

УДК 537.525

ЗОНДОВАЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ: $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$

© 2023 г. Д. Б. Мурин¹*, И. А. Чесноков¹, И. А. Гоголев¹, А. Э. Гришков¹¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*E-mail: dim86@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Проведены зондовые и спектральные измерения плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$. Получены данные по влиянию начального состава газовой среды на напряженность электрического поля, температуру газа, концентрацию частиц, приведенную напряженности электрического поля в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Проанализированы спектры излучения плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$, идентифицированы основные излучающих компонентов и установлены взаимосвязи между интенсивностями излучения и концентрациями частиц.

Ключевые слова: трихлорид бора, хлор, газовая среда, приведенная напряженность электрического поля, температура газа, удельная мощность, интенсивность излучения, концентрации частиц

DOI: 10.31857/S0544126923600161, **EDN:** QSSBXT

1. ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью современной технологии плазмохимического травления является использование бинарных газовых сред, сочетающих химически активную среду, например – трихлорид бора (BCl_3), с функциональной добавкой инертного или молекулярного компонента [1, 2]. Кроме очевидных технологических преимуществ (например, стабилизация плазмы), разбавление активного газа химически инертной добавкой защищает откатные средства и повышает экологическую чистоту производства за счет снижения токсичных компонентов в отходящих газах плазмохимических установок. Использование в качестве второго компонента среды молекулярных газов (Cl_2 , H_2 , O_2) позволяет достигать специфических эффектов при травлении ряда материалов [3], которые не достижимы с помощью однокомпонентной плазмообразующей газовой среды. В подобных газовых средах, начальный состав газовой среды является дополнительным эффективным инструментом регулирования параметров плазмы и концентраций активных частиц. Также отметим, что наиболее простым и удобным методом контроля состава плазмы является эмиссионная спектроскопия. Целью данной работы являлся анализ влияния начального состава бинарной газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ на электрофизические параметры плазмы и спектры излучения при одинаковых внешних параметрах разряда.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию свойств тлеющего разряда пониженного давления в газовой среде треххлористого бора с хлором проводились на плазмохимической установке с реактором проточного типа. Реактор представлял собой цилиндр из молибденового стекла (марка С-49) длиной $l = 56$ см и внешним диаметром $d_{\text{out}} = 2.8$ см. Внутренний диаметр реактора $d_{\text{in}} = 2.5$ см. Электроды располагались в боковых отростках и имели вид полых цилиндров из анодированного алюминия. Длина зоны плазмы составляла 36 см.

Откачка системы осуществлялась вращательно-масляным форвакуумным насосом (предельное остаточное давление $\sim 2 \times 10^{-2}$ Па). Контроль давления остаточных газов осуществлялся с помощью манометрического термпарного датчика ПМТ-2, соединенного с вакуумметром ВТ-2А. Давление рабочего газа в разрядной трубке измерялось U-образным манометром, рабочей жидкостью которого служило силиконовое масло. Расход газа измеряли масляным капиллярным реометром, предварительно откалиброванным по индивидуальным газам – BCl_3 , Cl_2 и их смесям с помощью мерной бюретки. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Трихлорид бора набирали в газо-отборный стеклянный баллон (объем 1.7 литра), предварительно откаченный до предельного остаточного

Таблица 1. Влияние состава газовой среды и тока разряда на осевую напряженность электрического поля и на общую концентрацию частиц в плазме $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$

Доля Cl_2 в газовой среде $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$, %	E , В/см		N , 10^{16} см $^{-3}$	
	(15 мА)	(25 мА)	(15 мА)	(25 мА)
0	27.01	24.68	1.76	1.51
20	32.00	30.00	1.66	1.40
50	35.01	36.10	1.66	1.36
80	39.19	41.79	1.65	1.38
100	43.51	47.53	1.66	1.40

давления порядка 1 Па, из металлического баллона с маркой “чистый”, содержание основного газа не менее 99.5%. Для получения хлора был использован метод термического разложения хлорной меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в вакууме: $2\text{CuCl}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{CuCl}$. Первые порции хлора откачивали, а последующие также набирались в газо-отборный стеклянный баллон и использовались для проведения экспериментов. Начальный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

Измерения осевой напряженности электрического поля (E) в зоне положительного столба разряда проводились методом зондов Лангмюра [4]. Температуру газа (T) определяли при решении уравнения теплового баланса разрядной трубки [5] в условиях естественного охлаждения с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. При расчетах параметра E/N , где $N = p/(kT)$ — общая концентрация частиц, использовалась величина T , усредненная на $0.5r$. Допустимость такого подхода была показана в работе [6].

Спектральная диагностика плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$ была реализована непосредственно с использованием плазмохимического реактора, через встроенное в торцевой части окно (пропускная способность до 200 нм). К данному окну подводился детектор-приемник с ССД матрицей (2048 элементов) с высокой чувствительностью в УФ-диапазоне длин волн, закрепленный на платформе с двумя микровинтами. Данная конфигурация позволяла точно наводиться на радиальную ось разряда. Зафиксированный сигнал с детектора через оптоволоконный кабель поступал на спектрометры фирмы Avantes AvaSpec—2048—2 и AvaSpec—3648. Данные спектрометры снабжены фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ПК оператора. Рабочий диапазон длин волн данного спектрометра составлял 200—1000 нм. При расшифровке эмиссионных спектров излучения использовались справочная литература [7, 8].

В качестве внешних (задаваемых) параметров плазмы выступали: начальный состав плазмообразующей смеси, давление и расход плазмообразующего газа, ток разряда.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании параметров плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$, было обнаружено, что увеличение доли Cl_2 при постоянстве силы тока разряда приводит к увеличению напряженности электрического поля (табл. 1, в 1.6 раза для $i = 15$ мА и в 1.9 раза для $i = 25$ мА при увеличении доли хлора от 0 до 100%) и, как следствие сопровождается линейным ростом удельной мощности (рис. 1), вкладываемой в плазму $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$. Аналогичное изменение величины удельной мощности имеет место и при увеличении тока разряда в условиях постоянства давления газа, которое обеспечивает постоянством напряженности электрического поля. Поэтому в обоих случаях температура газа увеличивается, следуя поведению удельной мощности (рис. 2, при $i = 15$ мА T увеличивалась от 411 до 436 К, при $i = 25$ мА с 479 по 515 К, ≈ 1.1 раза при увеличении доли Cl_2 от 0 до 100% в газовой среде $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$). Данный факт хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными для других газов [9, 10]. Увеличение температуры газа в газовой среде $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$ предположительно связано с изменением коэффициента теплопроводности газа. Эксперименты также показали, что приведенная напряженность электрического поля линейно увеличиваются при росте доли хлора в исследуемой газовой среде, от значений характерных для чистого трихлорида бора до значений чистого хлора (рис. 3, $E/N = 1.53 \times 10^{-15} \text{—} 2.62 \times 10^{-15}$ В см 2 при $i = 15$ мА и $E/N = 1.63 \times 10^{-15} \text{—} 3.39 \times 10^{-15}$ В см 2 при $i = 25$ мА при увеличении доли Cl_2 от 0 до 100% в газовой среде $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$). Полученные значения приведенной напряженности электрического поля также хорошо согласуются с данными работ [6, 11, 12]. Приведенная напряженность электрического поля в плазме хлора выше, чем в плазме трихлорида бора, то есть хлор, являясь более электроотрицательным газом по сравнению с BCl_3 , обеспечивает большую эффективность гибели электронов за счет их диссоциативного прилипания к молекулам Cl_2 , это, по нашему мнению, и вызывает монотонные рост параметра E/N в плазме газовой среды $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$.

Излучение плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{—Cl}_2$ представлено как атомарными, так и молекулярными компонентами (рис. 4). Так в красной области спектра (700—900 нм) была обнаружена группа линий атомарного хлора [6]. Излучение атомарного бора ($\lambda = 249.77$ нм) зафиксировано не было. Излучение молекулярных компонентов представлено: интенсивными полосами молеку-

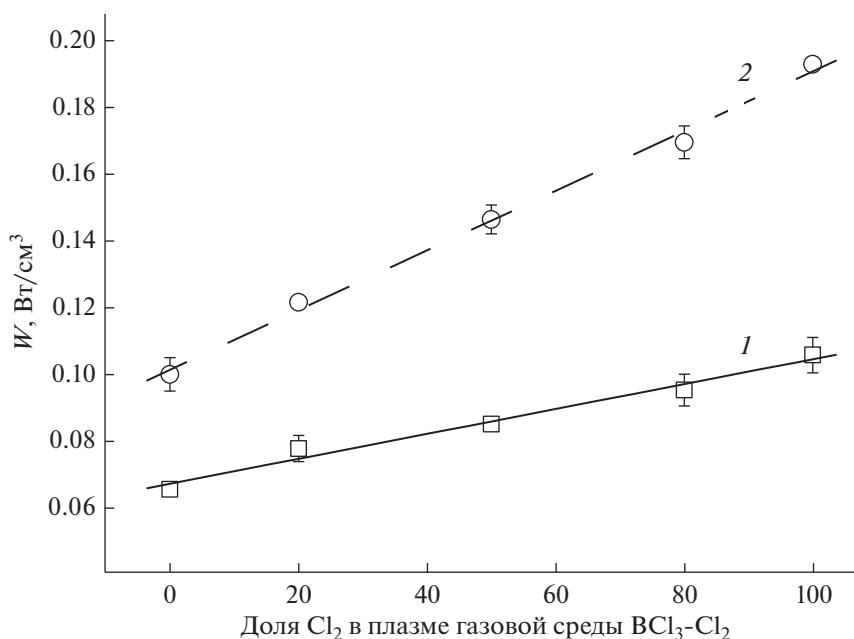


Рис. 1. Зависимость удельной мощности, вкладываемой в разряд, от состава газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ ($I = 15$ мА, 2 – 25 мА).

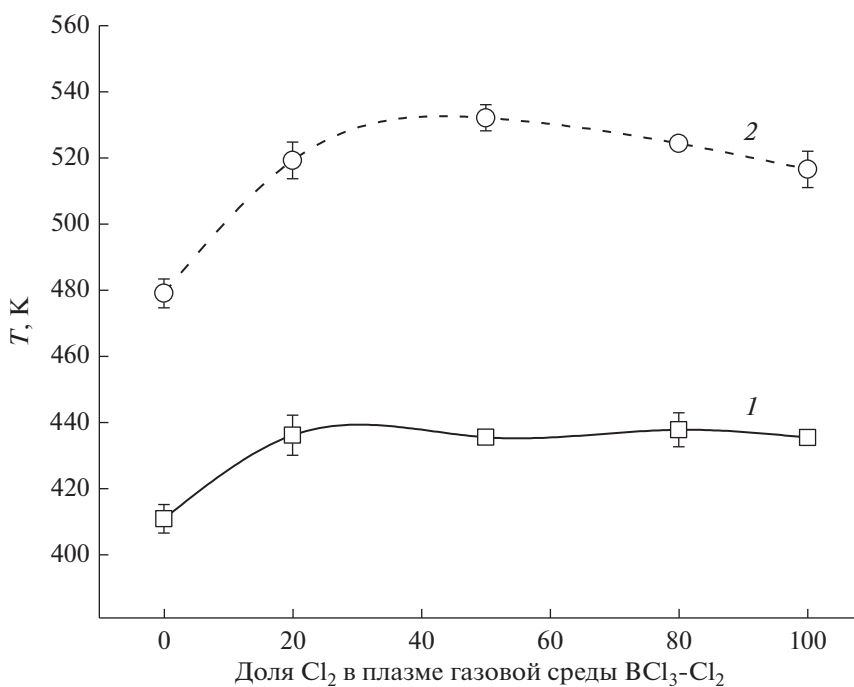


Рис. 2. Зависимости температуры газа от состава газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ ($I = 15$ мА, 2 – 25 мА).

лярного хлора (200, 256, 306, 450–460 нм) и полосами радикала BCl (265.98, 271, 272.0 нм).

Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии Cl 725.67

и 837.56 нм, полосы Cl_2 256.4 нм, BCl 272 нм. Высокие значения энергий возбуждения (излучения) [6] указанных выше излучающих состояний позволяют рассматривать возбуждение атомов и молекул электронным ударом как основной ме-

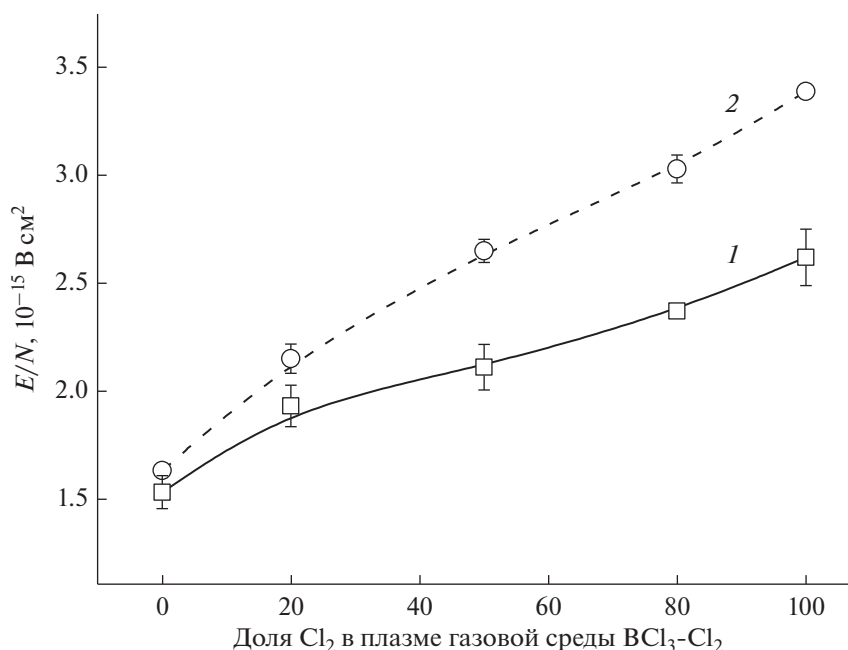


Рис. 3. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от состава газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ (I – 15 мА, 2 – 25 мА).

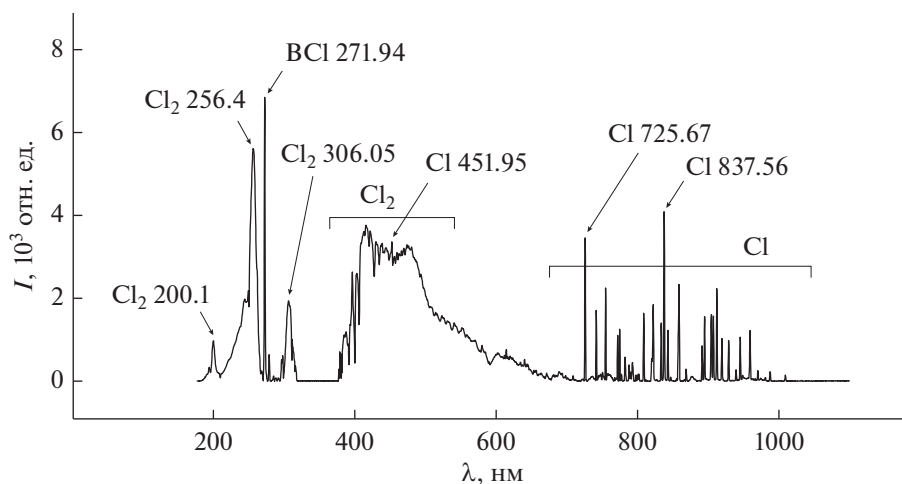


Рис. 4. Обзорный спектр излучения плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ (50 : 50%) в диапазоне 200–1000 нм при $p_{\text{общ}} = 100$ Па, $i = 25$ мА.

ханизм заселения верхних состояний [11]. Кроме этого, низкие времена жизни соответствующих возбужденных состояний позволяют рассматривать излучательную дезактивацию как основной механизм данного процесса. Поэтому можно полагать, что для всех указанных линий и полос заселенность возбужденного состояния и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения $R = kn_e N$, где k – константа скорости возбуждения, n_e – концентрация электронов, N – концентрация частиц в основном со-

стоянии. Исходя из выше сказанного, выбранные излучающие состояния могут быть использованы для контроля состава плазмы и кинетики плазмохимических процессов.

На рис. 5 представлены зависимости интенсивностей излучения анализируемых линий и полос от доли хлора в плазме газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$. Увеличение доли хлора в газовой смеси приводит к линейному росту интенсивностей излучения атомарных линий и молекулярной полосы хлора, в то время как интенсивность полосы BCl

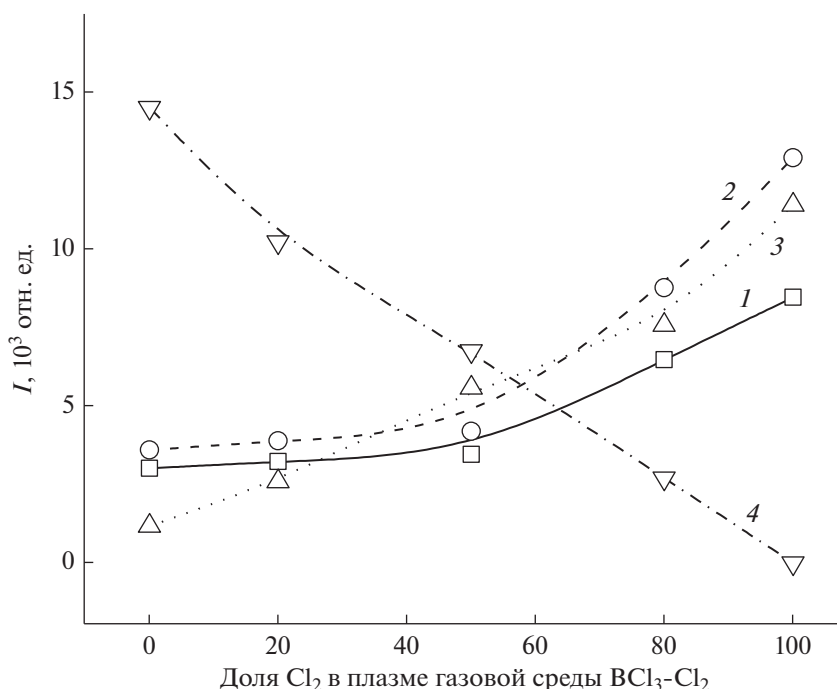


Рис. 5. Зависимость интенсивностей излучения линий и полос от доли хлора в плазме газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ ($i = 25$ мА: 1 — Cl 725.67 нм, 2 — Cl 837.56 нм, 3 — Cl_2 256.40 нм, 4 — BCl 271.94 нм).

монотонно уменьшается. Поведение полученных экспериментальных зависимостей может быть связано со следующими причинами: 1) увеличение доли Cl_2 в газовой среде способствует росту интенсивности атомарного хлора, которые эффективно образуется в следствии реакций диссоциации BCl-радикалов при прямом электронном ударе и вследствие других атомно-молекулярных реакций; 2) уменьшение интенсивности полосы BCl связано как с уменьшением концентрации BCl₃ в газовой среде при увеличении Cl_2 в смеси, так и расходе данной частицы в атомно-молекулярных, объемные и гетерогенные процессах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, согласно приведенным выше данным можно заключить следующее:

1. Рост температуры газа с увеличением доли Cl_2 обусловлен ростом удельной мощности, вкладываемой в разряд. Приведенная напряженность электрического поля E/N в плазме газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ линейно увеличиваются при росте доли хлора, от значений характерных для чистого трихлорида бора до значений чистого хлора. В качестве основного механизма, обуславливающего увеличение E/N , следует рассматривать увеличение электроотрицательности плазмы с увеличением хлора в газовой среде.

2. Излучение плазмы газовой среды $\text{BCl}_3\text{--Cl}_2$ представлено как атомарными, так и молекулярными компонентами. Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрытия с соседними максимумами являются Cl 725.67 и 837.56 нм, полосы Cl_2 256.4 нм, BCl 272 нм. Указанные максимумы могут быть использованы для контроля состава плазмы и кинетики плазмохимических процессов. Показано, что зависимости интенсивностей линий и полос от внешних условий разряда определяются возбуждением излучающих состояний прямым электронным ударом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H. Dry etching for VLSI. N. Y.: Plenum Press. 1991. 457 p.
2. Rooth J.R. Industrial plasma engineering. Philadelphia: IOP Publishing LTD. 1995. V. 1. 545 p.
3. Ефремов А.М., Мурин Д.Б. Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в смесях $\text{HCl} + \text{Ar}$, H_2 , O_2 и Cl_2 // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 5. С. 338–345.
4. Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981. 142 с.
5. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. Изд. 2-е; перераб. и доп. М.: Энергтоиздат, 1991. С. 720.
6. Мурин Д.Б., Дунаев А.В. Электрофизические параметры и спектры излучения плазмы трихлорида

- бора // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 2. С. 106–114.
7. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The identification of molecular spectra. Fourth edition. New York: John Wiley & Sons, inc. 1976. P. 407.
8. *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. С. 899.
9. *Дунаев А.В., Мурин Д.Б.* Электрофизические параметры и концентрации активных частиц в плазме смесей HCl с инертными и молекулярными газами // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 5. С. 363.
10. *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. 2015. Т. 58. № 4. С. 14–18.
11. *Ефремов А.М., Пивоваренок С.А., Светцов В.И.* Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163–175.
12. *Ситанов Д.В., Ефремов А.М., Светцов В.И.* Параметры плазмы и кинетика образования и гибели активных частиц в разряде в хлоре // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 15–22.