

А.М. Ефремов, С.С. Шабдаров

Александр Михайлович Ефремов (✉), Сергей Станиславович Шабдаров
Кафедра Технологии приборов и материалов электронной техники, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: efremov@isuct.ru (✉), serguny93@mail.ru

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА В BCl_3

Сформирован набор процессов под действием электронного удара и соответствующих им сечений для молекулы BCl_3 . Получены модельные данные по энергетическим распределениям электронов и константам скоростей процессов при электронном ударе.

Ключевые слова: BCl_3 , сечение, функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), константа скорости, ионизация, диссоциация

A.M. Efremov, S.S. Shabadarov

Alexander M. Efremov (✉), Sergey S. Shabadarov
Dept. of Electronic Devices and Material Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: efremov@isuct.ru (✉), serguny93@mail.ru

KINETIC CHARACTERISTIC OF ELECTRON IMPACT PROCESSES FOR BCl_3

The set of electron impact processes and corresponding cross-section for BCl_3 molecule was created. The model-predicted data on electron energy distributions and rate coefficients for electron impact processes were obtained.

Key words: BCl_3 , cross-section, rate coefficient, ionization, dissociation

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма хлорсодержащих газов (Cl_2 , BCl_3 , фреоны CF_xCl_y) широко применяется в технологии микро- и нанoeлектроники при размерном структурировании поверхностей полупроводниковых пластин и функциональных слоев различной природы [1]. Основными достоинствами плазмы BCl_3 являются: 1) Отсутствие полимеризационных явлений; 2) Низкие, по сравнению с молекулярным хлором, степени диссоциации исходных молекул, что дает преимущество в анизотропии травления [1, 2]; 3) Высокая скорость травления оксидных пленок за счет химических реакций радикалов BCl_2 и BCl [3]. В силу последней особенности, BCl_3 -содержащая плазма является незаменимым инструмен-

том структурирования поверхности материалов, покрытых естественными окислами, например Al и GaAs [3, 4].

Оптимизация существующих и разработка новых технологических процессов с использованием плазмы BCl_3 затрудняется недостаточной изученностью механизмов физико-химических процессов, определяющих стационарные параметры и концентрации активных частиц плазмы. Одним из эффективных методов получения такой информации является моделирование плазмы. Существующие на настоящий момент времени работы по моделированию плазмы BCl_3 [5-7] используют, в основном, максвелловскую функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Такой подход не отражает специфики неравновесных систем и, следовательно, не обеспечивает

корректного количественного описания параметров и состава плазмы. Нахождение реальной ФРЭЭ и, как следствие, адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе, инициирующих образование активных частиц плазмы, требует формирования основного набора сечений элементарных процессов для молекулы BCl_3 .

Целью данной работы являлось формирование набора сечений процессов под действием электронного удара для молекулы BCl_3 , а также первичный анализ влияния электрофизических параметров системы на кинетику процессов при электронном ударе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Моделирование характеристик электронного газа BCl_3 проводилось в однокомпонентном приближении по нейтральным невозбужденным частицам при решении стационарного кинетического уравнения Больцмана. Запись интеграла соударений не учитывала электрон-электронные взаимодействия и удары второго рода. Решение проводилось с помощью конечно-разностной консервативной схемы, точность решения контролировалась по балансу энергии электронов.

Выходными параметрами модели служили ФРЭЭ $f(\varepsilon)$, нормированные по условию

$$\int_0^{\infty} f \varepsilon \bar{\varepsilon} d\varepsilon = 1,$$

скорость дрейфа (v_E) и средняя энергия (ε) электронов, приведенная подвижность (μN) и коэффициент диффузии (DN) электронов, а также константы скоростей процессов при электронном ударе (k). Подробное описание алгоритма моделирования приведено в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что процессы под действием электронного удара играют ключевую роль в формировании стационарных электрофизических параметров и состава неравновесной низкотемпературной плазмы [9]. Набор таких процессов для молекулы BCl_3 был сформирован нами по данным работ [5, 10, 11] (таблица). В части неупругого взаимодействия, в него вошли реакции, типичные для большинства многоатомных электроотрицательных газов: колебательное возбуждение (R2–R4), диссоциация на нейтральные фрагменты (R5, R6), ионизация (R7), диссоциативная ионизация (R8–R10), диссоциативное прилипание (R11).

Сечения процессов под действием электронного удара для молекулы BCl_3 изучались в работах [10–17] экспериментальными и теоретическими методами. Как можно видеть из рис. 1, прямые измерения проведены лишь для сечений R7–R11. Отметим, что сечение R11 сформировано

нами по данным двух работ, обеспечивающих экспериментальные данные для диапазонов энергий 0,01–0,1 эВ [12] и 0,1–1,0 эВ [18], соответственно. Хорошее согласие результатов независимых измерений позволяет говорить об удовлетворительной точности определения сечения R11 в целом. Сечение передачи импульса (R1) получено авторами [11] в ходе квантовомеханических расчетов методом Кона-Шама. Пороговые энергии и формы кривых для R2–R6 подобраны в работе [10] при решении стационарного кинетического уравнения Больцмана по условию совпадения расчетных и экспериментальных значений v_E . В качестве последних были использованы данные, измеренные в смесях BCl_3/Ar и BCl_3/He с содержанием BCl_3 менее 1% [10, 13].

Таблица

Набор процессов под действием электронного удара для молекулы BCl_3

Table. Set of electron impact reactions for BCl_3 molecule

	Процесс	ε_{th} , эВ
R1	$\text{BCl}_3 + e(p_1) \rightarrow \text{BCl}_3 + e(p_2)$	-
R2	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_3(V1,2) + e$	0,06
R3	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_3(V3) + e$	0,15
R4	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_3(V4) + e$	0,03
R5	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl} + e$	4,61
R6	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl} + \text{Cl}_2 + e$	5,65
R7	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_3^+ + 2e$	12,3
R8	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2^+ + \text{Cl} + 2e$	13,2
R9	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}^+ + \text{Cl}_2 + 2e$	19,2
R10	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}^+ + 2e$	17,1
R11	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}^-$	0,14

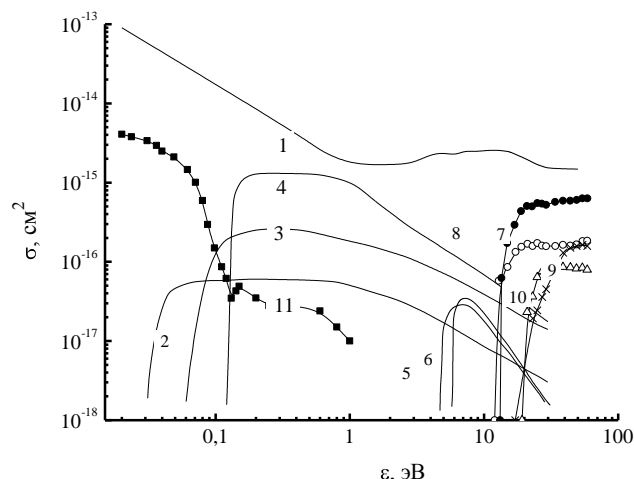


Рис. 1. Набор сечений процессов под действием электронного удара для молекулы BCl_3 . Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в табл. 1. Линия – расчет, линия с точками – эксперимент

Fig. 1. The set of cross-sections for the electron impact processes with BCl_3 molecules. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table 1. Lines correspond to the calculated data while lines with symbols are for the experimental data

К сожалению, возможность однозначной верификации набора сечений, представленного на рис. 1, ограничена отсутствием экспериментальных данных по интегральным характеристикам электронного газа и таунсендовским кинетическим коэффициентам в индивидуальном BCl_3 .

На рис. 2 приведены модельные расчеты долей энергий, теряемых электронами в неупругих процессах. При значениях $E/N < 2 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ ФРЭЭ формируется, в основном, потерями энергии на возбуждение колебательных (R2–R4) и диссоциирующих электронных (R5, R6) состояний молекул BCl_3 , при этом в области $E/N < 8 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ первый канал является абсолютно доминирующим. С ростом параметра E/N и средней энергии электронов ($\varepsilon = 3,1-7,8 \text{ эВ}$ при $E/N = 5 \cdot 10^{-16}-5 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$) потери энергии на R2–R6 снижаются, а на ионизационные процессы – возрастают. В результате, при $E/N > 3 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ вклады R7 и R8 перестают быть пренебрежимо малыми, а при $E/N > 4 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ становятся доминирующими. Форма и высокие абсолютные значения сечений колебательного возбуждения обеспечивают заметный вклад R2–R4 в формирование ФРЭЭ даже в области высоких E/N . Этот факт обуславливает заметный «провал» ФРЭЭ в области энергий 1-3 эВ практически во всем исследованном диапазоне E/N (рис. 3). Отметим также, что в диапазоне $E/N < (3-5) \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, характерном для тлеющего разряда постоянного тока в электроположительных или слабо электроотрицательных газах, потери энергии электронов на R8–R11 существенно ниже потерь энергии на R2–R6. Это позволяет в первом приближении считать ФРЭЭ независимой от кинетики процессов образования и гибели электронов.

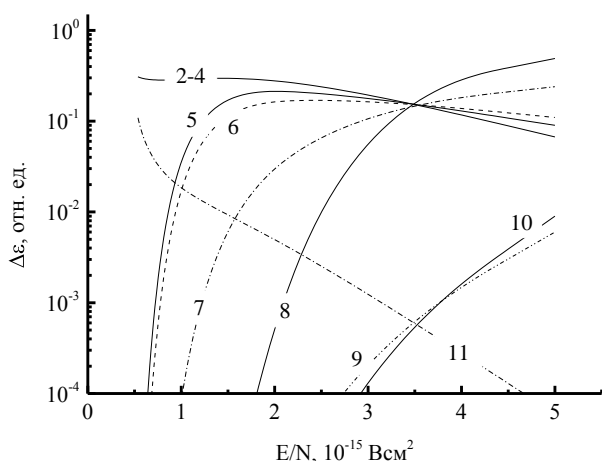


Рис. 2. Доли энергии, теряемые электронами в неупругих процессах. Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в таблице

Fig. 2. Relative energy losses of electrons in inelastic processes. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table

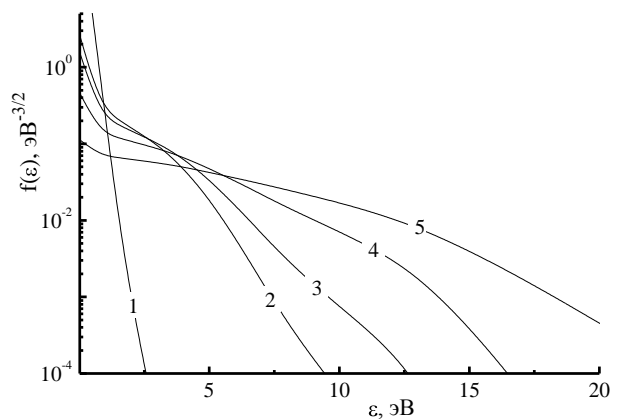


Рис. 3. Функция распределения электронов по энергиям: 1– $E/N=5,0 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, 2– $7,0 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, 3– $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, 4– $4,0 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, 5– $5,0 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$

Fig. 3. Electron energy distribution function: 1– $E/N=5,0 \cdot 10^{-16} \text{ Vcm}^2$, 2– $7,0 \cdot 10^{-16} \text{ Vcm}^2$, 3– $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2$, 4– $4,0 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2$, 5– $5,0 \cdot 10^{-15} \text{ Vcm}^2$

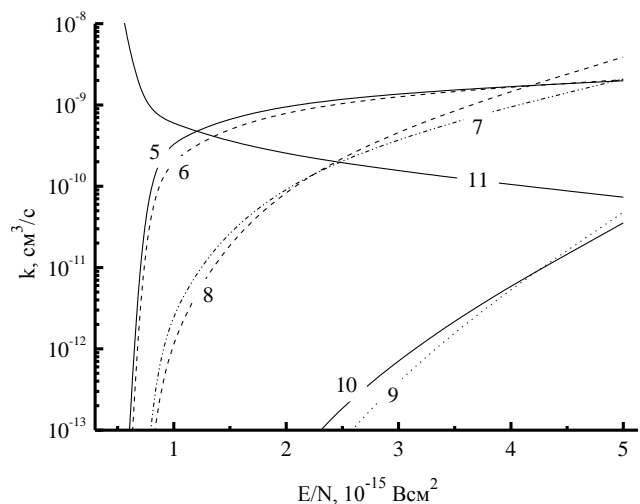


Рис. 4. Константы скоростей процессов при электронном ударе. Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в таблице

Fig. 4. Rate coefficients for electron impact processes. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table

Из рис. 4 можно видеть, что константы скоростей высокопороговых ($\varepsilon_{th} \geq \varepsilon$) процессов коррелируют с изменением ФРЭЭ, при этом наибольшая чувствительность к изменению приведенной напряженности поля наблюдается для k_9 и k_{10} . В то же время, константы скоростей низкопороговых ($\varepsilon_{th} \ll \varepsilon$) процессов снижаются с ростом E/N и средней энергии электронов за счет снижения доли «медленных» электронов в ФРЭЭ. В диапазоне $E/N = 1,5-3,5 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ распад молекул BCl_3 обеспечивается реакциями R5 и R6 с близкими значениями констант скоростей. При $E/N < 1 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ основной вклад в общую скорость распада молекул переходит к R11, а у верхней границы исследованного диапазона E/N диссоциация молекул BCl_3 в равной степени обеспе-

чивается процессами R5, R6 и R8. Основными каналами образования положительных ионов являются R7 и R8, при этом вклады R9 и R10 пренебрежимо малы из-за высоких пороговых энергий этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Coburn J.W.** Plasma etching and reactive ion etching. New York: AVS Monograph Series. 1982. 87 p.
2. **Wolf S., Tauber R.N.** Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press. 2000. 367 p.
3. Handbook of plasma processing technology. / Ed. by Rossnagel S. M., Cuomo J. J., Westwood W. D. New-Jersey: Park Ridge, Noyes Publications. 1990. 312 p.
4. **Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.** Dry etching for VLSI. New-York: Plenum Press. 1991. 345 p.
5. **Meeks E., Ho P., Ting A., Buss R.J.** // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2227-2239.
6. **Kim M., Min N.K., Yun S.J., Lee H.W., Efremov A., Kwon K.-H.** // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. P. 344-351.
7. **Kim M., Min N.K., Yun S.J., Lee H.W., Efremov A., Kwon K.-H.** // Microelectronic Engineering. 2008. V. 85. P. 348-354.
8. **Efremov A.M., Svetsov V.I., Smirnov A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 48-51 (in Russian).
Ефремов А.М., Светцов В.И., Смирнов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 48-51.
9. **Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 450 p.
10. **Nagpal R., Garscadden A.** // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 1626-1628.
11. **Marriott J., Craggs J.D.** // J. Electron. Control. 1957. V. 3. P. 194-202.
12. **Tav C., Datskos P.G., Pinnduawage L.A.** // J. Appl. Phys. 1998. V.84. P. 5805-5816.
13. **Mosteller D.L., Andrews Jr. M.L., Clark J.D., Garscadden A.** // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 2247-2249.
14. **Isaacs W.A., McCurdy C.W., Rescigno T.N.** // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. P. 2881-2886.
15. **Petrovic Z.L., Wang W.C., Suto M., Han J.C., Lee L.C.** // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 675-678.
16. **Stockdale J.A., Nelson D.R., Davis F.J., Compton R.N.** // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3336-3341.
17. **Christophorou L.G., Olthoff J.K.** // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 972-988.
18. **Buchel'nikova I.S.** // Sov. Phys. JETP. 1959. V. 35. P. 783-790.

Поступила в редакцию 21.01.2016 г.

Принята к опубликованию 03.03.2016 г.