

Robert BOGDANOWICZ¹, Marcin GNYBA¹, Piotr WROCZYŃSKI¹, Marcin LEŚNIEWSKI²¹ POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI,
KATEDRA OPTOELEKTRONIKI I SYSTEMÓW ELEKTRONICZNYCH² POLITECHNIKA WARSZAWSKA, INSTYTUT MIKROMECHANIKI I FOTONIKI WYDZIAŁ MECHATRONIKI,
ZAKŁAD TECHNIKI OPTYCZNEJ**System optoelektroniczny do kontroli procesów μ PA CVD****Mgr inż. Robert BOGDANOWICZ**

Asystent w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych Politechniki Gdańskiej. Obecnie realizuje pracę doktorską z dziedziny optycznej diagnostyki plazmy w procesach CVD. Zajmuje się również oceną parametrów cienkich struktur warstwowych za pomocą technik reflektometrycznych oraz elipsometrycznych.



e-mail: robert.bogdanowicz@eti.pg.gda.pl

Dr inż. Marcin GNYBA

Adiunkt w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych Politechniki Gdańskiej. W swoich badaniach zajmuje się optycznymi metodami pomiarowymi, w szczególności spektroskopią ramanowską i jej zastosowaniami do diagnostyki przebiegu procesów wytwarzania elementów cienkowarstwowych.



e-mail: marcin.gnyba@eti.pg.gda.pl

Dr inż. Piotr WROCZYŃSKI

Pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych Politechniki Gdańskiej. W swoich badaniach zajmuje się syntezą cienkich struktur technikami PA CVD oraz optycznymi metodami diagnostyki przebiegu tych procesów. Specjalizuje się w zakresie niskociśnieniowej syntezy diamentu cienkowarstwowego metodami PA CVD.



e-mail: piotr.wroczyński@eti.pg.gda.pl

Dr inż. Marcin LEŚNIEWSKI

Adiunkt w Zakładzie Techniki Optycznej IMiF na Politechnice Warszawskiej. Zajmuje się komputerowo wspomaganym projektowaniem układów optycznych, konstrukcją dedykowanych układów optycznych oraz optometrią. Jest członkiem European Association of Universities Schools and College of Optometry.



e-mail: m.lesniewski@mchtr.pw.edu.pl

Streszczenie

Przedstawiono prototyp optoelektronicznego systemu do monitorowania *in-situ* procesu CVD, wspomaganym plazmą mikrofalową. System składa się z układu optycznej spektroskopii emisyjnej OES oraz specjalizowanego spektroskopu ramanowskiego RS. Umożliwia on równoczesne monitorowanie składu plazmy oraz określanie dynamiki wzrostu i zawartości defektów warstwy. Przedstawiono wyniki badań przebiegu procesu wytwarzania warstw diamentopodobnych DLC. Wyniki monitorowania mogą być wykorzystywane do sterowania procesem.

Słowa kluczowe: spektroskopia emisyjna, spektroskopia ramanowska, CVD, diagnostyka optyczna *in-situ*, warstwy diamentopodobne.

Optoelectronic system for control of μ PA CVD processes**Abstract**

Prototype of optoelectronic monitoring system dedicated for *in-situ* diagnostics of microwave plasma assisted CVD processes was presented in this paper. The system uses optical emission spectroscopy OES and long-working-distance Raman spectroscopy RS. Such an approach enables simultaneous investigations of particle composition of the plasma and nucleation processes in the growing layer (growth ratio, phase defects). Thus, correlation between process parameters, plasma composition and layer quality can be determined. Results of investigation carried out for thin diamond-like-carbon DLC films synthesis process were presented. Obtained results can be used for efficient control of CVD process.

Keywords: optical emission spectroscopy, Raman spectroscopy, CVD, *in-situ* optical diagnostics, diamond-like carbon films.

1. Wstęp

Intensywny rozwój technologii plazmowych μ PA CVD (ang.: Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) jest niezrównoważony. Dotychczas uwaga zwracana była przede wszystkim na konstrukcję sprzętu technologicznego, dobór prekursorów, badanie właściwości warstw oraz ich aplikacje.

Zdecydowanie mniej prac poświęcono monitorowaniu i kontroli przebiegu procesu technologicznego [1-6].

Możliwość zwiększenia efektywności procesu oraz jakości uzyskiwanych warstw tkwią między innymi w opracowaniu i zastosowaniu nowych metod kontroli procesu μ PA CVD. Dotychczas stosowana kontrola polega na pomiarze makroskopowych parametrów procesu np. mocy mikrofalowej, indukcji magnetycznej, ciśnienia parcyjnych prekursorów gazowych oraz temperatury procesu, a następnie próbie określenia wpływu zmian tych parametrów na szybkość wzrostu i jakość warstw. Wyniki takiego postępowania są niezadowolające, dlatego że parametrów makroskopowych nie można zmieniać niezależnie. Ich wpływ na jakość warstw jest złożoną funkcją wielu zmiennych, trudną do określenia.

Przedstawione problemy można rozwiązać przez zastąpienie dotychczasowego podejścia makroskopowego spójną analizą procesu na poziomie molekularnym, wspomaganą przez monitorowanie procesu wzrostu w trybie *in-situ*. Duże możliwości realizacji takich badań, w czasie rzeczywistym, dają metody optoelektroniczne. W artykule zaproponowano spójny system, oparty o jednoczesne wykorzystanie dwóch metod:

- monitorowanie OES (ang.: Optical Emission Spectroscopy) środowiska procesowego, to jest procesów wzbudzenia i jonizacji molekuł podczas wyładowania plazmowego, co umożliwi rozpoznawanie molekuł oraz szacowanie ich koncentracji;
- monitorowanie wzrostu warstwy za pomocą laserowej spektroskopii ramanowskiej, co pozwoli już w trakcie procesu technologicznego na określenie dynamiki wzrostu, jakości warstwy np. składu fazowego, obecności defektów itp. oraz ewentualną korekcję procesu syntezy warstw.

System diagnostyczny zaimplementowano i przetestowano na stanowisku μ PA CVD skonfigurowanym do syntezy cienkich warstw diamentowych i DLC (ang. Diamond-Like Carbon).

Składa się on z lasera o długości fali 532 nm i mocy 200 mW, spektrografu Kaiser Holospec f/1.8i oraz termoelektrycznie chłodzonej kamery CCD Andor DVP401-BV.

Zestaw dwóch dedykowanych sond światłowodowych w konfiguracji teleskopowej, umożliwia sprzęgnięcie systemu ramanowskiego z komorą. Zastosowane filtry optyczne eliminują sygnały zakłócające: emisję spontaniczną lasera i rozpraszanie Rayleigha. Dzięki użyciu w sondach skupiających soczewek klejonych o dużej średnicy (ok. 50 mm), uzyskano możliwość rejestracji sygnału pochodzącego od cienkich warstw o grubości submikronowej z dystansu roboczego 200 mm. Zastosowanie światłowodów do transmisji sygnałów optycznych pozwala prowadzić badania zdalnie.

3. Rezultaty prac eksperymentalnych

3.1. Badanie efektywności wzbudzenia plazmy

Zaprezentowany wielopunktowy system OES był testowany na stanowisku μ PA CVD. Badano koncentrację wodoru atomowego oraz cząstek H^+ , CH_3^+ w plazmie $H_2:CH_4$ (95%:5%). Wpływ tych cząstek jest istotny dla wzrostu cienkich warstw DLC [11].

Prezentowane wyniki dotyczą badań wpływu mocy mikrofalowej w zakresie do 800 W na skład plazmy. Wartości indukcji magnetycznej były stałe podczas eksperymentów. Wartości prądów cewek ustalono na 200 A, co zapewnia generację efektu rezonansu cyklotronowego w komorze w obszarze indukcji o wartości 87,5 mT. Przestrzenna pozycja sensora w tej fazie badań była stała, ponieważ ich głównym celem było określenie wydajności i czułości zbudowanego systemu OES.

W tabeli 1 przedstawiono główne linie widmowe pochodzące od cząstek H, CH oraz C_2 , zarejestrowane za pomocą systemu spektrometrycznego [12]. Ponadto zaobserwowano linię z serii Paschena pochodzącą od wodoru atomowego P_∞ (820 nm), która wynika z jonizacji i rekombinacji cząstek H^+ , najważniejszych z punktu widzenia efektywnego wzrostu warstw DLC [12].

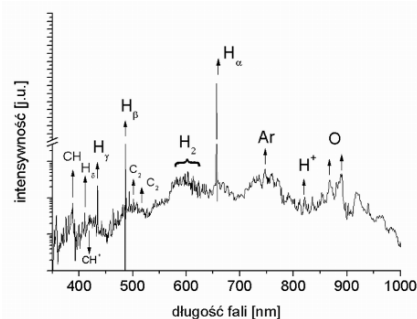
Tab. 1. Linie widmowe zaobserwowane w plazmie (mieszanka $H_2:CH_4$)
Tab. 1. Plasma emission lines recorded for the mixture of $H_2:CH_4$

cząstka	przejście	linia widmowa [nm]
H_α	Balmera $n = 3 \rightarrow n = 2$	656,3
H_β	Balmer $n = 4 \rightarrow n = 2$	486,1
H_γ	Balmera $n = 5 \rightarrow n = 2$	434
H_δ	Balmera $n = 6 \rightarrow n = 2$	410
H_2	$G^1 \Sigma_g \rightarrow B^1 \Sigma_u$	462,9
H^+	Paschena $n = \infty \rightarrow n = 3$	820
CH	$B^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$	387
CH	$A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$	431,5
CH^+	$A^1 \Pi \rightarrow X^1 \Sigma$	417,1
CH^+	$A^1 \Pi \rightarrow X^1 \Sigma$	422,2
C_2	Swana $A^3 \Pi_g \rightarrow X^3 \Pi_u$	501,5
C_2	Swana $D^3 \Pi_g \rightarrow A^3 \Pi_u$	516,3

Typowe widmo emisyjne zarejestrowane w plazmie $H_2:CH_4$ generowanej przy mocy mikrofalowej 800 W (przepływ mieszanki gazowej 25 sccm) przedstawiono na rys. 3.

Dodatkowo na rysunku wskazano pochodzenie najistotniejszych grup emisyjnych linii widmowych.

Podczas badań zaobserwowano niewielkie intensywności serii Swana (C_2) świadczące o wzbudzeniu cząstek CH_4 . Należy dodać, iż w widmie istnieją również linie pochodzące od CH i CH^+ . Ich intensywności oraz linie serii Balmera są używane do oceny koncentracji cząstek CH_3^+ . Rodniki te znacząco wpływają na wzrost wydajności syntezy warstw DLC [13], ale ich linie emisyjne leżą w dalekim ultrafiolecie. To znacznie komplikuje ich detekcję ze względu na trudności technologiczne i wysokie koszty układu OES pracującego w paśmie UV.

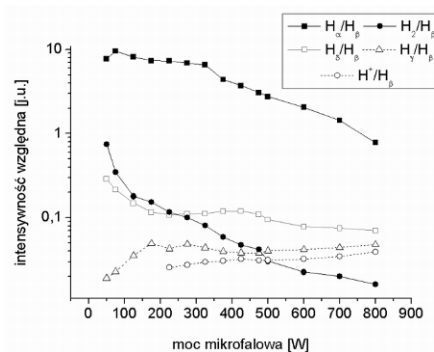


Rys. 3. Przykładowe widmo emisyjne plazmy $H_2:CH_4$ (moc mikrofalowa 800 W, przepływ mieszanki gazowej 25 sccm)

Fig. 3. Typical emission spectrum of the $H_2:CH_4$ plasma (microwave power 800 W and gas flow 25 sccm)

W plazmie zarejestrowano również niewielkie ilości argonu i tlenu – pozostałości atmosfery resztkowej po płukaniu i odpompowywaniu komory.

Przeanalizowano stosunki linii emisyjnych (H_α , P_∞ , C_2 , CH) w funkcji mocy mikrofalowej do 800 W. Wartości intensywności linii odniesiono do intensywności linii H_β , co umożliwia ich bezpośrednie porównanie. Zmienności tych stosunków wykreślono na rys. 4. Większość z nich prezentuje silną zależność od poziomu mocy mikrofalowej, co potwierdza jej znaczący wpływ na wzbudzenie i jonizację cząstek H_2 i CH_4 .



Rys. 4. Względne intensywności głównych linii emisyjnych w funkcji mocy mikrofalowej

Fig. 4. Ratio of optical emission intensities of lines vs. microwave power

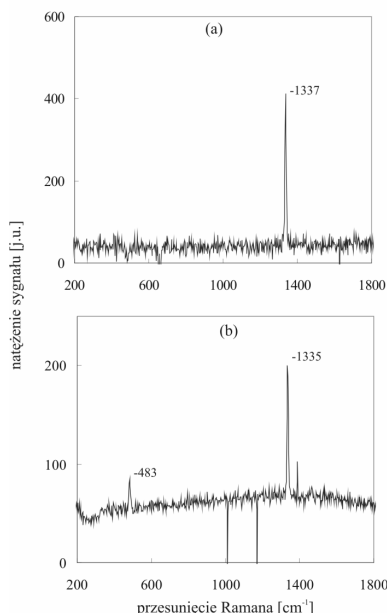
Stosunki H_α/H_β i H_2/H_β znacząco maleją dla większych mocy mikrofalowych. Wynika to z wzbudzenia wodoru do wyższych poziomów energetycznych. Można przypuszczać, że trend ten będzie zachowany dla jeszcze wyższych poziomów mocy mikrofalowej. Stosunek linii H_δ/H_β początkowo spada, a następnie pozostaje na stałym poziomie. Ten efekt wynika z wymaganej wydajności wzbudzenia, a co za tym idzie niewystarczającego poziomu mocy w komorze CVD.

Zaobserwowano niewielki wzrost stosunków linii H_γ/H_β i H^+/H_β dla wyższych poziomów mocy, co potwierdza uzyskiwanie najwyższych poziomów jonizacji w plazmie. Wartości H_γ/H_β i H^+/H_β są o około rząd niższe niż H_α/H_β . To oznacza, że tylko 1% wodoru molekularnego jest jonizowany do uzyskania cząstek H^+ . Należy wnioskować, iż proces wzbudzania powinien być nadal optymalizowany i wymaga wyższych poziomów mocy mikrofalowej. W ten sposób możliwe będzie uzyskanie większych koncentracji cząstek H^+ , niezbędnych do syntezy warstw DLC.

Zarejestrowano również stosunki linii CH/H_β , CH^+/H_β i C_2/H_β w funkcji wzrastającej mocy mikrofalowej. Ich tendencja była wzrostowa, jednakże nie był trend jednoznaczny. Należy przypomnieć, że koncentracja metanu w mieszance pomiarowej wynosiła tylko 5%, a poziom mocy był ograniczony do 800 W. To było powodem zbyt niskich poziomów linii emisyjnych pochodzących od cząstek CH, CH^+ i C_2 i niejednoznaczności trendów ich zmian.

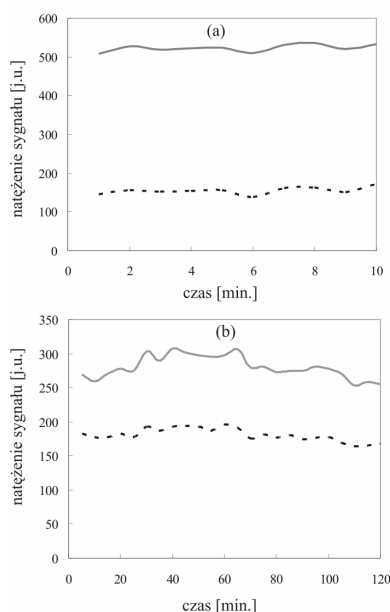
3.2. Pomiary ramanowskie cienkich warstw

System ramanowski został przetestowany pod kątem monitorowania procesów syntezy cienkich warstw diamentowych i DLC. Badane obiekty znajdowały się wewnątrz komory technologicznej, a transmisja sygnałów optycznych dokonywana była przez wzierniki w jej ścianie. Zarejestrowane widma ramanowskie przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Widmo ramanowskie: a) diamentu monokrystalicznego, b) warstwy diamentowej osadzonej w procesie μ PA CVD na podłożu ze szkła kwarcowego

Fig. 5. Raman spectra of: a) monocrystalline diamond, b) μ PA CVD diamond thin film deposited on quartz.



Rys. 6. Stabilność czasowa zrealizowanego systemu ramanowskiego: a) przy wyłączonym stanowisku CVD (diament monokrystaliczny, czas akwizycji 60 s), b) przy uruchomionym stanowisku pompowym (cienka warstwa, czas akwizycji 300 s); linia ciągła – wynik pomiaru, linia kreskowana – po odjęciu tła od widm

Fig. 6. Temporal stability of the developed Raman system: a) with CVD system turned off (monocrystalline diamond, time of single acquisition equal to 60 s.), with pump system turned on (CVD diamond, time of single acquisition equal to 300 s.); constant line – direct results of measurements, dashed line – results after background signal subtraction

Zarejestrowane widma, w szczególności widmo wzorca – diamentu monokrystalicznego, wskazują, że osiągnięto rozdzielczość widmową pomiaru rzędu 5 cm^{-1} . Linia $1335 (1337) \text{ cm}^{-1}$ pochodzi od fazy diamentowej sp^3 [13], a linia 483 cm^{-1} - od podłoża technologicznego – szkła kwarcowego [14]. Obecność tła w widmie warstwy (rys. 5b) świadczy o niejednorodnościach struktury, szczególnie na powierzchni granicznej szkło kwarcowe-warstwa diamentowa, a jego niewielkie natężenie świadczy o poprawnej konstrukcji systemu pomiarowego i jego odporności na zakłócenia optyczne typowe dla badania cienkich warstw.

W celu zbadania możliwości pracy systemu ramanowskiego w warunkach rzeczywistych pracy stanowiska CVD, zbadano stabilność czasową sygnału ramanowskiego dla niezmiennych obiektów wzorcowych, z uwzględnieniem wpływu stabilności wiązki laserowej oraz drgań mechanicznych stanowiska CVD. Wyniki, przedstawione na rys. 6, wskazują, że po zastosowaniu standardowych metod redukcji wpływu zakłóceń uzyskuje się zadowalającą stabilność długoczasową (2 godziny), ograniczoną głównie przez niewielkie fluktuacje mocy lasera. Wpływ drgań mechanicznych stanowiska CVD został wyeliminowany.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono prototypowy optoelektroniczny system do monitorowania *in-situ* procesów μ PA CVD. Na system składa układ spektroskopowy OES oraz aparatura ramanowska. Zastosowanie torów światłowodowych oraz dedykowanych sond optycznych umożliwiło elastyczne i efektywne sprzęgnięcie komory technologicznej z aparaturą do monitoringu w rzeczywistych warunkach pracy stanowiska.

Wyniki badań wykazują czułość i rozdzielczość widmową obu metod spektroskopowych, wystarczającą do monitorowania procesów μ PA CVD. Dalsze badania, obejmujące monitorowanie wydajności i prawidłowości przebiegu procesu syntezy, określenie korelacji między parametrami procesu a właściwościami wytwarzanej warstwy diamentowej oraz możliwość wprowadzenia automatyzacji procesu i optymalizacji jego parametrów, są w trakcie realizacji.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2008 jako projekt badawczy. Autorzy dziękują prof. Franciszkowi Rozpłochowi z UMK Toruń za udostępnienie referencyjnych warstw diamentowych.

5. Literatura

- [1] Y. Lifshitz, X. M. Meng, S. T. Lee, R. Akhvelidany, A. Hoffman, Phys. Rev. Lett., 93, s. 2717–2720, 2004.
- [2] J. Petherbridge, P. May, S. Pearce, K. Rosser, M. Ashfold, J. Appl. Phys., Vol. 89, Number 215, s. 1484, 2001.
- [3] S. Ida, T. Tsubota, O. Hirabayashi, M. Nagata, Y. Matsumoto, A. Fujishimac, Diam. and Rel. Mat., 12, s. 601–605, 2003.
- [4] S. Leea, Z. Linb, X. Jiangc, Materials Science and Engineering, 25, s.123-154, 1999.
- [5] M. Frenklach, K. E. Spear, J. Matter Res., 3, s.133-140, 1988.
- [6] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26, s. 527 529, 1987.
- [7] R. Manukonda, R. Dillon, T. Furtak, J. Vac. Sci. Technol., A, 13, s. 150, 1995.
- [8] H. C. Barshilia, V. D. Vankar, J. Appl. Phys., 80, s. 3694, 1996.
- [9] R. Bogdanowicz, M. Gnyba, P. Wroczyński, J. Phys. IV, 137, s. 57, 2006.
- [10] R. Chen, S. Rangan, J. Spanos, Proc. IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference, D9, 1997.
- [11] A. Herman, P. Wroczyński, Adv. Sci. and Technol., 6, s. 141, 1995.
- [12] I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions (Berlin, Springer-Verlag), 1992.
- [13] M. Gnyba, R. Bogdanowicz, Eur. Phys. J. ST, 144, s. 209, 2007.
- [14] K. Fabisiak, Analiza defektów w cienkich, polikrystalicznych warstwach diamentowych otrzymywanych metodami CVD, Wydawnictwo UMK, Toruń, 1994.