

УДК 537.525

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ТРИФТОРМЕТАНА С КИСЛОРОДОМ И АРГОНОМ

© 2023 г. С. А. Пивоваренок<sup>а</sup>, \*, Д. Б. Мурин<sup>а</sup>, А. Ю. Граждан<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

\*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трифторметана с кислородом и аргоном в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля нелинейно изменяется с увеличением доли второго газа в смеси. Показано, что при доле кислорода 0.5 в смеси приведенная интенсивность излучения атомарного фтора проходит через максимум, в смеси с аргоном – возрастает и в диапазоне 0.2–0.8 практически не изменяется. В смеси с кислородом наблюдается резкий спад приведенной интенсивности излучения  $CF_2$  в диапазоне 0.2–0.5, а в смеси с аргоном в диапазоне 0.2–0.5 практически не изменяется.

*Ключевые слова:* плазма, электрофизические параметры, спектры, трифторметан, кислород, аргон

DOI: 10.31857/S0023119323020092, EDN: NHBCCL

### ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродная плазма широко применяется в технологии микро- и нанoeлектроники для размерного структурирования кремния и его соединений [1, 2]. Такие характеристики процесса травления как скорость, анизотропия и селективность в такой плазме будут сильно зависеть от соотношения числа атомов фтора к числу атомов углерода (F/C) в исходной молекуле. Таким образом, данный параметр через соотношение концентраций атомов фтора и углеводородных радикалов в газовой фазе определяет равновесие скоростей процессов травления и полимеризации.

Наибольший интерес в технологии плазменного травления представляют двух- или трехкомпонентные газовые смеси, сочетающие активный газ с функциональной добавкой инертного и/или молекулярного компонентов, что может позволить получить дополнительные эффекты при травлении ряда материалов за счет изменения электрофизических параметров плазмы [3–7], то есть приводить к увеличению или незначительному уменьшению скорости травления материала [8–10].

В данной работе объектом исследования является трифторметан ( $CHF_3$ ), который инертен в химическом отношении, не горит на воздухе, не взрывоопасен при контакте с открытым пламе-

нем и при диссоциации не взаимодействует с озоном. Данный газ играет важную роль в промышленности плазменного травления (в частности, при обработке кремния), так как может легко диссоциировать на химически активные частицы (F, H).

Целью данной работы являлось исследование влияния состава смеси на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях  $CHF_3$  с кислородом и аргоном.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в плазмохимической установке с цилиндрическим (радиус  $r = 1.4$  см, длина зоны разряда  $l = 36$  см) реактором проточного типа, изготовленного из молибденового стекла С-49.

Трифторметан набирали из металлического баллона с сжиженным газом, кислород и аргон набирались из баллонов с маркой “чистый” (MP-TU 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985%. Набор газов осуществлялся в предварительно откачанные хлорвиниловые емкости. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразую-

щей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

По спектрам излучения (наличию/отсутствию полос излучения  $N_2$ , OH и CO) осуществлялся контроль примесей в основном газе. Во всех случаях режимы набора газов оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей отсутствовали или были минимальными.

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ( $i = 10\text{--}35$  мА), давление газа ( $p = 40\text{--}200$  Па) и расход газа ( $q = 2$  см<sup>3</sup>/с при нормальных условиях).

Для определения температуры нейтральных частиц ( $T$ ) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения, с использованием измеренных значений температуры наружной стенки разрядной трубки ( $T_w$ ) [11, 12]. Напряженность электрического поля ( $E$ ) измерялась зондовым методом [13, 14].

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части реактора. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [15, 16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечной целью исследования любой плазменной системы является установление универсальных закономерностей, позволяющих прогнозировать влияние внешних (задаваемых оператором) параметров разряда (ток разряда, давление и расход газа) на концентрации всех типов активных частиц и их потоки на поверхность, ограничивающую объем зоны разряда. В общем случае, в качестве активных частиц следует рассматривать частицы, нехарактерные для исследуемого газа в нормальных условиях – молекулы в различных возбужденных состояниях (электронных, колебательных, вращательных), радикалы и свободные атомы, а также ионы обоих знаков и электроны. Стационарный массовый состав газовой фазы разряда формируется совокупностью объемных и гетерогенных реакций образования и гибели нейтральных и заряженных частиц.

Константы скоростей различных процессов с участием электронов определяются сечением процесса и функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в плазме. Вид ФРЭЭ и ха-

рактер ее изменения при изменении внешних параметров плазмы определяется соответствующими зависимостями приведенной напряженности электрического поля разряда ( $E/N$ ). Величина  $E/N$  является универсальным общепринятым параметром, характеризующим электрофизические свойства разряда. Изменение температуры газа связано с равновесными процессами между тяжелыми частицами. Рассмотрим электрофизические параметры плазмы смесей  $CHF_3/O_2$  и  $CHF_3/Ar$ .

Эксперименты показали, что при увеличении давления газа ( $i = \text{const}$ ) и тока разряда ( $p = \text{const}$ ) в чистых  $CHF_3$ ,  $O_2$  и Ar происходит рост как температуры стенки разрядной трубки ( $T_w$ ), так и температуры газа ( $T$ ). Такое поведение величин  $T_w$  и  $T$  связано с ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд (например,  $W = 0.11\text{--}0.22$  Вт/см<sup>3</sup> в плазме  $CHF_3$  при  $p = 40\text{--}200$  Па и  $i = 25$  мА). Разбавление  $CHF_3$  кислородом или аргоном при  $i$ ,  $p = \text{const}$  сопровождается снижением параметра  $W$  (0.15 – 0.08 Вт/см<sup>3</sup> при 0 – 100%  $O_2$  и 0.15 – 0.05 Вт/см<sup>3</sup> при 0 – 100% Ar при  $p = 100$  Па,  $i = 25$  мА) и, как следствие, снижением температуры газа.

Если к трифторметану добавлять другие газы, то в результате можно ожидать изменений как свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси, так и ее электрофизических параметров. На рис. 1 показана зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме смеси трифторметана с кислородом и аргоном переменного состава. При разбавлении  $CHF_3$  кислородом или аргоном снижается величина  $E/N$  с увеличением доли второго компонента в смеси (например, в 2 раза при 0–100%  $O_2$  и в 3.7 раза при 0–100% Ar при  $p = 100$  Па,  $i = 25$  мА). Величина  $E/N$  с увеличением доли кислорода в смеси снижается незначительно вплоть до 50% разбавления ( $\sim$  в 1.1 раза при  $p = 100$  Па,  $i = 25$  мА), что может быть связано с незначительным изменением эффективности гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания как к молекулам трифторметана, так и к их фрагментам. Для смеси с аргоном изменение более заметное  $\sim$  в 1.3 раза при тех же условиях. Можно предположить, что в смеси с аргоном эффективность гибели электронов будет ниже, поэтому при увеличении доли второго газа в смеси для поддержания стационарной плазмы при одинаковом токе разряда требуются меньшие значения  $E/N$ .

Спектр излучения плазмы  $CHF_3$  представлен атомарными и молекулярными компонентами: F (наиболее интенсивные 685.6 и 703.7 нм), C (наиболее интенсивные 296.7 и 940.5 нм), H ( $H_\alpha$  656.2,  $H_\beta$  486.1,  $H_\gamma$  434.0 нм), CF (наиболее интенсивные 202.4 и 208.3 нм),  $CF_2$  (наиболее интенсивные

245.7, 248.7, 251.8, 255.0, 259.5, 262.8, 267.5 и 271.1 нм),  $C_2$  (471.5, 473.7, 512.9, 516.5, 558.5, 563.5 нм).

Качественный состав эмиссионных спектров плазмы в смесях  $CHF_3/O_2$  и  $CHF_3/Ar$  отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газах-компонентах смеси. В смеси  $CHF_3/O_2$  дополнительно зафиксированы: O (777.1 и 844.6 нм), OH (282.9, 289.3, 296.2 нм), CO (438.0, 451.1, 483.5, 519.8, 561.0 и 607.9 нм) и  $CO_2$  (328.4, 337.8, 356.6, 369.2, 389.0, 404.9 и 412.1 нм), а в  $CHF_3/Ar - Ar$  (415.8, 420.0, 425.9, 696.5, 706.7, 750.3, 763.5, 811.5, 842.4 и 912.2 нм).

Для дальнейшего анализа были выбраны аналитические максимумы, которые представлены ниже ( $\epsilon_{th}$  – пороговая энергия возбуждения верхнего состояния):

–  $CHF_3/O_2$ : F (703.7 нм, ( $\epsilon_{th} = 14.74$  эВ,  ${}^2P_{3/2}^o - {}^2P_{3/2}$ )),  $CF_2$  (262.8 нм);

–  $CHF_3/Ar$ : F (703.7 нм, ( $\epsilon_{th} = 14.74$  эВ,  ${}^2P_{3/2}^o - {}^2P_{3/2}$ )),  $CF_2$  (262.8 нм).

Высокие значения энергий возбуждения излучающих состояний, а также линейный характер зависимостей соответствующих интенсивностей излучения от тока разряда позволяют рассматривать возбуждение атомов и молекул электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний. Кроме этого, низкие времена жизни соответствующих возбужденных состояний позволяют рассматривать излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса.

$CHF_3$  достаточно инертен в газовой фазе, однако в плазме распадается с образованием большого количества новых частиц. Доминирующими радикалами и положительными ионами будут являться фторсодержащие частицы, так как связь C–H слабее, чем связь C–F [17]. Наибольшие концентрации (в условиях более низких давлений относительно наших экспериментов) в плазме  $CHF_3 - CF_3$ ,  $CF_2$  и HF [18].

Каналы образования частиц в плазме чистого трифторметана ( $\epsilon_{th}$  – пороговая энергия процесса,  $k$  – константа скорости процесса) [17–20]:

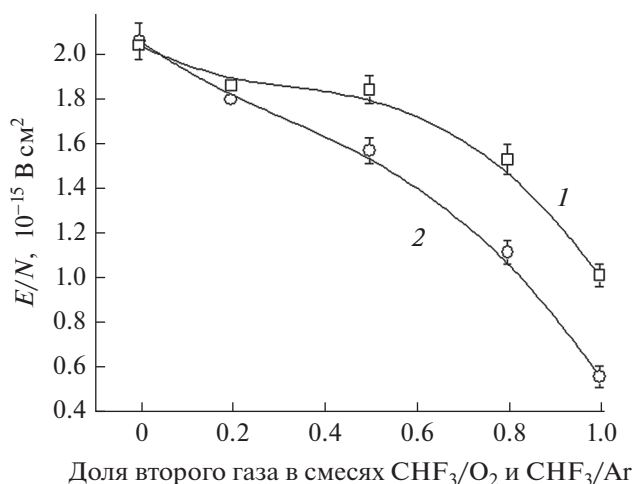
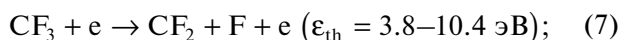
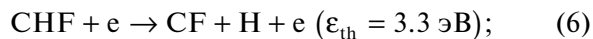
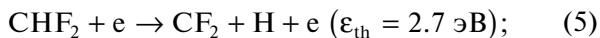
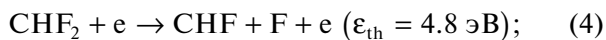
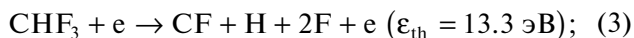
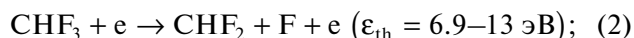
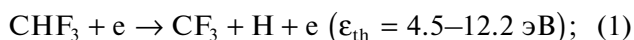
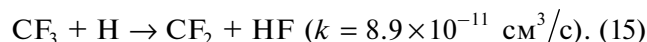
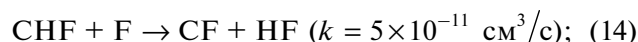
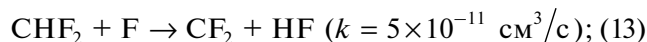
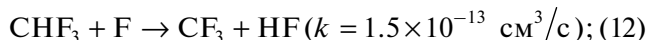
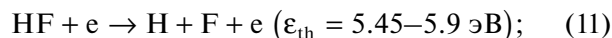
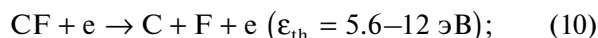
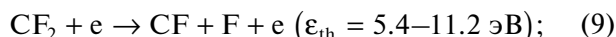
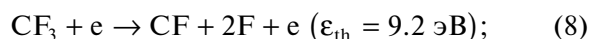


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в смесях переменного состава ( $p = 100$  Па,  $i = 25$  mA): 1 – в плазме  $CHF_3/O_2$ ; 2 – в плазме  $CHF_3/Ar$ .



На рис. 2 приведены зависимости интенсивности излучения атомов фтора от степени разбавления трифторметана кислородом или аргоном. Зависимость, соответствующая смеси трифторметана с кислородом, имеет экстремальный характер; наблюдается существенное увеличение приведенной интенсивности атомов фтора ( $\sim 7$  раз) при доле кислорода 0.5. Каналы образования и гибели атомов фтора в чистом трифторметане представлены процессами (2)–(4), (7)–(11) и (12)–(14) и при уменьшении доли последнего, вследствие увеличения доли кислорода, следовало бы ожидать уменьшение приведенной интенсивности атомов фтора пропорционально разбавлению. Возможным объяснением данного эффекта может послужить наличие дополнительных каналов образования атомов фтора за счет взаимодействия в плазме фторсодержащих частиц с атомами кислорода (процессы (16)–(22)), а также уменьшение вероятности рекомбинации атомов фтора при заполнении поверхностных ак-

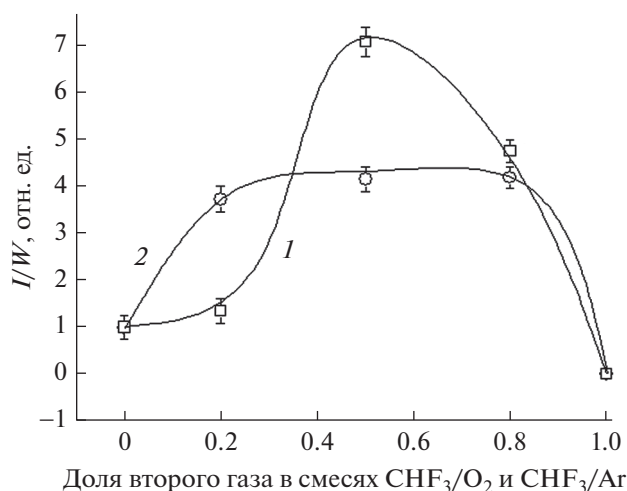


Рис. 2. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения F (703.7 нм) ( $p = 100$  Па,  $i = 25$  mA): 1 – в плазме  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$ ; 2 – в плазме  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ .

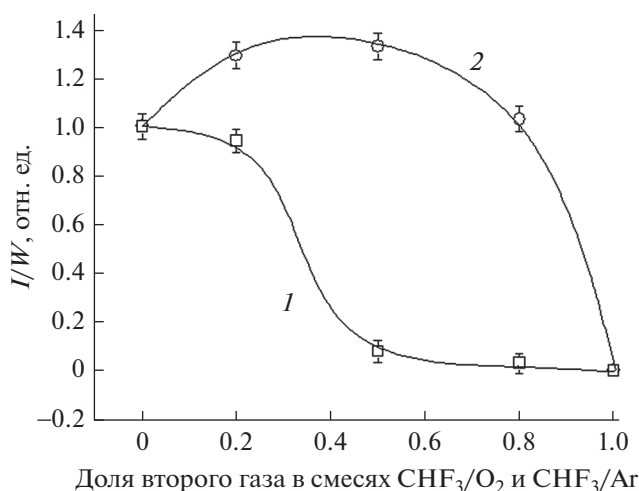
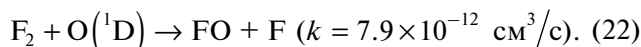
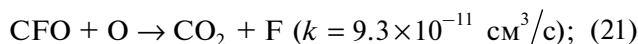
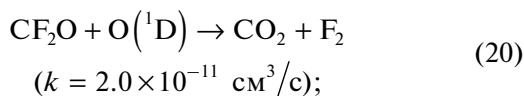
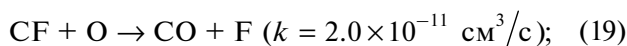
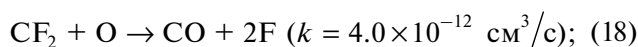
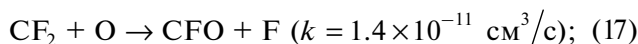
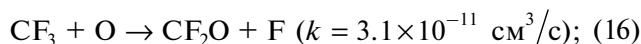
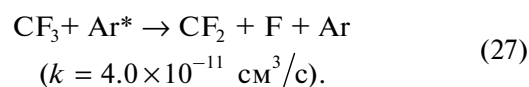
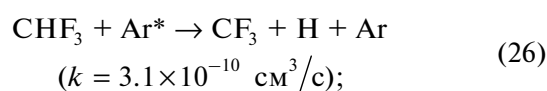
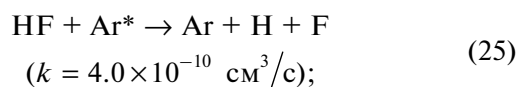
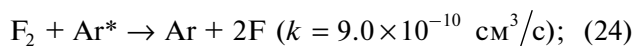
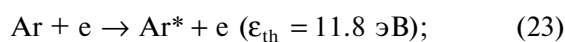


Рис. 3. Влияние начального состава смеси на приведенную интенсивность излучения  $\text{CF}_2$  (262.8 нм) ( $p = 100$  Па,  $i = 25$  mA): 1 – в плазме  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$ ; 2 – в плазме  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ .

тивных центров атомами и молекулами кислорода [21–23]:



В системе  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  так же, как и в случае  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$  наблюдается немонотонное изменение приведенной интенсивности излучения атомов фтора с увеличением доли второго газа в смеси. Интенсивность излучения возрастает при доле аргона 0.2 (~ в 3.7 раза), а далее в пределах погрешности эксперимента практически не изменяется до доли аргона 0.8, что также не согласуется с эффектом концентрационного разбавления и может быть связано с дополнительными каналами образования атомов фтора в плазме [18, 23]:



Такой характер зависимости может быть связан с тем, что инертная добавка оказывает существенное влияние на электрофизические параметры плазмы. При снижении электроотрицательности плазмы будет происходить изменение режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному, и в результате произойдет снижение как частоты прилипания, так и диффузионной гибели электронов, а также увеличится доля высокоэнергетичных электронов и их средняя энергия. В итоге с ростом средней энергии электронов увеличится эффективность диссоциации нейтральной компоненты плазмы (процессы (2)–(4), (7)–(11)), а также за счет процессов (24), (25), (27) интенсивность атомов фтора может поддерживаться на постоянном уровне.

На рис. 3 приведены зависимости приведенных интенсивностей излучения радикалов  $\text{CF}_2$  от степени разбавления трифторметана кислородом или аргоном. При увеличении доли кислорода в смеси происходит снижение приведенной интенсивности излучения радикалов  $\text{CF}_2$ , а при доле более 0.2 наблюдается резкий спад (~ в 12 раз) до доли кислорода 0.5, что может быть связано с высокой эффективностью протекания процессов (17) и (18), а далее идет монотонное уменьшение интенсивности излучения. В смеси же с аргоном сначала происходит увеличение приведенной интенсивности излучения радикалов  $\text{CF}_2$  (~ в 1.3 ра-

за) с ростом доли аргона в смеси, а в диапазоне 0.2–0.5 в пределах погрешности эксперимента практически не изменяется, что может быть связано с дополнительными каналами образования фторуглеродных радикалов в плазме (процессы (26), (27)).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы смесей  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$  и  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  в зависимости от внешних параметров разряда. Увеличение доли второго газа в смеси сопровождается нелинейным снижением величины приведенной напряженности электрического поля для обеих систем, что может быть связано с изменением эффективности гибели электронов.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы смесей  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$  и  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$ . Показано, что зависимость приведенной интенсивности излучения атомов фтора от доли кислорода в смеси проходит через максимум (при доле  $\text{O}_2$  0.5 интенсивность излучения увеличивается  $\sim 7$  раз), а в случае инертного разбавителя – в диапазоне 0.2–0.8 практически не изменяется. Данный факт не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. При увеличении доли кислорода в смеси (в диапазоне 0.2–0.5) наблюдается резкий спад ( $\sim$  в 12 раз) приведенной интенсивности излучения  $\text{CF}_2$ , тогда как с ростом доли аргона в смеси данный параметр сначала возрастает ( $\sim$  в 1.3 раза), а затем в диапазоне 0.2–0.5 практически не изменяется.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 2008. 479 p.
- Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer Internat. Publ. 2015. 116 p.
- Pivovarenok S.A., Bakshina P.I. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 3. P. 233.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
- Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167.
- Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B. et al. // High Temperature. 2011. V. 49. № 4. P. 491.
- Пивоваренок С.А., Королькова К.А. // Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции “Успехи химической физики”. М.: Издательство “Граница”. 2016. С. 124.
- Пивоваренок С.А. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231.
- Пивоваренок С.А. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279.
- Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
- Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 48.
- Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.К. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука. 1981. 143 с.
- Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Сутанов Д.В. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 1. С. 43.
- Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
- Стриганов А.Р., Свенцицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. 899 с.
- Pivovarenok S.A., Murin D.B. // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 3. P. 197.
- Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 075005.
- Sugawara H., Ishihara Y., Saito R. et al. // Proc. of 27th ICPIG. (Eindhoven, The Netherlands), 2005. P. 18.
- Bose D., Rao M.V.V.S., Govindan T.R. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 225.
- Yamamori Y., Takahashi K., Inomata T. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8803.
- Kim Y., Kang S., Ham Y.-H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30. № 3. P. 031601-1.
- Kato S., Okuda I., Takahashi E. et al. // Plasma and Fusion Research. 2008. V. 3. P. 038-1.