

УДК 537.525

О НЕОБХОДИМОСТИ УЧЕТА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА

© 2021 г. Д. В. Ситанов¹ *, С. А. Пивоваренок¹, Д. Б. Мурин¹

¹ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

*E-mail: sitanov@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 22.09.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Изучена кинетика рекомбинации атомов хлора на стенке плазмохимического реактора и образцах фольгированной меди в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре. Получены абсолютные значения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, и химического взаимодействия атомов хлора с медью, а также вероятности этих процессов в интервале температур 300–600 К. Показано, что без учета процесса гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах вероятность химического взаимодействия атомов хлора с медью, экспериментально получаемая с использованием релаксационной импульсной методики, оказывается завышенной в среднем на 15%.

DOI: 10.31857/S0040364421050185

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития производства неразрывно связан с разработкой и внедрением в технологический процесс современных инновационных процессов, обеспечивающих прецизионное воздействие на обрабатываемые материалы и детали потоками электронов, различными видами излучения, химически активными частицами (ионами или атомами – радикалами). Такой подход важен для целей точного машиностроения, оптико-механической, электронной промышленности, так как может обеспечить селективную локальную обработку поверхности материалов. В промышленности подобные воздействия на обрабатываемые детали обеспечиваются при помощи газовых разрядов [1–3]. Можно обеспечить прецизионное травление материала, варьируя параметры и условия возбуждения разряда, такие как мощность, вкладываемая в разряд, концентрация химически активных компонент в составе плазмообразующего газа, температура процесса.

Анализ литературы показывает, что при травлении меди, ряда тугоплавких металлов и их сплавов, а также некоторых полупроводников удовлетворительные результаты как по скоростям травления, так и по селективности протравленных структур дает плазма хлора [4–6]. Известно также, что рассмотрение кинетики образования и гибели атомов хлора в разряде позволяет независимо оценить вероятность процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, и химического взаимодействия атомов хлора с обрабатываемым материалом. Такая

задача является актуальной в рамках технологического применения. Во многих областях машиностроения, в частности в электронной промышленности, используют процесс локального травления. В результате образуется продукт плазмохимического взаимодействия за счет реакции активных частиц плазмы (атомов, осколочных радикалов, химически активных ионов) с образцом. В этом случае всегда фиксируется убыль массы обрабатываемого материала, если летучесть продуктов взаимодействия высокая. В технологии такой процесс рассматривается как основной (целевой), который приводит к изменению свойств обрабатываемого материала.

Обработка материалов в газовой среде (газовое травление) отличается от обработки в плазме (плазменная обработка) тем, что в последнем случае образуются химически активные частицы. Применительно к плазме хлора – это атомы и ионы. Как правило, в плазме тлеющего разряда концентрация атомов превышает концентрацию ионов. Именно эти частицы, обладая повышенной реакционной способностью, инициируют травление образца. В то же время, снижение концентрации атомов возможно без травления материала за счет образования на поверхности, ограничивающей плазму, стабильной молекулы. Это может быть стенка реактора и/или обрабатываемый в плазме материал. С технологической точки зрения бывает полезно отдельно рассматривать процессы химического взаимодействия атомов в газовом разряде с обрабатываемыми материалами, которые приводят к образованию продукта взаимодействия, и процессы гибели атомов, приводя-

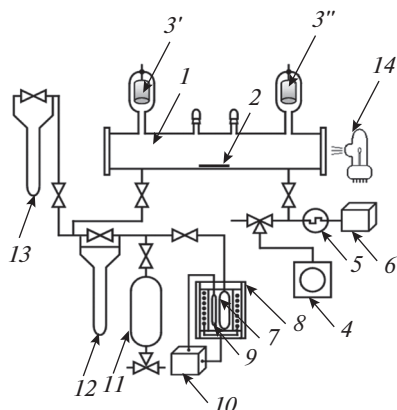


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – плазмохимический реактор (стеклянная трубка из молибденового стекла марки С-49, диаметром 3,2 см); 2 – исследуемый образец (медь); 3' – электрод (катод); 3'' – электрод (анод); 4 – вращательно-масляный насос ВН-461; 5 – вакуумметр ВТ-2; 6 – термопарный датчик ПМТ-2; 7 – ампула с солью CuCl_2 ; 8 – печь; 9 – термопара хромель-алюмель; 10 – милливольтметр Ш4501; 11 – емкость для хранения хлора; 12 – капиллярный масляный реометр; 13 – U-образный масляный манометр; 14 – лампа ДДС-30.

щие только к уменьшению их концентрации в разряде. В связи с этим в данной статье речь идет о двух этих процессах отдельно. Каждый описывается своей константой скорости, и оба процесса имеют различные вероятности протекания. В особенности это важно при моделировании процессов травления, где концентрации атомов выступают как задающий параметр.

Посредством изучения кинетических зависимостей удобно проводить отслеживание динамики изменения (накопления или расходования) в реакторе химически активных частиц. Обработка зависимостей позволяет выяснить механизмы образования и гибели частиц в плазме и характеризовать эти процессы количественно с помощью констант скоростей этих процессов. Получить кинетические зависимости гибели атомов хлора непосредственно в зоне плазмы можно с использованием релаксационной импульсной методики, которая хорошо зарекомендовала себя при использовании различных плазмообразующих сред, в том числе и в хлоре [7, 8]. Одновременно авторы обосновали необходимость использования накопления полезного сигнала с его последующим осреднением для уменьшения шумов и увеличения точности получаемых результатов. В настоящей статье при получении экспериментальных кинетических зависимостей использовался тот же способ.

В работе рассмотрена кинетика рекомбинации атомов в плазме хлора. Отдельно оценен вклад гетерогенной рекомбинации атомов хлора (его гибель с образованием Cl_2) на поверхности плазмохимического реактора и на образцах меди при

различных температурах. Также определена вероятность химического взаимодействия атомов хлора с медью (результатом данного процесса является образование хлоридов на поверхности медных образцов) в интервале температур от 300 до 600 К.

Результаты работы могут найти применение при разработке технологических процессов прецизионного плазмохимического травления меди в технологии микроэлектроники, а также при изучении гетерогенных стадий ее обработки в условиях газового разряда пониженного давления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Эксперименты проводились при общем давлении хлора в системе $p = 100$ Па. Ток разряда и расход плазмообразующего газа поддерживались на уровне $i = 11$ мА и $q = 1.3$ см³/с соответственно.

Фиксирование этих параметров на определенном уровне было необходимо для минимизации изменения потока ионов на стенку реактора. Для откачки системы использовался вращательно-масляный насос ВН-461М 4 с давлением остаточных газов на выходе не более 1 Па и скоростью откачки 1 л/с. Хлор получался непосредственно в вакуумной части установки путем термического разложения соли CuCl_2 , предварительно прокаленной в сушильном шкафу (в качестве исходного продукта использовался кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Чистота хлора контролировалась спектрально по фоновому проявлению излучения полосы второй положительной системы азота с длиной волны 337.1 нм (переход $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ с $v' = 0$ на $v'' = 0$ колебательный уровень) и полосы СО с максимумом 519.8 нм (переход $B^1\Sigma - A^1\Pi$ с $v' = 0$ на $v'' = 2$). В первом случае контролировалось отсутствие натекаания воздуха, а во втором – отсутствие примесей органики, источником которой могли быть жирные растворители, применяемые для удаления с внутренней поверхности реактора полимерных пленок, образующихся в плазме за счет диффузии масла из систем откачки. Непосредственно перед экспериментом хлор набирался в баллон 11. Образцы меди в виде тонкой фольги укладывались на внутреннюю стенку реактора. Общая загрузка реактора медью не превышала 20%. Данное обстоятельство было необходимо для устранения влияния продуктов взаимодействия меди с хлором на электрофизические параметры плазмы. Температура образца T измерялась при помощи калиброванной термопары прибора FLUKE-289, расположенной в тонком стеклянном капилляре в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре на внутренней стенке реактора в непосредственной близости с образцами меди.

Особое внимание уделялось процедуре подготовки образцов. Непосредственно перед экспериментом образцы меди подвергались механической очистке с использованием пасты ГОИ (шлифовальные и полировальные пасты на основе оксида хрома(III)), обезжириванию в ацетоне, финишной отмывке в дистиллированной воде с последующей сушкой в конвекционной печи при температуре не более 30°C (15 мин), а затем окончательной сушке под вакуумом в самой установке в течение 30 мин.

Важно отметить, что в процессе экспериментов, особенно при низких температурах, когда летучесть продуктов взаимодействия меди с хлором оказывалась достаточно низкой, поверхность меди могла загрязняться хлоридами. Этот факт необходимо было учитывать при планировании экспериментов. Поэтому время каждого эксперимента с медью составляло порядка 10 с. За это время при всех температурах загрязнение образца хлоридами было минимально. Тем не менее каждая очередная партия экспериментов начиналась с очистки внутренней стенки реактора и медных образцов. Стекланный реактор очищался протиранием плавиковой кислотой, затем дистиллированной водой и в конце ацетоном для осушки. Критерием чистоты внутренней стенки реактора являлось стабильное воспроизведение константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации k_r^g атомов хлора на молибденовом стекле на уровне $k_r^g = 10.6 \text{ с}^{-1}$ (вероятность процесса $\gamma_r^g = 7.7 \times 10^{-4}$) [9] при комнатной температуре.

Связь частоты процесса диффузионной гибели атомов хлора ν с вероятностью этого процесса γ дает следующее выражение [10]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\lambda_0^2}{D} + \frac{2R}{\gamma V}. \quad (1)$$

В работе [9] было показано, что рекомбинация атомов хлора происходит по первому кинетическому порядку в соответствии с механизмом Или–Ридила. Данный механизм предполагает, что на поверхности материалов всегда присутствуют некомпенсированные химические связи, являющиеся центрами адсорбции частиц, на которых стационарно располагаются атомы хлора, рассматриваемые как центры рекомбинации. На таких центрах адсорбированный атом может находиться достаточно продолжительное время, по сравнению с характерным временем процесса рекомбинации атомов ($\sim 0.1 \text{ с}$). Атом из объема может рекомбинировать с таким атомом на поверхности с образованием молекулы, которая уходит в объем. Наряду с химически адсорбированными атомами на поверхности существуют и менее связанные с поверхностью атомы хлора, связь которых с поверхностью описывается механизмами физической адсорбции. С ростом температуры увеличивается миграция физически адсорбированных атомов по поверхности, что приводит к более эффективно-

му заполнению центров рекомбинации и прогнозируемому увеличению вероятности рекомбинации с повышением температуры.

Учитывая, что $k_r^{g(\text{ch})} = \frac{1}{\tau} = \nu$, выражение (1) можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{k_r^{g(\text{ch})}} = \frac{\lambda_0^2}{D} + \frac{2R}{\gamma_{g(\text{ch})}V}, \quad (2)$$

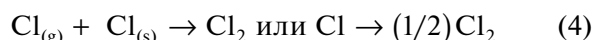
и основное расчетное выражение (без учета диффузионного члена) имеет вид

$$\gamma_{g(\text{ch})} = \frac{2R}{V} k_r^{g(\text{ch})}, \quad (3)$$

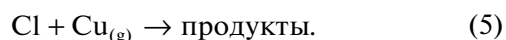
где $V = \sqrt{\frac{8k_B T_g}{\pi m}}$ – средняя тепловая скорость атомов, $\lambda_0 = \frac{R}{2.405}$ – эффективная диффузионная длина пробега атомов, D – коэффициент диффузии атомов хлора в Cl_2 , R – радиус реактора, m – масса рекомбинирующей частицы (атома хлора), k_B – постоянная Больцмана, T_g – температура газа вблизи поверхности образца (по сути, и есть температура стенки).

Выражение (3) дает связь константы скорости процесса гетерогенной (g) рекомбинации или химического (ch) взаимодействия (химической рекомбинации) атомов хлора $k_r^{g(\text{ch})}$ с вероятностью этих процессов $\gamma_{g(\text{ch})}$.

Ранее было сказано, что для плазмы хлора можно независимо изучать вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора



и химического взаимодействия атомов хлора с образцами меди



С целью получения временных зависимостей изменения концентраций атомов и молекул хлора непосредственно в зоне реактора использовалась релаксационная импульсная методика, суть которой заключалась в импульсном питании разряда. Причем схема питания разряда позволяла плавно регулировать как время горения самого разряда, так и время паузы между импульсами тока в пределах определенного периода времени. Таким образом, определяя остаточную концентрацию атомов хлора в момент зажигания разряда после короткой паузы, можно посредством объединения отдельных экспериментов получить кинетическую зависимость гибели атомов хлора. В подобном эксперименте важно подобрать соответствующие времена пауз между импульсами тока для каждого эксперимента так, чтобы на момент времени очередного импульса тока остаточная концентрация атомов хлора (не успевших погибнуть за время паузы) была разной и соответствовала различным интервалам времени. Критерием успешно-

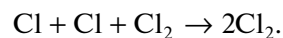
го получения кинетической зависимости рекомбинации атомов хлора, восстанавливаемой по серии независимых экспериментов, является поддержание температуры в пределах всей серии экспериментов одинаковой с точностью до нескольких градусов. Такая разновидность методики хорошо подходит для измерения концентрации атомов хлора в различные интервалы времени.

Кинетическая зависимость рекомбинации атомов хлора может быть получена непосредственно как результат обработки данных по изменению концентрации атомов хлора после очередного длинного импульса тока (обеспечивающего выход концентрации атомов хлора на стационарное значение). Однако при таком подходе возникает трудность в количественном определении концентрации атомов. Гораздо легче использовать излучение разряда на переднем фронте очередного импульса тока. В рассматриваемом случае диагностирование процесса происходило по излучению атомарного хлора (длина волны излучения — 452.6 нм, переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). Учитывая, что характерные времена рекомбинационных процессов на несколько порядков величины больше времени гибели излучающих состояний атомов хлора [11], реализация релаксационной импульсной методики с использованием эмиссионной спектроскопии оказывается вполне оправданной. Анализ возможности использования вышеназванного излучающего состояния хлора в количественных измерениях приведен в [12]. Кроме того, указанный переход лежит в том же оптическом диапазоне, что и область поглощения молекулами хлора внешнего излучения. Это позволило использовать в системе спектрального контроля единый датчик ФЭУ-39А.

Кинетическая зависимость убыли (возрастания) концентрации молекул хлора может быть получена непосредственно при обработке периодических сигналов (в случае импульсного питания разряда) по поглощению молекулами хлора внешнего излучения с использованием методики абсорбционной спектроскопии (АС). В качестве источника внешнего излучения использовалась лампа ДДС-30, дающая непрерывный и линейный спектр излучения в области длин волн 186–360 нм. Молекулярный хлор поглощает излучение в области длин волн 280–380 нм [13], а максимум поглощения приходится на диапазон 315–330 нм. Именно в этом диапазоне выбиралась длина волны, на которой измерялось поглощение. Критерием выбора длины волны поглощения являлось минимальное собственное излучение разряда, поправку на которое приходилось делать при реализации АС. Такой подход был успешно реализован в [14] и показал свою высокую эффективность в качестве диагностического инструмента.

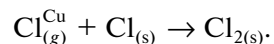
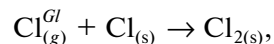
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения констант получались из соответствующих кинетических зависимостей в результате их обработки в предположении первого кинетического порядка. Причем релаксационная импульсная методика совместно с эмиссионной спектроскопией учитывала все процессы гибели атомов в разряде (химическое взаимодействие, гетерогенная и объемная рекомбинация), а релаксационная импульсная методика в сочетании с абсорбционной спектроскопией характеризовала только гетерогенную рекомбинацию. Данный факт требует небольшого пояснения. При горении разряда стационарная концентрация атомов хлора определяется совокупностью процессов образования и гибели атомов. При этом большая часть процессов образования атомов хлора инициируется электронным ударом. При выключении разряда (в паузе между импульсами тока) можно считать, что концентрация электронов практически мгновенно (за время 10^{-4} – 10^{-5} с) становится пренебрежимо малой, и изменение концентрации атомов хлора будет определяться процессами (4), (5) и рекомбинацией, протекающей в объеме реактора:



Данный процесс при давлении 100 Па маловероятен, так как при таком давлении вероятность одно-временного столкновения трех частиц очень мала. Константа скорости данного процесса мала, составляет величину порядка 10^{-31} – 10^{-33} см⁶ с⁻¹ и уменьшается с увеличением температуры [15].

Таким образом, в паузе между импульсами тока снижение концентрации атомов хлора будет определяться процессами (4), (5). Однако характер процесса (4) также может оказаться неоднозначным ввиду того, что загрузка реактора медью, по указанным выше причинам, практически никогда не бывает 100%-ной. Следовательно, Cl может адсорбироваться как на материале реактора (на молибденовом стекле марки С-49), так и на образцах меди. Вероятность данных процессов может оказаться различной, и гетерогенная стадия рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, должна описываться двумя процессами:



В рамках данной работы учтены вклады этих двух процессов путем составления балансного уравнения, записанного для зоны положительного столба тлеющего разряда в хлоре:

$$k_r^g S_\Sigma = k_r^g(\text{Cu}) S(\text{Cu}) + k_r^g(\text{стекло}) S(\text{стекло}), \quad (6)$$

где k_r^g — экспериментально фиксируемая константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы; S_Σ — площадь внутренней по-

верхности реактора в пределах положительного столба тлеющего разряда (301.44 см²); $k_r^g(\text{Cu})$ и $k_r^g(\text{стекло})$ – константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на меди и стекле соответственно; $S(\text{Cu})$ и $S(\text{стекло})$ – суммарная площадь образцов меди, помещаемых в зону положительного столба разряда, и площадь внутренней поверхности реактора, не занятой медными образцами: $S(\text{стекло}) = S_\Sigma - S(\text{Cu})$.

Из выражения (6) получается расчетное выражение для определения константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на меди:

$$k_r^g(\text{Cu}) = \frac{k_r^g S_\Sigma - k_r^g(\text{стекло}) S(\text{стекло})}{S(\text{Cu})}. \quad (7)$$

Стоит отметить, что пропорциональный вклад в баланс процессов для различных механизмов гибели атомов хлора характерен для изучения гетерогенных процессов и может быть применен как для изучения кинетики гетерогенной рекомбинации, так и химического взаимодействия атомов хлора с медью. Объясняется это тем, что во всех этих случаях кинетика процесса описывается в рамках первого кинетического порядка. Экспериментальные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора линеаризуются в координатах

$$\ln(I_0/I) = f(t), \quad (8)$$

где I_0 и I – относительные интенсивности излучения Cl (452.6 нм), t – время. Нормированная интенсивность прошедшего $I_{\text{тр}}$ через реактор излучения лампы ДДС-30 описывается зависимостью

$$I_{\text{тр}} = 1 - e^{-k_r t}. \quad (9)$$

Здесь k_r – константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов в плазме хлора. Константа скорости процесса, описываемого выражением (8), выражается как тангенс угла наклона соответствующей экспериментальной зависимости. Константы скорости процессов, получаемые после обработки экспериментальных данных по выражениям (8) и (9), часто носят эффективный характер и включают в себя в виде пропорциональных членов описание различных механизмов гибели атомов хлора.

С технологической точки зрения наиболее интересна константа скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с медью, особенно при повышенной температуре, где вероятность этого процесса достаточно велика и, кроме того, травление меди является важным технологическим процессом при формировании структуры современных микросхем.

На рис. 2 приведена типичная зависимость интенсивности излучения разряда на длине волны 452.6 нм. Компиляция таких зависимостей при различных длительностях пауз позволяла полу-

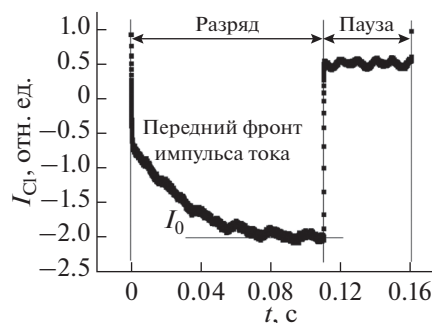


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения разряда на длине волны 452.6 нм (I_{Cl} , переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$) в пределах одного периода импульса тока, равного 160 мс, длительность паузы – 50 мс; эксперимент выполнен при комнатной температуре.

чать спектральную кинетическую зависимость по выражению (8).

Зависимости, аналогичные рис. 2, были получены для различных партий экспериментов как с образцами меди, так и при их отсутствии в реакторе при различных температурах. Необходимым условием при этом являлся гарантированный выход концентрации атомов хлора (интенсивности излучения I_{Cl}) на неизменное (стационарное) значение I_0 в фазе горения разряда.

На рис. 3 приведена спектральная кинетическая зависимость для гетерогенной рекомбинации атомов хлора в полулогарифмическом масштабе на стеклянной стенке реактора при комнатной температуре (9), полученная при обобщении экспериментальных данных, аналогичных рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 3, получена константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле $k_r^g(\text{стекло}) = 10.6 \text{ с}^{-1}$ в данном случае при комнатной температуре. Значения, показанные на оси абсцисс рис. 3, можно интерпретировать так же, как длительность пауз в отдельных экспериментах, аналогичных рис. 2.

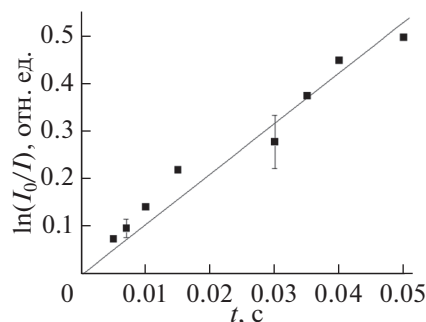


Рис. 3. Зависимость $\ln(I_0/I)$ от времени, полученная при комнатной температуре (без принудительного нагрева реактора).

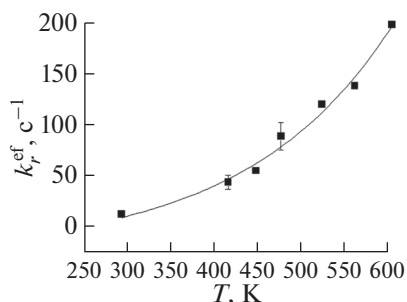


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости процесса рекомбинации атомов хлора на внутренней поверхности реактора от температуры в присутствии образцов меди.

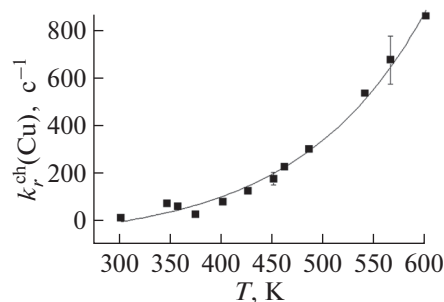


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия хлора с медью без учета гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах.

На рис. 4 приведена зависимость эффективной константы скорости процесса рекомбинации атомов хлора k_r^{ef} на внутренней стенке реактора от температуры в присутствии медных образцов.

Константы (рис. 4) носят эффективный характер вследствие того, что вклады процессов рекомбинации атомов хлора на стекле и меди различны. С использованием выражения (7) и экспериментальных данных по константам скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов на стекле k_r^g (стекло) (рис. 5) были вычислены константы скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медью $k_r^{ch}(\text{Cu})$ (рис. 6) и с использованием выражения (3) оценены вероятности этого процесса в интервале температур 300–600 К.

Как показывают расчеты по выражению (3), вероятность химического взаимодействия атомов хлора с медью γ_{ch} изменяется в указанном диапазоне температур от 1.0×10^{-3} до 3.9×10^{-2} . Данные цифры вполне разумны, однако для целей детального математического моделирования может потребоваться уточнение данных рис. 6 в плане учета вклада гетерогенной рекомбинации атомов хлора на медных образцах, как это было сделано ранее представленные экспериментальные дан-

ные, для зоны положительного столба разряда всегда наблюдается увеличение константы скорости (вероятности) процесса рекомбинации с ростом температуры. Это объясняется более эффективной очисткой центров рекомбинации в разряде. Следовательно, вполне возможно предположить, что гетерогенная рекомбинация (без образования продукта взаимодействия) может наблюдаться и даже конкурировать с процессом гетерогенной рекомбинации атомов на стекле, содержаться в виде дополнительного пропорционального члена в выражении (6) и завышать результаты химического взаимодействия атомов хлора с медью.

Оценить вероятность протекания гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах возможно при использовании импульсного питания разряда совместно с АС, получив зависимости (рис. 4), где константа будет представлена составляющей соответственно гетерогенной рекомбинации атомов на стекле и на медных образцах. После вычислений по баланскому уравнению, аналогичному (2), и с учетом значений констант гетерогенной рекомбинации атомов на стекле (рис. 5) были получены значения констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах (рис. 7).

Константы (рис. 7) с точки зрения технологии характеризуют процесс убыли концентрации ато-

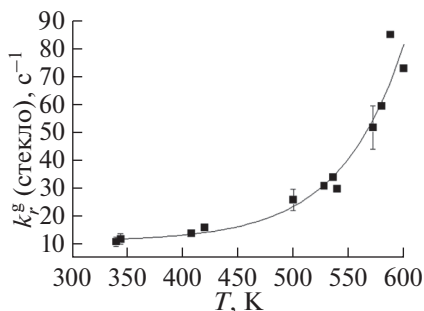


Рис. 5. Зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле от температуры.

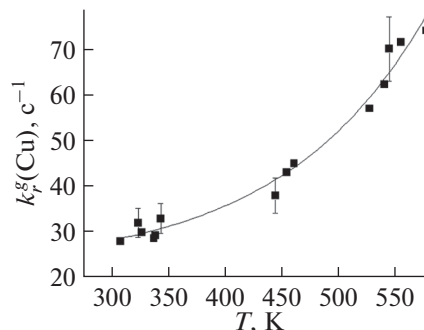


Рис. 7. Зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах от температуры.

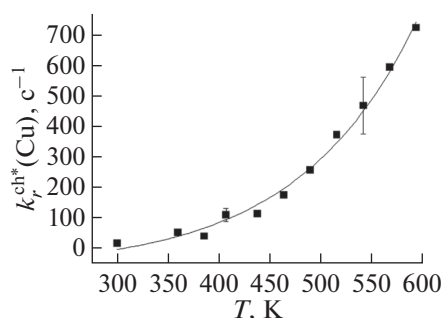


Рис. 8. Зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с медными образцами от температуры, полученная с учетом процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле и меди.

мов хлора в зоне плазмы, не связанный с травлением меди. В связи с этим данные рис. 6 оказываются завышенными, и при вычислении констант скоростей процессов (вероятностей) химического взаимодействия меди с атомами хлора k_r^{ch} (Cu) необходимо учитывать дополнительную гетерогенную рекомбинацию атомов хлора на меди k_r^g (Cu) одновременно с процессом гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле k_r^g (стекло).

Введение в выражение (7) дополнительного коэффициента, связанного с гетерогенной рекомбинацией атомов хлора на меди, позволяет получить окончательные значения констант скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медными образцами $k_r^{\text{ch}*}$ (Cu) в интервале температур 300–600 К (рис. 8). Вероятность процесса $\gamma_{\text{ch}*}$ в указанном температурном интервале оценивается диапазоном от 7×10^{-4} до 3.3×10^{-2} .

Корректный учет процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образцах, ограничивающих зону плазмы, позволит получать более точные значения констант скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медью. Разница в абсолютных значениях получаемых констант на самом деле оказывается не столь велика, однако для решения задач точного прогнозирования характера протекания прецизионных процессов травления микро- и нанослоев данные уточнения могут быть полезными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием релаксационной импульсной методики независимо определены абсолютные значения вероятностей процессов гетерогенной рекомбинации и химического взаимодействия атомов хлора с медью в плазме хлора непосредственно в зоне разряда. С использованием релаксационной импульсной методики в сочетании с эмиссионной и абсорбционной спектроскопией было показано, что необходимо учитывать гетерогенную рекомбинацию атомов хлора как на стекле,

так и на меди. В противном случае константы скорости процесса химического взаимодействия хлора с медью оказываются завышенными.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
2. Мирзаев М.Н., Мамедов Х.Ф., Гарибов Р.Г., Аскеров Э.Б. Изучение термофизических свойств облученного ионизирующим излучением карбида бора // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 390.
3. Плебанивич В.И., Челябинский А.Р., Васильев Ю.Б., Гладчук А.И., Осипов В.Е. Пошаговый метод ионного легирования кремния в создании интегральных микросхем // Микроэлектроника. 2008. Т. 37. № 3. С. 213.
4. Efremov A.M., Sitanov D.V., Svetsov V.I., Balashov D.I. A Comparative Study of Plasma Parameter and Gas Phase Compositions in Cl_2 and HCl Direct Current Glow Discharges // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3020.
5. Parker E.R., Thibeault B.J., Aimi M.F., Rao M.P., MacDonald N.C. Inductively Coupled Plasma Etching of Bulk Titanium for MEMS Applications // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 10. P. C675.
6. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде // Нанотехника. 2011. № 1 (25). С. 69.
7. Невзоров П.И., Словецкий Д.И., Шельхманов Е.Ф. Кинетика образования и гибели атомарного фтора при разложении гексафторида серы в тлеющем ВЧ-разряде // ХВЭ. 1987. Т. 21. № 5. С. 458.
8. Вольнец В.Н., Словецкий Д.И., Строчков А.Я., Трофимов В.Н. Исследование механизмов гибели радикалов в плазме тлеющего разряда в тетрафторметане // Журн. прикл. спект. 1991. Т. 54. № 6. С. 1004.
9. Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В. Определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов хлора в плазмохимическом реакторе релаксационным методом // ХВЭ. 2004. Т. 38. № 3. С. 234.
10. Macko P., Veis P., Cernogora G. Study of Oxygen Atom Recombination on a Pyrex Surface at Different Wall Temperatures by Means of Time-resolved Actinometry in a Double Pulse Discharge Technique // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. V. 13. № 2. P. 251.
11. Невзоров П.И., Словецкий Д.И., Шельхманов Е.Ф. Исследование возбуждения частиц и химических реакций в ВЧ-разряде в галогенсодержащих газах релаксационным методом // РЖХ. Плазмохимия. 1987. Ч. 1. С. 37.
12. Ситанов Д.В., Скородумов А.Е., Светцов В.И. Применение метода оптической эмиссионной спектроскопии для определения концентрации атомов хлора в плазме смеси хлора с кислородом // ХВЭ. 2000. Т. 34. № 5. С. 382.
13. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
14. Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А. Изучение гетерогенной рекомбинации атомов на образцах алюминия в плазме хлора // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 476.
15. Hutton E. Recombination of Halogen Atoms // Nature. 1964. V. 203. № 4977. P. 835.