

БАЛАНС АТОМОВ ХЛОРА В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ ХЛОРА С АРГОНОМ, КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ, ВОДОРОДОМ

Ю.В. Кириллов, Д.В. Ситанов

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

Обработка материалов в плазме хлора получила широкое распространение в технологии электронных приборов. Процессы травления идут с участием атомов хлора в качестве химически реагирующей частицы. С точки зрения повышения производительности и управления процессами интересны методы определения концентрации атомов хлора, а также способы управления концентрацией основных реагирующих частиц. Например, для плазмы хлора известен тот факт, что в смесях с аргоном, кислородом, азотом и водородом концентрация атомов становится больше концентрации молекул хлора, а при увеличении содержания второго газа в смеси, концентрация атомов уменьшается медленнее, чем при линейной зависимости. Таким образом, замена части хлора инертным газом позволяет снизить расход хлора, оставляя примерно на том же уровне скорости плазмохимических процессов. В данной работе проведены измерения концентраций атомов хлора в смесях различного состава, и проведено математическое моделирование, с целью объяснить влияние добавляемого газа на концентрацию атомов хлора.

Концентрация атомов хлора в разряде определяется процессами их образования и гибели. Образование атомов в плазме может происходить в результате:

Прямой диссоциации молекул хлора при электронном ударе:



Диссоциативного прилипания электронов к молекулам Cl_2 :



А также в процессе ион-ионной рекомбинации:



Гибель атомов хлора происходит в основном в результате процесса гетерогенной рекомбинации на стенке реактора:



С целью получения данных по скоростям элементарных процессов в плазме с участием электронов был проведен расчет ФРЭЭ и коэффициентов скоростей этих процессов путем численного решения уравнения Больцмана. При этом использовались экспериментальные данные по концентрациям молекул хлора в разряде $[\text{Cl}_2]$, температуре газа (T_g) приведенной напряженности электрического поля (E/N_0), подвижностям ионов (V_i). Измерения проводились в стеклянном реакторе проточного типа с внутренним диаметром 1.8 см., в котором возбуждался электрический разряд постоянного тока, с плотностью тока $4.5 \cdot 10^{-3}$ А/см². Общее давление газовой смеси поддерживалось постоянным, равным 100 Па. Концентрация молекул Cl_2 определялась по поглощению ультрафиолетового излучения с использованием метода абсорбционной спектроскопии. Исходная концентрация частиц в плазме N_0 определялась по уравнению состояния идеального газа. Концентрация атомов хлора рассчитывалась для каждого конкретного случая по формуле: $[\text{Cl}] = 2\alpha \cdot N_0$, где α - степень диссоциации молекул хлора. Температура плазмы измерялась методом двух термпар. Приведенная напряженность поля E/N_0 измерялась методом компенсации тока в цепи электростатических зондов, помещаемых в зону положительного столба тлеющего разряда.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации атомов хлора от содержания в смеси второго газа. Видно, что наиболее четко эффект поддержания концентрации атомов

на постоянном уровне проявляется в смеси с аргоном и с кислородом. В смесях с азотом и водородом, этот эффект выражен значительно слабее.

Такое поведение концентрации атомов хлора связано с увеличением скорости образования атомов при разбавлении смеси.

Наибольший вклад в общую диссоциацию молекул хлора вносит процесс диссоциации Cl_2 при прямом электронном ударе. Процесс диссоциации молекул хлора при взаимодействии с метастабильными не может дать существенный вклад ввиду малой концентрации метастабилей. Влияние данного механизма становится существенным только при большом содержании второго газа $\sim 80\%$. Процесс ион-ионной рекомбинации тоже не может дать существенный вклад, ввиду малой концентрации ионов, которая уменьшается с уменьшением доли хлора в смеси (рис. 2). Таким образом, можно сказать, что основным процессом образования атомов является прямая диссоциация. Общим для всех рассмотренных смесей является увеличение концентрации электронов, связанное с изменением электрофизических параметров плазмы (рис. 3). Этот процесс приводит к увеличению скорости прямой диссоциации, в связи с чем, ход концентрации атомов в области больших содержаний второго газа можно полностью объяснить этим процессом. Основную сложность вызывает область малых содержаний газа-добавки. Так, для смеси с аргоном, объяснить ход концентрации атомов хлора только процессами образования невозможно. Можно предположить, что изменяется скорость процесса гетерогенной гибели атомов на стенке разрядной трубки. В нашей работе скорость данного процесса считалась постоянной, и не зависящей от содержания второго газа. Для смеси хлора с азотом, и кислородом механизм, связанный с влиянием метастабилей сказывается намного сильнее. С учетом этого, для смеси хлора с азотом удастся полностью объяснить ход концентрации атомов и обосновать экспериментально наблюдаемые зависимости скоростей травления от содержания азота в составе плазмообразующей смеси.

В смеси хлора с водородом, механизм влияния метастабилей вносит очень малый вклад, не более 10% , по сравнению с процессом прямой диссоциации. Диссоциативное прилипание и ион-ионная рекомбинация вносят по 4% , и тоже не могут объяснить ход атомов. Одним из каналов образования, который мы не учитывали, являются цепные реакции хлора с водородом. $\text{Cl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$. Предполагается, что данными процессами можно будет объяснить ход концентрации атомов в области низких концентраций газа-добавки.

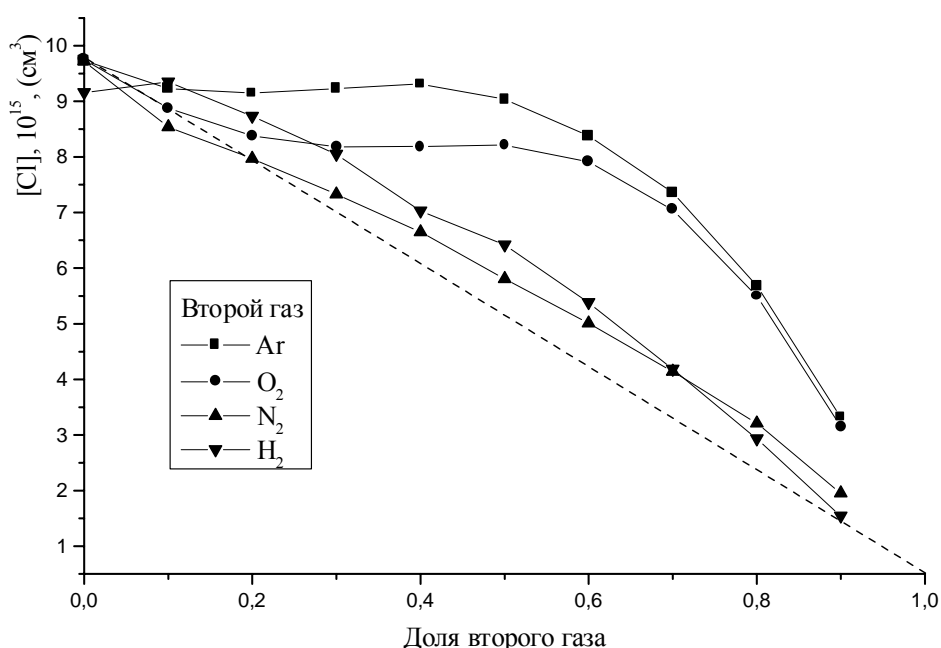


Рис. 1. Концентрация атомов хлора в зависимости от содержания второго газа в смеси.

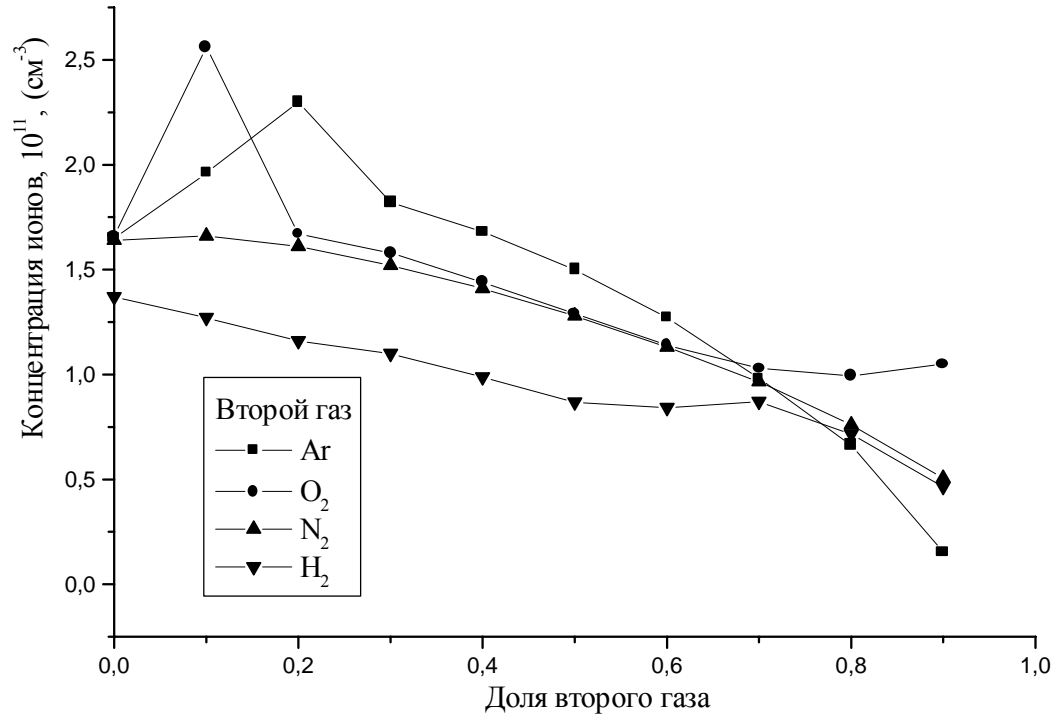


Рис. 2. Концентрация ионов в зависимости от содержания второго газа в смеси.

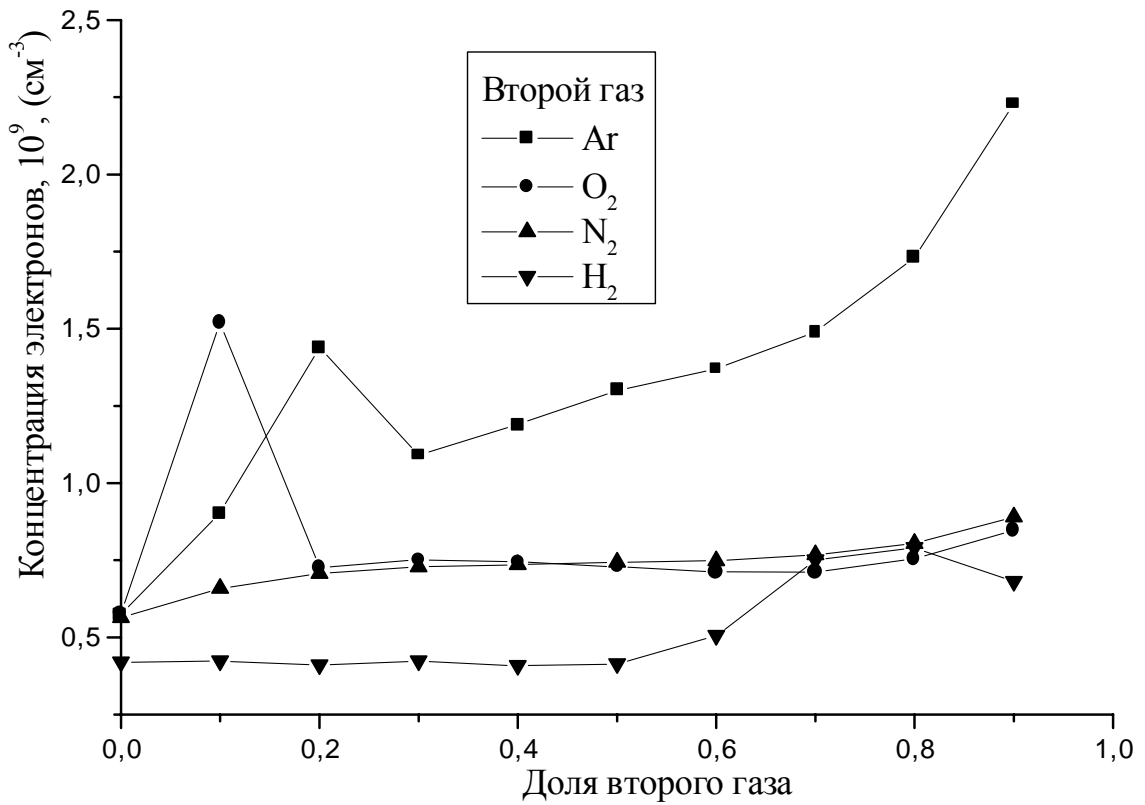


Рис. 3. Концентрация электронов в зависимости от содержания второго газа в смеси.