

MASTER

Ontwikkeling van een CFx radicaal bron t.b.v. etsonderzoek

Mulder, Bruno M.P.

Award date:
1990

[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
Faculteit de Technische Natuurkunde
Vakgroep Deeltjesfysica
Atomaire en Optische Wisselwerkingen

Ontwikkeling van een CF_x radicaal bron
t.b.v. etsonderzoek

Bruno M.P. Mulder juni 1990

BB 339757

Afstudeerverslag VDF/NO 90-14

Met dank aan ir H.A.J. Senhorst en Dr.H.C.W. Beyerinck en alle anderen die mij tijdens mijn afstudeerperiode geholpen hebben. Daarbij wilde ik speciaal vermelden van de vele noeste werkers achter de schermen: Louis, Rien, Marius en Kuipers (glasblazerij).

Theory is when one knows everything and nothing works.

Practice is when everything works and nobody knows why.

SAMENVATTING

Ten behoeve van het onderzoek op de bundel—ets opstelling SCEPTEER is een intense CF_x ($x=1..3$) radicaalbron ontworpen, gebouwd en getest tijdens dit afstudeerwerk. De ontwerpeisen werden bepaald door de ervaringen opgedaan met de voorlopige versie, die gebouwd is door Giessen [GIE 88]. Het brononderzoek vond plaats in een afzonderlijke opstelling.

De CF_x radicalen worden geproduceerd in een hoge druk gasontlading (10 Torr), uitgaande van 10% CF_4/He of 10% C_2F_6/He gas. De ontlading is capacitief gekoppeld aan een hoogspanning RF—bron door een elektrode, van waaruit tevens de gastoevoer plaats vindt en de gearde nozzle, van waaruit het gas expandeert. Bundelanalyse vindt plaats met behulp van een quadropool massaspectrometer, terwijl met een monochromator fluorescentie metingen verricht kunnen worden.

De metingen geven blijk van een betere vermogensinkoppeling vergeleken met de vorige versie. Daarbij is het plasma veel zuiverder. Tenslotte bleek dat het 10% CF_4/He mengsel minder interessant is dan het 10% C_2F_6/He mengsel, omdat de radicaal inhoud lager is, de nozzle snel wordt geëetst en de temperatuur van het CF_4 plasma veel hoger is, wat de levensduur van de bron niet ten goede komt.

Daarnaast is ervaring opgedaan met een nieuwe microgolfontlading gedurende een stage bij IBM, San José, USA. Deze blijkt voor fluor radicaalproductie goed te werken, echter niet voor CF_x radicaalproductie uit een CF_4 of C_2F_6 ontleding, door de hoge mate van recombinatie in het koude gedeelte van de bron tussen ontleding en nozzle.

INHOUDSOPGAVE

Samenvatting

Inhoud

HOOFDSTUK 1: INLEIDING	5
1.1 Onderzoeksaanleiding	6
1.2 Probleemstelling	8
1.3 Gerelateerde onderzoeken	9
1.4 Eenheden keuze	10
HOOFDSTUK 2: DE BRON	11
2.1 De voorlopige versie	12
§ 2.1.1 Het apparaat	12
§ 2.1.2 Meetresultaten	13
§ 2.1.3 Conclusies	16
2.2 De definitieve versie	17
§ 2.2.1 ontwerpeisen	17
§ 2.2.2 Het apparaat	18
HOOFDSTUK 3: PLASMA	21
3.1 Plasmaprocessen	22
3.2 Optische emissie spectroscopie	27
§ 3.2.1 Fluorescentie spectra	27
§ 3.2.2 Dichtheidsbepaling uit spectra	29
HOOFDSTUK 4: VACUUM– EN EXPANSIETHEORIE	33
4.1 Het vacuüm	33
§4.1.1 Elementaire stromingstheorie	33
§4.1.2 Capillairstroming	34
4.2 De expansie	37
§ 4.2.1 Supersone expansie	37
§ 4.2.2 Campargue expansie	40
§ 4.2.3 Seeded Campargue expansie	41

HOOFDSTUK 5: DE RADICAALBRON OPSTELLING	42
5.1 Overview opstelling	43
5.2 Vacuümsysteem	43
5.3 RF netwerk	45
5.4 Detectiesysteem	46
§ 5.4.1 Optische detectie	46
§ 5.4.2 Massadetectie	48
§ 5.4.3 Bundelsamenstelling	50
HOOFDSTUK 6: MEETRESULTATEN	55
6.1 Inleiding	56
6.2 Kwalitatief	56
6.3 Fluorescentie	57
6.4 Massadetectie	61
§ 6.4.1 CF ₄ plasma	61
§ 6.4.2 CHF ₃ plasma	62
§ 6.4.3 C ₂ F ₆ plasma	63
6.5 Temperatuur	64
6.6 Conclusies en aanbevelingen	65
CHAPTER 7: ANOTHER SOURCE, THE MICROWAVE	67
7.1 General introduction	68
7.2 Surface reactions, some theory	68
7.3 Experimental setup & Simulation	70
§ 7.3.1 Evenson cavity	73
§ 7.3.2 Microwave source	74
§ 7.3.3 Modulated beam mass spectrometry	75
§ 7.3.4 Temperature calculation	78
7.4 Quantitative characterization of fluorine radicals	83
§ 7.4.1 Intensity	83
§ 7.4.2 Intensity, a new way	85
§ 7.4.3 Degree of Dissociation	86
§ 7.4.4 Temperature	87
7.5 Analysis of CF ₄ and C ₂ F ₆ discharge products	88
7.6 Recent etch experiments with H ₂ , Cl ₂ and F ₂ on Si	90
Acknowledgements	92
Literatuurlijst	93

HOOFDSTUK 1: INLEIDING

1.1 Onderzoeksaanleiding

1.2 Probleemstelling

1.3 Gerelateerde onderzoeken

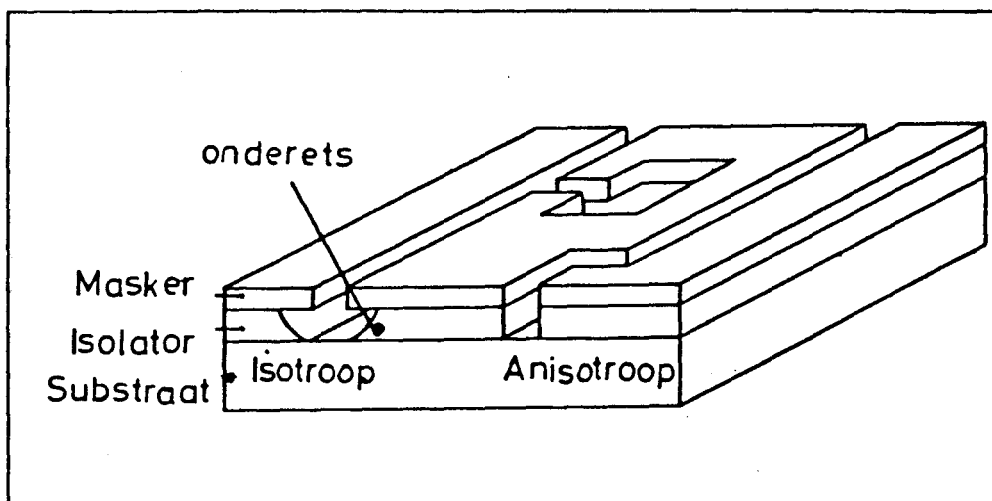
1.4 Eenheden keuze

1.1 Onderzoeksaanleiding

In de huidige maatschappij nemen computers een zeer belangrijke plaats in. Door de technologische vooruitgang wordt het mogelijk steeds kleinere en snellere computers te produceren. Het hart van de computer bestaat uit meerdere Integrated Circuits (IC's of chips). Het verhogen van de snelheid, alsmede het vergroten van de geheugencapaciteit, maakt een verkleining van de IC's noodzakelijk. Dit vereist vaak nieuwe technieken.

In het productieproces van IC's moeten verschillende patronen van isolerend, geleidend of gedoteerd materiaal op een silicium substraat worden aangebracht. Als eerste stap in dit proces wordt een laag van fotografisch materiaal op het substraat aangebracht. Dit wordt met een bepaald patroon belicht en vervolgens ontwikkeld. Hierna worden de onbelichte delen van de laag verwijderd, zodat er een masker ontstaat. De Si-plak wordt nu geëtst. Bij het etsen worden de niet door het masker afgeschermden delen van het substraat verwijderd.

Voor veel toepassingen is het 'natte' etsen met een chemische etsvloeistof geschikt. Voor het etsen van zeer smalle sporen ($<1 \mu\text{m}$) geeft nat etsen problemen door het isotrope karakter; er treedt het zogenaamde onderetsen op, zoals te zien is in figuur 1.1.

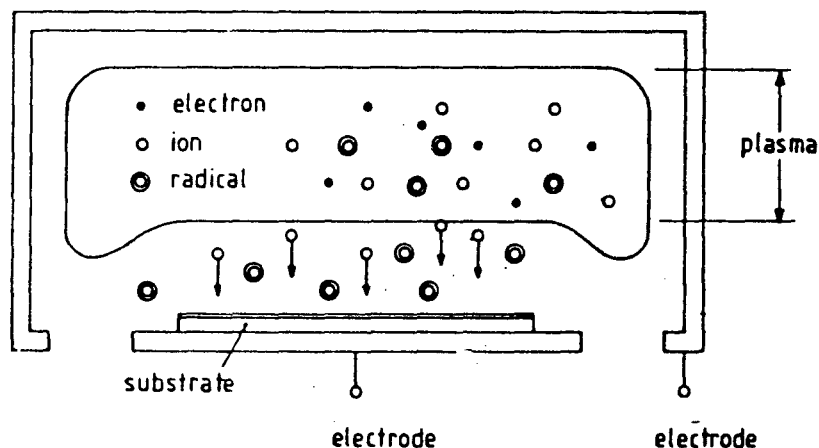


Figuur 1.1 Isotrop en anisotrop etsen.

Hierbij wordt de aangebrachte laag ook onder de sporen aangetast. In zogenaamde plasma-etsreactoren, die sinds een jaar of twintig worden gebruikt, kan sterk

anisotroop geëetst worden in een richting loodrecht op het oppervlak.

In een plasma-etsreactor wordt door middel van een elektrisch veld in de reactor een gasontlading, oftewel plasma, opgewekt. Hierin dissociëert het moedergas tot zeer reactieve fragmenten, die zorgen voor het etsen. In figuur 1.2 is een typische etsreactor weergegeven.



Figuur 1.2 De plasma etsreactor.

De reactor bestaat uit twee plaaielektrodes, waartussen een RF-veld is aangebracht. Het plasma bevindt zich tussen de elektroden en zendt licht uit. Tussen het plasma en de elektroden zijn donkere ruimteladingsgebieden aanwezig.

De meest gebruikte gassen in plasma-etsreactoren zijn halogeen-koolstof verbindingen als CF_4 , CCl_4 of CF_3Cl . Het te etsen materiaal is vaak Si of SiO_2 . De laatste jaren is het onderzoek naar het plasma-etsen van andere technologisch belangrijke materialen, zoals Al, GaAs, InP, sommige overgangsmetalen en polymeren, sterk toegenomen [COB 81].

De belangrijkste taak van de ontleding is de vaak inerte 'moedergassen' te dissociëren tot zeer reactieve radicalen [COB 79]. Deze verbinden zich met substraatatomen en vormen vluchtige reactieproducten die door een pompsysteem afgevoerd worden. De reactie blijkt te worden versneld door de uit de ontleding afkomstige ionen, fotonen en elektronen. Volgens de huidige inzichten wordt de anisotropie van dit proces veroorzaakt door de ionen, die vanuit de ontleding met hoge snelheid loodrecht het substraat treffen [COB 87].

Typische etssnelheden die gehaald kunnen worden liggen in de orde van enige honderden nm/s ($1 \text{ nm/s} = 600 \text{ \AA/min}$). Naast de deeltjes in het plasma zijn

substraattemperatuur, doping, kristaloriëntatie en de aanwezigheid van katalysatoren aan het oppervlak van belang voor de etssnelheid.

1.2 Probleemstelling

Door de onbekendheid met en de complexiteit van de gasontlading is het moeilijk inzicht te krijgen in de fundamentele processen die zich aan het oppervlak afspelen, uitgaande van een experiment in een etsreactor.

In de groep Atomaire en Optische Wisselwerking (AOW) van de vakgroep deeltjesfysica aan de Technische Universiteit te Eindhoven (TUE), wordt in het kader van het Innovatief Onderzoeksproject IC-technologie (IOP-IC) een bundelopstelling gebouwd, waarmee de processen in een plasma-etsreactor gesimuleerd worden. In het plasma bevinden zich vijf soorten deeltjes, t.w. neutralen, radicalen, elektronen, ionen en fotonen. Deze deeltjes kunnen we ook afzonderlijk produceren, bundelen en richten op het te etsen substraat, waardoor we het plasma simuleren. Het voordeel van deze simulatie is dat de invloed van elk van de plasma deeltjes onafhankelijk van elkaar onderzocht kan worden.

Het experiment, genaamd SCEPTER (Surface Chemistry Experiment for a Physical Theory of Etch Reactions), bestaat uit 5 bundels van radicalen, ionen, fotonen, elektronen en neutrale gasmoleculen, die samen komen op het sample. De reactie- producten worden geanalyseerd met een Quadrupool Massa Spektrometer. De grondgedachte is om door middel van scheiding van plasmaprocessen en oppervlaktereacties inzicht te krijgen in de relevantie en samenhang van de diverse parameters. Het onderzoek SCEPTER richt zich alleen op de oppervlakteprocessen. Aangevuld met voldoende inzicht in de plasmaprocessen ontstaat er dan een volledig beeld van de werking van plasma-etsreactor.

Mijn onderdeel in dit onderzoek is het ontwerpen, bouwen en testen van een definitieve versie van de CF_x -radikalenbron ($x=1..3$). De ontwerpeisen worden bepaald door de ervaringen opgedaan met de voorlopige versie, die ontworpen is door Giessen [GIE 88]. Het brononderzoek gebeurt in een afzonderlijke opstelling. Omdat een grote gelijkenis met de huidige etsreactoren, met deeltjesfluxen van 10^{20} deeltjes/m²s, bereikt dient te worden, is een zeer intense radikalenbundel gewenst. Als streefwaarde is op grond van experimentele beperkingen voor de deeltjesflux 10^{19} reactieve deeltjes/m²/s genomen, het geen overeenkomt met de eis van één reactief deeltje per roosterplaats van het te etsen oppervlak per seconde. Dit komt overeen met, in bron grootheden gesproken, 10^{18} radicalen/s/sr.

De bundel bevat niet één soort radicalen, maar meerdere. Zo zijn bijvoorbeeld de dissociatie producten van CF_4 o.m. de radicalen CF_3 , CF_2 , CF en F . Voor een goed onderzoek aan het etsproces dient de onderlinge verhouding van deze radicalen bekend en variabel te zijn om de invloed van de afzonderlijke radicalen op het etsproces te onderzoeken.

Om de radicaalinhoud van de bundel te meten moet een keuze uit verschillende detectie methoden gemaakt worden. De meest gebruikte is massaspectrometrie. Deze ook door ons gebruikte methode (§ 3.2) heeft echter als nadeel niet altijd eenduidig te zijn door "cracking". Dit is het kraken van te detecteren moleculen, wat geschiedt in de detector zelf, zodat het onbekend is of de kraakproducten daar of in de bron gevormd worden.

Andere methoden berusten op het meten van de deeltjessamenstelling in de bron i.e. het plasma. Zo gebruiken wij emissiespectroscopie (§5.2.2), wat uitgaat van de intensiteit van emissielijnen, die het plasma spontaan uitzendt. Dit heeft als nadeel dat alleen stralende overgangen gedetecteerd worden. Daarom moeten we kennis hebben van de excitatie en deexcitatie mechanismen van deze overgangen.

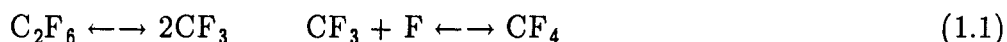
Door anderen gebruikte methoden om de bundelsamenstelling te onderzoeken zijn Laser Induced Fluorence (LIF) en infrarood absorptie spectrometrie. LIF, als gebruikt door b.v. Booth et. al. [BOO 87] voor detectie van CF en CF_2 , kan niet gebruikt worden voor CF_3 detectie wegens de te hoge vereiste aanslag energie van 9 eV(?), waarvoor een 130 nm laser vereist zou zijn. Infrarood absorptie spectroscopie meet de mate van absorptie van bepaalde lijnen van een 'continue' infraroodlamp door een bepaald gas. Deze geabsorbeerde lijnen komen overeen met de vibrationeel aangeslagen toestanden van het molecuul. Bij een plasma lijdt deze methode helaas aan overspraak, onder de vibra- en rotationele verhitting van het gas. Elk molecuul zal nu een breed banden spectrum uitzenden. In het geval van CF_4 -plasma is dit een serieus probleem, daar de sterke overgangen van CF_x , $x=1-4$, dichtbij elkaar liggen, zodat overspraak optreedt. Op deze manier gaat de eenduidigheid verloren [HAV 89].

1.3 Gerelateerde onderzoeken

Om een evenwichtig beeld te krijgen van onderzoek op het gebied aan radicaalproductie en -detectie, worden een aantal onderzoeken uit de literatuur hieronder bekeken.

Haverlag [Hav 89] gebruikt infrarood absorptie in een ontlading bij 0.1 Torr. Vanwege de in voorgaande paragraaf vermelde problemen t.a.v. deze methode kan hij

slechts de reactieproducten van CF_4 en C_2F_6 na het branden van het plasma detecteren. Hij meet daartoe in een etsreactor zonder flow. Uit zijn waarnemingen leidt hij af dat wandreacties van belang zijn voor de productie van C_2F_6 uit een CF_4 -ontlading. Vice versa neemt hij waar dat de productie van CF_4 in een C_2F_6 -plasma veel sneller verloopt. Het evenwicht van de plasmareactieketen



ligt dus sterk aan de kant van CF_4 . Bij een CF_4 plasma bleek een hogere flow te resulteren in een lagere C_2F_6 concentratie t.g.v. kortere verblijftijd.

G. Turban et.al. [TUR 85] hebben massaspectrometrie gepleegd op C_2F_6 - en CHF_3 -plasmas gedurende het etsen van Si en SiO_2 . In hun reactor heersten drukken tussen de 0.2 en 0.8 Torr, bij een verblijftijd van 1 tot 4 minuten. Zij detecteren de stabiele polymerisatie producten C_2F_2 , C_2F_4 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 en C_4F_{10} . Bij etsen van Si neemt hij een toename waar van polymeer producten als C_2F_2 , C_2F_4 , C_3F_6 tengevolge van recombinitie van radicalen CF_x , $x=1-3$. Wordt daarentegen SiO_2 geëts, zien we de polymeer signalen juist inzakken, wat indirect duidt op radicaal consumptie aan het oppervlak.

1.4 Eenhedenkeuze

Ondanks het bestaan van de internationale eenheden standaardisatie, het *Système International (SI)*, heerst binnen onze vakgroep nog steeds de drang om met afgeleide eenheden te werken. Ook dit verslag maakt zich schuldig aan dit dualisme voor de volgende grootheden:

<u>Grootheid</u>	<u>Eenheid</u>	<u>in SI-eenheid</u>
Druk	Torr	133,3 Pa
	bar	10^5 Pa
Debiet	Torr l s ⁻¹	$0.1333 \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$
Pompsnelheid	l s ⁻¹	$10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Energie	eV	$1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Oppervlak	Å ²	10^{-20} m^2

HOOFDSTUK 2: DE BRON

2.1 De voorlopige versie

§2.1.1 Het apparaat

§2.1.2 Meetresultaten

§2.1.3 Conclusies

2.2 De definitieve versie

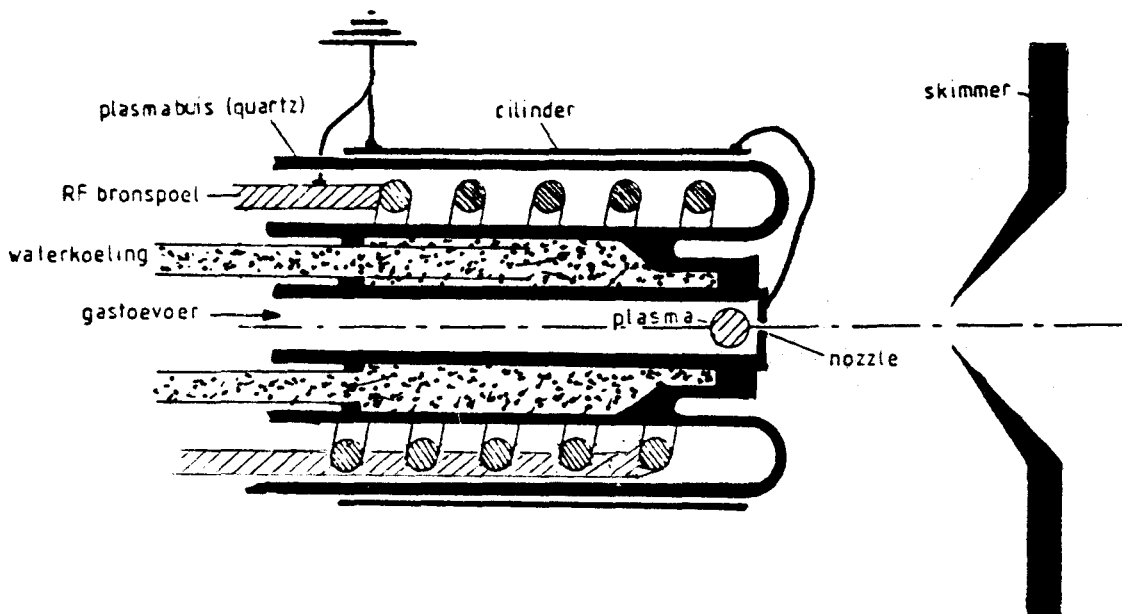
§2.2.1 Ontwerpeisen

§2.2.2 Het apparaat

2.1 De voorlopige versie

§2.1.1 Het apparaat

De voorlopige bron, zoals gebruikt door Giessen [GIE 88] en Klaver [KLA 89], was geheel uit quartz (SiO_2) vervaardigd, afgezien van de metalen geleiders ter veld opwekking.



Figuur 2.1 De voorlopige bron.

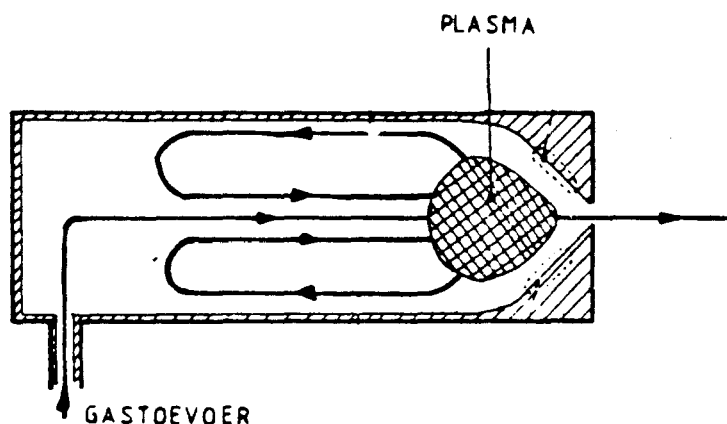
Op de horizontale gestippelde as zien we de gastoevoerbuisc (10–40 Torr, 10% CF_4/He), waarin tevens de ontlading plaatsvindt. Dit plasma is gelokaliseerd voor de nozzleplaat, die de afscheiding vormt tussen plasmabuis en expansie kamer. De opening in de nozzleplaat is typisch $\phi = 0.25$ mm. Vanwege de veel lagere druk zal het gas in de expansiekamer (10^{-2} Torr) expanderen, waar een skimmer deze deeltjesstroom diafragmeert tot een bundel.

Het elektrische veld ter plasma ontbranding wordt opgewekt tussen de voorste winding van de bronspoel, die wordt gevoed met Radio-Frequente (RF) hoogspanning en de nozzle, die geaard is. De spoel zelf heeft als enig nut om het toegevoerde elektrische vermogen (tot 300 Watt) effectief in te koppelen (matching). Om de meetapparatuur bij de opstelling niet te storen is een koperen afschermcilinder aangebracht om de bron.

De plasmabuis wordt gekoeld met de waterkoelmantel er omheen. Ook de bronspoel wordt gekoeld, zij het met perslucht. Werd in eerste instantie de nozzle met een wartel en indium "O"-ring op de bron geschroefd, in latere experimenten werd deze simpelweg erop gelijmd.

§2.1.2 Meetresultaten

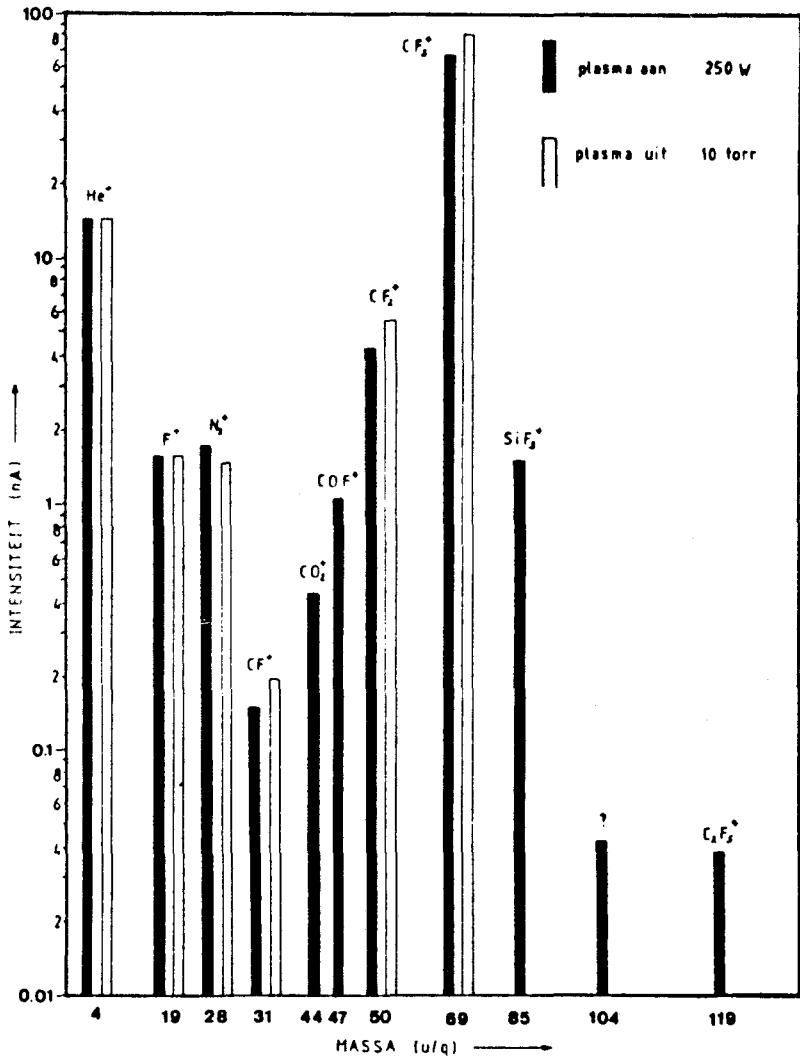
De analyse van de meetresultaten is gebaseerd op twee uitgangspunten. Ten eerste veronderstellen we een rondstroming van gas in de plasmabuis, als geschetst in figuur 2.2 met een circulatietijd van een seconde.



Figuur 2.2 Rondstroming in de plasmabuis

Ten tweede is verondersteld dat de gedetecteerde bundelsamenstelling gelijk is aan de chemische samenstelling van het gas direct voor de nozzle. Twee mogelijke oorzaken van een verschil tussen bundel- en gas samenstelling zijn opwarming van het gas of bijdragen van ionen in de bundel (daar ionen nooit gedetecteerd kunnen worden). Uit metingen blijkt dat deze twee oorzaken geen rol van betekenis spelen.

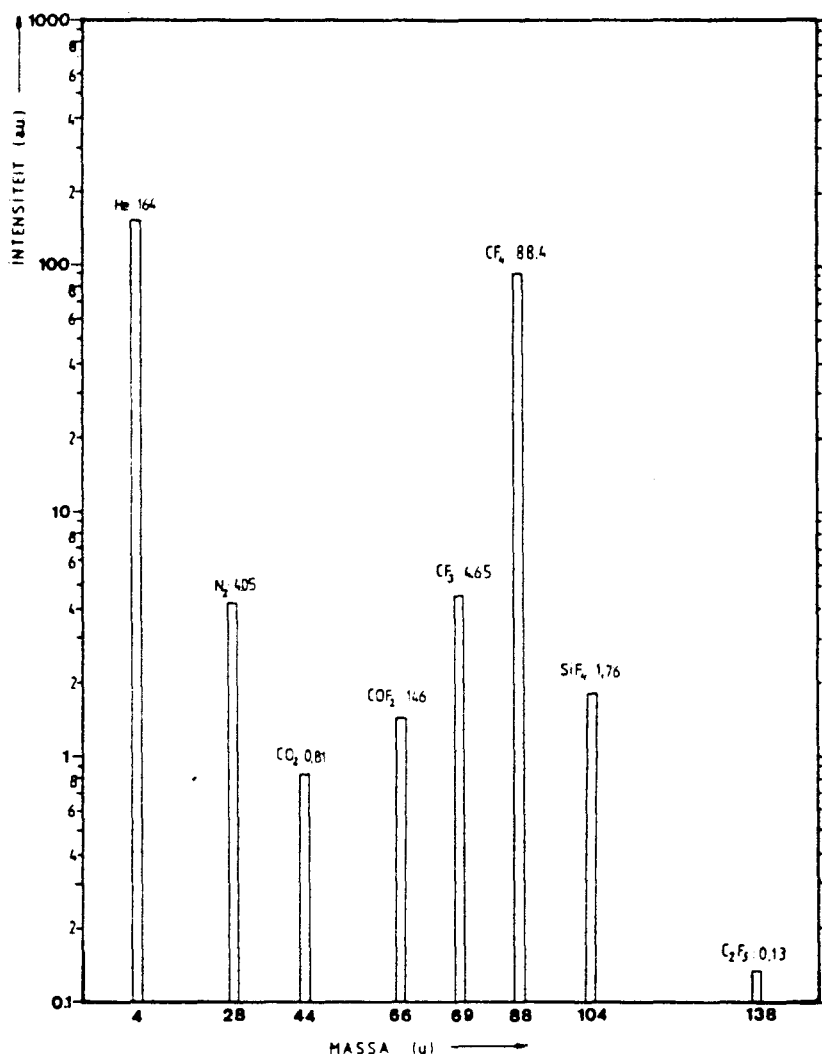
Met behulp van een Quadrupool Massa Spectrometer (QMS) wordt een spectrum, als in figuur 2.3, van de bundel bepaald door, alvorens deze te detecteren, ze te ioniseren.



Figuur 2.3 Het massaspectrum

Zo wordt Helium gedecteerd als He⁺. De pieken uit het cracking patroon van CF₄ (CF₃⁺, CF₂⁺, CF⁺) nemen allen zo'n 15–25% af als het plasma aangezet wordt. Daarentegen zien we het opkomen van het polymerisatie product C₂F₆ aan de C₂F₆⁺-piek. Opvallend is het ontstaan van de reactieproducten als CO₂⁺, COF⁺ en SiF₃⁺ als het gevolg van reacties met de quartzwand (SiO₂) van de plasmabuis.

Uit het massaspectrum kunnen we de relatieve bundelsamenstelling berekenen.



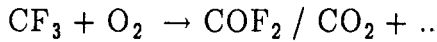
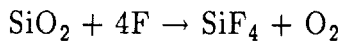
Figuur 2.4 De relatieve bundelsamenstelling

Daar het lichte Helium slechter door de expansie komt, als verklaard wordt in §4.2.3, is de He-piek lager dan 90% uitgevallen. De hoeveelheid CF₄ is berekend aan de hand van het CF₃ signaal. Uit RF-vermogen variaties blijkt dat SiF₃ een monitor is voor de CF₃ productie. Beschouwen we de productie en verliesreacties, dan kunnen we een uitspraak doen over het CF₃ gehalte in de bundel. In dit model vindt de productie van CF₃ plaats volgens en alleen volgens



Tevens is dit de enigste dissociatie reactie voor CF₄. De gepostuleerde verliesreacties

voor CF_3 zijn naast de wandreacties



ook de polymerisatiereactie



Onder deze aannamen wordt het dissociatie percentage CF_4 vast gesteld op 8% en bevat de bundel 0,38% CF_3 radicaal.

Naarmate de effectieve nozzle straal toeneemt, bijvoorbeeld door wegetsen, wordt het plasma intenser, wat blijkt uit fluorescentiemetingen. De oorzaak is vooralsnog onduidelijk, maar een mogelijke verklaring kan zijn de verminderde invloed van vervuilende gassen.

Voor uitgebreidere behandeling van de meetresultaten zij verwezen naar Klaver [KLA 89].

§2.1.3 Conclusies

De voornaamste eigenschap waar de bron op beoordeeld wordt is de hoeveelheid CF_x radicalen, in het bijzonder CO_3 in de bundel. Een nadeel is dat de detector slecht onderscheid maakt tussen CF_3 en CF_4 molekulen door cracking in de ionisator, wat de bepaling van het CF_3 gehalte bemoeilijkt. Als gevolg van polymerisatie en wandreacties is de hoeveelheid CF_3 -radicaal in de bundel beperkt tot 0.38%, in brontermen $I_{\text{CF}_3} = 10^{16} \text{ s}^{-1}\text{sr}^{-1}$, wat een factor 100 onder de ontwerpeis is. Daarnaast bevat de bundel zelf silicium houdende moleculen SiF_4 . Bij etsexperimenten van siliciumsamples in de SCEPTER opstelling, kan dit een storende verhoging van het achtergrond signaal voor de silicium detectie geven.

2.2 De definitieve versie

§2.2.1 Ontwerpeisen

Uitgangspunt voor het ontwerp is natuurlijk de voorlopige versie geweest. Hierop zijn, uitgaande van de tekortkomingen als beschreven in bovenstaande

paragraaf, wijzigingen van fysische aard aangebracht. Daarnaast zijn gebruikersvriendelijkheid en lange levensduur aandachtspunten. In concreto zijn de volgende ontwerpeisen gesteld:

Intenser plasma: Door een efficiëntere overdracht van het RF-vermogen op het plasma kan de dissociatie graad van CF_4 verhoogd worden. Hiertoe vervangen we de voorste winding van de bronspoel door een condensatorplaat geplaatst op een korte afstand van de geaarde nozzle, opdat een sterk capacitatief gekoppeld plasma gecreëerd wordt. Dit opent tevens de mogelijkheid de radicaalproductie in een DC-ontlading te onderzoeken.

Zuiver plasma: Het materiaal van de plasmakamer moet elektrisch isoleren, bestand zijn tegen hoge temperatuur en temperatuur verschillen, etsbestendig en doorzichtig ter optische analyse van het plasma. Helaas is er geen beter alternatief voor het quartz gevonden, waar de plasmakamer nu uit vervaardigd is. Wel zijn de plasmakamerafmetingen geminimaliseerd tot $5 \times \phi 5$ mm om wandinteracties tot een minimum te beperken.

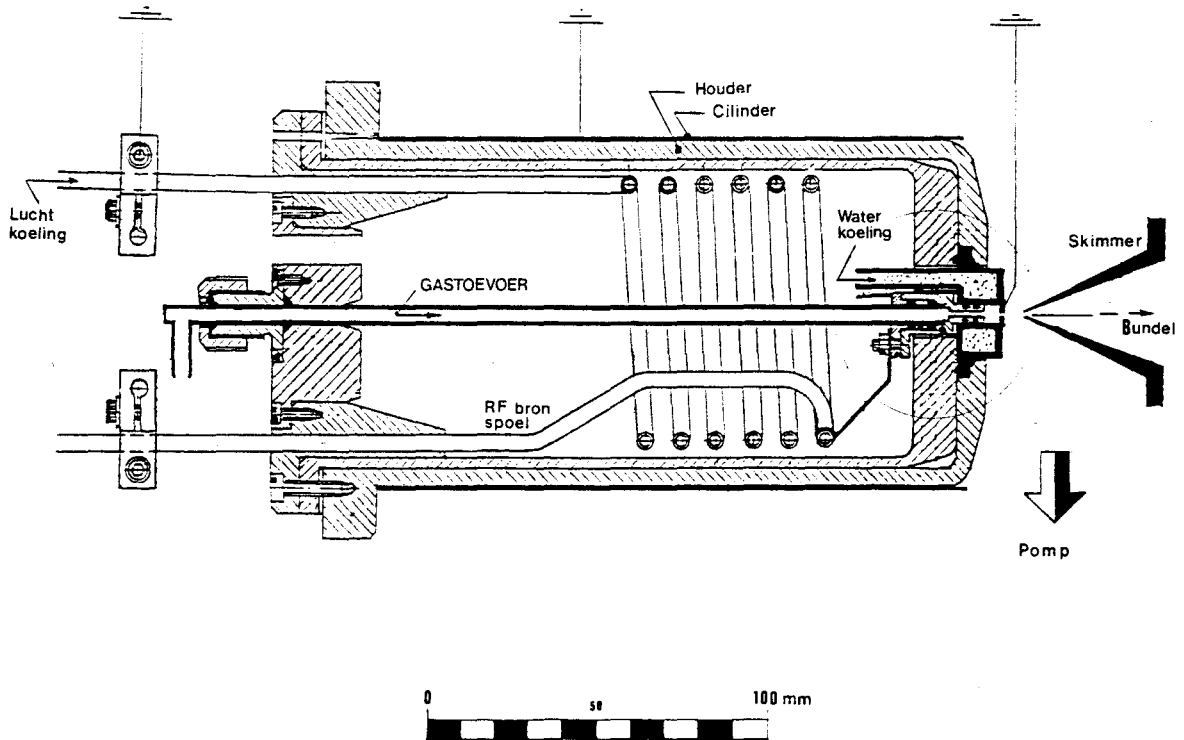
Geen nevendoorlagen: Vanwege de hoge elektrische velden kunnen er, naast de eigenlijke ontlading voor de nozzle, ook ontladingen in de gastoevoerbuizen ontstaan, die niet wenselijk zijn. Hiertoe plaatsen we een capillair vlak voor de plasmakamer. De gasdruk in de toevoerleiding zal dan dermate hoog zijn dat er geen doorslag zal plaatsvinden. Daarnaast kan een capillair de deeltjessflux bepalen, onafhankelijk van de condities aan het uiteinde, waardoor de bron een stroombron wordt. Als bijkomend voordeel is deze hoge toevoerdruk nauwkeuriger te meten.

Vacuüm technisch optimaal: Het ontwerp dient dermate gevormd te zijn dat achtergrondgas in de expansiekamer optimaal afgepompt kan worden. Daartoe moet de bron pompopeningen in de expansieruimte zo min mogelijk afschermen.

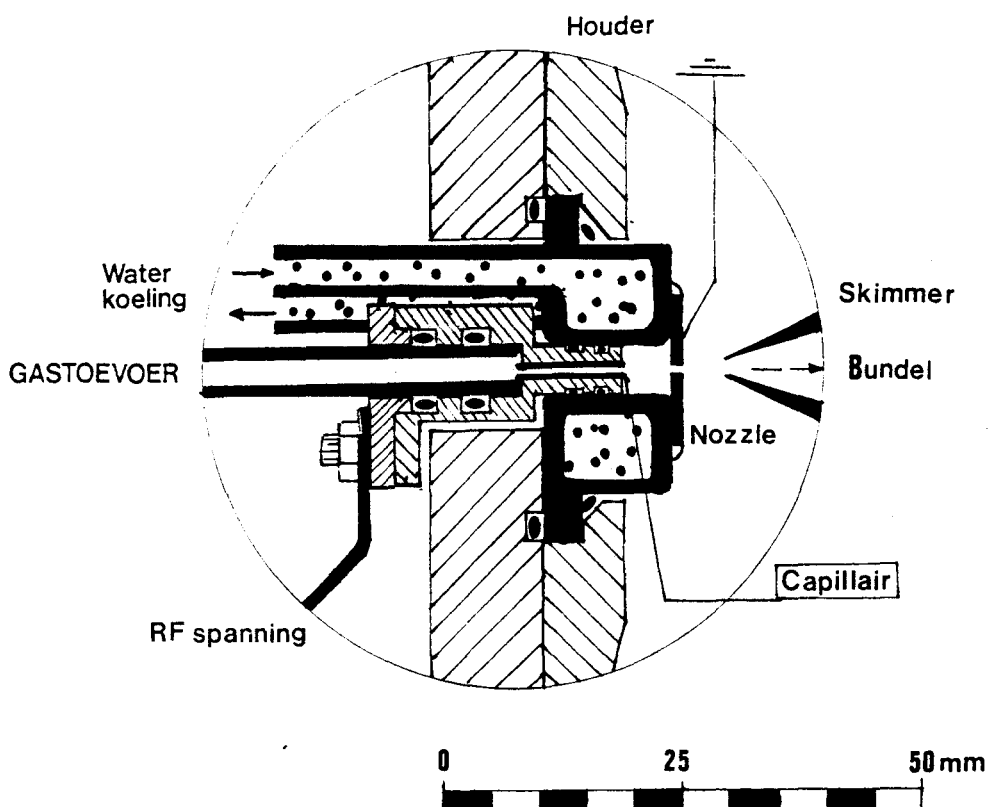
Modulaire opbouw: Om eventuele wijzigingen door te kunnen voeren bij tekortkomingen dient het ontwerp sterk modulair te zijn. Dit vergemakkelijkt ook het onderhoud. Daarnaast is bij schade sneller een klein onderdeel vervangen dan dat een compleet nieuwe bron gemaakt moet worden.

§2.2.2 Het apparaat:

De ontwerpeisen van de vorige paragraaf hebben geleid tot de volgende opbouw van de radicalenbron.



Figuur 2.5.a De definitieve bron



Figuur 2.5.b Detailschets

Beginnend met de detailschets zien we de nozzle. Deze is in Nikkel uitgevoerd, wat in de regel gebruikt wordt voor fluorhoudende media. De nozzle is met Torrseal gelijmd op de waterkoeling, zodat deze én gekoeld én "verwisselbaar" is. De waterkoeling is van quartz (SiO_2) geblazen. Deze, in eigen huis vervaardigde, waterkoelmantel vormt de wand van de plasmakamer, met de maten $5 \times \phi 5$ mm. Het moedergas uit de gastoevoerbus komt de plasmakamer binnen door het capillair met de maten 0.165×12 mm. Het, eveneens in eigen huis vervaardigde, capillair is gelijmd met Torrseal in de hoogspanningselectrode, die middels twee "O"-ringen de plasmakamer afsluit. Deze electrode wordt gevoed met de RF-hoogspanning via een koperenstrip die gesoldeerd is op de voorste winding van de bronspoel. De koelmantel is geklemd tussen de bronhouder en een binnendrukbus. Deze houder en drukbus zijn vervaardigd van ertacetal^c, een stijve kunststof met een lage dielectrische verliesfactor van $\delta = 0.0005$ Hz. Dit is een redelijk alternatief voor het bekende teflon, dat ook een goede verliesfactor van $\delta = 0.0007$ heeft, doch ongeschikt is als constructie materiaal.

Een hoge verliesfactor zou naast verlies van het RF-vermogen, ongewenste verhitting tot gevolg hebben. Na passage door de nozzle expandeert het gas in de expansiekamer. Hierin bevindt zich de skimmer met een opening van 1 mm, waardoor de bundel gecreëerd wordt.

In de overzichtsschets 2.5.a zien we weer de aansluitstrip aan bronspoel. De bronspoel is gebogen van holle koperbuis, intern gekoeld met perslucht. De bovenste aansluiting van de bronspoel is geaard, de onderste staat op hoogspanning. De enigste functie van de bronspoel is, in tegenstelling tot de voorlopige versie, matching van het RF-vermogen, opdat inkoppeling in het plasma optimaal gerealiseerd wordt. Het is nu de electrode die dient ter veld opwekking, zodat er, i.p.v. een inductief, een capacitatief plasma ontstaat tussen de electrode en de geaarde nozzle. Opdat de RF-straling andere elektrische apparaten in het lab niet zal storen, is een geaarde afschermcilinder en -bak om de bron houder aangebracht.

Het moedergas komt via de gastoevoerbuis van quartz door het capillair de plasmakamer binnen. Om de bron nauwkeurig uit te lijnen op de skimmers en het diafragma verderop de bundellijn, is hij flexibel opgehangen middels een balg, en afgesteld middels micrometers (niet in figuur getekend). De skimmer is vervaardigd uit roest vrij staal, waardoor de opening scherp is. Zo zal er zo min mogelijk druk opbouw plaatsvinden voor de skimmer, wat de bundel zou kunnen verzwakken.

Alle vacuumafdichtingen worden gerealiseerd met rubberen "O"-ringen, vervaardigd uit BUNA-N, behalve die rond de electrode welke uit Viton vervaardigd zijn, wat beter bestand is tegen hogere temperaturen en agressieve omgevingen.

Boven de expansiekamer bevindt zich een venster van quartz. Hierdoor treedt licht naar buiten van de plasmaontlading, dat middels wat optiek, op de monochromator gefocusseerd wordt ter analyse. Dankzij deze lichtweg kan tevens een eventuele plasmaplum achter de nozzle in de expansieruimte geanalyseerd worden. Als extra testonderdeel kan de waterkoelmantel vervangen worden door een massieve mantel. Hierin bevindt zich een schacht, waarin een thermokoppel geplaatst is. Op deze wijze kan een idee verkregen worden over de snelheid waarmee, enerzijds het RF-veld en anderzijds het plasma, de mantel opwarmt.

HOOFDSTUK 3 PLASMA

3.1 Plasmaprocessen

3.2 Optische emissie spectroscopie

§ 3.2.1 Fluorescentie spectra

§ 3.2.2 Dichtheidsbepaling uit spectra

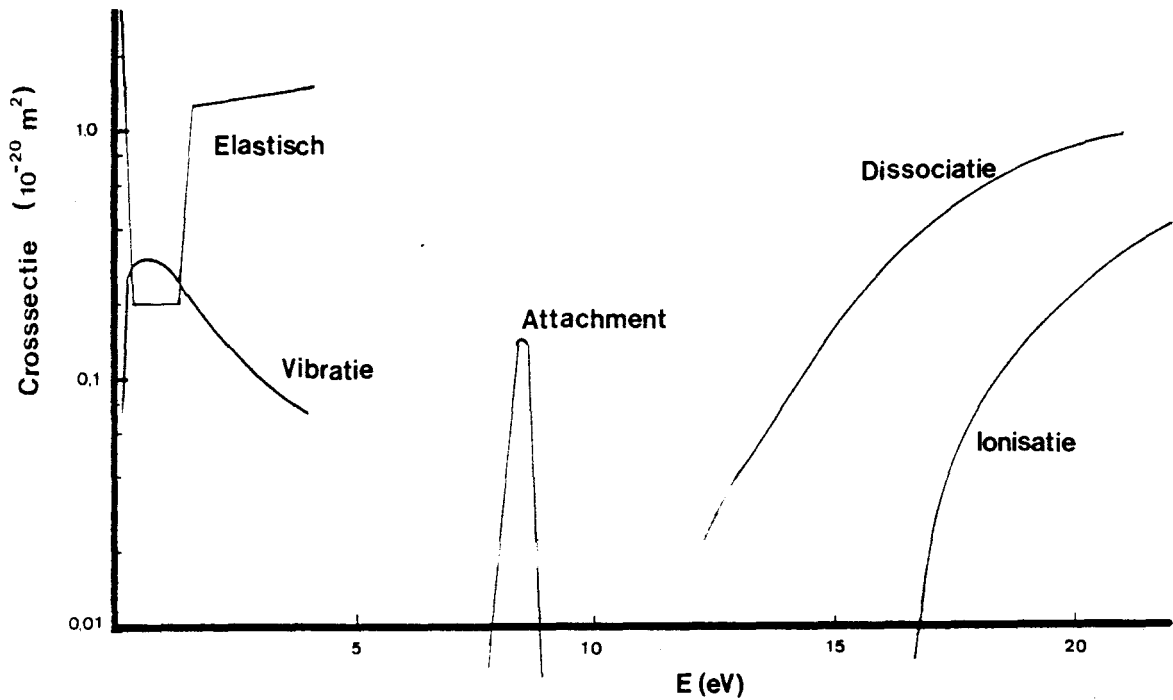
3.1 Plasmaprocessen

Het plasma vormt het hart van de bron, aangezien de radicalen hierin geproduceerd worden door dissociatie van het moedergas. Het plasma wordt opgewekt door een RF-veld, welk de altijd aanwezige vrije electronen dermate versnelt, dat deze, naast elastische botsingen, inelastisch interacteren met het gas. Voor CF_4 ziet de electron interactie er als volgt uit voor de diverse electron energieën E_e .

Energie (eV)	Interactie	Uitgangskanaal	Dissociatiekanaal
0 - 4	Elastische botsing	$CF_4 + e^-$	Geen
0.1 - 4	Vibratie aanslag	$CF_4 + e^-$	Geen
4 - 10	Attachment	CF_4^-	$CF_3 + F$ $CF_3^- + F^-$
> 12	Excitatie	$CF_4^* + e^-$	$CF_3^* + F$ $CF_2 + 2F$
> 15.8	Ionisatie	$CF_4^+ + 2e^-$	$CF_3^+ + F$ $(CF_2^+ + 2F)$

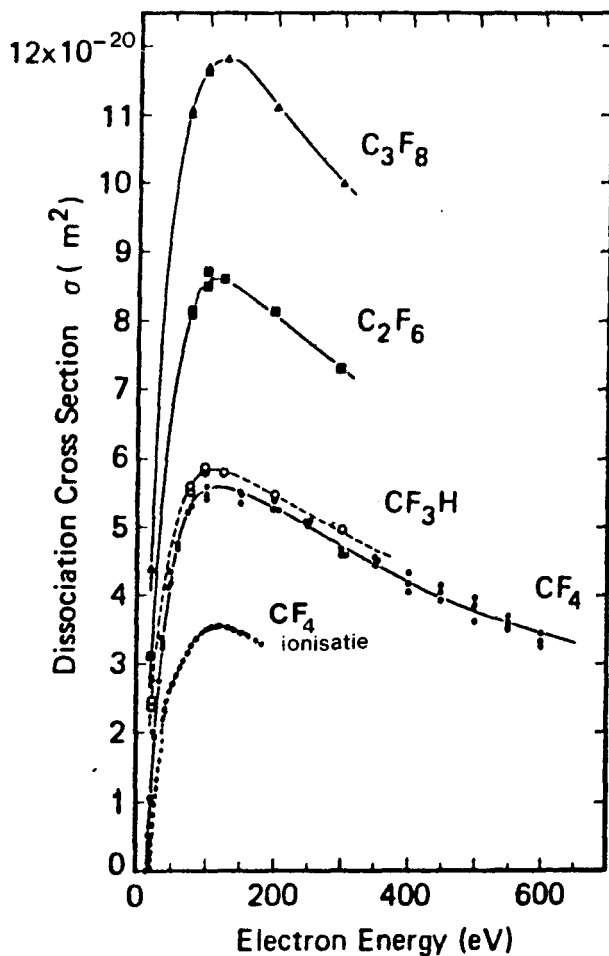
Tabel V Electroninteractie met CF_4 .

Elk van deze processen heeft een crosssectie welke de kans op de bepaalde interactie beschrijft als functie van de energie, als geplott in onderstaande figuur [MAS 87, STE 88, WIN 82].



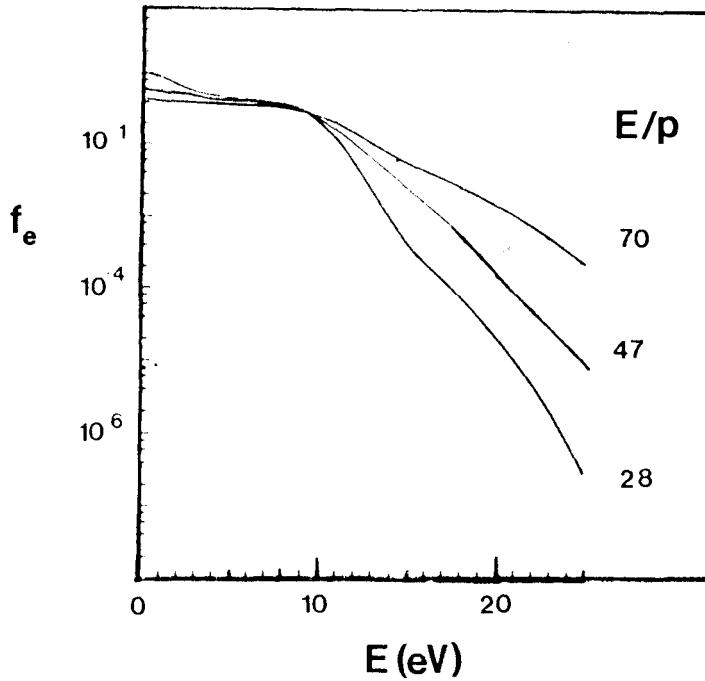
Figuur 3.1 Crosssecties voor diverse processen van CF_4 [MAS 87, STE 88, WIN 82]

Helaas is niet voor ieder proces de crosssectie bekend over een breed energie gebied. Tevens is de cumulatievecurve gegeven voor de crosssectie voor alle processen die leiden tot dissociatie. Tot een electron energie van 12 eV is er slechts een kleine kans op dissociatie als gevolg van attachment. Boven de 12 eV wordt de invloed van dissociatieve excitatie merkbaar en boven de 15,8 eV gaat ook ionisatie een rol spelen. In onderstaande figuur is de werkzame doorsnede voor dissociatie voor enkele andere fluorkoolwaterstoffen gegeven.



Figuur 3.2 Crosssecties voor dissociatie en ionisatie van CF_4

Het totaal aantal dissociaties is naast de werkzame doorsnede voor dissociatie, ook afhankelijk van de verdelingsfunctie f_e van de electronenergie.



Figuur 3.3 Verdelingfunctie van de electronenergie van een CF_4 plasma [MAS 87]

Elke curve komt overeen met een bepaalde veldsterkte over druk verhouding E/p in $V/cm/Torr$. Waren de electron interacties simpelweg alleen elastisch, dan was de verdeling die van Maxwell van een gas met een bepaalde temperatuur. Echter, boven de 12 eV wijkt de curve af van de Maxwell verdeling daar de electronen energie verliezen in de inelastische processen.

Vanwege deze spreiding in de kinetische energie van de electronen definiëren we een plasmaparameter die het ionisatieproces in het plasma karakteriseert: de ionisatiecoëfficiënt α . Deze geeft het aantal ionisaties dat een electron veroorzaakt per eenheid van afgelegde weg.

$$\alpha/n = v_d^{-1} [2e/m_e] \int \sigma_i(E_e) f_0(E_e) E_e dE_e \quad (3.1)$$

met:

n deeltjesdichtheid

v_d driftsnelheid van de electronen in het plasma

e de elementair lading

m_e de massa van het electron

σ_i de crossectie voor ionisatie

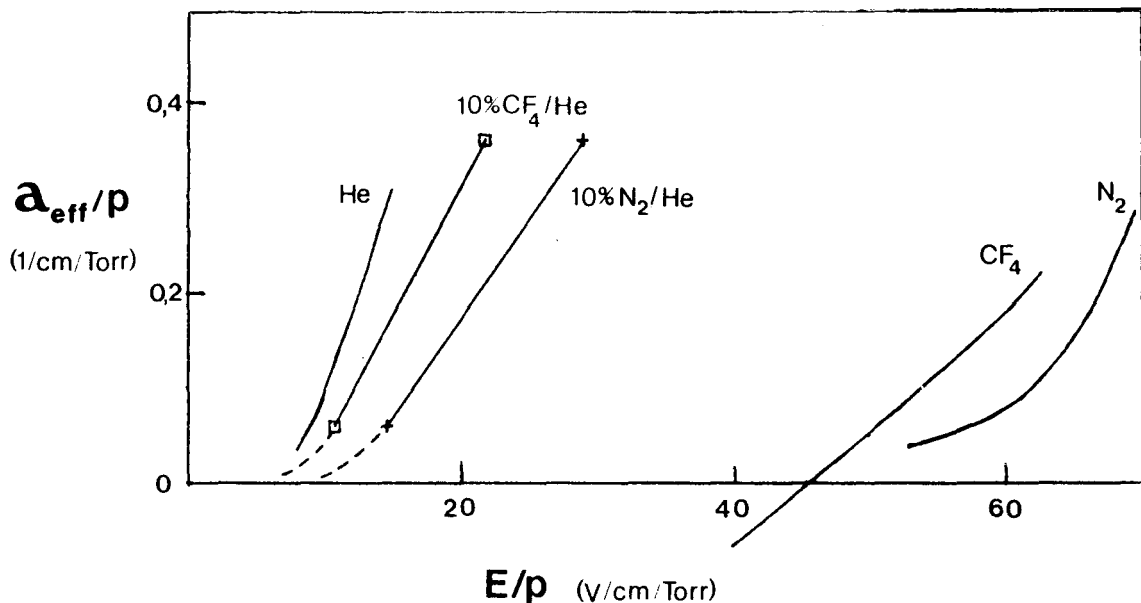
f_0 de energieverdelingsfunctie

E_e de energie van het electron

Zoals we al zagen in tabel V is een proces waarbij verlies van electronen optreedt attachment, waar analoog aan de ionisatiecoefficient een attachmentcoefficient η is gedefinieerd. De effectieve productie van electronen α_{eff} volgt nu uit het verschil

$$\alpha_{eff} = \alpha - \eta \quad (3.2)$$

Deze is voor diverse plasma's uitgezet als functie van de gereduceerde veldsterkte E/p in onderstaande figuur.



Figuur 3.4 De effectieve productie van electronen [DUB 89]

Merk op dat in een 10%CF₄/He plasma allebei de gassen invloed hebben op de effectieve ionisatie coefficient. Bestaans voorwaarde voor een stationair plasma is dat $\alpha_{\text{eff}} = \text{diffusie}$. De diffusie coefficient wordt op een complexe manier bepaald door de geometrie van het plasma en de deeltjessamenstelling, zodat we er hier niet verder op ingaan.

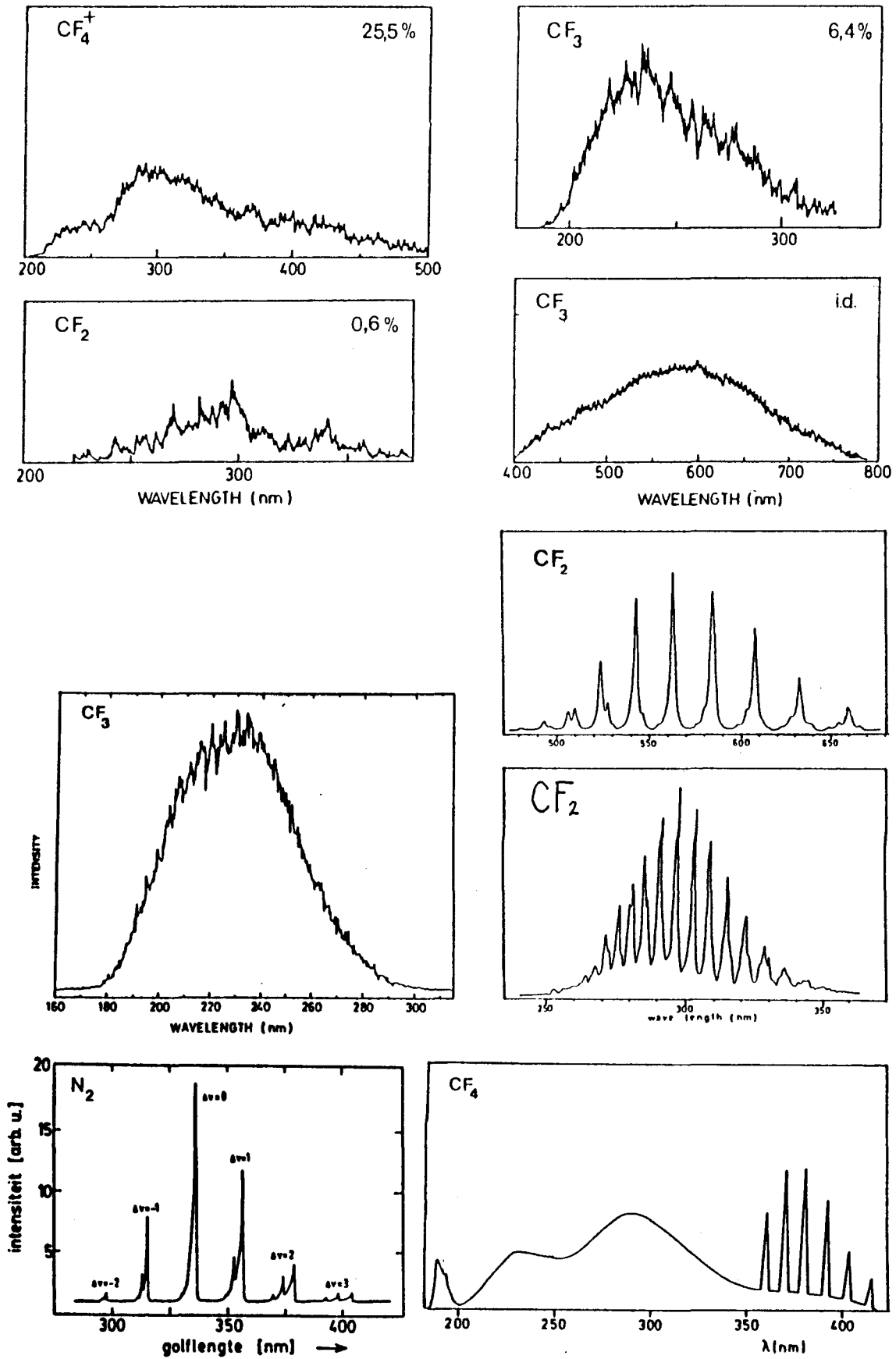
3.2 Optische emissie spectroscopie

Om deeltjes dichtheden te bepalen in plasmas kan optische diagnostiek gebruikt worden. Deze is in situ en realtime. Verder kan een hoge resolutie worden gehaald. Zo zijn bijvoorbeeld Laser Induced Fluorescence LIF en absorptie spectroscopie optische diagnostieken, die met behulp van een laser werken en daarom min of meer complex zijn.

Actinometrie, wat verder toegelicht wordt in §3.2.2, gebruikt daarentegen de optische emissie van het plasma zelf. In onderstaande paragraaf passeren daarom eerst de diverse emissie spectra de revue.

3.2.1 Fluorescentie spectra

De inelastische processen, als beschreven tabel V, creeren aangeslagen toestanden, die, onder uitzending van een voor het deeltje karakteristiek spectrum, zullen terugvallen naar de grondtoestand. Voor de door ons gebruikte gassen zijn de karakteristieke spectra weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 3.5 Karakteristieke spectra

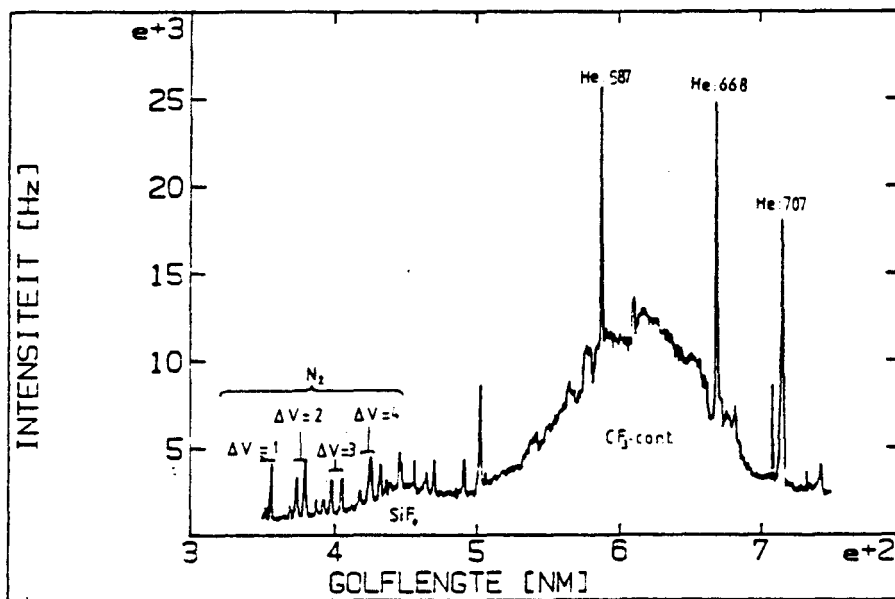
Allereerst zien we de spectra van CF_4 en zijn afgeleide radicalen ten gevolge van fotongeïnduceerde fluorescentie [SEN 88]. Voor elk van de spectra is linksboven de emitter en rechtsboven de quantumefficiëntie onder fotonexcitatie in CF_4 aangegeven. Het zijn allemaal dichtbij elkaar gelegen vibratieniveaux, uitgezonderd het CF_3 -continuum rond de 600 nm daar het gevormde CF_3 direct dissociatief is. Het is dit continuum dat duidelijk werd waargenomen bij de voorlopige bron.

Figuur 3.5^e geeft het CF_3 continuum voor fotodissociatie van CF_3H door middel van een Argonresonantie lamp. De lijnen structuur, die versterkt kan worden door menging in een overmaat helium, is tengevolge van vibratoire excitatie.

Figuur 3.5^f is het fluorescentiespectrum van CF_4 onder electron- en ionexcitatie. De banden worden toegeschreven aan het kortlevende CF_4^- -ion.

Figuur 3.5^g is de chemiluminicentie van de reactie $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$. Ook 3.5^h betreft een chemiluminicentie spectrum.

Figuur 3.5ⁱ zijn de vibratoire banden van N_2 [BOG 85], wat als verontreiniging aanwezig was in de voorlopige bron. Zo werd ook als verontreiniging het SiF_3 continuum rond 450 nm daarin gemeten.



Figuur 3.6 Het fluorescentiespectrum.

Bovenstaand zien we een typisch He/ CF_4 -plasma spectrum, gemeten met de voorlopige bron door Klaver [KLA 89]. Het continuum van 500 tot 700 nm is

tengevolge van dissociatieve excitatie van CF_4 naar CF_3 . Als verontreinigingen zien we de vibratiebanden van N_2 en het SiF_4 continuum rond 450 nm.

§ 3.2.2 Dichtheidsbepaling uit spectra

Fluorescentiespectra, als beschreven in de vorige paragraaf, kunnen gebruikt worden om deeltjesdichtheden en verdelingen te meten in een plasma. Nadeel van deze indirecte methode is dat alleen stralende overgangen gedetecteerd worden. Daarom moeten we kennis hebben van de excitatie en deexcitatie mechanismen van de stralende overgangen, om de emissieintensiteit te koppelen aan de grondtoestanddichtheid (dichtheid als alle deeltjes zich in de grondtoestand bevinden).

Als directe excitatie door electron impact het dominante excitatie proces is en deexcitatie stralend is, dan kan de emissieintensiteit I_i gerelateerd worden aan de grondtoestanddichtheid n_i

$$I_i \sim k_{ex} n_e n_i \quad (3.3)$$

Hierin is k_{ex} de excitatiesnelheid en n_e de electron dichtheid. Daar deze twee parameters sterk afhangen van de plasmacondities, is de emissieintensiteit geen directe maat voor de grondtoestanddichtheid.

Wel kunnen we, bij gelijkblijvende plasmacondities, de intensiteit vergelijken met de intensiteit van een ander gas, waar we de deeltjesdichtheid exact kennen. Coburn en Chen [COB 80, COB 81] waren een van de eersten die zich bedienden van deze methode: actinometrie. In deze techniek wordt een exact gedoseerde hoeveelheid tracergas (b.v. Ar) toegevoegd aan het moedergas (b.v. CF_4). Door nu de intensiteitsverhouding van de emissie lijnen van b.v. CF_3 en tracergas Ar te nemen

$$\frac{I_{CF_3}}{I_{He}} = \frac{k_{ex}(CF_3)}{k_{ex}(Ar)} \cdot \frac{[CF_3]}{[Ar]} \quad (3.4)$$

zien we dat de invloed van de electrondichtheid geelimineerd is. Als de verhouding van reactie constanten k_{ex} gelijk blijft onder wisselende ontladingscondities, resulteert een zeer eenvoudige uitdrukking voor de CF_3 concentratie.

Deze laatste aanname kunnen we experimenteel bereiken. De excitatiesnelheid wordt bepaald door de crosssectie van de specifieke overgang en de electronenergie

verdelingsfunctie

$$k_{\text{ex}} \approx \int \sigma_{\text{ex}}(E) E^{\frac{1}{2}} f(E) dE \quad (3.5)$$

Als de excitaties dezelfde drempelenergie hebben, zal de excitatie plaats vinden door electronen uit hetzelfde interval van de electronenenergieverdelings functie, zal de reactieconstanten verhouding sterk onafhankelijk zijn van de electronentemperatuur en zo ook de emissie verhouding. Daarnaast blijkt dat de vorm van de excitatiegraad verhouding ongevoelig is voor de vorm van de crosssectie afhankelijkheid van de electronen energie [BIS 87].

Daar wij nu geen gasmengsel met tracer hebben, kan als alternatief aan Helium, waarvan de dosering exact bekend is, gedacht worden.

Een kritische kanttekening dient geplaatst te worden bij de aanname voor vergelijking 3.4. Het is maar zeer de vraag of excitatie hoofdzakelijk d.m.v. electronimpact verloopt en de deexcitatie voornamelijk stralend verloopt. Een ander proces voor deexcitatie is quenching, dat is het niet stralend verval van geexciteerde deeltjes door botsingen die inelastisch zijn. Uit een eerste orde berekening voor een gas op kamertemperatuur blijkt dat zowel voor He als CF_4 gas de gemiddelde tijd tussen twee botsingen rond de 10 ns ligt, wat kleiner is dan een typische natuurlijke levensduur van 20 ns voor een geexciteerde toestand. Hieruit moge blijken dat vergelijking 3.4, zeer sceptisch bekeken dient te worden.

HOOFDSTUK 4 VACUUM– EN EXPANSIETHEORIE

4.1 Het vacuüm

§4.1.1 Elementaire stromingstheorie

§4.1.2 Capillairstroming

4.2 De expansie

§4.2.1 Supersone expansie

§4.2.2 Campargue expansie

§4.2.3 Seeded Campargue expansie

4.1 Het vacuüm

§4.1.1 Elementaire stromingstheorie

Of gasstroming laminair dan wel turbulent is kan uitgedrukt worden in termen van het Reynoldsgetal R . Voor buizen met diameter d is dat

$$R = \frac{v \rho d}{\eta} \quad (4.1)$$

waarbij ρ de dichtheid, v de snelheid en η de viscositeit is. Voor $R < 1200$ zal de stroming altijd laminair zijn. Daarnaast wordt ter karakterisering van stroming gebruik gemaakt van het dimensiloze getal van Knudsen;

$$Kn = \lambda/d \quad (4.2)$$

Hierin is λ de gemiddelde vrije weglengte tussen twee opeenvolgende botsingen van gasmoleculen en d een karakteristieke lengtemaat van het systeem. Voor viskeuze stroming, waar botsingen tussen moleculen in de gasfase dominant zijn, is $Kn < 0.01$, terwijl voor moleculaire stroming, waar gas-wand interacties dominant zijn, geldt $Kn > 1$. Bij moleculaire stroming worden de moleculen op de wand, na een bepaalde "sticking time", volgens een cosinusverdeling verstrooid. In een typisch vacuum systeem bij kamertemperatuur, bevindt zich beneden een druk van 10^{-7} Torr het merendeel van de moleculen op de wand. In de volgende paragraaf wordt een speciaal geval van viskeuze stroming verder uitgewerkt. Voor een uitgebreide verhandeling van zowel viskeuze als moleculaire stroming zij verwezen naar Hanlon [HAN 80].

Het gasdebiet Q (Torr l s⁻¹) door een opening is het aantal deeltjes dat per seconde de opening passeert. Stroming door een buis wordt veroorzaakt door een drukval Δp . Het geleidingsvermogen C (l s⁻¹) is nu

$$C = Q / \Delta p \quad (4.3)$$

Het geleidingsvermogen is onder andere afhankelijk van de geometrie van de buis.

De pompsnelheid S (l s⁻¹) van een vacuümpomp is gedefiniëerd als het volume dat per tijdseenheid wordt weggepompt. In formule

$$S = Q/p \quad (4.4)$$

wat analoog is aan het geleidingsvermogen als men de pomp voorstelt als een stromingsweerstand naar absoluut vacuüm. Als een pomp via een buis met geleidingsvermogen C aan een ruimte pompt, is de effectieve pompsnelheid aan de ruimte gegeven door

$$\frac{1}{S_{\text{eff}}} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C} \quad (4.5)$$

analoog aan admittanties in de elektronica. De pompsnelheid is voor de meest gebruikte pompen afhankelijk van de druk.

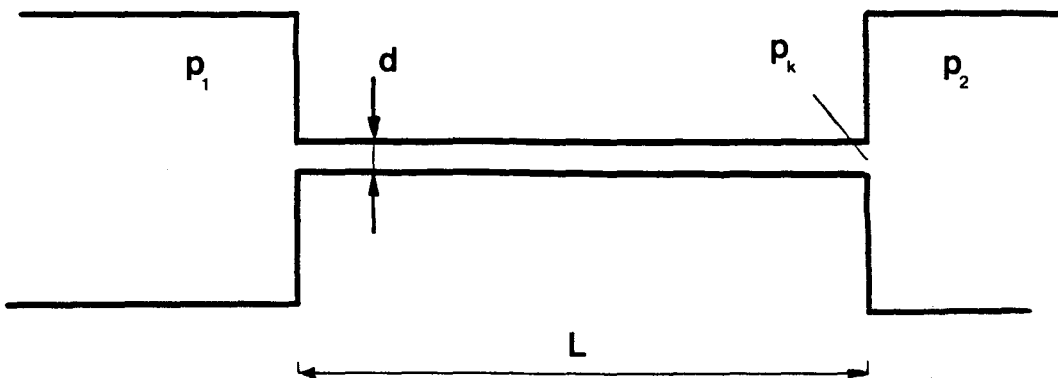
Tenslotte definiëren we een karakteristieke pomptijd τ . Het afpompen van een vat gaat in principe volgens een e -macht:

$$p(t) = p(0) \cdot e^{t/\tau} \quad (4.6)$$

met karakteristieke tijd $\tau = V/S$.

§4.1.2 Capillairstroming

In het geval van viskeuze stroming door een buis, als geschetst in figuur 4.1, met lengte L en diameter d ,



Figuur 4.1 Het capillair.

geldt voor het debiet de Poiseuille benadering,

$$Q = \frac{\pi d^4 (p_1^2 - p_2^2)}{128 \eta L} \quad (4.7)$$

waarin p_1 en p_2 de drukken aan het begin resp. einde van de buis zijn. De dynamische viscositeit wordt aangegeven met η , met typische waarden als in Tabel I.

gas (0° C)	η (10^{-6} Pa s)
N ₂	17.48
O ₂	18.90
Lucht	17.08
He	18.60
He 20 C°	19.41
CF ₄ 41 C°	18.27

Tabel I De dynamische viscositeit.

De poiseuille benadering is geldig als aan de volgende vier voorwaarden is voldaan: (1) volledig ontwikkelde buisstroming (2) laminaire stroming (3) geen slip aan de wand (4) incompressibel gas. Aannahme 1 gaat op voor lange buizen, aanname 2 voor gassen met Reynoldsgetallen kleiner dan 1200 en Knudsen $< 0,01$. De aanname over incompressibiliteit gaat op als het Machgetal M , de verhouding gas- tot geluidssnelheid, kleiner is dan ongeveer 0,3.

Bij continue verlaging van de druk p_2 , zal het debiet door het capillair toenemen. Op een gegeven moment zullen de gasdeeltjes de geluidssnelheid v_g bereiken ($M=1$), en wel ter plekke van de uitstroomopening. Dit verschijnsel heet choking. Verdere verlaging van de druk achter het capillair zal dan geen verhoging van het debiet Q_{cap} opleveren, omdat de snelheid van de drukverstoring die op dit punt heerst gelijk is aan de geluidssnelheid. De druk hier, de zogenaamde kritische druk p_k , is nu dus ongelijk aan de druk achter het capillair geworden.

Het debiet wordt nu gegeven door

$$p_k = Q_{\text{cap}} / \frac{1}{4} \pi d^2 v_g \quad (4.8)$$

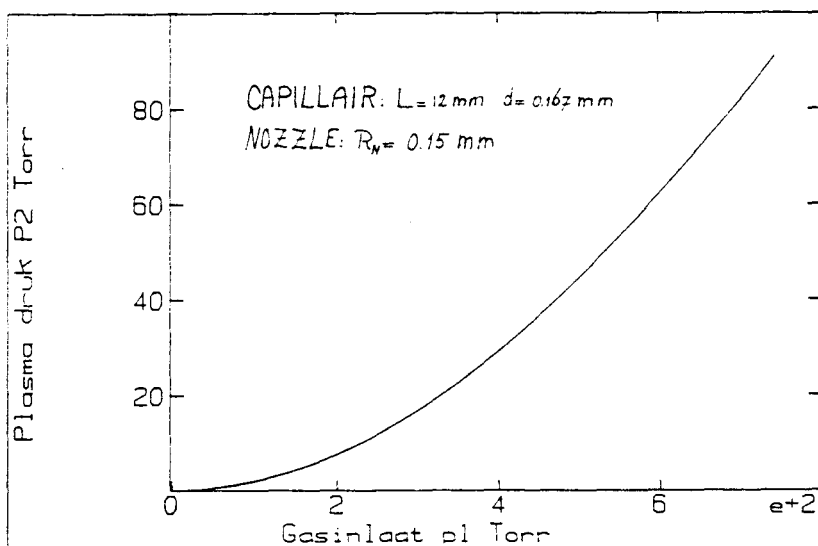
Hierbij is uitgegaan een parabolisch snelheidsprofiel met v_g als de geluidssnelheid. De p_k berekend volgens vergelijking (4.8) is twee keer zo groot als die van Vlughter [VLU 75], vanwege zijn aanname van een vlak snelheidsprofiel.

De druk achter het capillair beïnvloedt het debiet niet meer, zodat, ingeval van choking, de poiseuille vergelijking van (4.6) vereenvoudigd wordt tot

$$Q_{\text{cap}} = \pi d^4 p_1^2 / (128 \eta L) \quad (4.9)$$

Met behulp van vergelijking (4.10), die de deeltjesstroom \dot{N} door de nozzle beschrijft, kan de druk in de plasmakamer berekend worden door gelijkstelling van het debiet C_{cap} door het capillair en het debiet $C_{\text{no}} = \dot{N}kT$ door de nozzle.

Met behulp van een computerprogramma kan nu voor elke inlaatdruk bekeken worden of er voor een bepaalde capillair/nozzle-set aan de chokingvoorwaarde is voldaan. Daarnaast geeft de computer een conversiegrafiek van de inlaatdruk naar de plasmadruk, waarvan een voorbeeld is gegeven in figuur 4.2a.



Figuur 4.2a Conversie grafiek inlaatdruk naar plasmadruk.

4.2 De expansie

§4.2.1 Supersone expansie

De deeltjes stroom \dot{N} uit de sonische nozzel, i.e. een lavalbuis die in het sonische vlak is afgesneden, wordt bepaald door de toestand van het reservoir volgens [BEY 81]

$$\dot{N} = f(\gamma) n_0 \alpha_0 \pi R_n^2 \quad (4.10)$$

met n_0 de deeltjes dichtheid in het reservoir en $\alpha_0 = \sqrt{2kT_0/m}$ de meest waarschijnlijke snelheid in het reservoir. De nozzel straal R_n is de effectieve straal, dus gecorrigeerd voor de stromingsgrenslaag.

De deeltjesintensiteit $I(0)$ in voorwaartse richting vloeit voort uit \dot{N} via

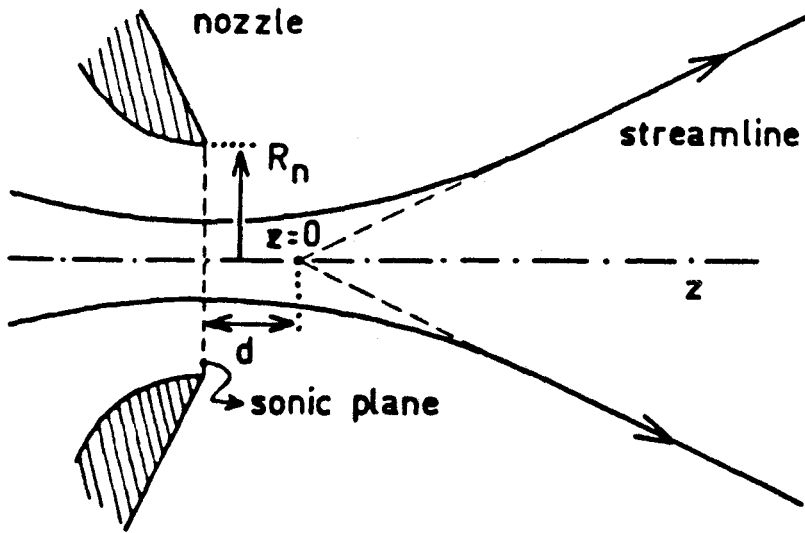
$$I(0) = \kappa \dot{N} / \pi \quad (4.11)$$

Hoe groter de piekfactor κ , des te meer is de deeltjesstroom voorwaarts gericht. Voor een effuse uitstroming geldt $\kappa = 1$. Zie voor numerieke waarden van de piekfactor en $f(\gamma)$ in onderstaande tabel II.

γ	$f(\gamma)$	κ
5/3	.513	2.00
7/5	.484	1.35
9/7	.474	1.08

Tabel II

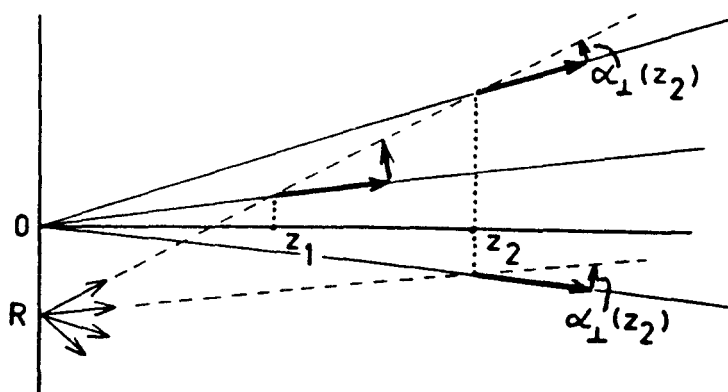
Het blijkt dat op enkele nozzeldiameters afstand van de nozzel de stroomlijnen bijna recht zijn geworden. Deze rechten lijken uit een punt te komen: het virtuele bronpunt op $z = 0$.



Figuur 4.2 Supersone expansie

In de expansie neemt de botsingsfrequentie zeer snel af met de afstand tot de nozzel. Dicht bij de nozzel is er nog thermisch evenwicht, terwijl verder weg de stroming moleculair wordt. In het "Sudden freeze model" wordt aangenomen dat voor $z < z_F$ volledig thermisch evenwicht is, en na $z > z_F$ geen onderlinge botsingen meer voorkomen.

De totale snelheid van het deeltje bestaat, behalve uit een stromingssnelheid, uit nog een component: de thermische snelheid. Aangezien deze alle kanten opgericht kan zijn, zal het deeltje meestal niet uit het virtuele bronpunt lijken te komen. Voor $z > z_f$ lijkt het deeltje uit een punt in het virtuele bronvlak (dat is het vlak door het virtuele bronpunt en loodrecht op de z -as) op een afstand r van de oorsprong te komen, als geschetst in figuur 4.3.



Figuur 4.3 Deeltjesbanen en het virtuele bronvlak.

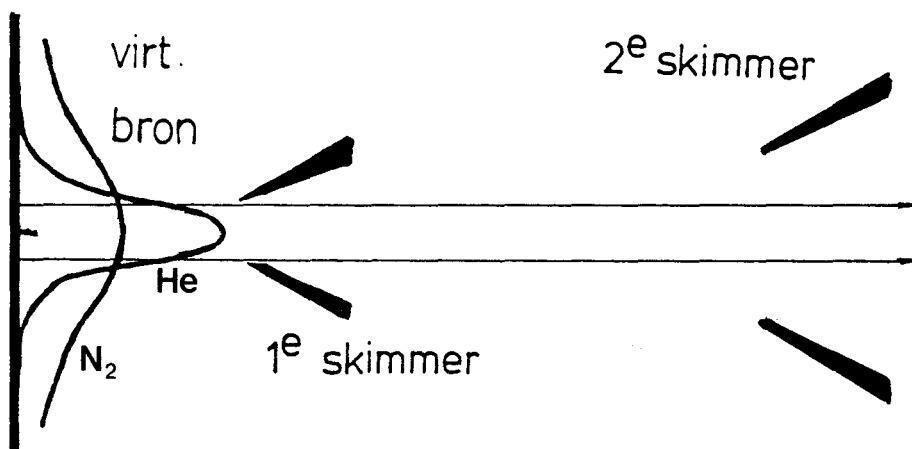
Voor de virtuele bronverdeling $f(r)$ geldt, vanwege de Boltzmann-verdeling voor α_{\perp} :

$$f(r) = \frac{2}{\pi} \frac{\pi r}{R_v^2} \exp(-r^2/R_v^2) dr \quad (4.12)$$

met R_v de virtuele bronstraal volgens

$$R_v = z \alpha_{\perp} / u_{\infty} \quad (4.13)$$

Vergelijken we de R_v van Helium ($\gamma=5/3$) en Stikstof ($\gamma=7/5$), dan blijkt dat de R_v van N_2 groter is daar het een meeratomig gas is wat een in een hogere inwendige energie resulteerd. Hierdoor wordt de temperatuur in het freezing plane hoger, en daarmee de waarde van α_{\perp} . De virtuele bron voor zowel He als N_2 zijn getekend in figuur 4.4.

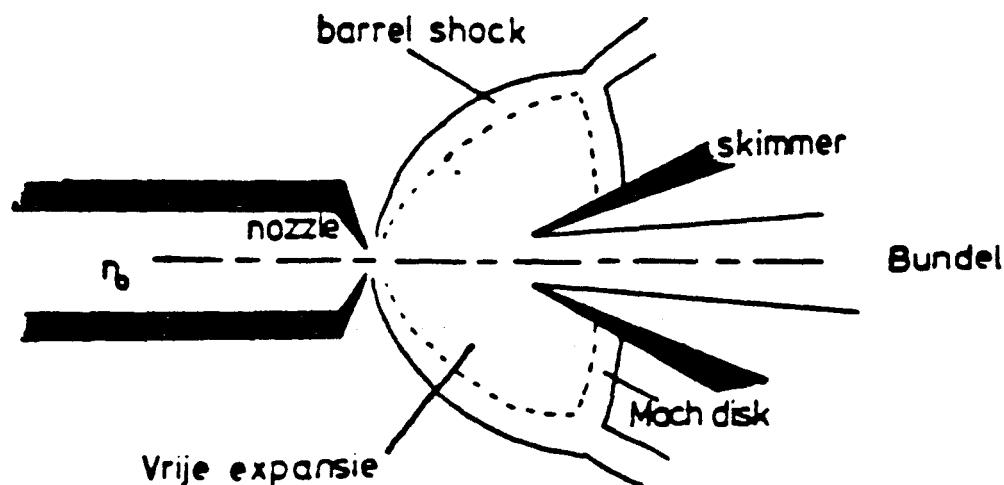


Figuur 4.4 Virtuele bron afscherming door skimmer

Afhankelijk van de grootte van R_v , kan de skimmer met een te kleine straal een deel van de virtuele bron afschermen, als getekend is in figuur 4.4.

§4.2.2 Campargue expansie

Ten gevolge van achtergronddruk in de expansiekamer wordt de ideale supersone expansie verstoord zodat men de Campargue expansie verkrijgt. Er ontstaan schokgolven. De schokgolven Machdisk en Barrelshock vormen het scheidingsgebied tussen de vrije expansie en het achtergrondgas als getekend in figuur 4.5. Omdat de eindsnelheid van de expansie veel groter is dan die van het achtergrondgas, kan er een aanzienlijk dichtheidsverschil zijn.



Figuur 4.5 Campargue expansie

Het is noodzakelijk met een skimmer door de Machdisk te 'prikken' om over de bundel uit de expansie te kunnen beschikken. Op de skimmer ontstaat ook een schokgolf die sterker is naarmate deze dichterbij de nozzel geplaatst is. Daar deze schokgolf tot verzwakking van de bundel leidt, moet de skimmer echter niet te dicht bij de nozzel geplaatst worden. Men dient echter wel voor de Machdisk te blijven. Er is dus een optimale nozzel-skimmer afstand z_{sm} , waarvoor de bundelintensiteit maximaal is. Deze bedraagt in de opstelling 4.5 mm bij een typische achtergronddruk van $2 \cdot 10^{-2}$ Torr in de expansiekamer.

§4.2.3 Seeded campargue expansie

Uit vergelijking (4.10) blijkt dat de deeltjesintensiteit voor zwaardere gassen afneemt met $1/\sqrt{m}$. Wanneer een bundel met een hoge molecuulmassa (in ons experiment CF_4 , $M = 88$) gewenst is, is het voordelig dit gas te seeden (mengen) in een overmaat licht dragergas (bijv. He, $M = 4$). Het zware geseede gas maakt typisch 10% van het totaal uit. Het lichte gas expandeert met een veel hogere snelheid en sleurt het zware gas als het ware met zich mee. De eindsnelheid van het zware gas wordt aldus vergroot met een factor die maximaal gelijk is aan de wortel uit de verhouding van de atomaire massa's van de gassen. Zo krijgen we een hogere flux van zware deeltjes. Daarnaast is seeden met helium in het geval van een CF_4 plasma zelfs noodzakelijk om een ontlading te initiëren [DUB 88].

HOOFDSTUK 5: DE RADICAALBRON OPSTELLING

5.1 Overview opstelling

5.2 Vacuumsysteem

5.3 RF netwerk

5.4 Detectiesysteem

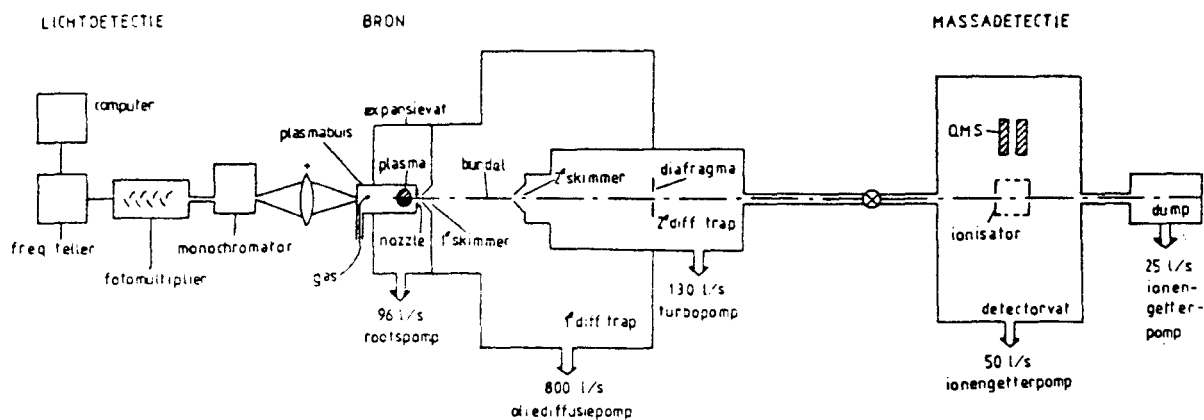
§5.4.1 Optisch detectie

§5.4.2 Massadetectie

§5.4.3 Bundelsamenstelling

5.1 Overview opstelling

In onderstaande figuur 5.1 is de radicaalbron opstelling schematisch weergegeven.

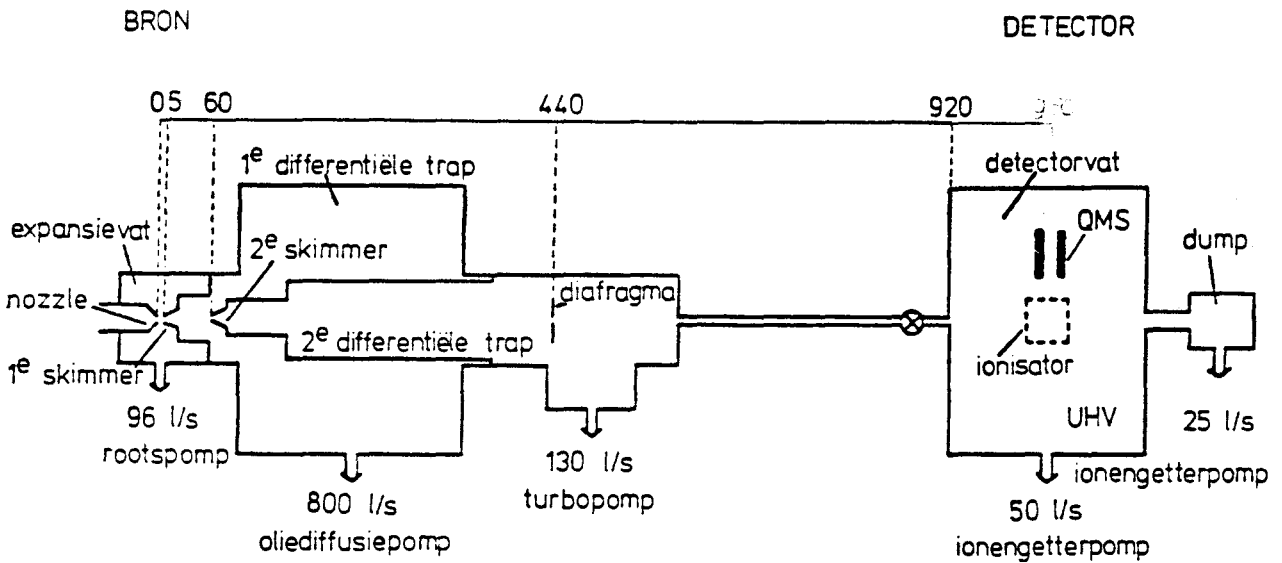


Figuur 5.1 De radicaalbron opstelling.

De bron is beschreven in extenso in hoofdstuk 2. De licht- en massadetectie systemen worden verder toegelicht in paragraaf 5.4. Maar eerst zullen het vacuüm en elektrisch systeem in onderstaande paragrafen verder behandeld worden.

5.2 Vacuümsysteem

Het doel van het vacuümsysteem, als geschetst hieronder, is om in een ultrahoog vacuüm een deeltjesbundel met hoge intensiteit te creëren.

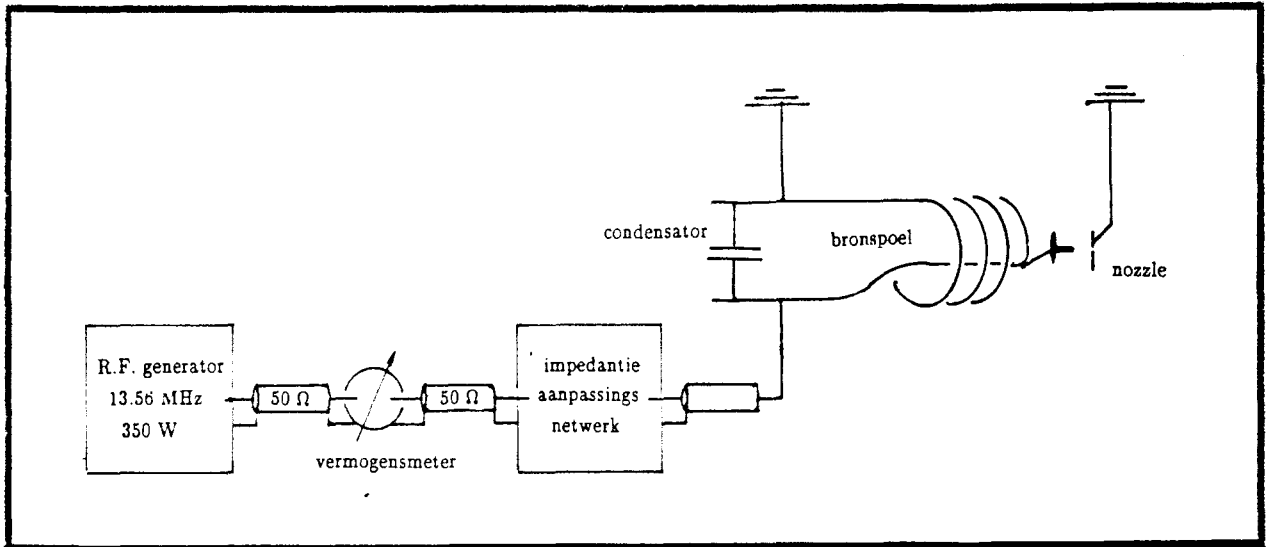


Figuur 5.2 Het vacuumsysteem (maten in mm)

Als we de verschillende wegen, die deeltjes in de vacuum opstelling afleggen, willen beschouwen, beginnen we bij het gas, dat onder een druk van zo'n 10–40 Torr, door de nozzle stroomt in de expansieruimte, waar een druk heerst van zo'n 10^{-2} Torr. Afgezien van het gros dat afgepompt wordt door de rootspomp, zullen enkele deeltjes, gediafragmeerd door de skimmer, de bundel vormen en twee differentieële pomptrappen doorlopen, opdat de achtergronddruk flink kan dalen. Hiervoor zorgt in de eerste trap een oliediffusiepompe (10^{-5} Torr), in de tweede een turbopompe (10^{-6} Torr). In deze laatste trap bevindt zich tevens het diafragma. Dat bepaalt welke deeltjes het detectievat zullen bereiken verderop de bundellijn. Om dit vat (10^{-9} Torr) zo min mogelijk met gas te belasten, is het via een stromingsweerstand verbonden met de tweede trap. Het detectie vat wordt afgepompt met twee iongetter pompen (50 l/s). Slechts ééntiende promille van de deeltjes zal gedetecteerd worden, de rest zal via een volgende stromingsweerstand het dumpvat bereiken, waar ze door een ionengetterpompe worden afgepompt.

5.3 RF-Netwerk

Doel van het 13.56 MHz Radio-Frequent netwerk, als geschetst in figuur 5.3, is om zoveel mogelijk vermogen in de ontlading te krijgen. Het wordt gevoed met een 350 W generator, die zijn vermogen maximaal afgeeft als het netwerk een impedantie heeft van 50Ω .



Figuur 5.3 Het R.F. netwerk.

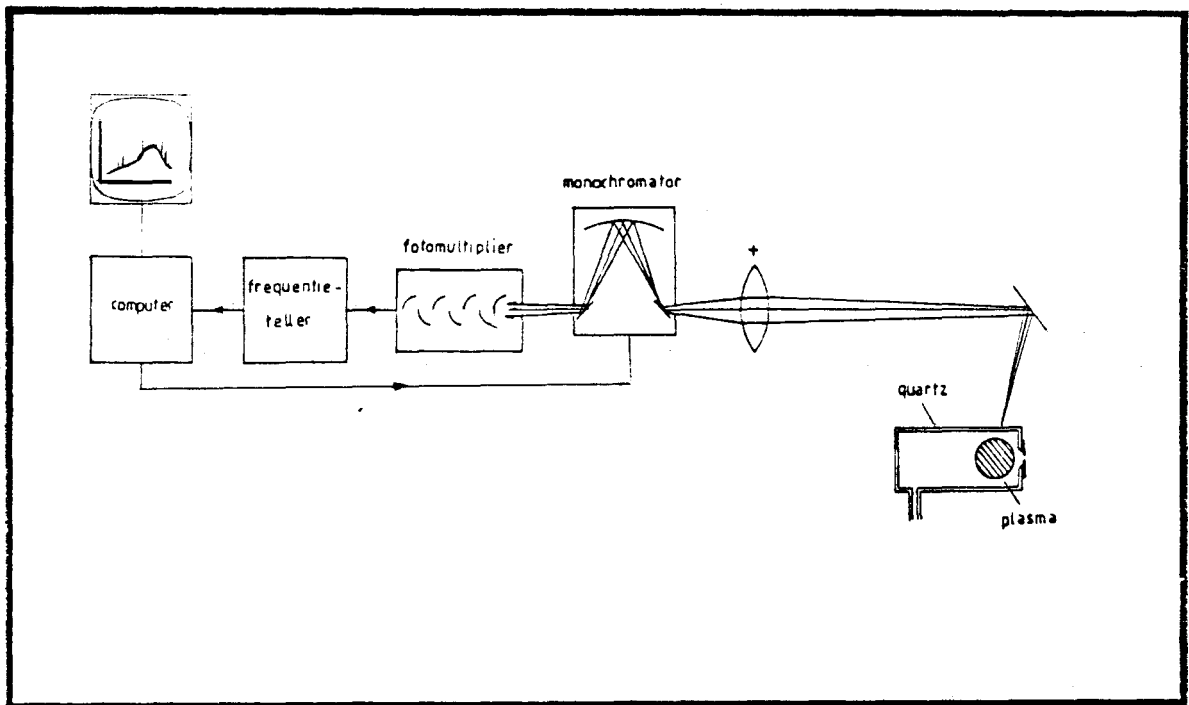
De impedantie van het totale netwerk dient op deze waarde geregeld te worden. Dit matchen gebeurt met het automatische impedantie aanpassingsnetwerk.

Daar een sterk elektrisch veld wordt opgewekt door een hoge stroom, gebruiken we een tuning circuit n.l.: de bronspoel en de condensator parallel. Hierin gaat een factoren hogere stroom lopen dan in de aanvoerleidingen, zodat de verliezen in deze laatste aanvaardbaar zijn. Dit verlies treedt op als gevolg van het deels heen en weer reflecteren van het vermogen in de kabel, daar deze aan de uiteinden afgesloten is met impedanties ongelijk aan 50Ω . Een uitvoerige beschrijving van het gehele netwerk wordt gegeven door Dubois [DUB 89].

5.4 Detectiesysteem

§5.4.1 Optische detectie

Het doel van de detectie van het licht dat het plasma uitzendt is een spectrum over een breed golflengte gebied te verkrijgen en intensiteiten van specifieke golflengtes te onderzoeken op druk en vermogensafhankelijkheid. Onderstaand is de lichtweg geschetst.

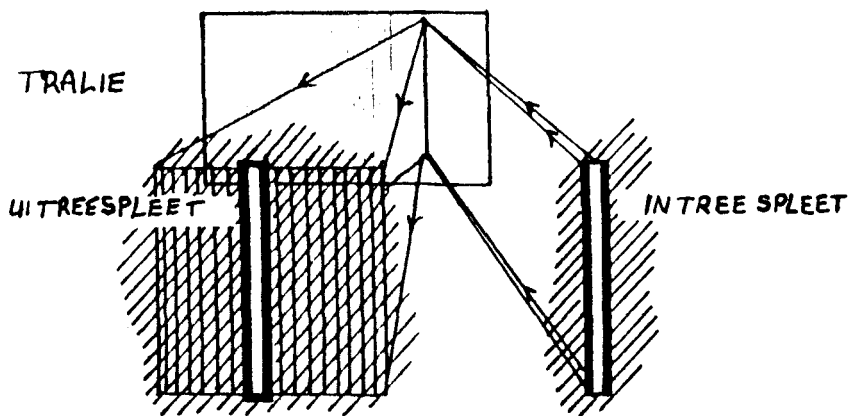


Figuur 5.4 De lichtweg.

Het licht, dat in de plasmakamer gegenereerd wordt, straalt door de quarzwaterkoelmantel in de expansieruimte. Via een quarz venster hierin wordt middels een spiegel en een quartzlens ($f = 250\text{mm}$) een afbeelding gemaakt op de intreeslit van de monochromator. Deze selecteert een vooraf ingesteld golflengte gebiedje, waar van de intensiteit door de fotomultiplier erachter gemeten wordt. De pulsen van de fotomultiplier worden geteld door de frequentieteller en de computer. Daar de monochromator bedient kan worden met de computer, is het bepalen van een spectrum geheel geautomatiseerd.

De monochromator is een Jarrel–Ash (0.25 m), geblazed voor 600 nm en haalde een scheidend vermogen van 0.5 nm bij 0.050 mm spleten. De fotomultiplier was een EMI 9635QA type bialkali, zodat deze gevoelig was van 200 nm tot 600 nm, met een maximale quantum efficiency van 25% bij 400 nm. Om deze gevoeligheid te houden is quartz materiaal vereist voor de gebruikte optische elementen als venster en lens. De monochromator is mechanisch geoptimaliseerd en gecalibreerd op de kwiklijn $\lambda = 435.8$ nm.

Tenslotte is de transmissie voor het optisch systeem bepaald met behulp van een geijkte wolfraambandlamp. Zo blijkt deze tot 470 nm redelijk constant te zijn. Voor hogere golflengtes echter neemt de transmissie snel af tot nul bij 700 nm. Helaas waren er parasitaire effecten (waarschijnlijk reflecties in de monochromator) in het u.v. gebied, zodat er pas daadwerkelijk gemeten kon worden vanaf 300 nm.



Figuur 5.5 Wijze van beeldvorming in de monochromator

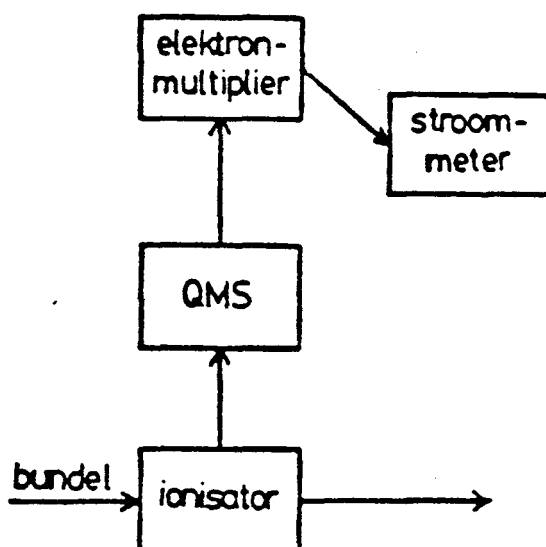
In figuur 5.5 is een schematische weergave gegeven van de beeldvorming in de monochromator. Door de intreespleet komt het te analyseren licht binnen. Dit valt op een tralie, dat van het inkomende licht een spectrum maakt, bestaande uit een continuum van monochromatische afbeeldingen van de intreespleet. De uitreespleet selecteert een bepaald stukje van dit spectrum ter analyse door de fotomultiplier.

Verbreiding van de intreespleet geeft een intensiteitsverhoging van het eerder genoemde spectrum, terwijl een bredere uitreespleet een groter golflengte gebied accepteert ter analyse. Licht van een bepaalde golflengte zal bij diffractie een smal licht streepje zijn, smaller dan de uitreespleet. Verbreiding van de uitreespleet levert dan ook geen intensiteits verhoging op. Dit is wel het geval als er licht gemeten wordt, dat golflengtes over een bepaald interval bevat (continuum). Nu zal diffractie een

spectrum opleveren dat breder is dan de uittreespleet, zodat verbreding intensiteitsverhoging tot gevolg heeft. De conclusie is dat bij verbreding van de in- en uittreespleet, de continua relatief bevoordeelt worden ten opzichte van de atomaire lijnen.

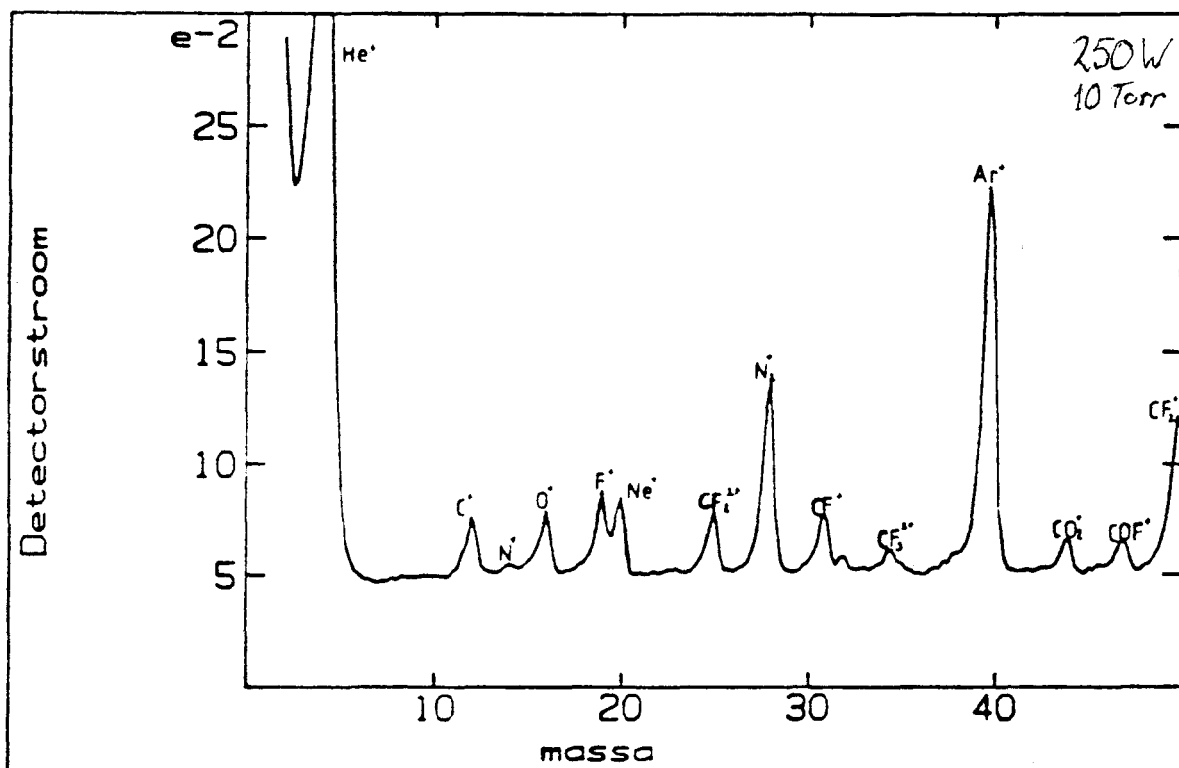
§ 5.4.2 Massadetectie

Het tweede detectiesysteem was de massaspectrometer waarmee een massaspectrum van de bundel bepaald kon worden.



Figuur 5.6 De massaspectrometer

Als geschetst in bovenstaande figuur, wordt een gedeelte van de bundeldeeltes geioniseerd in de ionisator. Dit is noodzakelijk omdat de quadrupool erachter alleen positief geladen deeltes kan selecteren. Deze laat namelijk slechts deeltes door met een van te voren ingestelde massa/lading verhouding, welke de electronmultiplier bereiken. De stroom afgegeven door de electronmultiplier wordt door een nanoamperemeter gemeten en is een maat voor het aantal deeltes in het geselecteerde massagebiedje. De nanoamperemeter wordt op zijn beurt uitgelezen door de computer. De massainstelling van de quadrupool is aanstuurbaar met de computer, zodat ook de massadetectie geautomatiseerd is. Zie onderstaande grafiek voor een spectrum bij $P_{RF} = 250 \text{ W}$, $p = 10 \text{ Torr}$, $R_n = 110 \mu\text{m}$ als gemeten in de oude bron [KLA 89].



Figuur 5.7 Een typisch CF_4 -massaspectrum.

Het gebruik van de ionisator heeft als nadeel dat deze naast ioniseren, ook sommige moleculen dissocieert. Dit proces noemen we kraken. Zo kan CF_4 in de ionisator gekraakt worden volgens



Van stabiele moleculen zijn de kraakverhoudingen goed bekend (zie tabel II), maar van vrije radicalen helaas niet, zodat het moeilijk terug te herleiden is in welke mate bepaalde moleculen, in het bijzonder radicalen, in de bundel aanwezig zijn. Alleen voor CF_3 is een kraakverhouding te schatten uit die van CF_3 -radicalen vrij gemaakt

door fotodissociatie van ClCF_3 , BrCF_3 en ICF_3 [SUD 77].

Moeder- molecuul	Kraakproducten								Refer.	
	CF_3^+	CF_2^+	CF^+	C_2F_5^+	SiF_4^+	SiF_3^+	SiF_2^+	SiF^+		$\text{COF}_2^+\text{COF}^+$
CF_4	85%	10%	5%							[SEN 88]
SiF_4					4%	88%	3%	5%		[WIN 84]
C_2F_6	59%	6%	11%	24%						[SEN 88]
COF_2									30% 70%	[POL 87]
CF_3^*	5.5	66.7	27.8							[SUD 77]
CF_3^*	5.5	66.7	27.8							[SUD 77]
CF_3^*	6.3	60.5	23.2							[SUD 77]

Tabel II Kraakverhoudingen.

(*) uit fotodissociatie van
resp. CF_3Cl , CF_3Br en CF_3I

§5.4.3 Bundelsamenstelling

Willen we uit het gemeten massaspectrum signaal I_{sign} het werkelijke bundelsignaal I_{bundel} bepalen, dan moeten we corrigeren voor de deeltjes snelheid, electronenintensiteit, ionisatiecrosssectie σ_{ion} en de quadrupool transmissie T_{qms} . Hierbij laten we even kraakprocessen in de ionisator buiten beschouwing, zodat

$$I_{\text{sign}} = I_{\text{sign}}[v, \sigma_{\text{ion}}, T_{\text{qms}}(\text{res}, M/e, V_{\text{ion}})] \quad (5.2)$$

Zo zal bij langzame deeltjes de ionisatiekans verhoogd zijn door een langere verblijftijd in de ionisator. Uitgaande van geen slip in de expansie (hst 4), veronderstellen we een gelijke snelheid voor alle deeltjes.

Dat de signaalintensiteit een functie is van de electronendichtheid in de ionisator en de (relatieve) ionisatie crosssectie moge duidelijk zijn. De waarden van σ_{ion} zijn bekend voor He (0.5 \AA^2) en CF_4 (5 \AA^2). Voor de overige gassen hebben we de volgende

empirische relatie gebruikt [BRU 79]

$$\sigma_{\text{ion}} = 0.016 \cdot N_{e^-} + 0.197 \text{ [\AA]} \quad (5.3)$$

met N_{e^-} het totaal aantal electronen per molecuul. Deze relatie beschrijft de gevoeligheid van de ionisatie manometers en heeft een geschatte systematische fout van 10%. Aldus kunnen we de relatieve ionisatiecrossectie $\sigma_{\text{ion,rel}}$ van de voor ons belangrijke deeltjes bepalen. Als we normeren op de crossectie van SiF_4 dan vinden we de waarden als vermeld in tabel IV

deeltje	aantal electronen	$\sigma_{\text{ion,rel}}$
He	2	0.087
N ₂	14	0.422
F ₂	19	0.502
CO ₂	22	0.550
COF ₂	32	0.711
CF ₄	42	0.872
CF ₃	33	0.727
CF ₂	24	0.583
CF	15	0.438
SiF ₄	50	1.000
C ₂ F ₆	66	1.257

Tabel IV Ionisatiecrossecties genormeerd op SiF_4 ($E_e=100\text{eV}$).

Als laatste beschouwen we de invloed van de quadropooltransmissie T_{qms} op het gemeten signaal I_{sign} . De T_{qms} is afhankelijk van grootheden als resolutie (res) instelling, massa over lading verhouding m/e en de ionenenergie V_{ion} . We zijn er van uitgegaan dat bij zeer lage resolutie instelling van de quadropool geldt dat de quadropooltransmissie voor alle massa's identiek is. Vervolgens zijn de intensiteiten van de verschillende massapeken bij hogere resolutie bepaald. De verhouding van de intensiteiten bij hoge en lage resolutie instelling geeft de relatieve quadropooltransmissie T_{qms} .

De bundelsamenstelling is nu als volgt te bepalen. Voor deeltjes met slechts één kraakproduct berekenen we de relatieve bundel intensiteit volgens

$$I_{\text{bun}} = I_{\text{gemeten}} / (\sigma_{\text{ion,rel}} \cdot T_{\text{qms}}) \quad (5.4)$$

Voor deeltjes met meerdere kraakprodukten noemen we de fractie waarin het i -de kraakproduct voorkomt f_i . De relatieve intensiteit van het moedermolecuul is dan

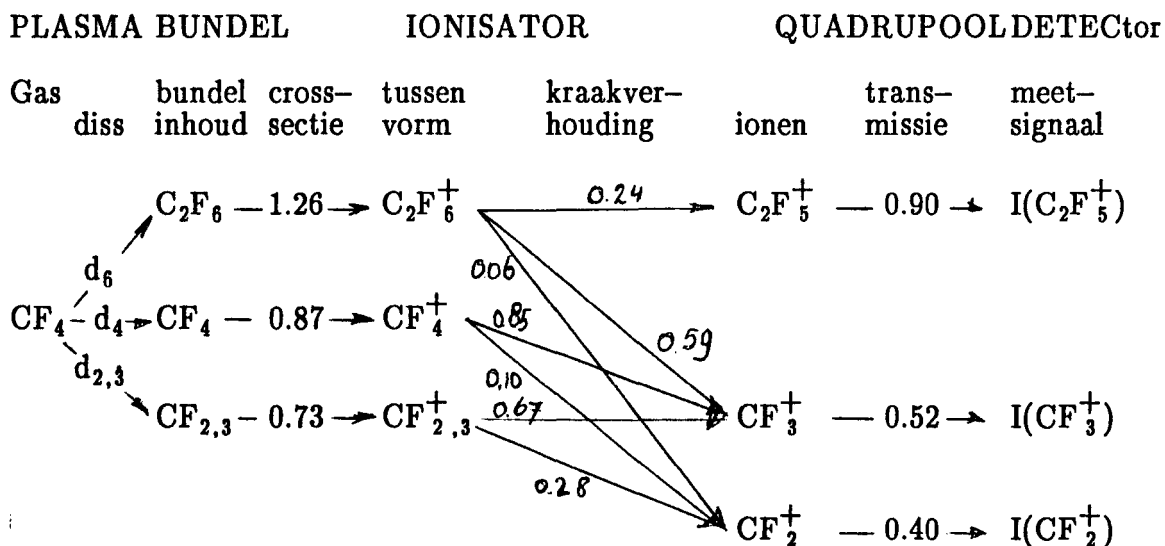
$$I_{\text{bun}} = I_{i,\text{gemeten}} / (\sigma_{\text{ion,rel}} \cdot T_{\text{qms}} \cdot f_i) \quad (5.5)$$

Stel nu dat in de bundel twee soorten moleculen A en B zitten die elk dezelfde kraakproducten X en Y hebben, die gemeten gaan worden. Dan is het niet mogelijk de bundelsamenstelling met vergelijking 5.5 te berekenen, daar de gemeten intensiteiten samengesteld zijn. De gekoppelde vergelijkingen zien er dan als volgt uit

$$\begin{aligned} I_A &= I_X / (\sigma_A T_X f_{AX}) + I_Y / (\sigma_A T_Y f_{AY}) \\ I_B &= I_X / (\sigma_B T_X f_{BX}) + I_Y / (\sigma_B T_Y f_{BY}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Hierin zijn I_A en I_B de bundel intensiteiten die berekend moeten worden uit de gemeten intensiteiten I_X en I_Y der kraakproducten. Daarbij is bijvoorbeeld f_{AX} de kraakfractie waarmee molecuul A naar ion X kraakt. N.B., er geldt $f_{AX} + f_{AY} = 1$.

Voor CF_4 en C_2F_6 plasma's ligt de situatie nog complexer. Voor een CF_4 plasma is een verwerkingsschema gegeven in tabel V.



Tabel V verwerkingsschema der transmissies voor een CF₄ plasma.

Uitgaande van een CF₄ plasma, veronderstellen we dat we, middels dissociatie en recombinaties, de volgende bundeldeeltjes krijgen: C₂F₆, CF₄, CF₃ en CF₂. Tussen deze laatste twee radicalen kunnen we bij de berekening geen onderscheid maken zodat we deze intensiteiten sommeren. Deze intensiteit wordt aangegeven door CF_{2,3}. De reden van de ononderscheidbaarheid wordt aan het einde van deze paragraaf gegeven. De fracties van de C₂F₆, CF₄ en CF_{2,3} moleculen in de bundel noteren we met respectievelijk, d₆, d₄ en d_{3,2}. Evenredig met hun relatieve crosssecties, als gegeven zijn in tabel 1, worden deze geïoniseerd in de ionisator, wat leidt tot de, soms kortlevende, tussentoestanden C₂F₆⁺, CF₄⁺, CF_{2,3}⁺. Deze ionen kraken dan met bepaalde kraakfracties, als gegeven zijn in tabel 2. Tenslotte worden deze ionen met een bepaalde transmissie geselecteerd en gedetecteerd als bijvoorbeeld I(C₂F₅⁺). De transmissie van de ionen door de versneller, lenzen en quadropool is zeer sterk afhankelijk van de resolutie stand van de spectrometer. De transmissie T_{QMS} = 1 is bepaald bij een resolutie instelling van ΔM/M=0.28. De vermelde relatieve transmissies zijn bepaald bij een resolutie stand van ΔM/M=0.09.

Deze wijze van bundelsamenstelling berekenen aan de hand van tabel 4 is gebaseerd op twee aannames. Ten eerste nemen we aan dat er geen andere reactie producten zijn dan C₂F₆, CF₄, CF₃ en CF₂. Ten tweede moeten de kraakverhoudingen van deze deeltjes exact bekend zijn. Dit geldt voor CF₄ en C₂F₆, daar we deze zelf gemeten hebben in onze opstelling. Echter voor CF₃ radicalen beschikken we alleen over een cracking patroon van CF₃, als vermeld in tabel 2. Deze

waarden zijn in principe moeilijk overdraagbaar naar ons experiment, omdat de crackpatronen sterk afhangen van de ionen optiek tussen ionisator en detector, en daarmee van experiment tot experiment sterk zullen verschillen. maar toch zijn deze gebruikt. De kraakverhouding van CF_2 radicalen tenslotte is geheel onbekend. Om toch een uitspraak te kunnen doen over de radicaal inhoud, nemen we aan dat CF_2 dezelfde kraakverhouding heeft als CF_3 . Daarom zullen we in het vervolg over het $CF_{2,3}$ signaal spreken.

HOOFDSTUK 6 MEETRESULTATEN

6.1 Inleiding

6.2 Kwalitatief

6.3 Fluorescentie

6.4 Massadetectie

§ 6.4.1 CF_4 plasma

§ 6.4.2 CHF_3 plasma

§ 6.4.3 C_2F_6 plasma

6.5 Temperatuur

6.6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Inleiding

Op zoek naar CF_x ($x=1..3$) radicalen, en dan vooral CF_3 , zijn drie gassoorten tot dissociatie gebracht. Ten eerste uiteraard CF_4 , omdat dit momenteel in de industrie gebruikt wordt in plasma-ets reactoren. Daarbij is dit gas ook gebruikt in de oude bron, zodat een vergelijking tussen de oude en nieuwe bron mogelijk wordt. Voor CF_3 radicaal productie dient de $F-CF_3$ band verbroken te worden. De energie die hiervoor nodig is is 5.59 eV.

Ten tweede is CHF_3 gebruikt. De achterliggende gedachte was dat de zeer reactieve F radicalen afgevangen worden door het aangaaan van een verbinding met atomair waterstof tot het stabiele HF molecuul. De $H-CF_3$ binding bedraagt 4.6 eV, zwakker dan die van fluor in het CF_4 molecuul.

Als laatste gas voor CF_3 radicaal productie is C_2F_6 gekozen. De CF_3-CF_3 binding is zwak, namelijk 4.2 eV, wat de dissociatie vergemakkelijkt. Tevens levert dan elk gedissocieerd molecuul twee CF_3 radicalen op. Daarbij kan enkel een hoge temperatuur de CF_3-CF_3 band al verbreken. Dit effect heet pyrolyse en vindt plaats boven de 1300 K [SCH 65].

Tenslotte dient opgemerkt te worden dat alle drie vernoemde gassen noch giftig, noch corrosief, noch oxiderend zijn, zodat er geen speciale voorzieningen t.a.v. de veiligheid getroffen dienen te worden.

6.2 Kwalitatief

Bij in gebruik name van de nieuwe bron zijn een aantal opmerkelijke verschillen met de oude versie geconstateerd:

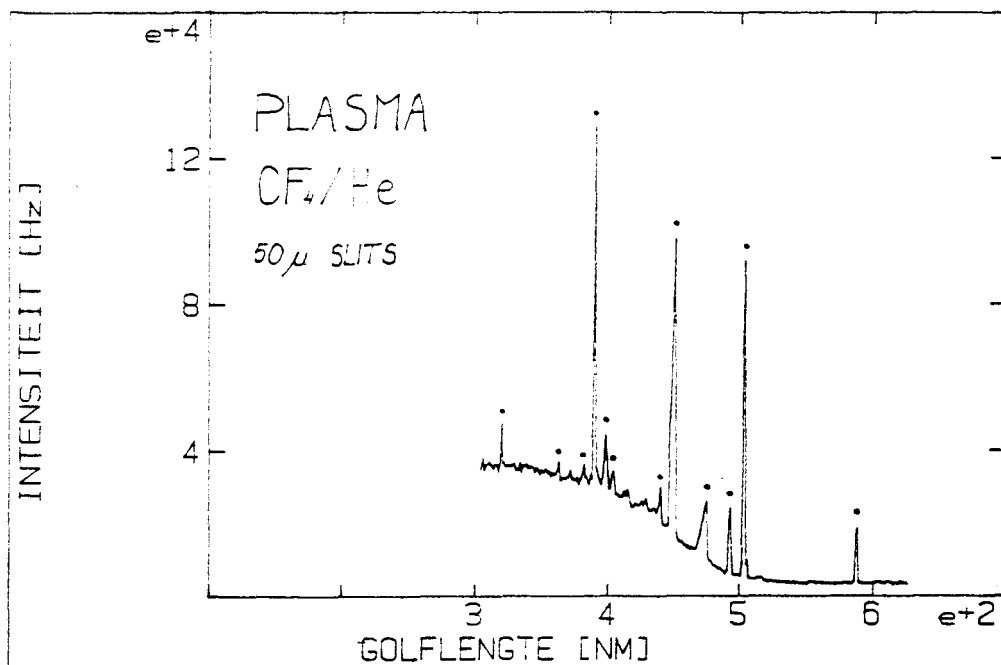
- de nieuwe bron bleek het RF vermogen veel beter in the plasma te koppelen. Als in paragraaf 6.4.1 onderbouwd wordt, haalde de bron eenzelfde dissociatie percentage van de CF_4 moleculen bij 50 Watt, als de oude bij 250 W. Deze verbeterde inkoppeling is zeer gunstig, daar de RF verhitting van de bron materialen lager is.
- bij hogere drukken kan een, op het oog klein en zeer intens, plasma van enkele millimeters achter de nozzle ontstaan. Deze neven ontlading noemen we in het vervolg de pluim.
- bij CF_4 plasma met een vermogen van 50 Watt, smolt de aarddraad van de nozzle los. Deze opwarming tot 232 °C (smeltpunt van tinsoldeer) is tengevolge van enige mate van contact met het hete plasma. Het blijkt dat de waterkoeling noodzakelijk is.

Voor alle testmetingen is een limiet van 50 W aangehouden.

- helaas blijkt de uit nikkel (Ni) vervaardigde nozzel niet etsbestendig te zijn, daar deze na tien branduren meten een diameter van 0,7 mm had bereikt, terwijl de initiële diameter 0.255 mm was. In geval van een pluim, bleek deze in het eerste branduur feller te worden, wat met het blote oog waargenomen kon worden. Vermoedelijk is pluimvorming desastreus voor de nozzel, omdat dan massapieken werden gedetecteerd die tengevolge van nikkelhoudende moleculen waren.
- de keuze voor het materiaal Ertacetal voor de houder lijkt (in eerste instantie) een goede te zijn, omdat de kunststof goed verwerkbaar is, stijf genoeg is om als constructie materiaal te dienen en het wordt niet te sterk verhit onder de RF straling door de lage dielectrische verliesfactor.
- na tien branduren bleek dat een licht bruine aanslag zich op de plasmakamerwand bevond. Wellicht een koolstof fluoride polymeer, een bekend verschijnsel dat tijdens industrieel etsen optreedt in CF_4 plasmas. Op de nozzel en de skimmertip was een zwarte aanslag zichtbaar.

6.3 Fluorescentie

Door het verleggen van de lichtweg is het nu mogelijk om zowel het plasma als de pluimontlading spectroscopisch te detecteren. Voordat we de gemeten spectra gaan bespreken, dient opgemerkt te worden dat deze niet gecorrigeerd zijn voor de transmissie van het optisch systeem. Deze transmissie is redelijk constant van 300 nm tot 470 nm, echter voor hogere golflengtes neemt de transmissie snel af tot nul bij 700 nm, vanwege de efficiency van de multiplier. In onderstaande figuur zien we het spectrum van een 10% CF_4 /He ontleding.

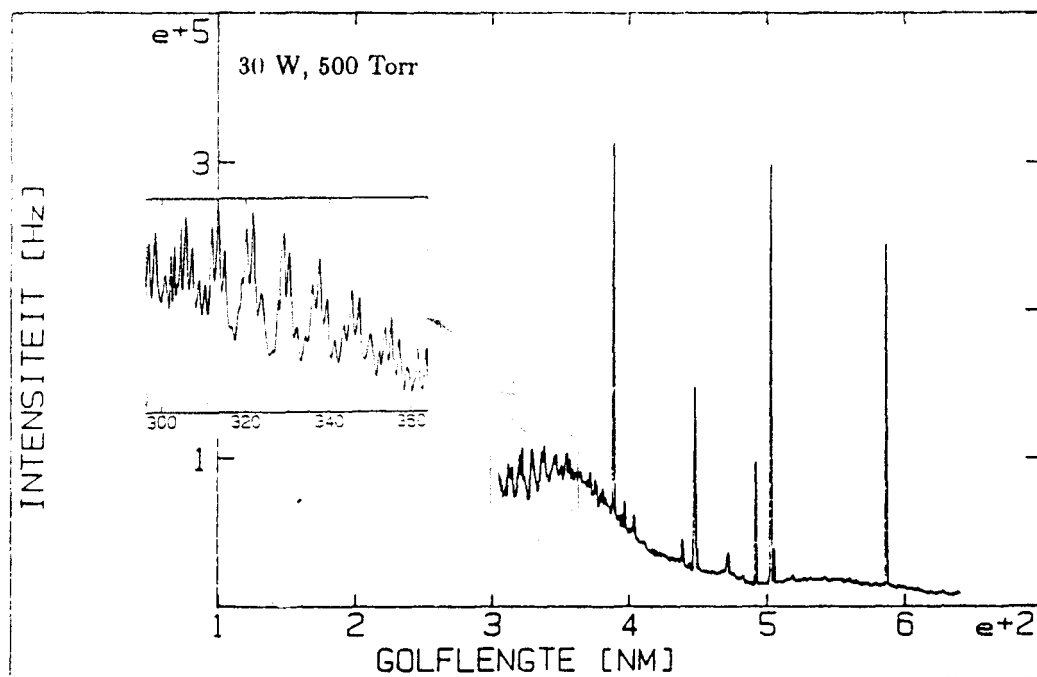


*Figuur 6.1 Fluorescentie spectrum van het 100CF₄/He plasma
Inlaatdruk 500 Torr, Vermogen 40 Watt, stip = He lijn*

Allereerst zien we we in het spectrum van figuur 6.1 de atomaire lijnen, die met stip zijn gemarkeerd. In een puur helium plasma in de bron nemen we dezelfde lijnen waar, zodat ze allen ten gevolge van helium te zijn. Ten aanzien van de intensiteit der atomaire lijnen dient het volgende opgemerkt te worden. Tijdens het opnemen van het spectrum zijn golflengte stapjes genomen van 1 nm, terwijl de breedte van de lijnen van de dezelfde grootte orde is, als we de 50 μ m slits gebruiken op de monochromator. Het is daarom goed mogelijk dat de top van een atomaire lijn tussen twee meetpunten invalt, zodat deze niet gerepresenteerd wordt.

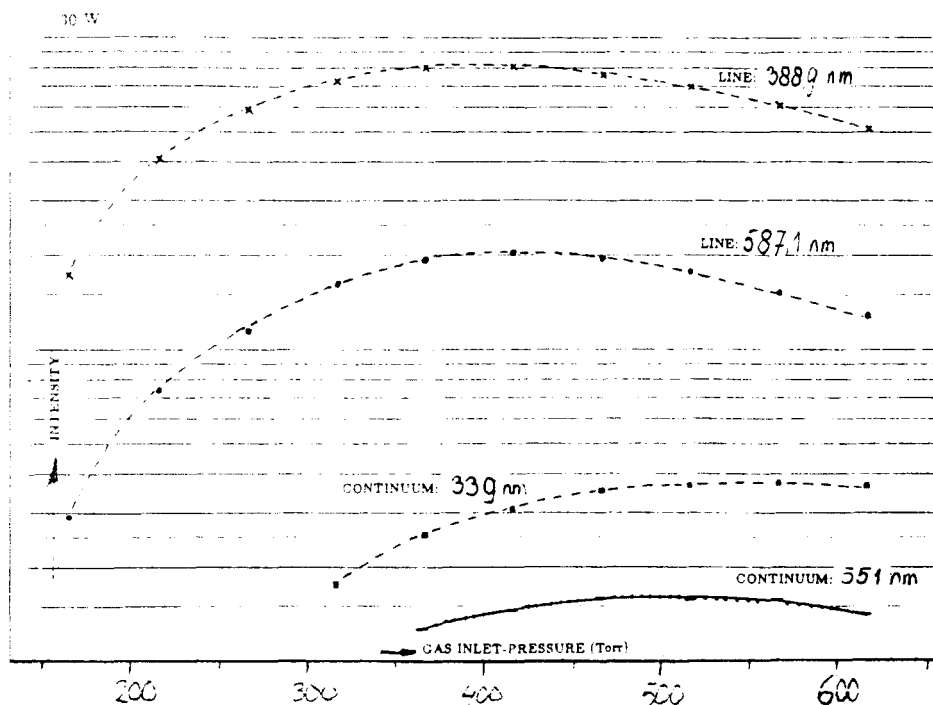
Naast atomaire He lijnen, zien we ook een continuum bij 300 nm. Wat de emitter is van dit continuum, is onbekend. De pluim blijkt ook dit continuum te bevatten, doch met een hogere intensiteit. Daarbij gaf de pluim een minder intens continuum te zien rond 450 nm. Dit laatste continuum zou afkomstig kunnen zijn van SiF₄ moleculen, als gesuggereerd wordt door Klaver [KLA 89]. Toch word deze mogelijkheid klein geacht, daar massa spectrometrie metingen in de bundel het bestaan van Si- moleculen ontkennen. Wat dan wel de bron is van dit continuum is onbekend.

Het door Klaver gemeten CF_3 continuum rond de 600 nm is niet waar te nemen, doordat de transmissie van het optisch systeem in deze regionen zeer laag is. Dit continuum kan echter wel waar genomen worden, indien de spleten van de monochromator verbreed worden, opdat de continua relatief bevoordeeld worden t.o.v. de atomaire lijnen (zie paragraaf 5.4.1). Dit is gedaan bij het volgende spectrum van het C_2F_6 plasma (500 Torr, 30 W) met 150 μm spleten.



Figuur 6.2 C_2F_6 -plasma (500 Torr, 30 W) spectrum [McG 89].

In figuur 6.2 is het eerder genoemde CF_3 continuum rond de 600 nm net zichtbaar. Opvallend is de bandenstructuur op het 300 nm continuum, zoals de detailinset in figuur 6.2 laat zien. Zowel voor het 300 nm continuum, als voor de bandenstructuur hierop, is de emitter onbekend. De banden structuur is in ieder geval niet van CF_x ($x=1..4$), daar deze spectroscopische eigenschappen bekend zijn (zie paragraaf 3.4). Wellicht is de structuur ten gevolge van C_2F_6 .



Figuur 6.3 Inlaat druk afhankelijkheid van twee He lijnen (388.9 en 587.1 nm) en twee continua (339 en 551 nm) in een C_2F_6 plasma bij 30 Watt [McG 89].

In figuur 6.3 is de intensiteit van twee helium lijnen en twee continua gemeten als functie van de inlaat druk in een C_2F_6 plasma bij 30 Watt. Voor drukken hoger dan 400 Torr neemt de He lijn intensiteit af, terwijl bijvoorbeeld de intensiteit van het CF_3 continuum bij 551 nm nog toeneemt tot 550 Torr. Hieruit blijkt dat bij 550 Torr relatief meer moleculen geexciteerd worden dan bij bijv. 400 Torr.

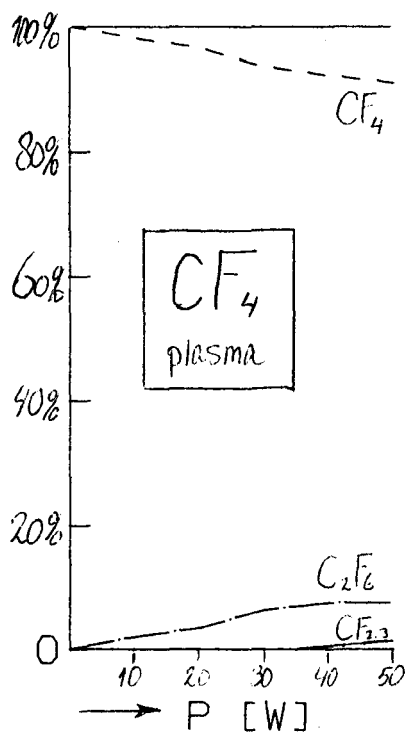
Dit is te verwachten. Bij hogere drukken is de diffusie van de vrije electronen geringer, waardoor de gemiddelde energie lager wordt. Daar de excitatie energie van moleculen (± 12 eV) lager is dan die van helium (vanaf 18.4 eV), zullen deze moleculen relatief meer geexciteerd worden dan de helium atomen. Omdat de continua een maximum bezitten bij 550 Torr, verwachten we bij deze druk een hoog dissociatie percentage.

6.4 Massadetectie

Er is massadetectie gepleegd op drie verschillende moedergassen, die ieder in een ontleding kunnen dissociëren tot CF_x radicalen, t.w. CF_4 , CHF_3 en C_2F_6 .

§ 6.4.1 CF_4 plasma

Allereerst is CF_4 gebruikt om eventuele discrepanties met de metingen met de voorlopige bron, gedaan door Klaver [KLA 89], te onderzoeken. De intensiteitsverhoudingen van de CF_x moleculen zijn zeer vergelijkbaar met de metingen van Klaver in § 2.12. Uit de gemeten $C_xF_y^+$ is de C_aF_b bundelinhoud berekend. Deze is geschaald op de hoeveelheid CF_4 in geval van plasma uit. Deze relatieve bundelsamenstelling is bepaald als functie van het vermogen. Dit is weergegeven in figuur 6.4



Figuur 6.4 Bundel samenstelling van een CF_4 plasma (200 Torr) als functie van het vermogen, geschaald op de CF_4 inhoud bij 0 W.

Door gedeeltelijke dissociatie van het CF_4 moedergas worden het molecuul C_2F_6 en de radicalen $\text{CF}_{2,3}$ gevormd. Uit de afname van het CF_4 signaal van 10% bij 50 W, blijkt dat het vermogen beter ingekoppeld wordt dan dat het geval was bij de oude bron. Deze haalde een 10% CF_4 dissociatie graad pas bij 250 W. Uit figuur 6.4 blijkt dat het $\text{CF}_{2,3}$ radicaal gehalte 1.2% is bij 50 W.

Tevens blijkt, gelukkig, dat verontreinigende wandinteractie moleculen als SiF_4 , COF_2^+ en CO_2^+ afwezig zijn, zodat het verlies van radicalen in ieder geval niet meer plaats kan vinden door deze interacties. Dit feit op zich zou een hogere radicaal productie in de nieuwe bron doen vermoeden. Echter, dit effect blijkt tegengewerkt te worden door verhoogde polymerisatie. Zo meten we een C_2F_5^+ polymeer signaal dat 7 maal groter is dan Klaver gemeten heeft en vinden we bij een ontlading met pluim een massapijk in de buurt van de massa van het polymeer molecuul C_2F_4 . Tevens is er een molecuul zwak gedetecteerd bij massa 82. De beste verklaring hiervoor is het molecuul C_2F_3^+ ($m=81$), komende van het polymeer molecuul C_2F_4 .

Bij pluimvorming zien we tevens massalijnen die duiden in de richting van de nikkelverbindingen NiCF_2 ($m=108$) en NiF_2 ($m=96$). Dit stemt overeen met het feit dat de nozzle weggeëst, daar deze van nikkel vervaardigd was. In principe zou de nozzle niet geëst moeten worden, daar deze bekend staat om zijn fluor bestendigheid, zelfs bij hoge temperaturen. Een verklaring van het toch wegetsen kan zijn dat de nozzle simultaan bloot staat aan zowel fluor radicalen als ionen uit het plasma.

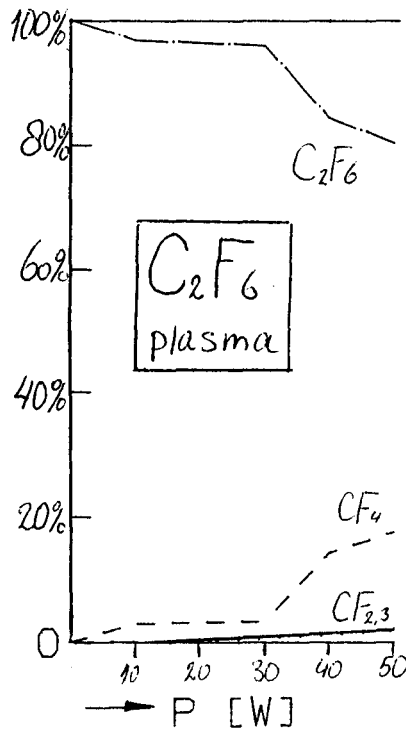
§ 6.4.2 CHF_3 plasma

Ten tweede is CHF_3 tot ontlading gebracht. Het plasma brandde witter en lichtzwakker dan het CF_4 plasma. Daarbij was het vaak instabiel, zowel optisch als massa spectrometrisch. Bij het opnemen van de kraakverhoudingen van CHF_3 zonder ontlading kwamen niet thuis te brengen massapijken voor als $m = 50.5$, 68 , en 68.5 .

Tijdens de ontlading kon wederom een ontladingspluim achter de nozzle ontstaan. Massaspectrometrie gaf, naast de gemeten massapijken in geval van geen ontlading, de massapijken C_2F_3^+ , C_2F_4^+ en C_2F_5^+ . Deze zijn afkomstig van de polymerisatie produkten C_2F_4 en C_2F_6 . Daarbij werd er een onverwachte massapijk op $m=66$ waargenomen, wat waarschijnlijk van SiF_2^+ is. Vanwege de vele onbegrepen eigenschappen, met name de niet thuis te brengen massapijken, van een CHF_3 plasma, is hiernaar verder niet in detail gekeken.

§ 6.4.3 C₂F₆ plasma

Voor een C₂F₆ plasma is, volgens de methode van paragraaf 5.4.3, de C₂F₆ bundelinhoud berekent, als functie van het vermogen. Deze is geschaald op de hoeveelheid C₂F₆ in geval van plasma uit en is uitgezet in figuur 6.5



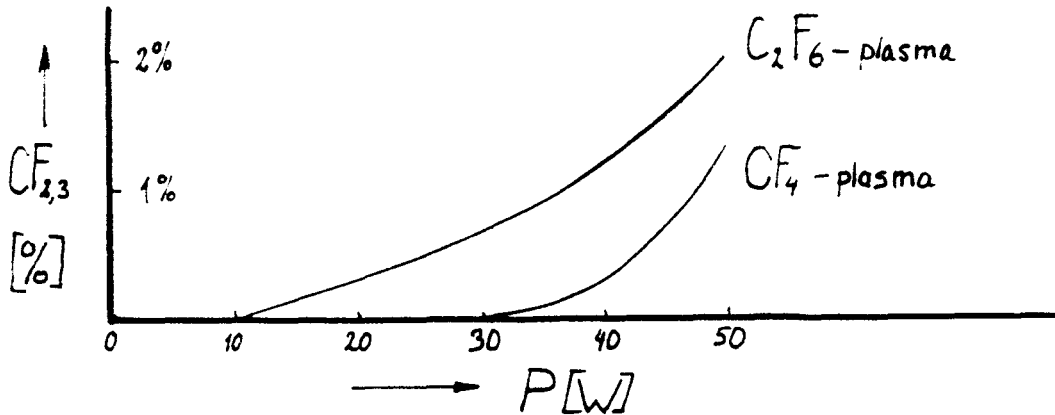
Figuur 6.5 Bundel samenstelling van een C₂F₆ plasma (200 Torr) als functie van het vermogen, geschaald op de C₂F₆ inhoud bij 0 W.

Bij vergelijking van deze figuur met die voor de CF₄ ontlading (figuur 6.5), zien we een hogere dissociatie graad van het moedergas C₂F₆ van 21% bij 50 W, terwijl CF₄ slechts voor 10% dissocieert bij dit vermogen. Daarnaast zien we we in figuur 6.8b dat de CF₄ inhoud in de pas loopt met de C₂F₆ inhoud als functie van het vermogen. Dit duidt erop dat veel C₂F₆ omgezet wordt tot CF₄, en niet tot CF_{2,3}. Het blijkt dus dat het evenwicht van de reactie



sterk aan de kant van het CF₄ ligt.

Het radicaalgehalte in een C_2F_6 plasma is hoger dan in een CF_4 plasma, wat duidelijk te zien is in figuur 6.6.



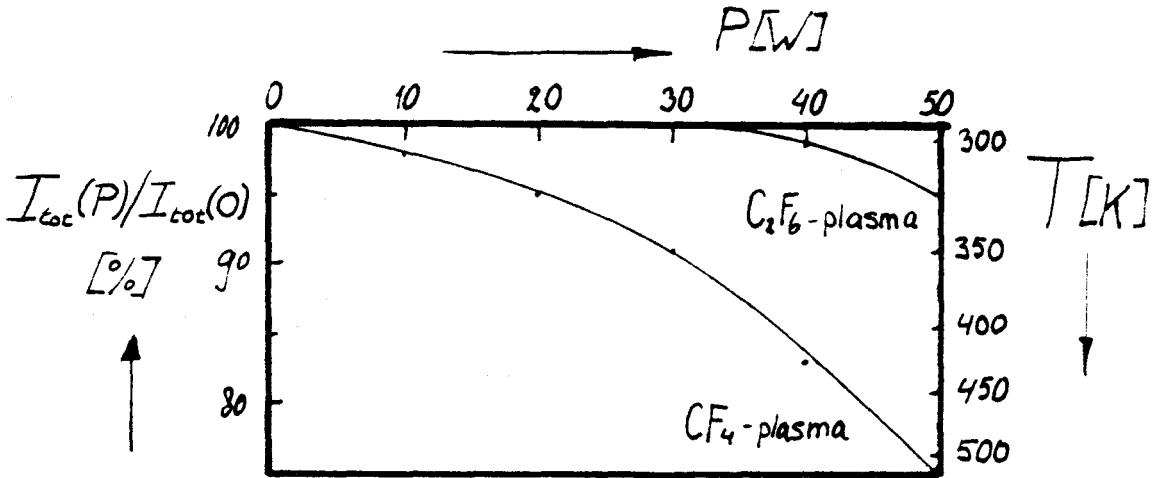
Figuur 6.6 $CF_{2,3}$ radicaalinhoud als functie van het vermogen, geschaald op de hoeveelheid moedergas bij plasma uit

Zo is bij 50 W de radicaalinhoud bij een C_2F_6 plasma 2.1%.

Bij een C_2F_6 plasma is geen pluimvorming waargenomen en de nozzle wordt niet snel getst. Dit is gunstig omdat dan de bron geometrie behouden blijft.

6.5 Temperatuur

Volgens de methode van § 5.4.3 blijkt verder dat de totale intensiteit der gedetecteerde bundeldeeltes afneemt naarmate het vermogen verhoogd wordt. Deze totale gemeten intensiteit $I_{tot}(P)$ is geschaald op die bij 0 W en uitgezet in figuur 6.7.



Figuur 6.7 Totale bundelintensiteit $I_{tot}(P)$ van CF_4 en C_2F_6 plasma (geschaald op de bundelinhoud $I_{tot}(0)$ van het moedergas bij 0 W).

Deze curve bevat informatie over de temperatuur van de bundeldeeltjes. Als we aannemen dat de werkelijke bundelflux constant blijft onder vermogensvariatie, dan is de afname van de totale gemeten intensiteit $I_{tot}(P)$ een groffe maat voor de kortere verblijftijd $t_{verblijf}$ in de detector. Dit impliceert een hogere snelheid v en dus een hogere temperatuur T van de deeltjes. Voor de temperatuursafhankelijkheid geldt

$$I_{tot}(P) \approx t_{verblijf} \approx 1/v \approx 1/\sqrt{T} \quad (6.2)$$

In figuur 6.7 is op de rechter schaal de temperatuur uitgezet, corresponderend met de totale intensiteits afname. Voor 50 W blijken de deeltjes uit het CF_4 plasma een temperatuur in de orde van 530 K te hebben. De smelttemperatuur van tinsoldeer $T=505$ K ligt ook in deze orde grootte, wat verklaart dat de aarddraad van de nozzle een keer is losgesmolten, als vermeld in paragraaf 6.1. Tevens blijkt uit figuur 6.7 dat het C_2F_6 plasma niet zo heet wordt als het CF_4 plasma, namelijk 325 K bij 50 W vermogen. Dit onderschrijft de observatie dat de CF_4 ontlading feller brandt.

6.6 Conclusies en aanbevelingen

Het nieuwe ontwerp voor de radicaalbron is op twee punten sterk verbeterd gebleken. Ten eerste vindt er een efficiëntere vermogensinkoppeling in het plasma plaats. Ten tweede is het plasma veel zuiverder omdat er geen verontreinigende wandprodukten zijn als SiF_4 , COF_2 en CO_2 .

Tevens is uit de testmetingen gebleken dat het 10% CF_4/He minder interessant is dan het $\text{C}_2\text{F}_6/\text{He}$ mengsel. Dit is het gevolg van ten eerste de lagere radicaalinhoud van CF_4 . Ten tweede wordt de nozzle snel weggeëetst en tenslotte is de temperatuur in het CF_4 plasma veel hoger, wat de levensduur van de bron niet ten goede komt.

Aanbevolen wordt een andere aanhechting van de aarddraad aan de nozzle dan tinsoldeer. Zodoende kunnen hogere vermogens getest worden, waarbij we een hogere radicaalinhoud verwachten.

CHAPTER 7: ANOTHER SOURCE, THE MICROWAVE

7.1 General introduction

7.2 Surface reactions, some theory

7.3 Experimental setup & Simulation

§ 7.3.1 Evenson cavity

§ 7.3.2 Microwave source

§ 7.3.3 Modulated beam mass spectrometry

§ 7.3.4 Temperature calculation

7.4 Quantitative characterization of fluorine radicals

§ 7.4.1 Intensity

§ 7.4.2 Intensity, a new way

§ 7.4.3 Degree of Dissociation

§ 7.4.4 Temperature

7.5 Analysis of CF_4 and C_2F_6 discharge products

7.6 Recent etch experiments with H_2 , Cl_2 and F_2 on Si

Acknowledgements

7.1 General introduction

This part of the thesis is written in english, because I have done this work at the Almaden Research center of IBM, San José, USA. I initiated a joint study on radical source research in order to make a quantitative characterization of another kind of discharge device; the microwave cavity. The experimental part lasted from september till december 1989, and was done under the supervision of Dr. John Coburn, physical sciences department of IBM. His experiment and a similar one of Dr. Harold Winters, are intended to study the fundamental surface processes during the etching of silicon wafers. The experimental setup consists of several beams, containing particles like radicals, ions, neutrals and electrons, joining each other on the sample. Etch products are analyzed with a Quadrupole Mass Spectrometer. More insight is sometimes gained by Auger Electron Spectroscopy and X – ray Photon Spectroscopy.

Besides participating in Coburns study of the etch reaction of chlorine and/or fluorine atoms and radicals on silicon, I have examined the performance of his radical source, producing radicals from F_2 , CF_4 and C_2F_6 discharges. Because of experimental difficulties concerning calibration of the mass spectrometer, only the F_2 discharge has been studied quantitatively. The microwave source gives another view of the operation of free radical sources. So, this chapter gives an extra dimension to this thesis.

7.2 Surface reactions, some theory.

This section gives a brief outline of the four different etch phases for fluorine radicals hitting a silicon sample. Furthermore we will emphasis on the difference between physical and chemical sputtering.

In order to get a clear picture of etching, I will outline the subsequent etch phases for fluorine radicals:

Phase 1. Physisorption of F atoms. The impinging gas phase atoms will be adsorbed on the surface, due to Van der Waals forces. Once adsorbed, the atom can migrate freely over the surface, building up a fluorine overlayer.

Phase 2. Surface penetration. The fluorine atoms penetrate in the Si surface, binding themselves with the Si atoms. A reaction layer is created.

Phase 3. Reaction product forming. In the reaction layer the Si-F molecules are fluorinated, forming SiF_x ($x=1..4$). The highest fluorinated silicon molecule is the volatile SiF_4 .

Phase 4. Desorption. Once SiF_2 or SiF_4 molecules are formed in the reaction layer, they can evaporate. Now etching is a fact. Most of the desorbed molecules are SiF_4 (85%), the rest is SiF_2 [WIN 83A].

In case of etching, the slowest phase will be etch rate limiting. The etch rate can be enhanced by speeding up the slowest phase. This can be done by a simultaneous surface bombardment with energetic ions. Winters [WIN 85] poses that the ion bombardment enhances the SiF_x reaction product formation, i.e. phase 2. This process

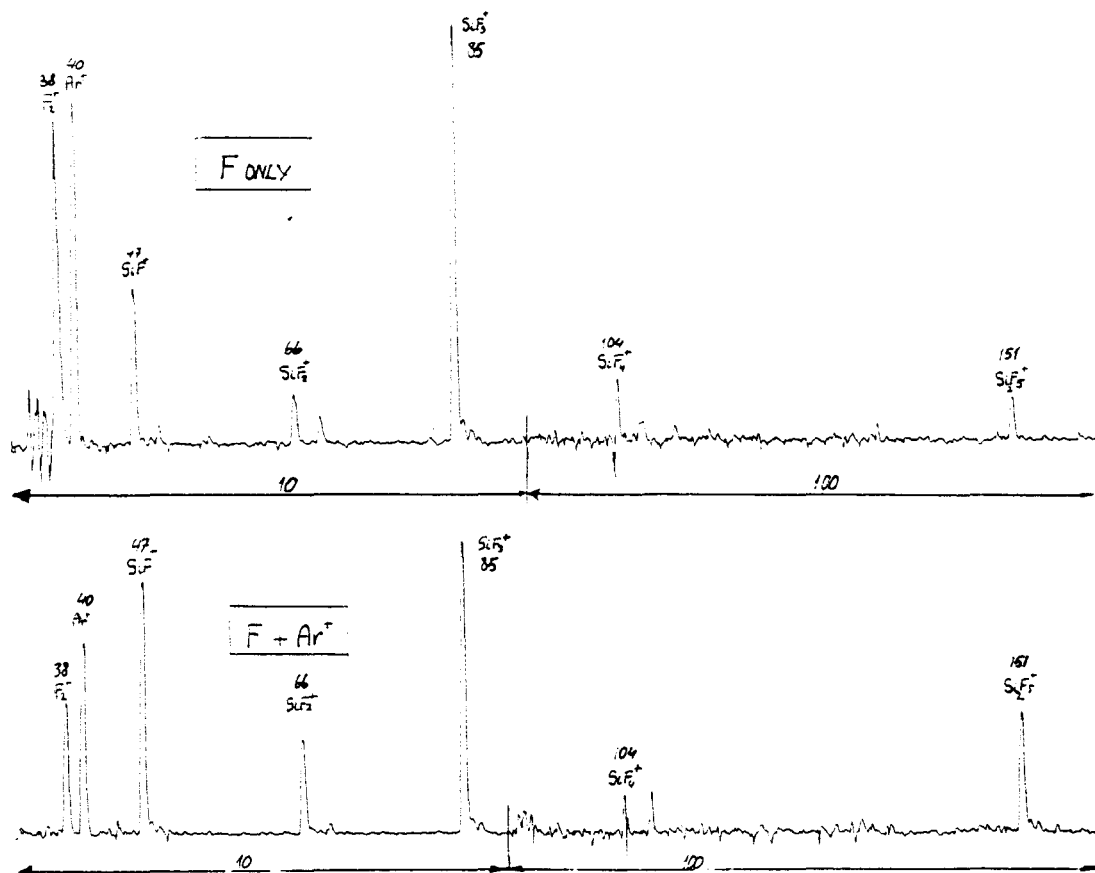


Figure 7.1 Mass spectra of F-etching of Si, with and without Ar⁺ ion bombardment. Indicated are the relevant mass peaks, with corresponding mass. Below the graphs the used sensitivity setting 10 or 100 is given.

is called chemical sputtering. The maximum yield is in the order of $\gamma_c = 25 \text{ \#Si/ion}$ in the case of fluorine saturation of the surface. The reaction products then contain less SiF_4 , in favor of SiF_x ($x=1..3$), compared to spontaneous etching, as is seen in figure 7.1. If we assume $\alpha = 3$ as an average for x in SiF_x , 75 F atoms per ion will be used for etching.

Only ion bombardment, without F radicals, will give a much smaller etch rate, while the etch products will be only Si atoms. This process is called physical sputtering, with a typical yield $\gamma_p = 1.2 \text{ \#Si/ion}$ [ZAL 83].

7.3 Experimental setup & Simulation

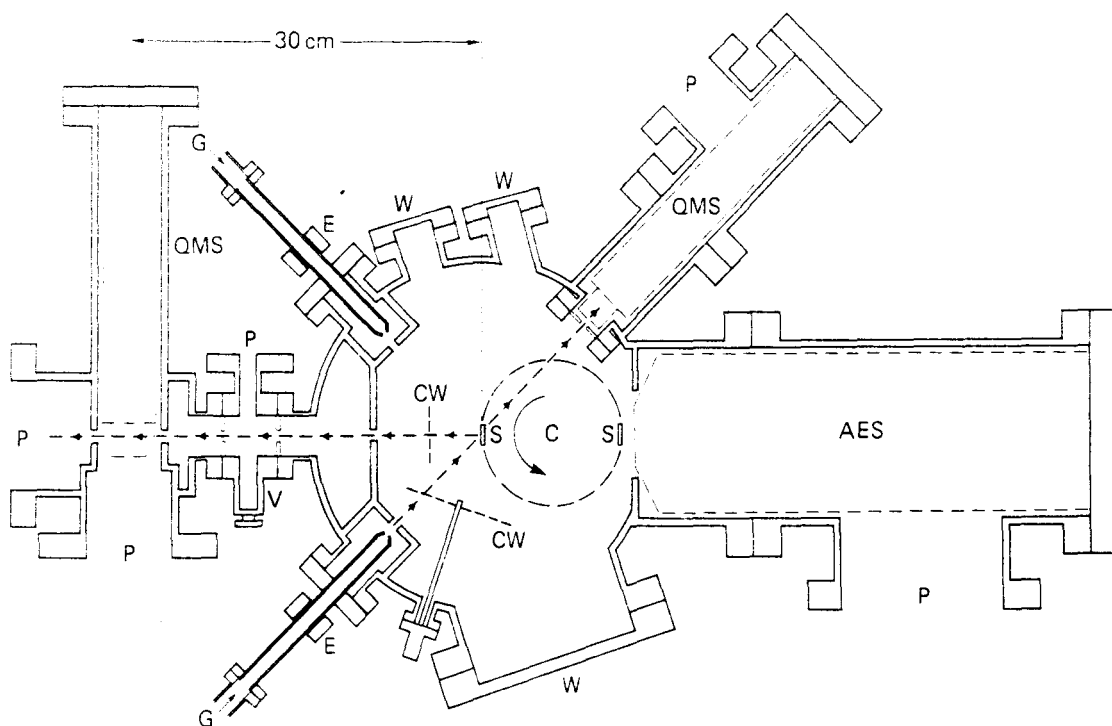


Figure 7.2 Overview experimental setup.

S = sample, C = carousel, CW = chopper, W = window, G = gas inlet, E = evenson cavity, QMS = mass spec., P = Pump, AES = Auger electron spectrometer.

An overview of the experimental setup, build and used by John Coburn is shown in figure 7.2. In the center is the main chamber, pumped by a cryopump with a high pumping speed of 3000 l/s, getting the base pressure down to 10^{-9} Torr. The samples (S) are located in the middle of the main chamber, mounted on a rotatable carousel. Heating of the samples can be done by a RF – coil, to be positioned just behind the sample. Two radicals sources (E) on the left side of the main chamber are pointed at the sample. Not drawn are a neutral gas inlet tube and an ion gun, also pointing at the sample. The ion gun ionizes, accelerates and focuses argon. A typical kinetic energy setting was 2 keV. Ion current densities can be measured with a Faraday cup, which is also mounted on the carousel. Rotating the sample 180 degrees makes it possible to do Auger Electron Spectroscopy (AES) for surface characterization. If the lower radical source beam is not blocked by anything on the carousel, it can be analyzed by a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS) of UTI make. This spectrometer operates in axial beam mode with an electron energy of 70 eV. The gain of the electron multiplier was below 600, while the emission current was 0.5 mA. A mechanical chopper makes it possible to perform Modulated Beam Mass Spectrometry (MBMS, see next section) on the radical beam. The analog signal from the QMS is processed by a lock-in amplifier. The output from the lock-in amplifier is displayed on a X-Y recorder.

A second MBMS system, which is used to characterize particles desorbing from the surface, consists of a Balzers QMS and a mechanical chopper with a frequency of 200 Hz. The QMS is four stage differentially pumped, mounted perpendicular to the main axis and operated in the cross beam mode. The electron energy and emission current are 70 eV and 1 mA, respectively. The data processing and recording is identical to the one used for radical analysis.

An n-type Si<111> single crystal with a resistivity of 1 Ohm – cm is used in all the etch product experiments. Two Quartz Crystal Microbalances QCM on which 2 μm thick films of poly-Si were deposited by e-beam evaporation are used for etch rate measurements. All the samples are sputter cleaned by Ar^+ beams before experiments without annealing. The surfaces are highly damaged and contain very little contamination.

The QCM is a resonating system (frequency about 6 MHz), which frequency increases by mass reduction due to etching. Once the frequency increase rate is known, the etch rate can be calculated with the help of a calibration constant. The QCM is most sensitive in the center. In figure 7.3 the frequency change by Ar^+ sputtering and chlorine etching is shown.

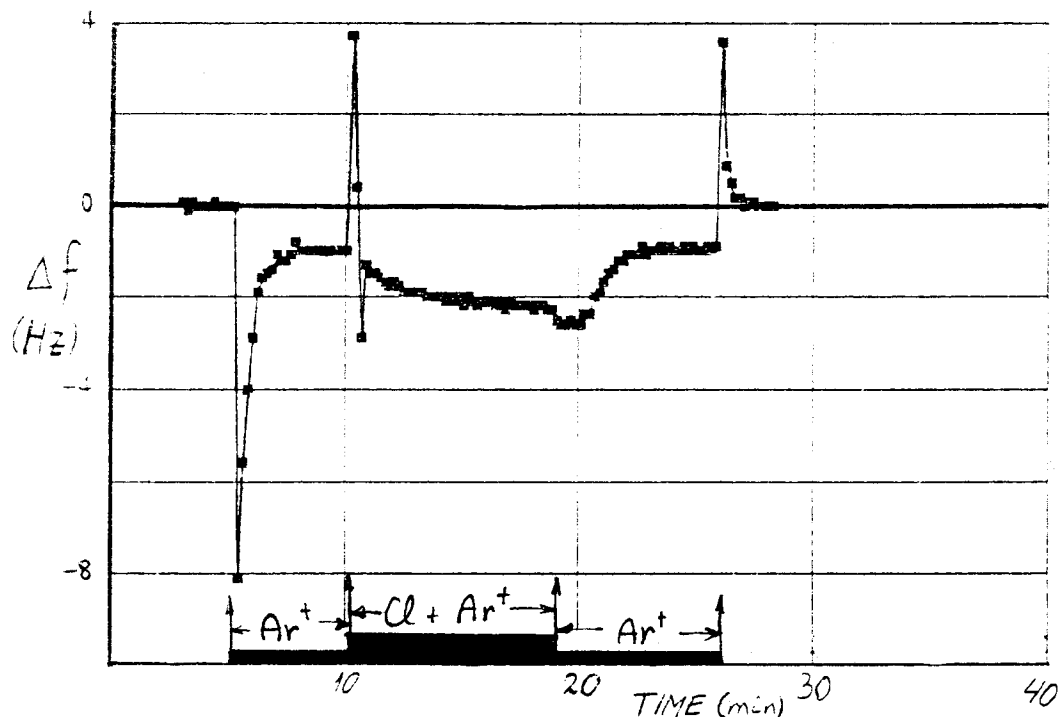


Figure 7.3 Frequency changes Δf of the QCM by etching Si with Cl in combination with Ar^+ bombardment.

0 - 5 min: No action.

5 - 10 min: Only Ar^+ bombardment.

10 - 19 min: Chlorine etching and Ar^+ bombardment.

19 - 26 min: Only Ar^+ bombardment.

26 - 30 min: No action.

Most of the experiments are done with fluorine in the radical source. Fluorine is very toxic, corrosive and oxidant, so special precautions are taken to keep the hazards as low as possible. At first, the gas bottle was placed in a gas cabinet. Secondly, only small amounts of gas were released from the bottle in a special reservoir. The pressure in the reservoir was always lower than the atmospheric pressure. So in case of a tiny leak, only the air would leak in, while no fluorine will leak out the reservoir. Thirdly, the cryopump can get warmed up to room temperature. To keep the pressure below one bar the contents were emptied regularly. This warming up could be due to a power loss, possibly triggered by a heavy earthquake, which is inevitable around San Francisco.

§ 7.3.1 Evenson cavity

The most essential part of the radical source is the discharge cavity. The purpose of the cavity is to transfer power from the microwave source to the gas, which is contained in a ceramic tube. A resonant structure (cavity) is used to increase the electric field in the gas. To match the impedance of this structure to that of the coaxial line of the microwave power supply a coupling device is used. When the resonant frequency is tuned and the impedance is matched, the power reflected from the cavity is at a minimum. This minimum value varies with different cavities. An increase in the efficiency of the cavities is indicated by a decrease in the reflected power. The presence of a discharge in the resonator changes the resonant frequency. The properties of the discharge depend on pressure and type of gas; it is therefore necessary to provide both tuning and matching adjustments to obtain efficient operation over a wide range of discharge conditions. These facts are realized in the Evenson cavity, shown in figure 7.4.

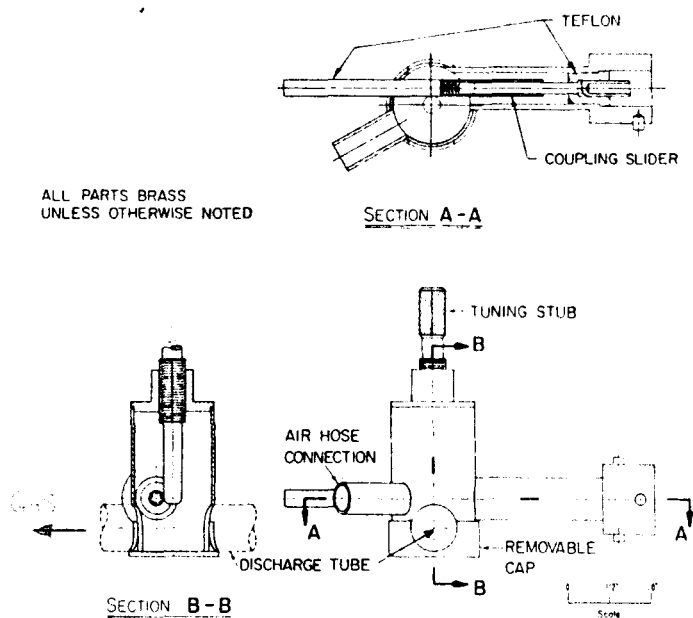


Figure 7.4 The Evenson cavity.

The main advantage of microwave cavities is the electrodeless excitation, so it is possible to construct reaction vessels which are freer from contamination, and less subject to damage. Other advantages are the simple construction, high degree of

ionization, absence of dangerous high voltages which can easily be touched and ease of use. Furthermore, compared to RF-sources (13.5 MHz), denser plasmas are possible in microwaves, due to the higher frequency (2450 MHz) which gives a higher degree of power transfer in the plasma.

Our Evenson cavity is made out of brass, silverplated to improve conductivity, then goldplated to inhibit tarnishing. The maximum input power is 100 Watt, while the temperature of the microwave is limited by continuous aircooling.

Fairly large amounts of microwave power may be radiated from the source when the discharge is in operation. In fact, a discharge may extend some centimeters in the tube outside the cavity, depending on what kind of gas, pressure and throughput is used.

§ 7.3.2 Microwave source

The formerly described Evenson cavity, an opaque ceramic tube, a differential pumping stage and a skimmer build up the microwave source for free radicals, as drawn in figure 7.5.

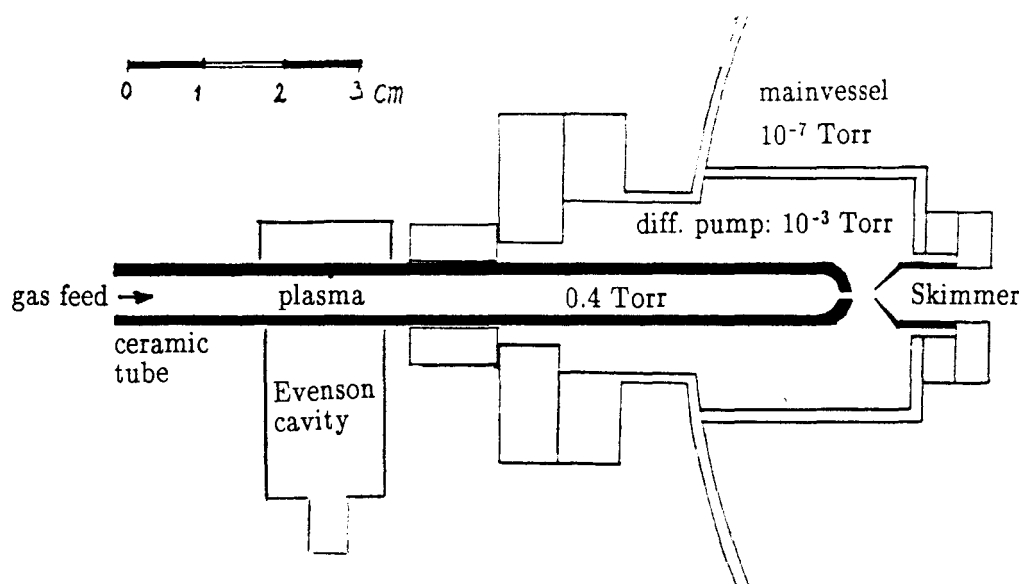


Figure 7.5 The microwave source.

The source tube is made from the ceramic Al_2O_3 . Gasfeed pressures can be varied with a leak valve, ranging from 0.01 up to 1 Torr, limited by a capacitance gauge, a baratron. The particles will flow from the discharge region to the hole in the end of the tube. The typical flow velocity is 0.2 m/s at a feed pressure of 0.4 Torr. At this pressure the length of the plasma column is 5 cm, which implies a typical residence time of the particles in the plasma of 0.2 s. Most of the experiments have been done with a plasma pressure of 0.4 Torr, resulting in a flow through the nozzle in the transition range between viscous and molecular flow, because the Knudsen number $\text{Kn} = \lambda/r_n = 0.2$ for air.

The hole in the end of the tube has the sophisticated name of nozzle, and consists of nothing more than a bore of length 2 mm and diameter of 1 mm. After passing the nozzle, the particles enter the differential pumping stage, where most of them are pumped away. This is done by a diffusion pump, which gets the pressure down to 10^{-3} Torr. Some of the particles however will pass through the skimmer, spaced 5 mm from the nozzle, in order to form the radical beam entering the main chamber.

§ 7.3.3 Modulated beam mass spectrometry

This section deals with how the signals from the mass spectrometer, that monitors the radical beam, look like and the way they are processed.

Because of the background pressure in the QMS-chamber, which contributes to the signal measured by the detector, an indirect measuring method has been chosen; Modulated Beam Mass Spectrometry (MBMS). By MBMS the beam is chopped. In our case the chopper has two equal open and closed areas. The result is that the signal from the detector is a steady dc-signal, due to the background particles, superimposed on a more or less square wave, due to the chopped beam. This is shown schematically in figure 7.6.

The square wave, as drawn in figure 7.6, is not perfectly squared in reality due to three effects, namely (1) the velocity distribution of the beam particles, (2) the chopper cut-off time and (3) background pressure modulation in the detector chamber. At first, the particles do not travel at exactly one speed, but they have a velocity distribution, given by Maxwell–Boltzmann in equation (7.1) and plotted in figure 7.7 for F_2 molecules.

$$P(v) dv = 4 \pi v^2 \left[\frac{m}{2 \pi k T} \right]^{3/2} \exp \left[\frac{-m v^2}{2 k T} \right] dv \quad (7.1)$$

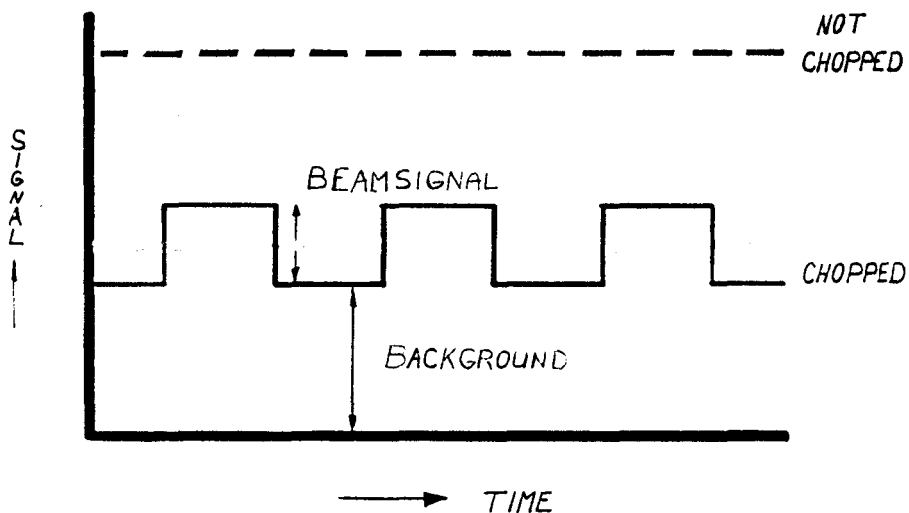


Figure 7.6 Signal of the radical detector after chopping the beam.

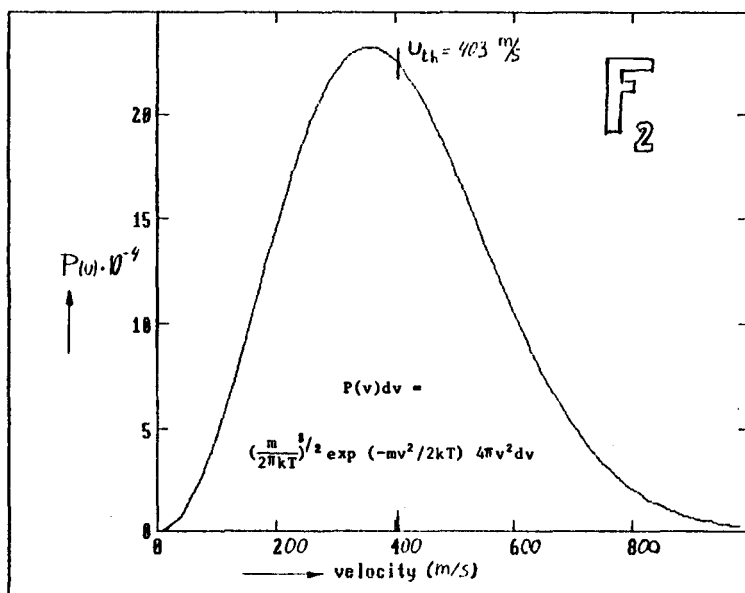


Figure 7.7 The velocity distribution for F_2 molecules

So, while one beam slice travels to the detector, it broadens a little. Secondly, the chopper does not cut off the beam at once, but gradually, giving rise to a trapezoidal deformation of the square wave. From the chopper geometry is concluded that the cut-to-open ratio is 1/40. Thirdly, the square wave of figure 7.6 is deformed, because of background pressure modulation in the detector chamber. When a new beam slice enters the chamber, the background will built up a little. Therefore, the signal from the detector will increase slightly. Vice versa, if there are no particles entering, the signal will decrease, due to pumping.

So, a more realistic representation of the detector signal than figure 7.6, is given in figure 7.8.

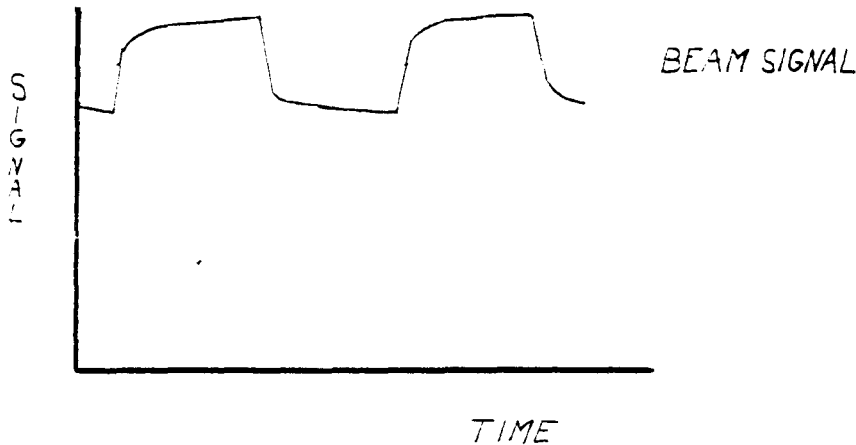


Figure 7.8 The adapted detector signal

The amplitude of the detector signal can be filtered out by a lock-in amplifier. The reference signal, used by the lock-in is generated by a lamp-lightdiode device on the chopper. Besides the amplitude of the beam signal, the lock-in also gives an phase angle readout. It turns out that the lock-in triggers on the zero passage of the AC-component of the UTI signal, in the ideal case of no noise on the signal, i.e. computer simulation. This phase angle is interesting because it is, amongst others, dependant on the translational energy, which implies a dependence on the temperature of the beam particles as well.

In detail, the phase angle tells how much later the beam signal arrives after the reference signal, relative to the period time T_{chop} of the reference signal. This time equals the inverse of the chopping frequency f_{chop} . The time lap between the arrival of the two signals is called t_{delay} and is shown in figure 7.9.

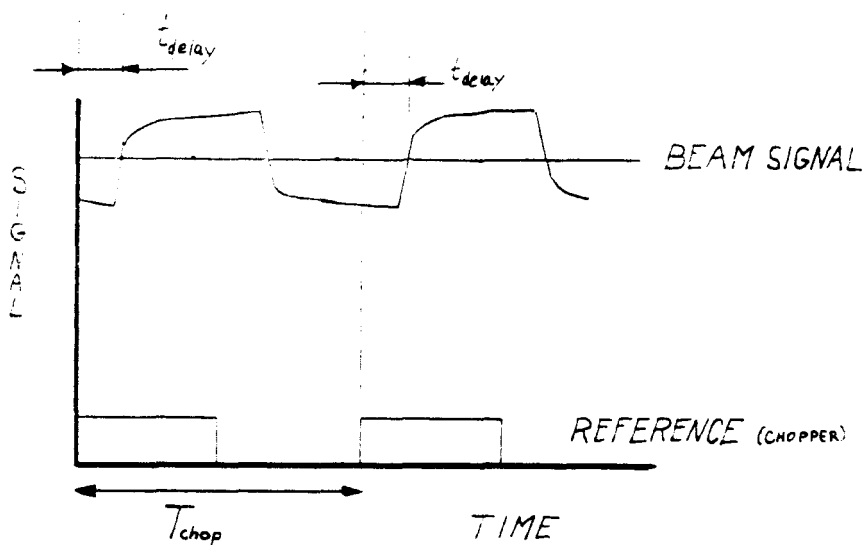


Figure 7.9 The t_{delay} measured by the lock-in

In formula,

$$\phi = \phi_0 + 360^\circ \cdot t_{delay} / T_{chop} = \phi_0 + 360^\circ \cdot t_{delay} \cdot f_{chop} \quad (7.2)$$

The photo-diode device, looking at the chopper, gives the reference signal. Of course the photodiode is not located at the place where the beam is actual chopped, so the phase angle readout always contains a certain offset ϕ_0 , turning out to be about 180° in our set up.

§ 7.3.4 Temperature calculation

As stated in the former section, the phase angle from the lock-in amplifier is an indication for the temperature of the beam. The most important parameter influencing the measured t_{delay} in formula (7.2) is of course the flight time of the beam particles. Supposing all the particles travel at one velocity, the thermal velocity v_{th} , we calculate the temperature T analytically by

$$t_{delay} = x / v_{th} = x / \sqrt{(\pi m / 8kT)} \quad (7.3)$$

with x the travel distance between chopper and ionizer. This calculation does not fit the measured data, as shown in figure 7.11.

A better approximation of the temperature is made when we use the velocity v_p , instead of the thermal velocity v_{th} . The v_p velocity is the velocity that divides the area under the thermal distribution $P(v)dv$ in equal halves. Or, if we release 1000 particles at one time at the chopper, the v_p velocity is the velocity of the particle detected as 500th. The v_p velocity is 95.5% of the thermal velocity. For example, the v_p velocity for F_2 molecules is 385 m/s, while the thermal velocity was 403 m/s. Using this velocity links up with the way the lock-in measures the phase angle. Now we can approximate the phase angle by

$$\phi = \phi_0 + 360^\circ \cdot x/v_p \cdot f_{chop} \quad (7.4)$$

As can be seen in figure 7.11. the calculated phase angle by eq.(7.4) matches better with the measured ones, but still do not fit well. This gives rise to a more thoroughly investigation of the way the beam signal shape influences the phase angle, measured by the lock-in. This is done by a numerical simulation of the beam signal. As seen in § 7.3.3, this signal is influenced by three effects.

First of all, I shall treat the chopper convolution. The action of the chopper is expressed in the function $C(t)$, that gives the source intensity as observed directly behind the chopper. The chopper period time is denoted by T_{chop} . In figure 1a the signal $C(t)$ is drawn for a chopper cut to open ratio of 1/40 and $T_{chop}=40$ ms, i.e. $f_{chop}=25$ Hz.

Secondly, we have to convolute this chopper signal with the time of flight (TOF) distribution of the beam particles. This distribution can be derived from the thermal velocity distribution, given in equation (7.1) by $TOF = x/v(TOF)$, resulting in

$$P'(TOF) d(TOF) = x/TOF^2 P(x/TOF)d(x/TOF) \quad (7.5)$$

So the beam signal at the detector is given by

$$I_{beam}(t) = \int_{-\infty}^t C(t') P'[x/(t-t')] x/(t-t')^2 dt' \quad (7.6)$$

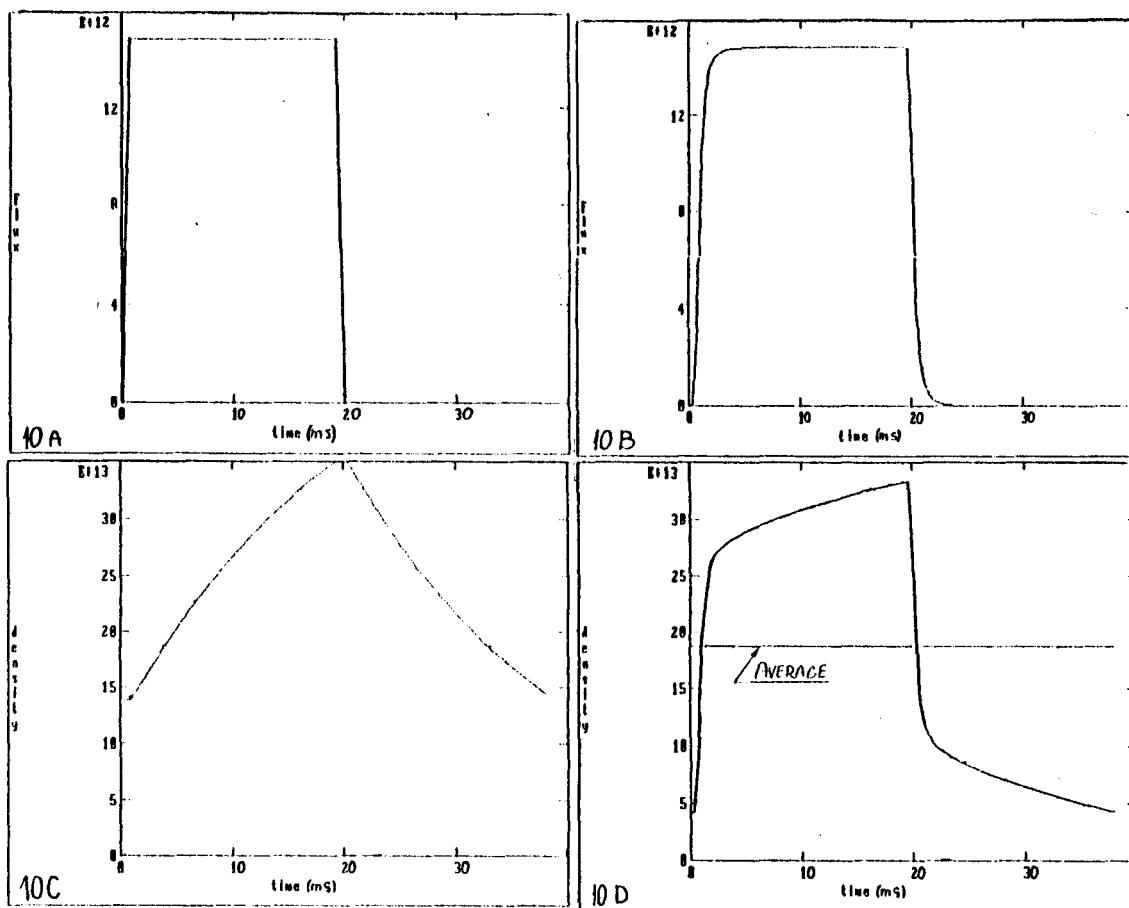


Figure 7.10

- a, Chopper convolution with a cut to open ratio of 1/40 and $T_{\text{chop}}=40$ ms, for F_2 molecules ($m=38$) at roomtemperature (293)
- b, The broadened beam slice of figure a, measured at the detector with $x=0.27$
- c, The background density modulation, due to the incoming beam slices of figure b with $V=0.6$ l and $S=30$ l/s
- d, The detector signal, built up by 1b and 1c with $\alpha=0.3$.

This signal is drawn in figure 7.10b for the beam slice of figure 7.10a and $x=0.27$.

The last effect influencing the detector signal, is the background pressure. In order to find the background particle density, we have to convolute the incoming beam signal with the exponential pump function, $\exp(-t/\tau)/\tau$, of the pump on the detector chamber. The time τ is the characteristic pumping time, given by the division of the chamber volume V and the pumping speed S , $\tau = V/S$. So the

background density $n_{\text{back}}(t)$ is given by

$$n_{\text{back}}(t) = 1/v_{\text{th}} \int_{-\infty}^t I_{\text{beam}}(t') \exp[-(t-t')/\tau] / \tau dt' \quad (7.7)$$

The background density is drawn figure 7.10c for the incoming chopped beam of figure 7.10b, $S=30$ l/s and $V=0.6$ l.

The actual measured detection signal $D(t)$ is build up by the incoming beam, with a density $n_{\text{beam}}(t)$, and the background density $n_{\text{back}}(t)$, giving

$$D(t) = \eta_{\text{beam}} n_{\text{beam}}(t) + \eta_{\text{back}} n_{\text{back}}(t) \quad (7.8)$$

whereas the η_{beam} and the η_{back} represent the ionization efficiency of the beam and background respectively. Because the beam density is linearly dependent on the beam intensity by

$$n_{\text{beam}}(t) = I_{\text{beam}}(t) / (v_{\text{th}} A_{\text{beam}}) \quad (7.9)$$

with the beam area A_{beam} , we can rewrite eq.(7.8)

$$D(t) = \beta [I_{\text{beam}}(t) + \alpha n_{\text{back}}(t)] \quad (7.10)$$

$$\beta = \eta_{\text{beam}} / (v_{\text{th}} A_{\text{beam}}) \quad \alpha = v_{\text{th}} A_{\text{beam}} \eta_{\text{back}} / \eta_{\text{beam}}$$

Because we do not need the absolute value of the detector signal for the t_{delay} calculation, we do not need to know the exact value of β . The value of α , however, tells us how strong the detector signal is influenced by the background pressure. Because the detector is designed for axial beam operation and RGA work, a good guess for α is found if η_{beam} equals η_{back} , resulting in $\alpha = 0.26$. In figure 7.10b the detector signal is drawn for $\alpha=0.3$.

The calculation of $D(t)$ has been done with the help of a computer. Besides the mass m , the temperature T and the chopper to ionizer distance x , the pumping speed S and the beam to background ratio α were variables in the computer program. In case of no background influence on the detector signal, i.e. $\alpha=0$, and no chopper convolution, i.e. $C(t)$ has a square wave form, the computed phase angle curve coincide with the linear equation of eq(7.4), using the v_p velocity. The S and α influence the phase angle roughly the same way. At a very slow chopping speed the

phase angle is practically zero and the S and α do not change this. However, at moderate chopping speeds, from 5 to 50 Hz, the S and α can increase the phase angle a lot. This is due to the strong modulation of the background pressure. For the highest chopping frequency (100 Hz) the influence of S and α is neglectable, because the thin beam slices, entering the detector chamber, won't alter the background pressure much. The influence of the mass m , temperature T and distance x is the same as is given by eq (7.4).

In order to find the unknown values of α , S and x , the measured phase angle curve of F_2 molecules at room temperature (293 K) has been fitted. The results are $S = 30 \text{ l/s}$, $\alpha = 0.3$ and $x = 0.27 \text{ m}$. This fit is plotted with the measured phase angles in figure 7.11.

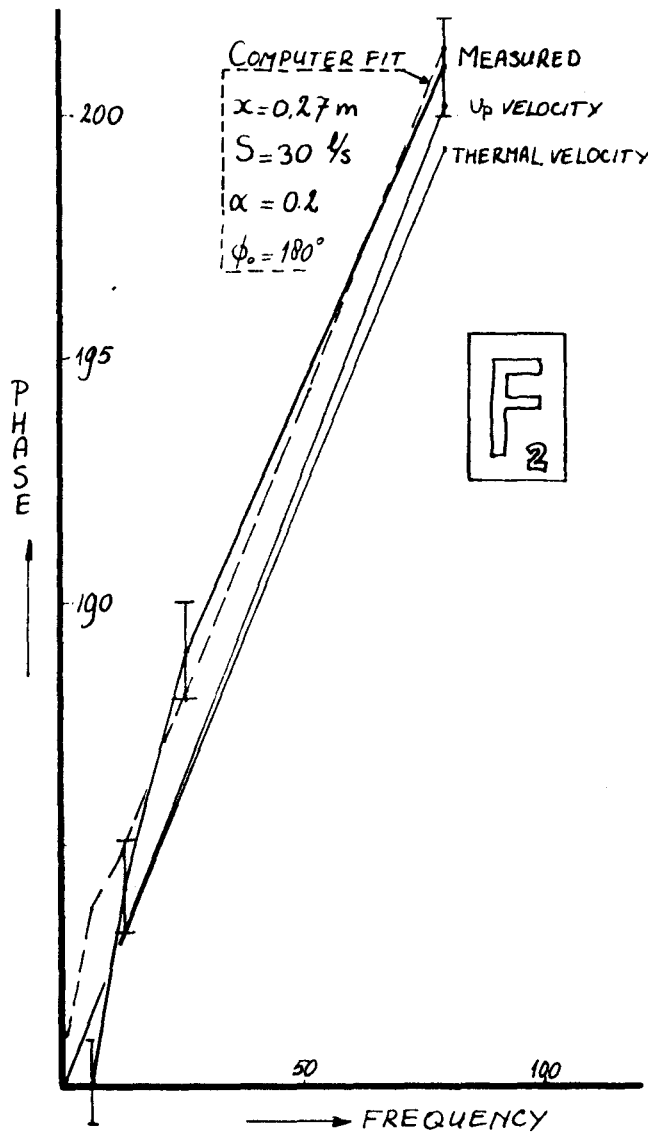


Figure 7.11 Fit to the measured phase curve of F_2

As can be seen in figure 7.11, the computer fit matches well with the measured data for frequencies higher than 26 Hz, in contrary to the plotted linear equation of eq(7.3), using the thermal velocity, or eq(7.4), using the v_p velocity.

In the end, we can conclude that by MBMS techniques the background pressure influences the phase angle as well as the amplitude of detector signal.

7.4 Quantitative characterization of the fluorine radical beam.

This quantitative characterization consists of intensity, dissociation and temperature measurements or calculations. A common pressure in the source, used in etch experiments, is $p = 0.4$ Torr and all investigations on the source refer to this value.

§ 7.4.1 Intensity

The total intensity of the source is calculated by two methods, one by measuring the stewage pressure in the detection vessel, the other by starting out from the source geometry.

A very simple and direct measurement of the source intensity $I(0)$ is performed by means of a pressure measurement in the radical detector chamber. The flow of beam particles entering the chamber is given by

$$\dot{N}_{in} = I(0) \Omega = I(0) A/l^2 \quad (7.11)$$

where Ω represents the solid angle of the chamber orifice, viewed from the source, is A/l^2 (sr). The pressure will rise until an equilibrium value is reached. This is the equilibrium between the incoming beam particles and the molecular effusion out of the chamber due to the higher pressure. We expect a pressure drop Δp in the detector chamber if we block the beam permanently by turning the chopper into the beam by 90° . The pressure difference is proportional with the beam intensity. The now indicated pressure is the background pressure. The total number of particles leaving

the chamber, due to the pressure difference Δp , is given by [KEN 38]

$$\dot{N}_{\text{out}} = \frac{C}{kT} \Delta p = \frac{\frac{1}{4} v_{\text{th}} A}{kT} \Delta p \quad (\#/s) \quad (7.12)$$

with C the conductance of the orifice and v_{th} the thermal velocity of the particles. Once an equilibrium has set, the pressure is steady because \dot{N}_{in} equals \dot{N}_{out} . The result for the beam intensity is

$$I(0) = \frac{l^2 v_{\text{th}}}{4 kT} \Delta p \quad (\#/s \text{ sr}) \quad (7.13)$$

The measured pressure difference $\Delta p = 6.7 \cdot 10^{-7}$ Torr corresponds to an intensity of $I(0) = 1.2 \cdot 10^{17}$ (#/s sr)

On the other hand we can calculate the source intensity knowing the source geometry. Assuming that the flow through the nozzle is in first order approximation molecular, we must make two refinements. First the nozzle is not a perfect orifice, but a short tube ($\phi = 1$ mm, $l = 2$ mm) that decreases the conductance C with a Clausing factor of $a = 0.36$. Secondly the flow isn't exactly molecular, due to the relative high pressure of $p = 0.4$ Torr. The corresponding flow increase is known in literature and turns out to be for fluorine molecules $i = 1.2$ [DUS 62]. In formula

$$I(0) = \frac{\dot{N}}{\pi} = \frac{C}{\pi} \frac{p}{kT} = \frac{v_{\text{th}} r_n^2 a i}{4 kT} p = 1.4 \cdot 10^{17} \quad (\#/s \text{ sr}) \quad (7.14)$$

This calculation shows that we should expect a 15 % higher measured intensity unless the beam is somehow attenuated. Reasons for a lower yield due to attenuation can be a bad alignment of nozzle – skimmer and attenuation in the differential pumping stage of the source. From the latter, however, we expect little influence because of the expected low pressure of a millitorr in that stage.

§ 7.4.2 Intensity, a new way

This section describes another way of determining the beam intensity, using results from etching, namely the etch rate and the molecular fluorine signal, measured by the mass spectrometer used for reaction product analysis. First I will explain the basic idea of this method.

In our experiment a beam of F_2 molecules is directed to the silicon sample. The reflected F_2 signal is measured with the mass spectrometer. Without ion bombardment on the sample, the F_2 molecules are known not to etch the silicon, because the reaction probability is very low, i.e. 10^{-5} . With the ion beam on however, a certain fraction of the F_2 molecules will react. This fraction results in a decrease of the F_2 signal on the spectrometer. This way we know which fraction of the F_2 beam particles is used for the reaction with Si in order to form SiF_x ($x = 1..4$).

On the other hand, the microbalans readout gives the amount of the used Si atoms which reacted with the fluorine. If we assume that the F to Si ratio is three to one, i.e. three F atoms are attached to one etched Si atom on the average, we get the absolute value of the amount of used F atoms. This latter amount causes the decrease in the reflected F_2 signal, so the initial F_2 flux in the beam is easily found.

From the etch rate R we can calculate the amount of etched Si atoms per unit surface

$$F_{Si} = \beta D R \quad (7.15)$$

with the density $D = 5 \cdot 10^{28}$ ($\#Si/m^3$). The etch rate R is measured in the middle of the sample, due to the spatial sensitivity dependence of the QCM. The ions are focused in the middle of the sample, while the ion flux is lower on the edges of the sample, so we have to average over the ion distribution for the whole surface, resulting in a mean factor $\beta = 0.2$. The fluorine flux is found by multiplying the number of etched Si atoms by three, the fluorine to silicon ratio, resulting in

$$F_{F_2} = \frac{1}{2} F_F = \frac{1}{2} 3 F_{Si} = \frac{1}{2} 3 \beta R D \quad (7.16)$$

The factor $\frac{1}{2}$ is introduced because the beam consists of F_2 molecules, each containing two F atoms.

On the other hand the flux of the F_2 molecules used for etching is

$$F_{F_2} = \frac{\cos 45^\circ f}{l^2} I(0) \quad (\#F_{F_2}/\text{sm}^2) \quad (7.17)$$

with l the source – sample distance, and f the fraction used of the total beamflux. The $\cos 45^\circ$ correction is needed because the sample is not perpendicular to the beam.

Finally the beam intensity is found because eq.(7.16) should equal eq.(7.17)

$$I(0) = \frac{F_{F_2}}{\cos 45^\circ f \cdot 1/l^2} = \frac{\frac{1}{2} \alpha R D \beta}{\cos 45^\circ f \cdot 1/l^2} \quad (7.18)$$

resulting in $I(0) = 1.1 \cdot 10^{17}$ for our data. This result matches well with the former measurements of $1.2 \cdot 10^{17}$. Still, we have to keep in mind that the used data was inaccurate.

§ 7.4.3 Degree of dissociation

The degree of dissociation D of F_2 molecules is defined as

$$D = (I_{\text{off}}^{38} - I_{\text{on}}^{38})/I_{\text{off}}^{38} \quad (7.19)$$

where I_{off}^{38} and I_{on}^{38} are the measured mass spectrometer signals on the molecular mass 38 with discharge off and on, respectively. D is typically higher than 0.9. Extensive beam analysis, carried out with the mass spectrometer shows, besides F and F_2 , no other species with abundances higher than 0.1%.

Two F atoms can not recombine in the gasphase, only on the wall. In our source the wall is treated with a phosphoric acid to inhibit wall recombinations. Some sources in literature [SCH 82] show a degree of dissociation higher than in our source, namely 0.98, probably due to less recombination because of the used shorter source tubes.

Formulating the degree of dissociation by eq 7.6 does not include some corrections. In case the discharge is on, the F_2 molecules will be heated, resulting in a different expansion behavior, shorter residence time in the ionizer and, possibly, different cross sections for ionization and cracking. However, the heating up turns out to be little, as is stated in § 7.4.4. Finally, the cracking ratio of F_2 molecules turns out

to be about 30%.

§ 7.4.4 Temperature

Using the fit program of § 7.3.4, the measured phase angles of F atoms from the discharge are fitted, in order to find the temperature of the atoms. The F atoms are created in a F₂ dissociation. The pressure in the discharge is 0.4 Torr while the input power is 70 Watt.

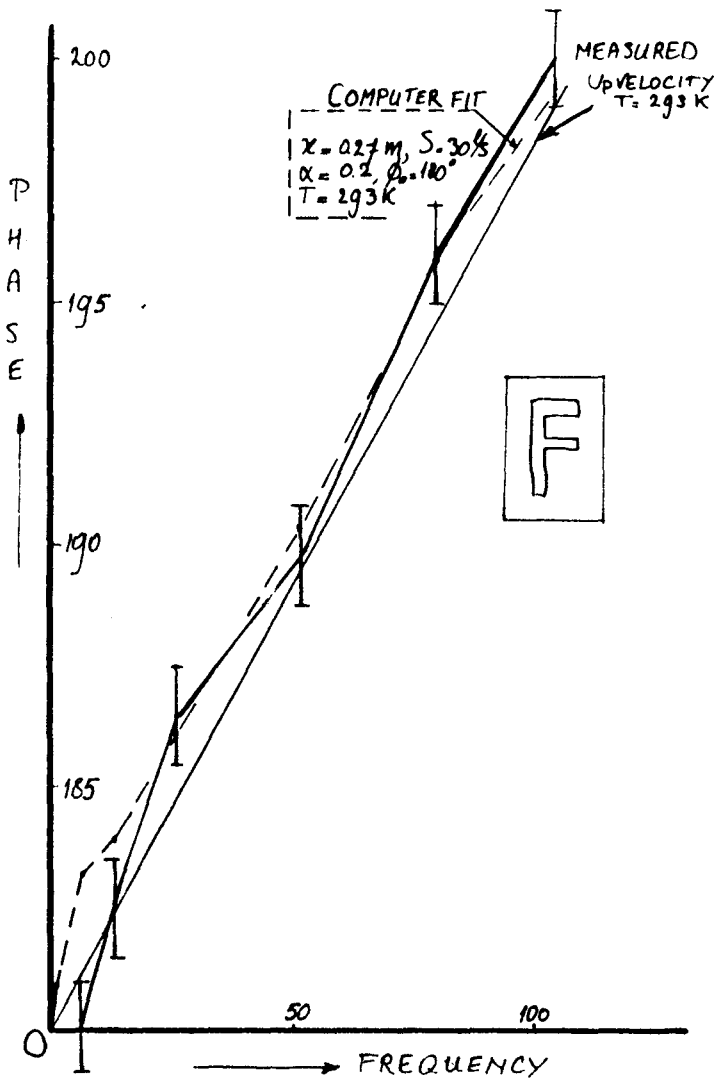


Figure 7.12 Measured and fitted phase angles for F radicals (0.4 Torr, 70 W)

Drawn in figure 7.12 is the computer fit at room temperature (293 K), which matches the data well. The conclusion is that the temperature of the F atoms is not much different from room temperature. This could be due to the piece of cold source tube downstream the discharge and the relative high pressure there.

7.5 Analysis of CF_4 and C_2F_6 discharge products

In order to compare the microwave used at IBM, and the radical source used at the EUT, as described in the previous chapters, I also dissociated CF_4 and C_2F_6 in the microwave. Due to lack of time and the absence of knowledge of the detector transmission, I only measured the mass spectra by one setting of the inlet pressure and microwave power, namely 0.4 Torr respectively 70 Watt.

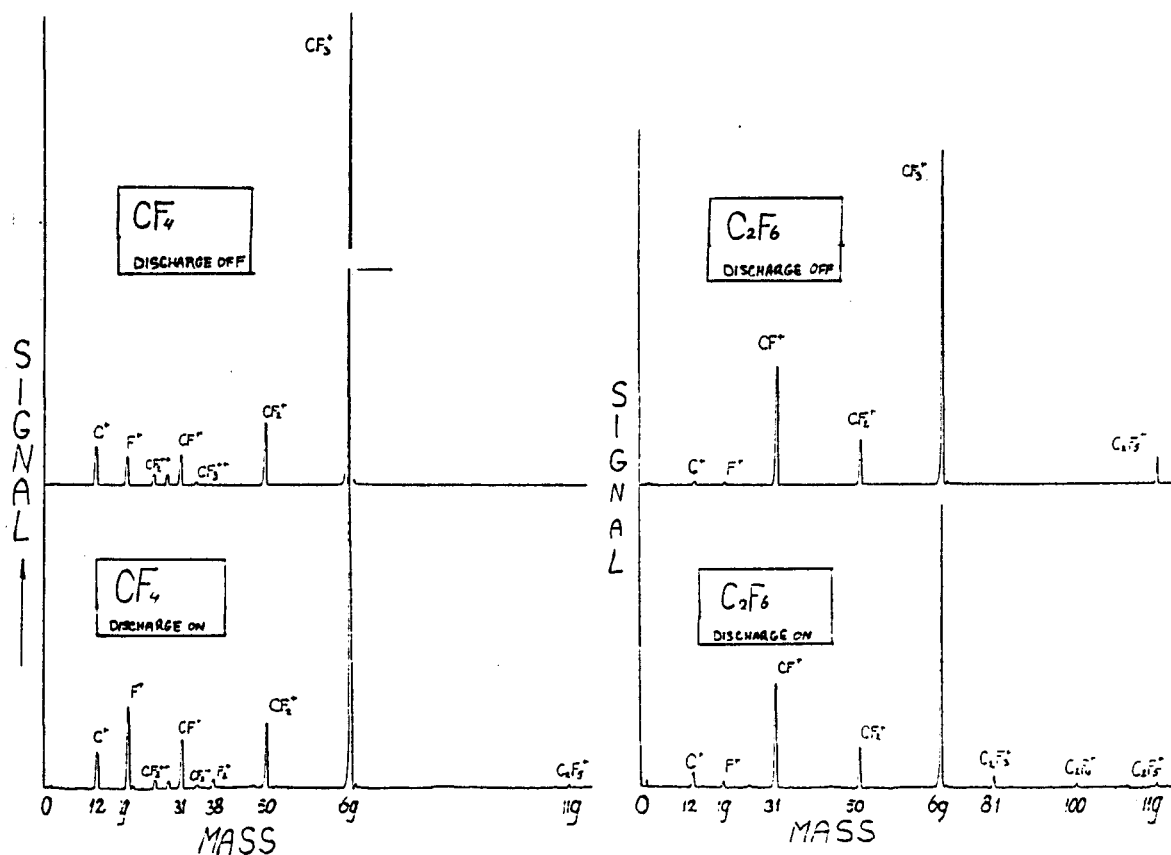


Figure 7.13 Mass spectra for CF_4 (0 and 70 W, 0.4 Torr) and for C_2F_6 (0 and 70 W, 0.4 Torr).

Looking at the mass spectrum of CF_4 with discharge on given in figure 7.13, we notice just small changes of 10% in the peak heights, so the radical content is expected to be low. We do have dissociation, as witnessed by the F_2 and C_2F_6 peaks, due to recombination. Rough calculations show for the carbon containing molecules a content of about 6% C_2F_6 and 94% CF_4 in the beam, concluding no CF_x radical production.

For a C_2F_6 discharge we notice small changes in the mass peaks too, except for the $C_2F_5^+$ peak, decreasing by 85% as can be seen in figure 7.13. This shows directly the dissociation degree of the initial C_2F_6 of 0,85. Two new peaks, $C_2F_3^+$ and $C_2F_4^+$, can be found in the mass spectrum. The only parent molecule can be C_2F_4 , because no other polymer mass peaks are found. The cracking pattern of C_2F_4 is given in table 1, written down by Poll and Meichsner [POL 87]

$C_2F_4^+$	$C_2F_3^+$	CF_2	CF^+
17%	32%	10%	40%

Table 1 Cracking pattern of C_2F_4 [POL 87]

Rough calculations show again no radicals, but 70% CF_4 , 27% C_2F_6 and 3% C_2F_4 .

Both CF_4 and C_2F_6 discharges show no radical content in the beam, probably due to recombination in the 'long' time the particles travel from the discharge to the end of the nozzle. This piece of the source tube is cold, potentially giving rise to numerous wall recombinations. Thereby the pressure is relatively high in this section, potentially giving rise to gas recombinations. In contrary to F atoms, two-particle recombinations of CF_x molecules are important.

Comparing this microwave source with the RF source of the EUT, we notice roughly the same degree of dissociation in the plasma, but, by reasons of geometry, no radical content in the beam. Some improvement could be made if the Evenson cavity is positioned closer to the nozzle, in order to reduce recombinations.

7.6 Recent etch experiments with H_2, Cl_2 and F_2 on Si

In order to give the reader more feeling for the job done with the former described radical sources, some etch experiments of silicon done at IBM are given here. It is also interesting to see what kind of phenomena are connected with surface chemistry and to compare the different behaviour of different gases with each other.

The etch experiments, done in the apparatus described in section 7.3, deal with feed gases H_2 , Cl_2 and F_2 in the radical sources. In this experiment the ion gun is sometimes used. In table 2 the data of the beams is written down.

	molecule flux	disso t ia- tion %	radical flux	radical flux/ Ar +ion flux ratio
H ₂	4.8·10 ¹⁸	50 %	4.8·10 ¹⁸	43
Cl ₂	3.9·10 ¹⁸	30 %	2.3·10 ¹⁸	20
F ₂	1.8·10 ¹⁸	90 %	3.2·10 ¹⁸	30

Table 2 Experimental data (flux in #/m²s).

The ion flux in the middle of the sample, measured with the faraday cup, was $4.3 \cdot 10^{17}$ #Ar⁺/m²s, implying two ion impacts every minute on a Si atom. Table two shows the etch rates of all kind of combinations of the three beams. These values are tentative. Reason for mentioning the values is to give a qualitative impression of the etch rate.

	no action	H ₂ .	H ₂ /H	F ₂	F ₂ /F
none	0.0/2.2	0.0/2.2	1.1/6.4	0.0/2.6	2.7/8.0
Cl ₂	0.0/3.7	0.0/-	0.0/4.0	0.0/-	8.0/20.3
Cl ₂ /Cl	0.0/4.0	0.0/-	0.0/4.0	0.0/-	0.0/-

Table 3 Etch rates in Å/min.

(upper value without, lower with ionbombardment)

The experiments etching Si with hydrogen have been done in 1988 [CHU 88]. The other experiments have been done by Coburn and me, during my internship.

Some striking phenomena can be seen in table 2, if we compare the etch systems. For example, in case of no ion bombardment, only H and F radicals will etch spontaneously. Addition of chlorine to these two systems results in different etch behaviour. In case of hydrogen etching, the chlorine addition blocks the reaction, while in case of fluorine etching, the chlorine addition enhances the etching. This seems to be paradoxically, but can be explained by considering all the possible formation products in the reaction layer (phase 3); namely Si - H, Si - Cl, H - Cl, H - H, Cl - Cl. By looking at their formation energies,

Si - H (3.2)	H - H (4.5)
	H - Cl (4.5)
Si - Cl (4.1)	Cl - Cl (2.5)
	F - Cl (2.6)
Si - F (6.3)	F - F (1.6)

Table 4 Bonding energies in diatomicmolecules (eV).

we notice that H - Cl and H - H have the highest bonding energies and thus is their formation in the reaction layer preferred, instead of the Si - H or Si - Cl formation. The conclusion is that we do not expect etching of the Silicon, what explains the blocking effect of adding chlorine in phase 3 of the etch model from section 7.2, i.e. the reaction product formation in the reaction layer. In the same way we can explain the reason why adding of chlorine does not block the F etching. Moreover, we can explain an increased etch rate, because the Si- Cl bonding is second best. Although it seems to be that bonding energies can predict the etch products, we should keep in mind that other effects in the etching process can be important, like activation energies.

At last the reason that Cl radicals do not etch spontaneously while F radicals do, can be found in the different activation energies for penetrating the silicon lattice, which are 10 and 1 eV for Cl and F atoms respectively. It seems to be that Cl atoms only cover the surface (phase 1), while F atoms will penetrate.

Acknowledgements

The author wants to express his gratitude to John Coburn, IBM San Jose, who arranged, besides the financial support, the experimental environment. The author is also very appreciative of the technical support of Dean Pearson and Bob Sadowski and of many valuable discussions with John Coburn, Harold Winters and Henk Senhorst (EUT). This work was supported by IBM, San Jose, and the IOP-IC fund of the Netherlands.

LITERATUURLIJST

- [AAR 85] J.F.M. Aarts, Chem. Phys. Lett. **114**, 114 (1985)
- [BIS 87] T.H. Bisschops, Proefschrift TUE juni (1987)
- [BOG 85] M.R. van den Bogaard, stageverslag TUE VDF/NO 88-20 (1985)
- [BOO 87] J.P. Booth et. al., Appl. Phys. Lett. **50** (6) (1987)
- [BRU 79] W.M. Brubarer, Exp. Mech. in Phys. **14**, 75 (1979)
- [CHU 88] M. Chuang and J.W. Coburn, internal report IBM Almaden Research Lab (1988)
- [COB 79A] J.W. Coburn et. al., J. Vac. Sci. Tech. **16** (1979) p. 391
- [COB 79B] J.W. Coburn et. al., J. Appl. Phys. **50** (5) (1979) p. 3189
- [COB 80] J.W. Coburn and M. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **18** (2) (1980) 353
- [COB 81] J.W. Coburn and M. Chen, J. appl. Phys. **51** (1981) 3134
- [COB 82] J.W. Coburn et. al., Plasma Chem. & Plasma Proc. **2** (1) (1982) p.1
- [COB 87] J.W. Coburn et. al., Nucl. Instr. Meth. in Phys. R. B27 (1987) p.243
- [DUB 88] J. Dubois, stageverslag TUE VDF/NO 88-19 (1988)
- [DUS 62] S. Dushman, J.M. Lafferty Scientific Foundations of Vacuum Technique (1962)
- [GIE 88] Eric Giessen, afstudeerverslag TUE VDF/NO 88-08 (1988)
- [GRA 88] W.A. van der Graaf, stageverslag TUE VDF/NO 88-20 (1988)
- [HAN 80] J.F. O'Hanlon, A user's guide to vacuum technology, John Wiley & Sons, Inc, New York (1980)
- [HAV 89] M. Haverlag, Poster ISPC-9, Bari sept. (1989)
- [KEN 38] E.H. Kennard, Kinetic theory of gases, McGrawhill NY (1938)
- [KLA 89] B.J.P. Klaver, Stageverslag VDF/NO 89-10 (1989)
- [LEE 86] L.C. Lee et. al., J. Chem. Phys. **85**, 6294 (1986)
- [MAS 87] K. Masek et. al., Contrib. Plasma Phys., **27**, 15 (1987)
- [McG 89] N.W.F. McGee, stageverslag TUE VDF/NO 89-15 (1989)
- [POL 87] H.U. Poll and J. Meichsner, Contr. Plasma Phys., **27**, 5, 359-372 (1987)
- [SCH 82] U.Schwalm, Appl. Phys. B **30** 149-152 (1982)
- [SEN 88] H.A.J Senhorst, intern rapport TUE VDF/NO 88-03 (1988)
- [STE 88] K. Stephan et. al., J. Phys. B: at. Mol. Opt. Phys **21** (1988) p. 3989
- [SUD 78] Aa. S. Sudbo et. al., J. Chem. Phys. **68** (3) (1978)
- [TSC 65] E. Tschuikow-Roux, J. Chem. Phys., **43**, 2251 (1965)
- [TUR 85] Turban et. al., Rev. Phys. Appl. **20** (1985)

- [VLU 75] Vlugter, stageverslag TUE VDF/NO 75-5 (1975)
- [WIN 83] H.F. Winters en F.A. Houle, J. Appl. Phys. **54**, 12 (1983)
- [WIN 83A] H.F. Winters et al., J. Appl. Phys. **54** (3) (1983)
- [WIN 85] H.F. Winters et al., J.Vac. Sci. Tech. B. **3** (5) (1985)
- [WIN 87] H.F. Winters, M. Inokuti Phys. Rev. A. 25, no. 3 (1982) 1420
- [ZAL 83] P.C. Zalm, J. Appl. Phys. Vol. 54, no. 5 (1983)