

УДК: 539.141;537.868.531

КИНЕТИКА НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И ВЕРОЯТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГИБЕЛИ АТОМОВ ХЛОРА И ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ СМЕСИ HCl+He**А.А.Овцын, А.М.Ефремов, Д.Б.Мурин**

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

E-mail: moose2004@inbox.ru

Аннотация

Эффекты соотношений HCl / He по параметрам плазмы и плотности плазмы активных видов были изучены с помощью комбинации диагностики плазмы (метод зондов Лангмюра, оптическая эмиссионная спектроскопия) и моделирования. Было обнаружено, что разбавление HCl в гелии при постоянном давлении газа и тока разряда влияет на гетерогенные вероятности рекомбинации для обоих Cl и H атомов. Были обсуждены некоторые возможные механизмы такого влияния.

Ключевые слова: плазма, хлор, водород, кинетика, смеси

Введение

Неравновесная низкотемпературная плазма галогенводородов (HX, где X = Cl, Br или I) находит широкое применение при производстве изделий интегральной микро- и нано- электроники в процессах очистки и структурирования поверхности полупроводниковых пластин и различных функциональных слоев [1]. В качестве преимуществ хлористого водорода перед другими хлорсодержащими газами (Cl₂, BCl₃, SiCl₄) можно выделить:

- 1) низкие степени диссоциации HCl, способствующие получению анизотропного профиля травления;
- 2) возможность сочетания эффектов двухканального химического взаимодействия в системе «плазма-твердое тело» с участием атомов хлора и водорода; и
- 3) отсутствие высаживания твердых продуктов плазмохимических реакций на поверхностях, контактирующих с плазмой [2].

Характерной чертой современной технологии плазменного травления является использование двухкомпонентных газовых смесей, сочетающих активный газ, например HCl, с добавкой инертного или молекулярного компонента. Наличие инертного газа в плазмообразующей смеси приводит к стабилизации плазмы и увеличению анизотропии процесса, а также защищает откачные средства и снижает количество токсичных компонентов в отводящихся газах.

Кроме этого, начальный состав смеси

является дополнительным инструментом регулирования параметров плазмы и концентраций активных частиц. Для оптимизации плазменных технологий необходимы данные о механизмах плазмохимических процессов и их кинетических характеристиках [3]. Для смесей HCl с инертными газами, в том числе и для системы HCl + He, наиболее критичной является неопределённость информации по кинетике и концентрациям атомов хлора и водорода, которые обеспечивают основные эффекты химического взаимодействия плазмы с обрабатываемым материалом. Целью данной работы являлся анализ влияния начального состава смеси HCl + He на электрофизические параметры плазмы, ее стационарный состав и кинетику гетерогенной гибели атомов хлора и водорода.

Методическая часть

Эксперименты проводились в стеклянном проточном цилиндрическом плазмохимическом реакторе (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 20\text{--}200$ Па) и объемный расход газа ($q = 2\text{--}8$ см³/с при норм. усл.). Начальный состав смесей HCl + Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ задавался парциальными давлениями компонентов p_i при $p = \text{const}$. Мольные доли компонентов исходной смеси определялись как $y_i = p_i / p$. Измерения осевой напряженности электрического поля (E) в зоне положительного столба разряда проводились методом зондов Лангмюра.

Температуру газа (T) определяли при решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки (T_w).

При расчетах параметра E/N , где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц, использовалась величина T , усредненная на 0.5 r . Спектры излучения плазмы регистрировали с помощью монохроматора AvaSpec-2048-2 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Отбор излучения проводился с торцевой части разрядной трубки через кварцевое окно. Разрешение спектральной установки составляло 0.2 нм.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на решении стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы, уравнений химиче-

ской кинетики образования и гибели нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Выходными параметрами модели выступали функция распределения электронов по энергиям, константы скоростей процессов при электронном ударе и средние по объему плазмы концентрации частиц [4,6,7].

Результаты и их обсуждение

Увеличение доли гелия y_{He} в исходной смеси в условиях $p, i = \text{const}$ приводит к снижению стационарных значений E/N , которое удовлетворительно воспроизводится по результатам экспериментов и расчетов (рис. 1).

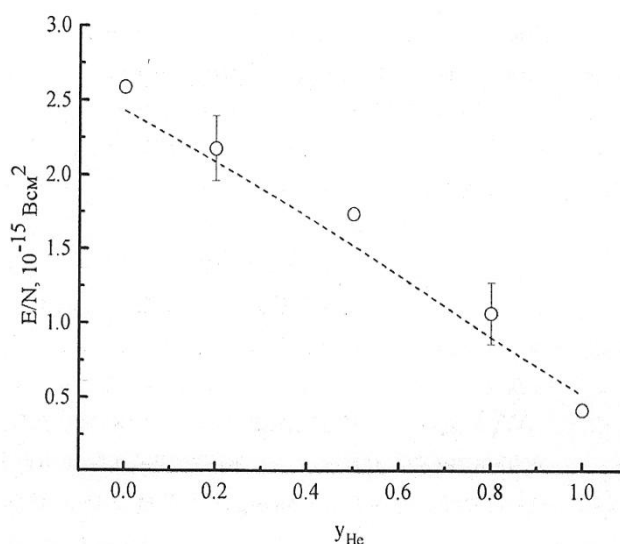


Рис. 1 – Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений E/N в смеси HCl+He при $p = 100 \text{ Па}$, $i = 25 \text{ мА}$

Расчеты показали, что снижение потерь энергии электронов на возбуждение (колебательное, электронное) и ионизацию молекул HCl с ростом y_{He} не компенсируется аналогичными процессами для атомов He. Поэтому, не смотря на снижение E/N , имеет место обогащение ФРЭЭ высокоэнергетичными электронами и рост средней энергии электронов (ϵ) (рис. 2). Рост (ϵ) приводит к аналогичному изменению констант скоростей элементарных процессов, пороговая энергия ϵ_{th} которых удовлетворяет условию $\epsilon_{th} \geq \langle \epsilon \rangle$. Было найдено также, что варьирование начального состава смеси HCl + He оказывает заметное влияние на кинетику и концентрацию электронов в

плазме. Причиной такого влияния является то, что увеличение (ϵ) с ростом y_{He} компенсируется изменением режима диффузии от свободного к амбиполярному при снижении относительной концентрации отрицательных ионов $\beta = n_- / n_e$. В результате, уменьшаются эффективный коэффициент диффузии электронов D'_e (например, $5.8 \times 10^5 - 5.2 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ при $y_{He} = 0 - 80\%$, $p = 200 \text{ Па}$, $i = 25 \text{ мА}$) и частота их диффузионной гибели $\nu_{dif} \approx D'_e / \Lambda^2$, где $\Lambda^2 = (2.405/r)^2 + (\pi/l)^2$ – диффузионная длина. В сочетании со снижением частоты диссоциативного прилипания, это обеспечивает рост n_e (рис. 2).

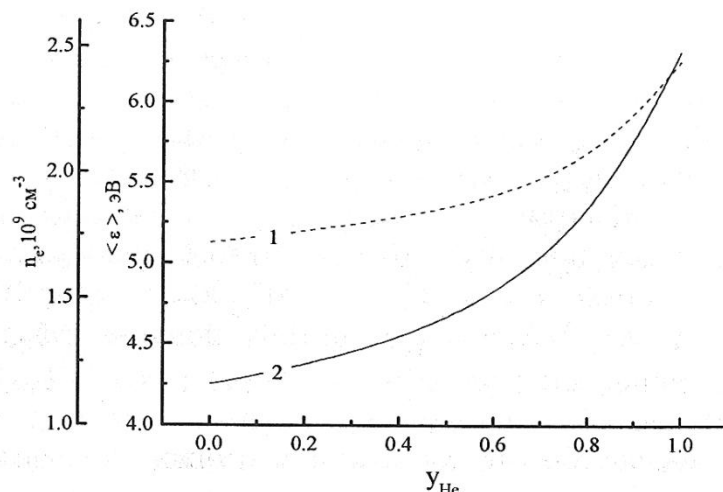


Рис. 2 – Средняя энергия (1) и концентрация (2) электронов в смеси HCl + He при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА

В исследованном диапазоне параметров разряда в излучении плазмы HCl проявляются атомарные и молекулярные компоненты (рис. 3). К первым относятся две группы линий атомарного хлора в областях 430–460 нм (состояние $5p$, $\epsilon_{th} = 11.8$ – 11.9 эВ) и 700–900 нм (состояние $4p$, $\epsilon_{th} = 10.4$ – 10.8 эВ), а также линии атомов водорода H_{α} 656.37 нм ($3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$, $\epsilon_{th} = 12.09$ эВ) и H_{β} 486.12 нм ($4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$, $\epsilon_{th} = 12.75$ эВ). Наиболее интенсивной и свободной от перекрывания с соседними максимумами среди хлорных линий является Cl 725.67 нм ($4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P$, $\epsilon_{th} = 10.6$ эВ). излу-

чение молекул представлено полосой Cl₂ 256.4 нм ($2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_u$, $\epsilon_{th} \sim 8.2$ эВ) и альфа-системой Фулхера H₂ в области 575–625 нм ($a^3\Sigma_g \rightarrow a^3\Pi_u$, $\epsilon_{th} 13.9$ эВ). Спектр излучения плазмы He представлен группой линий в области 400–900 нм. Наиболее интенсивной и свободной от перекрывания является линия He 587.74 нм ($3d^3D \rightarrow 2p^3P^0$, $\epsilon_{th} \epsilon_{th} = 23.07$ эВ). Качественный состав спектров разряда в смесях HCl + He любого состава отвечает простому наложению спектров излучения плазмы индивидуальных газов.

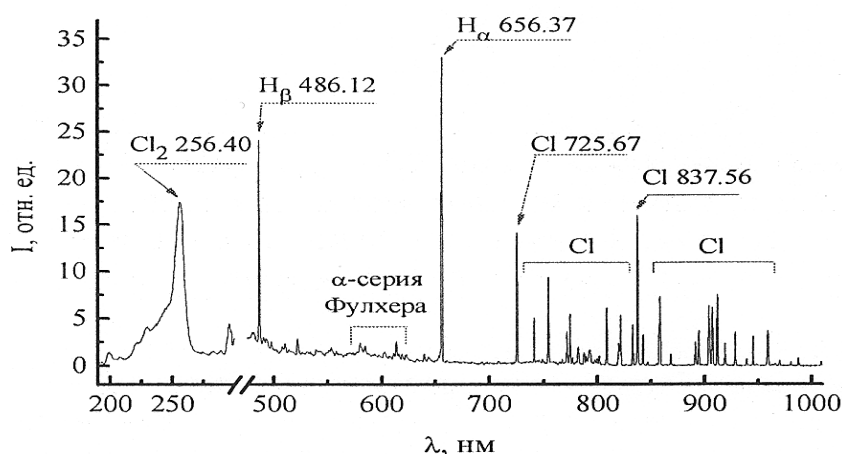


Рис. 3 – Спектр излучения плазмы HCl при $i = 25$ мА, $p = 100$ Па

В условиях непостоянства $\langle \epsilon \rangle$ и n_e с ростом y_{He} измеренные интенсивности излучения (I) не отражают поведения концентраций частиц из-за изменения эффективности возбуждения, характеризуемой параметром $k_{ex}n_e$, где k_{ex} – константа скорости возбуждения. Таким

образом, при известном механизме и сечении возбуждения, относительное изменение концентраций невозбужденных частиц может быть охарактеризовано приведенными интенсивностями излучения $I' = I/(k_{ex}n_e)$ (рис.4).

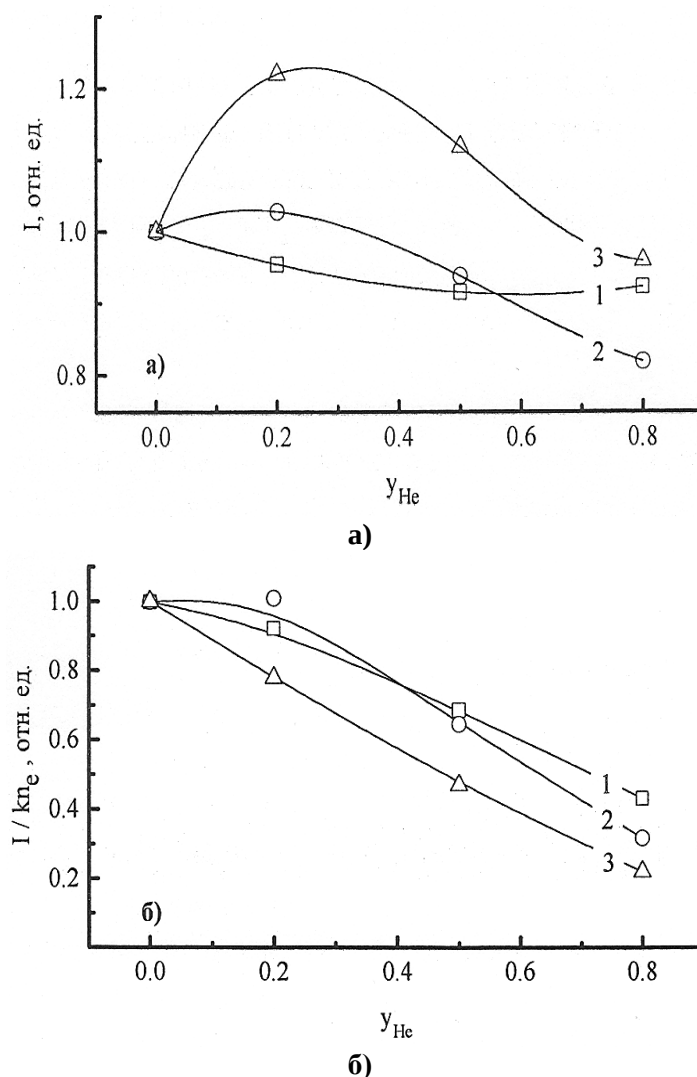


Рис. 4 – Влияние начального состава смеси HCl + He на измеренные (а) и приведенные (б) интенсивности излучения H_{α} 656.37 нм (1), Cl₂ 256.4 нм (2) и Cl 725.67 нм (3) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА

Особенностью плазмы HCl в рассмотренном диапазоне условий является то, что стационарные концентрации атомов и молекул формируются при существенном влиянии атомно-молекулярных процессов R1: $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ (5.0×10^{-14} см³/с), R2: $Cl + HCl \rightarrow Cl_2 + H$ (3.2×10^{-20} см³/с), R3: $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ (2.0×10^{-11} см³/с) и R4: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ (8.0×10^{-14} см³/с). При моделировании кинетики нейтральных частиц в рамках рекомендованной в работах [4,6,7,8] кинетической схемы было найдено, что предположение о постоянстве вероятностей гетерогенной гибели атомов хлора (γ_{Cl}) и водорода (γ_H) не обеспечивает согласия в поведении расчетных концентраций атомов (n_{Cl} , n_H) и приведенных интенсивностей их излучения (рис. 5). В то же время, такое согласие может быть получено при ис-

пользовании в расчетах переменных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов (рис. 6) и неизменности кинетических характеристик других процессов, включенных в модель.

Обобщая данные рис. 6 и 5 можно заключить, что:

1) Максимальное расхождение расчета в предположении $\gamma_{Cl}, \gamma_H = \text{const}$ с экспериментом наблюдается для атомов водорода. Достижение согласия относительного хода кривых $n_H = f(\gamma_{He})$ и $I'_H = f(\gamma_{He})$ требует варьирования γ_H в пределах порядка величины и более. Низкая чувствительность n_H к изменениям γ_H обусловлена тем, что доминирующим каналом гибели атомов водорода в рассмотренном диапазоне условий являются атомно-молекулярные процессы $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ и $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$.

2) Одинаковый характер зависимостей $n = f(\gamma_{He})$ и $I' = f(\gamma_{He})$ для атомов обоих типов предусматривает противоположные изменения

вероятностей их гетерогенной рекомбинации, а именно увеличение γ_H и снижение γ_{Cl} .

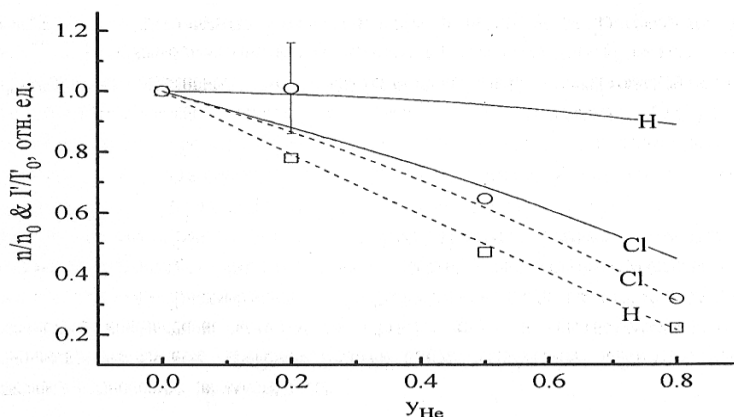


Рис. 5 – Относительное изменение $I'_{H,Cl}$ (точки) и расчетных $n_{H,Cl}$ (линии) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА. Сплошные линии соответствуют $\gamma_{Cl}, \gamma_H = \text{const}$, пунктир – $\gamma_{Cl}, \gamma_H \neq \text{const}$ (см. рис. 6)

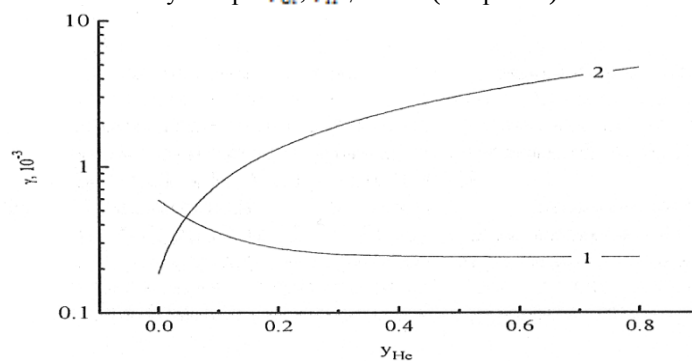


Рис. 6 – Влияние начального состава смеси HCl + He на вероятности гетерогенной гибели атомов хлора (1) и водорода (2)

Из данных рис. 7 можно видеть, что поведение γ_H при варьировании начального состава смесей качественно согласуется с изменением температуры стенки реактора T_w . Снижение вероятности рекомбинации с ростом температуры поверхности обычно связывают с уменьшением времени пребывания адсорбированных частиц на центрах адсорбции τ . Характер изменения γ_{Cl} противоречит этому правилу, однако также может быть обусловлен уменьшением τ из-за увеличения интенсивности ионной бомбардировки стенки реактора. Избирательное действие ионной бомбардировки на адсорбированные атомы одного сорта может быть связано с различной энергетикой советующих центров адсорбции. Очевидно, что выяснение данного вопроса требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 12-07-00217.

Литература

1. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. М.: Мир, 1987. 420 с.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
3. Efremov A.M, Nam-Ki Min, Bok-Gil Choi, Kyu-Ha Baek, Kwang-Ho Kwon. Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl₂/X (X=Ar, He, N₂) Inductively Coupled Plasmas//Journal of The Electrochemical Society. 2008. P.155.

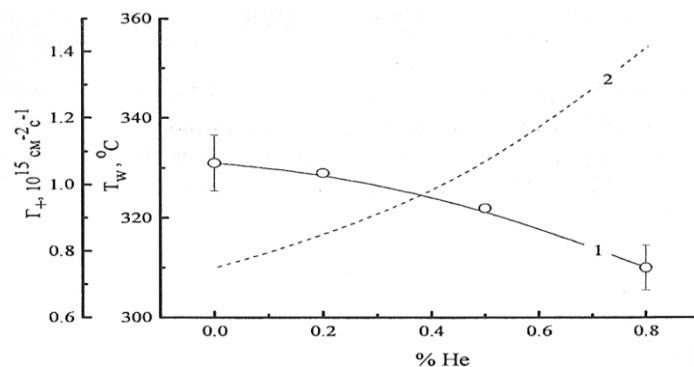


Рис. 7 – Влияние начального состава смеси HCl + He на температуру стенки реактора (1) и плотность потока ионов на стенку (2) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА

4. Ефремов А.М., Пивоварёнок С. А., Светцов В.И. Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163–175.

5. Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 118-122;

6. Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 1. С. 36-39;

7. Рыбкин В.В., Исляйкин А.М. Светцов В. И. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 5, с. 60–63; Rybkin V. V., Islyaiкин A. M., Svetstov V.I. // Physics and Chemistry of Materials Processing. 1997. № 5, P. 60–63 (in Russian).

8. Ефремов А.М., Светцов В. И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 104–107.

NEUTRAL SPECIES KINETICS AND HETEROGENEOUS RECOMBINATION PROBABILITIES FOR CHLORINE AND HYDROGEN ATOMS IN HCL+HE MIXTURE PLASMA

A.A.Ovtsyn, A.M.Efremov, D.B.Murin

Ivanovo State University of chemistry and technology
153000 Ivanovo, F. Engels av., 7, E-mail: moose2004@inbox.ru

Abstract

The effects of HCl/He mixing ratio on plasma parameters and densities of plasma active species were investigated by the combination of plasma diagnostics (Langmuir probe measurements, optical emission spectroscopy) and modeling. It was found that the dilution of HCl by helium at constant gas pressure and discharge current influences the heterogeneous recombination probabilities for both Cl and H atoms. Some possible mechanisms of such influence were discussed.

ПЛАЗМАДА HCl+He ҚОСПАСЫНДА ХЛОР МЕН СУТЕК АТОМДАРЫНЫҢ МҮМКІН БОЛАТЫН ГЕТЕРОГЕНДІ КҮЙДЕГІ ӨЛІМІ ЖӘНЕ НЕЙТРАЛДЫ БӨЛШЕКТЕРДІҢ КИНЕТИКАСЫ

А.А. Овцын, А.М. Ефремов, Д.Б. Мурин

Ивановскийдағы мемлекеттік химико-технологиялық университеті,
153000, Иваново қ, Ф. Энгельс даң, 7, e-mail: moose2004@inbox.ru

Аннотация

Плазманың комбинациялық диагностикасы арқылы (Лангмюра зондық әдісі, оптикалық эмиссионды спектроскопия) HCl+He қоспасының белгілі бір қарым-қатынасында плазманың параметрлері мен тығыздығына әсерлерін моделдеу. Тұрақты қысымда және тұрақты ток разрядында HCl гелиге қосу арқылы сутек пен хлор атомдарының гетерогенді мүмкін болатын рекомбинациясына әсері зерттелді. Бұндай мүмкін болатын әсерлердің механизмдері талқыланды.