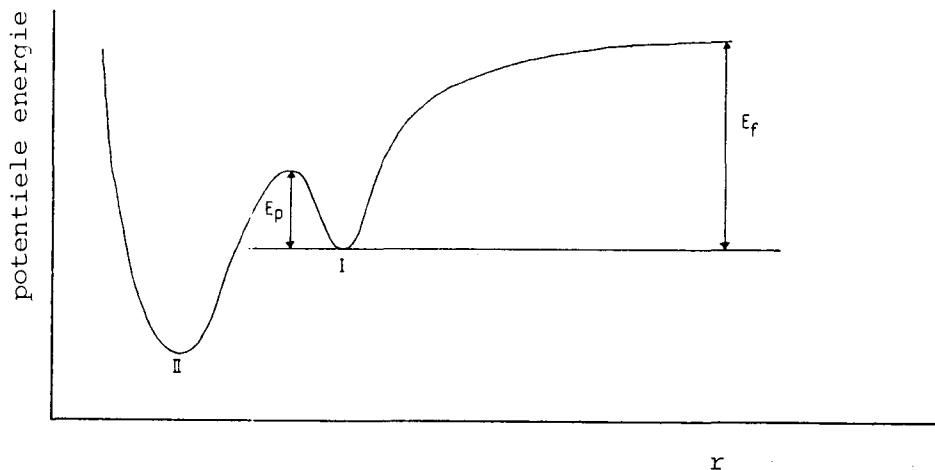
C_p de warmtecapaciteit van Si bij 300 K: $8.4 \cdot 10^5 \text{ J/(kg K)}$ (IFI 70)

η de dichtheid van Si: $2.33 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

en V het verwarmde volume: $8.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$.

Door substitutie van de gegeven numerieke waarden in vgl. 2.7 volgt dat de geschatte temperatuurverhoging van het Si-substraat in eerste instantie is: 0.05 K/s.

We zullen hier de invloed die opwarming van het sample kan hebben op het etsen van een SiO_2/Si -sample in een CF_4 -plasma kwalitatief en kort bespreken. CF_2 -radicalen worden voor de reactie met atomen van de SiO_2 -laag eerst gefysisorbeerd. Vanuit deze begintoestand, ook wel precursortoestand genoemd, kunnen de radicalen overgaan in een chemisorptietoestand op een lege oppervlakteplaats, zie figuur 2.9.



Figuur 2.9: Potentiële energie van de fysisorptietoestand (I) en de chemisorptietoestand (II). r is de afstand tussen substraat en adsorbaat. E_f is de energie van het adsorbaat in de vrije toestand.

Vanuit de fysisorptie-toestand kan het radicaal chemisorberen maar ook kan het weer desorberen. De verhouding van de snelheidsconstanten vanuit de begintoestand (I) naar desorptie K_d en naar de chemisorptietoestand K_c hangt af van de substraattemperatuur T_s volgens (PRI 84):

$$\frac{K_d}{K_c} = \exp\left\{-\frac{(E_f - E_p)}{RT_s}\right\} \quad 2.8$$

Hieruit volgt dat de kans op desorptie ten opzichte van de kans op chemisorptie toeneemt met de substraattemperatuur. Het is echter niet zeker of dit een negatieve invloed heeft op de etssnelheid omdat daarvoor de chemisorptie van CF_2 -radicalen een snelheidsbepalend proces moet zijn in het reactiemechanisme dat tot etsen leidt. De reactiemechanismen die leiden tot de vorming van SiF_4 (g) en CO (g) zijn niet nauwkeurig bekend. Verschillende mechanismen worden gegeven in de literatuur, bijvoorbeeld in WIN 78 en WIN 83.

Het is ook mogelijk dat de desorptie van reactieproducten, zoals SiF_4 , een snelheidsbepalend proces is. Voor de invloed van desorptie op de etssnelheid worden in de literatuur functies van het Arrheniustype gebruikt met daarin de volgende afhankelijkheid van de substraattemperatuur (FLA 81):

$$\text{etssnelheid} \approx \exp\left(-E_a/(kT_s)\right) \quad 2.9$$

waarbij T_s de substraattemperatuur en E_a een materiaalafhankelijke activatie-energie is. Als desorptie van reactieproducten een snelheidsbepalend proces is dan zou volgens vgl. 2.9 de etssnelheid met de temperatuur kunnen toenemen.

Het is ook denkbaar dat substraatverwarming een positief effect heeft op de etssnelheid door het leveren van de nodige energie voor een endotherme chemische reactie. De hiervoor nodige energien (orde van 1 eV) zullen in het algemeen groter zijn dan de nodige energie voor desorptie. Omdat nog niet bekend is welk proces voor de etssnelheid van SiO_2 in een CF_4 -plasma snelheidsbepalend is kan geen kwalitatieve uitspraak worden gedaan over de invloed van substraatverwarming op de etssnelheid.

HOOFDSTUK 3 SPECTROSCOPISCHE Infraroodellipsometrie

3.1 Absorptie van infraroodstraling

In dit hoofdstuk zullen we een model afleiden voor de absorptie van infraroodstraling in materie. We beginnen in deze paragraaf met een vrij algemene behandeling van de absorptie van infraroodstraling. Hierbij worden enkele belangrijke grootheden gedefinieerd. In de volgende paragraaf komt een specifiek model voor de absorptie van infraroodstraling aan bod.

We gaan uit van de volgende twee Maxwellvergelijkingen voor locale velden in niet magnetische materie:

$$\nabla \times \vec{E} = - \partial \vec{B} / \partial t \quad 3.1$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \partial \vec{E} / \partial t + \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \partial \vec{P} / \partial t \quad 3.2$$

De stroomdichtheid \vec{J} en de polarisatie \vec{P} worden gegeven door de materiaalvergelijkingen:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad 3.3$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad 3.4$$

waarbij σ de conductiviteit en ϵ_r de elektrische permittiviteit van het materiaal is. Uit de Maxwell- en materiaalvergelijkingen (3.1 t/m 4.4) volgt dat electromagnetische vlakke golven in materie voldoen aan de dispersievergelijking:

$$k^2 = \frac{\Omega^2}{c^2} \left(\epsilon_r - \frac{i \sigma}{\Omega \epsilon_r} \right) \quad 3.5$$

De complexe brekingsindex wordt gedefinieerd door de verhouding van het golfgetal k in een medium en in vacuüm:

$$n = k_m / k_v \quad 3.6$$

Met de dispersievergelijking in vacuüm $k_v = \Omega / c$ volgt door substitutie van vgl. 3.5 en 3.6 de complexe brekingsindex van materie:

$$n = \sqrt{\left(\epsilon_r - \frac{i \sigma}{\epsilon_0 \Omega} \right)} \quad 3.7$$

We kunnen de complexe brekingsindex opsplitsen in het reële en imaginaire deel:

$$n = n_{re} + i n_{im} \quad 3.8$$

Het zelfde geldt voor de diëlectrische functie:

$$\epsilon = n^2 = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad 3.9$$

$$\epsilon_1 = n_{re}^2 - n_{im}^2 \quad \epsilon_2 = 2 n_{re} n_{im} \quad 3.10$$

Volgens vgl. 3.7 krijgt ϵ in een medium met conductiviteit σ een negatief imaginair gedeelte. Uit vgl. 3.10 volgt dan dat ook n_{im} van dit medium negatief is. Dit betekent dat de amplitude van een electromagnetische golf in het medium afneemt volgens:

$$E(z,t) = E_0 e^{i \Omega (t - nz/c)} e^{-n_{im} \Omega z/c} = E_0 e^{i \Omega (t - n_{re} z/c)} \quad 3.11$$

De absorptiecoëfficiënt α wordt gedefinieerd als:

$$\alpha = - \frac{\partial (I / I_0)}{\partial z} \quad 3.12$$

waarbij I de intensiteit in de materie is.

Deze intensiteit is evenredig met EE^* en neemt volgens vgl. 3.11 af met z :

$$I = I_0 \exp \{ 2 \Omega n_{im} z / c \} \quad 3.13$$

Substitutie van vgl. 3.13 in 3.12 geeft het verband tussen α en n_{im} :

$$\alpha = - 2 \Omega n_{im} / c \quad 3.14$$

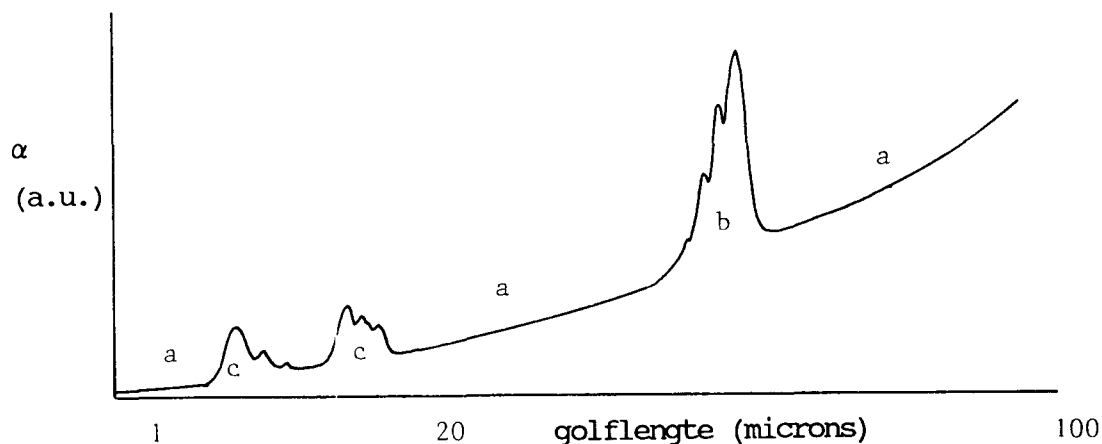
En met vgl. 3.9 volgt het verband tussen α en ϵ :

$$\alpha = - 2 \Omega \text{Im}(\sqrt{\epsilon}) / c \quad 3.15$$

In materie kunnen de volgende processen een bijdrage leveren aan de absorptie van infraroodstraling:

- a. absorptie door vrije ladingdragers (electronen en gaten)
- b. absorptie door roostertrillingen (fononen)
- c. absorptie door moleculen

De golflengtegebieden waar deze absorptieprocessen optreden zijn weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 3.1: Absorptieprocessen in het infraroodgebied

ad a. De absorptie van vrije ladingdragers is afhankelijk van hun concentratie en kan zich over het gebied 1 - 1000 micron uitstrekken.

ad b. De absorptie door fononen treedt op bij golflengten tussen ongeveer 20 en 100 micron.

ad c. De moleculaire absorptie treedt op in het gebied van 2 tot 20 micron. Dit gebied is interessant voor chemisch-analytische toepassingen, zoals IR-ellipsometrie.

Elk van deze processen kan beschreven worden met een klassieke theorie die de harmonische oscillatorbenadering genoemd wordt. Deze benadering werd het eerst gebruikt door Lorentz (1880) voor de beschrijving van elektronenresonantie. In deze benadering wordt de interactie van electromagnetische straling met deeltjes (atomen en elektronen) beschreven als een lineair

gedempte harmonische trilling. We zullen dit model voor moleculaire absorptie uitwerken in de volgende paragraaf. Voor de overige absorptieprocessen geven we hier alleen het resultaat van de harmonische oscillatorbenadering (GEL 85):

a. Absorptie door vrije ladingdragers (electronen en gaten):

$$\epsilon(\Omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{N e^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{\Omega^2 - i \Gamma \Omega} \quad 3.16$$

ϵ_{∞} bevat de bijdrage van alle overige absorptieprocessen, $\epsilon_{\infty} = \epsilon(\Omega \rightarrow \infty)$
 N is de dichtheid en m de massa van de ladingdragers
 Γ is een dempingsconstante

b. Absorptie door fononen (roostertrillingen):

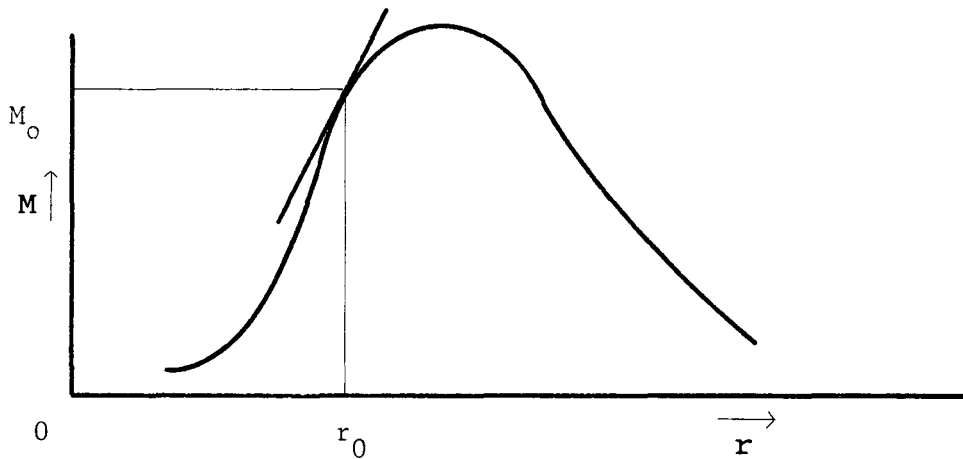
$$\epsilon(\Omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\Omega_T^2}{\Omega_T^2 - \Omega^2 + i \Gamma \Omega} \quad 3.17$$

waarin Ω_T de resonantiefrequentie van transversaal optische fononen is. De factor $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ verdisconteert de ioniciteit van de bindingen in het rooster. Voor covalente stoffen zoals silicium is deze factor relatief klein.

3.2 Moleculaire absorptie

In deze paragraaf wordt het model van de harmonische oscillator voor de moleculaire absorptie van infraroodstraling afgeleid. We gaan uit van een tweeatomig molecuul met een asymmetrische ladingsverdeling. Het dipoolmoment van dit molecuul is een functie van de afstand tussen de twee samenstellende atomen die van een vorm is zoals in figuur 3.2 is aangegeven. Onder invloed van een variërend electromagnetisch veld zullen de atomen in tegengestelde richting Coulombkrachten ondervinden. Bij een resonantiefrequentie wordt energie van het stralingsveld omgezet in vibratie-energie zodat absorptie optreedt. Het dipoolmoment $M(x)$ kan ontwikkeld worden in $x = r - r_0$ volgens:

$$M(x) = M_0 + M_1 x + M_2 x^2 + \dots \quad 3.18$$



Figuur 3.2: Het globale verloop van het dipoolmoment M als functie van de interatomaire afstand r

Bij kleine variaties van x geldt bij benadering:

$$M(x) = M_0 + M_1 x = M_0 + e^* x \quad 3.19$$

Door vgl 3.19 wordt de effectieve lading e^* gedefinieerd, die we in deze benadering aan het molecuul kunnen toekennen. De benadering houdt in dat bij kleine variaties van x de ladingsverdeling in het molecuul niet verandert. Onder invloed van een elektrisch veld zal de effectieve lading een kracht ondervinden die gelijk is aan Ee^* . In het harmonische oscillatormodel wordt de terugdrijvende kracht evenredig met x verondersteld:

$$F(x) = K x \quad 3.20$$

Het is mogelijk de bewegingsvergelijking op te stellen voor de gereduceerde massa m van het molecuul volgens:

$$m\ddot{x} + m\Gamma\dot{x} + m\Omega_0^2 x = e^* E \quad 3.21$$

waarin $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ met m_1 en m_2 de massa's van de atomen, Γ is een dempingsconstante en $m\Omega_0^2 = K$ (vgl. 3.20)

Voeren we harmonisch variërende grootheden in

$$E(t) = E_0 \exp(i\Omega t) \quad x(t) = x_0 \exp(i\Omega t) \quad 3.22$$

dan volgt

$$x(t) = \frac{(-e^*/m)}{(\Omega_0^2 - \Omega^2 + i \Gamma \Omega)} E_0 \exp(i\Omega t) \quad 3.23$$

De polarisatie P van een materiaal wordt gedefinieerd als het totale dipoolmoment per volume-eenheid. De bijdrage aan de polarisatie als gevolg van een trillingsmode Ω_0 is:

$$\Delta P = x e^* N \quad 3.24$$

waarbij N het aantal dipolen (cq. moleculen) per volume-eenheid is. De bijdrage aan de dielectrische functie ϵ_r van een trillingsmode Ω_0 volgt uit de materiaalvergelijking 3.4:

$$\Delta \epsilon_r = \Delta P / (\epsilon_0 E) \quad 3.25$$

Substitutie van de vgl. 3.23 en 3.24 in 3.25 geeft

$$\Delta \epsilon_r = \frac{f \Omega_0^2}{(\Omega_0^2 - \Omega^2 + i \Gamma \Omega)} \quad 3.26$$

waarbij f , de dimensieloze oscillatorsterkte van de binding, gegeven wordt door

$$f = N e^{*2} / (\epsilon_0 m \Omega_0^2) \quad 3.27$$

De bijdrage aan de absorptiecoëfficiënt α volgt uit vgl. 3.26 door toepassing van vgl. 3.15:

$$\Delta \alpha = - 2 \Omega \operatorname{Im}(\sqrt{\Delta \epsilon_r}) / c \quad 3.28$$

De bijdrage aan de absorptie van één dipool (cq. molecuul) wordt met de geïntegreerde molaire absorptiecoëfficiënt tot uitdrukking gebracht:

$$A = \frac{N_A}{N} \int_0^\infty \frac{\Delta \alpha(\Omega)}{\Omega} d\Omega \quad 3.29$$

waarbij N_A het getal van Avogadro is. De gebruikelijke eenheid van deze coëfficiënt is $\text{cm}^2/\text{millimol}$. Substitutie van vgl. 3.15 levert de uitdrukking:

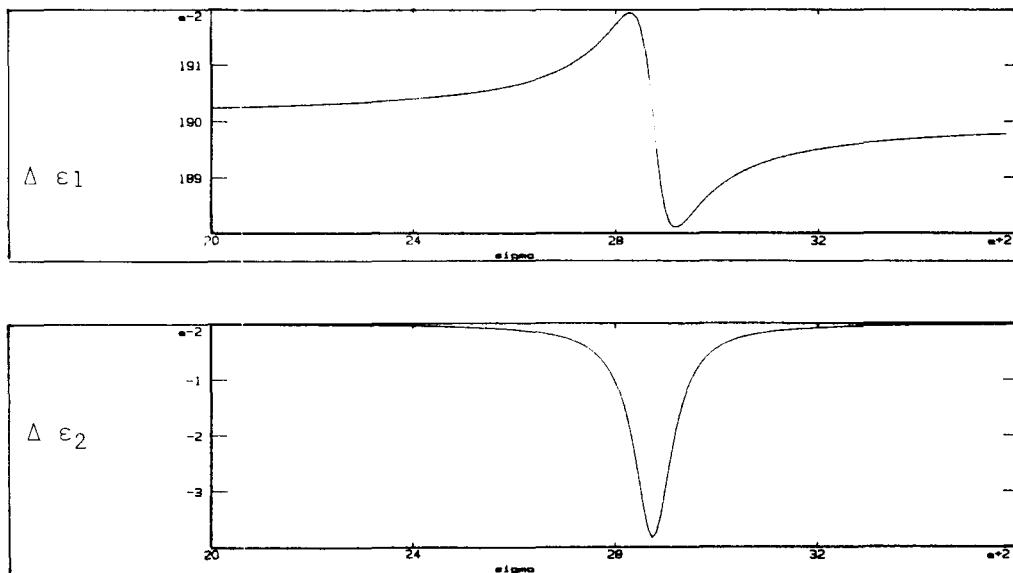
$$A = - \frac{2 N_A}{c N} \int_0^\infty \text{Im} \sqrt{\Delta \epsilon_r(\Omega)} d\Omega \quad 3.30$$

De integraal in bovenstaande vergelijking is uitgewerkt door H. Philipp (PHI 63) en is gelijk aan $-\frac{1}{2}\pi f$ met f gegeven door vgl. 3.27.

De geïntegreerde molaire absorptiecoëfficiënt wordt hiermee:

$$A = \frac{\frac{1}{2}\pi e^{*2}}{c \Omega_0 n_{re} \epsilon_0 \mu} \quad 3.31$$

De absorptie door één dipool (cq. molecuul) blijkt dus alleen van e^* af te hangen. Hieruit volgt de belangrijke regel dat een molecuul infraroodactief is (dat wil zeggen infraroodstraling absorbeert) als het dipoolmoment tijdens een vibratie verandert. In het andere geval is het molecuul infraroodinactief. In figuur 3.3 is met een simulatie het verloop van het reële en imaginaire deel van de functie $\Delta \epsilon_r$ aangegeven.



Figuur 3.3: Reëel en imaginair deel van de functie $\Delta \epsilon_r(\Omega)$

Een aanwijzing voor de juiste vorm van $\Delta \epsilon_r$ wordt gegeven door de geldigheid van de Kramers-Kronig-relaties. Deze relaties leggen een verband tussen het reële en imaginaire deel van $\Delta \epsilon_r$. Aan de geldigheidsvoorwaarden van deze relaties (lineariteit en causaliteit tussen $\Delta \epsilon_1$ en $\Delta \epsilon_2$) wordt door het harmonische oscillatormodel voldaan.

De dempingsconstante Γ bepaalt de breedte van de vibrationele absorptie en verdisconteert de anharmonieiteit van de trilling. De anharmonieiteit heeft twee oorzaken:

1. Effecten op de ladingsverdeling in het molecuul door vibratie van de samenstellende atomen (afwijkingen van de benadering in vgl. 3.19).

2. Effecten op de ladingsverdeling in het molecuul door de vibraties van atomen die in de buurt zijn.

Ook een quantummechanische berekening van moleculaire absorptie is eenvoudig als de harmonische oscillatorbenadering wordt toegepast. Het resultaat van deze berekening is dat de absorptiewaarschijnlijkheid evenredig is met het kwadraat van de eerste dipoolafgeleide: e^* .

Vgl. 3.31 is dus in overeenstemming met dit quantummechanische resultaat. Toepassing van de Schrödingervergelijking met een parabolische potentiaal verkregen door integratie van vgl. 3.20

$$V = -\frac{1}{2} K x^2 \quad 3.32$$

leidt tot equidistante energieniveau's

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\Omega_0 \quad v = 0, 1, 2 \dots \quad 3.33$$

en tot één absorptiefrequentie $h\Omega_0$, vanwege de selectieregel $\Delta v = \pm 1$.

Anharmoniciteit kan verdisconteerd worden door uitbreiding van de potentiaal V in 3.32 naar hogere orde termen. Hierdoor zijn ook frequenties die in de buurt liggen van Ω_0 en hogere harmonischen $2\Omega_0$, $3\Omega_0$ etc. mogelijk. Voor onze toepassing, het simuleren van vibrationele absorpties (zie paragraaf 3.4), is de klassieke berekening geschikt. Eén vibrationele absorptie kan worden weergegeven door 3 parameters, namelijk Ω_0 , Γ (de breedte) en f (de oscillatorsterkte).

Tenslotte plaatsen we nog een kanttekening bij het resultaat $\Delta \epsilon_r$ (vgl. 3.26 en 3.27). Bij de berekening wordt in de bewegingsvergelijking 3.21 het locale elektrische veld gebruikt en dat is in de vaste stof niet gelijk aan het elektrische veld in vacuüm van vgl. 3.25. Een aanpassing hiervoor is mogelijk door de effectieve lading van de dipool te corrigeren (BRO 77). We zullen de mogelijke correcties hier niet geven omdat ze voor onze toepassing (simuleren) niet nodig zijn.

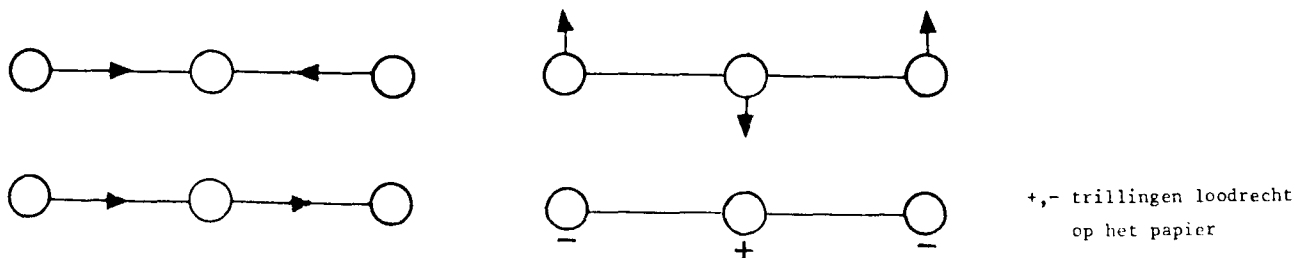
3.3 Groepsfrequenties

Het is gebruikelijk om in de infraroodspectrometrie het golfgetal $\sigma = 1/(\text{golflengte})$ te gebruiken. Het gebied 500 - 5000 $1/\text{cm}$ is voor de analytische toepassingen het belangrijkste omdat hierin de meeste karakteristieke groepsfrequenties voorkomen. In deze paragraaf behandelen we wat groepsfrequenties zijn en welke groepsfrequenties ons, gegeven de te analyseren samples, interesseren.

de vibraties van veelatomige moleculen

Voor een molecuul bestaande uit N atomen kunnen $3N$ vrijheidsgraden onderscheiden worden. Voor de translatie van het molecuul als geheel zijn 3 vrijheidsgraden vereist. Voor de rotatie van een niet-lineair molecuul zijn eveneens 3 vrijheidsgraden nodig, 2 voor een lineair molecuul. Voor de vibratie resteren dan nog $3N-6$ respectievelijk $3N-5$ vrijheidsgraden. De vibratie van het molecuul kan dus ontleed worden in $3N-6$ respectievelijk $3N-5$ fundamentele trillingen. Er zijn $N-1$ bindingen tussen de atomen, zodat in principe mogelijk zijn:

- $N-1$ rektrillingen of stretchings. Dat zijn trillingen langs de verbindingsas.
- $2N-5$ respectievelijk $2N-4$ buigtrillingen of bendings. Dit zijn trillingen in een richting loodrecht op de verbindingsas. Als voorbeeld beschouwen we het lineaire CO_2 molecuul, zie figuur 3.4.



Figuur 3.4: Vibratiemodes van een CO_2 -molecuul

Omdat de ladingsverdeling bij de symmetrische rektrilling van het CO_2 -molecuul symmetrisch blijft en het dipool dus niet verandert is deze vibratiemode infraroodinactief. Naast absorpties die overeenkomen met fundamentele trillingen en hun hogere harmonischen kunnen bij veelatomige moleculen frequenties optreden die een combinatie (som of verschil) zijn van twee of meer fundamentele frequenties. In de praktijk kunnen twee soorten karakteristieke vibraties onderscheiden worden, namelijk moleculaire vibraties en groepsvibraties.

Bij moleculaire vibraties verplaatsen alle atomen van het molecuul zich tegelijk. Bij de groepsvibraties vibreren de atomen in een groep in veel sterkere mate als de overige atomen in het molecuul. Moleculaire vibratie treedt bijvoorbeeld op in een keten zoals $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$.

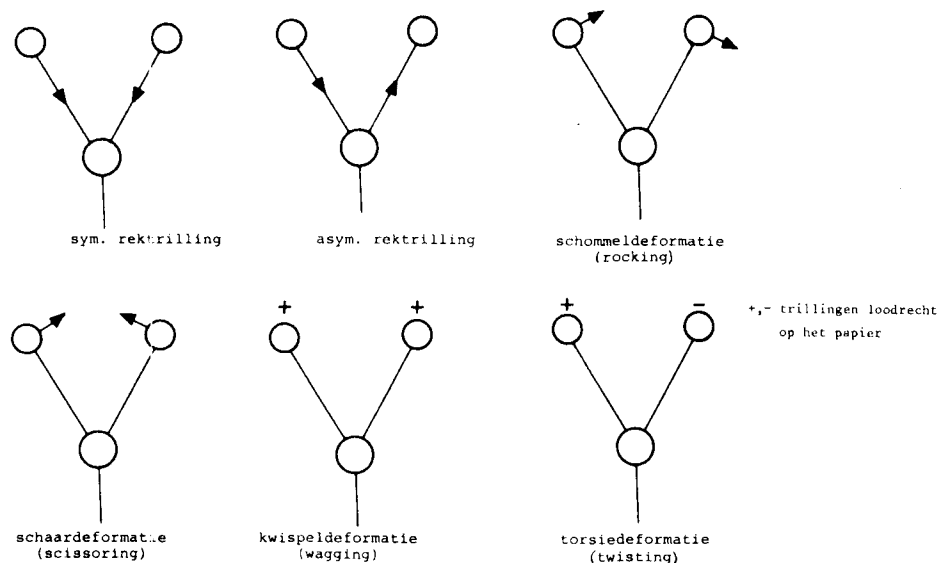
De absorptiefrequenties van ketens liggen in het algemeen tussen 700 en 1400 $1/\text{cm}$.

Een groep met een karakteristieke groepsfrequentie is bijvoorbeeld:

$-\text{CH}_3$. Groepsfrequenties treden in het algemeen op als:

- a. De massa's van twee gebonden atomen sterk verschillend zijn. In dat geval is de trillingsenergie voor het grootste gedeelte geconcentreerd in het lichtere atoom. Dit geldt bijvoorbeeld voor de groepen $-\text{CH}$, $-\text{OH}$ en $-\text{NH}$.
- b. De electronegativiteit van de twee gebonden atomen sterk verschillen. Dit geldt bijvoorbeeld voor de groepen $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ en $\text{C}-\text{N}$.

De absorptie van infraroodstraling door een groep atomen die deel uitmaakt van een groter molecuul kan ook worden beschreven met het klassieke harmonische oscillator model. De absorptiespectrum van het tweeatomige vrije molecuul werd in paragraaf 3.2 beschreven met de drie parameters Ω_0 , Γ en f . In principe kan elke lineair gedempte harmonische trilling die optreedt bij absorptie van infraroodstraling beschreven worden met de functie $\epsilon(\Omega)$ die voor het tweeatomige molecuul is afgeleid (vgl. 3.26). Dus als ten opzichte van elkaar trillende atomen deel uitmaken van een groter molecuul dan kan hun trilling nog steeds beschreven worden door deze drie parameters. Dit geldt ook voor trillingen in een richting loodrecht op de bindingsas (buigtrillingen) en voor trillingen van meerdere atomen tegelijk. Aan de diverse rek en buigtrillingen van atomen in groepen zijn verschillende benamingen gegeven. Figuur 3.4 geeft een overzicht van enkele van deze trillingen en hun benaming.



Figuur 3.4: Diverse rek- en buig-trillingen in groepen en de daarbij horende terminologie

Empirisch is aangetoond dat karakteristieke groepsfrequenties bestaan (DIS 85). Gebleken is ook dat naburige groepen een meetbare en correleerbare invloed hebben op de groepsfrequentie. Als gevolg hiervan worden van dezelfde groepen verschillende absorptiefrequenties gemeten binnen een bepaald karakteristiek frequentiegebied. Vaak treedt ook overlap op tussen de karakteristieke frequentiegebieden van verschillende groepen. Dit feit stelt beperkingen aan de chemisch-analytische toepassingen van de infraroodspectrometrie. Van de bij plasmadepositie vervaardigde gehydrogeneerde amorfe koolstoflagen (a-C:H) zijn de karakteristieke groepsfrequenties eerder gemeten door onder andere Dischler (DIS 85). Tabel I geeft een overzicht van de frequenties van "harde lagen" en polymeerlagen. Polymeerlagen bevatten meer waterstof dan harde lagen. In tabel I staat de afkorting arom. voor aromatisch. Hiermee wordt aangeduid dat een groep deel uitmaakt van een benzeenring. De afkorting olef. betekent olefinisch en geeft aan dat een groep deel uitmaakt van een gestrekte keten.

<u>frequentie (1/cm)</u>		<u>groep</u>	
hard	polymeer	hybridisatie	extra benaming
3300	3300	sp ¹ CH	
3045	3060	sp ² CH	arom.
	3025	sp ² CH ₂	olef.
3000	3000	sp ² CH	olef.
	2970	sp ³ CH ₃	asym.
	2945	sp ² CH ₂	olef.
2920	2920	sp ³ CH ₂	asym.
2920		sp ³ CH	
	2875	sp ³ CH ₃	sym.
2850	2850	sp ³ CH ₂	sym.
	2180	sp ¹ C - C	
1620	1600	sp ² C = C	olef.
1580	1580	sp ² C = C	arom.
1515	1515	sp ² /sp ³ C - C	mixed
	1490	sp ³ CH ₃	bend
	1450	sp ² CH ₂	bend
1440	1450	sp ³ CH ₂	bend
1435	1440	sp ² CH	arom. bend
1370		sp ³ CH	bend
	1325	sp ³ CH ₃	bend
1300	1270	sp ² /sp ³ C - C	mixed
1290	1280	sp ² CH	olef. bend
1245	1245	sp ² /sp ³ C - C	mixed
1170	1180	sp ³ CH ₂	bend
1160	1160	sp ³ C - C	
	1110	sp ² CH ₂	bend
	1075	sp ³ CH ₃	bend
1030	1030	sp ³ CH ₂	bend

en buig-frequenties (bend)

Tabel I: Waargenomen rek-frequenties van C-C en C-H vibraties in harde en polymeerachtige koolstoflagen (DIS 85).

3.4 Het spectrum van een dunne laag

In deze paragraaf wordt een methode gegeven voor het destilleren van het spectrum van een dunne laag uit metingen met spectroscopische infrarood-ellipsometrie (IR-ellipsometrie). Onder een dunne laag verstaan we een laag die zo dun is dat de gebruikte straling doordringt tot op het substraat onder de laag. Voor een dunne laag geldt dus $d < 1/\alpha(\Omega)$ waarbij d de dikte is van de laag en de absorptiecoëfficiënt $\alpha(\Omega)$ gegeven wordt door vgl. 3.14. Als in de laag absorptie door meerdere karakteristieke groepen optreedt kan het spectrum van de laag worden uitgedrukt in de diëlectrische functie:

$$\epsilon_r(\Omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^{NG} \frac{f_j \Omega_{0j}^2}{(\Omega_{0j}^2 - \Omega^2 + i \Gamma_j \Omega)} \quad 3.34$$

met NG het aantal groepen. Als ook vrije ladingdragers een rol spelen in de absorptie van infraroodstraling kan hiervoor een extra term aan vgl. 3.34 toegevoegd worden (vgl. 3.16).

Van een halfoneindig substraat is het mogelijk met IR-ellipsometrie het spectrum van de complexe verhouding ρ (uitgedrukt in de Fouriercoëfficiënten a en b of in de ellipsometrische hoeken ψ en δ) te meten als functie van de golflengte. Ook is het mogelijk het spectrum te meten van een halfoneindig substraat waarop een dunne laag aanwezig is.

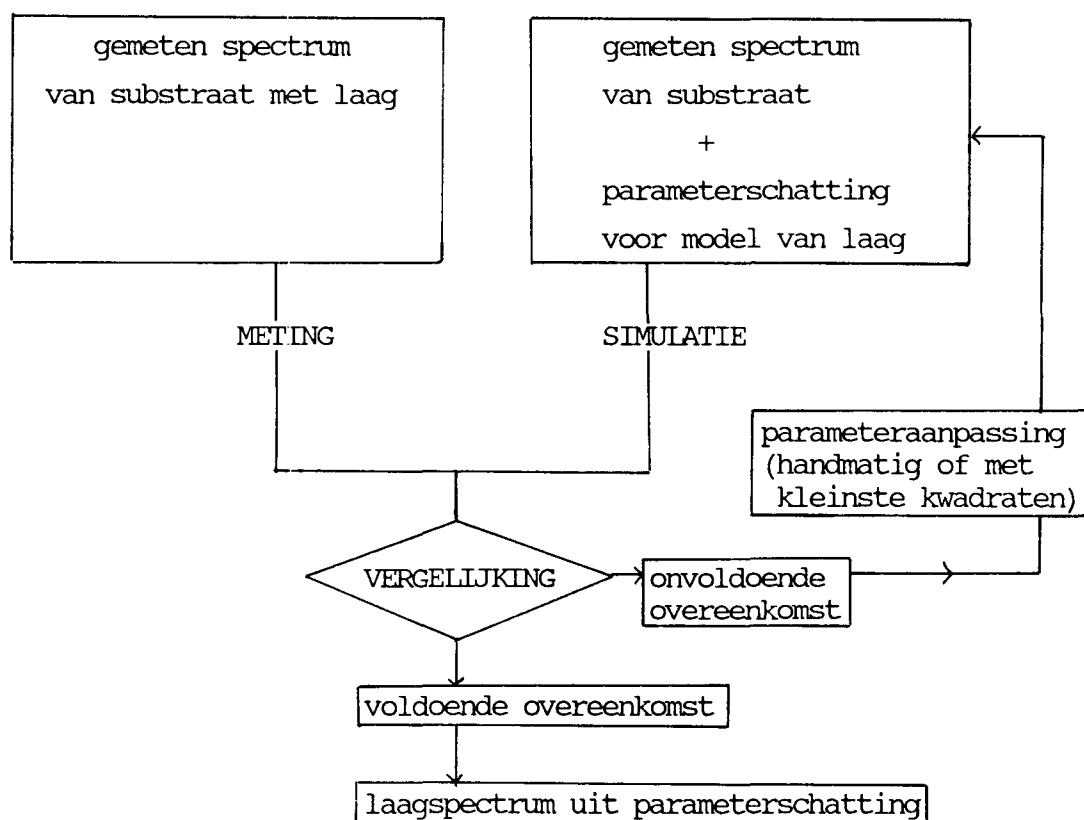
We kunnen twee samples nemen met dezelfde substraten waarvan er één bedekt is met een dunne laag en van beide het ellipsometriespectrum meten. We beschikken dan over een "samengesteld" spectrum van het substraat met de laag en over een spectrum van alleen het substraat waaruit we het spectrum van alleen de laag willen berekenen.

De methode die we voorstellen om het laag spectrum te berekenen is het spectrum van het substraat met de laag te simuleren door gebruik te maken van het gemeten substraat-spectrum en een model voor de laag, zie figuur 3.5. Als model van de laag kan vgl. 3.34 gebruikt worden. Voor het berekenen van de simulatie wordt de in paragraaf 1.3 gegeven rekenwijze gebruikt. De in figuur 1.7 gepresenteerde berekening wordt dan voor elk meetpunt van het spectrum uitgevoerd. Voor de simulatie van elk meetpunt zijn nodig:

-de complexe brekingsindex van het substraat, deze wordt berekend met vgl. 1.5 en 1.9 uit de gemeten ψ δ waarden van het substraat.

-de complexe brekingsindex van de laag, deze wordt berekend met vgl. 3.9 en 3.34 uit de modelparameter ϵ_{∞} en uit een drietal modelparameters voor elke vibrationele absorptie: Ω_0 (absorptiefrequentie), Γ (de breedte van de vibrationele absorptie) en f (de sterkte van de absorptie).

-de dikte van de laag, deze kan eerder gemeten zijn met in-situ tijdafhankelijke ellipsometrie of als extra modelparameter van de laag worden ingevoerd.



Figuur 3.5: Methode voor het berekenen van het laagspectrum. Door vergelijking van het gemeten substraat-laag-spectrum en een simulatie hiervan kunnen parameterschattingen voor het model van de laag berekend worden

Voor het berekenen van simulaties is een programma geschreven (ELRED, voor een gebruikershandleiding zie appendix B). Met dit programma is het eenvoudig om parameters van de laag aan te passen en snel het resultaat te bekijken: het gesimuleerde spectrum kan tegelijk met het gemeten spectrum geplott worden. Het programma is geschikt voor kleinste kwadratenaanpassing van modelparameters. Modelparameters kunnen eenvoudig gefixeerd worden (ongevoelig gemaakt voor kleinste kwadratenaanpassing) en de resultaten van een fit kunnen in een file opgeslagen en teruggelaten worden om tijdens de parameteraanpassingen "tussenstanden" van parameterschattingen te bewaren. In eerste instantie is het nodig parameters "handmatig" aan te passen (zie paragraaf 5.3).

Als door middel van het handmatig aanpassen van laagparameters en eventueel door middel van kleinste kwadratenaanpassing voor een bepaalde vibrationele absorptie de oscillatorsterkte f is bepaald dan kan hieruit direkt de geïntegreerde molaire absorptiecoëfficiënt berekend worden met vgl. 3.27 en 3.30:

$$A = \frac{N_A \pi f}{N c} \quad 3.35$$

Voor de berekening van A is het dan wel nodig de concentratie N van de absorberende groep te kennen. Omgekeerd kan, als de molaire geïntegreerde absorptiecoëfficiënt A bekend is, met vgl. 3.35 uit een oscillatorsterkte f de dichtheid van de absorberende groep bepaald worden. Het kan voorkomen dat de absolute waarde van A voor een aantal absorberende groepen niet bekend is maar wel (uit de literatuur) hun onderlinge verhouding. In dit geval kan uit de met ellipsometrie gemeten oscillatorsterkten de verhouding van de verschillende dichtheden bepaald worden:

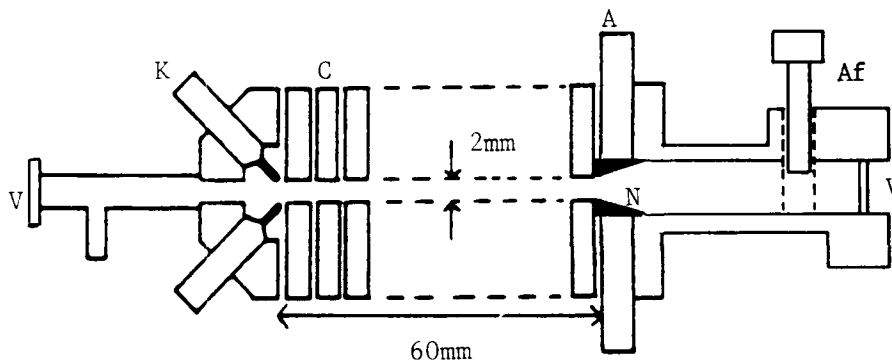
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{A_1 / f_1}{A_2 / f_2} \quad 3.36$$

Als de totale dichtheid van alle absorberende groepen bekend is en alle verhoudingen van absorberende groepen $A_1 : A_2 : A_3 : \text{etc.}$ dan kunnen ook de absolute dichtheden bepaald worden.

HOOFDSTUK 4 TECHNISCHE REALISATIE

4.1 De cascadeboog

De cascadeboog wordt gebruikt als infraroodstralingsbron voor de infraroodellipsometer. Daarnaast wordt de cascadeboog gebruikt als stralingsbron voor de fotonproeven met de etsreactor. De cascadeboog bestaat uit meerdere kathoden (3) en één anode, welke gescheiden zijn door een aantal electrisch van elkaar geïsoleerde platen met een centrale boring die tezamen een ontladingskanaal vormen. Een schets van de cascadeboog is gegeven in figuur 4.1.

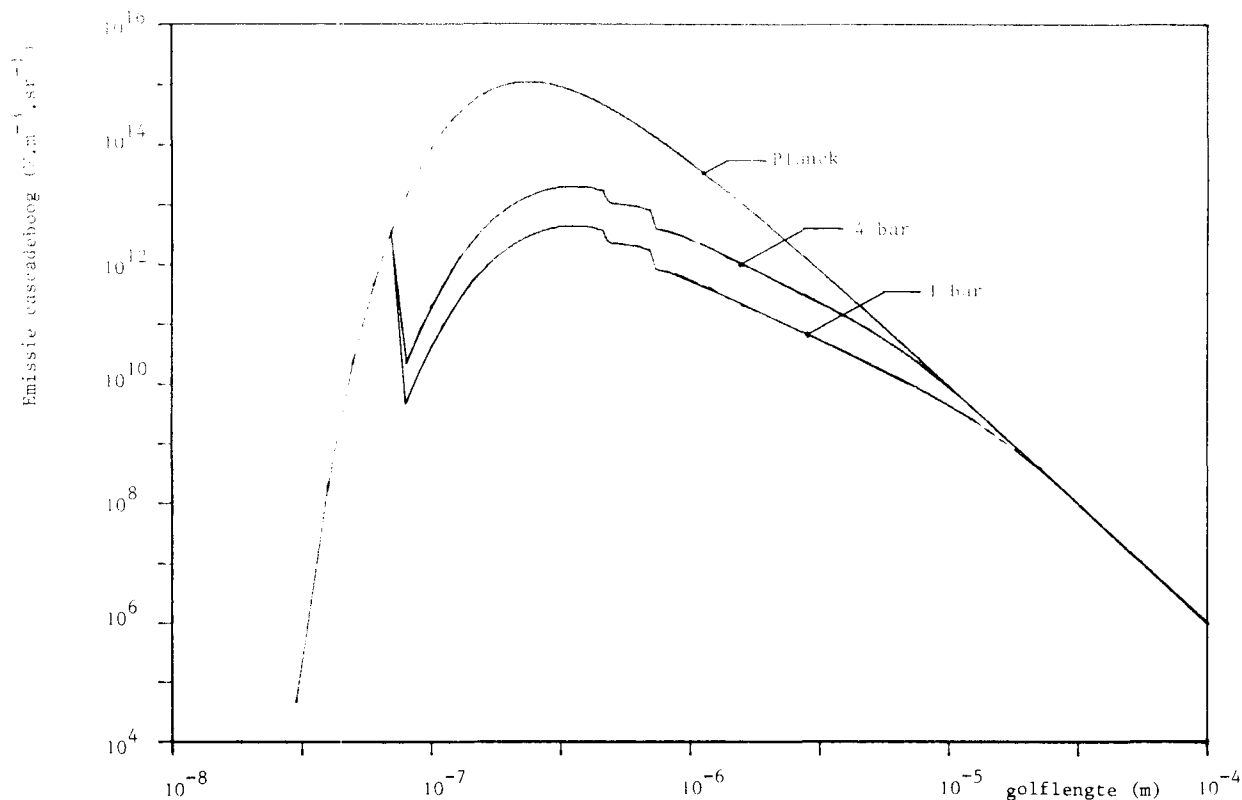


Figuur 4.1: Schets van de cascadeboog, die zowel gebruikt is bij infraroodellipsometrie als voor de proeven met de etsreactor

Verklaring der tekens:

K: kathode	N: Nozzle
C: cascadeplaten	Af: Afsluiter
A: Anodeplaat	V: Venster (LiF)

In de cascadeplaten zijn kanalen voor waterkoeling aangebracht. Een lichtsluis is aangebracht om te voorkomen dat bij het opstarten van de boog kathode-deeltjes op het venster komen. Het emissiespectrum van de cascadeboog benadert voor een gedeelte dat van een Planckse straler. Dit is te zien in figuur 4.2 waar twee simulaties (WIL 89) van het emissiespectrum bij verschillende drukken zijn gegeven.



Figuur 4.2: Het emissiespectrum van de cascadeboog bij een gastemperatuur van 12200 K en bij verschillende drukken, namelijk 1 bar en 4 bar. Op de verticale as is uitgezet het gemiddelde vermogen per oppervlak, per golflengte en per ruimtehoek. Tevens is het spectrum van een Planckse straler weergegeven.

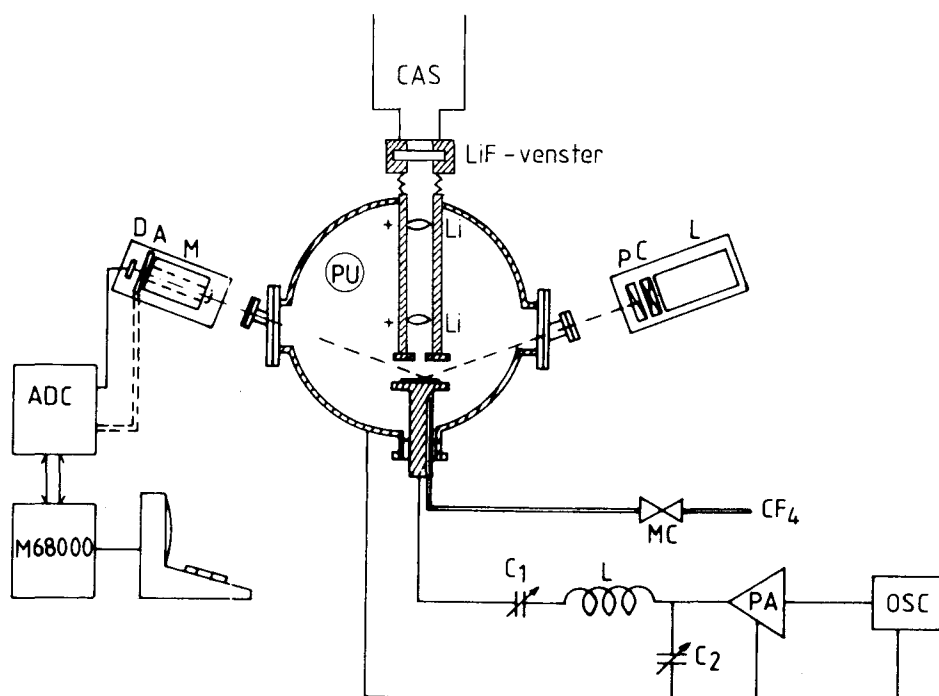
De belangrijkste stralingsbijdragen zijn: recombinatiestraling van eenwaardige ionen en remstraling van electronen aan eenwaardige ionen (vooral bij grotere golflengte). In het golflengtegebied waar de emissie van Planck nog niet bereikt is kan uit drukverhoging, ondanks een temperatuurdaling, nog emissiewinst behaald worden (TIM 84). De condities waarbij van de cascadeboog gebruik is gemaakt, zijn gegeven in onderstaande tabel.

	<u>bij de etsreactor</u>	<u>bij infraroodellipsometrie</u>
stroomsterkte	50 A	25 A
spanning	120 V	130 V
druk	11 bar	4 bar
temperatuur	14500 K	12200 K
aantal platen	6	8
lengte	36 mm	48 mm
diameter	2 mm	2 mm
ruimtehoek van de bundel	0.06 sr	0.01 sr

Voor de bij infraroodellipsometrie gebruikte cascadeboog is het emissiespectrum gegeven in figuur 4.2. Het maximum van de bij de etsreactor gebruikte cascadeboog ligt bij $2.5 \cdot 10^{15} \text{ W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$. Bij benadering kan de cascadeboog als een puntbron beschouwd worden met een openingshoek gelijk aan het quotiënt van diameter en lengte van de boog.

4.2 De roterende analysator ellipsometer en de etsreactor

In deze paragraaf wordt de opstelling beschreven waarvoor een roterende analysator ellipsometer (RAE) is gebouwd. Met deze ellipsometer zijn in-situ laagdiktemetingen uitgevoerd tijdens plasma-etsexperimenten. Voor de resultaten van deze experimenten wordt verwezen naar een artikel van M. Haverlag (HAV 89). De fotonproeven zijn eveneens met deze opstelling uitgevoerd. Figuur 4.3 geeft een overzichtstekening van de experimentele opstelling.



Figuur 4.3: De etsopstelling met de roterende analysator ellipsometer en de cascadeboog als fotonbron voor de fotonproeven. Verklaring der tekens en technische gegevens:

L	He-Ne laser	C	$\frac{1}{4}$ lambda plaatje
P	polarisator	M	holle-as motor
E	holle-as encoder	A	analysator
D	detector SGD 100 A, Si-fotodiode van EG&G		
ADC	analoog digitaal converter (in Eurobussysteem)		
M68	Motorola 68000 microprocessor		
PU	pompopening		
MC	flow controller		
L, C	spoelen en condensators van aanpassingsnetwerk		
PA	vermogensversterker		
OSC	pulsgenerator		
CAS	cascadeboog		
Li	LiF-lens		

Optisch systeem ellipsometer

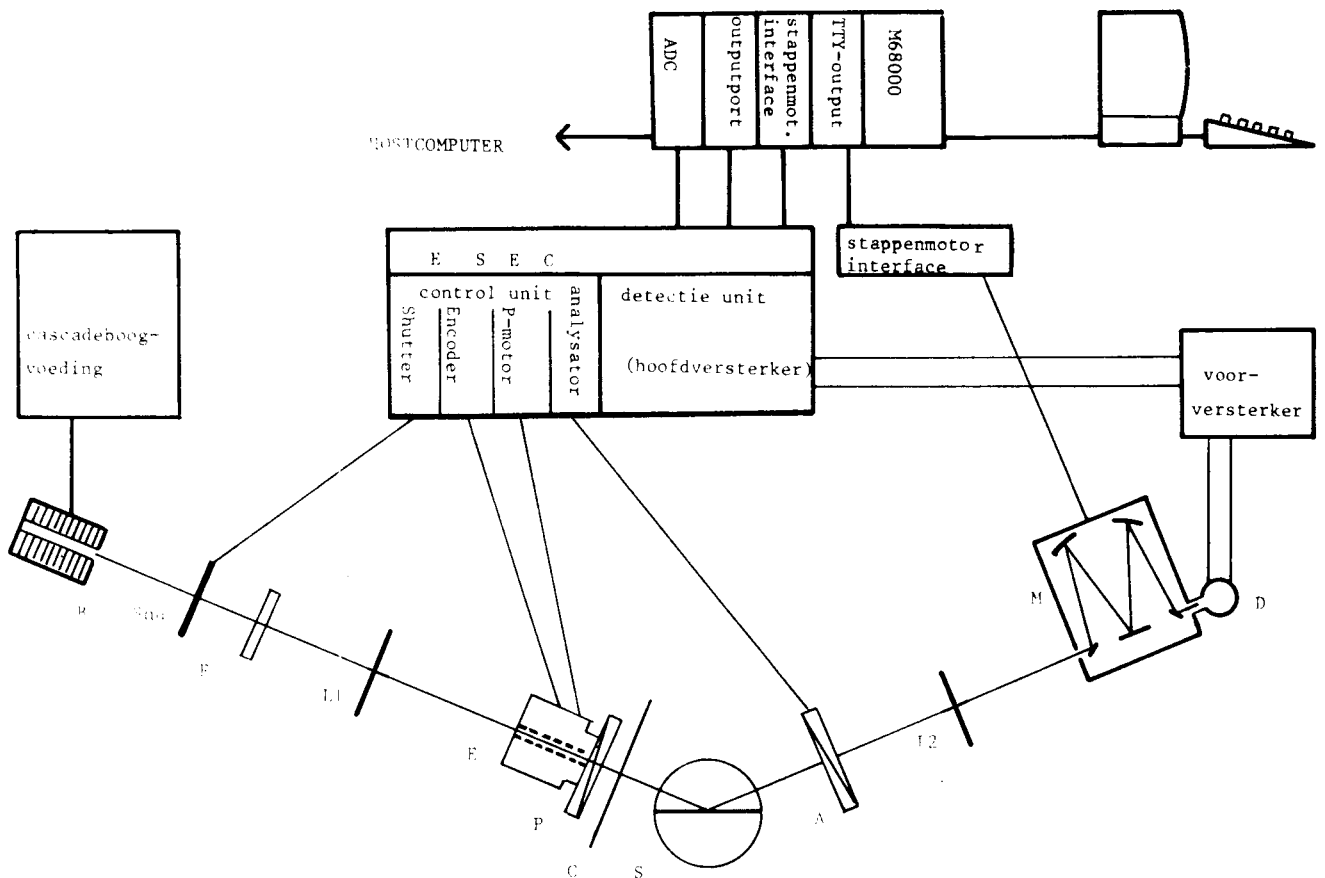
De He-Ne laser produceert een lichtbundel die een gepolariseerde component bevat. Met een $\frac{1}{4}$ -lambda plaatje onder een hoek van 45° met de polarisatierichting wordt van deze component circulair gepolariseerd licht gemaakt. Het niet gepolariseerde deel van de laserbundel blijft door het $\frac{1}{4}$ -lambda plaatje niet gepolariseerd. De polarisator is gemonteerd op een precisie rotator (afleesnauwkeurigheid 1 boogminuut). De polarisator en analysator zijn dichroïsche sheet-polarisatoren. De motor draait met de 50 Hz frequentie van het lichtnet. De holle-as encoder geeft per omwenteling zowel één "aftelpuls" als 256 triggerpulsen af.

Data-acquisitie

Bij het starten van een meting wacht de computer op een stijgende flank van de aftelpuls en voert dan bij elke triggerpuls een meting uit. De duur van de aftelpuls is bij een motorfrequentie van 50 Hz: $40 \mu\text{s}$. Deze tijd is te kort om de ADC van het Eurobussysteem te triggeren. Door middel van een schakeling wordt deze puls verlengd tot $200 \mu\text{s}$. Ook wordt het door de encoder afgegeven aantal triggerpulsen per omwenteling teruggebracht van 256 naar 128 omdat de computer deze acquisitiesnelheid net niet aankan. Er is een versterker gebouwd voor het meetsignaal dat de detector afgeeft. Door middel van een brugschakeling kan de elektrische offset nauwkeurig ingesteld worden (appendix C). Dit blijkt uit de waarde van $a^2 + b^2$ (vgl. 1.32) die ingesteld kan worden op 0.999 ± 0.001 . Voor de bepaling van de Fouriercoëfficiënten a en b en het DC-niveau van het meetsignaal g (zie vgl. 1.25) wordt een alternatief voor Fouriertransformatie gebruikt namelijk de bloktransformatie. Deze transformatie heeft als voordeel dat ze sneller is dan Fouriertransformatie. Het belangrijkste verschil met de Fouriertransformatie is dat oneven harmonischen van de signaalfrequentie de component van de signaalfrequentie (de Fourier-cosinus-component a en de Fourier-sinus-component b) beïnvloeden. Als het signaal zuiver harmonisch is, en dat is het bij deze ellipsometer in zeer goede benadering, dan zijn er geen hogere harmonischen van de signaalfrequentie in het signaal aanwezig en is de bloktransformatie dus goed bruikbaar. Voor een gedetailleerde beschrijving van de dataverwerking wordt verwezen naar het afstudeerverslag van C. de Zeeuw (ZEE 85). Bij in-situ metingen aan een SiO_2 -laag van 1 micron op een Si-substraat werd met 20 middelingen een nauwkeurigheid in de a - en b -waarden van 0.1% behaald.

4.3 De spectroscopische infraroodellipsometer

In figuur 4.4 zijn het optisch syteem en de besturing van de spectroscopische infraroodellipsometer schematisch weergegeven.



Figuur 4.4: De spectroscopische infraroodellipsometer
Verklaring der tekens en technische gegevens:

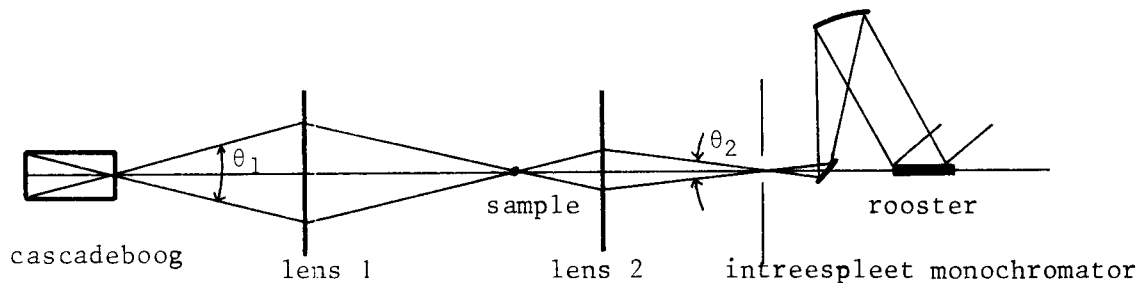
ESEC	Extended Spectroscopic Ellipsometer Controller		
B	cascadeboog (zie paragraaf 4.1)		
Shu	shutter	F	2-de orde filter
L1	LiF-lens, $f = 200 \text{ mm}$	E	encoder
P	roterende polarisator, via snaar aangedreven met motor (17.5 Hz)		
C	chopper: 16 gaten, draait via tandenriem 2 maal sneller dan polarisator		
S	sample en samplehouder gemonteerd op precisierotator		
A	analysator		
L2	LiF-lens, $f = 60 \text{ mm}$		
M	monochromator, type: Jobin Yvon B-25, $f = 250 \text{ mm}$, roostereigenschappen: aantal lijnen: 5800, afmetingen: $58 \times 58 \text{ mm.}$, blaze-golflengte: 6μ , dispersie ($D = f \frac{d\theta}{d\lambda}$): 30 nm/mm , resolutie: 1 nm (bij 6μ)		
D	detector, Infrared Associates sandwich detector (InSb/MCT) MCT voor het gebied 1000-2000, InSb voor het gebied 2000-10000 $1/\text{cm}$		

De spectroscopische infraroodellipsometer (IR-ellipsometer) is van het RPE-type (Roterende Polarisator Ellipsometer) zoals beschreven in paragraaf 1.2. Deze ellipsometer heeft de bestaande spectroscopische UV-zichtbaar-ellipsometer (SCH 87) vervangen. Hoewel de IR-ellipsometer op zeer essentiële punten van de UV-zichtbaar-ellipsometer afwijkt (polarisators, lenzen, detectors én data-acquisitie) is bij de bouw van de IR-ellipsometer ervoor gezorgd dat de ombouw naar het UV-zichtbare gebied zeer eenvoudig is.

In deze paragraaf wordt in het kort het optisch systeem, de data-acquisitie en een foutenanalyse van de IR-ellipsometer gegeven. Een meer uitgebreide behandeling wordt gegeven in (WIT 89).

Optisch systeem

De ellipsometer is zodanig uitgelijnd dat de door de cascadeboog geproduceerde bundel gefocuseerd wordt op het sample. De openingshoek waarmee de lichtbundel de cascadeboog verlaat is: $\theta_1 = 4.61 \cdot 10^{-2}$ rad., zie figuur 4.5:



Figuur 4.5: Schematische weergave (niet op schaal) van de lichtbundel in de IR-ellipsometer

De diameter van de lichtbundel in lens L1 is: $2 * f(L1) * \theta_1 = 18,5$ mm.

Voor een optimale resolutie van de monochromator moet de lichtbundel het rooster precies vullen. Dit betekent dat de op de intreespleet van de monochromator gerichte bundel een openingshoek moet hebben van:

$\theta_2 = 58 / 250 = 2,32 \cdot 10^{-1}$ rad. Hieruit volgt dat de diameter van de bundel bij lens 2 gelijk moet zijn aan $h = s_2 * \theta_2$. Deze diameter wordt bepaald door: $h = s_1 * \theta_1$. Als aan de eis voor de monochromator voldaan wordt geldt dus: $s_2 / s_1 = \theta_1 / \theta_2 = 0,19$. Door toepassing van de lensformule $1/f = 1/s_1 + 1/s_2$ volgt: $s_1 = f(s_2/s_1 + 1) = 71$ mm. $s_2 = f(s_1/s_2 + 1) = 375$ mm.

De shutter werd bij de spectroscopische UV-zichtbaar-ellipsometer gebruikt om de bijdragen aan het signaal van ongepolariseerd licht en van de detector- en versterkeroffset te meten. Vervolgens werden deze van het signaal afgetrokken. Dit was dus een methode die afweek van de offsetinstelling bij de RAE met de HeNe-laser, beschreven in paragraaf 4.2. Bij de IR-ellipsometer wordt de offset bepaald door middel van een chopper (zie data-acquisitie). De shutter vervult bij de IR-ellipsometer alleen een beschermende functie voor de optische componenten wanneer de cascadeboog aanstaat maar er niet gemeten wordt. Er is namelijk beschadiging ontstaan aan één van de polarisators door de intense lichtbundel van de boog.

Het 2-de orde filter houdt golflengten beneden de 2.5 micron (> 4000 1/cm) tegen. Het wordt in de bundel geplaatst bij metingen in het golflengtegebied 2.5-5 micron (4000-2000 1/cm) om hogere orden van golflengten kleiner dan 2.5 micron, die de monochromator doorlaat, niet tegelijkertijd te meten.

De encoder geeft één aftelpuls en 256 triggerpulsen per omwenteling af. Het aantal triggerpulsen wordt niet zoals bij de RAE teruggebracht tot 128 per omwenteling. De reden hiervoor is dat de moterfrequentie (17.5 Hz) lager is dan bij de RAE (50 Hz) waardoor de computer de samplefrequentie ($17.5 * 256 = 4480$ Hz) wel aankan.

De roterende polarisator en chopper (via een tandenriem verbonden) zijn zo dicht mogelijk bij het sample geplaatst. Eén reden hiervoor is dat eventuele polariserende invloeden van andere componenten minder invloed hebben als ze voor de polarisator staan. Een andere reden is dat de bundeldiameter bij de chopper zo klein mogelijk moet zijn (zie data-acquisitie).

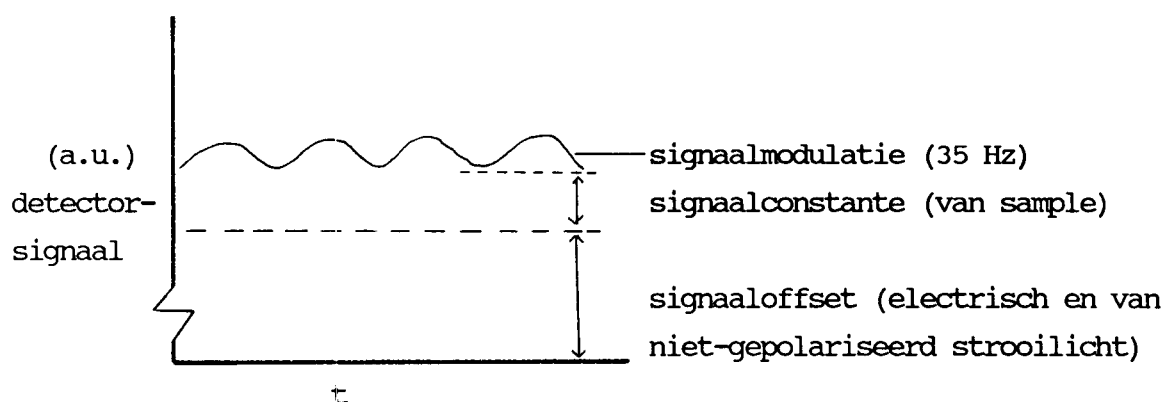
De analysator is zo dicht mogelijk bij het sample geplaatst om een soortgelijke reden als de polarisator: Na de analysator hebben polariserende eigenschappen van andere componenten geen invloed op het meetsignaal.

Data-acquisitie

De door het sample gereflecteerde intensiteit die op de detector valt is gegeven door vgl. 1.25 en bestaat uit een constant en een gemoduleerd gedeelte:

$$I_d = g(1 + a \cos(\Omega t) + b \sin(\Omega t)) \quad 1.25$$

In afwezigheid van de chopper bevat het signaal dat door de detector als functie van de tijd wordt geproduceerd naast een voor de meting relevant gedeelte nog een offset. Het relevante gedeelte bestaat volgens vgl. 1.25 uit een constante en een met 35 Hz gemoduleerd gedeelte, beide veroorzaakt door reflectie aan het sample. De offset krijgt een kleine bijdrage van ongepolariseerd strooilicht dat op de detector valt maar bestaat voor het grootste deel uit de elektrische offset van de detector. De opbouw van het detectorsignaal is weergegeven in figuur 4.6.



Figuur 4.6: Het door de detector afgegeven signaal als functie van de tijd (t), zonder chopper

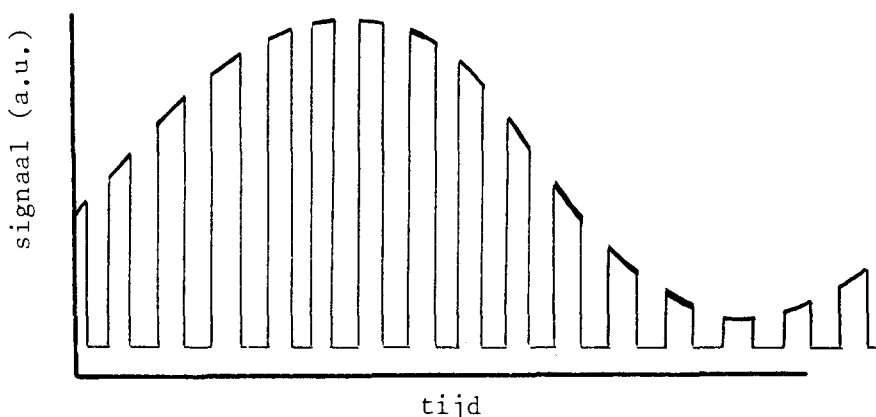
Hieronder zijn de ordegrößen van de offset en het relevante deel van het signaal voor de verschillende detectoren gegeven. De condities van de cascadeboog waren: spanning 130 V, stroom 25 A, druk 1 bar. Het gemiddeld vermogen in het IR-gebied 1000-10000 $1/\text{cm}$ is $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ W}/30 \text{ nm}$ (paragraaf 4.1). Bij de spectroscopische metingen is de druk van de cascadeboog verhoogd naar 4 bar wat een winst aan emissie met een factor 2 geeft. De spleetbreedte van de monochromator was 1 mm (30 nm van het golflengtegebied wordt doorgelaten). Het gebruikte sample was goud.

detector:	offset (electrisch en strooilicht):	signaal (constant en gemod. deel):
INSB (3.3 μ)	100 mV	10 μV
MCT (7 μ)	2 V	20 μV

De signaalconstante is maximaal van dezelfde ordegrötte als de signaal-amplitude en afhankelijk van het gebruikte sample en de gebruikte golflengte (vgl 1.28). In eerste instantie is geprobeerd om elektronisch een belangrijk deel van de offset van het meetsignaal af te trekken zodat het relevante deel van het meetsignaal versterkt zou kunnen worden.

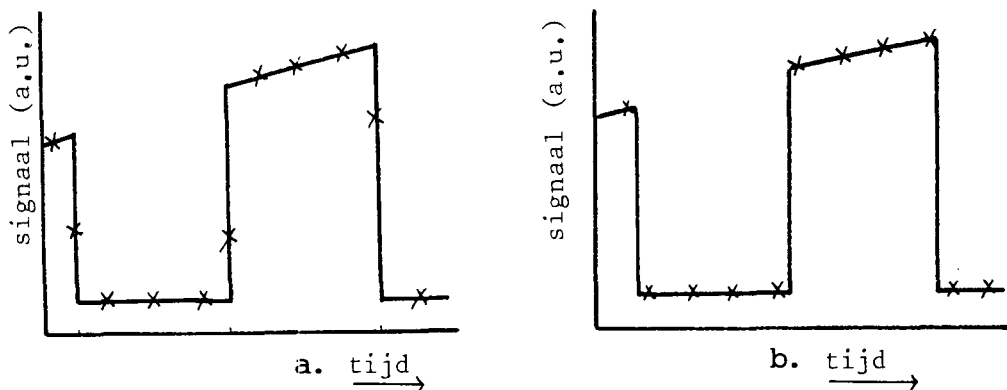
Door een extra offsetregeling te installeren op de bij de INSB-detector geleverde voorversterker, kon in dit geval het relevante meetsignaal inderdaad versterkt worden. De bij de MCT-detector geleverde voorversterker bleek ongeschikt te zijn voor aanpassing. Daarom werd besloten een voorversterker te bouwen die vanwege het zeer kleineingangssignaal van $20 \mu\text{V}$ een zeer stabiele en ruisvrije offsetregeling vereiste. Deze werd gerealiseerd door gebruik te maken van een accu als voeding en door toepassing van een Wheatstone-brug (zie appendix D). De bereikte signaalruisverhouding bleek $\sigma = 1430 \text{ 1/cm 1:1}$ te zijn (condities zoals hierboven). Tevens bleek dat de door de MCT-detector afgegeven elektrische offset instabiel is. Variaties van enkele malen de signaalgrootte (na $1000 \times$ versterking variaties van de orde van 50 mV ten opzichte van 20 mV signaal) traden aperiodiek op in tijden van enkele tientallen seconden. Er is dus een versterker gebouwd waarmee is aangetoond dat deze meetwijze onmogelijk is!

Als alternatief is de chopper in de lichtbundel geplaatst. Het relevante deel van het signaal (het constante deel en het met 35 Hz gemoduleerde deel) wordt nu gemoduleerd met de chopperfrequentie (560 Hz). Door het plaatsen van een hoogdoorlaatfilter wordt alleen het voor de meting relevante signaalgedeelte doorgelaten. Een nieuwe voorversterker voor de MCT-detector met een hoogdoorlaatfilter is gebouwd (appendix D). De afkapfrequentie van het filter is 2 Hz , dus zodanig dat de langzame variaties in de elektrische offset ($< 0.1 \text{ Hz}$) er niet door komen terwijl de 35 Hz -frequentiecomponent van het signaal niet vervormd wordt. Na versterking door de voorversterker en de hoofdversterker ziet het signaal er uit zoals in figuur 4.7 is aangegeven. Het chopperblad heeft 16 gaten en draait door middel van een tandenriem met exact 2 maal hogere frequentie dan de polarisator. Omdat één omwenteling van de polarisator correspondeert met 2 sinusperioden van het signaal, zijn er binnen één sinusperiode 16 chopperperioden.



Figuur 4.7: De vorm van het signaal, gemoduleerd met de chopfrequentie, na de hoofdversterker

De encoder die vast verbonden is met de polarisator geeft 256 triggerpulsen per omwenteling af, dus 128 triggerpulsen per sinusperiode. Bij elke triggerpuls wordt één meting gedaan door de ADC. Er zijn dus 8 meetpunten per chopperperiode. De chopper is zo dicht mogelijk bij het sample geplaatst waarop de lichtbundel gefocuseerd is. Hierdoor is de stijgtijd van een flank in het meetsignaal geminimaliseerd. Deze stijgtijd is van de orde van de sampletijd. Deze laatste is gelijk aan: $1/(\text{rotatie-frequentie} \times \text{aantal triggerpulsen}) = 1/(17.5 \times 256) = 233 \mu\text{s}$. In deze configuratie kunnen voor het signaal, dat door de ADC bij elke triggerpuls gemeten wordt, de volgende situaties onderscheiden worden, zie figuur 4.8:



Figuur 4.8: Verschillende mogelijkheden voor het door de ADC gemeten signaal (*) ten opzichte van het ellipsometersignaal (-) als de stijgtijd gelijk is aan de sampletijd

De kans op de in figuur 4.8 aangegeven situatie b is veel kleiner dan de kans op situatie a. Bovendien zal situatie b nooit exact optreden omdat de "hoeken" van het signaal in werkelijkheid afgerond worden door de RC-tijd van het hoogdoorlaatfilter en de versterker. Door het chopperblad ten opzichte van de de as te verdraaien kan situatie a ingesteld worden. De tussenpunten moeten dan wel als onbruikbaar beschouwd worden. De absolute waarde van het voor de meting relevante signaal wordt gegeven door het verschil tussen de hoge punten en de elektrische offset die gemeten wordt met de lage punten. In de elektrische offset kunnen variaties ontstaan door bijvoorbeeld 50 Hz stoorspanningen. Ervan uitgaande dat variaties in de offset binnen de halve chopperperiode te verwaarlozen zijn, kunnen de drie lage punten, die volgen op een tussenpunt, als referentie voor de offset van de drie voorafgaande hoge punten gebruikt worden. Deze benadering introduceert slechts fouten als gevolg van ruis met een frequentie groter dan de chopperfrequentie (560 Hz).

De benadering kan worden uitgevoerd door de transformatie:

$$f(x) = m(x) - m(x+3) \quad 4.1$$

waarbij $m(x)$ een meting is op sampletijdstip x en $x = 1, 2$ en 3 overeenkomen met 3 hoge punten. De tussenpunten kunnen worden weggelaten door te stellen:

$$m(0) := 0 \quad \text{en} \quad m(4) := 0$$

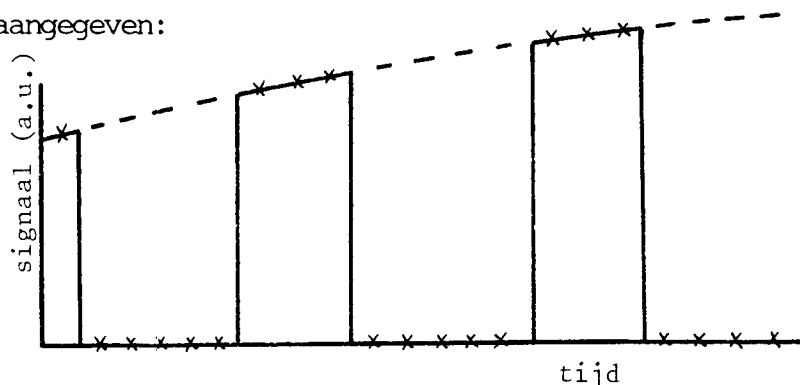
Voor het uitvoeren van deze transformatie is het nodig te meten wat de positie is van het chopperblad ten opzichte van een meetserie. Deze positie wordt uitgedrukt door de chopperfase die wordt bepaald uit de kruiscorrelatie:

$$c(i) = \sum_{j=1}^n m(j) * chop(j-i) \quad 4.2$$

waarbij $m(j)$ een meting is bij triggerpuls j , chop is een array gevuld met de getallen 0, 1, 1, 1, 0, -1, -1, -1, 0, 1, 1, 1, etc. en n is het aantal metingen (minimaal 8).

De chopperfase is die waarde van i waarbij $c(i)$ maximaal is. Als bij verschillende metingen van de fase deze niet constant blijkt te zijn treedt de situatie uit figuur 4.8.b op. Door bijstellen van het chopperblad ten opzichte van zijn as kan de fase op elke gewenste waarde worden ingesteld.

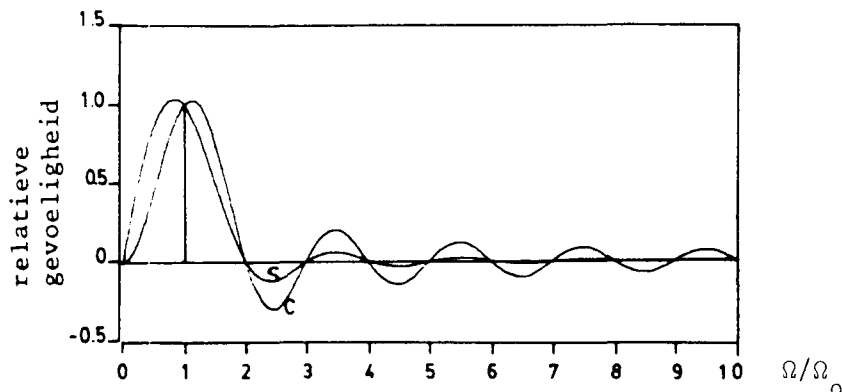
Na de transformatie 4.1 is het signaal van de vorm zoals in onderstaande figuur is aangegeven:



Figuur 4.9: Het meetsignaal, zoals het na transformatie in array-elementen wordt opgeslagen, en het ellipsometersignaal (gestippeld)

Het ellipsometersignaal waarvan we door middel van Fouriertransformatie de cosinus-, sinus- en de gemiddelde component willen bepalen (a, b en g in vgl. 1.25) is weergegeven in figuur 4.9 door een stippellijn.

Omdat de modulatiefrequentie van het ellipsometersignaal exact een hogere harmonische is van het meetsignaal (namelijk 16 maal de frequentie van het ellipsometersignaal) wordt Fouriertransformatie direct op het meetsignaal toegepast. De door de Fouriertransformatie geleverde a-, b- en g-component zijn namelijk ongevoelig voor frequenties die hogere harmonischen zijn van de signaalfrequentie, zie figuur 4.10. Alleen de absolute waarde van de a-, b- en g-component wordt beïnvloed: Ze worden namelijk kleiner met een factor $3/8$. Hiervoor hoeft niet gecorrigeerd te worden omdat a en b genormeerd worden ten opzichte van g (vgl. 1.25).



Figuur 4.10: De gevoeligheid van de door Fouriertransformatie geleverde cosinus- en sinus-component Ω_0 voor frequenties Ω

Het meetsignaal is, afgezien van de choppermodulatie, niet geheel harmonisch. De oorzaak hiervan moet worden toegeschreven aan niet-idealiteit van de gebruikte polarisators en aan een niet perfecte uitlijning. Bij gebruik van bloktransformatie (zoals bij de RAE, paragraaf 4.2) in plaats van Fouriertransformatie zouden hierdoor fouten optreden omdat bij bloktransformatie de oneven harmonischen invloed hebben op de berekende cosinus- en sinus-component van de signaalfrequentie. Bij de IR-ellipsometer wordt dus Fouriertransformatie gebruikt.

Foutenanalyse

-ruisfouten

De signaal-ruis-verhouding van het door de detectoren afgegeven signaal is afhankelijk van het vermogen van de cascadeboogbundel, de spleetbreedte van de monochromator en van de reflectiviteit van een bepaald sample bij een bepaalde golflengte. Bij de spectroscopische metingen zijn voor de cascadeboog optimale condities gebruikt (stroomsterkte 25A, spanning 130V, druk 4 bar). Het emissiespectrum van de cascadeboog bij deze condities is gegeven in paragraaf 4.1. De spleetbreedte werd bij alle metingen ingesteld op 2 mm. (30 nm).

Bij gebruik van een goudsample was de signaal-ruis-verhouding van het met de InSb-detector gemeten signaal groter dan 20. De signaal-ruis-verhouding van het met de MCT-detector gemeten signaal neemt toe met het golfgetal van ca. 1 bij 1000 1/cm tot ca. 10 bij 2000 1/cm. Het verschil in signaal-ruis-verhouding van de detectoren wordt onder andere veroorzaakt door feit dat de InSb-detector werkt in een "photovoltaic mode" en dus geen voedingsspanning nodig heeft. De MCT-detector werkt in een "photoresistive mode" en heeft wel een voedingsspanning nodig waarvan het ruisniveau evenveel als het signaal zelf versterkt wordt. De totale versterking van voor- en hoofdversterker is van de orde van 10^6 zodat stoorspanningen van enkele microvolts op de voeding van de MCT-detector al belangrijke afwijkingen geven op het met de ADC gemeten signaal. Het gemeten signaal heeft de vorm:

$$I(t) = g + C \cos 2P(t) = S \sin 2P(t) \quad 1.25$$

De fouriercomponenten worden genormeerd ten opzichte van de gemiddelde component g :

$$a = C/g \quad b = S/g \quad 4.4$$

Zoals in paragraaf 1.2 wordt opgemerkt zijn in principe 3 meetpunten nodig om dit meetsignaal vast te leggen. Bij deze ellipsometer bestaat één ellipsometrische meting uit 128 meetpunten. Een signaal-ruis-verhouding $(S/R)_S$ in het signaal leidt tot een signaal-ruis-verhouding in de Fourier-coëfficiënten die afneemt met het aantal meetpunten N volgens:

$$(S/R)_{a,b} = (S/R)_S * 1/\sqrt{N} \quad 4.5$$

In de praktijk wordt over een aantal metingen gemiddeld. De meetwaarden van NM opeenvolgende metingen van elk 128 meetpunten worden per meetpunt opgeteld en door het aantal middelingen gedeeld. Hierna wordt op een gemiddelde meting, bestaande uit 128 gemiddelde meetpunten, Fouriertransformatie toegepast. De gevoeligheid van de door Fouriertransformatie berekende frequentiecomponenten $a(\Omega_0)$ en $b(\Omega_0)$, als functie van signalen met frequentie Ω , kan worden gerepresenteerd met de uitdrukking: $F(\Omega_0, \cos(\Omega t + \phi))$ Bij middelen gaat F over in F' volgens:

$$F'(\Omega_0, \cos(\Omega t + \phi)) = \frac{1}{NM} \sum_{i=0}^{NM-1} \cos\left(\frac{2\pi\Omega_i}{\Omega_0}\right) F(\Omega, \cos(\Omega t + \phi)) \quad 4.6$$

waarbij NM het aantal middelingen is.

Voor $\Omega = \Omega_0$ gaat vgl. 4.6 over in $F' = F$. In vergelijking met de Fouriertransformatie zonder middelen ontstaan nu, naast nulpunten voor hogere harmonischen van Ω_0 , ook nulpunten voor de frequenties:

$$\Omega = k \Omega_0 / NM \quad 4.7$$

met k een geheel getal en geen veelvoud van NM . Middelen over meer metingen leidt dus tot steeds meer nulpunten in de gevoeligheidscurve zodat meer ruis wordt weggefilterd. De ruis in de Fouriercoëfficiënten wordt:

$$\sigma_{a,b} = S/R * 1/\sqrt{(N*NM)} \quad 4.8$$

met N het aantal meetpunten per halve omwenteling van de analysator en NM het aantal halve omwentelingen van de analysator.

-triggerfouten

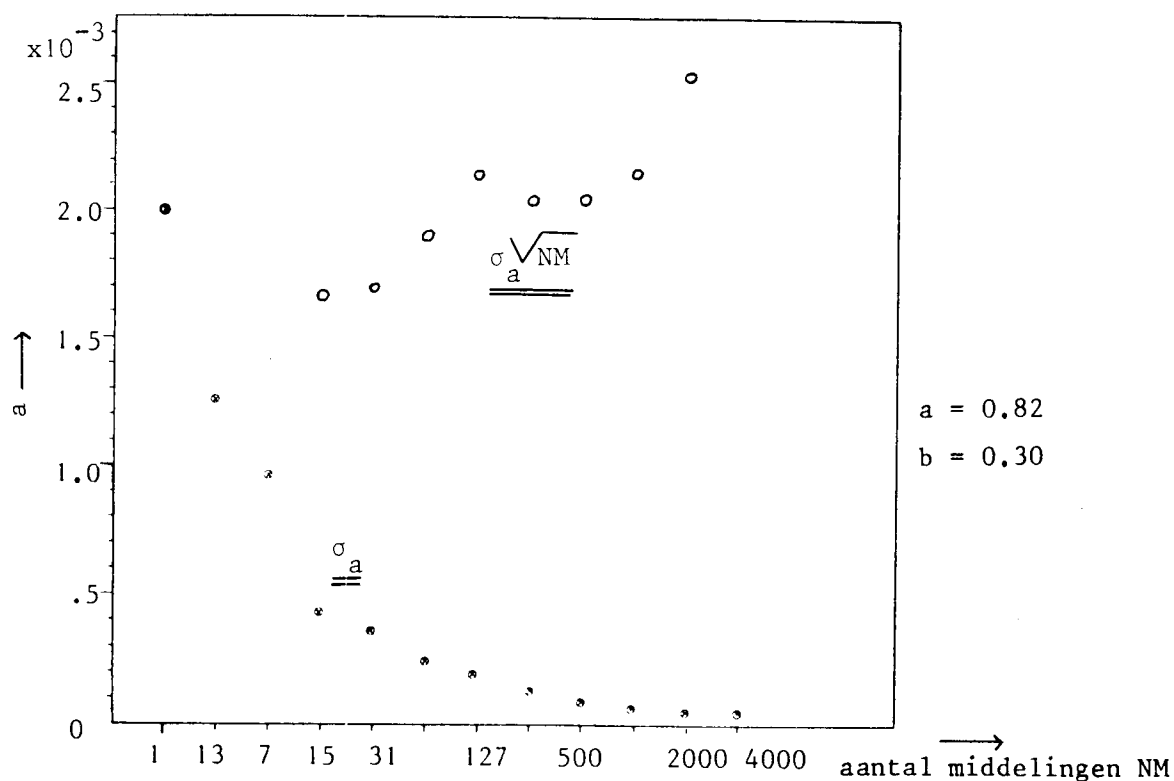
In eerste instantie werd een serie metingen gestart door middel van de PEP-procedure ("trigger", ZEE 85) die werd aangeroepen voor elke meetserie. Deze procedure wacht op een stijgende flank van de aftelpuls op een kanaal van de ADC. De tijd tussen deze procedure en de meetprocedure werd constant gehouden door het uitzetten van de interne klok van de computer. Als deze klok uitstaat reageert de computer niet meer op interrupts. Deze (constante) tijd bedraagt ongeveer 10 ms. Bij herhaalde start van metingen traden variaties op van ± 1 in de fase van de chopper (bepaald uit de kruiscorrelatie 4.2). Deze variaties worden veroorzaakt door kleine variaties van de chopperfrequentie ten opzichte van de rotatiefrequentie van de analysator. Een variatie van de chopperfase met 1 punt komt overeen met een variatie van 1 triggerpuls met een tijdsduur van 80 μs . Dit betekent dat de variaties in de chopperfrequentie van de orde van 1% zijn. De variaties moeten gemiddeld nul zijn omdat de roterende analysator en chopper via een tandenriem met elkaar zijn verbonden. Bij middelen worden de hierdoor onstane fouten dus uitgemiddeld. Inmiddels zijn de startprocedure en de meetprocedure in één machinetaalprocedure geïntegreerd zodat de tijd tussen de aftelpuls en de eerste meting verkort is. Als gevolg hiervan wordt een constante fase gemeten.

Een maat voor de nauwkeurigheid van de berekende a- en b-waarden kan bepaald worden uit de standaarddeviatie van een aantal berekende waarden:

$$\sigma = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \{ x(i) - \bar{x} \} \quad 4.9$$

waarbij $x(i)$ de berekende waarden zijn, \bar{x} hun gemiddelde en m hun aantal.

Voor een meting met de InSb-detector bij 3300 1/cm is de standaarddeviatie uit 25 berekende waarden bepaald voor verschillende aantallen middelingen.



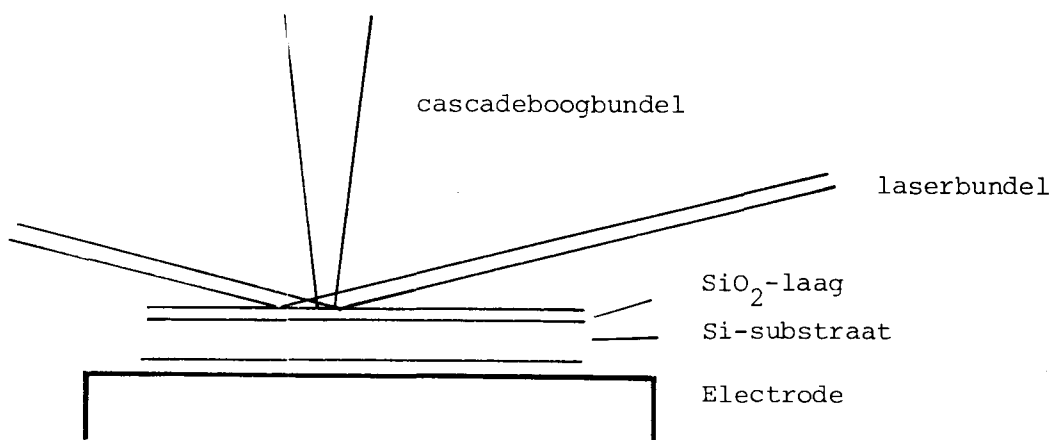
van het aantal middelingen NM. In de figuur is eveneens uitgezet: $\sigma_a \sqrt{NM}$
 Cascadeboogdruk 4 bar, sample SiO_2 (1μ) op Si, InSb-detector, 3300 1/cm

De standaarddeviatie in de Fouriercoëfficiënt b heeft dezelfde orde grootte als σ_a . In Figuur 4.10 is eveneens $\sigma_a \sqrt{NM}$ uitgezet. De berekende waarden hiervan zijn stochastisch verdeeld rond $2 \cdot 10^{-3}$ wat erop duidt dat een afname van een fout volgens vgl. 4.8 inderdaad optreedt. Ook zijn de standaarddeviaties bij gebruik van de MCT-detector berekend. Bij een cascadeboogdruk van 4 bar, een sample met een SiO_2 -laag (1μ) op Si en bij een golflengte van 1428 1/cm nam de standaarddeviatie in de Fouriercoëfficiënten af van ca. $3.5 \cdot 10^{-2}$ bij niet middelen tot ca. $1.5 \cdot 10^{-3}$ bij 1000 middelingen.

HOOFDSTUK: 5 RESULTATEN EN DISCUSSIE

5.1 Depositie van een laag onder invloed van UV-straling

Met de in paragraaf 4.2 geschetste opstelling werden proeven uitgevoerd om de invloed van UV-straling op het etsen van een SiO_2 -laag (dikte 1 micron) op een Si-substraat te bestuderen. De RAE-ellipsometer werd gebruikt om in-situ veranderingen in de laagdikte te meten. Via een gat in de gearde electrode werd de bundel loodrecht op het sample gefocuseerd. De spot-diameter van de cascadeboogbundel was 2 mm, de condities van de cascadeboog zijn gegeven in paragraaf 4.1. De laserbundel van de ellipsometer heeft een diameter van ongeveer 1 mm en een hoek van inval van 68° . De ellipsvormige spot van de laserbundel heeft een lengte van $1/(\cos 68^\circ) = 2.6$ mm. Omdat deze lengte groter is dan de bundeldiameter van de cascadeboogbundel zijn ellipsometrie-metingen van effecten die alleen in het bestraalde deel optreden onbetrouwbaar, zie figuur 5.2.

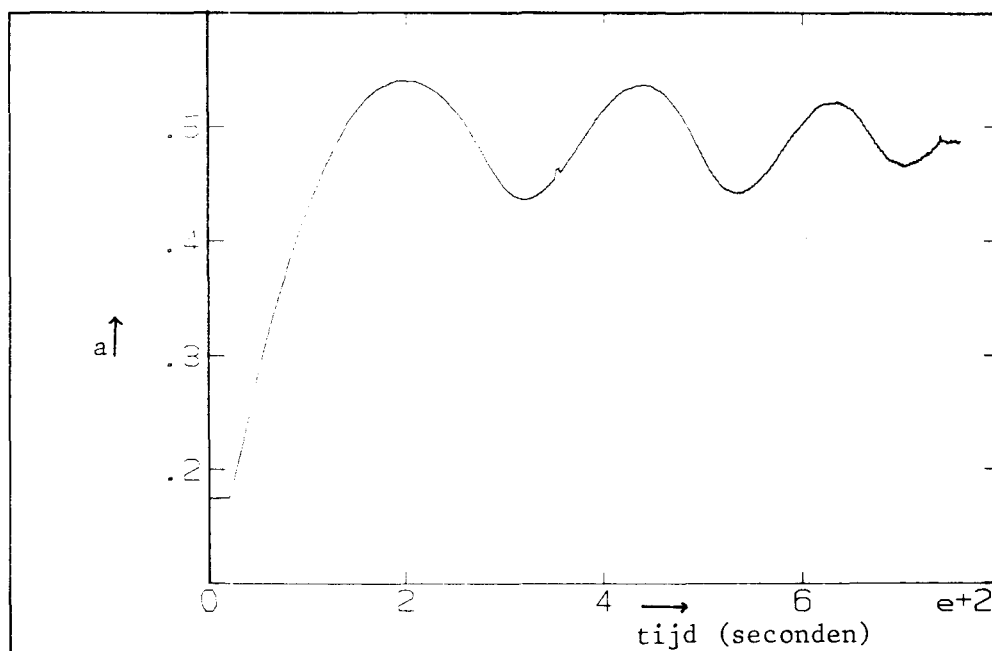


Figuur 5.2: De gebruikte configuratie voor bestraling van het oppervlak en voor ellipsometrie. De spot van de cascadeboog bedekt de ellipsometerspot niet geheel.

Omdat de bezettingsgraad van geadsorbeerde moleculen drukafhankelijk is werd bij verschillende drukken een CF_4 -plasma gemaakt, namelijk bij 1.6, 20 en 48 Pa. Tijdens het etsen van de SiO_2 -laag werd de cascadeboogbundel enkele malen met een plaatje tegengehouden en weer doorgelaten. Bij geen van de drukken werd ook maar het geringste effect op de etssnelheid geconstateerd.

Wel is in afwezigheid van het plasma de depositie van een onbekend materiaal geconstateerd. Het effect trad op na het afpompen van het systeem tot ca. 1 Pa en nadat de cascadeboog op het sample gericht was. Omdat de depositie alleen plaatsvond in het bestraalde deel werd ellipsometrie voor het meten van de absolute dikte onbetrouwbaar. Voor het constateren van veranderingen in de laagdikte was ellipsometrie nog wel bruikbaar.

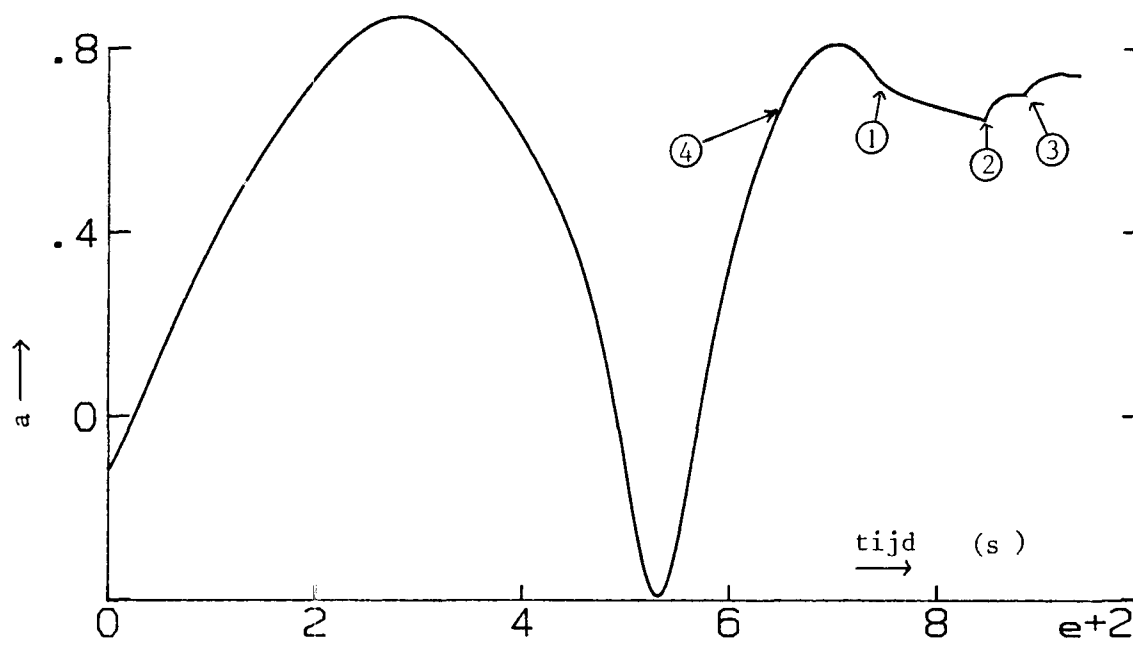
De grafiek van de Fouriercoëfficiënt a als functie van de tijd is gegeven in figuur 5.3.



Figuur 5.3: Interferentiepatroon van de Fouriercoëfficiënt als functie van de tijd. Depositie van een onbekende laag, $p = 0.13$ Pa, meting FET006.

In deze figuur is duidelijk een interferentiepatroon als functie van de tijd waarneembaar. Het afnemen van de amplitude als functie van de tijd kan een gevolg zijn van de te grote laserspot, absorptie of inhomogeniteit in de laag. Het kleiner worden van de periode als functie van de tijd duidt normaal gesproken op een toename van de depositiesnelheid. Het is echter niet volledig uit te sluiten dat verandering van de periode als functie van de tijd optreedt door de te grote laserspot.

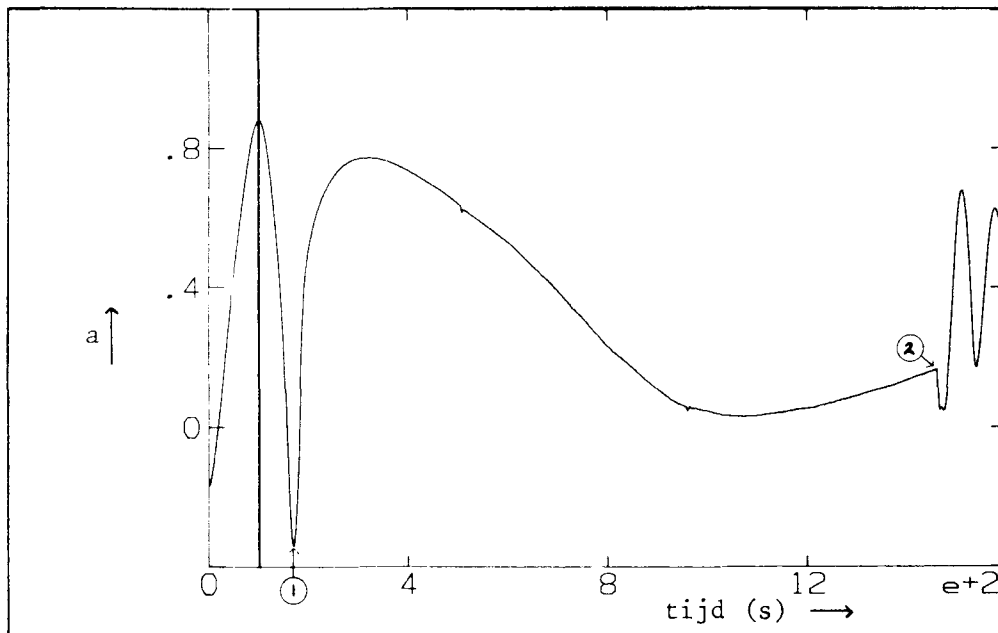
In figuur 5.4 is het verloop van de Fouriercoëfficiënt a als functie van de tijd bij een hogere druk uitgezet. In vergelijking met figuur 5.3 is de periode tussen de interferentiemaxima toegenomen wat aangeeft dat het depositieproces langzamer verloopt.



Figuur 5.4: De Fouriercoëfficiënt a als functie van de tijd, $p \approx 1$ Pa. Na 745 seconden werd de cascadeboogbundel onderbroken (pijl 1). Bij $t = 840$ s. werd de druk in de etsreactor verhoogt tot 4 Pa door inlaat van argon. (pijl 2). Bij $t = 880$ s. werd de cascadeboogbundel weer doorgelaten (pijl 3), meting FET007.

Uit figuur 5.4 blijkt dat na het onderbreken van de cascadeboogbundel (pijl 1) het depositieproces doorgaat, zij het langzamer. Na verhoging van de druk naar 4 Pa neemt de Fouriercoëfficiënt a toe met de tijd. Daarvoor nam a af met de tijd. De enig mogelijke uitleg hiervoor is dat na drukverhoging tot 4 Pa de laagdikte gaat afnemen. Bij het weer doorlaten van de cascadeboogbundel treedt opnieuw een plotselinge verandering in de richting van a op. Blijkbaar wordt de depositie dan weer hervat. Door de te grote laserspot kan niet afgeleid worden hoe groot de laagdikteveranderingen zijn. Vanwege de stijgende tentens in a bij het weer doorlaten van de bundel is op dit tijdstip (pijl 3) de laagdikte waarschijnlijk even groot als op een voorafgaand tijdstip waarbij a als functie van de tijd stijgt (pijl 4).

Bij een meting met een lagere druk in de etsreactor dan bij meting FET006 (figuur 5.3), verliep het depositieproces sneller. Dit is te zien aan de korte periode van de interferentie, zie figuur 5.5. In figuur 5.5 is een verticale lijn getekend door het eerste maximum van de Fouriercoëfficiënt a . Het is te zien dat rechts van deze lijn a steiler verloopt dan links van deze lijn. We kunnen stellen dat, aan het begin van een meting waar de laagdikte nog klein is, de invloed van de te grote laserspot op de meting gering is. Uit de snellere verandering van a rechts van het maximum in vergelijking tot de verandering van a links van het maximum kunnen we concluderen dat de depositiesnelheid als functie van de tijd toeneemt.



Figuur 5.5: De Fouriercoëfficiënt a als functie van de tijd. Op $t=170$ s (pijl 1) werd de cascadeboogbundel onderbroken. Op $t=1460$ s werd de bundel weer doorgelaten.

Op $t = 170$ s. (pijl 1) vindt bij het onderbreken van de cascadeboogbundel een tekenverandering in de richtingscoëfficiënt van a plaats. Bij het opnieuw doorlaten van de bundel bij $t = 1460$ s. (pijl 2) treedt opnieuw een richtingsverandering in a op. Dit duidt erop dat gedurende het interval van ca. 20 min. de laagdikte afgenomen is.

De gedeponeerde lagen zijn met andere oppervlaktetechnieken onderzocht. Met een pertometer is bij de faculteit werktuigbouwkunde de absolute laagdikte en de diameter (op halve hoogte) van de gedeponeerde laagjes bepaald:

meting	dikte ($\pm 0.1\mu$)	diameter ($\pm 0.1\text{mm}$)
FET006	0.75μ	1 mm
FET007	0.3μ	1.6 mm
FET008	1.5μ	2 mm

Met X-ray Photon Scattering is bij het Koninklijke/Shell laboratorium te Amsterdam de chemische samenstelling van de gedeponeerde lagen bepaald. Onderstaande tabel geeft de relatieve atomaire concentratie in procenten van silicium, zuurstof, koolstof, stikstof, fluor en zwavel:

meting	Si	O	C	N	F	S
FET006	8.25	28.87	56.08	0.83	5.96	
FET007	0.73	20.50	73.76	0.99	2.76	1.27
FET008	0.17	20.45	71.85	0.95	5.49	1.12
SiO ₂	31.08	58.45	10.47			

Vanwege de vervanging van de gebruikte etsreactor door een nieuwe konden golflengteafhankelijke metingen helaas niet uitgevoerd worden.

discussie

a. etsen

Uit de metingen met een CF₄-plasma waarbij geen enkele invloed wordt gemeten van de cascadeboogstraling op de etssnelheid volgt dat noch thermische noch andere effecten zoals fotoïonisatie of fotodissociatie het etsen door het plasma overheersen.

b. depositie

Het resultaat van de XPS-metingen laat zien dat de concentratie koolstof in de gedeponeerde laagjes relatief hoog is (ca. 70%). Ook de verhouding O/Si is hoog in vergelijking met deze verhouding in SiO₂. We veronderstellen dat de moleculen in de gedeponeerde lagen afkomstig zijn uit de pompolie van de voorcuümpomp waarin veel koolstof en zuurstofverbindingen voorkomen en ook Fluor waarvan XPS concentraties van ca. 5 % aangeeft.

Het pertometeronderzoek laat zien dat de gedeponeerde laagjes niet symmetrisch zijn. Naast de te grote laserspot is dit een extra factor die de laagdiktebepaling met ellipsometrie onbetrouwbaar maakt.

Het feit dat bij een hogere druk de depositie langzamer verloopt kan verklaard worden door aan te nemen dat de temperatuur van het sample van belang is voor het depositieproces. Bij een hogere druk is de warmtegeleiding van het sample beter en treedt dus een langzamere stijging van de temperatuur op.

Een tekenverandering in de richtingscoëfficiënt van de Fouriercoëfficiënt a als functie van de tijd duidt in het algemeen op een verandering van afname naar toename van de laagdikte of op een verandering van toename naar afname van de laagdikte. Een tekenwisseling in da/dt treedt ook op in een normaal interferentiemaximum of -minimum van het interferentiepatroon. Hiervan is in figuur 5.5 waarschijnlijk geen sprake omdat het minimum van a waarbij de verandering optreedt veel scherper is dan het voorafgaand interferentiemaximum.

Bij meting FET007 gaat na het onderbreken van de cascadeboogbundel de depositie nog enige tijd door terwijl bij meting FET008 na het onderbreken van de bundel de laagdikte afneemt. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat bij het onderbreken van de bundel bij meting FET007 op $t=745$ s het sample veel warmer is dan bij het onderbreken van de bundel bij meting FET008 op $t=170$ s. Vanwege de ruwe onderzijde van het Si-substraat is het thermisch contact met de electrode slecht. We kunnen voor de temperatuurstijging in het begin dus vgl. 2.7 van hoofdstuk 2 gebruiken als eerste orde schatting van de temperatuur stijging: 0.05 K per seconde. Na 170 s. zou de temperatuur met 8.5 K toegenomen zijn en na 745 s. met 37.5 K. Bij een temperatuurverhoging van 37.5 K is de bereikte temperatuur van ongeveer 320 K blijkbaar voldoende hoog om zonder straling het depositieproces enige tijd door te laten gaan.

Het is evenwel onwaarschijnlijk dat alleen een thermisch effect de oorzaak is van de depositie. Meting FET006 laat zien dat bij het starten van de cascadeboog de depositie momentaan begint. Indien alleen sprake zou zijn van een thermisch effect zou de depositie langzaam op gang komen. Het is mogelijk dat fotoïonisatie of fotodissociatie van oliemoleculen aan het oppervlak optreedt gevolgd door polymerisatie. Bij hoge temperatuur is dan voldoende thermische energie in het sample beschikbaar om de polymerisatie zonder straling voort te zetten. Het feit dat bij lage temperatuur direct desorptie optreedt van de gedeponeerde lagen duidt erop dat de mate van cross-linking van de polymeren gering is: Er bevinden zich veel stabiele moleculen in de laag die zeer zwak aan de overige moleculen zijn gebonden.

5.2 Metingen met de spectroscopische infraroodellipsometer

Bij deze presentatie van de resultaten die behaald zijn met de infraroodellipsometer (IR-ellipsometer) zullen alle spectra uitgedrukt worden in de ellipsometrische hoeken ψ (ψ) en Δ (Δ). Het verband met de complexe brekingsindex n wordt gegeven door vgl. 1.5 en 1.9:

$$n = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \frac{1 - \rho^2}{1 - \rho} \tan^2 \phi_0} \quad 1.5$$

$$\rho = \tan \psi \exp\{i \Delta\} \quad 1.9$$

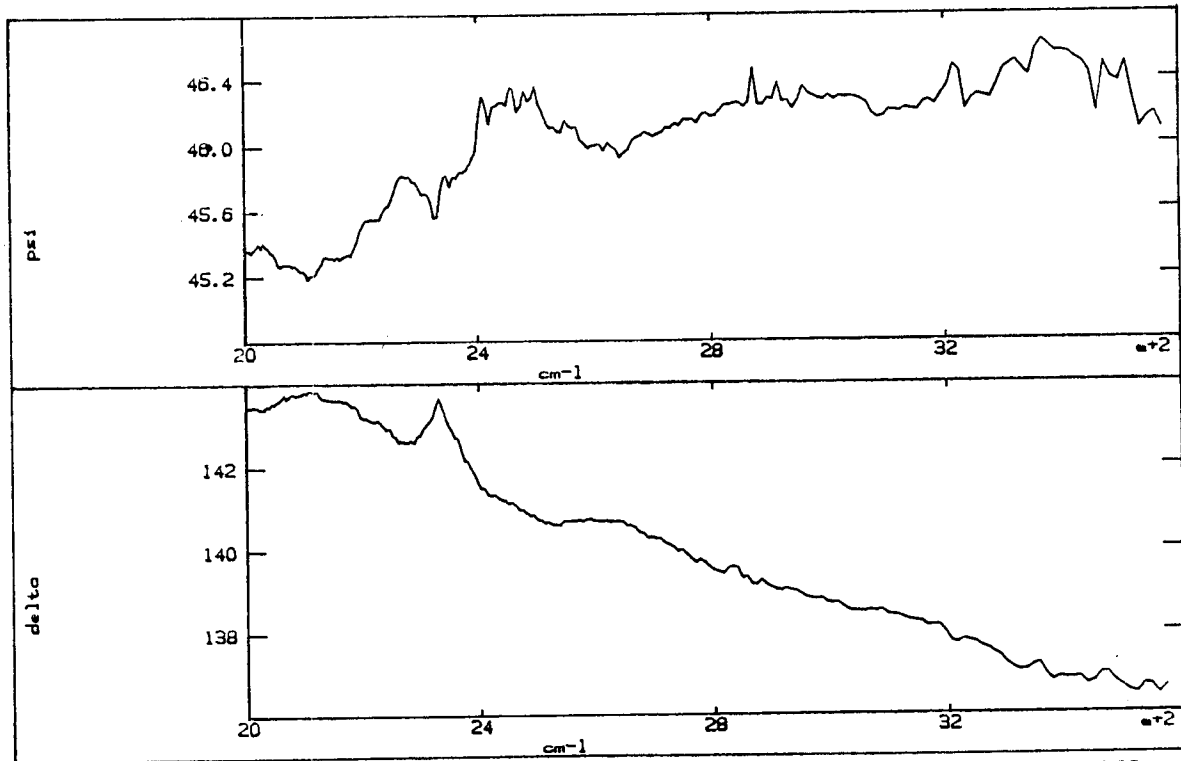
De complexe brekingsindex is minder geschikt als grootte om het spectrum van een substraat met een laag weer te geven omdat de brekingsindex een macroscopische grootte is die betrekking heeft op of het substraat of de laag. Gekozen is voor ψ en Δ omdat met deze representatie ervaring is opgedaan bij tijdafhankelijke ellipsometrie: ψ geeft de absolute waarde van ρ en Δ is het argument. Een Δ van 180° duidt op een reëel getal ρ . ψ kan variëren binnen het gebied $0-90^\circ$ en Δ binnen het gebied $0-360^\circ$. Het nadeel van deze representatie is dat voor bepaalde waarden van ψ en Δ een fout in de Fouriercoëfficiënten voor grote afwijkingen zorgt (ZEE 85). De fout in ψ wordt groot voor waarden van ψ in de buurt van 0° en 90° . De fout in Δ wordt groot voor waarden van Δ in de buurt van 0° , 180° en 360° . Uit de resultaten volgt dat het gebruik van ψ en Δ voordelen heeft vanuit spectraalanalytisch oogpunt. Een andere mogelijke representatie van de meetwaarden zijn de Fouriercoëfficiënten a en b .

De metingen zijn uitgevoerd bij de volgende standaardcondities:

- de optimale condities voor de cascadeboog, gegeven in paragraaf 4.1
- spleetbreedte van de monochromator: 1 mm (lineaire dispersie: 30 nm)
- aantal middelingen per meetpunt: 500
- golflengtestap tussen twee meetpunten: 0.01 micron

5.3.1 Meting met een goudsubstraat

Als test voor de IR-ellipsometer is een "dikke" goudlaag (0.2 micron) op glas doorgemeten. De goudlaag kan beschouwd worden als een halfoneindig medium. Het gemeten spectrum is gegeven in figuur 5.6:



Figuur 5.6: Het gemeten spectrum van goud, file: ABGOLD

Voor enkele golflengten zijn de gemeten psi- en deltawaarden vergeleken met literatuurwaarden (PAL 85):

golfl. (micron)	sigma (1/cm)	n_{re}	n_{im}	literatuur		gemeten		verschil	
				psi	delta	psi _{gem}	delta _{gem}	psi- psi _{gem}	delta- delta _{gem}
2.8	3570	1.48	17.5	44.3	164.5	46.0	136.6	27.9	-17
4	2500	2.6	24.6	44.4	169.5	46.4	140.7	28.8	-2
5	2000	3.7	30.5	44.5	171.5	45.8	143.4	28.1	-1.3
5.5	1820	4.4	33.5	44.5	172.2	45.2	143.7	28.5	-0.7
8.5	1175	9.58	48.8	44.5	174.8	44.7	147.0	27.8	-0.2

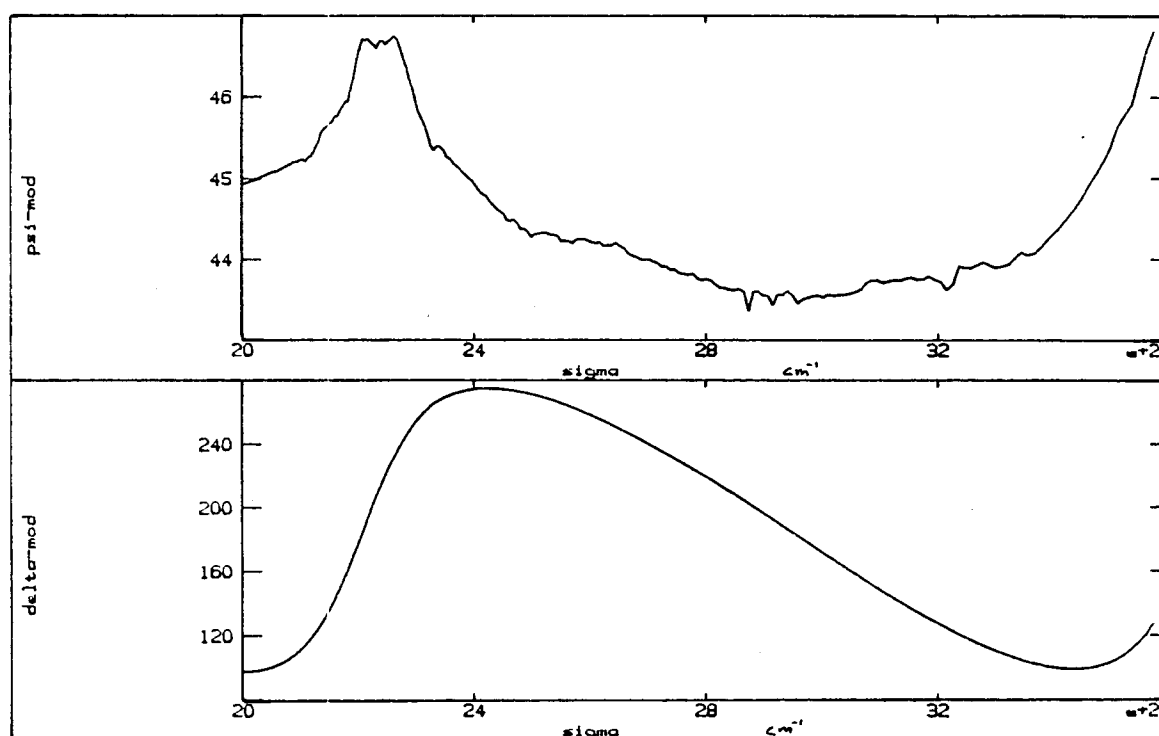
Bij alle golflengten wordt voor delta een vrij grote systematische fout gemaakt van 28°. Voor psi neemt de fout af met toenemende golflengte van 1.7° bij 2.8 micron tot 0.2° bij 8.5 micron. Deze afwijkingen worden zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de niet-idealiteit van de polarisators.

5.3.2 De invloed van absorptie in de laag op psi en delta

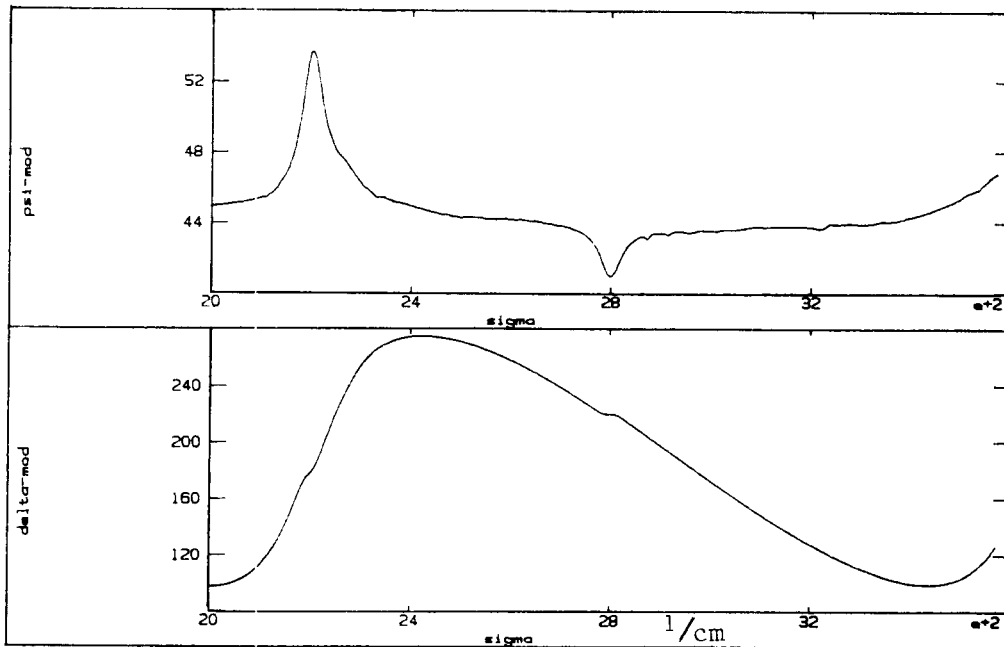
Met de in paragraaf 3.4 beschreven simulatie (programma ELRED) is het mogelijk het spectrum van een substraat met een laag als functie van de tijd te simuleren. Enkele simulaties zijn uitgevoerd met het gemeten substraatspectrum van goud (file ABGOLD). In het model van de laag is in eerste instantie een laagdikte van 2 micron en een brekingsindex van 2 ingevoerd zonder absorptieparameters. Figuur 5.7.a geeft het met deze laag gesimuleerde spectrum. Duidelijk is een interferentiepatroon in zowel psi als delta herkenbaar.

Om de invloed van absorptie in de laag te bestuderen zijn enkele vibrationele absorpties gesimuleerd, zie figuur 5.7.b en 5.7.c.

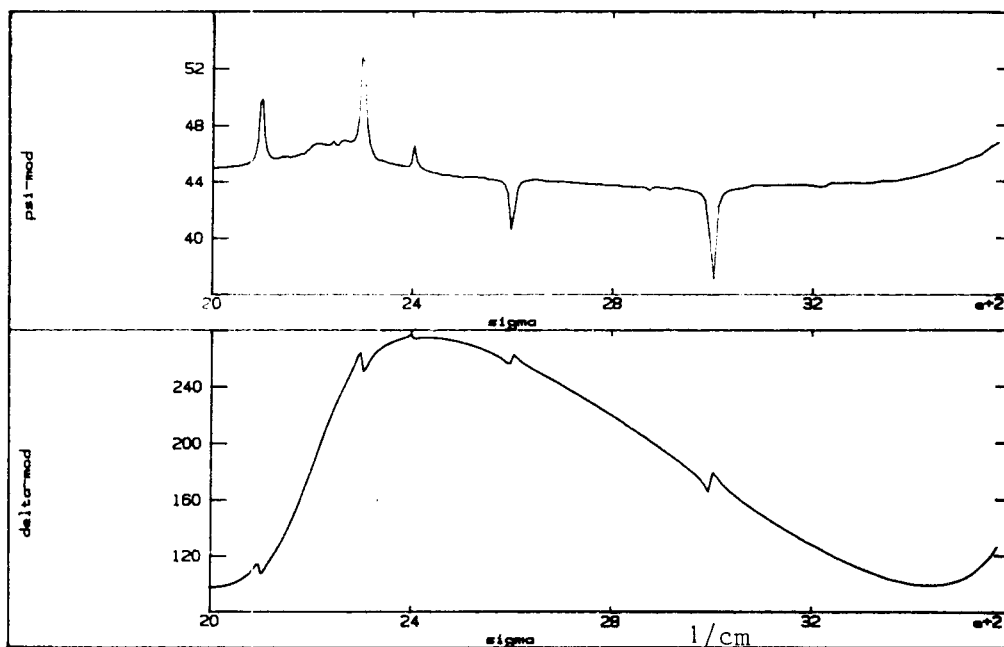
Uit de simulaties volgt dat bij precies de absorptiefrequentie een minimum of maximum in psi optreedt. In de gebieden waar delta stijgt met sigma treedt een maximum op in psi. In de gebieden waar delta daalt met sigma treedt een minimum op in psi. In figuur 5.7.b is de piek in psi ononderscheidbaar van een interferentiemaximum. De grootte van psi is vergeleken met het spectrum zonder absorptie (figuur 5.7.a) wel flink toegenomen. De absorptiepiek op 2400 $1/\text{cm}$ in figuur 5.7.c ligt vlak bij een maximum van delta. De absorptiepiek in psi is dan relatief klein. De absorptiepieken in psi zijn het grootst in gebieden waar delta sterk verandert met de golflengte.



Figuur 5.7.a: Goudsubstraat met laagmodel ($d=2\mu$, $n=2$)



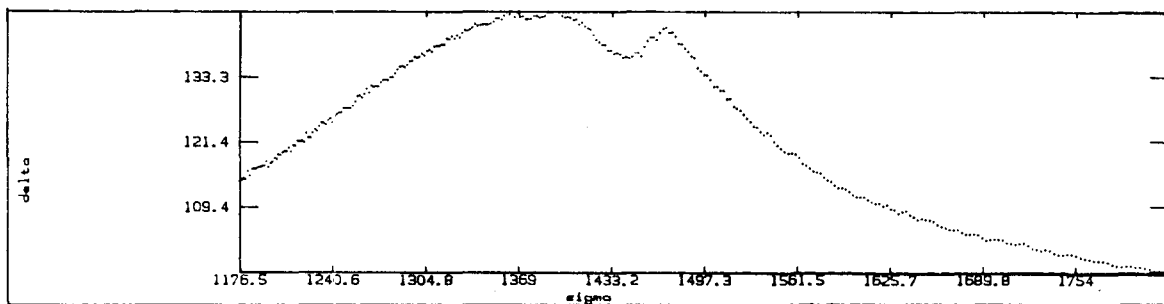
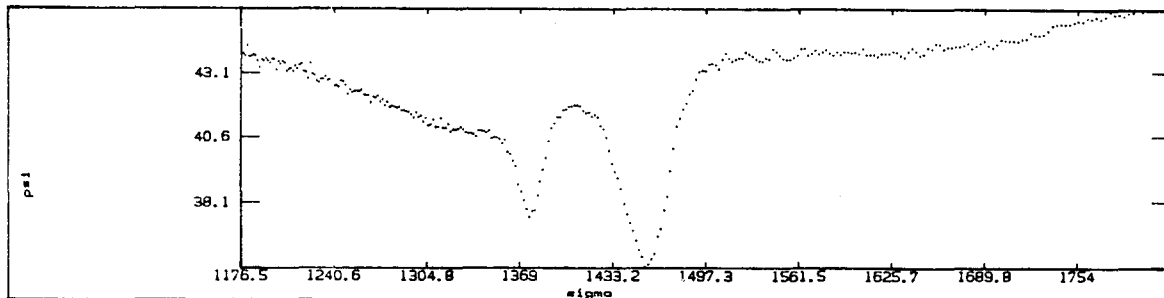
Figuur 5.7.b: Laag zoals bij a. met 2 absorpties. De eerste ligt bij 2200 1/cm, de tweede bij 2800 1/cm, breedte 50 1/cm, sterkte 10^{-3} .



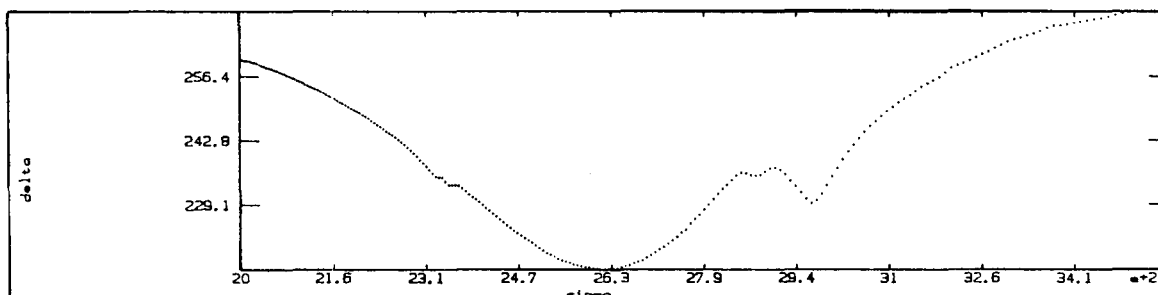
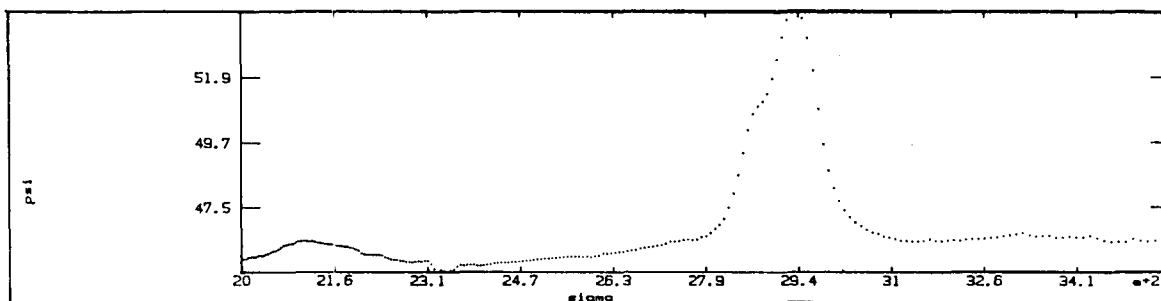
Figuur 5.7.c: Laag zoals bij a. met 5 absorpties bij 2100, 2300, 2400, 2600 en 3000 1/cm, breedte 10 1/cm, sterkte $5 \cdot 10^{-4}$.

5.3.3 Spectroscopie

Met de IR-ellipsometer is het spectrum doorgemeten van een sample bestaande uit een goudsubstraat met daarop een met plasmadepositie vervaardigde polymeerlaag met een dikte van ongeveer 2 micron. Figuur 5.8.a toont het spectrum in het gebied 1175-1820 $1/\text{cm}$ waar gemeten werd met de MCT-detector en figuur 5.8.b toont het spectrum in het gebied 2000-3570 $1/\text{cm}$ waar gemeten werd met de InSb-detector.



Figuur 5.8.a: Het spectrum van een polymeerlaag ($d \approx 2\mu$) op goud, file AB0002
Dit spectrale gebied 1175-1820 $1/\text{cm}$ werd gemeten met de MCT-detector



Figuur 5.8.b: Het spectrum van dezelfde polymeerlaag als in figuur 4.8.a, spectraal gebied 2000-3570 $1/\text{cm}$, gemeten met de InSb-detector, file AB0001

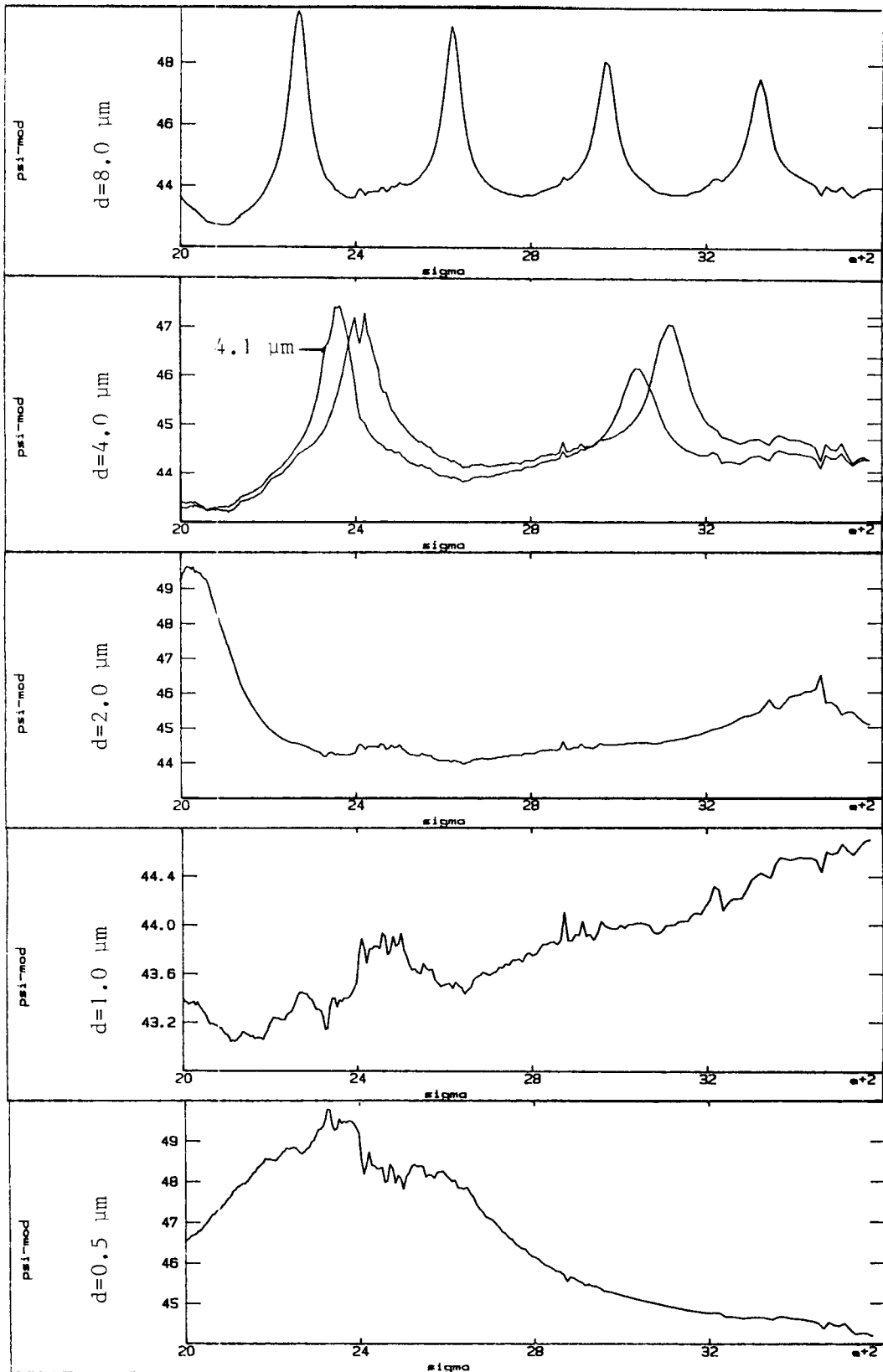
Omdat uit de simulaties bekend is dat in het geval van een goudsubstraat de pieken in ψ overeenkomen met absorptiefrequenties kunnen we met tabel I (pagina 46) de absorptiepieken trachten te analyseren. De piek bij 1450 $1/\text{cm}$ kan duiden op zowel de aanwezigheid van olefinisch $\text{sp}^2 \text{CH}_2$ als op de aanwezigheid van $\text{sp}^3 \text{CH}_2$. In ieder geval is er olefinisch $\text{sp}^2 \text{CH}_2$ aanwezig omdat een andere absorptiefrequentie van deze groep bij 2946 $1/\text{cm}$ ook gemeten wordt. Als ook $\text{sp}^3 \text{CH}_2$ aanwezig is zou tevens een absorptiepiek bij 2920 $1/\text{cm}$ waargenomen moeten worden wat niet het geval is. Waarschijnlijk is dus geen of nauwelijks $\text{sp}^3 \text{CH}_2$ aanwezig. De absorptiepiek bij 1370 $1/\text{cm}$ kan toegekend worden aan $\text{sp}^3 \text{CH}$ en de absorptiepiek bij 2875 $1/\text{cm}$ aan $\text{sp}^3 \text{CH}_3$.

5.3.4 Het interferentiepatroon als functie van de laagdikte

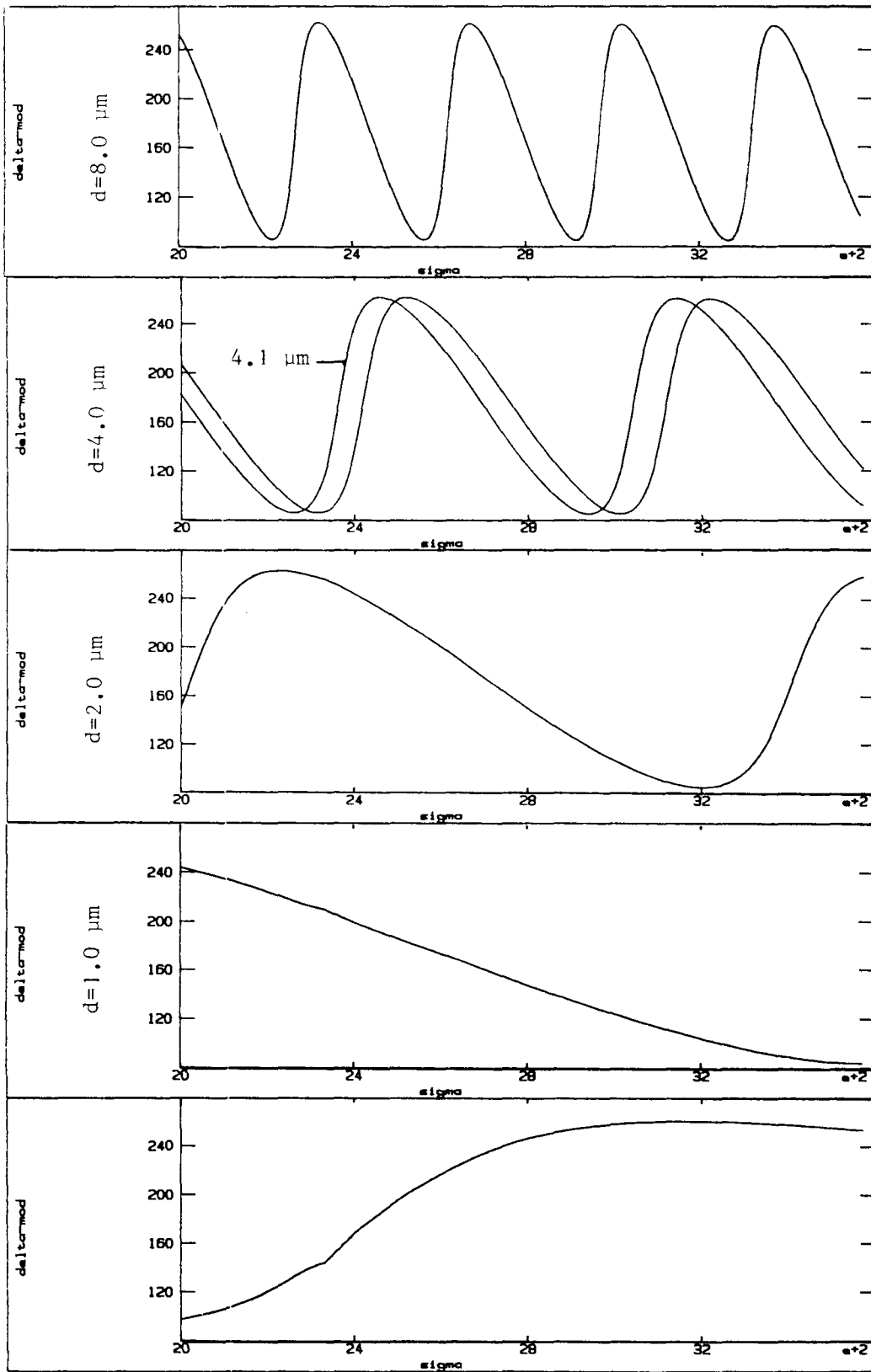
We beschouwen opnieuw een goudsubstraat met daarop een laag. Het met de IR-ellipsometer te meten spectrum kan verschillende vormen aannemen als functie van brekingsindex en laagdikte. In figuur 5.9 zijn gesimuleerde spectra gegeven van een laag met een brekingsindex van $n=2$ bij verschillende laagdikten. In de figuur met het spectrum bij een laagdikte van 4 micron is eveneens het spectrum bij een laagdikte van 4.1 micron opgenomen. De interferentiepieken van het spectrum bij een dikte van 4.1 micron zijn naar links verschoven ten opzichte van de pieken bij een dikte van 4 micron. Bij toenemende laagdikte wordt de afstand tussen de interferentiepieken kleiner en de pieken verplaatsen zich naar links. Het interferentiepatroon in figuur 5.9 wordt van rechts naar links "in elkaar geschoven".

5.3.5 De vorm van een interferentiepiek

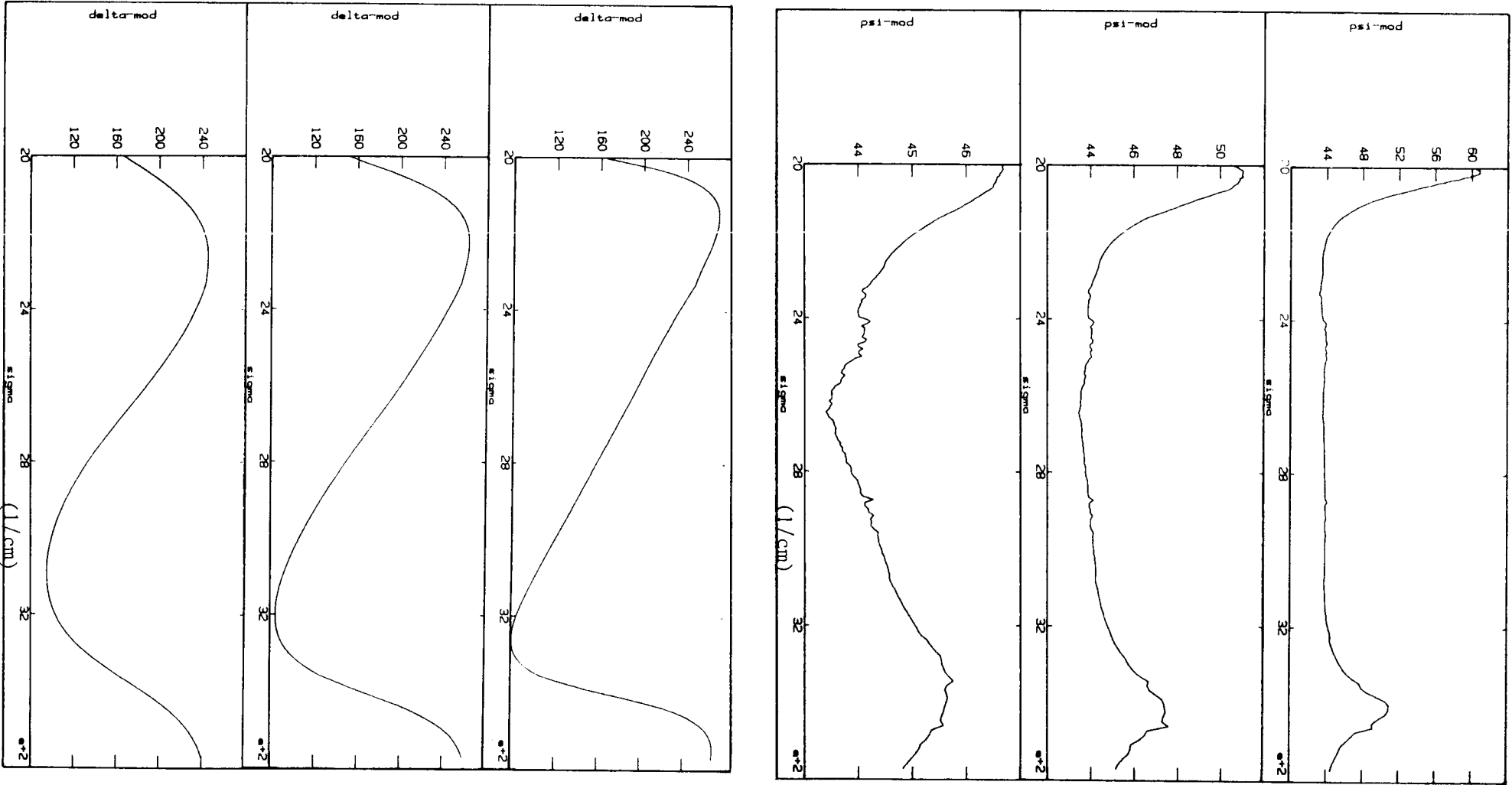
Bij simulaties met een laag-model op het gemeten goudspectrum is getracht bij verschillende waarden van de brekingsindex de laagdikteparameter zo in te stellen dat het maximum van ψ bij hetzelfde golfgetal optreedt. De resultaten van deze simulaties zijn gegeven in figuur 5.10. Het produkt van laagdikte en brekingsindex is bij de verschillende simulaties vrijwel constant in overeenstemming met de verwachting dat de periode van het interferentiepatroon door dit produkt bepaald wordt. Bij lage brekingsindex is het interferentiepatroon van delta min of meer sinusvormig. Bij hogere brekingsindex wordt dit patroon zaagtandvormig: De stijging in delta als functie van sigma wordt sterker, de daling minder sterk. De interferentiepieken in ψ worden bij toenemende brekingsindex smaller.



Figuur 5.9: Simulaties met lagen op goud bij 5 verschillende laagdikten. De brekingsindex is bij alle simulaties $n=2$. Substraatfile: ABGOLD



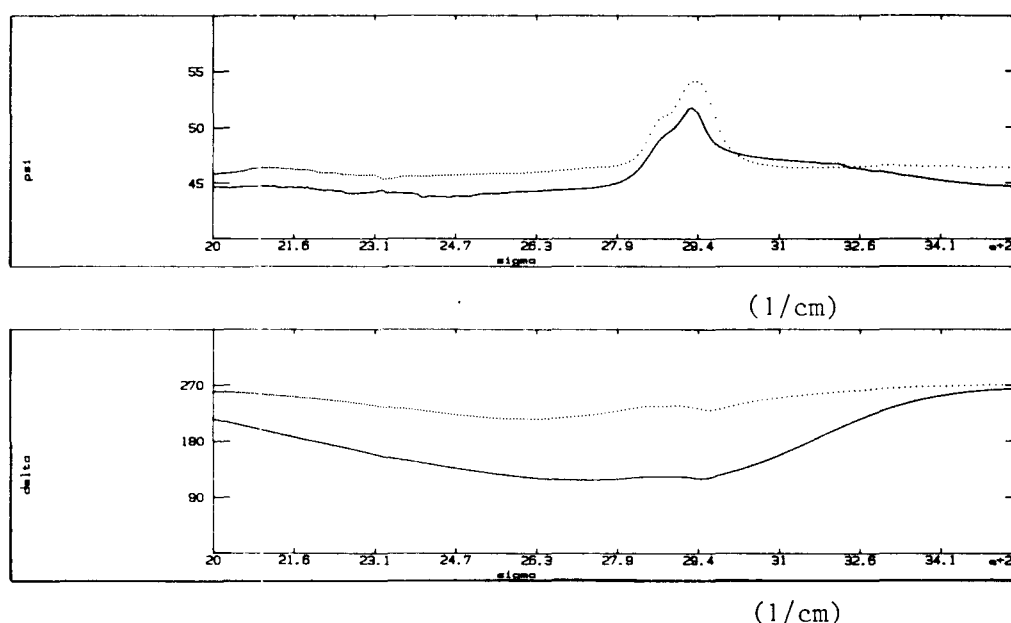
Figuur 5.9 (vervolg)



Figuur 5.10: Simulaties met lagen op goud bij 3 brekingsindices, $n = 3$, 2 en 1. De laagdikteparameter is bij elke simulatie zo ingesteld dat het maximum in psi bij hetzelfde golfgetal optreedt: $d = 1.22$, 2 en 3.4 micron, het produkt nd is achtereenvolgens: 3.66, 4 en 3.4. Substraatfile: ABCGOLD

5.3.6 Analyse van een laagspectrum met absorptie

We willen uit een spectrum van een goudsubstraat met een polymeerlaag (meting AB0001 van figuur 5.8.b) en een spectrum van alleen het goudsubstraat (meting ABGOLD van figuur 5.7.a) het laagspectrum berekenen door middel van simulatie en parameteraanpassing. In eerste instantie simuleren we zonder parameters in te voeren voor absorptie in de laag. Het spectrum van het goudsubstraat met de laag laat een interferentieminimum in delta zien bij 2600 1/cm. We kunnen uit de simulaties van figuur 5.9 vervolgens afleiden met welk produkt van laagdikte d en brekingsindex n het gemeten interferentiepatroon overeenkomt. Het produkt nd blijkt ongeveer $3.4 \cdot 10^{-6}$ te zijn. Vervolgens kunnen we bij het constant houden van het produkt nd met verschillende combinaties van n en d simulaties uitvoeren. Rekening houdend met de bij figuur 5.10 geconstateerde tendenzen in de vorm van het patroon als functie van n, d -combinaties kan met een "trial en error methode" een combinatie van n en d afgeleid worden waarbij het gesimuleerde interferentiepatroon het meest met het gemeten patroon overeenkomt. In figuur 5.11 is zowel het gemeten spectrum als het best gesimuleerde spectrum weergegeven.



Figuur 5.11: Gemeten (...) en gesimuleerd spectrum (—) van een polymeerlaag op een goudsubstraat. File van substraat met laag: AB0001, file van goudsubstraat: ABGOLD, parameterwaarden: $d=2.4$ micron, $n=1.38$, Absorptie 1: $\Omega_0=2875$ 1/cm, $\Gamma=90$ 1/cm, $f=1.2 \cdot 10^{-3}$, Absorptie 2: $\Omega_0=2946$ 1/cm, $\Gamma=90$ 1/cm, $f=2.4 \cdot 10^{-3}$

Door een grote systematische meetfout in vooral delta wijkt het gesimuleerde spectrum af van het gemeten spectrum. De absorptiepieken kunnen goed gesimuleerd worden.

Discussie

De systematische afwijkingen van de gemeten psi- en deltawaarden ten opzichte van de literatuurwaarden bij de metingen aan het goudsubstraat kunnen toegeschreven worden aan de niet-idealiteit van de polarisators. De kwaliteit van de polarisators wordt uitgedrukt in de extinctie die ideaal 100% is maar volgens de fabricant toeneemt met de golflengte van 97% bij 2.8 micron tot 99% bij 8.5 micron. Een eerste-orde-berekening laat zien dat als gevolg van de extinctie de fout in psi bij 2.8 micron 3 graden is (KRO 89). De fout in delta kan in extreme gevallen oplopen tot 90° maar is in de regel van de orde van enkele tientallen graden.

Het resultaat van de simulaties met vibrationele absorpties in het laagmodel leidt (in het geval van een goudsubstraat) tot de belangrijke conclusie dat absorptie te herkennen is aan pieken in het spectrum van psi en aan dispersies in het spectrum van delta.

Bij de berekening van delta uit de Fouriercoëfficiënt b is geen onderscheid te maken tussen delta en 360° -delta (vgl. 1.30). Uit de simulaties volgt dat absorptiepieken naar boven optreden in gebieden waar delta stijgt met het golfgetal en absorptiepieken naar beneden optreden in gebieden waar delta daalt. Voor een meting waarvan de richting van de pieken in psi niet overeenkomt met deze situatie moet delta vervangen worden door 360° -delta. Voor het spectrum van figuur 5.8.b zijn de gemeten deltawaarden op deze manier aangepast.

De simulaties als functie van de laagdikte en de simulaties met het constante produkt van brekingsindex en laagdikte kunnen gebruikt worden om de parameters van het laagmodel te berekenen. Uit de simulaties blijkt dat de vorm het spectrum van een substraat met laag primair bepaald wordt door het interferentiepatroon. Het probleem van het schatten van de parameters van het laagmodel kan opgesplitst worden in:

- A. Het schatten van de parameters die het interferentiepatroon bepalen: n en d
- B. Het schatten van de absorptieparameters: voor elke absorptie Ω_0 , Γ en f .

A kan meer gedetailleerd worden opgesplitst in 2 onderdelen:

A1: instelling van de interferentieperiode

In eerste instantie moet niet op de verschillen in de psi- en deltawaarden tussen het gemeten en het gesimuleerde spectrum gelet worden maar op de plaats van de interferentiemaxima. Als het spectrale gebied te klein is om een minimum of een maximum in psi of delta waar te nemen kan gelet worden op de helling van de psi- en deltacurven als functie van het golfgetal. De dikte of de brekingsindex of beide moeten vervolgens zodanig aan gepast worden dat stijgende en dalende delen van de gesimuleerde psi- en deltacurven overeenkomen met stijgende en dalende delen van de gemeten psi- en deltacurven.

A2: instelling van de vorm van het interferentiepatroon

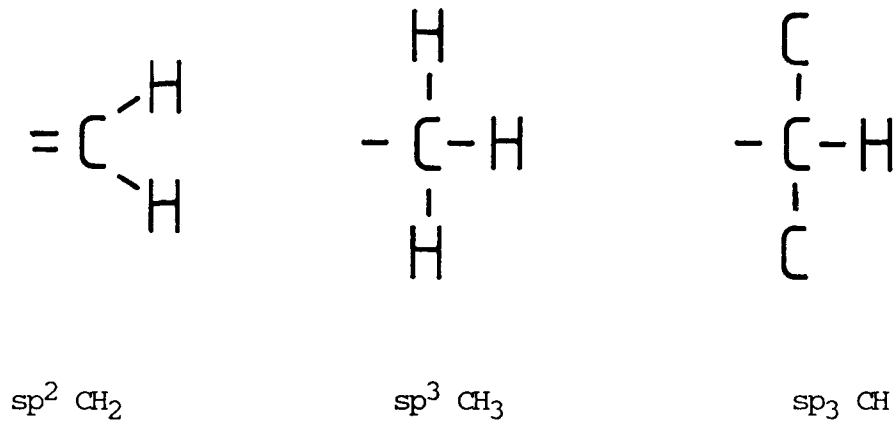
Vervolgens kunnen bij een gevonden waarde van het produkt nd , n en d nog zodanig aangepast worden dat het gemeten en gesimuleerde spectrum qua vorm het best overeenkomen.

B: instelling van absorptieparameters

Tenslotte kunnen absorptieparameters ingevoerd worden. De absorptiefrequenties Ω_0 volgen direct uit de pieken in het spectrum van psi. Als "handmatig" alle parameters van het laagmodel zodanig zijn aangepast dat de overeenkomst tussen het gesimuleerde en gemeten spectrum zeer goed is dan kunnen nauwkeuriger parameterschattingen berekend worden door middel van kleinste kwadraten aanpassing. Een voorwaarde voor deze zeer goede overeenkomst is dat voor de golflengteafhankelijke niet-idealiteit van de polarisators gecorrigeerd wordt.

Opmerking: Bij het constant houden van het produkt nd verandert de periode van het interferentiepatroon in het algemeen wel. Alleen bij grote waarden van n blijft het bij benadering constant (vgl. 1.45).

Door observatie van absorptiepieken in de spectra van het goudsample met een polymeerlaag is in deze laag de aanwezigheid aangetoond van: olefinisch sp^2 CH_2 , sp^3 CH_3 en sp^3 CH . In figuur 5.12 is de chemische structuur van deze groepen gegeven. De hybridisaties sp^2 CH_2 en sp^3 CH_3 treden alleen op aan het einde van een keten van koolstofatomen. Een zuiver polymeer zou slechts uit sp^3 CH_2 groepen bestaan. Treden er veel cross-links op, dwz is een keten op vele plaatsen direct verbonden met een andere keten door een C-C binding, dan vermindert het gehalte sp^3 CH_2 ten gunste van het gehalte sp^3 CH .



Figuur 5.12: Chemische structuur van geanalyseerde groepen

Aangezien alleen sp² CH₂, sp³ CH₃ en sp³ CH zijn aangetoond luidt de conclusie dat de betreffende a-C:H film bestaat uit een zeer sterk "ge-cross-linked" polymeer. Essentieel is het een sp³ koolstof-rooster (diamant-achtig) met vele defecten waaraan zich sp² CH₂ en en sp³ CH₃ eindgroepen genesteld hebben.

CONCLUSIES

Fotonproeven

In principe zou tijdens het plasma-etsen van een SiO₂-laag (<1μ) op een Si-substraat bestraling met fotonen van het oppervlak een effect kunnen hebben op de etssnelheid. Een dergelijk effect is bij het gebruik van de intense bundel van een cascadeboog niet aangetoond ondanks de gevoeligheid van de laagdiktemetingen door middel van ellipsometrie.

Uit literatuuronderzoek volgt dat bestraling van gedoped Si tijdens plasma-etsen interessante mogelijkheden biedt.

Bestraling van het oppervlak van het SiO₂/Si-sample onder "vacuüm" resulteert in de depositie van een olieachtig instabiel polymeer.

Bij dit depositieproces spelen waarschijnlijk zowel directe fotochemische processen als thermische processen een rol.

Infraroodellipsometrie

Er is een spectroscopische infraroodellipsometer met de polarisator-sample-analysator configuratie en een cascadeboog als lichtbron gerealiseerd. Het instrument heeft een voldoende relatieve nauwkeurigheid: de metingen zijn reproduceerbaar en de relatieve fout in de meetwaarden is, afhankelijk van de golflengte, van de orde 10⁻³-10⁻². Deze fout kan sterk worden teruggebracht met middelen (een factor 10 bij 100 middelingen).

De absolute nauwkeurigheid van het instrument wordt sterk beperkt door de niet-idealiteit van de polarisators. Een correctie hiervan lijkt mogelijk en is sterk aanbevelingswaardig. Voor een correctie dient de invloed van de niet-idealiteiten in de polarisator en analysator op het ellipsometersignaal berekend te worden. Een geschikte mathematische methode hiervoor maakt gebruik van Stokes vectoren en Muellermatrices waarmee veranderingen van een gedeeltelijk gepolariseerde lichtbundel beschreven kunnen worden. Ook kan het gebruik van betere polarisators (bijvoorbeeld MgF₂-Rochon-prisma's die bruikbaar zijn voor golflengten tot 7.5 μ) verbeteringen geven.

Uit modelberekeningen van het absorptiespectrum van een goudsubstraat met een absorberende laag volgt dat karakteristieke absorptiefrequenties van de laag herkenbaar zijn aan pieken in het spectrum van ψ en dispersies in het spectrum van δ . In de buurt van vibrationele absorpties komen de gemeten en de berekende spectra van ψ en δ goed overeen, zij het dat er een systematische verschuiving optreedt.

De golflengteresolutie van het instrument is voldoende om de verschillende CH-vibraties in een a-C:H laag te kunnen onderscheiden.

Het globale interferentiepatroon in ψ en δ van een onderzochte laag biedt de mogelijkheid de dikte en de brekingsindex van de laag te bepalen.

Met behulp van een combinatie van metingen rond 3.3μ en rond 7μ is de chemische structuur van een onderzochte a-C:H film eenduidig bepaald.

APPENDIX A: De correctie van de Fouriercoëfficiënten

Stel dat bij de eerste meting van een meetserie nadat de encoder van de roterende analysator een aftelpuls afgeeft, de hoek van de polarisator δ bedraagt. In eerste instantie wordt ervan uitgegaan bij de eerste meting van een meetserie de hoek van de analysator A gelijk is aan 0.

Het gemeten signaal wordt dus geïnterpreteerd als:

$$S = (1 + a \cos 2A(t) + b \sin 2A(t)) \quad \text{A.1}$$

In werkelijkheid is het gemeten signaal:

$$\begin{aligned} S &= (1 + a \cos\{2A(t) + \delta\} + b \sin\{2A(t) + \delta\}) \\ &= (1 + \{a \cos \delta + b \sin \delta\} \cos 2A(t) \\ &\quad + \{b \cos \delta - a \sin \delta\} \sin 2A(t)) \\ &= (1 + a' \cos 2A(t) + b' \sin 2A(t)) \end{aligned} \quad \text{A.2}$$

Het verband tussen a', b' en a, b is in matrixvorm:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & \sin \delta \\ -\sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad \text{A.3}$$

Omgekeerd geldt dus:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & -\sin \delta \\ \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} \quad \text{A.4}$$

Bij de uitlijnstand van de polarisator $P=0^\circ$ en na het afregelen van de offset op 0 is het detectorsignaal van de vorm:

$$S = (1 + \cos 2A(t)) \quad \text{A.5}$$

dus $a = 1$ en $b = 0$. In deze stand zijn met A.3 $\cos \delta$ en $\sin \delta$ te bepalen:

$$\begin{aligned} \cos \delta &= a' (P=0^\circ) \\ \sin \delta &= b' (P=0^\circ) \end{aligned} \quad \text{A.6}$$

De echte a en b kunnen dan berekend worden door substitutie van A.6 in A.4.

APPENDIX B: Het interpretatieprogramma ELRED

Voor het gebruik van het programma ELRED dienen eerst de volgende programma's geladen te worden.

- GKS (plotprogramma Graphical Kernal System)
- KKL (kleinste kwadraten)
- ELLIB (bibliotheek voor ellipsometrie en voor het rekenen met complexe getallen)
- ELSPEC (meetprogramma voor spectroscopische ellipsometrie)

Het programma ELRED heeft twee menu's namelijk MENU en DEFINE_LAYER.

Vanuit MENU bestaan de volgende keuzemogelijkheden:

DEFINE_MODEL vraagt om het aantal lagen en vraagt of eventueel ook het substraat gemodelleerd moet worden (in dat geval krijgt het substraat de laagparameter I_LAYER:=0 en SUBSTRATE_FILE:=false
default aantal lagen: N_LAYERS:=1

DEFINE_LAYER (zie hieronder)

CHANGE_LAYER verandert de laag waarop DEFINE_LAYER betrekking heeft
default I_LAYER:=1

READ_SYSTEM leest een datafile met meetdata (Fouriercoëfficiënten a en b) in
READ_SUBSTRATE als READ_SYSTEM maar dan voor metingen van een substraat
FIT vult een array PARAM met door DEFINE_LAYER gedefinieerde parameters en roept de kleinste kwadraten fit aan (nog niet geïmplementeerd)

DEFINE_LAYER toont alle parameters die betrekking hebben op een laag namelijk:

THICKNESS[i_layer] de dikte van laag I_LAYER in meters

EPS_INF[i_layer] de ϵ_{∞} van een laag

CONDUCT[i_layer] een parameter die absorptie door vrije ladingdragers representeert

Voor elke vibrationele absorptie (totaal met aantal N_BANDS[i_layer])

SIGMA0[i_layer, i_band] de absorptiefrequentie Ω_0 in 1/cm

WIDTH[i_layer, i_band] de breedte van een absorptie Γ in 1/cm

FORCE[i_layer, i_band] de sterkte van de absorptie f

Hierna is er een keuze-menu waarvan de belangrijkste keuzes zijn:

CHANGE_PARAMETER aanpassing van elke gewenste parameter

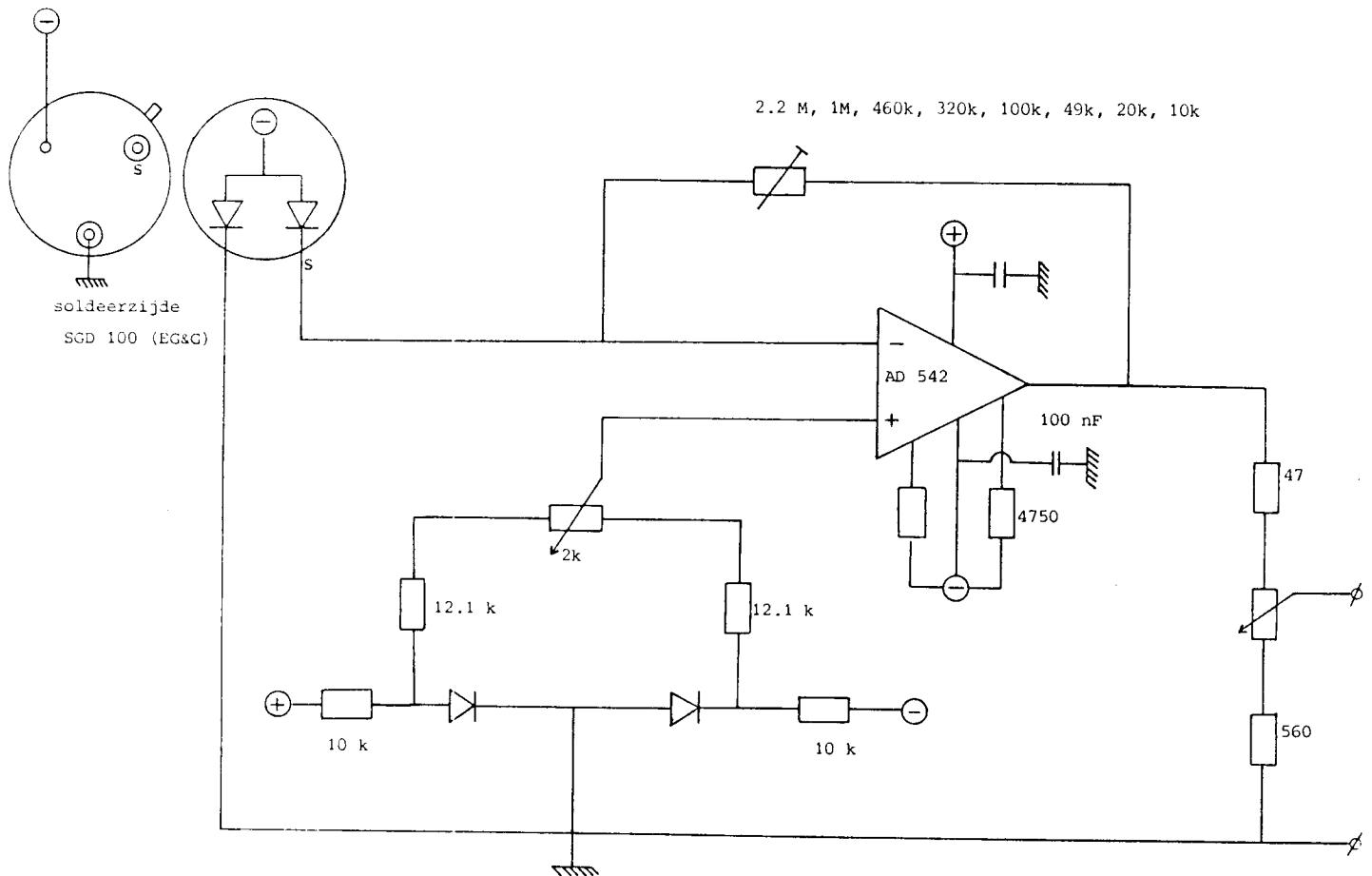
INSERT_BAND/DELETE_BAND aanbrengen/weghalen van absorptiepieken

PLOT_BOTH plot van zowel gemeten spectrum als van gesimuleerde spectrum

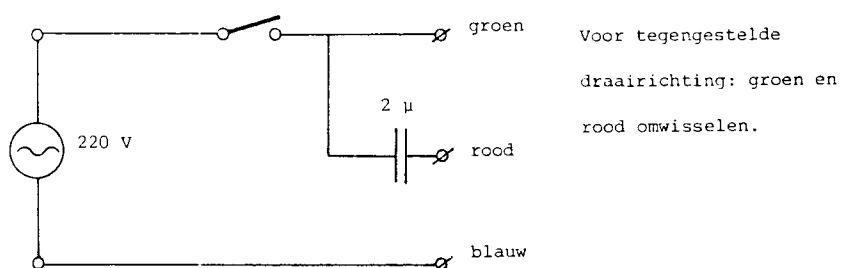
PLOT_SYSTEM plot van gemeten spectrum, instellen van FIXED_SEGMENT van GKS.

APPENDIX C: Schakelingen voor de RAE

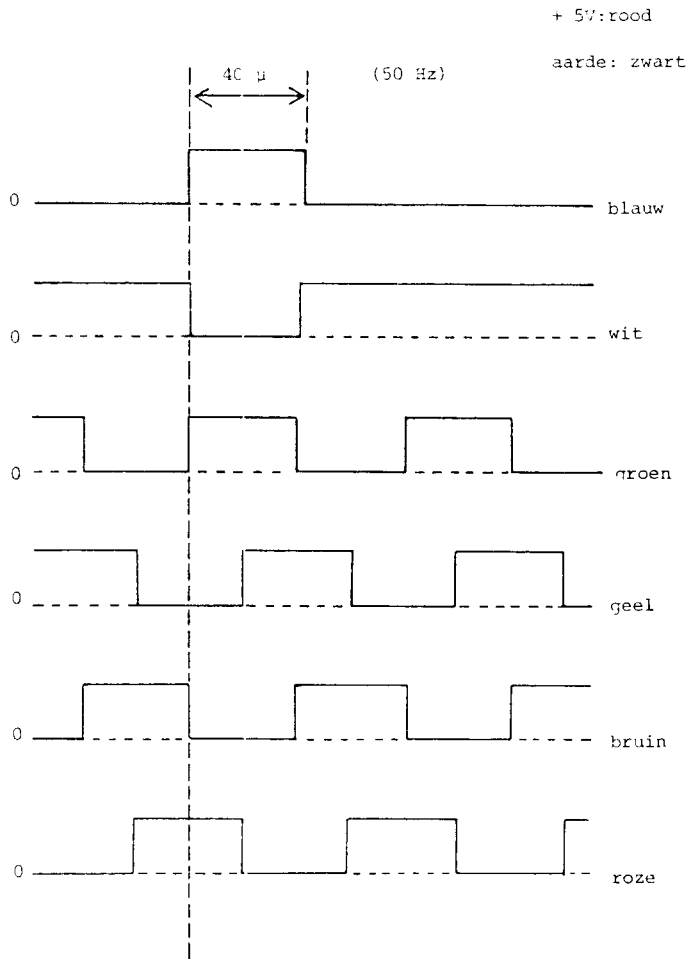
Versterker voor het meetsignaal van de RAE-ellipsometer



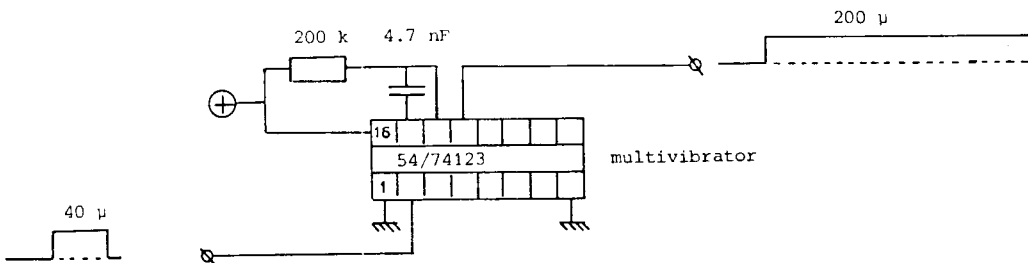
Aansluiting van de synchronomotor voor de roterende analysator



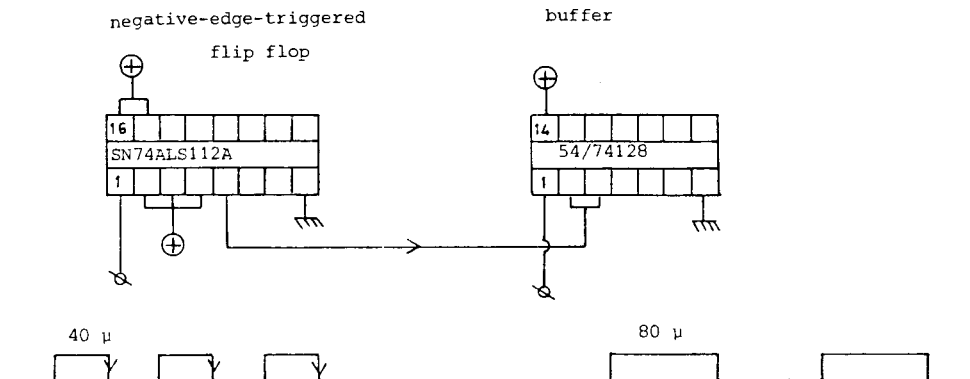
Fases van de triggersignalen van de encoder op de roterende analysator



Verlenging van de aftelpuls

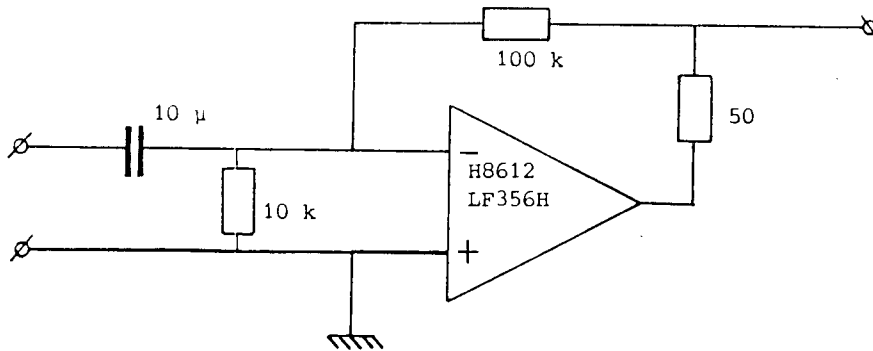


Frequentiedeling van het triggersignaal

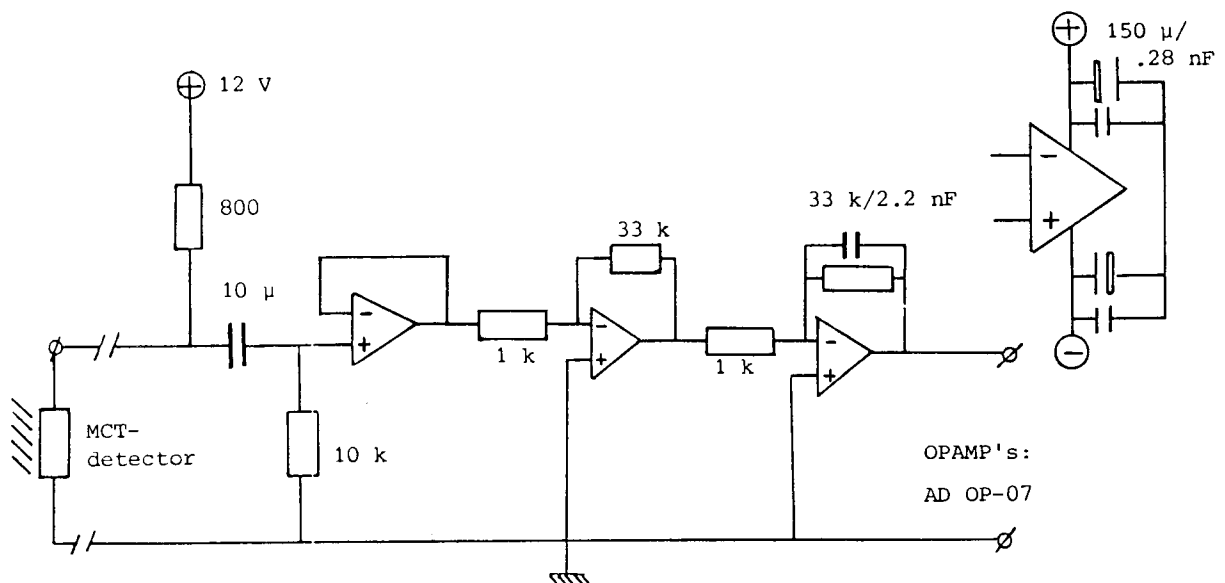


APPENDIX D: Schakelingen voor de IR-ellipsometer

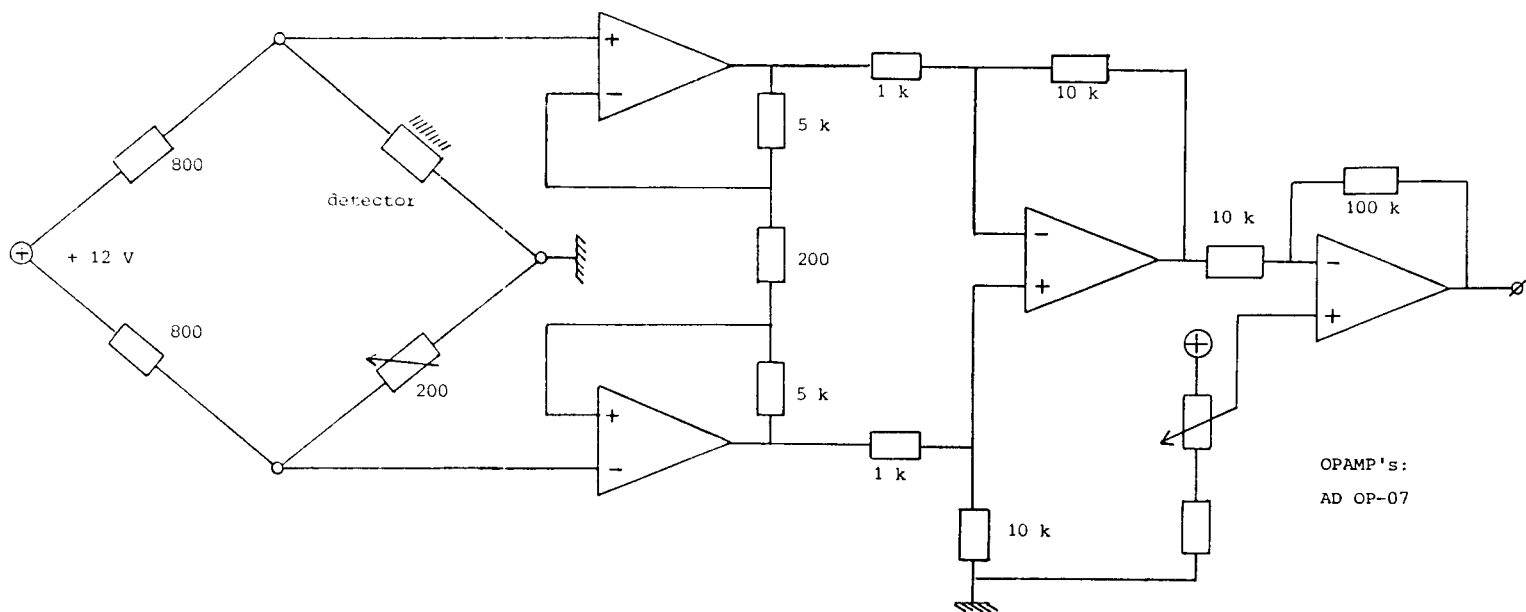
AC-voorversterker voor het INSB-detectorsignaal



AC-voorversterker voor het MCT-detectorsignaal



DC-voorversterker voor het MCT-detectorsignaal



LITERATUUR

- AGR 87 B. Agrawalla et al., J. Vac. Sci. Technol., 135, 601, 1987
- ASP 75 D. E. Aspnes, A. A. Studna, Appl. Opt. 14, 220, 1975
- AZZ 79 R. Azzam, Ellipsometry and Polarised Light, North Holland, 1979
- BAL 86 T. Baller et al., J. Appl. Phys. 60 (7), 1986
- BEN 87 M. R. Benferhat, These de Doctorat d'Etat, Université Paris-6, 1987
- BOY 87 I. Boyd, "Laser Processing of Thin Films and Microstructures, Springer Series in Materials Science, Ed. Mooradian, USA 1987
- BRO 77 M. H. Brodsky et al., Phys. Rev. B, Vol. 16, 8, oct. 1977
- CHU 81 T. Chuang, J. Chem. Phys., 74, p. 1453 and 1461, 1981
- CHU 83 T. Chuang, Surface Sci. Reports 3, p. 1-105, 1983
- COB 79 J. W. Coburn and H. F. Winters, J. Appl. Phys. 50, 3189, 1979
- DAR 77 K. Daree, Glass Technol. 18, 19, 1977
- DIE 83 J. Dieleman, "Les vides, les couches minces", Suppl. 218, 3, 1983
- DIG 71 M. J. Dignam, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 49, p. 1115, 1971
- DIS 85 B. Dischler, ISPC-7 Eindhoven, Symp. Proc., July 1985
- EHR 81 D. Ehrlich et al., Appl. Phys. Lett. 38, p. 1018, 1981
- FLA 81 D. L. Flamm, V. M. Donnelly, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 1, No. 4, 1981
- GEL 85 M. J. Gelten, "Optische verschijnselen in halfgeleiders", college-diktaat, Technische Universiteit Eindhoven (afd. N), 1985
- HAR 81 D. Harradine, SPIE 270, 52, 1981
- HAV 89 M. Haverlag, G. Kroesen, C. de Zeeuw, Y. Creyghton "In-situ ellipsometry during plasma etching of SiO₂ films on Si, J. Vac. Sci. Technol. B. To be published in mai/june 1989.
- HEC 74 E. Hecht, "Optics", Addison-Wesley, New York, 1973
- HEN 85 D. Henderson, Appl. Phys. Lett. 46, p. 900, 1985
- HOLB 85 W. Holber, Appl. Phys. Lett. 46 (2), 1985
- HOLL 86 R. Holland, J. Appl. Phys. 60, 7, 1986
- HOU 82 F. Houle, J. Vac. Sci. Technol., 20, p. 790, 1982
- HOU 83 F. Houle, Chem. Phys. Lett. 95, 5, 1983
- IFI 70 "Thermal physical Properties of Matters", Vol. 2, IFI/Plenum, New York
- KRO 89 G. Kroesen, Priv. comm., Afd. N Technische Universiteit Eindhoven
- KUS 82 M. J. Kushner, J. Appl. Phys. 53(4), April 1982
- LOP 85 G. Loper, Appl. Phys. Lett. 46 (7), p. 654, 1985
- MAY 81 T. M. Mayer, R. A. Barker, J. Vac. Sci. Technol., 18(2), March 1981
- PAL 85 E. Palik, Handbook of Optical Constants, Academic Press, 1985
- PHI 63 H. R. Philipp, H. Ehrenreich, Phys. Rev., 129, 1963, p. 1550
- PRI 84 Prins, "Chemische Fysica", Technische Universiteit Eindhoven, 1984
- REK 86 G. Reksten, Appl. Phys. Lett. 48 (8), 1986
- ROO 85 B. Roop, J. Chem. Phys. 83 (11), 1985
- SCH 86 D. C. Schram, T. H. J. Bisschops et al., Proceedings SASP, Obertraum, Oostenrijk, febr. 1986, p. 181-187
- SCH 87 F. Schnitzeler, installatie van een cascadeboog..., VDF/NT 87-02 (TUE-NT)
- STE 80 J. Steinfeld, J. Electrochem. Soc. 127, 514, 1980
- SVE 77 L. Sveshinikova, Soviet Tech. Phys. Lett. 3, 223, 1977
- TIM 84 C. Timmermans, "An Investigation of pulsed high density plasmas", proefschrift Technische Universiteit Eindhoven, mei 1984
- VEL 85 E. M. van Veldhuizen et al., J. Vac. Sci. Technol. A 3(6), Nov/Dec 1985
- WIL 89 A. Wilbers, Technische Universiteit Eindhoven (afd. N), priv. comm.
- WIN 78 H. Winters, J. Appl. Phys. 49 (10), October 1978
- WIN 83 H. Winters, J. Vac. Sci. Technol. B1, 469, 1983
- WIT 89 S. de Wit, afstudeerverslag Techn. Univ. Eindhoven (afd. N), 1989
- YOK 85 S. Yokoyama, Appl. Phys. Lett 47, 389, 1985
- ZEE 85 C. de Zeeuw, Afstudeerverslag TUE, VDF-NT/85-12, 1985