

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД

В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, А.Н. Иванов

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153460 Иваново, пр.
Ф.Энгельса, 7, rybkin@isuct.ru*

Введение. Низкотемпературная плазма газового разряда в кислороде широко используется для травления резистивных покрытий в микроэлектронике и для модификации поверхности полимерных материалов. Известно, что в такой плазме одним из основных химически активных агентов является атомарный кислород. Можно предполагать, что повышение скорости его образования позволит интенсифицировать процессы с его участием. Одним из возможных путей интенсификации является использование в качестве плазмообразующего газа не чистого кислорода, а его смесей с другими газами. В частности, есть основания полагать, что применение аргон-кислородных смесей позволит реализовать более высокие скорости диссоциации. Действительно, аргон по сравнению с кислородом имеет более высокие пороговые энергии возбуждения электронных состояний, а транспортное сечение имеет в области низких энергий минимум (эффект Рамзауэра). Поэтому при одном и том же значении приведенной напряженности электрического поля E/N функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в смеси должна быть более "богата" электронами, способными приводить к диссоциации молекул O_2 . Если величина E/N в смеси не меньше чем в кислороде, а эффект "обогащения" ФРЭЭ будет больше, чем неизбежное уменьшение скорости диссоциации, обусловленное разбавлением смеси, то можно ожидать повышения выхода атомов кислорода. Анализ возможности реализации такой ситуации и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть. Плазма создавалась путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе ($R=1.5$ см) из стекла марки С-50. Давление смеси в реакторе менялось в пределах 50-300 Па, диапазон токов разряда составлял 20-110 мА, содержание кислорода варьировалось от 30 до 100 % по объему, линейная скорость потока газа поддерживалась постоянной и соответствовала 30 см/с при н.у. Напряженность продольного электрического поля E измерялась методом компенсации зондового тока в цепи двух цилиндрических зондов диаметром 20 мкм. Температура газа T_g отождествлялась с вращательной температурой состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$, которая находилась по распределению интенсивностей излучения вращательных линий полосы, соответствующей переходу $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$. Излучение плазмы собиралось со всей длины реактора из его узкой осевой зоны и регистрировалось монохроматором МСД (решетка 1200 штр./мм, диапазон длин волн 200-1000 нм, линейная дисперсия $\sim 10 \text{ \AA}/\text{мм}$, ФЭУ-106). Температура стенки реактора T_w измерялась калиброванной термопарой медь-константан. Суммарная концентрация частиц N рассчитывалась по уравнению состояния при известном давлении и T_g . Из этих же данных находилась и величина E/N .

С использованием измеренных величин E/N кинетические характеристики электронов находились путем численного решения уравнения Больцмана для смеси O_2 -Ar в двучленном приближении разложения по сферическим гармоникам. Столкновения электронов с молекулой O_2 описывались 16 сечениями, учитывающими упругие столкновения, возбуждение вращательных, колебательных, электронных состояний и ионизацию. Для атома Ar принимался во внимание 41 неупругий процесс. Сечения были проверены на соответствие получаемых с их помощью кинетических и транспортных характеристик электронов аналогичным характеристикам, измеренным в условиях дрейфующих электронных роев.

Результаты и их обсуждение. В таблице приведены основные измеренные экспериментальные данные.

Таблица. Параметры тлеющего разряда в смеси аргона и кислорода

| Смесь O ₂ – Ar | P, Па | i, mA | T _w , K | T _g , K | N, 10 ¹⁶ см ⁻³ | E, В/см | i×E, ВТ/см | E/N, 10 ⁻¹⁶ В·см ² |
|------------------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|---|---------|---------------|---|
| 0.30 : 0.70 | 100 | 20 | 306 | 470 | 1,54 | 11,83 | 0,237 | 7,67 |
| | | 50 | 320 | 520 | 1,39 | 10,09 | 0,504 | 7,24 |
| | | 80 | 335 | 530 | 1,37 | 9,34 | 0,747 | 6,83 |
| | | 110 | 343 | 560 | 1,29 | 8,65 | 0,952 | 6,69 |
| | 200 | 20 | 313 | 495 | 2,93 | 17,46 | 0,349 | 5,96 |
| | | 50 | 330 | 570 | 2,54 | 14,71 | 0,735 | 5,78 |
| | | 80 | 348 | 630 | 2,30 | 13,10 | 1,048 | 5,69 |
| | | 110 | 360 | 636 | 2,28 | 12,17 | 1,339 | 5,34 |
| | 300 | 20 | 318 | 475 | 4,58 | 21,60 | 0,432 | 4,72 |
| | | 50 | 339 | 560 | 3,88 | 18,18 | 0,909 | 4,68 |
| | | 80 | 358 | 650 | 3,34 | 16,15 | 1,292 | 4,83 |
| | | 110 | 373 | 690 | 3,15 | 14,89 | 1,638 | 4,73 |
| 0.50 : 0.50 | 100 | 20 | 312 | 505 | 1,43 | 12,93 | 0,259 | 9,01 |
| | | 50 | 327 | 520 | 1,39 | 10,68 | 0,534 | 7,67 |
| | | 80 | 342 | 525 | 1,38 | 9,82 | 0,785 | 7,11 |
| | | 110 | 364 | 565 | 1,28 | 9,18 | 1,010 | 7,16 |
| | 200 | 20 | 318 | 490 | 2,96 | 19,38 | 0,388 | 6,55 |
| | | 50 | 340 | 605 | 2,26 | 16,03 | 0,802 | 7,08 |
| | | 80 | 358 | 678 | 2,14 | 14,47 | 1,157 | 6,77 |
| | | 110 | 371 | 678 | 2,14 | 13,42 | 1,477 | 6,28 |
| | 300 | 20 | 322 | 502 | 4,33 | 25,14 | 0,503 | 5,81 |
| | | 50 | 348 | 620 | 3,51 | 20,42 | 1,021 | 5,82 |
| | | 80 | 368 | 720 | 3,02 | 18,15 | 1,452 | 6,01 |
| | | 110 | 386 | 758 | 2,87 | 16,95 | 1,864 | 5,91 |
| 0.70 : 0.30 | 100 | 20 | 311 | 463 | 1,57 | 13,26 | 0,265 | 8,47 |
| | | 50 | 328 | 545 | 1,33 | 11,28 | 0,564 | 8,49 |
| | | 80 | 340 | 572 | 1,27 | 10,27 | 0,822 | 8,11 |
| | | 110 | 350 | 605 | 1,20 | 9,63 | 1,059 | 8,04 |
| | 200 | 20 | 316 | 490 | 2,96 | 20,61 | 0,412 | 6,97 |
| | | 50 | 338 | 565 | 2,57 | 17,14 | 0,857 | 6,68 |
| | | 80 | 356 | 672 | 2,16 | 15,41 | 1,233 | 7,15 |
| | | 110 | 372 | 690 | 2,10 | 14,33 | 1,576 | 6,82 |
| | 300 | 20 | 322 | 525 | 4,14 | 26,09 | 0,522 | 6,30 |
| | | 50 | 347 | 635 | 3,42 | 21,74 | 1,087 | 6,35 |
| | | 80 | 367 | 710 | 3,06 | 19,35 | 1,548 | 6,32 |
| | | 110 | 383 | 755 | 2,88 | 18,26 | 2,009 | 6,34 |
| 1.00 : 0 | 100 | 20 | 315 | 379 | 1,91 | 12,40 | 0,248 | 6,49 |
| | | 50 | 338 | 441 | 1,64 | 10,70 | 0,535 | 6,51 |
| | | 80 | 357 | 490 | 1,48 | 9,60 | 0,768 | 6,49 |
| | | 110 | 374 | 535 | 1,35 | 8,90 | 0,979 | 6,57 |
| | 200 | 20 | 327 | 411 | 3,53 | 19,80 | 0,396 | 5,62 |
| | | 50 | 361 | 501 | 2,89 | 16,40 | 0,820 | 5,67 |
| | | 80 | 386 | 567 | 2,56 | 14,10 | 1,128 | 5,52 |
| | | 110 | 417 | 651 | 2,23 | 13,80 | 1,518 | 6,20 |
| | 300 | 20 | 336 | 438 | 4,96 | 26,10 | 0,522 | 5,26 |
| | | 50 | 381 | 554 | 3,92 | 21,30 | 1,065 | 5,43 |
| | | 80 | 420 | 657 | 3,31 | 19,30 | 1,544 | 5,83 |
| | | 110 | 456 | 753 | 2,89 | 18,20 | 2,002 | 6,30 |

При заданном токе разряда и суммарном давлении изменение состава плазмообразующего газа приводит к экстремальным изменениям величины E/N (рис. 1, 2). Зависимости качественно одинаковы во всем исследованном диапазоне токов.

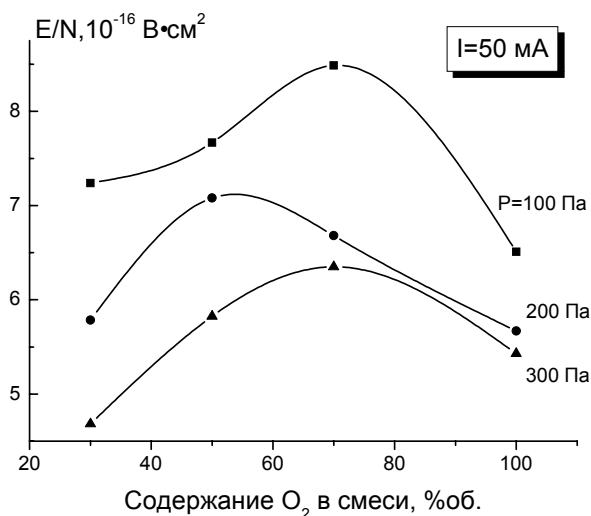


Рис. 1.

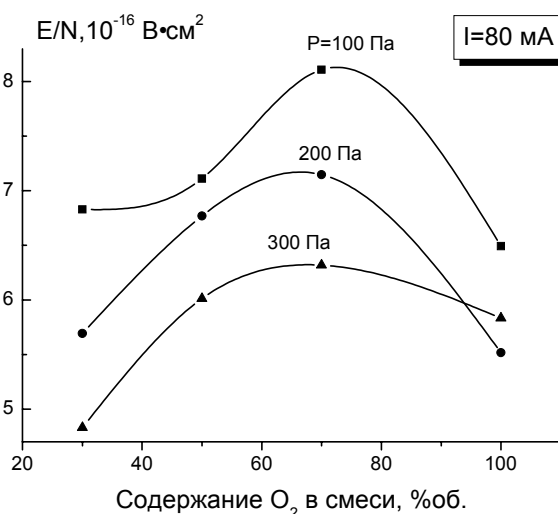


Рис. 2.

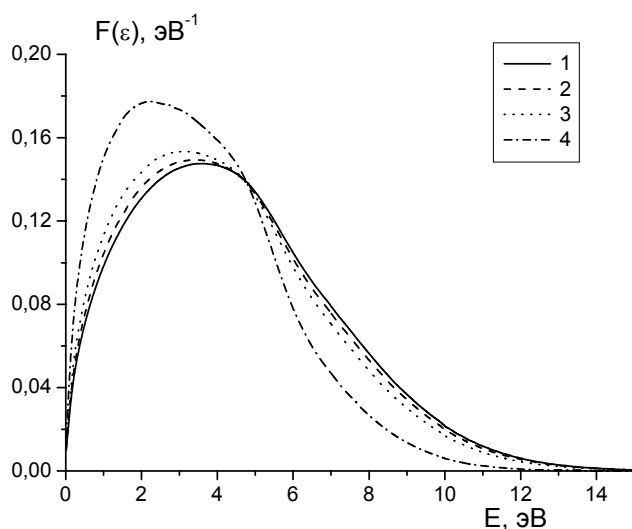


Рис.3. ФРЭЭ. $P = 200$ Па, $i = 80$ мА. Содержание кислорода в смеси: 1 – 30 %, 2 – 50 %, 3 – 70 %, 4 – 100 %

Расчеты показывают, что переход от плазмы чистого кислорода к аргону сопровождается ростом высокоэнергетичной части ФРЭЭ (рис. 3). При этом изменяются не только кинетические, но и транспортные характеристики электронов, а следовательно и их концентрация. Поэтому, чтобы анализировать изменения скоростей процессов, мы рассчитывали так называемые приведенные таунсендовские коэффициенты скоростей (α/N) , которые находились как $\alpha/N = K_i \cdot Y_i / V_d$, где K_i - обычная константа скорости i -того процесса, Y_i - мольная доля компонента смеси, а V_d - скорость дрейфа электронов. В этом случае скорость процесса W_i определяется как $W_i = (\alpha/N) \cdot j \cdot N$, где j - плотность тока разряда, а N - полная концентрация нейтральных частиц, то есть скорость процесса прямо пропорциональна приведенному таунсендовскому коэффициенту. В случае параллельных каналов процесса коэффициенты суммировались по каналам.

Изменения параметра E/N при изменениях состава смеси показывают, что меняются условия баланса образования-гибели заряженных частиц. На рис.4,5 приведены таунсендовские коэффициенты ионизации (сумма по O_2 и Ar) и диссоциативного прилипания электронов к молекуле O_2 . Если бы частоты гибели электронов не менялись при изменениях состава газа, то такие зависимости скоростей ионизации должны приводить либо к росту E/N при малых давлениях, либо прохождению E/N через минимум при больших давлениях. Наличие эффективного канала объемной гибели в процессе диссоциативного прилипания должно приводить только к росту E/N при увеличении содержания O_2 . Поскольку скорость последнего процесса при всех исследованных

параметрах превышает скорость ионизации, то должны иметь место каналы разрушения отрицательных ионов, ведущие к образованию электронов. Таковыми могут быть процессы ассоциативного отрыва с участием атомов $O(^3P)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. По-видимому баланс реакций прилипания-отрыва, контролирующей концентрацию ионов O^- , приводит к соответствующим изменениям диффузионного времени жизни электронов, которое обусловлено изменениями поля объемного заряда.

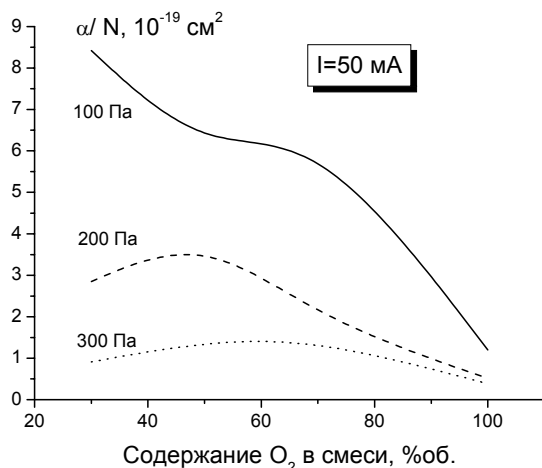


Рис.4. Таунсендовский коэффициент ионизации..

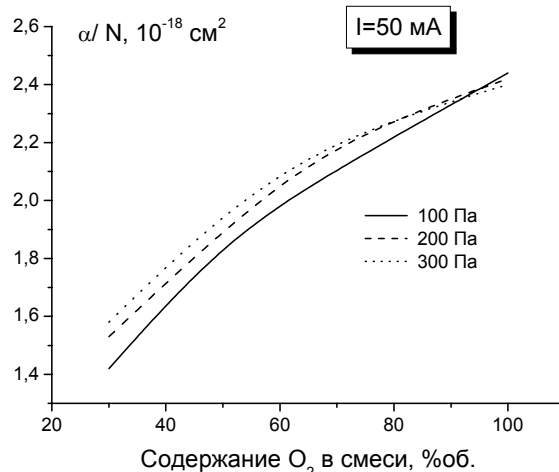


Рис.5. Таунсендовский коэффициент прилипания.

На рис. 6,7 приведены таунсендовские коэффициенты скоростей диссоциации молекул O_2 , которые представляют собой сумму по 3-м каналам: $O_2 + e \rightarrow 2O(^3P)$; $O(^3P) + O(^1D)$; $O(^3P) + O(^1S)$.

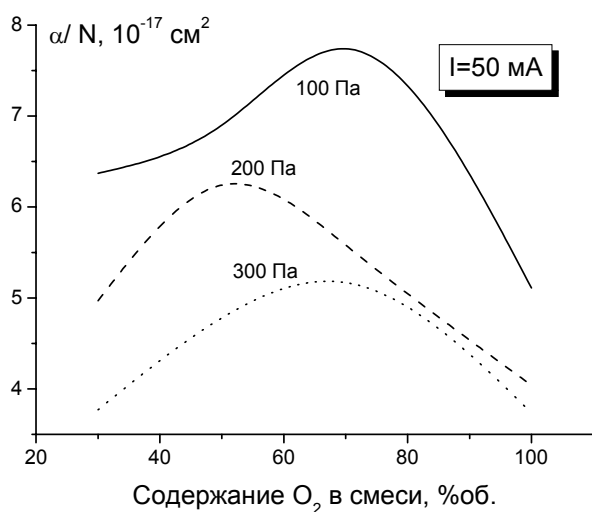


Рис. 6. Таунсендовский коэффициент скорости диссоциации молекул кислорода.

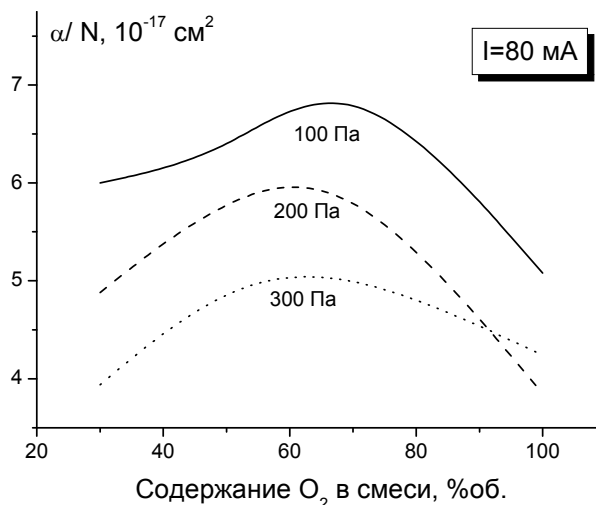


Рис. 7. Таунсендовский коэффициент скорости диссоциации молекул кислорода.

Таким образом, полученные данные показывают, что в аргон - кислородных смесях можно ожидать скоростей образования атомов кислорода на (20-40)% больших, чем в плазме чистого кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17101).