

УДК 537.521 (575.2) (04)

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВЧЕ-РАЗРЯДА В МЕТАНЕ

Д.К. Оторбаев – чл.-корр. НАН КР

С.В. Автаева – канд. физ.-мат. наук

Т.М. Лапочкина – инженер

The experimental measurements of RF discharge in methane under various conditions were carried out. The dependencies of Balmer atomic hydrogen lines relative intensities in magnetic field and hydrogen atoms distribution are studied.

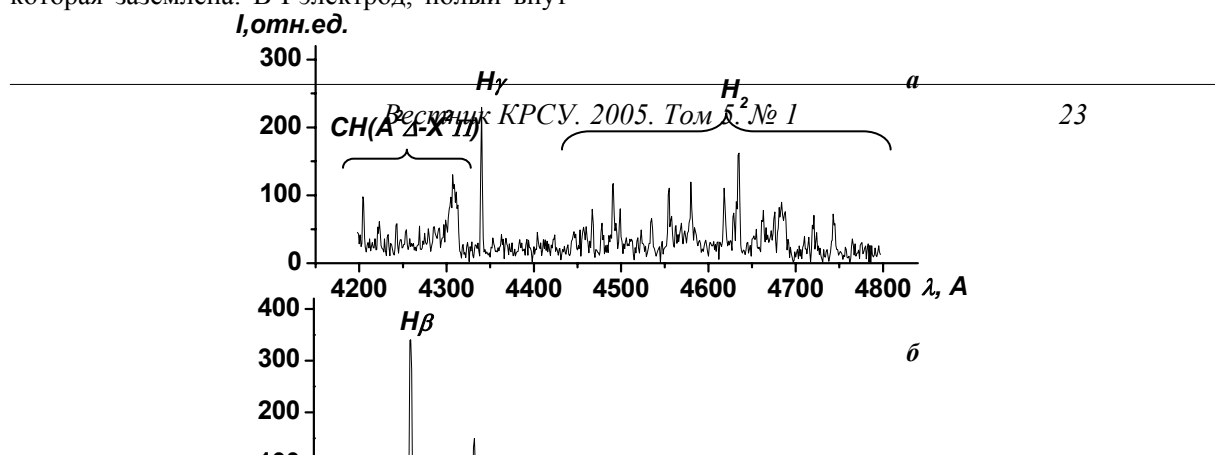
Введение. Интерес к ВЧЕ-разрядам пониженного давления в углеродсодержащих газах и их смесях с инертными газами и водородом вызван их использованием в технологических процессах микроэлектроники, в частности для осаждения алмазоподобных пленок [1, 2] и травления некоторых видов фоторезистов [3]. Алмазоподобные пленки получают плазмохимическим осаждением из паровой фазы, при этом используются разнообразные виды плазм: микроволновая плазма, плазма ВЧЕ- и ВЧИ-разрядов, ЭЦР-плазма. Параметры получаемых пленок определяются физическими и химическими процессами, протекающими в газовом разряде. Для того чтобы оптимизировать процесс осаждения пленок, необходимо предсказывать параметры плазмы, что возможно только на основе знания зависимостей характеристик плазмы от параметров разряда (давление, мощность, магнитное поле, состав и расход газа) и механизмов физико-химических процессов, протекающих в плазме при осаждении пленок. В данной работе исследуется спектр излучения ВЧЕ-разряда в метане и заселенность энергетических уровней атомарного водорода.

Экспериментальная установка. ВЧ-разряд горит между центральным электродом и стенками цилиндрической разрядной камеры, которая заземлена. ВЧ-электрод, полый внут-

ри, имеет размеры $16 \times 100 \times 100$ мм. На электрод подается ВЧ-сигнал от ВЧ-генератора с частотой 13,56 МГц через согласующее устройство. Две магнитные катушки создают магнитное поле, направленное перпендикулярно ВЧ электрическому полю. Разрядная камера откачивается до давления 10^{-4} – 10^{-5} Тор с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. Регистрирующая оптическая система включает в себя монохроматор МДР-23 и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с автоматизированной системой регистрации спектров, собранной на базе персонального компьютера. Излучение разряда отбирается через диагностическое кварцевое окно и направляется на входную щель монохроматора при помощи системы линз или световода.

Условия в разряде варьировались следующим образом: величина индукции магнитного поля B от 50 до 200 Гс, давление в камере от 1 до 5 Па, мощность, подводимая к разряду, $W=90 \div 110$ Вт.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Изучен спектр излучения ВЧЕ-разряда в метане, горящего при давлении $p=1$ Па, мощности $W=90$ Вт и индукции магнитного поля $B=200$ Гс. Вид спектра в диапазоне длин волн от 4200 Å до 6600 Å представлен на рис. 1 а–г.



стей линий серии Бальмера H_α , H_β , H_γ и интегральной интенсивности полосы $CH(A^2\Delta-X^2\Pi)$ от индукции магнитного поля представлены на рис. 2. Кроме того, исследовано влияние мощности, подводимой к разряду, на интенсивность этих линий (табл. 1). Увеличение как индукции магнитного поля, так и мощности, подводимой к разряду, приводит к увеличению интенсивностей спектральных линий. Это связано с увеличением скоростей возбуждения излучающих состояний вследствие замагничивания электронов в магнитном поле.

Таблица 1
Зависимости относительных интенсивностей линий H_α , H_β , H_γ от мощности, вкладываемой в разряд

$W, \text{Вт}$	$I_{\text{отн.}} \text{ отн.ед.}$		
	H_α	H_β	H_γ
90	467,27	236,99	81,74
110	469,08	325,57	119,31

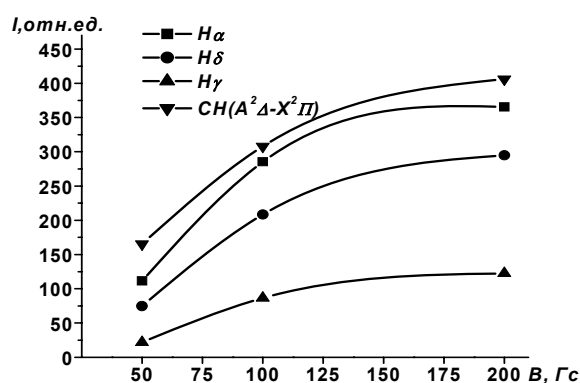


Рис. 2. Зависимости относительных интенсивностей линий H_α , H_β , H_γ и интегральной интенсивности полосы $CH(A^2\Delta-X^2\Pi)$ от индукции магнитного поля.

Используя полученные данные для интенсивностей спектральных линий, можно оценить заселенности возбужденных уровней атомарного водорода. В случае Больцмановской заселенности уровней интенсивность спектральной линии, отвечающей переходу из состояния с энергией возбуждения E_k в основное состояние, определяется следующим выражением [9]:

$$I_{ki} = \frac{hn_0 A_{ki} g_k}{\lambda_{ki} g_0} e^{-\frac{E_k}{kT_e}}, \quad (1)$$

где I_{ki} — интенсивность спектральной линии, h — постоянная Планка, n_0 — концентрация частиц в основном состоянии, A_{ki} — вероятность перехода, λ_{ki} — длина волны, g_0 и g_k — статистические веса основного и возбужденного состояний, k — постоянная Больцмана, T_e — температура электронов.

Преобразуя формулу (1), получим:

$$\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{kT_e} + \ln\left(\frac{hn_0}{g_0}\right). \quad (2)$$

При этом зависимость величины $\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right)$ от энергии возбуждения E_k линейная, и по наклону прямой можно оценить электронную температуру. Данные, необходимые для расчета величины $\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right)$, взяты из [10] и приведены в табл. 2.

Экспериментально полученные значения величины $\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right)$ для линий H_α , H_β , H_γ для 5 различных условий в разряде показаны на рис. 3 в виде зависимости от энергии E_k . В табл. 3 приведены условия, при которых исследовались распределения атомарного водорода по энергетическим уровням.

Таблица 2
Параметры электронных состояний ($n=3, 4, 5$) атомарного водорода и константы переходов для линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера

Линия	$E_k, \text{эВ}$	$\lambda_{ki}, \text{\AA}$	$A_{ki}, \text{с}^{-1}$	g_k	$\sigma_{\text{max}}, 10^{-20} \text{см}^2$	$\tau_k, \text{нс}$
H_α	12,09	$6,5628 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^7$	18	727	28
H_β	12,74	$4,8632 \cdot 10^{-7}$	$8,419 \cdot 10^6$	32	222	60
H_γ	13,05	$4,34046 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^6$	50	59.5	155

Таблица 3

Параметры ВЧ-разряда в метане, соответствующие распределениям атомарного водорода по энергетическим уровням, представленным на рис. 3

1	2	3	4	5
$W=90 \text{ Вм}$ $P=1 \text{ Па}$ $B=50 \text{ Гс}$	$W=90 \text{ Вм}$ $P=1 \text{ Па}$ $B=100 \text{ Гс}$	$W=90 \text{ Вм}$ $P=1 \text{ Па}$ $B=200 \text{ Гс}$	$W=90 \text{ мВ}$ $P=5 \text{ Па}$ $B=200 \text{ Гс}$	$W=110 \text{ Вм}$ $P=5 \text{ Па}$ $B=200 \text{ Гс}$

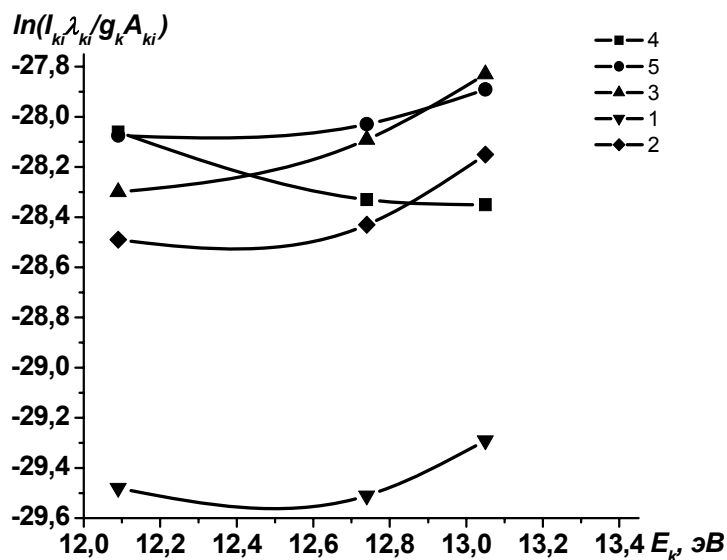


Рис.3. Зависимость $\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} \right)$ от энергии возбуждения излучающих уровней для линий H_α , H_β , H_γ .

Из рис. 3 видно, что заселенность уровней атомарного водорода в ВЧ-разряде в метане не бoльцмановская. В плазме пониженного давления трудно ожидать равновесного распределения атомов по энергетическим состояниям, поскольку такое распределение формируется в условиях термодинамического равновесия, когда столкновения с электронами (электронный удар) играют определяющую роль как в заселении, так и в расселении возбужденных состояний. В условиях эксперимента в ВЧ-разряде в метане реализуется коронарное равновесие, когда энергетические состояния атомарного водорода заселяются прямым возбуждением при столкновениях с электронами, а расселяются в результате радиационного распада.

В этом случае уравнение баланса для заселенности N_k возбужденного энергетического уровня с квантовым числом k имеет вид

$$N_0 N_e \langle \sigma_{0k} v_e \rangle = N_k / \tau_k, \quad (3)$$

где $\langle \sigma_{0k} v_e \rangle = \int_{\Delta E}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot \sigma_{0k}(E) F(E) dE$ – скорость

возбуждения, $F(E)$ – функция распределения электронов по энергиям, τ_k – время жизни излучающего состояния. Зависимости сечений возбуждения от энергии налетающего электрона для линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера имеют близкий вид [11], поэтому скорость возбуждения $\langle \sigma_{0k}(E) \cdot v_e \rangle$ можно представить в виде $\sigma_{\max} \cdot \langle \sigma(E) v_e \rangle$, где $\sigma(E)$ – форм-функция, одинаковая для всех линий. Таким образом, заселенность уровней можно представить в виде

$$N_k = N_0 N_e \cdot \sigma_{\max} \langle \sigma(E) v_e \rangle \cdot \tau_k \propto \text{const} \cdot \sigma_{\max} \tau_k.$$

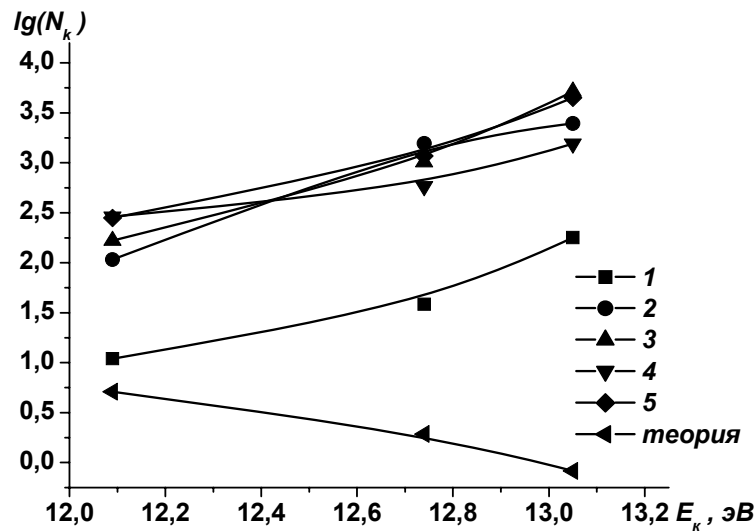


Рис. 4. Зависимость $\ln(N_k) \sim \ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki}}\right)$ от энергии излучающих уровней для линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера.

поэтому скорость возбуждения $\langle \sigma_{0k}(\varepsilon) \cdot v_e \rangle$ можно представить в виде $\sigma_{\max} \cdot \langle \sigma(\varepsilon) v_e \rangle$, где $\sigma(\varepsilon)$ – форм-функция, одинаковая для всех линий. Таким образом, заселенность уровней можно представить в виде $N_k = N_0 N_e \cdot \sigma_{\max} \langle \sigma(\varepsilon) v_e \rangle \cdot \tau_k \propto \text{const} \cdot \sigma_{\max} \tau_k$. Как видно из полученного соотношения, в условиях коронарного равновесия заселенности уровней атомарного водорода с $k=3, 4, 5$ определяются сечением возбуждения в максимуме и временем жизни уровня. С другой стороны, интенсивность спектральной линии связана с заселенностью излучающего состояния $I_{ki} = \frac{hc}{\lambda_{ki}} \cdot N_k \cdot A_{ki}$, или $N_k = \text{const} \cdot \frac{I_{ki} \cdot \lambda_{ki}}{A_{ki}}$. Значения сечений возбуждения в максимуме и временем жизни уровня для линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера приведены в табл. 2. Значения сечений возбуждения в максимуме взяты из [11], а времена жизни уровней рассчитывались по формуле $\tau_k = \frac{\sum g_j \tau_j}{\sum g_j}$, где $g_k = \sum g_j$ – полный статистический вес уровней $H(k=3, 4, 5)$, j – характеризует индивидуальный уровень

группы уровней, соответствующих излучающим состояниям линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера. Значения τ_j взяты из работы [12]. Зависимости относительных заселенностей уровней $H(k=3, 4, 5)$, рассчитанные по относительным интенсивностям линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера для условий, указанных в табл. 3, а также рассчитанные в предположении коронарного равновесия ($N_k \sim \sigma_{\max} \cdot \tau_k$), представлены в полулогарифмическом масштабе на рис. 4. При теоретическом расчете заселенностей мы пренебрегли разницей в потенциалах возбуждения линий H_α , H_β , H_γ серии Бальмера. Учет этого факта приведет к увеличению заселенности уровня $H(k=3)$ по сравнению с $H(k=4)$ и заселенности уровня $H(k=4)$ по сравнению с $H(k=5)$. Характер же распределения атомов по энергетическим уровням не изменится. Как видно из рис. 3 и 4, в ВЧЕ-разряде в метане в исследованном диапазоне разрядных условий наблюдается инверсная заселенность энергетических уровней атомарного водорода $H(k=3, 4, 5)$. Образование возбужденных атомов водорода в процессе прямого электронного возбуждения из основного состояния не в силах объяснить наблюдаемую эксперимен-

тально инверсную заселенность. Для реализации инверсной заселенности возбужденных состояний атомарного водорода необходимы дополнительные механизмы подзаселения верхних энергетических уровней $H(k=4, 5)$. Образование возбужденных атомов водорода непосредственно в процессах диссоциации метана или молекулярного водорода при столкновениях с электронами, также не в состоянии объяснить инверсную заселенность, так как константа такого диссоциативного возбуждения будет уменьшаться с увеличением энергии уровня.

Как показывают расчеты [2], в ВЧЕ-разряде в метане реализуется довольно высокая концентрация молекулярного иона водорода $H_2^+ \sim 10^7 \div 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, концентрации $H_2 \sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $H \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Ион H_2^+ эффективно может разрушаться в процессе диссоциативной рекомбинации $H_2^+ + e \rightarrow H + H^*$, Энергия ионизации H_2 равна 15.42 эВ, энергия диссоциации $H_2^+ - 2.65 \text{ эВ}$ [13]. Дефект энергии составляет 12.77 эВ, эта энергия близка к энергии возбуждения уровня $H(k=4)$, $E_B=12.74 \text{ эВ}$ и, следовательно, процесс $H_2^+ + e \rightarrow H + H(k=4)$ будет практически резонансным. Диссоциативная рекомбинация может приводить и к образованию $H(k=3, 5)$, однако константы скорости этих процессов будут меньше, причем минимальной будет скорость образования $H(k=3)$. Наиболее эффективно диссоциативная рекомбинация протекает при столкновениях молекулярных ионов с медленными электронами, для H_2^+ сечение процесса увеличивается от $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$ до 10^{-14} см^2 при уменьшении энергии электронов от 1 эВ до 0.01 эВ [14]. Таким образом, сечение диссоциативной рекомбинации на $\sim 2 \div 4$ порядка превышает сечение возбуждения уровней $H(k=3, 4, 5)$ прямым электронным ударом из основного состояния. Заметим также, что при типичной для ВЧЕ-разрядов температуре электронов $\sim 2 \div 3 \text{ эВ}$ функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при энергиях 12–13 эВ существенно обеднена электронами по сравнению с интервалом энергий 0.01–1 эВ, например, при $T_e=2 \text{ эВ}$ отноше-

ние $F(13 \text{ эВ})/F(1 \text{ эВ}) \sim 10^{-2}$. Таким образом, константа скорости диссоциативной рекомбинации H_2^+ с образованием H^* будет $\sim 10^5$ раз превышать константу прямого возбуждения из основного состояния H . Следовательно, при разнице в концентрациях H и H_2^+ на 5 порядков, оба процесса будут вносить сопоставимый вклад в образование возбужденных атомов водорода. Причем диссоциативная рекомбинация H_2^+ будет формировать инверсное заселение уровней.

Литература

1. Tachibana K., Nishida M., Harima H. and Urano Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1984. – V. 17. – P. 1727.
2. Herrebout D., Bogaerts A., Yan M., Gijbels R., Goedheer W. and Dekempeneer E. // J of Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – № 2. – P. 570–579.
3. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. – Ч. 2. – М.: Мир, 1990.
4. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. – М.-Л., 1963.
5. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. /Пер. с англ.; Под ред. С.Л. Мандельштама, М.Н. Аленцева. – М., 1949.
6. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двух-атомных молекул. – Ч. 2. – М.: Мир, 1984.
7. Pastol A. and Cathe Y. // J. Phys.D: Appl.Phys. – 1990. – V. 23. – P. 799–805.
8. Aarts J.F.M., Beenakker C.I.M. and F.J. de Heer // Physica. – 1971. – V. 53. – P. 32–44.
9. Подгорный И.М. Лекции по диагностике плазмы. – М.: Атомиздат, 1968.
10. Beulens J.J. Surface modification using a cascade arc source. // Thesis. Technical University Eindhoven, 1992.
11. Walker Jr. J.D. and John R.M.S. // J. of Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – № 6. – P. 2394–2406.
12. Груздев П.Ф. Вероятности переходов и радиационные времена жизни уровней атомов и ионов. – М.: Энергоиздат, 1990. – 224 с.
13. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. – М.: Наука, 1978. – 416 с.
14. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Диссоциативная рекомбинация электрона и молекулярного иона // УФН. – 1982. – Т. 136. – С. 25.