



Общероссийский математический портал

А. М. Ефремов, А. В. Юдина, В. И. Светцов, Влияние добавок Ar и Ne на параметры и состав плазмы HCl, *ТВТ*, 2012, том 50, выпуск 1, 33–41

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.90

21 марта 2025 г., 23:31:07



УДК 537.525

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Ag И He НА ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ HCl

© 2012 г. А. М. Ефремов, А. В. Юдина, В. И. Светцов

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: efremov@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.06.2010 г.

Исследовано влияние начального состава смесей HCl–Ag и HCl–He на параметры и состав плазмы тлеющего разряда постоянного тока при $p = 40\text{--}200$ Па, $i_p = 15\text{--}35$ мА. Проведены модельные расчеты и получены энергетические распределения электронов, интегральные характеристики электронного газа, а также концентрации заряженных частиц. Показано, что основные эффекты влияния начального состава смеси на концентрации активных частиц связаны с изменением кинетики процессов при электронном ударе.

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма смесей хлорсодержащих газов (Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 , HCl) с благородными (Ag, He) газами нашла применение в технологии микро- и наноэлектроники при проведении процессов “сухого” травления и очистки поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев интегральных микросхем [1, 2]. Наряду с внешними параметрами разряда (давление и расход газа, вкладываемая мощность), начальный состав смеси представляет эффективный инструмент регулирования параметров плазмы, концентраций активных частиц и, как следствие, конечного эффекта обработки материала [1].

Основными преимуществами HCl по сравнению с другими хлорсодержащими газами являются отсутствие полимеризационных явлений, а также более низкие, чем в плазме Cl_2 , концентрации атомов хлора и отношения плотностей потоков нейтральных и заряженных частиц [3, 4]. Фактически это приводит к лучшим показателям анизотропии и селективности процесса при незначительной потере в скорости. К сожалению, потенциальные достоинства бинарных смесей на основе HCl не реализуются в полной мере из-за недостаточной изученности механизмов физико-химических процессов, определяющих стационарные параметры и состав плазмы. Отсутствие такой информации не только не обеспечивает оптимальных режимов проведения процессов травления с использованием плазмы HCl, но и не определяет путей поиска и критериев достижения оптимальности.

Ранее было показано, что добавка благородного газа к химически активному газу (например, к Cl_2 [5, 6] или BCl_3 [7]) не ограничивается ролью инертного разбавителя, а оказывает влияние на кинетику плазмохимических процессов через из-

менение электрофизических параметров плазмы. Целью данной работы являлся модельный анализ этих вопросов применительно к плазме HCl–Ag и HCl–He в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

МЕТОДИКА

Эксперимент. Для экспериментального исследования параметров плазмы тлеющего разряда постоянного тока в HCl использовался цилиндрический проточный реактор (радиус $r = 0.9$ см, длина зоны разряда $l = 40$ см), изготовленный из стекла С-49. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i_p = 15\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/с при нормальных условиях). Температура нейтральных частиц (T) рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора [8] с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. Зондовая диагностика обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда (E). При определении приведенной напряженности поля E/N ($N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц в реакторе) и при моделировании разряда проводилось усреднение температуры и концентраций частиц в предположении о заданных (бесселевых) профилях радиального распределения этих параметров.

Моделирование плазмы. Моделирование плазмы проводилось в шестикомпонентном (HCl/H/Cl/H₂/Cl₂/X, где X = Ag или He) приближении по нейтральным невозбужденным частицам. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении следующих уравнений [3, 4, 9].

Стационарное кинетическое уравнение Больцмана.

Уравнение электропроводности $i_p = eE(n_e\mu_e + \sum n_i\mu_i)\pi r^2$, где $\mu = v_E/E$ – подвижности частиц, v_E – скорость дрейфа, n – средние по объему концентрации. Скорость дрейфа электронов рассчитывалась по функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) $f(\varepsilon)$, получаемой при решении уравнения Больцмана. Скорости дрейфа положительных ионов определялись по соотношению $v_E = (2eE\lambda_i/\pi m_i)^{1/2}$, где $\lambda_i = 1/y_k N \sigma_k^{i-n}$ – длина свободного пробега иона, y_k – мольная доля для k -го компонента смеси. Эффективные сечения рассеяния ионов σ_k^{i-n} оценивались по поляризуемости нейтральных частиц [10].

Уравнения химической кинетики нейтральных невозбужденных и заряженных частиц в квазистационарном ($dn/dt = 0$) приближении $R_f - R_d = v_{\text{het}}$, где R_f и R_d – средние скорости образования и гибели данного сорта частиц в объеме плазмы, а v_{het} – частота гетерогенной гибели. Для отрицательных ионов полагалось $v_{\text{het}} = 0$ [11], в то время как для положительных ионов $v_{\text{het}} \approx D_i/2$, где $D_i \approx 2k_B T_i/\lambda_i v_T m_i$ – эффективный коэффициент диффузии (при $n/n_e \gg 1$ [11, 12]), $T_i \approx T$ – температура ионов, $v_T = (8k_B T/\pi m)^{1/2}$, $\Lambda = [(2.405/r)^2 + (\pi/l)^2]^{-1/2}$ – диффузионная длина [12]. Частоты гетерогенной гибели атомов определялись по соотношению $v_{\text{het}} = [(\Lambda^2/D) + (2r/\gamma v_T)]^{-1}$ [13], где γ – вероятность рекомбинации. Эффективный коэффициент диффузии атомов D находился по уравнению Чепмена–Энскога и закону Бланка. В расчетах были использованы значения $\gamma_H \sim 8 \times 10^{-5}$ и $\gamma_{Cl} \sim 5 \times 10^{-4}$, измеренные в чистых H_2 и Cl_2 [14, 15]. Константы скоростей процессов при электронном ударе (R01–R29 в табл. 1) рассчитывались по известным сечениям процессов $\sigma(\varepsilon)$ [16–18] как

$$k = \left(\frac{2e}{m_e}\right)^{1/2} \int_{\varepsilon_{\text{th}}}^{\infty} \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

где ε_{th} – пороговая энергия процесса.

Уравнение химической кинетики $HCl_{V=1}$ в квазистационарном приближении. Полагалось, что образование $HCl_{V=1}$ происходит только по реакции R03, а гибель – гетерогенно $\gamma \approx 0.45$ [19]) и в V – T -процессах. Набор V – T -процессов брался по данным работ [4, 20], константы скоростей $k_{1 \rightarrow 0}$ – по справочным данным [21]. Для каждого из V – T -процессов константа скорости обратной реакции вычислялась как $k_{0 \rightarrow 1} = k_{1 \rightarrow 0} \exp(-E_V/k_B T)$, где E_V – энергия колебательного кванта. Величины эффективной колебательной температуры T_V и концентрации $HCl_{V>1}$ оценивались в предположении о больцмановском распределении молекул HCl по уровням колебательной энергии.

Уравнения квазинейтральности для объемных концентраций заряженных частиц и плотностей их потоков на поверхность, ограничивающую объем плазмы.

В качестве входных параметров модели выступали сечения процессов под действием электронного удара (R01–R29), константы скоростей (R30–R37), вероятности гетерогенной рекомбинации атомов (R38–R41), геометрические размеры реактора, начальный состав смеси, ток разряда и температура газа. Выходными параметрами служили стационарные значения приведенной напряженности поля E/N , ФРЭЭ, интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия $\bar{\varepsilon}$, скорость дрейфа v_E , приведенные коэффициент диффузии $D_e N$ и подвижность $\mu_e N$), константы скоростей элементарных процессов, а также средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофизические параметры плазмы. Увеличение содержания благородного газа в смеси с HCl в диапазоне 0–90% приводит к снижению стационарных значений E/N (рис. 1а), при этом диапазон изменения E/N увеличивается с ростом давления газа (например, при $p = 40$ Па и $i_p = 25$ мА E/N от 3.61×10^{-15} до 1.54×10^{-15} В см² или в 2.3 раза в смеси HCl – Ar , а при $p = 200$ Па – с 2.50×10^{-15} до 8.14×10^{-16} В см² или в 3.1 раза). Это связано с одновременным снижением как частоты диссоциативного прилипания $v_{da} = k_6 n_{HCl} + k_{11} n_{Cl_2}$, так и частоты диффузионной гибели электронов v_{dif} (например, v_{da} уменьшается от 9.56×10^5 до 9.45×10^4 с⁻¹, а v_{dif} – от 2.17×10^6 до 1.28×10^6 с⁻¹ в смеси HCl – Ar при $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА), а также с увеличением вклада реакций R06 и R11 в общую скорость гибели электронов в области высоких давлений. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин E/N (рис. 1б) позволяет говорить об адекватности математической модели.

Расчеты показали, что снижение потерь энергии электронов на возбуждение (R01–R05) и ионизацию (R07) молекул HCl при увеличении доли инертного газа в смеси не компенсируется процессами R24–R26 в смеси HCl – Ar и R27–R29 в смеси HCl – He из-за высоких пороговых энергий и низких абсолютных величин сечений последних. Поэтому характер изменения ФРЭЭ при разбавлении HCl аргоном или гелием (рис. 2) формально не согласуется с поведением E/N и сопровождается увеличением доли высокоэнергетичных электронов и средней энергии электронов ($\bar{\varepsilon} = 5.76$ – 6.53 эВ и 5.76 – 7.55 эВ при $p = 40$ Па и 0–90% Ar или He соответственно). Также изменяются транс-

Таблица 1. Кинетическая схема процессов в плазме смесей HCl–Ar, He

Обозначение	Процесс	Коэффициент скорости, ϵ_{th}										
1	2	3										
Реакции под действием электронного удара												
R01	$HCl + e \rightarrow HCl_{(r)}^* + e$	—										
R02	$HCl_{\nu=0} + e \rightarrow HCl_{\nu=1,2,3} + e$	0.37 эВ										
R03	$HCl + e \rightarrow HCl(a^1\pi)^* + e \rightarrow H + Cl + e$	5.0 эВ										
R04	$HCl + e \rightarrow HCl(b^3\pi, c^1\pi)^* + e$	9.0–9.8 эВ										
R05	$HCl + e \rightarrow HCl(a^1\pi)^* + e \rightarrow H + Cl + e$	5.0 эВ										
R06	$HCl_{\nu=0,1,2,3} + e \rightarrow HCl^- \rightarrow Cl^- + H$ и $Cl + H^-$	0.3 эВ и 4.0 эВ ¹⁾										
R07	$HCl + e \rightarrow HCl^+ + 2e$	12.8 эВ										
R08	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^*(\nu=1,2,3) + e$	0.07 эВ										
R09	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2(c^3\pi)^* \rightarrow Cl + Cl + e$	3.0 эВ										
R10	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^*(el) + e$	5.25–9.25 эВ										
R11	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^- \rightarrow Cl + Cl^-$	—										
R12	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^+ + 2e$	11.5 эВ										
R13	$Cl_2 + e \rightarrow Cl^- + Cl^+ + e$	12.5 эВ										
R14	$Cl + e \rightarrow Cl^*(4s-5d) + e$	8.9–12.4 эВ ²⁾										
R15	$Cl + e \rightarrow Cl^+ + 2e$	13.5 эВ										
R16	$Cl^- + e \rightarrow Cl + 2e$	3.4 эВ										
R17	$H_2 + e \rightarrow H_{2(r)}^* + e$	—										
R18	$H_2 + e \rightarrow H_{2(\nu=1,2)}^* + e$	0.5 эВ										
R19	$H_2 + e \rightarrow H_{2(el)}^* + e$	8.8–12.6 эВ										
R20	$H_2 + e \rightarrow H_{2^*(el)} + e \rightarrow H + H + e$	8.8, 11.2, 11.8 эВ										
R21	$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	15.4 эВ										
R22	$H + e \rightarrow H^*(1s, 2s) + e$	9.8–10 эВ										
R23	$H + e \rightarrow H^+ + 2e$	13.6 эВ										
R24	$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$	15.78 эВ										
R25	$Ar + e \rightarrow Ar(3p^{0-2}) + e$	11.60 эВ										
R26	$Ar + e \rightarrow Ar^* + e$	11.60–13.6 эВ ³⁾										
R27	$He + e \rightarrow He^+ + 2e$	24.6 эВ										
R28	$He + e \rightarrow He(^1S_0, ^3S_1) + e$	19.8 эВ										
R29	$He + e \rightarrow He^* + e$	19.8 эВ ⁴⁾										
Объемная рекомбинация ионов												
R30	$Cl^-, H^- + n^+ \rightarrow$ нейтральные продукты	$5.0 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$										
Объемная рекомбинация атомов												
R31	$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$	<table style="border: none; margin-left: 20px;"> <tr><td>M = HCl</td><td>$2.7 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Cl₂</td><td>$3.2 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = H₂</td><td>$5.7 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Ar</td><td>$2.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = He</td><td>$3.0 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> </table>	M = HCl	$2.7 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Cl ₂	$3.2 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = H ₂	$5.7 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Ar	$2.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = He	$3.0 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$
M = HCl	$2.7 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Cl ₂	$3.2 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = H ₂	$5.7 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Ar	$2.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = He	$3.0 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$											
R32	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	<table style="border: none; margin-left: 20px;"> <tr><td>M = HCl</td><td>$4.5 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Cl₂</td><td>$8.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = H₂</td><td>$8.1 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Ar</td><td>$5.6 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = He</td><td>$3.3 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> </table>	M = HCl	$4.5 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Cl ₂	$8.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = H ₂	$8.1 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Ar	$5.6 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = He	$3.3 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$
M = HCl	$4.5 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Cl ₂	$8.3 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = H ₂	$8.1 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Ar	$5.6 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = He	$3.3 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$											
R33	$H + Cl + HCl \rightarrow HCl + HCl$	<table style="border: none; margin-left: 20px;"> <tr><td>M = HCl</td><td>$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Cl₂</td><td>$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = H₂</td><td>$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = Ar</td><td>$6.0 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> <tr><td>M = He</td><td>$4.2 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$</td></tr> </table>	M = HCl	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Cl ₂	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$	M = H ₂	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$	M = Ar	$6.0 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$	M = He	$4.2 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$
M = HCl	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Cl ₂	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = H ₂	$1.3 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = Ar	$6.0 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$											
M = He	$4.2 \times 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$											

Таблица 1. Окончание

Обозначение	Процесс	Коэффициент скорости, ε_{th}
1	2	3
Атомно-молекулярные реакции		
R34	$H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$	$5.0 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$
R35	$Cl + HCl \rightarrow Cl_2 + H$	$3.2 \times 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$
R36	$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	$2.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
R37	$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$8.0 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$
Гетерогенные реакции		
R38	$Cl + Cl_{(s)} \rightarrow Cl_{2(s)} \rightarrow Cl_2$	$\gamma_{Cl} \sim 5 \times 10^{-4}$
R39	$Cl + H_{(s)} \rightarrow HCl_{(s)} \rightarrow HCl$	$\gamma_{Cl} \sim 5 \times 10^{-4}$
R40	$H + H_{(s)} \rightarrow H_{2(s)} \rightarrow H_2$	$\gamma_H \sim 8 \times 10^{-5}$
R41	$H + Cl_{(s)} \rightarrow HCl_{(s)} \rightarrow HCl$	$\gamma_H \sim 8 \times 10^{-5}$
R42	$HCl^+, H^+, Cl^+, H_2^+, Cl_2^+, X^+ \rightarrow \text{стенка}$	D_+
R43	$e \rightarrow \text{стенка}$	D_e

¹⁾ Значение для $HCl_{V=0}$.

²⁾ Реакция R14 включает 6 процессов электронного возбуждения атомов хлора для уровней 3D , 4D , 4P , 4S , 5D и 5P в диапазоне пороговых энергий 8.9–12.4 эВ.

³⁾ Остальные уровни с пороговыми энергиями 11.6 эВ и выше.

⁴⁾ Остальные уровни с пороговыми энергиями 19.8 эВ и выше.

портные характеристики электронного газа (например, $D_e N = 2.64 \times 10^{22} - 4.78 \times 10^{22} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при $p = 40 \text{ Па}$ и 0–90% Ag) и константы скоростей элементарных процессов, для которых выполняется условие $\varepsilon_{th} \geq \bar{\varepsilon}$. Эти изменения становятся заметными уже при содержании Ag или He в исходной смеси более 5%. Отметим также, что качественно подобные эффекты неоднократно сообщались для систем Cl_2 –Ag и Cl_2 –He, где имеют место аналогичные различия пороговых энергий и сечений элементарных процессов компонентов смеси [6].

Кинетика и концентрации нейтральных частиц.

Расчеты показали, что кинетика и концентрации нейтральных частиц в плазме HCl в значительной степени определяются атомно-молекулярными процессами R34–R37. Низкая константа скорости R35 обеспечивает выполнение условия $R_{35} + R_{37} < R_{34} + R_{36}$, так что эффективная скорость генерации атомов хлора $R_{Cl} \approx R_{05} + 2R_{09} + R_{34} + R_{36} - R_{35} - R_{37}$ ($4.31 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 40 \text{ Па}$ и $1.14 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 200 \text{ Па}$, $i_p = 25 \text{ мА}$) более чем в 1.5 раза выше скорости иницирования этого процесса при электронном ударе $R_{05} + 2R_{09}$ ($2.28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 40 \text{ Па}$ и $5.96 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 200 \text{ Па}$). Напротив, эффективная скорость объемной генерации атомов водорода $R_H \approx R_{05} + 2R_{20} - R_{34} - R_{36} + R_{35} + R_{37}$ ($5.82 \times 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 40 \text{ Па}$ и $8.18 \times 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $p = 200 \text{ Па}$, $i_p = 25 \text{ мА}$) существенно ниже $R_{05} + 2R_{09}$ (в 4.5 раза при $p = 40 \text{ Па}$ и в 7.6 раз при $p = 200 \text{ Па}$), что приводит к соотношению $n_{Cl}/n_H \gg 1$ (см. рис. 3а).

Низкая концентрация молекул Cl_2 (например, n_{Cl_2}

$= 2.80 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $n_{Cl_2}/n_{H_2} = 0.002$ при $p = 100 \text{ Па}$, $i_p = 25 \text{ мА}$) обусловлена эффективной реализацией реакции R36, скорость которой превышает скорость диссоциации Cl_2 электронным ударом ($R_{36}/R_{05} = 564 - 1369$ при $p = 40 - 200 \text{ Па}$, $i_p = 25 \text{ мА}$). Низкие степени диссоциации HCl ($n_{HCl}/n_{Cl} = 1.92 - 4.74$ при $p = 40 - 200 \text{ Па}$, $i_p = 25 \text{ мА}$) связаны в том числе с высокими скоростями восстановления этих молекул по реакциям R36 и R37.

Разбавление HCl благородным газом сопровождается ростом константы скорости R05 (например, $k_{05} = 1.59 \times 10^{-9} - 1.94 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% Ag и $1.59 \times 10^{-9} - 2.03 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% He, $p = 100 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$), что в сочетании с изменением n_e приводит к существенному росту частоты диссоциирующих столкновений электронов с молекулами HCl $v_{dis} = k_{05} n_e$ (в 3.2 раза при увеличении содержания от 0 до 90% Ag и в 2.3 раза He, $p = 100 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$; см. рис. 3б). Тем не менее у нижней границы исследованного диапазона давлений увеличение эффективности диссоциации HCl электронным ударом не отражается на характере зависимости R_{Cl} и n_{Cl} от начального состава смеси (рис. 3б). Причиной этого является быстрое снижение концентрации молекул HCl (например, в 2.5 раза при 50% Ag и в 16 раз при 90% Ag, $p = 40 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$), вызываемое ростом скоростей процессов R20 и R34. В области высоких давлений, где имеет место максимальный диапазон изменения n_e и v_{dis} с изменением состава смеси, наблюдается относительный рост R_{Cl} за счет увеличения скорости диссоциации HCl электронным ударом, при этом концентрация атомов хлора

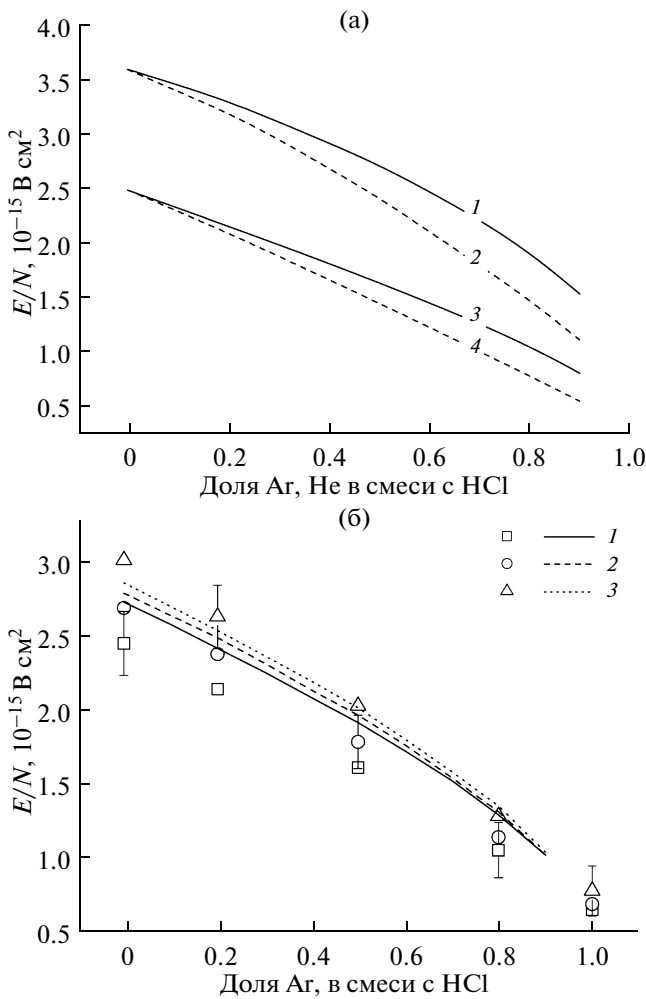


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в плазме смесей HCl–Ar и HCl–He переменного состава: (а) – HCl–Ar (1, 3) и HCl–He (2, 4) при $p = 40 \text{ Па}$ (1, 2) и 200 Па (3, 4); (б): 1 – 15 мА, 2 – 25, 3 – 35.

снижается медленнее (в 1.2 раза при 50% Ar и в 2.7 раза при 90% Ar, $p = 200 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$), чем это следовало бы ожидать из простого эффекта разбавления. Отметим, что эффекты роста относительной скорости генерации и концентрации атомов из-за изменения электрофизических параметров плазмы неоднократно сообщались в литературе для смесей Cl_2/Ar [5, 6].

Еще одним возможным механизмом влияния благородного газа на концентрации нейтральных частиц в плазме HCl является ступенчатая диссоциация молекул при взаимодействии с метастабильными атомами $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1, ^3\text{P}_2)$ или $\text{He}^*(^1\text{S}_0, ^3\text{S}_1)$. Однако константы скоростей возбуждения $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1, ^3\text{P}_2)$ ($k_{25} = 1.11 \times 10^{-10} - 2.01 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $5.42 \times 10^{-11} - 9.81 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% Ar, $p = 40 \text{ Па}$ и 200 Па соответственно) и $\text{He}^*(^1\text{S}_0, ^3\text{S}_1)$ ($k_{28} = 2.22 \times 10^{-12} - 4.29 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$

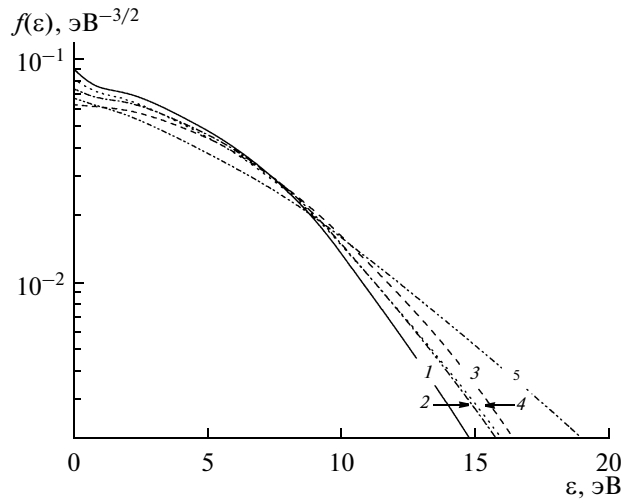


Рис. 2. Энергетическое распределение электронов в плазме смесей HCl–Ar и HCl–He переменного состава при $p = 40 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$: 1 – чистый HCl, средняя энергия $\bar{\epsilon} = 5.76 \text{ эВ}$; 2 – 50% Ar, $\bar{\epsilon} = 6.20 \text{ эВ}$; 3 – 90% Ar, $\bar{\epsilon} = 6.53 \text{ эВ}$; 4 – 50% He, $\bar{\epsilon} = 6.19 \text{ эВ}$; 5 – 90% He, $\bar{\epsilon} = 7.69 \text{ эВ}$.

и $1.71 \times 10^{-13} - 1.86 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% He, $p = 40 \text{ Па}$ и 200 Па соответственно) много меньше величин k_{04} , k_{07} и k_{14} из-за различий в пороговых энергиях и сечениях соответствующих процессов. Поэтому вплоть до 80–85% Ar или He скорости генерации метастабильных атомов ниже скоростей диссоциации молекул при электронном ударе (например, $R_{05}/R_{25} = 5.1$ при 80% Ar и 169.1 при 80% He, $p = 100 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$). Таким образом, вкладом ступенчатой диссоциации в общую скорость этого процесса в исследованном диапазоне условий можно пренебречь. Аналогичные выводы были сделаны в работе [6] для смеси Cl_2/Ar .

Кинетика и концентрации заряженных частиц.

Расчеты показали, что характер зависимости концентрации электронов n_e от начального состава смесей HCl–Ar и HCl–He не зависит от доминирующего механизма гибели электронов при данном давлении газа. Так, у нижней границы исследованного диапазона давлений рост $\bar{\epsilon}$ компенсируется изменением режима диффузии электронов от свободного к амбиполярному при изменении электроотрицательности плазмы, что обуславливает снижение эффективного коэффициента диффузии электронов (например, D_e уменьшается от 1.25×10^6 до $6.89 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ при увеличении от 0 до 90% доли Ar и от 1.25×10^6 до $1.18 \times 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$ при соответствующем изменении доли He, $p = 40 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$) и v_{dif} (рис. 4а). В сочетании с постоянством суммарной скорости ионизации это приводит к росту концентрации электронов в плазме (например, в 1.9 раза при 0–90% Ar и в 1.4 раза при 0–90% He, $p = 40 \text{ Па}$ и $i_p = 25 \text{ мА}$). Со-

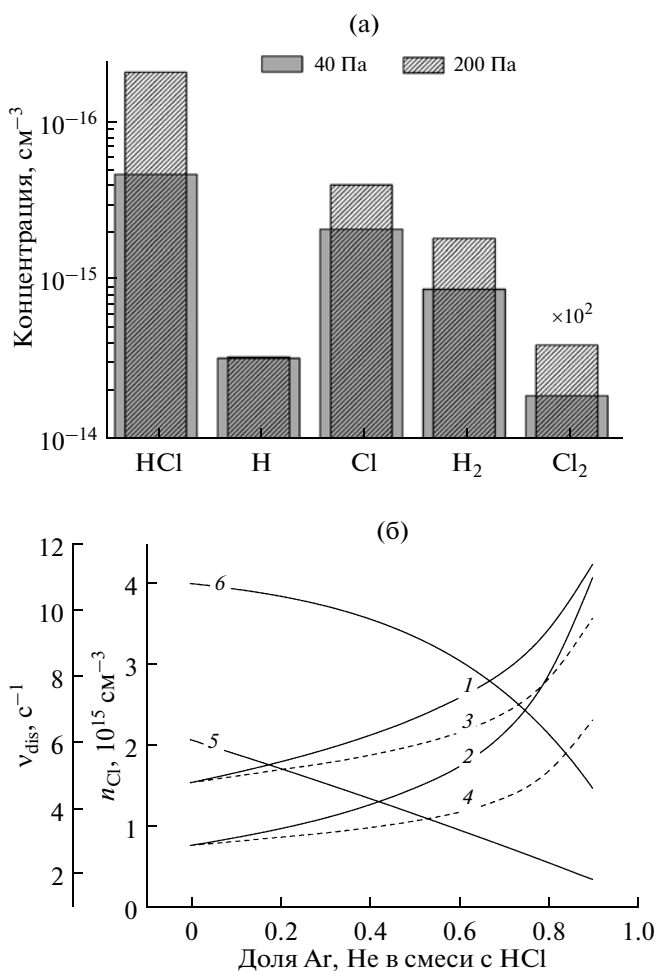


Рис. 3. Концентрации нейтральных частиц в плазме HCl (а) и влияние добавок Ag и He на частоту диссоциации электронным ударом v_{dis} (1–4) и концентрацию атомов хлора (5, 6) в смесях $\text{HCl}-\text{Ag}$ (1, 2, 5, 6) и $\text{HCl}-\text{He}$ (3, 4) переменного состава (б) при $i_p = 25$ мА: 1, 3, 5 – $p = 40$ Па; 2, 4, 6 – 200 Па.

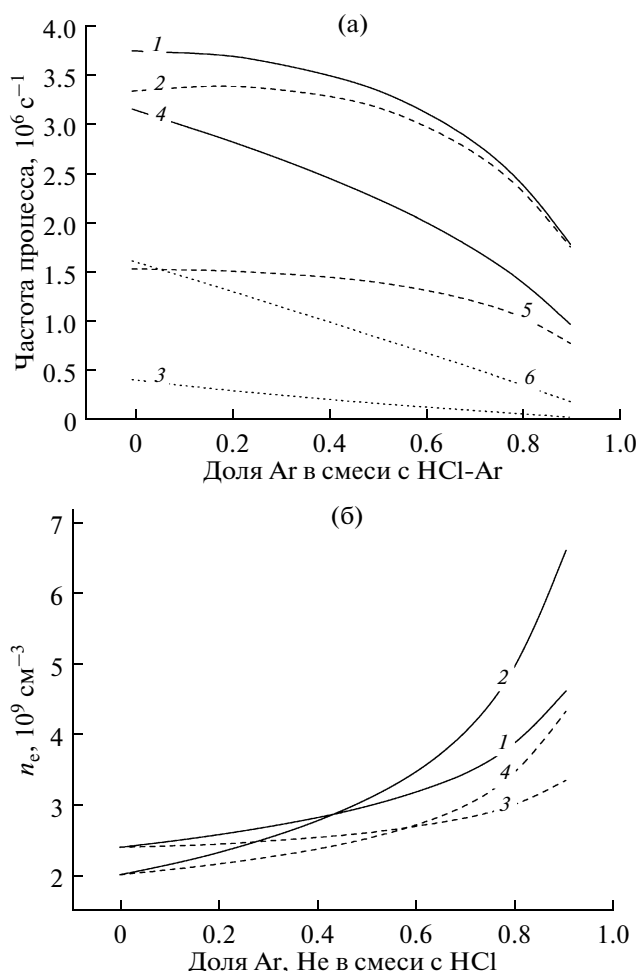


Рис. 4. Частоты процессов образования и гибели заряженных частиц (а) и концентрации электронов (б) в смесях $\text{HCl}-\text{Ag}$ и $\text{HCl}-\text{He}$ переменного состава при $i_p = 25$ мА; (а): 1, 4 – ионизация; 2, 5 – диффузия; 3, 6 – диссоциативное прилипание при $p = 40$ Па (1–3) и 200 Па (4–6); (б): 1, 3 – 30 Па; 2, 4 – 200 Па в смесях $\text{HCl}-\text{Ag}$ (1, 2) и $\text{HCl}-\text{He}$ (3, 4).

ответствующие данные представлены на рис. 4б. У верхней границы исследованного диапазона давлений рост n_e обеспечивается совместным снижением v_{da} и v_{dif} при том, что $v_{da} \approx v_{dif}$ в диапазоне содержания Ag или He 0–60%.

Характер изменения концентрации отрицательных ионов при разбавлении HCl аргоном или гелием определяется изменением скорости их генерации в процессах $R06$ и $R11$, при этом вкладом $R11$ можно пренебречь в силу $n_{\text{HCl}} \gg n_{\text{Cl}_2}$. Несмотря на высокие значения констант скоростей диссоциативного прилипания для $\text{HCl}_{V>0}$ ($2.75 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{c}$ для $\text{HCl}_{V=1}$ и $1.67 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{c}$ для $\text{HCl}_{V=2}$ при $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА), реальный вклад $\text{HCl}_{V>0}$ в общую скорость $R06$ в чистом HCl является очень малым. Это связано с низкой концентрацией колебательно-возбужденных молекул

из-за высоких скоростей релаксации $\text{HCl}_{V=1}$ (гетерогенно и на атомах Cl) и низкой эффективной колебательной температуры ($T_V = 617-570$ К при $p = 40-200$ Па и $i_p = 25$ мА). Так как константы скоростей $V-T$ -релаксации $\text{HCl}_{V=1}$ на Ag и He много ниже аналогичных значений для $\text{HCl}_{V=0}$ и Cl ($\sim 3 \times 10^{-17} \text{cm}^3/\text{c}$ на Ag и $\sim 3 \times 10^{-16} \text{cm}^3/\text{c}$ на He по сравнению с $5 \times 10^{-15} \text{cm}^3/\text{c}$ на $\text{HCl}_{V=0}$ и $7 \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{c}$ на Cl [20, 21]), добавка благородного газа к HCl сопровождается снижением скорости объемной релаксации $\text{HCl}_{V=1}$, ростом T_V (570–903 К при 0–90% Ag и 570–822 К при 0–90% He , $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА) и увеличением заселенности уровней $V > 0$. В результате при 90% Ag или He вклад диссоциативного прилипания с участием $\text{HCl}_{V>0}$ достигает $\sim 5\%$ от суммарной скорости $R06$ (табл. 2). Таким образом, во всем исследованном диапазоне

Таблица 2. Относительная концентрация $\text{HCl}_{V=1}$ и вклад диссоциативного прилипания к $\text{HCl}_{V>0}$ в общую скорость этого процесса при $i_p = 25$ мА

Доля Ar, He	HCl–Ar				HCl–He			
	$n_{\text{HCl}_{V=1}}/n_{\text{HCl}_{V=1}}, 10^{-3}$		$R_{06}^{V=0}/R_{06}^{V>0}$		$n_{\text{HCl}_{V=1}}/n_{\text{HCl}_{V=1}}, 10^{-3}$		$R_{06}^{V=0}/R_{06}^{V>0}$	
	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па
0	1.68	0.972	225	270	1.68	0.972	225	270
0.1	1.91	0.927	201	290	1.87	0.913	205	292
0.3	2.57	0.828	158	340	2.45	0.747	167	378
0.5	3.69	1.43	117	213	3.57	1.22	126	259
0.7	5.96	3.13	78.3	108	6.05	2.51	81.6	144
0.9	14.4	16.6	40.5	28.4	15.1	12.6	28.5	39

Таблица 3. Абсолютная и относительная концентрации отрицательных ионов в плазме HCl–Ar и HCl–He переменного состава при $i_p = 25$ мА

Доля Ar, He	HCl–Ar				HCl–He			
	$n_-, 10^{11} \text{ см}^{-3}$		n_-/n_e		$n_-, 10^{11} \text{ см}^{-3}$		n_-/n_e	
	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па	40 Па	200 Па
0	1.41	2.57	58.14	126.00	1.41	2.57	58.14	126.00
0.1	1.33	2.53	53.07	115.80	1.32	2.49	53.74	118.10
0.3	1.18	2.43	43.38	95.13	1.16	2.36	45.96	103.30
0.5	1.01	2.28	33.71	73.58	0.99	2.22	37.92	87.32
0.7	0.83	2.07	23.84	51.16	0.80	2.02	28.21	67.14
0.9	0.55	1.59	11.73	23.94	0.40	1.51	11.91	34.62

условий основным механизмом генерации отрицательных ионов является диссоциативное прилипание с участием $\text{HCl}_{V=0}$. Так как константа скорости R_{06} для $\text{HCl}_{V=0}$ мало чувствительна к изменению E/N и средней энергии электронов из-за $\varepsilon_{\text{th}} \ll \bar{\varepsilon}$ ($k_6 = 6.48 \times 10^{-11} - 6.18 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0–90% Ar и $6.48 \times 10^{-11} - 5.18 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при 0–90% He, $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА), частоты прилипания в обеих плазменных системах весьма близки. Различие в концентрациях отрицательных ионов при этом также невелико (табл. 3) и проявляется лишь при содержаниях Ar или He более 60–70% (например, $n_- = 2.10 \times 10^{11} - 1.04 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 0–90% Ar и $2.10 \times 10^{11} - 9.71 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при 0–90% He, $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА) из-за различий в n_e . Медленное снижение n_- с ростом степени разбавления HCl благородным газом (~в 2 раза при снижении доли HCl в исходной смеси в 10 раз) обусловлено ростом эффективности прилипания за счет изменения параметра $k_6 n_e$ ($0.15 - 0.37 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% Ar и $0.15 - 0.28 \text{ с}^{-1}$ при 0–90% He). Относительная концентрация n_-/n_e увеличивается с ростом давления и линейно снижается с ростом степени разбавления HCl благородным газом (табл. 3). Не-

сколько более высокие значения n_-/n_e в смеси HCl–He (11.9 против 11.5 при $p = 40$ Па и 34.6 против 23.9 при $p = 200$ Па и 90% He и Ar соответственно) связаны с различиями в концентрациях электронов.

Суммарные концентрации положительных ионов в обеих смесях также очень близки, что обеспечивается выполнением условия $n_-/n_e \gg 1$ и $n_+ \approx n_-$ вплоть до 90% Ar или He. Расчеты показали, что величина n_+ растет с увеличением давления газа и тока разряда (в 2.2 раза при $i_p = 25$ мА и росте p от 40 до 200 Па и в 1.6 раза при $p = 100$ Па и увеличении i_p от 15 до 35 мА для 50% HCl + 50% Ar), но снижается с ростом доли благородного газа в смеси с HCl (например, $n_+ = 2.12 \times 10^{11} - 5.34 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при 0–90% Ar и $2.12 \times 10^{11} - 1.01 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 0–90% He, $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА) (рис. 5а). Механизм влияния начального состава смеси обусловлен ростом эффективного коэффициента диффузии D_+ и частоты гибели ионов по реакции R42 из-за изменения электрофизических параметров плазмы, эффективной массы и размера доминирующего иона. Вплоть до 80% Ar и 90% He доминируют ионы HCl^+ (рис. 5б). Низкие кон-

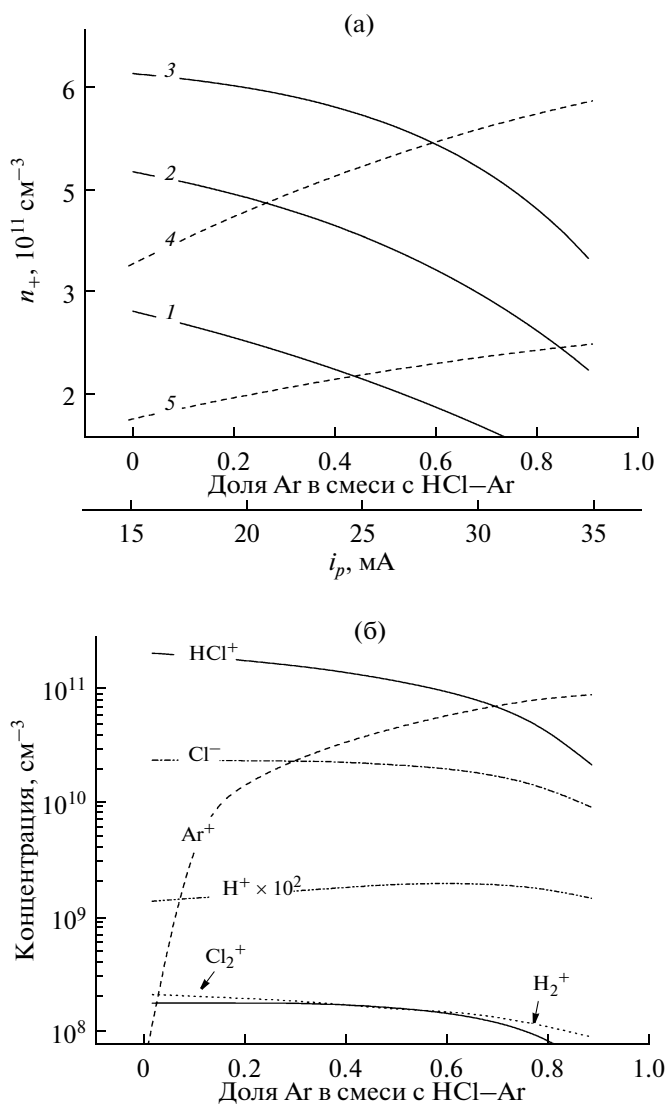


Рис. 5. Суммарные (а) и парциальные (б) концентрации положительных ионов в плазме смеси HCl-Ar; (а) 1–3 – в зависимости от доли Ar в смеси при $i_p = 25$ мА и $p = 40$ Па (1), 100 Па (2), 200 Па (3); 4, 5 – от тока разряда при $p = 100$ Па в чистом HCl (4) и в смеси 10% HCl + 90% Ar (5); (б) – $i_p = 25$ мА, $p = 100$ Па.

центрации Ar^+ и He^+ ($n_{\text{Ar}^+} = 0.62$ при 90% Ar и $n_{\text{He}^+}/n_+ = 0.03$ при 90% He и $p = 40$ Па) являются следствием малых скоростей ионизации атомов благородных газов из-за высоких пороговых энергий и низких сечений ионизации в “хвосте” ФРЭЭ. Суммарная плотность потока положительных ионов на стенку разрядной трубки Γ_+ снижается с ростом давления газа при любом фиксированном составе смеси HCl-Ar и HCl-He (например, $3.64 \times 10^{15} - 1.73 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ для 50% HCl + 50% Ar при $p = 40 - 200$ Па и $i_p = 25$ мА), но увеличивается с ростом тока разряда ($1.41 \times 10^{15} - 3.57 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ для 50% HCl + 50% Ar при $p = 100$ Па

и $i_p = 15 - 35$ мА) и степени разбавления HCl благородным газом. Причиной последнего эффекта также является увеличение частоты диффузионной гибели ионов. Таким образом, в смесях с высоким содержанием Ar или He имеет место заметная интенсификация ионной бомбардировки поверхности, контактирующей с плазмой: $\Gamma_+ = 1.85 \times 10^{15} - 2.79 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ при 0–90% Ar и $1.85 \times 10^{15} - 3.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ при 0–90% He, $p = 100$ Па и $i_p = 25$ мА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом математического моделирования на основе решения кинетического уравнения Больцмана исследовано влияние начального состава смесей HCl-Ar и HCl-He на стационарные параметры и состав плазмы тлеющего разряда постоянного тока ($p = 40 - 200$ Па, $i_p = 15 - 35$ мА). Показано, что разбавление HCl инертным газом вызывает деформацию ФРЭЭ и изменение баланса процессов образования-гибели заряженных частиц, которые сопровождаются ростом средней энергии и концентрации электронов. Установлено, что вкладом ступенчатой диссоциации молекул HCl с участием метастабильных атомов $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{0-2})$ или $\text{He}^*(^1\text{S}_0, ^3\text{S}_1)$ можно пренебречь, при этом основные эффекты начального состава смеси на концентрации активных частиц связаны с изменением кинетики процессов при электронном ударе. В смесях с высоким содержанием Ar или He имеет место заметная интенсификация ионной бомбардировки поверхности, контактирующей с плазмой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. М.: Мир, 1987. 420 с.
2. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. V.1. Process Technology. N.Y.: Lattice Press, 2000. 890 p.
3. Efremov A.M., Svetsov V.I., Sitanov D.V., Balashov D.I. Kinetics and Mechanisms of Cl_2 or HCl Plasma Etching of Copper // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 4020.
4. Ефремов А.М., Пивоварёнок С.А., Светцов В.И. Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163.
5. Fuller N.C.M., Donnelly V.M., Herman I.P. Electron Temperatures of Inductively Coupled Cl_2 -Ar Plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 170.
6. Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I. On the Applicability of Self-Consistent Global Model for the Characterization of Cl_2/Ar Inductively

- Coupled Plasma // *Microelectron. Eng.* 2007. V. 84. P. 136.
7. Kim M., Min N.-K., Yun S.J., Lee H.W., Efremov A., Kwon K.-H. Effect of Gas Mixing Ratio on Etch Behavior of ZrO₂ Thin Films in BCl₃/He Inductively Coupled Plasma // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2008. V. 26. P. 344.
 8. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
 9. Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. Математическое моделирование разряда в хлороводороде // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т. 46. № 3. С. 118.
 10. Handbook on Physics and Chemistry / Ed. Lide D.R. N.Y.: CRC Press, 2003–2004.
 11. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing // N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1994. 360 p.
 12. Lee C., Lieberman M.A. Global Model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ High-Density Plasma Discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1995. V. 13. P. 368.
 13. Chantry P.J. A Simple Formula for Diffusion Calculations Involving Wall Reflection and Low Density // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 1141.
 14. Ефремов А.М., Светцов В.И. Вероятности гибели атомов и концентрации активных частиц в плазме хлора // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. № 2. С. 104.
 15. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в H₂ // *ТВТ*. 1998. Т. 35. № 5. С. 706.
 16. Morgan W.L. A Critical Evaluation of Low Energy Electron Impact Cross Sections for Plasma Processing Modeling. I: Cl₂, F₂ and HCl // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1992. V. 12. P. 449.
 17. Efremov A.M., Svetsov V.I., Balashov D.I. Compilation of Cross Section Data of Elementary Processes of HCl Applicable for Plasma Modeling // *Contrib. Plasma Phys.* 1999. V.39. P. 247.
 18. Куприяновская А.П., Рыбкин В.В., Соколова Ю.А., Тростин А.Н. Компиляция данных по сечениям элементарных процессов для расчетов коэффициентов скоростей процессов в неравновесных системах. Черкассы, 1990. 60 с. – Деп. в ВИНТИ № 921-В90.
 19. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул. В кн.: *Химия плазмы*. Вып. 4. М.: Атомиздат, 1977. С. 61.
 20. Ефремов А.М., Светцов В.И. Параметры плазмы и кинетика образования и гибели активных частиц при разряде в HCl // *ТВТ*. 2006. Т. 44. № 2. С. 195.
 21. Физические величины / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.