

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАЗМЕ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА КВАРЦЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Д.В. Лопаев, А.В. Смирнов

НИИ ядерной физики, Московский государственный университет
119899 г. Москва, Воробьевы Горы, lopaev@dnph.phys.msu.su, Smirnov77@mail.ru

1. Введение

Взаимодействие радикалов с поверхностью является одним из ключевых принципов плазменной технологии микроэлектроники. Это явление достаточно сложное и в действительности включает в себя множество разных процессов, таких как, адсорбция частиц на активных поверхностных центрах разного типа и соответственно обратный процесс – десорбция из этих центров, диффузию частиц по поверхности, образование молекулярных комплексов, а также химические реакции, в том числе ион-стимулируемые. Кроме того, сложный химический состав плазмы еще более усложняет картину. Разработка новых технологий плазменной субмикронной технологии требует детального знания элементарных механизмов образования и травления тонкопленочных покрытий, что в свою очередь требует детального понимания и знания основных принципов и микро параметров поверхностной кинетики радикалов. Последнее можно исследовать с помощью простых модельных экспериментов. Одним из таких экспериментов является изучение поверхностной рекомбинации атомов и простейших радикалов на химически нейтральной поверхности непосредственно в условиях разряда. На Рисунке 1 представлен характерный вид потенциальной энергии взаимодействия атома или радикала с нейтральной поверхностью – как в случае «чистой» поверхности, так и в случае присутствия на ней хемосорбированного атома, где E_d^{ch} и E_d^{ph} - энергии десорбции из центров хем- и физ- адсорбции. E_A E_A^{diff} - энергии активации диффузии и реакции рекомбинации.

Следует отметить, что «реальная» поверхность, с которой приходится иметь дело в технологии, значительно отличается от «идеальной» чистой поверхности, с которой стараются «экспериментировать» на установках сверхвысокого вакуума. Реальная поверхность изначально «дефектна», т.е. обладает значительными нарушениями как чисто структурного порядка, так и химического состава (покрова), имеющего свою историю (способ производства, методы обработки и очистки поверхности и т.п.).

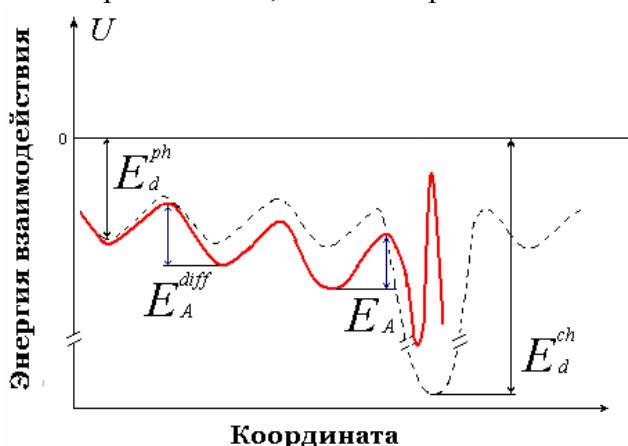


Рис 1. Характерный вид потенциальной энергии взаимодействия радикала с нейтральной поверхностью. Пунктирная линия соответствует случаю чистой поверхности, сплошная линия – присутствию хемосорбированного радикала

2. Эксперимент

В настоящее время один из наиболее прецизионных методов диагностики атомов и простейших радикалов в плазме является метод спектрально- и время- разрешенной лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) [1,2]. Однако для большинства атомов, представляющих интерес в технологии (H, O, N, F, Cl) энергии возбуждения лежат в области глубокого вакуумного ультрафиолета. Это требует уже применения метода 2-х фотонного ЛИФ, реализация которого является сложной и довольно дорогостоящей затеей.

В предлагаемом методе возбуждение верхнего изучающего уровня, в отличие от метода ЛИФ, происходит не фотонами, а электронами газового разряда, играющими роль некогерентного источника возбуждения. Для регистрации динамики атомов и радикалов используется метод актинометрии, где полезным сигналом является отношение интенсивностей линий радикала и актинометра (чаще всего это благородный газ), некоторой вспомогательной примеси, которая не участвует в химических реакциях и имеет излучающее состояние с порогом близким к порогу возбуждения изучающего уровня радикала. Отношение интенсивностей линий, помимо пропорциональности отношению концентраций радикала и актинометра, также пропорционально отношению их констант возбуждения, которое является практически постоянной величиной в широком диапазоне приведенных электрических полей E/N и не зависит от эффектов нелокальности энергетического спектра электронов [3-5].

При изучении гетерогенной гибели частиц наиболее удобно использовать следующий принцип. 1) Создать условия, когда гетерогенная гибель – основной канал гибели. 2) Вывести каким-либо способом изучаемую систему из равновесия. После чего, исходя из 1-го условия, концентрация радикалов придет в равновесие с характерным временем гетерогенного процесса при заданных условиях. Для регистрации этого процесса можно использовать метод ЛИФ, когда лазерная накачка постоянна во времени. Однако и в случае разрядной накачки верхнего излучающего состояния радикалов, если функция распределения (ФРЭЭ) и концентрация электронов (n_e) не меняются в течение времени измерения (ФРЭЭ=const, n_e =const), то актинометрический сигнал будет следить за динамикой концентрации активных частиц в основном состоянии (аналогично методу ЛИФ). Для создания неравновесности можно использовать модуляцию разрядного тока, причем глубина модуляции составляет лишь несколько %, чтобы не влиять на условия эксперимента. При этом скачком изменяются интенсивности линий радикала и актинометра за счет скачка разрядных параметров. Так как радиационные времена жизни излучающих уровней, а также характерные времена установления ФРЭЭ и концентрации электронов, много меньше времени гетерогенной гибели радикалов, то после быстрого установления новых параметров плазмы можно наблюдать, как образование радикалов (дополнительный прирост их концентрации $\Delta[R]$) при переходе к новому стационарному состоянию, так и обратный процесс при завершении импульса модуляции – гибель радикалов (уменьшение $\Delta[R]$). Следует отметить, что характерные времена образования и гибели радикалов должны быть близки, если модуляция разряда не влияет на процессы с участием этих частиц, что может являться хорошим критерием на применимость данного метода.

3. Экспериментальные результаты.

Используя вышеуказанный подход, мы исследовали механизмы гетерогенной рекомбинации атомов О на химически инертной поверхности (кварц) в условиях образования адсорбированного слоя и воздействия плазмы. Для этого мы использовали классический тлеющий разряд, в котором, как известно, ФРЭЭ и n_e не меняются вдоль оси положительного столба разряда. Полезной информацией, получаемой в эксперименте, были вероятности гетерогенной гибели атомов О, получаемые из характерных времен изменения актинометрического сигнала. Атомы кислорода регистрировались по излучению линий 844 и 777 нм (переходы $3p^3P \rightarrow 3p^3S$ и $3p^5P \rightarrow 3p^5S$ соответственно), а атомы аргона по излучению перехода $2p_1 \rightarrow 1s_2$ на 750.3 нм. На Рисунке 2 представлена вероятность гетерогенной гибели атомов О как функция обратной температуры стенок трубки при фиксированном токе разряда 15 мА и независимом изменении температуры трубки. Как видно на Рисунке 2, при высоком давлении, когда все активные центры оказываются заняты вероятностью гетерогенной рекомбинации атомов О не зависит от температуры поверхности, как и в [6]. Также видно, что при повышении температуры γ_0 сильно растет с уменьшением давления и ростом температуры, как в [7], и с увеличением тока разряда, с которым практически линейно меняется степень диссоциации $[O]/[O_2]$ в

разряде [5,8]. Однако при уменьшении температуры мы наблюдаем обратную зависимость - γ_O падает при уменьшении давления, но продолжает расти с увеличением тока разряда. Такое возможно, если на поверхности существуют два типа активных центров, с которыми взаимодействуют, приходящие из объема плазмы, частицы.

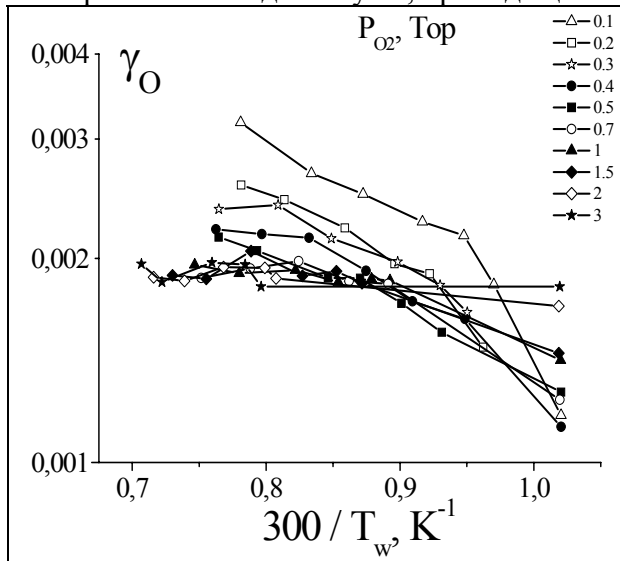


Рис. 2. Вероятность гетерогенной гибели атомов O как функция обратной температуры стенок кварцевой трубки при разных давлениях O₂ и фиксированном токе разряда. Температура трубки варьировалась независимо нагревателем.

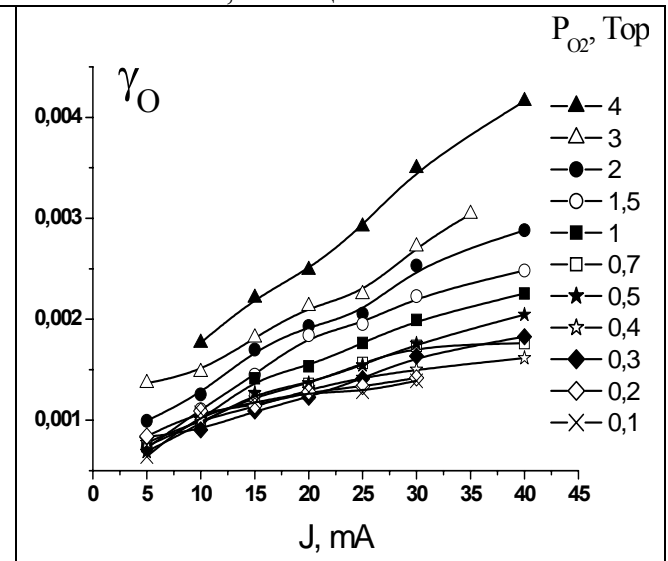


Рис. 3. Вероятность гетерогенной гибели атомов O как функция тока разряда при разных давлениях O₂ на кварце (фиксированная температура трубки)

На рисунке 3 показана вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода γ_O в условиях разряда в чистом O₂ как функция тока разряда при разных давлениях O₂ на кварце при температуре трубки ~290 К. Как следует из рисунка 3 вероятность гибели атомов O на поверхности кварца при температуре ~290 К прямо пропорциональна току разряда и давлению, то есть потоку атомов O. Таким образом, вероятность гибели на поверхностных центрах прямо пропорциональна плотности адсорбированных на эти центры частиц, что говорит о необходимости учета процессов адсорбции и десорбции при рассмотрении гибели атомов.

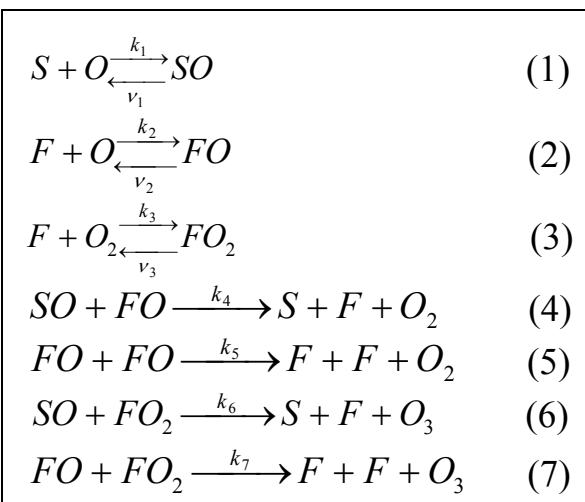


Таблица 1. Поверхностные процессы, которые принимаются во внимание в модели гибели атомов на кварце

4. Модель.

Принимая во внимание вышесказанное, мы вводим 2 типа активных поверхностных центра (F – обычные центры физадсорбции, S – координационные центры физадсорбции, аналог слабой физадсорбции, S и F – их плотности). Следуя логике эксперимента, в Таблице 1 мы указали поверхностные реакции на данных активных центрах, которые приводят к гибели атомов O. Где SO и FO, FO₂ – плотность адсорбированных атомов и молекул, а k_i и v_i константы скоростей соответствующих реакций адсорбции и десорбции ($v_i = v_0 \exp\left(-\frac{E^i_d}{kT}\right)$ и $k_i (i=4-7) = k_0 \exp\left(-\frac{E^i_a}{kT}\right)$).

Причем полное число активных центров

$[S_0] = [S] + [SO] = const$ и $[F_0] = [F] + [FO] + [FO_2] = const$. Учитывая, что энергии десорбции из активных поверхностных центров невелики $\leq 0,7$ эВ, следовательно скорость десорбции адсорбированных частиц намного превышает скорость реакций между ними. Тогда, легко получить, что $[S] \approx \frac{[S_0]}{1 + \frac{[O]}{O_{ch}^0}}$, $[SO] \approx \frac{[S_0]}{1 + \frac{O_{ch}^0}{[O]}}$, $[FO] \approx \frac{[O]}{O_f^0} \cdot [F]$, $[FO_2] \approx \frac{[O_2]}{O_{2f}^0} \cdot [F]$, где

$$[F] \approx \frac{[F_0]}{1 + \frac{[O]}{O_f^0} + \frac{[O_2]}{O_{2f}^0}}, O_{ch}^0 = \frac{v_1}{k_1}, O_f^0 = \frac{v_2}{k_2}, O_{2f}^0 = \frac{v_3}{k_3}. \text{ Из кинетического уравнения поверхностных}$$

процессов при условии равновесия можно получить вероятность гибели атомов О:

$$\gamma_O = \frac{4}{\nu_T [O]} \cdot (k_1 [S][O] + (k_4 [SO] + k_5 [FO]) \cdot [FO] + (k_6 [SO] + k_7 [FO]) \cdot [FO_2]) \quad (I)$$

Предполагается, что $k_1 \gg k_4 \approx k_5 \gg k_6 \approx k_7$ имеем:

$$\gamma_O = \frac{4k_1 [S_0]}{\nu_T} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[O]}{O_{ch}^0}} + \frac{4k_4 [F_0][S_0]}{\nu_T O_f^0} \cdot \left(\frac{1 + \frac{k_6 [O_2] O_f^0}{k_4 [O] O_{2f}^0}}{1 + \frac{[O]}{O_f^0} + \frac{[O_2]}{O_{2f}^0}} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{O_{ch}^0}{[O]}} + \frac{\frac{[F_0]}{[S_0]} \cdot \frac{[O]}{O_f^0}}{1 + \frac{[O]}{O_f^0} + \frac{[O_2]}{O_{2f}^0}} \right) \quad (II)$$

Подгонка полученных результатов с помощью формулы (II) позволяет воспроизвести все особенности экспериментальных данных с достаточной степенью точности, что дает возможность получить значение параметров элементарных поверхностных реакций. Они представлены в Таблице 2.

$[F_0], \text{см}^{-2}$	$[S_0], \text{см}^{-2}$	$E_d^{\text{ph}}(\text{O}), \text{К}$	$E_d^{\text{ph}}(\text{O}_2), \text{К}$	$E_d^{\text{ch}}(\text{O}), \text{К}$	$k_1, k_2, k_3, \text{см}^3/\text{с}$	$k_4 = k_0 e^{-E_a/kT}, \text{см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{К}$
10^{16}	10^{14}	2000	2000	6500	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	2500

Удивительно, но эти значения прекрасно соответствуют различным имеющимся литературным данным, полученным по отдельности в разных экспериментах. Эксперименты, проведенные на молибденовом стекле показали, что там, в отличие от кварца, существует только один тип активных поверхностных центров, ответственных за рекомбинацию атомов О и связанных, по-видимому с физадсорбцией. Существование же 2-го типа активных центров на кварце, имеющих более прочную связь с атомами О, наиболее вероятно обусловлено координационными взаимодействиями атомов О с гидроксильным покровом на поверхности кварца[11].

Работа сделана при поддержке грантов РФФИ №02-02-17373 и №00-15-96554, а также МНТЦ №1581.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.Amorim, G.Baravian, J.Jolly, J.Phys.D: Appl. Phys., **33** (2000) R51.
2. H.F.Dobele, U.Czarnetzki, A.Goehlich, Plasma Sources Sci.Technol., **9** (2000) 477.
3. V.V.Ivanov, K.S.Klopovskiy et. al., IEEE Trans. Plasma Science, **27** (1999) 1279.
4. В.В. Иванов, К.С. Клоповский, Д.В. Лопанев, А.Т. Рахимов, Т.В. Рахимова. Физика плазмы, **26** (2000)1038.
5. D.Pagnon, J.Amorim et.al., J.Phys.D: Appl. Phys., **28** (1995) 1856.
6. Y.C.Kimm, M.Boudart, Langmuir, **7** (1991) 2999.
7. L.Magne, H.Coitout et.al., J.Phys. III France, **3** (1993) 1871.
8. В.В. Иванов, К.С. Клоповский, Д.В. Лопанев, А.Т. Рахимов, Т.В. Рахимова. Физика плазмы, **26** (2000)1046.
9. G.Cartry, L.Magne, G.Cernogora, J.Phys.D: Appl. Phys., **32** (1999) L53.
10. G.Cartry, L.Magne, G.Cernogora, J.Phys.D: Appl. Phys., **28** (2000) 1303.
11. В.Ф.Киселев, С.Н.Козлов, А.В.Зотеев, Основы физики поверхности твердого тела. Москва: Изд. МГУ им.М.В.Ломоносова. 1999.