



Universiteit
Leiden
The Netherlands

The dynamics of plasma-surface interaction

Gou, F.

Citation

Gou, F. (2007, February 28). *The dynamics of plasma-surface interaction*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/11007>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/11007>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

In de afgelopen dertig jaar is plasma een goed medium geworden om kleine hoeveelheden materiaal te deponeren of weg te etsen van verschillende typen oppervlakken. De methode is snel en efficiënt. Plasma etsen wordt gebruikt in vele complexe processen in de vervaardiging van geïntegreerde schakelingen en opto-elektronische componenten. Specifieke materialen kunnen selectief worden verwijderd. Vanwege de complexiteit van het plasma zelf en de sterke wisselwerking tussen oppervlak en plasma kunnen de meeste gebruikelijke methoden voor analyse van oppervlakken niet worden gebruikt in de aanwezigheid van plasma. De meeste metingen, die zijn uitgevoerd, betreffen onderzoek met gerichte plasma bundels om zo het normaal gebruikte plasma na te bootsen of betreffen metingen die ex-situ met conventionele methoden worden uitgevoerd. Om het ets mechanisme goed te begrijpen is het nodig om nieuwe methoden te ontwikkelen, die in-situ en tijdens bedrijf ('real time') werken.

In het afgelopen decennium is de rekenkracht van supercomputers enorm toegenomen. Daardoor is het mogelijk geworden om grootschalige moleculaire dynamica (MD) berekeningen aan plasma etsreacties uit te voeren. Op die manier kan inzicht worden verkregen in de atomaire dynamica, die zeer moeilijk experimenteel is waar te nemen. In dit proefschrift wordt lage energie ionen verstrooiing geïntroduceerd om de wisselwerking tussen plasma en oppervlakken tijdens bedrijf te karakteriseren. MD-berekeningen zijn uitgevoerd om de verstrooiing van ionen aan (vlakke en ruwe) oppervlakken te begrijpen. Daarnaast is de dynamica van depositie en etsreacties gedurende een plasma behandeling bestudeerd. Bij scherpende inval kunnen deeltjes lange afstanden langs het oppervlak afleggen zonder in de vaste stof te penetreren. De deeltjesbanen zijn zeer gevoelig voor de structuur van het oppervlak. Daarom is verstrooiing bij scherpende inval een goede methode om veranderingen van het oppervlak te detecteren. Wij hebben een nieuw apparaat ontwikkeld om veranderingen van oppervlakken als functie van de tijd te bestuderen, en om de wisselwerking tussen plasma en het oppervlak te begrijpen. Het apparaat gebruikt een massa- en snelheidsgeselecteerde ionenbundel, die scherpend invalt, als sonde van het oppervlak. De verstrooiingsprofielen van de deeltjes worden bepaald met een plaats- en tijdgevoelige detector. Veranderingen in de profielen worden gebruikt om de wisselwerking van plasma en oppervlak te bepalen. De resultaten voor Ar^+ verstrooiing aan Si (100), dat op verschillende manieren behandeld is, laten zien dat de techniek aan de gestelde eisen kan voldoen.

MD simulaties van verstrooiing van scherpend invallend Ar (of Ar^+) laten zien dat de veel gebruikte binaire botsingsbenadering met geschikt is om de verstrooiing te beschrijven. Dit komt, omdat simultane botsingen optreden in de baan van het Ar langs het oppervlak. Verstrooiing in kanalen langs het oppervlak, zoals besproken in de hoofdstukken 3 en 4, is zeer gevoelig voor de hoek van inval. Met toenemende hoek verandert het karakter van planaire verstrooiing naar verstrooiing van dieper gelegen banen. Het energieverlies en de hoekverdelingen zijn gevoelig voor waar het oppervlak wordt geraakt en regenboog verstrooiing kan worden waargenomen. Vergeleken met de experimentele waarden is het energieverlies in de MD-berekeningen zeer klein. Dit komt omdat afremming door het elektronengas in de berekeningen niet wordt meegenomen. In het experiment bepaalt dit proces voornamelijk het energieverlies. Het kan in de berekeningen worden meegenomen en in dat geval wordt goede overeenstemming met de metingen worden verkregen.

Tijdens de blootstelling van et oppervlak aan het plasma kunnen defecten in het oppervlak worden gecreëerd. MD-simulaties van Ar verstrooid aan puntdefecten op een Si(100)

oppervlak laten zien, dat de hoek- en energieverdelingen van de verstrooide Ar zeer gevoelig zijn voor de aanwezigheid van ad-atomen in kleine concentratie.

Bij scherende inval kunnen moleculen met hoge totale translatie-energie een zogenaamde loodrechte energie hebben, die kleiner is dan 10 eV. Dit soort energie is typisch benodigd om chemische reacties aan het oppervlak te activeren. De MD-simulaties laten zien dat resultaten behaald voor scherende inval (bijvoorbeeld de opname van interne energie en dissociatie als functie van de loodrechte energie) kwalitatief ook kunnen worden gebruikt bij de interpretatie van interacties bij minder scherende inval maar met dezelfde loodrechte energie. Dit is zeer gunstig omdat interacties bij loodrechte energieën van 10-50 eV zeer moeilijk bij loodrechte inval bestudeerd kunnen worden, omdat de vereiste bronnen en detectoren niet voorhanden zijn. Voor moleculen, die de botsing met het oppervlak zonder te dissociëren overleven, is maar een heel klein gedeelte van de totale translatie-energie omgezet in interne energie. Op het klassieke omkeerpunt in de baan is de meeste interne energie in het molecuul aanwezig als rotatie-energie. Deze sterke rotatie-excitatie resulteert in extra molecuul-oppervlakte interacties gedurende de tweede helft van de botsing. Deze interacties maken het mogelijk om moleculen, die aanvankelijk een interne energie gekregen hebben, die groter is dan de dissociatie-energie, deze excitatie kwijt te laten raken en de botsing als molecuul te laten overleven. De rotatiebeweging van deze moleculen wordt bepaald door de oriëntatie van de moleculaire as voor de botsing en de lokale structuur van het oppervlak bij de botsing. De vlakken van rotatie van deze moleculen zijn bij voorkeur langs de oppervlaktenormaal georiënteerd, met zogenaamde wagenwiel of propeller beweging. De stereo-dynamica van de overlevende moleculen (besproken in hoofdstuk 5) is consistent met het optreden van deze wagenwiel of propeller beweging. Echter, moleculen met een propeller excitatie laten een veel betere oplijning van het rotatievector zien dan moleculen met een wagenwiel rotatie. Doordat de interactie in zoveel detail met MD kan worden bestudeerd is de verstrooiing van moleculaire ionen bij scherende inval een goede methode om de interacties van moleculen in etsplasma en oppervlakken te bepalen.

Bij plasma-etsen spelen ionen een belangrijke rol. Een aantal theoretische studies heeft laten zien dat bijna alle ionen op afstanden van een fractie van een nanometer geneutraliseerd worden in een Auger-proces. Daarom raken de meeste deeltjes uit het plasma het oppervlak als neutrale deeltjes. Onderzoek heeft laten zien, dat CF_3 moleculen een belangrijke rol spelen in etsreacties, terwijl CF moleculen van belang zijn voor depositie. Om plasma-etsen goed te begrijpen is fundamentele kennis van deze moleculaire interacties nodig. MD-simulaties van de interactie van CF moleculen in hoofdstuk 6 en 8 laten zien, dat C-atomen, afkomstig van moleculaire dissociatie, preferentieel met Si reageren om Si-C bindingen te vormen. Ook wordt de vorming van een $\text{Si}_x\text{C}_y\text{F}_z$ bufferlaag waargenomen, maar etsen treedt niet op. De dikte van de gevormde bufferlaag neemt toe met de botsingsenergie van het CF, voornamelijk wegens toegenomen penetratie van het oppervlak. Silicium carbide en en fluorosilyl verbindingen worden gevormd bij een primaire energie van 50 eV. Dit laatste is in goede overeenstemming met experimentele resultaten.

Films van koolwaterstoffen gedeponerd met plasma-versterkte chemische damp depositie zijn relevant voor vele toepassingen. Diamantachtige films worden veel gebruikt als slijtvaste beschermingslaag. In de fusie reactor ITER is de chemische erosie van grafiet (gebruikt als wandmateriaal) resulteert in depositie van koolwaterstoffen op de wanden. Daarom is het bestuderen van de wisselwerking van koolwaterstoffen en oppervlakken van belang. De MD-simulaties in hoofdstuk 7 laten zien dat bij een ionenenergie van minder dan 100 eV de H/C verhouding in de simulaties sterk afhangt van de energie. Boven de 100 eV verdwijnt deze afhankelijkheid, wat ook in experimenten is waargenomen. Na CH_3 dissociatie and adsorptie, Reageren de gevormde H-atomen voornamelijk met Si. In de gevormde laag is SiH de meest

voorkomende vorm van SiH_x . De hoeveelheid waterstof, die met Si in het oppervlak reageert, is onafhankelijk van de energie.

Samenvattend is verstrooiing bij scherpe inval een waardevolle techniek om ter plekke de processen aan het oppervlak te bestuderen, terwijl het etsplasma actief is. MD-simulaties geven een beeld op atomaire schaal wat het mogelijk maakt de experimentele resultaten in detail te analyseren en zo meer begrip te krijgen van het mechanisme van de wisselwerking tussen oppervlakken en ionen afkomstig uit plasma.

