———— ДИАГНОСТИКА ———

УДК 537.525

СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА

© 2022 г. Д. Б. Мурин^{1,} *, С. А. Пивоваренок¹, А. В. Дунаев², И. А. Чесноков¹, И. А. Гогулев¹

¹ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Россия ²ФГБОУ ВО "Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. акад. Д.К. Беляева", кафедра естественнонаучных дисциплин, ул. Советская, 45, Иваново, Россия

> **E-mail: dim86@mail.ru* Поступила в редакцию 05.07.2022 г. После доработки 14.07.2022 г. Принята к публикации 14.07.2022 г.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы ВЧ разряда дифтордихлорметана при травлении меди. Показано, что излучение плазмы ВЧ разряда представлено атомарными и молекулярными компонентами, предположено, что зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний при прямых электронных ударах. При этом их поведение хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления при тех же условиях.

Ключевые слова: плазма, фреоны, диагностика, активные частицы, травление, спектральный контроль, интенсивности излучения, дифтордихлорметан, медь **DOI:** 10.31857/S0544126922700077

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимические процессы находят широкое применение в технологии микроэлектроники при проведении плазмохимического и реактивно-ионного травления проводников и полупроводников [1]. Одним из перспективных плазмообразующим газов, который может использоваться для проведения этих процессов, является дифтордихлорметан или фреон R-12 (CF₂Cl₂), который в условиях плазмы диссоциирует с образованием химически активных частиц хлора и фтора [2-5]. Однако широкое применение плазмообразующих сред на основе дифтордихлорметана в технологических целях, в частности для травления таких металлов, как медь, ограниченно из-за недостатка исследований, включающих в себя совокупность методов контроля и диагностики как самого технологического процесса травления, так и поверхности обработанных пластин.

В данной работе для контроля и диагностики параметров плазмы дифтордихлорметана был использован метод оптической эмиссионной спектроскопии, основанный на регистрации излучения плазмы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Привлекательность и широкая распространенность этого метода обусловлена двумя основными факторами: 1) эти методы являются невозмущающими, то есть не требуют введения в плазму зондирующих устройств, организации систем отбора газа из реакционной зоны и т.п. Это, с одной стороны, снимает ограничения контактных методов, возникающие при исследовании химически активной плазмы (коррозия диагностического оборудования, изменение состояния поверхности зондов и т.д.) и, с другой стороны, позволяет получать информацию, отражающую истинные параметры плазмы или процесса;

2) оптико-спектральные методы отличаются относительной простотой аппаратной реализации и хорошо развитой теорией обработки результатов измерений. Последнее предоставляет возможность контроля не только за относительными изменениями концентраций частиц и скоростей процессов, но и за их абсолютными величинами, что в ряде случаев представляет значительный интерес.

Основной сложностью при интерпретации результатов спектральных измерений является неоднозначная взаимосвязь измеряемых интенсивностей излучения и концентраций соответствующих частиц в основном состоянии. Целью данной работы являлось: 1) исследование спектров излучения ВЧ плазмы дифтордихлорметана при травлении меди, 2) точная идентификация излучательных состояний, 3) установление взаимосвязей между интенсивностями излучения и концентрациями соответствующих частиц.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию спектров изучения плазмы дифтордихлорметана при травлении меди проводились на ICP установке планарного типа Платран 100ХТ. Данная установка предназначена для высокоскоростного плазмохимического и реактивно-ионного травления материалов, продукты реакций которых с плазмообразующими газами на основе хлора, брома и фтора образуют летучие соединения. Установка Платран 100ХТ имеет модульно-блоковую конструкцию и состоит из:

1) плазменного источника с индуктивным возбуждением плазмы "ИПМЗ-1000" и магнитной системой для повышения плотности и однородности плазмы "МАТСНРКОСРМХ-2500" (безэлектродный разряд с ВЧ индуктивным возбуждением плазмы, рабочая частота — 13.56 МГц, подводимая мощность 0—1250 Вт);

2) нагреваемого держателя пластин с механическим прижимом и возможностью подачи газообразного гелия под пластину для выравнивания радиального распределения температуры по пластине и улучшения теплового контакта последней с держателем (встроенный управляемый нагреватель (до 300°С), с развязанным контуром охлаждения);

3) вакуумной системы: турбомолекулярный (TMP-803LMTC SHIMADZU, производительность 800 л/с), форвакуумный (Leybold 25 BCS, производительность 30 м³/ч) насосы (предельного давления остаточных газов порядка ~ 10^{-6} Top), масляная ловушка, клапаны для форвакуумной откачки и контроля за рабочим давлением (баратрон с верхним пределом измерения 0.1 Top);

4) системы газо-напуска (4 независимых канала газо-напуска);

5) ВЧ генератора ENY ASG-3В с устройством согласования для подачи смещения на держатель пластины;

6) системы управления (автоматизированное управление основным технологическим процессом и вспомогательными операциями) "Блок контроллеров БК-50";

7) поршневого воздушного компрессора, (FUBAG), (сжатый воздух 4–6 атм, для работы пневмосистемы установки).

В качестве плазмообразующего газа в данной работе использовался дифтордихлорметан. Дифтордихлорметан брали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51–77–66), содержание основного газа не менее 99.985%. В качестве внешних (задаваемых) параметров плазмы выступали вкладываемая мощность (200–1250 Вт), потенциал смещения (0...–107 В), давление газа (1–10 мТор) и температура образца (20–300°С). В качестве обрабатываемого материала была выбрана медь. Образцы данного металла вырезались из медного листа марки М1М (12 × 600 × 1500). На выходе получались пластинки квадратной формы со стороной ~1 см (площадь образца ~1 см²). До помещения в реактор перед первым взвешиванием поверхность образцов очищалась от масленых, пылевых и жировых загрязнений в толуоле и ацетоне.

Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора с помощью 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. однако наибольшее внимание было уделено участку 200-500 нм, причиной такого выбора послужило наилучшее проявление излучающих компонентов плазмы в данном диапазоне. К торцевой части реактора, содержащей кварцевое стекло (пропускная способность до 200 нм), подволился световол. Он был закреплен на платформе, которая снабжена двумя микровинтами, позволяющими осуществлять вертикальную и горизонтальную наводку световода на ось разряда. Регистрация излучения осуществлялась обратно освещенным детектором с CCD матрицей (2048 элементов) с высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (UV) лиапазоне ллин волн. Далее свет с детектора через оптоволоконный SMA коннектор поступал на спектрометр, а после на ПК. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [6, 7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования спектров излучения (рис. 1) ВЧ плазмы дифтордихлорметана при травлении меди показало, что плазма CF₂Cl₂ является сложной многокомпонентной системой, стационарный состав которой определяется не только процессами диссоциации исходных молекул, но и реакциями атомно- и радикально-молекулярного взаимодействия продуктов диссоциации. Как видно из спектров при травлении меди в ВЧ разряде дифтордихлорметана в исследованных диапазонах условий происходит полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Об этом свидетельствует не только излучение C, но и CCl. Так как доминирующим механизмом диссоциации молекулы CF₂Cl₂ при электронном ударе являются процессы с отрывом атомов хлора, то образование радикалов CCI может быть обусловлено только реакциями вида $C + Cl \rightarrow CCl$, протекающими как в объеме плазмы, так и на поверхности разрядной камеры. Вышесказанное хорошо согласуется с литературными данными по плазмохимическому травле-



Рис. 1. Спектр излучения плазмы дифтордихлорметана при травлении меди от вкладываемой мощности (p = 1.4 мТор, $\tau_{\text{трав}} = 180$ с, $W_{\text{B}\text{H}} = 950$ Вт, $U_{\text{CM}} = 107$ В) к статье.

нию в CF₂Cl₂ [4, 5, 8, 9]. Наиболее интенсивными и стабильно проявляющимися во всем исследованном диапазоне параметров ВЧ разряда являются линии Cu (325.2, 327.7, 333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм), C (247.9, 296.14 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Продукты травления CuCl (433.32, 435.39 нм) нами были так же определены, однако их не удалось проанализировать вследствие слабой интенсивности. Полный список обнаруженных компонентов представлен в табл. 1.

Для дальнейшего анализа влияния времени и внешних параметров разряда на концентрации нейтральных частиц плазмы и кинетику процессов их образования и гибели для каждого сорта частиц необходимо выбрать аналитические линии, отвечающие следующим основным требованиям:

 высокая интенсивность и отсутствие перекрывания с соседними максимумами во всем исследованном диапазоне параметров разряда.

2) преимущественное возбуждение соответствующего излучающего состояния электронным ударом из основного состояния атома или молекулы и преимущественная спонтанная излучательная дезактивация возбужденного состояния. Первое условие обычно обеспечивается высокими пороговыми энергиями возбуждения, а второе малым временем жизни возбужденного состояния, исключающем передачу энергии от него другим частицам в ходе соударений.

Основываясь на результатах наших экспериментов [10, 11] можно сделать заключение, что обоим требованиям удовлетворяют атомарные линии Си (333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Фактически это означает, что для всех этих излучательных состояний заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения $R_{ex} = k_{ex}n_eN$, где k_{ex} — константа скорости возбуждения, n_e — концентрация электронов, N — концентрация частиц в основном состоянии. Следовательно, изменение интенсивности излучения несет информацию об изменении концентрации невозбужденных частиц, представляющих основной интерес при анализе и оптимизации плазмохимических процессов с использованием газовых смесей на основе CF₂Cl₂.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по зависимостям интенсивностей излучения линий Cu (333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм) и полосы CCl (277.78 нм) от времени травления меди. Можно заметить, что представленные интенсивности излучения практически не изменяются во всем исследованном диапазоне, что хорошо согласуется с характером зависимости скорости травления от времени процесса [10–12].

Из рис. За следует, что при напряжениях смещения -61 и -107 В интенсивности излучения линий меди возрастают с увеличением вкладываемой мощности. Это связано с тем, что с увеличением мощности, вкладываемой в разряд, растет концентрация электронов и, следовательно, скорость процессов диссоциации молекул дифтордихлорметана под действием электронного удара.

МУРИН и др.

Таблица 1. Атомарные и молекулярные компоненты, обнаруженные в ВЧ плазме дифтордихлорметана

Элемент	λ (нм)	$E_{\rm th}$ (9B)	Элемент	λ (нм)	$E_{\rm th}$ (9B)
CuCl	433.32	_	-	280.56	9.66
	435.39	_		282.47	5.77
	247.90	7.68		282.94	9.35
	258.16	_		284.06	10.08
	290.47	13.11		286.35	9.82
	296.14	4.18		287.54	9.46
	296.69	4.18		288.41	9.8
С	462.15	2.68		289.83	9.35
	473.39	10.56		290.15	9.76
	474.06	10.56		290.47	9.66
	476.39	10.08		291.10	9.65
	476.93	10.08		291.65	9.33
	477.92	10.08		292.04	9.66
	204.66	7.44	Cu	292.36	9.66
	205.9	7.66		292.68	9.31
	206.89	9.8		293.23	9.3
	207.88	7.34		294.25	9.36
	208.3	7.58		301.09	5.5
	209.62	7.55		301.8	9.72
	212.26	9.65		302.11	9.17
	217.89	5.68		306.81	5.68
	219.5	7.03		309.93	8.83
	224.10	5.52		311.41	8.81
	226.40	7.11		313.79	9.52
	229.51	6.79		313.9	9.36
	230.24	7.02		324.21	8.92
	234.82	9.06		324.9	3.81
Cu	239.70	6.82		327.45	3.78
	241.41	8.91		327.99	5.42
	241.65	8.94		333.83	5.1
	244.09	5.07		334.9	8.94
	249.76	4.97		335.28	8.93
	254.69	9.7		336.53	8.78
	255.26	9.95		339.79	8.82
	257.46	9.88		344.06	5.24
	260.41	9.73		346.26	7.39
	260.73	9.82		346.72	9.35
	261.78	6.12		347.02	9.07
	267.16	9.79		353.08	5.15
	268.84	9.71		359.41	4.83
	271.88	10.08		360.31	8.83
	274.67	9.66		360.91	5.07

406

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 51 № 6 2022

Таблица 1. Окончание

Элемент	λ (IIM)	$E_{\rm c}$ (2B)	Элемент	λ (IIM)	$E_{\rm c}$ (aB)
JUMEHT	λ (HM)	$L_{\rm th}$ (5D)	Элемент	λ (HM)	$L_{\rm th}(\rm 3D)$
	361.89	8.9	-	225.09	20.36
	363.16	8.9		243.28	21.05
	364.14	8.8	Cl	250.49	20.91
	365.18	8.8		254.29	21.21
	367.05	9.05		265.87	19
	367.65	8.93		299.52	19.85
	368.25	9.09		331.6	18.59
	370.56	8.91		332.83	20.06
	371.3	9.06		383.44	21.48
	372.04	4.97		414.73	11.98
	374.57	8.81		426.46	11.83
	375.94	8.8		432.33	11.85
	376.5	8.81		436.33	11.83
	377.09	9.06		437.90	11.82
	378	8.78		438.97	11.74
	378.35	8.42		439.04	11.85
	379.83	8.83		440.3	11.74
	380.05	8.83		443.84	11.71
	380.34	8.93		447.53	11.76
	381.52	8.82		452.62	11.94
G	382.11	8.81		460.1	11.98
Cu	397.92	8.8		462.39	11.96
	402.34	6.86		465.4	11.87
	406.32	6.87		466.12	11.94
	407.47	8.81		725.67	10.63
	408.04	8.81		741.41	10.59
	409.77	8.8		754.71	10.63
	412.07	8.78		771.76	10.59
	417.5	7.8		792.46	10.59
	424.88	7.99		808.67	11.96
	425.16	8.01		819.44	10.50
	427.49	7.74		821.2	10.43
	450.89	7.99		833.33	10.47
	453.08	6.55		837.59	10.40
	453.91	7.88		842.82	10.50
	458 55	7.88		857.52	10.47
	465.06	7 73		912.12	10.28
	467.42	7.8		919.12	10.34
	467.76	8.42		928.89	10.54
	469 71	7.88		939.39	10.31
	409.71	8 32		948.7	10.31
	470.11	7 73		040 7	10.34
	256 /	8 2	- F	272.1	10.34
	230.4			685.56	14.50
	2/1.4	_		690.25	14 53
Cl ₂	201.9			703 74	14.75
	200.41			277	14./3
	273.1	—	CCl	277	
	300.42	—		2/8	I —



Рис. 2. Зависимости интенсивности излучения (*a*) линий Cu 333.83 нм (*1*, *3*, *5*) и Cu 353.08 нм (*2*, *4*, *6*) и (*б*) линии Cl 452.67 нм (*2*, *4*, *6*) и полосы CCl 277.78 нм (*1*, *3*, *5*) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от времени травления (p = 1.4 мТор, $W_{Bq} = 950$ Вт).

Это приводит к росту концентрации активных частиц, в нашем случае преимущественно Cl (рис. 36), что в свою очередь способствует повышению скорости травления и соответственно росту концентрации частиц меди в плазме. При напряжении смещения 0 В интенсивности излучения линий меди практически не изменяются, что хорошо согласуется с данными работ [10, 11] и связано с недостатком энергии ионов (плавающий потенциал) для достижения эффективной скорости ионностимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции пассивирующей пленки. Во всем исследованном диапазоне значений смещения интенсивности излучения линии Cl и полосы CCl практически линейно возрастают с увеличением вкладываемой мощности (рис. 36).

Из рис. 4*а* видно, что при напряжениях смещения -61 и -107 В интенсивности излучения ли-



Рис. 3. Зависимости интенсивностей излучения (*a*) линий Cu 333.83 нм (*1*, *3*, *5*) и Cu 353.08 нм (*2*, *4*, *6*) и (*b*) линии Cl 452.67 нм (*2*, *4*, *6*) и полосы CCl 277.78 нм (*1*, *3*, *5*) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от мощности разряда (p = 1.4 MTop, $\tau_{\text{грав}} = 180 \text{ c}$).

ний Cu 333.83 нм сначала возрастают с увеличением давление газа до 2.8 мТор. Такое поведение зависимостей в исследуемом диапазоне можно объяснить увеличением концентрации активных частиц в плазме и, следовательно, увеличением скорости травления. Однако при дальнейшем увеличении давления газа и концентрации активных частиц (Cl) повышается вероятность рекомбинации последних, в частности через образование молекул CCl (и предположительно CuCl), интенсивность излучения которых возрастает во всем диапазоне давлений. При этом зависимости интенсивности излучения как линий Cl, так и линий Cu 333.83 нм стремятся к насыщению, что хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления в наших работах [10, 11]. В отличие от линий Cu 333.83 нм, интенсивности излучения Cu 353.08 нм при данных напряжениях смещения

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 51 № 6 2022



Рис. 4. Зависимости интенсивности излучения (*a*) линий Си 333.83 нм (*1*, *3*, *5*) и Си 353.08 нм (*2*, *4*, *6*) и (*б*) линии Cl 452.67 нм (*2*, *4*, *6*) и полосы CCl 277.78 нм (*1*, *3*, *5*) в плазме дифтордихлорметана при травлении меди от давления газа ($W_{\rm rf}$ = 950 Вт, $\tau_{\rm трав}$ = 180 с). Д.Б. Мурин, С.А. Пивоваренок, А.В. Дунаев, И.А. Чесноков, И.А. Гогулев.

возрастают незначительно. При отсутствии смещения на подложкодержателе с ростом давления газа интенсивности излучения линий меди быстро снижаются, что подтверждает ранее высказанное предположение о доминировании процессов ионно-стимулированной десорбции продуктов травления и/или разрушения пассивирующей пленки при данном режиме травления. Поведение зависимостей интенсивности линии Cl и полосы CCl при этом аналогично ситуациям при напряжениях смещения -61 и -107 В (рис. 46).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии получены и проанализированы

спектры излучения плазмы высокочастотного разряда дифтордихлорметана при травлении меди. Установлено, что при травлении меди в ВЧ разряде дифтордихлорметана в исследованных диапазонах условий происходит полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Показано, что излучение плазмы ВЧ разряда представлено атомарными и молекулярными компонентами, предположено, что зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний при прямых электронных ударах. При этом их поведение хорошо согласуется с характером зависимостей скорости травления при тех же условиях.

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

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Галперин В.А., Данилкин Е.В., Мочалов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях / Под ред. Тимошенкова С.П. М.: БИНОМ, 2018. 283 с.
- 2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Под ред. Данилин Б.С. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.

- 3. *Glauco F. Bauerfeldt, Graciela Arbilla //* J. Braz. Chem. Soc. 2000. V. 11. № 2. P. 121.
- 4. *Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б.* Кинетика взаимодействия высокочастотного разряда CCl₂F₂ с арсенидом галлия // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374–378.
- 5. *Пивоваренок С.А., Бакшина П.И*. Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы дифтордихлорметана с кислородом и гелием // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3. С. 231–236.
- 6. *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит, 1949. 540 с.
- 7. Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
- Yotsombat B., Davydov S., Poolcharuansin P., Vilaithong T. Optical emission spectra of a copper plasma produced by a metal vapour vacuum arc plasma source // Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1928.
- 9. *Пивоваренок С.А.* Влияние добавок Ar и He на кинетику травления GaAs в плазме CF₂Cl₂ // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231–235.
- 10. *Мурин Д.Б., Дунаев А.В.* Структурирование меди в плазменной среде ВЧ-разряда // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 4. С. 16–20.
- Мурин Д.Б., Дунаев А.В. Кинетика травления меди в ВЧ-разряде фреона R-12 // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 4. С. 284–289.
- 12. *Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б.* Кинетика травления кремния в плазме трифторметана // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 223–226.