

УДК: 539.141;537.868.531

КИНЕТИКА РОСТА И ПЛАЗМЕННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПЛЕНОК, ОСАЖДАЕМЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В МЕТАНЕ

С.М. Баринов, А.М. Ефремов

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7

E-mail: serg_barinov@mail.ru

Аннотация

Было исследовано влияние внешних параметров тлеющего разряда постоянного тока (давление газа, расход газа, плотность тока) на кинетику формирования полимерных пленки в плазме метана. Кроме того, была исследована кинетика плазменной деструкции таких пленок в плазме Ag и O₂.

Ключевые слова: кинетика роста, плазма, деструкция, разряд, метан

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма CH₄ и смесей на его основе имеет множество технологических приложений. В частности, смеси метана с H₂, Cl₂, O₂ и Ag применяются в технологии микро- и нанoeлектроники для «сухого» структурирования поверхности полупроводниковых соединений типа A²B³ и A³B⁵ [1, 2], а также оксидов цинка, индия и олова [3]. Основным преимуществом метаносодержащих газовых систем здесь является сочетание высокой анизотропии и полирующего характера травления [4].

Процессы плазмохимического травления в метаносодержащих газовых средах всегда сопровождаются высаживанием полимерных пленок на поверхностях, контактирующих с плазмой. В большинстве случаев плазменная полимеризация является паразитным фактором, ухудшающим как выходные характеристики целевого процесса, так его воспроизводимость за счет неконтролируемого изменения свойств стенок реактора и, как следствие, параметров и состава плазмы. Закономерности плазменной полимеризации в метане ранее обсуждались в работах ИНХС РАН им. А.В. Топчиева (например, [5–7]). Из анализа этих работ можно заключить, что в целом сформированы наборы реакций, определяющих стационарный состав плазмы метана в электрических разрядах различной природы, выявлены основные типы полимеробразующих частиц, а также предложены механизмы полимеризации, удовлетворяющие феноменологии данного процесса.

Тем не менее, с точки зрения оптимизации процессов плазменного травления, наиболее интересным является параллельное исследование как кинетики формирования, так и деструкции полимерных пленок в условиях одного и того же плазмохимического реактора.

Это позволит не только минимизировать процессы полимеризации на этапе проведения целевого процесса, но и проводить эффективную пост-обработку как подложек, так и стенок рабочей камеры реактора.

Целью данной работы являлось исследование кинетики формирования полимерных пленок в плазме метана, а также кинетики их плазменной деструкции в аргоне и кислороде в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

Методика эксперимента

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в стеклянном цилиндрическом ($r = 1.3$ см, $l = 54$ см) проточном реакторе. В качестве источника CH₄ использовался природный метан. Варьируемыми параметрами служили ток разряда ($i = 30–50$ мА), давление газа ($p = 40–200$ Па), объемный расход газа ($q = 0.03–0.3$ см³/с).

Пленки осаждались на подложки (кварц, поликор, кварцевый резонатор), помещаемые в зону положительного столба разряда. Конструкция установки предусматривала возможность стабилизации температуры подложек в диапазоне $T = 40–400$ °С. Предварительно было найдено, что для подложек любого сорта при временах осаждения < 2 мин скорость осаждения и свойства пленки не воспроизводятся в серии однотипных экспериментов.

Вероятно, это связано с островковым режимом роста пленки в первые моменты времени после начала процесса. Поэтому для основных экспериментов использовались подложки, предварительно обработанные в плазме метана при $\tau = 5$ мин, $i = 50$ мА, $p = 100$ Па и $q = 0.1$ см³/с, что гарантировало образование начального слоя полимера толщиной порядка 50–70 нм. Такие подложки обеспечивали хорошую воспроизводимость скорости осаждения даже при малых временах процесса, при этом эффект подложки отсутствовал. Таким образом, выбор подложки в каждом конкретном случае был обусловлен только удобством использования для диагностики свойств пленки. Эксперименты по плазменной деструкции пленок проводились в том же плазмохимическом реакторе, в аналогичном диапазоне условий. Подложки располагались в зоне положительного столба разряда под плавающим потенциалом. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон и кислород.

Скорости осаждения R_D и деструкции R_E определялись по изменению массы подложки Δm , измеряемому методом кварцевого резонатора [8]. Использовался резонатор АТ-среза на 4 МГц с активной площадью 0.2 см².

Конечная точность измерения Δm с учетом температурного дрейфа частоты резонатора составляла $(0.3\text{--}0.4) \times 10^{-6}$ г. Измерение толщины пленок h производилось на поликорковых подложках с помощью интерферометра МИИ-4М. Оптическая плотность пленок определялась на подложках кварцевого стекла на длине волны $\lambda = 230$ нм с помощью спектрофотометра СФ-56. Выбор рабочей длины волны обусловлен тем, что обеспечивается минимум поглощения подложки при заметном поглощении самой пленки.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что во всем исследованном диапазоне условий кинетические зависимости осаждения полимерной пленки (как функции прироста массы от времени процесса) близки к линейным (рис. 1(а)). Данный факт свидетельствует о том, что процесс осаждения протекает стационарно, в кинетическом режиме. В пользу данного предположения говорит и наличие прямо пропорциональной взаимосвязи между скоростью осаждения и толщиной пленки, образующейся за фиксированный промежуток времени (рис. 1(б)). Кроме этого, данные рис. 1(б) свидетельствуют о не-

изменности плотности пленки ($\rho \sim 1$ г/см³) и, вероятно, о постоянстве ее химического состава и структуры. Было найдено также, что имеет место удовлетворительная корреляция между толщиной пленок и их оптической плотностью (рис. 1(в)), при этом в области $h < 600$ нм зависимость $D = f(h)$ близка к линейной. Тот факт, что величина оптической плотности пленки однозначно характеризует ее толщину открывает возможность простого невозмущающего контроля кинетики полимеризации на оптически прозрачных (кварц, стекло) подложках.

Увеличение давления газа проводит к немонотонному снижению скорости осаждения и толщины пленки, при этом диапазон изменения R_D зависит от тока разряда. Так, как можно видеть из рис. 2, варьирование давления газа в диапазоне 50–250 Па при $i = 30$ мА приводит к двукратному снижению R_D , в то время как при $i = 70$ мА соответствующее изменение скорости осаждения составляет порядок величины. Сопоставляя данные рис. 2 с результатами наших работ по моделированию плазмы СН₄ в аналогичном диапазоне условий [9, 10] можно заключить, что наблюдаемые зависимости $R_D = f(p)$ могут быть объяснены в рамках как радикального, так и радикально-ионного механизмов полимеризации [11].

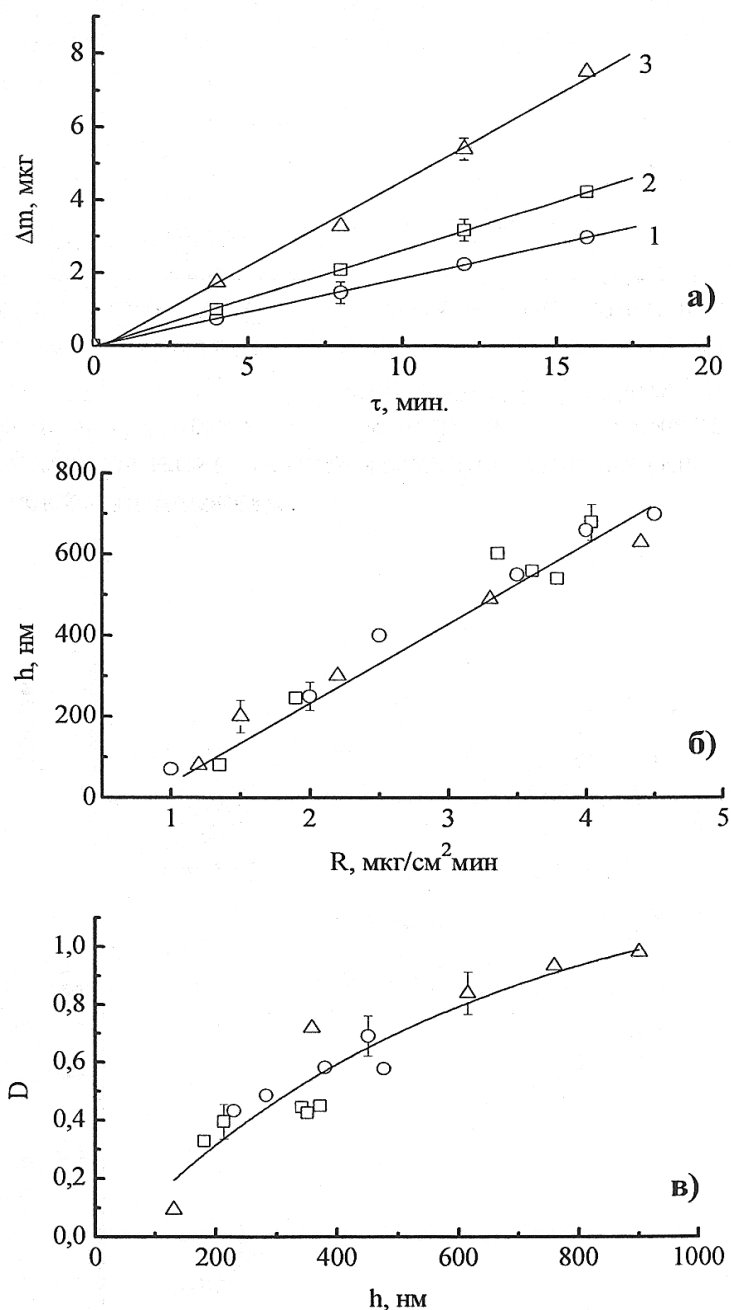
В первом случае, полагая, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы СН₂ и СН, снижение скорости осаждения с ростом давления газа может быть связано с аналогичным поведением концентраций и плотностей потоков этих частиц [10]. Радикально-ионный механизм предполагает, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы СН₃, при этом раскрытие дополнительных С-Н связей, необходимых для формирования пленки, обеспечивается ионной бомбардировкой поверхности. Здесь снижение скорости осаждения может быть вызвано аналогичным нелинейным снижением плотности потока ионов [9] при $n_{\text{СН}_3} \approx \text{const}$ [10]. Хотя оба этих механизма могут протекать одновременно, можно предположить, что первый из них является доминирующим. Такое предположение основано экстремальной (с максимумом) зависимости скорости осаждения от объемного расхода газа (рис. 3).

Аналогичные немонотонные зависимости являются характерными для нейтральных продуктов диссоциации молекул плазмообразующего газа, но не для ионов [12].

Отрицательные скорости осаждения на рис. 3 фактически означают, что в данных условиях происходит не рост, а травление предварительно осажденной полимерной пленки. Вероятно, сочетание высокого тока разряда и большого времени пребывания частиц в реакторе приводит к высоким степеням диссоциации CH_4 и концентрациям атомарного водоро-

да, который и является основным травящим агентом [13].

Увеличение температуры подложки до 200°C в условиях $p, i, q = \text{const}$ не приводит к заметным изменениям скорости осаждения, оптической плотности и толщины пленки. Однако при $T > 200\text{--}220^\circ\text{C}$ величина R_D резко снижается, достигая нулевых значений при $T \sim 400^\circ\text{C}$ (рис.4).



а) $i = 30\text{ мА}$ (1), 50 мА (2) и 70 мА (3) при $p = 100\text{ Па}$

Рис.1 – Кинетика роста (а) и корреляции между скоростью осаждения, оптической плотностью и толщиной пленок (б, в), осаждаемых в тлеющем разряде в метане

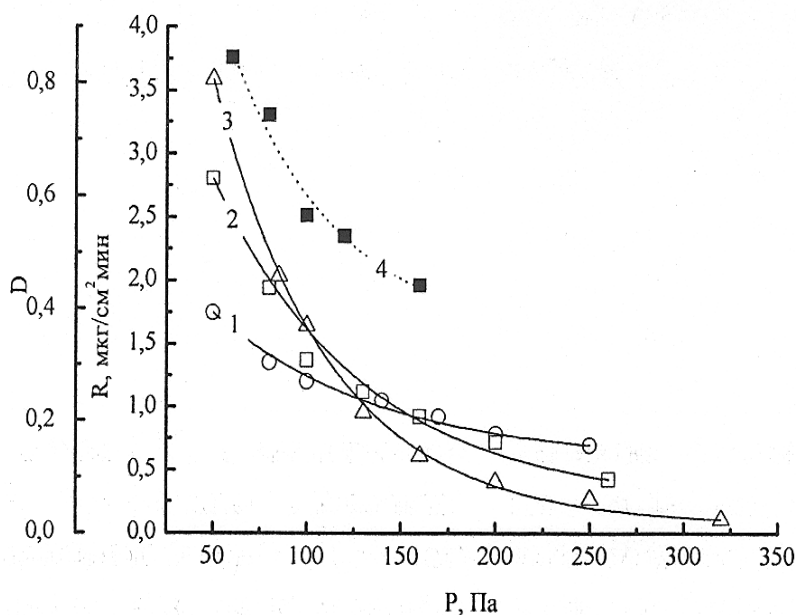


Рис.2 – Зависимость скорости осаждения (1-3) и оптической плотности (4) пленки от давления метана при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $i = 30 \text{ мА}$ (1), 50 мА (2, 4) и 70 мА (3)

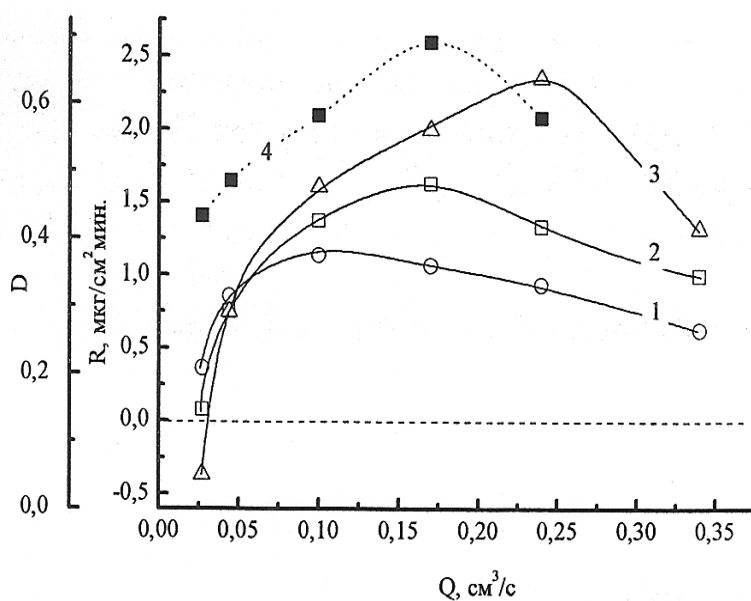


Рис. 3 – Зависимость скорости осаждения (1-3) и оптической плотности (4) пленки от расхода газа при $p = 100 \text{ Па}$, $i = 30 \text{ мА}$ (1), 50 мА (2, 4) и 70 мА (3)

Снижение скорости осаждения с ростом температуры обычно связывают с несколькими факторами, в том числе с:

1) снижением времени пребывания полимеробразующих частиц на центрах адсорбции;

2) ростом константы скорости и скорости травления пленки атомами водорода; и

3) спонтанной термической деструкцией полимера.

Разделить вклады этих механизмов на основе наших данных не представляется возможным.

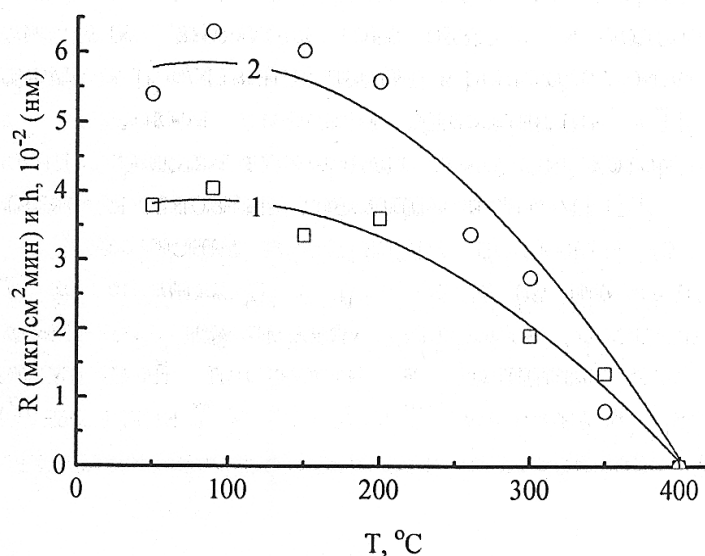


Рис. 4 – Зависимость скорости осаждения (1) и толщины (2) пленки от температуры подложки при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $p = 60 \text{ Па}$ и $i = 50 \text{ мА}$

Эксперименты по плазменной деструкции осажденных пленок показали линейный характер зависимостей $\Delta m = f(\tau)$ в обеих исследованных системах (рис. 5). Таким образом, как в плазме аргона, так и в плазме кислорода, процесс травления протекает стационарно, в кинетическом режиме. В то же время, абсо-

лютные значения R_E при одинаковых внешних параметрах разряда в O_2 на порядок величины выше, чем в Ar . Этот факт хорошо согласуется с литературными данными по плазменному травлению полимерных материалов и связан с различными механизмами деструкции полимера в этих системах.

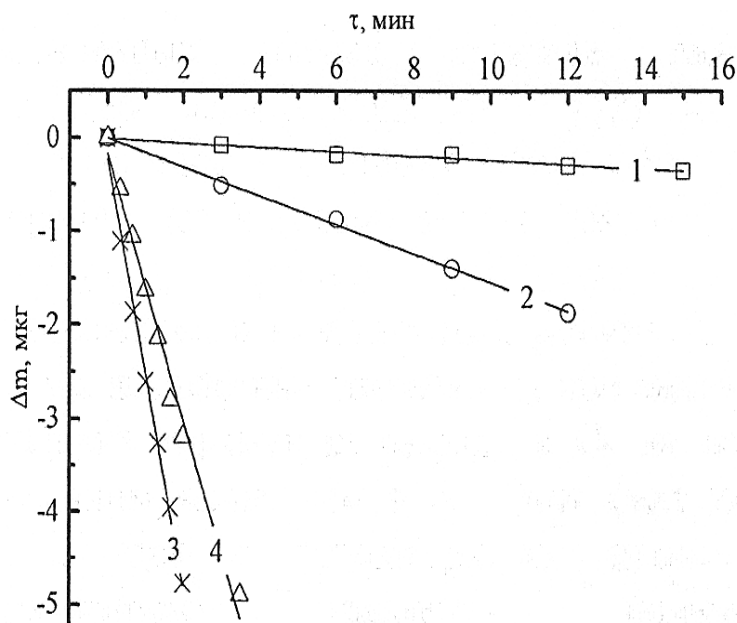


Рис. 5 – Кинетика плазменной деструкции пленок в аргоне (1, 2) и кислороде (3, 4) при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $i = 50 \text{ мА}$, $p = 50 \text{ Па}$ (1, 3) и 200 Па (2, 4)

Тем не менее, зависимости скоростей травления от давления газа (рис. 6) являются не вполне однозначными. Так, растущий ха-

рактер изменения R_E в плазме аргона противоречит поведению плотности потока ионов. Можно предположить, что основную роль в

деструкции полимерной пленки здесь играют метастабильные атомы аргона и/или собственное УФ излучение плазмы. Снижение скорости травления в плазме O_2 не согласуется с поведением концентрации и плотности потока как атомов кислорода в основном состоянии, так и метастабильных молекул O_2 . В работе [14]

было показано, что в близком к нашему диапазону условий рост давления O_2 приводит к снижению плотности потока УФ квантов. Это свидетельствует в пользу того, что и в плазме O_2 скорость деструкции полимерной пленки лимитируется гетерогенными процессами с участием собственного УФ излучения.

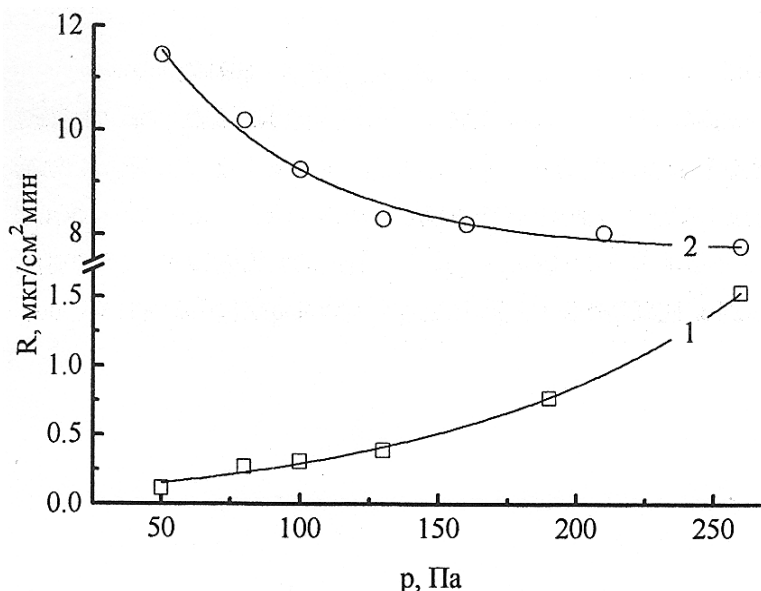


Рис. 6 – Зависимость скорости плазменной деструкции пленок в аргоне (1) и кислороде (2) от давления газа при $v = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $I = 50 \text{ мА}$.

Литература

1. Eddy C.R., Leonhardt D., Douglass S.R. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1999**. V. 17. N. 3. P. 780.
2. Kim H.K., Lin H., Ra Y. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **2004**. V. 22. N. 3. P. 598.
3. Lim W., Voss L., Khanna R., Gila B.P. et al // *Appl. Surf. Sci.* **2006**. V. 253. P. 1269.
4. Cho H., Vartuli C.B., Donovan S.M. et al. // *J Vac. Sci. Technol. A*. **1998**. V. 16. N. 3. P. 1631.
5. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Тимакин В.Н., Эпштейн И.Л. // *Химия высоких энергий*. **1990**. Т. 24. №6. С. 541.
6. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В., Тимакин В.Н., Эпштейн И.Л. // Институт Нефтехимического синтеза АН СССР. Плазмохимия-91 М. **1991**. Т. 1. С. 172-208.
7. Солдатова И.В., Котенев В.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2012**. Т. 48. № 2. С. 159.
8. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
9. Семенова О. А., Ефремов А. М., Баринов С. М., Кучумов А. А., Светцов В. И. // *Микроэлектроника*. **2013**, Т. 42. № 5. С. 375.
10. Семенова О. А., Ефремов А. М., Баринов С. М., Светцов В. И. // *Теплофизика высоких температур*. **2014**. Т. 52. № 2. С. 1.
11. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 С.
12. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 382 С.
13. Herrbout D., Bogaerts A., Yan M., Gijbels R., Goedheer W., Dekempeneer E. // *J. Appl. Phys.* **2001**. V. 90. № 2. P. 520.
14. Рыбкин В.В., Титов В.А. // в кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. VIII-1. С. 130.

**FORMATION AND PLASMA-ASSISTED DESTRUCTION KINETICS FOR THE FILMS
DEPOSITED IN THE METHANE GLOW DISCHARGE**

S.M.Barinov, A.M.Efremov

Ivanovo State University of chemistry and technology,
153000, Ivanovo c., F. Engel'sa, 7
E-mail: sitanov@isuct.ru

Abstract

The influence of external dc glow discharge parameters (gas pressure, gas flow rate, current density) on the polymer film formation kinetics in methane plasma was investigated. Also, the plasma-assisted destruction kinetics for such films was studied in both Ar and O₂ plasmas.

**МЕТАННЫҢ ПЛАЗМАЛЫҚ ДЕСТРУКЦИЯ ҚАБАТЫНЫҢ СОЛҒЫН РАЗРЯДТА
КИНЕТИКАЛЫҚ ӨСУІ**

С.М. Баринов, А.М. Ефремов

ФГБОУ ВПО «Ивановскийдағы мемлекеттік химико-технологиялық университет», 153000, Иваново қ,
Шереметьевский даң., 7, e-mail: serg_barinov@mail.ru

Аннотация

Полимерлі материалдың метанның плазмасында сыртқы әсер ететін шамалардың әсерінде, солғын разрядтың тұрақты тоғында (газ қысымы, газ көлемі, тоқ тығыздығы) кинетикалық калыптасуын зерттеу. Сонымен қатар деструкциялық материалдардың Ar және O₂ плазмасында кинетикасы зерттелінді.