

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В СМЕСЯХ ХЛОРА С ИНЕРТНЫМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ

В.И. Светцов, А.М. Ефремов, Д.В. Ситанов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153460, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, 7. svetsov@icti.ivanovo.ru*

Факт увеличения скорости плазмохимического травления материалов при разбавлении активного газа инертным в условиях постоянства общего давления газовой смеси известен достаточно давно [1,2]. Этот эффект находит достаточно широкое применение в технологии, так как позволяет существенно сократить расход активного газа без уменьшения скорости процесса. Нами были проведены исследования плазмохимического травления ряда металлов и полупроводников в смесях хлора с аргоном, азотом, водородом и кислородом при постоянном общем давлении 100 Па. Во всех случаях наблюдалось увеличение скорости процесса в 1,5 – 2 раза при содержании добавки 20 – 40%. Причины этого эффекта и в настоящее время полностью не выяснены.

В общем случае увеличение скорости травления при уменьшении содержания травящего компонента в смеси может быть связано со следующими факторами:

1. Изменение скоростей объемных процессов образования и гибели активных частиц, участвующих в реакции.
2. Изменение состояния поверхности обрабатываемого материала и концентрации активных частиц в разряде.
3. Изменение скоростей гетерогенных процессов на поверхности раздела газ - твердое тело.

Рассмотрим эти факторы подробнее для смесей хлора с аргоном, азотом, кислородом и водородом при плазмохимическом травлении арсенида галлия, кремния и меди.

Основными травящими частицами в плазме хлора являются свободные атомы. В рассматриваемых нами условиях основным каналом генерации атомов является прямая диссоциация молекул хлора при электронном ударе, а гибель их осуществляется на стенке в результате рекомбинации или химических реакций.

Изменение скорости генерации атомов хлора в объеме плазмы при введении газа – добавки может быть обусловлено как ростом скорости диссоциации прямым электронным ударом за счет изменения электрофизических параметров разряда, так и появлением дополнительных каналов распада молекул Cl_2 при их взаимодействии с возбужденными частицами газов-добавок (ступенчатая диссоциация). Для выяснения вклада этих механизмов в суммарный эффект нами было проведено подробное математическое моделирование плазмы смесей хлора с указанными газами с учетом возможных каналов образования атомов хлора во вторичных процессах с участием возбужденных метастабильных атомов и молекул и атомов кислорода, водорода и азота.

На рис.1. представлены экспериментальные данные по зависимости приведенной напряженности электрического поля в плазме от состава смеси. Как видно из рисунка, разбавление хлора любой инертной и молекулярной добавкой при постоянном общем давлении смеси 100 Па вызывает монотонное снижение величины E/N_0 от значения 2.5×10^{-15} Всм², характерного для плазмы чистого хлора. Наиболее резко этот эффект проявляется для смеси Cl_2/Ar и менее заметно для молекулярных газов-добавок.

Несмотря на снижение приведенной напряженности поля при разбавлении хлора, для всех смесей характерно некоторое увеличение константы скорости диссоциации прямым электронным ударом ($5,86 \cdot 10^{-9}$ - $9,35 \cdot 10^{-9}$ см³/с для плазмы смеси Cl_2/Ar ; $5,84 \cdot 10^{-9}$ - $8,98 \cdot 10^{-9}$ см³/с для плазмы смеси Cl_2/O_2 ; $5,89 \cdot 10^{-9}$ – $7,55 \cdot 10^{-9}$ см³/с для плазмы смеси Cl_2/N_2 и $5,6 \cdot 10^{-9}$ - $6,73 \cdot 10^{-9}$ см³/с для плазмы смеси Cl_2/H_2).

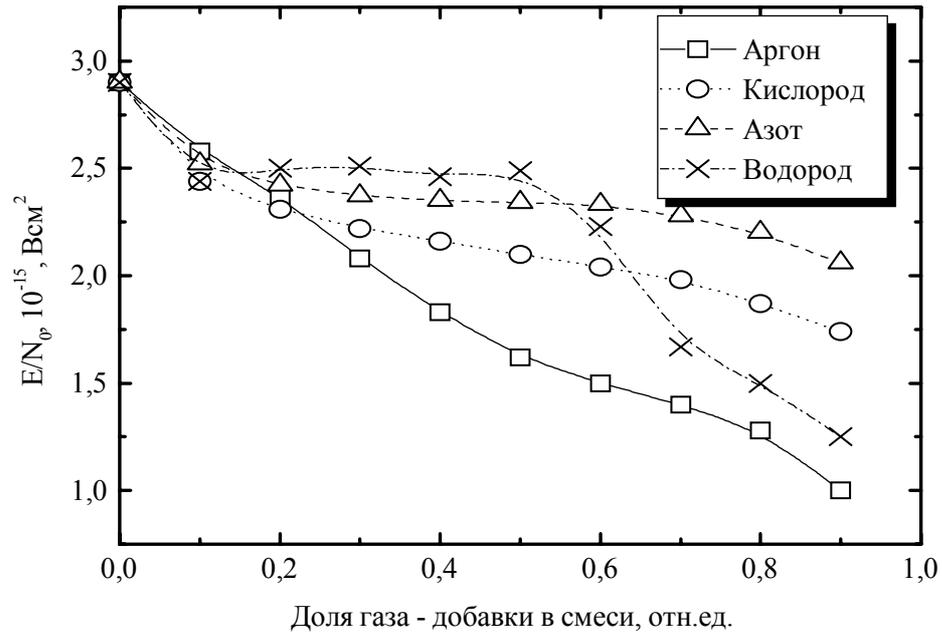


Рис. 1. Зависимость приведенной напряженности поля в плазме от состава смеси ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ Па}$, $j = 4.5 \text{ мА/см}^2$)

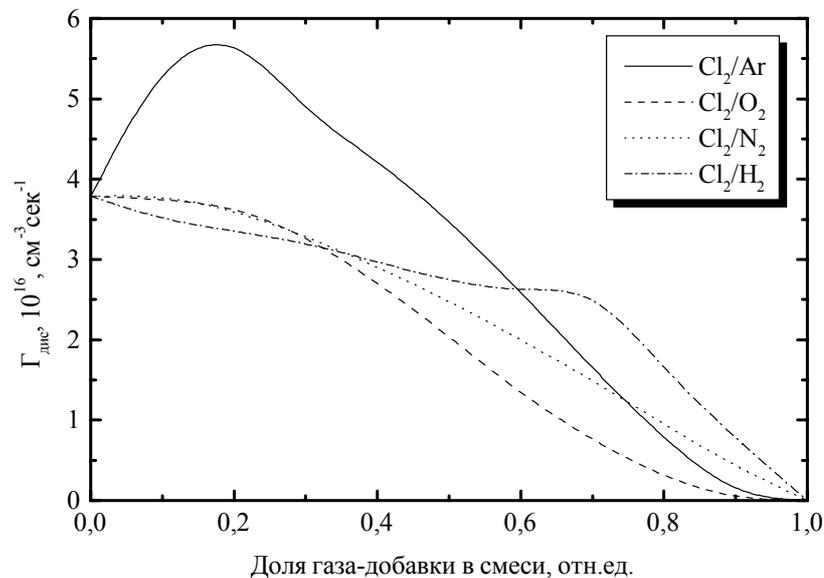


Рис. 2. Зависимость скорости диссоциации молекул Cl₂ прямым электронным ударом от состава смеси.

На рис.2. представлены результаты расчета скорости диссоциации молекул Cl₂ прямым электронным ударом. Для смеси Cl₂/Ar зависимость скорости диссоциации от состава смеси носит экстремальный характер с максимумом при 20% концентрации инертного газа. Абсолютная величина скорости диссоциации в максимуме составляет $5.9 \times 10^{16} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$, что более чем в 1.5 раза превышает значение, характерное для плазмы чистого хлора, а 50% разбавление хлора аргонem практически не вызывает снижения скорости объемной генерации атомов. Для смесей хлора с молекулярными газами

наблюдается монотонное снижение скорости прямой диссоциации молекул Cl_2 при увеличении содержания газа-добавки во всем диапазоне состава смеси, но более медленное, чем этого следует ожидать из концентрационной зависимости. Так, например, для смеси Cl_2/H_2 при 50% содержании водорода скорость прямой диссоциации молекул хлора снижается всего в 1.2 раза.

Таким образом, представленные данные позволяют заключить, что во всех рассмотренных смесях имеет место относительное увеличение скорости объемной генерации атомов хлора по механизму прямой диссоциации за счет изменения электрофизических параметров плазмы при разбавлении. Наиболее ярко этот эффект выражен для смесей хлора с аргоном и водородом, и менее заметен для смесей Cl_2/O_2 и Cl_2/N_2 .

Сравнение скоростей процессов прямой и ступенчатой диссоциации позволяет заключить, что в плазме смеси хлор-аргон в области концентраций аргона в смеси до 50% вклад ступенчатой диссоциации при взаимодействии молекул хлора с метастабильными атомами аргона является пренебрежимо малым. Для смеси хлора с кислородом имеет место качественно аналогичная ситуация, вклад ступенчатой диссоциации молекул хлора становится заметным при содержании кислорода в смеси более 50%. Для смесей Cl_2/N_2 и Cl_2/H_2 вклад процессов ступенчатой диссоциации в общую скорость образования атомов хлора менее значителен, чем для смеси хлор-кислород, однако также является заметным при содержании добавки в смеси более 60%. Аналогичны приведенным выше и экспериментальные данные по влиянию состава смеси на концентрацию атомов хлора в разряде, полученные методом абсорбционной спектроскопии (рис. 3).

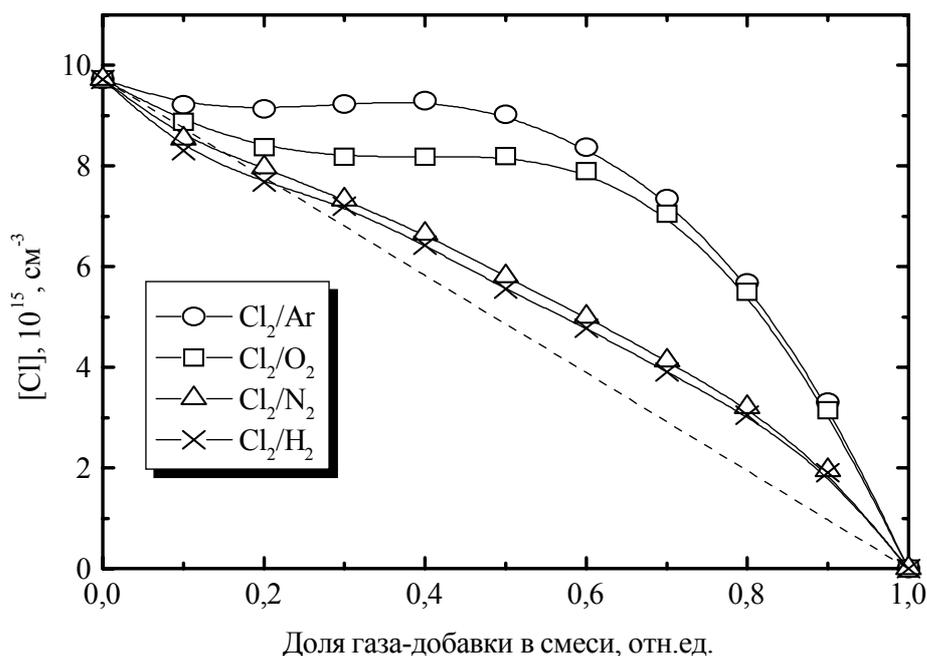


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов хлора от состава смеси.

Это позволяет заключить, что для смесей хлора с аргоном, азотом и водородом относительное увеличение скорости диссоциации Cl_2 прямым электронным ударом может рассматриваться в качестве наиболее вероятного объяснения наблюдаемой экспериментально зависимости концентрации атомов хлора от состава смеси.

Необходимо отметить, что объемные процессы образования атомов хлора и зависимости концентраций последних от состава смеси не объясняют эффекта увеличения скорости травления при разбавлении хлора инертным или молекулярным газом и

необходимо учитывать влияние состава смеси на гетерогенные стадии процесса травления.

Для экспериментального исследования влияния состава смеси на скорость плазмохимического травления были выбраны три объекта:

1. Кремний, скорость травления которого в плазме хлора очень мала и процесс проводился на катоде разрядной трубки в условиях интенсивной ионной бомбардировки;
2. Арсенид галлия, который взаимодействует только с атомами хлора и не взаимодействует с молекулами;
3. Медь, которая реагирует как с атомами, так и с молекулами хлора с близкими вероятностями.

Во всех случаях зависимости скорости плазмохимического травления от состава смеси имеют вид кривых с максимумом, приходящимся на 20 – 40% газа-добавки [3-4].

Особенно интересны результаты по травлению меди (рис. 4).

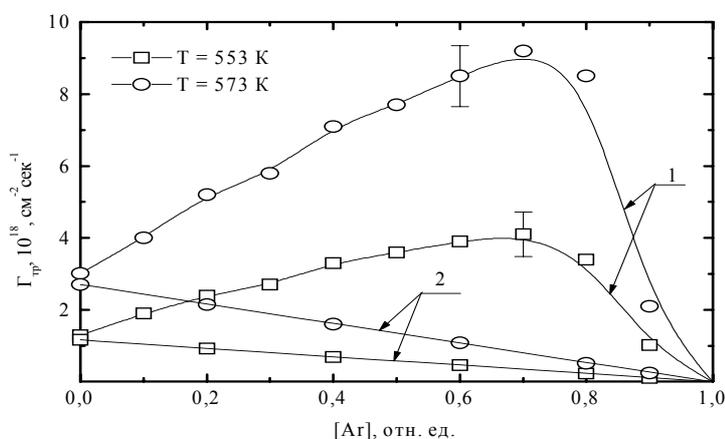


Рис. 6. Зависимость скорости травления меди в смеси Cl_2/Ar от содержания аргона: $P_{\text{общ}} = 100$ Па, 1 – плазменное травление, 2 – газовое травление.

В чистом хлоре при одинаковых температурах скорости травления меди практически одинаковы как с разрядом, так и без разряда. Но при чисто газовом травлении скорость процесса уменьшается пропорционально содержанию хлора в смеси с аргоном, а при плазмохимическом травлении скорость процесса увеличивается в 3 раза при содержании аргона в смеси 70%, то-есть относительная скорость возрастает на порядок величины. Такой эффект может быть связан только с гетерогенными стадиями процесса, в первую очередь с воздействием на образец потоков ионов и УФ излучения. Одним из механизмов такого воздействия может быть очистка активных центров на поверхности образца за счет удаления продуктов реакции. Проведенные нами расчеты потоков ионов и УФ квантов на поверхность показали, что их величина меньше скорости травления на 2 – 3 порядка величины. То-есть, в первом приближении, один падающий ион должен выбивать с поверхности образца около 1000 молекул хлорида меди, что представляется достаточно маловероятным. Поэтому механизмы рассматриваемого процесса требуют дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Врублевский Э.М., Гусев А.В., Жидков А.Г. // *Тр. ФИАН*. 1989. N.10. С.3.
2. Burton R.N., Smolinski G. // *J.Electrochem. Society*. 1982. V.129. N7. P.1599.
3. Ефремов А.М., Овчинников Н.Л., Светцов В.И. *Известия РАН, серия физическая*, т.62, №4, с 861-864, 1998 г.
4. Ефремов А.М., Овчинников Н.Л., Светцов В.И. *Поверхность*, №1, с. 34-36, 1997 г.