МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2022, том 51, № 3, с. 212–217

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 537.525

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В СРЕДЕ ФРЕОНА R-23

© 2022 г. Д. Б. Мурин[a], *, С. А. Пивоваренок[a], А. А. Малюгин[a], А. В. Бобылев[a]

[a] *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия*

**E-mail: dim86@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.
После доработки 06.07.2021 г.
Принята к публикации 15.07.2021 г.

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы фреона R-23 в зависимости от внешних параметров разряда в широком диапазоне условий. Установлено, что величина температуры газа линейно увеличивается с ростом давления газа и тока разряда. Поведение параметра E/N типично для электроотрицательных газов. Получены и проанализированы спектры излучения тлеющего разряда во фреоне R-23. Установлено, что излучение плазмы представлено атомарными и молекулярными компонентами, а зависимости интенсивностей излучения линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний прямым электронным ударом.

Ключевые слова: плазма, спектры, электрофизические параметры, фреон

DOI: 10.31857/S0544126922020077

1. ВВЕДЕНИЕ

Долгое время развитие микроэлектроники шло в основном за счет миниатюризации размеров элементов и увеличения плотности их упаковки. Считалось, что подобный подход наиболее эффективен по сравнению с альтернативными методами изготовления интегральных микросхем [1]. Для изготовления структурных элементов интегральных микросхем использовались процессы жидкостного травления, которые, в свою очередь, достаточно хорошо изучены и отработаны. Со временем данные процессы перестали удовлетворять технологическим нормам производства элементов, таким как чистота проведения процесса, анизотропия, разрешающая способность. Поэтому перед исследователями появилась задача поиска альтернативы жидкостным методам травления и очистки поверхностей. Предпочтение было отдано перспективной технологии с использованием низкотемпературной неравновесной газоразрядной плазмы, в частности, использование галогенсодержащих плазмообразующих газов для получения свободных атомов галогенов (F, Cl, Br) и галогенсодержащих радикалов, непосредственно взаимодействующих с обрабатываемой поверхностью [2].

В качестве плазмообразующих сред можно использовать широкий набор газов и их смесей. Например, фторсодержащие газы (CF_4, CCl_2F_2, SF_6 и др.), относящиеся к семейству фреонов, являются источником химически активного атомарного фтора (F), используются в рамках данной технологии с начала 80-х годов прошлого столетия и по настоящее время. Данные газы обеспечивают технологически приемлемые скорости травления с кремнием и рядом металлов (Ti, Ta, Mo, W), а также удовлетворяют требованиям по разрешению, анизотропии и селективности для большинства известных маскирующих покрытий.

В данной работе объектом исследования является фреон R-23 (трифторметан, фтороформ). Фреон R-23 – бесцветный газ, без запаха, относится к так называемым озонобезопасным фреонам группы "С". Данный газ инертен в химическом отношении, не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем и при диссоциации не взаимодействует с озоном, устойчив к действию кислот и щелочей. Фреон R-23 играет важную роль в промышленности плазменного травления (в частности, при обработке кремния (Si)), так как может легко диссоциировать на химически активные радикалы фтора (F) и частицы водорода (H), способные вызывать эффект "полирующего травления".

Однако широкое применение плазмообразующих сред на основе фреона R-23 в технологических целях невозможно без предварительного изучения спектральных и электрофизических параметров плазмы для создания наиболее благоприятных и оптимальных технологических режи-

мов обработки. Проработка этого вопроса и явилась целью настоящей работы.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию свойств плазмы электрического разряда пониженного давления во фреоне R-23 проводились в стандартной плазмохимической установке с реактором проточного типа. Разрядная трубка (реактор) представляла собой цилиндр из молибденового стекла (марка С-49) длиной 56 см и радиусом 1.4 см. Электроды располагались в боковых отростках и имели вид полых цилиндров из анодированного алюминия, длина разрядного промежутка составляла 36 см.

Откачка системы осуществлялась вращательно-масляным форвакуумным насосом ВН-461 (предельное остаточное давление ~2×10^{-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 выступало силиконовое масло. Расход газа измеряли масляным капиллярным реометром, предварительно откалиброванным по фреону с помощью бюретки известного объема. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждался от высоковольтного трансформатора НОМ 6000/100 (допустимое входное напряжение 100 В), первичная обмотка которого питалась от ЛАТРа, что позволяло плавно изменять выходное напряжение в диапазоне 0–6000 В. Выход высоковольтного трансформатора соединен с выпрямительным устройством, диодным мостом, и конденсатором (10 мкФ) для сглаживания пульсации напряжения, питающего разряд. Сила тока в цепи разряда измерялась миллиамперметром М366 электромагнитной системы.

Температура нейтральных частиц плазмы (T) вычислялась путем решения уравнения теплового баланса реактора с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки (T_w) [3, 4]. Температура наружной стенки реактора определялась с помощью хромель-копелевой термопары и цифрового измерительного прибора MISTEK DM100C. Измерения проводились через 8 мин после зажигания разряда при достижении условия T_w = const. Для измерения осевой напряженности электрического поля в плазме был использован двухзондовый компенсационный метод [5]. Напряжение между двумя остеклованными зондами (материал платина, диаметр зондов ≈0.05 мм, расстояние между зондами 7.7 см), вводимыми в зону разряда, компенсировалось с помощью универсального источника питания УИП-1. При помощи нуль-индикатора (миллиамперметр М906) регистрировалось отсутствие тока в цепи зондов, а напряжение компенсации определялось с помощью мультиметра Ц3421. При определении приведенной напряженности электрического поля (E/N) полагалось, что распределение температуры по радиусу трубки подчиняется функции Бесселя первого рода нулевого порядка [6, 7], а в конкретных расчетах использовалась величина температуры, усредненная на полурадиус реактора ($T_{0.5r}$), при этом распределение величины (E/N) по радиусу реактора не учитывалось.

Для спектральной диагностики плазмы был использован метод оптической эмиссионной спектроскопии, основанный на регистрации излучения плазмы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием торцевой части реактора, содержащей кварцевое стекло, 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. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [8, 9].

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда (i = 10–30 мА), давление газа (p = 20–200 Па).

Трифторметан набирали в хлорвиниловую емкость, предварительно откаченную до предельного остаточного давления порядка 1 Па, из металлического баллона с маркой “чистый”, содержание основного газа не менее 99.5%. После каждого эксперимента реактор очищался в плазме чистого кислорода, время полной очистки составляло 15 мин.

Контроль примесей компонентов атмосферного воздуха в основном газе осуществлялся качественно, по наличию или отсутствию полос излучения N_2, OH и CO в спектрах излучения. Во всех случаях режимы набора газов и конструкции соответствующих установок оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей были минимальными.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что увеличение давления газа при постоянстве силы тока разряда приводит к заметному увеличению величины удельной мощности, вкладываемой в разряд, например, для i = 25 мА практически в 2.5 раза, при этом наблюдается линейный рост (рис. 1). Аналогичное изменение величины удельной мощности имеет место и при увеличении тока разряда в условиях p ≈ const, которое обеспечивает постоянство напряженности электрического поля.

Температурная зависимость так же имеет линейный рост, следуя поведению удельной мощ-

ности, вкладываемой в разряд (рис. 2). Видно, что величина температуры газа линейно увеличивается при варьировании давления газа (например, в 1.1 раза для i = 15 мА и в 1.2 раза для i = 25 мА в диапазоне давлений p = 20–200 Па) и тока разряда (~ в 1.1 раза при давлении 200 Па). Линейный характер зависимости хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными для других газов [10, 11].

На рис. 3 представлена зависимость приведенной напряженности электрического поля от давления газа при различных токах разряда. Из приведенной зависимости видно, что приведенная напряженность электрического поля E/N в плазме фреона R-23 практически не зависит (в пределах погрешности эксперимента) от тока разряда при постоянстве давления газа. В диапазоне давлений до 100 Па при постоянном значении силы тока разряда увеличение давления газа вызывает резкое падение величины E/N. В области давлений выше 100 Па наблюдается более плавное уменьшение величины приведенной напряженности электрического поля. Такой характер зависимости типичен для электроотрицательных газов [2, 10, 11]. В качестве наиболее вероятного объяснения замедления падения параметра E/N в области давлений выше 100 Па следует рассматривать диссоциативное прилипание электронов к молекулам CHF_3, F_2 и CF_x-радикалам (x = 1–3), которые образуются в процессах объемной и гетерогенной рекомбинации атомов.

На рис. 4 приведен обзорный спектр излучения тлеющего разряда постоянного тока трифторметана. Эксперименты показали, что излучение представлено атомарными и молекулярными частицами. С использованием данных [8, 9] и открытой базы данных NIST в спектрах излучения фреона R-23 были зафиксированы 2 группы линий атомарного фтора в диапазоне 660–780 и 820–890 нм (самыми интенсивными линиями выступают 685, 703, 712 и 731 нм). Излучение атомарного углерода представлено тремя группами линий в областях 240–250, 400–485 и 900–950 нм (интенсивными являются 247, 483, 940 нм). Также в спектрах были обнаружены 3 интенсивные линии атомарного водорода серии Бальмера: H_α 656, H_β 486, H_γ 434 нм.

Излучение молекулярных компонентов представлено системой полос CF в интервале от 185 до 230 нм (наиболее интенсивными являются: 202 и 209 нм), CF_2 в интервале от 249 до 330 нм (интенсивными являются 251, 262, 266, 305, 321 нм). Излучение молекул углерода представлено системами полос Свана (468.4, 471.5, 473.7, 547.0, 550.2, 554.0, 558.5, 563.5 нм) и Филипса (780–803 нм, пик 789.6 нм; 806–817 нм, пик 811.2 нм). Также излучение молекулярного углерода было обнаружено в области 900–950 нм (наиболее интенсивны-

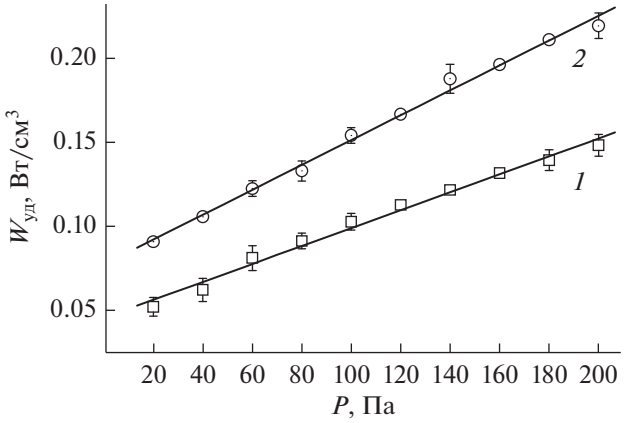

Рис. 1. Влияние давления газа (фреона R-23) на величину удельной мощности, вкладываемой в разряд (*1* – 15 мА, *2* – 25 мА).

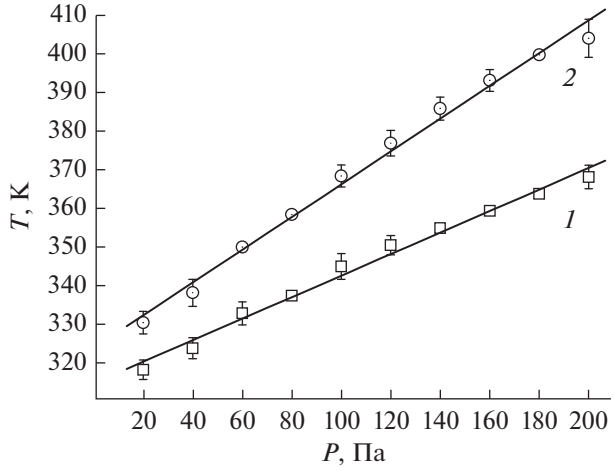

Рис. 2. Влияние давления газа (фреона R-23) на величину температуры газа T (*1* – 15 мА, *2* – 25 мА).

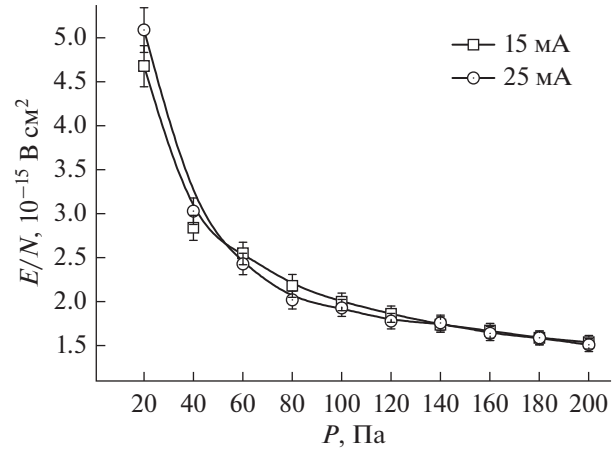

Рис. 3. Влияние давления газа (фреона R-23) на величину приведенной напряженности электрического поля.

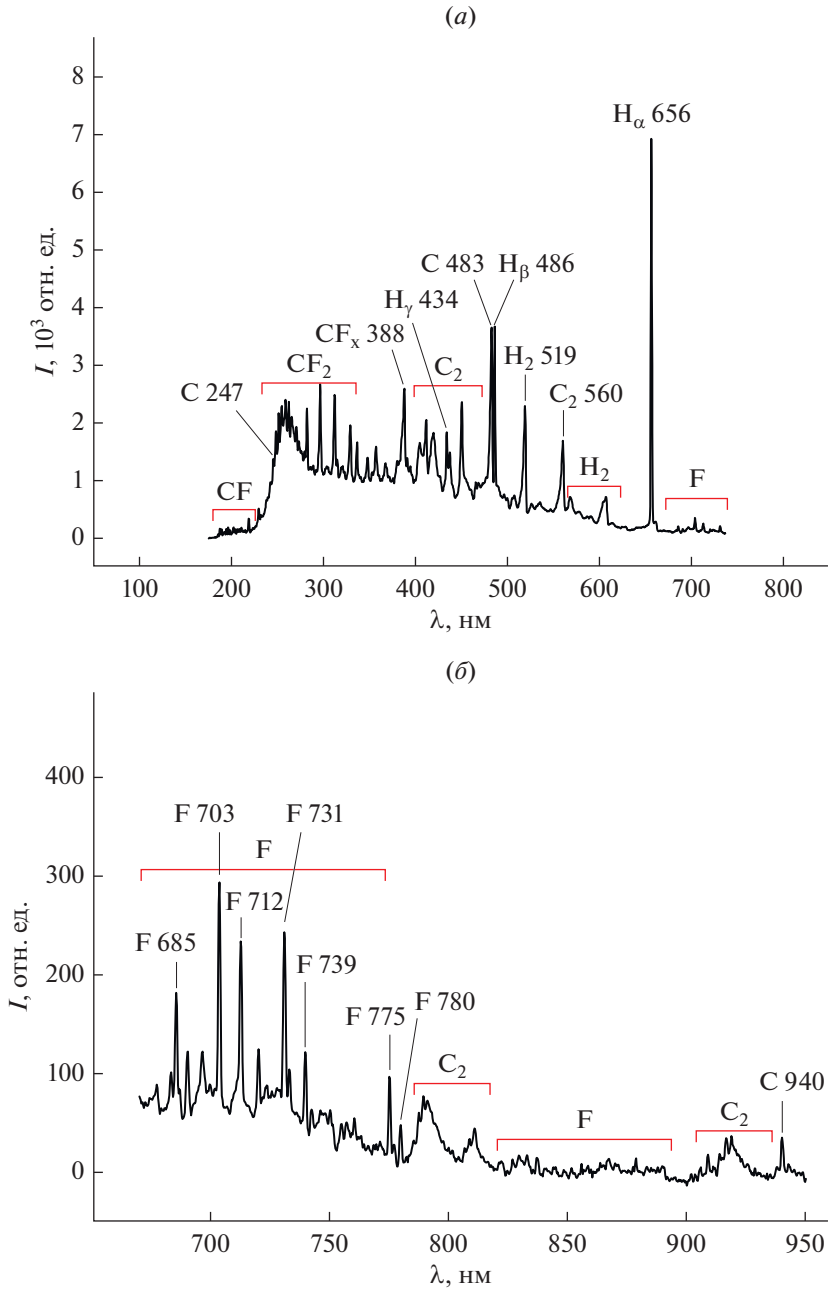

Рис. 4. Обзорный спектр излучения тлеющего разряда постоянного тока трифторметана (p = 100 Па, i = 25 мА).

ми максимумами являются 914, 917 и 919 нм). Спектр излучения молекулярного водорода представлен слабо интенсивными полосами альфа-системы Фулхера (575–625 нм) и интенсивными полосами водорода с длинами волн 519 и 568 нм.

При анализе данного спектра излучения было определено, что наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии F 685.65 нм (ε_{th} = 14.50 эВ, $3p^4D^o_{7/2} \rightarrow 3s^4P_{5/2}$), F 703.84 нм ($\varepsilon_{th}$ = 14.74 эВ, $3p^2P^o_{3/2} \rightarrow 3s^2P_{3/2}$) и H_α 656.4 нм (ε_{th} = 12.09 эВ, $d^2D \rightarrow 2p^2P^o$). Высокие значения энергий возбуждения указанных выше излучающих состояний позволяют рассматривать возбуждение атомов и молекул электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний. Кроме этого, низкие времена жизни соответствующих возбужденных состояний позволяют рассматривать излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса. В таком случае интенсивность излу-

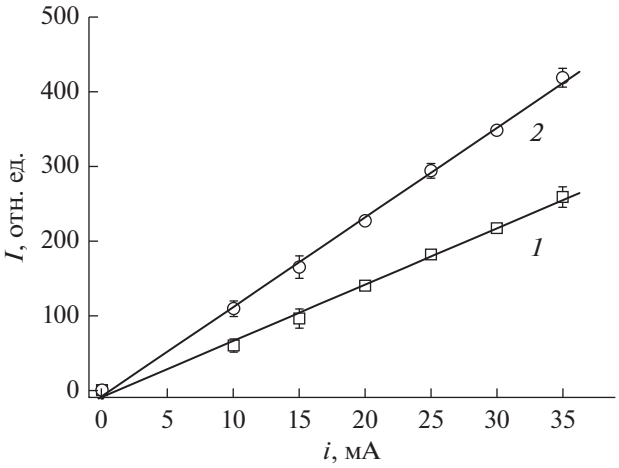

Рис. 5. Влияние тока разряда на интенсивности излучения атомарных линий фтора при p = 100 Па (*1* – F 685 нм, *2* – F 703 нм).

чения линий и полос может описываться выражением: $I = k n_e N$, где I – интенсивность излучения; n_e – концентрация электронов; N – концентрация атомов или молекул газа; k – коэффициент скорости процесса [12, 13]. Выражение для нахождения коэффициента скорости процесса имеет вид:

$$k = \int_{E_a}^{\infty} \sigma(E) f(E) \sqrt{E} dE,$$

где $f(E)$ – функция распределения электронов по энергии, $\sigma(E)$ – зависимость сечения процесса от энергии электронов, E – энергия электронов, E_a – пороговая энергия возбуждения.

Для выбранных атомарных линий были получены зависимости интенсивности излучения от тока разряда (рис. 5, пример для атомарного фто-

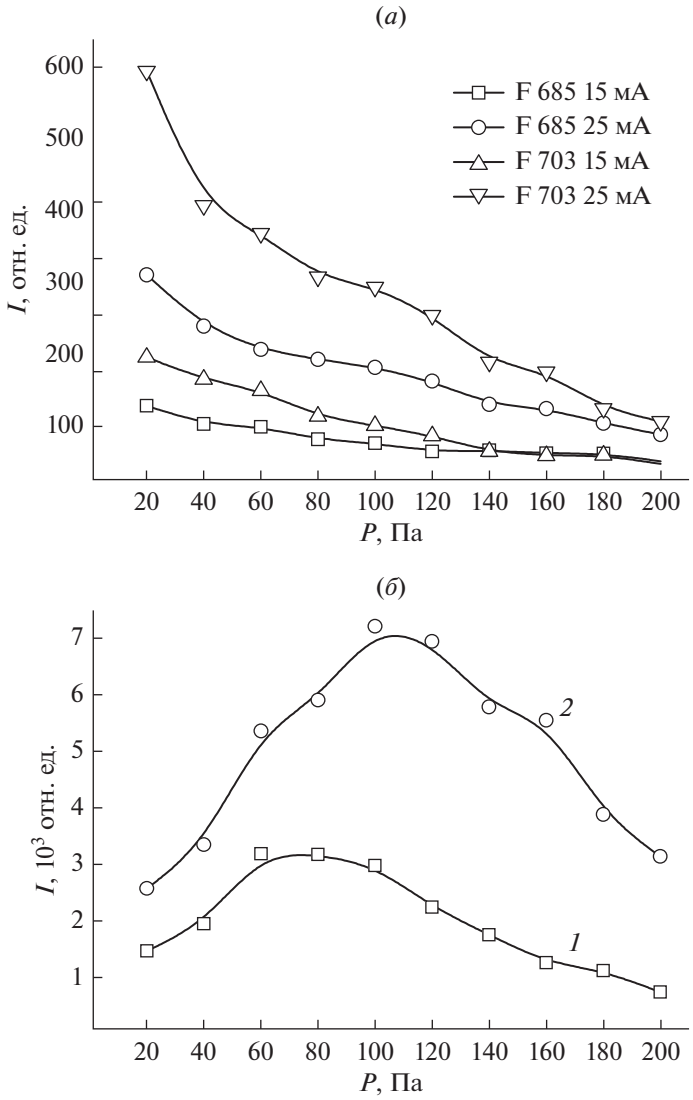

Рис. 6. Влияние давления газа (фреона R-23) на интенсивности излучения атомарных линий фтора (*а*) и водорода (*б*) при i = 15 мА (*1*) и i = 25 мА (*2*).

ра) и давления газа (рис. 6*а* – F, рис. 6*б* – H_α) во фреоне R-23. С ростом тока разряда (рис. 5) наблюдается линейное увеличение интенсивности излучения атомарных линий фтора, что соответствует механизму прямого возбуждения излучающих состояний при электронном ударе и свидетельствует об отсутствии вторичных процессов. 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 энергии и коэффициент скорости возбуждения несколько уменьшаются [2, 5], а концентрация тяжелых частиц растет, что приводит к пропорциональности интенсивности излучения частиц и концентрации электронов, т. е. току разряда.

Изменение давления газа в интервале 20–200 Па приводит к уменьшению интенсивности излучения атомарного фтора (рис. 6*а*), а зависимость интенсивности излучения атомарного водорода проходит через максимум (рис. 6*б*). В случае атомарного фтора наиболее вероятной причиной такого поведения полученных экспериментальных зависимостей является расходование данного вида частиц в различных атомно-молекулярных реакциях и/или на образование полимерной пленки. В случае атомарного водорода, на начальном этапе (до 100 Па) увеличение давления газа вызывает рост концентрации этой частицы в объеме плазмы, который не компенсируется изменением параметра условия возбуждения ($k\,n_e$), после 100 Па изменение произведения константы скорости процесса и концентрации электронов начинает доминировать над ростом концентрации частиц водорода. Одной из возможных причин данного явления также может являться расходование последней на атомно-молекулярные процессы, реакции объемной рекомбинации или гетерогенного взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы фреона R-23 в зависимости от внешних параметров разряда в широком диапазоне условий. Показано, что величина температуры газа линейно возрастает с ростом давления газа и тока разряда. Поведение приведенной напряженности электрического поля типично для электроотрицательных газов. Получены и проанализированы спектры излучения плазмы фреона R-23. Показано, что излучение плазмы представлено атомарными и молекулярными компонентами, а зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний прямым электронным ударом. Данные по эмиссионной спектроскопии могут быть использованы для контроля состава плазмы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Данилин Б.С., Киреев В.Ю.* Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Под ред. Данилин Б.С. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.
2. *Светцов В.И., Ефремов А.М.* Вакуумная и плазменная электроника: учеб. пособие. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2003. 171 с.
3. *Лебедев Ю.А.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука. 1981. 142 с.
4. *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. Изд. 2-е; перераб. и доп. М.: Энергатомиздат. 1991. 720 с.
5. *Мурин Д.Б., Дунаев А.В.* Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трихлорида бора // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 106–114.
6. *Куприяновская А.П., Светцов В.И., Ситанов Д.В.* Влияние условий разряда и температуры стенки на электрические характеристики и излучение положительного столба тлеющего разряда в хлоре // Черкассы, 1990. Деп. в ВИНИТИ. № 59. С. 93.
7. *Ефремов А.М., Пивоваренок С.А., Светцов В.И.* Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 147–159.
8. *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит. 1949. 540 с.
9. *Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат. 1966. 900 с.
10. *Pivovarenok S.A., Bakshina P.I.* Effect of mixture composition on electrophysical parameters and emission spectra of dichlorodifluoromethane plasma with oxygen and helium // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 3. P. 233–237.
11. *Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Ситанов Д.В.* Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы хлороводорода с хлором и гелием // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 1. С. 43–48.
12. *Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Овцын А.А., Шабадаров С.С.* Интенсивности излучения и концентрации активных частиц в плазме тлеющего разряда в смесях хлористого водорода с аргоном и гелием // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29–32.
13. *Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Годнев Е.М.* Интенсивности излучения и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смесях $HCl–H_2$ и $HCl–O_2$ // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41–44.