

МИНИСТЕРСТВО
ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физики плазмы

Ситников Никита Валерьевич

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
на соискание степени магистра

Изучение механизмов плазмохимических процессов при травлении
пленок на основе диоксида кремния

Научный руководитель:

Дульцев Федор Николаевич,
д. х. н.,
Институт физики полупроводников
СО РАН

Новосибирск-2009

1. Введение.....	3
2. Теория.....	5
2.1. Плазмохимия.....	5
2.2. Адсорбция. Пористый диоксид кремния.....	9
Адсорбция.....	9
Распределение пор по размерам.....	13
Эллипсометрическая адсорбционная порометрия.....	15
3. Описание экспериментов.....	18
4. Результаты экспериментов и их обсуждение.....	21
5. Выводы.....	29
6. Список литературы.....	30

1. Введение.

Для современной электроники характерно постоянное сокращение размеров приборных элементов. Сейчас это уже нанометровый диапазон. При этом основным материалом по-прежнему остается кремний и его соединения. Известно, что когда размеры приборных элементов становятся соизмеримыми с длиной дебройлеровских волн носителей тока, последние начинают испытывать квантово-размерные ограничения. Обнаруженная способность кремниевых нанокристаллов давать интенсивную фотолюминесценцию вблизи границы между видимой и ИК частями спектра является следствием размерных ограничений. Это открытие сделало возможным создание устройств с электронной и оптической обработкой информации. Поэтому к методам создания и обработки кремниевых наноструктур проявляется большой интерес.

В последнее время все большее внимание уделяется разработке твердотельных сенсоров. Использование тонких пленок позволит получить чувствительные и компактные устройства в виде чипов. В основе сенсорного устройства лежат процессы адсорбции на поверхности. Увеличение удельной поверхности за счет увеличения пористости материала позволяет увеличить чувствительность сенсорного устройства. Однако одной из главных проблем использования слоев пористого диоксида кремния в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров является проблема эффективного управления селективностью сенсоров на их основе. Избирательность сенсоров может определяться особенностями морфологии пористого слоя. Управляя размерами пор и модифицируя структуру их стенок, можно изготовить газовые сенсоры, как на легкие газы, так и на тяжелые летучие органические вещества.

Процессы, протекающие на поверхности, важны не только при разработке газовых сенсоров, но также в катализе, при синтезе или при сухом травлении тонких слоев. Известно, что реакционная способность тонких пленок сильно зависит от их пористой структуры, и резкое изменение реакционной способности пленок на основе диоксида кремния, когда пористость превышает порог протекания, является фундаментальным свойством таких пленок. С появлением нового класса диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (k) (low- k диэлектрики), где малое значение k достигнуто благодаря высокой пористости пленок и эта пористость выше порога протекания, возникают проблемы с обработкой, в частности с травлением таких слоев.

При использовании таких пористых материалов необходимо принимать во внимание высокую химическую активность их поверхности. Понимание зависимости химических свойств от структуры пленки позволит нам модифицировать поверхность в нужном направлении. Ключом к такому пониманию служит изучение изменений в электронном строении поверхностных атомов.

Влияние пористости на химическую активность можно рассматривать в двух аспектах: во-первых, за счет развитой поверхности, где реакция идет не по границе, а по объему – назовем это макроструктурным эффектом; во-вторых, - изменение электронной структуры поверхностных атомов, что приводит к изменению химических свойств поверхностных атомов – назовем это микроструктурным эффектом. Уменьшение радиуса (меньше 1 нм) пор вызывает изменение электронной структуры поверхностных атомов, что приводит к изменению химических свойств, и здесь уже должно учитываться электронное строение поверхностных атомов.

Поэтому в последнее время появляются методы стабилизации и пассивации таких слоев, например обработка в плазме. Так, обработка в плазме [2, 3] вызывает закрытие пор, что снижает химическую активность таких слоев. Однако в работах [4, 5] было показано, что после обработки пленок SiO_2 в плазме инертных газов увеличивалась скорость травления этих пленок в 1% растворе HF. Меняя инертный газ и исключая ионную составляющую при обработке поверхности, авторы показали, что реакционная способность пленки меняется под действием УФ-излучения плазмы.

Таким образом, одним из методов снижения химической активности low-k диэлектриков является их предварительная обработка УФ-излучением, что позволило бы сделать процесс плазмохимического травления более контролируемым. Однако данный метод не является до конца изученным и требует как теоретического анализа, так и практического исследования.

2. Теория.

2.1. Плазмохимия.

Плазмохимия как научная дисциплина исследует протекающие в плазме реакции, взаимосвязь химических и физических явлений, а также и возможности использования плазмы для решения различных задач прикладной физики и химии [6].

В отличие от традиционных химических реакций, процессы плазмохимии открыты в термодинамическом смысле: для генерации плазмы требуется внешний источник энергии, часть энергии которого расходуется на осуществление (инициирование) химических процессов. С этим и связана неравновесность, наблюдаемая и используемая во многих плазмохимических процессах. Наиболее часто применяется газоразрядная плазма, и для ее создания необходимо присутствие внешнего источника электрической энергии.

Стационарное неравновесное состояние плазмы поддерживается за счет энергии внешнего электрического поля, которая расходуется в первую очередь на отрыв и «нагрев» электронов. Энергия этих электронов в результате столкновений с тяжелыми частицами идет на возбуждение вращательных, колебательных и электронных уровней, на ионизацию и диссоциацию молекул в неупругих процессах, а также передается на поступательные степени свободы в упругих столкновениях. Дальнейшая объемная релаксация вращательной и колебательной энергии приводит к передаче ее на поступательные степени свободы тяжелых частиц, т.е. на нагрев газа. В результате гетерогенных процессов дезактивации на поверхности стенок и электродов эта энергия рассеивается в окружающую среду. Часть энергии может уноситься потоком газа с продуктами химических превращений. Энергия поступательных степеней свободы частиц также передается стенкам реактора (теплопередача) и рассеивается в окружающую среду. Чем больше затруднения в передаче энергии между отдельными подсистемами (электроны, вращательные уровни, колебательные уровни, электронные уровни, поступательные степени свободы), тем больше разность энергий, запасаемых соответствующими подсистемами. Полный поток энергии через все подсистемы единой статистической системы, которой является неравновесная плазма, как правило, существенно превышает энергии, запасенные в отдельных подсистемах. Таким образом, неравновесная плазма – открытая термодинамическая система, и термодинамические подходы к расчету ее параметров некорректны. Как статистическая система неравновесная плазма представляет собой ансамбль частиц различного «сорта» - электронов, ионов, возбужденных по разным степеням свободы частиц, невозбужденных продуктов и реагентов, каждый из которых

имеет свою функцию распределения по скоростям, а возбужденные частицы характеризуются функциями распределения по уровням [7].

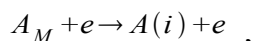
Кроме того, плазмохимические системы характеризуются большой плотностью энергии, а присутствие большого числа реакционноспособных частиц ведет к многоканальности плазмохимических процессов. Это означает, что один и тот же суммарный процесс в зависимости от параметров плазмы (давление, степень ионизации, удельный энерговклад и т.д.) может происходить принципиально различными путями. Поэтому в плазме нельзя рассматривать физические и химические процессы независимо. Из этого следует, что при рассмотрении химических процессов в плазме нельзя пользоваться только химическими представлениями, равно как и при анализе физических процессов нельзя не рассматривать химические явления. Так, химическая активность плазмы во многом определяется процессом передачи энергии от внешнего источника на внутренние степени свободы тяжелых частиц, а этот процесс зависит от характеристик электронной компоненты плазмы, а именно, от концентрации частиц и функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Эти характеристики определяют, например, скорость образования атомов и радикалов и, соответственно, скорость образования продуктов. С другой стороны, ФРЭЭ зависит от напряженности электрического поля в плазме и каналов потерь энергии электронами в столкновениях с тяжелыми частицами. Эти каналы зависят от состава плазмы. Напряженность электрического поля в плазме определяется уравнением баланса заряженных частиц, т.е. химическим составом газовой среды через механизм ионизации и ионный состав плазмы. Из этого видно, что физические и химические явления самосогласованны, т.е. изменение любого из параметров плазмы (в число которых включены и химические характеристики) ведет к изменению остальных [8].

Таким образом, ввиду многоканальности процессов изменение параметров плазмы может сказаться на механизмах реакций, протекающих в реакторе. Наиболее существенное влияние на механизмы химических реакций в неравновесной плазме оказывают столкновения молекул с электронами, поскольку основная доля энергии электрического поля передается непосредственно электронам ввиду их большей по сравнению с ионами подвижности.

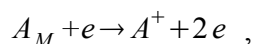
Как показывают результаты расчетов [9], значительная доля энергии электронов, получаемой ими от электрического поля, затрачивается в самостоятельных разрядах на возбуждение колебательных уровней молекул. Возбуждаются преимущественно нижние уровни, однако вследствие малости вероятности колебательной релаксации по сравнению

с вероятностью обмена колебательными квантами и специфики обмена, сопровождающегося каждый раз заселением более высоковозбужденных уровней, верхние колебательные уровни оказываются сильно перенаселенными по сравнению с равновесным распределением с колебательной температурой, равной температуре газа [10].

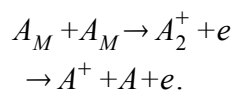
Из вышесказанного следует, что в результате прямого электронного удара происходит заселение метастабильных уровней, обычно имеющих наименьшую энергию возбуждения, наибольшее сечение и большие времена излучательной дезактивации. В результате растет концентрация электронов в метастабильных возбужденных состояниях, из которых возможны излучательные переходы, разрешенные правилами отбора. Как показали результаты исследований, и колебательные уровни молекул заселяются главным образом вследствие однократных столкновений молекул с электронами, хотя для их возбуждения требуется меньшая энергия. Большие концентрации метастабильных частиц с высокими энергиями возбуждения вызывают появление многочисленных вторичных процессов, дающих вклад в заселение более высоковозбужденных состояний (уровней). К таким процессам относится ступенчатое возбуждение уровней электронным ударом, т.е. возбуждение в результате столкновений электронов с электронно-возбужденными метастабильными частицами



где $A(i)$ - частица сорта А в квантовом состоянии i . В плазме инертных газов возбуждение электронных уровней целиком определяется суммой прямого и ступенчатого возбуждения электронным ударом, а дезактивация обусловлена радиационными переходами и тушением в результате столкновений с невозбужденными атомами. Оба канала значительно менее эффективны для дезактивации метастабильных уровней (сечения дезактивации на 6-7 порядков меньше, чем для более высоковозбужденных атомов). Поэтому в дезактивации метастабильных уровней существенную роль играют процессы ступенчатого возбуждения и ионизации атомов электронным ударом [11]



и ассоциативная, пеннинговская ионизация при столкновении двух метастабильных атомов



Кроме того, заметный вклад в их дезактивацию может давать и возбуждение близкорасположенных излучающих (как правило, резонансных) уровней атомов в результате столкновений с невозбужденными атомами – так называемый процесс перемешивания уровней, а также диффузия и дезактивация на стенках.

Такое неконтролируемое и непредсказуемое перераспределение энергии внутри камеры сильно затрудняет обработку материалов с очень низким показателем диэлектрической проницаемости, обладающих высокой активностью. В результате подобного воздействия происходят структурные изменения диэлектрика и, как следствие, изменяются и его физические свойства. Таким образом, диэлектрик необходимо подвергать предварительной обработке, которая бы снижала его химическую активность и позволяла бы делать процесс травления более устойчивым.

Согласно работам [2-5], предварительно обработав образцы в плазме, можно изменить их химическую активность. Причем используя различные газы-травители и исключая попадание ионов плазмы на поверхность образца, было показано, что на химическую активность можно также воздействовать и УФ-излучением.

В данной работе образцы пористого диоксида кремния предварительно подвергались в течение различного времени облучению в плазме гелия, после чего травились при одинаковых условиях в плазме CF_2Cl_2 . Наиболее интенсивная линия излучения в плазме гелия соответствует переходу $1s^2: ^1S_0 \rightarrow 1s2p: ^1P_1^0$ на длине волны 58,4 нм или 21,2 эВ. Также были проведены подобные эксперименты при облучении светом ртутной лампы (переход $5d^{10}6s^2: ^1S_0 \rightarrow 5d^{10}6s(^2S)6p: ^3P_1^0$, 253,6 нм, 4,9 эВ.) и травлении в плазме NF_3 .

2.2. Адсорбция. Пористый диоксид кремния

Предварительная обработка в плазме пористых пленок на основе диоксида кремния позволяет снизить их химическую активность, модифицируя поверхность пленки. Поэтому изучение процессов на поверхности является основополагающим в исследовании воздействия Уф-излучения на реакционную способность пористых пленок. Также, согласно работе [12], при помощи адсорбционных методов можно определить распределение пор по размерам, что является одной из важнейших характеристик пленки.

Адсорбция

При помещении тела в замкнутое пространство, заполненное газом или паром, и при поддержании давления постоянным, твердое тело начинает адсорбировать газ, и масса вещества возрастает. Через некоторое время давление становится постоянным, а масса тела перестает расти. Если считать газ идеальным, то, зная объемы сосуда и твердого тела, по снижению давления можно определить количество адсорбированного газа. Его также можно определить непосредственно по изменению массы тела.

Вещество, адсорбированное твердым телом (адсорбентом), называют адсорбатом, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, - адсорбтивом или адсорбатом.

Количество газа, поглощенного твердым телом, пропорционально массе образца m и зависит от температуры T , давления газа p и природы как твердого тела, так и газа. Если n – количество адсорбированного газа в молях на грамм твердого тела, то

$$n=f(p, T, \text{газ}, \text{твердое тело}) . \quad (1.1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при постоянной температуре, уравнение (1.1) примет вид

$$n=f(p)_{T, \text{газ}, \text{твердое тело}} , \quad (1.2)$$

если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения

$$n=f(p/p_0)_{T, \text{газ}, \text{твердое тело}} , \quad (1.3)$$

где p_0 – давление насыщенных паров адсорбтива.

Уравнения (1.2) и (1.3) называют уравнениями изотерм адсорбции, выражающих соотношение между количеством адсорбированного газа и давлением (относительным давлением) при постоянной температуре.

В литературе можно встретить огромное количество различных изотерм адсорбции, однако среди изотерм физической адсорбции можно выделить 5 классических типов, по

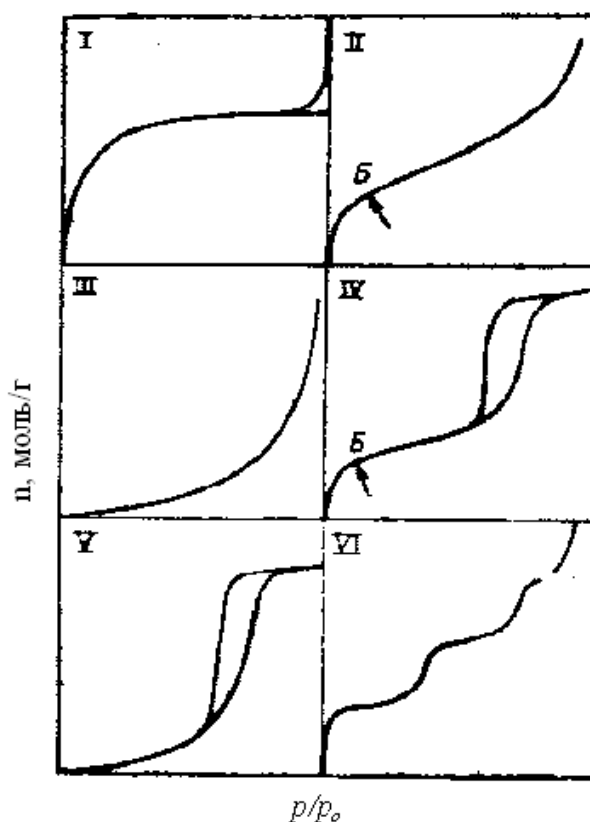


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированного газа от относительного давления p/p_0 для разных типов изотерм

классификации, предложенной С.Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером. Эти типы изотерм представлены на рис. 1. Изотермы IV и V типов имеют петлю гистерезиса, нижняя ветвь которой соответствует последовательному добавлению газа в систему, а верхняя – последовательному его убавлению. Эффекты, связанные с гистерезисом, возможны и для других типов изотерм. Также существуют ступенчатые изотермы, их относят к VI типу изотерм.

Изотерма адсорбции характеризует адсорбционные свойства и характер адсорбции того или иного материала. В случае пористых пленок тип изотермы адсорбции напрямую зависит от пористой структуры пленки.

Существует много видов пористых систем. В различных образцах, как и одном и том же, отдельные поры могут иметь различный размер и форму. Особый интерес во многих случаях представляет поперечный размер пор, например, диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Официально принята классификация,

согласно которой материалы с порами размером до 2 нм называются микропористыми, свыше 50 нм – макропористыми, в интервале от 2 до 50 нм – мезопористыми.

Эта классификация основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции. В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции, следовательно, при данном относительном давлении тоже больше. В мезопорах происходит капиллярная конденсация: на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Макропоры настолько широки, что для них невозможно детально изучить изотерму адсорбции из-за ее близости к прямой $p/p_0=1$. Однако граница между различными классами не является жесткой, так как она зависит и от формы пор, и от природы молекул адсорбата.

Так, если адсорбция газа телом описывается изотермой II типа, то это указывает на то, что твердое тело является непористым, а изотерма IV типа характеризует его как мезопористое. Изотермы I типа характерны для микропористых адсорбентов. Изотермы III и V типов характерны для систем с очень слабым взаимодействием адсорбент-адсорбат, и встречаются они реже, чем изотермы других типов. III тип изотерм наблюдается для непористых тел; изотермы V типа указывают на наличие пористости, но в настоящее время плохо изучены и почти не используются.

Изучение изотерм адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности - усреднённой характеристике размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц дисперсной системы, - и пористой структуре.

Твердые тела с активной поверхностью широко используются как адсорбенты паров и газов, и удельная поверхность таких твердых тел является наиболее важным параметром, характеризующим их адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности. Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой твердые тела с большой удельной поверхностью; их эффективность определяется величиной поверхности A' , доступной для молекул реагентов. Величина A' составляет определенную долю от удельной поверхности, однако величина этой доли зависит от степени доступности поверхности, определяемой скоростью транспорта молекул реагентов от внешних границ гранул катализатора к

различным участкам их внутренней поверхности. Степень доступности, в свою очередь, зависит от распределения пор по размерам в этих гранулах.

Таким образом, изучение пористой структуры твердых тел тесно связано с интерпретацией изотерм адсорбции I и IV типа. В области низких давлений (участок АБВ на рис. 2) эти типы изотерм идентичны изотерме II типа характерной для непористых структур. Однако, начиная с некоторой точки, изотерма отклоняется вверх (ВГД), а затем при более высоких давлениях ее наклон уменьшается (ДЕЖ). При приближении к давлению насыщенных паров величина адсорбции может слегка измениться (вдоль кривой ЕЖЗ) или же заметно измениться (ЕЖЗ').

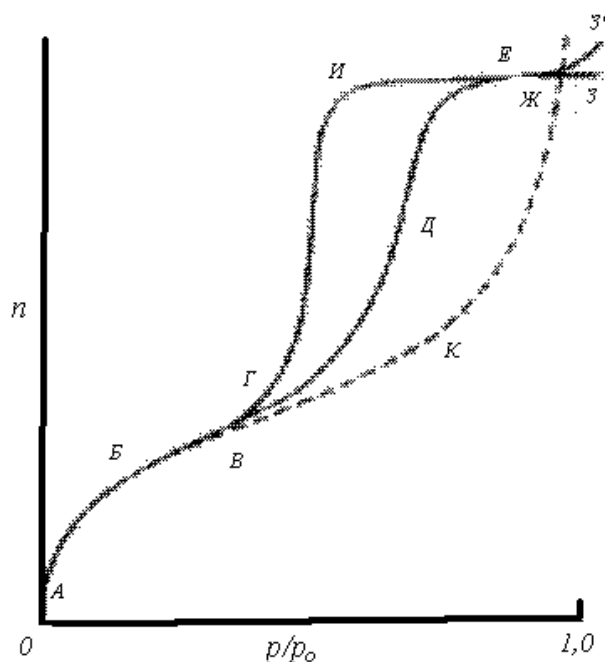


Рис. 2. Изотерма адсорбции IV типа. Соответствующая изотерма II типа показана пунктирной линией

Характерный признак изотерм I и IV типа – наличие гистерезиса. Форма гистерезиса для различных адсорбционных систем может быть различной, но, как видно из рисунка, величина адсорбции при любом давлении для десорбционной ветви (ЕИГ) всегда больше, чем для адсорбционной (ГДЕ).

Наличие гистерезиса в изотермах адсорбции IV типа обусловлено капиллярной конденсацией (модель Зигмонди). Основная идея заключается в том, что давление пара p над вогнутым мениском жидкости должно быть меньше, чем давление насыщенного пара p_0 при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен

конденсироваться в жидкость, даже если его относительное давление меньше единицы. Уравнение, описывающее данное явление, получило название уравнение Кельвина:

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m RT},$$

где p/p_0 – относительное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны r_m ; γ и V_L – поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбента, соответственно; R – постоянная Больцмана, T – температура.

Модель Зигмонди подразумевает, что в начальной части изотермы (АБВ) адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. Точка Г (у основания петли гистерезиса) соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере увеличения давления заполняются все большие поры, пока все поры не будут заполнены конденсатом (соответствует давлению насыщенных паров).

Одним из наиболее важных примеров использования результатов анализа изотерм адсорбции является определение удельной поверхности и оценка размера частиц высокодисперсных твердых тел. Адсорбционным методом можно определить удельные поверхности порошка с частицами диаметром менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии непригодны.

Распределение пор по размерам

Чтобы дать детальное описание пористой системы, необходимо включить описание зависимости формы пор от распределения частиц по размерам и способа их упаковки. Эти данные получают, изучая удельную поверхность того или иного адсорбента.

Рассмотрим соотношение между удельной поверхностью твердых тел и некоторыми параметрами, которые характеризуют размер пор.

В идеальном случае, когда образец в форме куба с размером ребра 1 см состоит из кубических частиц с ребром размером l см, поверхность каждой частицы равна $6l^2$, а их число равно $1/l^3$. Следовательно, общая поверхность этих частиц равна $(1/l^3)6l^2 = 6/l$. При плотности твердого тела ρ удельная поверхность A равна

$$A = 6/\rho l$$

т.е. обратно пропорциональна размеру частиц l .

В реальном же случае частицы имеют разный размер и разную форму, чаще всего неправильную.

Рассмотрим распределение Гаусса, которое дается выражением:

$$y = (1/\sigma_n \sqrt{2\pi}) \exp[-(l - \bar{l})^2 / 2\sigma_n^2],$$

где y – плотность вероятности, l – размер данной частицы, \bar{l} – средний размер всех частиц в образце, σ_n – стандартное отклонение, даваемое выражением

$$\sigma_n = \sqrt{\sum (l - \bar{l})^2 n_i / N},$$

где N – общее число частиц в образце. Таким образом, ydl дает долю частиц размером между l и $l+dl$. Доля частиц n_i/N , размер которых соответствует, например, пределам l' и l'' , дается выражением

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \int \exp[-(l - \bar{l})^2 / 2\sigma_n^2] dl$$

Зависимость y от l имеет вид кривой колоколообразной формы. Острота пика определяется σ_n : чем меньше σ_n , тем уже пик. На рис. 3 изображены кривые распределения, где кривая I соответствует более однородному распределению.

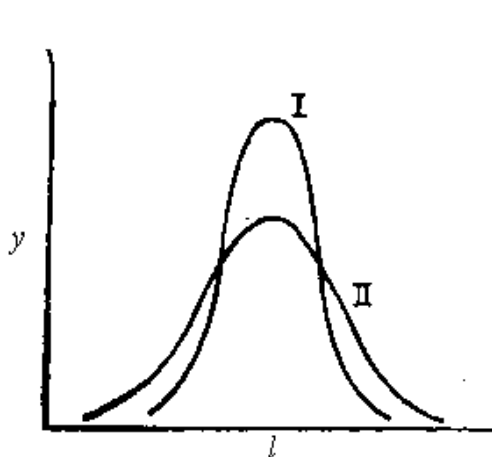


Рис. 3. Гауссово распределение частиц по размерам. Кривая I представляет более однородное распределение, чем кривая II

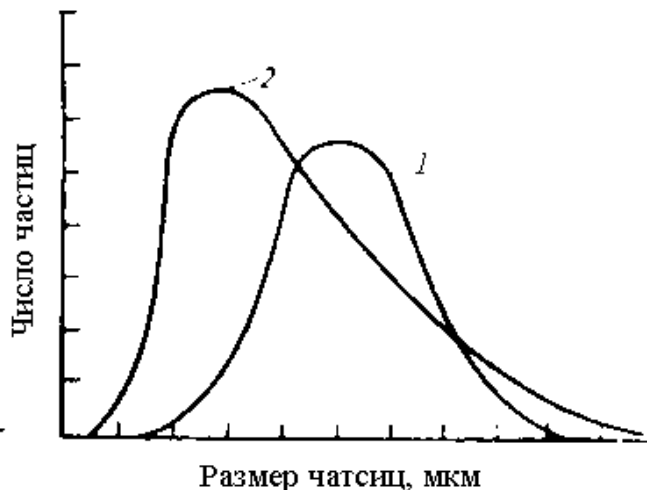


Рис. 4. Вероятностные функции нормального (1) и несимметричного (2) распределения

Для твердых тел, состоящих из частиц, гауссово распределение наблюдается довольно редко, хотя некоторые примеры могут быть найдены для аэрозолей и осадков. Гораздо более обычна несимметричная кривая (рис. 4), хорошо соответствующая логарифмически нормальному распределению.

Чтобы получить выражение для логарифмически нормального распределения, необходимо заменить l и σ_n на $\ln l$ и $\ln \sigma_g$:

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right],$$

где l_g – среднее геометрическое l , а $\ln \sigma_g$ – стандартное отклонение $\ln l$.

Доля частиц, размеры которых лежат между l' и l'' , дается выражением

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{l'/\ln \sigma_g}^{l''/\ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right] dl$$

Кривая логарифмически нормального распределения представляет собой зависимость числа частиц от $\ln l$, а не от l (рис. 5).

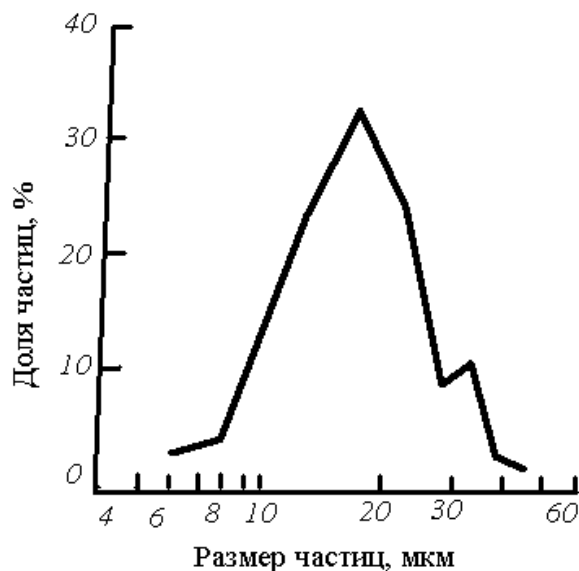


Рис. 5. Логарифмически нормальное распределение для системы, состоящей из 245 частиц

Кривые распределения можно рассматривать как гистограммы, в которых ширина интервалов бесконечно мала, а распределение частиц по размерам описывается нормальным или логарифмически нормальным распределением. Кривые распределения, построенные по экспериментальным данным, по большей части отличаются от идеальной кривой из-за того, что число частиц в образце ограничено или же распределение не очень точно подчиняется принятому закону. Эти причины обуславливают неправильную форму кривой логарифмически нормального распределения, показанного на рис. 5 [1], которое было построено по системе всего из 245 частиц.

На практике распределение пор по размерам можно получить методом эллипсометрической адсорбционной порометрии [12].

Эллипсометрическая адсорбционная порометрия

В данной работе получение распределения пор по размерам и определение пористости осуществлялось методом эллипсометрической адсорбционной порометрии (ЭАП). Метод, описанный в работе [12], основан на измерении изменения оптических свойств диоксида кремния при адсорбции. Коротко, суть метода заключается в построении

изотермы адсорбции, которая определяется из связи оптических свойств материала с его составом по формуле Лорентц-Лоренца:

$$B = \sum_i N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

где B – поляризуемость единицы объема; N_i и α_i – число молекул в единице объема и поляризуемость одной молекулы типа i ; n – показатель преломления.

Отсюда определялся объем адсорбата:

$$V_{ads} = \frac{V_m}{\alpha_{ads}} (B_1 d_1 - B_0 d_0),$$

где V_{ads} – объем жидкого адсорбата в порах; B_0 и B_1 – поляризуемость до и после адсорбции; V_m – объем одной молекулы адсорбата; α_{ads} – поляризуемость одной молекулы адсорбата; d_0 и d_1 – толщина слоя до и после адсорбции; n_0 и n_1 – показатель преломления до и после адсорбции.

В результате был определен объем адсорбированного вещества при различных давлениях, и на основе этих данных была получена изотерма адсорбции в виде зависимости объема адсорбата от относительного давления. Из полученной изотермы адсорбции в соответствии с уравнением Кельвина была определена толщина адсорбированного слоя t :

$$t = \frac{d_0 C \cdot K \cdot (P/P_0)}{[1 - K(P/P_0)][1 + K(C-1)(P/P_0)]},$$

где d_0 – толщина монослоя адсорбата; C – константа БЭТ; K – постоянная величина, выбираемая так, чтобы при $P = P_0$ величина t была не более 5-6 монослоев.

Так, на рис. 6 и 7 представлены изотермы пленок с микро- и мезопористой структурой. В обоих случаях отчетливо наблюдается гистерезис. Нижней ветви изотермы соответствует адсорбция толуола поверхностью микропористого диоксида кремния, верхняя – десорбции. На рис. 7 показаны изотермы образца, облученного в плазме гелия (линия 1), и исходного образца (линия 2). Из рис. 7 следует, что после обработки количество адсорбированного газа больше, чем при адсорбции исходным образцом, следовательно предварительная обработка в плазме гелия повышает химическую активность пористого диоксида кремния.

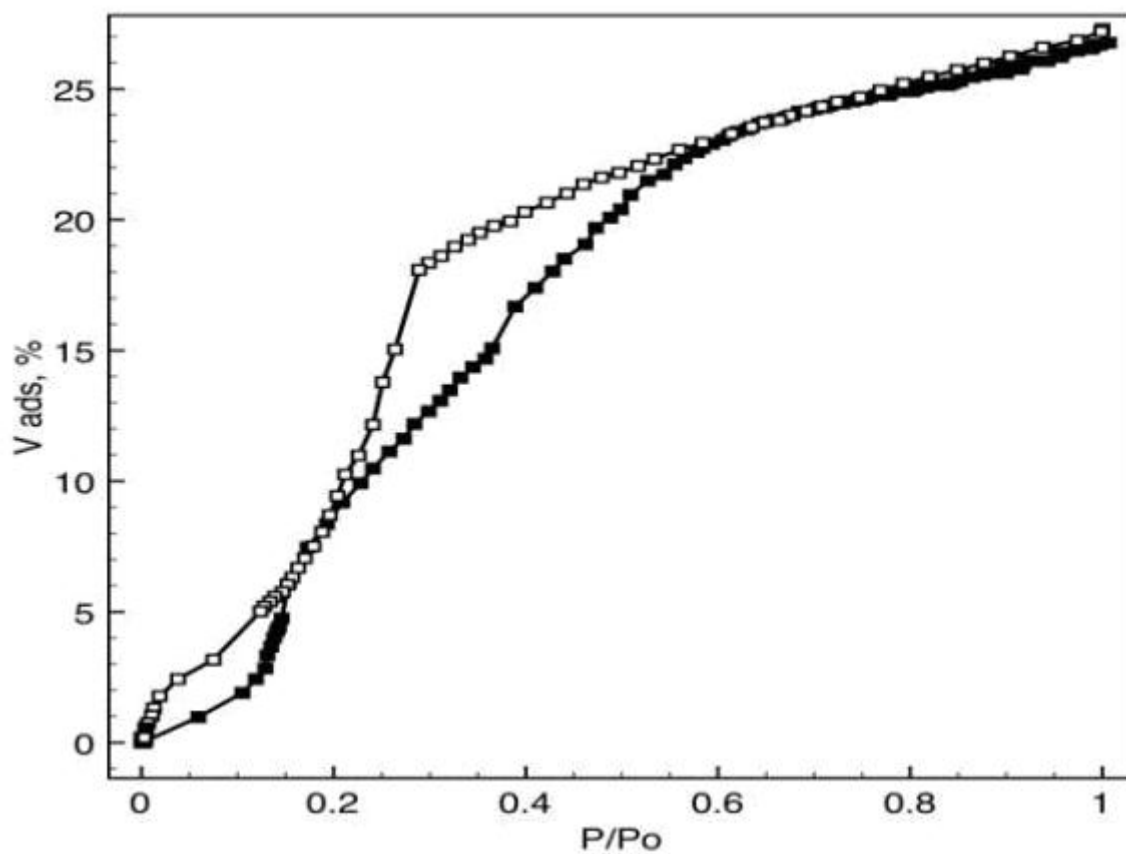


Рис. 6. Изотерма адсорбции микропористого диоксида кремния после травления в плазме CCl_2F_2

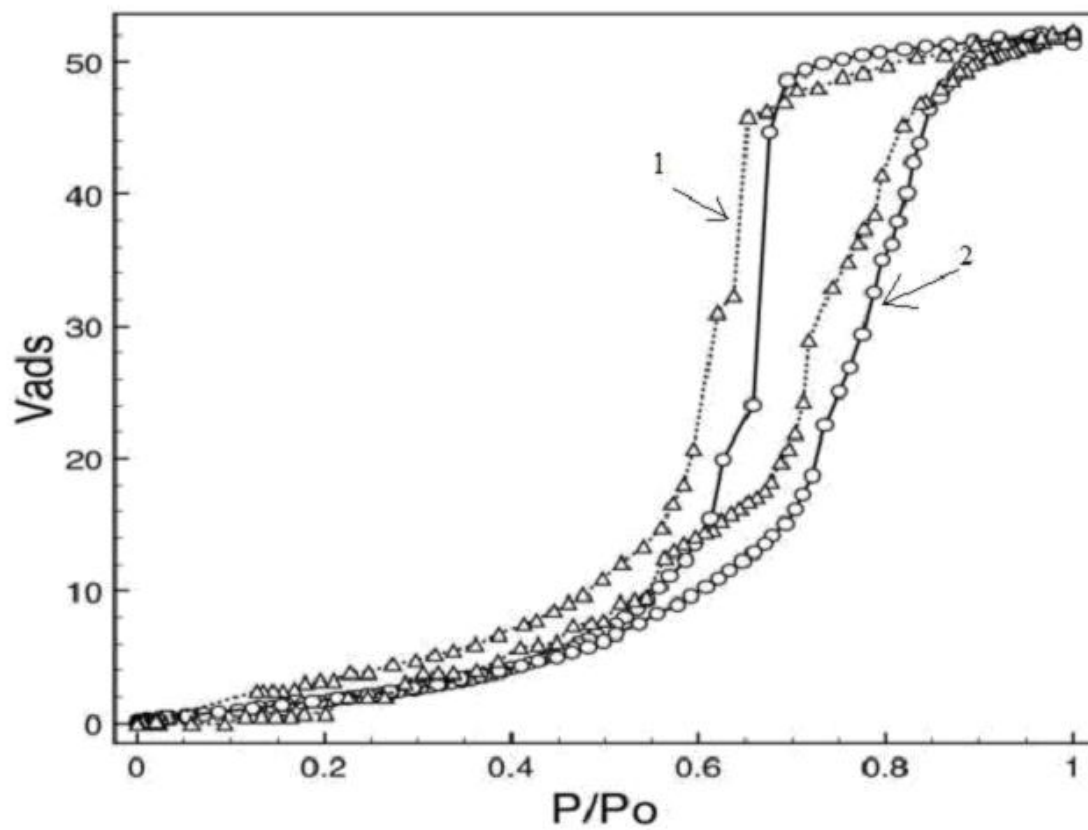


Рис. 7. Изотерма адсорбции обработанного в плазме гелия (1) и

3. Описание экспериментов

В данной работе на основе экспериментальных данных предложен механизм, объясняющий вызванное внешними воздействиями изменение химической активности поверхности пленок на основе диоксида кремния. Было промоделировано влияние обработки пористых пленок в плазме на их реакционную способность. Теоретическое рассмотрение полезно также и потому, что инструментальный анализ таких систем затруднен, поскольку концентрация поверхностных групп может быть небольшой, зачастую ниже предела обнаружения прямыми спектроскопическими методами. И тогда моделирование может быть основным методом прогнозирования свойств обработанных таким образом поверхностей.

Плазмохимическая предобработка проводилась на установке Oxford PlasmaLab-80 RIE chamber, доработанной таким образом, чтобы исключить прямое влияние ионов плазмы (рис.8). Облучение образцов ртутной лампой проводили в отдельной камере, заполненной аргоном. Травление этих образцов осуществлялось на установках: Matrix System One Etcher Model 303 и Oxford PlasmaLab-80.

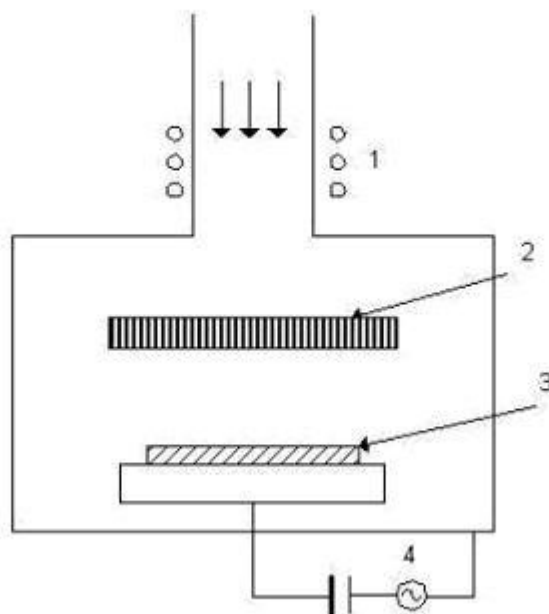


Рис. 8. Схема установки для создания пассивирующего слоя: 1 – источник индукционно-связанной плазмы, 2 – защитная сетка, 3 – образец, 4 – ВЧ-генератор

Эксперимент включал следующую последовательность операций: сначала проводили предобработку образца, либо в плазме гелия, либо в камере с ртутной лампой, а затем – травление.

Предобработка. Установка Oxford PlasmaLab-80 включает RIE (Reactive Ion Etching – реактивное ионное травление) и ICP (Inductively Coupled Plasma – индуктивно-связанная плазма), при предобработке мы использовали только ICP (remote plasma). Давление в камере при этом было 3 мТорр, мощность плазмы (ICP) менялась от 400 до 600 ватт. Образец помещался в камеру таким образом, чтобы исключить воздействие ионов, оставив только воздействие УФ-излучения от ICP-источника на образец. Для этого в камеру дополнительно была встроена сетка. Аналогичная конструкция была описана в работах [4, 5]. В качестве газа использовался гелий. Использовали ртутную лампу ДРШ-250, облучение проводилось в камере в атмосфере аргона.

Травление проводилось на установках двух типов: Oxford PlasmaLab-80 и Matrix-300. Режимы травления были следующие: Oxford PlasmaLab-80 - давление 30 мТорр, мощность генераторов ВЧ – 100 ватт и ICP – 0 ватт. Для травления использовали смесь $\text{CF}_2\text{Cl}_2:\text{Ar} = 1:2$. Matrix-300 - травление проводили в плазме при условиях: давление 115 мТорр, мощность ВЧ генератора – 100 ватт. Для травления использовали смесь $\text{NF}_3:\text{Ar} = 1:1$.

Изменение толщины пленки контролировали с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda=632.8$ нм, угол падения 55-75 угл. град, измерения проводили на 3-5 углах). Пористость измеряли методом ЭАП, используя автоматический эллипсометр ЛЭФ-701 ($\lambda=632.8$ нм, угол падения 70 град). В качестве адсорбата использовался толуол. Подробно методика была описана в работе [13]. Измерение и расчет распределения микропор по размерам проводились аналогично тому, как описано в работе [14].

Для измерения были использованы слои, которые имеют мезопористую (средний размер пор 4-6 нм) и микропористую (средний размер пор 1-2 нм) структуры, а для сравнения использовали термический диоксид кремния. Пленки с пористой структурой были модифицированы метильными группами. Пористость пленок составляла 20 — 25%. Также использовались образцы пористостью 6 — 8%, двух типов: со средним радиусом пор 1.25 нм и 2 — 3 нм.

Для моделирования поверхности поры мы использовали структуру кольца, состоящего из $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ атомов. Каждое кольцо содержит 6 атомов кремния. Эти кольца образуют цилиндр с внутренним диаметром, равным размеру пор. Доля метильных групп составляет 20-25% от атомов кремния. Число колец подобной структуры было выбрано таким образом, чтобы они соответствовали поре диаметром 1 нм. Исследование

пленок с пористостью около 25% и размером пор 1 нм описано в работе [15]. Готовая структура изображена на рис. 9. Более детально этот подход описан в работе [16].

При моделировании была проведена следующая последовательность операций. Структура, изображенная на рис. 9, оптимизирована таким образом, чтобы система имела минимум энергии. Затем оценивалось изменение угла Si–O–Si при соответствующих химических изменениях (описанных ниже) и, в результате, было записано распределение по углам. Для этого диапазон от 135° до 153° был разбит на 10 интервалов. Т.о., полученное распределение напрямую связано с частотой колебания Si–O–Si связи в ИК-диапазоне. Зависимость длины волны колебания Si–O связи от угла Si–O–Si взята из работы [2] и отображена в таблице 1.

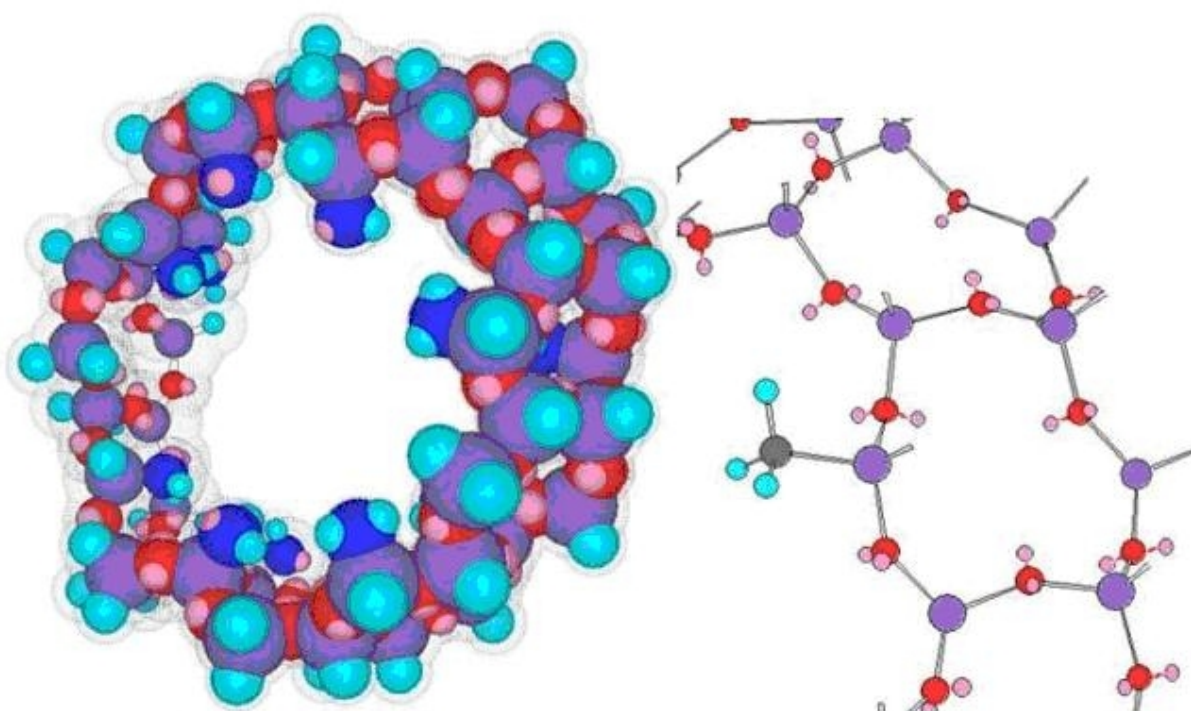


Рис. 9. Модель поры метил-допированного пористого диоксида кремния

Табл. 1. Зависимость длины волны частоты колебания Si–O в ИК-спектре от угла связи Si–O–Si

Угол Si–O–Si связи, град	<140	144	155
Длина волны, см ⁻¹	1000	1070	1150

4. Результаты экспериментов и их обсуждение.

Из экспериментальных зависимостей скорости травления в плазме CF_2Cl_2 и NF_3 от времени предварительного облучения в плазме гелия видно, что скорость травления сильно зависит от размера пор. Так, для термического и микропористого диоксида кремния скорость травления уменьшается со временем облучения, в то время как для мезопористого материала скорость травления увеличивается. После обработки в плазме гелия средняя скорость травления термического диоксида кремния (рис. 10, кривая 1) и микропористого материала (кривая 2) в плазме CF_2Cl_2 всегда уменьшалась, в то время как для мезопористого (кривая 3) материала скорость травления увеличивалась. После облучения показатель преломления не изменился для всех трех образцов. К тому же, был проведен эксперимент, когда облученный термический диоксид кремния травился вместе с необлученным. После облучения в плазме гелия средняя скорость травления термического диоксида уменьшилась по сравнению с необлученным во всех случаях.

Таким образом, можно сказать, что обработка в плазме гелия приводит к уменьшению реакционной способности поверхности в случае термического и микропористого диоксида кремния, в то время как для образцов с мезопорами наблюдается увеличение реакционной способности поверхности.

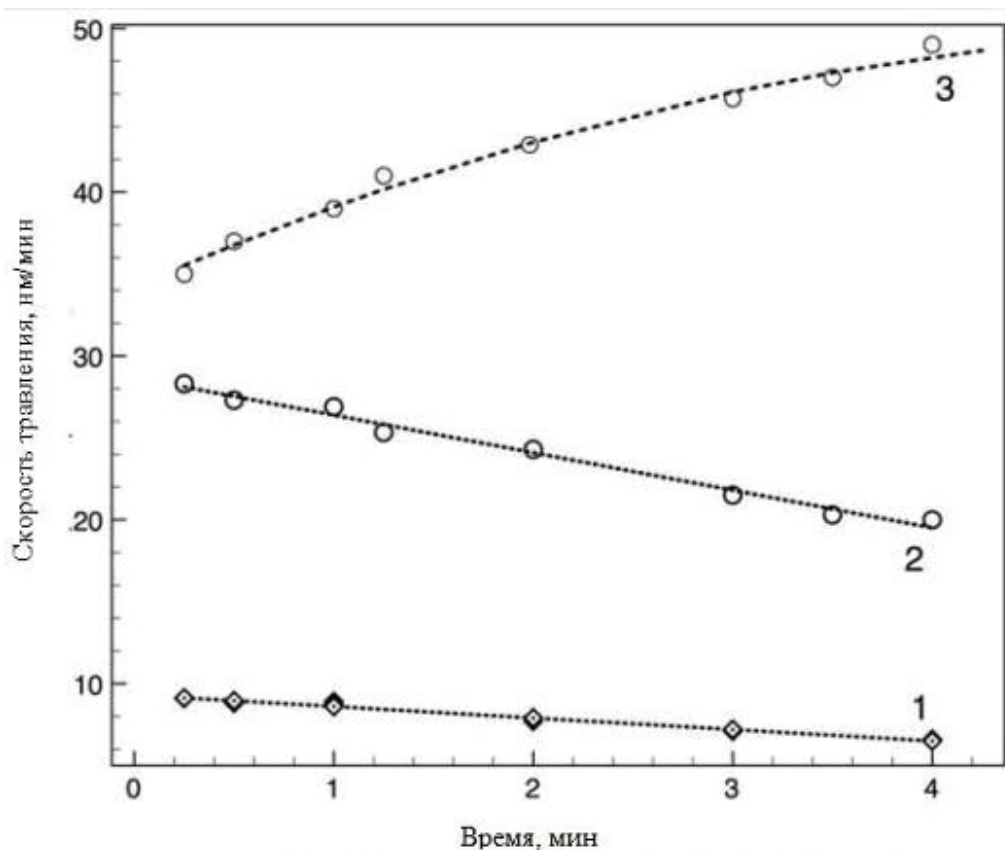


Рис. 10. Зависимость скорости травления от времени облучения в плазме гелия: 1 – термический диоксид кремния, 2 – микропористый диоксид кремния, 3 - мезопористый диоксид кремния.

На рис. 11 показана зависимость скорости (глубины) травления от времени травления для обоих типов пористых образцов. Данная зависимость отображает неоднородность влияния плазмы на пленку по ее глубине. Видно, что облучение воздействует только на поверхность слоя и толщина слоя, подверженного действию облучения, слабо зависит от времени облучения.

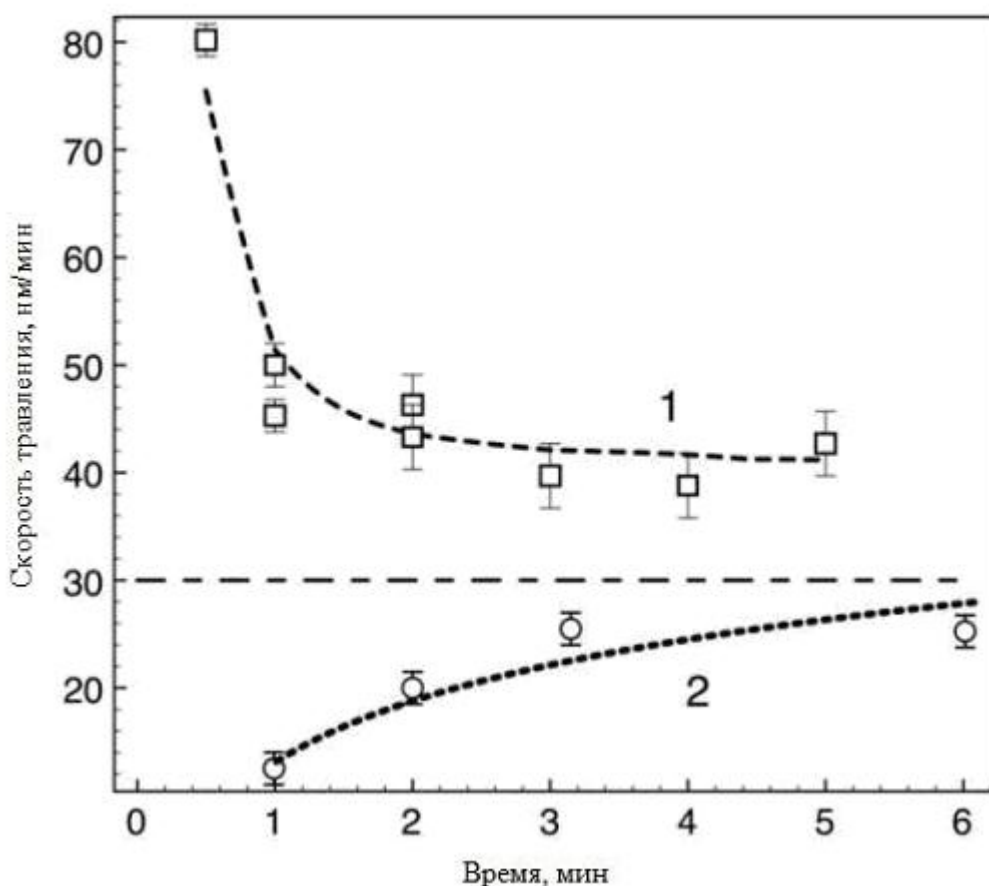


Рис. 11. Зависимость скорости травления от времени травления: 1 – мезопористый диоксид кремния, 2 – микропористый диоксид кремния

На рис. 12 и 13 представлены зависимости скорости травления и показателя преломления от времени травления для пористого диоксида кремния, который облучался как в плазме гелия, так и ртутной лампой. По оси ординат отложены относительные значения скорости травления (относительно исходного образца); травление облученного и необлученного образцов проводилось одновременно. Контроль процесса по исходному образцу позволил исключить ошибку измерения, вносимую многоканальностью процесса травления. В данном случае погрешность определяется только точностью метода измерения толщины. Так, в данном случае погрешность составляет 3-5%.

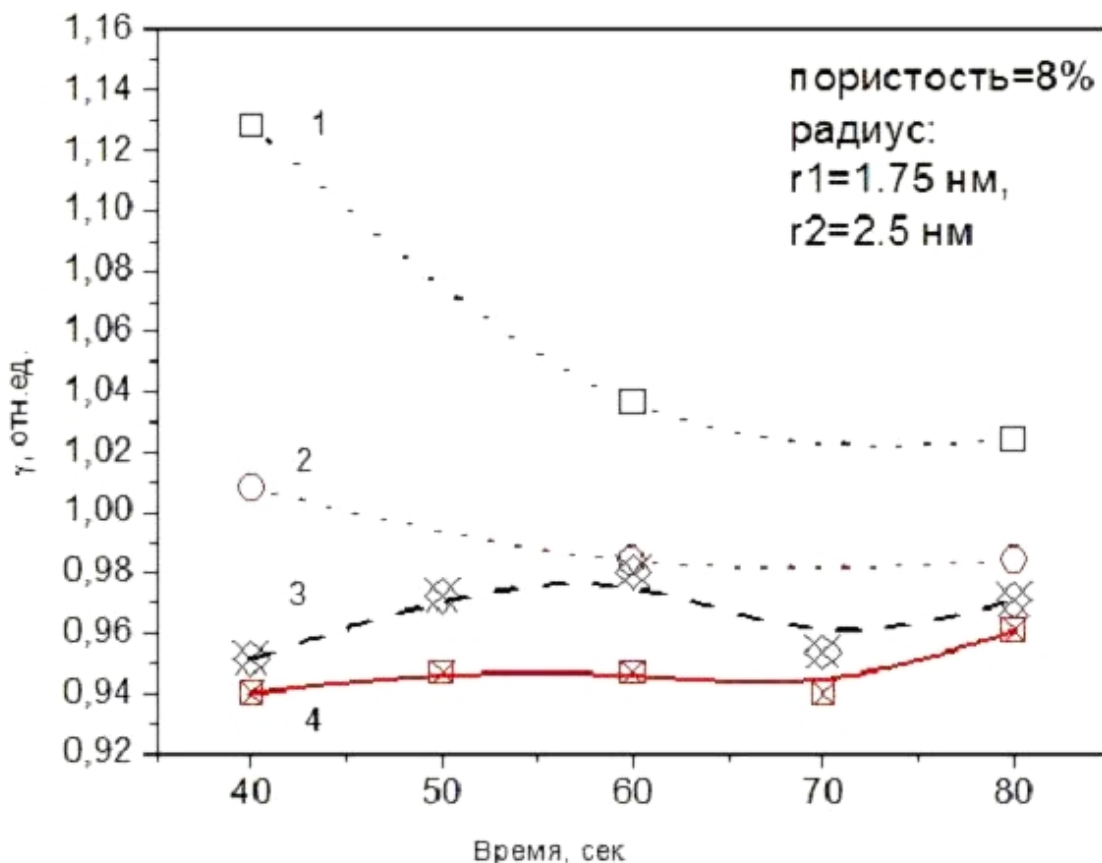


Рис. 12. Зависимость скорости травления и показателя преломления в относительных единицах от времени травления: 1, 2 – изменение соответственно скорости травления и показателя преломления образца, облученного в плазме гелия; 3, 4 - изменение соответственно скорости травления и показателя преломления образца, облученного ртутной лампой

Из рис. 12 видно, что после облучения как в плазме гелия, так и ртутной лампой показатель преломления претерпевает незначительные изменения, но на протяжении всего процесса остается сопоставимым с показателем преломления исходного образца, что говорит об отсутствии влияния облучения на физические свойства пленок. Однако после облучения в плазме гелия, как и на рис. 11 для мезопористых образцов, мы наблюдаем увеличение скорости травления. Методом АЭП было показано, что средний размер пор для этих слоев составляет 1,75 нм (15%) и 2,5 нм (20%), что соответствует мезопористой структуре. Общая пористость этого образца составляет 8%.

На рис. 13 представлена аналогичная рисунку 12 зависимость для микропористого образца. Данный рисунок подтверждает влияние предобработки в плазме гелия для пленок с микропористой системой пор, показанное на рис. 11, – реакционная способность таких

пленок уменьшается. Методом АЭП было установлено, что средний размер пор составляет 1,25 нм, что соответствует микропористой структуре. Общая пористость – 6,42%.

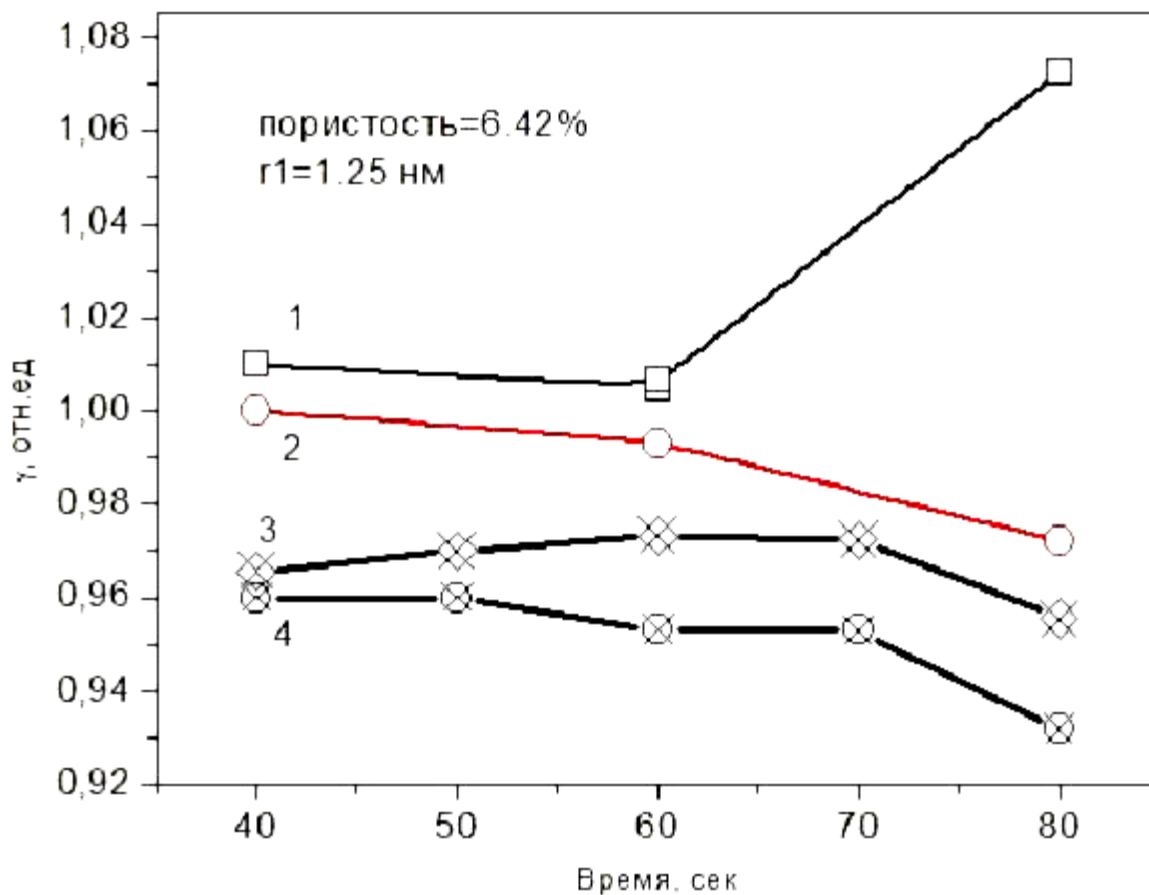


Рис. 13. Зависимость скорости травления и показателя преломления в относительных единицах от времени травления: 1, 2 – изменение соответственно скорости травления и показателя преломления образца, облученного в плазме гелия; 3, 4 - изменение соответственно скорости травления и показателя преломления образца, облученного ртутной лампой

Из рис. 12 и 13 видно, что предварительное облучение светом ртутной лампы незначительно влияет на процесс травления, из чего можно заключить, что энергии ртутной лампы недостаточно для изменения реакционной способности пористых пленок.

Теперь рассмотрим возможные причины изменений реакционной способности для пленок на основе диоксида кремния. Большой заряд ядра атома Si понижает энергию незаполненной 3d-орбитали, которая становится близкой к 2p-орбитали кислорода. Т.о., появляется дополнительная возможность перекрывания 3d-орбитали Si и 2p-орбитали O, что усиливает связь между кислородом и кремнием. Изменение связи между кремнием и кислородом в свою очередь изменяет химические свойства всей пленки. Введение

дополнительных метильных групп тоже влияет на Si-O связь, а следовательно, и на химические свойства пленки.

При моделировании воздействия изменения угла связи на реакционную способность было сделано несколько допущений. Облучение образцов происходит в плазме гелия, основная линия свечения которого находится в УФ-диапазоне на длине волны 58,4 нм, что соответствует энергии 21,2 эВ (530 ккал/моль). Т.о., УФ-энергии достаточно для разрыва не только C-H и Si-C связи, но так же и Si-O связи. Однако ввиду невозможности выведения продуктов подобной реакции из объема пленки, мы считали, что в данном случае происходит перераспределение энергии вглубь решетки по всему объему.

Рассматривая энергии связей Si-C и C-H, мы видим, что энергия C-H связи сильно зависит от окружающих ее атомов. Так, в пентане энергия C-H связи равна 395 кДж/моль (94.5 ккал/моль), тогда как в толуоле она составляет 359 кДж/моль (85.7 ккал/моль) [17]. Таким образом, смещение электронной плотности вызывает изменения степени кислотности атома H (кислотность обратно пропорциональна величине энергии связи). Так как заряд ядра кремния больше, чем углерода, то степень кислотности водорода в метильной группе, связанной с атомом кремния, выше, чем в углеводородах, - энергия связи C-H в метилированном диоксиде кремния снижается по сравнению с углеводородами. Т.о., влияние плазмы на диоксид кремния нужно рассматривать в основном как взаимодействие с CH₃-группой, поскольку по энергии и стехиометрии эта группа является наиболее доступной. В дальнейшем при расчетах предполагалось, что происходит отрыв атома водорода, при этом образуются CH₂ группы. Они, в свою очередь, взаимодействуя друг с другом, смещают электронную плотность к атому кремния, что приводит к значительному увеличению π-связывания. В результате изменяется угол Si-O-Si связи, что и приводит к изменению реакционной способности.

Для определения наиболее вероятного пути реакции мы проводили расчет через адсорбционный комплекс. В результате такого моделирования мы пришли к выводу, что, действительно, влияние плазмы на диоксид кремния нужно рассматривать в основном как взаимодействие с CH₃-группой, как с наиболее энергетически выгодной. В дальнейшем при расчетах предполагалось, что происходит отрыв атома водорода. Наличие такой группы облегчает образование дополнительной π-связи, что и приводит к снижению реакционной способности диоксида кремния. В случае термического диоксида кремния действие УФ-излучения можно рассматривать как переход электрона с атомной p-орбитали кислорода на d-орбиталь кремния, что также приводит к образованию π-связи, но это более слабый эффект, что и показывает эксперимент.

На рис. 14 показано, как меняется рассчитанное распределение углов Si–O–Si для поры радиусом 1 нм при отрыве атома водорода от метильной группы. По оси X отложено значение угла Si–O–Si, а по оси Y - число Si–O–Si связей для данного значения угла. Видно, что отрыв водорода приводит к увеличению числа связей с углами в диапазоне 144-146°, тогда как для угла 140° число связей уменьшается. Эти данные подтверждаются результатами работы [2]: в ИК-спектре интенсивность линии в 1075 см⁻¹ увеличивается после обработки в плазме. Эта линия соответствует углу Si-O-Si связи, равному 144°.

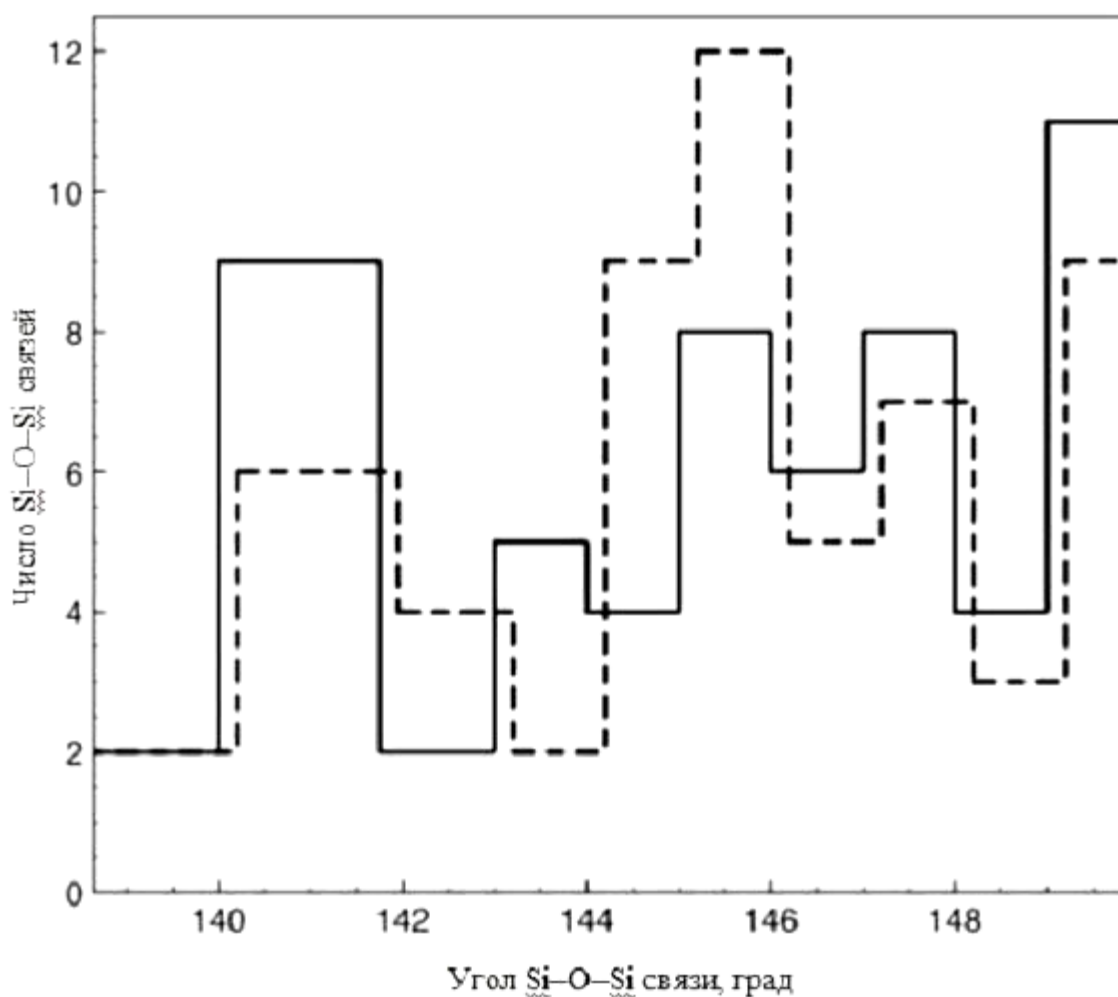


Рис. 14. Зависимость числа Si–O–Si связей от угла связи до (сплошная линия) и после обработки в плазме (пунктирная линия)

Наблюдаемая в эксперименте зависимость скорости травления от времени предварительного облучения в плазме говорит о том, что толщина, на которую происходит активация (или пассивация) пленки, слабо зависит от времени облучения. При больших временах (4-6 минут) происходят уже и необратимые изменения в пленке. Так, например, для микропористого диоксида кремния скорость травления полностью восстанавливается, в то время как для мезопористого материала при временах более 6 минут обработки в

плазме гелия происходит небольшое, но необратимое уменьшение радиуса поры. На рис. 15 представлено распределение пор по размерам для мезопористого диоксида кремния (с пористостью 25%) до и после облучения в плазме гелия и травления на глубину 200 нм.

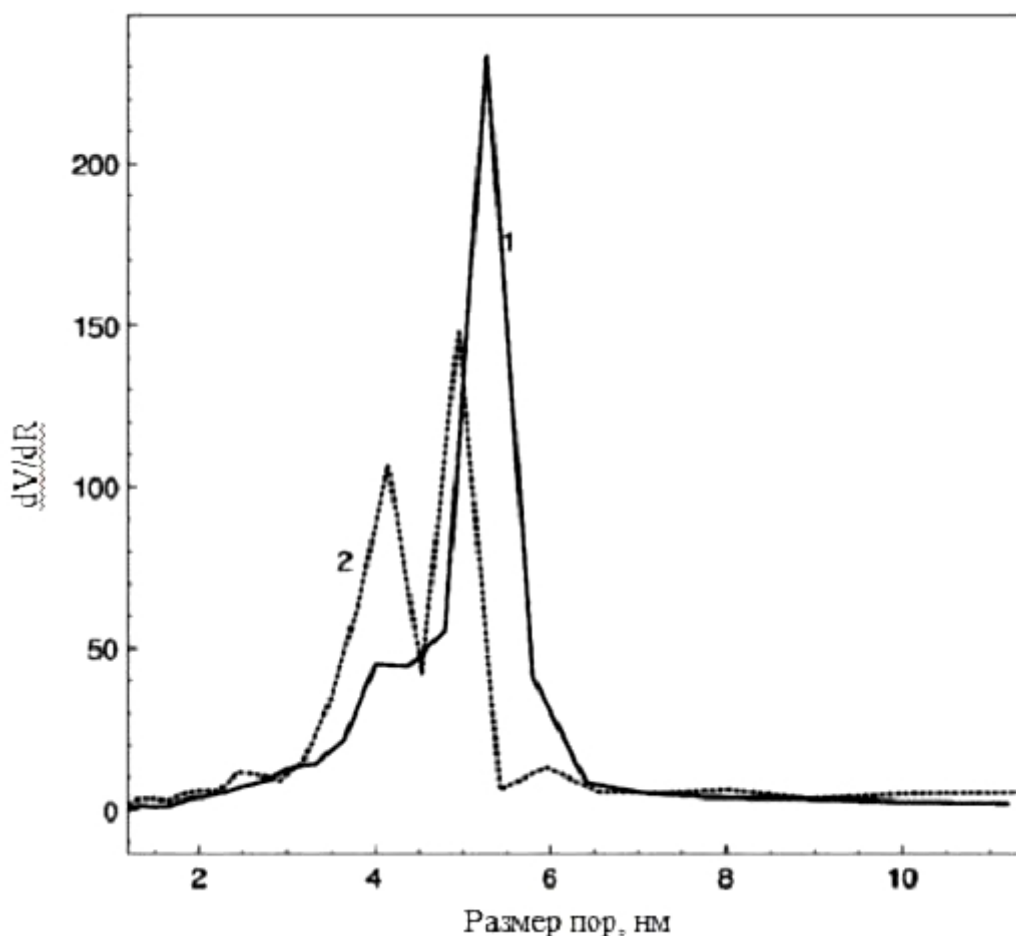


Рис. 15. Распределение пор по размерам мезопористого образца: линия 1 – исходный образец, линия 2 – после обработки в плазме гелия и травления на глубину 200 нм

Видно, что происходит уменьшение радиуса поры в объеме пленки, а также уменьшение общей пористости (примерно на 6-8%). Такое поведение аналогично термическому отжигу, а уменьшение радиуса поры можно объяснить действием лапласовских сил. Механизм такого процесса был описан в работе [18]. Это, в свою очередь, может служить подтверждением правильности нашего предположения о том, что происходит перераспределение избыточной энергии по решетке. Сравнивая полученные в настоящей работе результаты с данными, приведенными в работе [18], можно сказать, что на глубине 200 нм температура отжига, достигнутая вследствие УФ-облучения и перераспределения энергии, эквивалентна 250° С.

Распределение пор по размерам для микропористого образца (общая пористость 25%) представлено на рис. 16. После обработки в плазме видно появление пор большего

радиуса (~ 2 нм). Т.к. травление сопровождается локальным нагревом, появление пор большего радиуса может быть связано с дополнительным напряжением, вызванным $d\pi$ - $r\pi$ перекрыванием орбиталей. Это напряжение может разорвать Si–O связь во время обработки. Объединяясь, соседние поры могут образовать одну пору большего размера. Разрыв связи происходит вдоль смежной стенки двух соседних пор вглубь пленки, и нагрев во время травления в данном случае может способствовать разрыву связи. При травлении без предварительной обработки в плазме, так же, как и в случае только обработки в плазме, поры большего радиуса обнаружены не были.

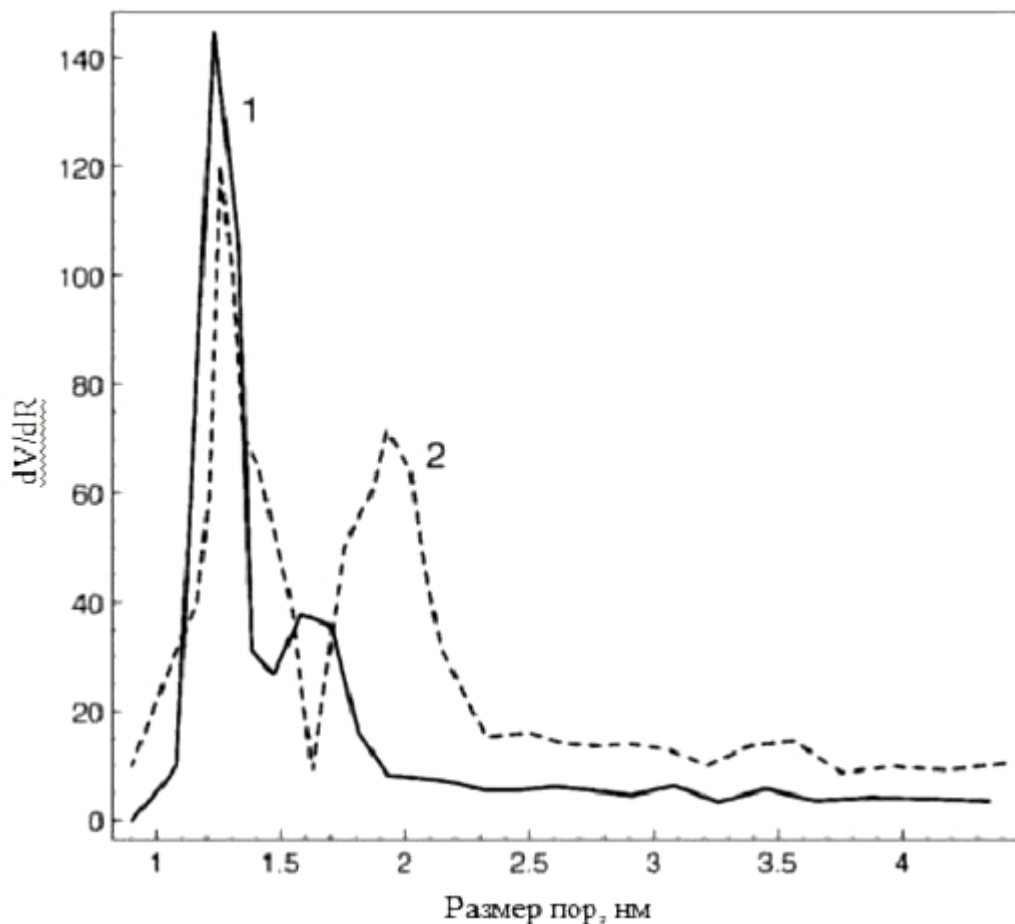


Рис . 16. Распределение пор по размерам микропористого образца: линия 1 –исходный образец, линия 2 – после обработки в плазме гелия и травления на глубину 200 нм

5. Выводы.

Таким образом, показано, что слои с мезопористой структурой показывают принципиально отличное поведение при обработке в плазме гелия по сравнению с поведением образцов термического диоксида кремния. Присутствие метильных групп позволяет стабилизировать такую структуру, а отрыв атома водорода под действием УФ-излучения вызывает увеличение реакционной способности слоев. Воздействие УФ-излучения можно рассматривать в основном как отрыв атома водорода, хотя энергии УФ-излучения в плазме достаточно для разрыва не только C-H и Si-C, но и Si-O связей. На основе полученных экспериментальных данных и моделирования можно сказать, что наиболее вероятным процессом будет отрыв атома водорода от метильной группы, а разрыв связи Si-O скорее всего будет сопровождаться рекомбинацией с распределением избыточной энергии по решетке.

Также установлено, что облучение светом ртутной лампы с энергией 4,9 эВ не приводит к изменениям в пористых пленках на основе диоксида кремния.

6. Список литературы.

1. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир, 1984, 121-182с.
2. A.M. Urbanowicz, M.R. Baklanov, J. Heijlen, Y. Travaly, A. Cockburn // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2007. - **10 /10**. - P. G76-G79.
3. H.G. Peng, D.Z. Chi, W.D. Wang, J.H. Li, K.Y. Zeng, R.S. Vallery, W. E. Frieze, M.A. Skalsey, D. W. Gidley, A. F. Yeea, *J. Electrochem. Soc.*, 154(4) (2007) G85-G94
4. T. Tatsumi, S. Fukuda, S. Kadomura. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 6114 (1993).
5. T. Tatsumi, S. Fukuda, S. Kadomura. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 2175 (1994)
6. Ю. А. Лебедев "Введение в плазмохимию". Школа по плазмохимии, http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Lebedev_lection.html
7. Б. И. Смирнов "Химия плазмы", вып.: 10 – М:Энергоиздат, 19883. 108-146.
8. Словецкий "Механизмы плазмохимического травления материалов". Школа по плазмохимии. http://www.isuct.ru/konf/plasma/LECTIONS/Slov_lect.html
9. M. V. Malyshev, N. C. M. Fuller, K. H. A. Bogart, V. M. Donnelly, Irving P. Herman, "Laser-induced fluorescence and Langmuir probe determination of Cl_2^+ and Cl^+ absolute densities in transformer-coupled chlorine plasmas". *Appl. Phys. Lett.* 74(12), 1666-1668 (1999).
10. Б. И. Смирнов "Химия плазмы", вып: 6. – М:Атомиздат, 1976. 89-120.
11. R. K. Bhardwaj, S. K. Angra, Lalit M. Bhardwaj, R. P. Bajpai, "ECR based chemically assisted plasma etching of GaAs". The International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology "Sharing Ideas Throughout the Industry" (2004)
12. F.N. Dultsev. *J. Struct. Chem.* 47/4 (2006) 693 – 700.
13. F.N. Dultsev, M.R. Baklanov, *Electrochem. Solid St. Lett.* 4/2 (1999) 92.
14. F.N. Dultsev, *Thin Solid Films* 458 (2004) 137.
15. J. Lee, C.L. Soles, D.W Liu, B.J. Bauer, E.K. Lin, W.L. Wu, *IEEE* (2003) 103.
16. M.R. Baklanov, F. N. Dultsev, *MRS*, N7.3, 2008.
17. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, Yu-R Luo, CRC Press, Taylor & Francis Group Boca Raton, 2007.
18. F. N. Dultsev, I. P. Mikhailovskii, *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 3181–3183