# ДИССОЦИАТИВНЫЙ РЕЖИМ ВЧ ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

### В.А. Лисовский

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина Украина Поступила в редакцию 10.08.2006

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования BЧ емкостного разряда в SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> и SiH<sub>4</sub> низкого давления. Показано, что BЧ разряд в этих газах может существовать не только в слаботочной ( $\alpha$ -) и сильноточной ( $\gamma$ -) модах, но и в диссоциативной  $\delta$ -моде. Эта  $\delta$ -мода характеризуется высокой степенью диссоциации молекул газа, высокими плотностью плазмы, температурой электронов и активным током разряда, и является промежуточной между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модами. Причиной появления  $\delta$ -моды является резкое увеличение скорости диссоциации молекул газа электронным ударом, начиная с некоторой пороговой величины BЧ напряжения. При этом пороговая энергия ионизации образующихся радикалов (SF<sub>x</sub> x = 1 - 5, NF<sub>x</sub> x = 1 - 2 и SiH<sub>x</sub> x = 1 - 3) меньше потенциала ионизации молекул SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> и SiH<sub>4</sub>. Показано, что существующий в анодной фазе приэлектродного слоя двойной слой играет важную роль в поддержании как  $\alpha$ -моды, так и  $\delta$ -моды, однако, он не является причиной перехода BЧ разряда из  $\alpha$ - в  $\delta$ -моду.

Как известно [1 – 11], ВЧ разряд может гореть в двух различных режимах: слаботочном (α-) и сильноточном (γ-режиме). В α-режиме электроны приобретают энергию для ионизации атомов газа в ВЧ поле в квазинейтральной плазме, при этом эмиссия электронов с поверхностей электродов в поддержании разряда большой роли не играет. Проводимость приэлектродных слоев мала, а ток между плазмой и электродами замыкается в основном током смещения. Однако авторы [6] с помощью гидродинамического моделирования показали, что в α-режиме электроны заполняют приэлектродный слой в течение его анодной фазы. В катодной фазе движущаяся граница расширяющегося слоя выметает эти электроны обратно в плазму, при этом они могут приобретать энергию благодаря повышенному электрическому полю в слое. Моделирование [6] также показало, что скорость ионизации молекул газа электронами, выметенными расширяющейся границей слоя, значительно превышает скорость ионизации электронами, получившими энергию от ВЧ электрического поля в плазменном объеме. В у-режиме в приэлектродных слоях развиваются электронные лавины, ионизация атомов газа электронным ударом происходит в основном вблизи границы приэлектродный слой - квазинейтральная плазма, при этом

жения электронов и поддержание разряда. Приэлектродные слои в у-режиме обладают значительной проводимостью и по характеристикам подобны катодному слою тлеющего разряда постоянного тока. Эксперименты [4, 5, 7, 11 – 13] и численные расчеты [7 – 10] показывают, что ВЧ разряд при средних давлениях газа переходит из α- в γ-режим резким скачком, при этом в несколько раз увеличиваются плотность плазмы в разрядном объеме и амплитуда ВЧ тока. При средних давлениях газа α-γ переход сопровождается полной перестройкой пространственной структуры ВЧ разряда (если в α-режиме плотность плазмы максимальна в центре разряда, то в ү-режиме максимумы плотности плазмы наблюдаются вблизи границы приэлектродного слоя, а в центральной области разряда на осевом распределении плотности плазмы наблюдается минимум). При промежуточных давлениях (р ~ 1 Торр) ВЧ разряд переходит из α- в γ-режим плавно, без резких скачков [3, 7, 11]. При этом при достаточно больших расстояниях между электродами (> 1 см) в ВЧ разряде в инертных газах наблюдаются отрицательная дифференциальная проводимость [2] и немонотонное поведение плотности плазмы в центральной области разряда [15]

эмиссия электронов с поверхностей электро-

дов существенно влияет на процесс размно-

(ток проводимости в цепи электродов и плотность плазмы в центре разряда с ростом ВЧ напряжения уменьшаются вплоть до окончательной перестройки разряда в γ-режим), в квазинейтральной плазме возникают низкочастотные плазменные шумы и колебания [15].

### ОПИСАНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

В нашей первой исследовательской камере (см. рис. 1) емкостный ВЧ разряд зажигался при частотах ВЧ поля f = 13,56 МГц и f = 27,12 МГц. Эксперименты проводились в ряде газов (SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>) в диапазоне давлений *p* ≈ 0,01 – 10 Торр при расстояниях между электродами L = 2 - 31 мм. Плоские параллельные электроды из алюминия имели диаметр 143 мм. ВЧ напряжение с амплитудой  $U_{rf} < 1500 \text{ B}$  от генератора подавалось через согласующее устройство к потенциальному электроду, в то время как другой электрод был заземлен. Электроды располагались внутри кварцевой трубки с внутренним диаметром 145 мм. Исследуемый газ напускался внутрь камеры через маленькие отверстия в одном из электродов и затем откачивался через зазор между вторым электродом и стенкой кварцевой трубки. Эта разрядная камера была полностью окружена заземленной сеткой и помещалась внутри большой заземленной камеры диаметром 315 мм и высотой 231 мм (см. рис.1). Заземленная сетка, кварцевая трубка вокруг электродов и более низкое давление газа (на 1 – 2 порядка величины) в большой камере препятствовали зажиганию самостоятельного ВЧ разряда в ней. Внешняя

ВЧ генератор

камера имела достаточно большое окно из кварцевого стекла, позволяющее наблюдать поведение разряда в различных режимах горения.

ВЧ напряжение  $U_{rf}$  измерялось с помощью так называемого "ВЧ зонда" (RF probe Z'SCAN, Advanced Energy). Этот ВЧ зонд располагался на минимально возможном расстоянии от ВЧ электрода. Z'SCAN позволял регистрировать не только величины ВЧ напряжения, ВЧ тока, угла сдвига фазы между током и напряжением ф и активную ВЧ мощность для основной частоты, но также величины ВЧ напряжения и тока для шести гармоник. Мы использовали ВЧ генератор RF5S (RF Power Products Inc.) с номинальной мощностью 500 Вт и согласующее устройство PFM matching box (Huettinger Elektronik GmbH) L-типа. В ряде экспериментов использовался также ВЧ генератор Advanced Energy с номинальной мощностью 2 кВт.

Давление газа измерялось с помощью емкостных манометров-баратронов (MKS Instruments) для 10 и 1000 Торр. Напуск газа устанавливался в диапазоне 5 – 100 см<sup>3</sup>/мин с помощью контроллера потока, а давление газа регулировалось с помощью контроллера давления газа, автоматически поддерживающим выбранную фиксированную величину давления газа в камере.

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 421 (Balzers) позволял анализировать состав нейтрального газа, выходящего из разрядной камеры в систему откачки.

Ряд экспериментов был выполнен также с другой установкой (рис. 2). Эксперименты проводились в диапазоне давлений газа (SF<sub>6</sub> и его смеси с кислородом) p = 0,05 - 0,6 Торр в диапазоне амплитуды ВЧ напряжений



Corancytomee

 $U_{rf} \leq 500$  В и частоте ВЧ поля f = 13,56 МГц. ВЧ разряд зажигался между двумя плоскими параллельными электродами диаметром 12 см и зазором между ними 3 см. ВЧ мощность с заданной частотой создавалась генератором сигналов (Marconi Instruments), подключенным к усилителю мощности 150 Вт (Amplifier Research, 150А220). ВЧ напряжение подавалось на верхний электрод через согласующее устройство L-типа. Обратная сторона ВЧ электрода была заэкранирована с помощью заземленного экрана, который препятствовал зажиганию разряда за ВЧ электродом. Нижний электрод был заземлен, а плазма в зазоре между электродами ограничивалась цилиндрической стальной сеткой, прикрепленной к заземленному экрану. Величины ВЧ напряжения и тока измерялись с помощью ВЧ датчика (Coaxial dynamics 87004) и токового зонда (Eaton 91550), установленных на вводе мощности вблизи ВЧ электрода, и регистрировались с помощью цифрового осциллографа. Измеритель мощности, установленный между усилителем и согласующим устройством, позволял определить активную мощность. Площадь ВЧ электрода была в 2 раза меньше площади заземленных поверхностей (электрода и сетки).

Температура электронов Т<sub>е</sub> и потенциал плазмы определялись с помощью одиночного цилиндрического зонда из платины (длиной 6 мм и диаметром 0,18 мм), установленном в центре разряда, при этом ось зонда была параллельной поверхности электродов. Ленгмюровский зонд (SmartProbe, Scientific Systems) содержал ВЧ компенсацию для частоты 13,56 МГц. Компенсационный электрод (the reference probe) имел площадь 3,5 см<sup>2</sup>, шунтирующая емкость была равна 50 пФ. Блокирующий импеданс зондовой цепи превышал 100 кОм для 13,56 МГц. Температура электронов Т определялась из зондовых вольт-амперных характеристик (из угла наклона линейного участка на зависимости электронного тока на зонд от напряжения на зонде, построенном в полулогарифмическом масштабе).

Видимое излучение из центра разряда с помощью линз направлялось на щель моно-

хроматора с фотоумножителем. С помощью этого монохроматора, в частности, проведены измерения интенсивности свечения линий атомных фтора и кислорода с длинами волн 7037,5 Å и 7770 Å, соответственно.

# ВЧ РАЗРЯД В SF<sub>6</sub>

Элегаз (шестифтористая сера) (SF<sub>6</sub>) является искусственным газом, который широко используется в энергетике, производстве полупроводниковых устройств, как реактивный газ при повторной обработке алюминия для уменьшения его пористости, тепловой и звуковой изоляции, шинах самолетов, подводном плавании, каналах сверхзвукового потока газа и т.д. [16].

ВЧ емкостный разряд в SF<sub>6</sub> широко применяется в технологических процессах травления кремнийсодержащих материалов (кремний, поликремний, нитрид кремния, кремний-германиевые соединения), титана, вольфрама и нитрида вольфрама, арсенида галлия GaAs, пьезоэлектрических материалов, обработки полиэтиленовых пленок и текстиля, очистки стенок технологических камер от продуктов травления или осаждения и т.д. Поэтому экспериментальному и теоретическому исследованию ВЧ разряда в SF<sub>6</sub> посвящено большое количество работ. Коротко рассмотрим основные результаты, полученные другими авторами.

Picard et al. [17] идентифицировали нейтральные молекулы, положительные и отрицательные ионы, выходящие из ВЧ разряда в SF<sub>6</sub> и их концентрации с помощью масс-спектрометра и ленгмюровского зонда как функции давления газа, напуска газа и ВЧ мощности. Kline [18] использовал Монте-Карло код и решение уравнения Больцмана, чтобы изучить кинетику электронов в ВЧ разряде низкого давления в SF<sub>6</sub>. Данная модель использовалась для количественных оценок производства химически активных молекул и параметров их переноса, а также скорости травления кремния. Anderson et al. [19] с помощью анализа уравнения Больцмана получили временные зависимости функций распределения электронов по энергиям при постоянных мощности и давлении смеси

SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> с изменением концентрации кислорода. Maundrill et al. [20] с помощью ВЧ компенсированного зонда получили, что отрицательные ионы играют важную роль в плазме, в которой плотность положительных ионов  $N_i$ превышает электронную  $N_{a}$ . Suganomata et al. [21] исследовали пространственно-временное изменение эмиссии света из SF<sub>6</sub> плоскопараллельного разряда при частотах 100 кГц и 500 кГц. Они получили, что при частоте 500 кГц эмиссия света была более интенсивной вблизи мгновенного анода, чем из отрицательного свечения. Bletzinger [22] измерил электрические характеристики ВЧ разряда в смесях аргона с электроотрицательными газами (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) и получил, что наличие прилипания электронов к молекулам газа приводит к значительному увеличению импеданса разряда и сдвигает кривую α-γ перехода разряда в область более низких давлений. Измерение электрического поля в приэлектродном слое показало, что добавка электроотрицательных молекул увеличивает напряженность электрического поля на порядок величины. Radovanov et al. [23] использовали оптическую эмиссионную спектроскопию для изучения ВЧ разряда в SF<sub>6</sub> и его смеси с аргоном Ar и/или N<sub>2</sub> и получили аномальное поведение интенсивности линий излучения с изменением мощности (в приэлектродных слоях и плазме интенсивности линий света вели себя по-разному). Utagikar et al. [24] измерили электронную и ионную концентрации в низкочастотном 100 кГц SF<sub>6</sub> разряде.

Какиta et al. [25] экспериментально исследовали электрические характеристики ВЧ разряда в SF<sub>6</sub> и его смесях с N<sub>2</sub>. С помощью измеренных пространственно-временных профилей оптической эмиссии была проанализирована кинетика процессов, приводящих к различным наблюдаемым характеристикам. Вольт-амперные характеристики при 13 МГц имеют два различных участка, между которыми наблюдался переход, похожий на  $\alpha$ - $\gamma$ переход в электроположительных газах. Однако из оптических измерений следует, что в этих двух режимах в SF<sub>6</sub> ионизация вторичными эмиссионными электронами отсутствовала, т.е. ВЧ разряд не переходи в  $\gamma$ -режим. лаксационную модель разрядной структуры, предсказали перенос радикалов к поверхности и исследовали пространственно-временную структуру разряда в диапазоне давлений 0,05 - 0,5 Торр при частоте 13,56 МГц. Показана значительная роль двойного слоя, который появляется внутри приэлектродного слоя вблизи мгновенного анода. Ионизация в этом двойном слое является важным механизмом поддержания разряда, в то время как процесс отлипания электронов от электроотрицательных ионов незначительно влияет на структуру ВЧ разряда в SF<sub>6</sub>. St-Onge et al. [27] использовали лазер-индуцированную флуоресцентную спектроскопию, чтобы изучить, с разрешением в пространстве и времени, процессы, приводящие к формированию и потерям двухатомной серы в SF<sub>6</sub> плазме. S<sub>2</sub> формируется большей частью на поверхностях электродов и стенках камеры, при условиях, когда велика концентрация атомов фтора, и теряется из-за диффузии наружу разрядного промежутка. Becker et al. [28] исследовали энергетические распределения ионов  $SF_x^+$  (x = 1 ÷ 5), F<sup>+</sup>, F<sub>2</sub><sup>+</sup> и S<sup>+</sup>, выходящих из  $SF_6$ плазмы в диапазоне давлений of 7,5·10<sup>-4</sup> -0,011 Торр для постоянных напряжений автосмещения между 50 и 300 В и частоте 13,56 МГц. Копо et al. [29] измерили плотности электронов, положительных и отрицательных ионов как функции давления (0,03 – 0,7 Торр) и ВЧ мощности. Найдено, что при низких давлениях < 0,1 Торр плотность ионов превышала плотность электронов в несколько сотен раз, отношение ион/электронной плотностей увеличивалось с ростом давления и достигало нескольких тысяч при давлении SF<sub>6</sub> 0,7 Topp. Okuno et al. [30] с помощью эмиссионного зонда изучили структуру потенциала в ВЧ асимметричном разряде (13,56 МГц), содержащем отрицательные ионы (SF<sub>6</sub> в гелии). Профиль потенциала типа двойного слоя был обнаружен вблизи мгновенного анода, в отличие от почти плоского профиля в чистом гелии. Плотность элект-

Угол сдвига фазы между током и напряже-

нием был гораздо меньше, чем в электрополо-

жительном газе, т.е. разряд в SF<sub>6</sub> был более

резистивным. Nakano et al. [26], используя ре-

ронов, частота столкновения электронов с молекулами газа, а также активная мощность были определены Klick et al. [31]. Kawata et al. [32] исследовали диссипацию мощности в ВЧ разрядах в SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> и Ar с помощью осциллограмм напряжения и тока в плоско-параллельном реакторе. Mateev et al. [33] разработали аналитическую макроскопическую модель, позволяющую определить постоянное напряжение автосмещения в зависимости от ВЧ активной мощности в у-режиме асимметричного разряда низкого давления в SF<sub>6</sub> и О<sub>2</sub>. Amouroux et al. [34] исследовали процесс разложения SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> и их смесей в неравновесной плазме, а также их взаимодействие с пленками полиэтилена.

Foest et al. [35] исследовали ВЧ разряд в SF<sub>6</sub> при частоте 13,56 МГц в разрядной камере "GEC reference cell" в диапазоне давлений газа 0,03 – 0,25 Торр и амплитуде приложенного ВЧ напряжения 50 – 150 В. Они получили, что с ростом давления газа плазма становится более резистивной. Наблюдались резко выраженный пик интенсивности оптической эмиссии вблизи ВЧ электрода и формирование двойного слоя вблизи границы приэлектродного слоя. Значительная часть молекул SF<sub>6</sub> (вплоть до 80% в некоторых случаях) может быть диссоциирована после зажигания ВЧ разряда. Koike et al. [36] изучили процесс разложения  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$  и NF<sub>3</sub> и получили, что степени диссоциации молекул этих газов расположены в порядке  $C_{2}F_{6} > NF_{3} >> SF_{6} > CF_{4}$ . При этом в исследованном диапазоне активной мощности разряда степень диссоциации для SF<sub>6</sub> не превышала 5-6 %. Noding et al. [37] исследовали функции распределения ионов по энергиям для SF<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 0,5), F<sup>+</sup> и F<sub>2</sub><sup>+</sup> ионов в SF<sub>6</sub> плазме в диапазоне давлений 7,52.10-4 – 0,038 Торр при частоте 13,56 МГц.

Несмотря на то, что для этого краткого обзора были выбраны только самые интересные статьи, в список вошли 20 работ. Может создаться впечатление, что ВЧ разряд в  $SF_6$  исследован настолько подробно, что нет какойлибо необходимости в дальнейших исследованиях. Однако легко увидеть, что только в работах [25] и [35] рассматриваются режимы горения разряда и переход между ними. При этом авторы [25, 35] утверждают, что наличие участка с резким повышением разрядного тока с ростом ВЧ напряжения вызвано появлением двойных слоев в приэлектродных слоях и увеличением ВЧ электрического поля в разрядном объеме. Более того, наблюдаются разногласия в оценке степени диссоциации молекул SF<sub>6</sub> в разряде: в работе [35] получены значения вплоть до 80%, а авторы [36] заявили о низкой степени диссоциации – не более 6%. Поэтому очевидно, что полного понимания физических процессов в ВЧ разряде в SF<sub>6</sub> пока нет.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Авторы [25, 35] предположили, что наличие резкого повышения разрядного тока с ростом ВЧ напряжения вызвано появлением двойных слоев в приэлектродных слоях и, как следствие, увеличением ВЧ электрического поля в разрядном объеме. При этом авторы [25, 35] приводят лишь небольшое количество вольтамперных характеристик разряда (в работе [25] представлены ВАХ для давлений SF<sub>6</sub> 0,1 Торр, 0,5 Торр и 1 Торр, а авторы [35] ограничились лишь одной ВАХ для давления SF<sub>6</sub>0,1 Торр). Из этих результатов трудно понять, что именно происходит с ВАХ при изменении давления газа, в каких режимах существует разряд при различных условиях. На взгляд автора этой статьи, авторы [25, 35] сделали ошибочные выводы о режимах горения ВЧ разряда в SF<sub>6</sub>.

Сначала рассмотрим результаты, полученные нами для камеры, показанной на рис. 1, для зазора между электродами L = 25 мм и напуска газа Q = 5 см<sup>3</sup>/мин. На рис. 3 показаны зависимости амплитуды ВЧ тока  $I_{rf}$ , угла сдвига фазы  $\varphi$  между ВЧ током и напряжением, активного ВЧ тока  $I_{rf} \cos(\varphi)$  и активной мощности  $P_{dlv}$  от амплитуды ВЧ напряжения для разных давлений SF<sub>6</sub>. На рис. 3 представлены 8 ВАХ в диапазоне давлений SF<sub>6</sub> p = 0,045– 1,125 Торр (всего для этого диапазона давлений были измерены 22 ВАХ).

Анализ представленных на рис. 3 результатов лучше начать с кривых для более высо-



Рис. 3. Зависимость амплитуды ВЧ тока – а), угла сдвига фазы между ВЧ током и напряжением – б), активного ВЧ тока – в) и активной мощности – г) от приложенного ВЧ напряжения. SF<sub>6</sub>, L = 25 мм.

ких давлений. При достаточно большом давлении SF<sub>6</sub>  $p \approx 1$  Торр ВЧ разряд при низких значениях активной мощности (единицы – десятки Ватт) горит сначала в явно слаботочном ( $\alpha$ -) режиме, при этом его ВАХ является положительной (с ростом ВЧ напряжения наблюдается увеличение активного тока). После достижения ВЧ напряжением некоторой критической величины разряд скачком сжимается в шнур (контрагированный разряд), ВАХ которого является отрицательной (это было ранее показано, например, Ogle и Woolsey [38]).

По-видимому, при больших давлениях SF<sub>6</sub> контрагированный разряд является сильноточным (ү-) режимом ВЧ разряда (его характеристики – амплитуда ВЧ тока I<sub>1</sub>, угол сдвига фазы  $\phi$ , активный ВЧ ток  $I_{rf} \cos(\phi)$  и активная мощность  $P_{db}$ , распределение разрядного свечения - резко отличаются от характеристик слаботочного режима). Теперь уменьшим давление SF<sub>6</sub> и увидим, что в диапазоне давлений  $p \approx 0.2 - 0.6$  Торр слаботочный режим: 1) существует в более узком диапазоне ВЧ напряжений и 2) сменяется каким-то режимом с резким ростом ВЧ тока при сравнительно небольшом увеличении ВЧ напряжения. Этот режим (назовем его условно б-режимом) не похож на сильноточный у-режим, но в то же

время его трудно отнести к слабо-точному режиму из-за чрезмерно высокой величины активного ВЧ тока (несколько ам-пер в брежиме и 100 – 300 мА в  $\alpha$ -режиме). При ВЧ напряжении, соответствующем пере-ходу разряда из  $\alpha$ - в б-режим, на ВАХ наблюдается характерный излом, что позволяет проследить  $\alpha$ -б переход даже при самых низких исследованных нами давлениях газа.

На рис. 4 показаны кривая зажигания  $U_{br}(p)$ , кривая погасания  $U_{ext}(p)$  и кривая перехода из  $\alpha$ -режима  $\delta$ -режим  $U_{\alpha-\delta}(p)$ . Кривая зажигания ВЧ емкостного разряда в SF<sub>6</sub>, как и в других газах, имеет область неоднозначной зависимости пробойного ВЧ напряжения



Рис. 4. Кривая зажигания  $U_{br}$ , кривая погасания  $U_{ext}$  и кривая перехода из  $\alpha$ -режима в  $\delta$ -режим  $U_{\alpha-\delta}$ . SF<sub>6</sub>, L = 25 мм.

от давления газа. В отличие от азота и водорода [39], кривая погасания в области высоких давлений SF<sub>6</sub> (> 0,3 Торр) проходит очень близко к кривой зажигания, напряжение зажигания разряда всего лишь на 15 – 25 В превышает напряжение погасания (что связано, по-видимому, с сильным прилипанием свободных электронов к молекулам SF<sub>4</sub>). Из рис. 4 следует, что слаботочный режим может существовать только в сравнительно узком диапазоне ВЧ напряжений U<sub>rf</sub> между кривой погасания разряда U<sub>ext</sub> и кривой перехода из α-режима в δ-режим  $\widetilde{U}_{\alpha-\delta}$ . При более высоких ВЧ напряжениях разряд горел в б-режиме, и только при напряжениях более 450 В мог наблюдаться сильноточный у-режим.

На рис. 5 показаны зависимости ВЧ тока  $I_{rf}$  угла сдвига фазы  $\varphi$ , активного ВЧ тока  $I_{rf} \cos(\varphi)$  и активной мощности  $P_{dlv}$  от давления газа для нескольких фиксированных значений ВЧ напряжения (при  $U_{rf} > U_{\alpha-\delta}$ ). Амплитуда ВЧ тока, активный ВЧ ток и активная мощность имеют максимумы (угол сдвига фазы  $\varphi$  имеет минимум), слева от которых разряд горит в  $\delta$ -режиме, а справа (при более высоких давлениях SF<sub>6</sub>) мы видим слаботочный ( $\alpha$ -) режим. Чем выше величина ВЧ напряжения, тем более резким скачком изменяются характеристики ВЧ разряда при повышении давления SF<sub>6</sub> и переходе к слаботочному  $\alpha$ -режиму.

С помощью квадрупольного масс-спектрометра мы измерили масс-спектры газовой смеси, выходящей из разрядного промежутка



Рис. 5. Зависимость амплитуды ВЧ тока (а), угла сдвига фазы между ВЧ током и напряжением (б), активного ВЧ тока (в) и активной мощности (г) от давления  $SF_6$ , L = 25 мм.

ФІП ФИП PSE, 2006, т. 4, № 3 – 4, vol. 4, No. 3 – 4

при различных условиях. На рис. 6 показаны масс-спектры слаботочного α-режима и δ-режима.



Рис. 6. Масс-спектры газа, выходящего из разрядной камеры, для: а) –  $\alpha$ -режима,  $U_{rf} = 141$  В и б) –  $\delta$ -режима,  $U_{rf} = 226$  В. SF<sub>6</sub>, L = 25 мм, p = 0,375 Торр.

Из рис. 6 следует, что масс-спектр  $\alpha$ -режима состоит из пиков SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SF<sup>+</sup>, а также S<sub>2</sub><sup>+</sup>. После перехода ВЧ разряда в δрежим в масс-спектре появился пик SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, характеризующий продукт реакции кремния со фтором SiF<sub>4</sub>. По-видимому, SiF<sub>4</sub> в нашей камере мог появиться при травлении стенок кварцевой трубки фтором, образовавшимся при диссоциации молекул SF<sub>6</sub>.

Наиболее интересными здесь для нас являются пики  $SF_5^+$ ,  $SiF_3^+$  and  $S_2^+$ , зависимость которых от ВЧ напряжения представлена на рис. 7. Мы выбрали эти три пика из следующих соображений. Нашей целью является оценить степень диссоциации молекул  $SF_6$  в ВЧ разряде при разных режимах горения. Очевидно, что мы должны анализировать пик  $SF_5^+$ , который характеризует концентрацию молекул  $SF_6$ . На величину степени диссоциации указывает также интенсивность пика  $S_2^+$ , т.к. молекулы серы могут возникнуть только при полной диссоциации молекул SF<sub>6</sub>. Пик SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> также очень важен, т.к. он показывает, насколько быстро травится стенка кварцевой трубки разрядной камеры атомами и молекулами фтора.

Концентрация атомарного и молекулярного фтора F и F<sub>2</sub>, измеряемая нашим масс-спектрометром, вряд ли соответствует реальной концентрации фтора в разряде. Газ, выходящий из разрядной камеры, откачивается через узкую щель между заземленным электродом и стенкой кварцевой трубки, а затем часть газа через узкий капилляр поступает в массспектрометр для анализа. Химически активный фтор успевает вступить в реакцию с поверхностью электрода, стенкой кварцевой трубки и стенками капилляра, рекомбинировать с радикалами SF, на стенках, и в результате обычно масс-спектрометр показывает пики фтора F<sup>+</sup> и F<sub>2</sub><sup>+</sup>, образовавшегося в самом масс-спектрометре при ионизации молекул SF<sub>6</sub>. Но информацию о наличии атомов и молекул фтора в разряде мы можем получить из интенсивности пика SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, т.к. чем больше фтора появилось из-за диссоциации молекул SF<sub>6</sub>, тем с большей скоростью травится поверхность кварцевой трубки и тем больше концентрация конечного продукта травления SiF₄.



Рис. 7. Зависимость интенсивностей пиков  $SF_5^+$ ,  $SiF_3^+$  и  $S_2^+$  от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления  $SF_6$  p = 0,375 Topp.

Как мы видим из рис. 7, интенсивность пика SF<sub>5</sub><sup>+</sup> в  $\alpha$ -режиме с ростом ВЧ напряжения медленно увеличивается, а после перехода в  $\delta$ -режим в диапазоне  $U_{rf} = 205 - 230$  В наблюдается уменьшение интенсивности пика SF<sub>5</sub><sup>+</sup> примерно в 1,5 раза. Интенсивности пиков SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> и S<sub>2</sub><sup>+</sup> в  $\alpha$ -режиме слабо уменьшаются, но после перехода в  $\delta$ -режим интенсивности этих пиков в том же диапазоне ВЧ напряжений увеличиваются примерно в 10 и 3 раза, соответственно.

Эффект повышенного давления из-за диссоциации молекул газа и повышенной температуры из-за нагрева газа в разряде позволяет только оценить пределы степени диссоциации газа [35]. Система откачки газа в нашей экспериментальной установке поддерживала постоянную величину давления газа в разрядной камере, независимо от того, горел ли разряд или нет, т.е. независимо от степени диссоциации газа в камере. Так как число молекул радикалов увеличивалось в процессе диссоциации, автоматически регулируемый клапан в системе откачки газа открывался, чтобы сохранять постоянным давление смеси молекул SF<sub>6</sub> и образовавшихся радикалов. В предельном случае, когда предполагается, что число молекул не увеличивается в процессе диссоциации, получим верхний предел степени диссоциации газа [35]

$$D_{u} = \frac{I_{0}(SF_{5}^{+}) - I_{pl}(SF_{5}^{+})}{I_{0}(SF_{5}^{+})},$$
 (1)

где  $I_0$  и  $I_{pl}$  – интенсивности пиков SF<sub>5</sub><sup>+</sup> без и с ВЧ разрядом, соответственно. Если, с другой стороны, предполагается, что два продукта формируются при диссоциации каждой молекулы SF<sub>6</sub> и что результирующее увеличение давления компенсируется автоматическим вакуумным клапаном, получаем нижний предел степени диссоциации [35]

$$D_{l} = \frac{I_{0}(SF_{5}^{+}) - I_{pl}(SF_{5}^{+})}{I_{0}(SF_{5}^{+}) + I_{pl}(SF_{5}^{+})}.$$
 (2)

Можно предполагать, что истинная величина степени диссоциации молекул газа находится между пределами  $D_{\mu}$  и  $D_{I}$  [35].

Полученные нами значения  $D_u$  и  $D_l$  приведены на рис. 8, где также показана вольтамперная характеристика ( $I_{rf}\cos(\varphi) = f(U_{rf})$  – зависимость тока проводимости от приложенного ВЧ напряжения). Из рис. 8 видно, что в  $\alpha$ -режиме медленное увеличение тока проводимости с ростом ВЧ напряжения сопровождается небольшим уменьшением сте-



Рис. 8. Зависимость ВЧ активного тока и степеней диссоциации молекул SF<sub>6</sub>  $D_u$  и  $D_l$  от приложенного ВЧ напряжения, L = 25 мм, p = 0,375 Topp.

пени диссоциации молекул газа. При достижении ВЧ напряжением некоторой пороговой величины разряд переходит в δ-режим, ток проводимости начинает резко увеличиваться, при этом значительно возрастает и степень диссоциации молекул газа. Так, при увеличении разрядного тока в 6 раз (в определенном диапазоне ВЧ напряжений) степень диссоциации повысилась примерно в 4 раза.

Вторая экспериментальная установка (рис. 2) позволяла провести зондовые измерения внутренних характеристик разряда (температуру электронов  $T_e$  и постоянный потенциал плазмы), а также проанализировать оптическое излучение из центральной области разряда в  $\alpha$ - и  $\delta$ -режимах.

На рис. 9 показаны вольт-амперные характеристики зонда  $I_{pr}(U_{pr})$  и вторые производные электронного тока на зонд по напряжению на зонде  $d^2 I_e / dU_{pr}^2$  (функции распределения электронов, electron probability distribution functions): рис. 9а представляет результаты для α-режима вблизи погасания ВЧ разряда, на рис. 96 мы видим результаты для αрежима перед самым переходом в б-режим, и на рис. 9в представлены результаты для δрежима. Обычно функции распределения электронов ВЧ разряда содержат две группы электронов: группу "холодных" электронов I с примерно максвелловским распределением с температурой Т<sub>е</sub>, а также хвост с электронами высокой энергии II. Повышение ВЧ напряжения приводит к значительному уменьшению ширины группы "холодных" электронов I, что указывает на уменьшение темпера-



Рис. 9. Вольт-амперные характеристики зонда  $I_{pr}(U_{pr})$ и вторые производные зондового тока по напряжению на зонде  $d^2 I_{pr}/dU_{pr}^2$  для зазора между электродами L = 30 мм, давления смеси SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> p = 0,3 Торр и приложенных ВЧ напряжений: а)  $U_{rf} = 159$  В,  $\alpha$ -режим, 6)  $U_{rf} = 226$  В,  $\alpha$ -режим, в)  $U_{rf} = 254$  В,  $\delta$ -режим.

туры электронов, однако количество "холодных" электронов монотонно увеличивается. При этом увеличивается количество электронов высокой энергии во второй группе II, "хвост" группы II простирается до более высокой энергии. После перехода разряда в δ-режим значительно увеличиваются и ширина группы "холодных" электронов I, и количество электронов высокой энергии во второй группе II.

На рис. 10 показаны амплитуда ВЧ тока  $I_{rf}$ , температура электронов  $T_e$ , постоянный потенциал плазмы  $\varphi_{pl}$ , а также интенсивности линий атомарного фтора  $I_F$  (7037,5 Å) и атомарного кислорода  $I_O$  (7770 Å) как функции ВЧ напряжения. При наименьших ВЧ напряжениях (перед погасанием ВЧ разряда) температура электронов высока (порядка 8 – 11 эВ), постоянный потенциал плазмы примерно равен 10 В (в отличие от работы Picard et al. [17], в наших экспериментах постоянный потенциал плазмы никогда не принимал отрицательные значения), а разрядное свечение слабо. Повышение ВЧ напряжения сопровождается сначала резким уменьшением температуры электронов, которая затем вплоть до перехода из α- в δ-режим слабо уменьшается и примерно равна 6 эВ (полученные нами значения Т для α-режима хорошо согласуются с результатами [17]). Интенсивности линий I<sub>F</sub> и I<sub>O</sub> монотонно увеличиваются, растет также и постоянный потенциал плазмы. После перехода разряда в б-режим с ростом ВЧ напряжения температура электронов быстро увеличивается, быстрее возрастают также интенсивности линий  $I_{\rm F}$  и  $I_{\rm O}$ .



Рис. 10. Зависимость амплитуды ВЧ тока, температуры электронов, постоянного потенциала плазмы, интенсивностей излучения атомарного фтора и атомарного кислорода от приложенного ВЧ напряжения, L = 30 мм, давление смеси SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> p = 0,3 Topp.

Вольт-амперные характеристики разряда, представленные на рис. З для первой установки, были измерены с помощью ВЧ генератора, максимальная мощность которого равна 500 Вт. Чтобы прояснить ситуацию, мы провели для первой установки серию измерений с ВЧ генератором, способным выдать 2000 Вт, при этом расстояние между электродами было равно L = 20,4 мм. Результаты наших измерений (ток проводимости, угол сдвига фазы между ВЧ током и напряжением, а также активная мощность) показаны на рис. 11. С помощью этого ВЧ генератора нам



Рис. 11. Зависимость ВЧ активного тока – а), угла сдвига фазы между ВЧ током и напряжением – б), и активной мощности – в) от приложенного ВЧ напряжения для различных давлений  $SF_6$ , L = 20,4 мм.

удалось получить данные не только для  $\alpha$ - и  $\delta$ -режимов, но и достичь в ряде случаев  $\gamma$ -режима. Рассмотрим более подробно вольт-амперную характеристику для давления SF<sub>6</sub> p = 0,4 Topp, показанную на рис. 12. На участке *AB* мы видим  $\alpha$ -режим, разрядный ток мал, меньше 0,2 А. После того, как BЧ напряжение достигло величины 216 В, разряд переходит в  $\delta$ -режим, при этом медленное увеличение BЧ напряжения сопровождается быстрым ростом BЧ тока проводимости, активной мощности, а также уменьшается значительно толщина приэлектродных слоев.

Однако разряд все еще имеет структуру, подобную  $\alpha$ -режиму, но светится гораздо интенсивнее. При этом фиолетовый оттенок свечения вблизи границ приэлектродных слоев, обычно присущий  $\gamma$ -режиму, в данном случае не наблюдается. После достижения ВЧ напряжением величины 385 В происходит резкий скачок разряда из точки *C* в точку *D* 



Рис. 12. Зависимость ВЧ активного тока от приложенного ВЧ напряжения для давления  $SF_6 p = 0.4$  Торр и L = 20.4 мм.

(см. рис. 12). По-видимому, здесь мы имеем переход разряда из  $\delta$ - в  $\gamma$ -моду, а в точке Cпроизошел пробой приэлектродного слоя. Зафиксировать ВЧ напряжение на этом участке, скажем, 500 В, мы не смогли, это состояние было неустойчиво. Однако используемый нами ВЧ зонд Z'SCAN (измеряющий величины ВЧ напряжения, ВЧ тока, угла сдвига фазы ф и активной мощности) позволял выполнить до 32 измерений в секунду. За время перехода разряда из точки С в точку D с его помощью удавалось выполнить однодва измерения. На рис. 12 участок CD был построен из 14 ВАХ, измеренных для одних и тех же условий. На участке DE разряд горит явно в у-режиме, судя по фиолетовому свечению вблизи границ слоев, которое указывает на наличие быстрых электронов, ускорившихся в приэлектродных слоях.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ SF

Итак, что такое  $\delta$ -режим и почему он появляется? Авторы [25, 35] попытались объяснить наличие резкого повышения разрядного тока с ростом ВЧ напряжения (при переходе из  $\alpha$ - в  $\delta$ -режим) появлением двойных слоев в приэлектродных слоях и, как следствие, увеличением ВЧ электрического поля в разрядном объеме. Таким образом, они подразумевают, что в  $\alpha$ -режиме двойные слои вблизи электродов не образуются, и лишь при достижении ВЧ напряжением некоторой пороговой величины появившиеся двойные слои приводят к резкому изменению характеристик разряда. Однако в работе [40] (вышедшей

позже работы [25]) авторы делают вывод, что двойной слой является одним из основных механизмов поддержания разряда при наименьшем напряжении горения для всех исследованных частот. То есть двойной слой играет важную роль (а, следовательно, существует) и перед погасанием разряда, т.е. в α-режиме. Поэтому если двойной слой уже существует в α-режиме, то его появление не может быть причиной перехода ВЧ разряда в δ-режим. Это видно даже невооруженным глазом (см. фото участка разряда вблизи электрода на рис. 13), что внутри приэлектродного слоя в α-режиме имеется ярко светящийся слой (который и является упомянутым выше двойным слоем). Этот же слой существует и после перехода из α- в δ-режим, при этом он может светиться иногда даже ярче, чем плазма вблизи границы приэлектродного слоя или в центре разряда. Однако из-за небольшой толщины приэлектродного слоя в δрежиме трудно получить разборчивые фотографии.



Рис. 13. Фотография приэлектродной области ВЧ разряда в SF<sub>6</sub>, на которой показано положение электрода, двойного слоя (ДС) и границы приэлектродного слоя, p = 0,4 Topp,  $U_{rf} = 150$  B, –режим.

Наличие двойного слоя в α-режиме можно увидеть и из результатов нашего моделирования для SF<sub>6</sub>, p = 0,38 Topp,  $U_{rf} = 200$  B (см. рис. 14). Для этого мы использовали хорошо известный гидродинамический код Siglo-RF, который позволяет моделировать одномерный ВЧ емкостный разряд низкого давления в электроположительных и электроотрицательных газах. На рис. 14 показан случай, когда левый и правый электроды являются мгновенными анодом и катодом, соответственно. В этот момент времени левый слой находится в анодной фазе, т.е. электроны движутся в ВЧ поле в сторону левого электрода, заполняя при этом приэлектродный слой вблизи него. Как видно из рис. 14а, в левом приэлектродном слое наблюдается двойной слой. Если в центральной области E<sub>rf</sub> = 35 B/см, то в

двойном слое максимальное ВЧ поле достигает величины  $E_{rf} = 119$  В/см. Профиль плотности электронов  $N_e$  имеет хорошо выраженный пик внутри приэлектродного слоя (см. рис. 14б). Этот пик появляется из-за повышенной скорости ионизации, которая в области существования двойного слоя в 2 – 3 раза выше, чем в центре разрядного зазора.



Рис. 14. Осевые профили ВЧ потенциала  $U_{\eta\gamma}$  ВЧ электрического поля  $E_{\eta\gamma}$  плотностей электронов  $N_e$ , положительных  $N_i$  и отрицательных  $N_n$  ионов, а также скорости ионизации  $R_i$  при p = 0,375 Торр,  $U_{\eta\gamma} = 200$  В для момента времени, когда потенциал ВЧ электрода равен  $U_{el} = -200$  В.

Авторы работ [41, 42, 43, 44 – 48, 25, 26, 40] получили подобные профили *U*, *E* и *N*<sub>e</sub> для анодной фазы приэлектродного слоя ВЧ разряда в электроотрицательных газах.

В ВЧ емкостном разряде количество электронов и положительных ионов, сталкивающихся с поверхностью электродов в течение периода ВЧ поля T, должно быть одинаково. Положительные ионы движутся к поверхности электрода потоком  $I_i$ , модулированным частотой ВЧ поля. Электроны достигают поверхности электрода только в анодной фазе слоя, когда электронное облако заполняет слой, при этом электронный поток  $I_e$  поступает на электрод в виде одного импульса за

период (рис. 15). Площади 
$$\int_{0}^{T} I_{i}(t) dt$$
 и

 $\int_{0}^{1} |I_e(t)| dt$  должны быть равны. В ВЧ разряде

в электроположительном газе это условие легко выполняется, т.к. в плазме  $N_i \approx N_e$ . Однако в электроотрицательном газе, особенно в SF<sub>6</sub>, концентрация электронов гораздо меньше концентрации ионов,  $N_e \ll N_i$ . Например, из рис. 13 мы имеем в центре разряда

$$N_e \approx 5,24 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}, \quad N_i \approx 5,97 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \\ N_e \approx 5,92 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3},$$

т.е., отношение  $N_e/N_n \approx 8,85 \cdot 10^{-3}$ . Следовательно, большинство электронов в разрядном объеме прилипает к молекулам газа, формируя отрицательные ионы, и они не могут двигаться к поверхности электрода и компенсировать поступающий туда положительный заряд. Следовательно, в анодной фазе слоя, когда оставшиеся свободные электроны движутся к электроду, внутри приэлектродного слоя возникает двойной слой. Этот двойной слой локально нагревает электроны, резко увеличивая частоту ионизации молекул газа и генерируя необходимый дополнительный поток электронов к поверхности электрода. Только в этом случае количество положительных и отрицательных зарядов, приходящих в течение периода ВЧ поля на поверхность электрода, одинаково. Поэтому двойной слой в анодной фазе приэлектродного слоя должен возникать в ВЧ разряде, содержащем отрицательные ионы.



Рис. 15. Плотности токов электронов  $J_e$ , положительных  $J_i$  и отрицательных  $J_n$  ионов, сталкивающихся с поверхностью заземленного (левого) электрода в течение периода ВЧ поля T, SF<sub>6</sub>, p = 0.375 Topp,  $U_{rf} = 200$  В.

Следовательно, двойной слой не может быть причиной перехода ВЧ разряда из  $\alpha$ - в  $\delta$ -режим. На наш взгляд, причиной этого перехода является диссоциация молекул газа электронным ударом. Для обозначение  $\delta$ -режима мы взяли первую букву греческого слова " $\delta$ t $\alpha$ σ $\pi$  $\alpha$ σ $\eta$ " ("diaspasis"), что переводится как "диссоциация" в смысле разложения сложной молекулы на составные части (атомы, радикалы).

Итак, в слаботочном α-режиме степень диссоциации молекул SF<sub>6</sub> мала, не превышает 5-10%, что согласуется с результатами [36]. Температура I группы электронов с ростом ВЧ напряжения слабо уменьшается, однако при этом возрастает количество электронов во второй II группе, а также их энергия (см. рис. 9). При некоторой пороговой величине ВЧ напряжения мы имеем достаточно большое количество электронов высокой энергии, столкновения которых с молекулами SF<sub>6</sub> могут приводить к их диссоциации. В то же время энергия этих электронов недостаточна для ионизации молекул. Процесс ионизации молекул SF<sub>6</sub> электронным ударом проходит по схеме:

$$SF_6 + e \rightarrow SF_5^+ + F_2 + 2e,$$
 (3)

где пороговая энергия ионизации молекул SF<sub>6</sub> равна 15,5 эВ [49]. Однако для процесса диссоциации молекул SF<sub>6</sub>

$$SF_6 + e \rightarrow SF_5 + F + e,$$
 (4)

$$SF_6 + e \rightarrow SF_4 + 2F + e,$$
 (5)

$$SF_6 + e \to SF_4 + F_2 + e, \qquad (6)$$

нужны заметно меньшие пороговые энергии – 9,6 эВ; 12,1 эВ и 11,3 эВ, соответственно [49]. При этом пороговые энергии ионизации образовавшихся радикалов также оказываются меньше 15,5 эВ, необходимых для ионизации молекул SF<sub>6</sub>:

$$SF_5 + e \to SF_5^+ + 2e, \tag{7}$$

$$SF_4 + e \rightarrow SF_4^+ + F + 2e,$$
 (8)

$$SF_3 + e \to SF_3^+ + F + 2e, \qquad (9)$$

$$SF_2 + e \rightarrow SF_2^+ + F + 2e, \qquad (10)$$
  
$$SF + e \rightarrow SF^+ + F + 2e, \qquad (11)$$

и для процессов (7) – (11) они равны, соответственно, 11,7 эВ; 13,0 эВ; 10,6 эВ; 12,8 эВ и 14,7 эВ [49] (в работе [50] для процессов (7) и (9) получены пороговые энергии 11,2 эВ и 11,0 эВ, соответственно).

Таким образом, когда ВЧ напряжение достигает некоторой пороговой величины и в разряде имеется достаточное количество электронов высокой энергии, резко увеличивается скорость диссоциации молекул газа электронным ударом. При этом радикалы, имеющие более низкий потенциал ионизации по сравнению с молекулами SF<sub>6</sub>, играют роль легкоионизуемой добавки к SF<sub>4</sub>. Увеличение концентрации радикалов вызывает рост частоты ионизации их электронным ударом, что приводит к увеличению плотности плазмы и тока проводимости ВЧ разряда. При этом радикалы, а также атомы и молекулы фтора, образовавшиеся при диссоциации молекул SF<sub>6</sub>, могут захватывать свободные электроны, что вызывает также рост концентрации отрицательных ионов. Повышение концентрации отрицательных ионов приводит к увеличению ВЧ электрического поля в плазме, чтобы обеспечить перенос ВЧ тока через плазменный объем, а также поддержание необходимой скорости ионизации молекул газа и радикалов немногочисленными свободными электронами. Поэтому б-режим ВЧ разряда характеризуется высокой плотностью плазмы, повышенной температурой электронов и высоким током проводимости. Как в α-режиме, так и в δ-режиме должен существовать двойной слой в анодной фазе приэлектродных слоев. Переход разряда из δ- в γ-режим может произойти при более высоких ВЧ напряжениях, когда пробьются приэлектродные слои.

Отметим, что переход разряда из  $\alpha$ - в бмоду происходит, когда отношение активной мощности  $P_{dlv}$  и давления газа p достигает пороговой величины  $P_{dlv}/p = 100 \pm 20$  Вт/Торр. Это соответствует мощности на единицу площади  $P_{dlv}/pS = 0,62 \pm 0,12$  Вт/(Торр см<sup>2</sup>). ВЧ активный ток равен  $0,37 \pm 0,05$  А, а плотность тока равна  $j_{rf} = 2,3 \pm 0,3$  мА/см<sup>2</sup>. Авторы работы [25] установили, что переход разряда из  $\alpha$ -моды в более резистивную моду происходит при  $j_{rf} \approx 2$  мА/см<sup>2</sup> (что видно из рис. 6 в работе [25]). Следовательно, пороговая величина плотности разрядного тока, полученная нами, хорошо согласуется с результатами работы [25]. В связи с тем, что наиболее важным процессом в δ-режиме является диссоциация молекул газа электронным ударом, данный режим можно называть "диссоциативным".

### ВЧ РАЗРЯД В NF<sub>3</sub>

ВЧ разряд в NF<sub>3</sub> широко используется при очистке технологических камер, травлении кремнийсодержащих материалов и т.д. Интерес к этому газу вызван следующими причинами. Обычно используемые в процессах травления полупроводниковых материалов газы  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$  и т.д. имеют ряд недостатков. Во-первых, горение ВЧ разряда в этих газах приводит к осаждению на обрабатываемые образцы, электроды и стенки разрядной камеры слоев фторуглеродного полимера (в случае SF<sub>6</sub> оседает слой серы), и для предотвращения этого нежелательного процесса требуется добавлять в разрядный объем кислород. Во-вторых, эти газы долго живут в атмосфере Земли и могут разрушать озоновый слой, а также давать вклад в так называемый "парниковый эффект" [51]. Степень диссоциации этих газов в технологической камере невелика [52], и значительная часть газа, не израсходованного в течение плазмохимического процесса, выбрасывается вакуумным насосом в атмосферу. Поэтому более предпочтительной альтернативой этим газам является NF<sub>3</sub>. Разряды в NF<sub>3</sub> не образуют слоев полимера, к тому же время жизни молекул NF, в атмосфере сравнительно мало [51]. Ниже будет показано, что NF<sub>3</sub> имеет также дополнительное преимущество в виде практически полной диссоциации молекул NF<sub>3</sub> в разрядных условиях, обычно применяемых в технологических процессах. При этом высвобождаемые в большом количестве атомы фтора приводят к повышенной скорости травления обрабатываемых материалов. Поэтому исследования режимов горения и характеристик ВЧ разряда в NF<sub>3</sub> представляют значительный интерес.

Однако до сих пор свойства ВЧ емкостного разряда в NF<sub>3</sub> остаются почти неизученными. В работе [52] измерена одна вольт-ваттная характеристика при фиксированном давлении газа в промышленной установке для травления (GIR 100, производство Alcatel). В работе [53] измерены импеданс и угол сдвига фазы между ВЧ током и напряжением в различных смесях NF<sub>3</sub>/Ar в GEC Reference cell. В такой же камере авторы [54] изучили влияние давления газа на мощность, импеданс и угол сдвига фазы в смесях NF<sub>3</sub> с аргоном и несколькими другими газами. Как мы видим, эксперименты [52 –54] были проведены в асимметричных технологических реакторах. К настоящему времени в литературе отсутствует информация о режимах горения и характеристиках симметричного ВЧ емкостного разряда в NF<sub>3</sub>.

Целью нашей работы было выяснить, может ли  $\delta$ -мода существовать в других газах или присуща только SF<sub>6</sub>. В настоящем разделе показано, что диссоциативный  $\delta$ -режим оказался наиболее ярко выражен в NF<sub>3</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 16 показаны зависимости угла сдвига фазы между ВЧ током и напряжением, активного ВЧ тока (вольт-амперные характеристики) и активной мощности от величины приложенного ВЧ напряжения.



Рис. 16. Зависимость угла сдвига фазы между ВЧ током и напряжением – а), активного ВЧ тока – б), и активной мощности – в) от приложенного ВЧ напряжения. NF<sub>3</sub>, L = 25 мм.

Из рис. 16 видно, что при давлении NF<sub>3</sub> более 0,07 Торр вольт-амперная характеристика ВЧ разряда имеет S-образный вид (см. также ВАХ на рис. 17а для давления NF, p = 0,375 Торр). Нижняя ветвь, начиная с напряжения погасания разряда U<sub>ext</sub>, представляет собой слаботочный α-режим с характерной величиной разрядного тока 100 – 200 мА. Затем, при достижении ВЧ напряжением некоторой пороговой величины  $U_{\alpha-\delta}$ , разрядный ток и активная ВЧ мощность начинают быстро увеличиваться с одновременным уменьшением ВЧ напряжения на электродах, разряд переходит в диссоциативный б-режим. С ростом разрядного тока слабое в α-режиме свечение разряда после перехода в δ-режим резко усиливается. При дальнейшем увеличении разрядного тока ВЧ напряжение на электродах достигает минимальной величины  $U_{\delta \min}$ и мы выходим на верхнюю ветвь вольт-амперной характеристики. Здесь при повышении ВЧ напряжения разрядный ток сначала достигает максимальной величины, а затем медленно уменьшается. Из рис. 16 видно, что в δ-режиме угол сдвига фазы гораздо больше, чем в α-режиме, поэтому δ-режим является более резистивным. Из рис. 16а следует также, что в сформировавшемся б-режиме (верхняя часть вольт-амперной характеристики) угол сдвига фазы ф ведет себя так же, как и в α-режиме ВЧ разряда в электроположительных газах. То есть рост ВЧ напряжения сопровождается уменьшением угла сдвига фазы. В случае горящего разряда в α-режиме, когда плотность (следовательно, и проводимость) плазмы высока, ВЧ ток ограничен емкостным сопротивлением слоев, которое зависит от их толщины d<sub>sh</sub>. С ростом плотности плазмы толщина слоев  $d_{sh}$  и их емкостное сопротивление изменяются сравнительно слабо, в то время как омическое сопротивление плазмы значиуменьшается. тельно Поэтому при увеличении ВЧ напряжения угол сдвига фазы  $\phi$  уменьшается, стремясь к значению  $-\pi/2$ , а разряд становится более емкостным. Соответственно, уменьшается также и активный ток  $I_{rf} \cos(\varphi)$ , что мы и видим на рис. 16б и 17a.

Из рис. 16 видно, что при низких давлениях (p < 0.07 Торр) вольт-амперная характе-



Рис. 17. Зависимость активного ВЧ тока – а), интенсивностей пиков NF<sub>3</sub><sup>+</sup>, NF<sub>2</sub><sup>+</sup> и NF<sup>+</sup> – б), а также интенсивностей пиков N<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> и F<sup>+</sup> – в) от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления NF<sub>3</sub> p = 0,375 Topp.

ристика разряда представляет собой верхнюю ветвь *S*-образной характеристики, т.е. при этих условиях существует только диссоциативный режим.

На рис. 17, кроме вольт-амперной характеристики  $I_{rf} \cos(\varphi)$ , показаны зависимости интенсивностей пиков NF<sub>3</sub><sup>+</sup>, NF<sub>2</sub><sup>+</sup>, NF<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> и F<sup>+</sup> от приложенного BЧ напряжения, измеренные при давлении NF<sub>3</sub> p = 0,375 Торр. Из рис. 17 следует, что в слаботочном α-режиме степень диссоциации газа мала, и из разрядного объема выходят преимущественно молекулы NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>, NF, и N<sub>2</sub>, а также атомарный фтор F. Масс-спектр содержит также слабый пик SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>, который указывает на наличие летучего продукта травления кремния SiF<sub>4</sub>. Этот пик появился из-за травления атомами фтора поверхности кварцевой трубки

нашей разрядной камеры, другие возможные источники кремния (полупроводниковые пластины, образцы, кремнийсодержащие загрязнения на электродах) в данном случае отсутствовали. Однако после достижения ВЧ напряжением величины  $U_{\alpha-\delta}$  разряд перешел в δ-режим, при этом на масс-спектре резко уменьшились интенсивности пиков NF<sub>3</sub><sup>+</sup>, NF<sub>2</sub><sup>+</sup>, NF<sup>+</sup> и увеличились интенсивности пиков  $N_2^+$ , F<sup>+</sup> и SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>. В условиях верхней ветви вольт-амперной характеристики в δ-режиме сначала при ВЧ напряжении 230 В исчез пик  $NF_{2}^{+}$ , а затем при 350 В исчез пик  $NF^{+}$ , т.е. мы имеем полную диссоциацию молекул NF<sub>3</sub> в нашем разряде. При ВЧ напряжении 380 В выходящая из разрядного зазора смесь газов состоит на 79% из молекулярного азота, 11% -атомарного фтора, 7% – SiF<sub>4</sub> и на 3% из NF<sub>2</sub>. Состав смеси газов в разрядном промежутке при условиях верхней ветви ВАХ с ростом ВЧ напряжения остается почти неизменным: при практически постоянных концентрациях N, и F наблюдается слабый рост концентрации SiF<sub>4</sub> и небольшое уменьшение концентрации NF<sub>2</sub>. По-видимому, при более высоких ВЧ напряжениях можно добиться полного разложения также и молекул NF<sub>2</sub>.

На рис.18 показаны степени диссоциации  $D_u$  и  $D_l$  молекул NF<sub>3</sub>, рассчитанные по формулам [35]:

$$D_{u} = \frac{I_{0}(NF_{3}^{+}) - I_{pl}(NF_{3}^{+})}{I_{0}(NF_{3}^{+})},$$
 (12)



Рис. 18. Зависимость степеней диссоциации  $D_l$  и  $D_u$  молекул NF<sub>3</sub> от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления NF<sub>3</sub> p = 0,375 Topp.

158

$$D_{l} = \frac{I_{0}(NF_{3}^{+}) - I_{pl}(NF_{3}^{+})}{I_{0}(NF_{3}^{+}) + I_{pl}(NF_{3}^{+})},$$
 (13)

где  $I_0$  и  $I_{pl}$  – интенсивности пиков NF<sub>3</sub><sup>+</sup> без и с ВЧ разрядом, соответственно. Истинная степень диссоциации молекул NF<sub>3</sub> находится между величинами  $D_u$  и  $D_l$ . Из рис. 18 следует, что в δ-режиме степень диссоциации примерно равна 4 – 10%, после достижения ВЧ напряжением величины  $U_{\alpha-\delta}$  она резко увеличивается и после выхода на верхнюю ветвь BAX с δ-режимом степень диссоциации молекул NF<sub>3</sub> достигает 100%.

На рис. 19 показаны кривая зажигания  $U_{br}$ , кривая погасания  $U_{ext}$ , кривая перехода из  $\alpha$ в  $\delta$ -режим  $U_{\alpha-\delta}$  и кривая с наименьшим ВЧ напряжением в на электродах в  $\delta$ -режиме  $U_{\delta,\min}$  в NF<sub>3</sub>. ВЧ кривая зажигания в NF<sub>3</sub>, как и в других газах, в диапазоне низких давлений (слева от минимума) имеет область неоднозначной зависимости пробойного ВЧ напряжения от давления газа.



Рис. 19. Кривая зажигания  $U_{br}$ , кривая погасания  $U_{ext}$ , кривая перехода из  $\alpha$ - в  $\delta$ -режим  $U_{\alpha-\delta}$  и кривая с наименьшим ВЧ напряжением на электродах в  $\delta$ -режиме  $U_{\delta,\min}$  в NF<sub>3</sub> при L = 25 мм.

Из рис. 19 видно, что при давлении газа меньше 0,07 Торр ВЧ разряд во всем исследованном нами диапазоне ВЧ напряжения горит в  $\delta$ -режиме, а слаботочный  $\alpha$ -режим появляется только при более высоком давлении газа. На этом рисунке кривая погасания  $U_{ext}$  показывает величину ВЧ напряжения, при котором разряд погасает. Как мы видим, в диапазоне давлений больше 0,3 Торр погасание разряда происходит при более высоком ВЧ напряжении, чем наименьшее ВЧ напряжении, чем наименьшее ВЧ напряжение на электродах в  $\delta$ -режиме  $U_{\delta,min}$ , кривая

 $U_{\rm \delta.min}$  проходит ниже кривой погасания ВЧ разряда  $U_{\rm evt}$ 

Поскольку в б-режиме происходит интенсивная диссоциация молекул газа электронным ударом, общее количество молекул в разрядном объеме увеличивается. В процессе получения приведенных выше результатов наш автоматический вакуумный клапан поддерживал постоянное давление газа, реагируя на увеличение количества молекул повышением скорости откачки газа. Теперь посмотрим, как будут изменяться вольт-амперная характеристика разряда и давление газа, если вакуумный клапан будет поддерживать постоянным не давление газа, а скорость откачки. Мы напустили в камеру NF<sub>3</sub> со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин, потом клапаном зафиксировали скорость откачки, установив начальное давление газа 0,375 Торр (0,5 мбар), и затем зажгли разряд. Результаты измерений приведены на рис. 20.



Рис. 20. Зависимость активного ВЧ тока и давления газа от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления NF<sub>3</sub> p = 0.375 Topp.

Из рис. 20 видно, что ВАХ сохранила свой *S*-образный вид. В слаботочном  $\alpha$ -режиме с ростом ВЧ напряжения давление газа медленно возрастает, но при приближении к ВЧ напряжению  $\alpha$ - $\delta$  перехода  $U_{\alpha-\delta}$  скорость роста давления увеличивается. После достижения  $U_{-\delta}$  разряд переходит в  $\delta$ -режим, при этом рост активного тока  $I_{rf}$  соѕф сопровождается уменьшением ВЧ напряжения на электродах и быстрым ростом давления газа. После достижения активным током максимума и выхода ВАХ на верхнюю часть *S*-образной характеристики давление газа практически стабилизируется. С повышением ВЧ мощности (и ВЧ напряжения) небольшой рост давления газа связан как с увеличением числа молекул из-за диссоциации продуктов реакции  $NF_x$ (x = 1, 2), так и с нагревом нейтрального газа. Слабое изменение давления газа на этом участке ВАХ подтверждает, что процесс быстрой диссоциации молекул газа прекращается.

В ряде случаев мы провели измерения не только для частоты f = 13,56 МГц, но и для f = 27,12 МГц. На рис. 21 показаны вольт-амперные характеристики для давления NF, p = 0,375 Торр и зазора между электродами L = 20,4 мм. ВАХ для f = 13,56 МГц содержит участок со слаботочным α-режимом, а также две ветви с δ-режимом. Из-за недостаточной мощности ВЧ генератора мы не смогли в этом случае достичь сильноточного у-режима. На ВАХ для f = 27,12 МГц отсутствует участок со слаботочным α-режимом, ВАХ сразу начинается с диссоциативного δ-режима, а при достаточно высоких ВЧ напряжениях появляется и сильноточный у-режим. Величина активного тока для f = 27,12 МГц примерно вдвое больше, чем для f = 13,56 МГц. Повидимому, слаботочный α-режим может появиться на ВАХ для f = 27,12 МГц при более высоком давлении NF<sub>2</sub>.



Рис. 21. Зависимость активного ВЧ тока от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 20,4 мм при частотах f = 13,56 МГц и f = 27,12 МГц и давлении NF<sub>3</sub> p = 0,375 Торр.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, рассмотрим, какие процессы в NF<sub>3</sub> могут приводить к описанным выше явлениям. Для термодиссоциации молекул NF<sub>3</sub> нужно нагреть газ всего до 400 °C [36]. Для сравнения укажем, что диссоциация молекул SF<sub>6</sub> и СF<sub>4</sub> происходит при температурах 800 °С и 1400 °С, соответственно. Пороговая энергия для диссоциативного прилипания электронов

 $NF_3 + e \rightarrow NF_2 + F^-$  (13) примерно равна нулю, т.к. энергия электронного сродства к атому фтора (3,6 эВ) выше, чем энергия связи  $NF_2 - F(2,5 3B)$  [55]. Пороговая энергия для диссоциации молекул  $CF_4$ электронным ударом равна 12,6 эВ. Диссоциация молекул  $NF_3$  и образовавшихся радикалов может происходить также в таких реакциях:

$$NF_2 + e \rightarrow NF_2 + F + e,$$
 (14)

$$NF_2 + e \rightarrow NF + F + e,$$
 (15)

$$NF + e \to N + F + e, \qquad (16)$$

где энергия связи равна: для реакции (14) 3,2 эВ [56] (2,6 эВ [57]), для реакции (15) 2,7 эВ [56] (2,5 эВ [58]), для реакции (16) 2,6 эВ [59]. Однако вероятность прямого разбиения молекулы NF<sub>3</sub> с энергией, скажем, 4 эВ, очень мала из-за кратковременности взаимодействия электрона с молекулой, в течение которого тяжелые атомы (радикалы) не успевают получить необходимого для разлета импульса. Диссоциация молекул обычно имеет двухступенчатый характер и идет через возбуждение электронных или электронноколебательных состояний молекулы с последующим распадом возбужденной молекулы на атомы. В случае NF<sub>3</sub> процесс диссоциации идет по схеме

 $NF_3 + e \rightarrow NF_3^* + e \rightarrow NF_2 + F + e$ , (17) где  $NF_3^*$  обозначает одно из <sup>3</sup>E (триплетное) или <sup>1</sup>E (синглетное) электронных возбужденных состояний с пороговой энергией 8,3 эВ (для <sup>3</sup>E состояния) [60].

Образовавшиеся в процессе диссоциации радикалы NF<sub>x</sub> могут взаимодействовать друг с другом [59]:

$$NF + NF \rightarrow N_2 + 2F, \qquad (18)$$

$$NF + NF_2 \rightarrow N_2 + 3F, \tag{19}$$

$$NF_2 + NF_2 \rightarrow N_2 + 4F.$$
 (20)

Как мы видим, в реакциях (13) – (20) высвобождается большое количество атомарного фтора, что очень важно для технологических процессов.

Процесс ионизации молекул NF<sub>3</sub> и радикалов электронным ударом может проходить следующим образом:

$$NF_2 + e \rightarrow NF_2^+ + 2e, \qquad (21)$$

$NF_3 + e \rightarrow NF_2^+ + F + 2e$ ,	(22)
$NF_3^{-} + e \rightarrow NF^{+} + 2F + 2e,$	(23)
$NF_2^{-} + e \rightarrow NF_2^{+} + 2e,$	(24)
$NF^{+} e \rightarrow NF^{+} + 2e,$	(25)
$F + e \rightarrow F^+ + 2e$ ,	(26)
$F_2 + e \rightarrow F_2^+ + 2e$ ,	(27)
$\tilde{N} + e \rightarrow N^{+} + 2e$ ,	(28)

$$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e, \qquad (29)$$

при этом для протекания этих реакций нужна следующая энергия: (21) – 13,2 эВ [59], (22) – 14,6 эВ [61], (23) – 17,9 эВ [59], (24) – 11,4 эВ [61], (25) – 12,0 эВ [57], (26) – 17,4 эВ [59], (27) – 15,7 эВ [59], (28) – 14,5 эВ, (29) – 15,6 эВ. Таким образом, потенциал ионизации радикалов NF<sub>2</sub> и NF (соответственно, 11,4 эВ и 12,0 эВ) заметно ниже, чем потенциал ионизации молекул NF<sub>3</sub> (13,2 эВ). Как и в случае SF<sub>6</sub>, образовавшиеся при диссоциации NF<sub>3</sub> радикалы NF<sub>2</sub> и NF играют роль легкоионизуемой добавки.

Как известно [62 – 65], понижение давления газа приводит к росту температуры электронов  $T_e$ . По-видимому, при низких давлениях (p < 0,07 Торр) в ВЧ разряде в NF<sub>3</sub> температура электронов  $T_e$  сравнима с пороговой энергией диссоциации 8,3 эВ. Поэтому сразу после зажигания ВЧ разряд горит в диссоциативном  $\delta$ -режиме, т.к. энергия электронов достаточно высока для протекания реакций диссоциации молекул NF<sub>3</sub> и радикалов NF<sub>2</sub> и NF (14) – (16).

С ростом давления температура электронов понижается, и появляются условия для существования слаботочного α-режима ВЧ разряда. При наименьшем напряжении горения (перед погасанием) температура электронов обычно максимальна (для фиксированного давления газа), и повышение ВЧ напряжения в слаботочном режиме приводит к уменьшению Т. Это объясняет, почему на рис. 17в концентрация атомов фтора перед погасанием разряда увеличивается (небольшое увеличение степени диссоциации молекул NF<sub>3</sub> видно и на рис.18). Поскольку, начиная с некоторого давления газа, температура электронов в α-режиме становится недостаточно высокой для диссоциации молекул NF<sub>2</sub> и радикалов, то диссоциативное прилипание электронов (13) в значительной степени определяет степень диссоциации молекул газа при

ФІП ФИП PSE, 2006, т. 4, № 3 – 4, vol. 4, No. 3 – 4

этих условиях. Свободный электрон, прилипший к атому фтора, теряет свою способность набирать энергию в ВЧ электрическом поле и вызывать диссоциацию молекул газа. Отрицательный ион фтора F<sup>-</sup> будет находиться в плазме до тех пор, пока он не рекомбинирует с положительным ионом или пока свободный электрон с энергией выше 3,6 эВ не столкнется с ним и не оторвет прилипший электрон. Все свободные электроны не могут быть захвачены атомами фтора, т.к. ионизацию молекул газа и перенос ВЧ тока через плазменный объем должны выполнять именно свободные электроны. Поэтому в слаботочном α-режиме степень диссоциации молекул NF, невелика и монотонно растет с повышением ВЧ напряжения благодаря росту плотности плазмы. Однако, как мы видели выше для SF, с ростом ВЧ напряжения повышаются энергия и концентрация высокоэнергетичных электронов "хвоста" функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). При низкой температуре "холодных" электронов именно быстрые электроны "хвоста" ФРЭЭ, сталкиваясь с молекулами, могут вызывать их диссоциацию. Когда ВЧ напряжение достигает некоторой пороговой величины  $U_{\alpha-\delta}$ , концентрация электронов высокой энергии становится достаточно большой, чтобы начался быстрый процесс диссоциации молекул NF, и радикалов NF, и NF. Энергии диссоциации молекул NF<sub>2</sub>, а также NF<sub>2</sub> и NF сравнимы, поэтому на рис. 176 мы видим одновременное уменьшение концентраций NF<sub>x</sub> (x = 1 - 3). В процессах диссоциации (14) -(16), как уже говорилось, высвобождаются атомы фтора, которые активно захватывают свободные электроны с низкой энергией, и концентрация отрицательных ионов F- в плазме растет. Чтобы обеспечить достаточную для поддержания разряда частоту ионизации молекул газа электронным ударом, а также переноса ВЧ тока, ВЧ электрическое поле в плазменном объеме увеличивается. Это, в свою очередь, повышает концентрацию электронов высокой энергии, а также температуру "холодных" электронов, и процесс диссоциации молекул газа ускоряется. Увеличение плотности плазмы с одновременным накоплением отрицательных ионов

F- приводит к повышению резистивности разряда и значительному росту тока.

Анализ наших экспериментальных данных показывает, что переход разряда в NF<sub>3</sub> из  $\alpha$ - в  $\delta$ -моду происходит, когда отношение активной мощности и давления газа достигает критической величины  $P_{dlv}/p = 55 \pm 15$  Вт/Торр. При этом мощность на единицу площади электрода *S* равна  $P_{dlv}/pS = 0.34 \pm 0.09$  Вт/(см<sup>2</sup> Торр), ВЧ активный ток равен  $I_{rf} \cos\varphi = 0.175 \pm 0.025$  A, а плотность тока равна  $j_{rf} = 1.1 \pm 0.16$  мA/см<sup>2</sup>.

Отметим, что после достижения ВЧ напряжением величины  $U_{\alpha-\delta}$  переход разряда от  $U_{\alpha-\delta}$  до  $U_{\delta,\min}$  на рис. 17а происходит самостоятельно, без изменения настроек ВЧ генератора. ЭДС  $E_{rf}$  ВЧ генератора остается постоянным в течение этого перехода, сопротивление внешней цепи также не изменялось. Поэтому по закону Ома для всей цепи из-за быстрого роста ВЧ тока  $I_{rf}$  ВЧ напряжение на электродах  $U_{rf}$ 

 $U_{rf} = E_{rf} - I_{rf} \cdot \Omega$  (30) при фиксированных  $E_{rf}$  и  $\Omega$  уменьшается. Из рис. 17 видно, что при переходе от  $U_{\alpha-\delta}$  до  $U_{\delta,\min}$  уменьшение ВЧ напряжения на электродах сопровождается линейным ростом тока. Особенно хорошо это видно при более высоком давлении p > 0,5 Торр. При этих условиях переход происходит скачком, в течение которого RF probe Z'SCAN успевает измерить всего несколько точек (при возможной скорости измерения до 30 точек в секунду).

#### ВЧ РАЗРЯД В SiH<sub>4</sub>

Теперь рассмотрим характеристики ВЧ разряда в силане. В отличие от NF<sub>3</sub>, используемого при травлении, SiH<sub>4</sub> широко используется для осаждения аморфного и микрокристаллического кремния, нитрида и оксинитрида кремния. Это вызвало появление множества работ, посвященных изучению свойств ВЧ разряда в этом газе (см, например, [66 – 74]).

ВЧ емкостный разряд в SiH<sub>4</sub>, как говорится в работах [68, 69], имеет два режима горения. При фиксированном давлении силана с ростом ВЧ напряжения разряд переходит из слаботочной α-моды в другую моду, более резистивную, которую авторы [67, 68] представили как ү-моду. Этот переход сопровождается резким увеличением скорости осаждения пленки a-Si:H [67], а также интенсивным образованием пылевых частиц в разрядном объеме [68]. Однако Boeuf и Belenguer [69] с помощью численного моделирования показали, что наблюдаемый переход не является переходом в сильноточную ү-моду, а вызван резким увеличением потерь электронов. Авторы [69] предположили, что причиной потерь электронов является их прилипание к образовавшимся пылевым частицам. Это приводит к повышению ВЧ поля в плазменном объеме, а также росту активной мощности. Впоследствии данную резистивную моду обозначили как  $\gamma$  [71].

В SiH<sub>4</sub> диссоциативная δ-мода также оказалась хорошо выражена.

На рис. 22 показаны ВАХ в SiH<sub>4</sub> для зазора между электродами L = 15 мм. При наименьшем представленном на рисунке давлении силана p = 0,11 Торр мы видим  $\alpha$ -моду во всем исследованном в данном случае диапазоне ВЧ напряжений. При более высоком давлении p = 0,225 Торр с ростом ВЧ напряжения сначала разряд горит в α-моде, но при  $U_{rf}$  > 120 В происходит переход в диссоциативную δ-моду, которая является более резистивной (если в α-моде угол сдвига фазы  $\phi \approx -87^{\circ}$ , то в  $\delta$ -моде  $\phi$  достигает  $-80^{\circ}$ ). Это приводит к увеличению активного тока разряда. При более высоких давлениях слаботочная мода наблюдается только перед погасанием разряда. Начиная с давления примерно 1 Торр, ВАХ приобретает S-образный вид (как и в описанном выше случае для NF<sub>2</sub>).



Рис. 22. Зависимость активного ВЧ тока от приложенного ВЧ напряжения. SiH<sub>4</sub>, зазор между электродами L = 15 мм.

Подобные ВАХ мы видим на рис. 23 для зазора между электродами 25 мм, но в этом случае ВАХ становятся *S*-образными, начиная с давления примерно 0,5 Торр.



Рис. 23. Зависимость активного ВЧ тока от приложенного ВЧ напряжения. SiH<sub>4</sub>, зазор между электродами L = 25 мм.

На рис. 24 представлены интенсивности пиков  $H_2^+$  и SiH\_4^+, измеренные нами в газовой смеси, выходящей из разрядной камеры. С ростом ВЧ напряжения концентрация молекул водорода быстро растет, в то время как концентрация SiH<sub>4</sub> уменьшается.



Рис. 24. Зависимость интенсивностей пиков  $SiH_4^+$  и  $H_2^+$  от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления  $SiH_4 p = 0.375$  Topp.

На рис. 25 показаны ВАХ и степени диссоциации  $D_l$  и  $D_u$  молекул SiH<sub>4</sub>, определенные по формулам (12) и (13) (с заменой в формулах NF<sub>3</sub><sup>+</sup> на SiH<sub>4</sub><sup>+</sup>). В  $\alpha$ -моде (наименьшее ВЧ напряжение,  $U_{rf}$  = 85 В) степень диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> не превышает 10 %. При данном давлении SiH<sub>4</sub> (p = 0,375 Topp) на начальном участке ВАХ (вблизи погасания разряда) рост активного разрядного тока и переход из  $\alpha$ - в  $\delta$ -моду происходят при практически неизменном ВЧ напряжении, при этом быстро увеличивается степень диссоциации молекул SiH<sub>4</sub>. Затем рост разрядного тока сопровождается увеличением ВЧ напряжения, и в  $\delta$ -моде степень диссоциации может достигать 50 – 70 %. Высокие степени диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> (от 35% до 70%) получены также авторами [73], что согласуется с нашими результатами.



Рис. 25. Зависимость активного ВЧ тока и степеней диссоциации  $D_l$  и  $D_u$  молекул SiH<sub>4</sub> от приложенного ВЧ напряжения для зазора между электродами L = 25 мм и давления p = 0,375 Topp.

При ВЧ напряжениях от  $U_{rf} = 220$  В до  $U_{rf} = 440$  В активный разрядный ток и степень диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> сохраняются практически неизменными с ростом  $U_{rf}$ . При  $U_{rf} = 440$  В наблюдается быстрый рост разрядного тока, увеличивается также и степень диссоциации молекул SiH<sub>4</sub>. По-видимому, при этом ВЧ напряжении происходит переход из δ- в γ-моду. Это сопровождается значительным увеличением интенсивности свечения плазмы вблизи границ приэлектродных слоев.

Отметим, что реальная степень диссоциации SiH<sub>4</sub> в разрядном объеме должна отличаться от измеренной нами. Мы оцениваем степень диссоциации по интенсивности пика SiH<sub>4</sub><sup>+</sup>, анализируя пробы газовой смеси, взятой в системе откачки. Однако молекулы SiH<sub>4</sub> могут теряться в разряде не только вследствие процессов диссоциации, но и также из-за ряда химических реакций [70, 72], например:

 $Si_nH_x^- + SiH_4 \rightarrow Si_{n+1}H_x^- + (H или H_2), (31)$ 

$S1H_4 + S1H_2 \rightarrow S1_2H_6$	(32)
$\operatorname{SiH}_{4}^{+} + \operatorname{SiH}^{-} \rightarrow \operatorname{Si}_{2}\operatorname{H}_{3}^{-} + \operatorname{H}_{2},$	(33)
$\operatorname{SiH}_4^+ + \operatorname{Si} \to \operatorname{Si}_2 \operatorname{H}_2^- + \operatorname{H}_2^-,$	(34)
Q177 77 Q177 77	

a · 11

 $\operatorname{SiH}_{4} + \operatorname{H} \to \operatorname{SiH}_{3} + \operatorname{H}_{2}, \tag{35}$ 

 $\mathrm{SiH}_4 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4 \to \mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8, \tag{36}$ 

поэтому в данном случае более целесообразно использовать термин "обеднение доли силана" [73].

Диссоциация молекул SiH<sub>4</sub> электронным ударом может проходить таким образом [72]:

$$\operatorname{SiH}_4 + e \to \operatorname{SiH}_3 + \operatorname{H} + e, \qquad (37)$$

$$\operatorname{SiH}_{4} + e \to \operatorname{SiH}_{2} + 2\mathrm{H} + e, \qquad (38)$$

где вероятность реакций (37) и (38) составляет 17 % и 83 %, соответственно. Для протекания реакций диссоциации (37) и (38) нужны электроны с пороговой энергией 8,4 эВ [75]. Как и в описанном выше случае NF<sub>3</sub>, потенциал ионизации молекул SiH<sub>4</sub> (11,65 эВ) значительно превышает потенциалы ионизации радикалов SiH<sub>3</sub> (8,14 эВ), SiH<sub>2</sub> (8,92 эВ) и SiH (7,89 эВ) [76], т.е. образующиеся вследствие диссоциации продукты реакции являются легкоионизуемой добавкой к SiH<sub>4</sub>. К тому же энергия, необходимая для процесса диссоциации, близка к энергиям ионизации продуктов реакции. Поэтому после достижения ВЧ напряжением критической величины  $U_{n-8}$ , когда в разряде появляется достаточно большое количество электронов высокой энергии, интенсивная диссоциация молекул SiH<sub>4</sub> и последующая ионизация легкоионизуемых радикалов вызывают быстрый рост разрядного тока и переход в диссоциативную δ-моду.

Напомним, что в ВЧ разряде в SiH<sub>4</sub> наблюдались две моды: при повышении ВЧ мощности/давления разряд из слаботочной  $\alpha$ -моды переходит в более резистивную моду (как полагали авторы [67, 68], сильноточную  $\gamma$ -моду). Однако авторы [69] показали, что этот переход, по-видимому, связан с резким увеличением потерь электронов из-за прилипания к образовавшимся пылевым частицам, а не с переходом в  $\gamma$ -моду. Затем данную моду стали называть не  $\gamma$ -, а  $\gamma'$ -мода [71].

Анализ данных [67, 68] и результатов наших экспериментов показывает, что, по-видимому, переход из α-моды в γ-моду как раз является наблюдаемым нами α-δ переходом. Возникает вопрос о необходимости говорить о  $\delta$ -моде, если уже есть  $\gamma$ -мода. Отметим, что обозначение  $\gamma$  призвано показать различие между данной модой и  $\gamma$ -модой, где вторичные электроны, эмитированные из электродов благодаря бомбардировке положительными ионами, играют доминирующую роль в поддержании разряда. При этом в  $\alpha$ -моде пылевые частицы отсутствуют, в то время как в  $\gamma$ -моде пылевые частицы играют важную роль в разряде [71]. Однако очевидно, что если в  $\alpha$ -моде пылевые частицы отсутствуют, то при переходе в  $\gamma$ -моду должен появиться дополнительный процесс (не игравший заметной роли в  $\alpha$ -моде), который приведет к образованию пыли в разрядном объеме.

По нашему мнению, этим процессом является диссоциация молекул SiH<sub>4</sub> электронным ударом ((37) и (38)). В пользу этого говорит тот факт, что переход в б-моду сопровождается как появлением пылевых частиц, так и резким увеличением скорости осаждения пленки a-Si:H [67, 68]. Как известно [77], для осаждения пленки a-Si:Н необходимо наличие радикалов SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub>. Для появления этих молекул вследствие реакций диссоциации (37) и (38), как мы сказали выше, в разряде должны присутствовать электроны с пороговой энергией 8,4 эВ [75]. Нейтральные и отрицательно заряженные радикалы SiH<sub>3</sub>принимают участие в образовании пылевых частиц [71]. Конечно же, появившиеся пылевые частицы, заряженные к тому же отрицательно, приведут к повышенным потерям электронов и, как следствие, к росту ВЧ электрического поля в плазменном объеме и увеличению скорости диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> [71]. Но это будет уже следствием процесса, причиной которого является "включение" диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> электронным ударом при достаточно высоком ВЧ напряжении. Поэтому мы и предлагаем называть данную моду не γ-модой, а δ-модой. Обозначение "γ" было выбрано, чтобы показать отличие этой моды от сильноточной у-моды, и не несет какой-либо информации о процессах, играющих роль в разряде в данной моде. Мы выбрали букву "б" не случайно, т.к. греческое слово "диссоциация" ("διασπαση") начинается с нее.

К тому же  $\gamma$ -мода ассоциируется с режимом появления пылевых частиц, и присуща только SiH<sub>4</sub> [71]. Однако мы показали выше, что переход ВЧ разряда из α-моды в более резистивную диссоциативную б-моду наблюдается также в NF<sub>3</sub>, который ни образует пылевых частиц, ни осаждает каких-либо пленок, но имеет при этом очень похожие вольтамперные характеристики разряда, как и в SiH<sub>4</sub>. Диссоциативная б-мода существует в SF<sub>6</sub> и смесях SF<sub>6</sub> с кислородом, которые также не образуют пылевых частиц или пленок. Поэтому диссоциативная б-мода присуща ряду газов, и образование в SiH<sub>4</sub> пылевых частиц, а также повышенная скорость осаждения пленки a-Si:H [67] являются просто побочными явлениями, следствием горения δ-моды.

По-видимому, очень важную роль в появлении диссоциативной  $\delta$ -моды играют также отрицательные ионы. Например, в SF<sub>6</sub> и в смесях SF<sub>6</sub> с кислородом в процессах диссоциации и диссоциативного прилипания возникают ионы SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SF<sub>5</sub><sup>-</sup>, SF<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> и O<sup>-</sup> [25]. В NF<sub>3</sub> высвобождается большое количество фтора, образующего отрицательные ионы F<sub>2</sub><sup>-</sup> и F<sup>-</sup>. В SiH<sub>4</sub> появляются не только отрицательные ионы SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiH<sub>2</sub><sup>-</sup> и H<sup>-</sup>, но и отрицательные ионы SiH<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiH<sub>2</sub><sup>-</sup> и H<sup>-</sup>, но и отрицательно заряженные пылевые частицы [71]. Образование отрицательных ионов/частиц повышает резистивность разряда [25], увеличивает ВЧ электрическое поле в плазме, что ускоряет процесс диссоциации молекул.

Переход разряда в SiH<sub>4</sub> из  $\alpha$ - в  $\delta$ -моду происходит при достижении разрядными параметрами следующих пороговых значений:  $P_{dlv}/pS = 0,11 \pm 0,04$  Вт/(см<sup>2</sup> Торр),  $j_{rf} = 0,9 \pm 0,3$  мА/см<sup>2</sup>. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [68] для перехода из  $\alpha$ - в более резистивную моду  $P_{db}/pS = 0,081$  Вт/(см<sup>2</sup> Торр),  $j_{rf} = 0,6$  мА/см<sup>2</sup>.

# выводы

Мы экспериментально исследовали ВЧ емкостный разряд в NF<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> и SF<sub>6</sub> низкого давления, измерив вольт-амперные характеристики, масс-спектры газа, выходящего из разрядного зазора, зондовым методом определили внутренние параметры плазмы (температуру электронов, потенциал плазмы, функ-

ции распределения электронов), а также измерили интенсивность оптического излучения разряда для некоторых длин волн. Получено, что ВЧ разряд в  $SF_6$ , NF<sub>3</sub> и SiH<sub>4</sub> (а также в смесях  $SF_6 + O_2$ ) может существовать в трех различных модах: слаботочной α-моде, сильноточной γ-моде и диссоциативной δ-моде, которая является промежуточной между α-и у-модами. В слаботочной α-моде ионизация молекул газа осуществляется электронами, выметенными из слоя его движущейся границей. В диссоциативной б-моде диссоциация молекул газа и последующая ионизация сформированных радикалов выполняется электронами, получившими энергию благодаря джоулеву нагреву в ВЧ электрическом поле в плазменном объеме. Диссоциативная δ-мода характеризуется высокой степенью диссоциации молекул SF<sub>6</sub> (до 35%), NF<sub>3</sub> (практически до 100%) и SiH<sub>4</sub> (до 70%) электронным ударом, высокими температурой электронов, плотностью плазмы и высоким током проводимости ВЧ разряда. Диссоциативный режим появляется, начиная с некоторого порогового ВЧ напряжения, когда в ВЧ разряде имеется достаточное количество электронов высокой энергии, способных при столкновении с молекулами вызвать их диссоциацию. При этом потенциалы ионизации образовавшихся радикалов заметно меньше потенциала ионизации молекул, поэтому эти радикалы играют роль легкоионизуемой добавки. В сильноточной ү-моде электронные лавины, развивающиеся в приэлектродных слоях, доминируют как источник заряженных частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Левитский С.М. Исследование потенциала зажигания высокочастотного разряда в газе в переходной области частот и давлений// ЖТФ. – 1957. – Т. 2, № 5. – С. 970-977.
- Кропотов Н.Ю., Лисовский В.А., Качанов Ю.А., Егоренков В.Д., Фареник В.И. Особенности вольт-амперных характеристик слаботочной формы высокочастотного разряда Е-типа//Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15, № 21. С. 17-21.
- Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения. – М.: Изд-во МФТИ; Наука-Физматлит, 1995.–320с.

- Яценко Н.А. Сильноточный ВЧЕ разряд среднего давления//ЖТФ. 1980. Т. 50, № 11. С. 2480-2483.
- Яценко Н.А. Связь высокого постоянного потенциала плазмы с режимом горения высокочастотного емкостного разряда среднего давления//ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 6. – С. 1195-1204.
- Belenguer Ph., Boeuf J.P. Transition between different regimes of rf glow discharges//Phys. Rev. A. – 1990. – Vol. 41, No. 8. – P. 4447-4459.
- Godyak V.A., Khanneh A.S. Ion bombardment secondary electron maintenance of steady RF discharge//IEEE Trans. Plasma Sci. – 1986. – Vol. PS-14, No. 2. – P. 112-123.
- Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н. Структура приэлектродных слоев высокочастотного разряда и переход между двумя его формами//Физика плазмы. – 1987. – Т. 13, № 4. – С. 471-479.
- Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н. Нагрев молекулярного газа в высокочастотном емкостном разряде и его влияние на переход между α- и γ-формами//Физика плазмы. – 1990. – Т. 16, № 7. – С. 878-884.
- Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н. Фарадеево пространство в высокочастотном разряде γ-типа и влияние давления на эффект нормальной плотности тока α-разряда и характер α-γ перехода//Физика плазмы. – 1992. – Т. 18, № 11. – С. 1476-1488.
- Godyak V.A., Piejak R.B., Alexandrovich B.M. Electrical characteristics of parallel-plate RF discharges in argon//IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – Vol. 19, No. 4. – P. 660-676.
- Vidaud P., Durrani S.M.A., Hall D.K. Alpha and gamma RF capacitative discharges in N<sub>2</sub> at intermediate pressures//J. Phys. D: Appl. Phys. – 1988. – Vol. 21, No. 1. – P. 57-66.
- Vitruk P.P., Baker H.J., Hall D.K. The characteristics and stability of high power transverse radio frequency discharges for waveguide CO<sub>2</sub> slab laser excitation//J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. Vol. 25, No. 12. P. 1767-1776.
- Shi J.J., Kong M.G. Mechanisms of the α and modes in radio-frequency atmospheric glow discharge//J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97, No. 2. – P. 023306 (1-6).
- Лисовский В.А., Красников О.В., Егоренков В.Д. Альфа-гамма переход и НЧ неустойчивость ВЧ разряда низкого давления//Письма в ЖТФ. – 1993. – Т. 19, Вып. 21. – С. 90-95.
- Christophorou L.G., Olthoff J.K., Van Brunt R.J. Sulfur Hexafluoride and the Electric Power Industry//IEEE Electrical Insulation Magazine. – 1997. – Vol. 13, No. 1. – P. 20-24.

- Picard A., Turban G., Grolleau B. Plasma diagnostics of a SF<sub>6</sub> radio-frequency discharge used for the etching of silicon//J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. Vol. 19, No. 6. P. 991-1006.
- Kline L.E. Electron and Chemical Kinetics in the Low-Pressure RF Discharge Etching of Silicon in SF<sub>6</sub>//IEEE Trans. Plasma Sci. – 1986. – Vol. 14, No. 2. – P. 145-155.
- Anderson H.M., Merson J.A., Light R.W. A Kinetic Model for Plasma Etching Silicon in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> RF Discharge/ IEEE Trans. Plasma Sci.– 1986. – Vol. 14, No. 2. – P. 156-164.
- Maundrill D., Slatter J., Spiers A.I., Welch C.C. Electrical measurements of RF-generated plasmas using a driven electrostatic probe technique //J. Phys. D: Appl. Phys.– 1987.– Vol. 20, No. 7. – P. 815-819.
- Suganomata S., Ishikawa I., Ohmoto S., Akitsu T., Saito Y. Spatiotemporal Variation of Light Emission from SF<sub>6</sub> Parallel-Plate Discharge at Frequencies of 100 and 500 kHz//Jpn. J. Appl. Phys.-1989. – Vol. 28, No. 12. – P. L2265-L2266.
- 22. Bletzinger P. Experimental characteristics of RF parallel-plate discharges: Influence of attaching gases//J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67, No. 1. P. 130-138.
- Radovanov S.B., Tomcik B., Petrovic Z.Lj., Jelenkovic B.M. Optical emission spectroscopy of rf discharge in SF<sub>6</sub>//J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67, No. 1. – P. 97-107.
- 24. Utagikar A., Thompson B.E. Time-resolved measurements of electron and ion concentrations in low-frequency sulfur hexafluoride discharges//J. Vac. Sci. Technol. A. 1992.– Vol. 10, No. 4. P. 1201-1206.
- Kakuta S., Petrovic Z.Lj., Tochikubo F., Makabe T. Influence of frequency, pressure, and mixture ratio of electronegative gas on electrical characteristics of rf discharges in N<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> mixtures//J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74, No. 8. P. 4923-4931.
- 26. Nakano N., Petrovic Z.Lj., Makabe T. The Radical Transport in the Narrow-Gap-Ion Etcher in SF<sub>6</sub> by the Relaxation Continuum Model//Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33, No. 4B. P. 2223-2230.
- 27. St-Onge L., Sadeghi N., Booth J.P., Margot J., Barbeau C. On the formation and loss os S<sub>2</sub> molecules in a reactive ion etching reactor operating with SF<sub>6</sub>//J. Appl. Phys.– 1995.–Vol. 78, No. 12. – P. 6957-6966.
- Becker F., Rangelow I.W., Kassing R. Ion energy distribution in SF<sub>6</sub> plasmas at a radio-frequency powered electrode//J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, No. 1. – P. 56-65.

- Kono A., Endo M., Ohata K., Kishimoto S., Goto T. Charged particle densities and kinetics in a radio-frequency SF<sub>6</sub> plasma//J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, No. 11. – P. 7221-7230.
- Okuno Y., Ohtsu Y., Fujita H. Potential structures in asymmetrical radio frequency discharges containing negative ions//Physics Letters A. – 1994. – Vol. 193, No. 1. – P. 94-96.
- Klick M., Kammeyer M., Rehak W., Kasper W., Awakowicz P., Franz G. Innovative plasma diagnostics and control of process in reactive lowtemperature plasmas//Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 98, No. 1-3. – P. 1395-1399.
- Kawata H., Kubo T., Yasuda M., Murata K. Power measurements for radio-frequency discharges with a parallel-plate-type reactor//J. Electrochem. Soc. –1998. Vol. 145, No. 5. P. 1701-1708.
- Mateev E., Zhelyazkov I. Macroscopic model for the energy balance of an asymmetric capacitively coupled rf discharge//J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – Vol. 32, No. 23. – P. 3019-3024.
- 34. Khairallah Y., Khonsari-Arefi F., Amouroux J. Decomposition of gaseous dielectrics  $(CF_4, SF_6)$  by a non-equilibrium plasma. Mechanisms, kinetics, mass spectrometric studies and interactions with polymeric targets//Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66, No. 6. P. 1353-1362.
- 35. Foest R., Olthoff J.K., Van Brunt R.J., Benck E.C., Roberts J.R. Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF<sub>6</sub> radio-frequency discharges//Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54, No. 2. P. 1876-1887.
- Koike K., Fukuda T., Fujikawa S., Saeda M. Study of CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub> decomposition characteristics and etching performance in plasma state//Jpn. J. Appl. Phys.–1997.–Vol. 36, No. 9A. P. 5724-5728.
- Noding M., Becker F., Kassing R. Diagnostics of SF<sub>6</sub> plasmas by energy-resolved mass spectrometry: influence of the electrode material on internal plasma parameters//Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 111, No. 1. – P. 51-55.
- Ogle D.B., Woolsey G.A. Diffuse and constricted glow discharges in SF<sub>6</sub>//J. Phys. D: Appl. Phys. - 1987. - Vol. 20, No. 4. - P.453.
- Lisovskiy V., Booth J.-P., Martins S., Landry K., Douai D., Cassagne V. Extinction of RF capacitive low-pressure discharges//Europhys. Lett. – 2005. – Vol. 71, No. 3. – P. 407-411.
- Nakano N., Makabe T. Influence of driving frequency on narrow-gap reactive-ion etching in SF<sub>6</sub>//J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. Vol. 28, No. 1. P. 31-39.

- Sommerer T.J., Kushner M.J. Numerical investigation of the kinetics and chemistry of rf glow discharge plasmas sustained in He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, He/CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, and SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> using a Monte Carlo-fluid hybrid model//J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71, No. 4. P. 1654-1673.
- Lymberopoulos D.P., Economou D.J. Spatiotemporal electron dynamics in radio-frequency glow discharges: fluid versus dynamic Monte Carlo simulations//J. Phys. D: Appl. Phys. – 1995. – Vol. 28, No. 4. – P. 727-737.
- 43. Boeuf J.P. and Belenguer Ph. Fundamental properties of RF glow discharges: an approach based on self-consistent numerical models. Plenum, New York//Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases/ed. By M. Capitelli and J.N. Bardsley. – 1990. – P. 155-186.
- 44. Shibata M., Nakano N., Makabe T. O<sub>2</sub>RF discharge structure in parallel plates reactor at 13.56 MHz for material processing//J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, No. 12. P. 6181-6187.
- Makabe T., Tochikubo F., Nishimura M. Influence of negative ions in rf glow discharges in SiH<sub>4</sub> at 13.56 MHz//Phys. Rev. A. – 1990. – Vol. 42, No. 6. – P. 3674-3677.
- Segawa S., Kurihara M., Nakano N., Makabe T. Dependence of Driving Frequency on Capacitively Coupled Plasma in CF<sub>4</sub>//Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 38B, No. 7. – P. 4416-4422.
- Pitchford L.C., Belenguer Ph., Boeuf J.P. Microwave Discharges: Fundamentals and Applications/ Ed. by Ferreira C.M. and Moisan M//New York: Plenum Press. – 1993. – P. 359.
- Gottscho R.A. Glow-discharge sheath electric fields: Negative-ion, power, and frequency effects//Phys. Rev. A. – 1987. – Vol. 36, No. 5. – P. 2233-2242.
- 49. Iio M., Goto M., Toyoda H., Sugai H. Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of SF<sub>6</sub> into SF<sub>x</sub> (x=1-3) Neutral Radicals//Contrib. Plasma Phys. – 1995. – Vol. 4, No. 5. – P. 405-413.
- Tarnovsky V., Deutsch H., Martus K.E., Becker K. Electron Impact Ionization of the SF<sub>5</sub> and SF<sub>3</sub> free radicals//J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, No. 16. P. 6596-6600.
- Langan J., Maroulis P., Ridgeway R. Strategies for greenhouse gas reduction//Solid State Technology. – 1996. – Vol. 39, No. 1. – P. 115-119.
- Andries B., Ravel G., Peccoud L. Electrical characterization of radio-frequency parallel-plate capacitively coupled discharges//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1989. – Vol. 7, No. 4. – P. 2774-2783.
- Entley W.R., Langan J.G., Felker B.S., Sobolewski M.A. Optimizing utilization efficiencies in electronegative discharges: The importance of the impedance phase angle//J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, No. 9. – P. 4825-4835.

Langan J.G. Remote plasma etching of silicon nitride and silicon dioxide usinf  $NF_3/O_2$  gas mixtures//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – Vol. 16, No. 4. – P. 2047-2056.

54. Langan J.G., Beck S.E., Felker B.S., Ryn-

ders S.W. The role of diluents in electronegative

fluorinated gas discharges//J. Appl. Phys. – 1996.

- Reese R.M., Dibeler V.H. Ionization and Dissociation of Nitrogen Trifluoride by Electron Impact//J. Chem. Physics. – 1956. – Vol. 24, No. 6. – P. 1175-1177.
- 57. Hsueh H.-P., McGrath R.T., Ji B., Felker B.S., Langan J.G., Karwacki E.J. Ion energy distributions and optical emission spectra in NF<sub>3</sub>-based process chamber cleaning plasmas//J. Vac. Sci. Technol. B. – 2001. – Vol. 19, № 4. – P. 1346-1357.
- Donnelly V.M., Flamm D.L., Dautremont-Smith W.C., Werder D.J. Anisotropic etching of SiO<sub>2</sub> in low-frequency CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub>/Ar plasmas//J. Appl. Physics. – 1984.– Vol. 55, No. 1. – P. 242-252.
- Dan Loughran E., Mader Ch. Appearance Potential Study of Tetrafluorohydrazine//J. Chem. Physics. – 1960. – Vol. 32, No. 5. – P. 1578-1579
- Rescigno T.N. Low-energy electron collision processes in NF<sub>3</sub>//Phys. Rev. A.– 1995.– Vol. 52, No. 1. – P. 329-333.
- 61. Konuma M., Bauser E. Mass and energy analysis of gaseous species in NF<sub>3</sub> plasma during silicon reactive ion etching//J. Appl. Physics. 1993. Vol. 74, No. 1. P. 62-67.
- Misium G.R. Macroscopic modeling of oxygen plasmas//J. Vac. Sci. Technol. A.– 1990.–Vol. 8, No. 3. – P. 1642-1647.
- Surendra M., Graves D.B. Capacitively coupled glow discharges at frequencies above 13.56 MHz //Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 59, No. 17. – P. 2091-2093.
- 64. Godyak V.A., Piejak R.B., Alexandrovich B.M. Evolution of the electron-energy-distribution function during RF discharge transition to the high-voltage mode//Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68, No. 1. – P. 40-43.
- Bryant P., Dyson A., Allen J.E. Langmuir probe measurements of weakly collisional electronegative RF discharge plasmas//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – Vol. 34, No. 1. – P. 95-104.
- Makabe T., Tochikubo F., Nishimura M. Influence of negative ions in RF glow discharges in SiH<sub>4</sub> at 13.56 MHz//Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42, No. 6. P. 3674-3677.
- 67. Perrin J., Roca I., Cabarrocas P., Allain B., Friedt J.-M. *a*-Si:H Deposition from SiH<sub>4</sub> and Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> RF-Discharges: Pressure and Temperature Dependence of Film Growth in Relation to α-γ

Discharge Transition//Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27, No. 11. – P. 2041-2052.

- 68. Bohm Ch., Perrin J. Spatially resolved optical emission and electrical properties of  $SiH_4$  RF discharges at 13.56 MHz in a symmetric parallelplate configuration//J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24, No. 6. P. 865-881.
- Boeuf J.P., Belenguer Ph. Transition from a capacitive to a resistive regime in a silane radio frequency discharge and its possible relation to powder formation//J. Appl. Phys.–1992.–Vol. 71, No. 10. P. 4751-4754.
- 70. Perrine J. Modelling of the power dissipation and rovibrational heating and cooling in SiH<sub>4</sub> H<sub>2</sub> RF glow discharges//J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26, No. 10. P. 1662-1679.
- Fridman A.A., Boufendi L., Hbid T., Potapkin B.V., Bouchoule A. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach//J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79, No. 3. – P. 1303-1314.
- 72. Nienhuis G.J., Goedheer W.J., Hamers E.A.G., van Sark W.G.J.H.M., Bezemer J. A self-consis-

### ДИСОЦІАТИВНА МОДА ВЧ ЄМНІСНОГО РОЗРЯДУ НИЗЬКОГО ТИСКУ В.О. Лісовський

У роботі наведено результати експериментального дослідження ВЧ ємнісного розряду у SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> та SiH<sub>4</sub> низького тиску. Знайдено, що ВЧ розряд у цих газах може існувати не лише у слабкострумовій (α-) та сильнострумовій (γ-) модах, але й у дисоціативній б-моді (рис. 10). Ця б-мода характеризується високим ступенем дисоціації молекул газу, високими густиною плазми, температурою електронів та активним струмом розряду ( $I_{rf} \cos(\varphi)$ ), і є проміжною між  $\alpha$  та  $\gamma$ -модами. Причиною появи δ-моди є різке збільшення швидкості дисоціації молекул газу електронами, починаючи з деякої порогової величини ВЧ напруги. При цьому порогова енергія іонізації радикалів, що виникають (SF, x = 1 - 5, NF, x = 1 - 2та SiH<sub>x</sub> x = 1 - 3), менша за потенціал іонізації молекул SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> та SiH<sub>4</sub>. Встановлено, що існуючий у анодній фазі приелектродного шару в електронегативних газах подвійний шар відіграє важливу роль у підтриманні як α-моди, так й δмоди, але він не є причиною переходу ВЧ розряду із α- у δ-моду.

tent fluid model for radio-frequency discharges in  $SiH_4 - H_2$  compared to experiments//J. Appl. Phys. - 1997. - Vol. 82, No. 5. - P. 2060-2071.

- Sansonnens L., Howling A.A., Hollenstein Ch. Degree of dissociation measured by FTIR absorption spectroscopy applied to VHF silane plasmas//Plasma Sources Sci. Technol. – 1998. – Vol. 7, No. 2. – P. 114-118.
- Lyka B., Amanatides E., Mataras D. Simulation of the Electrical Properties of SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> RF Discharges//Japan. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 45, No. 10B. – P. 8172–8176.
- Sakai Y. Database in low temperature plasma modelling//Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 192. – P. 327-338.
- 76. Ali M.A., Kim Y.-K., Hwang W., Weinberger N.M., Rudd M.E. Electron-impact total ionization cross sections of silicon and germanium hydrides//J. Chem. Phys. 1997.– Vol. 106, No. 23. P. 9602-9608.
- Grill A. Cold plasma in materials fabrication. New York: IEEE Press. – 1994. – 192 p.

#### DISSOCIATIVE MODE IN LOW-PRESSURE RF DISCHARGE V.A. Lisovskiy

This paper presents the results of experimental studying rf capacitive discharge in low-pressure SF  $NF_3$  and  $SiH_4$ . The rf discharge in these gases is shown to exist not only in weak-current ( $\alpha$ -) and strong-current ( $\gamma$ -) modes but also in a dissociative  $\delta$ -mode. This  $\delta$ -mode is characterized by a high degree of molecules dissociation, high plasma density, electron temperature and active discharge current, and it is intermediate between  $\alpha$ - and  $\gamma$ -modes. The  $\delta$ -mode appears due to a sharp increase in the dissociation rate of gas molecules via electron impact starting after a certain threshold value of RF voltage. At the same time the threshold ionization energy of radicals (SF, x = 1 - 5, NF, x = 1 - 2 and SiH<sub>x</sub> x = 1 - 3) formed is below the ionization potential of  $SF_6$ , NF<sub>3</sub> and  $SiH_4$  molecules. The double layer existing in the anode phase of the near-electrode sheath is shown to play an important role in sustaining the  $\alpha$ - mode as well as  $\delta$ -mode but it is not a cause of the rf discharge transition from  $\alpha$ - to δ-mode.