

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин

## **ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Учебное пособие**

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в  
области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного  
пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по  
специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и  
изделий электронной техники»

Иваново 2006

УДК

Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учеб. пособие/А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006. 260 с. ISBN 5-9616-0155-2

Рассмотрены процессы образования активных частиц в плазме и их взаимодействия с поверхностью твердого тела, а также технологические применения неравновесной плазмы для травления и модификации полимерных и неорганических материалов. Пособие предназначено для студентов специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники» и может быть полезно для студентов и аспирантов, специализирующихся по технологии микроэлектроники и в смежных областях.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

Д.х.н., профессор Гиричев Георгий Васильевич

Д.т.н., профессор Семенов Владимир Константинович

Редактор В.Л. Родичева

© ГОУВПО Ивановский  
государственный  
химико-технологический  
университет,  
2006

Подписано в печать 28.03.2006. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ. л. 15,11. Уч.-изд. л. 16,77

Тираж 150 экз. Заказ

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический  
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и  
финансов ГОУВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Вакуумно - плазменные технологии относятся к наукоемким технологиям, позволяющим осуществлять обработку материалов и формировать структуры на наноразмерном уровне и по этому признаку могут быть отнесены к нанотехнологиям.

Реализация таких технологий требует высококвалифицированных кадров, хорошо ориентирующихся в вопросах физики и химии неравновесных плазменных процессов в объеме и на поверхности и умеющих разрабатывать и прогнозировать технологические процессы вакуумно-плазменной обработки самых различных материалов – металлов, полупроводников, диэлектриков, полимеров.

Учебная литература, посвященная вакуумно-плазменным процессам и технологиям, практически отсутствует. В восьмидесятые годы опубликован ряд монографий, в которых рассмотрены основы плазменных технологий и намечены перспективы их дальнейшего использования в производстве интегральных схем. К сожалению, эти книги, изданные более 10 лет тому назад сравнительно небольшим тиражом, в настоящее время стали библиографической редкостью. В последние годы появился ряд зарубежных монографий, обобщающих последние достижения как в области плазменной обработки материалов, так и в области теории плазмы низкого давления, но они не переведены на русский язык и недоступны для широкого круга специалистов, работающих в данной области.

Предлагаемое читателям учебное пособие призвано в определенной мере восполнить этот пробел. В нем рассмотрены процессы образования активных частиц в плазме и их взаимодействия с поверхностью твердого тела, а также технологические применения неравновесной плазмы для травления и модификации полимерных и неорганических материалов и некоторые методы контроля технологических процессов.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям и направлениям, связанным с технологией материалов и изделий электронной техники и микроэлектроники. Оно может быть полезно и для студентов других специальностей, а также для аспирантов и специалистов, занимающихся соответствующими проблемами.

Замечания и пожелания по содержанию данного пособия просим направлять по адресу: 153000, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, ИГХТУ или по E-mail [svetsov@isuct.ru](mailto:svetsov@isuct.ru).

## **ВВЕДЕНИЕ**

Микроэлектроника - наиболее бурно развивающаяся область электронной техники, катализатор научно - технического прогресса всех отраслей народного хозяйства. Современная техника предъявляет очень высокие требования к интегральным микросхемам (ИМС) по надежности, быстродействию, информационной емкости и другим параметрам. Поэтому основной тенденцией развития микроэлектроники является непрерывное повышение степени интеграции и информационной емкости интегральных микросхем с одновременным уменьшением стоимости бита информации. Это достигается за счет перехода от больших интегральных схем к сверхбольшим и ультрабольшим, уменьшения размеров элементов микросхем. Если характерный размер элемента больших интегральных схем (БИС) составляет несколько микрон, то в ультрабольших интегральных схемах (УБИС) размер элементов доведен до долей микрона. Уже разработаны технологии производства микросхем с размерами элементов 0,13 мкм и 0,09 мкм.

Жидкостные процессы технологической обработки материалов в процессе создания микроструктур в принципе не могут обеспечить изготовления ИС с субмикронными размерами, поэтому начиная с семидесятых годов во всем мире ведутся поиски альтернативных технологических вариантов на базе так называемых “сухих” процессов. Технологии с использованием низкотемпературной неравновесной газоразрядной плазмы в этом плане оказались наиболее перспективными. Первым плазменным процессом, используемым в промышленном производстве с 1968 г, было удаление фоторезиста в кислородной плазме. В этот период недостаточное понимание сущности плазмохимических процессов привело к ряду неудач и отказу от их использования вплоть до 1972-1973 годов. Примерно в эти же годы начал проявляться интерес к плазменным методам получения пленок, в первую очередь диоксида кремния, и травлению неорганических металлов - кремния, нитрида кремния, диоксида кремния, алюминия и других. К настоящему времени разработаны и внедрены в производство изделияй электронной техники целый ряд технологических процессов с использованием низкотемпературной плазмы - это обработка и удаление органических резистов, плазменное травление, плазменное получение различных пленок и слоев. Сравнение плазменных технологических процессов с жидкостными позволяет выделить следующие их преимущества:

- увеличение разрешающей способности с уменьшением размеров элементов ИМС;
- обеспечение высокой селективности и анизотропии процессов;
- более высокий уровень безопасности работы и экологической чистоты производства;
- возможность непрерывного контроля хода и окончания процесса;
- возможность создания автоматизированных технологических циклов, не требующих участия оператора.

Эти и другие преимущества плазмохимических процессов породили огромное число работ по применению плазмохимии в технологии интегральных схем. В то же время нужно отметить, что сложность и многообразие физико-химических процессов, протекающих в далеких от термодинамического равновесия условиях, не позволили и до настоящего времени полностью реализовать все преимущества плазменных технологий, до сих пор отсутствует строгая теория гетерогенных процессов, позволяющая надежно прогнозировать конечный результат технологии. В восьмидесятые годы опубликован ряд монографий [1 - 4], в которых рассмотрены основы плазменных технологий и намечены перспективы их дальнейшего использования в производстве интегральных схем. К сожалению, эти книги, изданные более 10 лет тому назад сравнительно небольшим тиражом, в настоящее время стали библиографической редкостью. В то же время, в последние годы появился ряд зарубежных монографий [5 - 8], обобщающих последние достижения как в области плазменной обработки материалов, так и в области теории плазмы низкого давления. К сожалению, большинство этих монографий не переведены на русский язык и недоступны для широкого круга специалистов, работающих в данной области. На материале этих монографий в значительной мере и основано данное учебное пособие.

Необходимо отметить, что в настоящее время вакуумно-плазменные технологии вышли далеко за пределы электронной техники и используются в самых различных отраслях науки и промышленности. Широко известны применения плазменных технологий в машиностроении и приборостроении, текстильной и легкой промышленности, производстве строительных материалов и даже в медицине.

# ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЫ

## 1.1. Плазма: основные понятия и свойства. Место плазменных процессов в технологии микроэлектроники

Плазма - состояние вещества, характеризующееся высокой степенью ионизации и равенством концентраций положительных и отрицательных зарядов (квазинейтральностью). Плазма в стационарном состоянии может существовать только при наличии факторов, восполняющих убыль заряженных частиц. В газовом разряде плазма в стационарном состоянии поддерживается за счёт внешнего электрического поля, энергия которого расходуется на ионизацию газа. Газ в состоянии плазмы находится в следующих видах разряда:

- положительный столб тлеющего и дугового разряда;
- дуговой разряд низкого давления с накаленными электродами;
- отдельные области высокочастотного и сверхвысокочастотного разрядов.

Плазма в общем случае состоит из электронов, ионов и нейтральных частиц - атомов и/или молекул (радикалов), находящихся как в основном, так и в возбужденных (вращательных, колебательных, электронных) состояниях. Концентрация заряженных частиц в плазме достигает  $10^{17}$  1/см<sup>3</sup> и по своей электропроводности плазма приближается к проводникам. Плазму нельзя представлять как механическую смесь компонент - все частицы плазмы находятся в непрерывном взаимодействии друг с другом, и плазма в целом обладает рядом специфических свойств, которые вовсе не присущи отдельным её составляющим. Различают изотермическую и неизотермическую плазму.

- *Изотермической плазме* отвечает ионизированный газ при высокой температуре, когда энергии (температуры) всех составляющих плазму частиц равны ( $T_e \approx T_i \approx T_g$ ) и все процессы обмена являются равновесными.
- *Неизотермическая плазма* характеризуется тем, что средняя энергия (температура) электронов во много раз превышает энергию ионов и нейтральных частиц  $T_e \gg T_i \approx T_g$ , такое состояние реализуется при относительно небольшом выделении джоулевой теплоты за счет высокой теплоемкости газа тяжелых частиц и быстрого уноса

теплоты из зоны разряда.

Существование неизотермической плазмы поддерживается за счёт внешних факторов (например – электромагнитного поля), при этом процессы обмена энергией являются неравновесными. Последнее связано с тем, что электроны, как наиболее легкие из заряженных частиц, преимущественно отбирают энергию внешнего поля, однако в силу своей малой массы не способны эффективно перераспределять ее при столкновениях с «тяжелыми» частицами. Дальнейшее изложение будет касаться главным образом вопросов неизотермической плазмы, а именно – неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы (ННГП) пониженного давления, которая наиболее часто применяется в технологии микроэлектроники.

Низкотемпературная неравновесная газоразрядная плазма представляет собой слабоионизованный газ при давлениях  $10^{-1} - 10^3$  Па со степенью ионизации  $10^{-5} - 10^{-3}$ . Средняя энергия электронов составляет  $1 - 10$  эВ (концентрация электронов  $10^9 - 10^{12}$  см $^{-3}$ ), а средняя энергия тяжелых частиц (атомов, молекул и ионов) ниже в среднем на два порядка величины. К внешним (задаваемым) параметрам ННГП относятся тип плазмообразующего газа, его давление и расход газа, ток разряда (в случае ВЧ и СВЧ разрядов – удельная мощность, вкладываемая в разряд), а также геометрия плазмохимического реактора и его конструкционные материалы, находящиеся в контакте с зоной разряда и послесвечения. Количественное описание плазменных процессов требует знания концентраций частиц всех типов, а также их энергетических, пространственных и временных распределений. Одним из определяющих факторов, формирующих стационарное состояние неизотермической плазмы является кинетика процессов при электронном ударе, которая, в свою очередь, определяется функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). К параметрам, определяющим вид ФРЭЭ, следует отнести приведенную напряженность электрического поля ( $E/N$  или  $E/P$ , где  $N$  - общая концентрация нейтральных частиц в реакторе,  $P$  - давление газа), транспортные коэффициенты электронов, а также первичный состав нейтральных частиц. Величина  $E/N$  и другие внутренние параметры устанавливаются на уровне, обеспечивающем баланс скоростей образования и гибели заряженных частиц. Таким образом, плазма является сложной самоорганизующейся и самосогласованной системой, в которой внутренние параметры, определяющие кинетику и механизмы плазменных процессов, сами зависят от скоростей и направлений этих процессов.

Использование ННГП в практических целях сосредоточено, в ос-

новном, в секторе производства изделий электронной техники, где плазменные технологии работают в трех основных направлениях (рис. 1.1.1):

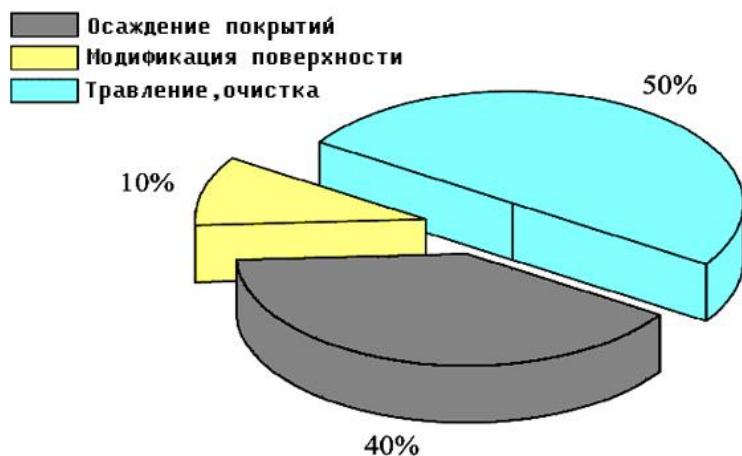


Рис. 1.1.1. Основные области использования процессов с ННГП в технологиях микроэлектроники

- *Плазменное осаждение покрытий*, включая плазменное напыление и стимулированное плазмой осаждение из газовой фазы. Тонкие пленки металлов, используемые в качестве функциональных слоев и межэлементных соединений в ИМС, получают в процессах распыления в среде инертных газов в диодных, триодных и магнетронных системах. При использовании в качестве плазмообразующего газа кремнийсодержащих соединений (например,  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_4$ ) возможно осаждение поликристаллического кремния, а с добавками кислорода, оксида азота, аммиака и углеводородов (метан, этилен) –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ . Плазма в среде углеводородов обеспечивает процессы плазменной полимеризации, позволяя получать кремний- и металлокремниевые полимеры с уникальными свойствами.
- *Плазменная модификация поверхности*. Этот процесс позволяет вносить локальные изменения в свойства обрабатываемой поверхности (гидрофильность, адгезионные характеристики, химический состав и т. д.) при сохранении неизменными объемных свойств. Основными объектами здесь служат полимерные материалы (полиимид, полиэтилен), а в качестве плазмообразующих сред используются  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ , их смеси и воздух.
- *Плазменное травление и очистка поверхности*. Типичными представителями этой группы процессов являются травление фоторезиста в кислородной плазме, а также травление металлов и полупроводников в кислородной плазме.

водников в плазме галогенсодержащих газов. В качестве последних наиболее широко используются фтор- и хлорсодержащие соединения.

## **1.2. Физические свойства плазмы: квазинейтральность, дебаевский радиус, плазменная частота**

Одним из основных свойств ННГП является ее стремление к установлению квазинейтральности, то есть к установлению равенства между суммарным положительным и отрицательным зарядом в среднем в достаточно больших объемах или за достаточно большие промежутки времени. Даже ничтожное различие концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц в макроскопическом объеме (например, при пространственном разделении зарядов) привело бы к появлению электростатических полей, причем энергия заряженных частиц в таких полях значительно превысила бы их среднюю тепловую энергию. Поэтому в отсутствии каких-либо особых механизмов, поддерживающих такие поля, заряженные частицы должны быстро сместиться так, чтобы уменьшить разности потенциалов и восстановить квазинейтральное состояние.

Для количественного определения масштабов расстояний, на которых возможно отклонение от квазинейтральности, рассмотрим простую модель. Предположим, что газ первоначально электрически нейтрален и что электроны и ионы распределены в пространстве равномерно (рис. 1.2.1,а). В начальный момент времени концентрации электронов и ионов равны:  $n_e = n_+ = n$ . Определим, какую работу необходимо совершить для перемещения всех электронов в направлении оси  $Y$  на расстояние  $d$ . Очевидно, что эта работа будет равна работе по созданию слоя положительного объемного заряда между плоскостями  $y = 0$  и  $y = d$ .

Пусть  $y_0$  - некоторое промежуточное смещение электронов (рис. 1.2.1,б), тогда напряженность электрического поля  $E$ , возникшая при появлении объемного заряда плотностью  $r = ne$ , в общем виде определится уравнением Пуассона:

$$\nabla \cdot E = \frac{r}{\epsilon_0} . \quad (1.1)$$

Предполагая, что до смещения электрическое поле отсутствовало, и

$E_y(y)$  является непрерывной функцией, в рамках рассматриваемой одномерной модели имеем:

$$y \leq 0 : \frac{dE_y}{dy} = 0 \Rightarrow E_y = 0 \quad (1.2)$$

$$0 \leq y \leq y_0 : \frac{dE_y}{dy} = \frac{ne}{e_0} \Rightarrow E_y = \frac{ne}{e_0} y \quad (1.3)$$

$$y \geq y_0 : \frac{dE_y}{dy} = 0 \Rightarrow E_y = E_y(y_0) = \frac{ne}{e_0} y_0 \quad (1.4)$$

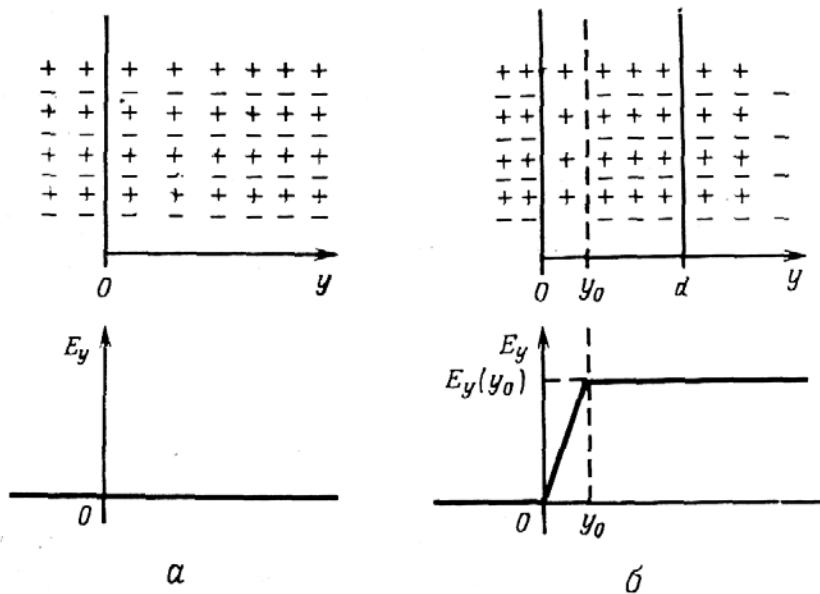


Рис. 1.2.1. Работа, необходимая для создания области положительного объемного заряда: а-начальное положение; б-промежуточное положение

В области плазмы справа от точки  $y_0$  электрическое поле, действующее на каждую частицу, составляет  $E_y(y_0)$ , при этом работа, необходимая для перемещения каждого дополнительного электрона на расстояние  $dy_0$ , равна  $dW = eE_y(y_0)dy_0$ . Полная работа по разведению зарядов на расстояние  $d$  определится выражением

$$W = \int_0^d eE_y(y_0)dy_0 = \frac{ne^2}{e_0} \frac{d^2}{2}. \quad (1.5)$$

В частности, если энергия, затрачиваемая на разделение зарядов, равна средней энергии теплового движения частиц ( $kT/2$ ), то соответст-

вующее смещение  $d = I_D$  называется дебаевским радиусом экранирования:

$$\frac{ne^2}{e_0} \frac{I_D^2}{2} = \frac{1}{2} kT \text{ или} \quad (1.6)$$

$$I_D = \sqrt{\frac{e_0 k T_e}{ne^2}}. \quad (1.7)$$

При типичных значениях для ННГП  $T_e = 1$  эВ и  $n_e = 10^{10}$  см<sup>-3</sup> величина  $I_D$  составляет  $7.4 \times 10^{-5}$  м, что в несколько раз меньше длины свободного пробега электрона. По определению, ионизированный газ может называться плазмой только при выполнении условия  $I_D \ll L$ , где  $L$  - это характерный размер плазменного объема. При внесении избыточного заряда в некоторую точку плазмы он будет экранирован заряженными частицами плазмы на расстояниях меньше  $I_D$ , при этом остальная часть плазменного объема останется квазинейтральной. Таким образом величина дебаевского радиуса экранирования характеризует размер области, в которой в плазме может возникать нарушение квазинейтральности.

Еще одним параметром плазмы, относящимся к эффекту пространственного разделения зарядов, является число частиц  $N_D$  в сфере Дебая – воображаемой сфере радиусом  $I_D$ . Принимая во внимание экспоненциальное падение потенциала  $U(x) = U_0 \exp(-x/I_D)$ , для обеспечения эффекта экранирования необходимо большое число электронов или, другими словами, выполнение условия  $N_D \gg 1$ . Расчеты по соотношению

$$N_D = \frac{4\pi}{3} n_e I_D^3 \quad (1.8)$$

показывают, что в типичном диапазоне условий ННГП  $T_e = 1-10$  эВ и  $n_e = 10^{10} - 10^{12}$  см<sup>-3</sup> величина  $N_D$  лежит в диапазоне  $10^4 - 10^7$ .

Из сказанного выше ясно, что хотя для объема плазмы в целом выполняется условие квазинейтральности, локальные нарушения этого условия могут возникать в областях с характерными размерами меньшими  $I_D$ . Если в системе происходит локальное нарушение квазинейтральности (например, в силу теплового движения частиц), возникают электростатические силы, которые стремятся восстановить

исходное положение (рис. 1.2.2). Действие этих сил воспринимается в первую очередь электронами, как наиболее легкими частицами, при этом характерное время отклика электронов на флуктуацию заряда в плазме есть  $1/w_p$ , где  $w_p$  - плазменная частота. Другими словами, для обеспечения квазинейтральности электроны в плазме совершают колебания (осцилируют) с частотой

$$w_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.9)$$

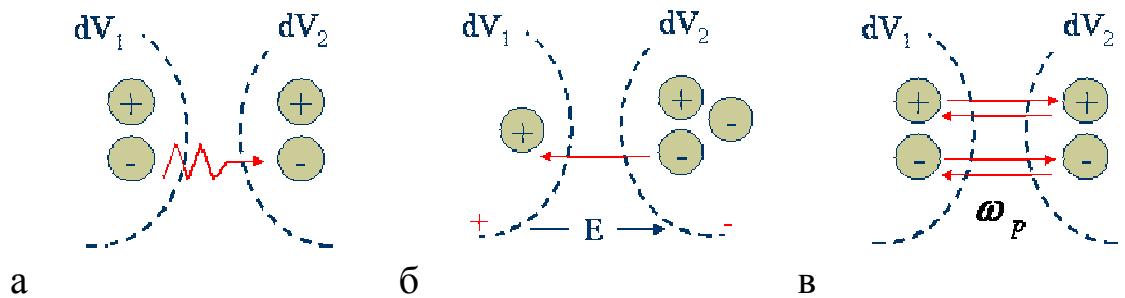


Рис. 1.2.2. Реакция системы на нарушение квазинейтральности:  
а-нарушение квазинейтральности в силу теплового движения частиц;  
б-возникновение электростатических сил; в-отклик системы – осцилляция электронов

Сравнивая формулы (1.7) и (1.9) можно получить соотношение между дебаевским радиусом и плазменной частотой:

$$I_D w_p = \left( \frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{k T_e}{m_e} \right)^{1/2} \approx \langle V_e \rangle, \quad (1.10)$$

где  $\langle V_e \rangle$  - средняя тепловая скорость электронов. Согласно (1.10), электроны могут сместиться на расстояние  $I_D$  за время  $1/w_p$ . Поэтому на любое возмущение меньшей частоты плазма может реагировать достаточно быстро и таким образом сохранять квазинейтральность.

### 1.3. Процессы под действием электронного удара. Энергетическое распределение электронов

Под процессами под действием электронного удара в плазме понимают процессы взаимодействия электронов с атомами, молекулами или ионами, в результате которых происходит изменение их

энергетического или химического состояния (табл. 1.3.1). В силу того, что энергия электронов существенно превышает энергию тяжелых частиц, именно эти процессы количественно определяют скорости диссоциации, ионизации и электронного возбуждения, которые имеют высокие пороговые энергии.

Таблица 1.3.1  
Типы элементарных процессов

Реакция	Схема
1. Передача импульса	$AB + e(p_1) \rightarrow AB + e(p_2)$
2. Возбуждение	$AB + e \rightarrow AB^* + e$
3. Диссоциативное прилипание	$AB + e \rightarrow A^- + B$
Образование ионной пары	$AB + e \rightarrow A^- + B^+ + e$
4. Отлипание	$A^- + e \rightarrow A + 2e$
5. Диссоциация	$AB + e \rightarrow A + B + e$
6. Ионизация	$AB + e \rightarrow AB^+ + 2e$
7. Диссоциативная ионизация	$AB + e \rightarrow A^+ + B + 2e$

Соударения электронов с молекулами газа делятся на упругие и неупругие. При упругих соударениях происходит перераспределение кинетической энергии взаимодействующих частиц без изменения их внутренней энергии (процесс 1, табл. 1.3.1). Максимальная доля энергии, передаваемой при упругом соударении, пропорциональна отношению масс сталкивающихся частиц

$$X = 2 \frac{m_e}{M}, \quad (1.11)$$

где  $m_e$  - масса электрона;  $M$  - масса молекулы газа. Данное выражение строго справедливо если молекула газа неподвижна. Если энергией молекул газа пренебречь нельзя по сравнению с энергией электронов, то выражение для  $X$  принимает вид:

$$X = 2 \frac{m_e}{M} \left( 1 - \frac{e_g}{e} \right), \quad (1.12)$$

где  $e$  и  $e_g$  - энергии электрона и «тяжелой» частицы, соответственно.

При неупругих столкновениях столкновение электронов с ато-

мами или молекулами сопровождается изменением внутренней энергии или химического состояния последних (процессы 2-7, таблица 1.3.1). Неупругие соударения могут быть первого рода и второго рода. При неупругих соударениях первого рода происходит передача энергии от электронов к атомам или молекулам газа. Неупругие соударения второго рода сопровождаются передачей энергии от возбуждённых атомов или молекул к электронам.

Для количественного описания процессов под действием электронного удара необходимо ввести некоторые понятия и величины, характеризующие столкновения между электронами и тяжелыми частицами. Наиболее важными параметрами здесь являются пороговая энергия процесса ( $e_{th}$ ) и его сечение ( $s$ ). Термин «пороговая энергия» по смыслу близок к понятию «энергии активации» процесса, которое используется в равновесной химической кинетике. Применительно к элементарным процессам в условиях ННГП,  $e_{th}$  – это минимальная энергия, которой должен обладать сталкивающийся электрон, чтобы произошло взаимодействие по одному из механизмов, указанных в табл. 1.3.1 (например - диссоциация, ионизация и т.д.). Для каждого порогового процесса (то есть при  $e_{th} > 0$ ), величина  $e_{th}$  не зависит от энергии электрона, но определяется свойствами «тяжелой» частицы, участвующей в столкновении.

Для выяснения смысла термина «сечение процесса» рассмотрим пучок электронов с интенсивностью  $I_0$ , проходящий через газ, содержащий  $N$  частиц в 1 кубическом метре (рис. 1.3.1), и предположим, что каждый электрон, испытавший столкновение, выбывает из пучка.

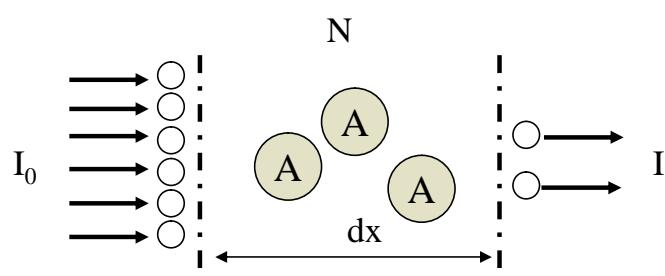


Рис. 1.3.1. К выяснению термина «сечение» процесса

Число частиц  $dI$ , испытавших столкновения, пропорционально интенсивности начального потока  $I_0$ , концентрации молекул газа  $N$  и расстоянию, пройденному электронами  $dx$ :

$$dI = -sI_0 N dx , \quad (1.13)$$

где  $s$  - коэффициент пропорциональности. После интегрирования уравнения (1.13) получим:

$$I = I_0 \exp(-sx). \quad (1.14)$$

Коэффициент  $s$ , входящий в уравнения (1.13) и (1.14), имеет размерность площади ( $\text{м}^2$ ) и носит название полного сечения соударений электронов с атомами или молекулами. Иногда сечения измеряют в единицах  $pa_o^2$ , где  $a_o = 0,53 \times 10^{-8}$  см - радиус первой боровской орбиты водородного атома. Для нахождения парциальных сечений любого процесса из табл. 1.3.1 нужно умножить полное сечение соударений на вероятность того, что при соударении будет иметь место рассматриваемый процесс. Например, сечение процесса ионизации молекул газа при электронном ударе будет определяться выражением:  $s_{ion} = f_{ion}s$ , где  $f_{ion} = f(e)$  - вероятность ионизации ( $f_{ion} = 0$  при  $e < e_{th,ion}$ ). Соответственно, для данного сорта частиц полное сечение может быть найдено как сумма парциальных сечений, характеризующих отдельные упругие и неупругие процессы:

$$s = s_{el} + \sum s_{in}. \quad (1.15)$$

Сечение каждого упругого или неупругого процесса зависит от энергии электрона, инициирующего данный процесс, и в общем случае задается функциональной зависимостью  $s = s(e)$ . Соответствующие зависимости носят название *функций процесса* и могут быть найдены экспериментально в опытах с моноэнергетическими пучками электронов или вычислены квантовомеханически. Сечения упругих соударений обычно уменьшается с увеличением энергии электронов из-за снижения величины  $f$ , однако, в ряде случаев имеются отклонения от этой закономерности. Наиболее ярким проявлением такого отклонения является эффект Рамзауэра, характеризующийся заметной прозрачностью тяжёлых инертных газов к электронам с энергией порядка 1 эВ (рис. 1.3.2,а). Сечения неупругих процессов обычно возрастают при  $e > e_{th}$ , но в области высоких энергий выходят на участок насыщения или проходят через максимум (рис. 1.3.2,б). Причиной этого является снижение времени контакта (соударения) электрона с «тяжелой» частицей, которое становится недостаточным для перестройки ее внутренней структуры.

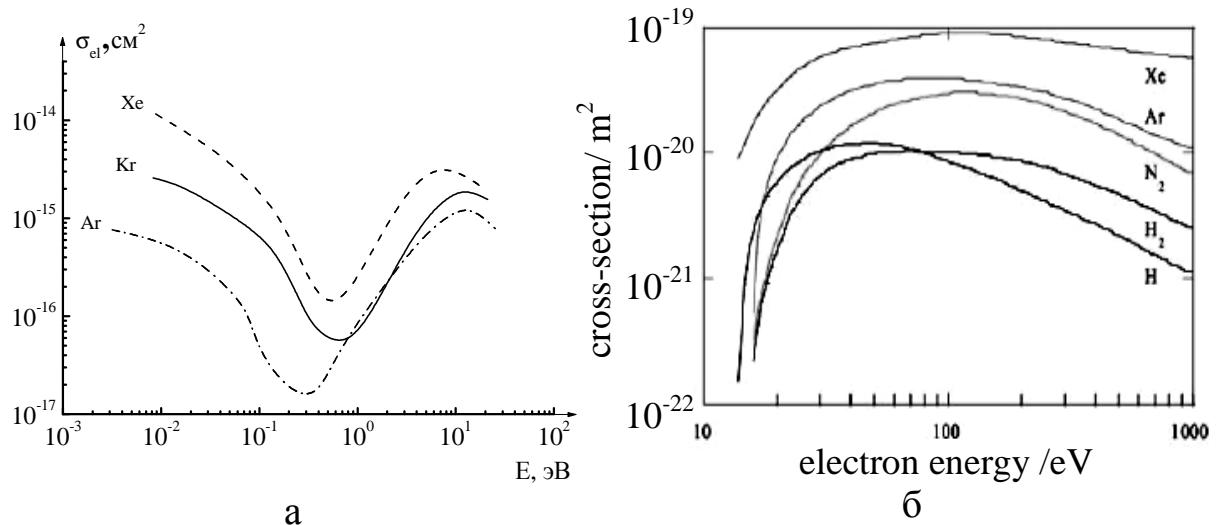


Рис. 1.3.2. Сечения упругого рассеяния электронов атомами инертных газов (а) и сечения ионизации для некоторых газов (б)

Знание сечения процесса позволяет определить его важнейшие кинетические характеристики: среднюю длину свободного пробега электрона в данном процессе ( $I_e$ ), частоту процесса ( $n$ ), коэффициент скорости ( $k$ ) и скорость ( $R$ ). Для реакции вида  $A + e \rightarrow L$  эти параметры могут быть рассчитаны как

$$I_e = \frac{1}{n_A s} \quad (1.16)$$

$$n = \frac{u_e}{I_e} = u_e n_A s \quad (1.17)$$

$$k = s u_e \quad (1.18)$$

$$R = n n_e = u_e s n_A n_e = k n_A n_e, \quad (1.19)$$

где  $u_e$  - скорость движения электрона, а  $n$  - концентрации соответствующих частиц.

Электроны в плазме испытывают многочисленные столкновения с атомами или молекулами газа. Поскольку столкновения эти носят случайный характер, то в каждом элементарном объёме имеются электроны с различными скоростями, разными направлениями движения. Таким образом, в газоразрядной плазме реализуется некоторое распределение электронов по скоростям, и, следовательно, по энергиям, характеристиками которых служат функции распределения  $f(u) = dn_e / du_e$  или  $f(e) = dn_e / de$ . С учетом этого строгое выражение для нахождения, например, коэффициента скорости процесса имеет вид:

$$k = 4p \int_0^{\infty} s(u) u^3 f(u) du. \quad (1.20)$$

Величина  $4pu^2 f(u)du$  представляет число электронов со скоростями в интервале  $u \dots u + du$ . Число электронов, приходящихся на единичный интервал энергии  $e \dots e + de$ , равно  $f(e)de$ , при этом условием нормировки ФРЭЭ является выполнение равенства

$$\int_0^{\infty} f(e) de = 1. \quad (1.21)$$

Иногда вместо величины локальной функции распределения электронов по энергиям  $f(e)$  удобнее использовать плотность вероятности распределения, которая может быть найдена как  $f_p(e) = f(e)e^{-1/2}$ . Принимая во внимание, что  $ee = m_e u^2 / 2$  (энергия электрона выражена в электрон-вольтах), для коэффициента скорости процесса можно записать:

$$k = \left( \frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} s(e) f(e) \sqrt{e} de = \left( \frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} s(e) f_p(e) e de. \quad (1.22)$$

Для неупругих процессов интегрирование должно вестись от величины пороговой энергии процесса.

Для определения ФРЭЭ в неравновесной низкотемпературной плазме используют как экспериментальные, так и расчетные методы. Экспериментальные методы, являющиеся прямыми методами измерения ФРЭЭ, основаны на получении второй производной вольтамперной характеристики электрического зонда  $i = f(U)$ , которая с точностью до постоянного множителя прямо пропорциональна функции распределения электронов по энергиям. Практические расчеты здесь основаны на формуле Драйвестена:

$$f(e) = \frac{4}{Ae^2} \left( -\frac{mU}{2e} \right)^{1/2} \frac{d^2 i}{dU^2}. \quad (1.23)$$

Для расчетов ФРЭЭ наиболее часто применяется метод, основанный на численном решении кинетического уравнения Больцмана для электронов, движущихся в электромагнитном поле.

Это уравнение представляет собой уравнение непрерывности плотности потока этих частиц в шестимерном фазовом пространстве:

$$\frac{\partial f(e)}{\partial t} + v \frac{\partial f(e)}{\partial x} + \frac{e}{m_e} \{E + \mathbf{u} \times \mathbf{B}\} \frac{\partial f(e)}{\partial v} = \sum_k C_k f_k, \quad (1.24)$$

где  $E$  и  $B$  - локальные значения напряженности электрического и магнитного полей, а  $C_k$  - оператор, описывающий все процессы столкновений электронов, включая упругие и неупругие соударения, для частиц сорта  $i$ . В предположении об отсутствии временной и пространственной зависимости (стационарное и изотропное приближение, отвечающие условиям положительного столба разряда), без учета электрон-электронных соударений и столкновений второго рода, кинетическое уравнение Больцмана можно представить в более удобной форме:

$$\frac{d}{de} \left( b \frac{df(e)}{de} \right) + J_{el} + J_{in} = 0, \quad (1.25)$$

где  $e$  - текущая энергия электрона,  $J_{el}$  - интеграл упругих соударений,  $J_{in}$  - интеграл неупругих соударений. Параметры  $b$ ,  $J_{el}$  и  $J_{in}$ , входящие в уравнение (1.25), могут быть рассчитаны как:

$$b = \frac{1}{3} \left( \frac{E}{N_0} \right)^2 e \left( \sum_k y_k S_k^m \right)^{-1} \quad (1.26)$$

$$J_{el} = \frac{d}{de} \left[ \frac{kT_g}{e} g \frac{df(e)}{de} + g f(e) \right], \text{ где } g = 2m_e \left( \sum_k \frac{y_k S_k^m}{m_k} \right) e^2 + 6e \sum_k B_k y_k S_k^{rot} \quad (1.27)$$

$$J_{in} = \sum_j \sum_k y_k \left( (e + e_{j,k}^{th}) S_{j,k} (e + e_{j,k}^{th}) f(e + e_{j,k}^{th}) - e S_{j,k}(e) f(e) \right), \quad (1.28)$$

где  $E/N_0$  – приведенная напряженность электрического поля,  $\epsilon$  – текущая энергия электронов,  $y_k$  – мольная доля  $k$ -го компонента смеси,  $T_g$  – температура нейтральных невозбужденных частиц,  $S_k^m$  – транспортное сечение взаимодействия электрона с  $k$ -м компонентом,  $m_k$  – масса  $k$ -го компонента,  $B_k$  и  $S_k^{rot}$  – вращательная постоянная и сечение возбуждения вращательных уровней для  $k$ -го компонента, а  $S_{j,k}$  и  $e_{j,k}^{th}$  – сечение и пороговая энергия неупругого взаимодействия с  $k$ -м

компонентом в  $j$ -м процессе.

Кинетические характеристики процессов упругого взаимодействия и транспорта (диффузия, дрейф) электронов определяются низкоэнергетической частью ФРЭЭ и зависят, в основном, от средней энергии электронов. Высокопороговые процессы ионизации, возбуждения и диссоциации в большей степени зависят от доли электронов в высоконергетичном «хвосте» ФРЭЭ. В тех случаях, когда нахождение реальной ФРЭЭ затруднено, а также для оценочных расчетов можно воспользоваться модельными ФРЭЭ, из которых наибольший интерес представляют распределения Драйвестена и Максвелла. Драйвестенновская ФРЭЭ соответствует ситуации, когда потери энергии электронов происходят только из-за упругих столкновений при длине свободного пробега, не зависящей от энергии:

$$f_D(e) = 0.89 \langle e \rangle^{-3/2} e^{1/2} \exp\left(-0.44 \frac{e^2}{\langle e \rangle^2}\right). \quad (1.29)$$

В уравнении (1.29) величина  $\langle e \rangle$  носит название средней энергии электронов. Максвелловская ФРЭЭ учитывает только столкновения между электронами и носит название равновесной:

$$f_M(e) = 1.62 \langle e \rangle^{-3/2} e^{1/2} \exp\left(-1.27 \frac{e}{\langle e \rangle}\right). \quad (1.30)$$

Для максвелловского распределения можно использовать понятие электронной температуры  $kT_e = 2/3 \langle e \rangle$ . При равной средней энергии электронов при максвелловском распределении в плазме содержится значительно больше быстрых электронов, чем при распределении Драйвестена. Именно максвелловская ФРЭЭ чаще всего используется для аппроксимации энергетического распределения электронов в ВЧ разрядах низкого давления (в том числе - в источниках «плотной» (high-density) плазмы), которые преимущественно используются в технологии плазменного травления и нанесения покрытий.

Еще одной важной характеристикой процессов соударений электронов с тяжёлыми частицами является таунсендовский кинетический коэффициент ( $a$ ), который представляет собой число актов данного процесса, совершаемое одним электроном на единице пути в направлении поля. Такой коэффициент был введён впервые Таунсендом в теории электронных лавин для описания ионизационных про-

цессов и впоследствии был распространён и на другие процессы. Связь между коэффициентом скорости процесса и таунсендовским кинетическим коэффициентом определяется следующим соотношением:

$$k = a \frac{V_E}{N}, \quad (1.31)$$

где  $V_E$  - скорость дрейфа электронов,  $N$  - концентрация «тяжелых» частиц. Обычно в литературе приводятся экспериментальные данные по зависимости приведённого таунсендовского коэффициента  $\alpha/N$  от приведённой напряжённости поля  $E/N$ . Однако литературные значения таунсендовских коэффициентов могут быть корректно использованы в условиях газовых разрядов, если имеется уверенность, что функции распределения энергий электронов идентичны в условиях электронного роя, где производится обычно измерение таунсендовских коэффициентов, и в газоразрядной плазме.

#### **1.4. Уравнение непрерывности. Кинетика и концентрации активных частиц в плазме**

Любые эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью формируются под действием потоков на эту поверхность активных частиц плазмы. В общем случае, под активными частицами следует понимать любые частицы, не характерные для данного газа в нормальных условиях, но образующие и существующие непосредственно в условиях плазмы. В качестве активных частиц плазмы могут выступать: 1) свободные атомы и радикалы в основном и возбужденном состоянии, 2) колебательно- и электронно- возбужденные молекулы, 3) положительные и отрицательные ионы, 4) электроны и кванты собственного УФ излучения плазмы. В условиях неизотермической плазмы концентрация каждого сорта активных частиц определяется не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием, возникающим вследствие конкуренции различных процессов образования (генерации) и гибели (рекомбинации) активных частиц. В этом, кстати, и заключается основная отличительная черта плазменных процессов – выход активных частиц или целевого продукта реакции значительно больше термодинамически равновесного, рассчитанного по температуре газа. Например, степень диссоциации молекуларного газа в плазме может достигать стационарных значений,

близких к единице при температурах газа порядка 600 – 800 К. В то же время равновесная степень диссоциации при данной температуре составляет порядка  $10^{-6} - 10^{-10}$ .

Получим уравнение, описывающее изменение концентрации нейтральных активных частиц в элементе объема плазмохимического реактора. Пусть в зоне плазмы цилиндрического реактора (рис. 1.4.1) в направлении оси X существует положительный градиент концентрации активных частиц  $dn/dx > 0$ , а перепад давлений  $P_1 > P_2$  формирует газовый поток со скоростью  $V_g$ . Выделим в плазменной зоне слой толщиной  $dx$  с единичной площадью поперечного сечения, объем этого слоя также равен  $dx$ . Обозначим концентрацию активных частиц в слое в момент времени  $t$  как  $n(x, t)$ , а в момент времени  $t + dt$  –  $n(x, t + dt)$ . Тогда изменение числа частиц за время  $dt$  составляет

$$[n(x, t + dt) - n(x, t)]dx = \frac{\partial n}{\partial t} dt dx \quad (1.32)$$

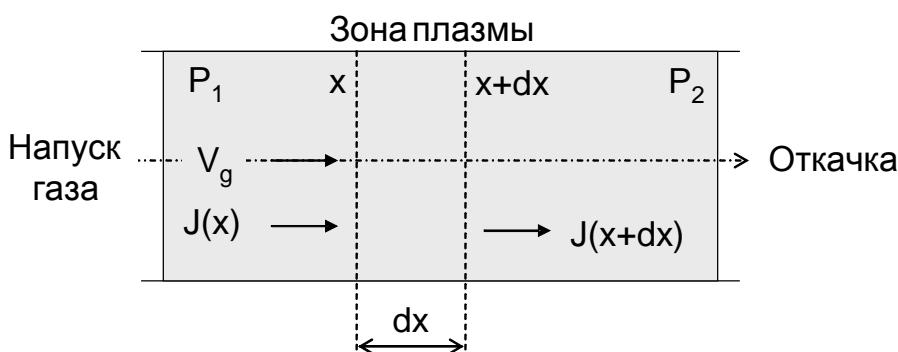


Рис. 1.4.1 К выводу уравнения непрерывности активных частиц в плазменной зоне реактора

Изменение числа активных частиц в слое  $dx$  вызвано несколькими факторами, а именно протеканием процессов генерации и рекомбинации частиц, их диффузией вследствие градиента концентрации и из-за газового потока. Обозначим скорости генерации и рекомбинации активных частиц через  $R_g$  и  $R_r$ , тогда число частиц, образующихся или гибнущих в слое  $dx$  за промежуток времени  $dt$ , будет равно  $R_g dx dt$  и  $R_r dx dt$ , соответственно. Наличие градиента концентрации частиц и газового потока приводит к тому, что поток частиц  $J(x)$ , втекающий в слой  $dx$ , не равен потоку  $J(x + dx)$ , вытекающему из этого слоя. Полное изменение числа активных частиц в слое  $dx$  за

время  $dt$  будет равно

$$\frac{\partial n}{\partial t} dt dx = \left[ -\frac{\partial J(x)}{\partial x} + R_g - R_r \right] dx dt. \quad (1.33)$$

Сокращая правую и левую части уравнения (1.33) на  $dx dt$ , получим уравнение непрерывности для нейтральных активных частиц плазмы:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J(x)}{\partial x} + R_g - R_r. \quad (1.34)$$

Поток частиц  $J$  удобно представить в виде суммы конвективной и диффузационной составляющих, которые определяются как  $J_g = u_g n$  и  $J_D = -D(dn/dx)$ , где  $D$  - коэффициент диффузии частиц. Тогда полный поток частиц может быть записан как

$$J = -D(dn/dx) + u_g n, \quad (1.35)$$

а подставляя (1.35) в (1.34) получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - u_g \frac{dn}{dx} + R_g - R_r. \quad (1.36)$$

В том случае, когда изменением концентрации активных частиц во времени можно пренебречь ( $\partial n / \partial t = 0$ ), получаем стационарное уравнение непрерывности

$$-D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - u_g \frac{dn}{dx} + R_g - R_r = 0. \quad (1.37)$$

Для трехмерного случая и случая, когда газовый поток является функцией координат, уравнение (1.36) принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \nabla^2 n - \text{grad}(n u_g) + R_g - R_r. \quad (1.38)$$

Уравнения, аналогичные (1.36) – (1.38), могут быть получены и для заряженных частиц. Отличием здесь является необходимость учета еще одного механизма переноса частиц, обуславливающего изменение их концентрации в слое  $dx$  - дрейфа, то есть движения под дей-

ствием электрического поля. Дрейфовая составляющая общего потока может быть найдена как  $J_E = bE(dn/dx)$ , где  $E$  - продольная (в направлении оси  $x$ ) напряженность электрического поля и  $b$  - подвижность.

В квазистационарном приближении ( $\partial n/\partial t = 0$ ), а также в предположении, что для реактора цилиндрической геометрии при  $l \gg r$  ( $l$  - длина реактора,  $r$  - его радиус) в зоне положительного столба осевые градиенты частиц и напряженности электрического поля отсутствуют, уравнение (1.38) может быть переписано в одномерной форме

$$-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \left( -zD \frac{dn}{dz} \right) + R_g - R_r - \frac{1}{t_R} n = 0 \quad (1.39)$$

$$-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \left( bnE - zD \frac{dn}{dz} \right) + R_g - R_r = 0 \quad (1.40)$$

для нейтральных и заряженных частиц, соответственно. В уравнениях (1.39) и (1.40)  $z$  - это радиальная координата,  $n$  - концентрация частиц,  $t_R$  - время пребывания частиц в реакторе. Для (1.39) граничные условия могут быть определены как  $dn/dz = 0$  при  $z = 0$  (на оси разрядной трубки) и  $-D(dn/dz) = (1/4)gnV_t$  при  $z = r$  (на стенке реактора). Усредняя концентрации частиц по сечению реактора в рамках следующих допущений: 1) образование атомарных компонентов обеспечивается диссоциацией молекул при прямом электронном ударе; 2) в радиальном направлении плазма электрически однородна ( $dE/dz = 0$ ) и 3) профили распределения концентраций частиц по радиусу являются заданными (не зависят от параметров разряда), уравнения (1.39) и (1.40) можно записать в алгебраической форме

$$R_g - R_r \approx (1/t_R + n_g) n \quad (1.41)$$

$$R_g - R_r \approx n_D n, \quad (1.42)$$

где  $R_g$ ,  $R_r$  и  $n$  - средние по сечению реактора скорости образования и гибели частиц в объемных процессах и их концентрация,  $n_g$  - частота гетерогенной гибели нейтральных частиц,  $n_D$  - частота диффузационной гибели электронов и положительных ионов. Выражения для  $n_g$  и  $n_D$  включают в себя параметры усреднения концентраций частиц по радиусу трубы в рамках заданного профиля распределения, некоторые частные случаи будут рассмотрены ниже.

Рассмотрим подробнее наиболее важные типы процессов гене-

рации и рекомбинации активных частиц плазмы и возможные механизмы их реализации.

**Возбуждение.** Невозбужденный атом или молекула находится в состоянии с наименьшей возможной энергией – в основном состоянии. При возбуждении электронным ударом (или другим путём) валентный электрон атома или молекулы переходит на один из более высоких энергетических уровней, оставаясь связанным с ядром. Большинство возбуждённых состояний являются неустойчивыми и спустя некоторый промежуток времени возбуждённый атом переходит в состояние с меньшей энергией, излучая при этом фотон. Частота излучения определяется выражением  $h\nu = E_1 - E_2$ , где  $E_1$  и  $E_2$  - потенциальная энергия атома до излучения и после излучения. Средняя продолжительность жизни возбужденных атомов, для которых возможна излучательная дезактивация, составляет  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  сек. Тем не менее, некоторые атомы и молекулы имеют уровни возбуждения, с которых излучательный переход в более низкое энергетическое состояние запрещён правилами отбора. Соответствующие возбужденные состояния получили название метастабильных, время жизни таких состояний достигает до  $10^{-3}$  сек и более.

Функция возбуждения электронным ударом обычно имеет вид кривой с максимумом, а вид ее зависит от того, между какими уровнями осуществляется переход. Функции возбуждения, связанные с изменением спина электронов при переходе из начального состояния в конечное, имеют более крутой и острый максимум. Если изменения спина не происходит, кривая характеризуется обычно более плавным подъёмом и более медленным спадом. Минимальная энергия электрона, необходимая для возбуждения, носит название энергии возбуждения (или потенциала возбуждения).

Кроме возбуждения электронных состояний, в молекулярных газах электронный удар может приводить к возбуждению вращательных и колебательных состояний молекул. Последние могут оказывать заметное влияние на кинетику образования активных частиц плазмы. В разрядах наиболее важны колебательно-возбуждённые состояния молекул. Возбуждение отдельных колебательных состояний молекул характеризуются функциями возбуждения резонансного типа с довольно острым максимумом. Наиболее эффективно колебательное возбуждение через образование промежуточного неустойчивого отрицательного иона.

**Ионизация.** Процесс ионизации заключается в отрыве от атома или молекулы одного из валентных электронов, приводя к образова-

нию «вторичного» электрона и положительного иона. В условиях электрического разряда в газе при пониженном давлении ионизация может осуществляться по следующим механизмам: 1) ионизация при электронном ударе, 2) термическая ионизация, 3) ионизация под действием квантов излучения (фотоионизация) и 4) Пеннинговская (ступенчатая) ионизация.

Ионизация при электронном ударе представляет основной механизм данного процесса в условиях ННГП. Типичная функция ионизации при электронном ударе возрастает от пороговой энергии (потенциала) ионизации до 100 - 150 эВ, а затем медленно спадает (рис. 1.3.2,б). Спад сечения ионизации при больших энергиях электронов связан с уменьшением времени взаимодействия, в результате чего молекула или атом при столкновении не успевают поляризоваться.

Термическая ионизация заключается в отрыве электрона от атома или молекулы при нагревании газа в условиях термодинамического равновесия. В качестве количественной характеристики процесса термической ионизации обычно используют степень ионизации  $a_i$ , которая представляет собой отношение концентрации электронов или ионов к концентрации атомов, включая и ионизованные. При локальном термодинамическом равновесии степень ионизации определяется по формуле Саха:

$$\frac{a_i^2}{1-a_i} = 2 \frac{g_i}{g_0} \frac{(2pm_e)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{P} kT^{5/2} \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right), \quad (1.43)$$

где  $g_i$  и  $g_0$  - статистический вес частицы в ионизованном и нормальном состоянии, соответственно,  $eU_i$  - энергия (势能) ионизации частицы,  $P$  - суммарное давление смеси нейтральных и заряженных частиц. Из уравнения (1.43) следует, что степень термической ионизации экспоненциально возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением давления. Термическая ионизация характерна главным образом для дуговых разрядов, а также для плазмы магнитогидродинамических генераторов.

Фотоионизация заключается в отрыве электрона от атома или молекулы под действием кванта излучения при выполнении условия  $hn > eU_i$ . Поскольку потенциалы ионизации частиц большинства газов и паров довольно велики (более 10 эВ), то для фотоионизации необходимы кванты ультрафиолетового или рентгеновского излучения.

Функция фотоионизации обычно представляет собой кривую с

острым максимумом. Фотоионизация играет заметную роль в искровых разрядах.

Пенningовская ионизация – это ионизация частицы сорта  $B$  при столкновении с метастабильной частицей сорта  $A$ , если потенциал ионизации  $B$  меньше энергии возбуждения частицы  $A$ :  $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$ . Сечения пенниговского процесса весьма велики и достигают  $10^{-15} - 10^{-14}$  см<sup>2</sup>. Большой вероятностью характеризуются также процессы ионизации при столкновении двух метастабильных атомов одного сорта, например  $\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + e$ .

**Прилипание.** Прилипание – это процесс образования отрицательных ионов, происходящий в результате захвата «тяжелой» частицей медленного электрона. Данный процесс является характерным для ННГП в электроотрицательных газах, частицы которых обладают высоким сродством к электрону. Типичными примерами здесь являются галогены и галогенсодержащие газы, кислород, пары воды. В электроотрицательных газах отрицательные ионы могут образовываться по следующим механизмам:

- 1) радиационный захват электрона атомом:  $e + A \xrightarrow{\text{R}} A^- + hn$ ;
- 2) захват электрона нейтральным атомом или молекулой с передачей избыточной энергии третьему телу:  $e + A + B \xrightarrow{\text{R}} A^- + B^*$ ;
- 3) захват свободного электрона молекулой с колебательным возбуждением молекулярного иона и последующей диссипацией энергии:  $e + AB \xrightarrow{\text{R}} (AB^-)^* \xrightarrow{\text{R}} AB^-$ ;
- 4) диссоциативный захват электрона молекулой:  $e + AB \xrightarrow{\text{R}} A + B^-$ ;
- 5) образование ионной пары:  $e + AB \xrightarrow{\text{R}} A^+ + B^- + e$ ;
- 6) столкновение тяжёлых возбужденных частиц:  $A^* + B^* \xrightarrow{\text{R}} A^+ + B^-$ .

Рассмотренные выше пути в условиях ННГП неравноценны, вероятность каждого из них зависит от того, в какой мере и каким образом система способна избавиться от избытка энергии. Например, при достаточно высоких давлениях ( $\sim 5 \times 10^2 - 10^3$  Па) существенным является прилипание при тройном столкновении. В условиях ННГП низкого давления (менее 10 Па) в молекулярных газах доминирующим механизмом является диссоциативное прилипание, в том числе и через образование колебательно-возбужденных состояний.

Некоторые механизмы диссоциативного прилипания электронов к двухатомной молекуле могут быть проиллюстрированы рис. 1.4.2. Для большинства двухатомных молекул энергия диссоциации  $AB$   $e_{diss}$  превышает энергию сродства к электрону для соответствующих атомарных частиц, например, для атома  $B$  –  $e_{aff,B}$  (рис. 1.4.2,а). Сечение

такого процесса является достаточно большим только в диапазоне энергий  $e_{thr}$   $\mathbf{K} e_{thr}$ , а образующиеся нейтральные фрагменты находятся в возбужденном состоянии. Из-за того, что в области  $R < R_x$  потенциальная кривая отрицательного иона  $AB^-$  лежит выше потенциальной кривой нейтральной молекулы  $AB$ , параллельно распаду отрицательного иона  $AB^- \rightarrow A + B^-$  будет иметь место процесс автоотлипания  $AB^- \rightarrow AB + e$ . Последний процесс является более быстрым, скорость его примерно в  $\sqrt{M/m_e} \sim 100$  раз ( $M = M_A M_B / (M_A + M_B)$ ) выше скорости первой реакции. Диссоциативный характер прилипания электрона к двухатомной молекуле сохраняется и в случае когда происходит возбуждение стабильного состояния отрицательного иона, как это показано на рис. 1.4.2,б, процессы *a* и *a'*, когда энергия возбуждения превышает энергию диссоциации. Для некоторых молекул (например, галогенов) энергия сродства электрона к атому превышает энергию диссоциации нейтральной молекулы (рис. 1.4.2,с). В этом случае в возбуждении состояния  $AB^-$  могут участвовать электроны с очень низкими энергиями или, другими словами, процесс прилипания имеет беспороговый характер. Сечение такого процесса велико ( $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$ ), а вероятность автоотлипания очень низка.

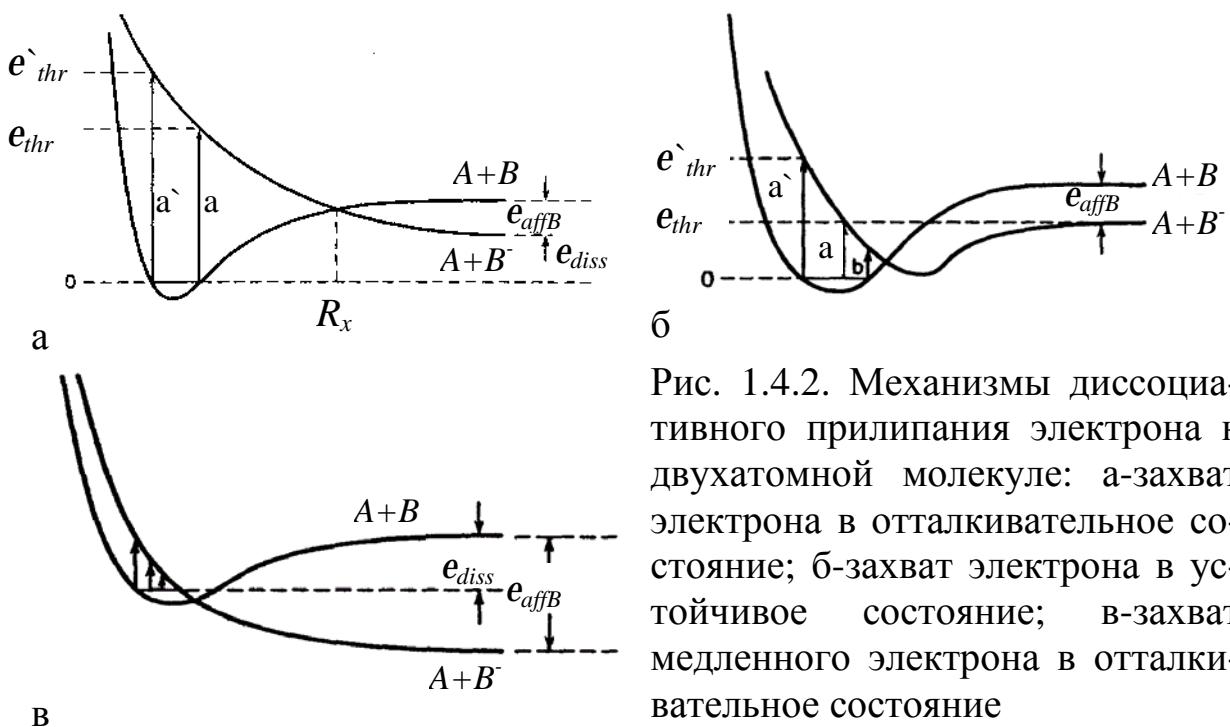


Рис. 1.4.2. Механизмы диссоциативного прилипания электрона к двухатомной молекуле: а-захват электрона в отталкивательное состояние; б-захват электрона в устойчивое состояние; в-захват медленного электрона в отталкивательное состояние

Каждому из перечисленных механизмов захвата электронов соответствует обратный процесс отрыва электрона. Сводка механизмов

отрыва может быть представлена в следующем виде: 1) столкновение отрицательного иона с возбужденным атомом; 2) фотоотрыв; 3) столкновение с электронами, быстрыми ионами или молекулами; 4) столкновение с ионами и молекулами малой энергии; 5) ассоциативный отрыв при столкновении с нейтральными атомами.

**Диссоциация.** Диссоциация представляет собой процесс фрагментации молекулярных компонент плазмы с образованием свободных атомов и/или радикалов – ненасыщенных многоатомных частиц. Основным механизмом диссоциации в условиях ННГП являются процессы под действием электронного удара, идущие через возбуждение электронных состояний молекул, при этом могут реализовываться три случая (рис. 1.4.3):

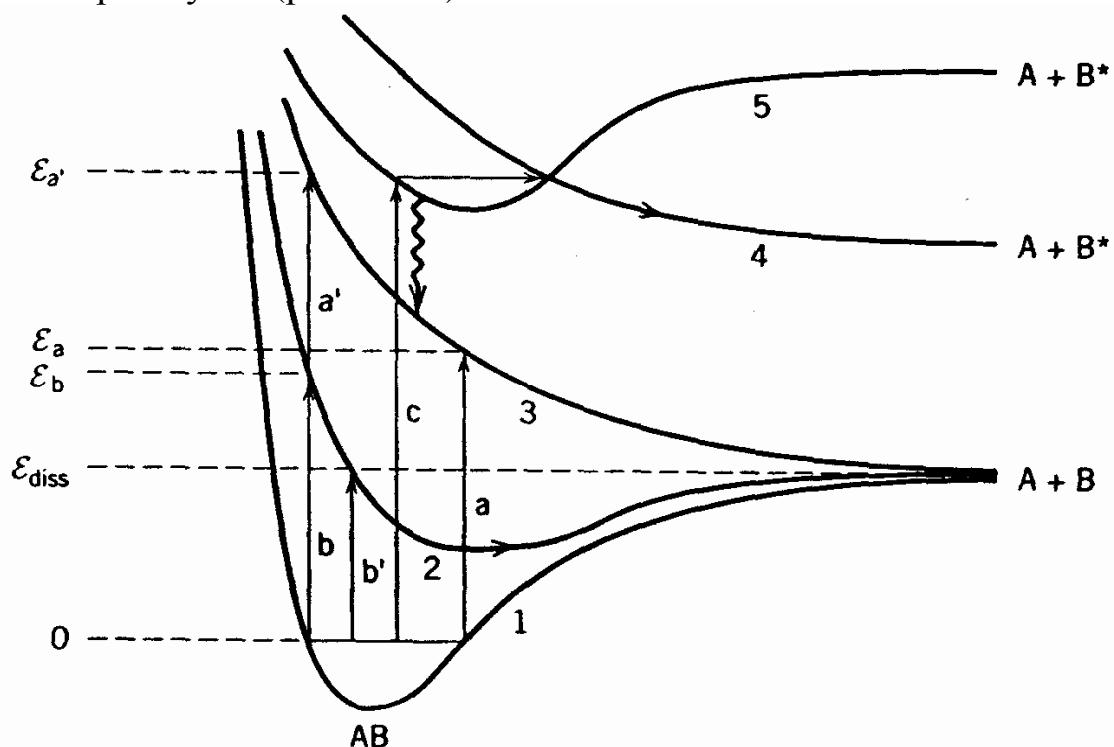


Рис. 1.4.3. Механизмы диссоциации молекул в плазме

1. Возбуждение нестабильного состояния (не имеющего минимума в пределах потенциальной кривой, переходы  $a$  и  $a'$ ) или переход в отталкивательную ветвь потенциальной кривой стабильного состояния ( $b$  и  $b'$ ). Для процессов  $a$  и  $a'$  соответствующие пороговые энергии составляют  $e_a$  и  $e_{a'}$ , при этом энергия после диссоциации (то есть энергия, распределяемая между фрагментами) составляет  $e_a - e_{diss}$  и  $e_{a'} - e_{diss}$ . Обычно эта разница составляет несколько электрон-вольт, поэтому продукты диссоциации часто образуются в возбужденном состоянии. Аналогичная ситуация наблюдается и для процесса  $b$ , в то время как для процесса  $b'$

$e_b \approx e_{diss}$ . В последнем случае продукты диссоциации будут иметь энергии, близкие к тепловым.

2. Возбуждение стабильного состояния, из которого возможна преддиссоциация – переход в пересекающееся с ним нестабильное состояние. Преддиссоциация характерна для таких молекул, как азот, окись углерода. Вероятность преддиссоциации очень велика для многоатомных (трёх, четырёх и более) молекул (переход  $c$ ).
3. Возбуждение стабильного состояния с последующим каскадным переходом в состояние, принадлежащее первым двум типам (переход  $c$ ). Зависимости сечений диссоциации от энергии электронов в данном случае соответствуют закономерностям процесса возбуждения.

Кроме диссоциации при электронном ударе, распад молекул может иметь место при протекании пеннинговских процессов вида  $AB + C^* \rightarrow A + B + C$ , при наличии в плазме долгоживущих возбужденных частиц  $C^*$ , энергия возбуждения которых превышает энергию диссоциации  $AB$ . К диссоциации приводят и ряд процессов, связанных с образованием заряженных частиц, например диссоциативная ионизация (характерный процесс для многоатомных молекул) и диссоциативное прилипание, которое было рассмотрено выше. Последний процесс может служить важным каналом образования атомов при разряде в галогенах. Механизм диссоциативной ионизации на примере процесса  $AB + e \rightarrow A + B^+ + 2e$  может быть проиллюстрирован данными рис. 1.4.4.

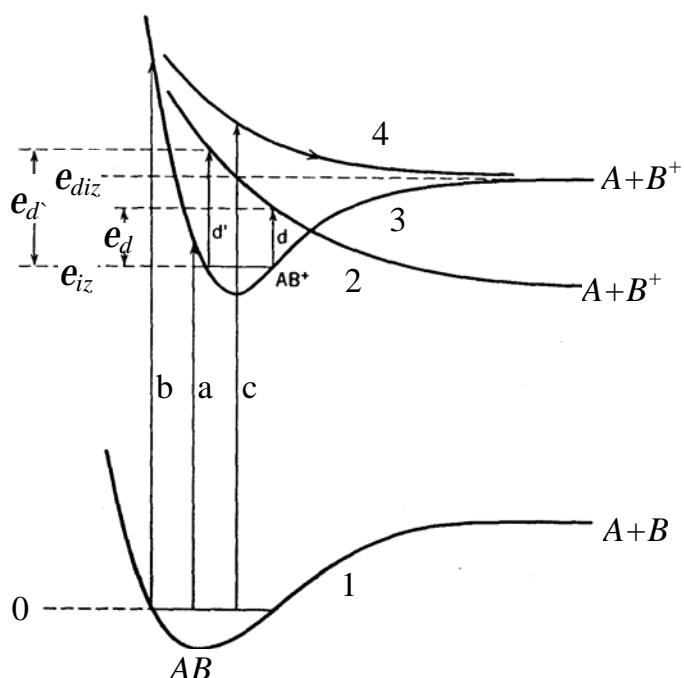


Рис. 1.4.4. Механизмы диссоциативной ионизации и рекомбинации

Если процесс столкновения характеризуется пороговой энергией  $e_{iz}$  (процесс  $a$ ), то образуется стабильный молекулярный ион  $AB^+$ . Процессы  $b$  и  $c$  имеют пороговые энергии выше потенциала ионизации, при этом  $e_b - e_{iz} > e_{dis}$ , а процесс  $c$  приводит систему в отталкивательное состояние. Поэтому оба этих процесса сопровождаются фрагментацией исходной молекулы, причем один из фрагментов является ионизированным.

Возможна так же диссоциация молекул при возбуждении колебательных состояний при электронном ударе.

**Рекомбинация заряженных частиц.** Под рекомбинацией заряженных частиц понимают столкновение носителей противоположного знака, приводящее к их взаимной нейтрализации. Если оба носителя ионы, то рекомбинация называется ион-ионной, если же один из них электрон - то электрон-ионной. Кинетика объемной (т. е. протекающей в объеме плазмы) рекомбинации заряженных частиц характеризуется коэффициентом  $a_r$ , который представляет собой коэффициент в уравнении

$$\frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = -a_r n_+ n_- . \quad (1.44)$$

Предположив,  $n_+ = n_- = n$  и обозначив концентрацию при  $t = 0$  через  $n_0$ , решение уравнения (1.44) можно получить в виде

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + a_r t . \quad (1.45)$$

Из последнего уравнения следует, что коэффициент рекомбинации можно найти, если известна скорость убыли числа носителей заряда в газе после прекращения ионизации.

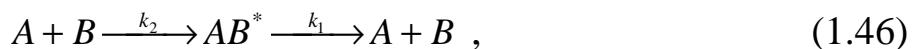
При рекомбинации двух противоположных зарядов их полная внутренняя энергия уменьшается, то есть процесс идет с выделением энергии. Так, например, в случае атомарных ионов величина выделившейся энергии равна разности энергий ионизации положительного иона и сродства к электрону отрицательного иона. В силу требований сохранения импульса и момента количества движения, переход энергии, выделяющейся при рекомбинации, в кинетическую энергию образующихся частиц почти невозможен. Поэтому рекомбинация заряженных частиц может протекать по одному из следующих механизмов:

1. С передачей энергии третьему телу:  $A^+ + B^- + C \xrightarrow{\text{R}} A + B + C^*$ .
2. С излучением кванта света:  $A^+ + B^- \xrightarrow{\text{R}} A + B + hn$ .

3. С возбуждением образующихся частиц:  $A^+ + B^- \xrightarrow{\text{R}} A^* + B$ .
4. Диссоциативная рекомбинация:  $AB^+ + C^- \xrightarrow{\text{R}} A + B + C$ . Пример диссоциативной электрон-ионной рекомбинации в процессе  $AB^+ + e \rightarrow A + B^*$  представлен на рис. 1.4.4 процессами  $d$  и  $d'$ . Оба процесса сопровождаются образованием возбужденных нейтральных частиц, а соответствующие сечения имеют резонансный характер, то есть падают до очень низких значений в диапазонах  $e < e_d$  и  $e > e_{d'}$ .

Теоретические и экспериментальные исследования процесса рекомбинации показали, что излучательная рекомбинация является маловероятной по сравнению с другими типами рекомбинации и ей в большинстве случаев можно пренебречь. В условиях ННГП пониженного давления ( $10^2 - 10^3$  Па) в молекулярных газах наиболее существенной является диссоциативная рекомбинация, коэффициент которой может достигать  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/сек. При давлениях соизмеримых с атмосферным и выше него основную роль обычно играет рекомбинация при тройных соударениях. В разрядах низкого давления (10 Па и менее) основная роль принадлежит рекомбинации заряженных частиц на стенках разрядной камеры, вероятность которой близка к единице.

**Рекомбинация нейтральных частиц.** Под рекомбинацией нейтральных частиц понимают процессы взаимодействия свободных атомов и/или радикалов, приводящие к образованию стабильных молекул. Подобно рекомбинации заряженных частиц, такие процессы также идут с выделением энергии, поэтому механизмы рекомбинации обусловлены способностями системы диссирировать эту энергию. Основным механизмом объемной рекомбинации в условиях ННГП является трехчастичный процесс  $A + B + M \rightarrow AB + M$ , где третья частица ( $M$ ) служит «приемником» избыточной энергии, стабилизируя образующуюся молекулу. Поскольку одновременное столкновение трех частиц при низких давлениях является маловероятным, предполагается, что данный процесс имеет комплексный характер:



Анализ формальной кинетики реакций (1.46) и (1.47) показывает, что скорость образования стабильной молекулы  $AB$   $R_{AB}$  может быть найдена следующим образом:

$$n_{AB^*} = \frac{k_2}{k_1 + k_3 n_M} n_A n_B , \quad (1.48)$$

$$R_{AB} = k_3 n_{AB^*} n_M = \frac{k_2 k_3 n_M}{k_1 + k_3 n_M} n_A n_B . \quad (1.49)$$

В области высоких давлений в пределе имеем  $k_3 n_M \gg k_1$ , поэтому выражение (1.49) преобразуется к виду  $R_{AB} = k_2 n_A n_B$ . В области низких давлений  $k_3 n_M \ll k_1$ , поэтому

$$R_{AB} = \frac{k_2 k_3}{k_1} n_A n_B n_M = k_4 n_A n_B n_M , \quad (1.50)$$

что формально соответствует элементарному трехчастичному процессу



Поскольку газ тяжелых частиц в условиях ННГП может рассматриваться как квазиравновесная система, «эффективный» коэффициент скорости объемной рекомбинации  $k_4$  может быть аппроксимирован выражением в Аррениусовой форме  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ , применяемым для описания равновесных газофазных реакций. Параметры  $A$ ,  $n$  и  $E$  определяются температурой газа и природой сталкивающихся частиц и достаточно хорошо известны по справочной литературе. Характерные значения коэффициента скорости объемной рекомбинации лежат в диапазоне  $10^{-34} - 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/сек. Для определения относительной эффективности реакции (1.51) удобно представить ее в виде эквивалентной реакции второго порядка



где  $k_5 = k_2 k_3 n_M / k_1$ . Принимая во внимание характерный диапазон значений  $k_3 \sim 10^{-11} - 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/сек и  $k_1 \sim 10^{12} - 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>, получаем  $k_5 \sim (10^{-24} - 10^{-22}) k_2 n_M$ . При давлении газа порядка 1 тор (133.3 Па) имеем  $n_M \sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и, следовательно,  $k_5 \sim (10^{-8} - 10^{-6}) k_2$ . Отсюда ясно, что в разрядах низкого давления эффективность объемной трехчастичной рекомбинации нейтральных частиц является низкой.

В разрядах низкого давления доминирующую роль играет гетерогенная рекомбинация, протекающая на стенках разрядной камеры.

В общем случае гетерогенная рекомбинация может протекать по двум механизмам. Первый из них, механизм Лангмюра-Хиншельвуда, предполагает взаимодействие между двумя адсорбированными частицами (рис. 1.4.5, а) и может быть представлен следующим образом:



где символ  $S$  отвечает поверхности, а  $A:S$  и  $B:S$  - адсорбированные состояния частиц. Эквивалентное кинетическое уравнение для скорости процесса (1.53) может быть записано как  $R = k_R n_A n_B$ , то есть реакция имеет второй кинетический порядок по концентрации частиц в газовой фазе. Наиболее часто реализуемым в условиях ННГП является второй механизм - механизм Или-Ридила, - когда адсорбированный атом взаимодействует непосредственно с частицей, приходящей на поверхность из газовой фазы:



Уравнение скорости процесса для частиц сорта  $A$ , например, может быть записано как  $R = k_R n_{B:S} n_A$ , при этом  $n_{B:S} = n_s q_B$  где  $n_s$  - поверхностная плотность центров рекомбинации, определяемая типом и состоянием поверхности, а  $q_B$  - доля центров рекомбинации, занятых адсорбированными частицами сорта  $B$ . В предположении о «насыщенной» поверхности (все центры рекомбинации заняты адсорбированными частицами,  $q_B = 1$ ) скорость рекомбинации описывается кинетическим уравнением первого порядка  $R = k_R n_A$ .

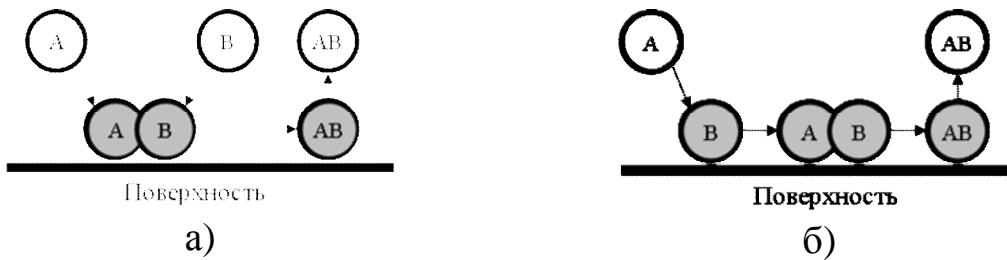


Рис. 1.4.5 Механизмы гетерогенной рекомбинации нейтральных частиц: а - Лангмюра-Хиншельвуда; б - Или-Ридила

Коэффициент скорости гетерогенной рекомбинации первого порядка имеет размерность частоты (параметр  $n_g$  в уравнении (1.41)) и определяется двумя основными факторами - вероятностью рекомбинации ( $g$ ) и температурой газа, влияющей на транспортные коэффициенты частиц (коэффициент диффузии, тепловая скорость). Величина вероятности рекомбинации зависит от физической природы, состояния и температуры поверхности (через величину  $n_s$ ) и может лежать в диапазоне  $10^{-2}$  -  $10^{-5}$ . Рис. 1.4.5 иллюстрирует некоторые экспериментальные данные по вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора.

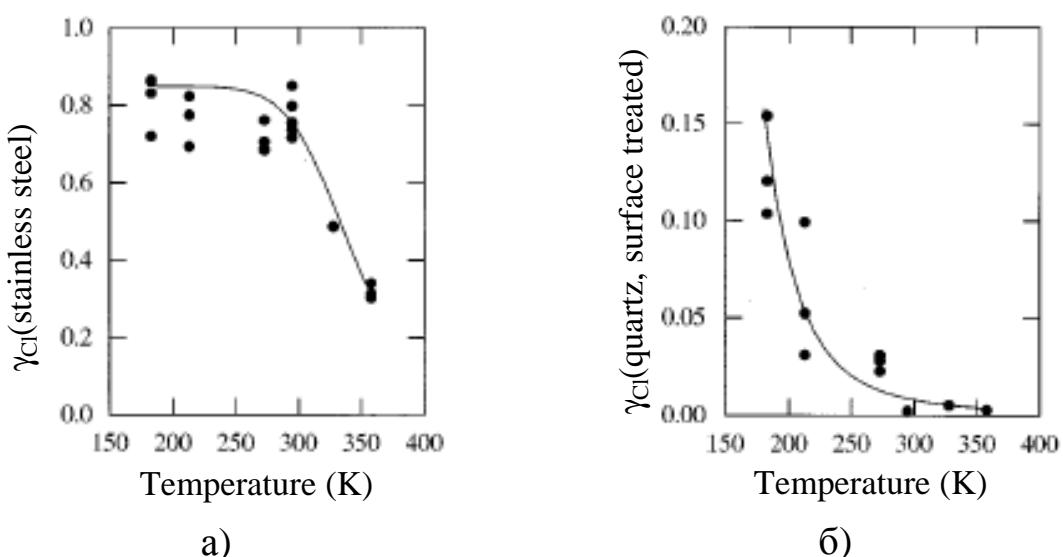


Рис. 1.4.6. Экспериментальные значения вероятности рекомбинации атомов хлора на поверхности различных материалов: а-нержавеющая сталь; б-кварц. По данным работы G.P. Kota, J.W. Coburn, D.B. Graves The recombination of chlorine atoms at surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1998, p. 270.

Ярко выраженная температурная зависимость вероятности рекомбинации, может быть связана с процессами миграции атомов и снижением времени пребывания адсорбированных частиц на поверхности. Анализ литературы показывает, что для одинаковой поверхности вероятность рекомбинации атомов хлора в разряде выше, чем в области послесвечения из-за активирующего действия плазмы (бомбардировка поверхности заряженными, возбужденными частицами и квантами УФ излучения), а в одинаковых условиях значения вероятности рекомбинации на металлах превышают соответствующие величины для диэлектрических поверхностей. Рассматривая рекомбина-

цию атомов или радикалов на внутренней поверхности плазмохимического реактора, необходимо учитывать возможность изменения свойств поверхности под действием плазмы. Типичным примером здесь являются разряды в фреонах  $C_xH_yF_mCl_n$  при  $x \neq 0$ , где таким фактором является высаживание полимерной углеродсодержащей пленки. Пассивирующий эффект, снижающий вероятность гетерогенной рекомбинации атомов хлора, наблюдался при введении в плазму хлорсодержащих газов малых добавок кислорода.

Предполагая, что 1) основным механизмом образования атомов в условиях ННГП являются процессы под действием электронного удара и 2) распределение электронов по радиусу разрядной трубы не зависит от внешних параметров разряда и описывается функцией Бесселя первого порядка (соответствующие вопросы будут рассмотрены при изложении диффузионной теории плазмы), коэффициент скорости (частота) гетерогенной рекомбинации  $k_r$  для реактора цилиндрической геометрии может быть оценен по соотношению

$$k_r = \frac{1}{1/k_D + 1/k_T} , \quad (1.55)$$

которое, в свою очередь, включает в себя две константы – диффузционную ( $k_D$ ) и собственно гетерогенную ( $k_T$ ). Эти константы имеют вид:

$$k_D = D \left( \frac{2.405}{R} \right)^2 \text{ и } k_T = g \frac{1}{2R} \sqrt{\frac{8kT_g}{pm}} , \quad (1.56)$$

где  $m$ ,  $D$  и  $g$  - масса, коэффициент диффузии и вероятность гетерогенной рекомбинации атомов,  $R$  - радиус реактора,  $T_g$  - температура газа. Уравнение (1.55) учитывает диффузионный транспорт атомов из объема плазмы до границ приповерхностного слоя, где их концентрация убывает вследствие рекомбинации, и хаотическое тепловое движение в границах этого слоя.

## 1.5. Дрейфовое движение электронов и ионов в плазме

При наличии электрического поля на хаотическое движение заряженных частиц накладывается направленное движение вдоль силовых линий поля. При этом вследствие столкновений электронов и ионов с атомами газа направленное движение происходит с некоторой

средней скоростью, зависящей от напряжённости электрического поля. Установим характер этой зависимости.

Пусть в некотором объёме движется электрон с хаотической тепловой скоростью  $u_0$ . При длине свободного пробега электрона  $I_e$  время пробега  $t$  составит  $t = I_e/u_0$ . За время  $t$  сила электрического поля  $F = -eE$  сместит электрон на расстояние  $\Delta x$  в направлении поля. Столкнувшись затем с атомом газа, электрон изменит направление своего движения. Полагая все направления движения после столкновения равновероятными, можно считать, что после столкновения скорость электрона в направлении поля равна нулю. Тогда величина  $\Delta x$  может быть найдена из уравнения равноускоренного движения:

$$\Delta x = \frac{at^2}{2} . \quad (1.57)$$

Выражая ускорение  $a$  через силу  $F$  и массу электрона  $m_e$  по второму закону Ньютона получим:

$$\Delta x = \frac{eEt^2}{2m_e}, \quad (1.58)$$

а средняя скорость направленного движения (т.е. скорость движения вдоль оси X, совпадающей с направлением вектора напряженности электрического поля) может быть найдена путём деления значения  $\Delta x$  на время пробега  $t$ :

$$u_E = \frac{1}{2} \frac{eI_e}{m_e V_0} E . \quad (1.59)$$

Таким образом получаем, что скорость направленного движения электронов (скорость дрейфа) пропорциональна напряжённости электрического поля  $E$ . Коэффициент пропорциональности в уравнении (1.59) называется подвижностью электронов:

$$b_e = \frac{1}{2} \frac{eI_e}{m_e V_0} . \quad (1.60)$$

Отметим, что уравнение (1.60) является приближённым в силу следующих причин:

1. Вывод проведён для одного электрона с конкретными значениями длины пробега и скоростью теплового хаотического движения. В действительности электроны имеют различные скорости, различные длины свободного пробега, причём усреднение соответствующих величин не исключает погрешности, ибо усреднять нужно не  $u_0$  и  $I_e$  в отдельности, а их отношение.
2. Предположение о нулевой начальной скорости дрейфа строго говоря, неверно, так как каждый конкретный электрон имеет после столкновения некоторую составляющую скорости в направлении поля.
3. Вывод проведён в предположении, что электрическое поле не влияет на скорость теплового хаотического движения электронов, что справедливо лишь при больших давлениях и малых напряжённостях поля.

Аналогично уравнению (1.60) можно получить и уравнение подвижности положительных ионов  $b_+$ . В количественном плане подвижность положительных ионов много меньше подвижности электронов, при этом отношение подвижностей определяется величиной  $b_e/b_+ = I_e/I_+ \sqrt{m_i/m_e} \sim 10^2 - 10^4$ .

## **1.6. Диффузия заряженных частиц. Плавающий потенциал**

Диффузионное движение заряженных частиц в плазме подчиняется общим законам диффузии, известным из кинетической теории газов (I и II законы Фика):

$$\Gamma = n u_x = -D \frac{dn}{dx} \quad (1.61)$$

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2 n}{dx^2}, \quad (1.62)$$

где  $n$  - концентрация частиц в элементарном объёме с координатой  $x$ ,  $u_x$  - средняя скорость движения частиц в направлении диффузии (т.е. в направлении оси  $X$ , совпадающей с направлением вектора градиента концентраций);  $\Gamma$  - поток диффундирующих частиц;  $D$  - коэффициент диффузии.

Если направленное движение заряженных частиц происходит как под влиянием градиента концентрации, так и электрического поля, то результирующая скорость будет равна геометрической сумме скоростей. Соответствующие уравнения для электронов и положи-

тельных ионов являются качественно аналогичными, различия заключаются в знаке дрейфового слагаемого, определяемого различными направлениями движения этих частиц:

$$u_{e,X} = -D_e \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} - b_e E , \quad (1.63)$$

$$u_{i,X} = -D_i \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dx} + b_i E . \quad (1.64)$$

В условиях газового разряда часто встречается такой случай, когда действие градиента концентрации и напряжённости поля взаимно компенсируются. Движение электронов при этом оказывается беспорядочным, скорость направленного движения равна нулю:

$$-D \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} - b_e E = 0 . \quad (1.65)$$

Уравнение (1.65) позволяет установить изменение концентрации электронов  $n_e$  при переходе из точки с координатой  $x_1$  и потенциалом  $U_1$  в точку с координатой  $x_2$  и потенциалом  $U_2$ :

$$-\frac{b_e}{D_e} E dx = \frac{dn_e}{n_e} . \quad (1.66)$$

После интегрирования (1.66) получается:

$$\frac{b_e}{D_e} (U_2 - U_1) = \ln \frac{n_{e2}}{n_{e1}} \quad (1.67)$$

или

$$n_{e2} = n_{e1} \exp \left[ \frac{b_e}{D_e} (U_2 - U_1) \right] . \quad (1.68)$$

Полагая, что для концентрации электронов справедливо распределение Больцмана:

$$n_{e2} = n_{e1} \exp\left[\frac{e(U_2 - U_1)}{kT_e}\right], \quad (1.69)$$

приравняем показатели экспонент в уравнениях (1.68) и (1.69), что даст нам:

$$\frac{b_e}{D_e} = \frac{e}{kT_e}. \quad (1.70)$$

Последнее уравнение носит название соотношения Эйнштейна, оно связывает величины  $b_e$  и  $D_e$ , характеризующие направленное движение электронов, с температурой  $T_e$  электронного газа, которая характеризует беспорядочное хаотическое движение. Аналогичная формула может быть записана и для ионов.

Приведенные выше соотношения иллюстрируют случай так называемой «свободной» диффузии, предполагая, что на закономерности диффузионного движения данного сорта заряженных частиц не оказывают влияния частицы противоположного знака. В реальности, условиях ННГП, когда в объёме плазмы находятся электроны и ионы в равных концентрациях, диффузионное движение заряженных частиц имеет специфические особенности. Рассмотрим газ нейтральных частиц, содержащий электроны, положительные и отрицательные ионы с концентрациями  $n_e$ ,  $n_+$  и  $n_-$ , соответственно. При совместной диффузии электронов и положительных ионов различие скоростей их движения (в силу  $T_e \gg T_+$  и  $D_e \gg D_+$ ) вызовет пространственное разделение зарядов и возникновение поля объемного заряда  $E_{sc}$ , которое будет тормозить этот процесс. В результате, движение заряженных частиц складывается из двух составляющих: 1) диффузии под действием градиента концентраций и 2) дрейфа в поле объемного заряда.

Запишем выражения для плотностей потоков электронов, отрицательных и положительных ионов:

$$\Gamma_e = -D_e \nabla n_e - b_e n_e E_{sc} \quad (1.71)$$

$$\Gamma_- = -D_- \nabla n_- - b_- n_- E_{sc} \quad (1.72)$$

$$\Gamma_+ = -D_+ \nabla n_+ - b_+ n_+ E_{sc}. \quad (1.73)$$

В стационарном состоянии потоки положительно и отрицательно заряженных частиц одинаковы  $\Gamma_e + \Gamma_- = \Gamma_+$ , поэтому приравнивая (1.73)

к сумме (1.71) и (1.72) получим выражение для поля объемного заряда:

$$E_{sc} = \frac{D_+ \nabla n_+ - D_- \nabla n_- - D_e \nabla n_e}{b_+ n_+ + b_- n_- + b_e n_e} . \quad (1.74)$$

При достаточно высокой концентрации заряженных частиц выполняется условие квазинейтральности, т.е.  $n_e + n_- = n_+$ . Введем понятие относительной концентрации отрицательных ионов  $b = n_- / n_e$  и перепишем условие квазинейтральности в виде  $n_e(1+b) = n_+$ . Также можно записать, что

$$\nabla n_- + \nabla n_e = \nabla n_+ \text{ и} \quad (1.75)$$

$$\nabla n_- = \nabla(b n_e) = b \nabla n_e + n_e \nabla b . \quad (1.76)$$

Полагая, что параметр  $b$  не зависит от координат ( $\nabla b = 0$ ) и подставляя (1.75) и (1.76) в (1.74), получим

$$E_{sc} = \frac{\nabla n_e}{n_e} \frac{D_+(1+b) - D_- b - D_e}{b_+(1+b) + b_- b + b_e} . \quad (1.77)$$

Комбинируя последнее выражение с уравнением плотности потока электронов (1.71) можно показать, что

$$\Gamma_e = -\nabla n_e \frac{(D_e b_+ + D_+ b_e) + b(D_e b_+ + D_e b_- + D_+ b_e - D_- b_e)}{b_+(1+b) + b_- b + b_e} , \quad (1.78)$$

где коэффициент пропорциональности между плотностью потока электронов и их градиентом концентрации называется эффективным коэффициентом диффузии электронов:

$$D = \frac{(D_e b_+ + D_+ b_e) + b(D_e b_+ + D_e b_- + D_+ b_e - D_- b_e)}{b_+(1+b) + b_- b + b_e} . \quad (1.79)$$

При отсутствии отрицательных ионов ( $b = 0$ ) выражение (1.79) переходит в выражение для коэффициента амбиполярной (двуполярной) диффузии

$$D_a = \frac{(D_e b_+ + D_+ b_e)}{b_+ + b_e} , \quad (1.80)$$

который совместно описывает диффузионное движение электронов и положительных ионов в плазме электроположительных газов. Так как  $b_+ \ll b_e$  ( $b_+ + b_e \approx b_e$ ) и выражая величины  $D_e$  и  $D_+$  через соотношение Эйнштейна, уравнение для коэффициента амбиполярной диффузии можно упростить:

$$D_a = \frac{k}{e} b_+ (T_e + T_+) \quad (1.81)$$

или для неизотермической плазмы при  $T_e \gg T_+$ :

$$D_a = \frac{k}{e} b_+ T_e . \quad (1.82)$$

Последнее выражение показывает, что коэффициент амбиполярной диффузии значительно меньше коэффициента свободной диффузии электронов (так как  $b_+ \ll b_e$ ), но больше коэффициента свободной диффузии положительных ионов (так как  $T_e \gg T_+$ ). Физически это означает, что поле объемного заряда оказывает тормозящее действие на диффузионное движение электронов и ускоряющее – для положительных ионов.

При  $b \rightarrow \infty$  и с учетом  $b_+ \approx b_-$  и  $D_+ \approx D_-$  получаем, что  $D \rightarrow D_e$ , то есть эффективный коэффициент диффузии электронов переходит в свободный коэффициент диффузии. При таких условиях среди заряженных частиц доминируют положительные и отрицательные ионы с одинаковыми подвижностями. Поэтому не происходит пространственного разделения зарядов, поле объемного заряда не возникает и находящиеся в небольшом количестве электроны диффундируют свободно.

Воспользовавшись условиями  $b_e \gg b_+ \approx b_-$  и  $D_e \gg D_+ \approx D_-$ , выражение (1.79) для эффективного коэффициента диффузии электронов также может быть упрощено и приведено к виду

$$D = D_e \frac{b_+}{b_e} \frac{1 + 2b}{1 + (b_+/b_e)(1 + 2b)} \quad (1.83)$$

или

$$D \approx D_a \frac{1+2b}{1+(b_+/b_e)(1+2b)} . \quad (1.84)$$

Уравнение (1.84) описывает ускорение диффузии электронов от амбиполярной до свободной при росте относительной концентрации отрицательных ионов от 0 до  $\infty$ .

Рассмотрим теперь плоскую непроводящую стенку, находящуюся в контакте с зоной плазмы. В качестве этой стенки может выступать как внутренняя поверхность рабочей камеры плазмохимического реактора, так и поверхность любого материала, помещенного в плазму. Большая подвижность электронов приводит к тому, что они первыми достигают поверхности и создают на ней избыточный отрицательный заряд, который тормозит электроны, ускоряет положительные ионы и выравнивает потоки заряженных частиц. Вблизи поверхности возникает двойной электрический слой толщиной  $d$ , в случае большой плоской поверхности этот слой также будет плоским. При этом можно считать, что хаотический поток положительных ионов, попадающих на границу слоя, попадет также и на поверхность. В то же время из падающего на границу слоя хаотического потока электронов на поверхность попадет лишь та часть электронов, энергия которых достаточна для преодоления тормозящей разности потенциалов в слое. Обозначив потенциал стенки относительно плазмы как  $U_f$  и принимая во внимание, что в стационарном состоянии потоки на стенку положительно и отрицательно заряженных частиц одинаковы, для случая  $b = 0$  (отрицательные ионы отсутствуют) можно записать:

$$\Gamma_+ = \Gamma_e \Rightarrow \frac{1}{4} n_+ \langle u_+ \rangle = \frac{1}{4} n_e \langle u_e \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right). \quad (1.85)$$

Так как в объеме плазмы (за границей слоя) выполняется условие квазинейтральности  $n_+ = n_e$ , будет справедливо следующее соотношение:

$$\langle u_+ \rangle = \langle u_e \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right). \quad (1.86)$$

Выражая скорости движения частиц через скорости хаотического теплового движения как  $\langle u \rangle = (3kT/m)^{1/2}$  (что для ионов справедливо лишь в области относительно высоких давлений, при

$I_i \leq (T_i/T_e)(R, L)$ ), получим

$$\sqrt{\frac{3kT_+}{m_+}} = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}} \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right), \quad (1.87)$$

$$U_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{T_e m_+}{T_+ m_e}\right). \quad (1.88)$$

Нетрудно показать, что при типичных значениях температуры (средней энергии) электронов в ННГП порядка 2 - 10 эВ и температурах ионов, близких к температуре нейтральных частиц, величина  $U_f$  лежит в диапазоне от единиц до десятков вольт. Толщина двойного электрического слоя на границе плазма-поверхность имеет величину порядка дебаевского радиуса экранирования  $I_D = (e_0 k T_e / e^2 n_e)^{1/2}$ , определяющего масштаб пространственного разделения зарядов в плазме, при котором обеспечивается выполнение условия квазинейтральности. Более точные расчеты параметра  $d$  затруднены, однако для его оценки можно пользоваться эмпирическими соотношениями, полученными для различных режимов прохождения ионами двойного электрического слоя. При  $I_i \gg d$  ( $I_i$  - длина свободного пробега ионов) можно полагать, что ионы проходят двойной электрический слой без соударений. Для этого режима можно записать:

$$d \approx 1.1 h^{3/4} I_D, \quad (1.89)$$

где  $h = e(U_p - U_b)/kT_e$ ,  $U_b$  - внешнее смешение и  $U_p = (kT_i/e)\ln 2$  - потенциал плазмы. При  $I_i \ll d$  приближение о бесстолкновительном пробеге ионов в двойном электрическом слое неприменимо, толщина слоя может быть определена как:

$$d \approx h^{2/3} I_D. \quad (1.90)$$

В плазме электроотрицательных газов, при наличии отрицательных ионов, условие равенства потоков частиц на поверхность может быть записано в виде

$$\frac{1}{4} n_+ \langle u_+ \rangle = \frac{1}{4} n_e \langle u_e \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right) + \frac{1}{4} n_- \langle u_- \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_-}\right). \quad (1.91)$$

Так как энергия ионов мала по сравнению со средней энергией электронов (температура ионов близка к температуре нейтральных частиц газа), отрицательные ионы практически не могут преодолеть потенциальный барьер вблизи стенки и ток отрицательных зарядов на стенку при  $b \neq 0$  практически равен электронному току:

$$\frac{1}{4}n_+\langle u_+ \rangle \approx \frac{1}{4}n_e\langle u_e \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right). \quad (1.92)$$

Отличие (1.92) от (1.85) заключается в том, что концентрации положительных ионов и электронов здесь не равны и связаны соотношением  $n_+ = (1+b)n_e$ :

$$\frac{1}{4}n_e(1+b)\langle u_+ \rangle = \frac{1}{4}n_e\langle u_e \rangle \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right), \quad (1.93)$$

$$U_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{1}{1+b} \frac{T_e m_+}{T_+ m_e}\right). \quad (1.94)$$

Таким образом, рост относительной концентрации отрицательных ионов приводит к снижению потенциала стенки относительно плазмы.

Рассмотрение процессов на границе плазма-поверхность в области низких давлений, при  $(R, L) > I_i \geq (T_i/T_e)(R, L)$ , не меняет ситуации в принципе, однако несколько модифицирует соотношения (1.88) и (1.94). Пользуясь обозначениями рис. 1.6.1, запишем уравнения закона сохранения энергии и плотности потока ионов:

$$\frac{1}{2}m_+u^2(x) = \frac{1}{2}m_+u_s^2 - eU(x), \quad (1.95)$$

$$n_+(x)u(x) = n_s u_s, \quad (1.96)$$

где  $M$  - масса иона, а  $u_s$  и  $n_s$  - скорость ионов и их концентрация на границе двойного электрического слоя, в точке  $x=0$ . Выражая из (1.95)  $u(x)$  и подставляя в (1.96), получим

$$n_+(x) = n_s \left(1 - \frac{2eU(x)}{m_+u_s^2}\right). \quad (1.97)$$

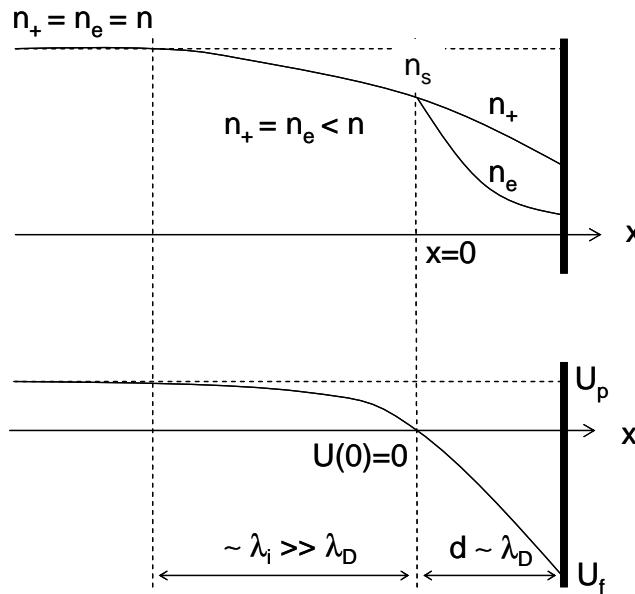


Рис. 1.6.1. Качественное изменение концентрации носителей заряда и потенциала на границе плазма – поверхность

Допустим, что распределение электронов является больцмановским, тогда для концентрации электронов можно записать

$$n_e(x) = n_s \exp\left(\frac{eU(x)}{kT_e}\right). \quad (1.98)$$

Теперь подставим выражения для концентрации ионов и электронов в уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{e}{e_0}(n_e - n_i), \quad (1.99)$$

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{en_s}{e_0} \left[ \exp\left(\frac{eU}{kT_e}\right) - \left(1 - \frac{eU}{ke_s}\right)^{-1/2} \right], \quad (1.100)$$

где  $ke_s = (m_+ u_s^2 / 2)$  - энергия ионов на границе двойного электрического слоя, в точке  $x=0$ . Однократное интегрирование (1.100) дает

$$\frac{1}{2} \left( \frac{dU(x)}{dx} \right)^2 = \frac{en_s}{e_0} \left[ kT_e \exp\left(\frac{eU}{kT_e}\right) - kT_e + 2ke_s \left(1 - \frac{eU}{ke_s}\right)^{1/2} - 2ke_s \right]. \quad (1.101)$$

Уравнение (1.101) имеет решение только в том случае, если его пра-

вая часть положительна – физически это соответствует ситуации, что в области  $d$  концентрация электронов всегда меньше концентрации положительных ионов. Разлагая правую часть (1.101) в ряд Тейлора для малых значений  $U$ , можно получить неравенство

$$\frac{1}{2} \frac{(eU)^2}{kT_e} - \frac{1}{4} \frac{(eU)^2}{ke_s} \geq 0, \quad (1.102)$$

выполнение которого обеспечивается при  $e_s \geq kT_e/2$  или  $u_s \geq (kT_e/m_+)^{1/2}$ . Последнее условие получило название критерия Бома, а соответствующее значение скорости  $u_B = (kT_e/m_+)^{1/2}$  – скорости Бома. Вышесказанное означает, что ионы «влетают» в двойной электрический слой на границе плазма-поверхность не со своей тепловой скоростью, определяемой температурой ионов  $T_+$  в объеме плазмы, а со скоростью  $u_s \geq u_B$ , которая обеспечивает их энергию на уровне средней энергии электронов. Считается, что это достигается при ускорении ионов в слое толщиной порядка  $l_i$ , который располагается между областью нейтральной плазмы и слоем объемного заряда.

С учетом сказанного уравнения (1.87) и (1.88) могут быть переписаны в виде

$$\sqrt{\frac{kT_e}{m_+}} = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}} \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right), \quad (1.103)$$

$$U_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{m_e}{2.3m_+}\right). \quad (1.104)$$

Аналогичным образом может быть модифицировано и уравнение (1.94) для плазмы электроотрицательных газов, однако здесь необходимо учитывать по крайней мере два дополнительных эффекта. Во-первых, это «тормозящее» действие отрицательных ионов по отношению к положительным ионам, влетающим в слой объемного заряда. Во-вторых, при анализе процессов в двойном электрическом слое вместо величины  $b = n_-/n_e$  необходимо использовать параметр  $b_s = n_-/n_s$ , характеризующий электроотрицательность плазмы на границе слоя объемного заряда. Для случая электроотрицательной плазмы скорость ионов в точке  $x=0$  будет определяться соотношением

$$u_s \geq \sqrt{\frac{kT_e(1+b_s)}{m_+(1+b_sg)}} , \quad (1.105)$$

а величина плавающего потенциала определится как

$$U_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \ln \left( \frac{1}{1+b_s} \frac{m_e}{2.3m_+} \right) , \quad (1.106)$$

где  $g = T_e/T_+$ , а

$$\frac{b}{b_s} = \exp \left( \frac{(1+b_s)(g-1)}{2(1+b_sg)} \right) . \quad (1.107)$$

Решение уравнения (1.107) представлено на рис. 1.6.2.

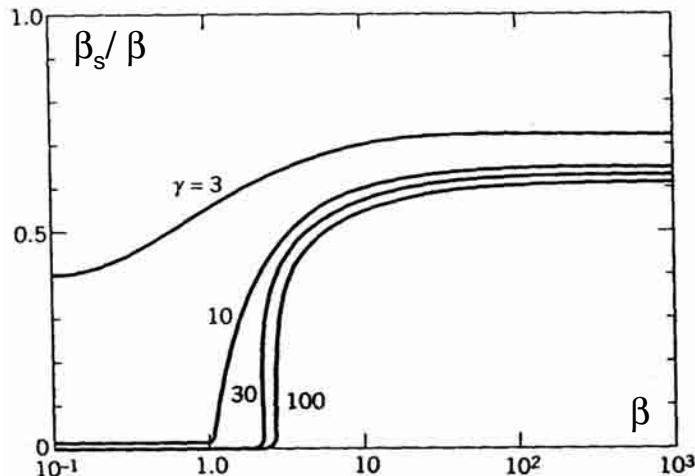


Рис. 1.6.2. Связь величин относительной концентрации отрицательных ионов в объеме плазмы и на границе слоя объемного заряда

## 1.7. Пространственные распределения концентраций частиц в плазме. Баланс вкладываемой мощности и параметры плазмы

Математическое выражение второго закона Фика (1.62) представляет собой уравнение непрерывности плотности потока частиц в отсутствии источников их образования. Для условий ННГП наибольший интерес представляет случай, учитывающий генерацию электрон-ионных пар при ионизации нейтральных частиц, при этом стационарное уравнение непрерывности может быть записано как

$$-D\nabla^2 n = z_i n , \quad (1.108)$$

где  $z_i = k_{iz} n_g$  - частота ионизации, то есть число ионов, образуемых одним электроном в единицу времени,  $k_{iz}$  - константа скорости ионизации и  $n_g$  - концентрация нейтральных частиц. Решение уравнения непрерывности плотности потока позволяет определить профили пространственного распределения концентраций заряженных частиц в реакторе, однако подходы к такому решению и его результаты определяются рабочим диапазоном давлений газа.

**Высокие давления:**  $I_i \leq (T_i/T_e)(R, L)$ . Простейшее описание электрофизических свойств плазмы для этого режима дает диффузионная теория, которая основывается на следующих предпосылках: 1) плазма стационарна во времени, 2) наличие возбужденных атомов и излучения плазмы не учитывается, 3) распределение электронов по скоростям (энергиям) близко к максвелловскому, 4) плазма квазинейтральна  $n_e = n_+ = n$ , 5) пренебрежем ступенчатой (Пенниговской) ионизацией и объемной рекомбинацией заряженных частиц, 6) длина свободного пробега частиц меньше характерных размеров объема, в котором заключена плазма. Последнее условие означает, что попадание заряженных частиц на стенку разрядной трубы обеспечивается диффузионными процессами - отсюда, кстати, и происходит название рассматриваемой теории.

Рассмотрим сначала ситуацию, когда область плазмы представляет собой бесконечно длинный цилиндр ( $R \ll L$ ), однородный в осевом направлении ( $dn/dx = 0$ ). Выделим в этой области элементарный слой с радиусами  $r$  и  $r + dr$  и рассмотрим баланс заряженных частиц в этом слое. Пусть  $N(r)$  - это число ионов, проходящих через  $1 \text{ см}^2$  слоя за 1 сек. Тогда внутрь слоя за 1 сек будет входить  $2prN(r)$  ионов, а выходить -  $2p(r + dr)N(r + dr)$ . Учитывая, что при протекании ионизационных процессов внутри слоя будет образовываться  $2prdrz_i n$  ионов, уравнение материального баланса ионов может быть записано как

$$2prN(r) + 2prdrz_i n = 2p(r + dr)N(r + dr) \quad (1.109)$$

или, после сокращений,

$$rN(r) + rdrz_i n = (r + dr)N(r + dr). \quad (1.110)$$

Разлагая  $N(r + dr)$  в ряд и ограничиваясь первым членом этого ряда,

получаем  $N(r + dr) = N(r) + (dN/dr)dr$ , при этом формула (1.110) принимает вид

$$z_i nr = r \frac{dN(r)}{dr} + N(r). \quad (1.111)$$

По определению величина  $N$  представляет плотность потока частиц, поэтому для ее нахождения можно воспользоваться диффузионным уравнением вида  $N(r) = -D_a dn/dr$ , где  $D_a$  - коэффициент амбиполярной диффузии. Подставляя последнее соотношение в (1.111), получим

$$\frac{d^2 n}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn}{dr} + \frac{z_i}{D_a} n = 0, \quad (1.112)$$

решением которого является функция Бесселя первого порядка:

$$n(r) = n_0 J_0 \left( r \sqrt{\frac{z_i}{D_a}} \right), \quad (1.113)$$

где  $n_0$  - концентрация электронов на оси цилиндра, при  $r = 0$ . Логично предположить, что на непроводящей стенке, ограничивающей объем плазмы, скорость поверхностной электрон-ионной рекомбинации велика и концентрация электронов равна нулю:  $n = 0$  при  $r = R$ , где  $R$  - радиус разрядной трубы. Согласно (1.113), последнее условие можно записать как:

$$J_0 \left( R \sqrt{\frac{z_i}{D_a}} \right) = 0, \quad (1.114)$$

что отвечает достижению при  $r = R$  первого корня функции Бесселя:

$$R \sqrt{\frac{z_i}{D_a}} = 2.405 \text{ или } \frac{z_i}{D_a} = \left( \frac{2.405}{R} \right)^2. \quad (1.115)$$

Соотношение (1.115) – это интегральное уравнение баланса электронов при однократной ионизации и диффузионной гибели этих частиц в цилиндрической разрядной трубке.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда справедливо условие  $L \ll R$ . Последнее означает, например, что область плазмы локализо-

вана между двумя плоскими параллельными бесконечно большими электродами ( $L$  - расстояние между электродами) и может полагаться однородной в радиальном направлении ( $dn/dr = 0$ ). В прямоугольной системе координат уравнение вида (1.111) запишется как

$$-D_a \frac{d^2 n}{dx^2} = z_i n, \quad (1.116)$$

где  $x$  - осевая координата, а его решением является

$$n(x) = n_0 \cos\left(x \sqrt{\frac{z_i}{D_a}}\right), \quad (1.117)$$

где  $n_0$  - концентрация электронов в точке  $x = 0$ , в середине межэлектродного промежутка. Используя граничные условия  $n(L/2) = n(-L/2) = 0$  (координата  $x = |L/2|$  отвечает поверхности, ограничивающей зону плазмы), получим

$$\frac{L}{2} \sqrt{\frac{z_i}{D_a}} = \frac{p}{2} \text{ или } \frac{z_i}{D_a} = \left(\frac{p}{L}\right)^2. \quad (1.118)$$

Соответственно, плотность потока электронов может быть найдена в виде

$$\Gamma_e(x) = -D_a \frac{dn}{dx} = D_a n_0 \frac{p}{L} \sin\left(p \frac{x}{L}\right), \quad (1.119)$$

а скорость диффузационного движения частиц определится как  $u_D(x) = \Gamma_e(x)/n(x)$ :

$$u_D(x) = D_a \frac{p}{L} \tan\left(p \frac{x}{L}\right). \quad (1.120)$$

Из (1.120) следует, что в точках  $x = \pm L/2$  плотность потока электронов (и положительных ионов, подразумевая  $\Gamma_e = \Gamma_+$ ) составляет  $\Gamma_e(L/2) = D_a n_0 (p/L)$ , то есть является конечной величиной. С другой стороны, можно записать, что  $\Gamma_e(L/2) = n(L/2)u_D(L/2)$ , при том, что условие  $n(L/2) = n(-L/2) = 0$  было использовано нами в качестве гранич-

ного при решении уравнения диффузии. Очевидно, что два записанные выше выражения для плотности потока не противоречат друг другу только в том случае, если при  $x = \pm L/2$   $u_D$  является бесконечно большой величиной, что физически невозможно. В предыдущем разделе было показано, что скорость движения ионов в пределах двойного электрического слоя на границе «плазма-поверхность» ограничивается критерием Бома, поэтому можно записать, что  $u_B = u_D(x')$  при  $x' = (L/2) - d$ , где  $d$  толщина двойного электрического слоя, определяемая соотношениями (1.89) и (1.90). При  $L \gg d$   $x' \approx L$ , следовательно,

$$u_B \approx D_a \frac{p}{L} \tan\left(\frac{L}{2} \sqrt{\frac{z_i}{D_a}}\right) . \quad (1.121)$$

Стационарное существование плазмы в диффузационном режиме отвечает равенству среднего диффузационного времени жизни электронов  $t_D$  и интервалу времени между последовательными актами ионизации  $1/z_i$ . Так как в рамках используемых допущений  $t_D = \Lambda^2/D_a$ , где  $\Lambda$  - диффузационная длина, пропорциональная характерному размеру плазменного объема, то можно записать

$$\frac{1}{z_i} = \frac{\Lambda^2}{D_a} \rightarrow \frac{z_i}{D_a} = \frac{1}{\Lambda^2} . \quad (1.122)$$

Сопоставление (1.122), (1.115) и (1.118) показывает, что  $\Lambda = R/2.405$  при  $R \ll L$  и  $\Lambda = L/p$  при  $R \gg L$ . В реальной ситуации, когда параметры  $R$  и  $L$  конечны и являются величинами одного порядка, плазма не может полагаться однородной не в радиальном, не в осевом направлениях. Это требует решения уравнения

$$\frac{d^2n}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn}{dr} + \frac{d^2n}{dx^2} + \frac{z_i}{D_a} n = 0 , \quad (1.123)$$

при этом получим

$$n(x, r) = n_0 J_0\left(2.405 \frac{r}{R}\right) \cos\left(\frac{p}{L} x\right) \text{ и} \quad (1.124)$$

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 + \left(\frac{p}{L}\right)^2 . \quad (1.125)$$

**Средние давления:**  $(R, L) > I_i \geq (T_i/T_e)(R, L)$ . В этом режиме транспорт ионов к стенкам разрядной камеры также является диффузионным, однако скорость дрейфа ионов в объеме плазмы  $u_i$  превышает скорость их теплового движения  $u_{th}$ :  $u_i \gg u_{th}$ . В такой ситуации именно величина  $u_i$  определяет частоту соударений ионов с нейтральными частицами  $n_m \approx u_i/I_i$  и подвижность ионов  $b_i = (2eI_i)/(pm_iu_i)$ . Предполагая, что основной составляющей скорости ионов является дрейфовая составляющая можно записать

$$u_i = b_i E = \frac{2eI_i}{pm_iu_i} E , \quad (1.126)$$

где величина  $E$ , в свою очередь, может быть определена в предположении о Больцмановском распределении электронов:

$$E = -\frac{kT_e}{e} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} . \quad (1.127)$$

Комбинируя (1.123) и (1.124), можно показать, что

$$u_i^2 = -\frac{kT_e}{m_i} \frac{2}{p} \frac{I_i}{n} \frac{dn}{dx} = -u_B \frac{2}{p} \frac{I_i}{n} \frac{dn}{dx} , \quad (1.128)$$

а подставляя последнее выражение в уравнение непрерывности плотности потока ионов  $\nabla \cdot (nu_i) = z_i n$ , получим нелинейное уравнение диффузии:

$$u_B \left( \frac{2I_i}{p} \right)^{1/2} \frac{d}{dx} \left( -n \frac{dn}{dx} \right)^{1/2} = z_i n . \quad (1.129)$$

Решение уравнения (1.129) представлено на рис. 1.7.1, параметр  $a$  представляет приведенную скорость ионизации

$$a = \frac{z_i L}{2u_B} \left( \frac{pL}{4I_i} \right)^{1/2} . \quad (1.130)$$

В данном режиме для плотности потока ионов справедливо соотношение  $\Gamma_i = n_s u_B$ , где  $u_B = (kT_e/m_+)^{1/2}$ .

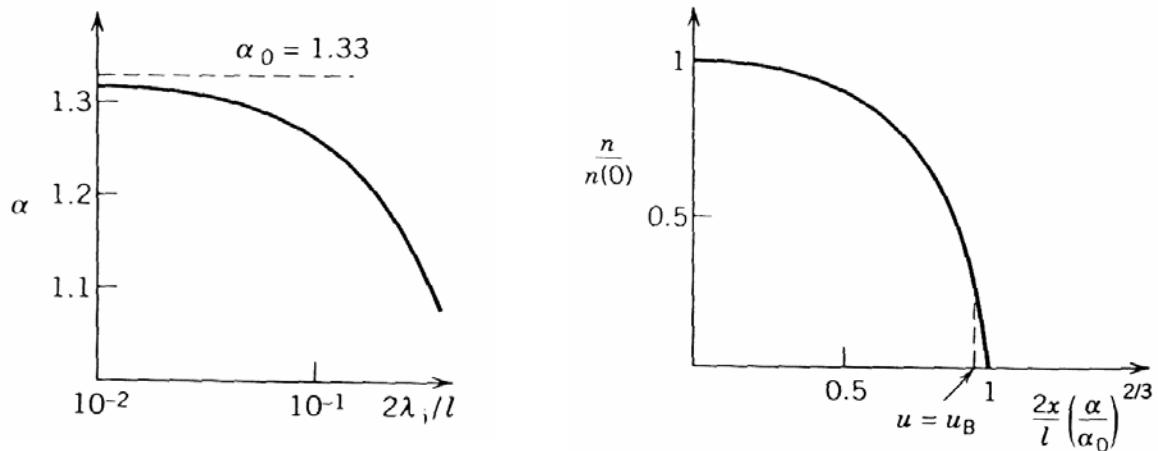


Рис. 1.7.1. Решение уравнения диффузии (1.129) для режима  $(R, L) > I_i \geq (T_i/T_e)(R, L)$

**Низкие давления:**  $I_i \geq (R, L)$ . В области низких давлений реализуется режим безстолкновительного транспорта ионов на стенку разрядной камеры. Для анализа такой ситуации мы сохраняем предпосылку о Больцмановском распределении электронов (1.124), но вместо дрейфовой скорости ионов (1.123) используем величину  $u_i$ , определяемую из уравнения сохранения энергии ионов:

$$\frac{1}{2}m_i u_i + e\Phi = 0 , \quad (1.131)$$

где  $\Phi(L/2)=0$  и является отрицательным в любой другой точке в области плазмы. Решая (1.131) относительно  $u_i$  и подставляя  $\Phi$  из  $n = n_0 \exp(\Phi/T_e)$ , получим

$$u_i^2 = -\frac{2e\Phi}{m_i} = -\frac{2eT_e}{m_i} \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) . \quad (1.132)$$

И, наконец, после подстановки (1.132) в уравнение непрерывности плотности потока ионов  $\nabla \cdot (nu_i) = z_i n$  получим нелинейное уравнение диффузии

$$\frac{d}{dx} \left[ \left( \frac{2eT_e}{m_i} \ln \frac{n}{n_0} \right)^{1/2} n \right] = z_i n , \quad (1.133)$$

которое допускает только численное решение. Это решение представ-

лено на рис. 1.7.2, на входе в двойной электрический слой на границе «плазма-поверхность» имеем  $n_s/n_0 = 0.425$  и  $u_s \approx 1.3u_B$ . Очевидно, что профили пространственных распределений концентраций заряженных частиц здесь являются достаточно плоскими. Поэтому при описании таких систем часто используется приближение однородной плазмы.

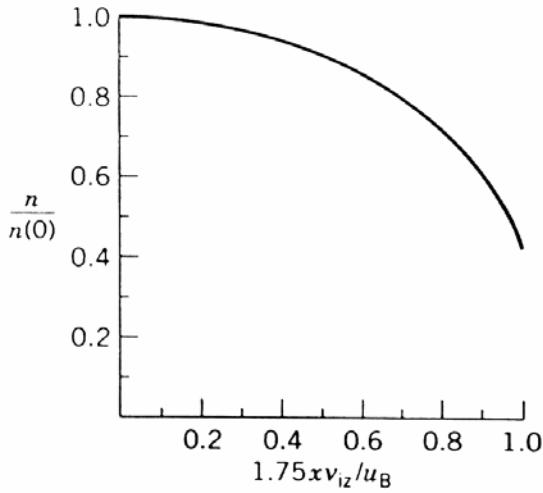


Рис. 1.7.2. Решение уравнения диффузии (1.133) для режима  $(R, L) \leq I_i$

Рассмотрим теперь подходы к описанию поведения нейтральных частиц – атомов и ненасыщенных радикалов, которые образуются из исходных молекул в процессах под действием электронного удара. Предполагая, что основной вклад в гибель этих частиц вносит гетерогенная рекомбинация на стенах разрядной камеры, куда они попадают за счет диффузии, уравнение непрерывности для частиц с концентрацией  $n$  и коэффициентом диффузии  $D$  имеет вид

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ rD \frac{dn}{dr} \right] + G = 0, \quad (1.134)$$

где  $G$  – скорость генерации частиц. Приведем это уравнение к безразмерному виду, введя переменные  $x = r/R$  и  $y = n/n_0$  ( $n_0$  – концентрация при  $r=0$ ). Полагая, что, в соответствие с предыдущим анализом, распределение концентрации электронов по радиусу реактора для режима  $I_i \leq (T_i/T_e)(R, L)$  описывается функцией Бесселя, уравнение (1.134) перепишется в форме

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + h^2 J_0(2.405x) = 0, \text{ где } h^2 = \frac{G_0 R^2}{n_0 D}, \quad (1.135)$$

а  $G_0$  – скорость генерации частиц на оси разряда, в точке  $x=0$ . Предположим, что гетерогенная рекомбинация частиц протекает по первому кинетическому порядку относительно их концентрации в газовой фазе (механизм Или – Ридила, см. раздел 1.4) при  $x=1$  с вероят-

ностью  $g$ . Тогда граничные условия для решения (1.135) могут быть сформулированы следующим образом:

$$y(0) = 1, \quad y'(0) = 0, \quad y'(1) = -y(1) \frac{u_T g R}{4D}. \quad (1.136)$$

Последнее условие есть записанное в безразмерном виде равенство плотностей диффузационного потока вблизи стенки  $-D dn/dr$  и хаотического  $(1/4)n u_T g$ . Решение этой задачи на собственные значения приводит к следующему радиальному распределению концентрации:

$$y = 1 - \left( \frac{h}{2.405} \right)^2 [1 - J_0(2.405x)], \quad (1.137)$$

при этом собственное значение параметра  $h$  находится как

$$\left( \frac{h}{2.405} \right)^2 = \frac{j}{2.405 J_1(2.405) + j}, \quad (1.138)$$

где  $J_1$  - функция Бесселя первого порядка ( $J_1(2.405) \approx 0.52$ ), а  $j = u_T g R / 4D$ . Комбинируя (1.137) и (1.138) можно показать что относительная концентрация частиц вблизи стенки равна  $y = 1.25/(1.25 + j)$ . Оценим величину  $j$  для типичных условий, удовлетворяющих неравенству  $I_i \leq (T_i/T_e)(R, L)$ . При давлении 133 Па (1 тор) температура газа составляет  $\sim 600$  К,  $D \sim 300$  см<sup>2</sup>/с, а  $u_T \sim 10^5$  см/с. Типичные значения вероятностей гетерогенной гибели для невозбужденных атомов на поверхности диэлектрических материалов (стекло, кварц, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляют  $\sim 10^{-3}$ . При  $R = 1$  см это дает  $j \approx 0.1$ . Следовательно, профиль концентрации частиц является практически плоским, средняя концентрация по объему почти равна осевой. Физически этот результат отражает тот факт, что из двух процессов – диффузии и гетерогенной реакцией на стенке, – последняя является лимитирующей стадией. Найдем средние по объему скорости образования  $\langle G \rangle$  частиц и средние концентрации  $\langle n \rangle$ . Соответствующее интегрирование дает

$$\langle G \rangle = \frac{2J_1(2.405)}{2.405} G_0 \quad \text{и} \quad \langle n \rangle = n_0 \left[ 1 - \left( \frac{h}{2.405} \right)^2 \left( 1 - \frac{2J_1(2.405)}{2.405} \right) \right]. \quad (1.139)$$

Выразив из этих соотношений  $G_0$  и  $n_0$ , подставив их в (1.135) с учетом (1.138), получим, что  $\langle G \rangle = k_R \langle n \rangle$ , где  $k_R$  - эффективная константа скорости рекомбинации, ранее постулированная соотношениями (1.55) и (1.56). Очевидно, что такая запись скорости реакции позволяет трансформировать уравнения непрерывности плотностей потоков компонентов из дифференциальных в алгебраические относительно средних по сечению концентраций.

Проанализируем баланс мощности в плазме для условий  $(R, L) > I_i \geq (T_i/T_e)(R, L)$  на простом примере - плазме  $Ar$ , - воспользовавшись допущениями 1) - 5), использованными при рассмотрении диффузационной теории плазмы. Данная система характеризуется моноионным составом, поэтому условие квазинейтральности для объема плазмы запишется в виде  $n_e = n_{Ar^+} = n$ , а относительно плотностей потоков заряженных частиц имеем  $\Gamma_e = \Gamma_{Ar^+} = u_B n$ . Для стационарного состояния плазмы должно выполняться условие  $W_{abs} = W_{loss}$ , то есть мощность, поглощенная плазмой из внешнего источника, равна суммарной мощности, теряемой в различных процессах. Последняя величина может быть разбита на три составляющих  $W_{loss} = W_{col} + W_e + W_{ion}$ , где  $W_{col}$  - потери мощности в упругих и неупругих соударениях электронов с атомами  $Ar$ ,  $W_e$  - потери мощности с потоком электронов на стенку разрядной камеры и  $W_{ion}$  - потери мощности с потоком ионов на стенку разрядной камеры. Эти величины могут быть определены как

$$W_{col} = enVn_g \left( T_e \frac{3m_e}{M_i} k^m + \sum_j k_j^{in} e_j^{th} \right), \quad (1.140)$$

$$W_{ion} = e(\Delta V_{sh} + 0.5T_e)S_c u_B n, \quad (1.141)$$

$$W_e = 2eT_e S_c u_B n, \quad (1.142)$$

где  $T_e$  - температура электронов, эВ,  $V$  - объем зоны плазмы,  $n_g = P/kT_g$  - концентрация нейтральных частиц (атомов  $Ar$ ),  $k^m$  - константа скорости упругого взаимодействия электронов с  $Ar$ ,  $k^{in}$  и  $e^{th}$  - константы скоростей и пороговые энергии неупругого взаимодействия электронов с частицами газа в  $j$ -м процессе,  $\Delta V_{sh}$  - разность потенциалов в двойном электрическом слое на границе «плазма-поверхность», и  $S_c$  - эффективная площадь «сбора» ионов. В уравнении (1.140) первое слагаемое в скобках представляет собой среднюю

потерю энергии электронами в упругих соударениях в предположении о дипольном механизме рассеяния. Величина  $S_c$  в пределе равна полной площади внутренней поверхности разрядной камеры, однако фактически меньше ее из-за  $I_i < (R, L)$  и  $n_s < n_0$  ( $n_s$  - концентрация заряженных частиц на границе двойного электрического слоя, см. рис. 1.6.1). Для расчетов  $S_c$  пользуются соотношением  $S_c = 2pR^2h_L + 2pRLh_R$ , где  $h_L$  и  $h_R$  - факторы коррекции для осевого и радиального направлений, определяемые как  $h_L = n_{s,L}/n_0$  и  $h_R = n_{s,R}/n_0$ . Величина факторов коррекции определяется геометрией реактора и рабочим диапазоном давлений:

- Низкие давления:  $I_i \geq (R, L)$ . Доставка заряженных частиц к стенкам реактора осуществляется в режиме свободного пробега. Профили пространственного распределения заряженных частиц являются относительно плоскими, но резко падают у границ двойного электрического слоя, так что  $n_s/n_0 \approx 0.5$  при  $R \gg L$  и  $n_s/n_0 \approx 0.4$  при  $R \ll L$ .
- Средние давления:  $(R, L) > I_i \geq (T_i/T_e)(R, L)$ . Транспорт заряженных частиц к стенкам реактора является диффузионным, профили пространственного распределения относительно плоские в объеме плазмы, при этом заметное снижение их концентрации наблюдается лишь у границы двойного электрического слоя. Факторы коррекции могут быть определены как:

$$h_L \approx 0.86 \left( 3 + \frac{L}{2I_i} \right)^{-1/2} \quad \text{и} \quad h_R \approx 0.80 \left( 4 + \frac{R}{2I_i} \right)^{-1/2}. \quad (1.143)$$

Аналогом диффузионной длины  $\Lambda$  для заряженных частиц здесь является величина  $d_c = 0.5RL/(Rh_L + Lh_R)$ . Плотности потоков ионов в радиальном и осевом направлениях могут быть найдены как  $\Gamma_{i,R} = n_{s,R}u_B = h_R n_0 u_B$  и  $\Gamma_{i,L} = n_{s,L}u_B = h_L n_0 u_B$ , при этом частота гетерогенной гибели положительных ионов (см. уравнение (1.42))  $n_D = u_B/d_c$ .

- Высокие давления:  $I_i \leq (T_i/T_e)(R, L)$ . Транспорт заряженных частиц на стенки является диффузионным, однако профиль пространственного распределения их концентрации не является плоским и описывается функцией Бесселя  $J_0$  в радиальном направлении и функцией косинуса в осевом. Факторы коррекции могут быть определены из условия  $n_s u_B = -D_a (dn/dx)$ , где  $u_B$  определяется соотно-

шением (1.121):

$$h_L \approx \left[ 1 + \left( \frac{L}{p} \frac{u_B}{D_a} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad \text{и} \quad h_R \approx \left[ 1 + \left( \frac{R}{2.405} \frac{u_B}{D_a} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (1.144)$$

Для большинства промышленных реакторов плазмохимического травления, работающих в диапазоне давлений 1 – 500 Па, реализуются второй или третий режимы.

Умножим обе части уравнения (1.140) на константу скорости ионизации  $k_{iz}$ , получим

$$k_{iz} W_{col} = k_{iz} en V n_g \left( T_e \frac{3m_e}{M_i} k^m + \sum_j k_j^{in} e_j^{th} \right) \text{ и} \quad (1.145)$$

$$W_{col} = k_{iz} en V n_g \left( T_e \frac{3m_e}{M_i} \frac{k^m}{k_{iz}} + \sum_j \frac{k_j^{in}}{k_{iz}} e_j^{th} \right), \quad (1.146)$$

где выражение в скобках представляет энергию, теряемую электронами в столкновениях с частицами газа, отнесенную на образование одной электрон-ионной пары. Обозначим данную величину как  $e_{col}$  и перепишем  $W_{col} = V k_{iz} n n_g e e_{col}$ . С другой стороны, величина  $V k_{iz} n n_g$  представляет собой полную скорость ионизации, которая в стационарном состоянии уравновешивается гибелью электронов на стенках разрядной камеры

$$V k_{iz} n n_g = S_c u_B n, \quad (1.147)$$

поэтому можно записать  $W_{col} = S_c u_B n e e_{col}$ , а уравнение баланса мощности примет вид:

$$W_{abs} = S_c u_B n e (e_{col} + e_{ion} + e_e), \quad (1.148)$$

где  $e_{ion} = \Delta V_{sh} + 0.5T_e$  и  $e_e = 2T_e$ , что дает возможность оценить концентрацию электронов в плазме при известной величине  $W_{abs}$ . При типичных режимах работы современных плазмохимических реакторов выполняется условие  $e_{col} > e_{ion}, e_e$  (рис. 1.7.3, а), при этом распределение вклада различных слагаемых внутри  $e_{col}$  не является постоянным. В области высоких  $T_e$  (низкие давления) основной вклад в  $e_{col}$  при-

надлежит потерям энергии на ионизацию и возбуждение высокопороговых электронных состояний. При снижении  $T_e$  происходит увеличение доли энергии, теряемой в упругих соударениях и при  $T_e \sim 1$  эВ этот канал становится доминирующим. Необходимо отметить также, что для молекулярных газов в области  $T_e$  до 10 эВ величина  $e_{col}$  значительно выше, чем для инертных. Это обусловлено потерями энергии на диссоциацию молекул, возбуждение низкопороговых электронных состояний, а также колебательное и вращательное возбуждение молекул. Уравнение (1.148) дает также возможность определить температуру электронов для реактора данной геометрии. Сокращая концентрацию заряженных частиц в левой и правой части, запишем

$$V k_{iz} n_g = S_c u_B \rightarrow \frac{k_{iz}}{u_B} = \frac{S_c}{V} \frac{1}{n_g} \rightarrow \frac{k_{iz}}{u_B} = \frac{1}{d_c n_g}, \quad (1.149)$$

где левая часть  $k_{iz}/u_B$  является однозначной функцией  $T_e$ . Интегрирование сечения ионизации аргона с Максвелловской ФРЭЭ дает следующую аппроксимацию для константы скорости ионизации:  $k_{iz} = k_{iz,0} \exp(-e_{iz}/T_e)$ , где  $k_{iz,0} = 5 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/сек и  $e_{iz} = 15.8$  эВ. Таким образом, для нахождения температуры электронов необходимо решить уравнение

$$\frac{\exp(-e_{iz}/T_e)}{\sqrt{T_e}} = \frac{\sqrt{k/m_i}}{k_{iz,0} d_c n_g}, \quad (1.150)$$

результаты решения приведены на рис. 1.7.3,б.

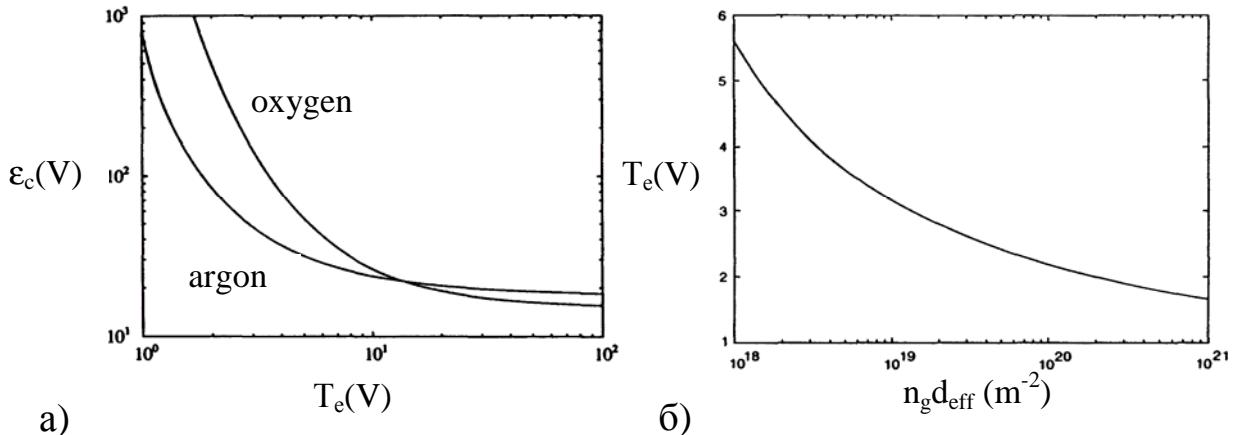


Рис. 1.7.1. Значения параметров  $e_{col}$  и  $T_e$  для плазмы аргона

Проведенный выше анализ параметров плазмы основывался на предположении о Максвелловской ФРЭЭ, что является определенным упрощением реальной ситуации. Для определения характера влияния энергетического распределения электронов на параметры плазмы рассмотрим результаты аналогичного анализа с модельной ФРЭЭ вида  $f(e) = c_1 e^{1/2} \exp(-c_2 e^x)$ , где  $x=1$  отвечает Максвелловскому распределению, а  $x=2$  - Драйвестеновскому. Для количественного определения параметров  $c_1$  и  $c_2$  воспользуемся условием нормировки ФРЭЭ

$$c_1 \int_0^\infty e^{1/2} \exp(-c_2 e^x) de = 1 \quad (1.151)$$

и предположением о том, что энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы частицы, равна  $(1/2)kT$ . Тогда относительно средней энергии электронов  $\langle e \rangle$  можно записать:

$$\langle e \rangle = \frac{3}{2} k T_{eff} = c_1 \int_0^\infty e^{3/2} \exp(-c_2 e^x) de . \quad (1.152)$$

Для решения уравнений (1.151) и (1.152) воспользуемся определением гамма-функции:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} \exp(-t) dt \text{ при } x > 0 , \quad (1.153)$$

в результате чего они преобразовываются в  $c_1 \Gamma(x_1) = c_2^{x_1} x$  и  $c_1 \Gamma(x_2) = \langle e \rangle c_2^{x_2} x$ , где  $x_1 = 3/2x$  и  $x_2 = 5/2x$ . Таким образом получаем, что

$$c_1 = \frac{x}{\langle e \rangle^{3/2}} \frac{\Gamma(x_2)^{3/2}}{\Gamma(x_1)^{5/2}} \quad \text{и} \quad c_2 = \frac{1}{\langle e \rangle^x} \frac{\Gamma(x_2)^x}{\Gamma(x_1)^x} . \quad (1.154)$$

Численные значения коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  приведены в уравнениях (1.29) и (1.30).

Величина скорости ионов, входящая в уравнение плотности их потока  $\Gamma_i = u_i n_s$ , может быть оценена из условия

$$\frac{1}{m_i} u_i^{-2} = \int_0^\infty \frac{f(e)}{2e} de , \quad (1.155)$$

которое дает

$$u_i = \langle e \rangle^{1/2} \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{\Gamma(x_1)}{[\Gamma(x_2)\Gamma(x_3)]^{1/2}} \quad (1.156)$$

при  $x_3 = 1/2x$ . Для Максвелловской ФРЭЭ, при  $x=1$ , имеем  $(1/2)m_i u_i^2 = (1/2)kT_e = \langle e \rangle / 3$ , при этом  $u_B = (kT_e/m_i)^{1/2}$  - как это и было показано в разделе 1.6. Качественно аналогичное выражение можно записать и для скорости электронов

$$u_e = \langle e \rangle^{1/2} \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{\Gamma(x_4)}{[\Gamma(x_2)\Gamma(x_3)]^{1/2}} \quad (1.157)$$

при  $x_3 = 2/x$ , а плотность потока электронов

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_s u_e c_1 \int_{\Delta V_s}^\infty (e - \Delta V_s)^{1/2} \exp(-c_2 e^x) de . \quad (1.158)$$

Уравнивая плотности потоков ионов и электронов  $\Gamma_i = \Gamma_e$ , получаем  $\Delta V_s = 4.7T_e$  при  $x=1$  и  $\Delta V_s = 3.4T_e$  при  $x=2$ . Потери энергии с потоком электронов на стенку разрядной камеры могут быть найдены как отношение потока энергии к плотности потока электронов

$$e_e = \frac{\Gamma(x_1)\Gamma(x_5)}{\Gamma(x_2)\Gamma(x_4)} \langle e \rangle , \quad (1.159)$$

где  $x_5 = 3/x$ . Для Максвелловской ФРЭЭ имеем  $e_e = 2T_e$ . Энергия, теряемая с потоком ионов на стенку, является суммой энергии, которую имеет ион на входе в двойной электрический слой на границе «плазма-поверхность» и энергии, приобретаемой за счет ускорения в этом слое:

$$e_i = \langle e \rangle \frac{\Gamma(x_1)^2}{\Gamma(x_2)\Gamma(x_3)} + \Delta V_s . \quad (1.160)$$

Для  $x=1$   $e_i = 5.2T_e$ .

Расчеты показывают, что в рамках принятой модели влияние энергетического распределения электронов на параметры плазмы проявляется, в основном, через коэффициенты скоростей элементарных процессов. Изменение коэффициентов скоростей, в свою очередь, сказывается как на балансе заряженных частиц, так и на балансе мощности, вкладываемой в плазму. Несмотря на то, что Максвелловское распределение имеет более развитую высокоэнергетическую часть, эффективная температура электронов при  $x=1$  ниже, чем при  $x=2$  (рис. 1.7.4,б). Это связано с тем, что  $T_{eff}$  определяется средней частью ФРЭ в области энергий 3 – 10 эВ, где Драйвестеновское распределение дает большее число электронов. Закономерно, что характер изменения  $\Delta V_s$  коррелирует с поведением  $T_{eff}$  (рис. 1.7.4,в).

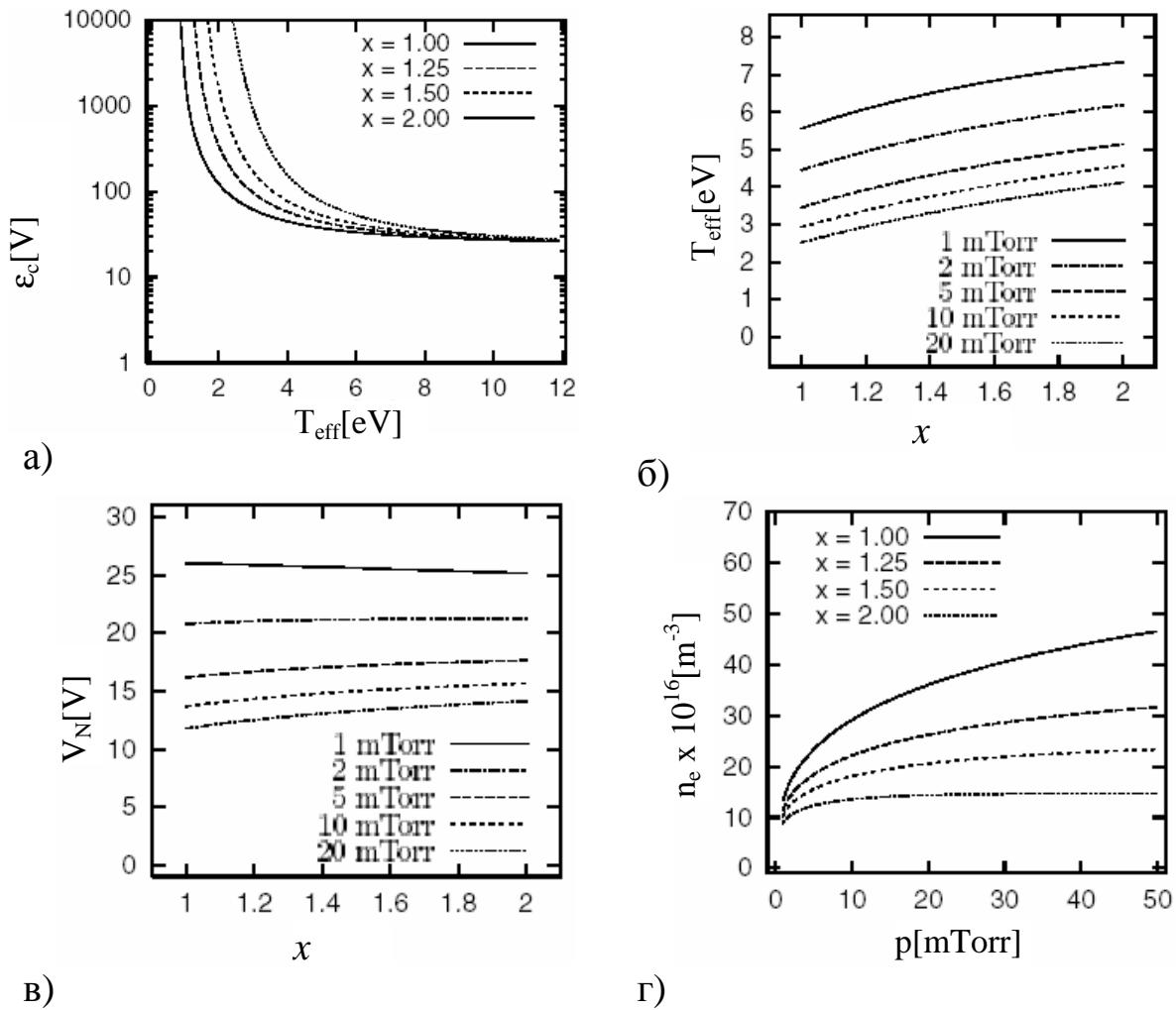


Рис. 1.7.4 Влияние энергетического распределения электронов на параметры плазмы Ar ( $L = 7.4$  см,  $R = 15.2$  см,  $W = 500$  Вт)

Увеличение  $e_{col}$  с ростом параметра  $x$  (рис. 1.7.4,а) связано со снижением коэффициента скорости ионизации, который количественно определяется «хвостом» ФРЭЭ. По этой причине при переходе от Максвелловского распределения к Драйвестеновскому происходит снижение концентрации электронов. С ростом давления газа при  $x = const$   $n_e$  увеличивается из-за снижения  $e_{col}$ , вызванного падением  $T_{eff}$ .

Обобщая данные рис. 1.7.4, следует отметить, что, несмотря на количественные различия параметров плазмы, отмеченные при модельном варьировании вида ФРЭЭ, качественный характер их поведения с давлением газа сохраняется неизменным. Кроме этого, при сравнении расчетных данных  $T_{eff}$  и  $n_e$  с результатами диагностики плазмы можно видеть, что они имеют хорошее качественное согласование и удовлетворительное – количественное. Таким образом, использование модельных ФРЭЭ для анализа параметров плазмы является оправданным и полезным в тех случаях, когда важно знать тенденции изменения величин и их взаимосвязи, а не точные абсолютные значения.

## 1.8. Заключение

Низкотемпературная неравновесная газоразрядная плазма (ННГП) представляет собой слабоионизованный газ при давлениях  $10^{-1} – 10^3$  Па со степенью ионизации  $10^{-5} – 10^{-3}$ . Существование ННГП поддерживается за счёт внешнего электромагнитного поля, при этом процессы обмена энергией являются неравновесными. Последнее связано с тем, что электроны, как наиболее легкие из заряженных частиц, преимущественно отбирают энергию внешнего поля, однако в силу своей малой массы не способны эффективно перераспределять ее при столкновениях с «тяжелыми» частицами.

Поскольку электроны в плазме испытывают многочисленные случайные столкновения с атомами или молекулами газа, в каждом элементарном объёме имеются электроны с различными скоростями, разными направлениями движения. Таким образом, в ННГП реализуется некоторое распределение электронов по энергиям, характеризуемое функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). ФРЭЭ является важнейшим параметром ННГП, определяющим кинетические характеристики процессов при электронном ударе, и, следовательно, скорости генерации активных частиц плазмы. В общем случае

под активными частицами следует понимать: 1) свободные атомы и радикалы в основном и возбужденном состояниях, 2) колебательно- и электронно-возбужденные молекулы, 3) положительные и отрицательные ионы, 4) электроны и кванты собственного УФ излучения плазмы. В условиях неизотермической плазмы концентрация каждого сорта активных частиц определяется не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием, возникающим вследствие конкуренции различных процессов образования (генерации) и гибели (рекомбинации) активных частиц. Характер пространственных распределений концентраций нейтральных и заряженных частиц в реакторе данной геометрии в данном диапазоне давлений определяется характеристиками их транспорта из объема к стенкам реактора.

## **1.9. Контрольные вопросы**

1. Что такое плазма? Сформулируйте условия существования плазмы.
2. В чем различие между изотермической и неизотермической плазмой?
3. В чем причина неравновесности газоразрядной плазмы пониженного давления?
4. Назовите основные виды процессов под действием электронного удара и их кинетические характеристики.
5. В чем отличие между упругими и неупругими соударениями электронов с атомами и молекулами?
6. В чем смысл термина «сечение» процесса? Какова связь между сечением и коэффициентом скорости химической реакции?
7. Что описывает функция распределения электронов по энергиям? Поясните смысл этого понятия.
8. Что такое модельные функции распределения? Назовите факторы, ограничивающие использование модельных функций распределения для анализа плазменных систем.
9. Назовите основные механизмы диссоциации молекул в условиях низкотемпературной плазмы.
10. Назовите основные механизмы рекомбинации нейтральных и заряженных частиц. Как меняются вклады различных механизмов при изменении давления газа?
11. От каких параметров зависит частота гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов в плазме?
12. Какова связь между подвижностью и коэффициентом диффузии

заряженных частиц в плазме?

13. Что такое амбиполярная диффузия?
14. Что такое «плавающий» потенциал? Какими параметрами плазмы он определяется?
15. Назовите основные положения и выводы диффузионной теории плазмы.
16. Запишите уравнение баланса мощности, вкладываемой в плазму. Какие каналы рассеяния мощности необходимо учитывать?

## **ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ГАЗЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ**

Электрические разряды в газе подразделяются на самостоятельные и несамостоятельные.

Несамостоятельный называется разряд, требующий для своего поддержания, кроме энергии внешнего электрического поля, независимого источника заряженных частиц (нагревание катода, облучение газа светом, рентгеновским или радиоактивным излучением).

Самостоятельным называется разряд, в котором генерация зарядов и их движение в разрядном промежутке осуществляется только за счёт энергии внешнего электрического поля. Самостоятельный разряд подразделяется на несколько основных типов:

1. **Тлеющий разряд постоянного тока.** Тлеющий разряд постоянного тока характеризуется большим катодным падением потенциала и своеобразным чередованием тёмных и светлых полос. Тлеющий разряд постоянного тока возникает при средних давлениях ( $0.1 - 10^4$  Па) и среднем внутреннем сопротивлении источника питания.
2. **Периодические разряды,** возбуждаемые и поддерживаемые переменным электрическим полем. Диапазон рабочих давлений периодических разрядов близок к диапазону давлений тлеющего разряда постоянного тока.
3. **Дуговой разряд,** возникающий при высоких давлениях и наличии мощного источника питания.
4. **Искровой разряд,** возникающий при высоком давлении и наличии высоковольтного, но маломощного источника питания.

### **2.1. Несамостоятельный газовый разряд. Условия развития самостоятельного разряда**

Несамостоятельный разряд был впервые экспериментально исследован Столетовым при изучении фотоэффекта. Для выяснения механизма разряда рассмотрим процессы, происходящие между двумя плоскими электродами, находящимися в газовой среде на расстоянии  $d$  друг от друга, к которым приложена разность потенциалов  $U$ . Допустим, что: 1) напряжённость поля в пространстве между электродами постоянна и равна  $U/d$ ; 2) напряжённость поля достаточно велика, чтобы обеспечить направленное движение электронов и ионов и 3) из катода под действием внешних факторов в единицу времени выходит  $N$  электронов.

Двигаясь в электрическом поле, электроны приобретают энергию, превышающую пороговую энергию ионизации нейтральных частиц газа и ионизуют их, что приводит к образованию «вторичных» электронов и развитию электронной лавины (рис. 2.1.1).

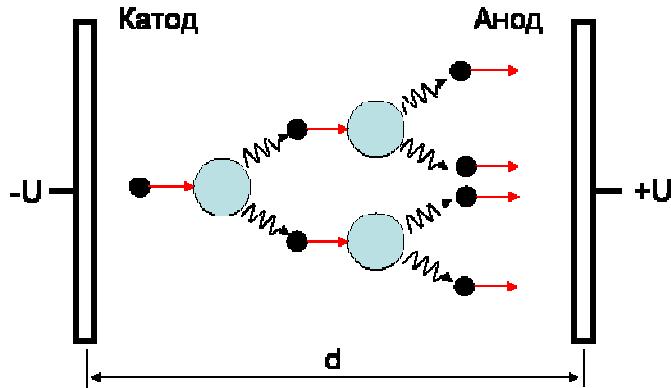


Рис. 2.1.1. Развитие лавины в разрядном промежутке

Число электронов, образованных в единицу времени на отрезке  $dx$ , будет равно  $dN_x = aN_x dx$ , где  $a$  - первый коэффициент Таунсенда (коэффициент объемной ионизации), численно равный числу электронов, образованных одним электроном на пути в 1 см. Разделим переменные:

$$\frac{dN_x}{N_x} = adx \quad (2.1)$$

и проинтегрируем с учетом граничных условий  $N_x = N_k$  при  $x = 0$  и  $N_x = N_a$  при  $x = d$ . Получим

$$N_a = N_k \exp(ad) , \quad (2.2)$$

где  $N_k$  - число электронов, уходящих в единицу времени с катода, а  $N_a$  - число электронов, попадающих в единицу времени на анод. Умножив обе части уравнения (2.2) на заряд электрона, получим связь между электронным током на анод ( $I_a$ ) и током электронной эмиссии с катода ( $I_k$ ):

$$I_a = I_k \exp(ad) . \quad (2.3)$$

В более общем случае, когда из-за сложной конфигурации электродов

или влияния объёмного заряда напряжённость электрического в разрядном промежутке поля непостоянна, можно записать:

$$I_a = I_k \exp\left(\int_0^d adx\right). \quad (2.4)$$

Величина  $I_a/I_k = \exp(ad)$  носит название коэффициента газового усиления. Расчёты коэффициента газового усиления по приведённым выше формулам часто приводят к заниженным значениям. Это связано с неучётом явления вторичной электронной эмиссии - выбивания электронов из катода положительными ионами. Последний процесс может быть охарактеризован коэффициентом  $g$  (число электронов, выбываемых из катода одним ионом), при этом закон нарастания тока в междуэлектродном промежутке может быть записан следующим образом:

$$I_a = I_k \frac{\exp(ad)}{1-g(\exp(ad)-1)}. \quad (2.5)$$

Коэффициент вторичной эмиссии  $g$  определяется энергией бомбардирующих катод положительных ионов, которая увеличивается с увеличением напряжённости поля и уменьшением давления. Поэтому можно записать  $g = f(E/P)$ .

Коэффициент объёмной ионизации  $a$  зависит от напряжённости электрического поля и средней длины свободного пробега электрона. Проанализируем характер этой зависимости. Предположим, что электроны эмитируются катодом в точке  $x=0$ , ускоряются полем в направлении оси  $x$  и ионизируют нейтральные частицы, обеспечивая возрастание плотности потока электронов по мере удаления от катода. Увеличение потока электронов составит

$$d\Gamma_e = a(x)\Gamma_e dx, \quad (2.6)$$

а решением этого уравнения является

$$\Gamma_e(x) = \Gamma_e(0) \exp\left[\int_0^x a(x)dx\right], \quad (2.7)$$

где  $x = d_k$  соответствует границе области катодного падения потенциала. Из условия сохранения и непрерывности общего заряда следует, что разность между потоком электронов, покидающим область катодного падения потенциала (при  $x = d_k$ ) и потоком электронов, эмитируемым с катода (при  $x = 0$ ), должна быть равна разности потоков ионов, входящих в слой катодного падения и потока ионов, достигающих катода. Математически это условие может быть сформулировано следующим образом:

$$\Gamma_i(0) - \Gamma_i(d_k) = \Gamma_e(d_k) - \Gamma_e(0) \quad (2.8)$$

$$\Gamma_i(0) - \Gamma_i(d_k) = \Gamma_e(0) \left\{ \exp \left[ \int_0^{d_k} a(x) dx \right] - 1 \right\} \quad (2.9)$$

или, с учетом условия самоподдержания разряда  $\Gamma_e(0) = g\Gamma_i(0)$ ,

$$\frac{\Gamma_e(0)}{g} - \Gamma_i(d_k) = \Gamma_e(0) \left\{ \exp \left[ \int_0^{d_k} a(x) dx \right] - 1 \right\}. \quad (2.10)$$

Последнее равенство должно выполняться при условии  $\Gamma_i(d) = 0$ , поэтому можно записать, что

$$\exp \left[ \int_0^{d_k} a(x) dx \right] = 1 + \frac{1}{g}, \quad (2.11)$$

или, при  $a = const$ ,

$$ad = \ln \left( 1 + \frac{1}{g} \right). \quad (2.12)$$

С другой стороны,  $a$  есть функция сечения ионизации. Поэтому можно ожидать, что зависимость этого параметра от напряженности поля  $E$  будет иметь характер, аналогичный с константой скорости ионизации. Такая зависимость была установлена Таунсендом в виде:

$$a = \frac{const}{I_e} \exp \left( -\frac{e_{iz}}{EI_e} \right), \quad (2.13)$$

или, с учетом  $I_e \propto 1/P$ ,

$$\frac{a}{P} = A \exp\left(-\frac{BP}{E}\right), \quad (2.14)$$

где  $P$  - давление газа,  $A = I_a/I_e$  и  $B = e_{iz}/I_e$  - постоянные, зависящие от рода газа,  $I_e$  - длина свободного пробега электрона,  $e_{iz}$  - потенциал ионизации частиц газа. Для практических расчетов обычно пользуются коэффициентами  $A$  и  $B$ , найденными экспериментальным путём (рис. 2.1.2).

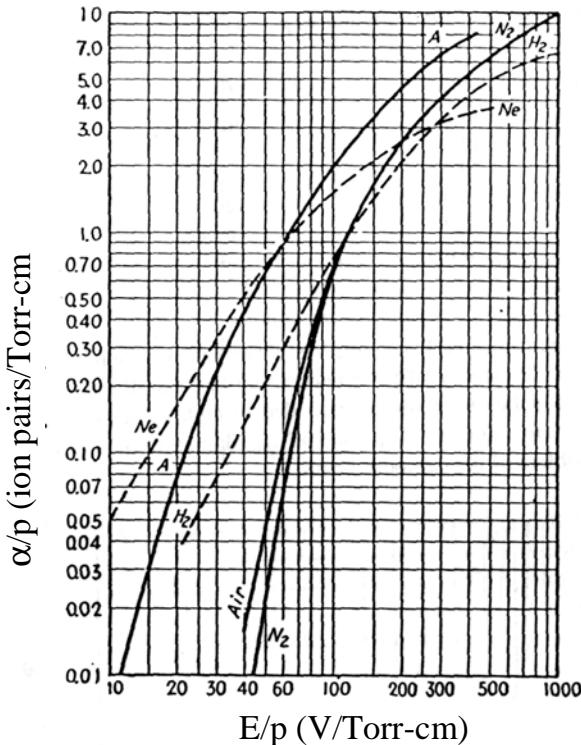


Рис. 2.1.2. Зависимость коэффициента объемной ионизации от приведенной напряженности поля

Проанализируем подробнее выражение (2.5). Обычно  $g$  - величина малая (рис. 2.1.3), произведение  $g(\exp(ad)-1)$  меньше единицы и соотношение (2.5) фактически трансформируется в (2.3). При этом уменьшение тока эмиссии катода под действием посторонних факторов будет приводить к уменьшению анодного тока. При  $I_k = 0$  окажется равным нулю и ток на анод, что является подтверждением несамостоятельности разряда. Если при неизменном  $I_k$  увеличивать анодный ток за счёт увеличения  $\exp(ad)$  и уменьшения  $g(\exp(ad)-1)$  путём подбора соответствующих условий, это будет объясняться увеличением интенсивности электронных лавин, развивающихся между электродами. Однако, как бы ни была мала величина  $g(\exp(ad)-1)$ , анодный ток будет иметь место только при наличии эмиссионного тока с катода под действием внешних факторов, т.е. разряд будет оставаться несамостоятельным. Предположим, что в результате увеличения  $\exp(ad)$  член знаменателя  $g(\exp(ad)-1)$  станет равным единице, а весь знаменатель равным нулю. Формально это означает, что при  $I_k = 0$  в правой части уравнения имеется неопределенность. При этих условиях анодный ток будет иметь место даже при отсутствии эмиссии электронов из катода под действием внешних факторов. Электронные лавины

также будут развиваться, но без анодного тока. Это противоречит общему представлению о том, что анодный ток определяется током эмиссии катода. Поэтому предположение о том, что анодный ток может существовать без эмиссии катода, является ошибочным.

становятся настолько мощными, количество ионов, возникающих в объёме столь велико, что эмиссия электронов из катода под действием ионной бомбардировки обеспечивает разряд. Таким образом, выражение  $g(\exp(ad) - 1) = 1$  является условием, при котором разряд переходит из несамостоятельного в самостоятельный. Это условие имеет следующий физический смысл: разряд становится самостоятельным, если один выходящий из катода электрон порождает такое количество положительных ионов, которые приходя, к катоду, выбивают из него не менее одного электрона.

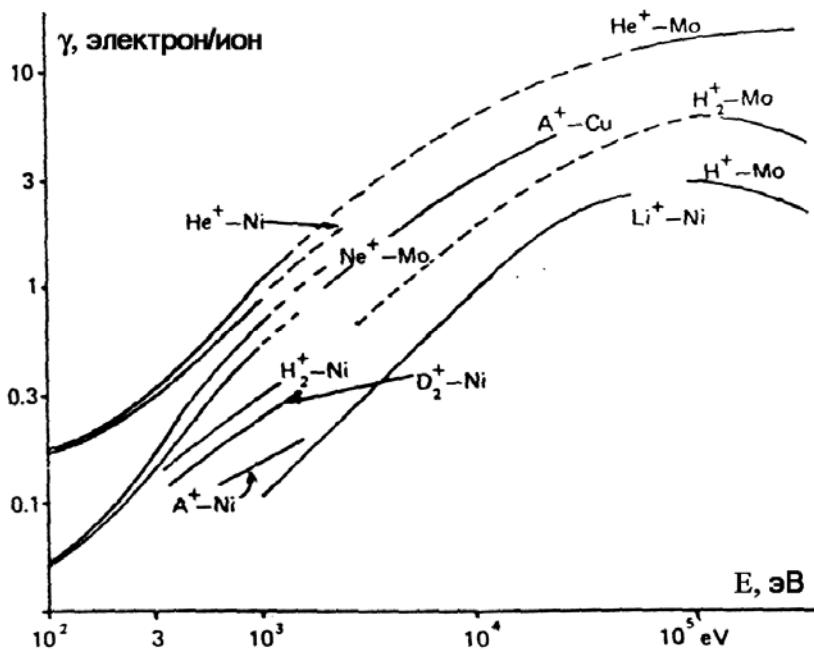


Рис. 2.1.3. Коэффициенты вторичной электронной эмиссии для некоторых металлов (по данным работы Chapman B. Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. John Wiley & Sons, New York, 1980)

Ранее было отмечено, что коэффициенты  $a/P$  и  $g$  являются функциями приведённой напряжённости поля  $E/P$ . Учитывая это, условие перехода разряда из несамостоятельного в самостоятельный можно записать:

$$f_1(E/P)[\exp(Pdf_2(E/P)) - 1] = 1 . \quad (2.15)$$

Напомним, что речь идёт о моменте, предшествующем развитию разряда, когда объёмный заряд электронов и ионов ещё невелик и существенного влияния на распределение потенциала между электродами не оказывает. При этом распределение потенциала можно счи-

тать линейным и напряжённость поля постоянной  $E = U/d$ . С учетом этого уравнение (2.7) можно переписать в виде

$$f\left(\frac{U}{Pd}\right) \left[ \exp\left(Pdf\left(\frac{U}{Pd}\right)\right) - 1 \right] = 1. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.8) показывает, что напряжение зажигания самостоятельного разряда является функцией произведения давления на расстояние между электродами  $U_3 = f(Pd)$ . Эта зависимость ещё до появления теории Таунсенда была исследована экспериментально Пащеном в широком диапазоне условий, поэтому соответствующие кривые носят название кривых Пащена (рис. 2.1.4). Для получения аналитического описания кривых Пащена скомбинируем соотношения (2.12) и (2.14) с учетом  $E = U/d$ :

$$APd \exp\left(-\frac{BPd}{U_3}\right) = \ln\left(1 + \frac{1}{g}\right) \quad (2.17)$$

$$U_3 = \frac{BPd}{\ln(APd) - \ln[\ln(1 + 1/g)]} \quad (2.18)$$

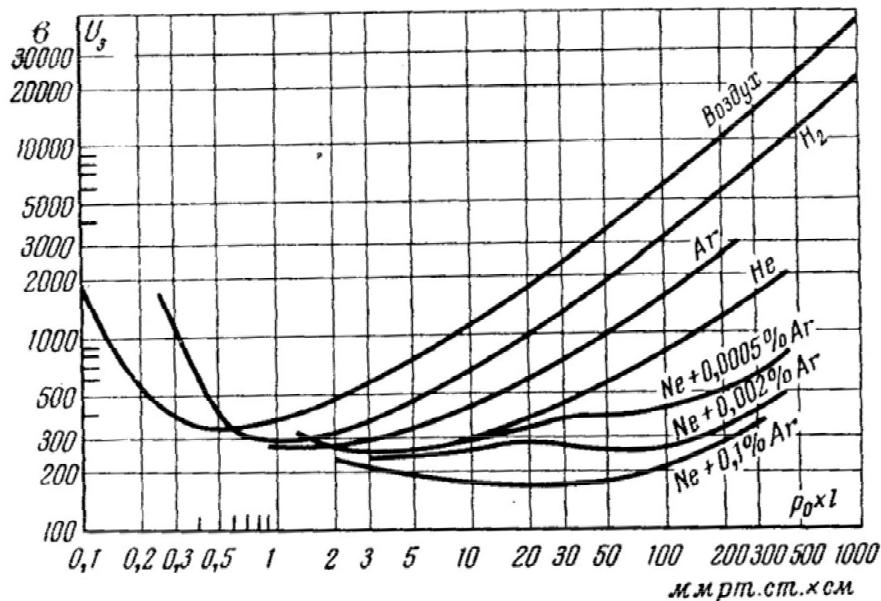


Рис. 2.1.4. Кривые Пащена для различных газов и газовых смесей

Наличие минимума на кривых связано с тем, что по мере увеличения величины  $Pd$  увеличивается частота столкновений электронов с молекулами газа, но в то же время уменьшается длина свободного

пробега электрона и, следовательно, энергия, приобретаемая электронами между столкновениями. Оба этих фактора оказывают конкурирующее влияние на вероятность ионизации, то есть работают в противоположных направлениях. Напряжение зажигания уменьшается при уменьшении работы выхода электронов из катода (коэффициент  $g$  зависит от работы выхода), а также при добавлении к основному газу легкоионизируемой примеси. Последнее может быть связано как с меньшим потенциалом ионизации примеси, так и с эффектом Пеннинга, когда метастабильные атомы основного газа ионизируют атомы или молекулы примеси. Закон Пащена может нарушаться при сильном уменьшении давления газа, когда средняя длина свободного пробега становится соизмеримой с расстоянием между электродами. Кроме того, отклонения от закона Пащена наблюдаются и при давлениях больше 1 атм, когда разряд развивается в виде искры.

## 2.2. Тлеющий разряд постоянного тока. Особенности катодных областей тлеющего разряда

Для тлеющего разряда постоянного тока характерно наличие двух резко различающихся участков: небольшой по протяжённости катодной области, в которой имеется большое падение потенциала, и положительного столба, представляющего собой собственно плазму. На рис. 2.2.1 показаны основные области тлеющего разряда и распределение потенциала по длине разрядного промежутка.

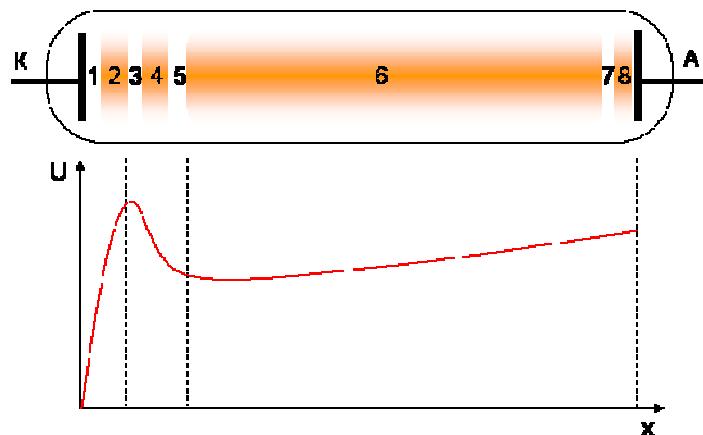


Рис. 2.2.1. Структура и распределение потенциала в тлеющем разряде: 1 - астоново тёмное пространство; 2 - катодное свечение; 3 - круксово тёмное пространство; 4 - тлеющее свечение; 5 - фарадеево тёмное пространство; 6 - положительный столб; 7 - анодное тёмное пространство; 8 - анодное свечение

Электроны, покидающие катод под действием бомбардировки положительными ионами, имеют малые начальные энергии. Поэтому в непосредственной близости от катода процессы возбуждения и ионизации малоэффективны, результатом этого является темная область малой толщины (1). По мере движения в поле катодного падения потенциала энергия электронов увеличивается и там, где она становится достаточной для возбуждения молекул газа, возникает катодное свечение (2). На некотором расстоянии от катода (в пределах тлеющего свечения) энергия электронов оказывается достаточной для ионизации атомов, потенциал ионизации которых обычно превышает потенциал ионизации молекул. Однако с ростом вероятности ионизации увеличение энергии приводит и к уменьшению вероятности возбуждения, поэтому после катодного свечения наблюдается сравнительно тёмное кружево пространство (3). Внешняя граница этого кружева пространства примерно совпадает с границей катодного падения потенциала. Кривая распределения потенциала имеет в этой области максимум, а напряжённость поля падает до нуля.

Поскольку в катодной области имеется объёмный заряд, при ее описании необходимо исходить из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = -\frac{1}{e_0} E \left( \frac{j_i}{b_i} - \frac{j_e}{b_e} \right). \quad (2.19)$$

Сложный характер изменения напряжённости электрического поля по длине катодной области затрудняет решение уравнения Пуассона, поэтому в простейшем случае применяется линейная аппроксимация зависимости  $E = f(x)$ . В последнем случае напряжённость поля на катоде  $E_0$  можно выразить через величину катодного падения потенциала  $E_0 = 2U_k/d_k$  ( $d_k$  - ширина участка катодного падения потенциала), а  $dE/dx = -E_0/d_k = -2U_k/d_k^2$ . Уравнение Пуассона принимает вид

$$\frac{dE}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{1}{e_0} E_0 \left( \frac{j_{i,k}}{b_i} - \frac{j_{e,k}}{b_e} \right) \quad (2.20)$$

или

$$\frac{U_k^2}{d_k^3} = -\frac{1}{4e_0} \left( \frac{j_{i,k}}{b_i} - \frac{j_{e,k}}{b_e} \right), \quad (2.21)$$

где  $j_{i,k}$  - плотность тока ионов на катод и  $j_{e,k}$  - плотность тока электронов с катода. Учитывая, что электроны выбиваются из катода под

действием ударов положительных ионов, можно записать  $j_k = j_{e,k} = g j_{i,k}$ , при этом с учетом  $g \ll 1$  и  $b_e \gg b_i$  уравнение (2.21) может быть приведено к виду

$$\frac{\Delta U_k^2}{d_k^3} = -\frac{j_k}{4e_0 b_i (1+g)} . \quad (2.22)$$

Чтобы исключить величину  $d_k$ , воспользуемся тем, что в катодной области выполняется условие  $g(\exp(ad)-1)=1$ . Подстановка этого выражения в (2.22) позволяет получить зависимость  $U_k$  от  $j_k$ , которая представлена на рис. 2.2.2,а. Константы  $C_1$  и  $C_2$ , входящие в масштабы вертикальной и горизонтальной осей, зависят от рода газа, материала катода и выражаются следующими формулами:

$$C_1 = \frac{2A}{B \ln(1+1/g)} , \quad (2.23)$$

$$C_2 = \frac{\ln(1+1/g)}{e_0 A B^2 P b_i (1+g)} , \quad (2.24)$$

где  $A$  и  $B$  - коэффициенты уравнения Таунсенда, а  $P$  - давление газа.

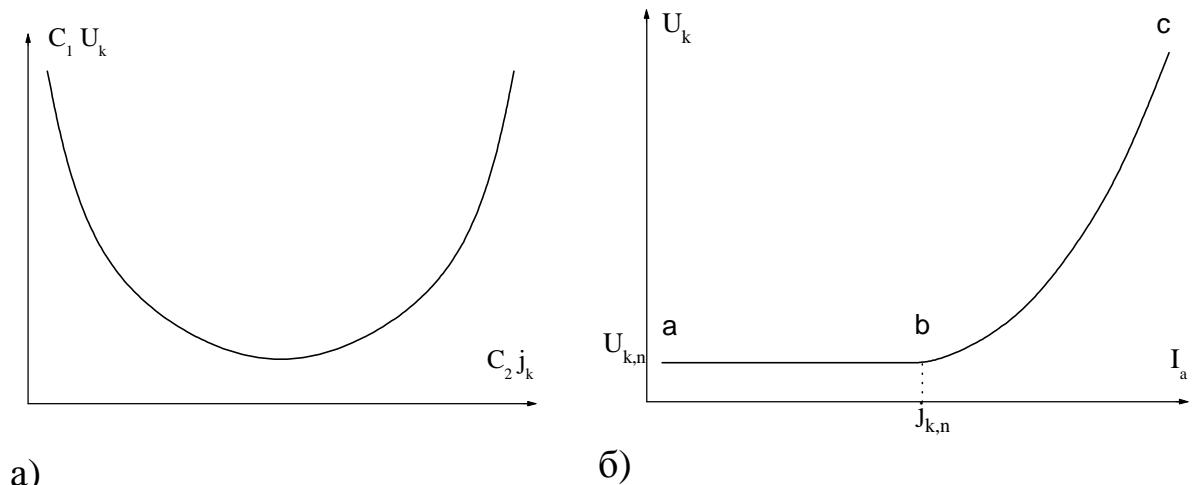


Рис. 2.2.2. Вид теоретической (а) и реальной (б) ВАХ катодной области тлеющего разряда постоянного тока

Переход от зависимости  $j_k = f(U_k)$  к реальной вольт-амперной характеристике катодной области путём умножения плотности тока на площадь катода возможен лишь для правой части кривой

рис. 2.2.2,а, которая соответствует режиму полного покрытия катода свечением. При некотором значении тока на катоде устанавливается плотность тока  $j_{kn}$  и катодное падение потенциала снижается до минимальной величины  $U_{kn}$ . Дальнейшее уменьшение катодного тока ведёт не к уменьшению плотности тока, а к уменьшению площади катода, покрытой свечением, при этом плотность тока и катодное падение потенциала остаются неизменными. Действительная ВАХ показана на рис. 2.2.2,б. Участок "ab" характеристики соответствует нормальному тлеющему разряду, а участок "bc" - аномальному. Для нормального тлеющего разряда характерны постоянные по величине плотность тока на катод и нормальное катодное падение потенциала. Величина  $U_{kn}$  зависит от рода газа и материала электрода. Для каждой комбинации газ - материал катода существуют также определённые значения  $j_{kn}/P^2$  и  $Pd_{kn}$ , которые в области нормального тлеющего разряда постоянны. В аномальном разряде закономерности сложнее и выводы теории хуже совпадают с экспериментом. Поэтому обычно пользуются эмпирическими формулами вида

$$U_k = U_{kn} + \frac{c}{P} (j_k - j_{kn})^{1/2}, \quad (2.25)$$

$$d_k = \frac{a}{\sqrt{j_k}} + \frac{b}{P}, \quad (2.26)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - эмпирические постоянные, зависящие от рода газа и материала катода.

Начиная с правой границы области (3), резко изменяется характер движения электронов и ионов. Если на участке катодного падения потенциала зарженные частицы двигаются в сильном электрическом поле в осевом направлении, то в области сильно ионизированного газа и практически отсутствующего электрического поля движение их преимущественно хаотическое. На беспорядочное движение накладывается направленное диффузионное движение электронов и ионов, что приводит к возникновению небольшого участка тормозящего электрического поля в области тлеющего свечения (4) и фарадеева тёплого пространства (5). Частые потери энергии на ионизацию и отсутствие ускоряющего поля приводят к уменьшению средней энергии электронного газа. На внешней границе круксова пространства ионизации почти нет, однако энергия электронов ещё достаточна для возбуждения молекул газа, поэтому визуально наблюдается область

тлеющего свечения. Характер свечения в этой области по мере удаления от катода становится всё более длинноволновым и постепенно свечение исчезает. Происходит переход к области фарадеева тёмного пространства, где энергия электронов столь мала, что большинство из них соударяется с атомами упруго, а возбуждения и ионизации почти нет. В процессе диффузионного движения часть электронов и ионов рекомбинирует на стенке. В связи с этим в фарадеевом тёмном пространстве концентрация зарядов в направлении анода уменьшается, что вызывает появление продольного градиента потенциала. Продольный градиент потенциала сообщает электронам дополнительную скорость, что приводит к появлению ионизации, компенсирующей гибель зарядов на стенке.

За областью Фарадеева тёмного пространства образуется остав или положительный столб разряда, простирающийся до анода - это область однородной стационарной неравновесной плазмы (6). Основным условием существования стационарной плазмы является поддержание постоянной во времени концентрации частиц. Баланс числа заряженных частиц определяется балансом энергии, которая поступает в плазму от электрического поля. Часть этой энергии расходуется на ионизацию атомов или молекул газа, которая компенсирует гибель заряженных частиц на стенках, а величина напряжённости поля в положительном столбе устанавливается такой, чтобы обеспечивалось поддержание баланса процессов ионизации и рекомбинации. Положительный столб в осевом направлении может быть однородным или слоистым. Слоистый столб представляет собой ряд светящихся областей (страт), бегущих или неподвижных, которые разделены тёмными промежутками.

Проанализируем, какими факторами определяется величина напряжённости электрического поля  $E$  в положительном столбе тлеющего разряда цилиндрической геометрии с  $L \gg R$ . Запишем уравнение баланса мощности в виде  $W_{abs} = W_{loss}$ , где  $W_{abs}$  - мощность, вкладываемая в плазму и  $W_{loss}$  - потери (рассеяние) мощности на различные процессы. Величину  $W_{abs}$  можно записать как

$$W_{abs} = 2p \int_0^R jErdr , \quad (2.27)$$

где  $j$  - плотность тока разряда. Заменяя в (2.27)  $j = eb_e nE$ , получим

$$W_{abs} = 2peb_e E^2 \int_0^R n(r) r dr , \quad (2.28)$$

или, с учетом (1.111), (1.113),  $J_0'(x) = -J_1(x)$  и  $J_1'(x) = J_0(x)$ :

$$W_{abs} = 2peb_e E^2 n_0 \int_0^R J_0 \left( 2.405 \frac{r}{R} \right) r dr = 2peb_e E^2 n_0 \frac{R^2}{2.405} J_1(2.405) . \quad (2.29)$$

Величина рассеиваемой мощности определяется соотношением  $W_{loss} = 2pR\Gamma(r)e\mathbf{e}_T$ , где  $\Gamma(r)$  - плотность потока заряженных частиц в радиальном направлении и  $\mathbf{e}_T = \mathbf{e}_{col} + \mathbf{e}_e + \mathbf{e}_{ion}$ . Полагая  $\Gamma(r) = -D_a dn/dr$ , получаем

$$W_{loss} = 2pRn_0 D_a \left( \frac{2.405}{R} \right) J_1(2.405) e\mathbf{e}_T = 2pRn_0 D_a \left( \frac{z_i}{D_a} \right)^{1/2} J_1(2.405) e\mathbf{e}_T \quad (2.30)$$

$$W_{loss} = 2pRn_0 (z_i D_a)^{1/2} J_1(2.405) e\mathbf{e}_T . \quad (2.31)$$

Приравняем (2.29) и (2.31):

$$2peb_e E^2 n_0 \frac{R^2}{2.405} J_1(2.405) = 2pRn_0 (z_i D_a)^{1/2} J_1(2.405) e\mathbf{e}_T , \quad (2.32)$$

$$b_e E^2 \frac{R}{2.405} = (z_i D_a)^{1/2} \mathbf{e}_T \rightarrow b_e E^2 \left( \frac{D_a}{z_i} \right)^{1/2} = (z_i D_a)^{1/2} \mathbf{e}_T , \quad (2.33)$$

$$E = \left( \frac{z_i \mathbf{e}_T}{b_e} \right)^{1/2} = \frac{2.405}{R} \left( \frac{D_a \mathbf{e}_T}{b_e} \right)^{1/2} . \quad (2.34)$$

Из (2.34) видно, что в узких трубках, где уход зарядов на стенки велик, устанавливается более высокая напряжённость поля и средняя энергия электронов, чем в широких трубках. Аналогично можно получить выражение для тока разряда:

$$i = 2p \int_0^R j r dr = 2peb_e E \int_0^R n(r) r dr , \quad (2.35)$$

$$i = 2peRn_0 \left( \frac{R}{2.405} \right) J_1(2.405) b_e E , \quad (2.36)$$

которое может быть использовано для оценки концентрации электронов в положительном столбе при данном значении  $i$  и при величине  $E$ , определяемой соотношением (2.34).

Характерный для положительного столба разряда баланс заряженных частиц нарушается около анода. В прианодной области уход положительных ионов по направлению к катоду не компенсируется приходом их и со стороны анода возникает объёмный отрицательный заряд, соответствующий анодному падению потенциала (области 7 и 8).

Рис. 2.2.3 иллюстрирует типичные диапазоны концентраций и энергий частиц, реализуемые в условиях тлеющего разряда постоянного тока в различных областях разряда.

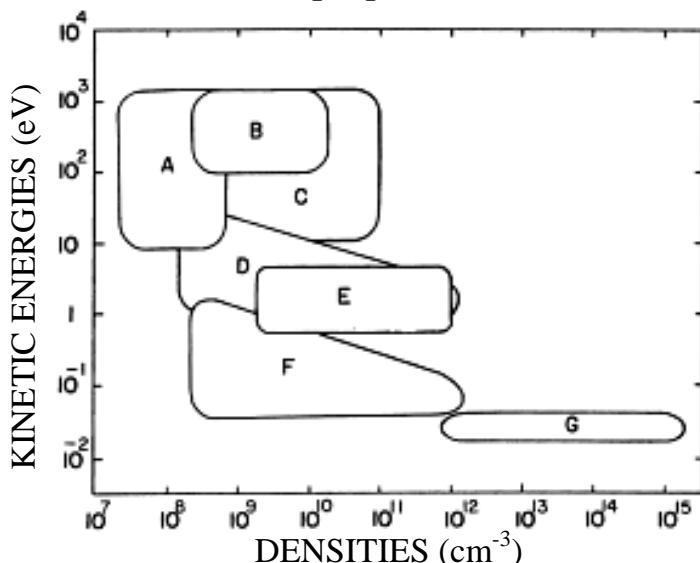


Рис. 2.2.3. Диапазоны концентраций и энергий частиц, реализуемые в условиях тлеющего разряда (Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994): А – вторичные электроны, ускоренные в области катодного падения потенциала, В – ионы, отраженные от катода, С – ионы, бомбардирующие катод, Д – электроны в области положительного столба, Е – возбужденные ионы и нейтральные частицы – продукты плазмохимических реакций, F – ионы в области положительного столба и G - нейтральные невозбужденные частицы

В настоящее время тлеющий разряд постоянного тока не находит широкого технологического применения в производстве изделий электронной техники. Областями его использования являются процессы напыления металлических пленок (в диодных и триодных системах), а также некоторые специальные (спектроскопические, аналитические) приложения, где он служит инструментом атомизации

твердых веществ. В связи с тем, что теория тлеющего разряда постоянного тока хорошо разработана, он является удобным модельным объектом для исследования кинетики и механизмов плазмохимических процессов.

### 2.3. Периодические разряды. Плазма ВЧ и СВЧ разрядов

Для возбуждения и поддержания тлеющего разряда постоянного тока необходимо, чтобы два проводящих (металлических) электрода находились в непосредственном контакте с зоной плазмы. С технологической точки зрения такая конструкция плазмохимического реактора является не всегда удобной. Во-первых, при проведении процессов плазменного нанесения диэлектрических покрытий непроводящая пленка может также образовываться и на электродах. Это приведет к увеличению нестабильности разряда и в конечном итоге к его затуханию. Во-вторых, в реакторах с внутренними электродами всегда существует проблема загрязнений целевого процесса материалами, удаляемыми с поверхности электрода в ходе физического распыления или химических реакций с частицами плазмы. Избежать этих проблем, в том числе и полностью отказаться от использования внутренних электродов, позволяет использование периодических разрядов, возбуждаемых не постоянным, а переменным электрическим полем.

Основные эффекты, имеющие место в периодических разрядах, определяются соотношениями между характерными частотами плазменных процессов и частотой приложенного поля. Целесообразно рассмотреть три характерных случая:

- **Низкие частоты.** При частотах внешнего поля до  $10^2 - 10^3$  Гц ситуация близка к реализуемой в постоянном электрическом поле. Однако если характерная частота гибели зарядов  $n_d$  меньше частоты поля  $w$  ( $n_d \geq w$ ), заряды после изменения знака поля успевают исчезнуть раньше, чем величина поля достигнет значения достаточного для поддержания разряда. Тогда разряд будет дважды гаснуть и поджигаться за период изменения поля. Напряжение повторного зажигания разряда должно зависеть от частоты. Чем выше частота, тем меньшая доля электронов успеет исчезнуть за время существования поля, недостаточного для поддержания разряда, тем ниже потенциал повторного зажигания. На низких частотах после пробоя соотношение между током и напряжением горения отвечает статической вольтамперной характеристике разряда (рис. 2.3.1, кривая 1). Параметры разряда “отслеживают” изменения на-

пряжения.

- **Промежуточные частоты.** При увеличении частоты, когда характерные частоты плазменных процессов соизмеримы и несколько меньше частоты поля ( $n_d \leq w$ ), состояние разряда не успевает “следить” за изменением питающего напряжения. В динамической ВАХ разряда появляется гистерезис (рис. 2.3.1, кривая 2).
- **Высокие частоты.** При выполнении условия  $n_d \ll w$  за полупериод состояния разряда не успевает измениться, при этом концентрация электронов также практически не меняется. Динамическая ВАХ становится линейной (рис. 2.3.1, кривая 3). Если к тому же расстояние, проходимое электронами в направлении поля, много меньше расстояния между электродами, то последние уже не играют роли в поддержании разряда.

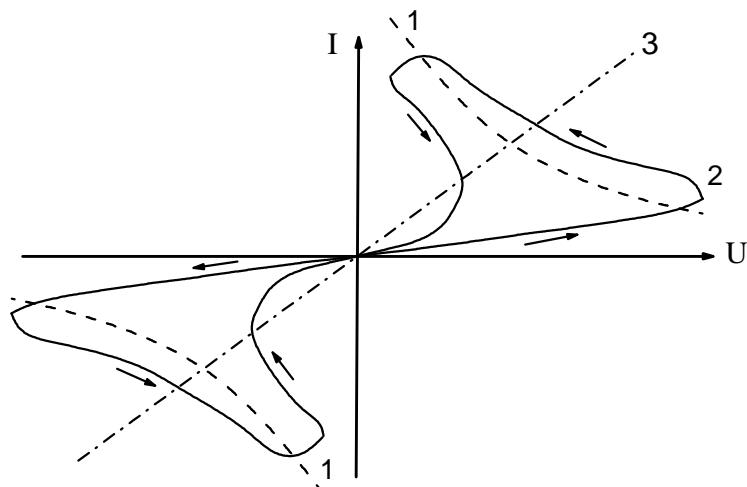


Рис. 2.3.1. Вольтамперные характеристики периодических разрядов:  
1 – статическая ВАХ, 2 – ВАХ в переходной области частот, 3 – установившаяся динамическая ВАХ

Реально используемый для возбуждения плазмы диапазон частот не слишком велик. Это связано с тем, что работающие установки могут создавать помехи радиосвязи. Международными договоренностями выделены несколько частот для промышленных установок. Наиболее употребительными являются частоты 13.56 МГц и 2450 МГц. Первая частота относится к области частот, называемых высокими (ВЧ разряд), а вторая – к области сверхвысоких частот (СВЧ разряд).

Для ВЧ разрядов существуют разные способы их возбуждения, которые делят по признаку того, замыкаются ли силовые линии электрического поля в плазме или нет. К первой группе относятся индук-

ционные разряды (рис. 2.3.2,а), где разряд возбуждается путем подачи переменного тока в соленоид, внутри которого расположен реактор из диэлектрического материала. Силовые линии электрического поля представляют собой окружности концентрические с витками соленоида, а магнитное поле направлено вдоль оси соленоида. Такой разряд называют разрядом *H*-типа. Ко второй группе относятся разряды, в которых переменное напряжение подается на электроды, которые могут находиться в непосредственном контакте с плазмой (рис. 2.3.2,с), либо быть изолированными от нее (рис. 2.3.2,б). Такая система возбуждения по отношению к переменному напряжению аналогична конденсатору. Поэтому такие типы разрядов называются емкостными или разрядами *E*-типа.

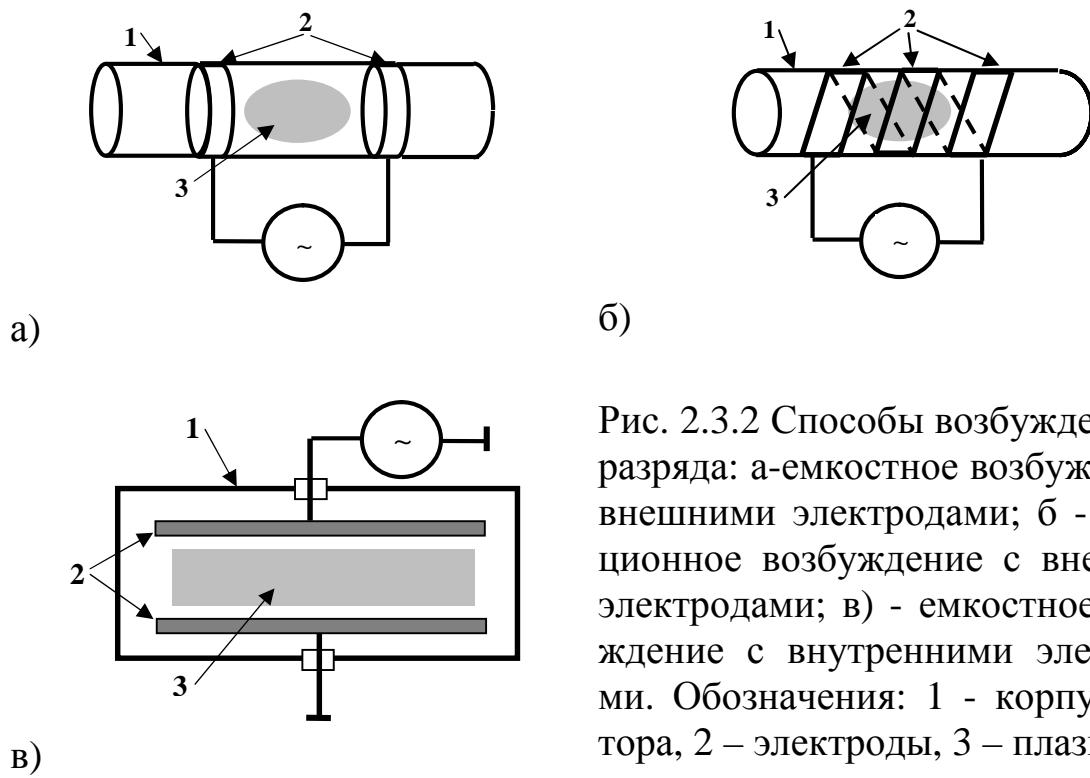
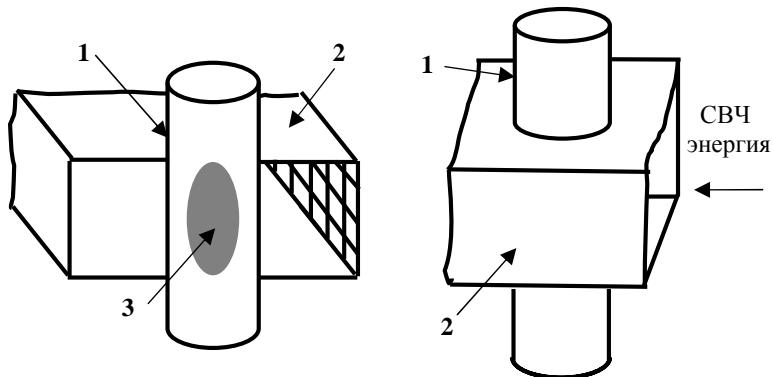


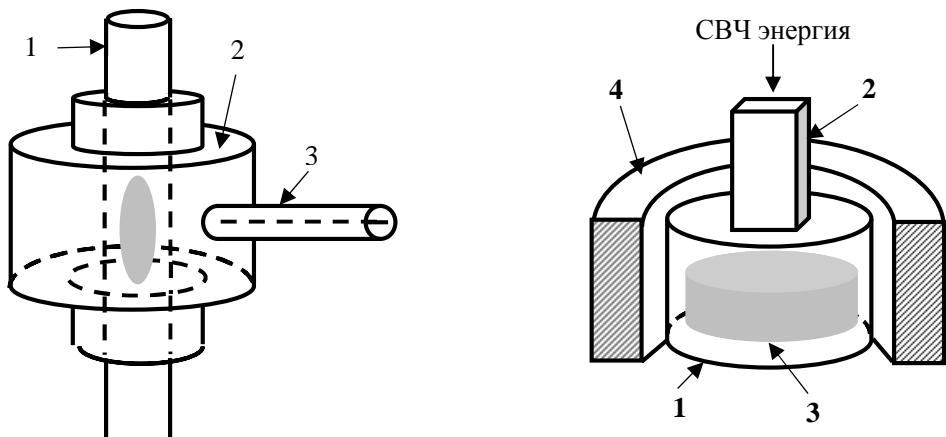
Рис. 2.3.2 Способы возбуждения ВЧ разряда: а-емкостное возбуждение с внешними электродами; б - индукционное возбуждение с внешними электродами; в) - емкостное возбуждение с внутренними электродами. Обозначения: 1 - корпус реактора, 2 – электроды, 3 – плазма

В СВЧ диапазоне ( $\omega > 10^9$  Гц), учитывая специфику распространения электромагнитных волн, для возбуждения разрядов используются те или иные виды колебательных контуров, которые называются резонаторами. Резонатором может быть отрезок прямоугольного волновода, перпендикулярно широким стенкам которого вставлен реактор из материала, имеющего низкие диэлектрические потери на частоте возбуждения (рис. 2.3.3,а), бывают также резонаторы цилиндрической формы (рис. 2.3.3,б). По существу, цилиндрическим резонатором может быть и сам реактор, как это изображено на рис. 2.3.3,в.

Здесь энергия в реактор поступает из прямоугольного волновода, отделенного от реактора вакуумнoplотным окном из специального диэлектрика. Для обеспечения поддержания разряда при низких давлениях резонатор помещается в магнитное поле, создаваемое соленоидом.



а) 1 – корпус реактора, 2 – волновод, 3 – плазма.



б) 1 – корпус реактора, 2 – резонатор, 3 – ввод СВЧ энергии (антенна). в) 1 – корпус реактора, 2 – волновод, 3 – плазма, 4 - соленоид.

Рис. 2.3.3. Способы возбуждения СВЧ разряда

Для сравнения свойств разрядов на разных частотах важным является понятие эффективного поля. Для понимания этого параметра рассмотрим простую модель, полагая, что имеем дело с совокупностью электронов, имеющих одинаковые скорости  $V(t)$ . Запишем уравнение движения электронов в периодическом поле  $\bar{E} = \bar{E}_0 \sin wt$ , где  $w$  – круговая частота. Будем полагать, что на электрон действует непрерывная во времени сила трения, которая меняет импульс электрона. Очевидно, что эта сила равна среднему изменению импульса электрона в единицу времени, то есть  $m_e \Delta V/t$ , где  $t = 1/n$  – среднее время

между столкновениями, а  $n$  - средняя частота столкновений. Частота столкновений определяется соотношением  $n = N\langle u \rangle Q$ , где  $N$  - концентрация частиц, с которыми сталкиваются электроны,  $\langle u \rangle$  - средняя хаотическая скорость электронов,  $Q$  - сечение упругого рассеяния. Поскольку масса электрона много меньше массы атома или молекулы, то после соударения относительное изменение скорости мало (порядка  $m_e/M$ ), то есть абсолютные величины скорости до и после соударений практически равны  $|V'| = |V| = \langle u \rangle$ . Поэтому основное изменение импульса связано с изменением направления скорости, то есть с углом  $q$  между векторами  $\vec{V}'$  и  $\vec{V}$ , который называется углом рассеяния. Следовательно можно записать

$$\langle \Delta V \rangle = \vec{V}' - \vec{V} = \vec{V} \langle \cos q \rangle - \vec{V} = \vec{V} (\langle \cos q \rangle - 1) , \quad (2.37)$$

где  $\langle \cos q \rangle$  - средний косинус угла рассеяния. Опуская для простоты знаки векторов, второй закон Ньютона можно записать следующим образом:

$$m_e \frac{dV}{dt} = -m_e V n_m - e E_0 \sin w t , \quad (2.38)$$

где  $n_m = n(1 - \langle \cos q \rangle)$  - частота столкновений с передачей импульса, которая характеризуется транспортным сечением или сечением передачи импульса  $Q_m = Q(1 - \langle \cos q \rangle)$ . Уравнение (2.38) с начальным условием  $t = 0$ ,  $V = V_0$  имеет решение

$$V = \left[ V_0 - \frac{e E_0}{m_e} \frac{w}{(n_m^2 + w^2)} \right] \exp(-n_m t) - \frac{e E_0}{m_e} \frac{n_m}{(n_m^2 + w^2)} \sqrt{1 + \left( \frac{w}{n_m} \right)^2} \sin(wt - j) , \quad (2.39)$$

где угол сдвига фазы определяется как

$$\sin j = \frac{(w/n_m)}{\sqrt{1 + (w/n_m)^2}} . \quad (2.40)$$

Последнее уравнение показывает, что угол сдвига фаз между скоростью электрона и полем определяется отношением частот

столкновений и частоты поля. Здесь возможны два предельных случая:

- $n_m \gg w$  (высокие давления)  $\rightarrow j \approx 0$ . Электрон колеблется в фазе с полем, “следит” за его изменениями. В этом случае вид ФРЭЭ, определяющий свойства электронного газа, будет таким же, как и в постоянном поле, равном мгновенному значению высокочастотного поля.
- $n_m \ll w$  (низкие давления)  $\rightarrow j \approx p/2$ . Согласно (2.39), электрон в этом случае совершает колебательное движение с амплитудой колебаний по координате  $X = eE_0/m_e w^2$  и скорости  $V_A = eE_0/m_e w$ . Попле при включении только один раз “разгоняет” электрон до кинетической энергии равной в среднем за период  $e_k = e^2 E_0^2 / 4m_e w^2$ , и далее эта энергия никуда не девается из-за отсутствия столкновений. Электрон полпериода ускоряется в поле, отбирая у него энергию, а другие полпериода, двигаясь уже в тормозящем поле, эту же энергию отдает полю.

С учетом (2.39) плотность тока электронов, равная  $j_e = -en_e V$ , в установившемся режиме определится как

$$j_e = \frac{e^2 n_e E_0}{m_e} \frac{n_m}{(n_m^2 + w^2)} \sqrt{1 + \left(\frac{w}{n_m}\right)^2} \sin(wt - j) , \quad (2.41)$$

а мгновенная мощность, рассеиваемая электронами в единице объема, будет равна

$$W(t) = j_e E_0 \sin wt = \frac{e^2 n_e E_0^2}{m_e} \frac{n_m}{(n_m^2 + w^2)} \sqrt{1 + \left(\frac{w}{n_m}\right)^2} \sin(wt - j) \cdot \sin(wt) . \quad (2.42)$$

Средняя за период рассеиваемая мощность определится как

$$\langle W \rangle = \frac{W}{2p} \int_0^{w/2p} W(t) dt = \frac{e^2 n_e n_m}{m_e (w^2 + n_m^2)} \frac{E_0^2}{2} . \quad (2.43)$$

Следовательно, наличие соударений является необходимым условием отбора энергии от поля, при этом в их отсутствии, при  $n_m \ll w$ , средняя за период рассеиваемая мощность оказывается равной нулю. Если поле постоянное (с точки зрения рассеяния мощности это отвечает

условию  $n_m \gg w$ ), то

$$\langle W \rangle = \frac{e^2 n_e}{m_e n_m} E_{eff}^2 . \quad (2.44)$$

Сравнивая (2.43) и (2.44) получим, что эффективная напряженность постоянного поля эквивалентна следующему значению напряженности переменного поля

$$E_{eff} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{n_m}{\sqrt{n_m^2 + w^2}} . \quad (2.45)$$

Одинаковый отбор энергии в высокочастотном поле достигается при его среднеквадратичной напряженности всегда большей напряженности постоянного поля. С ростом частоты  $w$  или уменьшением давления (уменьшением  $n_m$ ) мощность, отбираемая от поля, будет падать. И наоборот, при уменьшении частоты и росте давления, эффективное поле будет стремиться к среднеквадратичному.

Приведем оценки некоторых величин, входящих в уравнения (2.39) – (2.45). Частоты столкновений при давлениях 133-1330 Па (1-10 Тор) лежат в интервале  $10^9$ - $10^{11}$  с<sup>-1</sup>. Для типичных условий СВЧ разряда, для  $w \sim 2 \times 10^9$  Гц,  $I \approx 10$  см и  $E_0 \approx 300$  В/см (типичное значение для пробоя при давлении 133 Па) получаем  $X \approx 2 \times 10^{-3}$  см,  $V_A \approx 3 \times 10^7$  см/с и  $e_k \approx 0.1$  эВ. Для типичного ВЧ разряда при 13.56 МГц ( $w = 8.6 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>) при напряженности поля 10 В/см получаем  $X \approx 2.5$  см,  $V_A \approx 2 \times 10^8$  см/с и  $e_k \approx 11$  эВ. Амплитуды колебаний электронов существенно меньше любых реальных размеров реакторов, как для ВЧ, так и для СВЧ диапазонов. Амплитуды колебаний ионов будут в  $m_e / m_+ \approx 10^2$ - $10^3$  раз меньше. Таким образом, колеблющиеся в ВЧ поле электроны могут приобретать энергию, достаточную для осуществления ионизации и поддержания разряда. Катодная область, как источник электронов, фактически оказывается не нужной. Напряжения пробоя снижаются, а разряд может гореть и с электрически изолированными от плазмы электродами, как это изображено, например, на рис. 2.3.2,а,б. Эти соображения также обусловливают тот факт, что при прочих равных условиях ВЧ разряд может устойчиво гореть при более низких давлениях, чем разряд постоянного тока.

Рассмотрим теперь важную особенность ВЧ разрядов с внут-

ренними электродами, которая связана с распределением электрических полей около электродов. Пусть плазма возбуждается между двумя параллельными электродами 1 и 2, как это изображено на рис. 2.3.4. Вблизи электродов квазинейтральность плазмы нарушается, и электроды окружены слоями объемного пространственного заряда. Пусть площадь первого электрода  $S_1$ , а второго -  $S_2$ . Будем отсчитывать потенциалы электродов  $U_1$  и  $U_2$  от потенциала плазмы  $U_{pl}$ .

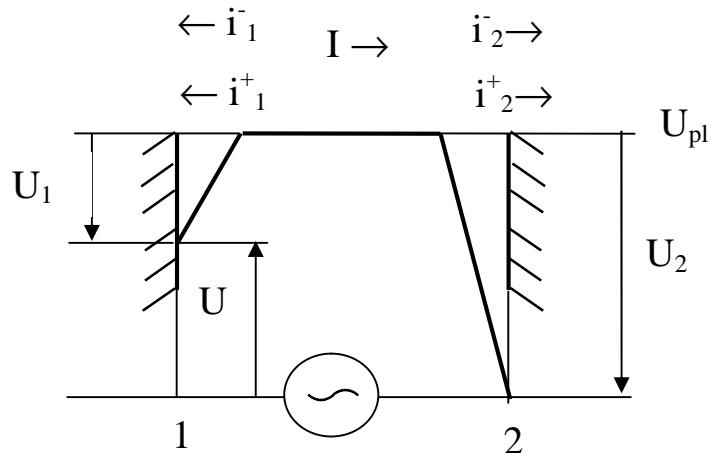


Рис. 2.3.4 Схема распределения потенциалов и токов в ВЧ разряде

В неравновесной плазме эти потенциалы неположительны относительно плазменного. Пусть потенциал первого электрода  $U_1$  более положителен относительно плазменного, чем потенциал второго, то есть полный ток в цепи  $I$  течет так, как это показано на рис. 2.3.4 . Этот ток обусловлен токами электронов ( $i_1^-, i_2^-$ ) и положительных ионов ( $i_1^+, i_2^+$ ) на электроды. Очевидно, что приложенное между электродами напряжение равно  $U = U_2 - U_1$ . Когда  $U$  положительно, электрод 1 смешен относительно потенциала плазмы в отрицательную сторону больше, чем электрод 2. Положим, что заряды движутся в фазе с полем. Тогда полный ток в цепи равен  $I = i_2^+ - i_2^- = i_1^- - i_1^+$ . Поскольку электроды всегда находятся под отрицательным относительно плазмы потенциалом, то в приэлектродных слоях положительные ионы двигаются в ускоряющем поле, а электроны – в тормозящем. Для простоты будем считать, что электроны имеют максвелловское распределение по скоростям с температурой  $T_e$ , а в приэлектродных слоях соударения отсутствуют. Поэтому для токов положительных ионов и электронов приближенно можно записать:

$$i^+ \approx \frac{1}{2} n_+ \left( \frac{kT_e}{M_+} \right)^{1/2} S , \quad (2.46)$$

$$i^- = \frac{1}{2} n_e \left( \frac{2kT_e}{pm_e} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U}{kT_e}\right) S , \quad (2.47)$$

где  $S$  - площадь соответствующего электрода,  $U$  - потенциал электрода относительно плазменного,  $M^+$  - масса положительного иона,  $n_+ = n_e$  - концентрации положительных ионов и электронов в плазме, на границе слоев объемного заряда. Напомним, что в неравновесной плазме ионы «влетают» в слой объемного заряда не со своей энергией «объемной», а с энергией, примерно соответствующей энергии электронов. Используя (2.46) - (2.47), получим, что

$$I = i_1^+ \frac{(S_2/S_1)[1 - \exp(-U/kT_e)]}{(S_2/S_1)\exp(-U/kT_e) + 1} , \quad (2.48)$$

$$\frac{U_f}{kT_e} = -\frac{1}{2} \ln\left(\frac{2M_+}{pm_e}\right) , \quad (2.49)$$

$$\frac{(U_1 - U_f)}{kT_e} = -\ln\left[\frac{(S_2/S_1) + 1}{(S_2/S_1)\exp(-U/kT_e) + 1}\right] , \quad (2.50)$$

$$\frac{U_2 - U_f}{kT_e} = \frac{U}{kT_e} + \frac{U_1 - U_f}{kT_e} , \quad (2.51)$$

где  $U_f$  - значение плавающего потенциала, который определяется из равенства электронного и ионного тока на электрод. Задавая приложенное напряжение в гармонической форме, по соотношениям (2.48) - (2.51) можно рассчитать вольтамперную характеристику и значения потенциалов зондов относительно плавающего при заданном соотношении площадей электролов. Результаты таких расчетов приведены на рис. 2.3.5.

Изменение соотношения площадей электролов приводит к тому, что все большая часть питающего напряжения начинает падать на электроде с меньшим размером. При этом потенциал большего электрода меняется слабо и практически равен плавающему. Физически это связано с тем, что для поддержания тока в цепи, поступающего на электрод малой площади, достаточно малых изменений потенциала большого электрода. Действительно, из-за большой разницы в площадях при одинаковой плотности тока положительных ионов на оба электрода ток  $i_1^+$  всегда много больше  $i_2^+$ . Из (2.46) и (2.47) следует, что когда второй электрод находится практически при потенциале плазмы ( $U_2 \approx 0$ ), то  $I = i_2^+ - i_2^- = i_1^- - i_1^+ \approx -i_2^-$ . Ток в цепи равен электрон-

ному току на второй электрод. Если  $i_2^- \ll i_1^+$ , а это выполнится при условии  $(S_2 / S_1) \ll (0.5m_e / M^+)^{1/2}$ , то  $i_1^- - i_1^+ \approx 0$ . Следовательно, первый электрод находится практически под плавающим потенциалом. Когда второй электрод находится под большим отрицательным потенциалом, то  $I = i_2^+ - i_2^- = i_1^- - i_1^+ \approx i_2^+$ . Ток в цепи равен току ионов на второй электрод. Поскольку и в этом случае  $i_2^+ \ll i_1^+$ , то  $i_1^- - i_1^+ \approx 0$ , потенциал первого электрода почти соответствует плавающему.

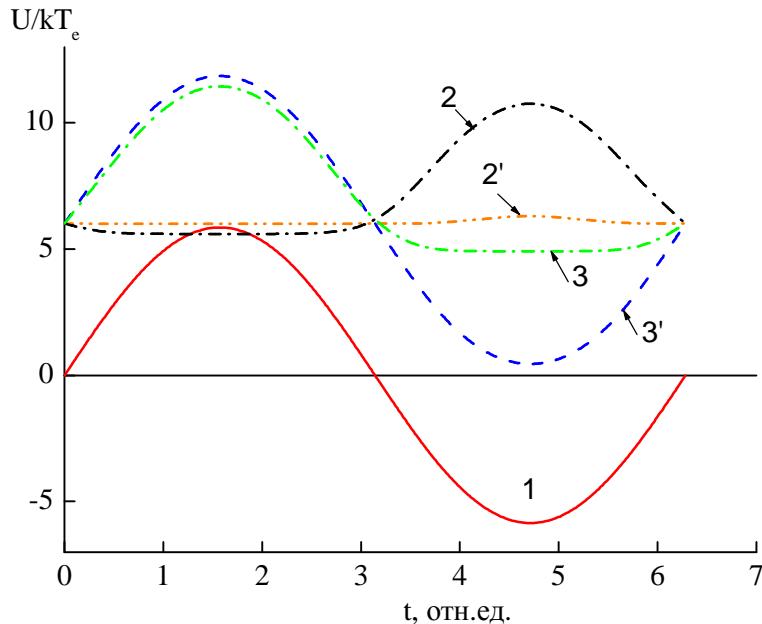


Рис. 2.3.5. Распределение потенциалов в ВЧ разряде: 1- питающее напряжение; 2 и 2' – разница потенциалов  $(U_f - U_1)/kT_e$  для соотношения площадей электродов  $S_2 / S_1$ , равного 0.5 и 0.001, соответственно; 3 и 3' - разница потенциалов  $(U_f - U_2)/kT_e$  для тех же  $S_2 / S_1$

Малый электрод в положительный полупериод питающего напряжения находится под гораздо более отрицательным потенциалом относительно плазмы, чем большой, то есть подвергается интенсивной бомбардировке положительными ионами, энергия которых зависит как от приложенного напряжения, так и от соотношения площадей электродов. Это явление и принято называть самосмещением.

Плазма ВЧ разряда находит широкое применение в технологии микроэлектроники при проведении процессов нанесения покрытий, травления материалов и модификации поверхности. Существование нескольких способов возбуждения ВЧ разряда (см. рис. 2.3.2) обуславливает существование нескольких типов плазмохимических ВЧ реакторов; некоторые типы реакторов, используемых для плазменно-

го травления материалов, представлены на рис. 2.3.6.

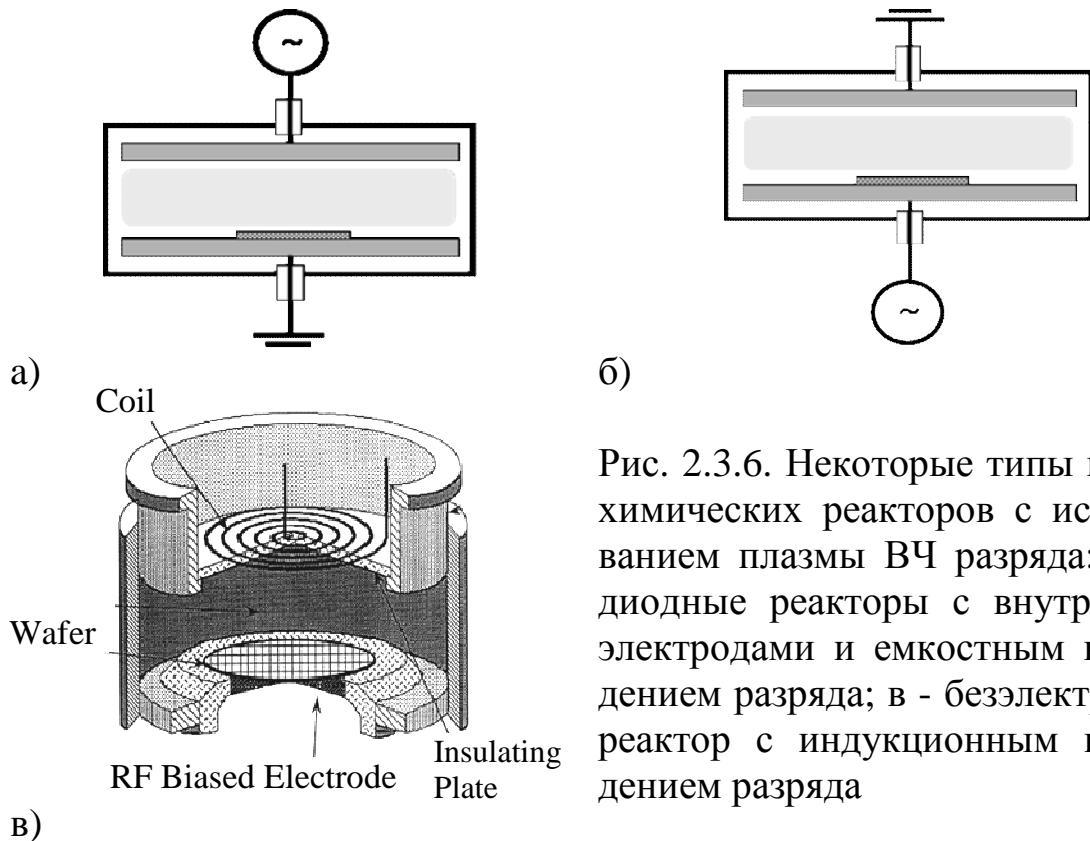


Рис. 2.3.6. Некоторые типы плазмохимических реакторов с использованием плазмы ВЧ разряда: а, б – диодные реакторы с внутренними электродами и емкостным возбуждением разряда; в - безэлектродный реактор с индукционным возбуждением разряда

Исторически первыми были созданы и использовались реакторы диодного типа с плоскими параллельными электродами, расположенными внутри рабочей камеры. В варианте а) обрабатываемый материал располагается на заземленном электроде и находится под плавающим потенциалом относительно плазмы. Соответственно, энергия ионов, бомбардирующих образец, здесь невелика (10 – 30 эВ, согласно формуле (1.96), и процессами физического распыления материала можно пренебречь. Такой реактор получил название реактора объемного травления (bulk etching reactor), реактора плазменного травления (plasma etching (PE) reactor) или реактора с анодной связью.

В варианте б) при расположении материала на электроде, подсоединенном к ВЧ генератору, величина отрицательного самосмещения на нем достигает нескольких сотен вольт ( $U_{dc} \approx (0.4 - 0.8)U_{rf}$ , где  $U_{rf}$  - амплитудное значение питающего разряда ВЧ напряжения), так что травление материала может обеспечиваться одновременно химическим и физическим механизмами. Такая модификация носит название реактора реактивного ионного травления (reactive ion etching (RIE) reactor) или реактора с катодной связью. Основными недостатками диодных реакторов являются загрязнение рабочей камеры продуктами распыления и/или взаимодействия плазмы с электродами, а

также невозможность независимой регулировки плотности потока и энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемый материал. Последнее является особенно важным, так как для минимизации радиационных повреждений поверхности и, в то же время, для поддержания высокой скорости процесса ионного или реактивно-ионного травления целесообразно проводить процесс при высокой плотности потока ионов, но при минимально допустимой величине отрицательного смещения на подложке. В то же время, в RIE реакторе увеличение вкладываемой мощности приводит к одновременному увеличению обоих факторов за счет роста скорости ионизации, концентрации электронов и ионов в объеме плазмы и величины отрицательного самосмещения на электроде, подсоединенном к ВЧ генератору.

Указанные выше недостатки частично компенсируются в диодных реакторах с наложением постоянного магнитного поля напряженностью 50 – 200 Гаусс параллельно электроду, на котором располагается обрабатываемый материал. В англоязычной литературе такие системы получили название MERIE – magnetically enhanced reactive ion etching. Магнитное поле препятствует движению электрона в направлении, перпендикулярном  $\vec{B}$  – это вызывает «закручивание» в спираль траектории движения электрона, увеличение частоты ионизирующих столкновений и снижение средней энергии электронов. Кроме этого, диффузия ионов в направлении, перпендикулярном  $\vec{B}$ , переходит из амбиполярного режима в свободный, при этом снижение ионного потока приводит к снижению мощности, рассеиваемой на стенках разрядной камеры. В результате, как видно из рис. 2.3.7, при данном значении вкладываемой мощности и давлении газа MERIE системы обеспечивают более высокие концентрации ( $n \propto P_{abs}^{1/2} B$ ) и плотности потоков заряженных частиц, но более низкие значения отрицательного самосмещения на незаземленном электроде ( $U_{bias} \propto P_{abs}^{1/2} / B$ ), где располагается обрабатываемый материал.

Основным недостатком MERIE систем является существенная деформация пространственных распределений концентраций частиц в реакторе, в результате чего возникает проблема равномерности обработки образцов большой площади. Замена статического магнитного поля на вращающееся ( $n \sim 0.5$  Гц в плоскости обрабатываемого материала) несколько улучшает ситуацию, но не решает проблемы полностью и при этом существенно усложняет конструкцию реактора. Невозможность достижения высокой равномерности обработки является основным сдерживающим фактором использования MERIE систем в

технологии современной электроники с субмикронными размерами элементов ИМС.

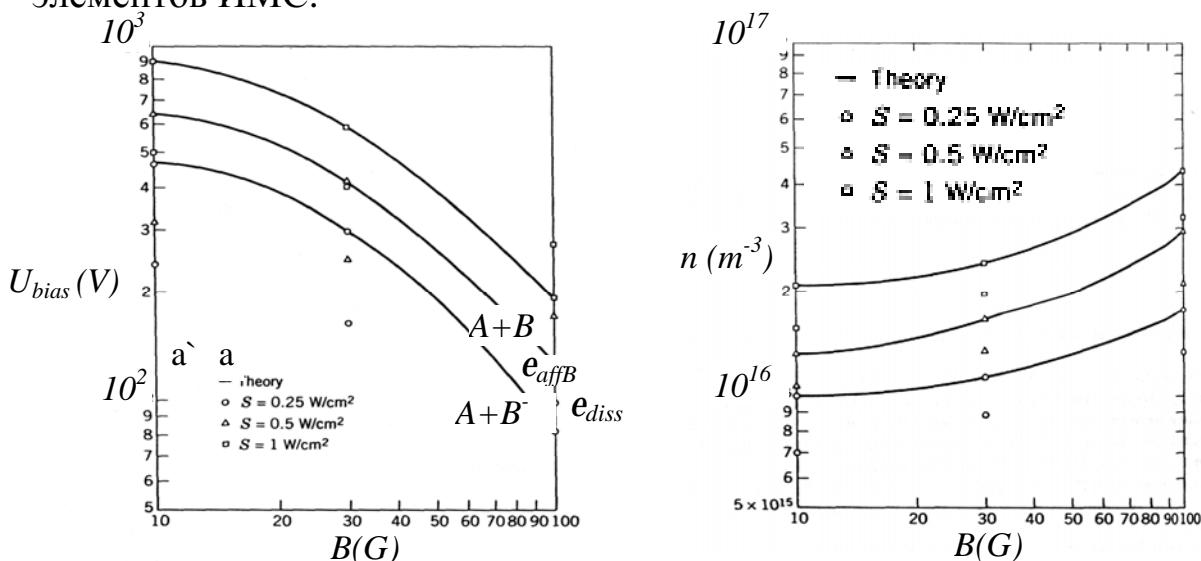


Рис. 2.3.7. Влияние индукции магнитного поля на величину самосмещения и концентрацию заряженных частиц в MERIE реакторе:  $S$  - мощность, вкладываемая на единицу плошади  $\parallel \vec{B}$

От указанных выше недостатков практически свободны безэлектродные источники «плотной» плазмы (high density plasma sources), позволяющие работать в более низком диапазоне давлений (0.1 – 10 Па) и обеспечивающие концентрации заряженных частиц на уровне  $10^{11} – 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Типичными представителями здесь являются безэлектродные ВЧ реакторы с индукционным возбуждением разряда (ICP – inductively coupled plasma reactor) и реакторы электрон-циклотронного резонанса (ECR – electron-cyclotron resonance). Рис. 2.3.6,в представляет ICP реактор с плоским спиралевидным индуктором, в настоящее время данный тип является одним из наиболее распространенных в технологии плазменного травления. Индуктор соединен с ВЧ генератором, но отделен от зоны разряда слоем диэлектрического материала, который должен обладать высокой диэлектрической проницаемостью (для обеспечения эффективной, с минимальными потерями, передачи энергии ВЧ поля от индуктора в рабочую зону) и термостойкостью. Этим требованиям хорошо удовлетворяет кварц. Обрабатываемый материал находится на проводящем подложкодержателе в нижней части реактора, на подложкодержатель подается отрицательное смещение от источника постоянного напряжения или от другого ВЧ генератора. В отсутствии смещения на подложкодержателе энергия ионов, бомбардирующих подложку, определяется их ускорением в двойном электрическом слое на границе плазма –

поверхность (см. соотношение (1.102)). Такая система допускает возможность независимой регулировки плотности потока ионов (при варьировании мощности питающего генератора) и их энергии при взаимодействии с поверхностью (при варьировании величины отрицательного смещения на подложкодержателе).

## 2.4. Плазма электрон-циклotronного резонанса (ЭЦР – плазма)

Как следует из соотношения (2.43) при уменьшении давления плазмообразующего газа эффективность отбора энергии от поля начинает падать, так как уменьшается частота столкновений электронов с «тяжелыми» частицами. Поэтому для поддержания плазмы в области низких давлений необходимо увеличивать амплитуду напряженности электрического поля, что создает дополнительные сложности. В то же время в технологии плазмохимического травления в микроэлектронике использование низких давлений является предпочтительным для увеличения чистоты процесса и достижения ряда технологических показателей (селективность, анизотропия, равномерность травления), способствующих повышению плотности упаковки элементов. Каковы же пути решения проблемы?

Как уже отмечалось, при движении электрона в переменном поле в условиях  $n_m \ll w$  (т. е. при отсутствии столкновений) электрон не отбирает энергию от поля. Работа, совершаемая полем в положительный полупериод, в точности равна работе в отрицательный полупериод, при этом максимальное смещение (путь) электрона в первый полупериод равно смещению во втором, но в обратном направлении. Если же создать условия, когда в один из полупериодов электрон будет проходить путь больший, чем в другой, то от периода к периоду энергия электрона будет возрастать. Один из вариантов – это наложить магнитное поле перпендикулярно электрическому. Тогда на электрон будет действовать сила Лоренца  $F_l = -e[\vec{V} \times \vec{B}]$ , направление которой перпендикулярно вектору скорости электрона  $\vec{V}$  и индукции магнитного поля  $\vec{B}$ . Электрон начнет двигаться не только в направлении, задаваемом электрическим полем  $\vec{E}$ , но и в перпендикулярном ему. Траектория движения электрона в таких условиях зависит от соотношения между частотой электрического поля  $w$  и циклотронной (ларморовской) частотой, которая определяется как  $w_c = eB/m_e$ . На рис. 2.4.1 приведены траектории движения электрона, первоначально

покоившегося в начале координат, при различном отношении  $j = w_c / w$ . По мере приближения частоты поля к циклотронной частоте (к так называемому циклотронному резонансу) путь, проходимый электроном в электрическом поле (вдоль оси X), все более возрастает, радиус его траектории увеличивается во времени, и в среднем от периода к периоду увеличивается энергия электрона. Для магнитного поля 875 Гаусс величина  $w_c = 2.45$  ГГц, при этом если для возбуждения плазмы используется электрическое поле аналогичной частоты, то есть  $w = w_c = 2.45$  ГГц, имеет место явление циклотронного резонанса. Соответственно, плазма, возбуждаемая в системе скрещенного магнитного и переменного электрического полей при  $w = w_c$  называется ЭЦР плазмой.

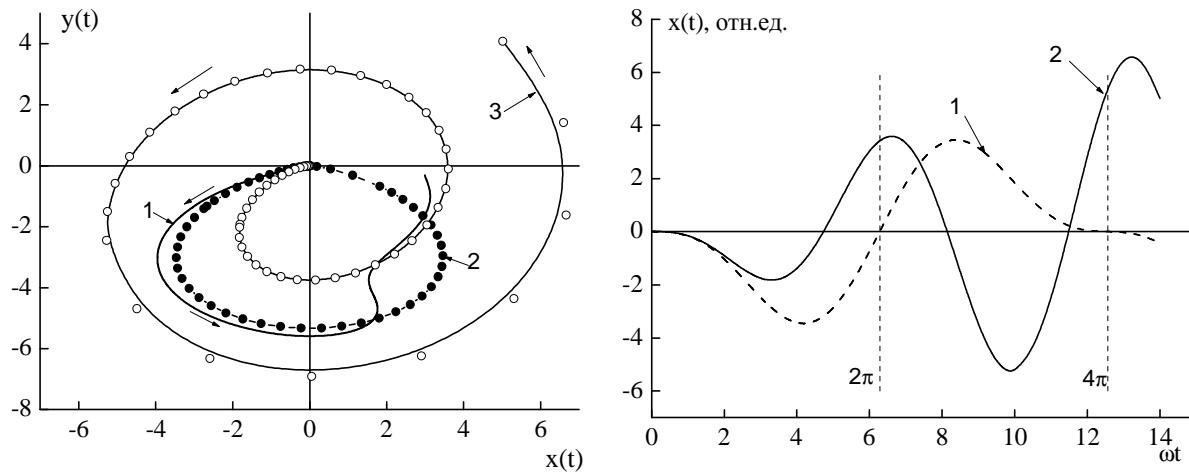


Рис. 2.4.1. Характеристики движения электрона в скрещенном постоянном магнитном поле и переменном электрическом: а - траектория движения ( $1 - j = 0.4$ .  $2 - j = 0.5$ .  $3 - j = 0.9$ ); б - изменение координаты электрона по направлению действия электрического поля ( $1 - j = 0.5$ .  $2 - j = 0.9$ ).  $\vec{E}$  действует вдоль оси X, а  $\vec{B} \perp$  плоскости рисунка

Рассмотрим теперь, как изменится картина явления при наличии столкновений. Пусть имеется реактор, геометрия которого изображена на рис. 2.4.2. Переменное электрическое поле действует вдоль оси X, то есть  $E_x = E_0 \sin \omega t$ , а постоянное магнитное поле направлено вдоль оси Z, то есть  $B = B_z$ . Индексами отмечены соответствующие проекции. Будем полагать, что имеем дело с электронами, имеющими одинаковые скорости, которые теряют энергию в результате столкновений с частотой  $n_m$ , не зависящей от скорости. Запишем уравнения движения электрона в выбранной системе координат:

$$\frac{d^2X}{dt^2} + n_m \frac{dX}{dt} + w_c \frac{dY}{dt} = \frac{dV_x}{dt} + n_m V_x + w_c V_y = -\frac{eE_0}{m_e} \sin wt , \quad (2.52)$$

$$\frac{d^2Y}{dt^2} + n_m \frac{dY}{dt} - w_c \frac{dX}{dt} = \frac{dV_y}{dt} + n_m V_y - w_c V_x = 0 , \quad (2.53)$$

$$\frac{d^2Z}{dt^2} + n_m \frac{dZ}{dt} = 0 , \quad (2.54)$$

где  $eE_0 \sin wt$  - сила, действующая на электрон со стороны электрического поля, а левая часть – ускорение движения электрона.

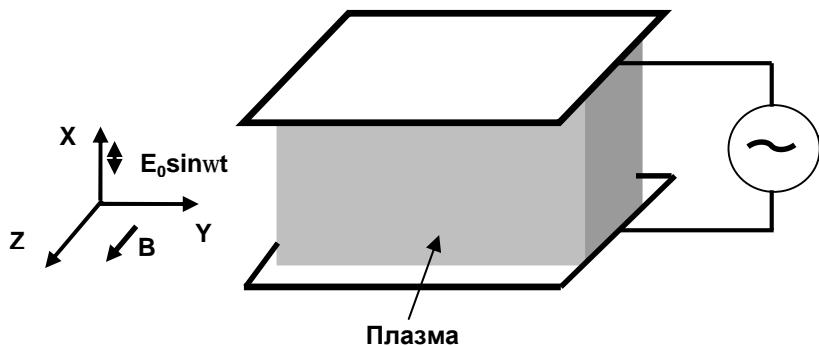


Рис. 2.4.2. Схема возбуждения ЭЦР разряда

Уравнение (2.54) решается независимо от других, а его решение можно записать в виде:

$$V_z = \frac{dZ}{dt} = V_z(0) \exp(-n_m t) , \quad (2.55)$$

$$Z(t) = Z(0) - \frac{V_z(0)}{n_m} [1 - \exp(-n_m t)] , \quad (2.56)$$

где  $V_z(0)$  и  $Z(0)$  - проекция скорости электрона на ось Z и координата Z в момент включения поля, при  $t = 0$ . Из (2.56) можно видеть, что за время  $t \approx (n_m)^{-1}$  движение по оси Z прекратится, при этом начальная скорость электрона уменьшится до нуля. Физическая причина этого в рамках данной модели связана с тем, что по оси Z нет сил, ускоряющих электрон, а есть только соударения, которые можно рассматривать как действие силы трения. Установившиеся, соответствующие выполнению условия  $t \gg (n_m)^{-1}$ , решения уравнений (2.52) и (2.53) имеют вид

$$V_x = A_1 \sin wt + A_2 \cos wt , \quad (2.57)$$

$$V_y = A_3 \sin wt + A_4 \cos wt , \quad (2.58)$$

где

$$A_1 = -\frac{n_m e E_0}{2m_e} \left[ \frac{1}{(w + w_c)^2 + n_m^2} + \frac{1}{(w - w_c)^2 + n_m^2} \right], \quad (2.59)$$

$$A_2 = \frac{e E_0}{2m_e} \left[ \frac{(w + w_c)}{(w + w_c)^2 + n_m^2} + \frac{(w - w_c)}{(w - w_c)^2 + n_m^2} \right], \quad (2.60)$$

$$A_3 = \frac{w_c (A_1 n_m + A_2 w)}{w^2 + n_m^2}, \quad (2.61)$$

$$A_4 = \frac{w (A_2 n_m - A_1 w_c)}{w^2 + n_m^2}. \quad (2.62)$$

Найдем среднюю за период мощность, рассеиваемую в единице объема. Поскольку электрическое поле направлено вдоль оси X, то мгновенная мощность определится как  $W(t) = j_{e,X} E_0 \sin wt = -en_e V_x E_0 \sin wt$ , а средняя за период, с учетом (2.43), равна

$$\bar{W} = \frac{1}{T} \int_0^T W(t) dt = \frac{n_e e^2}{4m_e n_m} E_0^2 n_m^2 \left[ \frac{1}{(w + w_c)^2 + n_m^2} + \frac{1}{(w - w_c)^2 + n_m^2} \right] \quad (2.63)$$

Таким образом, максимальный отбор мощности от электрического поля соответствует условию циклотронного резонанса, то есть когда  $w = w_c$ . Сравнивая (2.63) и (2.44), получим, что эффективная напряженность постоянного поля эквивалентна следующему значению напряженности переменного поля в присутствие магнитного:

$$E_{eff}^2 = E_0^2 \frac{n_m^2}{4} \left[ \frac{1}{(w + w_c)^2 + n_m^2} + \frac{1}{(w - w_c)^2 + n_m^2} \right]. \quad (2.64)$$

В пределе  $w_c \rightarrow 0$  соотношение (2.64) переходит в ранее полученное выражение (2.45).

В заключение отметим, что ЭЦР плазма имеет отличия от плазмы ВЧ разряда и по ряду других параметров. Так, распространение электромагнитных волн в плазме требует выполнения условия  $w \geq w_p$ , где  $w_p$  - плазменная электронная частота, определяемая соотношением  $w_p = (n_e e^2 / m_e e_0)^{1/2}$ . Решая последнее уравнение относительно  $n_e$ ,

можно записать

$$n_e \leq \frac{w^2 e_0 m_e}{e^2} = n_c , \quad (2.65)$$

где  $n_c$  - критическая концентрация электронов, то есть максимально возможная величина, которая может быть достигнута в объеме плазмы, возбуждаемой и поддерживаемой только переменным электрическим полем. Для частоты 2.45 ГГц эта величина составляет  $7.1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-3</sup>. В условиях ЭЦР плазмы поляризованные электромагнитные волны могут распространяться вдоль силовых линий магнитного поля даже при невыполнении условия  $w \geq w_p$ . Поэтому концентрации электронов, наблюдаемые в ЭЦР плазме, значительно выше  $n_c$ , определяемой соотношением (2.55) для соответствующей частоты поля, и достигают при  $w = 2.45$  ГГц величин порядка 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>.

Все перечисленные выше свойства ЭЦР плазмы позволяют использовать ее в диапазоне давлений 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-5</sup> тор ( $\sim 0.1$  – 0.01 Па), достигая при этом высоких степеней ионизации (до 10%) и диссоциации (до 100%) плазмообразующего газа. Высокая эффективность поглощения энергии электронами от электрического поля приводит к тому, что типичные значения электронной температуры в ЭЦР плазме ( $\sim 5$  эВ) выше по сравнению с обычным ВЧ разрядом. В то же время энергия ионов, бомбардирующих обрабатываемый материал, при безэлектродном способе возбуждения разряда составляет порядка 10 – 30 эВ и может регулироваться относительно независимо при подаче отрицательного смещения на подложкодержатель. Это делает ЭЦР плазму привлекательным инструментом для наноразмерного анизотропного травления материалов в технологии микроэлектроники.

Существует несколько разновидностей систем возбуждения ЭЦР плазмы, которые нашли отражение в конструктивных особенностях современных плазмохимических реакторов. Наиболее распространенные из этих систем представлены на рис. 2.4.3. Вариант а) представляет собой реактор с удаленной зоной резонанса (на рис. – heating zone), которая находится вне рабочей камеры реактора, где располагается обрабатываемый материал. Расстояние от зоны резонанса до подложкодержателя может достигать 50 см. По направлению от зоны резонанса к подложкодержателю происходит снижение потока ионов и увеличение энергии ионов, бомбардирующих поверхность. В тех случаях, когда такое изменение параметров плазмы является

нежелательным, используются реакторы системы б), в которых зона резонанса находится в пределах рабочей камеры, на расстоянии порядка 10-20 см от поверхности обрабатываемого материала.

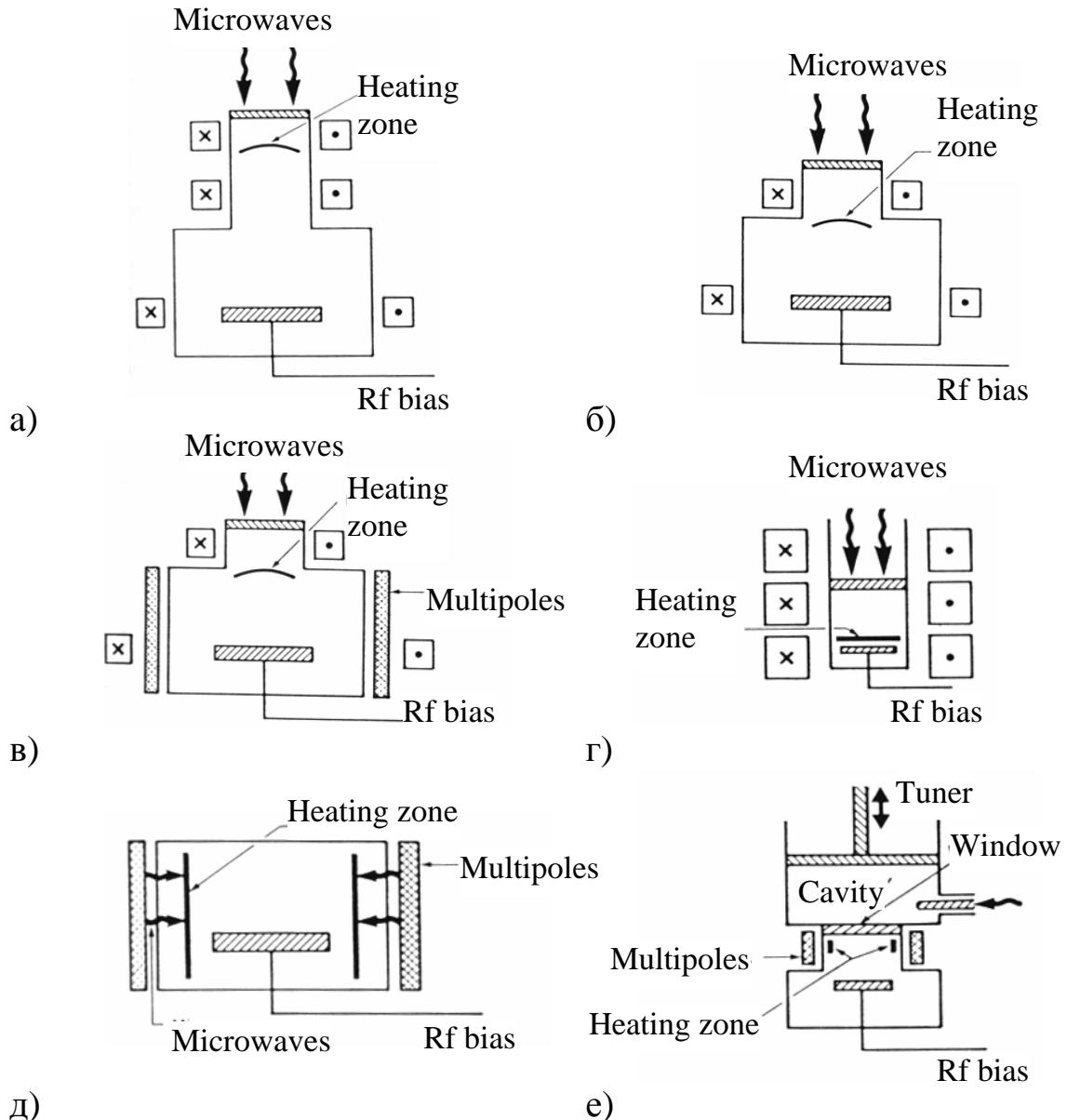


Рис. 2.4.3. Некоторые варианты систем возбуждения ЭЦР – плазмы

Эти конструкции ЭЦР реакторов являются базовыми, а варианты в) – г) представляют их модификации с целью оптимизации результата обработки. Так, например, при обработке материалов большой площади (например, кремниевых пластин  $\varnothing$  300 мм и более) встает проблема равномерности процесса по площади. Одним из путей решения проблемы является создание условий, при которых радиальные (в плоскости, параллельной обрабатываемому материалу) распределения заряженных частиц являются как можно более плоскими,

что обеспечивает равные потоки частиц на поверхность у центра и у края обрабатываемого материала. В варианте в) это достигается применением системы из 6 – 12 линейных постоянных магнитов, которые располагаются вокруг рабочей камеры реактора с чередованием полярности. В реакторе г) зона резонанса максимально приближена к подложкодержателю (close-coupled system), поэтому равномерность обработки определяется радиальной однородностью самой зоны резонанса. Последнее достигается определенным конфигурированием основной системы магнитов, которые используются для создания условий ЭЦР. И, наконец, варианты д) и е) представляют реакторы с поперечным вводом микроволновой энергии, где создается несколько зон резонанса, которые располагаются вокруг обрабатываемого материала. Такие системы получили название распределенных ЭЦР систем (distributed ECR - DECR). В заключение отметим, что все рассмотренные типы ЭЦР реакторов сохраняют преимущества безэлектродных ВЧ реакторов, то есть допускают возможность относительно независимой регулировки плотности потока и энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность.

## 2.5. Дуговой разряд

Дуговой разряд в виде электрической или вольтовой дуги был открыт В. Петровым в 1802 году. В зависимости от давления газа различают дугу низкого давления ( $P << 1$  атм) и дугу высокого давления ( $P \geq 1$  атм). Дуговые разряды классифицируются по эмиссионным процессам на катоде, различают следующие основные типы дугового разряда:

- Дуга с термоэлектронной эмиссией, катод которой разогревается разрядом, а дуга является самоподдерживающейся. Самым простым примером здесь является дуга с вольфрамовыми электродами в азоте. Температура катода в такой дуге составляет около 2500 К, при этом термоэлектронная эмиссия примерно равна току в дуге.
- Дуга с термоэлектронной эмиссией, катод которой нагревается извне.
- Дуга с автоэлектронной эмиссией. Примером здесь является ртутная дуга. В разряде такого типа на катоде видно яркое пятно, передвигающееся по поверхности электрода. Плотность тока достигает огромных величин - до  $10^6$  А/см<sup>2</sup>.
- Металлическая дуга.

Переход от тлеющего разряда к дуговому происходит при уве-

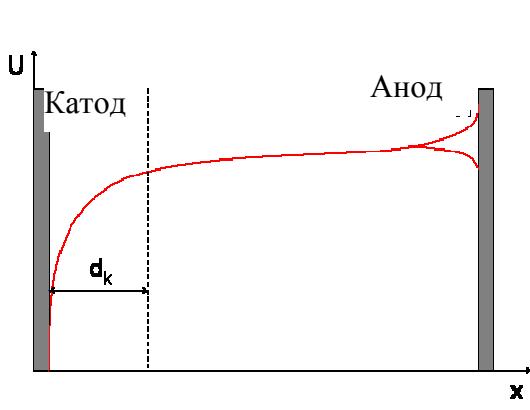
личении тока разряда. По мере роста тока нагрев катода становится весьма сильным, при этом в силу естественной неоднородности поверхности катода и различных условий охлаждения ее участков, один из участков разогревается сильнее других и начинает эмитировать электроны по механизму термоэлектронной эмиссии. Увеличение эмиссии приводит к образованию интенсивной локальной лавины (см. рис. 2.1.1) и к увеличению числа ионов, бомбардирующих данный участок. В результате этого разряд стягивается на катоде в пятно очень малых размеров, называемое катодным пятном, причём преобладающим механизмом эмиссии становится термоэлектронная эмиссия. В трубке устанавливается самостоятельный дуговой разряд, распределение потенциала в котором приведено на рис. 2.5.1,а.

Как и в тлеющем разряде, в дуговом разряде непосредственно перед катодом имеется участок катодного падения потенциала. Ширина этого участка соизмерима со средней длиной свободного пробега электрона. Величина катодного падения потенциала в дуговом разряде много меньше, чем в тлеющем, она близка к потенциальному ионизации газа, которым наполнен прибор. Возможность горения разряда при таком малом  $U_k$  обусловлена тем, что, во-первых, уменьшение протяжённости области катодного падения способствует поддержанию около катода значительного падения потенциала и, во-вторых, для поддержания высокой температуры пятна важна не энергия каждого иона в отдельности, а суммарная энергия всех ионов, приходящих на катод. Плотность энергии оказывается большой, так как ток дугового разряда велик.

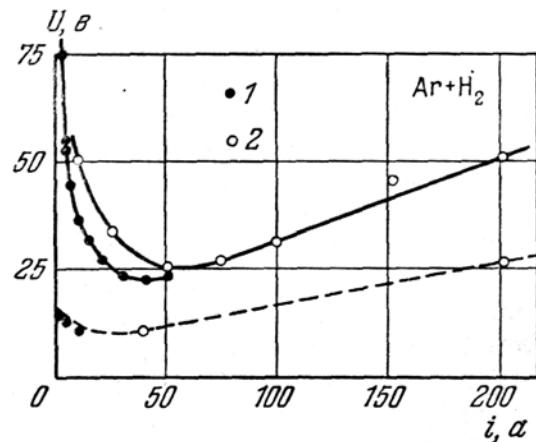
Столб дугового разряда, примыкающий к участку катодного падения потенциала, качественно аналогичен столбу тлеющего разряда. Количественные отличия связаны с тем, что плотность тока в дуге значительно больше, чем в тлеющем разряде. В прианодном участке, в зависимости от размеров, формы, материала анода и т.д., может наблюдаться как некоторое увеличение потенциала, так и его уменьшение. Напряжение горения дугового разряда складывается из  $U_k$ , падения напряжения в столбе и анодного падения потенциала, в общем случае эта величина значительно меньше, чем для тлеющего разряда.

Кроме термоэлектронной эмиссии в дуговых разрядах наблюдается электростатическая эмиссия. Образованию сильного электрического поля около катода способствует интенсивное испарение материала катода, создающее непосредственно около него высокое давление пара. При этом средняя длина пробега электронов, а следовательно, и протяжённость участка катодного падения потенциала уменьша-

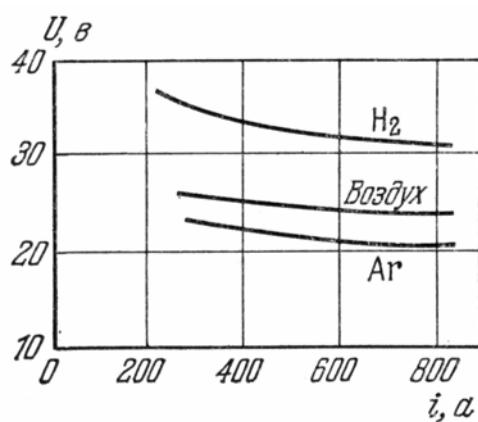
ется до величин порядка  $10^{-7}$  м, что при значениях  $U_k$  порядка 10-20 вольт даёт среднюю напряжённость поля в катодном участке около  $10^8$  В/м. Это подтверждается тем, что при ртутном дуговом разряде светящееся катодное пятно представляет собой не свечение поверхности ртути, а свечение газа над поверхностью ртути. Температура ртути непосредственно под пятном не превышает 200 °С. Термоэлектронная эмиссия не может создать ток значительной величины, т.к. напряжённость поля вблизи катода составляет порядка  $10^6$  В/м. Естественно предположить, что высокая плотность тока в разряде получается за счёт электростатической эмиссии. Вероятно также играет роль термическая ионизация газа в объёме и эмиссия с катода ударами положительных ионов.



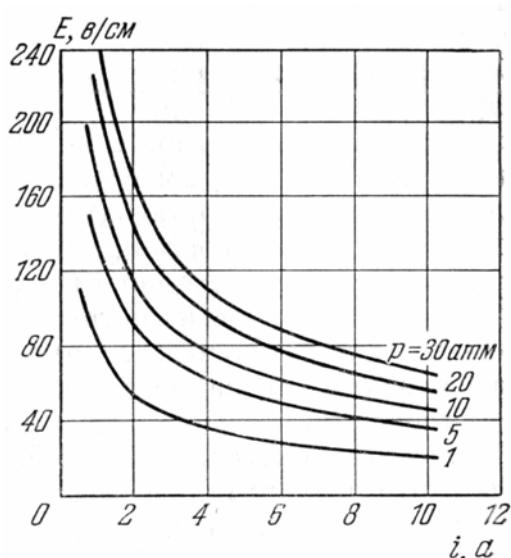
а)



б)



в)



г)

Рис. 2.5.1. Распределение потенциала в разрядном промежутке (а) и вольтамперные характеристики (б,в,г) дуговых разрядов: б- $\text{Ar}+\text{H}_2$  при различных диаметрах катода (1–2 мм, 2–6 мм); в-ВАХ дугового разряда в различных газах; г-воздушная дуга при различных давлениях

Вольт-амперная характеристика дуги (рис. 2.5.1,б) является падающей. Обычно связь между током и напряжением в дуге выражается эмпирической формулой Аиртон:

$$U = a + bL + \frac{c + dL}{I}, \quad (2.66)$$

где  $U$  - напряжение между электродами;  $I$  - сила тока;  $L$  - длина дуги;  $a, b, c$  и  $d$  - постоянные величины, зависящие от давления газа и от условий охлаждения электродов, а следовательно, от размеров и формы электродов.

Характерной особенностью дуговых разрядов является высокая температура газа и электродов, составляющая несколько тысяч градусов Кельвина, и высокая интенсивность излучения зоны разряда. Поэтому дуговой разряд широко используется для сварки и резки металлов, в качестве источника излучения и т.д. Еще одной областью применения дугового разряда является плазменно-дуговое нанесение покрытий в условиях массового производства в тех случаях, когда не предъявляются высоких требований к чистоте процесса. В качестве примеров здесь можно привести нанесение упрочняющих покрытий на металлообрабатывающий инструмент и декоративных покрытий на товары народного потребления.

## 2.6. Искровой разряд

Искровой разряд, в отличии от других видов разряда, является прерывистым даже при пользовании источником постоянного напряжения. По внешнему виду искровой разряд представляет собой пучок ярких зигзагообразных полос, постоянно сменяющих одна другую. Светящиеся полосы - искровые каналы - распространяются от обоих электродов. Разрядный промежуток в случае искры неоднороден, поэтому количественное исследование процессов в искровом разряде является затруднительным. Одним из основных методов исследования искрового разряда является фотографирование.

Потенциал зажигания искрового разряда весьма высок. Однако, когда промежуток уже пробит, сопротивление его резко уменьшается, и через промежуток проходит значительный ток. Если мощность источника мала, то разряд гаснет. После этого напряжение на разрядном промежутке снова возрастает и разряд вновь может зажечься. Такой процесс носит название релаксационных колебаний разряда. Если

разрядный промежуток имеет большую ёмкость, каналы искры ярко светятся и производят впечатление широких полос. Это конденсированный искровой разряд.

Если между электродами находится какое-нибудь препятствие, то искра пробивает его, образуя более или менее узкое отверстие. Установлено, что температура газа в канале искры может возрастать до очень больших значений (10000-12000 К). Образование областей высокого давления и их передвижение в газе носят взрывной характер и сопровождаются звуковыми эффектами. Это может быть слабое потрескивание (при незначительных избыточных давлениях) или гром.

Особым видом искрового разряда является скользящий разряд, происходящий вдоль поверхности раздела какого-либо твёрдого диэлектрика и газа вокруг металлического электрода (острия), касающегося этой поверхности. Если в качестве диэлектрика использовать фотопластинку, то можно сделать эту картину видимой для глаза. Очертания, получаемые при помощи искрового разряда на поверхности диэлектрика, называют фигурами Лихтенберга. Фигуры Лихтенберга могут служить для определения полярности разряда и для определения высокого напряжения, так как максимальное напряжение разрядного импульса прямо пропорционально радиусу поверхности, которую занимает фигура. На этом принципе основаны приборы для измерения очень высоких напряжений - клинодографы. Если расстояние между электродами мало, то искровой разряд сопровождается разрушением анода - эрозией. Этот эффект используется для точечной сварки и резки металлов.

На основе многочисленных наблюдений над искровым разрядом в 1940 году Мик и независимо от него Ретер выдвинули теорию искрового разряда, которая получила название стримерной. Стример - это область газа с высокой степенью ионизации, распространяющаяся в направлении катода (положительный стример) или в направлении анода (отрицательный стример). Стримерная теория представляет собой теорию однолавинного пробоя. Согласно этой теории между электродами проходит лавина электронов. После прохождения лавины электроны попадают на анод, а положительные ионы, имея значительно меньшие скорости, образуют конусообразное ионизированное пространство. Плотность ионов в этом пространстве недостаточна для пробоя. Однако под действием фотоэлектронов возникают дополнительные лавины. Эти лавины будут двигаться к стволу главной лавины, если поле её пространственного заряда соизмеримо с приложенным напряжением. Таким образом пространственный заряд непре-

рывно увеличивается, и процесс развивается как самораспространяющийся стример. Когда напряжение, приложенное к разрядному промежутку, превышает минимальное пробивное значение, поле пространственного заряда, образованное лавиной, будет соизмеримо с величиной внешнего поля ещё до того, как лавина достигнет анода. В этом случае стримеры возникают в середине промежутка. Таким образом, для возникновения стримера необходимо соблюдение двух основных условий: 1) поле лавины и поле, созданное приложенным к электродам напряжением, должны находиться в определённом соотношении и 2) фронт лавины должен излучать достаточное количество фотонов для поддержания и развития стримера.

При большой мощности источника искровой разряд переходит в дуговой. К искровым разрядам относится и молния. В этом случае одним электродом является облако, а другим - земля. Напряжение в молнии достигает миллионов вольт, а ток - до сотни килоампер. Переносимый молнией заряд обычно составляет 10-30 кулон, а в отдельных случаях достигает 300 кулон.

## 2.7. Коронный разряд

Корона возникает при сравнительно высоких давлениях в тех случаях, когда поле в разрядном промежутке неравномерно из-за малого радиуса кривизны одного из электродов. Ионизация и свечение газа происходят в сравнительно узком слое около этого электрода. Этот слой называется коронирующим. Во внешней области разряда ток переносится частицами только одного знака. Ток коронного разряда ограничивается сопротивлением несветящейся области. При увеличении напряжения между электродами размеры светящегося слоя короны и его яркость увеличиваются. Когда светящаяся область достигает другого электрода, разряд переходит в искровой. Поэтому коронный разряд называют незавершенным пробоем разрядного промежутка. В настоящее время для описания короны используют в основном теорию лавин, хотя ряд явлений связан с образованием стримеров.

Начальная напряжённость поля короны  $E_k$  зависит от радиуса электрода и давления газа, при расчетах данного параметра может быть использована эмпирическая формула Пика:

$$E_k = 31r \left( 1 + \frac{0.308}{\sqrt{rr_0}} \right) \text{ кВ/см}^2 , \quad (2.67)$$

где  $r_0$  - радиус коронирующего электрода и  $r$  - плотность воздуха при нормальных условиях.

## 2.8. Заключение

Наибольшее распространение в технологии микроэлектроники получила неизотермическая плазма самостоятельного газового разряда пониженного давления, где генерация заряженных частиц в разрядном промежутке осуществляется только за счёт энергии внешнего электрического поля. Основными типами самостоятельного разряда, используемого в процессах плазменной обработки материалов, являются тлеющий разряд постоянного тока и периодические разряды (ВЧ, СВЧ, ЭЦР), возбуждаемые и поддерживаемые переменным электрическим полем. Для ВЧ разрядов существуют два основных способа возбуждения – индукционный (разряд *H*-типа) и емкостной (разряд *E*-типа), различающиеся тем, замыкаются силовые линии электрического поля в плазме или нет. Для возбуждения разрядов в СВЧ диапазоне ( $w > 10^9$  Гц) используются различные виды колебательных контуров, которые называют резонаторами. ЭЦР плазма возбуждается в системе скрещенного магнитного и переменного электрического полей, при этом условием циклотронного резонанса является равенство частоты электромагнитного поля и ларморовской частоты.

Диапазон рабочих параметров реакторов, обеспечивающих процессы ионно-плазменного нанесения покрытий, травления и очистки поверхности, определяется их конструкционными особенностями и способом возбуждения разряда (табл. 2.8.1). В настоящее время наибольшее распространение получили источники «плотной» плазмы (high density plasma sources) с индукционной безэлектродной системой возбуждения разряда, позволяющие работать в более низком диапазоне давлений (0.1 – 10 Па) и обеспечивающие концентрации заряженных частиц на уровне  $10^{11} – 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Достоинством таких систем является возможность независимой регулировки плотности потока ионов (при варьировании мощности питающего генератора) и их энергии при взаимодействии с поверхностью (при варьировании величины отрицательного смещения на подложкодержателе).

Определенный технологический интерес представляют дуговые разряды, характерной особенностью которых является высокая температура газа, электродов и интенсивное излучение зоны разряда. Дуговой разряд используется для сварки и резки металлов, в качестве

источника излучения и т.д.

Таблица 2.8.1

Сравнение характеристик основных систем ионно-плазменной обработки материалов

Параметр	ICP	ECR	MERIE	RIE	PE
$n$ , МГц	13.56	$2.45 \times 10^3$	13.56	13.56	13.56
$P$ , тор	$\sim 1 \times 10^{-3}$	$\sim 4 \times 10^{-4}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$	$\sim 1 \times 10^{-5}$	$\sim 1 \times 10^{-1}$
$T_e$ , эВ	~ 4	~ 4	~ 5	~ 8	~ 8
$n_e$ , см $^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{11}$	$\sim 3 \times 10^{11}$	$\sim 5 \times 10^{10}$	$\sim 1 \times 10^{10}$	$\sim 3 \times 10^8$
$e_i$ , мА/см $^2$	~ 10	~ 10	~ 1	~ 0.1	~ 0.1
$e_i$ , эВ	упр.	упр.	~ 200	$\sim 10^2 - 10^3$	~ 20
ICP	Безэлектродный реактор с емкостным возбуждением разряда.				
ECR		Реактор электрон-циклотронного резонанса.			
MERIE			Реактор диодного типа с внутренними плоскими параллельными электродами и наложением постоянного магнитного поля. Обрабатываемый материал находится на электроде, соединенном с ВЧ генератором.		
RIE				Реактор диодного типа с внутренними плоскими параллельными электродами. Обрабатываемый материал находится на электроде, соединенном с ВЧ генератором.	
PE					Реактор диодного типа с внутренними плоскими параллельными электродами. Обрабатываемый материал находится на заземленном электроде.

Примечания:  $n$  - частота возбуждения разряда,  $P$  - давление газа,  $T_e$  - температура (средняя энергия) электронов,  $n_e$  - концентрация электронов,  $j_i$  - плотность ионного тока,  $e_i$  - энергия ионов, бомбардирующих обрабатываемый материал (упр. – управляемая независимо от параметров плазмы).

## 2.9. Контрольные вопросы

- Назовите основные виды электрических разрядов в газе.
- Опишите процесс развития электронной лавины при несамостоятельном разряде.
- Укажите необходимые условия существования несамостоятельного разряда.

4. Сформулируйте условия перехода разряда из несамостоятельного в самостоятельный.
5. В чем смысл закона Пашена?
6. Сформулируйте условия возникновения тлеющего разряда.
7. Дайте феноменологическое описание структуры тлеющего разряда.
8. Почему катодная область является необходимым признаком существования тлеющего разряда?
9. Что такое нормальный и аномальный тлеющий разряды?
10. Укажите основные параметры нормального тлеющего разряда постоянного тока.
11. Назовите факторы, сдерживающие технологическое применение тлеющего разряда постоянного тока.
12. Что такое периодические разряды? В чем особенности периодических разрядов на низких и высоких частотах?
13. Назовите способы возбуждения ВЧ разрядов. Какими параметрами характеризуется ВЧ разряд?
14. Охарактеризуйте типовые конструкции плазмохимических реакторов с использованием ВЧ разряда.
15. На каких физических явлениях основана генерация ЭЦР плазмы? В чем заключаются технологические преимущества ЭЦР плазмы по сравнению с обычным ВЧ разрядом?
16. При каких условиях возникает дуговой разряд?
17. Рассмотрите структуру дугового разряда.
18. От чего зависят параметры катодных областей дугового разряда?
19. Назовите типы дуговых разрядов и виды эмиссии электронов с катода в дуговом разряде.
20. Укажите условия возникновения искрового разряда.
21. Почему искровой разряд имеет прерывистый характер?
22. В чем причина звуковых эффектов, сопровождающих дуговой разряд?
23. Сформулируйте особенности стримерной теории искрового разряда.
24. При каких условиях возникает коронный разряд?
25. Чем ограничен ток коронного разряда?

## **ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ**

### **3.1. Классификация процессов взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью**

Как уже отмечалось выше, в газоразрядной плазме пониженного давления образуется целый ряд частиц, обладающих повышенной химической активностью - свободные атомы и радикалы, ионы, возбужденные состояния атомов и молекул. Химические реакции этих частиц с обрабатываемым материалом, сопровождающиеся образованием газообразных продуктов, и представляют собой процесс плазмохимического травления. В приэлектродных областях разрядов пониженного давления (в области катодного падения потенциала) ионы могут приобретать энергию, достаточную для выбивания атомов мишени - это, так называемое, физическое распыление, являющееся одним из видов процесса травления. Кроме того, в низкотемпературной газоразрядной плазме имеются факторы, стимулирующие взаимодействие молекул в основном состоянии с обрабатываемым материалом. К таким факторам относятся: нагревание поверхности материала, бомбардировка поверхности ионами, не принимающими непосредственно участия в химической реакции, потоки электронов на поверхность обрабатываемого материала и излучение плазмы, особенно ультрафиолетовое. С учетом изложенного гетерогенные плазмохимические процессы в разрядах пониженного давления могут быть классифицированы следующим образом:

- **Плазмохимическое травление (ПХТ)** - процесс, при котором удаление поверхностных слоев материала происходит в результате химических реакций активных частиц, сопровождающихся образованием газообразных при данных условиях продуктов (рис. 3.1.1,а). При погружении обрабатываемого изделия непосредственно в зону плазмы в реакциях могут участвовать все типы активных частиц, образующихся в разряде, причем процесс может дополнительно стимулироваться нагреванием твердого тела, электронной и ионной бомбардировкой, излучением плазмы. Если образец находится вне зоны плазмы - в области послесвечения, то основными реагирующими частицами являются свободные атомы и радикалы, а эффекты стимуляции, упомянутые выше, существенно снижаются или полностью устраняются. Такая разновидность плазмохимического травления получила название **радикального травления (РТ)**.

- **Ионное травление (ИТ)**, при котором удаление материала с поверхности происходит только в результате физического распыления, причем последнее осуществляется ионами, химически не реагирующими с материалом мишени, чаще всего ионами инертных газов (рис. 3.1.1,б). Существуют две разновидности этого процесса. Во-первых, это **ионно-плазменное травление (ИПТ)** - распыление материала, являющегося катодом тлеющего или потенциальным электродом высокочастотного разряда. При этом поток ионов имеет некоторое распределение по энергиям, то есть является немонокинетичным, и действуют такие стимулирующие факторы, как нагревание изделия, излучение. Отметим, что эффекты стимуляции при физическом распылении или ионном травлении проявляются сравнительно слабо и их целесообразно учитывать только при обработке органических материалов. Во вторых, **ионно-лучевое травление (ИЛТ)**, то есть распыление материала монокинетическим ионным пучком, источником которого может являться газоразрядная плазма. В этом случае стимулирующими воздействиями можно пренебречь.

- **Реактивное ионное травление (РИТ)** или ионно-химическое травление. Это процесс сочетает совместное воздействие физического распыления и химических реакций, в том числе и реакций химически активных ионов. Так же как в случае физического распыления процесс может протекать на электроде газоразрядной системы (**реактивное ионно-плазменное травление, РИПТ**) или в ионно-лучевом варианте (**реактивное ионно-лучевое травление, РИЛТ**).

- **Стимулированные процессы** - взаимодействие химически активного газа с материалом подложки при наличии стимулирующего воздействия, источником которого может быть и газоразрядная плазма. Рис. 3.1.1,в представляет ионно-стимулированный процесс, где ионная бомбардировка способствует удалению с поверхности труднолетучих продуктов взаимодействия.

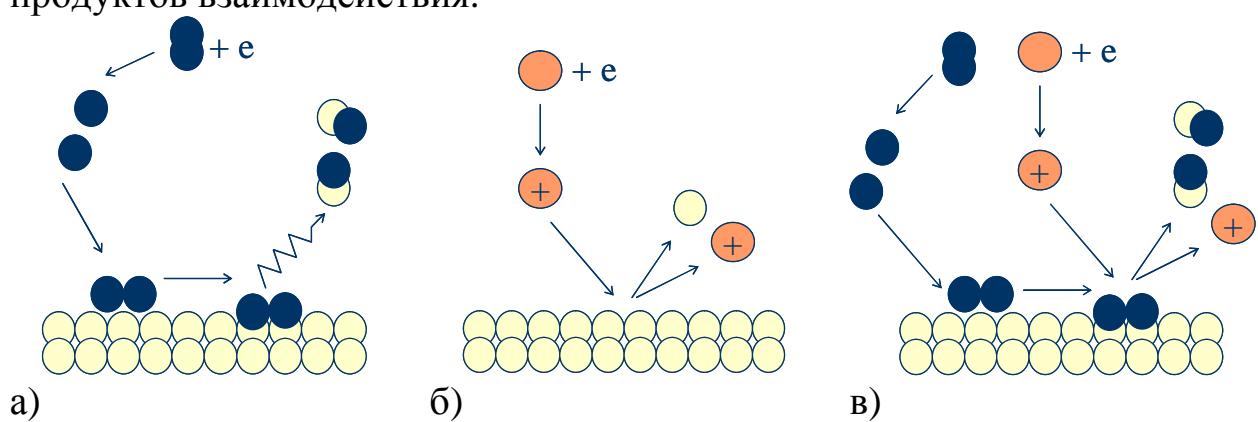


Рис. 3.1.1. Схематическое представление основных процессов взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью

### **3.2. Физика процессов распыления материалов при ионной бомбардировке**

Направленный на твёрдые тела ускоренный пучок ионов способен вызывать следующие эффекты взаимодействия ионов с поверхностью (рис. 3.2.1,а):

- **Рассеяние (отражение) падающего иона.** Этот эффект лежит в основе спектроскопии ионного рассеяния, позволяющей изучать как строение поверхности материала, так и фундаментальные характеристики взаимодействия ионов с поверхностью. Процесс отражения часто сопровождается нейтрализацией иона.
- **Выбивание электронов с поверхности мишени.** Этот процесс аналогичен процессу вторичной электронной эмиссии, рассмотренному в главе 2 при описании тлеющего разряда постоянного тока.
- **Внедрение (имплантация)** иона под поверхность, в объем мишени. Это явление получило название ионной имплантации и широко используется в технологии микроэлектроники для прецизионного легирования областей полупроводниковых пластин.
- **Нарушение структуры приповерхностного слоя,** которое может выражаться как в появлении точечных дефектов, так и в нарушении баланса зарядов и стехиометрического состава компонентов мишени. Все эти явления относятся к группе так называемых радиационных дефектов, борьба с которыми представляет одну из основных проблем современной микроэлектронной технологии на этапе перехода к субмикронным размерам элементов. Наиболее простым методом здесь является высокотемпературный отжиг материала после ионной обработки, который, однако, не всегда совместим с предшествующими технологическими операциями.
- **Выбивание атомов мишени.** Эмиссию частиц вещества под действием ионной бомбардировки принято называть ионным распылением или катодным распылением, что исторически связано с наблюдаемым разрушением катодов в газоразрядных приборах.

Первые модели, пытавшиеся объяснить распыление вещества, опирались на механизм термического испарения атомов с поверхности, нагретой до температуры испарения ионной бомбардировкой. В такой теории «локального разогрева» предполагалось, что катодное распыление есть результат испарения вещества из области, нагревающейся в месте удара бомбардирующего иона за счёт его кинетической энергии. Однако термические теории распыления не

согласуются с экспериментальными результатами по распылению различных материалов. В настоящее время общепризнанным является импульсный (нетермический) механизм разрушения поверхности твёрдых тел под действием ионной бомбардировки. В рамках этой теории распыление поверхностных атомов есть результат обмена импульсами при столкновениях бомбардирующего иона с атомами и атомов решётки между собой.

Теория ионного распыления основана на предположении о парных упругих столкновениях. Для того чтобы атом оторвался от поверхности, ему должна быть сообщена энергия, превышающая энергию связи атома с поверхностью твёрдого тела. Следовательно, существует пороговая энергия  $E_{th}$ , сообщаемая поверхностным атомам и равная энергии связи поверхностных атомов. Пороговая энергия распыления связана с энергией сублимации  $E_{sub}$  соотношением

$$E_{th} = \frac{(1+m)^2}{m} E_{sub}, \quad (3.1)$$

где  $m = m_1/m_2$ , а  $m_1$  и  $m_2$  - массы распыляемых и бомбардирующих поверхность частиц, соответственно. В случае кинетических энергий, значительно превышающих пороговую, имеется весьма убедительное доказательство того, что распыление является результатом ряда независимых парных столкновений такого же типа, как если бы ион (или нейтрализованный ион) сталкивался с атомами облака газа. Здесь, конечно, решающую роль играют отдельные массы каждой из сталкивающихся частиц.

Физическое распыление материалов количественно характеризуется коэффициентом распыления  $S$ , который определяется количеством атомов, выбитых одним ионом:  $S = \Gamma_a/\Gamma_i$ , где  $\Gamma_a$  - плотность потока распыленных атомов с поверхности,  $\Gamma_i$  - плотность потока ионов на поверхность. Для данного вещества и типа бомбардирующего иона коэффициент распыления является функцией энергии ионов (рис. 3.2.1,б), но зависит от ряда других факторов – заряда иона, угла падения иона, структуры и кристаллографической ориентации поверхности, температуры поверхности и др. Если бомбардировка поверхности осуществляется при нормальном падении ионов, то для эмиссии атомов с поверхности необходимо более чем одно столкновение, так как направление вектора импульса должно быть изменено более чем на 90 градусов. Распыление атомов, являющееся результатом единичного столкновения между ионом и поверхностным атомом, можно обнаружить только при наклонной бомбардировке.

С увеличением энергии ионов от  $E_{th}$  до 100 - 200 эВ интенсивность процесса распыления возрастает в  $10^3$  -  $10^4$  раз, при этом коэффициент распыления составляет 0.1-0.4 атом/ион. При кинетических энергиях примерно 100 эВ ионы начинают внедряться в кристаллическую решетку мишени. Так для ионов  $\text{Ar}^+$  глубина проникновения в Cu равна приблизительно 1 нм/кэВ. По мере того, как происходит распыление, устанавливается равновесное состояние, при котором внедренные ионы распыляются так же, как атомы мишени. При высокой кинетической энергии доминирующими явлениями становятся всё более увеличивающиеся объемные нарушения решетки и глубокое проникновение ионов. В результате коэффициенты распыления перестают возрастать пропорционально энергии ионов и достигают слабо выраженного максимума, который для более легких ионов соответствует значительно меньшим энергиям (для  $\text{H}^+$  при 2 кэВ), чем для тяжелых ионов ( $\text{Hg}^+$  при 50-100 кэВ). Если мишенью является тонкая фольга, то при достаточно высоких энергиях (МэВ - протоны) можно фактически наблюдать большее распыление с тыльной поверхности фольги, чем с лицевой.

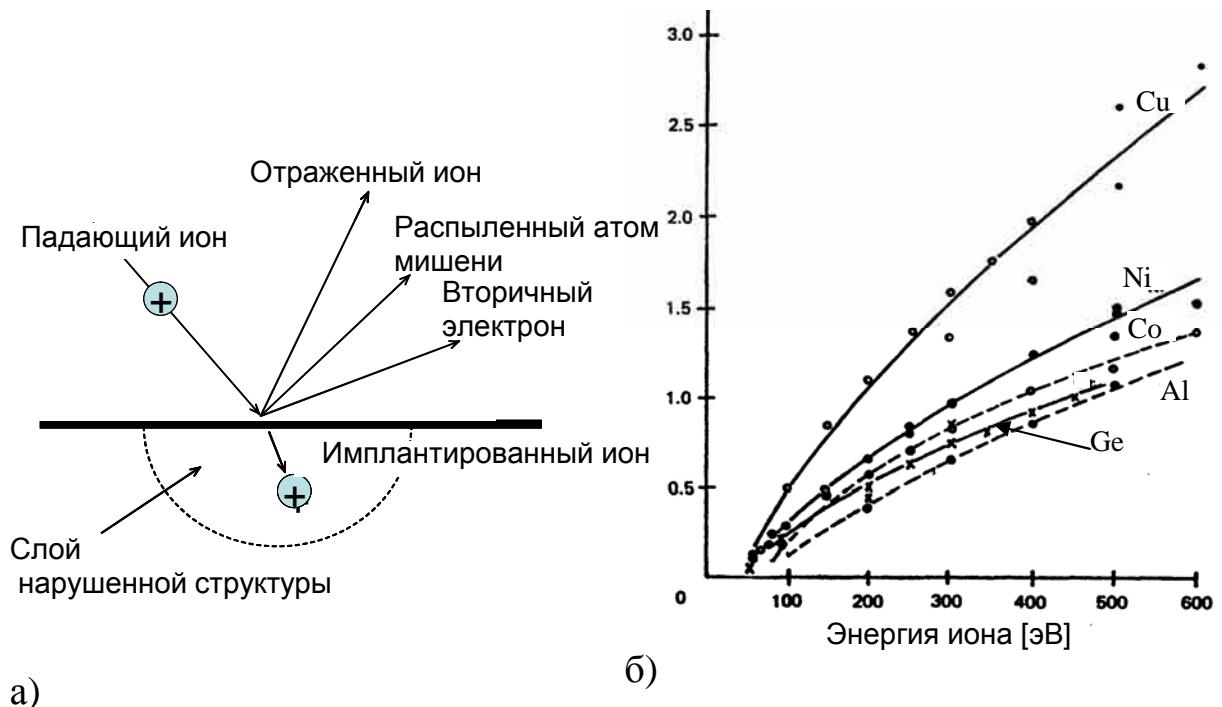


Рис. 3.2.1. Возможные эффекты взаимодействия ионов с поверхностью (а) и коэффициенты распыления для некоторых материалов при их бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$

Экспериментально установлено, что коэффициенты распыления материалов изменяются значительно сильнее в зависимости от природы ионов (в 100 раз и более), чем от природы атомов мишени (в 10 раз).

Коэффициенты распыления максимальны для ионов инертных газов и минимальны - для элементов, расположенных в центральных столбцах периодической системы элементов (Al, Ti, Zr, Hf и др.). При увеличении дозы, выражаемой в единицах ион/см<sup>2</sup>, происходит накопление ионов в поверхностном слое мишени, в результате чего образуется своеобразный твёрдый раствор атомов мишени и бомбардирующих ионов. Коэффициент распыления в этом случае может резко измениться. Коэффициент распыления мишени ионами одного и того же элемента также немонотонно зависит от номера элемента мишени, что связано с периодичностью изменения энергии связи атомов.

Теория распыления достаточно хорошо разработана для условий бомбардировки металлов монокинетическими ионами. Согласно теории Зигмунда коэффициент распыления может быть найден из уравнения:

$$S = \frac{3bm_i m_a}{2p^2(m_i + m_a)} \frac{E_i}{E_{sub}} \frac{1}{\cos a} , \quad (3.2)$$

где  $m_i$  и  $m_a$  - массы бомбардирующего иона и поверхностного атома, соответственно,  $E_i$  - энергия иона,  $a$  - угол падения иона на поверхность ( $\cos a = 1$  при нормальном падении) и  $b$  - функция отношения  $m_a/m_i$ , которая монотонно возрастает с ростом данного параметра:  $b=0.17$  при  $m_a/m_i = 0.1$  и  $b=1.4$  при  $m_a/m_i = 10$ .

Уравнение (3.2) справедливо при сравнительно малых энергиях первичных ионов (до 1000 эВ), когда их столкновения с атомами мишени можно рассматривать как упругие. При энергиях ионов более 1 кэВ следует учитывать зависимость коэффициента распыления от ядерной тормозной способности  $S_n(E)$ , при этом выражение для коэффициента распыления принимает вид:

$$S = 3.56b \frac{Z_a Z_i}{(Z_a^{2/3} + Z_i^{2/3})} \frac{m_i}{m_i + m_a} \frac{S_n(E)}{E_{sub}} . \quad (3.3)$$

Приведенные выше уравнения могут быть использованы для количественных оценок коэффициента распыления металлов при анализе и выборе режимов технологического процесса. Более строгие расчеты могут быть сделаны в рамках численного моделирования процесса распыления. Рассмотренные подходы справедливы при бомбардировке металлов монокинетическими ионными пучками. Но процессы ионного распыления монокинетическими пучками сравнительно редко применяются в технологии из-за их сравнительно

малой производительности и сложности используемого оборудования. Гораздо чаще применяется ионно-плазменная обработка, теоретическое описание которой существенно усложняется немонокинетичностью и неоднородностью состава ионных потоков, эффектами переосаждения распыленных частиц и другими факторами.

### **3.3. Гетерогенные химические реакции в условиях ННГП: основные понятия и подходы к анализу**

Гетерогенный процесс травления в плазме газового разряда обладает двумя существенными особенностями - многоканальностью и многостадийностью.

Первое свойство - многоканальность - означает, что с точки зрения механизма процесса травления, роль ННГП не сводится просто к объемному источнику частиц, обладающих высокой химической активностью. Контактирующая с плазмой поверхность подвергается комплексному и одновременному воздействию различных типов активных частиц плазмы – нейтральных частиц в основном и возбужденном состояниях, ионов, электронов, УФ излучения, - причем вклады отдельных каналов могут быть неаддитивными. Для более удобного описания таких процессов предложена классификация активных частиц плазмы на химически активные частицы (ХАЧ) и энергетически активные частицы (ЭАЧ). К ХАЧ относятся свободные атомы, молекулы и ненасыщенные радикалы, которые способны вступать в химическую реакцию с обрабатываемым материалом. В качестве ЭАЧ рассматриваются частицы либо химически инертные по отношению к обрабатываемой поверхности, либо их химическим взаимодействием с поверхностью можно пренебречь. Общим свойством ЭАЧ является то, что они являются носителями энергии, которую могут эффективно передавать поверхности при столкновениях с ней. В общем случае, к ЭАЧ следует относить положительные ионы, электроны, нейтральные возбужденные частицы в долгоживущих метастабильных состояниях, а также кванты излучения плазмы, особенно ультрафиолетового. Все из перечисленных факторов способны активировать химические процессы с участием ХАЧ на обрабатываемой поверхности.

Характеризуя многостадийность плазменного гетерогенного процесса травления, принято считать, что брутто-эффект взаимодействия ХАЧ с поверхностью формируется последовательностью пяти основных стадий: 1) образование в газовой фазе разряда химически и энергетически активных частиц, 2) доставка активных частиц к поверхности обрабатываемого материала,

3) адсорбция химически активных частиц на поверхности, 4) химическая реакция и 5) десорбция продуктов взаимодействия с поверхности в газовую фазу и унос их с потоком газа из зоны реакции. Таким образом, гетерогенная химическая реакция травления материала может протекать только тогда, когда обеспечивается непрерывная доставка ХАЧ к поверхности и постоянный отвод продуктов реакции от поверхности.

Доставка ХАЧ к поверхности обрабатываемого материала в зависимости от давления газа в реакторе может осуществляться либо вследствие хаотического теплового (молекулярного) потока при  $I_g \gg L$  ( $I_g$  - длина свободного пробега молекул газа,  $L$  - характерный размер реактора), либо вследствие диффузии при  $I_g \ll L$ . В переходной области, при  $I_g \approx L$ , для описания процесса доставки ХАЧ к поверхности может быть использован метод сложения сопротивлений, рассмотрим его подробнее.

Пусть концентрация ХАЧ в объеме плазмы равна  $n$ , а у поверхности подвергаемого травлению материала -  $n_s$  (рис. 3.3.1). Плотность потока ХАЧ на поверхность может быть найдена как произведение их концентрации на среднюю скорость теплового движения

$$\Gamma = \frac{1}{4} n_s u_g = \frac{1}{4} n_s \sqrt{\frac{8kT_g}{pm}}, \quad (3.4)$$

а скорость реакции есть  $R = g\Gamma$ , где  $g$  - вероятность взаимодействия. В результате химической реакции концентрация ХАЧ в слое толщиной  $d$  у обрабатываемой поверхности ниже, чем в объеме плазмы, поэтому из объема к поверхности создается диффузионный поток ХАЧ

$$J_D = \frac{D}{\Lambda} (n - n_s), \quad (3.5)$$

где  $\Lambda$  - диффузионная длина. В стационарном состоянии скорость расходования ХАЧ на поверхности должна быть равна скорости их доставки из объема плазмы, поэтому уравнения (3.4) и (3.5) можно приравнять:

$$\frac{1}{4} n_s \sqrt{\frac{8kT_g}{pm}} = \frac{D}{\Lambda} (n - n_s). \quad (3.6)$$

Выражая из (3.6)  $n_s$  и подставляя результат в (3.4), получим следующее выражение для скорости процесса:

$$R = \frac{1}{4} u_g n \frac{1}{\frac{0.25 u_g \Lambda}{D} + \frac{1}{g}} . \quad (3.7)$$

Принимая во внимание, что  $D = (1/3)u_g I_g$ , окончательно имеем

$$R = \frac{1}{4} u_g n \frac{1}{\frac{3\Lambda}{4I_g} + \frac{1}{g}} . \quad (3.8)$$

Соотношение (3.8) показывает, что скорость химической реакции ХАЧ с поверхностью материала равна свободному потоку ХАЧ  $(1/4)n u_g$ , деленному на сумму двух сопротивлений – диффузионного  $3\Lambda/4I_g$  и кинетического  $1/g$ . В зависимости от соотношения этих сопротивлений различают два режима (или две области) протекания химической реакции – диффузионный и кинетический.

В диффузионной области, когда процесс травления лимитируется стадиями генерации ХАЧ или их транспортом к поверхности, имеем  $(3\Lambda/4I_g) \gg 1/g$  и  $n_s \ll n$ , то есть скорость расходования ХАЧ много больше скорости их подвода к поверхности. Уравнение (3.8) в этом случае преобразуется к виду:

$$R = \frac{D}{\Lambda} n , \quad (3.9)$$

откуда ясно, что макроскопическая кинетика процесса травления не отражает истинной скорости реакции на поверхности материала, а описывается уравнениями диффузии в газовой фазе. Все гетерогенные химические реакции, протекающие в диффузионной области, имеют первый кинетический порядок по концентрации ХАЧ в газовой фазе при постоянном давлении. Скорость реакции весьма слабо, как и коэффициент диффузии, зависит от температуры, но характеризуется сильной зависимостью от скорости потока газа через реактор. Очевидно также, что в диффузионной области скорость реакции не зависит от конкретных особенностей ее химического механизма, так как скорости различных процессов будут различаться только коэффициентами диффузии ХАЧ. Для диффузионного режима характерно проявление загрузочного эффекта - снижение скорости травления при увеличении площади обрабатываемого материала.

В кинетической области, когда  $(3\Lambda/4I_g) \ll 1/g$  и  $n_s \approx n$ , расходование частиц в химической реакции происходит медленнее, чем их подвод из объема плазмы - лимитирующей стадией процесса является непосредственно химическая реакция. Уравнение для скорости реакции можно записать как

$$R = \frac{1}{4} g u_g n = k_R n , \quad (3.10)$$

то есть макроскопическая кинетика процесса травления материала в целом определяется кинетикой химической реакции ХАЧ с поверхностью. Для кинетического режима характерны ярко выраженная температурная зависимость скорости процесса (по закону Аррениуса) и отсутствие зависимости от скорости газового потока.

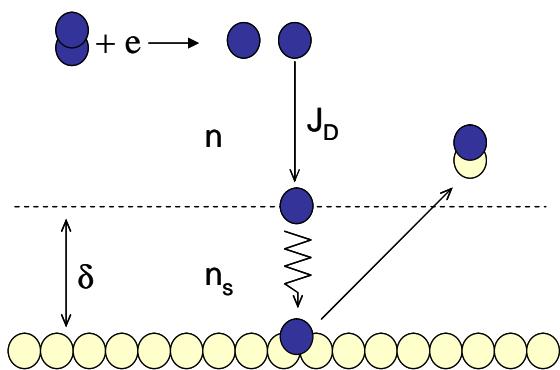


Рис. 3.3.1. К объяснению кинетического и диффузионного режимов гетерогенной химической реакции

Необходимым условием травления материала ХАЧ является образование летучих и стабильных при температуре процесса  $T_{pr}$  (температуре поверхности обрабатываемого материала) продуктов реакции. Термин «летучий» означает, что при температуре  $T_{pr}$  давление паров продуктов реакции должно быть достаточно высоким, обеспечивая испарение продуктов с поверхности в газовую фазу. Хотя данные по давлению насыщенного пара для многих веществ – потенциальных продуктов травления (галогенидов, оксигалогенидов, гидридов) часто отсутствуют, в первом приближении оценить летучесть продуктов реакции можно по их температуре кипения ( $T_b$ ), плавления ( $T_m$ ) или сублимации ( $T_{sub}$ ) при нормальном давлении. По соотношениям величин  $T_{pr}$ ,  $T_b$  ( $T_m$ ) или  $T_{sub}$  (табл. 3.3.1) можно выделить три основных условия травления материалов:

Таблица 3.3.1

Температуры плавления, кипения и сублимации  
галогенидов некоторых веществ

В-во	$T_m$ , К	$T_b$ , К	$T_{sub}$ , К	В-во	$T_m$ , К	$T_b$ , К	$T_{sub}$ , К
$\text{SiF}_4$	182.8	187	—	$\text{SiCl}_4$	203	330.6	—
$\text{TiF}_4$	673	—	575	$\text{TiCl}_4$	258	409	—
$\text{TiF}_2$	1547	2425	—	$\text{TiCl}_2$	1030	1600	—
$\text{MoF}_6$	290.5	308	—	$\text{MoCl}_6$	580	630	—
$\text{WF}_6$	275.5	290.5	—	$\text{WCl}_6$	548	620	—
$\text{PtF}_4$	—	—	720	$\text{PtCl}_4$	643	—	—
$\text{AlF}_3$	1313	—	—	$\text{AlCl}_3$	473	—	—
$\text{Al}_2\text{F}_6$	—	—	—	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$	—	—	296

- $T_{pr} \ll T_b$  ( $T_{sub}$ ). В данном случае невозможно травление материала ХАЧ данного вида в системах ПХТ, так как в результате реакции на поверхности материала образуются нелетучие соединения. Эти соединения накапливаются на поверхности, затрудняют доступ к ней активных частиц и процесс останавливается. Например, алюминий нельзя травить атомами фтора, потому что в результате реакции образуется фторид алюминия с  $T_b \sim 1256^{\circ}\text{C}$ . По аналогичной причине атомами фтора не травятся никель, хром, железо, медь, магний и свинец. Травление этих материалов возможно в системах ИТ, то есть при распылении ионами инертных газов, либо в системах, содержащих ХАЧ, но при наличии дополнительных факторов, стимулирующих десорбцию продуктов взаимодействия с обрабатываемой поверхности. Простейшим примером здесь являются системы РИТ, в которых помимо действия ХАЧ поверхность подвергается бомбардировке ионами, ускоренными до энергий 100-200 эВ. Если коэффициент распыления продуктов реакции будет больше коэффициента распыления основного материала, то скорость РИТ будет больше скорости ИТ.
- $T_{pr} \approx T_b$  ( $T_{sub}$ ). Возможно травление в системах ПХТ, однако скорость процесса может быть очень низкой и лимитироваться скоростью удаления продуктов с поверхности. Низкая скорость удаления продуктов реакции способствует тому, что процесс протекает в кинетическом режиме и весьма чувствителен к действию факторов, стимулирующих десорбцию – температура материала, ионная бомбардировка и др.

- $T_{pr} >> T_b$  ( $T_{sub}$ ). Такая ситуация отвечает образованию летучих продуктов взаимодействия, поэтому травление материала ХАЧ возможно как в системах РИТ, так и ПХТ. Высокие скорости химических реакций часто приводят к тому, что процесс травления протекает в диффузационной области, при этом ионная бомбардировка мало влияет на скорость процесса.

### **3.4. Кинетика взаимодействия ХАЧ с поверхностью**

При рассмотрении метода сложения сопротивлений в предыдущем разделе полагалось, что взаимодействие ХАЧ с поверхностью состоит только из одной стадии – собственно химической реакции. Это являлось упрощением реальной ситуации, так как гетерогенное взаимодействие включает в себя три последовательные стадии - адсорбцию ХАЧ на поверхности, химическую реакцию и десорбцию образующихся продуктов реакции, каждая из которых может быть лимитирующей. Другими словами, протекание процесса травления в кинетическом режиме строго означает лишь то, что его скорость не лимитируется объемными процессами. В то же время реальная кинетика процесса травления будет определяться закономерностями протекания наиболее медленной из трех названных гетерогенных стадий.

Для описания кинетики взаимодействия ХАЧ плазмы с поверхностью часто используется адсорбционно-десорбционная модель гетерогенного процесса, основанная на теории активных центров Лангмюра-Хиншельвуда. Поверхность обрабатываемого материала рассматривается как совокупность активных центров – минимумов поверхностной энергии, способных присоединять (адсорбировать) ХАЧ из объема плазмы. Попадающая на поверхность ХАЧ адсорбируется с вероятностью, зависящей от природы частиц, температуры и состояния поверхности. Далее, в зависимости от состояния поверхности, определяемого летучестью продуктов взаимодействия, могут реализоваться два направления последовательных процессов. В первом случае, если адсорбция ХАЧ происходит на свободных активных центрах, то в качестве следующего этапа будет выступать процесс химического взаимодействия ХАЧ с поверхностью с образованием продуктов реакции. Во втором случае, при адсорбции ХАЧ на слое продуктов реакции, происходит либо рекомбинация ХАЧ без взаимодействия с поверхностью, либо химическая реакция предваряется диффузией активных частиц через слой продукта. В качестве заключительной стадии следует рассматривать газификацию (десорбцию) продуктов взаимодействия, которая может быть

спонтанной (термически активированной), либо требует дополнительной активации.

Адсорбция ХАЧ сорта  $A$  на поверхности  $S$ :



может протекать по двум механизмам – физическому (физисорбция) и химическому (хемосорбция). Физисорбция является следствием слабых ван-дер-вальсовских сил притяжения между частицей и поверхностью. Процесс имеет слабо экзотермический характер с  $\Delta H \sim 1 - 25$  кДж/моль, при этом глубина потенциальной ямы, отвечающей адсорбированному состоянию ( $e_{physi}$ , рис. 3.4.1) составляет 0.01 – 0.25 эВ. Из-за слабой связи с поверхностью адсорбированные частицы обладают высокой подвижностью – способностью к миграции. В отличии от физисорбции, хемосорбция сопровождается образованием химической связи между адсорбирующейся частицей и поверхностью. Процесс хемосорбции является сильно экзотермическим с  $\Delta H \sim 40 - 400$  кДж/моль, что соответствует глубине потенциальной ямы  $e_{chemi} \sim 0.4 - 4$  эВ. При хемосорбции молекул, атомы которых имеют двойные, тройные и т.д. связи, «присоединение» ХАЧ с поверхностью возникает с разрывом одной из этих связей



при этом разрушения молекулы не происходит. Если же атомы в исходной молекуле связаны одинарной связью, то при хемосорбции может произойти распад молекулы



а процесс (3.13) носит название диссоциативной хемосорбции. Во многих системах физический и химический механизмы адсорбции реализуются параллельно, при этом конкретный режим процесса зависит от температуры поверхности и от формы потенциальных кривых, определяемых физико-химической природой поверхностных и адсорбируемых частиц. Рисунок 3.4.1 иллюстрирует некоторые характерные случаи, имеющие место при адсорбции молекулярной ХАЧ на поверхности. В случае а) потенциальная кривая диссоциированного хемосорбированного состояния  $A+B$  перекрывается с кривой физисорбированного состояния  $AB$  так, что результирующая кривая (сплошная линия) всегда лежит в отрицательной области. Это означает,

что попадающие на поверхность молекулы  $AB$  даже с очень низкими энергиями легко могут переходить из физисорбированного в диссоциирующее хемосорбированное состояние – процесс адсорбции всегда будет носить диссоциативный характер. В случае б) молекулы  $AB$  могут легко «захватываться» в физисорбированное состояние, однако между физисорбированным и хемосорбированным состояниями имеется потенциальный барьер  $e_{ads}$ . Очевидно, что переход в хемосорбированное состояние  $A + B$  возможен только для тех частиц, энергия которых превышает величину потенциального барьера. И, наконец, в случае в) реализуется ситуация молекулярной (недиссоциативной) хемосорбции, так как потенциальная кривая хемосорбированного состояния  $A + B$  всегда лежит выше хемосорбированного состояния  $AB$ .

Из рис. 3.4.1 ясно также, что попадающая на поверхность ХАЧ не может быть адсорбирована, если при столкновении с поверхностью она не потеряет энергию настолько, что ее остаточная энергия не превысит глубины потенциальной ямы соответствующего адсорбированного состояния. Если обозначить через  $\Gamma_A$  плотность потока ХАЧ из газовой фазы на поверхность, а через  $\Gamma_{ads}$  – плотность потока адсорбированных ХАЧ, то отношение  $\Gamma_{ads}/\Gamma_A$  есть вероятность адсорбции  $s$  (в англоязычной литературе – вероятность прилипания частиц к поверхности, sticking coefficient). В общем случае величина  $s$  является функцией трех параметров: температуры газа  $T_g$ , температуры поверхности  $T_s$  и степени заполнения поверхностных активных центров адсорбированными частицами  $q$ . Для недиссоциативной адсорбции в термодинамически неравновесных системах вероятность адсорбции может быть определена из теории адсорбции Лангмюра как

$$s(T, q) = s_0(T)(1 - q), \quad (3.14)$$

где  $s_0(T)$  – вероятность адсорбции при нулевой степени заполнения поверхности адсорбатом. Выражение (3.14) показывает, что хемосорбция прекратится при достижении условия  $q = 1$  – это соответствует полному заполнению активных центров адсорбированными ХАЧ в количестве монослоя. Строго говоря, процесс на этом не останавливается, так как протекает физисорбция ХАЧ на хемосорбированном слое, в результате чего возможно накопление адсорбата на поверхности в количестве многих монослоев. Фактически же, в подавляющем большинстве случаев, физисорбция компенсируется десорбционными процессами так, что

результатирующий поток ХАЧ на поверхность становится равным нулю. Необходимо отметить также, что выражение (3.14) обычно дает заниженные значения для  $s$  в области средних степеней заполнения поверхности, так как не учитывает одного простого механизма: попадая на активный центр, занятый хемосорбированной ХАЧ, другая ХАЧ может сначала адсорбироваться на нем по физическому механизму, а затем мигрировать по поверхности до нахождения свободного активного центра.

Характер температурной зависимости  $s_0(T)$  зависит от того, является ли переход от физисорбированного к хемосорбированному состоянию пороговым процессом. Если потенциальный барьер отсутствует (рис. 3.4.1,а), при низких температурах величина  $s_0$  близка к единице, но снижается с увеличением температуры из-за снижения доли ХАЧ, которые при попадании на поверхность теряют достаточно энергии для того, чтобы быть захваченными в потенциальной яме адсорбированного состояния. В случае порогового процесса (рис. 3.4.1,б) величина  $s_0$  очень мала до достижения условия  $kT \sim e_{ads}$ , а при дальнейшем увеличении температуры описывается аррениусовской зависимостью

$$s_0 = s_{00}(T) \exp(-e_{ads}/kT), \quad (3.15)$$

где предэкспоненциальный множитель  $s_{00}(T)$  снижается с ростом температуры по причине, указанной выше.

Экспериментальные измерения вероятности адсорбции при 300 К показывают, что диапазон этой величины очень широк  $10^{-6} - 1$  и для данной системы «ХАЧ – поверхность» зависит от кристаллографической ориентации поверхности и ее шероховатости. Для многих поверхностей активными центрами при адсорбции являются поверхностные дефекты, такие как вакансии, краевые и винтовые дислокации и др. Химические активные газы (галогенсодержащие газы, кислород) и особенно радикалы, образующиеся при их диссоциации в плазме, адсорбируются на металлических поверхностях с высокими вероятностями с  $s_0 \sim 0.1 - 1$ . При адсорбции атомов водорода на поверхности Si  $s_0 \sim 1$ , однако для молекул H<sub>2</sub> эта величина не превышает нескольких процентов, а для молекул O<sub>2</sub> еще меньше –  $10^{-3} - 10^{-4}$ .

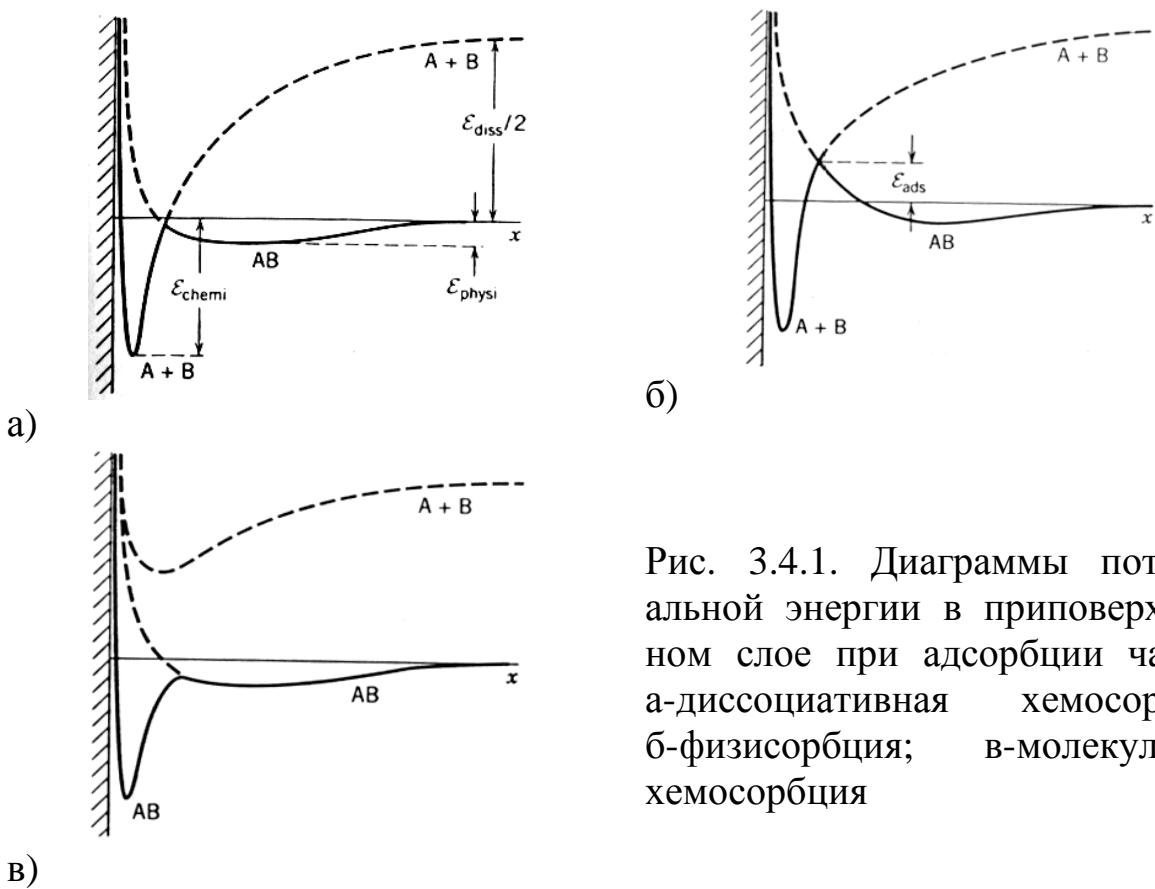


Рис. 3.4.1. Диаграммы потенциальной энергии в приповерхностном слое при адсорбции частиц:  
а-диссоциативная хемосорбция;  
б-физисорбция; в-молекулярная хемосорбция

Десорбция представляет процесс обратный адсорбции. Предполагая, что процесс десорбции протекает по первому кинетическому порядку



температурная зависимость константы скорости может быть представлена в аррениусовской форме

$$k_{des} = k_{0,des} \exp(-e_{des}/kT) , \quad (3.17)$$

где  $e_{des}$  - это глубина потенциальной ямы соответствующего адсорбированного состояния ( $e_{physi}$  или  $e_{chemi}$ ). Величина  $k_{0,des}$  также зависит от механизма адсорбции и лежит в диапазоне  $10^{14} - 10^{16}$  сек<sup>-1</sup> для физисорбции и  $10^{13} - 10^{15}$  сек<sup>-1</sup> для хемосорбции (табл. 3.4.1). Альтернативой процессу (3.16) служит ассоциативная десорбция



которая описывается кинетическим уравнением второго порядка. Температурная зависимость коэффициента скорости качественно

аналогична соотношению (3.17), а предэкспоненциальный множитель определяется как число столкновений между адсорбированными частицами в единицу времени на единице площади поверхности:

$$k_{0,des} \sim d_{12} \sqrt{\frac{pkT}{m_{12}}} , \quad (3.19)$$

где  $d_{12}$  и  $m_{12}$  - средний диаметр и приведенная масса сталкивающихся частиц:  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$  и  $m_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ . Обычно для ассоциативной десорбции величина  $k_{0,des}$  лежит в диапазоне  $10^{-3}$ – $1$  см<sup>2</sup>/сек.

Таблица 3.4.1  
Параметры уравнения (3.17) при десорбции атомов галогенов

Поверхность	Десортируемая частица					
	Cl		Br		F	
	$e_{des}$ , эВ	$k_{0,des}$ , с <sup>-1</sup>	$e_{des}$ , эВ	$k_{0,des}$ , с <sup>-1</sup>	$e_{des}$ , эВ	$k_{0,des}$ , с <sup>-1</sup>
Nb*	4.4	$2 \times 10^{12}$	4.0	$2 \times 10^{12}$	4.7-5.1	$3 \times 10^{12}$
Nb(100)	4.0	$2 \times 10^{12}$	3.6	$2 \times 10^{12}$	4.75	$3 \times 10^{12}$
Mo*	3.8-4.1	$3 \times 10^{13}$	–	–	4.5	$1.6 \times 10^{13}$
Mo(100)	4.6	$3 \times 10^{13}$	3.7	$1 \times 10^{13}$	4.6	$1.6 \times 10^{13}$
W(111)	4.0	$2 \times 10^{13}$	–	–	–	–
Cu(111)	2.4	$1 \times 10^{13}$	–	–	–	–
Si(111)	1.7	–	–	–	–	–
Pt(100)	–	–	–	–	2.35	$5 \times 10^{12}$

Примечание: \* - поликристаллическая структура

В состоянии термодинамического равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции одинаковы. Предположим, что концентрация частиц сорта  $A$  в газовой фазе составляет  $n_A$ , а общий процесс описывается следующей схемой:



Обозначим через  $n'_0$  поверхностную плотность центров адсорбции, тогда  $n'_0 q = n_{A:S}$  - плотность центров адсорбции, покрытых адсорбированными молекулами, а величина  $n'_0 (1 - q)$  определяет количество свободных центров. Соответственно, для плотностей потоков адсорбирующихся и десорбирующихся частиц можно записать

$$\Gamma_{ads} = k_{ads} n_A n'_0 (1 - q) , \quad (3.21)$$

$$\Gamma_{des} = k_{des} n'_0 q . \quad (3.22)$$

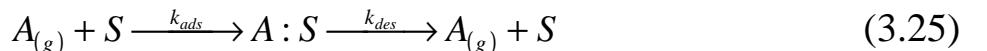
Приравнивая  $\Gamma_{asd} = \Gamma_{des}$  получим

$$k_{ads} n_A n'_0 (1 - q) = k_{des} n'_0 q , \quad (3.23)$$

$$q = \frac{Kn_A}{1 + Kn_A} , \quad (3.24)$$

где  $K = k_{ads}/k_{des}$ . Выражение (3.24) представляет собой уравнение изотермы адсорбции Лангмюра.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда адсорбционно-десорбционные процессы сопровождаются химической реакцией ХАЧ с поверхностью. Простейшая схема такого процесса может быть представлена как



где индекс  $(g)$  соответствует нахождению частицы в газовой фазе. Стационарное балансное уравнение для степени заполнения поверхности частицами (включая адсорбированные ХАЧ и продукты взаимодействия) запишется в виде

$$k_{ads} n_{AS} n'_0 (1 - q) - k_{des} n'_0 q - k_r n'_0 q = 0 , \quad (3.27)$$

а его решением будет

$$q = \frac{1}{1 + \frac{(k_{des} + k_r)}{k_{ads} n_{AS}}} , \quad (3.28)$$

где  $n_{AS}$  - концентрация частиц  $A$  у поверхности. Последняя величина может быть найдена из условия равенства плотностей потоков частиц  $A$  из объема плазмы к поверхности и продуктов реакции с поверхности в газовую fazу:

$$k_r n'_0 q = l_{eff} k_D (n_A - n_{AS}) , \quad (3.29)$$

где  $n_A$  - концентрация ХАЧ в объеме плазмы, а  $l_{eff}$  и  $k_D$  - эффективная диффузионная длина и константа скорости диффузионной гибели

нейтральных частиц, соответственно. Подходы к расчету  $l_{eff}$  и  $k_D$  определяются диапазоном рабочих давлений реактора, как это было показано на примере диффузии заряженных частиц в разделе 1.7. В области высоких давлений, при  $I_A \ll (R, L)$  можно полагать  $l_{eff} \approx \Lambda$ , при этом  $k_D = D_A / \Lambda^2$  (см. также соотношение (1.54)). В области средних давлений, когда длина свободного пробега нейтральных частиц соизмерима с характерными размерами реактора,  $l_{eff} \approx V/S$  ( $V$  - объем рабочей камеры реактора,  $S$  - площадь внутренней поверхности), а  $k_D = 2D_A / l_{eff}^2$ . Для области низких давлений, при  $I_A \gg (R, L)$ , транспорт частиц к поверхности не является диффузионным. В этом случае также имеем  $l_{eff} \approx V/S$ , но  $k_D \approx u_T / 2l_{eff}$ , где  $u_T = \sqrt{8kT/pm_A}$ . Решая (3.29) относительно  $n_{AS}$ , подставляя результат в (3.28) и выражая скорость образования газообразного продукта  $AS$  как  $R_{AS} = k_r n'_0 q$  получим выражение, связывающее скорость целевого процесса с концентрацией ХАЧ в объеме плазмы. Данное выражение является достаточно громоздким, поэтому представление его в полном виде не наглядно и поэтому вряд ли целесообразно. Для наглядности рассмотрим два предельных случая, когда это уравнение трансформируется в более простые формы:

- Низкие давления:  $k_{ads} n_{AS} \ll k_{des} + k_r$ . Для данного режима выражение (3.28) может быть переписано как  $q = k_{ads} n_{AS} / (k_{des} + k_r)$ , откуда ясно, что  $q \ll 1$ . Скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$R_{AS} = k_{AS} n_A, \text{ где } k_{AS} = \frac{1}{\frac{k_{des} + k_r}{k_{ads} k_r n'_0} + \frac{1}{l_{eff} k_D}}, \quad (3.30)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (3.30) является аналогом соотношения (3.8), в котором все возможные кинетические характеристики взаимодействия были объединены в один макропараметр – вероятность взаимодействия  $g$ . Очевидно также, что скорость реакции чувствительна к параметрам, определяющим концентрацию ХАЧ в газовой фазе – скорости потока газа через реактор, давлению газа и мощности, вкладываемой в разряд. Влияние процессов адсорбции и десорбции также может отражаться на энергии активации взаимодействия ХАЧ с поверхностью. Поэтому часто энергия активации химической реакции, определяемая из температурной зависимости скорости травления, является не

истинной, а кажущейся. Для случая, когда травление материала обеспечивается ХАЧ одного вида, которые слабо адсорбируются на поверхности и когда любые процессы с продуктами травления не являются тормозящими, связь между истинной  $E_a$  и кажущейся  $E_a^*$  энергиями активации определяется как  $E_a^* = E_a - \Delta H_{ads}$ , где  $\Delta H_{ads}$  - теплота адсорбции ХАЧ. Когда адсорбция ХАЧ слабая, а продукта реакции – сильная, то  $E_a = E_a^* - \Delta H_{ads} + \Delta H_{ads}^{**}$ , где  $\Delta H_{ads}^{**}$  - теплота адсорбции продукта реакции.

- Высокие давления:  $k_{ads}n_{AS} \gg k_{des} + k_r$ . В этом режиме  $q \approx 1$  и  $R_{AS} \approx k_r n_0'$ . Скорость реакции ХАЧ с поверхностью не зависит от концентрации ХАЧ в газовой фазе, то есть имеет нулевой кинетический порядок по концентрации ХАЧ в газовой фазе. Этот режим не является типичным для процессов плазмохимической обработки материалов в условиях ННГП.

### **3.5. Взаимосвязь объемных параметров плазмы и кинетики процессов на поверхности**

Рассмотренные выше закономерности взаимодействия ХАЧ с поверхностью справедливы скорее для условий газового травления без разряда, так как учитывают только температурные эффекты кинетики адсорбционно-десорбционных процессов. В условиях ННГП обрабатываемая поверхность подвергается одновременному действию нескольких типов ХАЧ и ЭАЧ, причем последние могут оказывать как стимулирующее, так и тормозящее действие на скорость целевого процесса.

Для анализа специфики гетерогенных реакций в условиях плазмы примем некоторые допущения, которые хотя и упрощают реальную ситуацию, но не искажают ее в целом: 1) процесс химического взаимодействия обеспечивается одним типом ХАЧ и протекает в кинетическом режиме; 2) химическая реакция приводит к образованию продуктов одного сорта; 3) диффузионно - лимитируемые гетерогенные стадии отсутствуют; 4) десорбция адсорбированных ХАЧ не существенна. Последнее означает, что каждая адсорбированная ХАЧ вступает в химическую реакцию с поверхностью, при этом скорость реакции  $R_{ch}$  пропорциональна плотности потока активных частиц на поверхность  $\Gamma_A$  и доле поверхности, свободной от продуктов взаимодействия  $(1-q)$ , то есть доступной для адсорбции ХАЧ:

$$R_{ch} = m s_0 (1-q) \Gamma_A , \quad (3.31)$$

где  $m$  - коэффициент, учитывающий стехиометрию образующихся продуктов взаимодействия. Например,  $m=1$ , если образуется соединение вида  $AS$ , но  $m=0.5$  для  $A_2S$ . Величина  $ms_0(1-q)$  может быть названа «эффективной» вероятностью взаимодействия и, согласно литературным данным, может лежать в диапазоне  $10^{-3} - 10^{-2}$  в зависимости от типа подвергаемого травлению материала и его температуры.

Кроме химической реакции, в условиях ННГП необходимо учитывать и физическое распыление материала при ионной бомбардировке. Полагая, что распыление основного материала возможно только в том случае, если падающий ион ударяется о свободную от продуктов взаимодействия поверхность, для скорости распыления можно записать

$$R_{sp} = (1-q) \sum_j Y_{sp,j} \Gamma_{+,j} , \quad (3.32)$$

где  $\Gamma_{+,j}$  - плотность потока положительных ионов сорта  $j$  на поверхность, а  $Y_{sp,j}$  - коэффициент (выход) распыления, численно равный количеству атомов поверхности, распыляемых одним падающим ионом. В предположении о каскадном механизме распыления величина  $Y_{sp}$  может быть аппроксимирована соотношением  $Y_{sp} = A(\sqrt{e_i} - \sqrt{e_{0,i}})$ , где  $A$  - константа определяемая типом иона и природой подвергаемого травлению материала,  $e_i$  - энергия ионов, бомбардирующих поверхность и  $e_{0,i}$  - пороговая энергия распыления. Параметры  $A$  и  $e_{0,i}$  для некоторых систем (преимущественно, для ионов  $Ar^+$ ) доступны в справочной литературе. Характерные значения пороговой энергии распыления для широкого круга материалов лежат в диапазоне 40 – 50 эВ, при этом при  $e_i \sim 100 - 200$  эВ величина  $Y_{sp}$  для большинства металлов, распыляемых ионами аргона, составляет 0.05 – 0.1 атом/ион.

С учетом сказанного ясно, что общая скорость взаимодействия в условиях ННГП может быть найдена как сумма «химической» и «физической» составляющих:

$$R = R_{ch} + R_{sp} = (1-q) \left[ ms_0 \Gamma_A + \sum_j Y_{sp,j} \Gamma_{+,j} \right] , \quad (3.33)$$

где величина  $q$  определяется балансом скоростей процессов заполнения и очистки поверхностных активных центров от продуктов

взаимодействия. Пренебрегая заполнением активных центров при адсорбции нереагирующих частиц, можно полагать, что скорость заполнения определяется соотношением (3.31). Что касается очистки активных центров от продуктов взаимодействия, в условиях ННГП необходимо принимать во внимание три основных механизма этого процесса:

- Термически активированная (спонтанная) десорбция. Скорость этого процесса является экспоненциальной функцией температуры поверхности  $\Gamma_{th} = k_{des} n'_0 = k_{des,0} n' \exp(-E_{des}/kT)$ , где  $n'_0$  - поверхностная плотность активных центров (поверхностная плотность адсорбированных атомов или продуктов реакции в монослое при  $q=1$ , табл. 3.5.1),  $E_{des}$  - энергия десорбции, и  $k_{des,0}$  - предэкспоненциальный множитель, меняющийся для широкого круга материалов в довольно узких пределах ( $2 \times 10^{12} - 5 \times 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>).

Таблица 3.5.1  
Плотность адатомов, ат/см<sup>2</sup>, в монослое  
на поверхности различных материалов при 300 К

Поверхность	Cl	Br	I
Ti*	$4.0 \times 10^{14}$	$4.0 \times 10^{14}$	$4.0 \times 10^{14}$
Ta*	$7.0 \times 10^{14}$	$7.0 \times 10^{14}$	$7.0 \times 10^{14}$
Cu(100)	$7.7 \times 10^{14}$	$7.7 \times 10^{14}$	$7.7 \times 10^{14}$
Cu(111)	$8.0 \times 10^{14}$	$8.0 \times 10^{14}$	$8.0 \times 10^{14}$
Al*	$1.3 \times 10^{15}$	$1.3 \times 10^{15}$	$1.3 \times 10^{15}$
Si(111)	$7.8 \times 10^{14}$	$7.8 \times 10^{14}$	$7.8 \times 10^{14}$
Si(100)	$6.8 \times 10^{14}$	$6.8 \times 10^{14}$	$6.8 \times 10^{14}$

Примечание: \* - поликристаллическая структура

- Ионно-стимулированная десорбция, протекающая при бомбардировке поверхности положительными ионами. Количественной характеристикой здесь является коэффициент (выход) десорбции  $Y_+$  численно равный количеству молекул продукта реакции, удаляемых одним падающим ионом. Согласно сложившимся представлениям о механизме ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия, этот процесс может рассматриваться как физическое распыление основного материала, но с более низкой пороговой энергией из-за того, что часть связей поверхностных атомов с своими «соседями» разорвана на формирование химических связей с ХАЧ. Поэтому зависимость выхода ионно-стимулированной десорбции от энергии ионов также

может быть аппроксимирована выражением вида  $Y_+ = A(\sqrt{e_i} - \sqrt{e_{0,d}})$ , где в качестве оценки «снизу» величины  $e_{0,d}$  может рассматриваться энергия сублимации. Для широкого круга хлоридов металлов и полупроводников она лежит в диапазоне 0.5 – 2 эВ. Согласно литературным данным, при  $e_i \sim 100 - 200$  эВ величина  $Y_+$  для хлоридов металлов и фторидов кремния составляет 10 – 100.

- Фото-стимулированная десорбция, возникающая при воздействии на поверхность квантов УФ излучения с энергиями, превышающими энергию десорбции продуктов реакции. Этот механизм необходимо учитывать, когда поверхность обрабатываемого материала целенаправленно подвергается УФ облучению из внешнего источника, находящегося за зоной плазмы, либо когда сама плазма служит источником такого излучения. Например, молекулы Cl<sub>2</sub> излучают на длинах волн 256 нм и 307 нм. Это соответствует энергии кванта порядка 4 эВ, что превышает характерные значения энергии десорбции хлоридов многих металлов. Количественной характеристикой фото-стимулированной десорбции является коэффициент (выход) десорбции  $Y_{ph}$  (атом/фотон).

С учетом вышесказанного, но пренебрегая эффектами фото-стимулированной десорбции, балансное уравнение для степени заполнения поверхностных активных центров продуктами взаимодействия может быть записано как

$$n'_0 \frac{dq}{dt} = \Gamma_A m s_0 (1 - q) - q \sum_j Y_{+,j} \Gamma_{+,j} - \Gamma_{th} q , \quad (3.34)$$

при этом для стационарной степени заполнения, при  $dq/dt = 0$ , получаем следующее выражение

$$q = \frac{m s_0 \Gamma_A}{m s_0 \Gamma_A + \sum_j Y_{+,j} \Gamma_{+,j} + \Gamma_{th}} . \quad (3.35)$$

Подставляя (3.35) в (3.33), получим выражение, связывающее суммарную скорость взаимодействия с плотностями потоков ХАЧ и ЭАЧ на обрабатываемую поверхность:

$$R = \left( m s_0 \Gamma_A + \sum_j Y_{sp,j} \Gamma_{+,j} \right) \left[ 1 - \frac{m s_0 \Gamma_A}{m s_0 \Gamma_A + \sum_j Y_{+,j} \Gamma_{+,j} + \Gamma_{th}} \right] . \quad (3.36)$$

Анализ уравнений (3.34) - (3.36) с использованием типичных значений входящих в них параметров (табл. 3.5.2) показывает, что возможно выделить два предельных случая, определяющих вид зависимости скорости травления от внешних параметров плазмы:

- $\sum Y_{+,j} \Gamma_{+,j} \gg \Gamma_{th}$ , то есть ионно-стимулированная десорбция продуктов взаимодействия является основным механизмом очистки поверхности. Такая ситуация обычно реализуется при образовании труднолетучих продуктов реакции. Пренебрегая последним слагаемым в (3.34), можно видеть, что для стационарного процесса будет справедливо  $\Gamma_A m s_0 (1-q) \approx q \sum Y_{+,j} \Gamma_{+,j}$ , а комбинируя это выражение с (3.33) получим  $R \approx q \sum Y_{+,j} \Gamma_{+,j} + (1-q) \sum Y_{sp,j} \Gamma_{+,j}$ . Принимая во внимание, что в условиях ННГП  $\Gamma_A / \Gamma_+ \approx n_A / n_+ \sim 10^3 - 10^5$ , нетрудно показать, что соотношение (3.35) дает  $q \rightarrow 1$ , и, следовательно,  $R \approx q \sum Y_{+,j} \Gamma_{+,j}$ . Последнее означает, что скорость взаимодействия определяется скоростью ионно-стимулированной десорбции продуктов реакции, а зависимость скорости от внешних параметров плазмы определяется изменением плотности потока и энергии ионов, бомбардирующих поверхность.
- $\sum Y_{+,j} \Gamma_{+,j} \ll \Gamma_{th}$ , то есть продукты реакции являются достаточно летучими при температуре процесса, при этом основным механизмом очистки поверхности является термически активированная десорбция. В этом режиме  $\Gamma_{th} \geq \Gamma_A$ , поэтому  $q < 0.5$ , то есть ХАЧ взаимодействуют с относительно чистой поверхностью. Принимая во внимание, что  $\sum Y_{sp,j} \Gamma_{+,j} \ll m s_0 \Gamma_A$  (см. табл. 3.5.2), скорость взаимодействия будет обеспечиваться только химическим механизмом  $R \approx m s_0 \Gamma_A (1-q) = g \Gamma_A$ . Изменение скорости взаимодействия при варьировании внешних параметров плазмы будет определяться характером изменения скорости генерации, концентрации и плотности потока ХАЧ на поверхность.

Таблица 3.5.2  
Характерные значения параметров в уравнениях (3.34) - (3.36)

m	$s_0$	$Y_{sp}$ ,	$Y_+$ ,	$\Gamma_A$ ,	$\Gamma_+$ ,
		$e_i \sim 200$ эВ		см <sup>-2</sup> сек <sup>-1</sup>	
0.5 – 1	0.1 – 0.5	0.1 – 0.5	10 – 30	$10^{17} - 10^{20}$	$10^{14} - 10^{15}$

Рассмотренные выше режимы могут быть наглядно проиллюстрированы с использованием конкретных данных по потокам

частиц в условиях положительного столба тлеющего разряда постоянного тока в хлоре (рис. 3.5.1). Говоря о брутто-эффекте взаимодействия плазмы  $\text{Cl}_2$  с поверхностью твердого тела, следует принимать во внимание гетерогенные химические реакции не только с участием атомов хлора, но также ионов  $\text{Cl}^+$  и  $\text{Cl}_2^+$ , образующих химически активные частицы при рекомбинации (в том числе – диссоциативной для  $\text{Cl}_2^+$ ) на поверхности. Для разделения вкладов различных типов частиц целесообразно сравнить величины и характер изменения их потоков на поверхность материала, подвергаемого травлению.

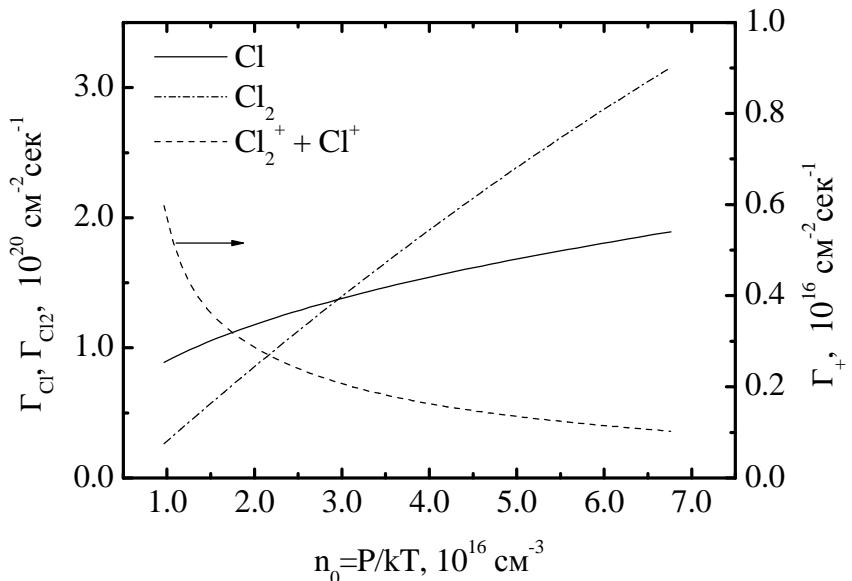


Рис. 3.5.1. Плотности потоков частиц на стенку реактора в условиях положительного столба тлеющего разряда постоянного тока в хлоре. По данным работы: Ефремов А. М., Светцов В. И. Вероятности гибели атомов и концентрации активных частиц в плазме хлора. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 47, 2004, №2, стр. 104

Из рис. 3.5.1 видно, что потоки нейтральных частиц – атомов и молекул хлора – являются сравнимыми в пределах порядка величины ( $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ ), в то время как суммарный поток положительных ионов значительно ниже и составляет величину порядка  $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ . Характерные значения скоростей травления металлов и полупроводников в пересчете на поток продуктов реакции с поверхности составляют  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , поэтому можно сделать вывод о незначительности вклада ионной компоненты плазмы в скорость химического травления в данном диапазоне условий. При расположении обрабатываемого материала в зоне положительного столба разряда под плавающим потенциалом, энергия бомбардирующих поверхность ионов будет определяться их ускорением в поле объемного заряда на границе плазма – твердое тело. В предположении о

бесстолкновительном пробеге ионов в пределах двойного электрического слоя величина ускоряющего потенциала может быть оценена по соотношению (1.92). Полагая, что температура ионов близка к температуре газа ( $T_+ \approx T_g$ ), для области давлений 40 – 280 Па при  $b = 100 – 300$  уравнение (1.92) дает величину  $eU_f$  в диапазоне 19 – 6 эВ. В то же время, как уже говорилось выше, пороговые энергии физического распыления широкого ряда материалов значительно выше и лежат в области 40 – 50 эВ. Следовательно, для данного диапазона условий физическим распылением материала можно пренебречь, а исследование механизма травления сводится к исследованию кинетики активированной плазмой химической реакции.

Расчеты с использованием соотношений (3.35) и (3.36) показывают, что при  $\Gamma_{th}/\sum Y_{d,j}\Gamma_{+,j} < 10$ , то есть когда вклад термической десорбции продуктов реакции является пренебрежимо малым ионностимулированная десорбция не обеспечивает достаточной скорости очистки активных центров, что и определяет лимитирующую стадию процесса травления. Доля хлорированной поверхности составляет 0.7 – 0.9, при этом параметр  $q$  характеризуется резко нелинейной зависимостью от давления газа. Рост давления газа и сопутствующий этому рост плотности потока атомов хлора на поверхность приводит к снижению доли свободных центров и скорости взаимодействия, причем характер изменения обоих параметров коррелирует с характером влияния давления на величину потока ионов на поверхность (рис. 3.5.2).

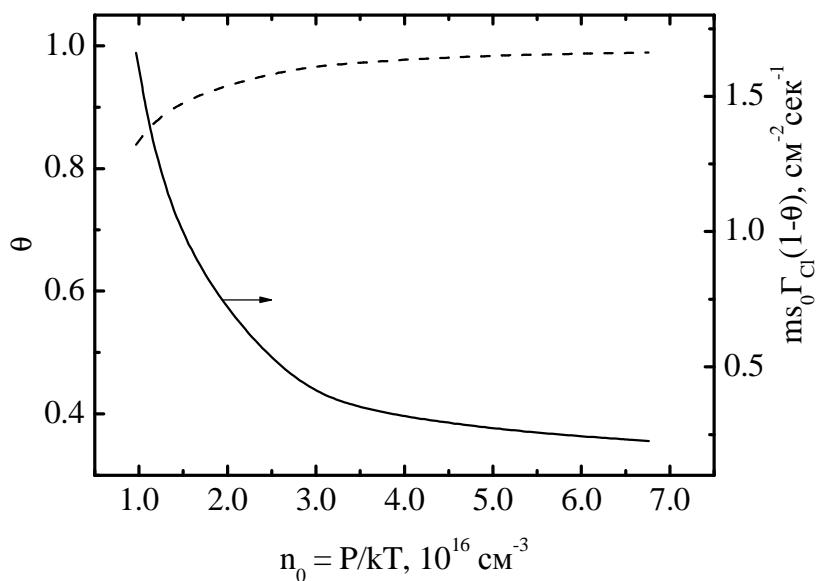


Рис. 3.5.2. Пример расчета зависимости скорости травления и доли хлорированной поверхности от начальной концентрации молекул  $\text{Cl}_2$  в условиях  $\Gamma_{th}/\sum Y_{d,j}\Gamma_{+,j} < 10$ ,  $m = 0.5$  и  $s_0 = 0.1$ .

При  $\Gamma_{th}/\sum Y_{d,j}\Gamma_{+,j} > 10$ , то есть в условиях преобладания термической десорбции продуктов реакции, величина  $\Gamma_{th}$  оказывается сравнимой со скоростью заполнения активных центров, при этом эффективность очистки активных центров достаточно высока, а доля свободных активных центров превышает 70%. Увеличение давления газа приводит к слабому снижению величины  $(1-\theta)$ , однако этот эффект компенсируется ростом потока атомов хлора, и скорость травления возрастает по закону близкому к линейному (рис. 3.5.3). Аналогичный эффект может иметь место и при варьировании мощности, вкладываемой в разряд в условиях термостатирования обрабатываемого материала. В этом случае можно ожидать монотонного роста скорости взаимодействия с увеличением вкладываемой мощности, характер которого коррелирует с изменением величины потока атомов хлора на поверхность.

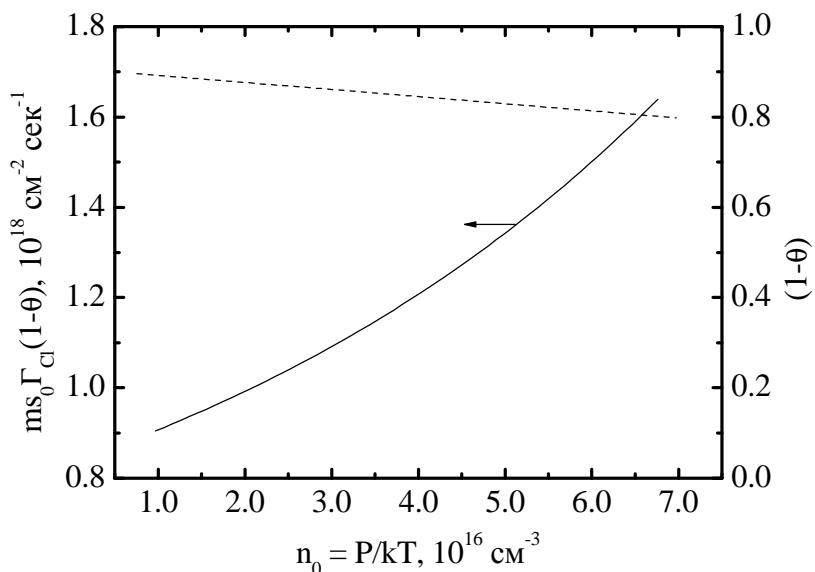


Рис. 3.5.3. Пример расчета зависимости скорости травления и доли свободной поверхности от начальной концентрации молекул  $\text{Cl}_2$  в условиях  $\Gamma_{th}/\sum Y_{d,j}\Gamma_{+,j} > 10$ ,  $m=0.5$  и  $s_0=0.1$

В рамках использованного упрощенного подхода к анализу кинетики гетерогенных плазменных процессов ННГП рассматривалась лишь как источник активных частиц, характеристики которого зависят только от внешних параметров разряда. В то же время можно ожидать, что появление продуктов реакции в газовой фазе оказывает влияние на электрофизические параметры плазмы, энергетическое распределение электронов, а следовательно, и на баланс активных частиц, участвующих в процессе травления. Таким образом, учет «обратной

связи» гетерогенной и объемной подсистем является необходимым условием проведения корректного количественного анализа.

### **3.6. Закономерности и особенности взаимодействия плазмы галогенсодержащих газов с металлами и полупроводниками**

Основные сведения по травлению материалов в галогенсодержащей ННГП приведены в обзорных статьях [9 – 12] и монографиях [1 – 3, 6, 8] и могут быть обобщены в виде следующих положений (см. также табл. 3.6.1):

1. Для широкого круга металлов (Cu, Al, W, Mo, Ta, Nb) и полупроводников (Si, GaAs и др. соединения группы  $A^3B^5$ ), основными химически активными частицами, обеспечивающими травление, являются атомы галогенов, образующиеся в плазме при диссоциации молекул плазмообразующего газа. Некоторым исключением здесь является медь, которая способна взаимодействовать как с атомарным, так и с молекулярным хлором в чисто термических условиях, без разряда. Скорости плазменного травления и термического хлорирования меди при одинаковых температурах образца близки, что косвенно свидетельствует о близких вероятностях взаимодействия для атомарного и молекулярного хлора.
2. Многие металлы и полупроводники при взаимодействии с атомами галогенов образуют ненасыщенные галогениды, которые, однако, не всегда обладают достаточно высокой летучестью при температурах, близких к комнатной или обеспечиваемых нагревом материала за счет разряда. В последнем случае для эффективного проведения процесса травления необходима активация десорбции продуктов с поверхности (дополнительный нагрев, ионная бомбардировка, УФ излучение).
3. Для большинства материалов, перечисленных в п.1, в широком диапазоне внешних параметров плазмы ( $P = 1 \div 100$  Па,  $W_{уд} = 0.01 \div 10$  Вт/см<sup>3</sup>) реакция травления протекает в стационарной области, в кинетическом режиме и имеет первый кинетический порядок по концентрации химически активных частиц в газовой фазе. В условиях, когда доминирующим механизмом травления является химическая реакция (образование летучих продуктов взаимодействия и/или термическая активация десорбции), зависимости скорости травления от внешних параметров разряда удовлетворительно согласуются с их влиянием на концентрацию ХАЧ в объеме плазмы

и величину плотности потока атомов на поверхность обрабатываемого материала.

- При проведении процесса в кинетическом режиме температурные зависимости скорости и вероятности взаимодействия подчиняются закону Аррениуса.

Таблица 3.6.1

Активные частицы, продукты травления и стимулирующие факторы при плазменном травлении некоторых материалов

Материал	Плазма	Активные частицы		Продукты		Стимуляция		A. $\frac{-}{e}$
		травл.	пасс.	газ.	пов.	ионы	7	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	SF <sub>6</sub>	F, SF <sub>5</sub>	(O)	SiF <sub>4</sub> SiF <sub>2</sub> SiS <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	SiF SiF <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub> SiO, S	+	-	-
	CF <sub>4</sub>	F	(O), C, CF <sub>x=1-3</sub>	SiF <sub>4</sub> SiF <sub>2</sub>	SiF <sub>x</sub> SiO SiC, C	-	-	-
	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	F	O	SiF <sub>4</sub> SiF <sub>2</sub>	SiF <sub>x</sub> SiO	+	+	+
	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	F	Cl, (O) CCl,	SiF <sub>4</sub> SiF <sub>2</sub>	SiCl <sub>x</sub> F <sub>y</sub> C	+	+	+
	SOCl <sub>2</sub>	ионы	Cl	SiCl <sub>x</sub>	SiCl <sub>x</sub> SiO	+	-	+
W	SF <sub>6</sub>	F, SF <sub>5</sub>	(O)	WF <sub>6</sub>	WF <sub>x</sub>	+	-	-
	SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub>	F, SF <sub>5</sub>	O, S	WF <sub>6</sub> WOF <sub>4</sub> WF <sub>x</sub>	WF <sub>x</sub> WO <sub>x</sub> WF <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	+	-	-
Ti	SF <sub>6</sub>	ионы	F, (O) SF <sub>5</sub>		TiF <sub>x</sub> TiO <sub>x</sub>	+	-	+
	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	ионы	F, O		TiF <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	+	-	+
	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>	F, CF <sub>x</sub>	TiCl <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	TiCl <sub>x</sub> F <sub>y</sub>	+	-	+
Ta	SF <sub>6</sub>	F, SF <sub>5</sub>	SF <sub>5</sub>	TaF <sub>5</sub>	TaF <sub>x</sub>	+	+	-
	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	F	O	TaF <sub>5</sub>	TaF <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	+	+	+
Mo	SF <sub>6</sub>	F, SF <sub>5</sub>	(O)	MoF <sub>6</sub>	MoF <sub>x</sub>	+	+	-
	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	F	O, CF <sub>x</sub>	MoF <sub>6</sub> MoOF <sub>4</sub>	MoF <sub>x</sub> MoOF <sub>y</sub>	+	+	+
Cr	Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	Cl		CrCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CrCl <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	+	-	+

Окончание табл. 3.6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	Cl <sub>2</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>	(O)	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	AlCl <sub>x</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	-	-
	CCl <sub>4</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>x</sub>	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	AlCl <sub>x</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	+	-	+
	BCl <sub>3</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>	B, BCl <sub>x</sub>	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	AlCl <sub>x</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	+	-	+
Cu	Cl <sub>2</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>		CuCl	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	+	-	-
	CCl <sub>4</sub>	Cl, Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>x</sub>	CuCl	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	+	-	+

- Сокращения: «травл.» - травление, «пасс.» - пассивирующий эффект, «газ.» - газовая фаза, «пов.» - поверхность, «А.» - анизотропия.
- Примечания: «+» - увеличение скорости взаимодействия и анизотропии, «-» - отсутствие эффекта, (O) – кислород, содержащийся как примесь в рабочем газе.

Вопросом, представляющим значительный интерес, являются процессы травления металлов и полупроводников в бинарных газовых смесях, где один из компонентов является «активным» (например, хлор или фторсодержащий газ), а другой – инертным (Ar, He) или молекулярным газом (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Для таких систем имеется большое число экспериментальных свидетельств немонотонного поведения скоростей травления различных материалов при изменении состава смеси в рамках постоянства общего давления и мощности, вкладываемой в разряд. Реальное количество примеров здесь очень велико, поэтому приведем лишь некоторые из них: Si, GaN, GaAs (рис. 3.6.1) и GaSb, InP и InSb, ZnS, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, (Pb, Zr)TiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Pt и Cu (рис. 3.6.2) в плазме смеси Cl<sub>2</sub>/Ar; поли-Si, RuO<sub>2</sub> и W в плазме смесей Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, GaAs (рис. 3.6.1) в плазме смесей Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Для систем, представленных на рис. 3.6.1 и 3.6.2, зависимость скорости взаимодействия от внешних параметров разряда при фиксированном составе смеси отвечает закономерностям, найденным для плазмы чистого хлора. В то же время, варьирование начального состава смесей вызывает немонотонные – с максимумом – изменения скоростей травления, при этом скорость травления в максимуме в 1.5 – 3 раза превышает скорость травления в чистом хлоре. Для меди этот эффект наблюдается только при плазменном травлении, в условиях газового травления скорость падает пропорционально доле Cl<sub>2</sub> в смеси. Очевидно, что отмеченный эффект имеет большие технологические перспективы, так как позволяет проводить процесс травления в условиях сильного разбавления хлора газом-добавкой практически без

потерь в скорости процесса. В качестве причин роста скорости взаимодействия при варьировании начального состава смеси можно рассматривать следующие факторы:

- Изменение скорости объемной генерации и концентрации атомов хлора. Этот механизм может реализоваться как при увеличении скорости диссоциации молекул  $\text{Cl}_2$  электронным ударом при изменении электрофизических параметров разряда, так и при появлении каналов ступенчатой диссоциации за счет взаимодействия с возбужденными частицами газов-добавок.
- Влияние состава смеси на кинетические характеристики гетерогенной рекомбинации атомов хлора.
- Влияние состава смеси на гетерогенные стадии взаимодействия активных частиц плазмы с обрабатываемым материалом.

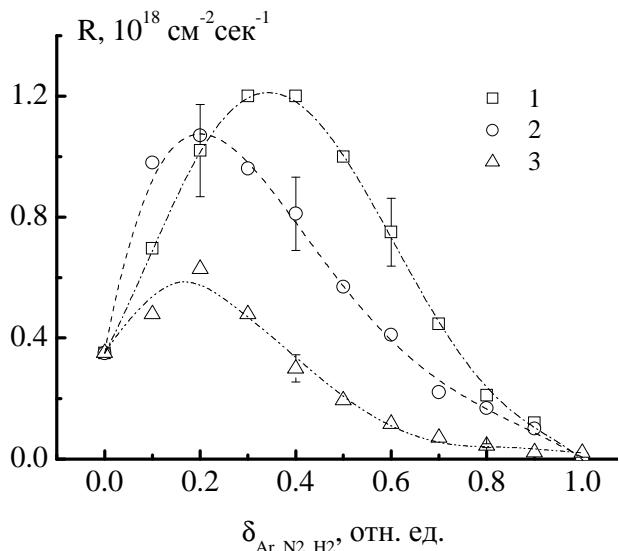


Рис. 3.6.1. Зависимость скорости травления Cu от доли аргона в исходной смеси  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  (100 Па, 18 mA): 1 – 553 K; 2 – 573 K; 3 – 593 K

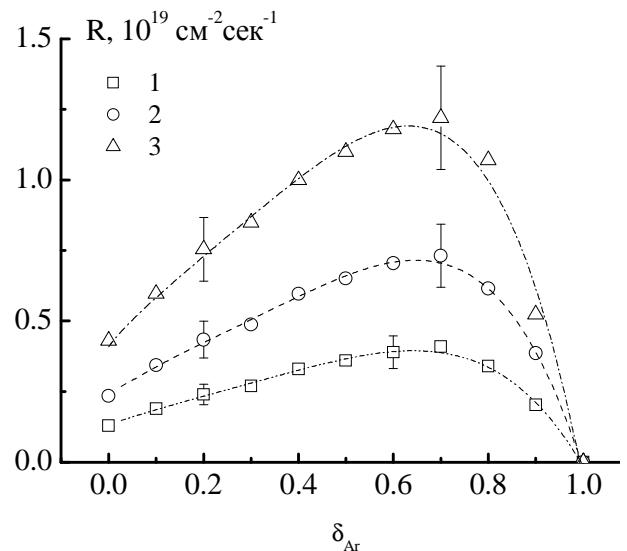


Рис. 3.6.2. Зависимости скоростей травления GaAs от начального состава смеси (100 Па, 18 mA, 373 K): 1 –  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ; 2 –  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ; 3 –  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$

При исследовании параметров и механизмов плазмохимических процессов было найдено, что варьирование начального состава смесей  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  при постоянных внешних параметрах разряда вызывает изменения электрофизических параметров плазмы, сопровождающиеся обогащением ФРЭ быстрыми электронами, ростом их средней энергии, скорости дрейфа и коэффициентов скоростей большинства пороговых элементарных процессов. В сочетании с изменением концентрации электронов в разряде для смесей  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  и  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  увеличение констант скоростей пороговых элементарных

процессов представляет основной механизм влияния состава смеси на кинетику образования и гибели активных частиц. Процессы ступенчатой диссоциации молекул  $\text{Cl}_2$  при взаимодействии с метастабильными атомами  $\text{Ar}^*(^3\text{p}_0, ^3\text{p}_1, ^3\text{p}_2)$ , метастабильными  $\text{N}_2^*(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  и колебательно возбужденными  $\text{N}_2^{*v>7}$  молекулами не эффективны из-за низких коэффициентов скоростей возбуждения и концентраций возбужденных частиц. В смесях  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  влияние начального состава смеси не ограничивается изменением электрофизических параметров плазмы, но сопровождается эффективной реализацией объемных атомно-молекулярных процессов. Так, в смеси  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  реакция  $\text{Cl}_2 + \text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}$  вносит вклад, сравнимый со скоростью диссоциации  $\text{Cl}_2$  при электронном ударе и определяет вид зависимости концентрации атомов хлора от состава смеси. В смеси  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$  заметная роль в формировании стационарных концентраций частиц принадлежит реакциям  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$  (R1),  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$  (R2) и  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  (R3). Скорости R2 и R3 взаимно компенсируются, однако скорость R1 при доле  $\text{H}_2$  в исходной смеси более 80% превышает скорость диссоциации  $\text{Cl}_2$  при электронном ударе. Для всех смесей предположение о постоянстве вероятности гетерогенной рекомбинации атомов обеспечивает удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных по приведенной напряженности электрического поля ( $E/N$ ) и концентрации атомов хлора. Зависимость последнего параметра от состава смеси не является экстремальной (это подтверждается как при моделировании, так и при диагностике плазмы), что обеспечивает аналогичную монотонную зависимость плотности потока атомов хлора на поверхность подвергаемого травлению материала (рис. 3.6.3).

Анализ представленных данных позволяет заключить, что изменение состава смеси не обеспечивает немонотонного изменения кинетических характеристик образования и/или гибели основных химически активных частиц, поэтому причину немонотонного изменения скорости взаимодействия следует искать в изменении характеристик гетерогенного взаимодействия. Анализ гетерогенной кинетики с использованием адсорбционно-десорбционной модели плазменного травления (см. соотношения (3.35) и (3.36)) показал, что появление немонотонной зависимости скорости травления от состава смеси является возможным в условиях ионно-стимулированного травления, когда доминирующим механизмом очистки поверхности от продуктов травления является ионно-стимулированная десорбция ( $\Gamma_{th} < \sum Y_{d,j} \Gamma_{+,j}$ ) (рис. 3.6.4 – пример для смеси  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ). Причиной немонотонного поведения скорости травления служит конкуренция

процессов снижения потока химически активных частиц на поверхность и увеличения доли чистой поверхности, в том числе - за счет активации десорбции продуктов при ионной бомбардировке, вызванной ростом плотности потока ионов на поверхность. Высота максимума и его положение на оси абсцисс определяются параметрами  $ms_0$  и  $Y_{d,j}$ , определяющими эффективность заполнения и очистки активных центров продуктами взаимодействия.

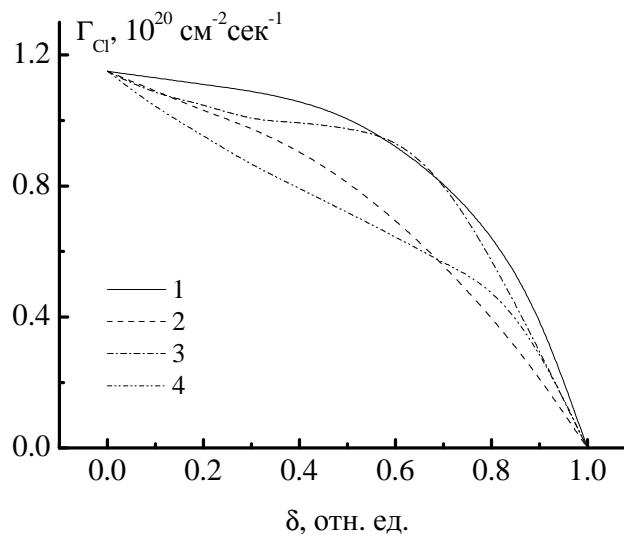


Рис. 3.6.3. Расчетная зависимость плотности потока атомов хлора на поверхность от состава исходной смеси: 1 –  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ; 2 –  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ; 3 –  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ; 4 –  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$

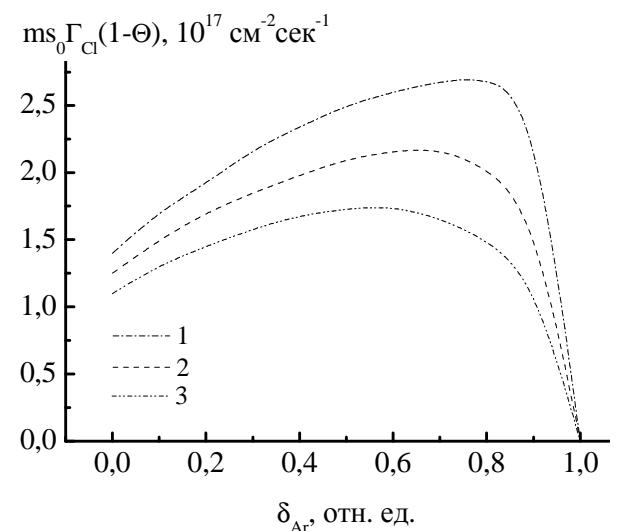
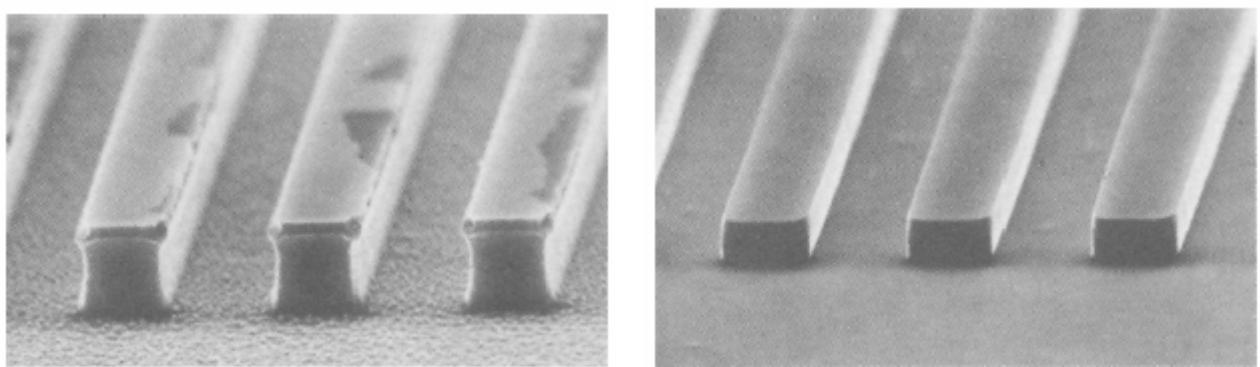


Рис. 3.6.4. Прогнозируемая соотношением (3.36) зависимость скорости взаимодействия от начального состава смеси  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  (100 Па,  $6.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ): 1 -  $ms_0 = 5 \times 10^{-2}$ ; 2 -  $ms_0 = 1 \times 10^{-2}$ ; 3 -  $ms_0 = 5 \times 10^{-3}$

В заключении раздела рассмотрим более подробно кинетические закономерности и особенности плазменного травления некоторых материалов, наиболее распространенных в технологии изделий электронной техники. Наибольший интерес здесь представляют: 1) полупроводники Si и GaAs, являющиеся материалом подложек и основой создания активных элементов ИМС; 2) диэлектрики  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , используемые для изоляции элементов ИМС, пассивации структур, а также в качестве подзатворных диэлектриков при изготовлении МДП-транзисторов; 3) металлы (Cu, Al, Cr, W, Mo), тонкие пленки которых формируют контакты и межэлементные соединения.

**Арсенид галлия.** Фториды галлия и мышьяка являются нелетучими соединениями, поэтому травление проводят в плазме хлорсодержащих газов  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Br}_2$ . Взаимодействие GaAs с молекулярным хлором в условиях газового травления отсутствует, основными химически активными частицами при травлении GaAs в плазме  $\text{Cl}_2$  являются атомы хлора. Влияние внешних параметров разряда (вкладываемая мощность, давление и расход газа) на скорость взаимодействия при постоянной температуре образца определяется изменением плотности потока атомов Cl на поверхность. При температуре 370 – 380 К происходит смена механизма взаимодействия от десорбции продуктов взаимодействия к химической реакции на поверхности, лимитируемой, в свою очередь, адсорбционно – десорбционными процессами. Основными проблемами при травлении арсенида галлия в хлорсодержащей плазме являются высокие скорости взаимодействия, переосаждение продуктов травления (и, как следствие, высокая шероховатость поверхности после травления), а также диспропорционирование химического состава поверхности из-за различной летучести хлоридов галлия и мышьяка. Альтернативой хлорсодержащим газам при травлении GaAs является водород. Скорость травления GaAs в плазме  $\text{H}_2$  значительно ниже, чем в плазме хлора, при этом наблюдается полирующее травление. Поэтому наиболее перспективными в настоящее время считаются смеси хлорсодержащих водородов, в которых регулирование состава смеси позволяет проводить процесс с приемлемыми скоростями и качеством (рис. 3.6.5).



а)

б)

Рис. 3.6.5. Влияние добавок водорода на морфологию поверхности GaAs после плазменного травления (500 Вт, 1.5 Па): а -  $\text{CCl}_4$ ; б -  $\text{CCl}_4:\text{H}_2 = 1:1.5$  (по данным работы S. Semura, H. Saitoh Hydrogen mixing effect on reactive ion etching of GaAs in chlorine-containing gases // J. Vac. Sci. Technol. A(2), 1984, p. 474)

**Кремний.** Основные частицы, активные при травлении кремния – атомы фтора и радикалы  $SF_5$  (исходные газы –  $CF_4$  или  $SF_6$ ), причем вклад последних в общую скорость травления составляет около 30%. Скорость травления при всех условиях и составах плазмы пропорциональна концентрации атомов фтора и увеличивается с ростом потока ионов и разности потенциалов в системе «плазма-поверхность» при  $n_F = const$ . При низких давлениях и частоте поля, поддерживающего плазму, когда потенциал смещения образца относительно плазмы велик и велики энергии ионов ( $\sim 100$  эВ), скорость травления пропорциональна потоку ионов, что характерно для ионно-стимулированного травления (см. рис. 3.5.2). Однако в плазме этот эффект выалируется другими эффектами – переосаждением распыляемых ионами электродов и стенок реактора на поверхность образцов, высаживание твердых продуктов плазмохимических реакций, полимеризация ненасыщенных углеродсодержащих радикалов, - при этом скорость травления снижается. Такое же влияние оказывает на скорость травления кремния окисление поверхности атомами кислорода. Источником кислорода могут служить малые неконтролируемые примеси в плазмообразующем газе, натекание атмосферы и др. Основной продукт травления в газовой фазе –  $SiF_4$ , спонтанно испаряющийся с поверхности, и  $SiF_2$ , удаляемый преимущественно при ионной бомбардировке из-за высоких значений энергии десорбции. В хлорсодержащей плазме травление протекает только по ионно-стимулированному механизму и характеризуется малыми скоростями. Причина этого – диффузионные затруднения проникновения адсорбированных атомов хлора в кристаллическую решетку кремния, поэтому в чисто химическом процессе образуется труднолетучий  $SiCl_2$ , обладающий хорошими маскирующими свойствами. Основными химически активными частицами являются атомы хлора, при этом характер зависимости скорости процесса от внешних параметров разряда сочетает признаки химического (зависимость скорости взаимодействия от температуры подчиняется закону Аррениуса) и ионного (нелинейная зависимость скорости взаимодействия от тока разряда, снижение скорости с ростом давления газа) травления. При травлении в хлорной плазме достигаются высокая анизотропия процесса и очень высокие селективности травления кремния по отношению к  $SiO_2$ .

**Оксиды кремния.** Травление  $SiO_2$  осуществляется во фторсодержащей плазме атомами фтора и радикалами  $SF_5$  и  $CF_x$ . При этом продуктами в газовой фазе являются  $SiF_4$ , а также  $CO$  и  $SO$ , образующиеся при окислении радикалов кислородом, входящим в состав оксида. Поэтому эффекты полимеризации, переосаждения и пассивации в этой системе выражены гораздо слабее. При равных

условиях процесса скорость травления  $\text{SiO}_2$  значительно ниже, чем непассивированного кремния, поэтому для этих материалов наблюдается высокая селективность травления.

**Нитрид кремния.** Как и оксид кремния,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  эффективно взаимодействует с атомами фтора и фторсодержащими радикалами с выделением в газовую фазу  $\text{SiF}_4$  и  $\text{N}_2$ . Скорость травления в 8 – 10 раз меньше, чем у кремния. Положительное влияние на скорость травления  $\text{Si}_3\text{N}_4$  оказывают добавки к основному плазмообразующему газу углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), приводящие к образованию легколетучего продукта  $\text{NH}_3$ . При этом скорость травления нитрида кремния резко возрастает, а самого кремния – снижается за счет пассивации его поверхности полимерными пленками. В результате наблюдается обратное соотношение скоростей травления:  $R(\text{Si}_3\text{N}_4)/R(\text{Si}) \sim 35 - 100$ .

**Алюминий.** Алюминий не имеет летучих галогенидов при комнатной температуре, за исключением  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Поэтому травление алюминия осуществляют в плазме хлорсодержащих газов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ) и их смесей. Активными частицами, взаимодействующими с чистой поверхностью алюминия, являются как атомы, так и молекулы хлора. Вероятности их реакций при комнатной температуре одинаковы, ионная бомбардировка не ускоряет процесс. Скорость травления практически не зависит от величины отрицательного смещения на образце, а при травлении в хлоре и от мощности разряда. Последнее связано с тем, что увеличение степени диссоциации  $\text{Cl}_2$  с ростом вкладываемой мощности не приводит к существенному росту суммарной плотности потока ХАЧ на поверхность. Ситуация осложняется тем, что поверхность пленок алюминия легко окисляется атмосферным воздухом. Поэтому в технологии травятся, в основном, окисные пленки, травление которых обеспечивается атомами хлора в присутствии ионной бомбардировки. При преобладании химического механизма травления оно является изотропным, при этом анизотропия травления достигается двумя путями. Во-первых, это перераспределение вкладов механизмов травления в пользу ионного распыления, а также проведение процесса в условиях низких концентраций ХАЧ в газовой фазе (рис. 3.6.6). Во-вторых, анизотропное травление Al может быть достигнуто за счет добавки газов, генерирующих в плазме хлоруглеродные и бор-хлорные радикалы –  $\text{CCl}_x$  ( $x = 1-3$ ) и  $\text{BCl}_x$  ( $x=1-2$ ). Они осаждаются на поверхности, пассивируют ее и удаляются как и оксидные пленки при ионной бомбардировке. Продукты травления алюминия переосаждаются на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала, при этом, в силу их высокой гигроскопичности, возможно образование

гидроксидов алюминия. Это приводит к невоспроизводимости результатов и к изменению свойств изделий, вплоть до полного стравливания участков пленки в воздушной среде даже под защитным покрытием. Поэтому необходим строгий контроль за примесью паров воды в газовой атмосфере реактора, а также меры по защите поверхности изделий после обработки, исключающие контакт алюминиевых слоев с воздушной средой.

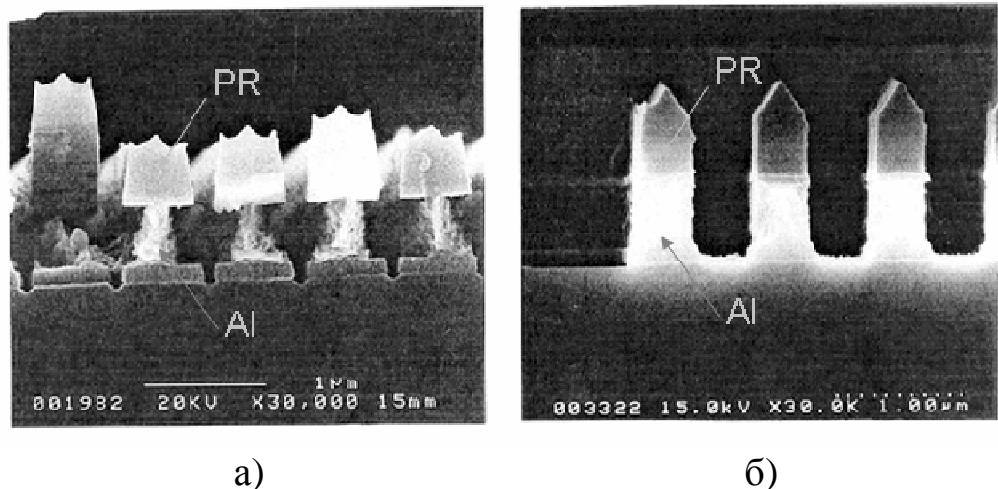


Рис. 3.6.6. Структуры, получаемые при плазменном травлении алюминия в хлоре: а- плазмохимическое травление, степень диссоциации  $\text{Cl}_2$  70% , б- реактивное ионное травление, степень диссоциации  $\text{Cl}_2$  30%. По данным работы: Samukawa S., Donnelly V. M. Effect of degree of dissociation on aluminum etching in high-density  $\text{Cl}_2$  plasma // Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1998, p. L1036

**Медь.** Медные пленки травятся в хлорсодержащей плазме, поскольку хлориды меди более летучи, чем фториды. Медь взаимодействует как с атомарным, так и с молекулярным хлором, при этом скорости плазменного и газового (без разряда) травления меди в хлоре при одинаковых температурах образца различаются менее чем на 10%. Это свидетельствует о близких вероятностях взаимодействия для атомов и молекул  $\text{Cl}_2$ . Для условий газового и плазменного травления, значения «эффективных» вероятностей взаимодействия составляют  $1.7 \times 10^{-2}$  и  $2.1 \times 10^{-2}$ , соответственно (50 Па, 573 К). В области температур до 800 К основным продуктом взаимодействия на поверхности является  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ , он же в газовой фазе при проведении газового травления и  $\text{CuCl}$  в газовой фазе при проведении плазменного процесса. При травлении в плазме хлора, в области температур 520 – 530 К происходит смена механизма травления от диффузии активных частиц в слое продуктов реакции и десорбции продуктов ( $E_a = 0.19 \pm 0.05$  эВ) к химической реакции на поверхности, лимитируемой, в свою очередь, адсорбционно-

десорбционными процессами ( $E_a = 0.85 \pm 0.05$  эВ). Эти значения ниже как теплоты испарения продуктов реакции (1.6 эВ для  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  и 2.2 эВ для  $\text{CuCl}$ ), так и энергии активации газового травления меди в хлоре, которая в интервале температур выше 500 К близка к теплоте испарения  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ . Это указывает на дополнительную активацию десорбции в условиях плазменного травления при электронной и ионной бомбардировке образца. При  $T > 500$  К процесс плазменного травления протекает стационарно в кинетическом режиме и имеет первый кинетический порядок по концентрации химически активных частиц в газовой фазе.

Основной технологической проблемой травления меди в хлорсодержащих газах является то, что для полного удаления продуктов реакции с поверхности при отсутствии иных стимулирующих факторов необходима температура порядка  $250^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.6.7). Поэтому развитие технологии травления идет по пути поиска таких факторов. Положительные результаты получены в плазменном процессе, активированном внешним УФ излучением с длиной волны 300 нм. Благодаря эффективной фотодесорбции продуктов реакции с поверхности процесс протекает в кинетическом режиме уже при комнатных температурах, а энергия активации травления в диапазоне температур  $353 - 493$  К составляет 0.12 эВ. В этих условиях абсолютная величина скорости травления достигает 400 нм/мин и линейно возрастает с ростом интенсивности УФ излучения.

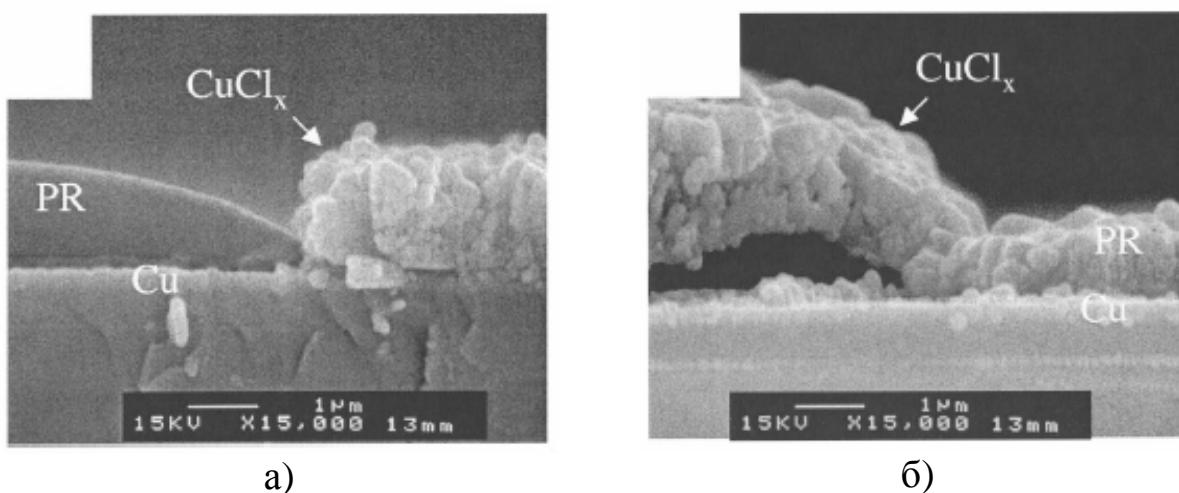


Рис. 3.6.7. Морфология поверхности Cu после травления в плазме  $\text{Cl}_2$  (600 Вт, 20 мтор, 1 мин): а -  $25^{\circ}\text{C}$ ; б -  $220^{\circ}\text{C}$ . По данным работы S. Lee, Y. Kuo Chlorine Plasma Copper Reaction in a New Copper Dry Etching Process // J. Electrochem. Soc. 148(9), 2001, p. G524.

Еще одним новым направлением для снижения рабочей температуры является перевод хлоридов меди, образующихся в ходе

газового травления, в соединения, обладающие высокой летучестью. Например, добавление в газовую среду триэтилфосфина ( $\text{PEt}_3$ ,  $\text{Et} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ) в количестве 5% (об.) предотвращает полимеризацию  $\text{CuCl}$  в тримерную форму и сопровождается химической реакцией  $\text{CuCl}_{(s)} + 2\text{PEt}_{3(g)} \rightarrow \text{ClCu}(\text{PEt}_3)_{2(g)}$ . Образующееся соединение  $\text{ClCu}(\text{PEt}_3)_2$  обладает высокой термической устойчивостью (до 523 К), имеет высокое давление насыщенных паров (120 Па при 363 К) и является одним из самых летучих молекулярных соединений меди, известных в настоящее время. Это позволяет проводить газовое травление меди в среде  $\text{Cl}_2$  в кинетическом режиме, начиная с температур  $\sim 423$  К, а характерные скорости травления при этой температуре составляют  $\sim 1$  мкм/мин.

**Хром.** Травление хрома проводят в хлорсодержащей плазме, однако скорость процесса является очень низкой из-за низкой летучести образующихся хлоридов. Положительное влияние на скорость травления оказывают добавки кислорода, что приводит к образованию летучего оксихлорида хрома  $\text{CrCl}_2\text{O}_2$ . Согласно литературным данным, в смеси  $\text{Cl}_2:\text{O}_2=1:1$  скорость травления достигает 18 нм/мин.

### 3.7. Заключение

Поверхность материала, контактирующая с плазмой, подвергается комплексному воздействию различных типов химически и энергетически активных частиц – нейтральных атомов и молекул в основном и возбужденном состояниях, ионов, электронов, УФ излучения, - причем вклады отдельных каналов могут быть неаддитивными. Брутто-эффект взаимодействия ХАЧ с поверхностью формируется последовательностью пяти основных стадий:

1) образование ХАЧ в газовой фазе, 2) доставка ХАЧ к поверхности обрабатываемого материала, 3) адсорбция ХАЧ, 4) химическая реакция и 5) десорбция продуктов взаимодействия с поверхности в газовую фазу и унос их с потоком газа из зоны реакции, причем любая из указанных стадий может быть лимитирующей. По соотношению скоростей объемных (1, 2) и собственно гетерогенных (3-5) стадий различают диффузионный и кинетический режимы протекания гетерогенной химической реакции. Для процессов, протекающих в кинетическом режиме, удовлетворительное описание взаимосвязи внешних параметров плазмы и кинетики процессов на поверхности может быть получено в рамках адсорбционно-десорбционной модели гетерогенного процесса и теории активных центров Лангмюра-Хиншельвуда.

Для широкого круга металлов и полупроводников, основными ХАЧ, обеспечивающими травление, являются атомы галогенов, при этом в ходе реакции образуются ненасыщенные галогениды, которые, не всегда обладают достаточной летучестью при температурах процесса. Поэтому для эффективного проведения процесса травления необходима активация десорбции продуктов с поверхности (дополнительный нагрев, ионная бомбардировка, УФ излучение). Для большинства материалов реакция травления протекает в стационарной области, в кинетическом режиме и имеет первый кинетический порядок по концентрации ХАЧ в газовой фазе. При проведении процесса в кинетическом режиме температурные зависимости скорости и вероятности взаимодействия подчиняются закону Аррениуса.

### **3.8. Контрольные вопросы**

1. По каким признакам классифицируются процессы взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью твердого тела?
2. Охарактеризуйте эффекты взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью.
3. Что такое коэффициент распыления? Какими параметрами он определяется?
4. Что включает понятие многоканальности гетерогенного плазменного процесса?
5. Что включает понятие многостадийности гетерогенного плазменного процесса? Что такое лимитирующая стадия процесса?
6. Назовите режимы протекания гетерогенной химической реакции в плазме. В чем заключаются их отличия?
7. Как оценить летучесть продуктов взаимодействия ХАЧ с поверхностью? Как влияет эта величина на режим проведения процесса и его скорость?
8. Охарактеризуйте основные особенности адсорбционно-десорбционных процессов ХАЧ.
9. Какими факторами определяется зависимость скорости гетерогенного плазменного процесса от операционных параметров процесса?
10. Охарактеризуйте основные механизмы десорбции продуктов взаимодействия, назовите их кинетические характеристики.
11. Назовите основные особенности плазменного травления полупроводниковых материалов – Si, GaAs.
12. Назовите основные особенности плазменного травления меди и алюминия.

## **ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

### **4.1. Место и роль плазмохимических и ионно-плазменных процессов в технологии производства интегральных микросхем**

Технологический процесс изготовления ИМС можно свести к последовательности повторяющихся типовых операций (рис. 4.1.1), таких как нанесение покрытий и функциональных слоев (проводящих, изолирующих, полупроводниковых), литографию (формирование топологического рисунка на поверхности), травление и очистку поверхности, диффузию и ионное легирование. При постоянно существующей тенденции к повышению степени интеграции ИМС в первую очередь повышаются требования к качеству проведения «размерных» операций, то есть тех, которые непосредственно определяют геометрические параметры получаемых элементов (рис. 4.1.1г,д). Важнейшими из таких операций являются операции размерного травления, которые по функциональному назначению подразделяются на следующие группы:

- Травление органических материалов. Типичным примером здесь является вскрытие окон в экспонированной фоторезистивной маске (фоторезист - органический светочувствительный полимер) для последующего размерного травления нижележащего слоя.
- Травление неорганических материалов. Набор возможных процессов здесь очень широк и обусловлен широким набором неорганических материалов, применяемых в производстве интегральной кремниевой электроники. Среди таких процессов в первую очередь необходимо отметить размерное травление моно- и поликристаллического Si, диэлектрических пленок SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также пленок некоторых металлов (Al, Cu, Au, W, Mo и др.), используемых для создания межэлементных соединений, контактов, промежуточных и согласующих слоев.

При невысокой степени интеграции ИМС и при характерных размерах элементов не ниже 10 мкм все перечисленные процессы могут реализоваться методами жидкостного травления, при этом результат травления является удовлетворительным по всей совокупности выходных характеристик, таких как воспроизводимость, селективность и анизотропия. Тем не менее, при переходе к субмикронной технологии ИМС жидкостные методы травления становятся неприемлемыми в силу двух основных причин: 1) жидкостное травление носит изотропный характер, то есть скорость его одинакова по всем направлениям. Это

создает проблему бокового подтравливания под маску, при этом фактический размер протравленной области в слое под маской существенно превышает заданный размером окна в маске; 2) применение жидкостных методов сопровождается загрязнениями поверхности продуктами реакций и сторонними примесями, содержащимися в исходных реагентах и в воде, использованной для их приготовления. Замена жидкостных методов на «сухие» - плазмохимические и ионно-плазменные - позволяет существенно улучшить анизотропию процесса травления, увеличить его разрешение и дает в руки технолога мощный и гибкий инструмент, с помощью которого можно получать структуры заданной конфигурации и нужных размеров. Меняя состав плазмообразующего газа, параметры разряда можно в широких пределах варьировать скорости целевых процессов, их анизотропию и селективность в соответствии с требованиями, предъявляемыми к размерам и характеристикам изделий.

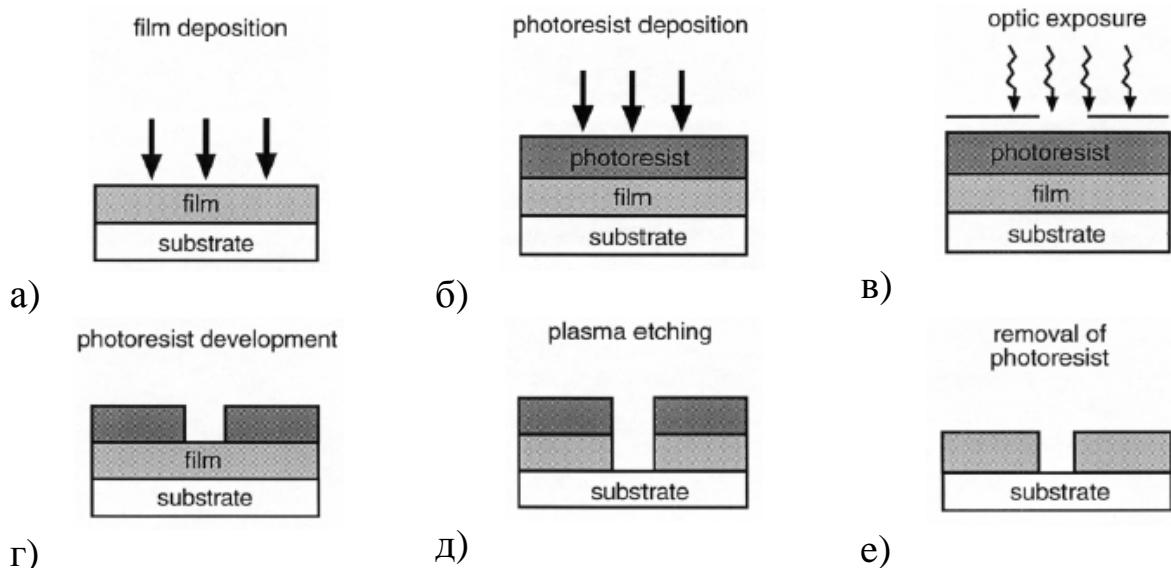


Рис. 4.1.1. Типовые операции в производстве в производстве ИМС

Анализ литературных данных последних лет, в основном зарубежных, показывает, что развитие технологии плазменной обработки материалов происходит по пути интенсификации и повышения эффективности уже хорошо отработанных и изученных процессов. В этом плане необходимо отметить, что «чистое» плазмохимическое травление, обеспечиваемое только химическим взаимодействием активных частиц плазмы с обрабатываемым материалом, начиная со второй половины 90-х годов, используется очень ограниченно. Подавляющее большинство технологических процессов травления в настоящее время реализуется в виде ионно-стимулированных и ионно-лучевых процессов, которые сочетают химические и физические эффекты воздействия на обрабатываемый

материал. Наибольшее распространение получили такие перспективные методы, как реактивное ионное травление (RIE, Reactive Ion Etching), лазерно- (LIE, Laser Induced Etching) и фото-стимулированные процессы (PIE, Photo Induced Etching).

## 4.2. Технологические требования и параметры, характеризующие процесс травления

Процесс плазменного травления характеризуется скоростью, анизотропией, разрешающей способностью, селективностью, равномерностью и текстурой, загрузочным эффектом.

**Скорость** плазменного травления характеризует скорость удаления материала и измеряется в нм/мин или других аналогичных единицах. При выборе скорости процесса необходимо учитывать следующие соображения: во-первых, длительный цикл технологической обработки нежелателен по соображениям снижения производительности аппаратуры. Во-вторых, нежелательны и слишком быстрые технологические процессы по причине ухудшения воспроизводимости результатов, равномерности обработки и т. д. На наш взгляд, наиболее целесообразны времена обработки от нескольких минут до часа, хотя в реальной технологии могут быть отклонения в ту или иную сторону. Поэтому если глубина травления задана, то скорость процесса может предварительно оценена, и эти оценки могут быть использованы при подборе технологических режимов.

**Анизотропия** – это фактор, характеризующий искажение изображения при переносе его с маски на объект за счет бокового подтравливания (рис. 4.2.1). Анизотропия может быть определена как отношение скоростей травления материала по нормали и по касательной к поверхности или как отношение глубины травления  $h$  к боковому подтравливанию  $\delta$ :  $A = R_{\parallel}/R_{\perp} = h/d$ . Очевидно, что чем выше анизотропия, тем выше качество получаемых изделий, хотя в ряде случаев изотропное травление позволяет получить положительные результаты.

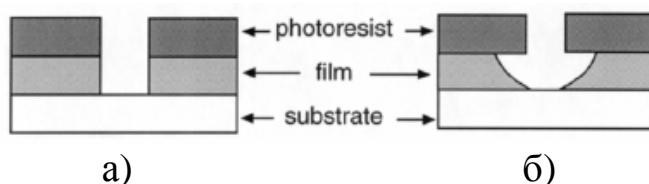


Рис. 4.2.1. Примеры анизотропного (а) и изотропного травления (б)

**Разрешающая способность** характеризует степень интеграции

микросхем и представляет собой максимально возможное число линий рисунка на 1 мм поверхности  $RS = 1000/2l$ , где  $l$ , мм, - ширина раздельно передаваемой линии. Кроме этого, разрешающую способность часто определяют наименьшей шириной линии или наименьшим расстоянием между линиями (в микрометрах), которых удается достичь в технологическом процессе. Разрешающая способность в целом определяется всем комплексом технологических процессов, в том числе и процессом травления материала.

**Селективность** травления – это отношение скоростей травления двух разных материалов (обычно основного материала и фоторезистивной маски – см. рис. 4.1.1) в одних и тех же условиях и в одном направлении. Селективность должна быть такой, чтобы можно было обеспечить травление основного материала на заданную глубину до полного стравливания маски.

**Равномерность** травления и текстура. Равномерность процесса травления обычно выражается в % и может быть найдена как

$$UN = 2 \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}} \cdot 100 , \quad (4.1)$$

где  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$  - максимальная и минимальная скорости травления, соответственно. Текстурированность поверхности характеризует изменение ее шероховатости после травления. В зависимости от условий процесса и рабочего газа текстурированность может как уменьшаться, так и возрастать.

**Загрузочный эффект** - это уменьшение скорости травления с увеличением площади обрабатываемых изделий, связанное с обеднением газовой фазы активными частицами из-за их расхода в процессе травления. Наличие загрузочного эффекта свидетельствует о том, что травление материала протекает с лимитирующей стадии доставки ХАЧ к поверхности. Этот эффект необходимо учитывать при групповой обработке пластин.

### 4.3. Рабочие газы для плазменного травления

Плазмообразующая среда в реакторе в первую очередь должна обеспечить необходимую скорость травления, селективность и анизотропию. В то же время к рабочим газам предъявляется и ряд побочных требований - безопасность в работе и отсутствие в продуктах реакции токсичных соединений, химическая инертность по отношению к конструкционным элементам установок и откачных средств,

отсутствие взаимодействия с маслами вакуумных насосов, вызывающих их деградацию, и др.

Необходимость травления широкого ассортимента материалов и обеспечение указанных выше требований привело к использованию большого количества различных газов и их смесей в технологии плазменного травления.

**Инертные газы** применяются в качестве основного компонента при ионном травлении и входят в состав различных смесей в качестве инертных разбавителей.

**Фторсодержащие газы** нашли наиболее широкое применение при травлении кремния и его соединений, а также ряда металлов 4-6 группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Чаще всего используются углеродные галогенсодержащие соединения, имеющие общее название хладоны (фреоны). Общая формула соединений этого типа имеет вид  $C_kH_lF_mCl(Br)_n$ , где  $k, l, m, n$  - число атомов углерода, водорода, фтора и хлора (брома) в молекуле хладона. Хладоны обычно распознаются по номерам, которые записываются как  $(k-1)(l+1)m$ . Наибольшее применение из хладонов получил тетрафторметан  $CF_4$  (хладон 14). Общие недостатки этой группы газов - возможность образования токсичных продуктов в процессе травления, склонность к полимеризации (особенно для сложных соединений), возможность образования элементарного углерода на обрабатываемой поверхности (для простых хладонов). Для подавления двух последних эффектов в рабочий газ часто добавляют кислород. В то же время широкая номенклатура хладонов и использование их смесей с другими газами (кислородом, водородом, азотом и т.д.) позволяет создавать рабочие смеси, обеспечивающие необходимую скорость, селективность и анизотропию процесса практически для любых объектов, образующих газообразные соединения с фтором. Из других фторсодержащих газов следует отметить шестифтористую серу  $SF_6$ , применение которой позволяет достичь высоких скоростей травления без осаждения на поверхности твердых продуктов разложения исходного газа. Весьма перспективными являются также фториды азота (в первую очередь  $NF_3$ ) и благородных газов (например,  $XeF_2$ ), позволяющие обеспечить максимальную чистоту процесса плазмохимического травления. Чистый фтор практически не применяется из-за своей высокой химической активности по отношению к конструкционным материалам технологического оборудования и токсичности.

**Хлорсодержащие газы** используются для травления металлов и соединений, не образующих газообразных продуктов с фтором – полупроводниковые соединения типа  $A^3B^5$ , алюминий, медь и

некоторые другие. Источником хлора в плазмохимических процессах могут служить хлорсодержащие хладоны, ибо в условиях разряда отщепление хлора происходит в первую очередь. Общие недостатки хлоруглеродных соединений - высокая степень полимеризации в условиях разряда, что вызывает загрязнение аппаратуры и обрабатываемого изделия, замедление травления, быструю деградацию масел вакуумных насосов. Введение кислорода не устраниет полностью полимеризационные явления, но приводит к образованию ряда токсичных продуктов, наиболее опасным из которых является фосген  $COCl_2$ . В настоящее время хлоруглеродные газы вытесняются  $Cl_2$  и  $BCl_3$ , однако применение чистого хлора сдерживается его высокой токсичностью и химической активностью. Полезные возможности в плане использования чистого хлора имеет его получение непосредственно на плазмохимической установке путем термического разложения хлорной меди по реакции  $CuCl_2 \rightarrow 1/2 Cl_2 + CuCl$ . Устойчивый поток хлора получают при температуре 350 – 400 °C. Достоинства этого метода – низкие давления хлора и обратимость химической реакции, что практически исключает превышение ПДК при аварийной ситуации. Аналогичным образом можно получать и малые количества газообразного брома.

**Прочие газы.** При травлении органических соединений широкое применение находит кислород, используемый также в качестве компонента сложных смесей при травлении металлов и полупроводников. Для очистки поверхности и мягкого травления ряда полупроводников, в первую очередь соединений  $A^3B^5$ , может быть использован водород и смеси на его основе.

На плазменное травление с помощью галогенсодержащих газов благоприятное влияние оказывают различные газовые добавки, что обуславливает широкое использование в качестве плазмообразующих сред бинарных газовых смесей. Наряду с традиционными задаваемыми параметрами процесса (давление газа, скорость потока газа, вкладываемая мощность) регулирование состава газовой смеси является гибким инструментом регулирования целевого результата обработки материала. По своему функциональному назначению газы-добавки могут быть разделены на три большие группы:

- **Газы - стабилизаторы.** Здесь наиболее часто используются благородные газы (Ar, He) и азот. Добавка этих газов стабилизирует и гомогенизирует разряд, устраняет эффекты стратификации и осцилляции плазмы в реакторе. В литературе отмечается, что механизм стабилизирующего действия может быть обусловлен тепловыми свойствами газа-добавки или изменением

электрофизических параметров разряда при изменении средней энергии и концентрации электронов.

- **Газы - травители собственных (естественных) оксидов.** Добавка этих газов способствует травлению материалов, на поверхности которых изначально присутствует слой собственного окисла. В качестве примера можно привести добавку  $C_2F_6$  к хлору или тетрахлорметану при травлении кремния, а также добавку  $BCl_3$  к хлору при травлении Al и GaAs.
- **Газы – очистители.** Этот случай может быть проиллюстрирован добавкой  $O_2$  в плазму  $CF_4$ . Во-первых, кислород насыщает радикалы  $CF_x$  (путем перевода в оксифториды  $CF_xO_y$ ), предотвращая их рекомбинацию с атомами фтора и тем самым увеличивая концентрацию химически активных частиц в плазме. Этот же механизм приводит и к подавлению полимеризации ненасыщенных продуктов распада исходных молекул на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала. Во-вторых, кислород способствует газификации углерода, предотвращая высаживание твердых нелетучих соединений. Оба из перечисленных механизмов работают и при добавке кислорода к  $CCl_4$ .

Сводка данных по газам и газовым смесям, используемым для травления различных материалов, приведена в табл. 4.3.1.

Таблица 4.3.1  
Газы и газовые смеси, используемые для травления различных материалов

Материал	Газовая среда
Si	$CF_4/O_2$ , $CF_2Cl_2$ , $CF_3Cl$ , $SF_6/O_2/Cl_2$ , $NF_3$ , $CCl_4$ , $SiF_4/O_2$ , $C_2F_6/CF_3Cl$ , $Br_2$ , $CF_3Cl/Br_2$
$SiO_2$	$CF_4/H_2$ , $C_2F_6$ , $C_3F_8$ , $CHF_3/O_2$
$Si_3N_4$	$CF_4/O_2/H_2$ , $C_2F_6$ , $C_3F_8$ , $CHF_3$
SiC	$CF_4/O_2$ , $NF_3$ , $SF_6/Cl_2$ , $CF_4/Cl_2$
Al	$BCl_3$ , $BCl_3/Cl_2$ , $CCl_4/BCl_3/Cl_2$ , $SiCl_4/Cl_2$
Cr	$Cl_2$ , $Cl_2/O_2$ , $CCl_4/Cl_2$
Mo, Nb, Ta, Ti, W	$CF_4/O_2$ , $SF_6/O_2$ , $NF_3/H_2$
Au	$C_2F_2Cl_4$ , $Cl_2$ , $CClF_3$
Cu	$Cl_2$ , $Br_2$ , $CCl_4$
GaAs	$BCl_3/Ar$ , $Cl_2/O_2$ , $Cl_2/H_2$ , $HCl$ , $H_2$ , $CCl_2F_2/O_2/Ar$

#### **4.4. Плазменное травление (ПТ)**

При плазменном травлении обрабатываемый образец помещается непосредственно в область химически активной плазмы, располагаясь на специальном подложкодержателе и находится обычно под плавающим потенциалом. Основными частицами, участвующими в процессе плазменного травления и влияющими на него, являются свободные атомы, радикалы, ионы и электроны. Вклад этих частиц в плазменное травление различен: химически активные частицы, т. е. свободные атомы и радикалы, вступают в химическую реакцию с поверхностными атомами материалов и удаляют поверхностные слои в результате образования летучих продуктов реакции, а электроны и ионы активируют эту реакцию, увеличивая скорость травления. Активирующее воздействие ионов и электронов определяется энергией, с которой они бомбардируют обрабатываемую поверхность. Значение этой энергии зависит от потенциала обрабатываемой поверхности относительно плазмы. Вследствие различия в подвижности электронов и ионов на поверхности, находящейся в плазме (если она не заземлена и на нее не подается напряжение), возникает отрицательный плавающий потенциал, который зависит от мощности, вкладываемой в разряд, давления и вида газа и при плазменном травлении обычно не превышает нескольких десятков вольт (напомним, что к плазменному травлению относятся процессы, в которых энергия ионов не превышает 100 эВ). Таким образом, величина разности потенциалов между плазмой и обрабатываемой поверхностью не может обеспечить заряженным частицам энергию, достаточную для эффективного физического распыления (при 100 эВ коэффициент распыления не превышает 0,1 атом/ион). Но в то же время энергия ионов и электронов достаточна для разрушения химической связи между поверхностными атомами материала, активации химической реакции и стимулирования процессов десорбции образующихся продуктов. В результате скорость травления возрастает. Кроме этого, положительные ионы сами обладают химической активностью и могут вступать в реакцию. В большинстве случаев вклад химической реакции между ионами и материалом в плазменном травлении незначителен по сравнению с вкладом химической реакции с участием нейтральных активных частиц. Это объясняется тем, что концентрация ионов в плазме ( $10^9 - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) значительно ниже концентрации нейтральных активных частиц ( $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

Генерацию энергетически и химически активных частиц для осуществления плазменного травления производят в реакторах, которые в зависимости от вида конкретного процесса должны удовлетворять определенным требованиям. В первую очередь, должны обеспечиваться заданные скорость и равномерность процесса при приемлемых

мощности разряда и расходе рабочего газа. Таким требованиям удовлетворяют реакторы с объемным расположением подложек в плазме и реакторы диодного типа, в которых подложки размещают на плоских электродах.

Реакторы с объемным расположением подложек чаще всего имеют цилиндрическую форму и выполняются из кварца. Основные конструктивные решения таких реакторов схематично изображены на рис. 4.4.1. Плазма в реакторах возбуждается либо индуктором (а) – (е), либо с помощью обкладок конденсатора (ж) – (к), либо совместно индуктором и обкладками конденсатора (л). Во всех случаях электроды вынесены за пределы реакционно-разрядной камеры, что обеспечивает отсутствие взаимодействия плазмы с их материалом и, следовательно, чистоту процессов плазменного травления. Наиболее простая конструкция реактора представлена на рис. 4.4.1,а, однако в такой системе наблюдается изменение концентрации активных частиц, а следовательно, и скорости травления по длине реактора, обусловленное протеканием вдоль него газового потока. Кроме того, из-за расположения подложек перпендикулярно потоку происходит их взаимная экранировка. В таком реакторе газ подается и откачивается через фланцы, что усложняет операции загрузки и выгрузки пластин. Конструкция реактора с измененной подачей газа и одним съемным фланцем (рис. 4.4.1,б) облегчает загрузку и выгрузку пластин, однако газовый поток в ней организован не оптимальным образом. Для улучшения равномерности подачи газового реагента используют коллекторы в виде трубок, расположенных симметрично вдоль цилиндрических стенок реактора (рис. 4.4.1,в). В наиболее совершенной конструкции реактора с распределенным напуском и откачкой газа (рис. 4.4.1,г) предусмотрена съемная внутренняя камера с прорезями для откачки и штырьками для точной установки кассеты с пластинами, составляющая единое целое с фланцем. Эта камера обеспечивает равномерное травление и позволяет ускорить и упростить операции загрузки и выгрузки подложек. Рассмотренные конструкции реакторов дают разброс скоростей травления по подложке и в партии не более 10—15%. Для улучшения равномерности обработки в реакторе может быть использовано магнитное поле, вектор которого направлен параллельно оси реактора (рис. 4.4.1,д). Ось реактора может быть расположена как горизонтально, так и вертикально. Реактор с вертикальной осью (рис. 4.4.1,е) может служить, например, для травления пленок на основе соединений хрома. Подложкодержатель в такой системе снабжен нагревателем. В этих реакторах применяют индуктивное возбуждение плазмы. Реакторы с емкостным способом возбуждения плазмы (рис. 4.4.1,ж-л) различаются формой обкладок

конденсатора (электродов) и способом подачи газа. В реакторе, представленном на рис. 4.4.1,к, электроды выполнены в виде пластин, расположенных на внешней стенке кварцевого реактора в верхней его части. Такая конструкция не обеспечивает хорошей равномерности плазмы в реакторе, поэтому предложено использовать электроды в виде двух полуцилиндров, охватывающих реактор (рис. 4.4.1,з). Чтобы устранить взаимную экранировку пластин, можно пользоваться реактором с подачей газа и откачкой через отверстия в цилиндрической стенке реактора (рис. 4.4.1,и). Более совершенная конструкция с распределенной подачей и откачкой газа представлена на рис. 4.4.1,к).

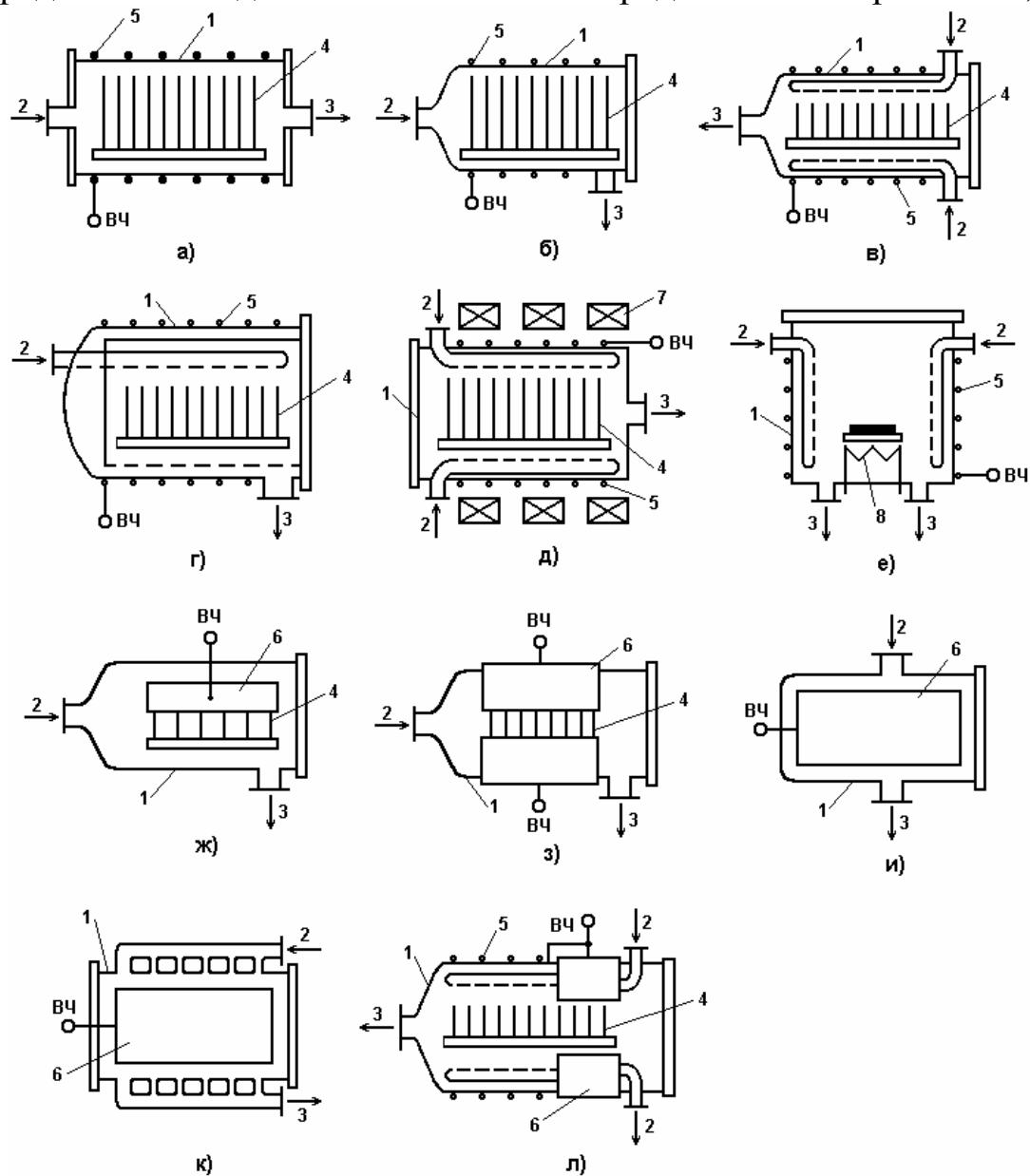


Рис. 4.4.1. Типичные схемы реакторов плазменного травления: 1 – вакуумная камера, 2 – линия напуска газа, 3 – линия откачки, 4 – обрабатываемые подложки, 5 – индуктор, 6 – конденсаторные обкладки, 7 – магнит, 8 – нагреватель

Общей чертой всех реакторов объемного типа является кассетная загрузка подложек. Одновременно в реакторе может обрабатываться 20-100 подложек. Высокая производительность установок - их главное достоинство. В то же время кассетная загрузка подложек имеет существенные недостатки. Во-первых, это большая суммарная площадь обрабатываемой поверхности и, как следствие, возможность проявления загрузочного эффекта (рис. 4.4.2, а). Во-вторых, для получения стабильных результатов травления при обработке пластин партиями необходима высокая точность поддержания рабочих параметров от цикла к циклу, что является сложной технической задачей.

В процессе плазменного травления подложки вследствие рекомбинации на их поверхности заряженных частиц с выделением энергии, бомбардировки заряженными и нейтральными частицами, химической реакции, воздействия излучения плазмы могут нагреваться до 100 - 400 °С. При плазменном травлении может наблюдаться неравномерное распределение температуры обрабатываемых подложек, например при травлении в цилиндрических реакторах периферийные участки подложек нагреваются больше, чем центральная область. Кроме того, наблюдается неодинаковый нагрев различных подложек вследствие неравномерного пространственного распределения температуры газа в объеме реактора. Принимая во внимание аррениусовскую зависимость скорости травления от температуры (рис. 4.4.2, б), это приводит к неравномерности плазменного травления по диаметру подложек и различных подложек в партии. Одним из способов снижения температуры подложек является закрепление их на проводящей алюминиевой пластине - радиаторе, которая превышает размеры подложек.

Основными рабочими параметрами, определяющими характеристики процесса плазменного травления, являются: мощность, вкладываемая в разряд, рабочее давление, расход газа и способ его подвода к обрабатываемой поверхности, температура подложек, состав используемого газа. Зависимости скорости плазмохимического травления от мощности разряда в основном растущие (рис. 4.4.2, в), хотя в ряде случаев наблюдалось насыщение или максимум. Участок роста обусловлен ростом скорости генерации ХАЧ при увеличении температуры и концентрации электронов в плазме.

Характер влияния давления газа на скорость ПТ является более сложным. В области низких давлений, когда средняя энергия электронов много больше пороговой энергии диссоциации молекул плазмообразующего газа, дальнейшее понижение давления и рост  $T_e$  не приводят к заметному росту константы скорости диссоциации. В то же время концентрации исходных молекул и электронов снижаются, что

вызывает снижение скорости генерации ХАЧ, плотности их потока на поверхности и скорости ПТ. В области высоких давлений, при  $kT_e < e_{th,dis}$ , дальнейшее повышение давления и снижение средней энергии электронов приводят к снижению скорости генерации ХАЧ за счет резкого падения константы скорости диссоциации. Таким образом, зависимость скорости ПТ от давления имеет максимум (рис. 4.4.2,г), причем при одинаковой удельной мощности разряда этот максимум сдвинут в область меньших давлений в системах с емкостным возбуждением плазмы по отношению к системам с индуктивным возбуждением.

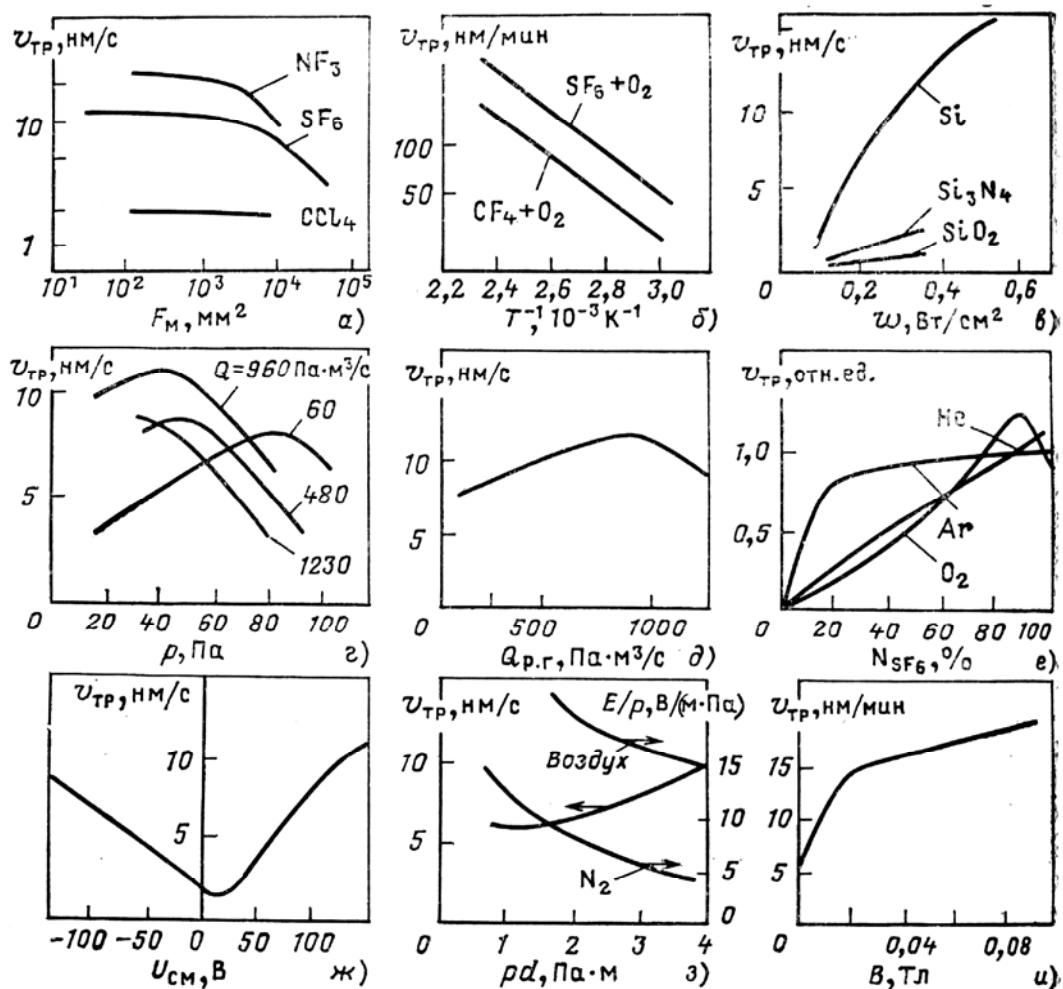


Рис. 4.4.2. Зависимость скорости плазменного травления от параметров процесса: а - от площади при ПТ Si, б - от температуры при ПТ W, в - от удельной мощности при ПТ в SF<sub>6</sub>, г - от давления при ПТ Si в SF<sub>6</sub>, д - от расхода газа при ПТ Si в SF<sub>6</sub>, е - от содержания SF<sub>6</sub> в бинарных смесях при ПТ Si, ж - от величины отрицательного смещения на образце при ПТ Si в SF<sub>6</sub>, з - от произведения  $Pd$  при ПТ Si в SF<sub>6</sub>, и-магнитной индукции при ПТ SiO<sub>2</sub> в CHF<sub>3</sub>

Увеличение расхода рабочего газа приводит к возрастанию абсолютного значения скорости плазменного травления материалов

(рис. 4.2.4,д). Этот эффект связан с увеличением концентрации активных частиц в плазме в результате быстрой смены обедненного реагента свежим газом и ускорением доставки активных частиц к обрабатываемой поверхности. При значительном увеличении потока наблюдается спад скорости травления вследствие того, что активные частицы будут уноситься потоком из зоны реакции и откачиваться вакуумной системой, прежде чем успеют вступить в химическую реакцию с материалом подложки.

При проведении ПТ важен выбор не только рабочего газа, но и добавок к нему, которые, не принимая непосредственного участия в процессе травления, могут существенно увеличить эффективность использования основного газа (рис. 4.4.2,е). Основным механизмом влияния газа-добавки на скорость ПТ является увеличение концентрации ХАЧ в реакторе, которое может реализоваться через:

- 1) уменьшение вероятности рекомбинации ХАЧ на стенках реактора и
- 2) увеличение скорости генерации ХАЧ. Последний механизм может реализоваться как через появление дополнительных каналов диссоциации молекул при взаимодействии с возбужденными частицами газов-добавок, так и через увеличение скорости диссоциации электронным ударом при изменении электрофизических параметров плазмы.

Наличие эффекта увеличения скорости травления при подаче на обрабатываемый материал смещения как отрицательной, так и положительной полярности (рис. 4.4.2,ж) свидетельствует о том, что процесс ПТ одинаково эффективно активируется как ионной, так и электронной бомбардировкой. Хотя оба этих фактора затрудняют адсорбцию ХАЧ, они оказывают стимулирующее действие на химическую реакцию на поверхности и десорбцию продуктов взаимодействия. При подаче положительного смещения определенную роль могут играть отрицательные ионы, которые рекомбинируют на поверхности с образованием нейтральных ХАЧ.

Параметр  $Pd$  (рис. 4.4.2,з) или  $d/I_e$  представляет собой меру количества столкновений, которое претерпевает электрон на пути к стенке реактора. Поэтому  $E/P \propto eEl_e$  есть мера энергии, принимаемой электроном от электрического поля между двумя последовательными столкновениями, и определяет величину средней энергии электронов при данном расстоянии между электродами. При  $Pd > 1$  скорость ПТ растет с увеличением объема зоны плазмы, а при  $Pd < 1$  это изменение прекращается из-за увеличения  $E/P$  и концентрации ХАЧ.

Влияние поперечного магнитного поля (рис. 4.4.2,и) связано с изменением траектории движения электрона (закручивания в спираль) и увеличением частоты столкновений, приводящих к образованию ХАЧ.

При больших значениях индукции наступает насыщение из-за ограниченности числа молекул рабочего газа.

Важным фактором, влияющим на равномерность ПТ, является распределение плотности плазмы по объему реактора, которое определяет равномерность генерации химически активных частиц. Пространственное распределение заряженных частиц в объеме реактора определяется распределением электрических и магнитных полей и зависит от физических процессов, протекающих в ионизированных газах. Главной причиной, вызывающей неравномерное распределение этих частиц по объему, является амбиполярная диффузия. В цилиндрических реакторах для плазменного травления это создает радиальный градиент потенциала, причем радиальное электрическое поле  $E$  направлено таким образом, что замедляет дрейф электронов к стенке, но ускоряет дрейф ионов. Это может привести к радиальной неравномерности травления подложек, помещаемых в кассете соосно с реактором. Для улучшения равномерности травления следует выбирать отношение диаметра обрабатываемых пластин к диаметру реакционно-разрядной камеры равным 1/4. В тех случаях, когда диаметр пластин больше длины реактора, рекомендуется применять емкостной способ возбуждения разряда, а в противном случае - индукционный.

Селективность ПТ также зависит от операционных параметров процесса, примеры такого влияния для системы Si/SiO<sub>2</sub> приведены на рис. 4.4.3. Рост интенсивности ионной бомбардировки с ростом вкладываемой мощности приводит к снижению селективности (рис. 4.4.3,а). Селективность существенно увеличивается с ростом давления и расхода газа (рис. 4.4.3,б,в), характер этого влияния обусловлен тем, что ПТ кремния обычно происходит в диффузионной области, а SiO<sub>2</sub> – в кинетической. Значительного увеличения селективности можно достичь при добавлении к фторсодержащим газам кислорода (рис. 4.4.3,г), который уменьшает рекомбинацию атомов фтора и повышает скорость травления кремния. Снижение селективности при высоких содержаниях кислорода связано с окислением поверхности. Эффект добавок водорода (рис. 4.4.3,д) обусловлен связыванием атомов фтора с образованием HF. Увеличение интенсивности ионной бомбардировки приводит к росту скорости процесса, протекающего в кинетическом режиме (рис. 4.4.3,е), а рост площади обрабатываемой поверхности оказывается только на скорости реакции в диффузионной области (рис. 4.4.3,ж). Влияние частоты ВЧ поля связано со снижением скорости травления оксида кремния из-за изменения условий ионной бомбардировки (рис. 4.4.3,з). Эффект влияния магнитного поля на селективность может быть объяснен с тех же позиций, что и для скорости травления. При малых значениях индукции рост

селективности связан с ростом скорости травления  $\text{SiO}_2$ . При высоких значениях  $B$  концентрация ХАЧ возрастает настолько, что режим травления Si также переходит в кинетический и резко возрастает скорость травления.

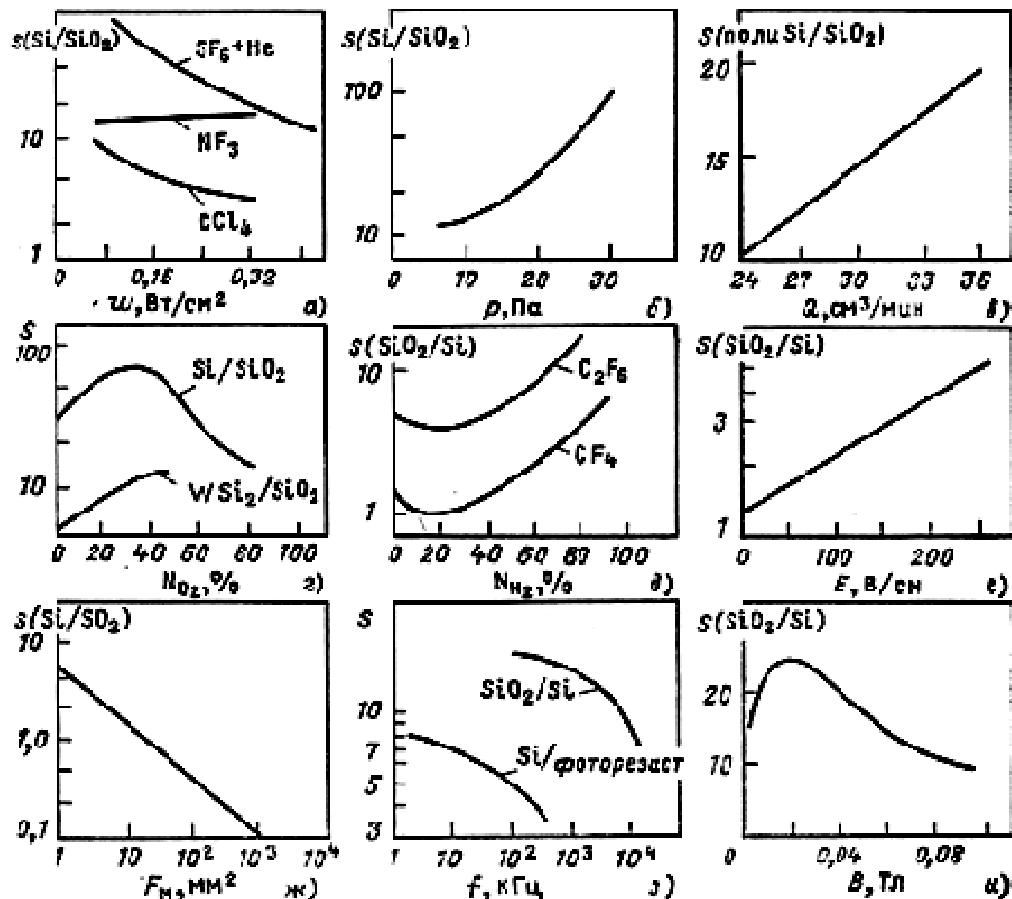


Рис. 4.4.3. Зависимость селективности ПТ от параметров процесса: а - от ВЧ мощности в различных газах, б - от давления  $\text{SF}_6$ , в - от расхода газа при ПТ поликремния в  $\text{SF}_6$ , г - от содержания кислорода в смеси с  $\text{SF}_6$ , д - от содержания водорода в смесях с  $\text{CF}_4$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$ , е - от напряженности поля у поверхности подложки в  $\text{SF}_6$ , ж - от площади обрабатываемой поверхности в  $\text{SF}_6$ , з - от частоты ВЧ поля в смеси  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ , и - от индукции магнитного поля при ПТ  $\text{SiO}_2$  в  $\text{CHF}_3$

При производстве ИМС с субмикронными размерами элементов ПТ может быть применено только для формирования топологии в пленках толщиной более 0.5 мкм. Это обусловлено значительным подтравливанием под маскирующий слой, при этом величина подтравливания в некоторых случаях равна глубине травления. При ПТ показатель анизотропии обычно не превышает 2 - 4, что ограничивает предельное разрешение процесса на уровне 1.0—0.7 мкм. При требовании прецизионного травления плазменное травление может быть применимо, пока отношение ширины линии к толщине слоя

превышает 5:1. Наличие анизотропии при плазменном травлении обусловлено природой пограничного слоя между плазмой и поверхностью обрабатываемого материала. Его природа такова, что заряженные частицы в нем вследствие разности потенциалов между поверхностью и плазмой движутся по траекториям, перпендикулярным поверхности материала. Но все же основную роль в плазменном травлении играют незаряженные активные частицы (ионы и электроны только стимулируют их реакции), а они, вследствие хаотичности движения, и вызывают подтравливание под маскирующий слой. Увеличение анизотропии, и, следовательно, разрешения плазменного травления, возможно при снижении рабочего давления. При этом увеличивается длина свободного пробега активных частиц и при небольших размерах окон в маскирующем слое, сравнимых с его толщиной (примерно 0,5 мкм), вероятность попадания активных частиц на боковые стенки подвергаемых травлению элементов значительно снижается. Диапазон рабочих давлений при плазменном травлении определяется характеристиками используемого для возбуждения плазмы разряда. Наиболее перспективным в этом плане является СВЧ разряд, позволяющий проводить процесс при давлениях меньше 0,1 Па, однако при этом снижается скорость травления материалов.

В настоящее время при изготовлении ИМС и полупроводниковых приборов ПТ применяется для многих материалов, к числу которых в первую очередь относятся кремний и его соединения, молибден, титан, tantal, вольфрам и др. С точки зрения влияния на обрабатываемые структуры при ПТ могут проявляться следующие особенности:

- Увеличение шероховатости обрабатываемой поверхности, которое может быть связано, во-первых, с загрязнениями (выделение твердых продуктов разложения исходных газов, распыление электродов и конструкционных материалов реактора и т.д.) и, во-вторых, с переосаждением основного травимого материала, которое проявляется, преимущественно, при высоких скоростях травления. Для устранения первой причины необходимо правильно подбирать рабочие среды, использовать химически инертные по отношению к плазмообразующему газу конструкционные материалы реакторов, по возможности снижать потенциалы электродов. Исключение переосаждения основного материала может быть достигнуто выбором оптимального соотношения между скоростью травления и потоком рабочего газа.
- Появление радиационных дефектов, связанное с ионной бомбардировкой и ультрафиолетовым облучением. При плазмохимическом травлении радиационные дефекты, как правило, незначительны и, в случае необходимости, могут быть легко устранины отжигом при 400 - 500 °C.

## **4.5. Радикальное травление (РТ)**

Радикальное травление представляет собой химическую реакцию взаимодействия атомов и радикалов, образующихся в условиях разряда, с материалом подложки. При этом обрабатываемый материал находится в зоне послесвечения, то есть отделен от плазмы перфорированным металлическим цилиндром, газовым промежутком или другим способом. В таких условиях практически исключено попадание на поверхность электронов и ионов и значительно ослаблено воздействие излучения плазмы. Доставка атомов или радикалов из зоны разряда к обрабатываемой поверхности осуществляется с потоком газа или за счет диффузии. Радикальному травлению подвергаются материалы, которые образуют стабильные летучие соединения с активными частицами и не требуют при этом активации реакции травления заряженными частицами или физического распыления их поверхности.

РТ может осуществляться в реакторах с перфорированным цилиндром (рис. 4.5.1,а-г) или в реакторах с объемным разделением плазменной и реакционной зон. Различие между реакторами внутри каждого типа состоит в расположении элементов, способах загрузки подложки, входа и выхода газа. В цилиндрических реакторах с перфорированным цилиндром используется возбуждение плазмы индукционным (рис. 4.5.1,а) и емкостным способами (рис. 4.5.1,б-г). В обоих случаях разряд является безэлектродным. При этом применяется ВЧ- (рис.4.5.1,а-б) или СВЧ- (рис. 4.5.1,г) генераторы. Различие между туннельными реакторами состоит также в том, что перфорированный цилиндр может быть заземлен (рис. 4.5.1,г), служить ВЧ-электродом (рис. 4.5.1,б,в) или находиться под плавающим потенциалом (рис.4.5.1,а). Перфорированный цилиндр изготавливается из углеродистой стали, никеля или алюминия, имеет прозрачность не менее 25% и диаметр отверстий более 3 мм (он должен быть больше длины свободного пробега частиц, чтобы не препятствовать их проникновению внутрь цилиндра). Наиболее широко применяются цилиндрические реакторы с горизонтальным расположением оси, что удобно для кассетной загрузки подложек. Имеются также установки с вертикальным расположением оси реактора (рис.4.5.1,в), что обеспечивает удобство вращения подложкодержателя. Цилиндрические реакторы с перфорированным цилиндром широко используются в промышленности, в то время как реакторы с разделением реакционной и разрядной камер и кассетной загрузкой (рис. 4.5.1,д,з) не получили широкого распространения. Опыт их использования показал, что основной недостаток таких реакторов - большая неравномерность травления по подложке и в партии вследствие неоднородности

распределения активных частиц по диаметру и длине реакционной камеры. Особенно большая неравномерность (~50 - 100 %) наблюдается в реакторе, изображенном на рис. 4.5.1,д, причиной чего является L-образная конструкция реактора. Использование нескольких различных камер (рис. 4.5.1,в) уменьшает неравномерность до 15 - 30%, но требует применения мощного ВЧ генератора и усложняет систему согласования.

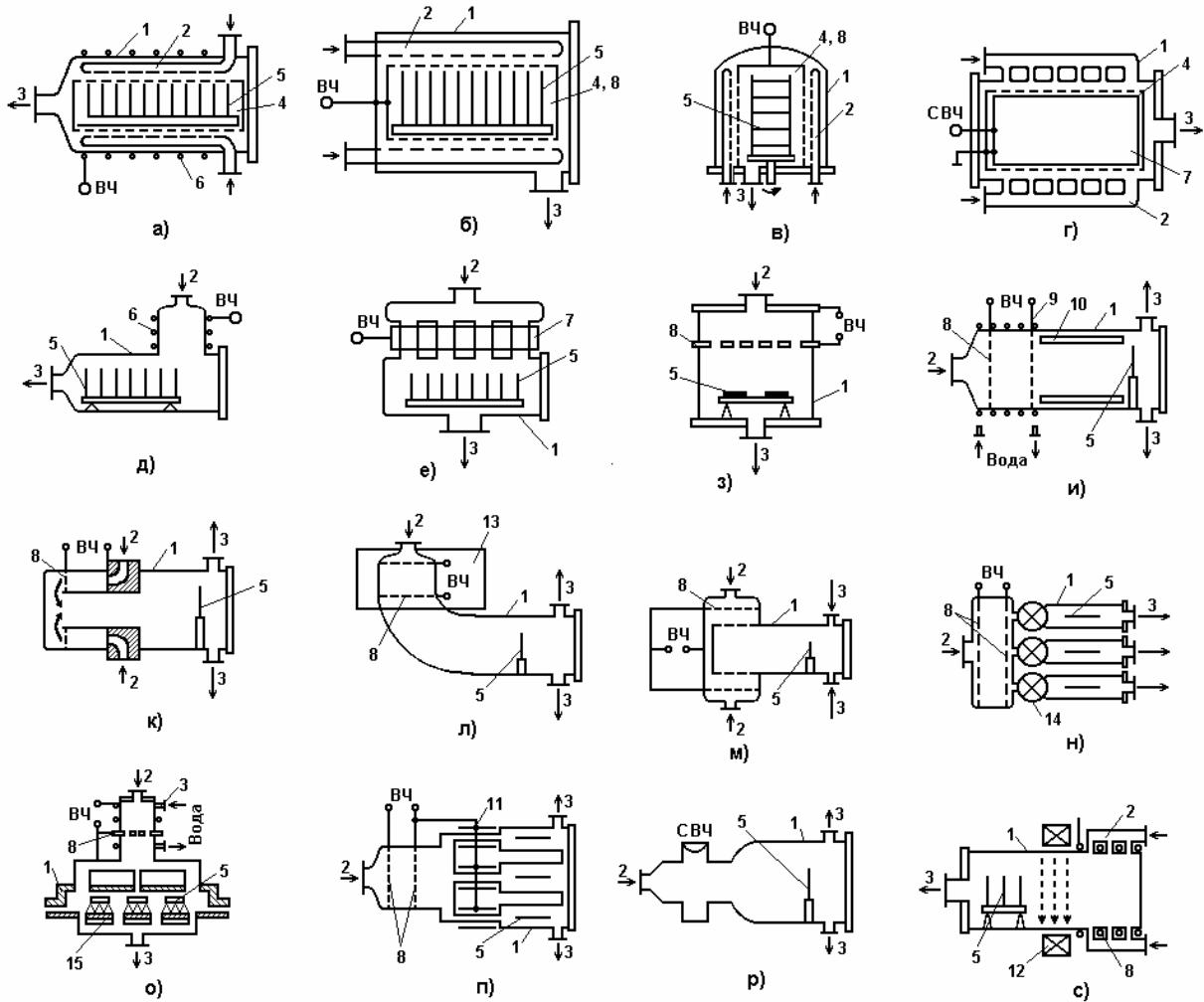


Рис. 4.5.1. Типичные конструкции реакторов для проведения процесса РТ: 1 – вакуумная камера, 2 – линия подачи газа, 3 – линия откачки, 4 – перфорированный цилиндр, 5 - обрабатываемые подложки, 6 – индуктор, 7 – конденсаторные обкладки, 8 – перфорированные электроды, 9 – система водяного охлаждения, 10 – вкладыш, 11 – дополнительные электроды, 12 – магнит, 13 – экран, 14 – регулируемый затвор, 15 – нагреватель

Значительное улучшение равномерности (до 0.5 - 1%) достигается при индивидуальной обработке подложек с расположением их перпендикулярно потоку протекающего через реактор газа. При индивидуальной обработке разрядную камеру можно выполнить в виде отдельного устройства, которое присоединяется к реакционной камере.

Подложки можно последовательно вводить в поток активного газа, вытекающий из разрядной камеры, а затем перемещать на другую позицию, где будет проводиться следующая операция травления или нанесения слоев материала с помощью другой разрядной камеры. Таким образом, индивидуальная обработка подложек позволяет совместить несколько операций в одном вакуумном цикле и создать установки непрерывного действия, что чрезвычайно затруднено при кассетной загрузке подложек. Появляется также возможность индивидуального контроля каждой подложки и облегчается автоматизация процесса.

Варианты конструкций реакторов для индивидуальной обработки подложек, позволяющие проводить одну операцию, представлены на рис. 4.5.1,и,к,п,м,р. В этих реакторах разрядная и реакционная камеры для упрощения объединены. Поток газа из разрядной камеры может доставляться также к нескольким подложкам, расположенным в одной реакционной камере (рис.4.5.1,з,о,с) и в несколько реакционных камер (рис.4.5.1,к,п) в зависимости от требований конкретного процесса травления. В большинстве реакторов разряд в реакционной камере возбуждают с помощью электродных и безэлектродных ВЧ и СВЧ разрядов. Электроды обычно выполнены в виде плоских пластин с отверстиями, через которые протекает поток газа. Для более полной доставки активных частиц потоком газа из плазмы к подложкам стенки разрядной камеры охлаждают, а в реакционной зоне устанавливают вкладыш из оксида алюминия (рис.4.5.1,и). Таким способом уменьшают потери активных частиц на взаимодействие со стенками реактора и позволяют увеличить скорость травления вдвое. Сохранение активных частиц происходит и при наличии дополнительных электродов, соединенных с ВЧ генератором и поддерживающих разряд в каналах, по которым транспортируются частицы (рис.4.5.1,п). Такое устройство особенно эффективно при значительном удалении подложек от разрядной зоны. В реакторах разрядную зону можно расположить так, что излучение плазмы не будет попадать на подложки (рис.4.5.1,к-м) и, следовательно, облегчится процесс визуального контроля травления. Между реакционной и разрядной камерами можно расположить кран или вентиль (рис.4.5.1, н), степень открытия которых позволяет регулировать условия травления. Для разделения разрядной и реакционной зон может служить магнитное поле, которое препятствует проникновению заряженных частиц к подложкам (рис.4.5.1,с).

Скорость РТ при одних и тех же операционных параметрах процесса (удельной мощности разряда, давлении газа, скорости потока газа и др.) всегда меньше скорости ПТ из-за рекомбинации ХАЧ при доставке из зоны плазмы в реакционную зону и отсутствия стимуляции химических реакций ионной бомбардировкой и излучением плазмы.

Рис. 4.5.2 представляет зависимости скорости радикального травления от конструкционных особенностей реактора и основных операционных параметров процесса. На изменение скорости РТ с удалением подложек от зоны плазмы (рис. 4.5.2,а,в) влияют любые факторы, определяющие убыль потока ХАЧ при постоянных операционных параметрах: материал реактора, его размеры и температура стенок. Эти факторы определяют скорость гетерогенной рекомбинации ХАЧ на пути от зоны плазмы до обрабатываемой поверхности. Очевидно, что при данной величине  $l$  наибольшая скорость травления будет обеспечиваться теми ХАЧ, которые имеют наименьшую вероятность рекомбинации или наибольшее время жизни. Например, при разряде в смеси  $\text{CF}_4+\text{O}_2$  возможно образование радикалов  $\text{COF}$ , которые имеют значительно большее время жизни, чем атомы фтора. Это служит объяснением роста скорости РТ при увеличении содержания  $\text{O}_2$ , как это показано на рис. 4.5.2,б. Наличие максимума обусловлено снижением скорости генерации ХАЧ из-за уменьшения доли фторсодержащих молекул в исходной плазмообразующей смеси.

Для процессов РТ, протекающих в кинетическом режиме, характерна аррениусовская зависимость скорости (рис. 4.5.2,г). Энергии активации, определяемые по температурным зависимостям скоростей травления, не являются истинными, так как представляют интегральный эффект протекания не только самой химической реакции, но и адсорбционно-десорбционных процессов с участием как ХАЧ, так и продуктов реакции. Например, при РТ в  $\text{CF}_4$  в зависимости от условий процесса энергии активации для кремния (поли- и монокристаллического) составляют 3.8 - 10.5 кДж/моль, двуокиси кремния 17.1 - 18.0 кДж/моль, нитрида кремния 16.7 кДж/моль, стекол фосфоросиликатных ( $\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{SiO}_2$ ) и боросиликатных ( $\text{B}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ ) - 6.7 - 14.5 кДж/моль. Эти величины характерны для адсорбционно-десорбционных процессов.

Увеличение мощности разряда при радикальном травлении увеличивает скорость травления (рис. 4.5.2,д) вследствие возрастания скорости генерации ХАЧ в разрядной зоне и, следовательно, повышения их концентрации в реакционной зоне. На кривой зависимости скорости травления от мощности может наблюдаться максимум, который является следствием максимума на кривой зависимости скорости генерации активных частиц от приложенной мощности.

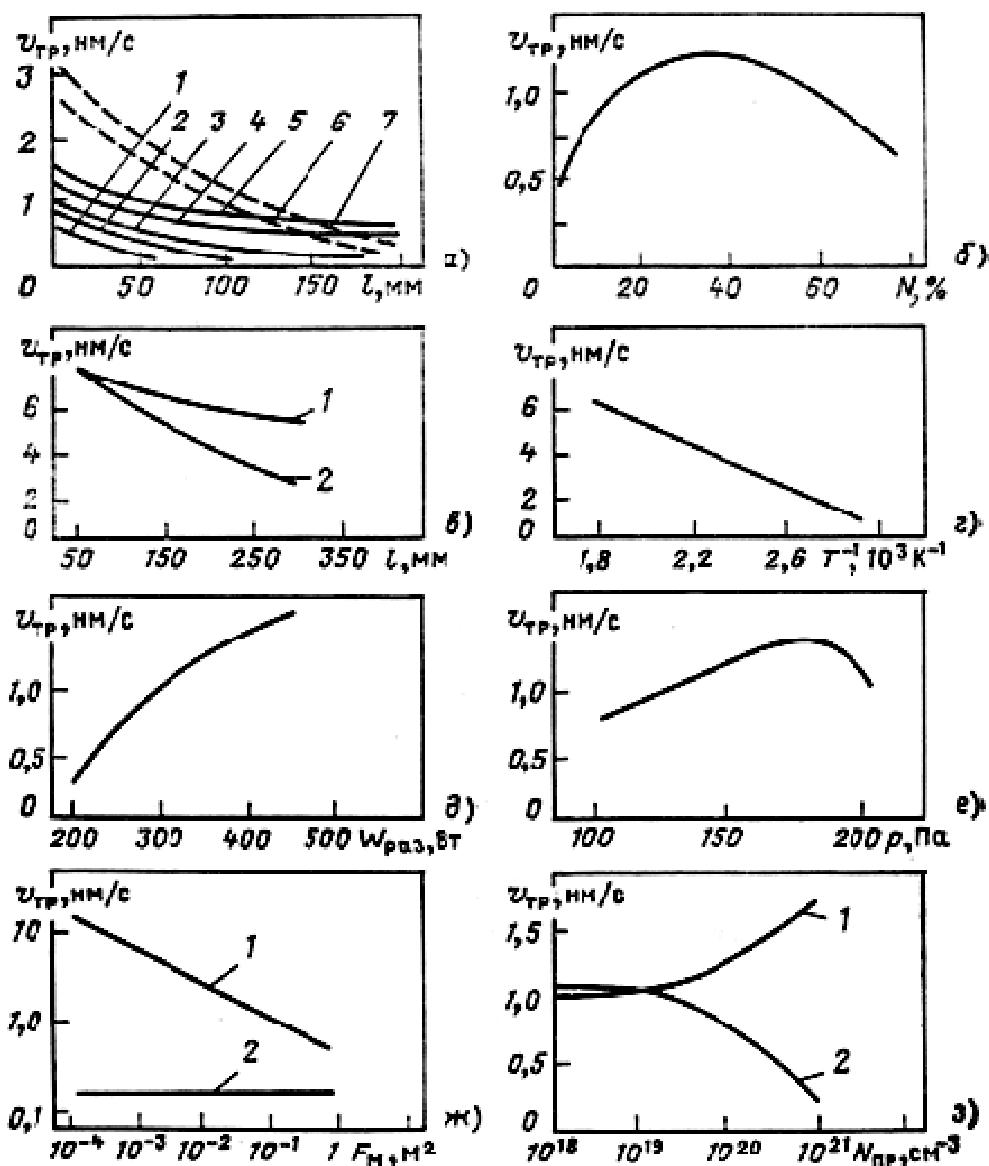


Рис. 4.5.2. Зависимость скорости РТ от параметров процесса: а - от расстояния между подложкой и границей зоны плазмы для Si (13 Па, 200 Вт, 1 -  $CF_4$ , 2 -  $95\% CF_4 + 5\% O_2$ , 3 -  $90\% CF_4 + 10\% O_2$ , 4 -  $40\% CF_4 + 60\% O_2$ , 5 -  $65\% CF_4 + 35\% O_2$ , 6 -  $90\% SF_6 + 10\% O_2$ , 7 -  $67\% SF_6 + 33\% O_2$ ), б - от содержания  $O_2$  в смеси  $CF_4 + O_2$  для Si, в - от расстояния между подложкой и границей зоны плазмы для Si в  $50\% CF_4 + 50\% O_2$  в реакторах из Al (1) и кварца (2), г - от температуры для Si в  $SF_6$ , д - от вкладываемой мощности для  $SiO_2$  в  $CF_4$ , е - от давления для  $SiO_2$  в  $CF_4$ , ж - от площади обрабатываемой поверхности в  $CF_4$  для Si (1) и  $SiO_2$  (2), з - для Si в  $CF_4$  от концентрации примеси Р (1) и В (2) в Si

На зависимостях скорости РТ от давления газа обычно наблюдается максимум (рис. 4.5.2, е), обусловленный аналогичной зависимостью скорости генерации ХАЧ в разрядной зоне. Причина этого эффекта была рассмотрена в предыдущем разделе. В

цилиндрических реакторах с перфорированными металлическими экранами диапазон рабочих давлений обычно составляет 100 - 700 Па для ВЧ индукционных разрядов и 20 -100 Па для безэлектродных ВЧ емкостных разрядов. В реакторах с электродными ВЧ емкостными разрядами и разделением разрядной и реакционных камер диапазон рабочих давлений составляет 5 - 50 Па, а при использовании магнитного поля или СВЧ разрядов 0.1 - 1 Па. Давление является важным параметром, влияющим на равномерность и анизотропию радикального травления. С понижением рабочего давления увеличивается анизотропия, а следовательно, и разрешающая способность процесса. Это явление, как и при плазменном травлении, связано с увеличением длины свободного пробега и уменьшением рассеивания активных частиц вследствие столкновений. При этом уменьшается вероятность попадания активных частиц на боковые стенки подвергаемых травлению элементов, особенно если эти элементы небольшие. Возможно радикальное травление, при котором давление в реакционной и разрядной камерах различно. В этом случае играет роль не только значение давления, но и его перепад между камерами, который будет определять величину и скорость потока газа, доставляющего активные частицы к подложкам.

Скорость РТ при прочих одинаковых параметрах процесса сильно зависит от расхода (скорости потока) газа. При подаче газового потока параллельно поверхности пластин на зависимости скорости РТ от расхода газа обычно имеется максимум. Увеличение расхода газа сначала приводит к росту скорости РТ за счет увеличения эффективности доставки ХАЧ из области плазмы в реакционную зону. При больших скоростях потока время пребывания газа в реакционной зоне становится малым, при этом возрастает доля ХАЧ, которые откачиваются не успев вступить в реакцию с материалом подложки. В системах РТ с перфорированным цилиндром расход газа составляет 50 - 100 см<sup>3</sup>/мин, а в системах с доставкой активных частиц потоком газа 4 - 30 см<sup>3</sup>/мин.

Когда лимитирующей стадией РТ является доставка ХАЧ к поверхности, скорость процесса зависит от площади обрабатываемой поверхности, то есть проявляется загрузочный эффект. Для процессов, протекающих в кинетическом режиме, такая зависимость отсутствует (рис. 4.5.2,ж).

Кроме операционных параметров существует ряд неуправляемых и трудноконтролируемых факторов, которые оказывают влияние на скорость РТ. Это в первую очередь вид и состояние поверхности обрабатываемого материала, а также наличие примесей в рабочем газе. При травлении легированных полупроводников наблюдается

зависимость скорости травления от вида и концентрации легирующей примеси (рис. 4.5.2,3). Более высокую скорость РТ кремния, легированного фосфором, по сравнению с кремнием, легированным бором, можно объяснить более высокой летучестью  $\text{PF}_5$  по сравнению с  $\text{BF}_3$ .

По сравнению с плазменным и реактивным ионно-плазменным травлением, РТ обладает следующими преимуществами:

1. При РТ температура обрабатываемых подложек значительно ниже, поэтому может быть получена большая селективность травления различных материалов. Так, отношение скоростей травления  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  в  $\text{CF}_4$  при плазменном травлении равно 8 - 10, а при радикальном травлении возрастает до 30 - 50. Нагревание подложек, подвергаемых радикальному травлению, происходит вследствие экзотермического эффекта химической реакции и излучения плазмы. Равновесная температура в зоне реакции при радикальном травлении внутри перфорированного цилиндра обычно не превышает  $150^\circ\text{C}$ , что значительно ниже температуры, которая установилась бы при отсутствии цилиндра. Это можно объяснить отсутствием внутри цилиндра рекомбинации заряженных частиц, при которой выделяется большое количество тепла, а также отсутствием ионной и электронной бомбардировки обрабатываемых подложек.
2. При некоторых режимах возможно РТ через незадубленные фоторезистивные маски. Хорошая стойкость фоторезиста при радикальном травлении позволяет использовать тонкие маски (0.1—0.3 мкм) и получать более высокое разрешение элементов микросхем.
3. Отсутствие ионной бомбардировки поверхности пластин исключает термические и радиационные повреждения кристаллических структур, а также и появление индуцированных зарядов на обработанной поверхности. Последнее особенно важно при производстве МДП структур.

Так как РТ обеспечивается только химической реакцией между активными частицами и атомами обрабатываемого материала, его основным недостатком является изотропность, то есть скорость травления по нормали к поверхности близка к скорости бокового подтравливания. На величину подтравливания оказывают влияние, в основном, три фактора: температура обрабатываемых подложек, площадь, подвергаемая травлению, и состав рабочего газа. Снижение температуры уменьшает подтравливание, но при этом снижается абсолютное значение скорости травления. Поэтому для повышения скорости травления в рабочий газ  $\text{CF}_4$  добавляют  $\text{O}_2$ . Меньшее подтравливание наблюдается при малых площадях обрабатываемого

материала, при которых загрузочный эффект не проявляется и скорость травления определяется присущими материалу свойствами. Следовательно, небольшие площади обработки, например, поштучная индивидуальная обработка пластин, предпочтительнее с точки зрения получения меньшего подтравливания под маску. Снижение рабочего давления позволяет добиться анизотропного радикального травления. Так, при давлениях меньше 1 Па может быть достигнут показатель анизотропии 8 - 12 и, соответственно, минимальный размер элементов 0.3-0.5 мкм. Таким образом, освоение области субмикронных размеров связано с созданием систем радикального травления, работающих при давлениях меньше 1 Па.

#### **4.6. Ионно-плазменное травление (ИПТ)**

При ионно-плазменном травлении удаление поверхностных слоев материалов осуществляется за счет физического распыления ионами инертных газов или других ионов, химически не реагирующих с обрабатываемым материалом. При этом он находится в контакте с зоной плазмы, а необходимая энергия ионов обеспечивается подачей на материал отрицательного смещения. Для ионной очистки поверхности материалов (удаления адсорбированных частиц) обычно используют ионы с энергией в диапазоне от 20 до 100 эВ, а для ионного травления (удаления слоев основного материала) - от 100 до 1000 эВ. В первом диапазоне распыление осуществляется в режиме первичного прямого выбивания, а во втором - как в режиме первичного выбивания, так и в режиме линейных каскадов.

По способу возбуждения и поддержания электрического разряда системы ИПТ подразделяются на системы с разрядами постоянного тока (ПТ), системы с самостоятельными ВЧ разрядами, а также системы на постоянном токе и высокой частоте с искусственным поддержанием разряда, где разряд поддерживается с помощью вспомогательных средств: термоэлектронной эмиссии, ВЧ и магнитных полей. Системы ИПТ можно классифицировать по числу электродов на двухэлектродные (диодные), трехэлектродные (триодные) и многоэлектродные (четыре и более электродов). Кроме того, по форме и расположению электродов системы ИПТ могут быть горизонтальными с плоскими электродами (планарные) и вертикальными с электродами в виде цилиндров и многогранных призм.

Наиболее распространенные варианты конструкций системы ионно-плазменного травления приведены на рис. 4.6.1. Планарная диодная ВЧ система (рис.4.6.1,а) содержит два дисковых электрода: заземленный (анод) и ВЧ электрод (или мишень), на который подается

напряжение от ВЧ генератора. В диодной ВЧ системе возможность ИПТ любых материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков, органических соединений и др.) сочетается с простотой конструкции и большой площадью ВЧ электрода, на которой обеспечивается равномерная ионная бомбардировка. К основным параметрам диодной ВЧ системы относятся давление рабочего газа  $P$  (0.5 - 5 Па), межэлектродное расстояние  $L$  (4 - 8 см), радиус ВЧ электрода (мишени)  $R$  (10 - 30 см), мощность  $W$  (1 - 4 кВт) и частота  $f$  ВЧ разряда (0.44; 1.76; 5.28; 13.56 и 27.12 МГц). Характерной особенностью систем с ВЧ разрядами является необходимость согласования ВЧ генератора с распылительной камерой, полное сопротивление (импеданс) которой может меняться в очень широких пределах в зависимости от размеров электродов, давления и состава рабочего газа, магнитного поля, а также в результате покрытия внутrikамерных конструкций пленками распыленных материалов. Поэтому в системах ИПТ с ВЧ разрядами должны быть предусмотрены устройство стабилизации рабочего давления при различных расходах рабочего газа и устройство согласования, обеспечивающее определенное значение сопротивления между ВЧ генератором и распылительной камерой, выполняющей роль нагрузки.

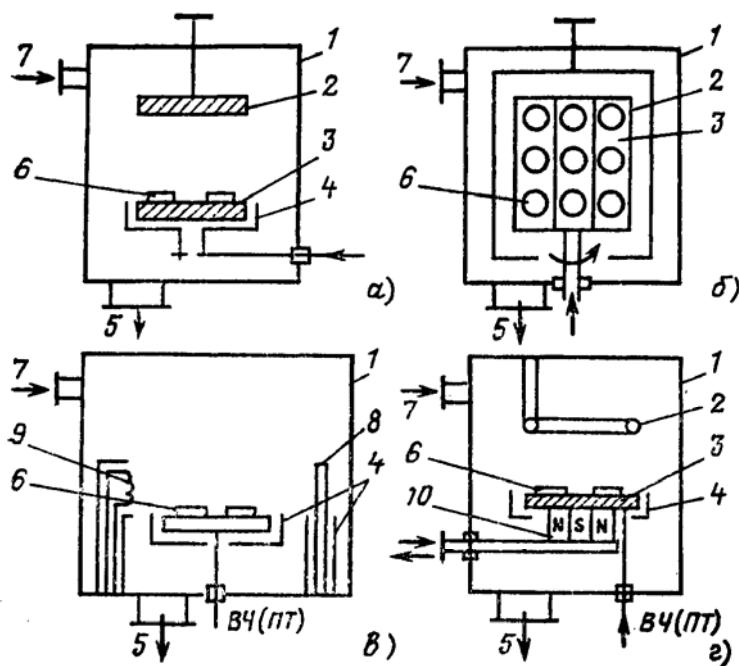


Рис. 4.6.1. Системы ИПТ: а - планарная ВЧ (ПТ) диодная; б - вертикальная ВЧ (ПТ) диодная с многогранным электродом; в - триодная; г - планарная магнетронная. Обозначения: 1 - камера; 2 - заземленный электрод; 3 - ВЧ (ПТ) электрод; 4 - заземленный экран; 5 - откачка; 6 - обрабатываемые пластины; 7 - напуск газа; 8 - анод; 9 - термокатод; 10 - магнитная система

Схема планарной диодной системы постоянного тока аналогична схеме планарной ВЧ системы (рис.4.6.1,а), только вместо ВЧ генератора используется источник постоянного напряжения и нет необходимости в согласующем устройстве. Область применения диодных систем постоянного тока ограничена ИПТ проводящих материалов, рабочие давления лежат в диапазоне 1.33—13.3 Па, а размеры электродов и межэлектродные расстояния такие же, как у диодных ВЧ систем. Травление материалов в диодных системах постоянного тока осуществляется в аномальном тлеющем разряде при напряжении на катоде 1 - 2 кВ. В таких системах скорости ионно-плазменного травления органических масок в несколько раз ниже, чем в ВЧ системах, что позволяет проводить травление проводящих слоев на большую глубину.

Для увеличения производительности за счет загрузки большого числа пластин, а также уменьшения степени загрязнения поверхности пластин отслаивающимися от заземленного электрода пленками и частицами применяют вертикальную диодную ВЧ систему с многогранным ВЧ электродом (рис.4.6.1,б). В такой системе для увеличения равномерности травления может быть использовано вращение ВЧ электрода.

Триодная система ИПТ состоит из трех независимо управляемых электродов: термокатода, анода и мишени, на которой размещаются обрабатываемые пластины (рис.4.6.1,в). После откачки рабочей камеры до давления  $10^{-4}$  Па катод разогревается до температуры, достаточной для достижения высокой плотности тока термоэлектронной эмиссии. Затем в камеру напускается инертный газ и между термокатодом и анодом подается напряжение около 50 В, что приводит к зажиганию дугового разряда. На мишень может подаваться как постоянное отрицательное напряжение при травлении проводящих материалов, так и ВЧ напряжение при травлении диэлектриков. В триодной системе процессы образования плазмы и травления разделены, что позволяет управлять энергией ионов с помощью напряжения на мишени. Кроме того, если в диодной системе плотность ионного тока составляет 1 -2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , то в триодной системе она может достигать 10 -15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , обеспечивая высокие скорости травления материалов. К недостаткам триодной системы следует отнести трудность получения однородной плазмы из-за малого размера термокатода по сравнению с холодным катодом диодной системы, что приводит к неравномерности травления образцов по поверхности мишени. Наличие термокатода также ограничивает ресурс работы триодной системы до его смены.

В планарной магнетронной системе ИПТ (рис.4.6.1,г) под плоским ВЧ электродом (мишенью) размещены постоянные магниты, форма

полюсов которых определяет геометрию замкнутой зоны у поверхности мишени в виде вытянутой буквы «О». Наличие у мишени замкнутого магнитного поля дает возможность локализовать плазму в непосредственной близости у мишени и повысить плотность ионного тока на мишень. Для обеспечения равномерности ионно-плазменного травления в системе предусмотрено сканирование магнитного поля по диаметру мишени с помощью перемещения магнитной системы. Наличие магнитного поля с индукцией 0.10—0.12 Тл позволяет проводить ионно-плазменное травление при давлении 1 -10 Па, обеспечивая энергию ионов 250 эВ при плотности ионного тока  $\sim 6$  мА/см<sup>2</sup>. Таким образом, в планарной магнетронной системе при высоких скоростях травления материалов резко уменьшается возможность их радиационного повреждения вследствие низких энергий ионов.

Скорость ИПТ, нм/с, при нормальном падении ионов на поверхность материала может быть определена по формуле

$$R = 6.25 \times 10^{25} \frac{j_i g_r A_m}{N_a r}, \quad (4.2)$$

где  $j_i$  - плотность ионного тока, А/см<sup>2</sup>,  $g_r$  - коэффициент распыления материала, атом/ион,  $A_m$  - атомная масса распыляемого материала, г/моль,  $r$  - плотность материала, г/см<sup>3</sup> и  $N_a$  - число Авогадро. Величина скорости травления обычно линейно возрастает с увеличением мощности, вкладываемой в разряд (рис. 4.6.2,а,б). Для неорганических материалов линейная зависимость скорости ИПТ наблюдается во всем диапазоне плотностей мощности вплоть до 1.3 Вт/см<sup>2</sup>. Для фоторезиста характерно резкое возрастание скорости травления, связанное с нагреванием образца до температур, превышающих допустимые для органического фоторезистивного материала.

При использовании полимерных органических масок (из фото-, электроно-, рентгено- и ионорезистов, полиимида и других) в процессах ИПТ возникают три проблемы. Первая связана с необходимостью поддерживать низкие уровни парциальных давлений химически активных остаточных газов (кислорода, водорода, паров воды) и их натекания в рабочую камеру. В противном случае резко увеличивается скорость травления органических масок. Для обеспечения стабильной и низкой скорости ионно-плазменного травления органических масок парциальные давления химически активных остаточных газов не должны превышать  $10^{-4}$  Па. Такие же условия должны выполняться для исключения уменьшения скорости травления материалов за счет их окисления (рис. 4.6.2,в).

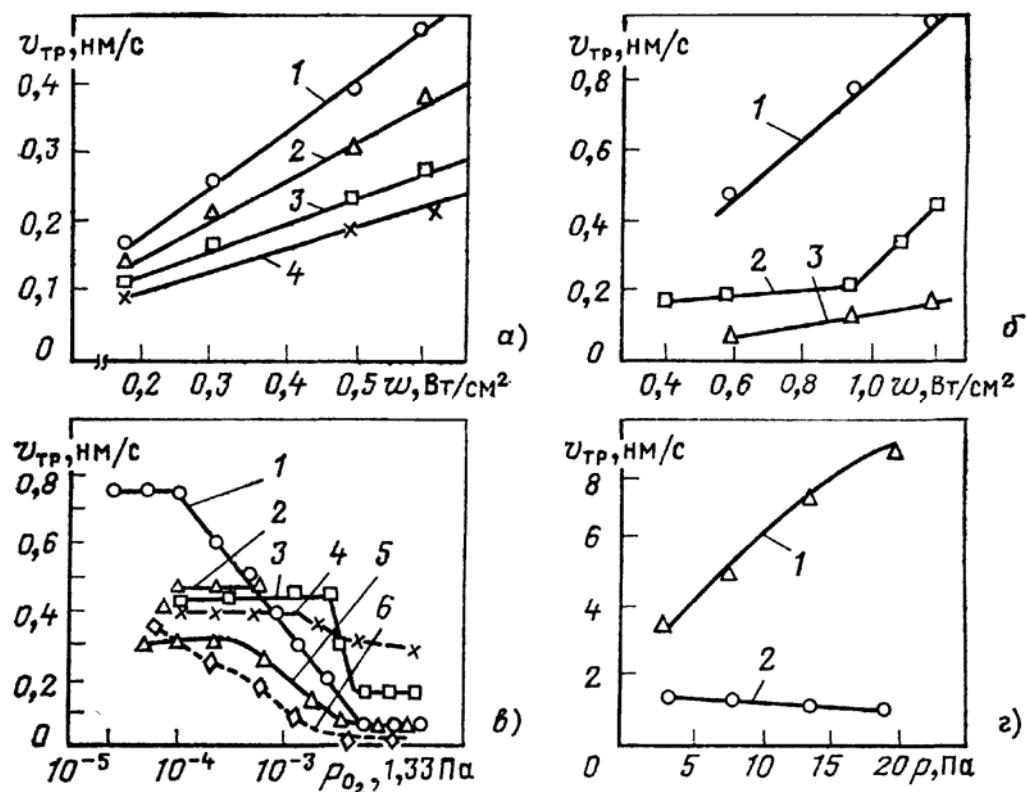


Рис. 4.6.2. Зависимости скорости ИПТ от различных параметров: а - от плотности мощности в диодной ВЧ-системе при давлении аргона 0.7 Па (1 – Si; 2 –  $\text{SiO}_2$ ; 3 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 4 – фоторезист); б - от плотности мощности в диодной системе постоянного тока при давлении аргона 7 Па (1 – Au; 2 – фоторезист; 3 – Al); в - от остаточного давления кислорода (1 - Al объемный; 2 - Al тонкопленочный; 3 - Si; 4 –  $\text{SiO}_2$ ; 5 - Cr; 6 - Mn); г - от давления рабочего газа в диодной ВЧ системе при травлении углерода (1 -  $\text{O}_2$ ; 2 - Ar)

Вторая проблема связана с низкой термостойкостью органических масок, которая ограничивает плотность мощности на мишени (катоде) и требует эффективного охлаждения подвергаемых травлению образцов. Органические маски не выдерживают длительного воздействия температур выше 423 - 473 К. Существует критическая плотность мощности на мишень (катод), которую выдерживают стандартные фото- и электронорезисты при трех основных способах охлаждения образцов на мишени (катоде): 1) 0.05 - 0.1 Вт/см<sup>2</sup> для образцов, помещаемых на неохлаждаемую мишень, 2) 0.3 - 0.5 Вт/см<sup>2</sup> для образцов, находящихся на водоохлаждаемой мишени, и 3) 0.8 - 1 Вт/см<sup>2</sup> для образцов, прижимаемых к водоохлаждаемой мишени механически или с помощью теплопроводных паст. Для органических масок из полиимида критическое значение приблизительно в 1.8 - 2 раза выше, чем для фоторезистов. В связи с необходимостью увеличения

производительности установок с индивидуальной обработкой пластин в последние годы появились эффективные системы охлаждения, работающие с помощью электростатического поджатия пластины к материалу с высокой теплопроводностью и подачи газа с высокой теплопроводностью в зазор между задней стороной пластины и подложкодержателем (мишенью). В установках с такими системами охлаждения органические маски выдерживают плотности мощности до  $8 \text{ Вт}/\text{см}^2$ , что соответственно позволяет в 8 - 10 раз увеличить скорость травления.

Третья проблема связана с удалением остатков органических масок после ИПТ. В результате ионной бомбардировки в органических материалах возникают дополнительные поперечные связи, которые затрудняют удаление остатков маски в стандартных растворителях. Для решения этой задачи толщину маски делают больше, чем технологически необходимо, чтобы дополнительное «сшивание» не распространялось на всю толщину остатка маски к моменту окончания травления. Однако лучшее решение связано с удалением остатков маски в кислородсодержащей плазме в системах плазмо- или ионно-химического травления (рис. 4.6.2,г). Скорость ИПТ углерода в кислороде значительно выше, чем в аргоне. Это происходит за счет химических реакций углерода с атомами кислорода с образованием летучих соединений  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Рост скорости травления с увеличением давления кислорода обусловлен интенсификацией этих реакций, а падение ее с увеличением давления аргона связано с возвращением на мишень части распыляемого материала за счет процессов обратного отражения и диффузии.

Так как процессы ИПТ проводятся при относительно высоких рабочих давлениях, существует вероятность возвращения распыленных атомов на мишень (на поверхность обрабатываемого материала) из-за обратной диффузии и обратного рассеяния (отражения). Возвращение распыленного материала на обрабатываемую поверхность создает на ней загрязнения и оказывает отрицательное воздействие на характеристики микроструктур. Поэтому на практике для выбора оптимального технологического режима очень важно уметь оценить давление рабочего газа, при котором начнется обратная диффузия. Это давление можно определить по формуле:

$$P_0 = L_k / d , \quad (4.3)$$

где  $d$  – расстояние от мишени до поверхности конденсации,  $L_k = I_\infty Z$  – средняя длина направленного пробега частицы при единичном

давлении,  $l_\infty$  - средняя длина свободного пробега частиц при давлении 1 Па, и  $Z$  - среднее число столкновений, необходимое для выравнивания кинетической энергии распыленной частицы и тепловой энергии молекул газа. Для устранения переосаждения распыленных частиц при обратной диффузии в диодных системах ИПТ применяют либо уловитель распыленных частиц, либо магнитное поле для понижения рабочего давления. Уловитель представляет собой систему тонкостенных коаксиальных цилиндров, устанавливаемых на заземленном электроде (аноде). Расстояние между стенками соседних цилиндров уловителя должно быть, по крайней мере, в 3 раза меньше их высоты.

Скорости ИПТ материалов при одинаковых условиях различаются не более чем в 2 - 3 раза, поэтому селективность ИПТ обычно не превышает 2 - 3, что в большинстве случаев недостаточно для проведения размерной обработки материалов. Топография получаемого профиля при ионно-плазменном травлении рабочего материала (подложки) через проявленную защитную маску определяется зависимостью скорости травления от угла падения ионов, переосаждением распыляемого материала и отражением ионов при больших углах падения.

По своему механизму процесс ионно-плазменного травления должен обладать высокой анизотропией, однако низкие стойкость масок и селективность травления материалов, сильная зависимость скорости травления от угла падения ионов, затрудненный выход распыленного материала из глубоких канавок при используемых рабочих давлениях ограничивают показатель анизотропии в диапазоне 5 - 10.

Равномерность ионно-плазменного травления определяется равномерностью распределения плотности ионного тока по поверхности мишени или катода. В диодных ВЧ системах и системах постоянного тока с планарными и коаксиальными электродами неравномерность травления обычно не превышает 5 - 10%, за исключением краевых участков шириной 20 -30 мм. В триодных системах неравномерность травления составляет 10 -20 % из-за изменения плотности плазмы, а следовательно, и плотности ионного тока вдоль поверхности мишени. В магнетронных системах зона травления локализована и имеет небольшую ширину, поэтому для обеспечения равномерности ионно-плазменного травления производят перемещения зоны травления относительно мишени за счет сканирования магнитной системы. При этом неравномерность травления составляет также 5 -10 %.

Процессы ИПТ всегда сопровождаются образованием радиационных дефектов, которые подразделяются на дефекты смещения, связанные со смещением атомов в решетке материала и

образованием вакансий, и ионизационные дефекты, обусловленные ионизацией атомов решетки. К числу частиц, способных вызывать радиационные повреждения в обрабатываемых материалах при ионно-плазменном травлении, относятся ионы, электроны, нейтральные атомы и фотоны. Внедрение заряженных частиц в твердое тело вызывает ионизацию атомов решетки и возбуждение их электронных оболочек. В металлах с их высокой электропроводностью ионизация, вызванная облучением заряженными частицами, очень быстро (за время  $10^{-16}$ - $10^{-19}$  с) нейтрализуется электронами проводимости, и этот процесс не приводит к каким-либо заметным изменениям электрофизических свойств металлических пленок. В полупроводниках под действием бомбардировки энергетическими частицами и излучения резко возрастает электропроводность. Однако этот эффект тоже не является длительным и устойчивым, и после прекращения облучения электропроводность возвращается к начальному уровню. Только в диэлектриках наблюдаются глубокие и устойчивые изменения электрофизических и химических свойств. Например, облучение пленок  $\text{SiO}_2$  электронами с дозой около 1 Кл/см<sup>2</sup> или ионами с дозой примерно 10 мКл/см<sup>2</sup> приводит к увеличению скорости травления облученных участков в травителях на основе плавиковой кислоты в 3 - 4 раза.

Перечисленные выше ограничения привели к тому, что в настоящее время процессы ИПТ практически не используются для размерного травления материалов, но находят широкое применение для планирования (сглаживания) и очистки их поверхностей. В то же время высокая эффективность очистки поверхности материала от различных загрязнений и адсорбированных газов, простота реализации и возможность интеграции в одной вакуумной камере с процессами и устройствами осаждения делают ионно-плазменное травление незаменимым для предварительной очистки подложек в одном вакуумном цикле перед нанесением функциональных слоев. Кроме этого, процессы ИПТ становятся конкурентоспособными и даже предпочтительными при травлении слоев меди и никеля в печатных платах больших размеров.

#### **4.7. Реактивное ионно-плазменное травление (РИПТ)**

При проведении реактивного ионно-плазменного травления (синоним – реактивного ионного травления) обрабатываемые образцы находятся в контакте с плазмой и размещаются на электроде, подключенном к источнику ВЧ напряжения. Удаление материала происходит как за счет физического распыления ускоренными ионами химически активных газов, так и в результате химических реакций

между свободными атомами и радикалами, образующими в плазме, и поверхностными атомами обрабатываемого материала. При проведении РИПТ физический и химический механизмы не являются независимыми: физическое распыление активирует поверхность материала, повышая скорость химических реакций, которые, в свою очередь, ослабляют химические связи поверхностных атомов, увеличивая тем самым скорость физического распыления. Поэтому скорости соответствующих процессов складываются неаддитивно, то есть количество материала, удаленного при одновременном протекании обоих процессов, больше суммы парциальных скоростей химической реакции и физического распыления.

Соотношение вкладов химического и физического механизмов при РИПТ в каждом конкретном случае определяется видом рабочего газа, энергией ионов, вводимой в разряд мощностью, давлением рабочего газа, типом и геометрией реактора. В низкотемпературной плазме степень ионизации обычно не превышает десятых долей процента, тогда как степень диссоциации, определяющая концентрацию нейтральных ХАЧ, достигает нескольких десятков процентов. Поэтому в случае высокой активности ХАЧ к обрабатываемому материалу и образования летучих стабильных продуктов взаимодействия основной вклад в РИПТ вносит химический механизм. Однако при невысокой химической активности свободных атомов и радикалов к обрабатываемому материалу или при образовании нелетучих продуктов реакции основной вклад в травление материала вносит процесс физического распыления. Если энергия бомбардирующих поверхность ионов становится меньше 100 эВ, вклад физического распыления в травление материала будет несущественным (коэффициент распыления меньше 0.1 атом/ион), в этом случае травление переходит в плазменное. Так как энергия ионов, бомбардирующих материал, сильно зависит от вида рабочего газа, уровня ВЧ мощности и геометрических параметров системы травления, то в некоторых случаях в одной и той же системе могут быть реализованы процессы реактивного ионно-плазменного травления и плазменного травления.

Процессы РИПТ проводят в горизонтальных диодных и триодных ВЧ системах с плоскими параллельными электродами, а также в вертикальных диодных ВЧ системах с коаксиальными электродами в виде многогранной призмы и цилиндра (рис. 4.7.1). Во всех системах обрабатываемые пластины располагаются на электродах, к которым подводится ВЧ напряжение. Ограничения планарных диодных ВЧ систем открытого (рис. 4.7.1,а) и полузакрытого (рис. 4.7.1,б) типов, связанные с радиационными повреждениями обрабатываемой поверхности и низкой стойкостью органических масок вследствие

высокоэнергетичной ионной бомбардировки , привели к созданию триодных и магнетронных систем. В триодной системе (рис. 4.7.1,в) вблизи электрода, на который подается ВЧ напряжение, помещена электрически изолированная от катода сетка, находящаяся под плавающим потенциалом. При этом образуется своеобразный полый катод, наличие которого в 3 - 4 раза увеличивает плотность ионов между сеткой и ВЧ электродом и, в то же время, в 4 – 5 раз снижает напряжение автосмещения на ВЧ электроде. Кроме того, малое расстояние между сеткой и ВЧ электродом (~ 15 мм) обеспечивает устойчивое горение тлеющего разряда при напряжении автосмещения 20 В. Характерные для триодной системы высокие скорости травления в сочетании с низкими энергиями ионов позволяют значительно уменьшить радиационные дефекты.

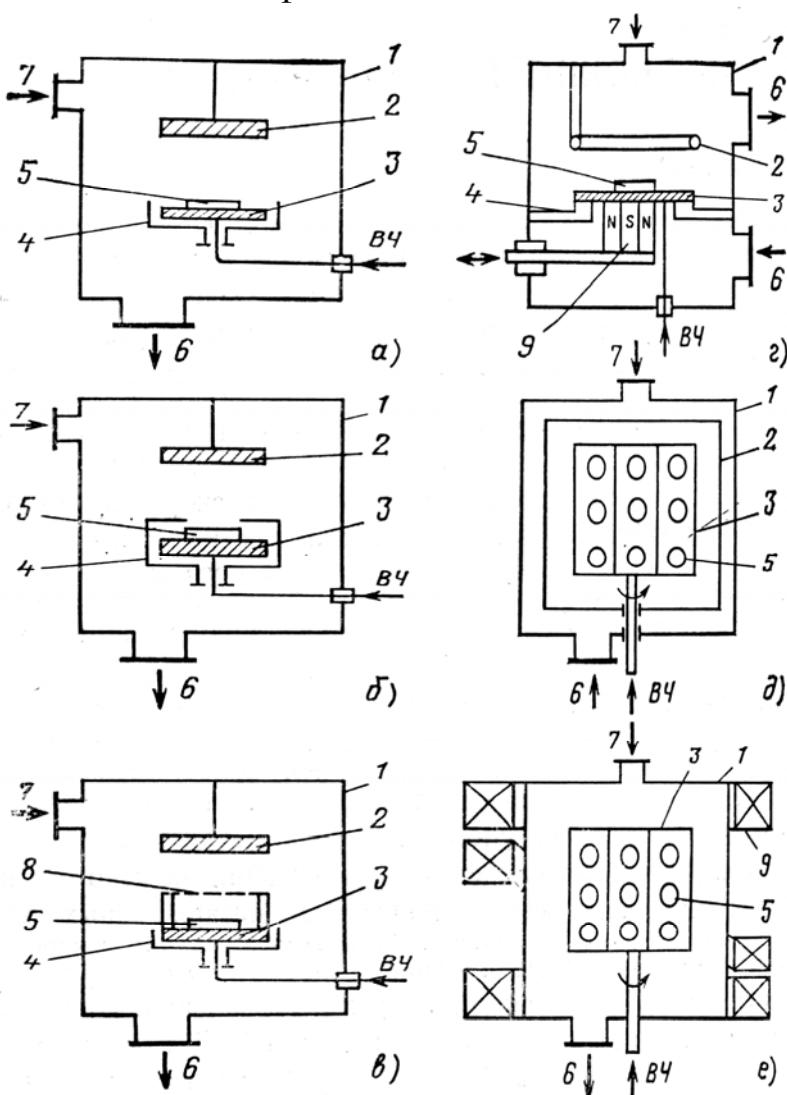


Рис. 4.7.1. Наиболее распространенные системы РИПТ: 1 – рабочая камера, 2 – заземленный электрод, 3 – ВЧ электрод, 4 – заземленный экран, 5 – обрабатываемые пластины, 6 – линия откачки, 7 – линия напуска газа, 8 – триодная сетка, 9 – магнитная система

Планарная магнетронная система (рис. 4.7.1,г) представляет собой диодную систему, в которой сочетание электрического и магнитного полей создают такую ситуацию, что токи дрейфа электронов замыкаются сами на себя. Электроны, эмитируемые из ВЧ электрода под действием ионной бомбардировки, оказываются в своеобразной магнитной ловушке и циркулируют по замкнутым траекториям, увеличивая степень ионизации нейтральных частиц и диссоциации молекул плазмообразующего газа. В результате этого скорость РИПТ резко возрастает, однако резко снижается равномерность процесса. Для увеличения равномерности применяют подвижные магнитные системы или подвижные подложкодержатели, что существенно усложняет конструкцию реактора.

Общими недостатками горизонтальных ВЧ систем с плоскими параллельными электродами являются низкая производительность, обусловленная небольшими размерами электродов с учетом краевых эффектов, и возможность загрязнения обрабатываемых пластин частицами, распыляемыми с электродов. Для преодоления этих недостатков была разработана вертикальная система с коаксиальным шестигранным ВЧ электродом (Hex – система) (рис. 4.7.1,д), в которой обеспечивается большее соотношение площадей заземленного и ВЧ электродов (~ 2:1). Это приводит к тому, что темное пространство (область падения потенциала) сосредотачивается в непосредственной близости от ВЧ электрода, при этом ионы, ускоряющиеся в этом пространстве, испытывают меньшее рассеяние и бомбардируют поверхность практически под прямым углом. Это обеспечивает анизотропное травление с высоким разрешением. В магнетронной вертикальной диодной системе (рис. 4.7.1, д) энергия ионов может управляться магнитным полем. Во всех системах РИПТ используется принудительное водяное охлаждение ВЧ электрода для устранения перегрева конструкционных элементов реактора, уменьшения температурного эффекта на скорость травления и увеличения стойкости органических фоторезистивных масок.

Зависимость скорости РИПТ от операционных параметров в каждом конкретном случае зависит от того, какой механизм – физический или химический – вносит определяющий вклад в скорость процесса. Увеличение вкладываемой мощности во всех случаях приводит к росту скорости травления (рис. 4.7.2,а-в), что обусловлено соответствующим влиянием мощности на скорость генерации как нейтральных ХАЧ, так и ионов. Известно, что скорость РИПТ кремния в  $\text{CF}_4$  в 3 - 10 раз выше, чем в Ar – это связано с тем, что удаление материала в случае  $\text{CF}_4$  происходит вследствие совместного действия физического распыления и химической реакции. При низких мощностях

разряда основной вклад в РИПТ кремния вносит химическая реакция. Увеличение вкладываемой мощности приводит к насыщению скорости химического взаимодействия, при этом дальнейший вклад в увеличение скорости травления вносит только физическое распыление. Влияние давления рабочего газа на скорость РИПТ (рис. 4.7.2,г) сочетает признаки плазменного и ионного плазменного процессов. Начальное возрастание скорости травления с ростом давления можно объяснить увеличением числа энергетических и химически активных частиц, связанным с повышением концентрации молекул рабочего газа. Однако с ростом давления уменьшается средняя энергия электронов, поэтому эффективность диссоциации и ионизации снижается. Соответственно, начинает снижаться и РИПТ. Кроме этого, с увеличением давления уменьшается длина свободного пробега ионов и энергия ионов, бомбардирующих поверхность обрабатываемого материала. При давлении выше 100 Па характеристики РИПТ приближаются к характеристикам плазменного травления.

Если стадия доставки энергетических и химически активных частиц является лимитирующей, то скорость РИПТ при постоянном давлении возрастает с увеличением расхода рабочего газа, достигает максимума, что связано с увеличением эффективности доставки химически активных частиц к поверхности обрабатываемого материала. При дальнейшем увеличении расхода газа наступает такой момент, когда химически активные частицы будут уноситься потоком газа и откачиваться, не успев вступить в реакцию с обрабатываемым материалом. Следовательно, скорость травления будет уменьшаться при больших расходах рабочего газа. Наличие загрузочного эффекта отмечается в процессах РИПТ с доминированием химического механизма. Примерами таких процессов являются травление алюминия и сплавов на его основе в хлорсодержащей плазме, кремния во фторсодержащей плазме, титана, молибдена, вольфрама, ниобия и tantalа во фторсодержащей плазме. При обработке больших поверхностей материала, обладающего высокой химической активностью к генерируемым химически активным частицам, скорость травления стремится к уровню, определяемому физическим распылением (рис. 4.7.2,е).

В результате ионной бомбардировки, излучения плазмы и химической реакции на обрабатываемой поверхности выделяется большое количество теплоты, и ее температура повышается. Скорость физического распыления материалов не зависит от температуры вплоть до 700 К, однако на скорость гетерогенной химической реакции температура может оказывать двоякое действие. Если лимитирующей стадией является адсорбция ХАЧ, скорость которой уменьшается с

ростом температуры, то скорость РИПТ будет также снижаться. Такой эффект отмечается, например, при травлении кремния в плазме  $\text{CCl}_4$ . Если лимитирующей является стадия химического взаимодействия или десорбция продуктов реакции, скорость которых увеличивается с ростом температуры, то скорость РИПТ будет также увеличиваться. Рис. 4.7.2, ж, з) представляют зависимости скорости РИПТ от конструкционных параметров триодной и магнетронной систем. В первом случае таким параметром является расстояние от триодной сетки до ВЧ электрода, с ростом которого снижается плотность (концентрация заряженных частиц) плазмы в этом промежутке. Это вызывает снижение скорости РИПТ, которое будет тем заметнее, чем выше вклад физического механизма в общую скорость процесса. На этом же принципе базируется и влияние индукции магнитного поля в магнетронной системе.

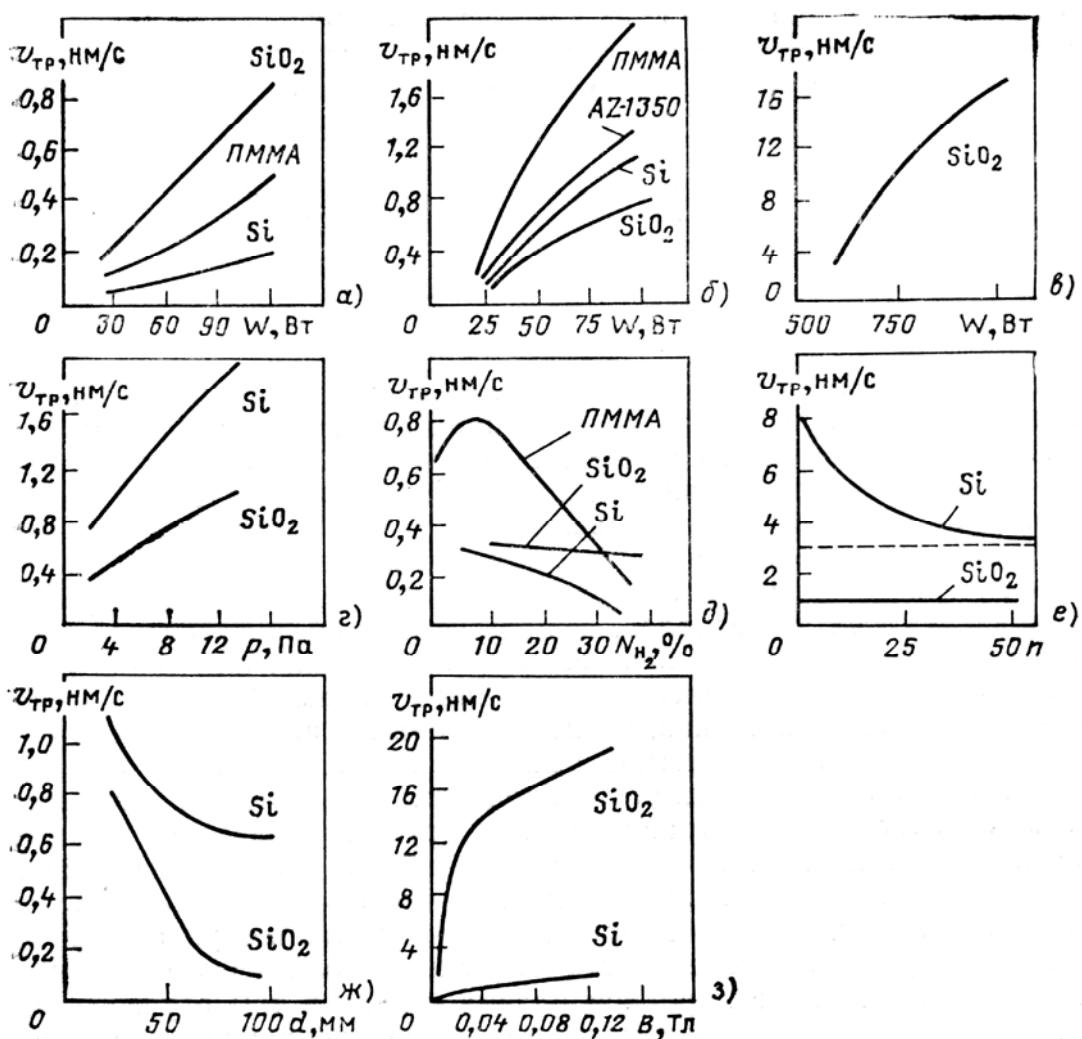


Рис. 4.7.2. Зависимость скорости РИПТ от параметров процесса: а - ВЧ мощности в  $\text{CHF}_3$ , б - ВЧ мощности в  $\text{CF}_4$ , в - ВЧ мощности в смеси  $\text{C}_2\text{F}_6+\text{CHF}_3+\text{He}$ , г - давления в  $\text{CF}_4$ , д - добавки водорода в  $\text{CF}_4$ , е - степени загрузки (числа пластин) в  $\text{SF}_6$ , ж - расстояния между ВЧ электродом и сеткой в триодной системе в  $\text{CHF}_3$ , з - магнитной индукции в планарной магнетронной системе в  $\text{CHF}_3$

Селективность РИПТ изменяется в широких пределах в зависимости от операционных и конструкционных параметров процесса (рис. 4.7.3). При РИПТ Al наибольшая селективность по отношению к  $\text{SiO}_2$  достигается в  $\text{CCl}_4$ , увеличивается с ростом давления (рис. 4.7.3, а), но снижается с ростом вкладываемой мощности (рис. 4.7.3, б). Эффект давления обусловлен ростом скорости химического травления Al, в то время как скорость травления  $\text{SiO}_2$  снижается из-за снижения энергии ионов, бомбардирующих поверхность. При увеличении вкладываемой мощности скорость РИПТ  $\text{SiO}_2$  возрастает быстрее, поэтому селективность процесса снижается. Зависимость селективности от скорости потока газа через реактор (рис. 4.7.3, в) проявляется через изменения времени пребывания ХАЧ у обрабатываемой поверхности. В системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , снижение времени пребывания ХАЧ оказывается, в первую очередь, на скорости травления кремния. Поэтому рост скорости потока газа приводит к росту селективности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Максимум на зависимости селективности РИПТ от мощности разряда в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (рис. 4.7.3, г) также связан с перераспределение вкладов физического и химического механизмов травления. Селективность РИПТ зависит также от материала электрода, на котором находятся обрабатываемые пластины. Эффект, отмеченный на рис. 4.7.3, д может быть обусловлен уменьшением отношения концентраций  $F/C$  при выделении  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  из фторопласта или распылением атомов углерода.

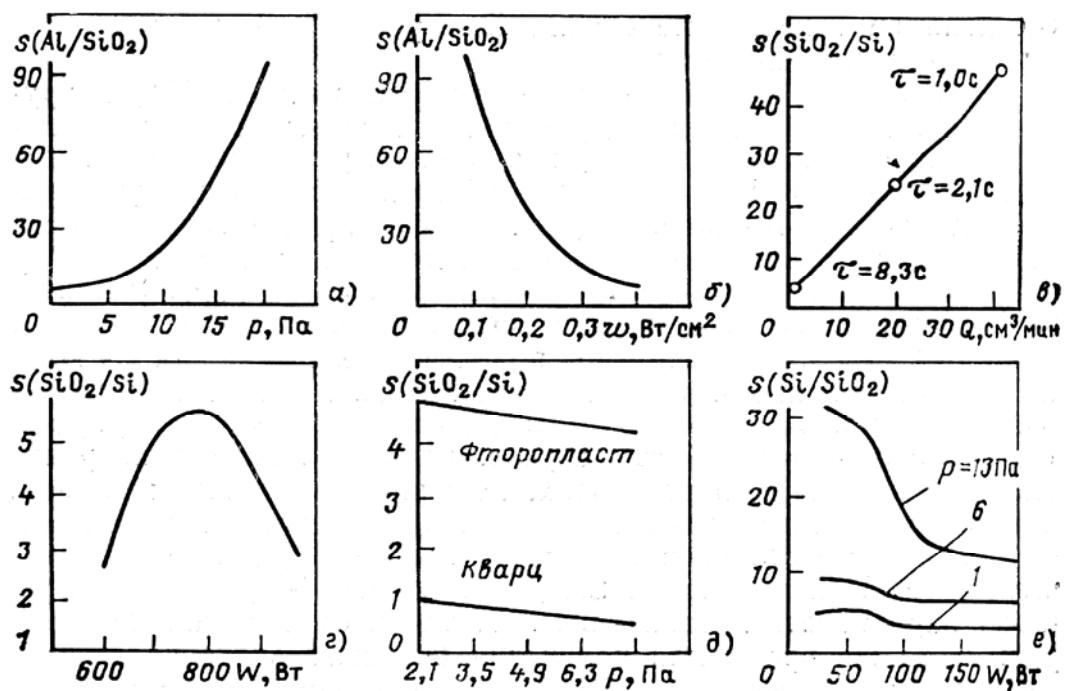


Рис. 4.7.3. Зависимость селективности РИПТ от операционных и конструкционных параметров: а - давления  $\text{SiCl}_4$ , б - плотности ВЧ мощности в  $\text{SiCl}_4$ , в - расхода газа в смеси  $\text{CF}_4+\text{H}_2$ , г- ВЧ мощности в смеси  $\text{C}_2\text{F}_6+\text{CHF}_3+\text{H}_2$ , д - давления  $\text{CF}_4$  при различных материалах электродов, е - от ВЧ мощности в триодной системе в  $\text{CF}_4$

Равномерность РИПТ определяется, в основном, двумя факторами: равномерностью доставки химически активных частиц к поверхности и равномерностью распределения температуры. Преобладание влияния того или иного фактора на равномерность травления определяется лимитирующей стадией конкретного процесса. Если лимитирующей является стадия доставки ХАЧ, то равномерность травления определяется равномерностью распределения ХАЧ у поверхности обрабатываемого материала (то есть от равномерности плотности плазмы и газового потока), но практически не зависит от распределения температуры и концентрации активных центров по поверхности материала. Равномерности плотности плазмы добиваются с помощью специальной конструкции электродов, экранов и реактора, а также подбором соответствующих параметров процесса (давления, мощности и др.). Равномерность газового потока обеспечивают его оптимальной организацией с помощью геометрии и определенного расположения коллекторов и откачных отверстий. Если лимитирующей является стадия химической реакции, то равномерность травления определяется, в основном, распределением температуры и концентрации активных центров на поверхности материала. В этом случае равномерности травления добиваются, обеспечивая одинаковую температуру обрабатываемых образцов и ее стабилизацию.

Разрешение РИПТ целиком определяется его анизотропией. Чем выше показатель анизотропии, тем с меньшими искажениями размеров переносит он рисунок с маски на слой рабочего материала и тем более он подходит для получения субмикронных размеров. Анизотропия травления определяется направленным воздействием энергетических и химически активных частиц на поверхность материала. При РИПТ электромагнитное поле, создаваемое ВЧ напряжением, приложенным к электродам, обеспечивает бомбардировку материала заряженными частицами перпендикулярно его поверхности (если подложки расположены на электродах), что увеличивает скорость травления по нормали к поверхности относительно скорости бокового травления. Однако в травлении участвуют не только заряженные частицы, но и свободные атомы и радикалы, движение которых не столь упорядочено. Поэтому РИПТ обладает меньшей анизотропией, а следовательно, меньшей разрешающей способностью по сравнению с чисто ионными процессами. На анизотропию оказывают влияние также состав рабочего газа, вид обрабатываемого материала и маскирующего покрытия. Например, замена традиционно используемой смеси  $\text{CF}_4+\text{O}_2$  такими газовыми средами, как  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CBrF}_3$  или 70%  $\text{CBrF}_3$ +30%  $\text{He}$  позволяет значительно повысить анизотропию РИПТ кремния, поликристаллического кремния и молибдена. Увеличение анизотропии

объясняется тем, что реакция травления в этих газах преобладает над реакцией рекомбинации радикалов с образованием исходных молекул рабочего газа. А так как боковые поверхности элементов не подвергаются ионной бомбардировке, то травление происходит только по нормали к поверхности.

Подобно ионно-плазменному и ионно-лучевому процессам, РИПТ вызывает нарушения структуры поверхностных слоев обрабатываемых материалов, загрязнение их поверхностей распыленными частицами электродов, деградацию электрофизических параметров обрабатываемых слоев и границ раздела между слоями, ухудшение рабочих параметров создаваемых приборов. Однако существенный вклад химического механизма в РИПТ значительно уменьшает вышеперечисленные опасности по сравнению с процессами чисто ионного травления. Например, если скорость удаления материала в результате химической реакции достаточно высока, то нарушенные ионной бомбардировкой слои успевают стравиться, прежде чем дефекты диффундируют из них в глубь материала. Для устранения нежелательных изменений электрофизических параметров обрабатываемых слоев, границ раздела между слоями и рабочих характеристик приборов образцы после процессов РИПТ можно подвергнуть восстановливающему отжигу.

#### **4.8. Ионно-лучевое травление (ИЛТ)**

Удаление поверхностных слоев при ионно-лучевом травлении осуществляется в результате физического распыления энергетическими ионами инертных газов или ионами, которые химически не реагируют с обрабатываемым материалом. Однако, в отличие от ионно-плазменного травления, при ИЛТ поверхность обрабатываемого материала не контактирует с плазмой, которая выполняет роль только источника ионов. Эффективность реализации ИЛТ зависит от оптимального выбора режимов всех составляющих стадий этого процесса, таких как генерация ионов, распространение пучка ионов в вакууме и взаимодействие пучка ионов с поверхностью обрабатываемого материала.

При распространении ионного пучка в вакууме на ИЛТ влияют длина свободного пробега ионов, объемный заряд и расходимость пучка, состав ионов в пучке. Длина свободного пробега ионов должна превышать расстояние между источником ионов и подложкой; количественно этот параметр определяется сечениями процессов взаимодействия частиц в пучке (упругие взаимодействия с потерей энергии и импульсов, перезарядка, диссоциацию молекулярных ионов).

В случае взаимодействия одноименных ионов и атомов определяющим является сечение процесса резонансной перезарядки. Это сечение слабо зависит от энергии ионов, однако из-за его изменения 100% потери импульса и энергии происходят на 80—85 % длины свободного пробега. Объемный заряд ионов вызывает расходимость пучка и существенно снижает скорость травления диэлектрических материалов. Для устранения этого эффекта используют нейтрализацию объемного заряда пучком электронов. Кроме объемного заряда расходимость пучка зависит также от конструктивных особенностей источника ионов, их энергии и плотности тока. Расходимость отрицательно сказывается на анизотропии ИЛТ, особенно при обработке неподвижных мишеней.

Процессы ИЛТ обычно реализуются с помощью автономных ионных источников, в качестве которых могут быть использованы источники на базе ускорителей с анодным слоем и на базе ускорителей с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения. Для прецизионного травления микроструктур наиболее широкое применение нашли многопучковые ионные источники (МИИ), которые часто называют источниками Кауфмана (рис. 4.8.1).

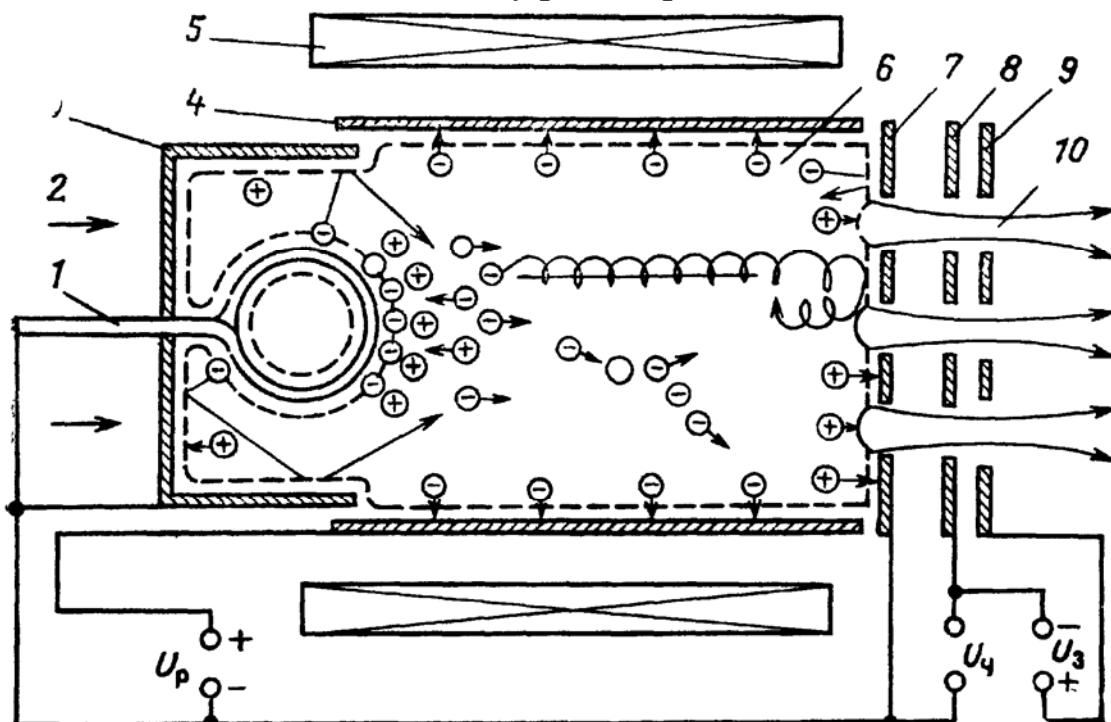


Рис. 4.8.1. Расположение электродов и принцип действия МИИ:  
1 – термокатод; 2 – ввод рабочего газа; 3 – экран катода;  
4 – цилиндрический анод; 5 – соленоид; 6 – плазма; 7 – отражательно -  
эмиссионный электрод; 8, 9 – ускоряющий и замедляющий электроды;  
10 – ионный пучок;  $U_p$  – напряжение разряда;  $U_y$  – ускоряющее  
напряжение;  $U_3$  – замедляющее напряжение

В МИИ эмитированные катодом первичные электроны, ускоряющиеся в области катодного падения потенциала, движутся в плазме по спиральным траекториям вдоль магнитного поля и, осциллируя в потенциальной яме между катодом и отражательно-эмиссионным электродом, ионизуют рабочий газ. Благодаря осцилляциям, время жизни электронов и вероятность ионизации ими рабочего газа существенно увеличиваются, в результате чего в стационарном разряде достигается плотность плазмы около  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  уже при давлении порядка  $10^{-2}$  Па и напряжении до 25 В. Отражательно-эмиссионный электрод имеет отверстия, соосные с отверстиями в ускоряющем и замедляющем электродах. Таким образом, все три электрода образуют ионно-оптическую систему, с помощью которой формируется ионный пучок.

Для прецизионного травления микроструктур необходима хорошая коллимация ионного пучка. Однако однородное магнитное поле, направленное вдоль оси разрядной камеры (рис. 4.8.2, а), создает сильную неоднородность плазмы на границе отражательно-эмиссионного электрода (экстрагирующей сетки) и обеспечивает сравнительно небольшой диаметр ионного пучка.

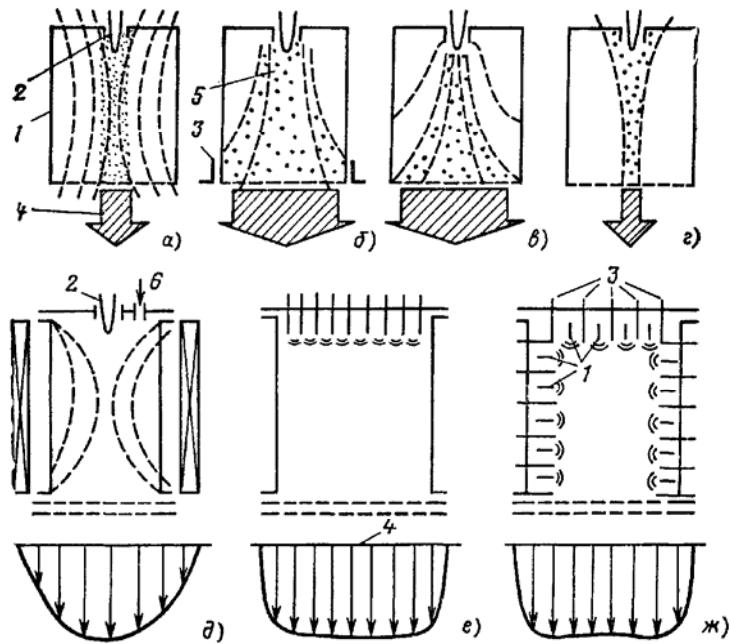


Рис. 4.8.2. Характер распределения магнитного поля (а-г) и плотности ионного тока (д-ж) в МИИ: а – однородное поле; б – расходящееся закрытое поле; в – расходящееся открытые поле; г – сходящееся поле; д – МИИ с одним катодом; е – МИИ с мультикатодной системой; ж – МИИ с мультиполевой магнитной системой; 1 – анод; 2 – катод; 3 – полюсные наконечники; 4 – ионный поток; 5 – первичные электроны (зона плазмы); 6 – газ

В различных вариантах использования расходящегося поля (рис. 4.8.2,б,в) удается сформировать область плазмы по всей площади экстрагирующей сетки и создать ионный пучок значительно большего диаметра, чем в случае однородного поля. Однако при этом плотность плазмы в зоне оси разрядной камеры примерно в 2 раза выше, чем в остальных областях, и существенно возрастает при дальнейшем увеличении диаметра пучка. Сходящееся поле (рис. 4.8.2,г) улучшает коллимацию ионного пучка, однако существенно уменьшает его диаметр. В отличие от МИИ с одним катодом, расположенным вдоль оси разрядной камеры, где распределение плотности ионного тока крайне неравномерно (рис. 4.8.2,д), в МИИ с несколькими идентичными катодами (рис. 4.8.2,е) или же с мультиполевыми магнитными системами (рис. 4.8.2,ж) и большим числом дискретных анодов получается равномерное распределение плотности тока.

Ионно-оптическая система (чаще всего многоапертурная) предназначена для одновременной экстракции ионов с границы плазмы, первичной фокусировки ионного потока большого диаметра, состоящего из множества (до 1000) ионных пучков, формирования каждого пучка в отдельности, фокусировки ионного потока в целом, а также для ускорения ионов до энергий 100—2000 эВ. При этом должны быть обеспечены минимальные потери мощности в источниках питания и минимальная эрозия сеток ионно-оптической системы при длительной эксплуатации многопучкового ионного источника. Обычно ионно-оптическая система представляет собой блок из двух (реже трех) металлических или графитовых сеток с отверстиями одинакового диаметра, число которых определяет количество отдельных ионных пучков в потоке. На выходе ионного потока из ионно-оптической системы необходима нейтрализация его объемного заряда, наличие которого вызывает расфокусировку и плохую коллимацию ионного пучка, что существенно снижает качество и эффективность травления микроструктур. Кроме того, появление на поверхности диэлектрика положительного заряда практически не позволяет использовать многопучковые ионные источники с ионными пучками большого диаметра для травления диэлектриков и даже металлов в том случае, если энергия ионов менее 1 кэВ. Для нейтрализации обычно применяют специальный инжектор электронов. При этом полной рекомбинации электронов и ионов, как правило, не происходит, а обеспечивается лишь компенсация заряда в ионном пучке. Наиболее простым методом получения нейтрализующих электронов служит использование внешних термоионных (обычно вольфрамовых) эмиттеров, погруженных непосредственно в ионный поток. Одной из существенных

особенностей применения МИИ с многоапертурной ионно-оптической системой является необходимость поддерживать значительный перепад давлений между разрядной ( $P \sim 10^{-1}$  Па) и рабочей ( $P \sim 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$  Па) камерами. Низкое давление в рабочей камере необходимо для того, чтобы снизить потери в ионном потоке и устраниТЬ возможность расфокусировки пучков. Кроме того, при этом снижается вероятность загрязнения обрабатываемых микроструктур остаточными газами.

Давление в разрядной и рабочей камерах прежде всего зависит от газового потока, подаваемого в разрядную камеру. Снижение потока вызывает уменьшение ионного тока и, как следствие, скорости травления. Кроме того, на эффективность работы ионного источника значительное влияние оказывает способ ввода газа в разрядную камеру (рис. 4.8.3). При подаче газа обратным потоком со стороны ионно-оптической системы (рис. 4.8.3,в) плотность плазмы максимальна на выходе разрядной камеры и убывает в направлении катода. При прямом потоке газа (со стороны катода) через одно центральное и два симметрично расположенных отверстия (рис. 4.8.3,а), наоборот, плотность плазмы максимальна в прикатодной области. Первый вариант ввода рабочего газа позволяет достичь значительной плотности ионного тока, но однородность ионного потока по сечению неудовлетворительная. Во втором варианте ионный поток более однородный, но с низкой плотностью тока. Чаще всего в технологических источниках ионов газ вводится прямым потоком с катодной стороны разрядной камеры через специальную сетку — газовый распределитель (рис. 4.8.3,б) При этом можно получить оптимальное значение ионного тока при достаточно хорошей коллимации ионного пучка.

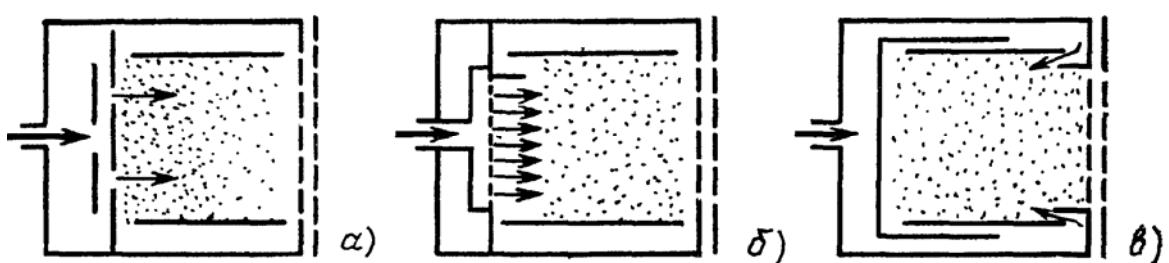


Рис. 4.8.3 Способы введения рабочего газа в разрядную камеру МИИ: а, б – прямой поток; в – обратный поток

Многопучковые ионные источники имеют ряд преимуществ перед другими ионными источниками, применяемыми в ионной технологии, поскольку они характеризуются:

- низким напряжением разряда (начиная с 20 В), что ограничивает возможность возникновения многозарядных ионов, распыления

стенок разрядной камеры, находящихся под потенциалом катода, и тем самым обеспечивает возможность получения ионного пучка с малым разбросом энергии и относительно малым (около  $10^{-6}$ ) количеством примесей;

- специфическим механизмом разряда, позволяющим создавать разрядную камеру большого диаметра, что при довольно гомогенном распределении плотности плазмы обеспечивает извлечение однородного многолучевого ионного пучка;
- низким давлением в разрядной камере ( $10^{-1}$ — $10^{-2}$  Па), в результате чего в пространстве действия ионного пучка, например в камере распыления, можно поддерживать высокий вакуум при относительно низкой мощности откачной системы;
- высоким коэффициентом использования рабочего газа (до 80%) и малыми затратами энергии на получение одного иона.

Среди недостатков МИИ необходимо выделить два основных момента. Во-первых, наличие термокатода ограничивает применение источника для формирования ионных пучков в химически активных средах. Данное ограничение можно частично снять, используя плазменный катод. Во-вторых, магнитное поле, используемое в источниках, возбуждает плазменные нестабильности, которые оказывают влияние на оптические свойства и компенсацию пространственного заряда ионного пучка. В этом плане значительный интерес представляют последние разработки, в которых эффективная ионизация рабочего газа осуществляется без использования магнитного поля. Удержание плазмы в разрядной камере и повышение эффективности ионизации в источниках этого типа (например, в источниках с седловидной формой поля) достигаются за счет градиента электрического поля, который создается с помощью анодов специальной конструкции, или за счет размещения дополнительных анодов в пределах разрядной камеры.

Помимо коэффициента распыления, зависящего от вида подвергаемого обработке материала, скорость ИЛТ травления зависит от мощности ионного источника (рис. 4.8.4,а), плотности ионного тока (рис. 4.8.4,б), угла падения ионов на обрабатываемую поверхность (рис. 4.8.4,в), расстояния между ионным источником и обрабатываемой поверхностью (рис. 4.8.4,г), вида и энергии ионов (рис. 4.8.4,д). Существенное влияние на скорость ИЛТ оказывают активные газы и пары ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , углеводороды), содержащиеся в остаточной среде рабочей камеры после ее откачки вакуумными насосами. Так, с увеличением парциального давления  $O_2$  скорость ИЛТ, как правило, снижается. Это может быть связано со снижением коэффициента распыления из-за образования на поверхности оксидной пленки. Пары

воды и  $\text{CO}_2$ , диссоциируя в электрических разрядах, выделяют кислород, поэтому их влияние на скорость ионно-лучевого травления материалов аналогично влиянию чистого кислорода. Присутствие  $\text{CO}$  приводит к небольшому увеличению скорости процесса, очевидно, из-за связывания остаточного кислорода с образованием  $\text{CO}_2$ . Присутствие небольшого количества азота не оказывает заметного влияния на скорость процесса. Уменьшая коэффициент распыления (а следовательно, и скорость травления неорганических материалов), активные газы одновременно увеличивают скорость травления фоторезистивных масок. Для устранения этого крайне нежелательного эффекта обрабатываемые структуры помещают на мишени, изготовленные из материалов с высокой сорбционной способностью (титан, tantal, ниобий, молибден).

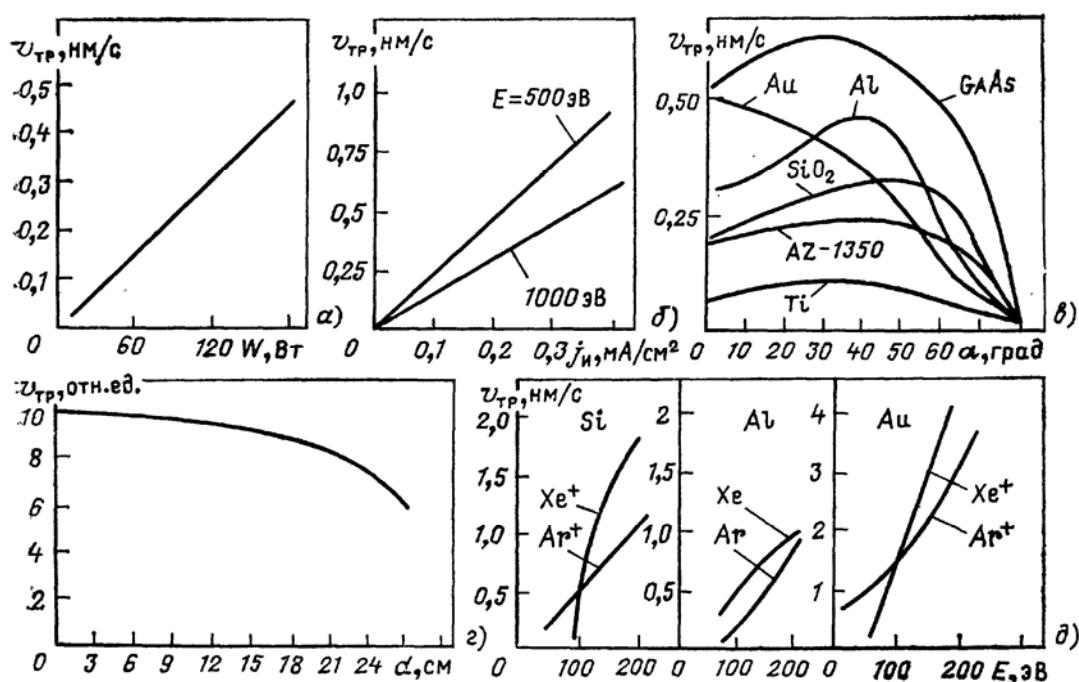


Рис. 4.8.4. Зависимости скорости ИЛТ от параметров процесса: кремния от мощности разряда в ионном источнике (а), InP от плотности ионного тока (б), различных элементов и соединений от угла падения ионов  $\alpha$  (в),  $\text{SiO}_2$  от расстояния между ионным источником и подложкой (г), кремния, алюминия и золота от энергии ионов  $\text{Xe}^+$  и  $\text{Ar}^+$  (д)

Разрешение процесса ИЛТ травления при переносе рисунка с маски на создаваемую структуру в значительной мере определяется селективностью травления рабочего материала относительно материала органической резистивной маски. Органические резистивные маски, пригодные для получения субмикронных размеров, представляют собой слои электроно- или рентгенорезистов, причем наиболее широко для этой цели используется полиметилметакрилат (ПММА) или соединения на его основе.

При ИЛТ травлении нецелесообразно использовать толстые органические резистивные маски, поскольку скорость травления будет при этом резко падать в результате переосаждения распыленных атомов. Переосаждение будет приводить к образованию V-образного профиля в рабочем материале, а распыленные атомы могут осаждаться в виде пленки на боковых стенках маски и оставаться на вытравленном рельефе после удаления маски. Зависимость скорости травления материала от угла падения ионного пучка вызывает крайне нежелательное явление - изменение профиля маски. При этом маска, первоначально имеющая вид полуокружности, приобретает форму клина, боковые грани которого наклонены под таким углом, что скорость распыления материала маски достигает максимального значения. Резкое увеличение скорости распыления боковых граней защитной маски приводит к ее удалению, обнажая материал функционального слоя и вызывая уход (искажение) размеров создаваемого рисунка.

Из-за низкой селективности процесса с помощью ИЛТ нельзя непосредственно через органическую маску получить рисунки с субмикронными размерами в слоях рабочих материалов необходимой толщины. Поэтому используют методы переноса маски, когда рисунок с органической маски переносится на слой неорганического материала, выполняющего функцию неорганической резистивной маски, через которую затем производится травление рабочего материала. Самую низкую скорость травления имеет углерод.

Характерное для ИЛТ направленное движение ионов, падающих на обрабатываемый материал перпендикулярно его поверхности, обеспечивает очень высокую анизотропию. При давлении в рабочей камере менее 0.1 Па, когда по существу отсутствует рассеивающее столкновение ионов с нейтральными атомами у поверхности образца, показатель анизотропии может быть более 100. Высокая анизотропия ИЛТ позволяет переносить рисунки субмикронных размеров, полученные в органической маске, на слои рабочих материалов, причем, при  $L > 100$  перенос не должен практически сопровождаться увеличением переносимых размеров, т. е. разрешение, полученное в маске, должно полностью воспроизводиться в рабочем материале. Однако толщина слоя рабочего материала, на которую может быть перенесен рисунок с маски, существенно зависит от рассмотренной ранее селективности процесса.

В МИИ, которые наиболее часто применяются для реализации ИЛТ, равномерность травления в первую очередь зависит от трех главных параметров: ускоряющего напряжения, напряженности магнитного поля и давления в рабочей камере. При совместной

оптимизации этих трех важнейших параметров с помощью коллимирующих сеток в МИИ обеспечивается высокая равномерность плотности ионного тока (до 97 %) на площади диаметром до 50 см. Поэтому в системах ионно-лучевого травления, использующих источники подобного рода, нет необходимости вращать подложки с целью повышения равномерности травления. Автономные ионные источники с холодным катодом, а также источники магнетронного типа обычно создают трубчатый поток ионов кольцевой (0-образной) формы с весьма неравномерным радиальным распределением плотности ионного тока. Диаметр области максимума интенсивности составляет 70 -80 мм, а ширина кольца, в пределах которого интенсивность потока снижается в 2 - 3 раза, не превышает 30 мм. При столь значительной неоднородности ионного потока равномерность травления обеспечивается только использованием планетарной системы вращения подложек. В простейшем случае держатель подложек перемещается по окружности перед источником ионов в горизонтальной плоскости и вращается вокруг собственной оси.

Резюмируя вышесказанное, сформулируем еще раз достоинства и недостатки ИЛТ. К числу достоинств ИЛТ относятся:

1. Высокое разрешение процессов, которое в настоящее время ограничено минимальными размерами элементов, получаемыми в органических резистивных масках, а не возможностями самого процесса.
2. Высокая равномерность травления.
3. Хорошая воспроизводимость всех основных параметров процесса травления от цикла к циклу.
4. Возможность управления процессом с помощью четырех легко измеряемых и контролируемых параметров (энергии, угла падения ионов, плотности ионного тока и давления), которые в используемом при ионно-лучевом травлении диапазоне давлений ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Па) не зависят друг от друга.
5. Универсальность процесса, позволяющая проводить травление практически любого материала.
6. Возможность изменения профиля травления за счет изменения угла падения ионов.
7. Отсутствие загрузочного эффекта и влияния адсорбированных газов на характер протекания процесса травления, поскольку предварительно рабочая камера откачивается до  $p < 10^{-4}$  Па.

К числу недостатков ИЛТ относятся следующие факторы и явления:

1. Низкая селективность травления материала относительно маски (особенно органической).

2. Ограничение скорости травления за счет теплового воздействия ионов на органическую маску.
3. Значительное тепловое и радиационное воздействие на обрабатываемые структуры, ограничивающее применение процесса для изготовления МДП – структур.
4. Переосаждение распыленного материала на боковых стенках структур.
5. Образование фасок в плоскостях, соответствующих углам, при которых обеспечивается максимальная скорость травления.
6. Подтравливание и уменьшение толщины слоев на боковых гранях и плоскостях вблизи стенок за счет отражения ионов.

В настоящее время ИЛТ применяется для изготовления приборов на основе пермаллоя, ортоферритов, гранатов, ниобата лития, свинца, то есть тех материалов, для которых еще не в полной мере разработаны процессы ионно-химического и плазмохимического травления. Дальнейшее совершенствование ИЛТ (и в первую очередь с использованием автономных ионных источников) должно быть направлено на травление материалов через неорганические маски, формируемые с помощью ионно-химических и плазмохимических процессов, разработку низкоэнергетических ионных источников (300 - 500 эВ) с высокой плотностью тока ( $5 - 10 \text{ mA/cm}^2$ ), встроенных в системы для индивидуальной обработки пластин большого диаметра с охлаждением последних до температуры жидкого азота, что позволит достичь высоких плотностей тока и существенно повысит производительность процесса.

#### **4.9. Реактивное ионно-лучевое травление (РИЛТ)**

РИЛТ называется процесс, при котором обрабатываемый материал вынесен из зоны плазмы, находится в вакууме и подвергается действию пучка ускоренных ионов химически активного газа. В процессах перезарядки, диссоциации и нейтрализации в пучке и на поверхности обрабатываемого материала эти ионы могут образовывать нейтральные ХАЧ и производить химическое травление. Таким образом, по сравнению с ИЛТ, РИЛТ использует как физическое, так и химическое взаимодействие ионов с поверхностью, что позволяет достигать более высоких скоростей процесса.

Процессы РИЛТ обычно реализуются в системах с автономными ионными источниками, которые можно разделить на три большие группы:

- электростатические источники ионов, в которых ионный пучок формируется с помощью электростатической ионно-оптической

системы. На выходе из нее осуществляется компенсация объемного заряда ионного пучка при инжекции в него электронов из термокатода;

- плазменные ускорители, которые сразу создают пучок ионов с компенсированным объемным зарядом;
- многопучковые ионные источники с наложением магнитного поля (источники Кауфмана).

Наличие химической составляющей в механизме РИЛТ приводит к тому, что, кроме энергетических характеристик ионного пучка, скорость процесса становится чувствительной и к составу пучка - этот параметр определяет качественный и количественный состав образующихся нейтральных ХАЧ. Достоинством источников Кауфмана является возможность регулирования состава ионного пучка в достаточно широких пределах при изменении величины индукции магнитного поля (рис. 4.9.1, а). Еще одной важной характеристикой механизма РИЛТ является соотношение вкладов химического и физического взаимодействия. Для ответа на этот вопрос достаточно сравнить выход травления  $Y_B$  (фактическое количество атомов обрабатываемого материала, удаляемых на один падающий ион) и коэффициент распыления материала при данной энергии ионов  $Y_p$ . При  $Y_B \approx Y_p$  можно говорить о том, что вклад химического взаимодействия невелик, а основной вклад вносит физическое распыление материала. Напротив, при  $Y_B > Y_p$  химическое взаимодействие является доминирующим, при этом отношение тангенсов углов наклона зависимостей  $Y_B$  и  $Y_p$  от энергии ионов дает величину коэффициента ионного усиления  $Y_H$  (рис. 4.9.1, б).

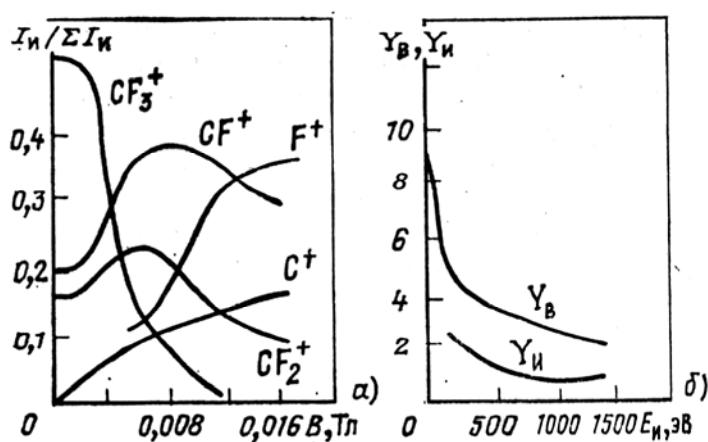


Рис. 4.9.1. Характеристики механизма ИЛТ: а - влияние магнитного поля в источнике Кауфмана на соотношение компонентов в ионном пучке ( $\text{CF}_4$ , 500 эВ); б - зависимости выхода травления и коэффициента ионного усиления от энергии ионов в  $\text{CF}_4$

Опыт показывает, что максимально возможный вклад химических реакций в процесс РИЛТ реализуется при энергиях ионов меньше 200 эВ. Это объясняется созданием при определенной критической энергии ионов максимально возможного числа активных центров на обрабатываемой поверхности, на которых протекает взаимодействие ХАЧ.

Основными параметрами, определяющими скорость РИЛТ, количественно являются: плотность пучка, угол падения пучка на подложку, масса и энергия бомбардирующих частиц и степень их химической активности по отношению к обрабатываемому материалу (тип рабочего газа и его давление), степень легирования материала и тип легирующей примеси. Для одного материала скорость РИЛТ (табл. 4.9.1) в 3 – 15 раз превышает скорость ИЛТ, но в 2 - 3 раза уступает скорости ПХТ. Практически скорость РИЛТ лимитируется мощностью, рассеиваемой на подложке, поскольку стойкость органических резистивных масок при достижении температуры 100 – 120 °С значительно снижается. Поэтому, хотя плотность мощности известных источников ионов составляет  $10^{-8} – 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, предельная плотность мощности для образцов, расположенных на неохлаждаемом подложкодержателе, не должна превышать 0.05 Вт/см<sup>2</sup>, а для образцов на водоохлаждаемом подложкодержателе - 0.5 Вт/см<sup>2</sup>.

Рис. 4.9.2 показывает зависимости скорости РИЛТ от основных параметров процесса. С увеличением энергии ионов (рис. 4.9.2,а) скорость РИЛТ сначала возрастает, однако при энергиях порядка 1000 эВ выходит на насыщение или снижается. Это связано как со снижением вклада химического взаимодействия, так и с тем, что при высоких энергиях начинают проявляться эффекты имплантации ионов. Зависимость скорости РИЛТ от плотности ионного тока определяется многими факторами: видом рабочего газа, адгезионной способностью поверхности, характеристиками источника ионов, и поэтому однозначно охарактеризовать вид данной зависимости практически невозможно. Для многих материалов при увеличении плотности ионного тока наблюдается линейное возрастание скорости РИЛТ, однако для некоторых систем (например, для  $C_2F_6-SiO_2$ , рис. 4.9.2,б) на зависимости  $u_{mp} = f(j_u)$  появляется тенденция к насыщению. Предположительно это является следствием изменения адсорбционной способности поверхности при превышении определенной дозы облучения. При повышении давления отмечается увеличение скорости РИЛТ (рис. 4.9.2,в), поскольку при этом, наряду с небольшим ослаблением физического компонента, резко повышается плотность нейтральных ХАЧ и, как следствие, усиливается химический

компонент РИЛТ.

Существенное влияние на скорость РИЛТ оказывает вид активного газа, подаваемого в ионный источник. Например, замена  $C_2F_6$  на  $SiF_4$  или  $BF_3$  снижает скорость РИЛТ  $SiO_2$  в 1.5 и 2 раза, соответственно. Скорость РИЛТ  $GaAs$  в  $CCl_4$  при энергии ионов 750 эВ и плотности тока 1  $mA/cm^2$  достигает 10 нм/сек, что в два раза выше скорости травления ионами аргона при аналогичных параметрах пучка. Кроме самого активного газа, определенное влияние на скорость процесса оказывают содержащиеся в нем примеси, и особенно – кислород. При увеличении парциального давления кислорода в 3 – 4 раза скорость РИЛТ алюминия снижается практически на порядок. Причина этому – восстановление оксидной пленки на поверхности алюминия и, как следствие, снижение скорости химического взаимодействия. Отмечено также, что при снижении остаточного давления кислорода скорость травления большинства металлов и полупроводников заметно возрастает, что может быть связано с более легкой адсорбцией ХАЧ на чистой поверхности. Наличие угловых зависимостей скорости РИЛТ (рис. 4.9.2,г) свидетельствует о доминировании химического механизма для данных систем.

Таблица 4.9.1  
Скорости РИЛТ кремния и его соединений, нм/сек

Материал	Ar	$SF_6$	$CF_4$	$C_3F_6$	$C_3F_8$
Si	1.3	6.2	2.9	3.3	2.8
$SiO_2$	2.8	16.3	18.1	11.0	17.0
$Si_3N_4$	1.7	19.7	11.8	23.4	15.0

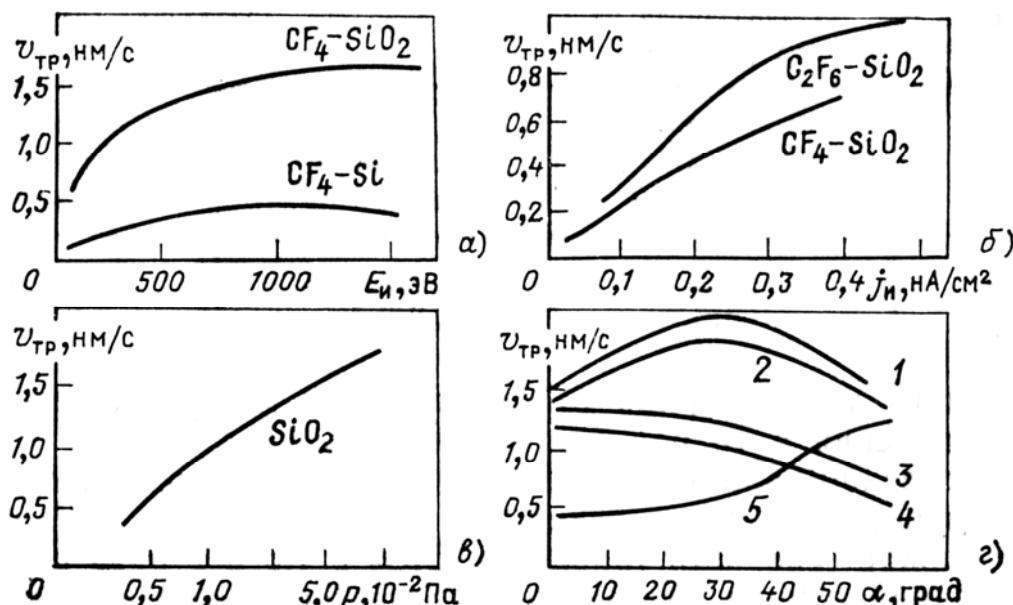


Рис. 4.9.2. Зависимость скорости РИЛТ от параметров процесса: а -

энергии ионов; б - плотности ионного тока; в - давления  $C_4F_8$ ; г - угла падения ионов  $CF_x^+$  при РИЛТ  $SiO_2$  (1 – 1000 эВ, 2 – 600 эВ, 3 – 400 эВ, 4 – 200 эВ) и при ИЛТ  $SiO_2$  ионами аргона 600 эВ (5)

Значительное увеличение скорости РИЛТ наблюдается при уменьшении расстояния от ионного источника до обрабатываемой поверхности. Очевидно, это связано с характеристиками диффузионного транспорта ХАЧ.

Процесс РИЛТ более точно воспроизводит профиль элементов субмикронных размеров, чем процесс ИЛТ. Кроме того, при РИЛТ значительно уменьшены эффекты переосаждения материала, которые также приводят к искажению профилей травления элементов при ионно-лучевом травлении, особенно в случае субмикронных размеров. Высокий показатель анизотропии травления РИЛТ ( $L = 10 - 100$ ) позволяет получать в слоях рабочих материалов элементы субмикронных размеров, вплоть до 0,1 мкм. Из вакуумно-плазменных процессов травления только процессы ионно-лучевого травления обладают такой же разрешающей способностью. Однако процессы реактивного ионно-лучевого травления имеют по сравнению с ними следующие преимущества:

1. Более низкие энергии ионов (0.1 - 0.5 кэВ вместо 0.5 - 2.0 кэВ) позволяют проводить травление любых материалов через органические резистивные маски, тогда как в процессах ИЛТ часто необходимо использовать дополнительные неорганические маски. Кроме того, при РИЛТ уменьшаются радиационные повреждения поверхностных слоев обрабатываемых материалов.
2. Более высокая селективность травления материалов (5 - 10 вместо 2 - 5) позволяет проводить травление пленок материалов на тонких подслоях без повреждения последних.
3. Уменьшение эффектов переосаждения удаляемого материала и благоприятная угловая зависимость скорости травления позволяет более воспроизведимо получать как профили, так и линейные размеры элементов субмикронных размеров.

Энергетическая ионная бомбардировка обрабатываемой поверхности при РИЛТ может изменять электрофизические параметры МДП - структур. Однако травление со снижением мощности разряда в ионном источнике в конце цикла травления позволяет избавиться от этого недостатка. Поверхность обрабатываемого материала при РИЛТ может загрязняться материалами элементов ионного источника, подложкодержателя и нелетучими компонентами рабочего газа. Однако правильным выбором состава рабочего газа и материалов элементов источника и подложкодержателя можно полностью или частично

решить и эту проблему. Таким образом, в настоящее время процессы РИЛТ являются наиболее перспективными для изготовления ИМС с элементами субмикронных размеров.

#### **4.10. Радиационно-стимулированное травление (РСТ)**

При проведении процессов травления в условиях ННГП процессы взаимодействия ХАЧ с поверхностью стимулируются потоками ионов, электронов и излучением плазмы. Однако столь широкий спектр одновременного воздействия различных стимулирующих факторов не дает возможности выделить вклад каждого из них в процесс травления и независимо управлять его параметрами. Повышение концентрации электронов, например, за счет увеличения мощности, вкладываемой в плазму, автоматически изменит концентрацию и энергию ионов и интенсивность излучения плазмы. Еще сложнее дело обстоит, когда плазма служит одновременно средой, источником частиц, производящих травление, и стимулятором в процессах плазменного и ионно-плазменного травления. В этом случае изменение стимулирующего воздействия (концентрации электронов) приводит к изменению еще и концентрации химически активных частиц, производящих травление. Невозможность точного выделения стимулирующего воздействия плазмы, а также независимого управления его параметрами без изменения параметров других воздействий и потоков частиц приводят:

- к значительному усложнению конструкции оборудования для реализации процессов травления за счет обеспечения высокой точности и стабильности поддержания операционных параметров;
- к необходимости контролировать момент окончания травления слоев;
- к большому разбросу геометрических и электрофизических параметров обрабатываемых структур, особенно при групповых способах обработки;
- к ограничению функциональных возможностей процессов травления по скорости, селективности, разрешению и однородности обработки.

Поэтому в последние годы все больший интерес исследователей, технологов и разработчиков оборудования привлекают процессы радиационно-стимулированного травления (рис. 4.10.1 и 4.10.2). При РСТ поток стимулирующего воздействия и поток частиц, производящих травление, генерируются и подаются к обрабатываемой поверхности независимо друг от друга. В качестве ХАЧ, обеспечивающих травление, могут использоваться как молекулы газов, так и свободные атомы и/или

радикалы. В первом случае травление называется радиационно-стимулированным газовым, во втором - радиационно-стимулированным радикальным. В качестве стимулирующего воздействия применяются потоки ионов (ионно-стимулированное травление), электронов (электронно-стимулированное травление) и излучений (фотонно-стимулированное травление). Фотонно-стимулированное травление в зависимости от вида излучения подразделяется на процессы, стимулированные инфракрасным излучением, излучением в видимой области спектра, ультрафиолетовым и рентгеновским излучением, а в зависимости от источника излучения - на лазерное, ламповое и синхротронное.

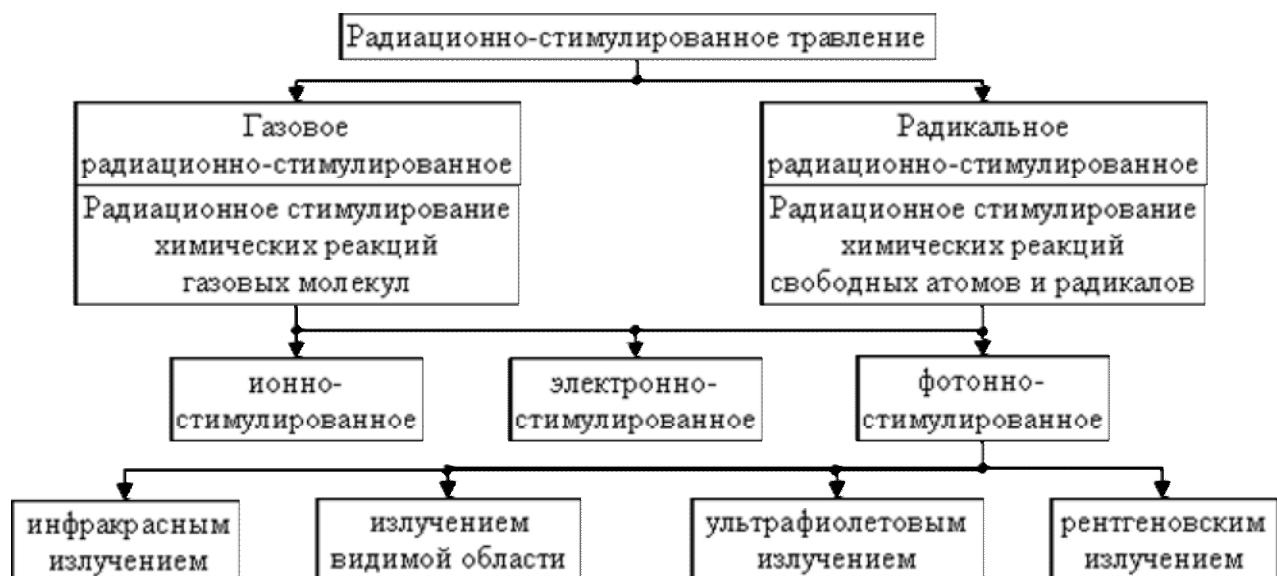


Рис. 4.10.1. Классификация процессов радиационно-стимулированного травления

При анализе механизмов газового и радикального РСТ следует различать два случая: когда молекулы газа или радикалы могут спонтанно (самопроизвольно) травить материал без радиационного воздействия и когда спонтанное травление материала невозможно. В первом случае роль радиационного воздействия заключается в повышении скорости (стимулировании) спонтанного травления, а во втором параметры радиационного воздействия (вид, энергия и интенсивность) непосредственно определяют скорость травления материала. Модель РСТ материала включает следующие основные стадии:

1. Генерация химически активных частиц из молекул рабочего газа при радиационно-стимулированном газовом травлении. Эта стадия может быть стимулирована радиационным воздействием, через диссоциацию молекул при поглощении квантов стимулирующего излучения.

2. Доставка ХАЧ к поверхности обрабатываемого материала с помощью диффузии и газового потока. Интенсифицировать эту стадию может только мощное лазерное излучение, сфокусированное в плоскости на малом (около 1 мм) расстоянии от поверхности обрабатываемого материала и ускоряющее процессы переноса за счет нагрева газовой среды.
3. Адсорбция газовых молекул и химически активных частиц на поверхности обрабатываемого материала. Поскольку адсорбция химически активных частиц протекает с выделением энергии, то, очевидно, радиационное воздействие не может интенсифицировать эту стадию. При воздействии излучения возможны процессы диссоциации адсорбированных молекул и радикалов и их десорбции. Вероятность осуществления процессов диссоциации и десорбции зависит от конкретного вида молекул, радикалов, радиационного воздействия и его параметров.
4. Образование продуктов реакции.
5. Рекомбинация химически активных частиц на поверхности материала.
6. Удаление с поверхности материала продуктов реакции и адсорбированных частиц. Продукты реакции могут удаляться с помощью как обычной, так и радиационно-стимулированной десорбции. При использовании в качестве радиационного воздействия ионов с энергией больше 50 эВ необходимо учитывать процесс удаления поверхностных атомов материала за счет физического распыления.

Безусловно, рассмотренные стадии не охватывают всего многообразия явлений, происходящих при радиационно-стимулированном травлении материалов, но, на наш взгляд, наиболее существенны и типичны.

**Фотонно-стимулированное травление** и очистка материалов связана с воздействием излучения: 1)на газовую фазу с генерацией радикалов или возбуждением газовых молекул; 2)на адсорбированный слой с генерацией в нем радикалов и стимуляцией процессов десорбции и испарения; 3)на материал с возбуждением его электронов, решетки и нагреванием локальных областей. Преобладание теплового механизма травления материалов характерно для излучений в инфракрасной и видимой областях спектра с плотностью мощности больше  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Для излучения малой плотности мощности (менее  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) в ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра характерен диффузионно-рекомбинационный механизм травления.

Варианты конструкций систем фотонно - стимулированного травления разнообразны. Излучение может быть направлено как

перпендикулярно, так и параллельно поверхности материала. В первом случае воздействие осуществляется на обрабатываемый материал и газовую фазу одновременно, во втором — только на газовую фазу. Кроме того, в каждом случае излучение может быть сфокусировано с помощью линз. Особенno усилились работы по фотонно - стимулированному травлению материалов с появлением мощных источников ультрафиолетового излучения в области 100 - 300 нм, к которым следует отнести водородные и дейтериевые лампы с выходными окнами из  $MgF_2$ , аргоновый лазер непрерывного действия с  $\lambda = 257$  нм и эксимерные лазеры.

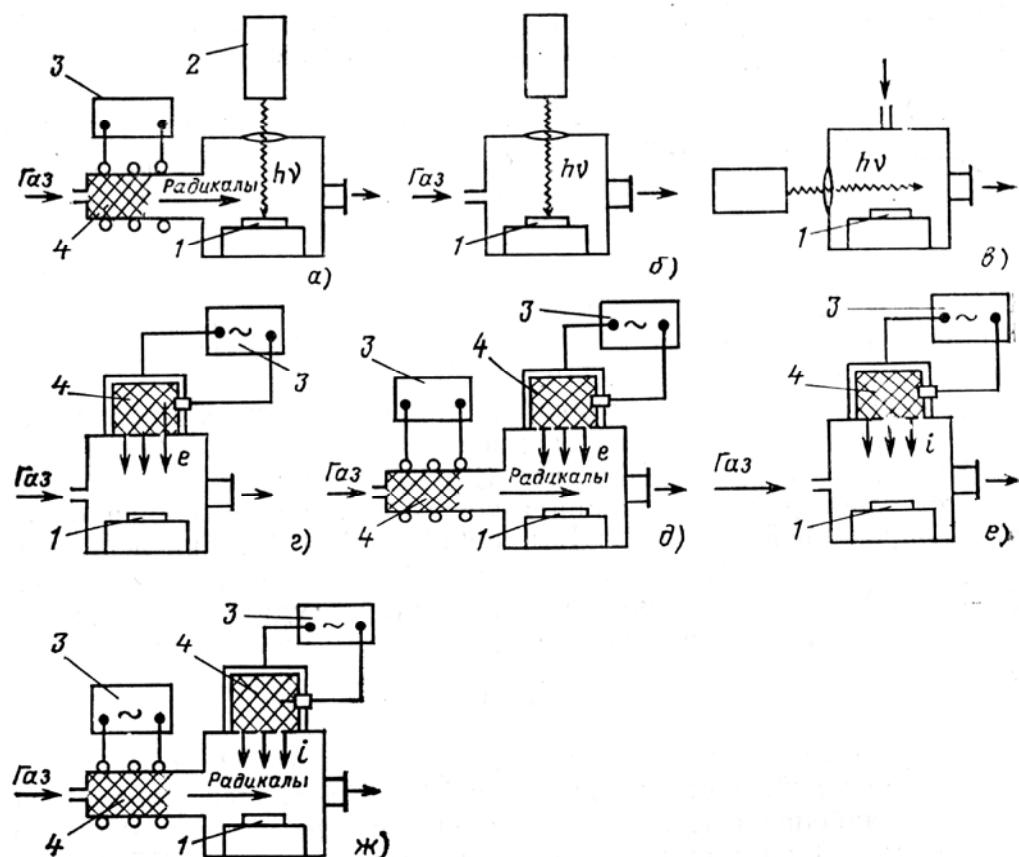


Рис. 4.10.2. Системы радиационно-стимулированного травления: а - фотонно-стимулированное радикальное травление; б, в - фотонно-стимулированное газовое травление; г - электронно-стимулированное газовое травление; д - электронно-стимулированное радикальное травление; е - ионно-стимулированное газовое травление; ж - ионно-стимулированное радикальное травление. Обозначения: 1 - обрабатываемый материал, 2 - источник излучения, 3 - генератор плазмы, 4 - зона плазмы

В табл. 4.10.1 сведены результаты по травлению материалов с использованием лазерного излучения. Скорость фотонно - стимулированного травления в том случае, когда излучение падает перпендикулярно поверхности обрабатываемого материала, всегда выше, чем при воздействии излучения только на газовую фазу (падение

параллельно поверхности), и может быть в десятки раз больше скоростей плазмохимического травления. При фотонно - стимулированном травлении достигается высокая селективность травления материалов, не уступающая, а во многих случаях даже превосходящая селективность плазмохимического травления. Например, селективность травления  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  в хлоре при воздействии сфокусированного излучения аргонового лазера ( $\lambda = 257$  нм) составляет 1:80. Анизотропия фотонно - стимулированного травления материалов, определяющая пространственное разрешение, зависит от лимитирующей стадии процесса. Если лимитирующей является стадия химической реакции или удаления с поверхности нелетучих частиц, то разрешение зависит от зоны «расплывания» лазерного луча на поверхности. При преобладании теплового механизма стимуляции разрешение примерно в 3 раза больше диаметра лазерного пучка и может составлять 1.5 - 5 мкм для сфокусированных пучков. При нетермическом механизме удаления нелетучих частиц разрешение определяется размером пучка и может быть меньше 1 мкм. Если же лимитирующей является стадия генерации химически активных частиц в газовой фазе, то при травлении чаще всего получаются изотропные профили.

Таблица 4.10.1  
Скорость и разрешение процесса РСТ при лазерной стимуляции

Материал	Рабочий газ	Лазер	Направление и конфигурация луча	$u_{mp}$ , нм/с или нм/имп	Разрешение, мкм
1	2	3	4	5	6
Ge	$\text{Br}_2, \text{CH}_3\text{Br}$	Ar (НД)	, сфокусирован	1.0	-
GaAs, InP	$\text{CH}_3\text{Cl}$	То же	⊥, сфокусирован	1.0	1.5
	$\text{CF}_3\text{I}$	»	, сфокусирован	0.1	-
	$\text{Br}_2$	»	⊥, сфокусирован	$20 - 10^4$	5.0
	$\text{Cl}, \text{HCl}$	»	, сфокусирован		
S	$\text{SF}_6$	$\text{CO}_2$ (И)	⊥, сфокусирован	0.12	-
	$\text{SF}_6$	То же	, сфокусирован	0.005	-
	$\text{XeF}_6$	»	⊥, сфокусирован	0.06	-
$\text{SiO}_2$	$\text{CH}_3\text{Br}$	»	, сфокусирован	0.03	-
$\text{SiO}_2$	$\text{Cl}_2$	Ar (НД)	⊥, сфокусирован	0.3	50 - 80
	$\text{SF}_6$	$\text{CO}_2$ (И)	⊥, не сфокусирован	0.26	-
Ta	$\text{XeF}_2$	То же	⊥, не сфокусирован	0.04	-
Te	$\text{XeF}_2$	»	⊥, не сфокусирован	1.0	-

Окончание табл. 4.10.1

1	2	3	4	5	6
Mn, Zn, ферриты	CCl <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> Cl, CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub>	Ar (НД)	⊥, сфокусирован	10 <sup>4</sup>	5 - 100
Пермалloy	CF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> , CCl <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub>	То же	⊥, сфокусирован	10 <sup>2</sup>	80
W	I <sub>2</sub>	»	⊥, сфокусирован	-	-
Майлар	O <sub>2</sub> , воздух	»	⊥, сфокусирован	5×10 <sup>4</sup>	10 - 70

Примечание: НД – лазер непрерывного действия ( $u_{mp}$ , нм/с);

И – лазер импульсный ( $u_{mp}$ , нм/имп); ⊥ - луч лазера падает перпендикулярно поверхности материала; || - луч лазера падает параллельно поверхности материала

Равномерность фотонно - стимулированного травления зависит от распределения интенсивности излучения по диаметру пластины и может составлять больше 95 % при диаметре 100 мм для ламп и источников рентгеновского излучения. При использовании сфокусированных лазерных лучей обработку проводят в сканирующем режиме, производительность которого весьма низка для внедрения в промышленное производство. Однако создание и освоение мощных эксимерных лазеров, позволяющих целиком обрабатывать пластину большого диаметра, несомненно, будет способствовать широкому внедрению фотонно - стимулированных процессов. Большими достоинствами этих процессов являются:

- возможность одновременного экспонирования и проявления органических масок,
- уменьшение числа загрязнений и дефектов по сравнению с плазменным и ионно-плазменным травлением,
- достижение высоких скоростей удаления материалов, не образующих летучих соединений,
- повышение скорости травления материалов в процессах плазмохимического и реакционного ионного травления.

**Электронно-стимулированное травление.** Процессы электронно - стимулированного травления характеризуются сравнительно малыми скоростями, поскольку электронный поток вызывает преимущественно десорбцию частиц с поверхности и применяется только для очистки их поверхностей. При радикальном травлении скорость процесса при электронной стимуляции значительно возрастает, что связано с эффективной очисткой активных центров.

Показатель анизотропии увеличивается при электронной

стимуляции процесса и может возрастать в несколько раз. В процессе электронно-стимулированного радикального травления материалов можно эффективно и в широких пределах управлять селективностью травления одного материала относительно другого. Равномерность процесса зависит от распределения, как потока радикалов, так и потока электронов по поверхности пластины, и можно легко достичь уровня, необходимого для промышленного производства. Электроны при энергиях 50 - 200 эВ, используемых в процессах электронно-стимулированного травления, не могут вносить дефекты в обрабатываемые материалы и нагревать образцы до высоких (больше 120°C) температур. Основным видом загрязнений поверхности после травления могут быть только полимерные пленки, которые легко удаляются в присутствии кислорода.

**Ионно-стимулированное травление.** В настоящее время в технологии микроэлектроники этот процесс используется наиболее интенсивно. Механизм ионно-стимулированного газового травления материалов при различных комбинациях системы ион - газ аналогичен механизмам РИЛТ. В процессе ионно-стимулированного газового травления в ионный источник подается инертный газ, из атомов которого формируется пучок ускоренных ионов, направляемый на поверхность обрабатываемого материала. Одновременно к поверхности материала подается химически активный (рабочий) газ. Соотношение между плотностью потока рабочего газа и плотностью тока пучка ионов инертного газа составляет обычно больше, чем 50:1. Это приводит к тому, что давление рабочего газа около обрабатываемой поверхности на один - два порядка больше, чем давление инертного газа в источнике. Таким образом, значительно (в 5 - 10 раз) увеличивается скорость травления за счет вклада химической составляющей. Одновременно повышается селективность травления материалов. Вклад химической составляющей в скорость травления зависит также от адсорбционной способности молекул рабочего газа к обрабатываемой поверхности и увеличивается с понижением температуры. В качестве рабочих газов при ионно-стимулированном газовом травлении могут использоваться газы и соединения, которые спонтанно могут травить обрабатываемый материал без ионной бомбардировки, а также газы, которые производят травление только в присутствии ионной бомбардировки.

Очевидно, что в случае ионно-стимулированного газового травления скорость травления материала при установившейся температуре его поверхности будет зависеть от вида, энергии и плотности тока ионов, вида и потока химически активного газа. Равномерность травления определяется распределением плотности ионного тока и плотности потока химически активного газа по

поверхности материала, а анизотропия травления зависит от угла падения на поверхность ионов и молекул химически активного газа. Скорости травления при фиксированных значениях энергии и плотности тока ионного пучка возрастают с увеличением расхода химически активного газа (рис. 4.10.2, а, б). Причем рост скорости травления зависит от вида как инертного, так и химически активного газа. Максимальные скорости травления кремния для фиксированных ионов инертного газа наблюдаются при использовании в качестве химически активного газа  $\text{CF}_4$  и уменьшаются в ряду  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Это связано с тем, что травление кремния осуществляется атомами фтора.

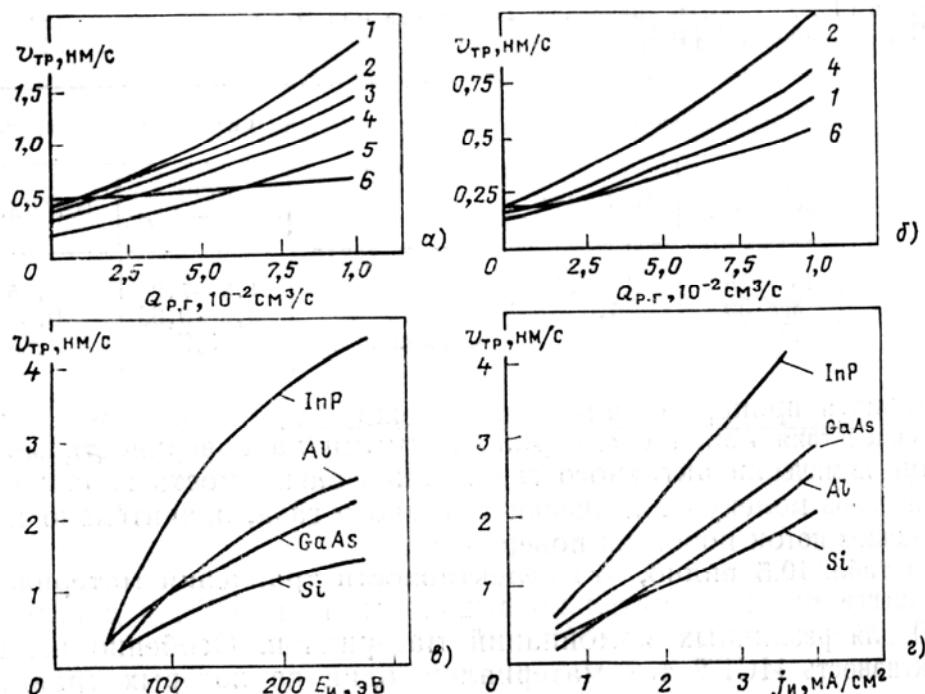


Рис. 4.10.2. Зависимость скорости ионно-стимулированного газового травления от расхода химически активного газа (а – Si, б – Al при 130 эВ и 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 1 -  $\text{CF}_4/\text{Ar}^+$ , 2 -  $\text{CF}_3\text{Cl}/\text{Ar}^+$ , 3 -  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}^+$ , 4 -  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2^+$ , 5 -  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Xe}^+$ , 6 -  $\text{H}_2/\text{Ar}^+$ ), от энергии ионов  $\text{Ar}^+$  при активном газе  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (в) и от плотности ионного тока в системе  $\text{Ar}^+/\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (г)

Наибольшие скорости травления GaAs, InSb и алюминия для фиксированных ионов инертного газа уменьшаются в ряду  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_4$ . Такая закономерность связана с тем, что соединения группы  $\text{A}_3\text{B}_5$  и алюминий образуют летучие соединения с атомами хлора, а не фтора. Подача водорода ненамного (в 1.3—2 раза) увеличивает скорости травления исследуемых материалов, однако значительно повышает чистоту и воспроизводимость процесса ионно-стимулированного газового травления от цикла к циклу, очевидно, за счет восстановления равновесных оксидов и отсутствия углеродных загрязнений на

поверхности материалов. Зависимости скорости ионно-стимулированного газового травления материалов от энергии ионов (рис. 4.10.2,в) коррелируют с соответствующими зависимостями коэффициента физического распыления. Однако переход с линейного участка зависимости скорости травления от энергии ионов на более пологий происходит при ионно-стимулированном газовом травлении в диапазоне энергий 120 -150 эВ, тогда как при физическом распылении - при энергиях 400 - 800 эВ. Это показывает, что ионно-стимулированное газовое травление обладает значительно меньшей пороговой энергией по сравнению с процессом физического распыления. Скорость травления материалов линейно зависит от плотности ионного тока (рис. 4.10.2, г), что объясняется пропорциональностью между скоростью травления и числом актов взаимодействия ионов с адсорбированными на поверхности молекулами химически активного газа. Такая зависимость характерна для потоков молекул химически активного газа, значительно превышающих поток ионов на поверхность.

Селективности травления материалов в процессе ионно-стимулированного газового травления значительно выше, чем при ионно-лучевом травлении, и достигают 5 - 20 для различных комбинаций материалов (табл. 4.10.2). Особенno велика селективность ионно-стимулированного газового травления тех материалов, один из которых травится спонтанно химически активным газом, а другой — нет (например, мышьяк и никель).

Таблица 4.10.2  
Скорости травления материалов в процессах ИСГТ и ИЛТ

Материал	Скорость травления, нм/сек		Материал	Скорость травления, нм/сек	
	ИСГТ $\text{Cl}_2/\text{Ar}^+$	ИЛТ $\text{Ar}^+$		ИСГТ $\text{Cl}_2/\text{Ar}^+$	ИЛТ $\text{Ar}^+$
Al	130 - 65	1 - 0.5	$\text{SiO}_2$	1.3 - 1.2	0.55
GaAs	80 - 50	~ 4.0	Ni	0.8 - 0.65	0.80
Si	6.5 - 5.0	0.4	Фоторезист	1.7	0.85

В процессе ионно-стимулированного газового травления можно управлять анизотропией травления и формой профиля получаемых элементов, варьируя угол падения на поверхность материала потоков ионов и химически активного газа. Выбором соответствующих комбинаций материал - ион - химически активный газ можно достичь очень больших значений показателя анизотропии (около 100) и получить высокое разрешение (0.02 мкм). Ионно-стимулированное

газовое травление позволяет получать структуры субмикронных размеров с самым большим отношением глубины травления к ширине элемента (например, для GaAs - от 35 до 50).

К сожалению, обеспечение равномерности ионно-стимулированного газового травления на больших площадях представляет собой сложную техническую задачу из-за перераспределения плотности молекул химически активного газа после выхода из сопла коллектора. Для лучших систем ионно-стимулированного газового травления высокая равномерность травления (95%) получена на площаи диаметром не более 2 см. В настоящее время малая площаь обработки, на которой обеспечивается высокая равномерность травления, является основным сдерживающим фактором на пути внедрения ионно-стимулированного газового травления в промышленное производство микросхем.

#### **4.11. Заключение**

При переходе к субмикронной технологии ИМС жидкостные методы травления становятся неприемлемыми в силу ограничений по выходным характеристикам процесса. При использовании плазмохимических и ионно-плазменных методов травления регулирование состава плазмообразующего газа и параметров разряда позволяет варьировать скорости целевых процессов, их анизотропию и селективность в соответствии с требованиями, предъявляемыми к размерам и характеристикам изделий.

В технологии ИМС получили применение три основных системы «сухого» травления материалов, основанные на химическом взаимодействии ХАЧ с обрабатываемой поверхностью, физическом распылении поверхности ускоренными ионами, либо на совместном действии обоих механизмов. Зависимости выходных характеристик процесса травления (скорости, селективности, анизотропии) в каждом конкретном случае зависит от операционных (тип плазмообразующего газа, его давление, скорость потока газа, вкладываемая мощность) и конструкционных (способ возбуждения разряда, тип электродной системы, расположение обрабатываемого материала) параметров процесса. Системы с преобладанием химического механизма травления обеспечивают высокие скорости взаимодействия, однако анизотропия процесса невелика. Системы с преобладанием физического механизма характеризуются низкими скоростями травления и наличием радиационных повреждений обрабатываемых структур, однако обеспечивают высокую анизотропию процесса, величина которой удовлетворяет требованиям субмикронных технологий.

Некоторые данные по механизмам и характеристикам ионно-плазменного травления неорганических материалов приведены в табл. 4.11.1 и 4.11.2.

## 4.12. Контрольные вопросы

1. Какими параметрами характеризуются процессы плазменного травления материалов? Что такое изотропное и анизотропное травление?
2. Какие газы используются в качестве плазмообразующих сред при травлении неорганических материалов?
3. Каков механизм плазменного травления?
4. Охарактеризуйте механизм радикального травления? В чем заключаются конструкционные отличия реакторов плазменного и радикального травления?
5. Охарактеризуйте механизм ионно-плазменного травления. Каковы операционные параметры этого процесса?
6. Охарактеризуйте механизм ионно-лучевого травления. Каковы основные элементы реактора ионно-лучевого травления?
7. Охарактеризуйте механизм реактивного ионно-плазменного травления.
8. Охарактеризуйте механизм реактивного ионно-лучевого травления. Какими параметрами характеризуются парциальные вклады физической и химической составляющих в общую скорость процесса?
9. Назовите основные достоинства и недостатки методов ионно-плазменного и ионно-лучевого травления.
10. Назовите основные достоинства и недостатки методов плазменного и радикального травления.
11. Дайте классификацию процессов радиационно-стимулированного травления. Какие стадии плазменного гетерогенного процесса допускают радиационную стимуляцию?
12. В чем состоит принципиальное отличие процессов ионно-стимулированного травления и реактивного ионно-лучевого травления?

Таблица 4.11.1

## Системы и операционные параметры процессов ионно-плазменного травления

Система	Механизм травления	Давление, Тор	Электродная система	Расположение материала	Способ возбуждения
1	2	3	4	5	6
Радикальное травление	Химический	0.1 - 1	Индуктор или пло- ские параллельные электроды, располо- женные вне реакци- онной камеры	В кассете в зоне потокового после- свечения	ВЧ
21 Плазменное травление	Химический	0.1 - 1	Планарная диодная	На заземленном электроде (аноде) или в кассете в зоне плазмы под плава- ющим потенциалом	ВЧ
Ионное травление	Физический	0.01 – 0.1	Планарная диодная или цилиндрическая гексагональная	На электроде, соединенном с ВЧ генератором (на катоде)	ВЧ, разряд постоянного тока
Реактивное ионное травление	Химический, физический	0.001 – 0.01	Планарная диодная или цилиндрическая гексагональная	на электроде, соединенном с ВЧ генератором (на катоде)	ВЧ

Окончание табл. 4.11.1

1	2	3	4	5	6
Ионное травление с наложением магнитного поля (магнетронная система)	Физический	0.001 – 0.01	Планарная диодная или цилиндрическая гексагональная, магнитное поле локализовано в области катода	На электроде, соединенном с ВЧ генератором (на катоде)	ВЧ, разряд постоянного тока
Реактивное ионное травление с наложением магнитного поля	Химический, физический	0.001 – 0.01	Планарная диодная или цилиндрическая гексагональная система электродов, магнитное поле локализовано в области катода	На электроде, соединенном с ВЧ генератором	ВЧ
Триодная система	Химический, физический	0.001 – 0.01	Планарная триодная	На подложкодержателе	ВЧ, разряд постоянного тока
Ионно-лучевое травление	Физический	$10^{-4}$	Планарная триодная	На заземленном электроде	разряд постоянного тока
Реактивное ионно-лучевое травление	Химический, физический	$10^{-4}$	Планарная триодная	На заземленном электроде	разряд постоянного тока
ЭЦР реактор	Химический, физический	$10^{-4}$	Безэлектродная	На подложкодержателе	СВЧ

Таблица 4.11.2

## Операционные и выходные параметры процессов ионно-плазменного травления

Параметр	Вид травления					
	ионное		ионно-химическое		плазмохимическое	
	ИПТ	ИЛТ	РИПТ	РИЛТ	ПТ	РТ
1	2	3	4	5	6	7
Давление газа, Па	$1 - 10^{\text{a)}}$ $0.1 - 1^{\text{б)}}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$1 - 5^{\text{а)}}$ $0.1 - 1^{\text{б)}}$	$10^{-2} - 0.5$	$50 - 10^3^{\text{в)}}$ $10 - 10^2^{\text{г)}}$ $0.1 - 1^{\text{д)}}$	$50 - 10^3^{\text{е)}}$ $10 - 10^2^{\text{ж)}}$
Расход газа (при нормальном давлении), см <sup>3</sup> /сек	20 - 50	1 - 10	20 - 50	1 - 20	50 - 100	50 - 100
Характерная скорость травления, нм/сек	0.1 - 1	0.3 - 3	1 - 5	0.3 - 3	2 - 10	1 - 3
Показатель анизотропии травления	5 - 10	10 - 100	5 - 30	10 - 100	$2 - 5$ $5 - 10^{\text{д)}}$	2 - 5
Разрешающая способность, мкм (на пленке материала толщиной 1 мкм при разрешении в маске 0.3 мкм)	0.5 - 0.7	0.3 - 0.5	0.4 - 0.6	0.3 - 0.5	$0.7 - 1$ $0.5 - 0.7^{\text{д)}}$	0.7 - 1

213

Окончание табл. 4.11.2

1	2	3	4	5	6	7
Характерная селективность травления	2 - 5	2-5	5 - 10	5 - 10	10 - 30	20 - 50
Характерная равномерность травления, % (на пластине $\varnothing$ 100 мм на неподвижном подложкодержателе)	90 - 95	95 - 97	90 - 95	95 - 97	80 - 90 90 - 95 <sup>г)</sup>	90 - 95 <sup>е)</sup> 97 - 99 <sup>ж)</sup>
214 Характерная температура подложки в процессе травления (без принудительного охлаждения подложкодержателя), $^{\circ}\text{C}$	200 - 400	150 - 300	150 - 250	100 - 200	150 - 250	100 - 200 <sup>е)</sup> 20 - 100 <sup>ж)</sup>

Примечания: <sup>а)</sup> диодные системы, <sup>б)</sup> многоэлектродные системы с магнитным полем, <sup>в)</sup> объемные реакторы, <sup>г)</sup> планарные реакторы, <sup>д)</sup> СВЧ системы, <sup>е)</sup> объемные реакторы с перфорированным экраном, <sup>ж)</sup> системы с удаленными источниками радикалов.

## **ГЛАВА 5. ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Воздействие плазмы низкого давления на органические материалы приводит к самым разнообразным эффектам: изменению морфологии поверхности; образованию новых функциональных групп; появлению ненасыщенных связей и радикалов; возникновению поперечных связей (сшивок) между цепями макромолекул и, наконец, к травлению – образованию летучих продуктов, которые, в конце концов, полностью переводят обрабатываемый материал в газовую фазу. Все эти проявления имеют место всегда, и задача технологии заключается в том, чтобы создать условия, обеспечивающие преимущественное протекание того процесса, который максимально приводит к желаемому эффекту. В состав этих условий входит выбор плазмообразующего газа и режимов горения разряда (давление мощность и т.д.).

В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. Во многие синтетические полимерные материалы добавляют вещества, называемые пластификаторами. Цель такой добавки – обеспечить эластичность изделия. С течением времени пластификатор, диффундируя из объема на поверхность, испаряется. Изделие теряет пластичность, становится хрупким. Испарение можно существенно уменьшить, если создать между цепями макромолекул поперечные связи, сшивки, то есть, как говорят, “зашить полимер”. Причем такое “зашивание” должно происходить только с поверхности для того, чтобы сохранить объемные свойства материала. Действие плазмы кислорода на такой широко используемый полимер как полиэтилен (ПЭ) проводит к его интенсивной деструкции с образованием газообразных продуктов, связанных с разрушением полимерных цепей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) без существенного сшивания. Обработанный ПЭ полностью растворяется в тетрагидрофуране. В то же время, если ПЭ подвергнуть действию  $\gamma$ -облучения в среде того же кислорода, то он сшивается, не полностью растворяется в том же тетрагидрофуране. Это означает, что кислород, как плазмообразующий газ, не годится для этих целей. Обработка того же ПЭ в плазме аргона, гелия или водорода приводит к образованию сшивок. При этом основной газообразный продукт взаимодействия – молекулы  $\text{H}_2$  - не связан с разрушением полимерных цепей. Концентрация сшивок растет пропорционально времени плазменного воздействия, а глубина сшитого слоя зависит от параметров разряда. При низких давлениях (1-13 Па) она может достигать 20 - 40 мкм, а при более высоких она менее 2 мкм. Может показаться, что наблюдаемый эффект связан исключительно со свойствами плазмообразующего газа,

но это не совсем так. Например, для поливинилхлорида при действии и плазмы кислорода также наблюдается эффективное сшивание.

Таким образом, для разработки плазмохимических процессов обработки полимеров необходимы сведения, с одной стороны, о газовой фазе – химически активных частицах, скоростях их образования-гибели и их изменениях при изменении внешних параметров плазмы (давления, мощности и т.д.), а с другой стороны, о процессах взаимодействия ХАЧ с конкретными полимерами. Далее мы рассмотрим эти вопросы применительно к технологии микроэлектроники.

## **5.1. Применение полимеров в технологии микроэлектроники и требования к ним**

Как уже отмечалось выше, технологические процессы микроэлектроники включают в себя повторяющиеся операции (см. рис. 4.1.1) – нанесение маскирующих, изолирующих и проводящих покрытий, литографию (получение из сплошных покрытий заданной топологии - рисунка), травление, создание р-п переходов (диффузия или ионная имплантация). В производстве изделий не субмикронного размера процессы, связанные с формированием заданной топологии, носят жидкостной характер. Резист – полимер чувствительный к действию того или иного вида излучений – наносится из раствора в органическом растворителе. Наиболее часто применяемый способ нанесения – центрифугирование. Пластина кремния (подложка) со сформированной на ее поверхности маскирующей пленкой оксида кремния, закрепленная на столике центрифуги, раскручивается до определенных оборотов и на центр ее поверхности капается капля раствора нужной вязкости и объема для получения нужной толщины резиста. Пленка резиста засвечивается через шаблон с нужным рисунком активным излучением. В засвеченном участке резиста происходят радиационно-химические превращения, которые либо упрочняют структуру полимера - резиста, например, сшивают его, либо наоборот разрушают ее. В примере на рис. 4.1.1 происходит разрушение облученной структуры, такой резист называется позитивным. Резист проявляют, то есть удаляют нарушенную структуру путем промывки в соответствующем растворе. Затем через полученное окно проводят травление оксида кремния до кремния в растворах. Неудаленный резист защищает покрытые им части пластины от травления. Далее резист удаляется промывкой в растворителях и через окна в оксиде осуществляют легирование кремния путем диффузии или ионной имплантации. Пленка оксида служит защитой от легирования в ненужные места.

Применение плазменных методов возможно практически на всех этапах описанной технологии, но целесообразность их использования зависит в конечном итоге от требуемого размера структуры. Если размеры не слишком велики, то есть процессы травления не требуют высокой анизотропии, то введение плазменных процессов экономически не оправдывает себя. Исторически первым был реализован процесс плазменного удаления резиста. Его использование позволило убрать две технологические операции – промывку и сушку пластин после жидкостного удаления резиста, улучшить чистоту и экологические показатели процесса. Однако вакуумное оборудование более сложное и дорогостоящее, а также требует специальных помещений с отсутствием химических реагентов. В то же время получение субмикронных размеров невозможно без ионно-плазменного травления и появляется проблема перевода всей технологии на “сухие” процессы с однотипным вакуумным оборудованием. Эти задачи решены сейчас еще не в полной мере.

Основными проблемами являются проблемы, связанные с нанесением резистов и их проявлением. Проблема проявления связана фактически с тем, что резист с точки зрения технологии должен обладать взаимоисключающими свойствами. С одной стороны в его составе должны быть функциональные группы, способные активироваться актиничным излучением при экспонировании с последующими химическими реакциями, приводящими, например, к разрушению полимера для позитивного резиста для воспроизведения соответствующего рисунка. С другой стороны, остающийся после проявления резист должен служить эффективной маской при травлении. Если иметь в виду, что последующее травление будет также “сухим”, ионно-плазменным, то наличие в резисте активных групп само по себе является причиной снижения его стойкости, так как плазма всегда содержит активные агенты, активирующие функциональные группы. Резист должен выдержать плазменное проявление и последующее плазменное травление структуры через окно в нем.

Одна из возможных идей реализации плазменного проявления заключается в следующем (рис. 5.1.1). Резист включает в себя легко летучий мономер А, который введен в массу основного полимера типа В. Под действием актиничного излучения (УФ-кванты, электроны или рентгеновское излучение) происходит инициированная прививка А к В с образованием поперечных сшивок В-А-В. Не подвергнутый действию излучения мономер А частично удаляется простой откачкой. Зашитый же полимер обладает существенно меньшей скоростью травления. Поэтому под действием плазмы происходит преимущественное удаление как незашитого В, так и А из слоя, не подвергавшегося

действию излучения. В качестве исходных материалов могут быть использованы производные полиметилизопропенилкетона и диазида.

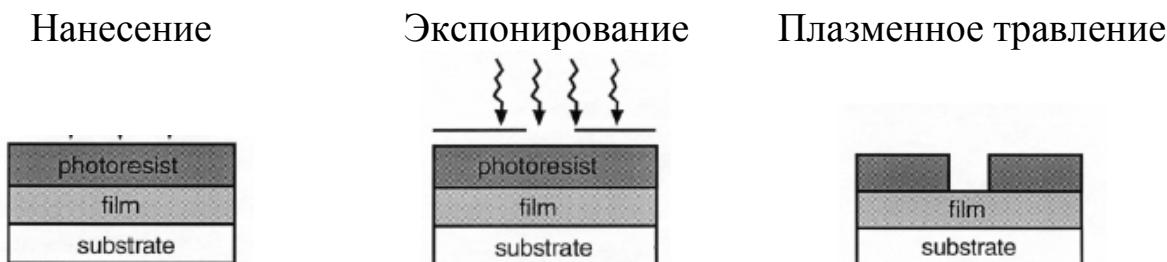
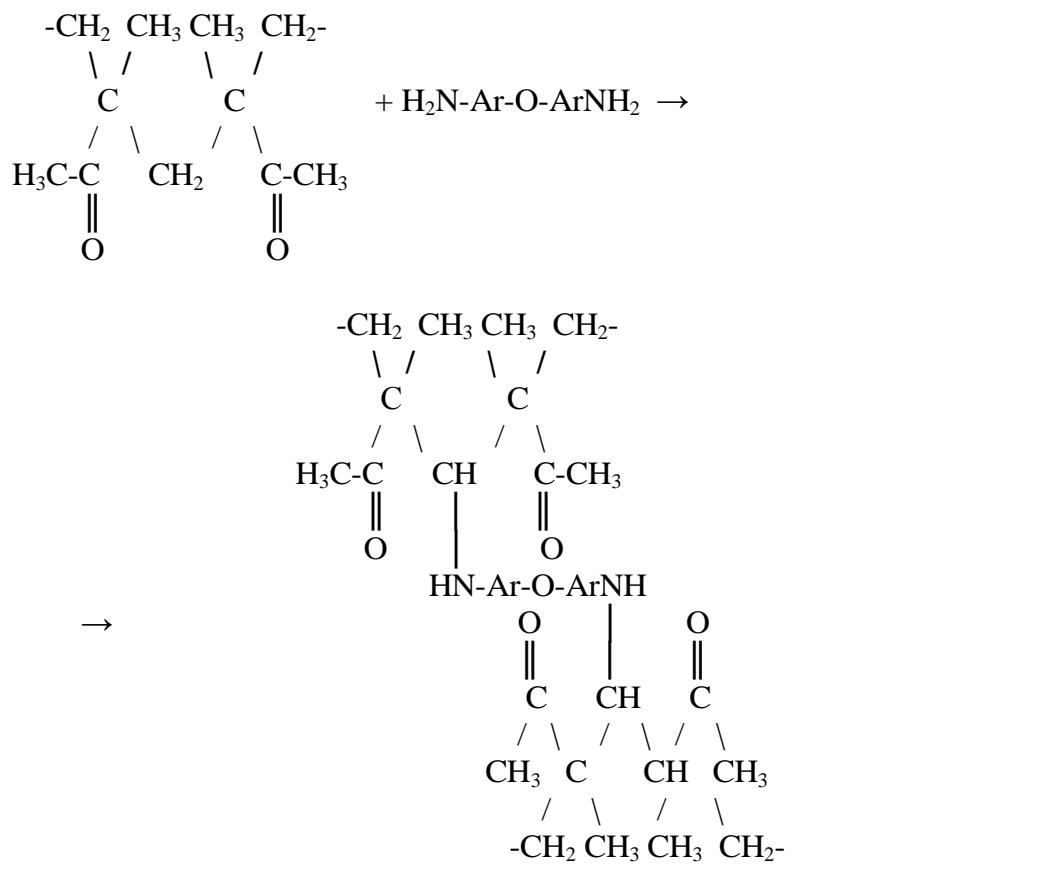
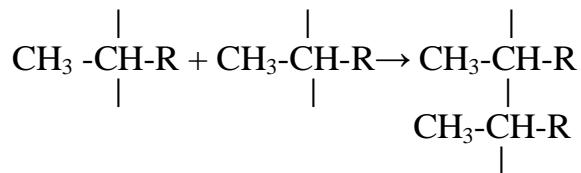


Рис. 5.1.1. Схема плазменного проявления фоторезиста

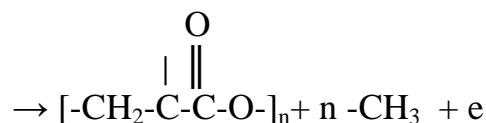
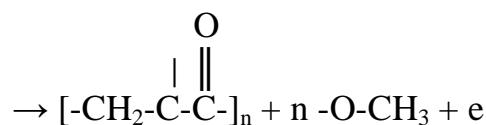
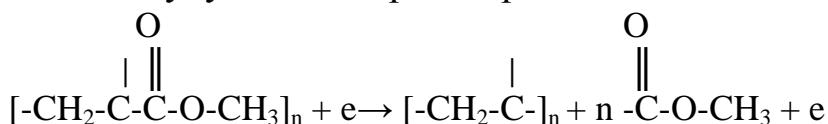
В настоящее время ведутся работы и по разработке процесса “сухого” нанесения и самого резиста. Эти работы основаны на явлении плазмохимической полимеризации, которое было обнаружено более 130 лет назад. Такая полимеризация происходит в плазме смесей благородных газов (обычно аргон) с небольшими добавками относительно легких углеводородов (метан, этан, бутан) и производных бензола. Механизм процесса заключается в том, что под действием электронного удара происходит диссоциация углеводорода с разрывом С-С связи и образованием соответствующих радикалов. Например,  $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + e$ . Образовавшиеся радикалы диффундируют к подложке, содержащей активные радикальные центры, и реагируют с

ними:  $\text{CH}_3 + \text{R}^{\cdot} \rightarrow \text{CH}_3\text{-R}$ . Ионная бомбардировка вновь активирует это соединение:  $\text{CH}_3\text{-R} + \text{Ar}^+ \rightarrow -\text{CH}_2\text{-R} + \text{Ar}^+ + \text{H}$  или  $\text{CH}_3\text{-R} + \text{Ar}^+ \rightarrow >\text{CH-R} + \text{Ar}^+ + 2\text{H}$ . Реакции радикалов приводят к дальнейшему росту пленки:  $-\text{CH}_2\text{-R} + \text{CH}_3^{\cdot} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$  и т.д., а реакции бирадикалов приводят к поперечному сшиванию и упрочнению полимерной пленки:



Аналогичным путем можно получать и фторсодержащие полимерные пленки. Однако недостатком таких пленок является то, что они обладают недостаточной чувствительностью к действию актиничного излучения ввиду большой прочности С-С связей и наличия большого числа сшивок. Но такие пленки могут быть использованы уже для защиты готового изделия, причем не обязательно изделия микроэлектроники. Фторсодержащие антипригарные покрытия – типичный пример использования таких процессов для производства изделий бытового назначения.

Высокой чувствительностью к действию актиничного излучения обладают различно вида карбонильные группы  $>\text{C=O}$ . Их возбуждение приводит либо к повышению их реакционной способности, либо к деструкции, диссоциации макромолекулы. Так, при действии на полиметилметакрилат (электронрезист) потока электронов происходит его деструкция с образованием низкомолекулярных продуктов и существенным улучшением растворимости:



Оказалось, что можно получить электронрезист по свойствам очень близкий к полиметилметакрилату плазменной полимеризацией мономера – метилметакрилата  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$  – в среде

аргона. Однако проблема “сухого” процесса получения резистов не решена в полной мере.

Уменьшение размеров структур сопровождается появлением новых проблем, связанных с повышением точности размерного травления, то есть проблем, включающих операции собственно ионно-плазменного травления и литографии. Уменьшение размеров физически требует использования излучений с малой длиной волны, то есть применения электроннолучевой, рентгеновской литографии либо литографии в коротковолновом ультрафиолетовом диапазоне. Рассмотрим недостатки этих методов на примере электроннолучевой литографии, хотя они являются общими для всех вышеперечисленных методов.

При прохождении электронов через слой резиста протекают два процесса, имеющих важное значение для точного воспроизведения рисунка. Во-первых, электроны, сталкиваясь с атомами резиста, рассеиваются, отклоняются от направления исходного пучка. Пучок расширяется. Расширяется и область, в которой резист претерпевает нужные физико-химические изменения. Теория показывает, что исходный радиус пучка получает на границе раздела резист-пластина приращение, пропорциональное толщине резиста в степени  $3/2$ . Во-вторых, электроны, достигшие пластины, отражаются от нее снова в тело резиста, приводя к дальнейшему расхождению радиуса пучка и экспонированной области относительно исходного размера. Это эффект получил название эффекта близости. Принципиально, расхождение можно уменьшить либо путем увеличения энергии электронов, либо уменьшением толщины резиста. И то и другое имеет свои ограничения. Во-первых, чувствительность резиста зависит от энергии электронов экстремально. В области энергий электронов, используемых для получения субмикронных размеров, она уменьшается с ростом энергии. Во-вторых, чем больше энергия электронов, тем больше вероятность образования радиационных дефектов. Уменьшение толщины резиста ограничено выполнением им защитных функций, так как при ионном плазменном травлении структуры через окно в нем сам он неизбежно травится. Для типичных органических резистов и получении субмикронных размеров значение толщины не может быть меньше 0.2-0.5 мкм.

Один из методов решения этой задачи – повысить стойкость резиста к травлению после его проявления. Например, можно вводить в резист добавки, которые при термообработке, УФ - облучении или плазменном действии, но в среде благородных газов приводят к сшиванию полимера, как это было уже описано для процесса плазменного проявления. Другой способ – введение в состав резиста

неорганических элементов, которые при травлении в соответствующем газе не могут образовывать летучих соединений. Так для повышения стойкости к травлению в плазме кислорода могут быть использованы Si, Ti, Sn, Mg, а для плазмы галогенсодержащих газов – Na, K, Mg. Эти вещества могут быть введены путем ионной имплантации.

Второй метод – использование многослойных, в частности, трехслойных резистов. Идея реализации этого метода приведена на рис. 5.1.2. Самый верхний слой (5) является резистом. Его толщина и свойства могут быть оптимизированы независимо от свойств других слоев. Сразу под ним находится барьерный или как его называют стоп-слой (4). Стоп-слой должен поглощать экспонирующее излучение, разделять чувствительный и планаризующий слой (3), также служить хорошей маской при последующем травлении отверстия в планаризующем слое. Функции планаризующего слоя – создание плоской границы над уже сделанными на пластине элементами для качественной передачи изображения. В качестве материалов стоп-слоя могут использоваться пленки металлов (Au, Al, Mo, W),  $\text{SiO}_x$ , Si и некоторые другие. Толщины этого слоя в 2-3 раза меньше, чем слоя резиста. Поэтому толщины резиста вполне хватает для сквозного травления стоп-слоя через окна в резисте во фторсодержащей плазме. Материал планаризующего слоя – органический полимер, например, полииimid или полиметилметакрилат. Далее при травлении в плазме кислорода происходит удаление как резиста, так и сквозное травление окон в планаризующем слое. Пунктирная область на рис. 5.1.2 образует сквозное отверстие. Напыление металла в это отверстие образует вывод затвора транзистора (6).

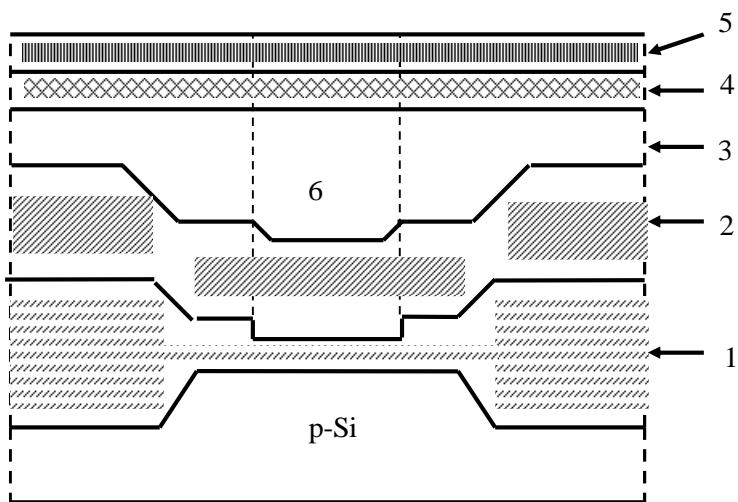


Рис. 5.1.2. Трехслойный резист. Операция формирования затвора МОП транзистора: 1- подзатворный диэлектрик ( $\text{SiO}_2$ ), 2 – поликристаллический кремний, 3 – планаризующий слой полимера, 4- промежуточный слой, 5 – слой резиста, 6 – контакт затвора транзистора (металл)

Применение органических полимеров не ограничивается только целями литографии. Ряд материалов, например, полиимиидные полимеры, обладающие уникальной стойкостью и диэлектрическими свойствами, используются также в качестве изоляционных слоев в многоуровневых системах металлизации монолитных схем и в качестве гибких полимерных носителей для гибридных интегральных схем.

## 5.2. Зависимости скоростей травления от параметров плазмы и типа полимера

Как правило, органические материалы травятся в кислородсодержащей плазме или ее потоком послесвечении, когда особенно нежелательным являются возможные радиационные повреждения структуры. Основной активной частицей, обеспечивающей травление, является атомарный кислород в основном состоянии, а газообразными продуктами травления – молекулы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Для широкого круга полимерных материалов скорость травления в кислородной плазме при одинаковых внешних условиях может меняться в несколько раз (табл. 5.2.1). Прогнозирующий интерес представляет вопрос о связи химической структуры полимера с его устойчивостью к плазменному травлению. В таких сложных системах вряд ли можно ожидать количественных соотношений, но даже качественные соображения на основе данных табл. 5.2.1 являются полезными:

- наличие боковых функциональных групп с большой энергией связи с основной цепью повышает устойчивость полимеров;
- слабосвязанные боковые ответвления снижают устойчивость;
- введение в основную полимерную цепь бензольных колец, так же как и в боковые ответвления, повышает стойкость полимера;
- замена атомов Н на атомы фтора повышает стойкость, тогда как другие атомы галогенов ее снижают;
- наличие кислорода в виде различных карбонильных групп снижает стойкость.

Характерной особенностью полимеров, имеющих бензольные кольца (поли- $\alpha$ -метилстирол, полифенилметакрилат, полистирол и др.), является то, что хотя бензольные кольца в них расположены не эквивалентно, скорости их травления отличаются слабо. Можно предполагать, что эта стойкость обусловлена именно кольцом, а не основной цепью полимера. По-видимому, существенная часть атомарного кислорода расходуется на образование фенольных

соединений, приводя тем самым к снижению скорости деструкции основной цепи полимера.

Таблица 5.2.1  
Скорости травления полимеров в плазме кислорода

Полимер	Относительная скорость
Полиметилметакрилат*	2.37
Полиэтилакрилат <sup>+</sup>	2.78
Полизобутилен*	3.56
Поли-цис-бутадиен <sup>+</sup>	2.78
Поли-цис-изопрен	5.55
Поливинилацетат <sup>+</sup>	5.46
Полибутен-1 сульфон*	7.11
Поливинилметилкетон	1.48
Полиэтиленимин <sup>+</sup>	1.44
Полиглицидилметакрилат	1.07
Циклизированный цис-полизопрен	1.24
Полистирол <sup>+</sup>	1
Поли- $\alpha$ -метилстирол*	1.11
Поли 4 –метилстирол	1.24
Полифенилметакрилат*	1.33
Поли 4 – винилпиридин <sup>+</sup>	1.7
Поли N-ванилкарбазол	0.59
Поливинилиденфторид	0.83
Поли 4 – бромстирол	1.93
Поли 4 – хлорстирол	2.93
Поливинилбензилхлорид	2.59
Поливинихлорид <sup>+</sup>	12.96
Полихлоропрен <sup>+</sup>	13.33
Хлорированный полиэтилен (42% Cl)	22.22
Поливинилбромид	13.7

Примечание: \* - позитивные, + - негативные рентгенрезисты. Скорость травления полистирола 27 нм/мин. Температура 308 К. ВЧ-разряд. Мощность 100 Вт. Давление O<sub>2</sub> - 73 Па.

Процесс потерь массы имеет кажущуюся энергию активации, то есть скорость травления увеличивается с ростом температуры. Энергии активации зависят от внешних параметров плазмы, также от вида и структуры полимера. Типичные значения энергии активации составляют 15 - 60 кДж/ моль.

Для повышения скорости травления используют смеси кислорода с фторсодержащими газами (рис. 5.2.3). Такое ускорение связано с увеличением скорости образования атомов кислорода из-за изменений электрофизических параметров плазмы и, в первую очередь, функции распределения электронов по энергиям. Конкуренция процессов фторирования, замедляющих скорость травления, и увеличения скорости образования атомов кислорода, приводит к экстремальным зависимостям от состава плазмообразующего газа.

Отметим еще один важный аспект, связанный с травлением. При действии плазмы кислорода на углеводородные полимеры в плазме появляются газообразные продукты травления –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . При травлении галогенсодержащих полимеров появляются также молекулы  $\text{HF}$  ( $\text{HCl}$ ),  $\text{COF}_2$  ( $\text{COCl}_2$ ) и другие. Эти продукты должны неизбежно изменить физическое состояние плазмы. Значит, должны измениться и скорости образования атомов кислорода и скорости травления. В какую сторону изменится скорость заранее предсказать довольно трудно. Так, исследования влияния специально вводимых в кислород добавок показали, что появление молекул  $\text{CO}$  уменьшает скорость травления, тогда как добавки молекул  $\text{CO}_2$  в концентрациях, соизмеримых с концентрацией атомов кислорода, не меняют скорости травления. Появление молекул воды также приводит к уменьшению скоростей. Степень влияния определяется мольной долей продукта в плазме и его видом. Мольная доля, в свою очередь, зависит от скорости травления, размеров травящегося покрытия и от скорости откачки. Экспериментально обычно наблюдается уменьшение скорости травления с ростом площади образца – проявление загрузочного эффекта. Из-за загрузочного эффекта надо относиться с осторожностью к данным о скоростях травления, полученным в разных работах. Так, судя по данным табл. 5.2.1, полизобутилен (ПИБ) в 4 раза устойчивее поливинилхлорида (ПВХ). В то же время в условиях быстрой откачки и использования образцов малых размеров было получено, что ПВХ травится в 8 раз медленнее ПИБ.

Скорости травления зависят также и от внешних, задаваемых параметров плазмы – тока, давления (в случае плазмы разряда постоянного тока) и давления и мощности, вкладываемой в разряд в случае ВЧ или СВЧ разрядов. Вид зависимости скорости травления от перечисленных параметров в каждом конкретном случае определяется характером изменения скорости генерации, концентрации и плотности потока ХАЧ на обрабатываемую поверхность. Основные характеристики плазмы во всех газах качественно одинаковым образом зависят от внешних параметров. С ростом тока разряда (мощности) при постоянном давлении концентрация электронов увеличивается

примерно прямо пропорционально току (вкладываемой мощности) (рис.5.2.4). Растет и температура газа, поэтому суммарная концентрация частиц  $N_0$  плазмообразующего газа уменьшается в соответствии с газовым законом  $P = N_0 kT$ . Функция распределения электронов по энергиям обычно слабо зависит от тока (мощности) разряда, то есть константы скоростей процессов с участием электронов (именно эти процессы обеспечивают генерацию активных частиц в объеме плазмы - диссоциация, диссоциативное прилипание, ионизация) практически не изменяются. Рост температуры газа выражен слабее, чем рост концентрации электронов, поэтому можно сказать, что с ростом тока (мощности) разряда скорости процессов генерации ХАЧ  $G \propto k_{dis} n_e N_0$  в целом увеличиваются.

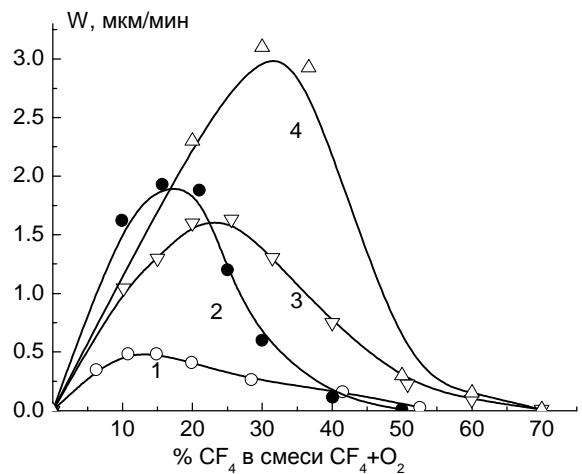


Рис. 5.2.3. Скорости травления в послесвечении разряда в смеси  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ : 1 – полиимид, 2 – полистирол, 3 – полиэтилен, 4 – поливинилацетат

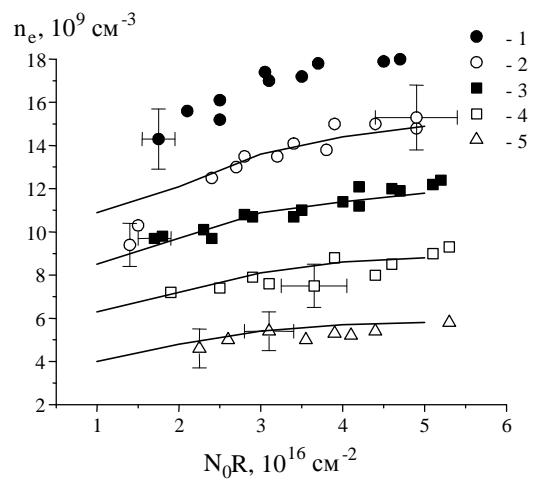


Рис.5.2.4. Концентрация электронов в плазме разряда постоянного тока в кислороде. Радиус реактора  $R=1.5$  см Точки 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют токам 120, 100, 80, 60 и 40 мА

Зависимости параметров от давления при фиксированном токе разряда более сложные. С ростом давления концентрация электронов слабо растет, растет и температура, но так, что суммарная концентрация  $N_0$  увеличивается. Константы скоростей процессов уменьшаются из-за деформации ФРЭ, в которой доля электронов с высокими энергиями падает, как и средняя энергия электронов. Скорость уменьшения констант скоростей зависит от пороговой энергии процесса. Чем выше пороговая энергия, тем больше скорость уменьшения соответствующей константы. В результате зависимости скоростей любых процессов от давления носят экстремальный характер. Положение максимума зависит от пороговой энергии

процесса. Чем она выше, тем больше максимум смещен в сторону низких давлений. Следовательно, при уменьшении давления более эффективны процессы, требующие относительно высоких затрат энергии, например, ионизация, возбуждение излучающих состояний, переходы с которых дают ультрафиолетовое излучение (рис. 5.2.4 и 5.2.5).

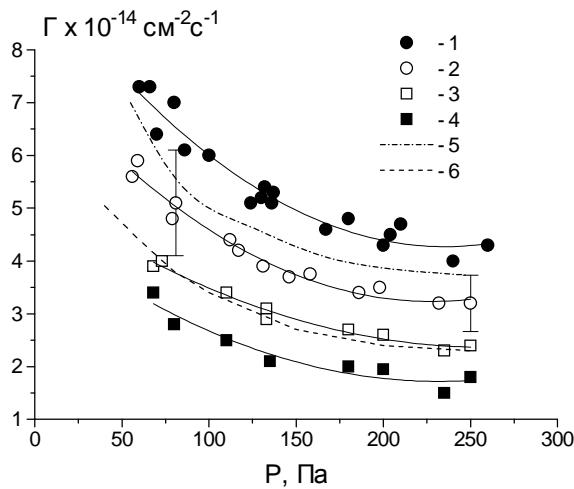


Рис. 5.2.4. Плотность потока положительных ионов на стенку реактора, пропорциональная скорости ионизации, в плазме кислорода. Пороговая энергия ионизации 12.1 эВ. Точки 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют токам 120, 80, 60 и 40 мА. 5-6 - расчет для токов 80 и 60 мА

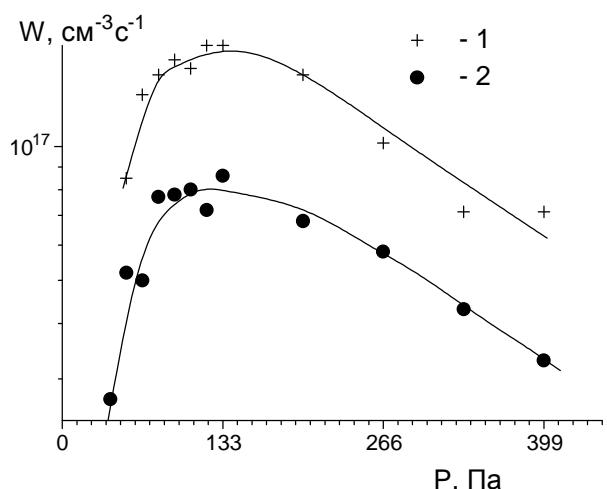


Рис. 5.2.5. Скорость диссоциации молекул  $O_2$  в плазме кислорода при токах разряда 1 - 40 мА, 2 - 20 мА. Пороговая энергия 5.1 эВ

В условиях низких давлений механизм образования и гибели атомов кислорода относительно простой – диссоциация молекул  $O_2$  электронным ударом, а гибель атомов происходит на стенках реактора (гетерогенная гибель), куда атомы попадают в результате диффузии. Поэтому в стационарных условиях скорость диссоциации есть и скорость гетерогенной гибели атомов пропорциональна их потоку на обрабатываемый материал. Поэтому можно ожидать, что зависимости скоростей травления от параметров плазмы должны быть подобны таким же зависимостям скорости диссоциации. Поскольку в плазме есть и другие агенты, способные травить, разрушать полимер, то данное заключение будет справедливо только для определенного интервала параметров плазмы, то есть там, где поток атомов является доминирующим по сравнению с потоками других частиц. За исключением некоторых деталей, на опыте действительно

наблюдаются подобные закономерности. На рис. 5.2.6 показаны скорости образования газообразных продуктов при травлении полиимида, широко применяемого в качестве планаризирующего слоя и для гибких подложек гибридных микросхем. Скорость травления практически пропорциональна скорости образования молекул  $\text{CO}_2$ .

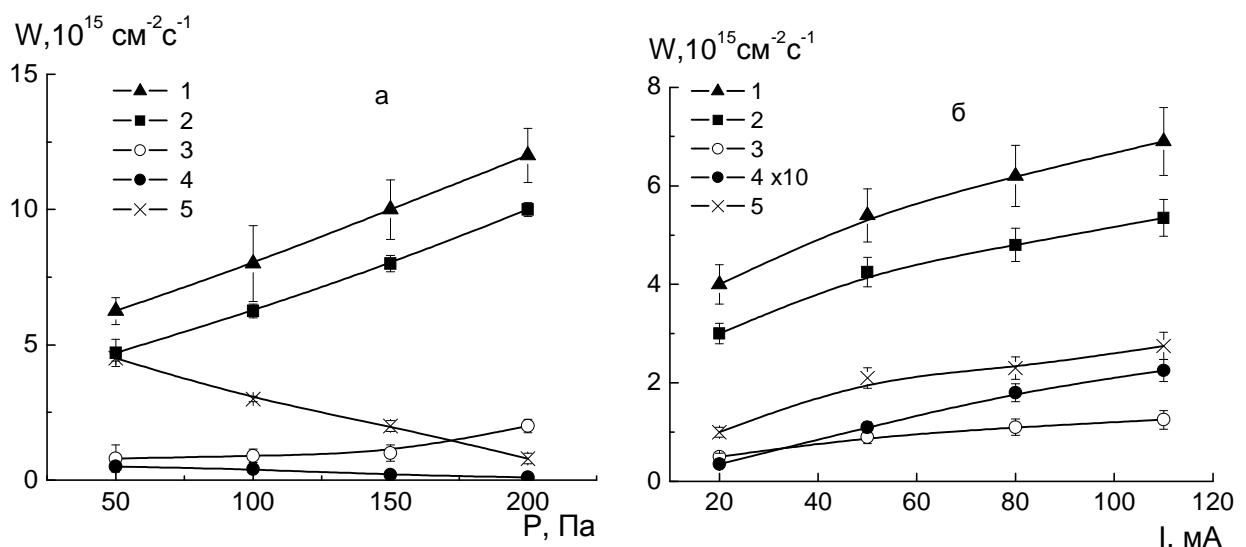


Рис. 5.2.6. Скорость расходования кислорода (1) и образования газообразных продуктов  $\text{CO}_2$ (2),  $\text{H}_2\text{O}$ (3),  $\text{H}_2$ (4),  $\text{CO}$ (5) при действии плазмы кислорода на ПИ. а – ток 80 мА, б – давление 100 Па. Температура ПИ 357 К

### 5.3. Плазменная модификация поверхности полимерных материалов

Некоторые полимерные материалы, например фторполимеры, обладают высокой химической инертностью, термической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, однако имеют очень низкую поверхностную энергию, что приводит к низкой адгезионной способности таких поверхностей при нанесении органических и неорганических покрытий. В ряде случаев обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать свойства поверхности (и тонкого приповерхностного слоя) полимера без изменения объемных свойств материала в целом. Этот процесс получил название плазменной модификации и реализуется он в трех основных направлениях: 1) активация поверхности, 2) функционализация поверхности, 3) планаризация поверхности.

**Активация поверхности** полимера - это изменение ее физико-химических свойств (химической активности, гидрофильности, адгезионной способности и др.) при обработке в плазме неполимеробразующих газов. В качестве таких газов обычно

используются кислород, азот, оксиды азота, аммиак и инертные газы. Бомбардировка поверхности полимера энергетическими частицами плазмы разрушает ковалентные связи между поверхностными атомами и приводит к образованию поверхностных радикалов. Эти радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы с образованием различных функциональных групп. В то же время, находящиеся на поверхности загрязнения, слабо связанные с поверхностью, под действием энергетических и химических факторов плазмы переводятся в газообразные соединения и удаляются из реактора с потоком газа. Многочисленные исследования эффектов и механизмов активирующего действия плазмы на поверхность полимерных материалов могут быть обобщены в виде следующих положений:

- Обработка широкого ряда полимеров (полиолефинов, полиэстеров, полиамидов, фторполимеров) в кислород- и азотсодержащей плазме длительностью от минут до десятков минут приводит к существенному улучшению адгезионной способности и гидрофильности поверхности. В результате обработки происходит внедрение кислорода и азота в поверхностный слой с образованием гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп. При высоких содержаниях кислорода в плазмообразующем газе наблюдается также деструкция (разрыв цепей, травление с образованием газообразных продуктов) некоторых полимеров, степень которой существенно снижается при вынесении обрабатываемого материала из зоны плазмы в зону потокового послесвечения разряда.
- Обработка полипропилена, поликарбоната, полиуретана и поливинилхлорида и полиметилметакрилата в азот- и водород содержащей плазме приводит к образованию на поверхности аминогрупп, увеличивающих гидрофильность поверхности.
- Воздействие плазмы инертных газов приводит к образованию на поверхности активных радикалов и к газификации молекулярных фрагментов полимера. Активация этих частиц в плазме и последующее переосаждение на активированную поверхность приводит к образованию поверхностных слоев, сильно отличающихся по свойствам от основного материала. Например, при обработке полииамида в плазме аргона на его поверхности образуется слой псевдокристаллической структуры типа графита. Отмечено также, что комбинированное воздействие в системе Ar/O<sub>2</sub> в несколько раз эффективнее по сравнению с плазмой чистого аргона с точки зрения увеличения адгезионной способности поверхности.

- Плазменная активация может быть использована для изменения свойств поверхности полимера с гидрофильных на гидрофобные. Это достигается обработкой во фторуглеродной плазме, где происходит замещение поверхностных C-H связей на C-F, а также прививка функциональных групп CF<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>.

**Планаризация** представляет собой процесс модификации пористых полимеров, целью которого является снижение пористости или получение непористого поверхностного слоя. Это достигается при обработке в плазме инертных газов за счет переосаждения собственных распыленных фрагментов на активированную поверхность.

**Функционализация** - это целенаправленная прививка на поверхность полимера определенных функциональных групп. Чаще всего этот процесс сочетает использование плазмохимии и классической химии. На первой стадии происходит активация поверхности полимера с образованием поверхностных радикалов в плазме аргона или гелия. На второй стадии поверхность помещается в среду газообразного мономера без воздействия плазмы, при этом происходит полимеризация на активированной поверхности. Возможно также проведение одностадийного процесса, когда функциональные группы образуются непосредственно в плазме.

#### **5.4. Прикладные аспекты плазменной обработки полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и материалов на их основе**

Промышленная реализация плазмохимических технологий обработки текстильных тканей и пленок на основе ПЭ и ПП делает лишь первые шаги, но уже разработаны и начали использоваться плазмохимические реакторы для обработки тканей и других рулонных материалов шириной до 140 или 270 сантиметров. В таблице 5.4.1 приведены литературные данные по результатам исследований воздействия плазмы на адгезионную прочность соединений ПЭ и ПП с различными материалами. На основе этих данных можно выделить следующие причины увеличения адгезии полимеров к металлическим пленкам и различным kleям:

- удаление пленки низкомолекулярных загрязнений;
- рост шероховатости поверхности;
- повышение поверхностной энергии в результате изменений структурных, химических, электростатических свойств;
- появление функциональных групп, участвующих в образовании связей между полимером и металлом (kleем);

- повышение когезионной прочности приповерхностного слоя за счет сшивок молекулярных цепей.

Таблица 5.4.1

Влияние обработки в плазме на адгезию ПЭ и ПП к другим материалам

Соединяемые материалы	Условия обработки	Плазма	Эффект
			1 2 3 4
Al/ПЭ/Al	13.56 МГц, <1 Вт, 13.3 Па, 85 см <sup>3</sup> /мин, 20 сек	Воздух	Усилие отрыва увеличилось с 0 до ...  3 Н/мм
			0.24 Н/мм
ПП/эпоксидная смола/Al	13.56 МГц, 40 Па, 15 сек	Воздух	Усилие сдвига при вращении для необработанного образца – 5.9 Н/мм <sup>2</sup> ; для обработанного - 26.3 Н/мм <sup>2</sup>
ПП/Al	Послесвечение 2.45 ГГц, 100 Па, 100 см <sup>3</sup> /мин		Усилие растяжения для необработанного образца 50 кПа
	300 Вт, 60 сек	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (5/95)	321 кПа
	300 Вт, 60 сек	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (80/20)	524 кПа
	300 Вт, 60 сек	O <sub>2</sub> /Ar (20/80)	366 кПа
	200 Вт, 60 сек	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (2/98)	49 кПа
ПП/уретан	Плазма низкого давления, 30 сек	O <sub>2</sub>	Усилие отрыва – 950 г/см
		Воздух	350 г/см
		N <sub>2</sub>	100 г/см
	Обработка в парах CHCl <sub>3</sub>		10 г/см

Продолжение табл. 5.4.1

Соединяемые материалы	Условия обработки	Плазма	Эффект
1	2	3	4
	Коронный разряд	Воздух	1700 г/см
ПП/Al		N <sub>2</sub> , Ar	У необработанного образца адгезия к Al отсутствует, у обработанного присутствует.
ПЭ/Ag	60 Гц, 10 Вт, 7 Па, 60 сек		Необработанный образец: усилие отрыва (0 – 0.2) Н/см
	Ar	(0.05-0.25) Н/см	
	O <sub>2</sub>	(0.40-0.55) Н/см	
	N <sub>2</sub>	(0.60-1.00) Н/см	
ПЭ/эпоксидная смола/сталь	27.12 МГц, 100 Па  6 сек	N <sub>2</sub> Ar-H <sub>2</sub> Ar O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CF <sub>4</sub>	Однаковое усилие отрыва 3.5 - 4 Н/мм <sup>2</sup> вне зависимости от типа газа
	6 мин	N <sub>2</sub> Ar-H <sub>2</sub> Ar O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CF <sub>4</sub>	4 Н/мм <sup>2</sup> 6,5 Н/мм <sup>2</sup> 7,5 Н/мм <sup>2</sup> 8,5 Н/мм <sup>2</sup> 9,0 Н/мм <sup>2</sup>
ПП/Al	0,023 сек	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	У необработанного образца адгезия отсутствует. Обработка приводит к хорошей прочности соединения.
Волокна ПЭ/ эпоксидная матрица	ВЧ - плазма	NH <sub>3</sub>	Четырехкратное увеличение прочности связывания по сравнению с необработанным образцом

Окончание табл. 5.4.1

Соединяемые материалы	Условия обработки	Плазма	Эффект
1	2	3	4
Волокна ПЭ/ эпоксидная смола	Маломощный плазменный разряд	Воздух	Рост термодинамической работы адгезии эпоксидной смолы к волокну в 1.5 раза. Адгезионная прочность соединения увеличилась почти в 4 раза.
ПП/ПВХ	Послесвечение, 2450 МГц, 100 - 500 Вт, 500 Па	N <sub>2</sub>	Обработка в плазме ПП увеличивает адгезию к нанесенным слоям ПВХ
Волокна ПЭ/ полибутадиен	Импульсный разряд атмосферного давления, 1 см <sup>3</sup> /мин, 100 Гц, 5 кВ, 125 А	N <sub>2</sub>	Усилие вытягивания волокна из матрицы для необработанного полимера – 1.7 кН/м, для обработанного – 2.5 кН/м

Различные функциональные группы, которые образуются на поверхности полимеров в результате плазмохимического модифицирования, могут быть использованы для ковалентного присоединения более сложных комплексных молекул. Возможность этого показана на примере различных красителей, которые с помощью селективных химических реакций присоединяются к первичным функциональным группам, образующимся на поверхности ПЭ после обработки в послесвечении плазмы N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Обработка ПП в плазме азота приводит к образованию алкильных радикалов, по которым возможна прививка различных мономеров винила, и аминогрупп, которые могут реагировать с молекулами, образующими хелатные соединения. Также показана возможность использования плазмы кислорода для обработки ПП волокон, применяющихся в биомедицинских целях. На поверхность волокна после обработки в плазме проводят прививку мономера акриловой кислоты (АК), а затем иммобилизацию гепарина и коллагена

(гепарин – антитромбовый препарат, коллаген используется для повышения биофункциональной совместимости).

Состояние поверхности полимера, модифицированного в плазме, может изменяться во времени после прекращения обработки. Этот эффект называется процессом «старения» и зависит от времени хранения, структуры полимера, состава окружающей образец среды и температуры. Для полимеров, обработанных в плазме, эффект «старения» проявляется в увеличении краевого угла смачивания при хранении на воздухе. Причина этого может быть в следующем:

- переориентация полярных групп с поверхности в глубь образца вследствие термодинамической релаксации;
- диффузия низкомолекулярных примесей и олигомеров из объема полимера на поверхность;
- образование низкомолекулярных продуктов в поверхностном слое во время плазменной обработки и последующая их диффузия на поверхность;
- пост-процессы с участием свободных радикалов и других активных частиц, реагирующих как между собой, так и с компонентами окружающей среды.

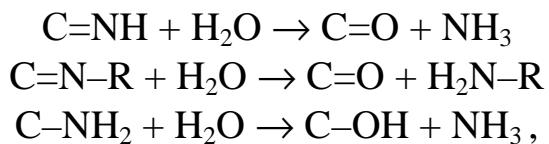
Обычно эффект «старения» является результатом одновременного протекания всех вышеперечисленных процессов.

Исследования изменения состояния поверхности ПП, обработанного в плазме  $O_2$ , в зависимости от времени и температуры хранения, показали, что содержание кислорода в слое толщиной 5 нм практически не изменяется. В данном случае снижение смачиваемости в процессе хранения связано с перестройкой через макромолекулярное движение, в результате которого полярные группы разворачиваются внутрь материала. Это подтверждается исследованием временных изменений химического состава поверхности ПП, обработанного в плазме  $O_2$  методом вторичной ионной масс-спектрометрии, позволяющим анализировать слой  $\sim 1$  нм. Показано, что интенсивность пика  $CH^-$ , отвечающая углеводородным фрагментам во вторичном масс-спектре, по отношению к пику  $O^-$ , отвечающему полярным кислородсодержащим группам, возрастает с ростом времени хранения и температуры. Установлено также, что изменение состояния поверхности полимера в процессе «старения» зависит от окружающей среды. Если хранить обработанные образцы не на воздухе или в вакууме (контакт с низкоэнергетической поверхностью раздела), а, например, в воде (контакт с высокоэнергетической поверхностью раздела), перестройки не происходит, полярные группы остаются на поверхности полимер-вода. Эти результаты можно использовать для выбора среды

при хранении образцов для того, чтобы свести к минимуму эффект «старения».

С перестройкой поверхности полимера связывают и снижение смачиваемости ПП, обработанного в плазме азота. Предполагают, что этот процесс связан с кристалличностью и наиболее выражен у аморфных полимеров. Макромолекулы в высокорегулярной области обладают меньшей сегментальной подвижностью, чем в аморфных областях. Процессы, приводящие к снижению подвижности макромолекул, например, образование сшивок в аморфных участках, могут стабилизировать поверхностные свойства полимера.

Другой механизм определяет «старения» ПЭ, обработанного в плазме азота. Исследования временных изменений химического состава поверхностного слоя показали, что в течение 1 мин выдержки на воздухе состав поверхности изменился следующим образом: O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> и C<sub>1s</sub> с 2.7; 20.0 и 78.3% до 3.6; 18.8 и 77.6% соответственно. В течение последующих 6 дней содержание азота не изменялось, а количество кислорода увеличивалось. Предполагается, что при хранении образца на воздухе происходят два процесса. Первый - относительно быстрый гидролиз по азотосодержащим группам при взаимодействии с атмосферными парами воды:



где доминирует последняя реакция. Второй процесс, более длительный, - это постепенное окисление полимерной цепи.

Можно выделить еще один механизм, обусловливающий изменение краевого угла смачивания при хранении полимеров – это стекание электрических зарядов, внедренных в полимер в ходе взаимодействия с плазмой.

## 5.5. Заключение

Воздействие ННГП на органические (полимерные) материалы приводит к изменению морфологии поверхности, образованию новых функциональных групп, появлению ненасыщенных связей и радикалов, возникновению поперечных связей (сшивок) между цепями макромолекул и, наконец, к травлению (деструкции) полимера с образованием газообразных продуктов.

Наиболее распространенным процессом плазменной обработки полимерных материалов в технологии микроэлектроники является

плазменное проявление фоторезиста – фоточувствительного полимера, изменяющего свои свойства под действием внешнего облучения. Травление фоторезиста проводят в кислородной плазме в установках плазмохимического или реактивно-ионного травления, при этом основным механизмом процесса является окислительная деструкция под действием атомов кислорода.

В ряде случаев обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать свойства поверхности (и тонкого приповерхностного слоя) полимера без изменения объемных свойств материала в целом. Этот процесс получил название плазменной модификации и реализуется в направлениях активации, функционализации и планаризации поверхности.

## **5.6. Контрольные вопросы**

1. Охарактеризуйте области применения полимерных материалов в технологии микроэлектроники.
2. Какие требования предъявляются к органическим фоторезистам?
3. Что такое многослойные резисты?
4. Какие соединения являются продуктами травления полимеров в кислородной плазме?
5. Каков механизм изменения скорости травления полимеров при изменении тока (мощности) разряда?
6. Каков механизм изменения скорости травления полимеров при изменении давления газа?
7. Каков механизм влияния добавок тетрафторметана к кислороду на скорость травления?
8. В чем заключается смысл понятия «плазменная модификация поверхности»?
9. Какие цели и задачи ставит плазменная активация поверхности полимерных материалов? Охарактеризуйте механизм плазменной активации в кислород – и азотсодержащих газах.
10. Охарактеризуйте механизм плазменной активации в кислород – и азотсодержащих газах.

# **ГЛАВА 6. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

## **6.1. Общие положения**

Сложность и многообразие физико-химических процессов, которые имеют место в плазмохимических системах, приводит к тому, что поддержание на одном и том же уровне внешних параметров плазмы, таких как состав, давление и расход плазмообразующего газа, электрическая мощность и др. еще не достаточно для получения воспроизводимых с нужной точностью результатов воздействия плазмы на обрабатываемую поверхность. Причины этого явления могут быть самыми разнообразными. Предположим, что ХАЧ, обеспечивающие протекание целевого процесса, образуются в объеме реактора при действии электронов на молекулы плазмообразующего газа, а гибнут гетерогенно на стенках реактора, в том числе и в целевой реакции, например, на поверхности пластин кремния. Стационарная концентрация ХАЧ в объеме, определяющая их поток на обрабатываемую поверхность, а значит и скорость процесса, есть результат баланса скорости образования и скорости гибели. Кинетические коэффициенты, определяющие скорость гибели, в сильной степени зависят от состояния поверхности, которое под действием реакций может меняться. В силу этого концентрация ХАЧ, а следовательно, и скорость реакции, может быть непостоянной. Поэтому нет никакой гарантии, что при обработке каждой следующей партии изделий в течение времени, определенного по контрольной партии по положительному результату, мы получим воспроизводимые параметры. Если ХАЧ влияют и на баланс заряженных частиц, то изменение в концентрации ХАЧ приведет к изменениям приведенной напряженности электрического поля  $E/N$ , что в свою очередь изменит скорости процессов с участием электронов, концентрации заряженных частиц и т.д. Внешне это будет проявляться в нестабильности параметров разряда, в неустойчивости горения разряда. К подобным явлениям могут приводить и продукты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью. Недостаточный контроль за ходом процесса может свести на нет все преимущества плазмо - и ионно-химических процессов.

В самом общем виде проблему контроля и регулирования можно рассматривать следующим образом. Как показано в разделе, посвященном общим свойствам плазмы, первичными процессами, приводящими в конечном итоге к протеканию целевой реакции,

являются процессы с участием электронов. Поэтому если в реакторе заданной геометрии функция распределения электронов по энергиям остается неизменной, то можно ожидать, что состояние системы и продукты реакции будут однозначно определены. К сожалению, в настоящее время имеющиеся экспериментальные методы определения ФРЭЭ имеют в своей основе столько ограничений по требованиям к параметрам плазмы (диапазону давлений, концентраций электронов, наличию шумов плазмы), что их использование вряд ли возможно в промышленных установках. Теоретический анализ кинетического уравнения Больцмана (решением которого является ФРЭЭ) на инвариантность ФРЭЭ показал, что существует набор параметров плазмы, поддержание которых обеспечивает неизменность вида ФРЭЭ. В частности, такими параметрами (инвариантами) являются:  $E/N$  - приведенная напряженность электрического поля,  $Nd$  - произведение общей концентрации частиц на характерный размер реактора, состав газа и вероятности взаимодействия активных частиц с поверхностью.

Экспериментальная проверка выводов теории для плазмы благородных газов, которые химически не реагируют с поверхностью, и для которых число инвариантов следовательно невелико подтвердила выводы теории. Для плазмообразующих газов, обычно применяемых в технологии, такой подход нереален, поскольку слишком большое число параметров надо контролировать и некоторые из них неизвестно как контролировать (например, характеристики взаимодействия с поверхностью). Ввиду невозможности решения задачи контроля в общем виде в настоящее время применяется следующий подход. Проводится предварительное исследование процесса с определением зависимости его скорости от внешних задаваемых условий разряда. В ходе исследования определяют один или несколько параметров, которые связаны со скоростью процесса, устанавливают вид этой связи. Если это возможно, устанавливают количественную взаимосвязь параметров контроля с внешними условиями разряда. В последнем случае метод контроля будет носить активный характер, так как он позволяет не только определить момент окончания процесса, но и активно вмешиваться в его ход путем изменения внешних условий разряда для поддержания оптимальной скорости и времени протекания. К сожалению, разработанные в настоящее время методы имеют преимущественно пассивный характер и определяют только момент окончания. Недостаток вышеотмеченного подхода заключается в том, что полученные результаты справедливы только для данного реактора и данного процесса.

В основе выбора параметров контроля лежат два физических источника информации: гетерогенный (обрабатываемая поверхность) и

объемный (окружающая его плазма). Поскольку методы получения информации чрезвычайно разнообразны, в данной главе мы остановимся только на некоторых наиболее универсальных «объемных» методах, которые в наибольшей степени отвечают следующим требованиям: обеспечивают контроль физико-химических параметров обрабатываемой поверхности (скорости травления, регистрация моментов начала и окончания процессов); осуществляют контроль основных параметров плазмы; обладают высокой эксплуатационной надежностью, малыми габаритами и легкостью встраивания в технологическое оборудование.

## 6.2. Метод зондов Лангмюра

Зондовый метод, разработанный Лангмюром и Мотт-Смитом, применяется для измерения параметров плазмы на протяжении полувека. Метод основан на анализе вольт-амперной характеристики (ВАХ) зонда, погружённого в плазму. Принципиальная схема зондовых измерений и типичный вид зондовой характеристики приведены на рис. 6.2.1.

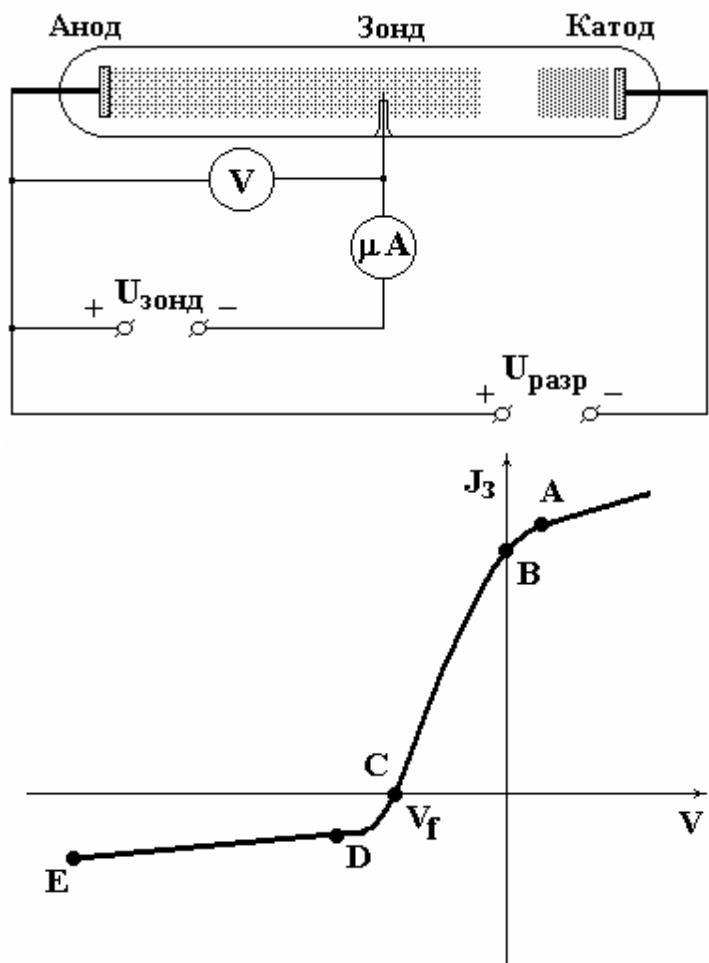


Рис. 6.2.1. Схема зондовых измерений и типичный вид ВАХ одиночного зонда

Рассмотрим кратко общие соображения, относящиеся к применению зондов в стационарной незамагнеченной плазме. В общем случае ток на зонд является алгебраической суммой токов, обусловленных потоками отрицательных и положительных зарядов. В зависимости от знака потенциала зонда относительно плазмы электрическое поле препятствует попаданию на зонд частиц того или иного знака. Практически вся разность потенциалов между плазмой и зондом сосредоточена в двойном электрическом слое - тонкой области на границе «плазма - поверхность зонда», - и лишь небольшая часть её (порядка  $kT_e/2e$ ) проникает в объем плазмы. Теория зондов Лангмюра основана на предположении, что внутри двойного слоя заряженные частицы движутся под действием электрического поля без столкновений. Поэтому применимость теории зондов ограничивается значениями давлений, при которых длина свободного пробега частиц превышает толщину двойного слоя. При малых токах на зонд толщина двойного слоя  $d$  определяется дебаевским радиусом экранирования  $l_D$  (см. соотношение 1.7). При больших значениях тока для нахождения величины  $d$  может быть использовано уравнение трёх вторых для движения заряженных частиц в режиме объёмного заряда. Например, для плоского зонда

$$I = 2.4 \cdot 10^{-6} \frac{U^{3/2}}{d^2} S, \quad (6.1)$$

где  $I$  - ток на зонд, А,  $d$  - толщина двойного электрического слоя, см,  $S$  - собирающая поверхность зонда, см<sup>2</sup>.

На ВАХ зонда могут быть выделены несколько характерных участков, соответствующие разным режимам сбирания заряженных частиц. При высоком отрицательном потенциале зонда, когда  $|U_3| \gg kT_e/e$ , ток на зонд определяется потоком положительных ионов и практически не зависит от приложенного напряжения (участок DE). При изотропном распределении скоростей и равенстве температур электронов и ионов на границе двойного электрического слоя положительный ток насыщения на зонд определяется выражением:

$$I_+ = eS u_s n_s, \quad (6.2)$$

где  $u_s$  и  $n_s$  - скорость и концентрация ионов на внешней границе двойного электрического слоя. Как было показано в главе 1, для области низких давлений  $u_s \approx u_B = (kT_e/m_+)^{1/2}$ , при этом для тонкого

цилиндрического зонда с  $L \gg R$  можно записать  $n_s = h_L n \approx 0.61n$ . С учетом сделанных замечаний уравнение для ионного тока насыщения может быть переписано в виде

$$I_+ = 0.61eSn \sqrt{\frac{kT_e}{m_+}} , \quad (6.3)$$

С учетом условия квазинейтральности уравнение (6.3) позволяет определить концентрацию электронов в плазме.

По мере повышения потенциала зонда относительно плазмы на его поверхность попадают сначала наиболее быстрые, а затем и медленные электроны плазмы, при этом суммарный ток на зонд уменьшается (участок DC). Ток на зонд обращается в нуль, когда потоки электронов и ионов выравниваются. Потенциал, при котором суммарный ток равен нулю (точка C) – это плавающий потенциал  $U_f$ , величина которого определяется соотношениями (1.102) и (1.104). При дальнейшем увеличении потенциала зонда ток становится отрицательным и его величина резко возрастает по мере увеличения потенциала (участок CB). В интервале потенциалов, отвечающем этой области характеристики, на собирающую поверхность могут попадать как электроны, энергия которых превосходит величину задерживающей разность потенциалов между плазмой и зондом, так и положительные ионы. Поэтому для нахождения истинного значения электронного тока необходимо к току зонда прибавлять абсолютное значение ионного тока, полученное путём экстраполяции ионной ветви насыщения к соответствующему значению потенциала. При наличии Максвелловской ФРЭ плотность тока электронов на зонд при задерживающей разности потенциалов  $U$  в  $\exp(-eU/kT_e)$  раз меньше плотности тока при отсутствии задерживающего потенциала. С учетом этого электронный ток на зонд на участке CB определяется выражением:

$$I_e = \frac{1}{4} eSn_e u_e \exp(-eU/kT_e), \text{ где } u_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{pm_e}} . \quad (6.4)$$

Анализ этого участка ВАХ характеристики позволяет определить температуру (среднюю энергию) электронов. Для этого удобнее зондовую характеристику изобразить в полулогарифмическом масштабе

$$\ln(I_e) = \ln\left(\frac{1}{4} eSn_e u_e\right) - \frac{eU}{kT_e} , \quad (6.5)$$

где тангенс угла наклона прямолинейного участка равен  $e/kT_e$ .

При дальнейшем повышении потенциала зонда относительно плазмы наступает довольно резкий излом характеристики и ток на зонд слабо зависит от потенциала. В точке излома задерживающий потенциал становится равным нулю, при этом увеличение электронного тока при дальнейшем увеличении потенциала незначительно и является следствием увеличения эффективной собирающей поверхности зонда. Точка перегиба на электронной ветви ВАХ зонда (точка В) соответствует потенциальному плазмы, а пологий участок ВАХ, простирающийся от т.В в область высоких положительных потенциалов зонда - электронная ветвь насыщения. Экспериментально обычно не удается получить электронную ветвь насыщения в связи с переходом разряда на зонд.

Необходимо отметить, что применимость зондовой методики ограничена рядом факторов, связанных как с теоретическими предпосылками зондовой теории, так и возмущающим действием зонда. При выводе основных соотношений зондового метода предполагалось, что заряженные частицы проходят двойной слой без столкновений. Это условие ограничивает применимость зондовой методики со стороны высоких давлений, причём верхняя граница давлений зависит от факторов, влияющих на толщину оболочки. Так, при исследовании разрядов с малой концентрацией заряженных частиц в плазме, когда оболочка вокруг зондов имеет значительную толщину, граница допустимых давлений ниже, чем при исследовании плазмы с высокой концентрацией электронов и ионов. Зондовый метод мало применим в высокотемпературной плазме из-за быстрого разрушения зондов, значительные трудности представляют интерпретация зондовых измерений при наличии магнитного поля. Одним из значительных ограничений зондовой методики является немаксвелловское распределение энергий электронов в большинстве реальных условий разрядов. Но даже при этих ограничениях зондовый метод является наиболее распространённым при исследовании плазмы, техника и теория его непрерывно развиваются и усовершенствуются. В частности, можно отметить, что разработаны системы двойных, тройных и многоэлектродных зондов, позволяющие измерять параметры плазмы в безэлектродных разрядах, термоэлектронные зонды для надёжного измерения потенциала плазмы, в том числе в импульсных разрядах и т.д. Одним из важнейших достижений диагностики плазмы явилось создание зондовых методов измерения ФРЭ. Эти методы основаны на анализе Драйвестейна, согласно которому функция распределения энергий электронов пропорциональна второй производной зондового

тока по напряжению:

$$f(e) = \text{const} \cdot \sqrt{e} \frac{d^2 I}{dU^2} . \quad (6.6)$$

Метод Драйвестейна нашёл практическое воплощение только после создания радиотехнических методов дифференцирования. Для получения второй производной зондовое напряжение модулируют небольшим переменным сигналом, гармоника которого на удвоенной частоте пропорциональна второй производной зондового тока по напряжению.

### 6.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрический метод контроля (МС) основан на разделении ионизованных атомов и молекул в зависимости от отношения  $m/e$  и последующем измерении соответствующих ионных токов. Величина ионного тока определяет интенсивность пика в масс-спектре, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации в плазме регистрируемого компонента с данным значением  $m/e$ .

В зависимости от типа регистрируемых частиц данный метод позволяет получать богатую информацию как о составе активных частиц плазмы, так и о протекании процесса травления. Контроль процессов травления с помощью МС базируется на положении химической кинетики о том, что скорость реакции пропорциональна либо концентрации реагентов, либо продуктов реакции. Таким образом характер изменения интенсивностей пиков ХАЧ и продуктов взаимодействия отражает кинетику процесса, при этом появление в спектре пика продукта (табл. 6.3.1) указывает на начало травления, а его исчезновение – на полное удаление слоя подвергаемого травлению материала.

Таблица 6.3.1  
Продукты, характеризующие процесс травления при масс-спектрометрическом контроле

Плазма	Материал	Продукт	Ион	$m/e$
$\text{CF}_4 + \text{O}_2$	Si, $\text{SiO}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_3^+$	85
	W	$\text{WF}_6$	$\text{WF}_5^+$	279
	Mo	$\text{MoF}_6$	$\text{MoF}_5^+$	193
$\text{BCl}_3$	Al	$\text{AlCl}_3$	$\text{AlCl}_2^+$	97
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	Cr	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	$\text{CrO}_2\text{Cl}^+$	119
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Au	$\text{AuCl}_3$	$\text{AuCl}_2^+$	267
$\text{O}_2$	фоторезист	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2^+$	44

К аппаратному обеспечению МС предъявляются следующие требования:

- диапазон масс и разрешающая способность, достаточные для регистрации реагентов, продуктов реакции и промежуточных соединений, а также остаточных газов и примесей с массой до 300 а.е.м;
- высокая чувствительность, поскольку даже следы некоторых веществ могут играть важную роль в процессе травления;
- высокое быстродействие (~ 0.1 сек), позволяющее регистрировать изменения концентраций компонентов плазмы в реальном масштабе времени;
- невосприимчивость к значительному разбросу энергии анализируемых ионов;
- способность работать при сравнительно высоких давлениях в ионном источнике;
- минимальное влияние на плазму.

Перечисленным требованиям в наилучшей степени удовлетворяют квадрупольные и времяпролетные масс-спектрометры, позволяющие фиксировать малейшие изменения концентраций частиц.

Рисунок 6.3.1 иллюстрирует некоторые результаты масс-спектрометрического контроля реактивного ионно-плазменного травления слоев  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поликристаллического кремния и фоторезиста, нанесенных на кремниевые подложки. Как видно из рис. 6.3.1, а, б, при полном стравливании слоя сигналы  $\text{O}_2^+$  и  $\text{N}^+$  меняются незначительно по сравнению с сигналом  $\text{SiF}_3^+$ . Более того, при исследовании влияния ВЧ мощности на скорость травления была обнаружена линейная корреляция между скоростью процесса и интенсивностью пика  $\text{SiF}_3^+$ . Следовательно, характер изменения интенсивности данного компонента отражает истинную кинетику процесса травления, что позволяет сделать некоторые выводы о его особенностях. После включения ВЧ мощности следует короткий нестационарный переходный период (период уравновешивания), а затем интенсивность  $\text{SiF}_3^+$  выходит на относительно ровное «плато», свидетельствующее о протекании процесса травления в стационарном режиме. Начинаящийся за этим участком линейный подъем амплитуды сигнала свидетельствует об окончании травления  $\text{SiO}_2$ , а переход на следующий плоский участок соответствует началу травления кремния. Сравнивая эти данные с данными по групповой обработке однотипных структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (рис. 6.3.1, в), можно видеть, что в последнем случае после первого «плато» следует нелинейный рост интенсивности пика  $\text{SiF}_3^+$ . Это может быть вызвано неодинаковой толщиной пленок на

различных подложках и различными скоростями травления в различных позициях подложкодержателя.

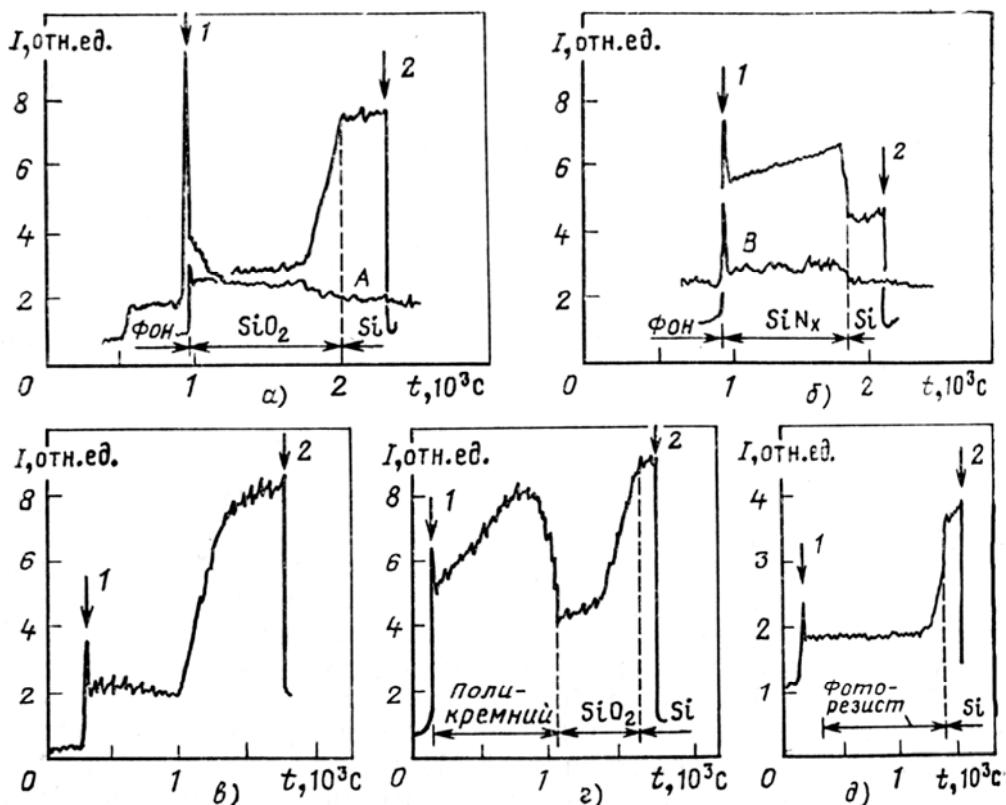


Рис. 6.3.1 Изменение интенсивности пика  $\text{SiF}_3^+$  (кривая А -  $\text{O}_2^+$ , кривая В -  $\text{N}^+$ ) во время РИПТ в смеси 92%  $\text{CF}_4$  + 8%  $\text{O}_2$ : а - пленка  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке; б - пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кремниевой подложке; в - пленка  $\text{SiO}_2$  на 10 кремниевых подложках (массовая обработка); г - пленки поликремния и  $\text{SiO}_2$  на кремниевых подложках; д - фоторезист на кремниевой подложке. 1 и 2 – моменты включения и выключения ВЧ мощности

Изменение сигнала  $\text{SiF}_3^+$  при травлении поликристаллического кремния значительно отличается от изменения сигнала при травлении монокристаллической подложки. В представленном на рис. 6.3.1,г примере были последовательно стравлены пленки поликремния и  $\text{SiO}_2$  на подложке монокристаллического Si. Заметный подъем амплитуды сигнала, соответствующий увеличению скорости травления поликремния, был вызван повышением температуры в ходе травления. Момент окончания удаления фоторезиста также можно определить по изменению сигнала  $\text{SiF}_3^+$ , появление которого соответствует началу травления материала подложки при полном снятии слоя фоторезиста (рис. 6.3.1,г). Если удаление фоторезиста проводят в плазме чистого кислорода, контроль процесса возможен по пику  $\text{CO}_2^+$ , исчезновение которого фиксирует момент окончания процесса.

При простоте измерений количественная интерпретация масс-

спектров с целью получения данных по абсолютным значениям концентраций частиц и скоростей травления достаточно сложная процедура. Она требует, как минимум, проведения калибровки всей системы по всем компонентам, которые подлежат определению, и заключается в установлении зависимости между парциальным давлением  $i$ -го компонента в реакторе и измеряемым ионным током. При этом важны ионные токи и осколочных продуктов, так как в газовой смеси ионные пики разных компонентов могут налагаться. Для используемых в технологии газов характерен сложный состав продуктов, некоторые из которых только в разряде и получаются. Естественно, что прямая калибровка в этом случае невозможна. Относительную чувствительность к разным газам можно оценить, если известны сечения ионизации электронным ударом.

Наличие системы отбора пробы приводит также к тому, что измеряемый состав может не соответствовать реальному. Особенно это относится к ХАЧ, концентрации которых претерпевают существенные изменения за счет реакций как со стенками, так и в газовой фазе по пути до анализатора.

#### **6.4. Оптико-спектральные методы**

Оптико-спектральные методы включают группу методов, основанных на регистрации изучения плазмы, либо на эффектах взаимодействия с частицами плазмы электромагнитного излучения видимого и ближнего УФ диапазонов. Привлекательность и широкая распространенность этих методов обусловлены двумя основными факторами. Во-первых, эти методы являются невозмущающими, то есть не требуют введения в плазму зондирующих устройств, организации систем отбора газа из реакционной зоны и т.д. Это, с одной стороны, снимает ограничения контактных методов, возникающие при исследовании химически активной плазмы (коррозия диагностического оборудования, изменение состояния поверхности зондов и т.д.) и, с другой стороны, позволяет получать информацию, отражающую истинные параметры плазмы или процесса. Во-вторых, оптико-спектральные методы отличаются относительной простотой аппаратной реализации и хорошо развитой теорией обработки результатов измерений. Последнее предоставляет возможность контроля не только за относительными изменениями концентраций частиц и скоростей процессов, но и за их абсолютными величинами, что в ряде случаев представляет значительный интерес.

### 6.4.1. Абсорбционная спектроскопия

В основе метода лежит избирательное поглощение электромагнитного излучения оптического диапазона молекулярными компонентами плазмы. Зондирующее излучение из внешнего источника проходит через зону плазмы и регистрируется монохроматором (рис. 6.4.1). При выполнении закона Ламберта - Бугера - Бера связь между концентрацией поглащающих частиц и количеством поглощенного света будет определяться соотношением вида:

$$I = I_0 \exp(-q_\phi nl), \text{ или } I = I_0 \exp(-e_\phi cl), \quad (6.7)$$

где  $I_0$  - падающий световой поток,  $I$  - световой поток, выходящий из зоны поглощения длиной  $l$ ,  $q_\phi$  или  $e_\phi$  - сечение,  $\text{см}^2$  или коэффициент фотопоглощения,  $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ , а  $n$  или  $c$  - число поглащающих молекул в единице объема,  $1/\text{см}^3$  или их мольная концентрация,  $\text{моль}/\text{л}$ . При известных интенсивностях падающего и прошедшего света, а также сечения (или коэффициента) поглощения, концентрация поглащающих молекул определится как:

$$n = \frac{1}{q_\phi l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (6.8)$$

Для практических расчетов по уравнению (6.8) необходимо также учитывать несовпадение длин зоны плазмы и зоны поглощения, а также присутствие собственного излучения разряда на длине волны зондирующего сигнала.

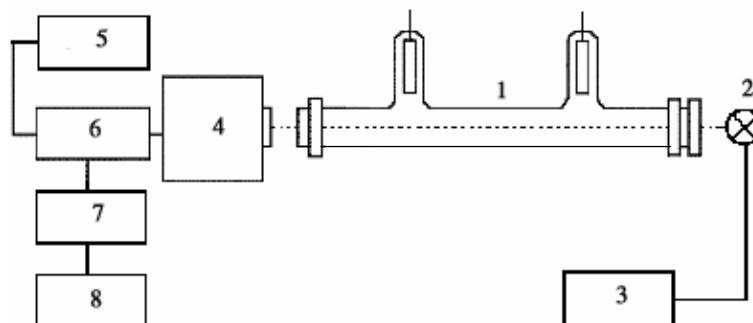


Рис. 6.4.1. Схема реализации метода абсорбционной спектроскопии: 1 - разрядная трубка, 2 - источник зондирующего излучения, 3 и 5 - источники питания, 4 - монохроматор, 6 - фотоэлектронный умножитель, 7 - усилитель, 8 - регистрирующее устройство

Уравнение (6.7) показывает, что чувствительность метода, определяемая отношением  $I/I_0$ , зависит от двух основных факторов - сечения фотопоглощения и концентрации поглощающих частиц. Первый фактор накладывает значительные ограничения на возможные виды определяемых частиц. В настоящее время абсорбционная спектроскопия успешно используется для диагностики плазмы молекулярных галогенов - хлора и брома, которые имеют максимальные сечения фотопоглощения среди других молекулярных газов, используемых в технологии плазменной обработки материалов (рис. 6.4.2,а). Поэтому при дальнейшем изложении материала мы остановимся на рассмотрении особенностей данного метода применительно к плазме  $\text{Cl}_2$ . Второй фактор ограничивает диапазон давлений газа, при котором может обеспечиваться достаточная точность измерений. Существует несколько работ, сообщающих об успешном использовании абсорбционной спектроскопии для исследования массового состава хлорной плазмы в диапазоне давлений от десятков до сотен паскаль. Авторы большинства из них отмечают, что основной проблемой метода является низкая чувствительность (высокая погрешность) в области давлений менее 30 - 50 Па. Тем не менее, при надлежащем аппаратном оформлении (например, при использовании многопроходной схемы для зондирующего излучения) и алгоритмах обработки сигнала, реализуемых на ЭВМ, достаточная точность измерений может быть обеспечена и в диапазоне давлений от единиц до десятков паскаль. В качестве источников излучения при диагностике плазмы хлора использовались медная шариковая лампа ( $I_{Cu} = 324.7$  нм), ртутная лампа ДРТ-230 ( $I_{Hg} = 365$  нм, 313.2 нм) и лампа с полым катодом на серебре ЛСП-1 ( $I_{Ag} = 328$  нм). Выбор ламп был обусловлен близостью рабочих длин волн к максимуму фотопоглощения молекул хлора, интенсивностью и стабильностью излучения, а также тем, что на данных длинах волн излучение самого разряда является минимальным. Измерение  $I_0$  проводилось путем вымораживания газа с помощью жидкого азота (температура кипения 77 К). При этой температуре давление паров хлора практически равно нулю.

Причинами, способными привести к нарушению соотношений (6.7) и (6.8), может стать фотодиссоциация молекул  $\text{Cl}_2$  под действием зондирующего излучения и/или присутствие в газовой фазе других поглощающих на данной длине волны частиц, концентрация которых зависит от параметров разряда. Тем не менее, калибровочные графики в координатах  $\ln(I/I_0) = f(Pl)$  на всех рабочих длинах волн являются линейными, что свидетельствует о выполнении закона Ламберта - Бугера - Бера в диапазоне давлений 10 - 500 Па (рис. 6.4.2,б). При длине

зоны поглощения 35 см, предельная чувствительность данного метода соответствует парциальному давлению хлора 5 Па, а определенное по тангенсу угла наклона сечение поглощения составляет  $2.4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> ( $\epsilon = 65$  л/моль·см), что хорошо согласуется с литературными данными.

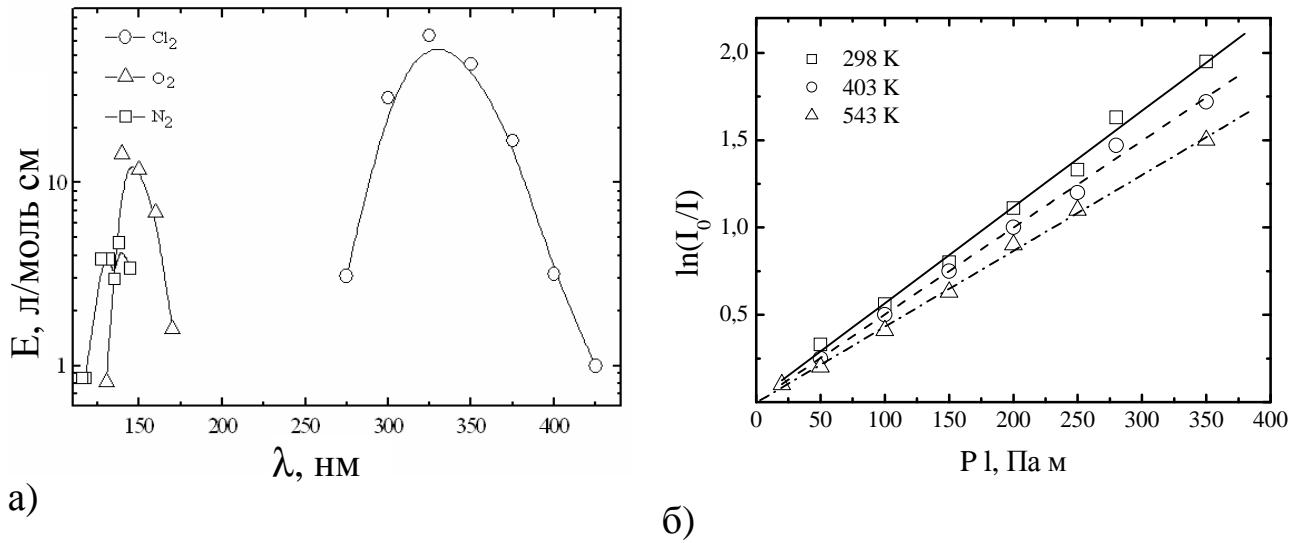


Рис. 6.4.2. Коэффициенты фотопоглощения некоторых молекул (а) и калибровочные графики (б), иллюстрирующие выполнения закона Ламберта - Бугера - Бера для плазмы хлора (источник излучения – медная шариковая лампа,  $I_{Cu} = 324.7$  нм)

При известной концентрации молекул определение концентраций продуктов их диссоциации (в рассматриваемом примере - атомов хлора) может производиться по разности концентраций молекул в основном состоянии в разряде и без разряда. Такой подход основан на предположении, что в условиях ННГП концентрации атомов Cl и молекул Cl<sub>2</sub> в основном состоянии значительно выше концентраций частиц других типов. Действительно, анализ литературных данных показывает, что в рассматриваемых условиях концентрации отрицательных (и положительных, в силу условия квазинейтральности плазмы) ионов не превышают 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>. Электронно-возбужденные состояния молекул Cl<sub>2</sub> неустойчивы и, по сравнению с концентрацией атомов и молекул в основном состоянии (~10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>), количество электронно-возбужденных молекул Cl<sub>2</sub> будет также пренебрежимо мало. Скорость образования колебательно-возбужденных молекул при электронном ударе не превышает 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>·сек<sup>-1</sup> (типичное сечение процесса 10<sup>-16</sup> - 10<sup>-17</sup> см<sup>2</sup>), а время жизни их очень мало из-за быстрой дезактивации в V-T процессе с коэффициентом скорости порядка 10<sup>-14</sup> - 10<sup>-13</sup> см<sup>3</sup>/сек. Следовательно, концентрация колебательно-возбужденных молекул имеет порядок величины 10<sup>13</sup> - 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>, и наличие этих частиц в плазме также может не учитываться. Таким образом, предположение о том, что газовая фаза состоит в основном из

молекул и атомов хлора является спра ведливым для разрядов пониженного давления (10 - 500 Па) и малой удельной мощности ( $W_{уд} < 10 \text{ Вт}/\text{см}^3$ ). Конкретные расчеты концентрации атомов хлора могут быть проведены по уравнению материального баланса молекул  $\text{Cl}_2$  в предположении о неизменности давления в реакторе при зажигании разряда:

$$n_{\text{Cl}_2,0} T_0 = T(n_{\text{Cl}_2} + 0.5n_{\text{Cl}}) , \quad (6.9)$$

где  $n_{\text{Cl}_2,0}$  и  $T_0$  - концентрация молекул и температура газа в реакторе при данном давлении в отсутствии разряда.

Ограниченностю числа диагностируемых систем и низкая чувствительность в области малых давлений в настоящее время остаются основными сдерживающими факторами для более широкого использования абсорбционной спектроскопии для контроля технологических процессов плазменной обработки материалов.

#### 6.4.2. Эмиссионная спектроскопия

Эмиссионный спектральный анализ является одним из самых распространенных методов исследования как массового состава активных частиц ННГП, так и гетерогенных плазменных процессов. В основе метода лежит регистрация собственного излучения возбужденных частиц плазмы и установление корреляций между интенсивностью излучения, концентрациями активных частиц и гетерогенных процессов с их участием.

Наиболее простые и однозначные корреляции между концентрацией невозбужденного компонента в газовой фазе и интенсивностью излучения соотвествующих возбужденных частиц наблюдаются, когда образование возбужденного состояния происходит прямым электронным ударом, а дезактивация является чисто излучательной. В этом случае заселенность верхнего (возбужденного) состояния частицы и интенсивность излучения ( $I$ ) пропорциональны скорости возбуждения ( $R_{ex}$ ):

$$I \propto R_{ex} = k_{ex} n_e n , \quad (6.10)$$

где  $k_{ex}$  - коэффициент скорости возбуждения,  $n_e$  - концентрация электронов,  $n$  - концентрация частиц в основном состоянии. Если пороговая энергия возбуждения  $e_{th}^{ex}$  превышает среднюю энергию

электронов в разряде, коэффициент скорости возбуждения, определяемый соотношением

$$k_{ex} = \left( \frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_{e_{ex}^{th}}^{\infty} Q_{ex}(e) f(e) \sqrt{e} de , \quad (6.11)$$

становится зависимым от внешних параметров разряда. Появление такой зависимости ведет к нелинейной связи интенсивности излучения с концентрацией соответствующих невозбужденных частиц.

Для типичного диапазона внешних условий, реализуемых в промышленных реакторах плазменного травления ( $P = 1 - 10$  Па,  $W = 0.1 - 10$  Вт/см<sup>3</sup>) значения средней энергии электронов в плазме варьируются в диапазоне 3 - 6 эВ. Для большинства плазмообразующих газов пороговые энергии возбуждения как молекулярных компонентов, так и продуктов их диссоциации превышают эту величину и составляют 8 - 12 эВ. Принимая во внимание существенную зависимость концентрации электронов от внешних параметров разряда, постоянство величины  $k_{ex} n_e$  в уравнении (6.10), а следовательно, и получение прямой пропорциональности между интенсивностью излучения активных частиц плазмы и их концентрациями в плазме является маловероятным. Поэтому прямые измерения интенсивностей излучения могут быть полезны лишь в трех случаях:

- при качественном слежении за концентрациями частиц (как активных, так и продуктов взаимодействия – см. табл. 6.4.1), когда внешние параметры разряда, определяющие параметр  $k_{ex} n_e$ , поддерживаются на постоянном уровне. В данном случае изменение концентрации электронов и вида ФРЭ может быть обусловлено лишь внутренней нестабильностью разряда или влиянием газообразных продуктов взаимодействия. Как и для метода масс-спектрометрии, основная идея контроля здесь базируется на предположении, что скорость гетерогенной реакции пропорциональна либо концентрации реагентов, либо продуктов реакции в газовой фазе (рис. 6.4.3).
- при контроле плазменного травления материалов по излучению продуктов травления, имеющих потенциалы возбуждения ниже средней энергии электронов в плазме. В этом случае коэффициент скорости возбуждения будет слабо зависеть от параметров разряда и при варьировании последних не в очень широком диапазоне можно ожидать однозначной зависимости между концентрацией продуктов травления в газовой фазе (то есть скоростью травления для стационарного процесса) и интенсивностью излучения.

- при заведомо известном механизме и сечении возбуждения относительное изменение концентраций частиц при варьировании параметров разряда может быть охарактеризовано приведенными (нормализованными) интенсивностями излучения  $I^* = I/(k_{ex}n_e)$ , где  $I$  – экспериментально измеренная интенсивность.

Таблица 6.4.1  
Эмиссионные линии и полосы, используемые для контроля процессов плазменного травления

Материал	Плазма	Излучающий компонент	$\lambda$ , нм
Поликремний	$SF_6$ , $CF_4/O_2$	F	704
		CO	298, 484, 520
		SiCl	287
		Cl <sub>2</sub>	256
		Cl	453, 725
	$CF_4/O_2$	F	704
		N <sub>2</sub>	387
		CN	674
		CO	484
		Al	396
$Si_3N_4$	$Cl_2$ , $CCl_4$ , $BCl_3$	AlCl	261
		Cl <sub>2</sub>	256
		CCl	254
		Cl	725
		Cu	325, 327
$SiO_2$	$Cl_2$ , $CCl_4$ , $BCl_3$	CuCl	436, 444
		Cl <sub>2</sub>	256
		Cl	453, 725
		GaCl	335
		Ga	417
$Al$	$Cl_2$	Cl <sub>2</sub>	256
		Cl	453, 725
		CO	298, 484
		OH	309
		H	656
Фоторезист	$O_2$	O	777, 843

Наиболее простым и получившим широкое распространение является первый из перечисленных вариантов, часто используемый для регистрации моментов начала и окончания процессов травления. Один

из примеров реализации такого контроля может быть проиллюстрирован рис. 6.4.4, на котором представлена зависимость интенсивности полосы CuCl (435.8 нм), измеренная при ПХТ пленок меди в плазме хлора, от времени процесса при различных температурах обрабатываемого материала. Как видно, кривые имеют характерный вид и состоят из четырех ярко выраженных участков. На первом участке, после включения разряда, наблюдается полное отсутствие CuCl в газовой фазе, так как интенсивность находится на уровне фона. Это может быть объяснено тем, что для начала реакции необходимо образование на поверхности слоя адсорбированного хлора. Второй участок характеризуется резким возрастанием интенсивности, что соответствует началу травления. Затем, на третьем участке, достигшая максимального значения величина интенсивности полосы CuCl в течение некоторого времени остается постоянной, указывая на постоянство концентрации монохлорида меди в газовой фазе, а следовательно, и на постоянство скорости травления в границах этого участка. Длительность всех упомянутых участков обратно пропорциональна температуре обрабатываемого материала. Четвертый участник характеризуется резким спадом интенсивности, что соответствует полному сглаживанию помещённого в разрядник образца. Это следует и из постоянства площадей под упомянутыми кривыми, а довольно пологий ход последнего участка можно объяснить неравномерным дотравливанием по площади.

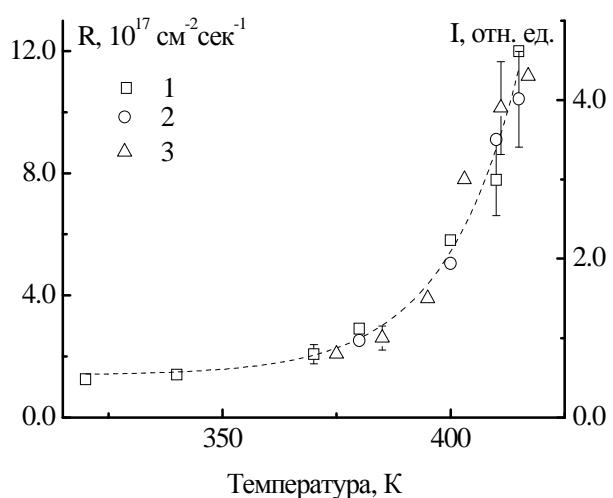


Рис. 6.4.3. Температурная зависимость скорости травления GaAs (1) и интенсивности излучения продуктов взаимодействия (2, 3) (60 Па, 20 мА): 2 – Ga 417.3 нм; 3 – GaCl 334.8 нм

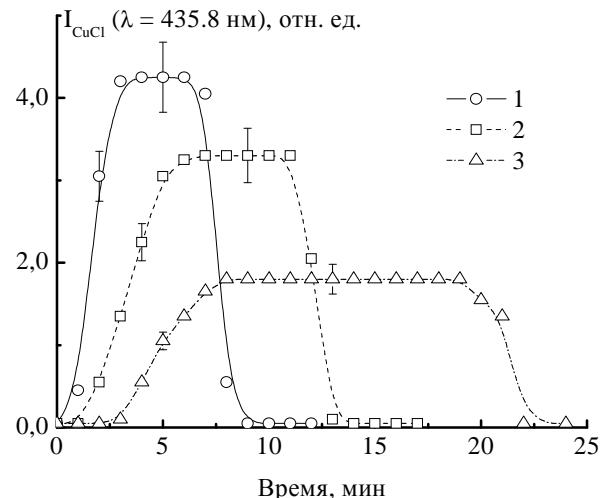


Рис. 6.4.4. Зависимость интенсивности излучения полосы CuCl 435.8 нм от времени процесса при различных температурах медного образца реакторе (100 Па, 20 мА): 1 – 593 К; 2 – 583 К; 3 – 553 К

Еще одним перспективным методом определения абсолютных и относительных концентраций частиц в условиях ННГП, основанным на регистрации излучения плазмы, является метод относительных интенсивностей или актинометрии. Суть его состоит в том, что измеряется отношение интенсивностей излучения двух типов частиц, причем концентрация одного из компонентов заведомо известна или может быть легко определена независимым способом. В качестве последнего обычно выступает инертный газ-актинометр, вводимый в разряд в количестве 3 - 5%. Аналитические максимумы (актинометрические пары) выбираются таким образом, чтобы пороговые энергии и функции (сечения) возбуждения были как можно более близки, а само возбуждение излучающих состояний происходило прямым электронным ударом. При выполнении последнего условия расчет концентрации атомов хлора, например, может быть проведен по соотношениям:

$$\frac{I_x}{I_{act}} = X \frac{f(I_x)}{f(I_{act})} \frac{k_{ex}^x}{k_{ex}^{act}} \frac{n_x}{n_{act}}, \quad (6.12)$$

где  $I$  - интенсивности излучения,  $x$  - константа, зависящая от конфигурации спектральной части экспериментальной установки (аппаратный фактор),  $f(I)$  - коэффициенты спектральной чувствительности ФЭУ на длинах волн аналитических максимумов, а индексы « $X$ » и « $act$ » относятся к определяемой частице и газу-актинометру, соответственно.

Для оценки применимости соотношения (6.12) к каждой конкретной системе предварительно необходимо провести анализ возможных механизмов возбуждения определяемых частиц. Проиллюстрируем подходы к такому анализу на примере плазмы  $Cl_2$ , где определяемыми частицами являются атомы хлора. В общем случае, кроме прямого возбуждения атомов, следует рассматривать возможность ступенчатого возбуждения при взаимодействии с метастабильными частицами и/или диссоциативное возбуждение электронным ударом:  $Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^* \rightarrow Cl^* + Cl$ . Из анализа литературных данных следует, что у молекул хлора нет метастабильного возбужденного состояния, и, следовательно, процессы ступенчатого возбуждения с участием такого сорта частиц можно не принимать во внимание. Минимальная пороговая энергия диссоциативного возбуждения может быть оценена как сумма пороговой энергии возбуждения соответствующего излучающего состояния атома и энергии разрыва связи молекулы  $Cl_2$  (2.5 эВ). Для наиболее интенсивной

линии атомов Cl 452.6 нм ( $e_{th} = 11.9$  эВ), по роговая энергия диссоциативного возбуждения составит 14.4 эВ, что превышает потенциал ионизации молекулы Cl<sub>2</sub> (11.5 эВ). Следовательно, вклад такого процесса будет крайне невелик. Для наиболее интенсивной линии в ближней ИК части спектра Cl 725.6 нм ( $e_{th} = 10.6$  эВ) пороговая энергия диссоциативного возбуждения составит 13.1 эВ, что также превышает потенциал ионизации молекул Cl<sub>2</sub>. К тому же, для реализации диссоциативного механизма возбуждения необходимо наличие у молекулы Cl<sub>2</sub> высоколежащих автоионизационных состояний, что не подтверждается литературными данными. Следовательно, для рассмотренных линий атомов хлора прямое возбуждение является основным каналом их появления, а применение актинометрии для определения концентрации атомов в хлорной плазме вполне правомерно. Кроме этого, в ряде работ показана возможность применения соотношения вида (6.12) для актинометрического определения концентрации молекул хлора с использованием молекулярной полосы 307.4 нм в актинометрической паре с Ar (750.4 нм) и Xe (828.0 нм). Конкретные расчеты концентрации атомов хлора могут быть проведены по соотношению

$$n_{Cl} = \frac{I_{Cl}}{I_{act}} \frac{1}{x} \frac{f(I_{act})}{f(I_{Cl})} \frac{k_{ex}^{act}}{k_{ex}^{Cl}} n_{act} = K_{act} n_{act}, \quad (6.13)$$

где  $K_{act}$  - актинометрический коэффициент. В качестве актинометрических добавок были протестированы азот (4% об.) и аргон (5% об.). В первом случае в качестве аналитических максимумов использовались полосы излучения второй положительной системы молекул N<sub>2</sub>  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  с длинами волн 380.5 нм (переход  $v=0 \rightarrow v=2$ ,  $e_{ex}^{th} = 11.16$  эВ) и 371.1 нм (переход  $v=2 \rightarrow v=4$ ,  $e_{ex}^{th} = 11.4$  эВ), а также линия излучения атомов хлора на длине волны 452.6 нм (переход  $5p^2 p_0^{3/2} \rightarrow 4s^3 p^{3/2}$ ,  $e_{ex}^{th} = 11.9$  эВ). Во втором случае использовались максимумы излучения атомов аргона 750.4 нм (переход  $4p_{1/2}^1 \rightarrow 4s_{1/2}^1$ ,  $e_{ex}^{th} = 13.5$  эВ) и хлора 725.6 нм (переход  $4p^4 S^0 \rightarrow 4s^4 P$ ,  $e_{ex}^{th} = 10.6$  эВ) в ближней ИК области спектра. Сравнение результатов расчета по уравнению (6.13) с результатами измерений концентрации атомов хлора методом абсорбционной спектроскопии (рис. 6.4.5) показывают хорошее количественное согласование, при этом актинометрический коэффициент является постоянным в широком диапазоне условий ( $K_{act} = 152 \pm 10$  для  $I_{N_2} = 380.5$  нм и  $K_{act} = 29 \pm 3$  для

$I_{N_2} = 371.1$  нм при  $P = 60 - 220$  Па и  $i_p = 3 - 20$  мА).

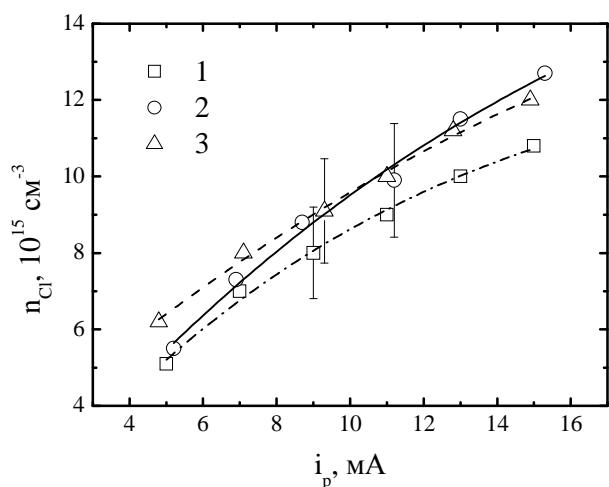


Рис. 6.4.5. Сравнение концентраций атомов хлора в плазме  $\text{Cl}_2$  по данным актинометрии (1, 2) абсорбционной спектроскопии (3): 1 – по  $I_{N_2} = 371.1$  нм; 2 - по  $I_{N_2} = 380.5$  нм.  $P_{\text{Cl}_2} = 60$  Па

может регулироваться для чувствительности по каждому определяемому компоненту. В такой ситуации интенсивность излучения зависит от параметров плазмы только через концентрацию определяемых частиц, поэтому связь «интенсивность-концентрация» является однозначной. Недостатком метода лазерно-индукционной флуоресценции является сложность аппаратного оформления, поэтому он относится скорее к научным аналитическим, чем к технологическим.

## 6.5. Контроль по изменению электрофизических параметров плазмы

Контроль моментов начала и окончания процессов травления в плазме может проводиться по изменению электрофизических параметров плазмы. Эти изменения имеют место вследствие изменения состава газовой фазы разряда за счет газификации продуктов гетерогенного взаимодействия. В промышленных реакторах плазменного травления при возбуждении плазмы ВЧ полем наиболее часто реализуется контроль по изменению импеданса разрядного промежутка  $Z$ , который определяется отношением  $Z = U^2/W$ , где  $U$  - напряжение между электродами и  $W$  - мощность, вкладываемая в разряд. Например, при образовании продуктов взаимодействия с

Еще одним вариантом использования эмиссионной спектроскопии является метод лазерно - индуцированной флуоресценции. Регистрируемым сигналом здесь также служит собственное излучение плазмы, однако возбуждение частиц происходит излучением лазера. В качестве последнего чаще всего используется перестраиваемый лазер на красителях. Основным достоинством метода является то, что скорость возбуждения является независимой от внешних параметров плазмы и

достижения максимальной

чувствительности по определяемому компоненту. В такой

ситуации интенсивность излучения зависит от параметров плазмы только через концентрацию определяемых частиц, поэтому связь «интенсивность-концентрация» является однозначной. Недостатком

метода лазерно-индукционной флуоресценции является сложность

аппаратного оформления, поэтому он относится скорее к научным

аналитическим, чем к технологическим.

потенциалами ионизации ниже, чем у частиц плазмообразующего газа, импеданс снижается при протекании процесса травления, а затем вновь принимает первоначальное значение. Чувствительность метода может быть охарактеризована параметром  $f_H = U_0/U$  ( $U$  - напряжение на электродах во время травления,  $U_0$  - после завершения процесса травления) и зависит от давления газа, ширины разрядного промежутка, скорости травления и параметров цепи согласования нагрузки с генератором (рис. 6.5.1,а). В плазме  $CCl_4$  при уменьшении давления импеданс плазмы увеличивается, поэтому чувствительность метода, равная 1.3 при  $P = 8$  Па, возрастает до значения 2.2 при  $P = 4$  Па. Как видно из рис. 6.5.1,б, чувствительность метода прямо пропорциональна скорости травления, однако практически не зависит от скорости потока газа через реактор. На основании этого был сделан вывод, что основным фактором, определяющим чувствительность, является концентрация продуктов реакции в газовой фазе. Сравнивая результаты данного метода с результатами эмиссионной спектроскопии (рис. 6.5.1,в) можно видеть, что контроль по изменению импеданса плазмы обеспечивает более раннюю (на 9 сек) регистрацию момента окончания травления Al в плазме  $CCl_4$ .

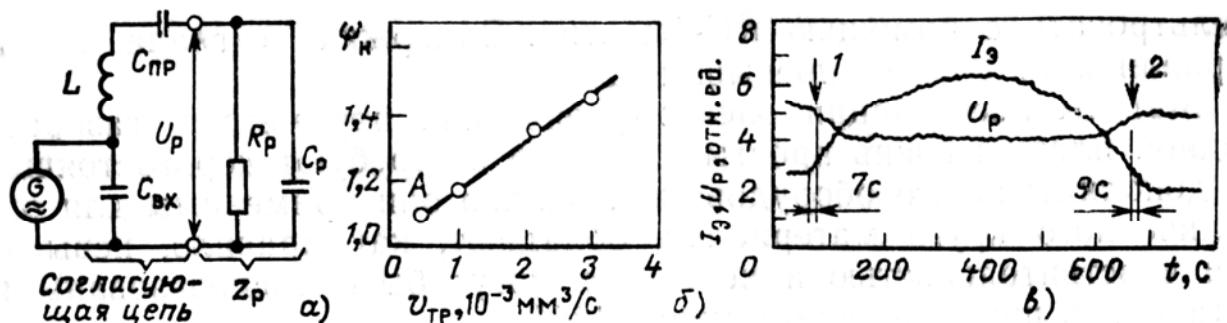


Рис. 6.5.1. Контроль момента окончания ПТХ по изменению импеданса разрядного промежутка: а - схема измерения, б - зависимость чувствительности от скорости травления, в - напряжение на электродах  $U_p$  и интенсивность излучения  $AlCl$   $I_3$  при травлении алюминия в плазме  $CCl_4$  (1 и 2 - моменты начала и окончания травления)

Для регистрации момента окончания удаления фоторезиста в водородной плазме можно контролировать уровень отраженной ВЧ мощности, при этом окончание процесса соответствует установившемуся низкому уровню отраженной мощности.

Для контроля момента окончания травления металлических диэлектрических пленок может быть использовано измерение тока датчика, выполненного в виде двух введенных в реактор электродов, подключенных к внешнему источнику постоянного напряжения.

Фактически такая система представляет двойной зонд Лангмюра, поэтому любое изменение состава плазмы при изменении концентрации продуктов травления в газовой фазе вызовет изменение тока в цепи зондов.

Достоинством рассмотренных методов является их простота, отсутствие необходимости использования дополнительного дорогостоящего оборудования. Однако чувствительность их невысока, поэтому применимость также ограничена.

## 6.6. Заключение

В основе выбора параметров контроля ионно-плазменных и плазмохимических процессов лежат следующие источники информации:

- интенсивность и состав потока частиц плазмы (ионы, атомы, молекулы, радикалы, УФ кванты), поступающего на поверхность обрабатываемого материала;
- интенсивность образования и состав продуктов взаимодействия активных частиц плазмы с обрабатываемым материалом;
- изменение газодинамических, оптических, электрофизических и других параметров плазмы;
- изменение физико-химических свойств обрабатываемой поверхности.

Первые три источника лежат в основе так называемых «объемных» методов контроля плазмы и плазменных процессов, когда объектом исследования является газовая фаза разряда. К наиболее универсальным и информативным методам здесь относятся метод зондов Лангмюра, масс-спектрометрия и оптическая эмиссионная спектроскопия. Не существует универсального метода контроля, удовлетворяющего требованиям по чувствительности и простоте реализации для всех возможных видов процессов плазменной обработки материалов.

## 6.7. Контрольные вопросы

1. Что включает в себя понятие контроля плазменного процесса?
2. Сформулируйте основные требования к методам контроля плазмы и плазменных процессов
3. Какие параметры плазмы могут быть определены при зондовой диагностике?
4. Какие ограничения существуют при диагностике плазмы методом

зондов Лангмюра?

5. В чем заключается идея масс-спектрального контроля плазменных процессов?
6. Назовите основные недостатки и ограничения метода абсорбционной спектроскопии.
7. Что такое актинометрия?
8. В чем заключается физический принцип реализации методов контроля по изменению электрофизических параметров плазмы?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Киреев В. Ю., Данилин Б. С., Кузнецов В. И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур. М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
4. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М: Радио и связь, 1986. 232 с
5. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994. 450 p
6. Sugawara M. Plasma etching. Fundamentals and applications. Oxford University Press Inc, New York, 1992. 304 p
7. Wolf S., Tauber R. N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Prosess Technology, Lattice Press, New York, 2000. 890 p.
8. Rooth J.R. Industrial plasma engineering, IOP Publishing LTD, Philadelphia, 1995. 730 p
9. Словецкий Д.И. Гетерогенные реакции в неравновесной галогенсодержащей плазме. В кн. «Химия плазмы». М.: Энергоатомиздат, 1989, вып.15, с.208.
10. Орликовский А. А., Словецкий Д. И. Проблемы плазмохимического травления в микроэлектронике // Микроэлектроника, 1987, т.16, №6, с. 497
11. Данилин Б.С, Киреев В.Ю., Кузнецов В.И. Рабочие газы и их влияние на параметры процесса травления // Электр. техн., 1982, сер.6, N4, с. 3-10
12. Winters H. F., Coburn J. W., Chuang T. G. Surface processes in plasma assisted etching environments // J. Vac. Sci. Technol. B 1, 1983, p.469

# **СОДЕРЖАНИЕ**

<b>Предисловие</b>	3
<b>Введение</b>	4
<b>Глава 1. Физические и химические свойства плазмы</b>	6
1.1. Плазма: основные понятия и свойства. Место плазменных процессов в технологии микроэлектроники	6
1.2. Физические свойства плазмы: квазинейтральность, дебаевский радиус, плазменная частота	9
1.3. Процессы под действием электронного удара. Энергетическое разделение электронов	12
1.4. Уравнение непрерывности. Кинетика и концентрации активных частиц в плазме	20
1.5. Дрейфовое движение электронов и ионов в плазме	35
1.6. Диффузия заряженных частиц. Плавающий потенциал	37
1.7. Пространственные распределения концентраций частиц в плазме. Баланс вкладываемой мощности и параметры плазмы	47
1.9. Заключение	63
1.9. Контрольные вопросы	64
<b>Глава 2. Основные виды электрического разряда в газе и их применение в технологии</b>	65
2.1. Несамостоятельный газовый разряд. Условия развития самостоятельного разряда	66
2.2. Тлеющий разряд постоянного тока. Особенности катодных областей тлеющего разряда	73
2.3. Периодические разряды. Плазма ВЧ и СВЧ разрядов	80
2.4. Плазма электрон-циклotronного резонанса (ЭЦР – плазма)	93
2.5. Дуговой разряд	99
2.6. Искровой разряд	102
2.7. Коронный разряд	104
2.8. Заключение	105
2.9. Контрольные вопросы	106
<b>Глава 3. Физико-химические основы процессов взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью</b>	108
3.1. Классификация процессов взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью	108
3.2. Физика процессов распыления материалов при ионной бомбардировке	110
3.3. Гетерогенные химические реакции в условиях ННГП: основные понятия и подходы к анализу	114
3.4. Кинетика взаимодействия ХАЧ с поверхностью	119
3.5. Взаимосвязь объемных параметров плазмы и кинетики процессов на поверхности	127
3.6. Закономерности и особенности взаимодействия плазмы галогенсодержащих газов с металлами и полупроводниками	135

3.7. Заключение	146
3.8. Контрольные вопросы	147
<b>Глава 4. Процессы и технологии плазменной обработки неорганических материалов</b>	148
4.1. Место и роль плазмохимических и ионно-плазменных процессов в технологии производства интегральных микросхем	148
4.2. Технологические требования и параметры, характеризующие процесс травления	150
4.3. Рабочие газы для плазменного травления	151
4.4. Плазменное травление (ПТ)	154
4.5. Радикальное травление (РТ)	164
4.6. Ионно-плазменное травление (ИПТ)	171
4.7. Реактивное ионно-плазменное травление (РИПТ)	178
4.8. Ионно-лучевое травление (ИЛТ)	186
4.9. Реактивное ионно-лучевое травление (РИЛТ)	195
4.10. Радиационно-стимулированное травление (РСТ)	200
4.11. Заключение	209
4.12. Контрольные вопросы	210
<b>Глава 5. Плазменная обработка полимерных материалов</b>	215
5.1. Применение полимеров в технологии микроэлектроники и требования к ним	216
5.2. Зависимости скоростей травления от параметров плазмы и типа полимера	222
5.3. Плазменная модификация поверхности полимерных материалов	227
5.4. Прикладные аспекты плазменной обработки полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и материалов на их основе	229
5.5. Заключение	234
5.6. Контрольные вопросы	235
<b>Глава 6. Методы контроля параметров плазмы, плазмохимических и ионно-плазменных процессов</b>	236
6.1. Общие положения	236
6.2. Метод зондов Лангмюра	238
6.3. Масс-спектрометрия	242
6.4. Оптико-спектральные методы	245
6.4.1. Абсорбционная спектроскопия	246
6.4.2. Эмиссионная спектроскопия	249
6.5. Контроль по изменению электрофизических параметров плазмы	255
6.6. Заключение	257
6.7. Контрольные вопросы	257
<b>Список литературы</b>	258
<b>Содержание</b>	259