

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА АТОМНОЙ ФИЗИКИ, ФИЗИКИ ПЛАЗМЫ И  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

КУРСОВАЯ РАБОТА

«ДИАГНОСТИКА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ  
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ АРГОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ»

«DIAGNOSTICS OF EMISSION SPECTRA OF HIGH-FREQUENCY  
ARGON PLASMA DEPENDING ON THE CONCENTRATION OF  
CONTAMINANTS»

Выполнил студент  
207 группы  
Коньков Алексей Алексеевич

---

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Лопаев Дмитрий Викторович

---

Допущена к защите  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА

2024

# Оглавление

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
1. Актуальность . . . . .	3
2. .Содержание работы . . . . .	4
3. Плазменное травление . . . . .	4
4. Параметры процесса плазменного травления . . . . .	6
5. Плазма аргона . . . . .	7
6.Эмиссионная спектроскопия . . . . .	8
7. Примеси в плазме . . . . .	10
8. Детектирование конечной точки травления . . . . .	12
9. Заключение . . . . .	13
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ . . . . .	14

## ВВЕДЕНИЕ

Плазма - агрегатное состояние вещества. Под данным определением понимается квазинейтральный ионизированный газ. Первое описание плазмы дал химик Ирвинг Ленгмюр в 1923 году. В сравнении с обычным газом плазма обладает высокой электропроводностью, в связи с чем сильно взаимодействует с электрическим и магнитным полями. Присутствие свободных заряженных частиц способствует тому, что плазма обладает свойством экранировать заряд, помещенный в нее, на расстоянии порядка Дебаевского радиуса:

$$r_D = \sqrt{\frac{T}{4\pi n e^2}} \quad (1)$$

Плазма встречается в различных местах в природе и в нашей повседневной жизни, например в ядрах звезд, в планетарных туманностях, космических струях, в форме молнии, используется в неоновых и люминесцентных лампах. Также плазма применяется в промышленности, одной из отраслей является плазменная обработка материалов.

Плазму получают из различных газов или их смесей. Наиболее распространенными являются кислород, водород, гелий, аргон, смеси водорода и азота, аргона и водорода. В данной работе будет рассматриваться плазма аргона.[4]

### 1. Актуальность

Данная работа имеет большую ценность для процессов плазменного травления в контексте диагностики эмиссионных спектров плазмы аргона в зависимости от концентрации разнородных примесей.

Современные технологии плазменного травления широко применяются в различных отраслях, таких как полупроводниковая и микроэлектронная промышленности, производство солнечных панелей и нанотехнологии. Оптимизация этих процессов и повышение качества продукции являются важными задачами для повышения эффективности производства.[5]

Загрязняющие примеси могут значительно влиять на параметры плазмы и качество процессов плазменного травления. Исследование эмиссионных спектров позволяет определить конечную точку процесса и диагностировать состояние плазмы. Это является критическим фактором для контроля процесса и предотвращения нежелательных химических реакций и дефектов в производстве.[2]

В данной работе предоставляются методики, которые позволяют диагностировать эмиссионные спектры плазмы аргона с учетом концентрации загрязняющих примесей. Это позволяет более точно контролировать процесс плазменного травления и оптимизировать его параметры. Такой подход может снизить количество брака, улучшить качество продукции и сократить затраты на производство.

Таким образом, данная работа имеет высокую актуальность для процессов плазменного травления, поскольку предоставляет методики диагностики эмиссионных спектров плазмы аргона, что помогает оптимизировать процесс и повышать качество продукции.

## 2.Содержание работы

Данная работа посвящена изучению влияния загрязняющих примесей на эмиссионные спектры высокочастотной плазмы аргона. В работе рассматривается понятие плазмы, ее свойства и применение в различных областях науки и технологии, особенности плазмы аргона и ее использование в плазменном травлении материалов. Основное внимание уделяется эмиссионной спектроскопии как методу диагностики плазмы и определения конечной точки плазменного травления. В работе также рассматривается влияние загрязняющих примесей на параметры плазмы и качество процессов. Цель работы - оптимизация технологических процессов плазменного травления путем более точного контроля параметров плазмы и предотвращения нежелательных химических реакций и дефектов в производстве.

## 3. Плазменное травление

Плазменное травление – это эффективный метод удаления материала с поверхности, основанный на использовании плазмы. Широко применяемый в различных отраслях, таких как производство полупроводников, создание тонких пленок и электронных компонентов, этот метод обеспечивает высокую точность и качество обработки.[2],[6]

Установка для плазменной обработки включает несколько ключевых компонентов. Вакуумная камера предназначена для проведения процесса обработки в то время как источник питания генерирует и поддерживает плазму. Газовая система контролирует поток и давление газовой смеси в рабочей зоне, а система охлаждения отводит тепло, создаваемое плазмой. Кроме того, установка включает систему откачки для удаления выбитых атомов из камеры обработки.[1]

Процесс плазменного травления состоит из нескольких этапов. Сначала рабочий газ или смесь из нескольких компонентов вводится в рабочую камеру. Затем с помощью радиочастотного или микроволнового излучения генерируется плазма. Ионы в плазме ускоряются электрическим полем и направляются к поверхности, где происходит травление. В результате верхние слои материала удаляются и откачиваются из камеры. Важно отметить, что самыми распространенными разновидностями плазменного травления являются ионное травление и реактивное ионное травление.[1]



Рисунок 0.1: Схема установки

Ионное травление – это процесс, при котором поверхностные слои материалов удаляются только в результате физического разпыления. В этом случае ионы инертных газов, не вступающих в химические реакции с материалами, осуществляют разпыление. Именно метод ионно-лучевого травления в плазме аргона обладает наивысшей разрешающей способностью при обработке тонких металлических слоев толщиной менее 10 нм. Однако следует отметить, что хоть данный метод и обладает высокой точностью, но является процессом с низкой производительностью.[1],[2]

Реактивное ионное травление – это другой тип плазменного

травления, в котором используются реактивные газы, такие как кислород или хлор. Ионы плазмы взаимодействуют с поверхностью материала, образуя летучие соединения, которое затем удаляется из камеры. В свою очередь инертные газы используются в данном процессе для поддержания определенных условий, таких как давление и температура плазмы, а также помогают в удалении летучих соединений. Кроме того, реактивные газы могут использоваться для защиты поверхностей от окисления и других нежелательных процессов.[2]

Плазма аргона является эффективным выбором для для обоих методов. В реактивном ионном травлении он используется для повышения плотности и однородности плазмы, а также предотвращения вторичных реакций. В ионном травлении он используется как инертный газ с характеристиками, способствующий эффективному распылению. Плазма аргона используется для обработки различных материалов, включая нержавеющую сталь, железо, никель, медь и серебро.[2],[3]

#### 4. Параметры процесса плазменного травления

Плазменное травление, как сложный процесс, требующий внимательного контроля множества параметров, которые влияют на его оптимизацию и достижение желаемых результатов.

Один из ключевых параметров - состав газовой смеси, определяющий реактивность и селективность травления. Выбор компонентов, входящих в газовую смесь, непосредственно влияет на скорость процесса и качество получаемых результатов.[1]

Еще одним важным параметром является мощность плазмы, которая определяется энергией, подаваемой в газ. Мощность напрямую влияет на степень ионизации плазмы - чем выше энергия, тем сильнее ионизируется газ, что ускоряет процесс травления.[1],[2]

Давление также играет значительную роль в плазменном травлении. При увеличении давления ионы и нейтральные частицы сталкиваются чаще, что может замедлить скорость травления. Давление также влияет на изотропность процесса - при повышенном давлении улучшается изотропность травления. Одновременное снижение давления, увеличение частоты и повышение мощности способствуют повышению анизотропности.[2]

Анизотропность - еще один параметр, подверженный влиянию характеристик газовой смеси. В данном контексте анизотропность означает предпочтительное удаление материала в перпендикулярном направлении

к его поверхности. Например, высокая электрическая проводимость может снизить анизотропность из-за возможности нежелательных разрядов в плазме. С другой стороны, высокая однородность газовой смеси способствует повышению анизотропности, обеспечивая равномерное распределение плазмы на поверхности.[1],[2],[5]

## 5. Плазма аргона

Высокочастотная плазма аргона - это форма плазмы, которая создается и поддерживается с помощью подачи в газ высокочастотного электрического поля в диапазоне микроволновых и радиочастот. Под воздействием поля происходит ионизация молекул, что приводит к образованию плазмы. Такой метод позволяет эффективно передавать энергию для создания плазмы с высокими показателями плотности в сравнении с другими газами. Например, плазма аргона обладает более высокими показателями у данной характеристики в сравнении с другими газами, такими как гелий, неон, азот и кислород. Для аргонной плазмы характерны значения плотности  $10^{11}$ - $10^{13}$  см<sup>-3</sup>, в то время как у гелия  $10^{10}$ - $10^{12}$  см<sup>-3</sup>, неона  $10^{10}$ - $10^{12}$  см<sup>-3</sup>, азота  $10^9$ - $10^{11}$  см<sup>-3</sup> и кислорода  $10^9$ - $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Это связано с низкой теплопроводностью аргонного газа, которая затрудняет потерю энергии из плазмы. Также данному явлению способствует низкий коэффициент рекомбинации, который для аргонной плазмы составляет  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с. Это приводит к более длительному времени жизни плазмы и более высокой плотности. Данное физическое свойство способствует высокой скорости травления благодаря высокой концентрации ионов. Также высокая плотность аргонной плазмы способствует анизотропному травлению, поскольку более высокое количество заряженных частиц в плазме приводит к более интенсивному взаимодействию с поверхностью материала в определенных направлениях.[2],[3],[6]

Несмотря на высокую плотность, высокочастотная плазма аргона имеет относительно низкую температуру по сравнению с другими типами плазмы благородных газов. Например, для аргонной плазмы характерны значения температуры ионов в диапазоне от 6000-12000 К, в то время как для гелия она составляет 10000-20000 К, для неона - 8000-15000 К. Это связано с тем, что энергия, передаваемая электронам в высокочастотном поле, в основном используется для возбуждения атомов аргона, так как данный газ обладает высокой энергией ионизации (15,76 эВ). Поэтому лишь небольшая часть энергии направляется на повышение кинетической

энергии, что снижает скорость диффузии заряженных частиц. Низкая температура плазмы аргона позволяет делать воздействие на материал более мягким и точным, а также позволяет минимизировать термическое воздействие на его поверхность.[7],[8]

Стоит отметить тот факт, что высокочастотная плазма аргона обладает высокой стабильностью - способностью сохранять свою форму и свойства в течение определенного времени без значимых изменений. Данная характеристика обусловлена тем, что аргон является инертным газом и не вступает в реакции с большинством химических элементов. Благодаря этому, плазма аргона является более предсказуемой и стабильной в сравнении с плазмой активных газов, таких как кислород и водород. Высокая частота электромагнитного поля способствует более равномерному распределению энергии по всему объему плазмы. По этой причине плазма обладает высокой однородностью. Данные характеристики позволяют обеспечить равномерное удаление материала с поверхности и предотвратить образование нежелательных дефектов.[1]

Одной из главных характеристик плазмы является ее электрическая проводимость, поскольку она влияет на стабильность. У плазмы аргона данный параметр ниже, чем у других газов. Например, для аргонной плазмы электрическая проводимость составляет  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  См/м, в то время как для гелия она составляет от  $10^{-1}$  до 1 См/м, для неона и азота - от  $10^{-1}$  до 1 См/м, а для кислорода - от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  См/м. Одной из причин данного явления является высокая энергия ионизации аргона, что снижает концентрацию заряженных частиц. Это свойство часто используется в технологиях плазменной обработки. Низкая электропроводимость может способствовать повышению стабильности и предсказуемости плазмы, это связано с тем, что более низкая проводимость уменьшает потери энергии из плазмы из-за электрических токов и снижает вероятность возникновения разрядов и других нестабильностей в плазме, тем самым минимизирует риски повреждения материала и позволяет более точно контролировать процесс.[4],[8]

## 6. Эмиссионная спектроскопия

Эмиссионная спектроскопия - один из самых распространенных методов исследования массового состава и процессов в плазме. В основе метода лежит регистрация собственного излучения возбужденных частиц плазмы и установление корреляций между интенсивностью излучения,



концентрациями активных частиц и гетерогенных процессов и их участием.[1][2]

Основное преимущество этого метода состоит в том, что измерения можно проводить и вне реакционной камеры через кварцевые или стеклянные окна без вмешательства в химические процессы, происходящие внутри камеры. Применения зондов или заборников, которые могли бы вызвать возмущения в реакционной камере, не требуется.[3]

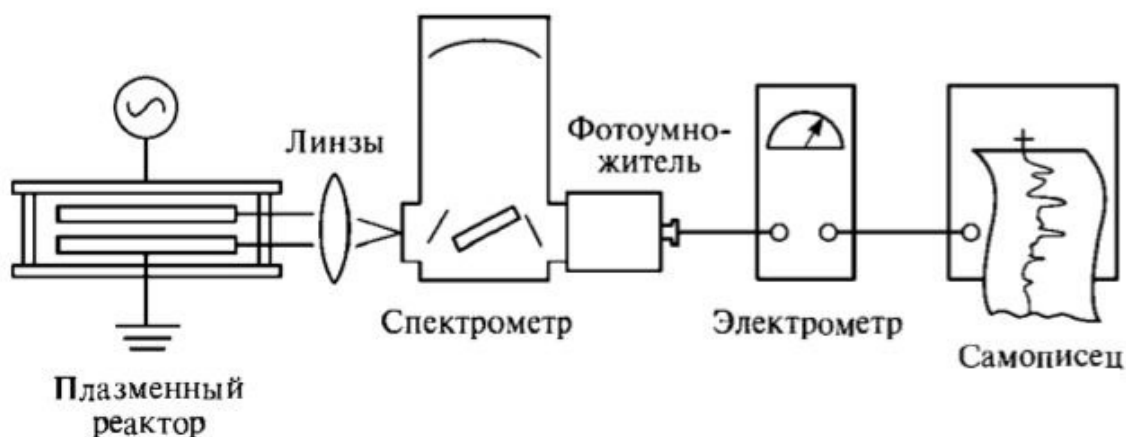


Рисунок 0.2: Блок-схема эмиссионного спектрометра[1]

Для анализа спектров в диапазоне от инфракрасной до ближней ультрафиолетовой областей спектрометр может быть устроен достаточно просто. Прибор (рис. 1) состоит из монохроматора, детектора, например фотоумножителя с необходимой электроникой, и записывающего устройства. Для большинства практических применений монохроматор должен иметь дисперсионную длину порядка 0,25 нм. В таком случае разрешение спектрометра составит 0,5 нм. Эмиссионный спектр плазмы, состоящей из смеси газов  $CF_4$  и  $O_2$ , записанный с помощью такого спектрометра, изображен на рис. 0.3. Указанная степень разрешения достаточна для определения температуры газа из анализа неразрешенных вращательных линий в колебательных спектрах двухатомных молекул. что достаточно для выявления атомных и колебательных молекулярных эмиссионных линий. Однако, в некоторых ситуациях, такого разрешения не будет достаточно, поскольку эмиссионный спектр создается только компонентами, сильно излучающими в анализируемом диапазоне спектра. С помощью иных методов было обнаружено наличие следующих элементов в плазме  $CF_4-O_2$ :  $CF_3^+$ ,  $CF_3$ ,  $COF_2$ ,  $CO_2$ ,  $CF_2^{2+}$ . Как можно заметить, в эмиссионных спектрах излучения данных частиц не были обнаружены. Это связано с тем, что в работе использовался спектрометр, в видимой области которого, при той чувствительности, что использовала. Таким

образом, перед проведением эксперимента следует подбирать прибор с теми характеристиками, которые будут способствовать результатам того качества, которого требует данная работа.[1]

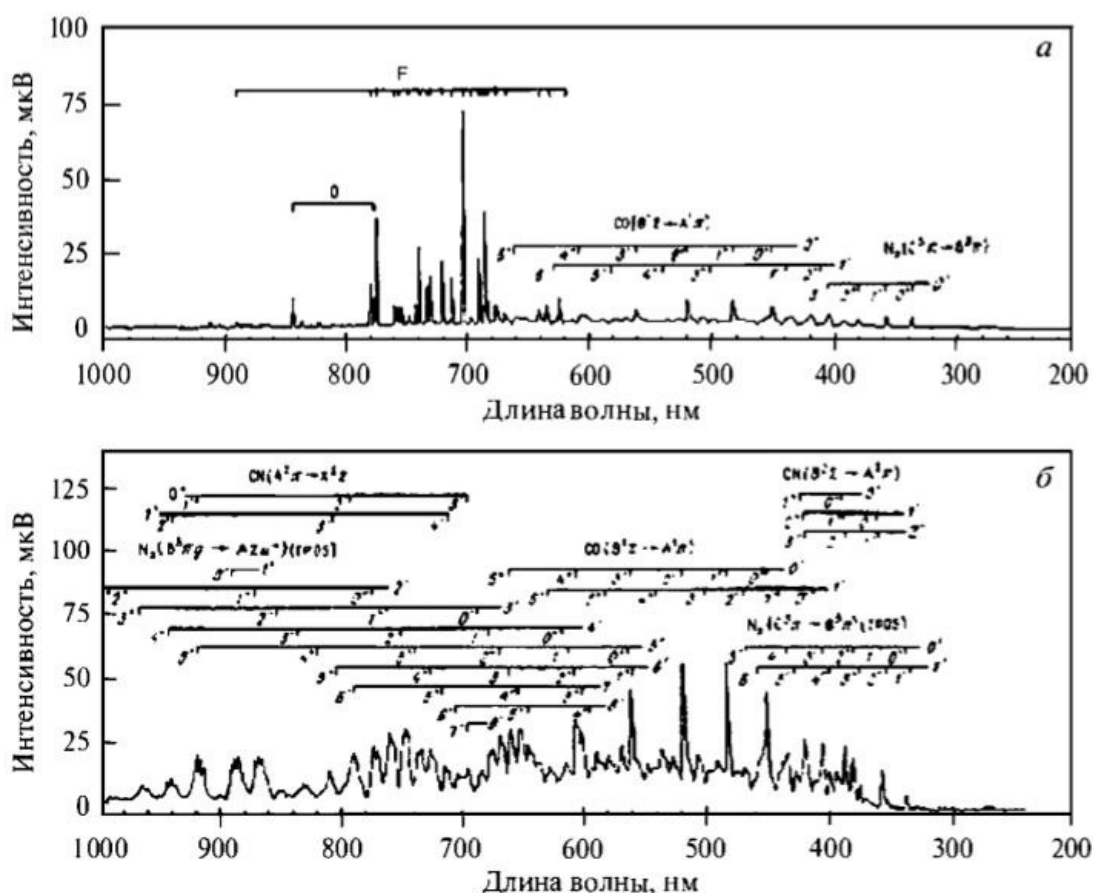


Рисунок 0.3: . Эмиссионные спектры ВЧ-разряда смеси  $CF_4-O_2$ [1]

Метод эмиссионной спектроскопии является простым в осуществлении, с его помощью можно провести измерения и анализ характеристик плазмы. С помощью исследования относительной интенсивности линий эмиссии может быть определена температура электронов. Плотность электронов можно вычислить анализом ширины спектральных линий. Путем идентификации различных эмиссионных линий, соответствующих различным ионам и атомам, может быть определен состав плазмы.[3]

## 7. Примеси в плазме

Примеси в плазме, эти нежелательные вещества, могут оказывать значительное влияние на процесс плазменного травления. Существует множество причин для их появления. Например, низкое качество

рабочего газа, который поступает в камеру, может содержать примеси в виде воды, кислорода и углеродосодержащих соединений. Кроме того, примеси могут возникать из-за низкого качества обрабатываемых материалов, которые при травлении высвобождаются с поверхности и могут остаться в плазме. Еще одной причиной появления примесей может быть загрязненность стенок камеры. В процессе обработки материалов атомы удаляются из рабочей камеры с помощью системы откачки, но некоторым частицам удается остаться внутри, что со временем приводит к загрязнению стенок. Загрязнения плазмы также могут появляться и из окружающей установку среды. Рабочая область, в которой происходит процесс травления, изолирована от внешних воздействий, но в результате возможной недолговечности материалов установки герметичность может быть нарушена, что влечет за собой проникновение газов извне. Еще одной причиной, по которой загрязняющие вещества являются нежелательными, является их способность вступать в реакции с элементами установки, что приводит к сокращению их срока работы.[1]

Примеси в плазме являются нежелательными компонентами, поскольку они могут изменять параметры плазмы, например, температуру и плотность, что негативно сказывается на оптимизации процессов. Кроме того, примеси могут влиять на активность плазмы, вступать в реакции с материалом поверхности, что влияет на скорость и селективность травления. В результате взаимодействия примесей с обрабатываемым материалом может ухудшиться итоговый результат. В процессе травления загрязняющие элементы могут оставаться на поверхности, что снижает качество полученного продукта.

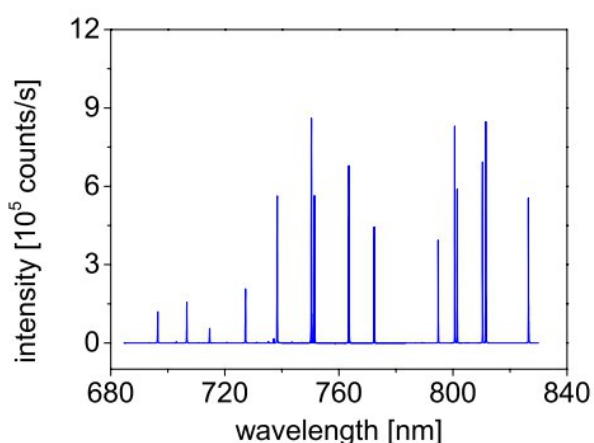


Рисунок 0.4: Спектр плазмы аргона без примесей[3]

Наличие загрязняющих примесей можно определить с помощью диагностики линий эмиссионного спектра аргона. Попадание

нежелательных компонентов может привести к увеличению или уменьшению интенсивности линий основного газа. Например, примесь натрия в плазме аргона может привести к сдвигу линии аргона 420,0 нм в сторону больших длин волн. Также примеси могут привести к сдвигу линий аргона в результате взаимодействия. Таким образом, наличие примесей можно распознать путем сравнения полученных линий эмиссии с линиями чистого аргона.[3]

Эмиссионная спектроскопия позволяет диагностировать состояние плазмы и наличие в ней различных компонентов. Загрязняющие примеси могут не оказывать влияния на процессы в рабочей камере, если их содержание относительно низкое. Однако уровень оказываемого воздействия может меняться в зависимости от условий, в которых проходит процесс, поэтому важно определить степень допустимого загрязнения. Диагностика эмиссионных спектров позволяет определить момент, когда необходимо провести чистку камеры или заменить уплотнители с пониженной изоляционной способностью. Своевременное обнаружение примесей и причин их возникновения является важным фактором для улучшения качества процесса в технологиях плазменного травления.

## 8. Детектирование конечной точки травления

Примеси могут возникать в процессе плазменного травления из-за обрабатываемых материалов. Когда ионы плазмы взаимодействуют с поверхностью, происходит эмиссия света, а спектр эмиссии содержит характерные линии, соответствующие присутствующим химическим соединениям на поверхности. Интенсивность этих линий изменяется в зависимости от состава поверхности. Путем диагностики эмиссионных спектров можно определить конечную точку травления.[2]

Процесс обнаружения конечной точки происходит в несколько этапов. Во время травления непрерывно отслеживается интенсивность линий эмиссии, по которым определяется состав смеси примесей, присутствующих в плазме. Один из методов отслеживания конечной точки заключается в наблюдении за линией эмиссии определенного химического элемента, который должен быть удален в конечном результате. Когда интенсивность этой линии становится ниже заданного значения или полностью исчезает, процесс можно считать завершенным. Данный подход применяется при травлении оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) плазмой аргона. Линия эмиссии кислорода ( $O$ ) используется для обнаружения конечной точки. Поскольку  $Al_2O_3$  состоит из алюминия и кислорода, интенсивность линии эмиссии

кислорода будет падать по мере удаления  $Al_2O_3$ . Когда интенсивность оказывается ниже порога, это указывает на завершение травления.[1]

Другой подход заключается в отслеживании соотношения интенсивностей двух линий эмиссии, связанных с исходным материалом и продуктом травления. Конечная точка определяется, когда это соотношение достигает заданного значения. Данная методика используется при травлении нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) плазмой аргона. Соотношение интенсивностей линий эмиссии кремния (Si) и азота (N) используется для обнаружения конечной точки. Когда  $Si_3N_4$  полностью удаляется, соотношение интенсивностей Si и N достигнет заданного значения, что указывает на завершение травления.[3]

Данный метод определения конечной точки процесса плазменного травления с использованием эмиссионной спектроскопии является универсальным для многих задач и обладает определенными преимуществами. Он позволяет проводить диагностику процесса в реальном времени, что является важной особенностью в производстве, поскольку позволяет более точно контролировать процесс. Данный метод является бесконтактным, что позволяет получать информацию о реакциях в рабочей камере без внесения изменений в сам процесс.

## 9. Заключение

В данной работе было исследовано влияние загрязняющих примесей на эмиссионные спектры высокочастотной плазмы аргона. Было выявлено, что примеси могут значительно влиять на параметры плазмы и качество плазменного травления. Как было показано в работе, диагностика эмиссионных спектров является эффективным методом для диагностики состояния плазмы, определение состава примесей и причины их возникновения, что способствует повышению оптимизации процессов. Также были описаны методы определения конечной точки травления с помощью диагностики эмиссионных спектров, что позволяет производить обработку материала более точно и получать повысить качество полученного продукта. В целом, данная работа подчеркивает важность изучения примесей в плазме и их влияния на процессы плазменного травления, особенности плазмы аргона в сравнении с другими газами, а также показывает перспективы использования эмиссионной спектроскопии в диагностике плазмы и оптимизации технологических процессов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. В.А. Галперин, Е.В. Данилкин, А.И. Мочалов, Процессы плазменного травления в микро и нанотехнологиях: Учебное пособие—Москва 2013.
2. А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин, Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учебное пособие - Иваново 2006.
3. Sarah Siepa, Stephan Danko, Tsanko V Tsankov, Thomas Mussenbrock and Uwe Czarnetzki—On the OES line-ratio technique in argon and argon-containing plasmas—Германия 2009.
4. И.А. Котельников, Лекции по физике плазмы: Том 1, Основы физики плазмы—Издательство "Лань"2021.
5. Keren J. Kanarik, Thorsten Lill, Eric A. Hudson, Saravanapriyan Sriraman, Samantha Tan, Jeffrey Marks, Vahid Vahedi, and Richard A. Gottscho, Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry—Калифорния 2015.
6. J.A. Bittencourt, Fundamentals of Plasma Physics—Springer Science Business Media, 2013
7. A.A. Haque, M.A. Malik, M.A. Gondal, Measurement of the electron density and temperature of an argon plasma using Langmuir probe diagnostics—Plasma Science and Technology 2020.
8. Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing—New York 1994.