

УДК 533. 915

## ВЛИЯНИЕ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА НА ГОРЕНИЕ ВЧ РАЗРЯДА В АММИАКЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

**В.А. Лисовский**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61022, Харьков, пл. Свободы 4, Украина*

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины  
Харьков, 61022, пл. Свободы, 6, Украина*

*e-mail: [lisovskiy@yahoo.com](mailto:lisovskiy@yahoo.com)*

Received 12 August 2011, accepted 21 September 2011

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния процесса диссоциации молекул аммиака на горение ВЧ емкостного разряда. Показано, что для каждого давления аммиака имеется некоторое пороговое ВЧ напряжение, ниже которого степень диссоциации не превышает 3 %, а при более высоких ВЧ напряжениях степень диссоциации возрастает до 30 %. Повышение степени диссоциации  $\text{NH}_3$  ускоряет рост разрядного тока с ВЧ напряжением. ВЧ разряд как при низкой, так и при высокой степени диссоциации остается в слаботочной  $\alpha$ -моду, т.к. все продукты диссоциации аммиака имеют более высокие потенциалы ионизации, чем  $\text{NH}_3$ .

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** высокочастотный емкостный разряд, слаботочная мода горения разряда, диссоциация, аммиак, низкое давление.

### EFFECT OF GAS MOLECULES DISSOCIATION ON BURNING RF DISCHARGE IN LOW-PRESSURE AMMONIA

**V.A. Lisovskiy**

*Kharkov National University named V.N. Karazin*

*61022, Kharkiv, Svobody sq. 4, Ukraine*

*Scientific Center of Physical Technologies*

*Kharkiv, 61022, Svobody Sq., 6, Ukraine*

This work is devoted to the experimental study of the effect of the dissociation of ammonia on burning RF capacitive discharge. It is shown that for each ammonia pressure there is a certain threshold RF voltage below which the degree of dissociation is less than 3%, while at higher RF voltages dissociation degree increases up to 30%. Increased dissociation of  $\text{NH}_3$  accelerates the growth of discharge current with radiofrequency voltage. RF discharge at both low and high degree of dissociation is in the low-current  $\alpha$ -mode, as all the dissociation products of ammonia have higher ionization potentials than  $\text{NH}_3$ .

**KEY WORDS:** radiofrequency capacitive discharge, low-current mode of the discharge, dissociation, ammonia, low pressure.

### ВПЛИВ ДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛ ГАЗУ НА ГОРІННЯ ВЧ РОЗРЯДУ В АМІАКУ НИЗЬКОГО ТИСКУ

**В.О. Лісовський**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

*61022, Харків, пл. Свободи 4, Україна*

*Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України*

*Харків, 61022, пл. Свободи, 6, Україна*

Ця робота присвячена експериментальному дослідженню впливу процесу дисоціації молекул аміаку на горіння ВЧ емнісного розряду. Показано, що для кожного тиску аміаку є деяка порогова ВЧ напруга, нижче якої ступінь дисоціації не перевищує 3%, а при більш високих ВЧ напругах ступінь дисоціації зростає до 30%. Підвищення ступеня дисоціації  $\text{NH}_3$  прискорює зростання розрядного струму з ВЧ напругою. ВЧ розряд як при низькому, так і при високому ступені дисоціації залишається в слабкострумівій  $\alpha$ -моді, тому що всі продукти дисоціації аміаку мають вищі потенціали іонізації, ніж  $\text{NH}_3$ .

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** високочастотний емнісний розряд, слабкострумівова мода горіння розряду, дисоціація, аміак, низький тиск.

Аммиак широко применяется в различных плазменных технологических процессах. Так, ВЧ разряд в аммиаке используется для азотирования металлов [1], упрочняия изделия (инструменты для обработки металлов) и создавая защитные покрытия на поверхности твердых тел. Разряд в  $\text{NH}_3$  может использоваться для модификации поверхности оксидных пленок  $\text{SiO}_2$  [2]. Смеси  $\text{NH}_3$  с  $\text{CO}$  (или с  $\text{CO}_2$ ) применяются для травления магнитных материалов [3].  $\text{NH}_3$  широко применяется в процессах осаждения пленок нитрида кремния (в смесях с силаном  $\text{SiH}_4$  [4-9], с  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  [10], с  $\text{SiCl}_4$  [11]). Поэтому изучение процессов, происходящих в газовом разряде в аммиаке, представляет значительный интерес.

В то же время ВЧ разряд в аммиаке остается недостаточно исследованным. В докладе [12] представлены результаты по диссоциации молекул  $\text{NH}_3$  в ВЧ и СВЧ разрядах. Показано, что в СВЧ разряде степень диссоциации молекул аммиака выше, чем в ВЧ разряде (при этом в [12] не приводятся величины СВЧ и ВЧ мощности, а также давление газа). Авторы [13] измерили интенсивности эмиссии линий  $\text{NH}^*$  и  $\text{N}_2^*$  в непрерывном ВЧ (13,56 МГц) и модулированном (прямоугольными импульсами звуковой частоты) разрядах в  $\text{NH}_3$ . В работе [14] представлена гибридная Монте Карло + гидродинамическая модель ВЧ емкостного разряда

для смеси  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$ . Было показано, что из-за более низкого потенциала ионизации молекул аммиака  $\text{NH}_3$  и высокой скорости процесса перезарядки, приводящего к формированию ионов  $\text{NH}_4^+$ , даже при концентрации  $\text{SiH}_4$  в смеси до 50 % разрядные характеристики изменяются слабо по сравнению со случаем чистой  $\text{NH}_3$  плазмы. В работах [15, 16] были измерены кривые зажигания ВЧ разряда в аммиаке в широком диапазоне зазоров между электродами, с помощью которых были определены значения дрейфовой скорости в этом газе в широком диапазоне приведенного электрического поля  $E/p$ .

Однако до сих пор в литературе не были представлены даже вольт-амперные характеристики ВЧ разряда (ВАХ). Не проведены исследования ВЧ разряда в аммиаке в различных модах горения.

Как известно [17-24], ВЧ разряд может гореть в двух различных модах: слаботочной ( $\alpha$ -) и сильноточной ( $\gamma$ -моды). В  $\alpha$ -моды электроны приобретают энергию для ионизации атомов газа в ВЧ поле в квазинейтральной плазме, при этом эмиссия электронов с поверхности 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 [19] с помощью гидродинамического моделирования показали, что в  $\alpha$ -моды электроны заполняют приэлектродный слой в течение его анодной фазы. В катодной фазе движущаяся граница расширяющегося слоя выталкивает эти электроны обратно в плазму, при этом они могут приобретать энергию благодаря повышенному электрическому полю в слое. В  $\gamma$ -моды в приэлектродных слоях развиваются электронные лавины, ионизация атомов газа электронным ударом происходит в основном вблизи границы "приэлектродный слой - квазинейтральная плазма", при этом эмиссия электронов с поверхностей электродов существенно влияет на процесс размножения электронов и поддержание разряда. Приэлектродные слои в  $\gamma$ -моды обладают значительной проводимостью и по характеристикам подобны катодному слою тлеющего разряда постоянного тока. Область устойчивого существования  $\alpha$ -моды ВЧ разряда ограничена со стороны средних давлений ( $p > 10$  Торр): для фиксированного расстояния между электродами  $L$  существует такое давление  $p_{cr}$ , что при  $p \geq p_{cr}$  ВЧ разряд может гореть лишь в сильноточной  $\gamma$ -моды [18, 25].

Однако в ряде газов ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$  и  $\text{SiH}_4$ ) потенциалы ионизации сформировавшихся радикалов ( $\text{SF}_x$ ,  $x = 1-5$ ;  $\text{NF}_x$ ,  $x = 1, 2$ ;  $\text{SiH}_x$ ,  $x = 1-3$ ) являются более низкими, чем первоначальных молекул ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$  и  $\text{SiH}_4$ ), эти радикалы играют роль легко ионизируемой добавки к основному газу. Поэтому в этих газах, как установили авторы работ [26, 27], ВЧ емкостный разряд может гореть не только в слаботочной  $\alpha$ -моды и сильноточной  $\gamma$ -моды, но также и в диссоциативной  $\delta$ -моды, которая является промежуточной между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модами. Диссоциативная  $\delta$ -мода характеризуется высокой степенью диссоциации молекул электронным ударом, высокими температурой электронов, плотностью плазмы и активного тока ВЧ разряда. Диссоциативная мода появляется при определенном пороговом ВЧ напряжении, когда в разряде возникает достаточное число электронов высокой энергии, способных при столкновении с молекулами газа привести к их диссоциации.

Целью нашей работы было исследование влияния процесса диссоциации на вольт-амперные характеристики и режимы горения ВЧ емкостного разряда в аммиаке низкого давления.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В нашей исследовательской камере (см. рис.1) емкостный ВЧ разряд зажигался при частоте ВЧ поля  $f = 13,56$  МГц. Эксперименты проводились в аммиаке в диапазоне давлений  $p \approx 0,02 - 7$  Торр при расстоянии между электродами  $L = 25$  мм. Плоские параллельные электроды из алюминия имели диаметр 143 мм. ВЧ напряжение с амплитудой  $U_{rf} < 1000$  В 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.

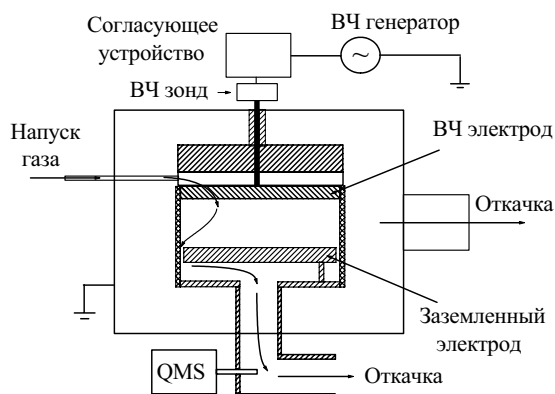


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки.

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 величины амплитуды ВЧ напряжения, ВЧ тока, угла сдвига фазы между током и напряжением  $\phi$  и активную ВЧ мощность для основной частоты. 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.

Давление газа измерялось емкостными манометрами – баротронами на 10 и 1000 Торр (MKS Instruments). Напуск газа устанавливался 5 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту) с помощью масс-контроллера, и давление регулировалось с помощью

клапана, ограничивающего откачку газа. Адаптивный контроллер поддерживал постоянной величину давления газа в камере в процессе измерений (в тех случаях, когда это было необходимо).

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 421 (Balzers) анализировал состав нейтрального газа, выходящего из разрядной камеры в систему откачки. Анализируемый газ подавался в масс-спектрометр через узкий капилляр, что позволяло проводить эксперименты вплоть до давления 10 Торр.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) является важным источником информации о свойствах горящего разряда. Под вольт-амперной характеристикой здесь мы будем понимать зависимость тока проводимости  $I_{rf} \cos \varphi$  от амплитуды ВЧ напряжения на электродах  $U_{rf}$ , где  $I_{rf}$  – амплитуда ВЧ тока,  $\varphi$  – угла сдвига фазы между током и напряжением. По поведению вольт-амперной характеристики судят о процессах, происходящих в разрядном объеме и приэлектродных слоях. Так, при переходе ВЧ емкостного разряда из одного режима горения в другой (например, из  $\alpha$ - в  $\gamma$ -моду) на вольт-амперной характеристике наблюдается излом (скачок производной разрядного тока по напряжению на электродах).

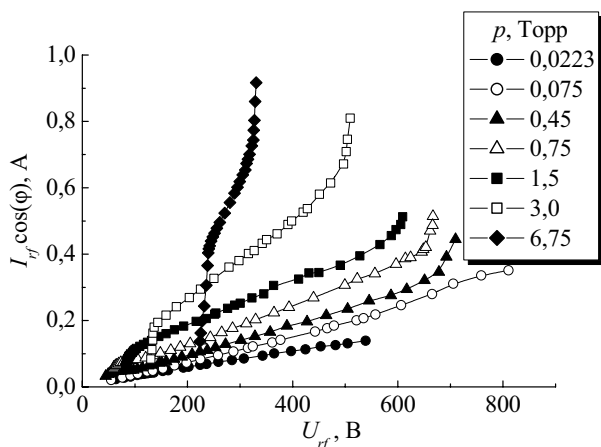


Рис.2. Вольт-амперные характеристики ВЧ разряда при различных давлениях аммиака.

Повышение разрядного тока приводит к расширению плазменного столба по поверхности электродов, при этом плотность тока и падение ВЧ напряжения на электродах слабо изменяются [25]. Например, на вольт-амперной характеристике для  $p = 3$  Торр нормальный режим наблюдается при разрядных токах менее 0,2 А. После заполнения плазменным столбом всей поверхности электродов разряд переходит в аномальный режим, в котором рост разрядного тока сопровождается повышением ВЧ напряжения на электродах.

Монотонный ход вольт-амперных характеристик в широком диапазоне ВЧ напряжений должен указывать на то, что в  $\alpha$ -моду ВЧ разряда играют роль одни и те же процессы рождения и потерь заряженных частиц. Эти частицы рождаются вследствие ионизации молекул газа электронами, набравшими необходимую энергию в ВЧ поле в плазменном объеме, а также ускорившимися при выталкивании их из приэлектродных слоев в катодной фазе слоя. При отсутствии заметного прилипания электронов к молекулам газа основным механизмом потерь является амбилярная диффузия, вследствие которой заряженные частицы уходят из плазменного объема на стенки трубки и электроды. В исследованных нами диапазонах давления газа и разрядного тока рекомбинация электронов с положительными ионами вряд ли играет существенную роль.

Однако полученные в настоящей работе результаты показали, что в случае аммиака картина процессов поддержания ВЧ разряда гораздо более сложная, чем приведенная выше.

Нами были измерены масс-спектры газовой смеси, выходящей из разрядной камеры (в системе откачки) при различных давлениях аммиака и приложенных ВЧ напряжениях, в том числе и без разряда (при нулевом ВЧ напряжении). На рис.3 представлены несколько таких масс-спектров для давления аммиака  $p = 0,38$  Торр (0,5 мбар). Интенсивности пиков, соответствующих ионам  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{H}_2^+$ , показаны на рис.4. Из рис.3 и 4 видно, что интенсивность пика  $\text{N}^+$  (а также  $\text{H}^+$ ) практически не зависит от приложенного к электродам ВЧ напряжения. Это говорит о том, что атомы N и H, образованные при диссоциации газа в разрядной камере, по пути в масс-спектрометр успевают рекомбинировать на стенках узкого капилляра (через который отбирается проба анализируемого газа) с образованием молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Следовательно, ионы  $\text{N}^+$  и  $\text{H}^+$  на самом деле образуются внутри масс-спектрометра. Поэтому пики  $\text{N}^+$  и  $\text{H}^+$  не описывают процессы в разрядной камере.

На масс-спектрах присутствует также пик  $\text{O}_2^+$  из-за наличия кислорода в остаточной газовой смеси в масс-спектрометре, а также виден пик  $\text{NO}^+$  (образующийся при реакции этого кислорода с азотом). Слабый пик при  $M = 18$  а.е.м., по-видимому, соответствует парам воды  $\text{H}_2\text{O}^+$ , оставшимся в масс-спектрометре. Из рис.4 следует, что при небольших ВЧ напряжениях ( $U_{rf} < 180$  В) интенсивности пиков  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  и  $\text{NH}^+$  изменяются

слабо, что говорит о постоянстве степени диссоциации молекул аммиака при этих условиях. Однако при более высоких ВЧ напряжениях интенсивности пиков  $NH_3^+$ ,  $NH_2^+$  и  $NH^+$  быстро уменьшаются, а интенсивности пиков  $N_2^+$  и  $H_2^+$  возрастают. Так, при возрастании ВЧ напряжения от 180 В до 500 В интенсивность пика  $NH_3^+$  уменьшается примерно на 30 %, а интенсивности пиков  $N_2^+$  и  $H_2^+$  увеличиваются примерно в 2 и 6 раз, соответственно. То есть, при  $U_{rf} \geq 180$  В наблюдается интенсивная диссоциация молекул аммиака.

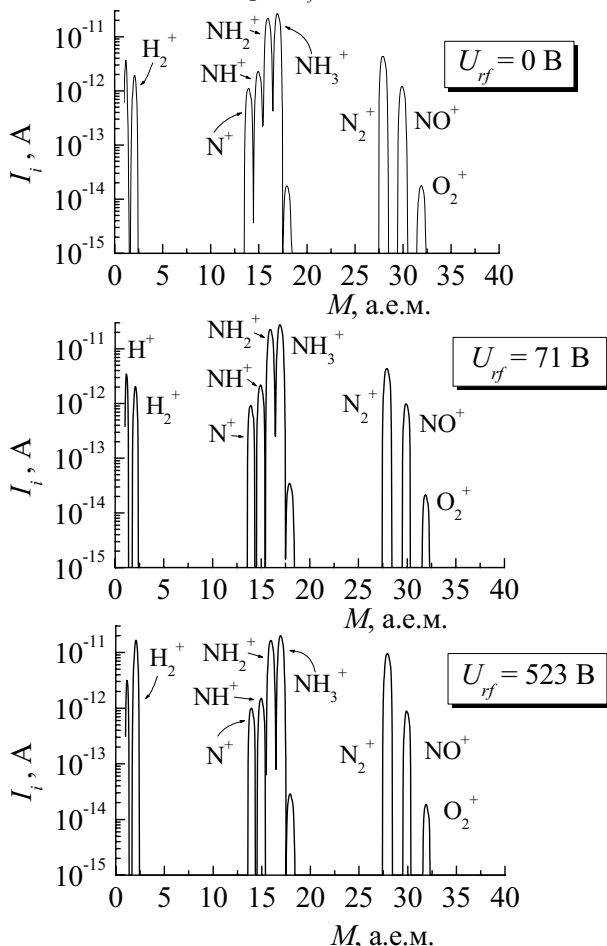


Рис.3. Масс-спектры газовой смеси при давлении аммиака  $p = 0,38$  Торр и различных ВЧ напряжениях

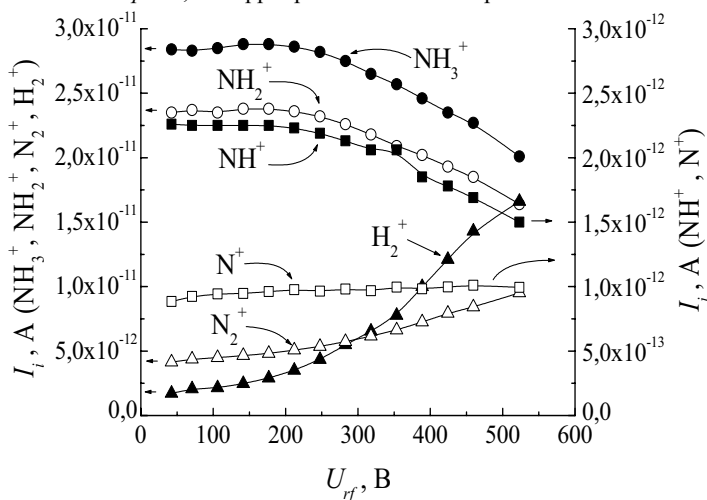


Рис.4. Зависимости интенсивностей пиков, регистрируемых масс-спектрометром, от ВЧ напряжения при давлении аммиака  $p = 0,38$  Торр.

$U_{rf} \geq 180$  В скорость роста разрядного тока с ВЧ напряжением немного увеличивается по сравнению со случаем более низких  $U_{rf}$ . Такое поведение вольт-амперных характеристик является неожиданным, т.к. все продукты диссоциации аммиака являются более трудно ионизируемой добавкой к основному газу. Потенциалы ионизации

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. при любой 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  $NH_3$  и образовавшихся радикалов. В предельном случае, когда предполагается, что число молекул не увеличивается в процессе диссоциации, получим верхний предел степени диссоциации газа [28]

$$D_u = \frac{I_0(NH_3^+) - I_{pl}(NH_3^+)}{I_0(NH_3^+)}$$

где  $I_0$  и  $I_{pl}$  – интенсивности пиков  $NH_3^+$  без и с ВЧ разрядом, соответственно. Если предполагается, что два продукта формируются при диссоциации каждой молекулы  $NH_3$  и что результирующее увеличение давления компенсируется автоматическим вакуумным клапаном, получаем нижний предел степени диссоциации [28]

$$D_l = \frac{I_0(NH_3^+) - I_{pl}(NH_3^+)}{I_0(NH_3^+) + I_{pl}(NH_3^+)}$$

Можно предполагать, что истинная величина степени диссоциации молекул газа находится между пределами  $D_u$  и  $D_l$  [28].

Из рис.5 видно, что при  $U_{rf} < 180$  В степень диссоциации молекул аммиака составляет всего 1 – 3 %, но при повышении ВЧ напряжения до 500 В возрастает до 20 – 30 %.

Такая интенсивная диссоциация молекул основного газа должна оказать значительное влияние на параметры горящего ВЧ разряда и, в частности, на его вольт-амперные характеристики. Однако на представленных на рис.2 вольт-амперных характеристиках не видны резкие изломы, соответствующие переходу разряда в режим с интенсивной диссоциацией исследуемого основного газа. Только построение вольт-амперных характеристик в логарифмическом масштабе позволило увидеть слабый излом, появляющийся с усилением диссоциации молекул аммиака. Из рис.5 следует, что при

аммиака и продуктов диссоциации равны, соответственно, 10,25 эВ для  $\text{NH}_3$  [29], 11,5 эВ для  $\text{NH}_2$  [30], 13,6 эВ для  $\text{NH}$  [30], 13,6 эВ для  $\text{H}$  [31], 14,5 эВ для  $\text{N}$  [31], 15,4 эВ для  $\text{H}_2$  [31] и 15,6 эВ для  $\text{N}_2$  [31].

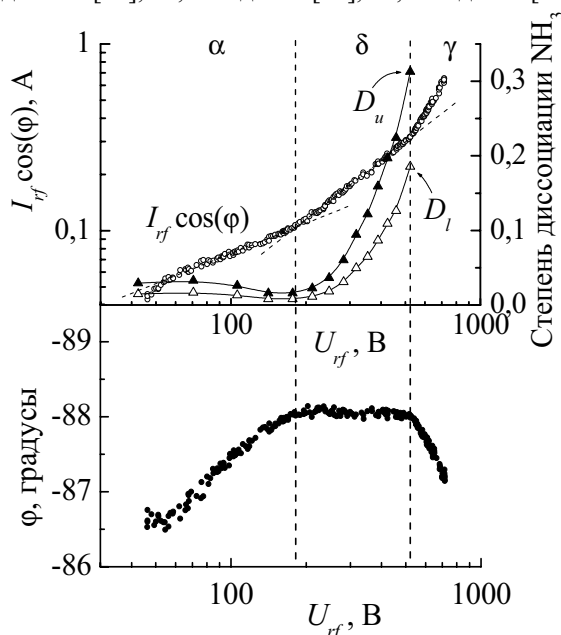
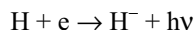


Рис.5. ВАХ разряда  $I_{rf} \cos \varphi$ , а также зависимости верхнего  $D_u$ , нижнего  $D_l$  пределов степени диссоциации и угла сдвига фазы  $\varphi$  от ВЧ напряжения при давлении аммиака  $p = 0,38$  Торр.

упоминание об образовании отрицательных ионов  $\text{NH}^-$  [36]. Реакцией радиационного прилипания электрона к атому водорода



можно пренебречь из-за малости сечения этого процесса [31].

Наличие отрицательных ионов может оказывать сложное влияние на ВЧ разряд. Во-первых, в процессе прилипания теряются свободные электроны, образующиеся отрицательные ионы не могут набирать значительную энергию и ионизовать молекулы газа при столкновении с ними. Чтобы скомпенсировать эти потери из-за прилипания, ВЧ электрическое поле в плазменном объеме возрастает, увеличивается также и температура электронов. Это позволяет оставшимся свободным электронам набрать более высокую энергию и образовывать при ионизации необходимое для поддержания стабильного горения разряда количество ион-электронных пар. Во-вторых, отрицательные ионы находятся в плазменном объеме в потенциальной яме и не могут уйти на электроды и стенки трубки. Это приводит к росту их концентрации в плазме, тормозит диффузионный уход положительных ионов из плазменного объема, при этом плотность плазмы возрастает.

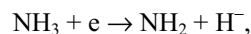
В слаботочной  $\alpha$ -модуль угла сдвига фазы  $\varphi$  между ВЧ током  $I_{rf}$  и напряжением  $U_{rf}$  монотонно возрастает [22-24] (за исключением случая очень малых токов), что для аммиака показано на рис.5. Поведение угла сдвига фазы  $\varphi$  можно объяснить следующим образом. В отсутствие разряда ВЧ ток ограничен емкостным сопротивлением зазора между плоскими электродами, при этом угол сдвига фазы  $\varphi = -\pi/2$ . В случае горящего разряда, когда плотность (следовательно, и проводимость) плазмы высока, ВЧ ток ограничен емкостным сопротивлением приэлектродных слоев, которое зависит от их толщины  $d_{sh}$ . С ростом плотности плазмы толщина слоев  $d_{sh}$  и их емкостное сопротивление изменяются сравнительно слабо, в то время как омическое сопротивление плазмы значительно уменьшается. Поэтому при увеличении ВЧ напряжения угол сдвига фазы  $\varphi$  снова стремится к значению  $-\pi/2$ . При небольших значениях ВЧ напряжения, когда плотность и проводимость плазмы малы, ее сопротивление ВЧ току сравнимо с емкостным сопротивлением слоев. При этом вклад активного тока в полный разрядный ток максимален, а угол сдвига фазы  $\varphi$  также достигает минимального значения. После перехода в  $\gamma$ -режим  $\varphi$  медленно увеличивается благодаря возросшей проводимости приэлектродных слоев из-за развивающихся в них электронных лавин.

Из рис.5 видно, что при появлении интенсивной диссоциации угол сдвига фазы  $\varphi$  перестал заметно изменяться и равен примерно  $-88^\circ$ .

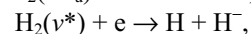
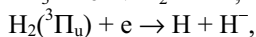
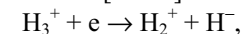
Накопление отрицательных ионов в плазменном объеме приводит к уменьшению толщины приэлектродных слоев, при этом их емкостное сопротивление уменьшается. Угол сдвига фазы  $\varphi$  перестает увеличиваться с ВЧ напряжением, что, в свою очередь, приводит к повышению разрядного тока проводимости  $I_{rf} \cos \varphi$  (так как  $\varphi \approx \text{const}$ , а амплитуда ВЧ тока  $I_{rf}$  с ВЧ напряжением возрастает). Отметим, что этот эффект в

В наблюдаемом в  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$  и  $\text{SiH}_4$  диссоциативном режиме [26, 27] образующиеся радикалы имели более низкий потенциал ионизации, чем основной газ, и являлись легко ионизуемой добавкой к нему. Поэтому появление интенсивной диссоциации молекул основного газа приводило к резкому росту разрядного тока. В случае аммиака появление продуктов диссоциации должно было уменьшить скорость роста вольт-амперных характеристик с ВЧ напряжением, но реально мы видим на рис.5 противоположное поведение ВАХ.

По-видимому, более быстрый рост разрядного тока с ВЧ напряжением при интенсивной диссоциации молекул аммиака можно объяснить появлением заметной концентрации отрицательных ионов  $\text{H}^-$ . Эти ионы могут образовываться в процессе диссоциативного прилипания [32]



а также во множестве других реакций электронов с продуктами распада аммиака [33-35]:



где  $\text{H}_2(v^*)$  обозначает молекулу водорода в возбужденном колебательном состоянии,  $\text{H}_2(^3\Pi_u)$  – метастабильное состояние молекулы водорода. В литературе имеется также

аммиаке слабый, визуально заметить изменение толщины слоев не удастся (по-видимому, из-за малой концентрации отрицательных ионов в плазме).

Увеличение разрядного тока при добавлении в электроположительный газ отрицательных ионов предсказано в работе [37], автор которой численно решил уравнения непрерывности для электронов, положительных ионов гелия, отрицательных ионов (имеющих массу и подвижность, как и положительные ионы гелия, но единичный отрицательный заряд), а также уравнение Пуассона. Для давления чистого гелия 1 Торр, частоты ВЧ поля 10 МГц и ВЧ напряжения 500 В плотность разрядного тока была 3,5 мА/см<sup>2</sup>, а добавка модельных отрицательных ионов привела к возрастанию плотности тока до 4,7 мА/см<sup>2</sup>. Поэтому появление отрицательных ионов способно ускорить рост разрядного тока с повышением ВЧ напряжения.

Масс-спектры измерялись нами только в слаботочной  $\alpha$ -моде (как при отсутствии, так и при наличии интенсивной диссоциации молекул аммиака). В  $\gamma$ -моду такие измерения не выполнялись в целях безопасности экспериментальной камеры. Для измерения одной вольт-амперной характеристики разряда обычно хватает 10 секунд, в то время как для измерения одного масс-спектра нужно 2-3 минуты. Electroды в нашей камере были внутренними и изготовлены из алюминия (который имеет большой коэффициент термического расширения). В  $\gamma$ -моду электроды сильно разогреваются и могут разорвать изнутри кварцевую трубку разрядной камеры. Поэтому перед переходом ВЧ разряда в  $\gamma$ -моду измерения масс-спектров прекращались.

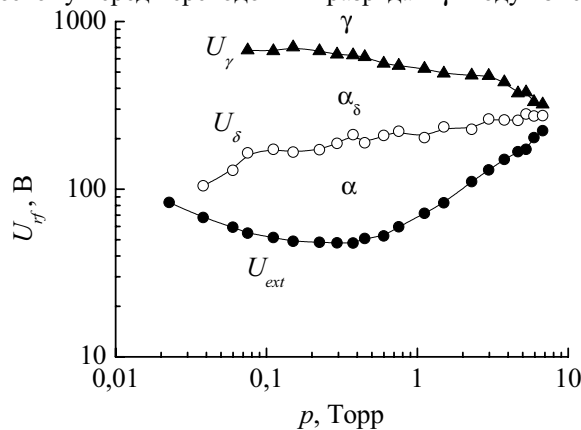


Рис.6. Кривая погасания ВЧ разряда  $U_{ext}(p)$ , а также зависимости ВЧ напряжения появления интенсивной диссоциации  $U_{\delta}$  и перехода в  $\gamma$ -моду  $U_{\gamma}$  от давления аммиака

появления интенсивной диссоциации  $U_{\delta}$  возрастают с повышением давления аммиака, приближаясь к кривой погасания разряда  $U_{ext}(p)$ . ВЧ напряжение перехода разряда в  $\gamma$ -моду  $U_{\gamma}$  в исследованном диапазоне давлений аммиака с ростом  $p$  уменьшается и также стремится к кривой погасания. При более высоком давлении  $p_{cr}$  аммиака кривая  $U_{\gamma}$  должна достичь кривой погасания, т.е. при  $p \geq p_{cr}$  ВЧ разряд сразу после зажигания горит только в  $\gamma$ -моду [18, 25].

Из рис.6 видно, что условия существования  $\alpha$ -моды с низким уровнем диссоциации молекул аммиака представляют собой замкнутую область, ограниченную кривыми  $U_{ext}$  и  $U_{\delta}$ . В диапазоне между  $U_{\delta}$  и  $U_{\gamma}$  наблюдается  $\alpha$ -мода с высокой степенью диссоциации молекул аммиака (условно обозначим ее  $\alpha_{\delta}$ ). В данном случае вряд ли можно говорить о существовании диссоциативной  $\delta$ -моды, т.к. в ней наблюдается резкий рост разрядного тока за счет преимущественной ионизации радикалов. В ВЧ разряде в аммиаке как в  $\alpha$ -моду, так и в  $\alpha_{\delta}$ -моду электроны ионизируют преимущественно молекулы  $\text{NH}_3$ , т.к. они имеют более низкий потенциал ионизации.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе измерены вольт-амперные характеристики ВЧ емкостного разряда в аммиаке в широком диапазоне давлений, а также проведены масс-спектрометрические исследования газовой смеси, выходящей из разрядной камеры в систему откачки. Показано, что, начиная с некоторого порогового ВЧ напряжения, в разряде начинается интенсивная диссоциация молекул аммиака. Степень диссоциации молекул  $\text{NH}_3$  может достигать 30 %, в то время как при ВЧ напряжениях ниже порогового степень диссоциации не превышает 3 %. При этом ВЧ разряд остается в слаботочной  $\alpha$ -моду, т.к. продукты диссоциации аммиака имеют потенциалы ионизации более высокие, чем  $\text{NH}_3$ . О появлении интенсивной диссоциации можно судить по излому на вольт-амперных характеристиках разряда, когда разрядный ток возрастает с ВЧ напряжением быстрее, чем при слабой диссоциации. Предполагается, что причиной такого более быстрого роста вольт-амперных характеристик является возрастание концентрации отрицательных ионов в плазменном объеме. Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для оптимизации процессов осаждения пленок нитрида и оксинитрида кремния, а также для упрочнения инструментов для обработки металлов путем их азотирования в ВЧ разряде в аммиаке.

На рис.6 показаны кривая погасания ВЧ разряда  $U_{ext}$ , пороговое напряжение  $U_{\delta}$ , при котором на вольт-амперной характеристике появляется излом и масс-спектры указывают на появление интенсивной диссоциации молекул аммиака, а также ВЧ напряжение  $U_{\gamma}$  перехода разряда в  $\gamma$ -моду. Из рисунка видно, что кривая погасания разряда  $U_{ext}(p)$  имеет U-образный вид. Однако, как известно из литературы [38], при дальнейшем понижении давления газа на левой ветви кривой погасания появляется область неоднозначности, т.е. горящий разряд может быть погашен как понижением, так и повышением ВЧ напряжения. Эта особенность кривой погасания при расстоянии между электродами  $L = 25$  мм находится за пределами исследованного нами диапазона давления аммиака.

Представленные на рис.6 напряжения появления интенсивной диссоциации  $U_{\delta}$  возрастают с повышением давления аммиака, приближаясь к кривой погасания разряда  $U_{ext}(p)$ . ВЧ напряжение перехода разряда в  $\gamma$ -моду  $U_{\gamma}$  в исследованном диапазоне давлений аммиака с ростом  $p$  уменьшается и также стремится к кривой погасания. При более высоком давлении  $p_{cr}$  аммиака кривая  $U_{\gamma}$  должна достичь кривой погасания, т.е. при  $p \geq p_{cr}$  ВЧ разряд сразу после зажигания горит только в  $\gamma$ -моду [18, 25].

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bellakhal N. Nitriding of titanium by  $\text{NH}_3$  RF plasma: a study of the corrosion resistance and the mechanical properties of the protective films formed at the solid surface // *Materials Research Bulletin*. - 2002. - Vol. 37. - P. 2539-2546.
2. Dimitrova T., Atanassova E., Beshkov G., Pazov J. Thin thermal  $\text{SiO}_2$  after  $\text{NH}_3$  or  $\text{N}_2\text{O}$  plasma action under plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions // *Thin Solid Films*. - 1994. - Vol. 252. - P. 89-97.
3. Shul R.J., Pearton S.J. Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. - Berlin: Springer, 2000. - 654 p.
4. Alexandrov L.N., Belousov I.I., Efimov V.M. Regularities of growth and electrical properties in the plasma-enhanced deposition of silicon nitride // *Thin Solid Films*. - 1988. - Vol. 157. - P. 337-343.
5. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. - New York: Wiley, 1994. - 572 p.
6. Orfert M., Richter K. Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN-films for passivation of three-dimensional substrates // *Surface and Coating Technology*. - 1999. - Vol. 116-119. - P. 622-628.
7. Gleskova H., Wagner S., Gasparik V., Kovac P. Low-temperature silicon nitride for thin-film electronics on polyimide foil substrates // *Applied Surface Science*. - 2001. - Vol. 175-176. - P. 12-16.
8. Sansonnens L., Bondkowski J., Mousel S., Schmitt J.P.M., Cassagne V. Development of a numerical simulation tool to study uniformity of large area PECVD film processing // *Thin Solid Films*. - 2003. - Vol. 427. - P. 21-26.
9. Kim B., Kim D.W., Han S.S. Refraction properties of PECVD of silicon nitride film // *Vacuum*. - 2004. - Vol.72. - P. 385-392.
10. Morosanu C.E. Mechanism of the chemical vapour deposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films from  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{NH}_3$  under diffusion-controlled conditions // *Thin Solid Films*. - 1982. - Vol. 91. - P. 251-256.
11. Ron Y., Raveh A., Carmi U., Inspektor A., Avni R. Deposition of silicon nitride from  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{NH}_3$  in a low pressure r.f. plasma // *Thin Solid Films*. - 1983. - Vol. 107, №2. - P. 181-189.
12. Hu J.R., Uesato W., Schoenborn P., Clark P., Boumerzoug M., Xu H. Resist Stripping for Multilevel Interconnect Integating Low k Dielectric Material // *AVS First International Conference on Microelectronics and Interfaces (7-11 February 2000)*. Transactions. - Santa Clara, USA, 2000. - P. 20-24.
13. Cicala G., Creatore M., Favia P., Lamendola R., d'Agostino R. Modulated rf discharges as an effective tool for selecting excited species // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - Vol. 75. - P. 37-39.
14. Sommerer T.J., Kushner M.J. Numerical investigation of the kinetics and chemistry of rf glow discharge plasmas sustained in He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}/\text{N}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{He}/\text{CF}_4/\text{O}_2$ , and  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$  using a Monte Carlo - fluid hybrid model // *J. Appl. Phys.* - 1992. - Vol. 71, №4. - P. 1654-1673.
15. Lisovskiy V., Martins S., Landry K., Douai D., Booth J.-P., Cassagne V. Electron drift velocity in  $\text{NH}_3$  in strong electric fields determined from rf breakdown curves // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2005. - Vol. 38, №6. - P. 872-876.
16. Lisovskiy V., Booth J.-P., Landry K., Douai D., Cassagne V., Yegorenkov V. Electron drift velocity in argon, nitrogen, hydrogen, oxygen and ammonia in strong electric fields determined from rf breakdown curves // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 39, №4. - P. 660-665.
17. Levitskij S.M. Issledovanie potenciala zazhiganiya vysokochastotnogo razryada v gaze v perehodnoj oblasti chastot i davlenij // *ZhTF*. - 1957. - T.2, № 5. - S. 970-977.
18. Jacenko N.A. Svjaz' vysokogo postojannogo potenciala plazmy s rezhimom gorenija vysokochastotnogo emkostnogo razryada srednego davleniya // *ZhTF*. - 1981. - T.51, № 6. - S. 1195-1204.
19. Belenguer Ph., Boeuf J.P. Transition between different regimes of rf glow discharges // *Phys. Rev. A*. - 1990. - Vol.41, №8. - P. 4447-4459.
20. Godyak V.A., Khanneh A.S. Ion bombardment secondary electron maintenance of steady RF discharge // *IEEE Trans. Plasma Sci.* - 1986. - Vol.PS-14, №2. - P. 112-123.
21. Vidaud P., Durrani S.M.A., Hall D.K. Alpha and gamma RF capacitive discharges in  $\text{N}_2$  at intermediate pressures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 1988. - Vol.21, №1. - P. 57-66.
22. Lisovskij V.A. Osobennosti  $\alpha$  -  $\gamma$  perehoda v VCh razryade nizkogo davleniya v argone // *ZhTF*. - 1998. - T.68, №5. - S. 52 - 60.
23. Lisovskiy V., Booth J.-P., Landry K., Douai D., Cassagne V., Yegorenkov V. The Effect of Discharge Chamber Geometry on the Characteristics of Low-Pressure RF Capacitive Discharges // *IEEE Transactions on Plasma Science*. - 2007. - Vol. 35, №2. - P. 416-424.
24. Lisovskiy V., Booth J.-P., Landry K., Douai D., Cassagne V., Yegorenkov V. Modes and the alpha-gamma transition in rf capacitive discharges in  $\text{N}_2\text{O}$  at different rf frequencies // *Physics of Plasmas*. - 2006. - Vol. 13, №10. - P. 103505.
25. Raizer Y.P., Shneider M.N., Yatsenko N.A. Radio-frequency capacitive discharges. - Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. - 292 p.
26. Lisovskiy V., Booth J.-P., Jolly J., Martins S., Landry K., Douai D., Cassagne V., Yegorenkov V. Modes of RF capacitive discharge in low-pressure sulfur hexafluoride // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2007. - Vol. 40, №22. - P. 6989-6999.
27. Lisovskiy V., Booth J.-P., Landry K., Douai D., Cassagne V., Yegorenkov V. Rf discharge dissociative mode in  $\text{NF}_3$  and  $\text{SiH}_4$  // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2007. - Vol.40, №21. - P. 6631-6640.
28. 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  $\text{SF}_6$  radio-frequency discharges // *Phys. Rev. E*. - 1996. - Vol.54, №2. - P. 1876-1887.
29. Rao M.V.V.S., Srivastava S.K. Total and partial ionization cross-sections for  $\text{NH}_3$  by electron impact // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* - 1992. - Vol. 25, №9. - P. 2175-2187.
30. Tarnovsky V., Deutsch H., Becker K. Cross-sections for the electron impact ionization of  $\text{ND}_x$  ( $x = 1 - 3$ ) // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. - 1997. - Vol.167/168. - P. 69-78.
31. Raizer Y.P. Gas Discharge Physics. - Berlin: Springer, 1991. - 450 p.
32. Kushner M.J. Simulation of the gas-phase processes in remote-plasma-activated chemical-vapor deposition of silicon dielectrics using rare gas-silane-ammonia mixtures // *J. Appl. Phys.* - 1992. - Vol. 71, №9. - P. 4173-4189.
33. Bacal M., Brunetau A.M., Graham W.G., Hamilton G.W., Nachman M. Pressure and electron temperature dependence of H<sup>+</sup>

- density in a hydrogen plasma // *J. Appl. Phys.* – 1981. - Vol. 52, №3. - P. 1247-1254.
34. Bacal M. Volume production of hydrogen negative ions, in *Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases*, Ed. by M. Capitelli and J.N. Bardsley, New York: Plenum Press, 1990. - P. 213-226.
  35. Graham W.G. The kinetics of negative hydrogen ions in discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1995. - Vol. 4, №2. - P. 281-292.
  36. Nielsen R.A., Bradbury N.E. Electron and negative ion mobilities in oxygen, air, nitrous oxide and ammonia // *Phys. Rev.* – 1937. - Vol. 51, №2. - P. 69-75.
  37. Boeuf J.-P. Numerical model of rf glow discharge // *Phys. Rev. A.* – 1987. – Vol.36, №6. – P. 2782-2792.
  38. Lisovskiy V., Booth J.-P., Martins S., Landry K., Douai D., Cassagne V. Extinction of RF capacitive low-pressure discharges // *Europhysics Letters.* – 2005. - Vol. 71, №3. - P.407-411.