

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА С КИСЛОРОДОМ И ГЕЛИЕМ

© 2021 г. С. А. Пивоваренок^а, *, П. И. Бакшина^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы дифтордихлорметана с кислородом и гелием в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Получены данные по температуре газа и приведенной напряженности электрического поля. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля линейно убывает с увеличением доли второго газа в смеси. Показано, что при доле кислорода 0.5 в смеси относительная интенсивность атомарного хлора проходит через максимум, при доле гелия 0.2 в смеси наблюдается менее ярко выраженный максимум.

Ключевые слова: плазма, электрофизические параметры, спектры, дифтордихлорметан, кислород, гелий

DOI: 10.31857/S0023119321030098

ВВЕДЕНИЕ

Основными тенденциями развития микро- и нанoeлектроники являются повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем, так как современная техника предъявляет высокие требования к интегральным микросхемам по таким параметрам как надежность, быстродействие, информационная емкость и т.д.

Для достижения необходимых требований в технологии стали применяться процессы “сухого” травления и очистки поверхности (металлов, полупроводников), с помощью которых можно добиться большей селективности и анизотропии процесса по сравнению со многими жидкостными травителями [1, 2]. Наибольший интерес в технологии плазменного травления представляют двух- или трехкомпонентные газовые смеси, сочетающие активный газ с функциональной добавкой инертного и/или молекулярного компонентов. В таких системах исходный состав смеси можно считать добавочным инструментом регулирования характеристик плазмы и концентраций активных частиц [3, 4].

В данной работе объектом исследования является дифтордихлорметан (CF_2Cl_2), который инертен в химическом отношении, поэтому не горит

на воздухе, невзрывоопасен при контакте с открытым пламенем, устойчив к действию кислот и щелочей. Данный газ вследствие того, что может легко диссоциировать на химически активные частицы (Cl и F), используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по разрешению, анизотропии и селективности для большинства известных маскирующих покрытий [5, 6]. Таким образом, дифтордихлорметан является перспективным плазмообразующим газом и может применяться в технологии микроэлектроники. Однако, широкое применение плазмообразующих сред на основе дифтордихлорметана в технологических целях невозможно без предварительного изучения электрофизических и спектральных параметров плазмы для создания оптимальных технологических режимов обработки.

Целью данной работы являлось исследование влияния состава смеси на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях CF_2Cl_2 с кислородом и гелием.

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.

Дифтордихлорметан набирали из металлического баллона с сжиженным газом, кислород и гелий набирались из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 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 плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

По спектрам излучения (наличие/отсутствие 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 ($q = 2$ см³/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) [7]. Напряженность электрического поля (E) измерялась зондовым методом [8].

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 [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании любой плазменной системы важно установить закономерности, с помощью которых можно прогнозировать влияние внешних параметров разряда (ток, давление и расход газа) на концентрации всех типов активных частиц и их потоки на поверхность, ограничивающую объем зоны разряда. В качестве активных следует рассматривать частицы, нехарактерные для исследуемого газа

при нормальных условиях (молекулы в различных возбужденных состояниях, радикалы, а также ионы и электроны). Стационарный массовый состав газовой фазы разряда формируется совокупностью объемных и гетерогенных процессов образования и гибели частиц (нейтральных и заряженных). Основным параметром физической кинетики неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы (ННГП) является величина E/N (приведенная напряженность электрического поля). Параметр E/N характеризует электрофизические свойства разряда, а также коэффициенты скоростей различных процессов с участием электронов, а изменение температуры газа связано с равновесными процессами между тяжелыми частицами. Рассмотрим электрофизические параметры плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей CF_2Cl_2/O_2 и CF_2Cl_2/He .

Эксперименты показали, что при увеличении давления газа ($i = \text{const}$) и тока разряда ($p = \text{const}$) в чистых CF_2Cl_2 , O_2 и He 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, $iE = 0.5\text{--}1.3$ Вт/см в плазме CF_2Cl_2 при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 15$ мА). Разбавление CF_2Cl_2 кислородом или гелием при $i, p = \text{const}$ сопровождается снижением параметра iE (0.9 – 0.4 Вт/см при 0–100% O_2 и 0.9 – 0.2 Вт/см при 0–100% He при $p = 100$ Па, $i = 15$ мА) и, как следствие, снижением температуры газа.

На рис. 1 представлены зависимости приведенной напряженности электрического поля в плазме чистых газов (CF_2Cl_2 , O_2 , He). Величина приведенной напряженности электрического поля незначительно зависит от тока разряда, но существенно уменьшается с ростом давления газа. До отметки 100 Па увеличение давления вызывает резкий спад приведенной напряженности, а при давлениях выше 100 Па спад уже менее значительный. Такое поведение экспериментальных зависимостей характерно для большинства газов. Также можно отметить, что по сравнению с плазмой чистого кислорода и гелия величина напряженности электрического поля в плазме CF_2Cl_2 намного выше.

Если к дифтордихлорметану добавлять другие газы, то в результате можно ожидать изменений как свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси, так и ее электрофизических параметров. На рис. 2 показана зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме смеси дифтордихлорметана с кислородом и гелием переменного состава. При разбавлении CF_2Cl_2 кислородом или гелием снижается величина E/N с увеличением доли второго компонента в смеси (например, в 3.5 раза при 0–100% O_2 и

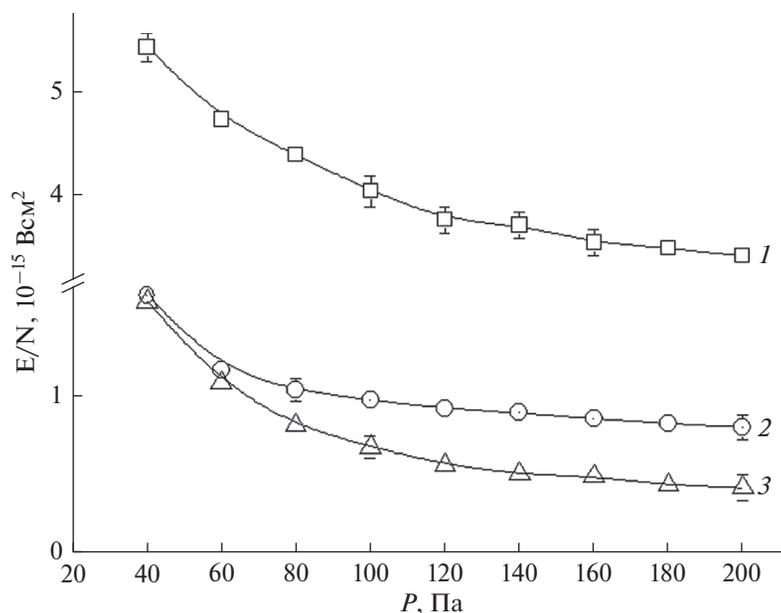


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в плазме: 1 – CF_2Cl_2 ; 2 – O_2 ; 3 – He ($i = 15$ мА).

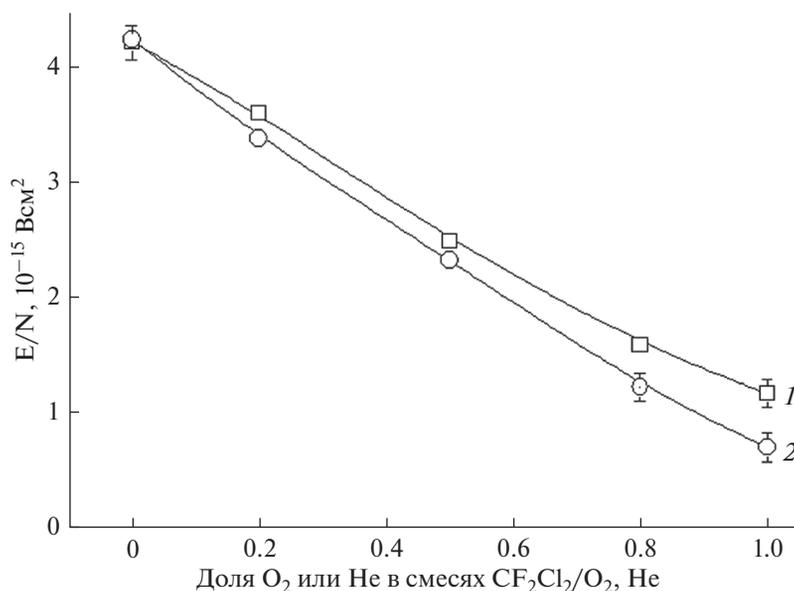


Рис. 2. Приведенная напряженность электрического поля в смесях переменного состава при $p = 100$ Па и $i = 15$ мА: 1 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$; 2 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$.

в 6.2 раза при 0–100% He при $p = 100$ Па, $i = 15$ мА) при этом характер зависимостей в обоих случаях близок к линейному. Можно предположить, что в кислороде и гелии эффективность гибели электронов ниже, чем в дифтордихлорметане, поэтому при увеличении доли второго газа в смеси для поддержания стационарной плазмы при одинаковом токе разряда требуются меньшие значения E/N по сравнению с плазмой дифтордихлорметана.

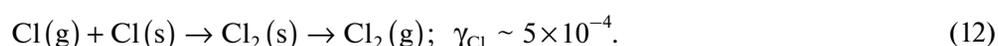
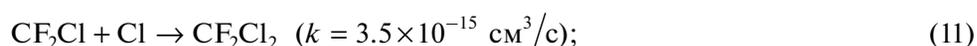
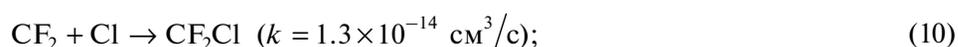
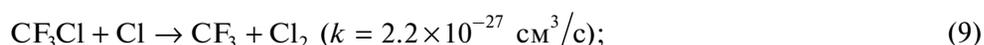
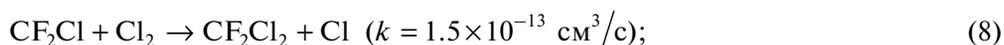
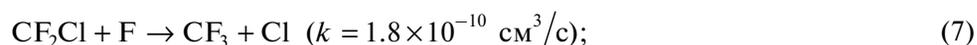
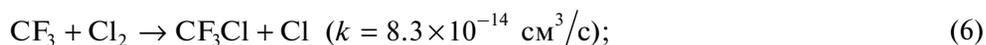
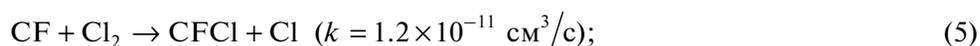
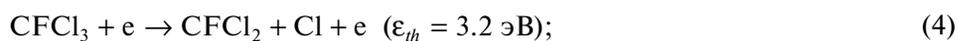
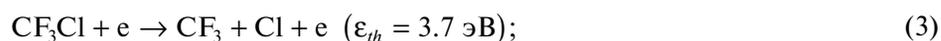
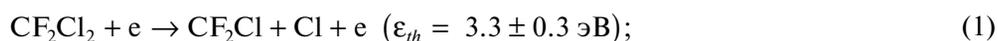
Относительную концентрацию частиц в плазме можно определить спектрально, отслеживая интенсивности излучения их возбужденных состояний [3, 4]. Спектр излучения плазмы CF_2Cl_2 представлен атомарными и молекулярными компонентами: Cl (438.9, 452.6, 725.7, 837.8 нм), C (247.6 нм), F (685.5, 703.8 нм), Cl_2 (256.4 нм), CCl (277.8, 278.5 нм), CF (209.0 нм), CF_2 (262.5 нм). Эксперименты показали, что качественный состав эмиссионных спектров плазмы в смесях

CF₂Cl₂/O₂ и CF₂Cl₂/He отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газ-компонентах смеси. В смесях наиболее интенсивные, стабильно проявляющиеся и свободные от перекрывания с соседними максимумами являются: Cl 725.7 нм (4p⁴S⁰ → 4s⁴P, ε_{th} = 10.6 эВ), O 777.4 нм (3p⁵P → 3s⁵S⁰, ε_{th} = 10.7 эВ), He 587.7 нм (3d³D → 2p³P⁰, ε_{th} = 23.07 эВ), где ε_{th} – пороговая энергия возбуждения верхнего состояния. В качестве основного механизма заселения верхних состояний можно рассматривать возбуждение атомов электронным ударом, вследствие высоких значений энергий возбуждения указанных выше излучающих состояний, а также линейного характера зависимостей соответствующих интенсивностей излучения от тока разряда. Низкие времена

жизни возбужденных частиц говорят о доминировании излучательной дезактивации над столкновительными процессами.

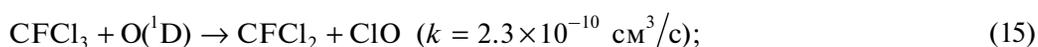
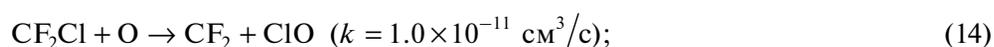
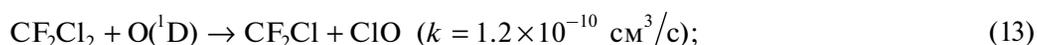
CF₂Cl₂ достаточно инертен в газовой фазе, однако в плазме легко распадается с образованием большого количества новых частиц. Доминирующими радикалами и положительными ионами будут являться фторсодержащие частицы, так как связь C–F более прочная, чем C–Cl (4.8 и 3.3 эВ соответственно). Наибольшие концентрации в плазме имеют такие радикалы как CF₂Cl и CF₂ [11].

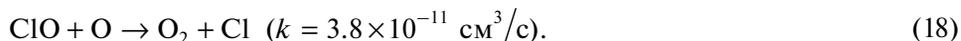
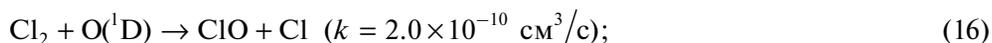
Основные каналы образования частиц в плазме чистого дифтордихлорметана (ε_{th} – пороговая энергия процесса, k – константа скорости процесса, γ – вероятность рекомбинации на стенке):



На рис. 3 приведены зависимости интенсивностей излучения атомов хлора от степени разбавления дифтордихлорметана кислородом или гелием. Видно, что зависимость, соответствующая смеси дифтордихлорметана с кислородом, имеет экстремальный характер; наблюдается существенное увеличение относительной интенсивности атомов хлора (~ в 1.6 раза) при доле кислорода 0.5. Каналы образования и гибели атомов хлора в чистом дифтордихлорметане представлены процессами (1)–(12) и при уменьшении доли

последнего, вследствие увеличения доли кислорода, следовало бы ожидать уменьшение относительной интенсивности атомов хлора пропорционально разбавлению. Возможным объяснением данного эффекта может послужить наличие дополнительных каналов образования атомов хлора за счет взаимодействия в плазме хлорсодержащих частиц с атомами кислорода (процессы (13)–(18)), а также уменьшение вероятности рекомбинации атомов хлора при заполнении поверхностных активных центров атомами и молекулами кислорода.





В системе $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$ так же, как и в случае $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ наблюдается немонотонное изменение относительной интенсивности атомов хлора с увеличением доли второго газа в смеси, хоть и менее ярко выраженное. Максимум интенсивности приходится на долю гелия 0.2, а далее идет медленный спад, который так же не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. 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 ионизации нейтральной компоненты плазмы (процессы (1)–(4)), и скорость образования электронов возрастет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей

$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ и $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$ в зависимости от внешних параметров разряда. Увеличение второго газа в смеси сопровождается монотонным снижением величины приведенной напряженности электрического поля, которое говорит о том, что основные каналы потери энергии электронов связаны с молекулами основного газа.

Получены и проанализированы спектры излучения плазмы CF_2Cl_2 , O_2 и He , а также смесей $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$ и $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$. Показано, что зависимость относительной интенсивности атомов хлора от доли кислорода в смеси проходит через максимум (при доле O_2 0.5 интенсивность увеличивается \sim в 1.6 раза). Данный факт не согласуется с эффектом концентрационного разбавления. Таким образом, добавка кислорода приводит к увеличению атомов хлора за счет атомно-молекулярных процессов. При доле инертного газа 0.2 относительная интенсивность атомов хлора увеличивается в \sim 1.2 раза. В этой системе также не соблюдается эффект концентрационного разбавления. За счет изменения электрофизических параметров плазмы увеличивается частота диссоциации молекул дифтордихлорметана под действием электронного удара.

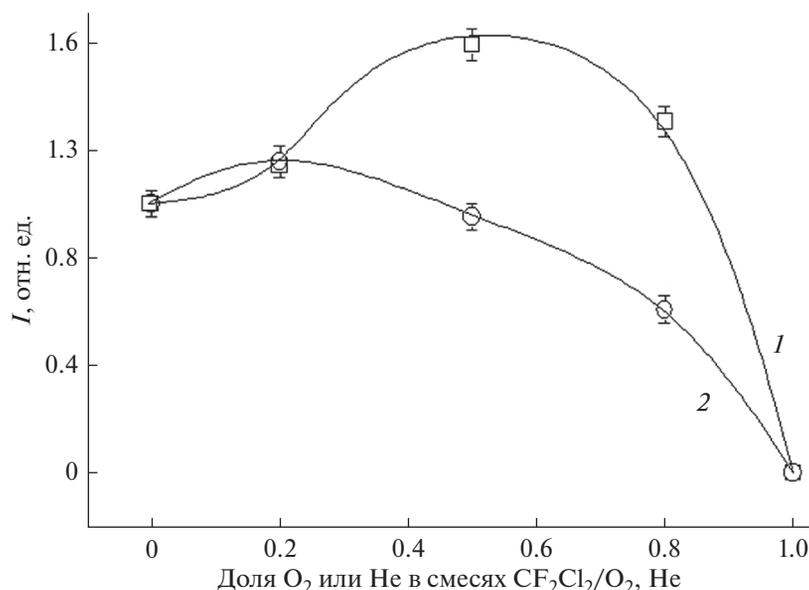


Рис. 3. Влияние начального состава смеси на интенсивность излучения Cl (725.7 нм) при $p = 100$ Па и $i = 15$ мА: 1 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$; 2 – в плазме $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 307.
2. *Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М. и др.* // Нанотехника. 2011. № 1(25). С. 69.
3. *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.
4. *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.
5. *Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б.* // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374.
6. *Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167.
7. *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
8. *Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.К.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазменной химии. М.: Наука. 1981. 143 с.
9. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
10. *Стриганов А.Р., Свенцицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. 899 с.
11. *Stoffels W.W., Stoffels E., Haverlag M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 2058.