

同步辐射光电离质谱检测氟原子 在二氧化硅表面反应产物

汪程程^{1,2}, 唐小锋¹, 温作赢^{1,2}, 王涛¹, 张翠红^{1,2},
杨玖重³, 顾学军¹, 张为俊^{1,4}

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学研究生院, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029;

4. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用微波放电等离子体源产生高密度 F 原子, 结合同步辐射真空紫外光电离质谱全面检测 F 原子在二氧化硅表面刻蚀反应的产物, 并探究其反应机理。通过扫描同步辐射光子能量, 获得具有特定质量选择的离子光电离效率谱, 测量了反应产物的电离能及碎片离子的出现势等基本参数; 同时结合量子化学理论计算质谱中离子的来源, 即对光电离和光解离过程进行了区分。结果表明, F 原子在二氧化硅表面会反应生成一系列的氟氧硅化合物 ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$), 主要包括 SiF_4 、 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 和 $\text{SiFOSiF}_2\text{OF}$ 等, 质谱中观察到的 SiF_3^+ 、 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 等离子信号来源于其对应母体离子的解离碎片。实验测得 SiF_4 的电离能为 15.85 eV, SiF_3^+ 和 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 碎片离子的出现势分别为 16.20、16.40 eV。该方法实现了高效检测 F 原子刻蚀反应的产物, 由于 F 原子具有较高的化学反应活性, 该实验装置也可用于开展气相自由基反应研究, 模拟大气化学和燃烧火焰等体系中的化学反应过程。

关键词:真空紫外光电离质谱; 同步辐射; 微波放电; 氟原子; 二氧化硅; 电离能

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2020)01-0039-09

doi: 10.7538/zpxb.2019.0001

Reaction Products of F Atoms on the Surface of Silicon Dioxide Probed by Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry

WANG Cheng-cheng^{1,2}, TANG Xiao-feng¹, WEN Zuo-ying^{1,2}, WANG Tao¹,
ZHANG Cui-hong^{1,2}, YANG Jiu-zhong³, GU Xue-jun¹, ZHANG Wei-jun^{1,4}

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China,
Hefei 230029, China; 4. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

收稿日期: 2019-01-02; 修回日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21773249, 91644109); 安徽省自然科学基金项目(1608085MB35)资助

作者简介: 汪程程(1992—), 女(汉族), 安徽人, 硕士研究生, 从事光电离质谱研究。E-mail: 392980872@qq.com

通信作者: 唐小锋(1979—), 男(汉族), 安徽人, 副研究员, 从事光电离质谱研究。E-mail: tangxf@aiofm.ac.cn

Abstract: F atoms etching reaction as an efficient method has been widely used in the fields of optical manufacture, semiconductor and chemistry. But due to the technical challenges of analysis on-line, the products information, especially for the unstable radicals and intermediates, F atoms etching reaction is limited and hinders to understand its detailed mechanisms. The state-of-the-art method of synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry with high mass resolution and high sensitivity was utilized to probe reaction products of F atoms etching on the surface of silicon dioxide (SiO_2), where a microwave discharge plasma source was combined to produce F atoms with high density. Photoionization efficiency spectra (PIES) corresponding to each mass were measured by scanning synchrotron photon energy continuously, and the ionization energies of the species and the appearance energies of fragment ions were measured, in comparison well to the results of theoretical calculation. Then the ion signals in photoionization mass spectra (PIMS) from different sources, photoionization or dissociative photoionization, were defined and assigned. It was shown that a series of fluorine-oxygen-silicon compounds ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$) were produced and the reaction products of SiF_4 , $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ and $\text{SiFOSiF}_2\text{OF}$ took a large intensity in the PIMS. However, the ion signals of SiF_3^+ and $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ observed in the PIMS were from dissociative photoionization of their respective precursors. In addition, some fundamental data like the ionization energy of SiF_4 and the appearance energies of SiF_3^+ and $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ fragment ions from dissociative photoionization of SiF_4 and $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ were measured to be 15.85, 16.20 and 16.40 eV, respectively. This method realizes the efficient detection of products in F atom etching reaction. Because F atom has high chemical reaction activity, the experimental device can also be used to carry out the study of gas phase free radical reaction and simulate the chemical reaction process in atmospheric chemistry and combustion flame system.

Key words: vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry; synchrotron radiation; microwave discharge; F atom; SiO_2 ; ionization energy

等离子刻蚀工艺广泛应用于光学精密加工、集成电路和化学化工等领域^[1-2],其中,含氟等离子体中包含高反应活性的F原子,具有刻蚀反应效率高、选择性好等特点,近年来发展迅速^[3]。在刻蚀过程中,F原子不仅在基体表面与物质反应,还与基体反应中生成的物质进一步发生气相反应,部分产物会继续返回到基体表面参与反应,使其机理十分复杂,且对刻蚀反应效率、剖面及微观和宏观均匀性等产生较大影响^[4-6]。

已有报道采用多种分析方法对F原子刻蚀过程中的反应产物进行研究。Mogab等^[7-9]采用 CF_4 作为等离子体放电气体对Si和 SiO_2 表面进行刻蚀,结合四极杆质谱仪检测到的主要离子是 SiF_3^+ ,同时伴随着一些其他碳氟化

合物。碳氟化合物在等离子体放电中生成的自由基种类较多,Butterbaugh等^[10]探究了F原子与 CF_x 自由基对刻蚀反应的贡献。Vasile等^[11]采用 F_2 -He等离子体放电,推测其 SiO_2 刻蚀反应的可能产物是 SiF_4 。Matsumi等^[12]采用激光诱导荧光技术观察到F原子刻蚀Si反应中的 SiF_2 自由基信号,而在F原子刻蚀 SiO_2 反应中并没有该信号。同样采用激光诱导荧光技术,Cunge等^[13]同时检测到F原子刻蚀Si和 SiO_2 反应中的 SiF_2 自由基信号。受限于检测技术,目前已知的F原子刻蚀反应产物信息仍然较少,F原子刻蚀 SiO_2 是否生成 SiF_2 自由基仍然存在争议。而且,由于 SiF_4^+ 母体离子不稳定,会解离生成 SiF_3^+ 碎片离子,在质谱中观察到的 SiF_3^+ 信号是来源于 SiF_3 自由

基的电离,还是 SiF_4^+ 母体离子的碎片仍然无法判断。

同步辐射光电离质谱技术具有同步辐射在真空紫外光波段波长连续可调谐、光子密度高等特点,分子/自由基吸收单个真空紫外光子的能量后在其阈值附近电离,可以避免或减少碎片离子的产生,具有较高的检测灵敏度,已广泛应用于大气化学、物理化学和燃烧等研究领域^[14-17]。同时,通过连续调节同步辐射光的波长,可以获得具有特定质量选择的光电离效率谱,可精确测量分子/自由基的电离能,并对离子的来源进行标定,实现区分光电离和光解离电离过程。

本工作拟采用微波放电等离子体源产生高密度的 F 原子,通过其在 SiO_2 表面的化学反应模拟 F 原子刻蚀过程,结合同步辐射光电离质谱检测反应产物。

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室 BLO3U 燃烧实验线站开展,实验装置主要由 3 部分组成:微波放电等离子体发生器、同步辐射真空紫外光源和反射式飞行时间质谱仪(TOF MS),该装置简图示于图 1。

实验中,采用微波放电等离子体发生器产

生 F 原子,并模拟刻蚀反应。微波放电等离子体发生器由微波放电腔、玻璃管和进气控制等构成。微波放电腔(2.4 GHz, 法国 Sairem 公司产品)的放电功率可在 0~200 W 之间调节。作为放电管的耐热玻璃管长为 35 mm、外径 6 mm、内径 4 mm,其主要材质是 SiO_2 ,安装于微波放电腔中,采用水循环冷却放电腔,循环水的流速为 1 L/min,如图 1 中 MW 处的波纹线所示。一定比例的 $\text{F}_2/\text{He}(5\%)$ 和 $\text{He}(99.99\%)$ 混合后进入玻璃管,放电管内反应气体的流速约为 6 m/s,经微波放电后 F_2 分子解离产生 F 原子,并在玻璃管内部表面与 SiO_2 发生刻蚀反应。

反射式飞行时间质谱仪包括束源室、光电离室和质谱室,进气前束源室的真空度为 10^{-2} Pa,电离室和飞行室的真空度均优于 10^{-5} Pa。放电管安装于反射式飞行时间质谱仪的束源室,其内部的气体压力通过一个蝶阀控制,可在 133~1 333 Pa 范围内调节。进气后,光电离室和质谱室的动态真空分别增加为 1.1×10^{-2} 和 4.2×10^{-4} Pa。在放电管的下游安装有一个直径为 1 mm 的石英漏勺(skimmer),以对刻蚀反应中的产物进行取样。束源室内的气体经过 skimmer 后进入质谱仪的光电离室,形成分子束,并与同步辐射光相交,分子/自由基吸收真空紫外光子的能量后发生光电离过程。

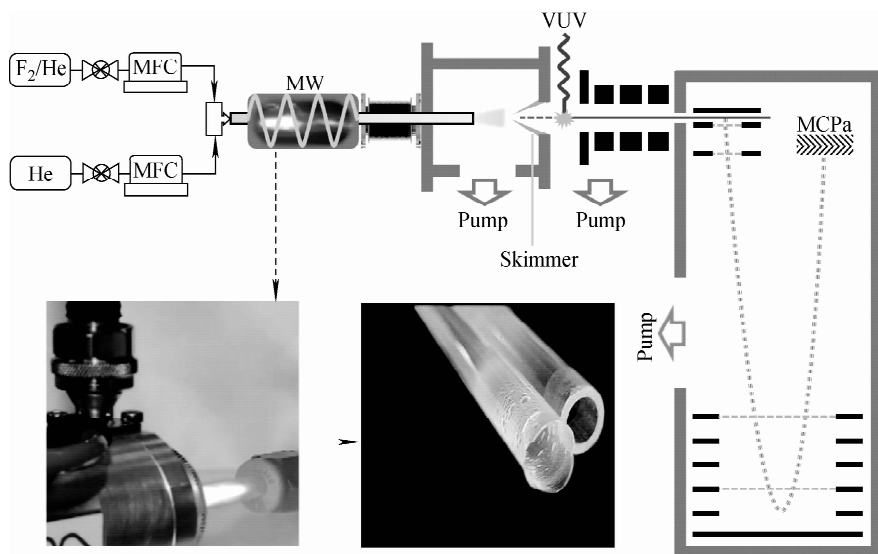


图 1 微波放电等离子体反应器模拟 F 原子刻蚀示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a microwave discharge plasma reactor to simulate F atoms etching reaction

国家同步辐射实验室 BLO3U 光束线波荡器发出的线偏振光经单色仪分光,可提供 5~21 eV 范围内连续可调谐的真空紫外光^[18]。光束线中,在反射式飞行时间质谱仪的前端安装一台气体滤波器,其中充入不同的惰性气体以滤出光束线中的高次谐波(波荡器不仅发出基频光,还会发出二倍频、三倍频的同步辐射光,即高次谐波)。本实验使用 Ne 气作为滤波气体。在光电离作用区,同步辐射光斑的大小约为 0.1 mm × 0.8 mm,光子通量为 1×10^{13} photons/s,光子能量分辨率($E/\Delta E$)约为 4 000。在光电离区的下游安装一个光电二极管以测量光子通量,并对扫描信号进行归一化处理。

在光电离区,分子吸收单个同步辐射光子能量后发生光电离过程,产生的离子经过离子导入器进入飞行时间质谱仪。在正、负脉冲高压的作用下,离子经过加速区后进入自由飞行区,经过反射区后再次进入自由飞行区,然后被离子探测器微通道板检测接收。离子信号经放大器放大处理后,连接至多通道数据采集卡获得质谱信号。在反射式飞行时间质谱仪中,离子总的飞行长度约为 1 m,其质谱分辨率($M/\Delta M$)高于 2 000,检测灵敏度为 1 ppb^[19]。记录离子的质谱信号,并连续扫描同步辐射光的光子能量,可以获得具有特定质量选择的光电离效率谱,测量分子的电离能和碎片离子的出现势等基本数据,并区分同分异构体。本实验同步辐射光子的能量扫描范围为 15~19 eV,步长 30 MeV,每个光子能量处离子信号的累加时间为 50 s。

1.2 理论计算

为了对实验结果进行标定和解释,采用高斯 09 量子化学计算程序对反应产物的电离能和碎片离子的出现势进行理论计算^[20]。计算过程中,采用 B3LYP/6-31G 计算水平对产物的分子结构进行优化,同时结合 MP2/6-31G 方法计算所有分子的单点能,以 SiF_4 和 SiF_3^+ 为例,根据式(1)、(2)计算 SiF_4 的电离能 $IE(\text{SiF}_4)$ 和 SiF_3^+ 碎片离子的出现势 $AE(\text{SiF}_3^+)$ 。

$$IE(\text{SiF}_4) = E(\text{SiF}_4^+) - E(\text{SiF}_4) \quad (1)$$

$$AE(\text{SiF}_3^+) = E(\text{SiF}_3^+) + E(\text{F}) - E(\text{SiF}_4) \quad (2)$$

其中, $E(\text{SiF}_4)$ 、 $E(\text{SiF}_4^+)$ 、 $E(\text{SiF}_3^+)$ 、 $E(\text{F})$ 分别表示四氟化硅分子、四氟化硅离子、三氟化硅离子和氟原子的单点能,其他化合物的电离能和碎片离子的出现势也采用相同的方法计算获得。

2 结果与讨论

2.1 微波放电效率

实验采用微波放电等离子源产生 F 原子,同步辐射真空紫外光电离飞行时间质谱仪对微波放电反应器中 F_2 的解离效率进行检测。当固定同步辐射光子能量 $h\nu = 18.00$ eV,且没有微波放电(功率 $P_{\text{MW}} = 0$ W)时,实验获得的 F_2 真空紫外光电离质谱图示于图 2。可见, m/z 37.978 和 18.996 处存在 2 个质谱峰,分别对应 F_2^+ 和 F^+ 离子。根据文献[21]可知, F_2 分子的电离能为 15.67 eV,图中 F_2^+ 离子来源于其母体分子的光电离过程,而 F_2 分子光解离电离生成 F^+ 和 F 碎片需要 19.00 eV 的能量^[22],高于当前的光子能量 $h\nu = 18.00$ eV。质谱中较弱的 F^+ 离子信号来源于光束线中残余的高次谐波影响,尽管这些高次谐波的光强非常弱,但分子在光子能量较高时往往具有较大的光电离截面,高次谐波光子会解离电离 F_2 分子生成 F^+ 和 F 碎片。因此,质谱图中 F_2^+ 分子离子质谱峰的高度值为 1 700,峰面积值为 6 800,远大于 F^+ 碎片离子的信号强度(其峰高度值和面积值分别为 60 和 200)。

随着微波放电功率的增加,质谱中 F_2^+ 分

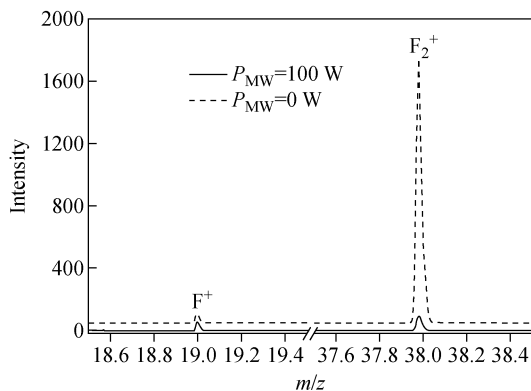
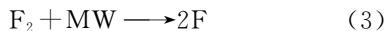


图 2 $h\nu = 18.00$ eV 时, F_2 真空紫外光电离质谱图
Fig. 2 Synchrotron photoionization time-of-flight mass spectra of F_2 obtained at $h\nu = 18.00$ eV

子离子的信号强度逐渐减小。当放电功率为 $P_{MW}=100\text{ W}$ 时,实验获得的质谱图如图 2 中实线所示。相对于没有微波放电, F_2^+ 分子离子的质谱信号强度大幅减小,其质谱峰的高度值和面积值分别降低为 90 和 390,这是因为 F_2 分子在微波放电反应器中解离成 F 原子。由实验结果可知,当微波放电功率为 100 W 时,反应器内 F_2 的解离效率可达 95%。

由文献[23]可知, F 原子的电离能为 17.42 eV。微波放电后质谱中的 F^+ 离子信号一部分来源于剩余 F_2 分子的高次谐波光电离解离,另一部分来源于 F 原子本身的光电离过程。然而,在图 2 中 m/z 18.996 处,放电前后 F^+ 离子的信号强度并没有明显增加。这是因为 F 原子具有较高的化学反应活性,除了部分 F 原子会再次聚合生成 F_2 分子外, F_2 裂解产生的大部分 F 原子会参与玻璃表面的 SiO_2 刻蚀反应,如反应式(3)、(4)所示,其中 MW 表示微波放电。

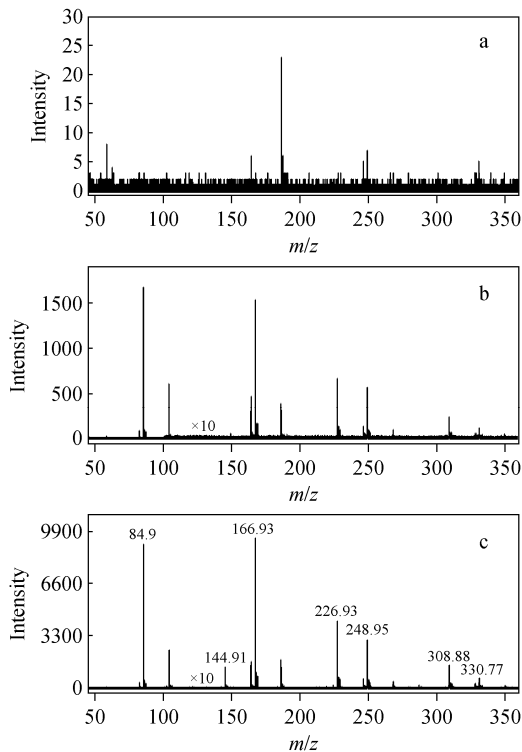


2.2 光电质谱

同步辐射光子能量 $h\nu=15.00\text{ eV}$ 时,实验获得的 F 原子刻蚀反应产物分布质谱图示于图 3a。可见, m/z 80~360 范围内有 5 个峰,其相对分子质量分别为 163.92、185.93、245.96、248.95 和 330.77。光子能量 $h\nu=18.00\text{ eV}$ 和 $h\nu=21.00\text{ eV}$ 时获得的质谱图分别示于图 3b 和 3c。随着同步辐射光子能量的增加,质谱中出现了更多的离子峰,且峰强度随着光子能量的增加而增加,其中 m/z 84.99 具有最高的信号强度。

图 3 中各个主要质谱峰的右侧均存在 2 个强度较弱的峰,经放大后的部分质谱图示于图 4。图 4a 和 4b 中,在 m/z 84.99 和 103.93 的右侧各有 2 个峰,质量数相差 1,这 3 个质谱峰的面积比值为 0.93 : 0.04 : 0.03,与 Si 同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 的自然丰度一致^[24]。结合 Si 的同位素丰度比值,经过高精度质谱校准, m/z 84.99 和 103.93 分别为 SiF_3^+ 和 SiF_4^+ 离子。图 4c 中也存在一系列同位素质谱峰,但它们的面积相对强度高于 Si 同位素的自然丰度比值,各质谱峰对应的离子含有 2 个 Si 原子。

同理,图 4d 中质谱峰对应的离子包含 3 个 Si 原子。根据高精度的质谱测量以及 Si 同位素的丰度比值,获得了图 3 和图 4 中各个质谱峰的分式、质量数及归一化后的相对强度,结果列于表 1。



注: a. $h\nu=15.00\text{ eV}$; b. $h\nu=18.00\text{ eV}$; c. $h\nu=21.00\text{ eV}$

图 3 不同光子能量下 F 原子刻蚀 SiO_2 反应产物的光电质谱图

Fig. 3 Synchrotron photoionization TOF mass spectra of reaction products of F atoms on the surface of silicon dioxide

2.3 光电离效率谱

SiF_4^+ 分子离子是不稳定的,容易解离生成 SiF_3^+ 和 F 碎片。为区分质谱中离子来源于光电离或是光解离电离过程,实验测量了具有质量选择的离子光电离效率谱,结果示于图 5。图 5a 为 15~19 eV 能量范围内对应于 SiF_3^+ 离子的光电离效率谱,其离子信号首先出现在 16.20 eV 处。 SiF_3 自由基的电离能位于 9.99 eV^[25],远低于实验中 SiF_3^+ 离子的出现势,因此质谱中的 SiF_3^+ 离子信号并非来源于 SiF_3 自由基的光电离。通过量子化学理论计算, SiF_4 分子光解离电离产生 SiF_3^+ 和 F 碎片需要的能

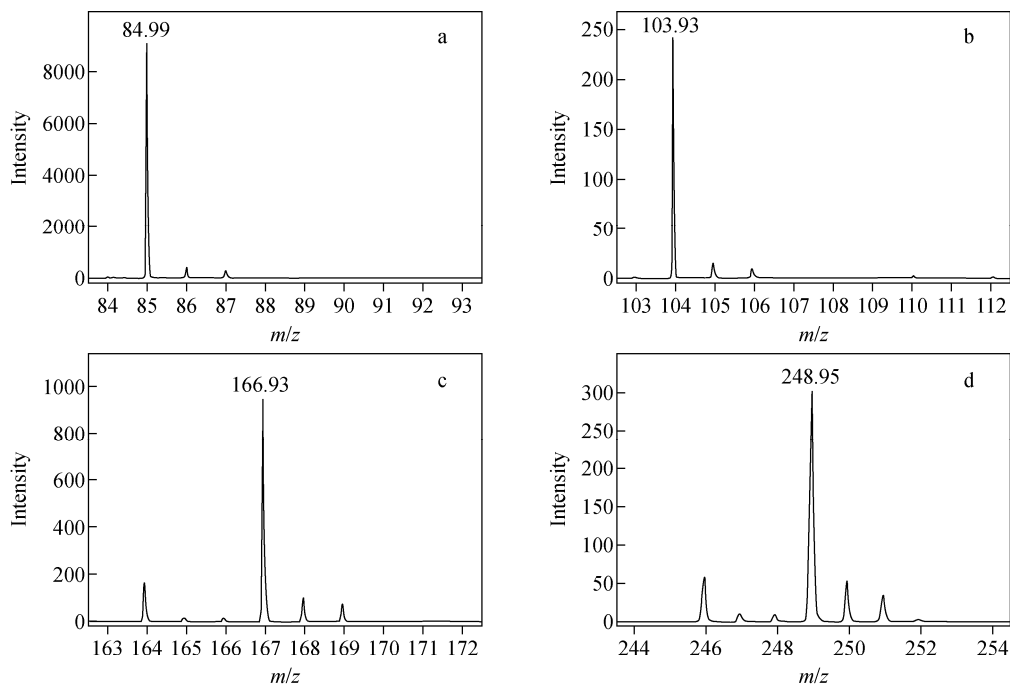


图 4 光子能量 $h\nu=21$ eV 时,放大后的光电质谱图

Fig. 4 Enlarged photoionization mass spectra measured at $h\nu=21$ eV

量为 16.06 eV,与文献[26]测得 SiF_3^+ 碎片离子的出现势为 16.21 eV 十分接近,因此推断质谱中的 SiF_3^+ 离子信号来源于 SiF_4 分子的光电离解离。

表 1 氟原子刻蚀 SiO_2 反应产物及其标定

Table 1 Products distribution and assignments in the F atoms etching reaction with SiO_2

分子式 Formula	m/z	信号强度 Intensity	离子来源 Ion source
SiF_4	103.93	2.6	母体
SiF_3^+	84.99	100	碎片
$\text{SiFOSiF}_2\text{OF}$	163.92	2.1	母体
$\text{SiFOSiF}_2\text{O}^+$	144.91	1.6	碎片
$\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$	185.93	2.1	母体
$\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$	166.93	12.6	碎片
$\text{SiFO}(\text{SiF}_2\text{O})_2\text{F}$	245.96	1.0	母体
$\text{SiFO}(\text{SiF}_2\text{O})_2^+$	226.93	7.3	碎片
$\text{SiF}_3(\text{OSiF}_2)_2\text{F}$	267.93	0.8	母体
$\text{SiF}_3(\text{OSiF}_2)_2^+$	248.95	5.3	碎片
$\text{SiFO}(\text{SiF}_2\text{O})_3\text{F}$	327.86	0.7	母体
$\text{SiFO}(\text{SiF}_2\text{O})_3^+$	308.88	4.0	碎片
$\text{SiF}_3(\text{OSiF}_2)_3\text{F}$	349.73	0.3	母体
$\text{SiF}_3(\text{OSiF}_2)_3^+$	330.77	1.6	碎片

图 5b 为 SiF_4^+ 离子的光电离效率谱, SiF_4^+ 信号首先出现在 15.85 eV,为 SiF_4 分子的电离能,与文献结果^[27] (15.81 eV) 非常接近,并与量子化学理论计算值(15.78 eV)符合。质谱中的 SiF_4^+ 离子信号来源于 SiF_4 分子产物的光电离过程,即 F 原子在 SiO_2 表面反应生成产物 SiF_4 。由于 SiF_4^+ 离子不稳定,会解离生成 SiF_3^+ 碎片离子,使得质谱和光电离效率谱中 SiF_4^+ 离子的信号较弱。由于 SiF_3^+ 离子来源于 SiF_4 ,且质谱中 SiF_3^+ 离子具有最强的信号,因此 F 原子在 SiO_2 表面反应的最主要产物为 SiF_4 。根据文献^[7],结合四极杆质谱检测到 SiF_3^+ 信号,推测该反应的主要产物是 SiF_4 。本实验直接观察到了最主要的反应产物 SiF_4 ,且推测其通过反应(5)发生^[28]。



Cunge 等^[13]检测到 F 原子刻蚀 Si 和 SiO_2 反应中产生的 SiF_2 自由基信号,而本实验没有发现 SiF_2 自由基及其离子的信号。 SiF_2 自由基的电离能为 10.78 eV^[29],低于本实验的光子能量,而 SiF_4 光解离电离生成 SiF_2^+ 碎片离子的能量高出本实验的光子能量范围。本实验未检测到 SiF_2 自由基的信号可能是由于 SiF_2 自

由基非常活泼,导致其在传输过程中损耗过多,浓度远低于质谱仪器的检测限。

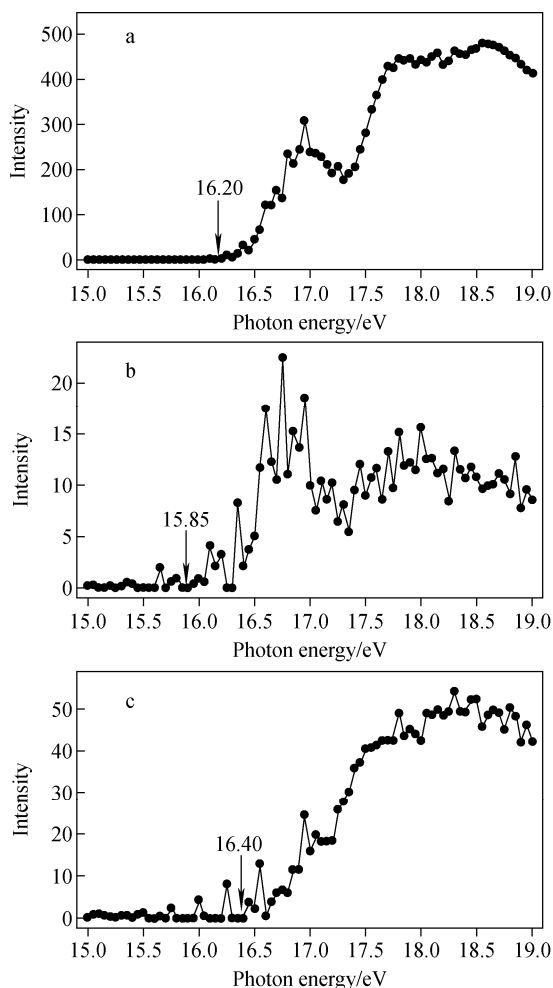


图5 SiF_3^+ (a), SiF_4^+ (b)

和 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ (c) 的光电离效率谱

Fig. 5 Mass-selected photoionization efficiency spectra corresponding to the ions of SiF_3^+ (a), SiF_4^+ (b) and $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ (c)

实验还测量了获得 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 的光电离效率谱,示于图 5c,其离子出现势约为 6.40 eV。由于 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 离子的信号较弱,其光电离效率谱中的前 3 个小峰来源于背景信号扣除产生的误差。量子化学理论计算结果表明, $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2$ 自由基的电离能为 10.85 eV, $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 化合物的电离能为 13.58 eV, $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 光解离电离产生 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 和 F 碎片的出现势为 16.26 eV。因此,质谱中 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 离子信号不是来源于 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2$ 自由基的光电离过程,

而是 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 光解离电离产生的离子碎片,而质谱中 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3^+$ 离子信号来源于其分子的光电离。 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 存在 2 个 Si—O 键结构,这是 F 原子刻蚀 SiO_2 的产物分布检测中获得的氟氧硅化合物的相关信息。

实验还测量了其他氟氧硅化合物的光电离效率曲线,但是由于信号太弱,信噪比较差,获得的电离能和碎片离子出现势误差较大。结合量子化学理论计算,对质谱中的离子信号进行了归属,结果列于表 1。结果表明,氟氧硅化合物的分子离子均不稳定,容易失去 1 个 F 原子生成对应的碎片离子。

氟氧硅化合物的形成与 F 原子的高反应活性和 SiO_2 的空间结构密切相关。Houle 等^[30]采用质谱研究 F 原子刻蚀 Si 反应,观测到了 Si_2F_6 产物。在 F 原子刻蚀 Si 反应中, Winters 和 Plumb 等^[31]不仅检测到了 SiF_4 , 还获得了 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 Si_4F_{10} 等反应产物的信号。F 原子刻蚀存在复杂的化学和物理过程,两者相互作用,且反应产物受刻蚀本体的空间结构影响。例如, SiO_2 与 Si 的空间结构非常相似,都具有四面体结构。 SiO_2 四面体中每个 Si 原子周围会结合 4 个 O 原子,其基本结构单元是由多个 Si—O 键组成, F 原子与其发生反应时,会产生一系列含有 Si—O 键的氟氧硅化合物,本实验证实了这一结果。

3 结论与展望

本工作采用微波放电等离子体模拟反应装置,结合同步辐射真空紫外光电质谱技术,开展了 F 原子在 SiO_2 表面刻蚀反应的实验研究。采用具有质量选择的光电离效率谱,测量了反应产物的电离能及碎片离子的出现势,区分了光电离和光解离电离过程,同时结合量子化学理论计算,对部分产物的电离能和解离能进行分析讨论。主要结论及展望如下:

1) 通过同步辐射真空紫外光电质谱直接观测到 F 原子在 SiO_2 表面反应的最主要产物为 SiF_4 , 并检测到了一系列氟氧硅化合物 ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$), 结合高精度质谱和同位素校准,获得了氟氧硅化合物的分子式,如 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 和 $\text{SiFOSiF}_2\text{OF}$ 等。

2) 氟氧硅化合物的分子离子不稳定,容易

失去 1 个 F 原子产生离子碎片。采用光电离效率谱实现了光电离和光解离电离过程的区分,精确测量了 SiF_4 的电离能为 15.85 eV, SiF_3^+ 碎片离子的出现势为 16.20 eV, $\text{SiF}_3\text{OSiF}_3$ 光解离电离生成 $\text{SiF}_3\text{OSiF}_2^+$ 碎片离子的出现势为 16.00 eV, 实验值与理论计算结果相符。

3) 微波放电等离子体装置结合同步辐射光电离质谱技术实现了高效检测 F 原子刻蚀反应中的产物, 由于 F 原子具有较高的化学反应活性, 该装置也可用于开展气相自由基反应研究, 以模拟大气化学和燃烧火焰等体系中的化学反应过程。

参考文献:

- [1] 戴忠玲, 毛明, 王友年. 等离子体刻蚀工艺的物理基础[J]. 物理学和高新技术, 2006, 35(8): 693-698.
DAI Zhongling, MAO Ming, WANG Younian. The physics of plasma etching[J]. Physics and High Technology, 2006, 35(8): 693-698(in Chinese).
- [2] SRIKAR V T, SPEARING S M. A critical review of microscale mechanical testing methods used in the design of microelectromechanical systems[J]. Experimental Mechanics, 2003, 43(3): 238-247.
- [3] DONNELLY V M, KORNBLIT A. Plasma etching: yesterday, today, and tomorrow[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2013, 31(5): 825-848.
- [4] DONNELLY V M. Review article: reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(5): 202.
- [5] TUDA M, ONO K, NISHIKAWA K. Effects of etch products and surface oxidation on profile evolution during electron cyclotron resonance plasma etching of poly-Si[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1996, 14(5): 3 291-3 298.
- [6] FUKUMOTO H, FUJIKAKE I, TAKAO Y, ERIGUCHI K, ONO K. Plasma chemical behaviour of reactants and reaction products during inductively coupled CF_4 plasma etching of SiO_2 [J]. Plasma Sources Science & Technology, 2009, 18(4): 045 027.
- [7] MOGAB C J, ADAMS A C, FIAMM D L. Plasma etching of Si and SiO_2 -the effect of oxygen additions to CF_4 plasmas[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(7): 3 796-3 803.
- [8] VELDHUIZEN E M V, BISSCHOPS T, VLIEMBERGEN E J W V, WOLPUT J H M C V. Absolute densities of reaction products from plasma etching of quartz[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1985, 3(6): 2 205-2 208.
- [9] COBURN J W, WINTERS H F. Ion-and electron-assisted gas surface chemistry-an important effect in plasma etching[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(5): 3 189-3 196.
- [10] BUTTERBAUGH J W, GRAY D C, SAWIN H H. Plasma-surface interactions in fluorocarbon etching of silicon dioxide[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1991, 9(3): 1 461-1 470.
- [11] VASILE M J. Etching of SiO_2 and Si in a He- F_2 plasma[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(5): 2 510-2 515.
- [12] MATSUMI Y, TOYODA S, HAYASHI T, MIYAMURA M, YOSHIKAWA H, KOMIYA S. Laser-induced fluorescence study of silicon etching process: detection of SiF_2 and CF_2 radicals[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(12): 4 102-4 108.
- [13] CUNGE G, CHABERT P, BOOTH J P. Laser-induced fluorescence detection of a primary product of Si and reactive ion etching with gas[J]. Plasma Sources Science and Technology, 1997, 6(3): 349-360.
- [14] TANG X F, LIN X X, ZHU Y PWU X K, WEN Z Y, ZHANG L D, LIU F, GU X J, ZHANG W J. Pyrolysis of *n*-butane investigated using synchrotron threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy[J]. RSC Advances, 2017, 7(46): 28 746-28 753.
- [15] 王健, 潘洋. 卷烟主流烟气中几种醛酮的光电离质谱研究[J]. 质谱学报, 2012, 33(5): 265-270.
WANG Jian, PAN Yang. Photoionization mass spectrometric study on several aldehydes and ketones in cigarette mainstream smoke[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(5): 265-270(in Chinese).
- [16] 郭会军, 邓柳林, 贾良元, 陈冬娜, 潘洋, 齐飞. 阿

- 司匹林的真空紫外光电离光解离质谱研究[J]. 质谱学报, 2009, 30(增刊): 6-8.
- GUO Huijun, DENG Liulin, JIA Liangyuan, CHEN Dongna, PAN Yang, QI Fei. Vacuum ultraviolet photo ionization and photodissociation mass spectrometric study of Aspirin[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2009, 30 (Suppl): 6-8(in Chinese).
- [17] ZHU Y P, WU X K, TANG X F, WEN Z Y, LIU F Y, ZHOU X G, ZHANG W J. Synchrotron threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy of radicals produced in a pyrolysis source: the methyl radical[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 664: 237-241.
- [18] ZHOU Z Y, DU X, YANG, J, WANG L Z, LI C Y, WEI S, DU L L, QI F, WANG Q P. The vacuum ultraviolet beamline/endstations at NSRL dedicated to combustion research[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2016, 23 (4): 1 035-1 045.
- [19] WEN Z Y, TANG X F, WANG C C, FITTSCHEN C, WANG T, ZHANG C H, YANG J Z, PAN Y, LIU F Y, ZHANG W J. A vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometer with high sensitivity for study of gas phase radical reaction in flow tube[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2018, 51: 178-188.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, SCUSERIA G E, ROBB M A, CHEESEMAN J R, SCALMANI G, BARONE V, MENNUCCI B, PETERSSON G A. Gaussian 09, revision D. 01. 2009[CP]. Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- [21] LONKHUYZEN H V, DELANGE C A D. High-resolution UV photoelectron spectroscopy of diatomic halogens[J]. Chemical Physics, 1984, 89(2): 313-322.
- [22] BERKOWITZ J, CHUPKA W A, GUYON P M, HOLLOWAY J H, SPOHR R. Photoionization mass spectrometric study of F_2 , HF, and DF[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 54(12): 5 165-5 180.
- [23] PALENIUS H P, LARRABEE J C, TANAKA Y. Absorption spectrum of fluorine F observed with the helium continuum[J]. Journal of the Optical Society of America, 1978, 68(11): 1 564-1 574.
- [24] 李喜乐. 硅同位素丰度的测定及水分标准物质研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
- [25] WEBER M E, ARMENTRUOT P B. Energetics and dynamics in the reaction of Si^+ with SiF_4 . Thermochemistry of SiF_x and SiF_x^+ ($x=1, 2, 3$) [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 88 (11): 6 898-6 910.
- [26] BASSETT P J, LLOYD D R. Photoelectron spectra of halides. Part I. tetrafluorides and tetrachlorides of group IVB[J]. Journal of the Chemical Society A Inorganic Physical Theoretical, 1971, (4): 641-645.
- [27] KICKEL B L, FISHER E R, ARMENTROUT P B. Dissociative charge-transfer reactions of N^+ (3P), N_2^+ (Σ_g^+), Ar^+ ($^2P_{3/2,1/2}$), and Kr^+ ($^2P_{3/2}$) with tetrafluorosilane. Thermochemistry of SiF_4^+ and SiF_3^+ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(39): 10 198-10 203.
- [28] 严剑飞, 袁凯, 太惠玲, 吴志明. 二氧化硅的干法刻蚀工艺研究[J]. 微处理机, 2010, 31(2): 16-18.
- YAN Jianfei, YUAN Kai, TAI Huiling, WU Zhiming. Research of the etching process for silicon dioxide[J]. Microprocessors, 2010, 31(2): 16-18(in Chinese).
- [29] WESYWOOD N P. Photoelectron spectrum of silicon difluoride[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 25(4): 558-561.
- [30] HOULE F A. A reinvestigation of the etch products of silicon and XeF_2 : doping and pressure effects[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60 (9): 3 018-3 027.
- [31] WINTERS H F, PLUMB C. Etching reactions for silicon with F atoms: product distributions and ion enhancement mechanisms[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1991, 9(2): 197-207.