

УДК 541.64

## **НЕРАВНОВЕСНАЯ ПЛАЗМА ХЛОРА — ХИМИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ**

**В. И. Светцов, А. М. Ефремов**

Ивановская государственная химико-технологическая академия, Иваново, Россия

*Приведены экспериментальные и расчетные данные по параметрам и количественному составу нейтральной и заряженной компонент хлорной плазмы, а также по скоростям термического и плазмохимического травления металлов и полупроводников. Рассмотрены механизмы влияния добавок аргона на скорость травления и возможности эмиссионной спектроскопии для контроля процесса травления. Предложены пути обезвреживания хлора в отходящих газах плазмохимических установок.*

Неравновесная газоразрядная плазма хлора в силу ряда специфических свойств имеет весьма широкие перспективы использования в технике и технологии, которые в настоящее время еще очень слабо реализуются. Поэтому представляется интересным обобщение результатов исследования хлорной плазмы и преломления последних к решению прикладных задач.

Рассматриваемый диапазон условий соответствует давлениям газа 10—1000 Па и удельным мощностям 0,01—10 Вт/см<sup>3</sup> при возбуждении разрядов тлеющего постоянного тока или высокочастотного. Концентрации атомов и молекул хлора в разряде определялись методом абсорбционной спектроско-

пии по методике, изложенной в работе [1]. Концентрации заряженных компонент плазмы (положительных, отрицательных ионов и электронов) вычислялись при решении кинетического уравнения Больцмана совместно с уравнениями химической кинетики образования и гибели этих частиц в квазистационарном приближении. При расчетах использовались экспериментальные данные по приведенной напряженности электрического поля [2] и набор сечений элементарных процессов с участием молекул и атомов хлора из [3]. Параметры и состав плазмы хлора, полученные экспериментально и при математическом моделировании для указанных условий, приведены в табл. 1.

Таблица 1

P, Па	E/N, Td	T <sub>r</sub> , K	α	Концентрация, см <sup>-3</sup>			β
				Cl <sub>2</sub> , ×10 <sup>16</sup>	Cl, ×10 <sup>16</sup>	e, ×10 <sup>9</sup>	
40	600	403	0,63	0,259	0,882	0,702	113,3
45	500	410	0,54	0,368	0,864	1,112	113,6
56	420	420	0,43	0,570	0,860	1,389	130,0
58	400	421	0,41	0,620	0,861	1,545	128,8
62	380	425	0,39	0,671	0,858	1,740	126,4
70	350	431	0,37	0,756	0,888	2,082	122,6
110	280	460	0,27	1,280	0,945	2,453	144,1
144	260	480	0,22	1,716	0,968	1,969	183,9
190	240	504	0,21	2,173	1,155	1,709	219,8
230	220	519	0,20	2,800	1,400	1,399	272,8
280	200	537	0,19	3,443	1,615	1,369	301,7

Примечание. Концентрация электронов  $e$  и  $\beta$  получены расчетным способом.

Состав нейтральной компоненты хлорной плазмы определяется в основном атомами хлора и молекулами в основном состоянии ( $10^{16}$  см<sup>-3</sup>), а заряженной — положительными и отрицательными ионами, концентрации которых на два порядка превышают концентрацию электронов ( $10^{11}$  и  $10^9$  см<sup>-3</sup> соответственно).

Расчетные данные по коэффициентам скоростей элементарных процессов показывают, что основным каналом образования атомов является диссоциативное возбуждение молекул при электронном ударе. При этом вклад диссоциативного прилипания в процесс образования свободных атомов хлора не превышает 8 % ( $1,7 \cdot 10^{-10} \div 2,0 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с и  $2,3 \cdot 10^{-8} \div 7,6 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с для диссоциативного прилипания и прямой диссоциации соответственно, в диапазоне E/N 600—200 Td и давлении хлора 40—280 Па). Гибель атомов происходит преимущественно гетерогенно по первому кинетическому порядку. Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле непосредственно в зоне плазмы составляет  $3,6 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$ , что несколько выше данных для послесвечения разряда ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ ) [4]. Это связано с дополнительной очисткой и активировкой поверхности под действием ионной и электронной бомбардировки.

Эффективный захват электронов молекулами хлора обеспечивает высокие значения средних энергий электронов и приведенной напряженности электрического поля по сравнению с большинством молекулярных газов. Относительная концентрация отрицательных ионов ( $\beta = N_-/N_e$ ) составляет 50—500, поэтому при моделировании плазмы и расчете концентраций нейтраль-

ных и заряженных частиц необходимо учитывать ионную проводимость, вклад которой соизмерим с электронной.

Хлор образует химические соединения с достаточно большим давлением паров со многими элементами периодической системы, поэтому хлорная плазма может быть использована для травления широкого круга материалов [5—7]. В качестве лимитирующей стадии взаимодействия здесь обычно рассматриваются адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности [7, 8]. Некоторые данные по скоростям травления различных объектов и вероятностям взаимодействия приведены в табл. 2. Следует отметить, что ряд металлов (Cu, Pb, Sn, Fe и др.) взаимодействует и с молекулярным хлором в чисто термических условиях (без разряда) при сравнительно низких температурах, и роль плазмы в этом случае сводится к дополнительной активировке процесса.

Таблица 2

Материал	Активная частица	$T_{\max}$ , К	$\Gamma_{\text{тр}}'$ , $10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Продукт в газовой фазе	Излучающий компонент	$\lambda$ , нм
<i>Термическое хлорирование (без разряда)</i>						
Cu	$\text{Cl}_2$	—	2,10	$\text{Cu}_3\text{Cl}_3$	—	—
Al	$\text{Cl}_2$	483	0,31	$\text{AlCl}_3$	—	—
Pb	$\text{Cl}_2$	700	0,17	$\text{PbCl}_2$	—	—
In	$\text{Cl}_2$	430	0,20	$\text{InCl}_2$	—	—
<i>Плазмохимическое травление</i>						
Cu	$\text{Cl}_2, \text{Cl}$	—	4,50	$\text{Cu}_3\text{Cl}_3$	CuCl	435,6; 444,0
Al	$\text{Cl}_2, \text{Cl}$	—	0,66	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$	Cu AlCl	324,7; 327,4 261,0
Mo	$\text{Cl}_2, \text{Cl}$	645	0,22	$\text{MoCl}_x$	Al	394,4; 396,2
Ta	$\text{Cl}_2, \text{Cl}$	1000	0,35	$\text{TaCl}_5$	Mo	386,4; 379,8
Nb	Cl	573	0,33	$\text{NbCl}_5$	Ta	271,5
W	Cl	403	0,17	$\text{WCl}_6$	Nb	405,9
Si	Cl	493	0,21	$\text{SiCl}_4$	W	400,9; 429,4
GaAs	Cl	—	0,78	$\text{GaCl}_3$	SiCl	287,0
—	—	—	—	$\text{AsCl}_5$	Ga	403,3; 417,2
—	—	—	—	—	GaCl	338,4; 334,7
—	—	—	—	—	As	234,9

Сохранение или увеличение скорости процесса при разбавлении (вплоть до десятикратного) хлора инертными газами с сохранением на постоянном уровне общего давления смеси расширяет возможности применения хлора в процессах плазмохимического травления. Такой эффект проявляется при травлении кремния и арсенида галлия в плазме смеси  $\text{Cl}_2$ —Ar и открывает интересные технологические перспективы с точки зрения уменьшения расхода активного газа и создания экологически чистого производства. Причина данного явления до сих пор полностью не ясна, а в качестве его объяснения в литературе [9, 10] предлагается увеличение скорости объемной генерации атомов хлора за счет диссоциации молекул при их взаимодействии с метастабильными атомами инертного газа.

Расчеты при решении уравнения Больцмана показывают, что коэффициенты скорости диссоциации молекул хлора прямым электронным ударом

в среднем на два порядка величины больше коэффициентов скоростей образования метастабильных атомов аргона ( $1,4 \cdot 10^{-8}$  и  $7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с соответственно при содержании аргона в смеси 90 %), что связано с большим различием в пороговых энергиях этих процессов (2,5 эВ для диссоциации Cl<sub>2</sub> и 11,5 эВ — для образования метастабильных атомов) при близких сечениях в максимуме функции распределения. Расчеты скоростей соответствующих процессов показали, что даже в предположении, что все метастабильные атомы аргона расходуются на диссоциацию молекул хлора (оценка "сверху"), вклад ступенчатой диссоциации Cl<sub>2</sub> становится заметным (~10 % от прямой диссоциации) лишь при концентрациях аргона в смеси более 90 %. Поэтому с учетом гибели метастабильных атомов в других процессах, как объемных, так и гетерогенных, можно заключить, что реакции с их участием не могут обеспечить наблюдаемого экспериментально увеличения скорости травления и концентрации атомов хлора в плазме смеси хлор—аргон. В то же время, из зависимости скорости диссоциации молекул хлора при прямом электронном ударе от концентрации аргона, приведенной на рис. 1, видно, что увеличение содержания инертного газа до 90 % приводит к уменьшению скорости диссоциации всего в два раза (от  $1,6 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> до  $0,8 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> при изменении концентрации аргона от 3 до 90 %), что в значительной мере может служить причиной наблюдаемого экспериментально эффекта. Наиболее вероятным объяснением здесь служит одновременное воздействие двух факторов: увеличение скорости образования атомов за счет изменения электрофизических параметров плазмы и влияние добавок аргона на гетерогенные стадии травления, проявляющееся через интенсификацию десорбции продуктов реакции при ионной бомбардировке поверхности образца.

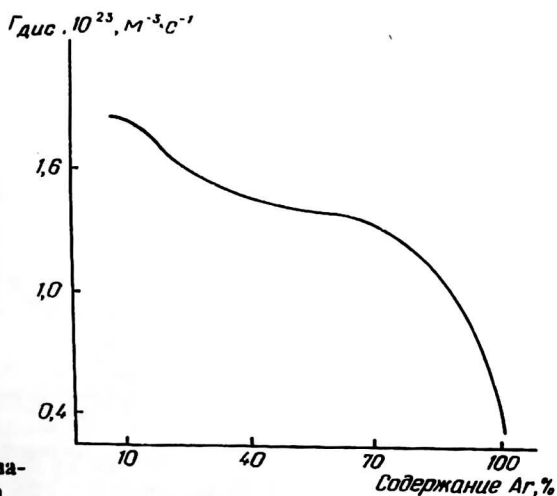


Рис. 1. Зависимость скорости прямой диссоциации молекул хлора от содержания аргона в смеси ( $p_{\text{общ}} = 133$  Па)

В настоящее время большое распространение при исследовании кинетических закономерностей и технологическом контроле процессов плазмохимического травления получила оптическая эмиссионная спектроскопия. Спектр излучения разряда в чистом хлоре (рис. 2) характеризуется наличием ряда молекулярных полос с максимумами при 256, 307 и 510 нм и двух групп достаточно интенсивных линий атомарного хлора: в сине-зеленой части спектра с  $\lambda = 432; 436, 437$  и  $452,6$  нм и в ближней инфракрасной об-

ласти с  $\lambda = 725,6; 741$  и  $755$  нм, причем на полосе 256 нм получена генерация лазерного излучения. При наличии объектов травления в спектре появляются линии атомов и полосы хлоридов продуктов взаимодействия. Некоторые данные об излучении плазмы при травлении различных материалов приведены в табл. 2. Эксперименты показали, что для таких материалов, как Al, Nb, Cu, GaAs возможны эффективный контроль скорости процесса травления и регистрация моментов его начала и окончания не только по излучению продуктов реакции, но и самих активных частиц — атомов и молекул хлора. Для всех упомянутых материалов чувствительность спектрального метода контроля по концентрации продуктов взаимодействия в газовой фазе составляет  $10^9 \div 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Для слежения за относительной концентрацией молекул Cl<sub>2</sub> в ходе травления целесообразно использовать полосу 307,4 нм, которая устойчиво проявляется во всем исследованном диапазоне условий и имеет достаточно высокую интенсивность. Для определения относительной концентрации атомов по тем же причинам предпочтительна линия 452,6 нм. Кроме того, высокий потенциал возбуждения верхнего уровня (11,9 эВ) позволяет пренебречь возможностью диссоциативного возбуждения атомов, ибо пороговая энергия этого процесса (~14,4 эВ) превышает энергию ионизации молекулы хлора (~12,5 эВ).

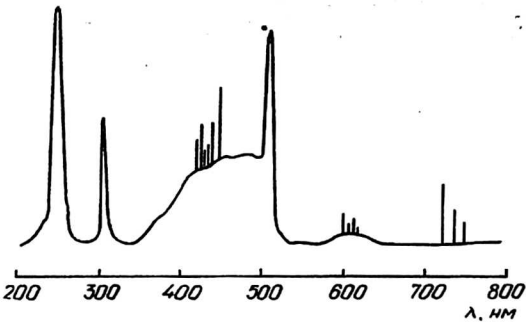


Рис. 2. Спектр излучения тлеющего разряда постоянного тока в хлоре

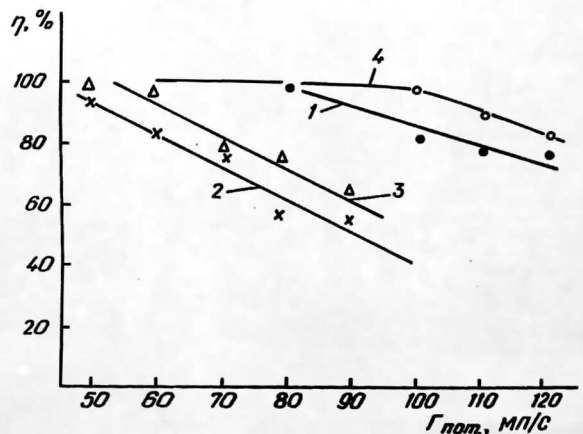


Рис. 3. Зависимость степени обезвреживания хлора от расхода газа:

1 — ловушка с Си-стружками при  $T = 350$  °С; 2 — ловушка с Fe-стружками при  $T = 350$  °С; 3 — То же + ВЧ-разряд; 4 — То же, при  $T = 500$  °С

Основным сдерживающим фактором при использовании хлора в качестве плазмообразующего газа является его высокая токсичность. В этом плане следует обратить внимание на возможность создания замкнутого безотходного по газовой фазе плазмохимического цикла, в котором хлор получают непосредственно на входе в плазмохимическую установку (например, при гермическом разложении бихлорида меди), а обезвреживание его и продуктов травления проводят в устройстве, расположенном между реактором и системой откачки, путем связывания токсичных газов в твердые соединения. Простейшим примером такого устройства для обезвреживания самого активного газа служит нагреваемая ловушка с металлической фольгой, причем степень обезвреживания (доля связанного хлора) может варьироваться в широких пределах в зависимости от рода используемого металла, температуры и скорости потока газа. Представленные на рис. 3 данные показывают, что при использовании наполнения в виде медной или железной стружки возможно получение высоких (более 90 %) степеней обезвреживания при скоростях потока газа, близких к технологическим режимам типовых плазмохимических установок.

## Л и т е р а т у р а

1. Светцов В. И., Куприяновская А. П., Марышев А. Б. // ЖПС, 1981. Т. 35. № 2. С. 205.
2. Куприяновская А. П., Светцов В. И., Рыбкин В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1986. Т. 33. № 9. С. 31.
3. 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 (Обзор). — Деп. в ВИНТИ, 1990. — 59 с.
4. Слупе М. А. А., Stedman D. H. // Trans. Faraday Soc., 1988. V. 64, № 550. Part 10. P. 2968.
5. Данилин Б. С., Куреев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 264 с.
6. Плазменная технология в производстве СБИС. — М.: Мир, 1987. — 470 с.
7. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. — М.: Радио и связь, 1986. — 232 с.
8. Словецкий Д. И. Гетерогенные реакции в неравновесной низкотемпературной плазме. — В кн.: Химия плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1989. Вып. 15. С. 208.
9. Врублевский Э. М., Гусев А. В., Жидков А. Г. // Науч. тр./ФИАН, 1989. Вып. 10. С. 3.
10. Врублевский Э. М., Гусев А. В., Жидков А. Г. // ХВЭ. 1990, Т. 24. № 4. С. 356.

Работа доложена на 2-м Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95)

Статья поступила в редакцию 30 июня 1995 г.

## NONEQUILIBRUM CHLORINE PLASMA — CHEMISTRY AND APPLICATIONS

V. I. Svetsov, A. M. Efremov

Ivanovo State Academy of Chemistry & Technology, Ivanovo, Russia

*Experimental and calculated data about chlorine plasma properties, neutral and charged species concentrations, metals and semiconductors etching rates are presented. The ways of argon addition influence on etching rate behaviour and the ability of optical emission spectroscopy for etching process control were analyzed. The method for chlorine-containing wasted gases neutralization was proposed.*