

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА

© 2023 г. Д. Б. Мурин¹, *, И. А. Чесноков¹, И. А. Гоголев¹, А. Э. Гришков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный химико-технологический университет”, Иваново, Россия

*E-mail: dim86@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Проанализировано влияние внешних параметров разряда на электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы дифтордихлорметана. Получены данные по приведенной напряженности электрического поля и температуре газа. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля в плазме дифтордихлорметана заметно уменьшается с ростом давления газа (при постоянстве тока разряда). Показано, что линейное увеличение температуры газа с ростом давления обусловлено ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд. В эмиссионных спектрах тлеющего разряда дифтордихлорметана обнаружены атомарные и молекулярные компоненты. Установлено, что с ростом тока происходит линейное увеличение интенсивности излучения, что соответствует механизму прямого возбуждения излучающих состояний при электронном ударе и свидетельствует об отсутствии вторичных процессов.

Ключевые слова: дифтордихлорметан, приведенная напряженность электрического поля, температура газа, удельная мощность, интенсивность излучения, концентрации частиц

DOI: 10.31857/S0544126923700503, **EDN:** PZUWDO

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная электроника предъявляет очень высокие требования к интегральным микросхемам по надежности, быстродействию, информационной емкости и другим параметрам. Поэтому основными тенденциями развития микро- и наноэлектроники являются повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем с одновременным уменьшением стоимости бита информации. Для достижения вышеуказанных требований в данной технологии при проведении “сухого” травления металлов и полупроводниковых материалов стали применяться плазмохимические и ионохимические процессы. Одним из газов, который может применяться при использовании этих процессов является дифтордихлорметан (CCl_2F_2). Дифтордихлорметан инертен в химическом отношении, не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем и лишен большинства недостатков присущим другим хлорсодержащим газам, таким как хлор [1, 2]. Дифтордихлорметан в условиях плазмы может легко диссоциировать на химически активные радикалы Cl и F, что в свою очередь позволяет использовать его при плазменном травлении кремния и германия [3, 4] и ряда других ма-

териалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия [5–7], а также удовлетворяя требованиям по разрешению, анизотропии и селективности для большинства известных маскирующих покрытий. Однако широкое применение данного газа в технологических целях невозможно без предварительного глубокого изучения электрофизических и спектральных свойств плазмы для создания наиболее благоприятных и оптимальных технологических режимов обработки. Проработка этого вопроса и явилась целью настоящей работы.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию свойств плазмы дифтордихлорметана проводились в стандартной плазмохимической установке с реактором проточного типа (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см). Electroды из анодированного алюминия располагались в боковых отростках реактора. Плазма возбуждалась при помощи высоковольтного трансформатора НОМ 6000/100. Первичная обмотка трансформатора питалась от ЛАТРа, что позволяло плавно изменять выходное напряжение. Для сглаживания пульсации напряжения, питающего плазму, выход высоковольт-

Таблица 1. Влияние давления газа и тока разряда на величину осевой напряженности электрического поля в плазме CF_2Cl_2

P , Па	E , В/см					
	10 мА	15 мА	20 мА	25 мА	30 мА	35 мА
40	35.46	40.31	41.92	42.92	45.96	48.73
60	39.90	47.13	51.09	55.59	60.32	64.62
80	44.77	54.71	58.68	61.54	67.79	73.68
100	45.47	57.82	59.64	64.72	73.19	80.83
120	50.08	61.45	66.51	68.40	78.65	87.82
140	55.54	65.82	72.15	72.80	84.16	95.00
160	59.01	70.32	74.94	78.30	88.58	101.03
180	61.69	77.00	81.38	83.25	94.61	108.54
200	64.42	81.73	87.41	89.41	99.85	115.18

ного трансформатора был соединен с диодным мостом и конденсатором. Сила тока в цепи разряда измерялась миллиамперметром М340 электромагнитной системы. Откачка плазмохимической установки осуществлялась при помощи форвакуумного насоса ВН-461 (предельное остаточное давление $\sim 2 \times 10^{-2}$ Па). Контроль давления остаточных газов осуществлялся с помощью манометрического термопарного датчика ПМТ-2, соединенного с вакуумметром ВТ-2. Давление рабочего газа в разрядной трубке измерялось U – образным манометром, рабочей жидкостью которого служило силиконовое масло ($\rho = 1.04$ г/см³). Расход газа измеряли масляным капиллярным реометром, предварительно откалиброванным по дифтордихлорметану с помощью бюретки известного объема.

В качестве внешних параметров плазмы выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/с при н. у.). Дифтордихлорметан набирали в хлорвиниловую емкость, предварительно откаченную до предельного остаточного давления порядка 1 Па, из металлического баллона с жидким газом с маркой “чистый”, содержание основного газа не менее 99.5%. Контроль примесей компонентов атмосферного воздуха в основном газе осуществлялся с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии, по наличию или отсутствию полос излучения N_2 , ОН и СО в спектрах излучения. Спектральные измерения плазмы дифтордихлорметана осуществлялась с помощью оптоволоконных ПЗС-спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648. 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 [8, 9].

Для определения температуры газа (T) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса реактора в

условиях естественного охлаждения [10], с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. Величина температуры наружной стенки определялась с помощью хромель-копелевой термопары. Зондовая диагностика обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда (E). При определении приведенной напряженности поля E/N проводилось усреднение температуры предположении о заданном (Бесселевском) профиле радиального распределения этого параметра. Допустимость такого подхода была показана в работе [11].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения экспериментов было установлено, что увеличение давления газа при постоянстве тока разряда приводит к увеличению осевой напряженности электрического поля (например, $E = 41.92\text{--}87.41$ В/см при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 20$ мА (табл. 1)) и, как следствие сопровождается линейным ростом удельной мощности, вкладываемой в плазму $W = iE/\pi r^2$ (рис. 1, например, $W = 0.136\text{--}0.283$ В/см при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 20$ мА). Аналогичное изменение величины W имеет место и при увеличении тока разряда в условиях неизменного давления газа, которое обеспечивает $E \approx \text{const}$. Поэтому в обоих случаях температуры газа увеличиваются, следуя росту величины удельной мощности, вкладываемой в плазму дифтордихлорметана (рис. 2). Линейный характер зависимости хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными для других газов [11, 12]. А относительно высокие абсолютные значения температуры (например, $T = 447\text{--}632$ К при $p = 40\text{--}200$ Па и $i = 20$ мА) представляются достаточно разумными (в пределах погрешности определения) для реактора малого диаметра при относительно высокой плотности тока.

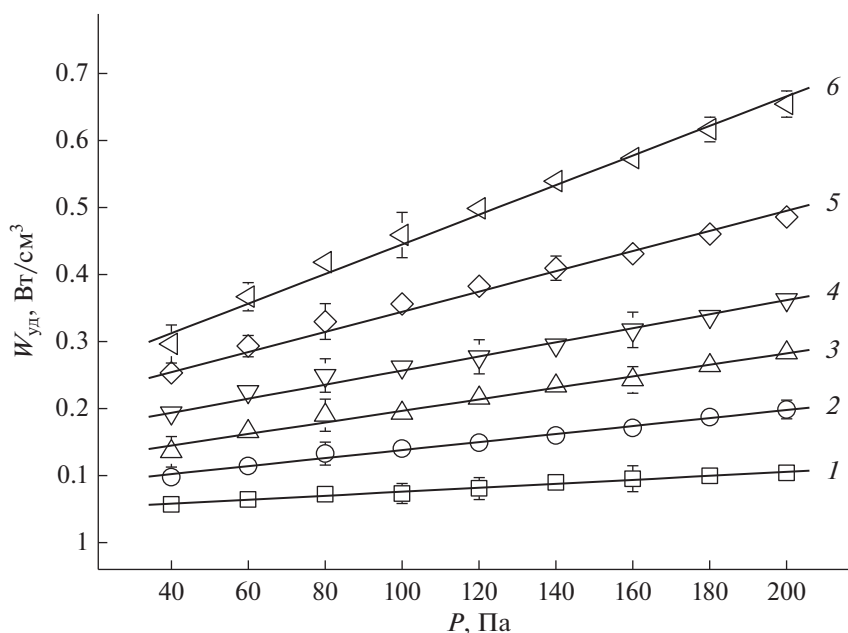


Рис. 1. Зависимость удельной мощности, вкладываемой в разряд, от давления газа дифтордихлорметана ($I - i = 10$ мА, 2 – 15 мА, 3 – 20 мА, 4 – 25 мА, 5 – 30 мА, 6 – 35 мА).

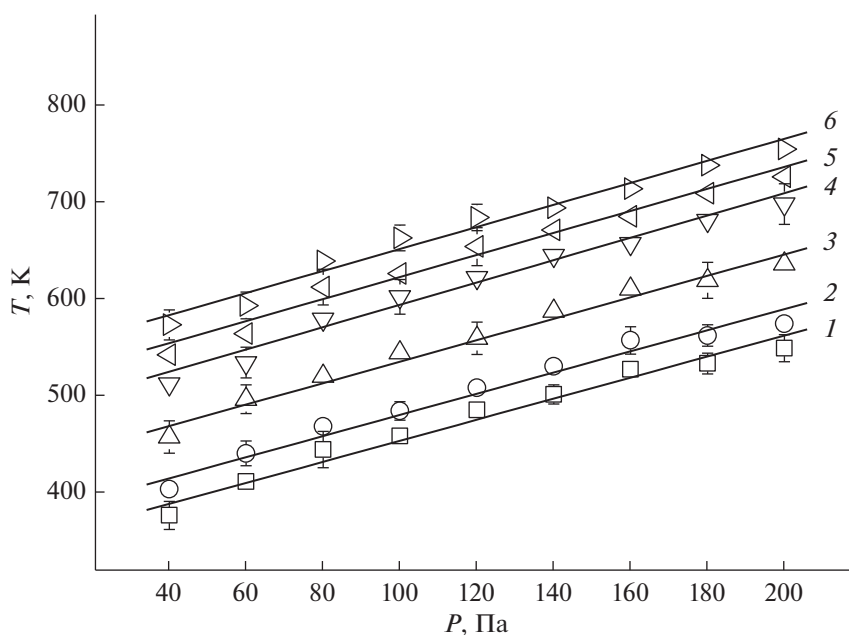


Рис. 2. Зависимости температуры газа T от давления газа дифтордихлорметана ($I - i = 10$ мА, 2 – 15 мА, 3 – 20 мА, 4 – 25 мА, 5 – 30 мА, 6 – 35 мА).

На рис. 3 показано влияние тока разряда ($p = \text{const}$) и давления газа ($i = \text{const}$) на величину приведенной напряженности электрического поля E/N в плазме дифтордихлорметана (например, $E/N = 6.41 \times 10^{-15} - 3.78 \times 10^{-15}$ В см² при $p = 40 - 200$ Па и $i = 20$ мА и $E/N = 2.85 \times 10^{-15} - 7.40 \times 10^{-15}$ В см² при $i = 10 - 35$ мА и $p = 100$ Па, рис. 3).

Из данных зависимостей (рис. 3) видно, что в диапазоне давлений до 100 Па при постоянном значении тока разряда увеличение давления газа вызывает резкое падение величины приведенной напряженности электрического поля E/N . В области давлений выше 100 Па наблюдается более плавное уменьшение величины приведенной на-

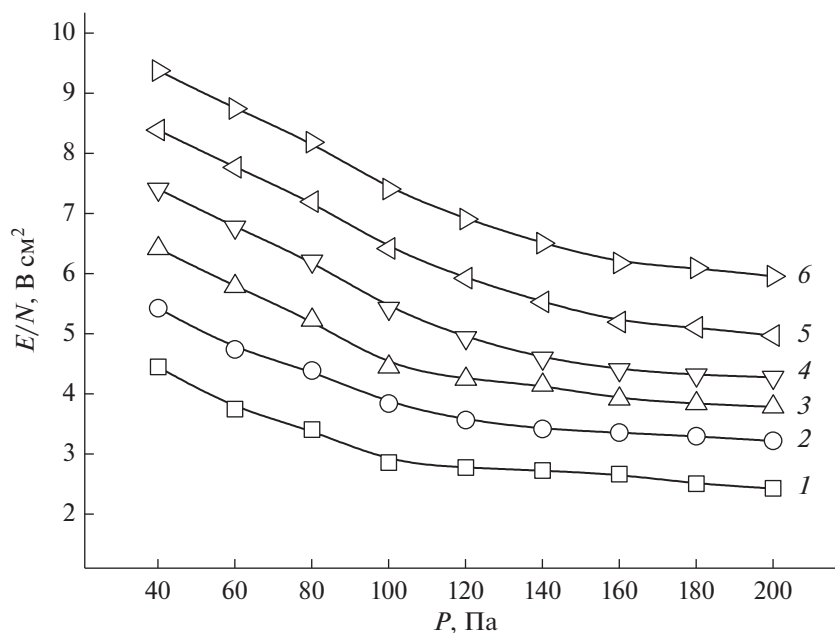


Рис. 3. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от давления газа дифтордихлорметана (i – $i = 10$ мА, 2 – 15 мА, 3 – 20 мА, 4 – 25 мА, 5 – 30 мА, 6 – 35 мА).

пряженности электрического поля. Такой характер зависимости является типичным для электроотрицательных [11, 12]. В качестве наиболее вероятного объяснения замедления падения параметра E/N в области давлений выше 100 Па может служить появление дополнительного канала гибели электронов, эффективность которого увеличивается с ростом давления газа. В качестве возможных механизмов здесь следует рассматривать диссоциативное прилипание электронов к молекулам CCl_2F_2 , Cl_2 и F_2 , которые образуются в процессах объемной и гетерогенной рекомбинации атомов.

Также известно, что смещение зависимостей в сторону увеличения приведенной напряженности поля с увеличением силы тока обусловлено с одной стороны тем, что при росте плотности тока увеличивается напряженность поля, а с другой стороны, как мы уже говорили, при этом происходит увеличение температуры газа, что приводит к падению концентрации исходных частиц (табл. 2).

Эксперименты показали, что излучение плазмы дифтордихлорметана представлено как атомарными, так и молекулярными компонентами (рис. 4). В спектрах излучения были обнаружены

Таблица 2. Влияние давления газа и тока разряда на общую концентрацию частиц в плазме CF_2Cl_2

P , Па	N , 10^{16} см^{-3}					
	10 мА	15 мА	20 мА	25 мА	30 мА	35 мА
40	0.80	0.74	0.65	0.58	0.55	0.52
60	1.07	1.00	0.88	0.82	0.78	0.74
80	1.32	1.25	1.12	0.99	0.94	0.90
100	1.60	1.51	1.34	1.19	1.14	1.09
120	1.81	1.73	1.57	1.39	1.33	1.27
140	2.04	1.93	1.74	1.59	1.52	1.46
160	2.22	2.10	1.92	1.78	1.71	1.64
180	2.47	2.34	2.12	1.93	1.86	1.78
200	2.66	2.55	2.31	2.09	2.01	1.94

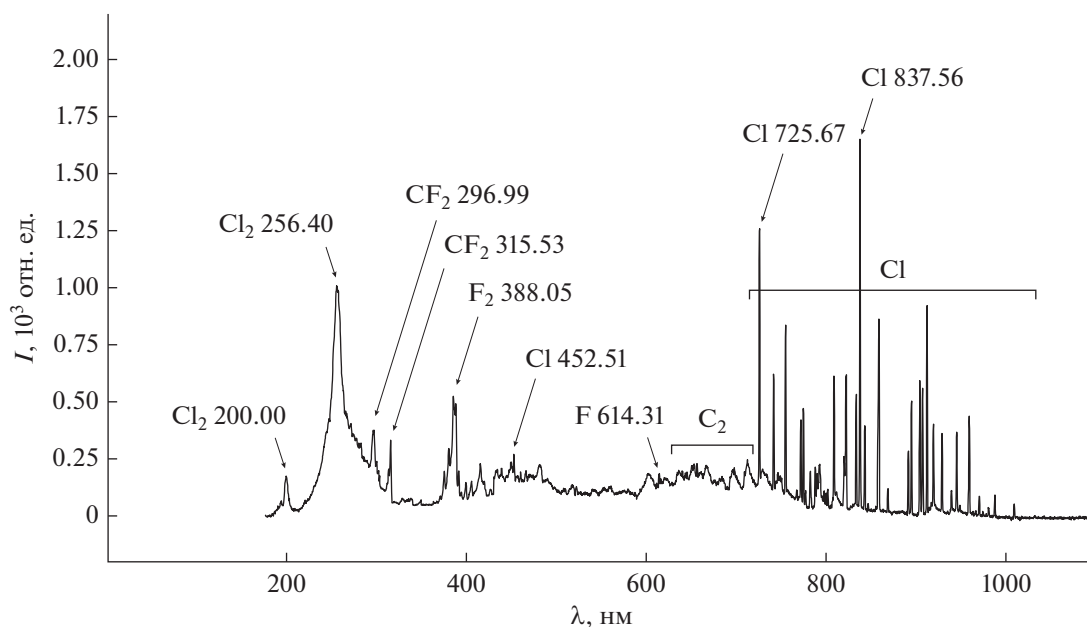


Рис. 4. Обзорный спектр излучения плазмы дифтордихлорметана в диапазоне 200–1000 нм при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА.

две группы линий атомарного хлора (менее интенсивные в сине-зеленой части спектра 430–460 нм, (наиболее интенсивная 452 нм), обусловленные возбуждением состояния $5p$, $\epsilon_{th} = 11.8$ – 11.9 эВ, и более интенсивные в красной области 700–950 нм, связанные с излучательной дезактивацией состояния $4p$, $\epsilon_{th} \sim 10.4$ эВ) [11, 13]. Излучение атомарного фтора представлено группой слабоинтенсивных линий в диапазоне 610–710 нм (наиболее интенсивная 614 нм). Излучение атомарного углерода зафиксировано не было. Излучение молекулярных компонентов представлено полосами CF (206, 209 нм), CF₂ (263, 266, 267, 271, 296, 315 нм), F₂ (388 нм), CCl (277 и 278 нм), Cl₂ (256 и 200 нм) и C₂ системы Свана (465–570 нм).

При анализе данного спектра излучения было определено, что наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрытия с соседними максимумами являются линии Cl 725.4 нм ($\epsilon_{th} = 10.6$ эВ), Cl 837.6 нм ($\epsilon_{th} = 10.4$ эВ) и полоса Cl₂ 256 нм ($\epsilon_{th} = 7.1$ эВ). Высокие значения энергий возбуждения указанных выше излучающих состояний позволяют рассматривать возбуждение атомов и молекул электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний [14]. Кроме этого, низкие времена жизни соответствующих возбужденных состояний позволяют рассматривать излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса. Поэтому можно полагать, что для всех указанных линий и полос заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения $R = kn_eN$, где k — константа ско-

рости возбуждения, n_e — концентрация электронов, N — концентрация частиц в основном состоянии. Исходя из выше сказанного, выбранные излучающие состояния могут быть использованы для контроля состава плазмы и кинетики плазмохимических процессов.

На графике зависимости интенсивности излучения от тока разряда (рис. 5а) с ростом тока наблюдается линейное увеличение интенсивности излучения всех рассматриваемых линий и полос, что соответствует механизму прямого возбуждения излучающих состояний при электронном ударе и свидетельствует об отсутствии вторичных процессов. Изменение давления газа в интервале 40–200 Па вызывает линейное увеличение интенсивности излучения всех линий и полос (рис. 5б), однако интенсивность линии Cl 837.56 и 725.67 нм возрастают значительно быстрее, чем интенсивность полосы Cl₂ 256.4.

Влияние электрофизических параметров плазмы на интенсивность излучения линий или полос определяется изменением концентраций частиц и коэффициента скорости процесса. Так, при увеличении тока разряда приведенная напряженность электрического поля, а, следовательно, доля быстрых электронов в функции распределения электронов по энергиям и коэффициент скорости возбуждения несколько уменьшаются [15], а концентрация тяжелых частиц растет, что приводит к пропорциональности интенсивности излучения концентрации электронов, т. е. току разряда. При увеличении давления газа имеет место увеличение интенсивности излучения всех рассматриваемых атомарных и молекулярных ком-

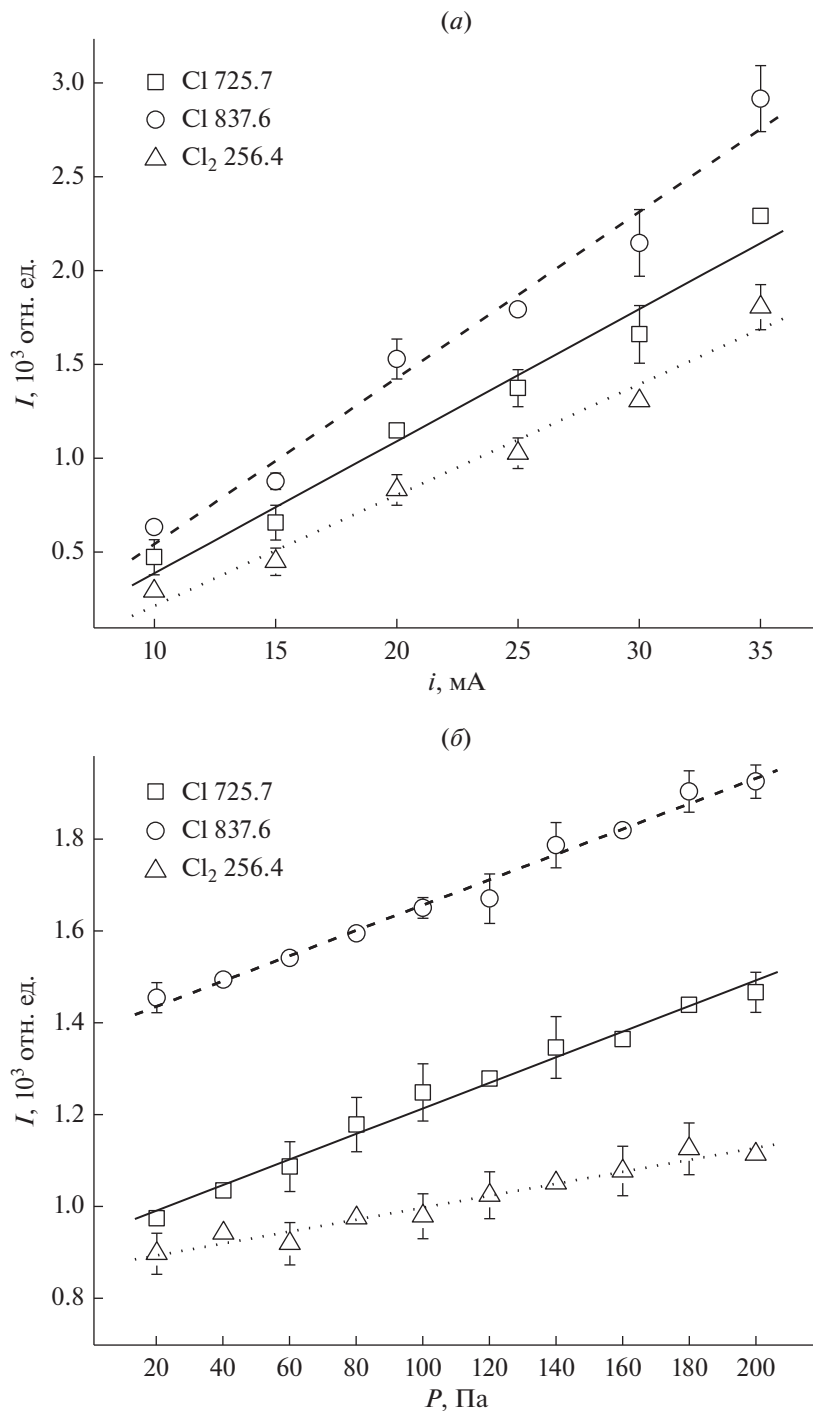


Рис. 5. Зависимость интенсивностей излучения от тока разряда (а, при $p = 100$ Па) и давления газа (б, при $i = 25$ мА).

понентов. Данный факт можно объяснить тем, что с увеличение давления газа одновременно увеличиваются общая концентрация частиц, и в частности, концентрация излучающих частиц, а также концентрация электронов. Поведение последней можно объяснить тем, что при уменьшении параметра E/N снижается концентрация положительных ионов, что непосредственно влияет на рост величины n_e . В тоже время происходит уменьшение

коэффициента скорости возбуждения из-за падения приведенной напряженности электрического поля и доли быстрых электронов в функции распределения электронов по энергиям. Из выше сказанного можно сделать вывод, что уменьшение коэффициента скорости возбуждения полностью компенсируется произведение $n_e N$, что и вызывает увеличение интенсивности излучения с ростом давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, согласно приведенным выше данным можно заключить следующее:

1. Рост температуры газа с увеличением давления газа обусловлен ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд. Приведенная напряженность электрического поля E/N в плазме CF_2Cl_2 заметно уменьшается с ростом давления газа при постоянстве тока разряда. В качестве основного механизма, обуславливающего снижение E/N , следует рассматривать диссоциативное прилипание электронов к молекулам CCl_2F_2 , Cl_2 и F_2 , которые образуются в процессах объемной и гетерогенной рекомбинации атомов.

2. Излучение плазмы CF_2Cl_2 представлено как атомарными, так и молекулярными компонентами. Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии Cl 725.67 нм, Cl 837.56 нм и полоса Cl_2 256.4 нм. Указанные максимумы могут быть использованы для контроля состава плазмы и кинетики плазмохимических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 264.
2. Дунаев А.В., Ситанов Д.В., Мурин Д.Б. Закономерности взаимодействия меди с хлорсодержащими газами // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 239–243.
3. Wang Y.F., Lee W.J., Chen C.Y. Reaction Mechanisms in Both a $CCl_2F_2/O_2/Ar$ and a $CCl_2F_2/H_2/Ar$ RF Plasma Environment // Plasma Chem. and Plasma Proces. 2000. V. 20. № 4. P. 469–494.
4. Stoffels W.W., Stoffels E., Haverlag M. The chemistry of a CCl_2F_2 radio frequency discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 2058–2066.
5. Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Левенцов А.Е. Кинетика и режимы плазмохимического травления GaAs в условиях индукционного ВЧ разряда в CF_2Cl_2 // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 429–434.
6. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Кинетика взаимодействия высокочастотного разряда CCl_2F_2 с арсенидом галлия // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374–378.
7. Dunaev A.V., Murin D.B. Structuring copper in the plasma medium of a high-frequency discharge // Russian Microelectronics. 2018. V. 47. № 4. P. 234–238.
8. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Fourth edition. New York: John Wiley & Sons, inc. 1976. P. 407.
9. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат, 1966. С. 899.
10. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. Изд. 2-е; перераб. и доп. М.: Энергтоиздат, 1991. С. 720.
11. Мурин Д.Б., Дунаев А.В. Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трихлорида бора // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 106–114.
12. Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Малюгин А.А., Бобылев А.В. Электрофизические параметры и спектры излучения тлеющего разряда постоянного тока в среде фреона R-23 // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 3. С. 212–217.
13. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. Электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда в хлористом водороде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 48–52.
14. Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В.И. Спектр излучения тлеющего разряда в хлоре // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 3–4. С. 222.
15. Куприяновская А.П., Светцов В.И. Механизмы образования и разрушения активных частиц в галогенной плазме // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. 1983. Т. 26. № 12. С. 1440.