

УДК: 539.141;537.868

ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ HBr И БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ HBr + Ar, He, N₂ В УСЛОВИЯХ ВЧ ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДА**А.А. Ключкин, А.М. Ефремов**Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7
E-mail: efremov@isuct.ru**Аннотация**

Влияние состава смеси HBr + X, где X = Ar, He или N₂ на параметры и плотность плазмы активных частиц анализировали с помощью комбинации диагностики плазмы и моделирования. Было показано, что состав стационарной плазмы в чистом HBr определяется атомно-молекулярными реакциями. Разбавление HBr любым упомянутым газом при постоянном давлении газа влияет на кинетику процессов под действием электронного удара через изменения средней энергии и формированием распада баланса электронов для заряженных частиц.

Ключевые слова: плазма, бинарные смеси, индукционный разряд, диагностика

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма бромистого водорода (HBr) и смесей на его основе находит широкое применение для размерного структурирования различных поверхностей в технологии микро- и нанoeлектроники [1]. В частности, в работах [2, 3] было установлено, что, по сравнению с традиционно используемыми хлор- и фторсодержащими газами, плазма чистого HBr и смесей HBr+Ar, He обеспечивают более высокую анизотропию травления моно- и поликристаллического кремния, а также более высокую селективность процесса по отношению к SiO₂, Si₃N₄ и органическим фоторезистам. Смеси HBr-H₂ используются для анизотропного плазменного травления GaAs, AlGaAs и InP, где добавка H₂ снижает шероховатость и способствует сохранению стехиометрического состава обрабатываемой поверхности.

Кроме этого, плазма HBr имеет преимущество при ПТ меди, позволяя проводить процесс при менее высоких температурах и обеспечивая тем самым существенное увеличение стойкости фоторезистивных масок.

В настоящее время, достоинства многих плазмообразующих систем, в том числе и бинарных смесей HBr с инертными и молекулярными газами, не используются в полной мере из-за слабой изученности механизмов физико-

химических процессов, формирующих стационарный состав и параметры плазмы.

Целью данной работы являлся анализ закономерностей и механизмов физико-химических процессов, формирующих стационарные параметры и состав неравновесной низкотемпературной плазмы HBr и смесей HBr + Ar, He, в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда.

Методическая часть**а) Экспериментальная установка и диагностика плазмы**

Для исследования параметров плазмы в условиях индукционного ВЧ - разряда использовалась установка, описанная в работах [4, 5]. Рабочая камера реактора представляла собой цилиндр из кварца ($r = 16$ см) в защитном медном кожухе.

В верхней части камеры располагалось кварцевое окно, отделяющее рабочую зону реактора от медной 3.5-витковой плоской спиралевидной антенны. Для возбуждения разряда антенна подсоединялась к ВЧ 13.56 МГц генератору. Высота рабочей зоны реактора (расстояние от подложкодержателя до кварцевого окна) составляла 12.8 см. Диагностика плазмы проводилась с помощью одиночного электростатического зонда Лэнгмюра. Для этой цели использовался аппаратный комплект ESPION (Hiden Analytical), включающий в себя неподвижную зондовую головку и устройство согласования с ЭВМ.

Зондовая головка вводилась в реактор через разъемное фланцевое соединение на боковой стенке рабочей камеры и центрировалась в радиальном и осевом направлениях.

б) Моделирование плазмы

Для расчетов параметров и состава плазмы была разработана глобальная (0-мерная) модель, оперирующая величинами, усредненными по объему реактора. Общие подходы к разработке таких моделей подробно изложены в работах [6, 7]. В качестве входных параметров моделирования использовались экспериментальные данные по температуре (средней энергии) электронов T_e и суммарной концентрации положительных ионов n_+ .

Алгоритм моделирования базировался на совместном решении следующих уравнений:

1) Уравнений химической кинетики образования и гибели отрицательных ионов в виде $R_{da} = R_{ii}$, где R_{da} – скорость диссоциативного прилипания, а R_{ii} – скорость ион-ионной рекомбинации.

2) Уравнений химической кинетики образования и гибели положительных ионов в виде $R_{iz} = R_{ii} + R_{dif}$, где R_{iz} – скорость ионизации и R_{dif} – скорость диффузии ионов из объема плазмы на стенку реактора.

3) Уравнений химической кинетики образования и гибели нейтральных частиц.

4) Уравнения квазинейтральности в виде $n_e + n_- = n_+$.

Константы скоростей процессов под действием электронного удара, необходимые для расчетов по пп. 1) – 3) определялись на основе сечений соответствующих процессов с использованием Максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

В качестве выходных данных моделирования выступали константы скоростей реакций при электронном ударе, транспортные коэффициенты заряженных частиц, средние по объему плазмы скорости процессов образования и гибели нейтральных и заряженных частиц, их концентрации и потоки на поверхность, ограничивающую объем плазмы.

Результаты и их обсуждение

а) Плазма чистого HBr

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по влиянию давления газа и мощности, вкладываемой в плазму, на параметры T_e и n_+ . Снижение T_e с ростом p связано с увеличением частоты столкновений электронов с «тяжелыми» частицами и, как следствие, с ростом потерь энергии при неизменном ($W = \text{const}$) подводе ее от внешнего поля. Аналогичное, но более слабое в количественном плане, поведение зависимости $T_e = f(W)$ также может быть обусловлено незначительным ростом давления газа вследствие его разогрева.

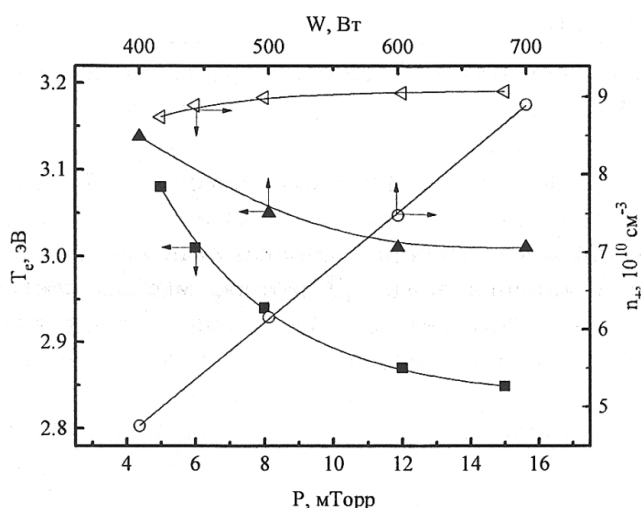


Рис. 1 – Зависимости T_e и n_+ от давления газа (при $W = 700$ Вт) и вкладываемой мощности (при $p = 6$ мтор)

Увеличение суммарной концентрации положительных ионов в обоих случаях связано с ростом R_{iz} и снижением R_{dif} из-за аналогичного поведения частоты диффузионной гибели ионов, которая следует изменению T_e .

Значительно более слабый (по сравнению с эффектом мощности) рост n_+ при увеличении давления газа является следствием двух основных причин, а именно:

- 1) более слабым ростом R_{iz} из-за влияния T_e на константы скоростей ионизации; и
- 2) увеличением R_{da} , приводящим к росту n_- и, в конечном итоге, к увеличению ско-

рости гибели положительных ионов в процессах ион-ионной рекомбинации.

Было найдено, что в исследованном диапазоне условий плазма HBr является умеренно электроотрицательной системой с $n_- / n_e > 1$. Эта особенность обуславливает тот факт, что зависимость $n_e = f(p)$ не следует изменению n_+ (рис. 2). Основной причиной такого эффекта является рост R_{da} , который в условиях $R_{da} \approx R_{dif}$ приводит к заметному увеличению скорости гибели электронов в области высоких давлений.

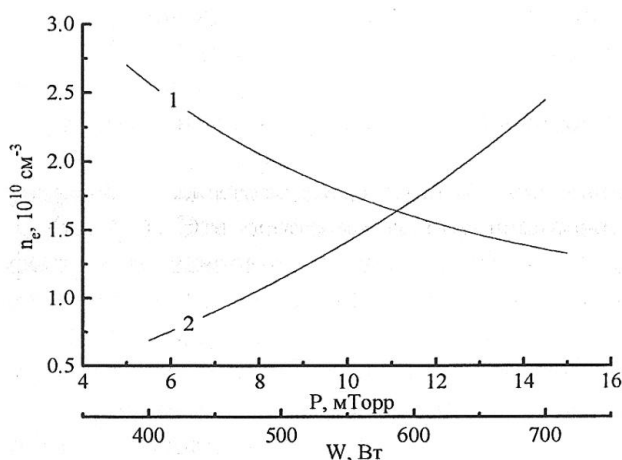
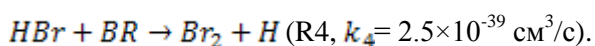
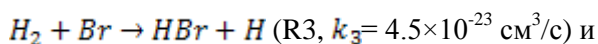
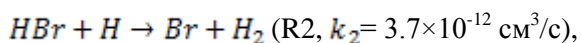
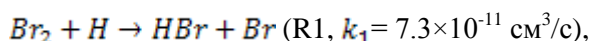


Рис. 2 – Зависимости n_e от давления газа (1) и вкладываемой мощности (2). Условия соответствуют рис. 1

Расчеты показали, что кинетика и стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме HBr определяются атомно-молекулярными процессами:



С ростом давления газа скорости R1 и R2 возрастают, что не компенсируется убылью атомов Br по реакциям R3 и R4 из-за низких констант скоростей последних. В то же время, скорости гибели атомов водорода в R1 и R2 превышают скорость их гетерогенной рекомбинации.

Это приводит к диспропорционированию концентраций атомов брома и водорода с

$n_{Br} \gg n_H$. Высокие скорости R1 и R2 обеспечивают также выполнение условия $n_{H_2} \gg n_H$.

Рост давления газа приводит к увеличению концентраций HBr, H₂, Br₂ и Br, но к снижению концентрации атомов водорода (рис. 3). Причиной последнего эффекта является резкое увеличение скорости гибели этих частиц по механизмам R1 и R2. Увеличение вкладываемой мощности при $p = \text{const}$ сопровождается увеличением концентраций атомарных частиц и снижением концентраций молекул. Это связано с ростом скоростей диссоциации молекул электронным ударом из-за увеличения n_e .

а) Плазма смесей HBr + Ar, He, N₂

Эксперименты показали, что разбавление HBr аргоном или гелием в условиях $p = \text{const}$ сопровождается увеличением температуры электронов (рис. 4(a)). Данный эффект связан с изменением ФРЭЭ из-за снижения потерь энергии электронов в неупругих процессах. Значительно более широкий диапазон измене-

ния T_e для смеси HBr + He (2.9–7.3 эВ при 0–100% He по сравнению с 2.9–3.5 эВ при 0–100% Ar) связан с тем, что пороговые энергии процессов электронного возбуждения и иони-

зации для атомов гелия значительно выше, чем для атомов аргона.

Напротив, варьирование начального состава смеси в системе HBr + N₂ не приводит к заметным изменениям T_e .

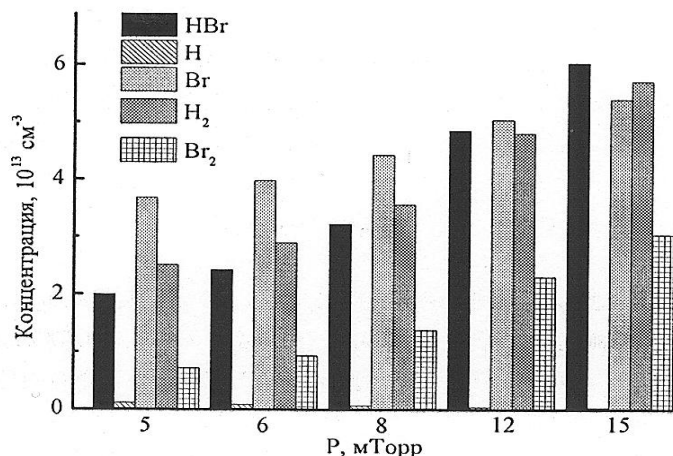


Рис. 3 – Зависимости концентраций нейтральных частиц от давления газа при $W = 700$ Вт

Причина этого заключается в том, что азот, как и HBr, является молекулярным газом, для которого характерны вращательная и колебательная степени свободы. Поэтому с увеличением доли N₂ в исходной смеси снижение потери энергии электронов на возбуждение молекул HBr практически полностью компенсируется аналогичными процессами для N₂. Во всех смесях константы скоростей процессов под действием электронного удара, для которых выполняется условие $\epsilon_{t\hbar} \geq 3/2 T_e$ (где $\epsilon_{t\hbar}$ - пороговая энергия процесса), следуют поведению T_e .

Суммарная концентрация положительных ионов возрастает при разбавлении HBr аргоном, но снижается при аналогичном варьировании состава смесей в системах HBr + He и N₂. Такое различие в поведении n_+ связано с различиями суммарных скоростей ионизации электронным ударом. В частности, так как He и N₂ являются трудно ионизируемыми частицами (высокие пороговые энергии, низкие сечения ионизации), константы скоростей их ионизации много меньше, чем для HBr. Поэтому увеличение доли второго газа в смесях HBr + He и N₂ приводит к снижению суммарной скорости ионизации и, соответственно, концентрации ионов. Напротив, в смеси HBr + Ar имеет место рост суммарной скорости ионизации.

Расчёты показали, что увеличение доли второго газа в смеси с HBr во всех случаях

приводит к снижению эффективности гибели электронов.

Во-первых, имеет место снижение скорости диссоциативного прилипания электронов, которое в исследованных системах обеспечивается только молекулами HBr и Br₂.

Во-вторых, снижение n_- и параметра n_-/n_e обеспечивают уменьшение коэффициента диффузии электронов из-за изменения режима диффузии от свободного к амбиполярному.

В смесях HBr + He и N₂ этот эффект компенсирует падение скорости ионизации, так что величина n_e слабо возрастает с ростом доли второго газа (рис. 5). Естественно, что в смеси HBr + Ar рост n_e является значительно более резким из-за сочетания снижения скорости гибели электронов и роста скорости ионизации.

При анализе состава нейтральной компоненты плазмы было найдено, что поведение концентраций нейтральных частиц в смесях переменного начального состава определяется изменением кинетики инициирования распада молекул HBr при электронном ударе (рис. 6(a)) – пример для смеси HBr + Ar).

Процессы ступенчатой диссоциации с участием возбужденных частиц газов-добавок не эффективны. Немонотонное изменение n_H связано с конкуренцией процессов снижения скорости образования этих частиц при

диссоциации HBr и скорости гибели по механизмам R1 и R2.

Разбавление HBr аргоном сопровождается максимальным ростом эффективности диссоциации молекул при электронном ударе, характеризуемой параметром $k_{dis}n_e$, где k_{dis} –

константа скорости диссоциации. Поэтому для этой системы имеет место максимальное отклонение зависимости n_{Br} от начального состава смеси от простого концентрационного эффекта, определяемого долей HBr в плазмообразующем газе (рис. 6(б)).

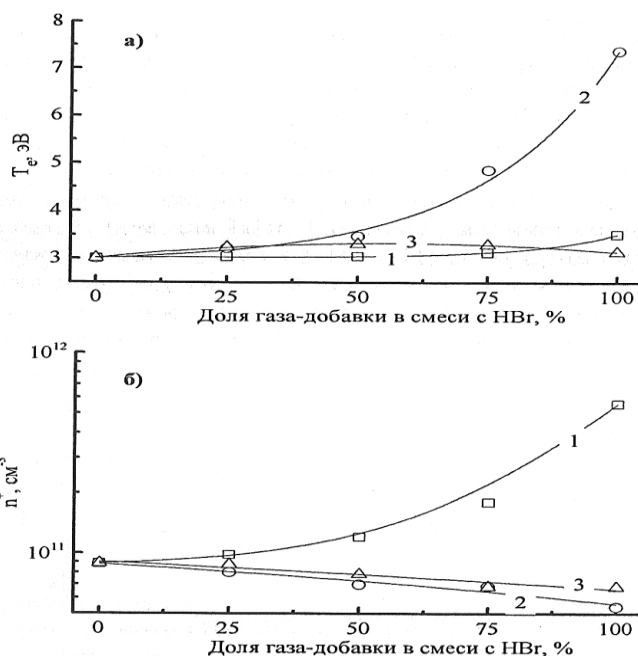


Рис. 4 – Влияние начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) на температуру электронов (а) и суммарную концентрацию положительных ионов (б) при $p = 6$ мТорр, $W = 700$ Вт

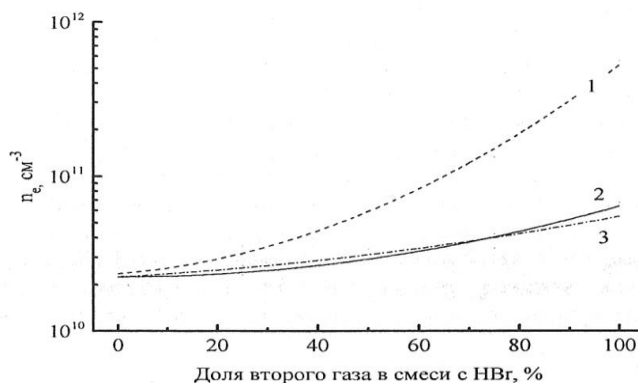


Рис. 5 – Зависимости n_e от начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) при $p = 6$ мтор, $W = 700$ Вт

Для остальных систем, с ростом степени разбавления HBr вторым газом, величина n_{Br} снижается практически линейно.

Литература

1. Айнспрук Н., Браун Д. // Плазменная технология в производстве СБИС / М.: Мир, 1987. 420 с.

2. Layadi N, Colonell J.I., Lee J. // Bell Labs Tech. Journal. 1999. V. 4. P. 155.

3. Mahorowala A.P., Sawin H.H., Jones R., Labun A.H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1055.

4. M. Kim, N.-K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, and K.-H. Kwon, Microelectronic Engineering 85. 2008. 348.

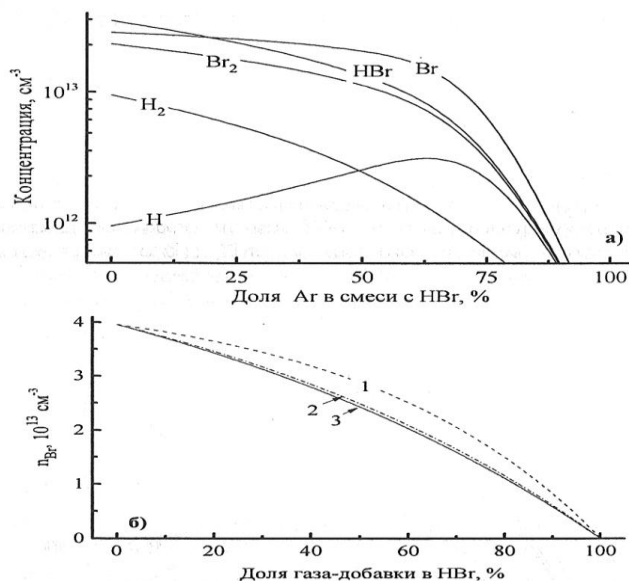


Рис. 6 – Влияние начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) концентрации нейтральных частиц при $p = 6$ мтор, $W = 700$ Вт

5. A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N.-K. Min, and K.-H. Kwon, J. Korean Phys. Soc. 52. 2008. 48.

6. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg //Principles of plasma discharges and materials

processing / John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.

7. C. Lee and M. A. Lieberman // J. Vac. Sci. Technol. A 13. 1995. 368.

PLASMA PARAMETERS AND COMPOSITION IN HBR AND BINARY HBR + AR, HE, N₂ GAS MIXTURES UNDER THE CONDITIONS OF RF INDUCTIVE DISCHARGE

A.A. Klyushkin, A.M. Efremov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
153000, Ivanovo, pr. Engels, 7, E-mail: efremov@isuct.ru

Abstract

The influence of gas mixing ratio in HBr + X, where X = Ar, He or N₂ mixtures on both plasma parameters and densities of plasma active species was analyzed by the combination of plasma diagnostics and plasma modeling. It was shown that the steady-state plasma composition in pure HBr is determined by the atommolecular reactions. The dilution of HBr by any mentioned gas at constant gas pressure influences the kinetics of electron-impact processes through the changes of mean electron energy and formation-decay balance for charged species.

ЖЖ ИНДУКЦИЯЛЫҚ РАЗРЯДТА ПЛАЗМАДА БИРАРЛЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ HBr+Ar, He,N₂ ЖӘНЕ HBr ШАМАЛАРЫ МЕН ҚҰРАМДАРЫ

А.А. Ключкин, А.М.Ефремов

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

Аннотация

Плазманың комбинациялық диагностикасы мен моделдеу арқылы қоспа құрамындағы HBr+X, мындағы X= Ar, He немесе N₂ шамалары мен плазмадағы белсенді бөлшектердің тығыздықтағын зерттеу. Стационарлы плазмадағы HBr құрамын атомды-молекулалық реакция арқылы анықталды. HBr жоғарыда аталған кез келгенгазға қосқанда жұққан бөлшектер мен электрондардың ыдырау баланс энергиясы арқылы электронды соқтығыстың кинетикасына әсер ететіндігі дәлелденді.