——— ДИАГНОСТИКА ——

УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ТЕТРАФТОРМЕТАНА

© 2024 г. Д. Б. Мурин^{1, *}, А. Ю. Граждян¹, И. А. Чесноков¹, И. А. Гогулев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия *E-mail: dim86@mail.ru

> Поступила в редакцию 15.02.2024 г. После доработки 20.03.2024 г. Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследовано влияние добавки водорода на электрофизические параметры и спектры излучения тетрафторметана в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Установлено, что температуры газа нелинейно изменяется с увеличением доли водорода в плазмообразующей смеси. Получены и проанализированы спектры излучения плазмы тетрафторметана с водородом. Показано, что излучение плазмы представлено атомарными и молекулярными компонентами, а зависимости интенсивностей излучения линий от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний при прямых электронных ударах.

Ключевые слова: плазма, тлеющий разряд, тетрафторметан, электрофизические параметры, температура газа, удельная мощность, приведенная напряженность электрического поля, спектры излучения, интенсивность излучения

DOI: 10.31857/S0544126924030021

1. ВВЕДЕНИЕ

Смеси фторсодержащих (CF_4 , CHF_3 , CF_2H_2) газов с инертными (Ar, He) и молекулярными (H₂, O₂, Cl₂, N₂) газами являются перспективными и широко применяемыми плазмообразующими средами при проведении плазмохимического и реактивно-ионного травления ряда металлов и полупроводников [1-3]. Кроме очевидных технологических преимуществ, таких как стабилизация зоны горения плазмы, увеличение анизотропии процесса, добавление к химически активному газу второго компонента способствует защите откачных средств и повышению экологической чистоты производства вследствие снижения токсичных компонентов в отходящих газах плазмохимических установок [1]. Помимо этого использование в качестве второго компонента молекулярного газа позволяет достигать ряда специфических эффектов при травлении ряда материалов, которые не достижимы с помощью однокомпонентного плазмообразующего газа. Например, добавка Н₂ способствует восстановлению поверхностных оксидов и/или так называемому полирующему травлению обрабатываемой поверхности, позволяет снизить расход фторсодержащего газа без большого уменьшения

скорости травления, а в некоторых случаях даже приводит к увеличению этого параметра [4].

Наряду с внешними параметрами разряда (давление и расход газа, вкладываемая мощность) простое изменение начального состава смеси также позволяет регулировать конечный результат обработки. Последнее обусловлено влиянием второго компонента смеси на кинетику плазмохимических и реактивно-ионных процессов и концентрации активных частиц за счет изменения электрофизических параметров плазмы [5, 6]. Таким образом, для эффективной оптимизации процессов плазмохимического травления необходимо знание взаимосвязей между внешними (задаваемыми) параметрами плазмы и ее составом, определяющим стационарные плотности потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность. Одним из способов получения подобной информации является оптическая эмиссионная спектроскопия [7, 8]. Целью данной работы являлось исследование влияния добавок водорода на электрофизические параметры и спектры излучения тетрафторметана в условиях тлеющего разряда постоянного тока и возможностей контроля относительных концентраций частиц по соответствующим интенсивностям излучения.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования параметров тлеющего разряда постоянного тока в смеси CF_4/H_2 использовалась вакуумная установка с цилиндрическим проточным реактором (радиус r = 1.4 см, длина зоны разряда l = 56 см), изготовленным из молибденового стекла С-49. Электроды из анодированного алюминия располагались в боковых отростках и имели вид полых цилиндров. Длина разрядного промежутка составляла 36 см. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда (i = 10-35 мА), давление газа (p = 20-200 Па) и расход газа (q = 2 см³/с при нормальных условиях).

Откачка вакуумной системы осуществлялась вращательно-масляным форвакуумным насосом ВН-461 (предельное остаточное давление $\sim 2 \times 10^{-2}$ Па). Контроль давления остаточных газов осуществлялся с помощью манометрического термопарного датчика ПМТ-2, соединенного с вакуумметром BT-2А. Давление рабочей газовой смеси в реакторе измерялось U-образным манометром (рабочей жидкостью — силиконовое масло, $\rho = 1.04 \text{ г/см}^3$). Расход газов измеряли масляным капиллярным реометром, откалиброванным по тетрафторметану и водороду с помощью мерной бюретки известного объема. Газообразный тетрафторметан брали из металлического баллона с маркой "чистый", содержание основного газа — не менее 99.5%. Водород получали с помощью электрохимического генератора водорода "Кулон-6", обеспечивающего чистоту газа не менее 95%. Набор исследуемых газов осуществлялся в предварительно откачанные хлорвиниловые емкости. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

Температура нейтральных частиц (T) рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора [9—11] с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки, величина которой определялась с помощью хромель-копелевой термопары. Зондовая диагностика обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда (Е). При определении приведенной напряженности поля E/N ($N = p/(k_a T) - o 6$ щая концентрация частиц в реакторе) проводилось усреднение температуры предположении о заданном (Бесселевском) профиле радиального распределения этого параметра. Запись спектров излучения плазмы смеси СF₄/H₂ осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-3648 и AvaSpec-2048-2. Рабочий диапазон длин волн составлял 200-1000 нм. При расшифровке спектров использовались справочники [12, 13]. Контроль примесей компонентов атмосферного воздуха в основном газе осуществлялся качественно, по наличию или отсутствию полос излучения N₂, OH и CO в спектрах излучения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали эксперименты, увеличение доли водорода при постоянстве силы тока приводит к уменьшению осевой напряженности электрического поля (табл. 1): в 1.7 раза для *i* = 15 мА и в 2 раза для i = 25 мА при росте доли водорода 0-100%. Падение осевой напряженности электрического поля также сопровождается монотонным уменьшением удельной мощности (рис. 1), вкладываемой в плазму CF₄/H₂. Также было установлено, что величина температуры газа (рис. 2) проходит через максимум при отметке 50% водорода в смеси. далее уменьшается до значений температуры соответствующей плазме чистого водорода (в диапазоне 0-50% водорода в смеси CF₄/H₂: при i = 15 мА температура увеличивалась от 330 до 340 К при *i* = 25 мА с 354 по 359 К, в 1.03 и 1.01 раза соответственно, а при 100% Н₂ в смеси температура уменьшалась до 323 и 336 К для *i* = 15 и 25 мА соответственно). Объяснением такого хода полученных зависимостей температуры газа с увеличением доли водорода в смеси, по нашему мнению, может являться рост коэффициента теплопроводности газа (увеличение параметра η_{газ} в 10 раз при росте доли водорода 0—100% для обоих токов разряда).

Таблица 1. Зависимость осевой напряженности электрического поля и общей концентрации частиц от доли водорода в смеси CF_4/H_2

Доля H ₂ в смеси CF ₄ /H ₂ , %	<i>i</i> = 15 мА		<i>i</i> = 25 мА	
	Е, В/см	$N, 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$	<i>Е</i> , В/см	$N, 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$
0	26.75	21.95	31.95	20.46
20	21.51	21.42	24.94	20.12
50	19.17	21.27	20.65	20.13
80	16.23	21.75	16.95	20.80
100	15.97	22.31	16.10	21.56

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 3 2024

На рис. 3 показаны зависимости приведенной напряженности электрического поля *E* / *N* от доли водорода в смеси с тетрафторметаном для 15 и 25 мА. Из приведенных зависимостей видно, что напряженность электрического поля также плавно уменьшается от значения, соответствующего тетрафторметану, до значения, соответствующего чистому водороду, при этом характер зависимостей близок к линейному (в 1.7 раза для i = 15 мА и в 2.1 раза i = 25 мА). В плазме CF₄ параметр величины приведенной напряженности поля является высоким из-за эффективного расходования электронов на процессы диссоциативного прилипания с молекулами тетрафторметана [14, 15]. При условии постоянства тока разряда рост доли водорода в смеси с тетрафторметаном приводит к уменьшению концентрации отрицательных ионов, росту концентрации электронов и, как следствие,



Рис. 1. Зависимости удельной мощности, вкладываемой в разряд, от доли водорода в смеси CF_4/H_2 .



Рис. 3. Зависимости параметра приведенной напряженности электрического поля E/N от доли водорода в смеси с CF₄/H₂ для i = 15 и 25 мА.

к падению параметра E/N вследствие изменения режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному при уменьшении электроотрицательности плазмы.

На рис. 4 приведен обзорный спектр излучения плазмы смеси тетрафторметана с водородом. Из данного спектра видно, что излучение представлено атомарными и молекулярными компонентами. В спектрах излучения CF_4 с H_2 были обнаружены линии атомарного фтора в диапазоне 620—820 нм (самыми интенсивные — 685 и 703 нм). Также в спектрах были обнаружены три интенсивные линии атомарного водорода серии Бальмера: H_{α} (656 нм), H_{β} (486 нм), H_{γ} (434 нм). Излучение атомарного углерода зафиксировано не было. Излучение молекулярных компонентов представлено системой полос CF в интервале от 200—230 нм, CF_2 — в интервале 240—330 нм



Рис. 2. Зависимости температуры газа от доли водорода в смеси CF_4/H_2 .



Рис. 4. Обзорный спектр излучения плазмы CF₄/H₂ (*p* = 100 Па, *i* = 25 мА).



Puc. 5. Зависимость интенсивности излучения атомов F(a) и H(b) от доли H_2 в смеси CF_4/H_2 , i = 25 мА.

(интенсивными являются 262, 296 и 329 нм), $F_2 - 388$ нм, CH -312 нм. Излучение молекул углерода представлено системами полос Свана (468, 471, 560 нм). Спектр излучения молекулярного водорода представлен полосами α -системы Фулхера (575—625 нм) и интенсивными полосами водорода с длинами волн 483 и 519 нм.

Для дальнейшего анализа были выбраны линии атомов F 685 нм (ε_{th} = 14.50 эВ), F 703 нм $(\varepsilon_{th} = 14.74 \text{ эВ}), H_{\alpha} 656 \text{ нм} (\varepsilon_{th} = 12.09 \text{ эВ}), H_{\beta} 486 \text{ нм} (\varepsilon_{th} = 12.75 \text{ эВ}), полосы CF₂ (262 нм), F₂ (388 нм),$ Н₂ (603 нм). Данные излучательные состояния обладают высокой интенсивностью и не перекрываться с соседними максимумами. Также заметим, что высокие значения энергий возбуждения данных частиц позволяют рассматривать возбуждение электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний [14]. Кроме того, низкие времена жизни возбужденных состояний обуславливают излучательную дезактивацию как основной механизм гибели возбужденных частиц. Фактически это означает, что для всех указанных линий и полос заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения (І) пропорциональны скорости возбуждения $R_{ex} = k_{ex}n_en$, где k_{ex} — константа скорости возбуждения; *n_e* — концентрация электронов; *n* — концентрация частиц в основном состоянии.

Для выбранных атомарных линий (рис. 5) и молекулярных полос (рис. 6) были получены зависимости интенсивности излучения от доли водорода в смеси CF_4/H_2 . Из приведенных зависимостей (см. рис. 5) видно, что интенсивности излучения атомарных линий фтора с увеличением доли водорода в смеси CF_4/H_2 плавно уменьшаются (рис. 5, *a*), в то время как интенсивности излучения атомов





Рис. 6. Зависимость интенсивности излучения молекул от доли H₂ в смеси CF_4/H_2 , *i* = 25 мA.

водорода проходят через максимум и при доле водорода в смеси 80% выходят на стационарные значения (рис. 5, δ). Из зависимостей рис. 6 видно, что происходит монотонное уменьшение интенсивности излучения молекулярного фтора, в то время как интенсивность увеличивается радикала CF₂ достигает максимальных значений при 20% доли водорода в смеси тетрафторметаном. Интенсивность излучение молекулы H₂ увеличивается (до 50% доли H₂) и выходит на стационарные значения при высоких долях H₂ в смеси CF₄/H₂.

Такой ход зависимостей может быть связан со следующими причинами: падение интенсивности атомарного фтора связано с уменьшением концентрации последнего с увеличением доли водорода в смеси и расходовании атомов фтора в различных атомно-молекулярных ($C_2 + F = CF + C$, $\dot{H_2}$ + F = HF + F, CH_2 + F = CH + HF, CH + F = = CF + H, CH + F = ĤF + C), объемных (C + F = = CF, CF + F = CF₂, F + F = F₂) и гетерогенных (F \rightarrow F_s, F_s + CF = CF₂, F_s + H = CH, F_s + H₂ = = HF + H) процессах [15]. Первоначальный рост интенсивностей атомов водорода, до 50% разбавления тетрафторметана, связан с увеличением доли водорода $(H_2 + e = H + H + e)$ в смеси СF₄/H₂. Дальнейший спад и выход значений интенсивностей излучения на стационар возможно связан изменением условий возбуждения, а также с расходованием частиц водорода в различных атомно-молекулярных ($C_2 + H = CH + C, CF_2 + H =$ = CF + HF [16]), объемных (H + H = H₂) и гетерогенных процессах. Отметим, что последнее частично или косвенно подтверждалось образованием полимерной пленки на внутренней поверхности плазмохимического реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения электрофизических параметров плазмы смеси тетрафторметана с водородом. Показано, что величина температуры газа нелинейно изменяется с увеличением доли водорода в исследуемой смеси. Поведение приведенной напряженности электрического поля при малых давлениях типично для электроотрицательных и инертных газов. Получены и проанализированы спектры излучения плазмы смесей CF_4 с водородом. Показано, что излучение плазмы представлено атомарными и молекулярными компонентами, а зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний прямым электронным ударом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Под ред. Б.С. Данилина. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
- 2. Светцов В.И., Ефремов А.М. Вакуумная и плазменная электроника: учеб. пособие. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2003. 171 с.
- 3. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Process Technology. N. Y.: Lattice Press, 2000. 890 p.
- 4. Ефремов А.М., Мурин Д.Б. Кинетика гетерогенной гибели атомов хлора и водорода в плазме

бинарных смесей HCl + Ar, H₂, O₂ и Cl₂ // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 4. С. 318.

- 5. Ефремов А.М., Мурин Д.Б. Электрофизические параметры плазмы бинарных смесей HCl + Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2021. Т. 58. № 4. С. 14—18.
- 6. Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Граждян А.Ю. Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы тетрафторметана и трифторметана с азотом // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 2. С. 144—148.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Годнев Е.М. Интенсивности излучения и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смесях HCl—H₂ и HCl—O₂ // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41—44.
- Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Овцын А.А., Шабадаров С.С. Интенсивности излучения и концентрации активных частиц в плазме тлеющего разряда в смесях хлористого водорода с аргоном и гелием // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29–32.
- 9. Лебедев Ю.А. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981. 142 с.
- 10. *Рохлин Г.Н.* Разрядные источники света. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергатомиздат, 1991. 720 с.
- 11. *Мурин Д.Б., Дунаев А.В.* Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трихлорида бора // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 106—114.
- 12. *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит., 1949. 540 с.
- 13. Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М. : Атомиздат, 1966. 900 с.
- Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Чесноков И.А., Гогулев И.А. Электрофизические характеристики и эмиссионные спектры плазмы тетрафторметана // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 1. С. 11—19.
- Ефремов А.М., Квон К.Н., Мурин Д.Б. Параметры плазмы и кинетика активных частиц в смесях CF₄(CHF₃) + Аг переменного начального состава // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 6. С. 414—423.
- Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Квон К.-Н. Параметры плазмы и механизмы травления кремния в смеси CF₄ + CHF₃ + O₂ // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 6. С. 1—9.

Influence of Hydrogen Additive on Electrophysical Parameters and Emission Spectra of Tetrafluoromethane Plasma

© 2024 D. B. Murin^{1,} *, A. Yu. Grazhdyan¹, I. A. Chesnokov¹, I. A. Gogulev¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ivanovo State Chemical-Technological University", Ivanovo, Russia *E-mail: dim86@mail.ru

The influence of the addition of hydrogen on the electrophysical parameters and emission spectra of tetrafluoromethane under conditions of a direct current glow discharge has been studied. It has been established that gas temperature changes nonlinearly with increasing proportion of hydrogen in the plasma-forming mixture. The emission spectra of tetrafluoromethane plasma with hydrogen were obtained and analyzed. It is shown that plasma radiation is represented by atomic and molecular components, and the dependences of the line radiation intensities on the external conditions of the discharge are determined by the excitation of emitting states during direct electron impacts.

Keywords: plasma, glow discharge, tetrafluoromethane, electrophysical parameters, gas temperature, specific power, reduced electric field strength, radiation spectra, radiation intensity

REFERENCES

- 1. *Danilin B.S., Kireev V.Yu.* Application of low-temperature plasma for etching and cleaning of materials. Moscow: Energoatomizdat, 1987. P. 264.
- Svetsov V.I., Efremov A.M. Vacuum and plasma electronics: textbook. Ivanovo: Ivanovsk. Gos. Khim.-Tekhnol. Univ. 2003. 171 p. ISBN 5-9616-0155-2.
- 3. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Process Technology. N. Y.: Lattice Press, 2000. 890 p. ISBN: 0961672137.
- 4. *Efremov A.M., Murin D.B.* Kinetics of heterogeneous death of chlorine and hydrogen atoms in the plasma of binary mixtures HCl + Ar, H₂, O₂ and Cl₂ // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. No. 4. P. 318. https://doi.org/ DOI: 10.1134/S0018143915040062
- Efremov A.M., Murin D.B. Electrophysical parameters of plasma of binary mixtures HCl + Ar, He, H₂, O₂ and Cl₂ // News of higher educational institutions. series: chemistry and chemical technology. 2021. Vol. 58. No. 4. P. 14–18.
- Pivovarenok S.A., Murin D.B., Grazhdyan A.Yu. The influence of the composition of the mixture on the electrophysical parameters and emission spectra of plasma of tetrafluoromethane and trifluoromethane with nitrogen // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. No. 2. P. 144–148. https://doi.org/DOI: 10.31857/S0023119323020080
 - https://doi.org/DOI: 10.3185//S0023119323020080
- Murin D.B., Efremov A.M., Svetsov V.I., Pivovarenok S.A., Godnev E.M. Radiation intensity and concentration of neutral particles in the plasma of a DC glow discharge in HCl—H₂ and HCl—O₂ mixtures // News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology. 2013. V. 56. No. 8. P. 41–44.
- 8. Murin D.B., Efremov A.M., Svetsov V.I., Pivovarenok S.A., Ovtsyn A.A., Shabadarov S.S. Radiation intensity and concentration of active particles in glow

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 3 2024

discharge plasma in mixtures of hydrogen chloride with argon and helium // News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology. 2013. V. 56. No. 4. P. 29–32.

- Lebedev Yu.A. Methods of contact diagnostics in nonequilibrium plasma chemistry. Moscow: Nauka, 1981. 142 p.
- Rokhlin G.N. Discharge light sources. Ed. 2nd; reworked and additional. Moscow: Energatomizdat, 1991. 720 p. ISBN 5-283-00548-8.
- Murin D.B., Dunaev A.V. Electrophysical parameters and emission spectra of boron trichloride plasma // Microelectronics. 2018. V. 47. No. 2. P. 106–114. https://doi.org/DOI: 10.1134/S1063739718020075
- Pierce R., Gaydon A. Identification of molecular spectra. Moscow: Izd. inostr. lit., 1949. 540 p. ISBN: 978-94-009-5760-2.
- Sventitsky A.R., Striganov N.S. Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms. Moscow: Atomizdat, 1966. 900 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6610-3
- Murin D.B., Pivovarenok S.A., Chesnokov I.A., Gogulev I.A. Electrophysical characteristics and emission spectra of tetrafluoromethane plasma // Microelectronics. 2023. V. 52. No. 1. P. 11–19. https://doi.org/DOI: 10.31857/S0544126922700089
- Efremov A.M., Kwon K.H., Murin D.B. Plasma parameters and kinetics of active particles in CF₄(CHF₃) + Ar mixtures of variable initial composition // Microelectronics. 2018. V. 47. No. 6. P. 414–423. https://doi.org/DOI: 10.1134/S1063739718060033
- Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Plasma parameters and mechanisms of silicon etching in a mixture of CF₄+CHF₃+O₂ // Microelectronics. 2019. V. 48. No. 6. P. 1–9. https://doi.org/DOI: 10.1134/S1063739719060040