МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2019, том 48, № 1, с. 56–62

ДИАГНОСТИКА

УДК 537.525

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИЙ И ПОЛОС БОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТ В ОПТИЧЕСКОМ ЭМИССИОННОМ СПЕКТРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ BF_3/Ar-ПЛАЗМЫ

© 2019 г. В. П. Кудря*

Физико-технологический институт Российской АН
Россия, 117218, Москва, Нахимовский проспект, 36, корп. 1
**E-mail: kvp@ftian.ru*

Поступила в редакцию 24.07.2018 г.
После доработки 24.07.2018 г.
Принята к публикации 24.07.2018 г.

Проведен анализ эмиссионных линий B и B^+ и идентификация эмиссионных полос радикала BF в опубликованных спектрах технологической плазмы BF_3/Ar. Идентифицированы полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам b $^3\Sigma^+(\nu'') \rightarrow$ a $^3\Pi(\nu')$ с $\nu'' = 0–2$ и расположенные в области длин волн 310–340 нм. Присутствия эмиссионных полос, характерных для других борсодержащих соединений плазмы, в спектрах не обнаружено.

DOI: 10.1134/S0544126919010058

ВВЕДЕНИЕ

Плазма на основе газа BF_3 широко применяется, например, для введения бора в приповерхностный слой кремния методом иммерсионной имплантации [1, 2]. Оптимизация процесса имплантации для достижения заданного распределения бора по глубине требует, в частности, знания состава плазмы, из которой экстрагируются ионы бора и борсодержащих радикалов. Для оценки состава плазмы широко используется метод оптической эмиссионной спектроскопии, который является бесконтактным и невозмущающим. Идентификация наблюдаемых эмиссионных линий позволяет сделать заключение о наличии в плазме тех или иных атомов, радикалов/молекул и их ионов.

Вместе с тем, к настоящему времени опубликовано довольно мало статей, в которых приводится и, тем более, анализируется оптический эмиссионный спектр BF_3- или BF_3/Ar-плазмы – [3, 4] (240–800 нм), [5] (200–900 нм), [6] (300–855 нм). Если эмиссионные линии, принадлежащие атомам и их ионам (B, B^+, F, Ar), идентифицированы достаточно полно [6], то полосы, отвечающие электронно-колебательным переходам радикалов, идентифицированы в очень малой степени. Так, в описании патента [3] непосредственно на графике спектра указаны четыре пика, которые, по мнению авторов, принадлежат радикалу BF, и приведены длины волн для двух из них (311 и 581.5 нм). В работе [6] на графике спектра просто указаны две области, где, по мнению авторов, находятся эмиссионные полосы радикала BF.

Целью настоящей работы является анализ наблюдаемых эмиссионных линий B и B^+ и идентификация эмиссионных полос радикала BF в опубликованных спектрах плазмы BF_3/Ar.

ПРОЦЕДУРА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭМИССИОННЫХ ЛИНИЙ

Эмиссионная линия в условиях оптически тонкой плазмы характеризуется тремя параметрами: центральная частота ν_0 (длина волны λ_0), высота относительно уровня фона I_0 и ширина на полувысоте $\Delta\nu_{line}$ ($\Delta\lambda_{line}$). Отметим, что в условиях разряда низкого давления уширение линии происходит, в основном, вследствие эффекта Доплера. При этом форма линии описывается гауссовой функцией

$$I_{line}(\nu) = I_0 \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_{line}}\right)^2\right],$$

а ширина линии определяется формулой

$$\frac{\Delta\nu_{line}}{\nu_0} = \frac{\Delta\lambda_{line}}{\lambda_0} = 7.16\times10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (1)$$

где M – относительная атомная (молекулярная) масса частицы, T – термодинамическая температура плазмы.

Оценка ширины эмиссионной линии иона бора 345.1 нм при температуре плазмы $T = 600$ K по формуле (1) дает $\Delta\lambda_{\text{line}} = 0.0018$ нм. В то же время для регистрации эмиссионного спектра плазмы в технологических реакторах обычно используют спектрометры со сравнительно невысоким разрешением (0.3 нм для SD2000 (Ocean Optics, Inc.) [3, 4]; 0.15–0.3 нм для "Кварц-200" (ФГУП ВНИИФТРИ и ЗАО "Сигма-Оптик") [6]). Это означает, что наблюдаемая ширина линии полностью определяется шириной аппаратной функции спектрометра $\Delta\lambda_{\text{app}}$, которая для монохроматоров может быть аппроксимирована гауссовой функцией (1) с $\nu_0 = 0$ [7]. В этом случае наблюдаемая форма линии также описывается гауссовой функцией

$$I_{\text{obs}}(\nu) = I_{0\,\text{obs}} \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{\text{obs}}}\right)^2\right],$$

где

$$I_{0\,\text{obs}} = I_0 \frac{\Delta\nu_{\text{line}}}{\Delta\nu_{\text{obs}}},$$

$$\Delta\nu_{\text{obs}} = \sqrt{(\Delta\nu_{\text{line}})^2 + (\Delta\nu_{\text{app}})^2} \approx \Delta\nu_{\text{app}}.$$

При использовании спектральной зависимости интенсивности эмиссионной линии не от частоты, а от длины волны, эмиссионная линия описывается функцией

$$I_{\text{obs}}(\lambda) = I_{0\,\text{obs}} \exp\left\{-4\ln 2\left[\frac{(\lambda - \lambda_0)\lambda_0}{\lambda\Delta\lambda_{\text{obs}}}\right]^2\right\}. \quad (2)$$

Для извлечения параметров спектральных линий из наблюдаемого спектра для аппроксимации контура линии в настоящей работе использовалась гауссова функция (2), а для аппроксимации интенсивности фона на локальном участке спектра –линейная функция $I_{\text{bg}} = a\lambda + b$. Задача нахождения пяти параметров решалась методом наименьших квадратов. Для минимизации величины невязки использовался метод Хука–Дживса (см., например, [8]).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ АТОМОВ И ИОНОВ БОРА

В оптических эмиссионных спектрах BF_3-плазмы были идентифицированы линии нейтрального атома бора (дублет) 249.7 нм [3–5] и однократно ионизированного атома бора 345.1 нм [3, 4, 6]. Кроме того, анализ спектров, приведенных в работах [3, 6], показывает наличие в них слабой линии в области длины волны 563 нм. В работе [6] эта линия идентифицирована как принадлежащая атому аргона (563.56 нм). Отметим, что линия в указанной области наблюдалась также в плазме Ar/BCl_3 СВЧ разряда [9] и была идентифицирована как линия (дублет) 563.31 нм, принадлежащая нейтральному бору.

Схема электронного возбуждения компонент плазмы B и B^+ и указанных излучательных переходов показана на рис. 1. Следует отметить, что в обоих случаях важную роль в заселении верхнего уровня излучающих переходов играет ступенчатое возбуждение через промежуточный метастабильный уровень. Этот механизм существенно снижает порог возбуждения соответствующих эмиссионных линий и сильно влияет на вид зависимости сечения возбуждения перехода от электронной температуры [9]. Отметим также, что, несмотря на более высокие энергии возбуждения уровней иона бора, интенсивность излучения линии 345.1 нм достаточно высока. Это объясняется более высокими (как правило) значениями сил осциллятора для переходов в ионах.

На рис. 2 показан результат аппроксимации контура эмиссионной линии 345.1 нм из спектра, полученного в работе [6]. Эта линия достаточно изолирована от других компонент спектра и имеет большую высоту, поэтому восстановленный контур хорошо аппроксимирует экспериментальные точки. Получившаяся ширина линии ($\Delta\lambda = 0.11$ нм) характеризует аппаратную функция спектрометра в этой области спектра.

Напротив, линия в области 563 нм довольно слабая; к тому же на нее, по-видимому, наложен фрагмент спектра какого-то другого элемента. На рис. 3а показан результат аппроксимации экспериментальных данных одной функцией (2). Величина восстановленной ширины линии при этом получается достаточно большой ($\Delta\lambda = 0.44$ нм), что, по-видимому, свидетельствует о наложении, по крайней мере, двух линий в этой области. На рис. 3б показан результат аппроксимации тех же экспериментальных данных двумя функциями (2) с одинаковой шириной. При этом расстояние между центрами линий оказалось равным 0.22 нм, что достаточно хорошо соответствует упомянутым выше линиям атомов бора и аргона в этой области спектра. Величина восстановленной ширины линии при этом вполне коррелирует с разрешающей способностью спектрометра ($\Delta\lambda = 0.30$ нм). Тем не менее, слабость этой линии и наложение сигналов от других компонент спектра не позволяет использовать ее для целей диагностики плазмы.

Отметим, что линия 249.7 нм атома бора является достаточно сильной и изолированной от других компонент спектра [3]. По-видимому, то же самое можно сказать о линии 208.9 нм атома бора (радиационный переход из возбужденного состояния $2s2p^2\ ^2D$ (5.93 эВ) в основное). Таким образом, если нижняя граница спектрального диапазона используемого спектрометра составляет 200 нм, то для диагностики излучения атомов и ионов бора можно использовать три сильные линии.

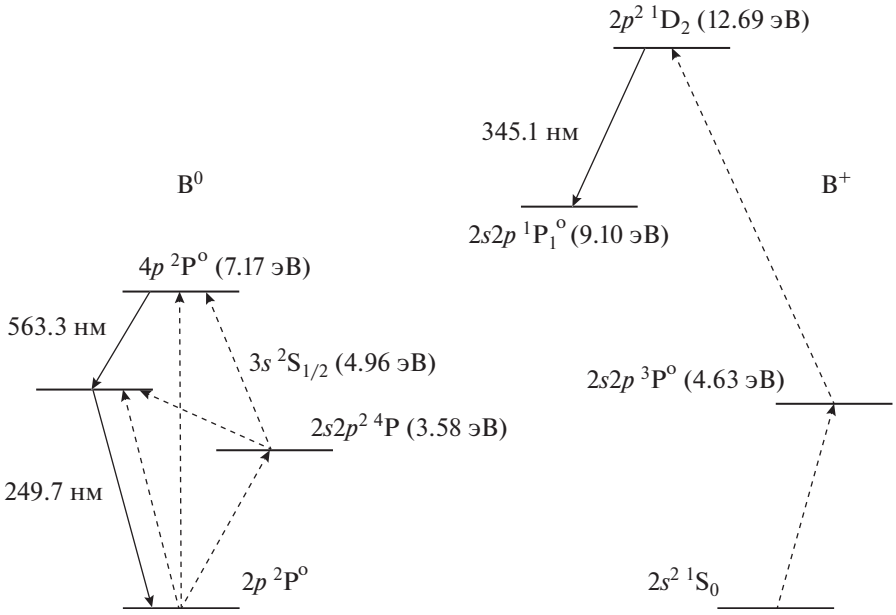

Рис. 1. Схема нижних уровней нейтрального атома бора (слева) и однократно ионизированного атома бора (справа), каналы возбуждения электронным ударом (штриховые линии) и излучающие переходы (сплошные линии).

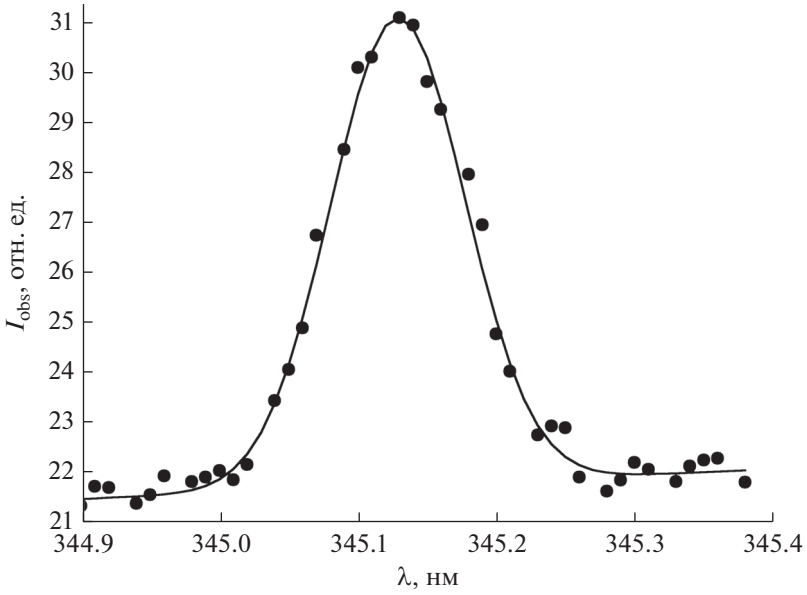

Рис. 2. Результат аппроксимации линии 345.1 нм (B^+) из спектра, полученного в работе [6] ($I_0 = 9.35$, $\Delta\lambda = 0.11$ нм).

ЭМИССИОННЫЕ ПОЛОСЫ БОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

В BF_3/Ar-плазме, кроме основной молекулы BF_3, могут присутствовать такие борсодержащие молекулярные соединения, как BF_2, BF, B_2 и, возможно, B_2F_4. Кроме того, наличие посторонних молекулярных газов в реакторе может привести к появлению таких борсодержащих соединений как BH и BO. Тем не менее, в опубликованных оптических эмиссионных спектрах плазмы BF_3/Ar с определенностью обнаружены только системы полос, принадлежащие радикалу BF. Отметим, что в случае плазмы BCl_3/Ar [9] были обнаружены, в частности, системы полос, принадлежащие B_2 и BO.

Хорошо известно, что, в отличие от атомов, излучательные переходы в молекулярных системах являются электронно-колебательно-вращатель-

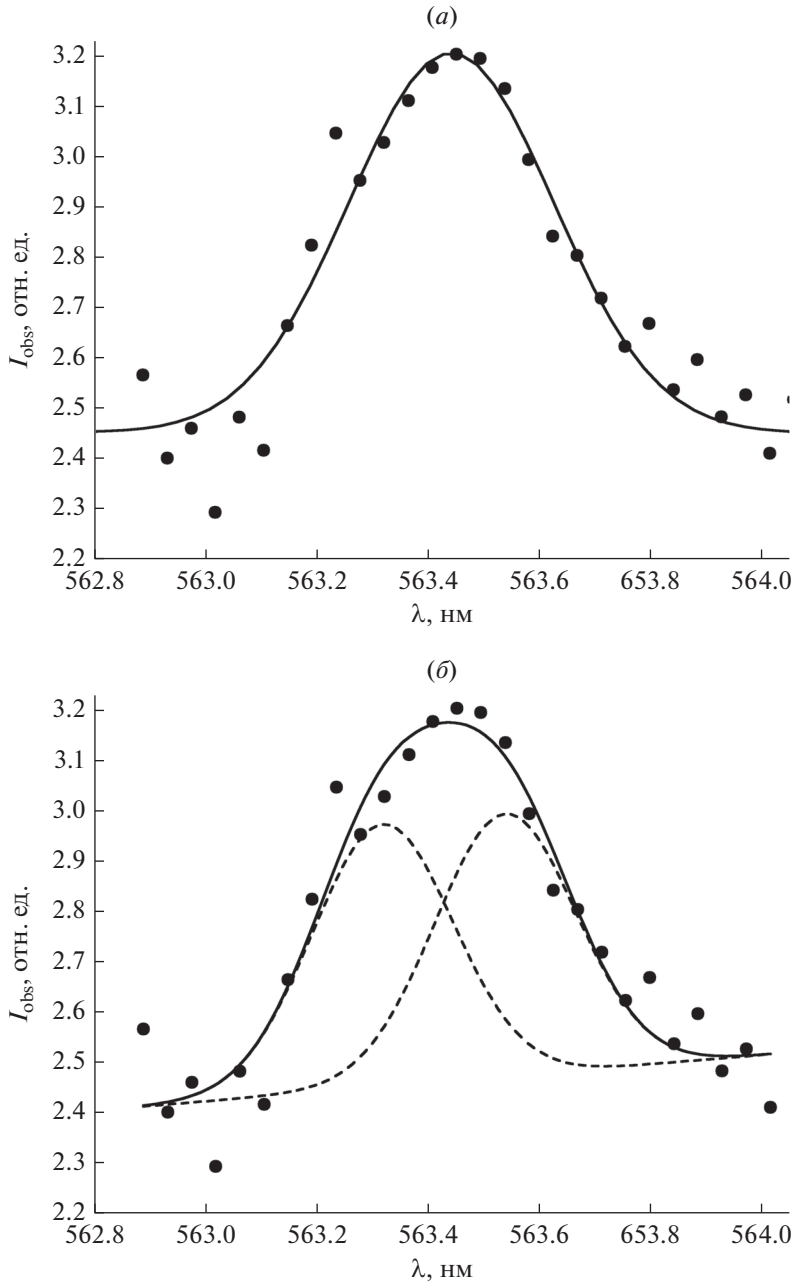

Рис. 3. *а* – Результат аппроксимации линии 563 нм (из спектра, полученного в работе [6]) одним контуром ($I_0 = 0.77$, $\Delta\lambda = 0.44$ нм). *б* – Результат аппроксимации линии 563 нм (из спектра, полученного в работе [6]) двумя контурами ($I_0^{(1)} = I_0^{(2)} = 0.52$, $\Delta\lambda = 0.30$ нм).

ными, то есть они происходят между энергетическими уровнями, характеризующимися электронным термом, колебательным и вращательным числами. В нашем случае вращательная структура используемыми спектрометрами не разрешается, поэтому при идентификации начального и конечного состояний излучательного перехода мы можем ограничиться указанием электронного состояния и колебательного числа ν.

Рассмотрим спектр излучения радикала BF. Схема нижних электронных уровней радикала BF показана на рис. 4. Указанные на схеме значения энергии приблизительно соответствуют нижним колебательным состояниям (ν = 0). Отметим, что величина колебательного кванта в интересующем нас диапазоне колебательных состояний радикала BF составляет приблизительно 0.15 эВ.

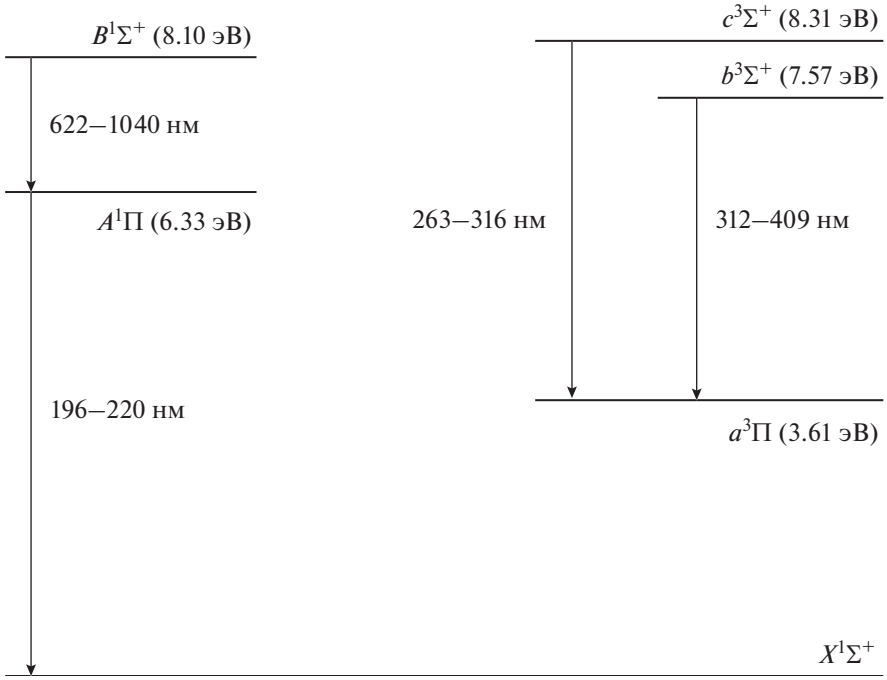

Рис. 4. Схема нижних электронных уровней радикала BF и наблюдаемые излучательные электронно-колебательные переходы.

Прежде всего отметим, что полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам $A\,^1\Pi(\nu'') \to X\,^1\Sigma^+(\nu')$, находятся за пределами рабочих диапазонов спектрометров, которые были использованы в рассматриваемых работах. Эти полосы хорошо видны, например, в спектре, полученном при возбуждении газа BF_3 электронным пучком с энергией 200 эВ [10]. Полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам $B\,^1\Sigma^+(\nu'') \to A\,^1\Pi(\nu')$, хотя и лежат в рабочей области спектрометра, являются слабыми и в спектре BF_3-плазмы не наблюдаются. Электронно-колебательные переходы $a\,^3\Pi(\nu'') \to X\,^1\Sigma^+(\nu')$ являются интеркомбинационными и, следовательно, соответствующие им эмиссионные полосы (343.2–343.5 нм) также должны быть довольно слабыми.

Полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам $b\,^3\Sigma^+(\nu'') \to a\,^3\Pi(\nu')$ с $\nu'' = 0$–2, хорошо видны в спектре, полученном в работе [6] (на рис. 5 представлен соответствующий участок спектра BF_3-плазмы). Отметим, что интенсивность каждого из этих переходов зависит как от заселенности верхнего колебательного уровня, так и от значения фактора Франка–Кондона, характеризующего данный переход. Поэтому на общую тенденцию падения интенсивности полос с увеличением значения колебательного числа ν'' верхнего уровня накладывается поведение факторов Франка–Кондона. Для рассматриваемого электронно-колебательного перехода эти факторы были вычислены в работе [11]. В частности, для переходов $0 \to \nu'$ величина этого фактора с увеличением ν' проходит через максимум, но остается в пределах одного порядка, поэтому мы наблюдаем монотонное уменьшение интенсивности соответствующих компонент спектра. В то же время значения этого фактора для переходов $1 \to 1$ и $1 \to 2$ почти на порядок меньше значений для переходов $1 \to 0$ и $1 \to 3$. Именно поэтому в спектре на рис. 5 отсутствуют компоненты спектра, соответствующие указанным переходам.

Присутствия эмиссионных линий, характерных для других борсодержащих компонент плазмы, в спектре [6] не наблюдается. Полосы вблизи 315.9, 337.1, 353.7, 357.5 и 375.4 нм (рис. 5) соответствуют, по-видимому, электронно-колебательным переходам молекулы азота.

Полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам $b\,^3\Sigma^+(\nu'') \to a\,^3\Pi(\nu')$ с $\nu'' = 0$–2, также хорошо видны и в спектре, полученном в работе [3]. Отметим, что пики, идентифицированные в указанной работе как принадлежащие эмиссионному спектру BF, соответствуют переходам $0 \to 0$, $0 \to 1$ и $0 \to 2$. Пик в области длины волны 581 нм также идентифицирован как принадлежащий BF. В работе [6] пик в этой области приписан эмиссионной линии Fe. На наш взгляд, обе идентификации не являются правильными. Присутствие железа в плазме должно было бы сопровождаться и другими сильными линиями (например, 344.1, 374.6 нм), которые в спектре не наблюдаются. Да-

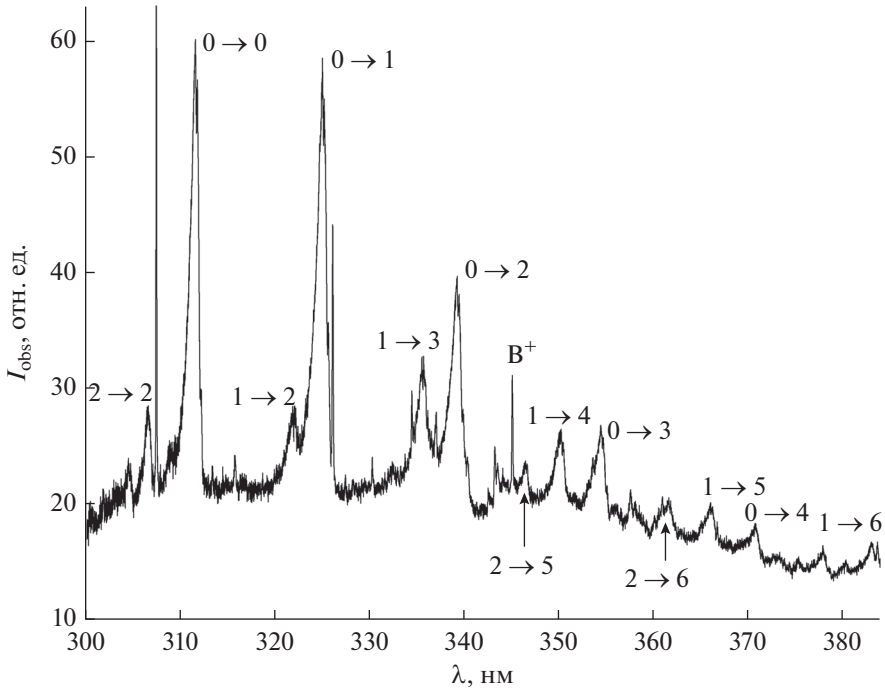

Рис. 5. Участок спектра BF_3-плазмы [6] с идентификацией полос, соответствующих переходам $b\ ^3\Sigma^+(\nu'') \rightarrow a\ ^3\Pi(\nu')$ в радикале BF.

лее, указанный пик не имеет выраженного эффекта оттенения, что делает сомнительным предположение о том, что это электронно-колебательная полоса. Вопрос об идентификации этого пика требует дополнительного анализа. Отметим, наконец, что кроме упомянутых выше полос, принадлежащих радикалу BF, спектр [3] содержит полосы, принадлежащие, по-видимому, соединениям OH и SiF, а также эмиссионные линии, принадлежащие атомам Si и H.

Таким образом, борсодержащие соединения в оптическом эмиссионном спектре BF_3-плазмы представлены только полосами, принадлежащими радикалу BF. При этом наиболее сильные эмиссионные полосы лежат в диапазоне длин волн 310–340 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптический эмиссионный спектр BF_3-плазмы в диапазоне длин волн 240–400 нм содержит три сильные линии, принадлежащие атомам и ионам бора, а также полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам $b\ ^3\Sigma^+(\nu'') \rightarrow a\ ^3\Pi(\nu')$ радикала BF. При использовании спектрометров с разрешением хуже 0.1 нм невозможно определить истинную ширину контура эмиссионной линии и, следовательно, оценить температуру в плазме. Тем не менее, наблюдаемые высота и ширина эмиссионной линии позволяет оценить относительную скорость радиационных переходов, что может быть использовано в методах актинометрии и отношения интенсивностей. Относительные значения интенсивности полос $b\ ^3\Sigma^+(\nu'') \rightarrow a\ ^3\Pi(\nu')$ согласуются с теоретическими значениями фактора Франка–Кондона для соответствующих колебательных чисел.

Автор благодарит д. ф.-м. н. К.В. Руденко за предоставленный образец эмиссионного спектра. Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qian X.Y., Carl D., Benasso J., Cheung N.W., Lieberman M.A., Brown I.G., Galvin J.E., MacGill R.A., Current M.I.* A plasma immersion ion implantation reactor for ULSI fabrication. Nucl. Instrum. Methods B. 1991. V. 55. P. 884–887. doi 10.1016/0168-583X(91)96300-A
2. *Ершов А.П., Орликовский А.А., Руденко К.В., Суханов Я.Н.* Параметры плазмы BF_3 в установке плазменно-иммерсионного имплантера. Сб. материалов 3-го международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (Плес, 16–21 сентября 2002). Иваново. 2002. Т. 2. С. 426–428.
3. *Stejic G., Graf M.A.* Monitoring of plasma constituents using optical emission spectroscopy. European Patent Application EP 0 942 453 A2. 1999.
4. *Graf M.A., Benveniste V.* Real-Time Monitoring of Ion Source Plasma Using Optical Emission Spectroscopy. Proc. 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology. 1999. V. 1. P. 304–307. doi 10.1109/IIT.1999.812113

5. *Hays D.C., Jung K.B., Hahn Y.B., Lambers E.S., Pearton S.J., Donahue J., Johnson D., Shul R.J.* Comparison of F_2-Based Gases for High-Rate Dry Etching of Si // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 3812–3816. doi 10.1149/1.1392556
6. *Rudenko K., Averkin S., Lukichev V., Orlikovsky A., Pustovit A., Vyatkin A.* Ultra Shallow p^+-n Junctions in Si Produced by Plasma Immersion Ion Implantation. Proc. SPIE. 2006. V. 6260. P. 626003. doi 10.1117/12.676912
7. *Малышев В.И.* Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 479 с.
8. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 536 с. [*Himmelblau D.M.* Applied Nonlinear Programming. McGraw-Hill Book Company, N.Y. 1972.]
9. *Kudrya V.P.* Excitation mechanism of the B^+ emission line at 345.1 nm in low-temperature plasmas. Proc. SPIE. 2009. V. 7521. P. 752109. doi 10.1117/12.853289
10. *Pierson J.F., Czerwiec T., Belmonte T., Michel H., Ricard A.* Kinetics of boron atoms in Ar-BCl_3 flowing microwave discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 54–60. doi 10.1088/0963-0252/7/1/008
11. *Hesser J.E., Dressler K.* Radiative Lifetimes of Ultraviolet Emission Systems Excited in BF_3, CF_4, and SiF_4 // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3443–3450. doi 10.1063/1.1712410
12. *Pathak A.N., Maheshwari R.C.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1967. V. 5. P. 138–139. doi 10.1088/0370-1328/90/2/325