

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”
Научно-исследовательский институт ядерной физики
имени Д.В. Скобельцына

На правах рукописи

Курчиков Константин Алексеевич

**Модификация пористых материалов с низкой диэлектрической
проницаемостью под действием ультрафиолетового излучения.**

Контроль уровня ультрафиолетового излучения плазмы.

01.04.08 - Физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физ.-мат. наук, профессор
Ковалев А.С.

Москва - 2015

Содержание

| | |
|---|--------|
| Введение..... | - 4 - |
| Часть 1. Механизмы воздействия ультрафиолетового излучения на low-k материалы .. | - 10 - |
| Глава 1. Современные low-k материалы | - 10 - |
| 1.1. Классификация low-k материалов и способы их производства..... | - 12 - |
| 1.2. Основные методы диагностики low-k пленок | - 16 - |
| 1.3. Проблемы, возникающие при интегрировании low-k материалов в существующие технологические процессы | - 20 - |
| 1.4. Материалы, исследуемые в работе | - 22 - |
| Глава 2. Механизмы модификации low-k материалов под действием ультрафиолетового излучения..... | - 24 - |
| 2.1. Экспериментальные установки для исследования воздействия на low-k материалы ультрафиолетового излучения | - 24 - |
| 2.1.1. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (13.5 нм) излучения оловянной плазмы | - 24 - |
| 2.1.2. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (58 нм, 106 нм и 147 нм) излучения плазмы He, Ar и Xe | - 25 - |
| 2.1.3. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (193 нм) излучения ArF лазера..... | - 26 - |
| 2.2. Модификация пористых low-k материалов под действием ультрафиолетового излучения | - 28 - |
| 2.3. Теоретическая модель описания поглощения ультрафиолетового излучения в low-k материалах..... | - 35 - |
| 2.4. Влияние пористости на механизмы взаимодействия low-k материалов с ультрафиолетовым излучением | - 42 - |
| 2.5. Взаимодействие low-k материалов с атомами фтора в плазме индукционного разряда SF ₆ | - 46 - |
| 2.5.1. Экспериментальная установка | - 47 - |
| 2.5.2. Основные результаты..... | - 48 - |
| Часть 2. Способы контроля уровня ультрафиолетового излучения в плазме аргона..... | - 52 - |
| Глава 3. Оптический эмиссионный метод диагностики плазмы | - 53 - |
| 3.1. Диагностика возбужденных атомных состояний в плазме аргона..... | - 53 - |

| | |
|--|---------|
| 3.2. Диагностика концентрации электронов и функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в плазме аргона | - 57 - |
| 3.3. Простейшая модель, иллюстрирующая основные принципы оптического эмиссионного метода | - 62 - |
| 3.4. Краткий обзор альтернативных методов плазменной диагностики | - 68 - |
| Глава 4. Диагностика концентраций возбужденных атомных уровней в плазме аргона. Контроль уровня ультрафиолетового излучения | - 74 - |
| 4.1. Методы диагностики возбужденных атомных уровней в плазме аргона | - 74 - |
| 4.2. Экспериментальная установка | - 78 - |
| 4.3. Получение населенностей метастабильных и резонансных атомных уровней | - 81 - |
| 4.4. Контроль уровня ультрафиолетового излучения | - 92 - |
| 4.5. Влияние примесей | - 93 - |
| Глава 5. Столкновительно-радиационная модель вычисления концентраций возбужденных атомных уровней в плазме аргона | - 97 - |
| 5.1. Процессы, учтенные в столкновительно-радиационной модели | - 98 - |
| 5.2. Столкновительно-радиационная модель | - 105 - |
| 5.3. Обсуждение результатов в рамках столкновительно-радиационной модели | - 112 - |
| Заключение | - 114 - |
| Литература | - 118 - |

Введение

Актуальность работы

С развитием микроэлектроники размеры элементов микрочипов постоянно уменьшаются. С ростом степени интеграции микроэлектронных устройств возникает ряд проблем, связанных с уменьшением расстояний между отдельными составляющими микрочипов. Например, уменьшение толщины межслойного диэлектрика может приводить к увеличению наводок между проводниками. Также одной из основных проблем, тормозящих развитие микроэлектроники, является увеличение времени RC-задержки управляющих сигналов микросхемы при уменьшении объемной плотности элементов. В последнее время эти проблемы частично удается решать благодаря использованию в качестве межслойных диэлектриков материалов с низкой диэлектрической константой (low-k материалы). Low-k материалы обладают более низкой диэлектрической константой по сравнению с традиционно используемым в микроэлектронике диоксидом кремния SiO_2 . Снижения диэлектрической постоянной добиваются образованием пор и/или уменьшением количества поляризуемых связей в материале. Внедрение low-k материалов позволяет как уменьшить наводки между проводниками, так и увеличить скорость распространения управляющих сигналов (в результате уменьшения емкости межслойного диэлектрика). В то же время использование таких материалов позволяет снизить уровень паразитных потерь энергии.

Существующие технологические процессы изготовления микрочипов разработаны и хорошо изучены для использующегося в качестве межслойного диэлектрика диоксида кремния SiO_2 . Поэтому актуален вопрос внедрения новых low-k материалов в уже существующие технологические процессы. Дело в том, что на различных этапах формирования микрочипа материалы, использующиеся в качестве межслойного диэлектрика, подвергаются воздействию плазмы различных газов и из-за этого могут существенно модифицироваться. В частности, под действием различных составляющих плазмы (ионов, радикалов и фотонов) химические связи в low-k диэлектрике могут быть разорваны, и диэлектрическая константа такого материала может существенно возрасти. Как следствие, low-k материалы могут потерять свое основное преимущество. В связи с этим, исследования, посвященные модификации материалов с низкой диэлектрической проницаемостью под действием плазмы, представляют собой важную задачу. В частности, приоритетную задачу представляет собой исследование воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения на передовые low-k материалы, так как оно в том или ином виде присутствует практически на всех стадиях изготовления микрочипа, в том числе

исследование влияния различных свойств этих материалов на характер и степень воздействия излучения. Данные исследования могут быть полезны при оценке возможности внедрения того или иного low-k материала в уже существующую технологическую цепочку.

Одна из главных целей таких исследований - поиск возможного пути для минимизации степени деградации low-k материала, который сводится к поиску оптимального режима горения разряда. Поэтому еще одной проблемой при внедрении новейших материалов в производство служит контроль плазменных параметров реакторов, используемых в технологических процессах. В частности, контроль спектрального состава и интенсивности УФ излучения. Одной из актуальных задач служит поиск способов контроля УФ излучения в плазме, содержащей аргон, который широко используется как буферный газ в газовых смесях, применяемых в технологии микроэлектроники. Прямые измерения УФ излучения внутри плазменного реактора затруднены, однако, интенсивность УФ излучения может быть рассчитана из известных значений населенностей определенных состояний. УФ излучение в плазме аргона возникает благодаря радиационным переходам с двух нижних резонансных 1s-состояний (1s₄ и 1s₂ в обозначениях Пашена) на основное состояние, эти переходы соответствуют длинам волн 104.8 нм и 106.7 нм. Поэтому контроль населенностей резонансных уровней атомов аргона представляет значительный интерес. Таким образом возникает актуальная задача построения различных невозмущающих методов диагностики концентрации резонансных состояний в плазме аргона.

Цель диссертационной работы

Целью диссертационной работы ставилось исследование модификации новых, перспективных в технологии микроэлектроники материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью (low-k материалов) под действием ультрафиолетового излучения в широком диапазоне длин волн. Ставилась задача проанализировать влияние отдельных свойств данных материалов на механизмы и степень взаимодействия с УФ излучением. Для исследования возможности минимизации степени воздействия УФ излучения на low-k материалы ставилась задача разработать метод контроля уровня интенсивности УФ излучения в плазме аргона. Еще одна задача состояла в поиске решений по уменьшению интенсивности УФ излучения в плазме аргона.

Научная новизна

Впервые проведены эксперименты по исследованию механизмов модификации передовых low-k материалов под действием УФ излучения в широком диапазоне длин

волн. Исследовалось воздействие излучения, соответствующего пяти различным длинам волн: $\lambda = 13.5$ нм (излучение плазмы паров олова), $\lambda = 58$ нм (излучение гелиевой плазмы), $\lambda = 106$ нм (излучение плазмы аргона), $\lambda = 147$ нм (излучение плазмы ксенона) и $\lambda = 193$ нм (излучение ArF лазера). Получены зависимости относительных концентраций Si-CH₃ связей в исследуемых low-k пленках от потока УФ излучения, которые позволяют оценивать степень деградации low-k материалов под действием излучения. Для интерпретации полученных результатов впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описывать деградацию пористых low-k материалов под действием УФ излучения. Проведены исследования влияния пористости low-k материалов на степень их деградации под действием УФ излучения.

Реализованы два независимых оптических невозмущающих метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных атомных состояний в плазме аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Впервые продемонстрировано преимущество метода самопоглощения излучения. Проведен анализ возможности использования различных линий излучения для диагностики в методе самопоглощения излучения. На основе реализованных оптических методов предложен механизм снижения интенсивности УФ излучения в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, который основан на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон.

Практическая значимость

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что на основе результатов, полученных при исследовании взаимодействия новых low-k материалов с УФ излучением, можно делать выводы о возможности внедрения данных материалов в существующее технологическое производство микрочипов. Полученные в рамках теоретической модели взаимодействия образцов с УФ излучением, значения сечения фотопоглощения $\sigma_{РА}$ и квантового выхода диссоциации ϕ , позволяют в дальнейшем оценивать глубину проникновения излучения в образец, а также степень воздействия УФ излучения.

Предложенные методы диагностики концентраций возбужденных уровней в плазме аргона могут быть использованы для диагностики интенсивности УФ излучения. Данная диагностика является невозмущающей, что открывает возможность для ее внедрения в технологическую обработку low-k материалов. Контроль уровня УФ излучения позволяет подбирать режимы горения разряда, при которых происходит минимальная деградация обрабатываемых материалов. В работе исследован эффективный механизм снижения

интенсивности УФ излучения в плазме аргона путем добавления примесей молекулярных газов. Данный метод может быть распространен и на разряды в других газах.

Разработанная в рамках работы столкновительно-радиационная модель может быть использована для объяснения зависимостей концентраций возбужденных уровней аргона от различных параметров плазмы.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Впервые исследованы механизмы модификации передовых пористых low-k материалов под воздействием УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн: $\lambda = 13.5$ нм (излучение плазмы паров олова), $\lambda = 58$ нм (излучение гелиевой плазмы), $\lambda = 106$ нм (излучение плазмы аргона), $\lambda = 147$ нм (излучение плазмы ксенона) и $\lambda = 193$ нм (излучение ArF лазера). Показано, что наибольшая деградация исследуемых low-k материалов происходит при их взаимодействии с УФ излучением плазмы ксенона, $\lambda = 147$ нм.
2. Впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описать изменения концентрации Si-CH₃ связей в low-k пленке под воздействием УФ излучения. В модели использованы понятия сечения фотопоглощения $\sigma_{РА}$ и квантового выхода диссоциации ϕ , которые были получены для каждой пленки при взаимодействии с УФ излучением пяти различных длин волн. Показана возможность использования данных параметров для оценки глубины проникновения УФ излучения в пленках, а также степени воздействия излучения на low-k материалы.
3. Проведено исследование влияния пористости на степень деградации low-k материалов под действием УФ излучения. В рамках данного исследования использовались три различные low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA). Продемонстрировано, что увеличение пористости приводит к существенному увеличению степени деградации low-k материалов.
4. Реализованы два независимых оптических метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных состояний в высокочастотном емкостном разряде аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Продемонстрировано преимущество первого метода. Показана возможность использования реализованных методов для диагностики интенсивности УФ излучения.
5. Изучена возможность снижения уровня интенсивности УФ излучения в

высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, которая основана на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон. Показано, что добавление примесей молекулярных газов приводит к существенному уменьшению интенсивности УФ излучения.

6. Построена столкновительно-радиационная модель, на основе которой интерпретированы полученные результаты. Показано, что различное поведение метастабильных и резонансных уровней связано с различными преобладающими каналами их дезактивации. Основной канал опустошения резонансных уровней - радиационный распад, в то время как метастабильные уровни рассеиваются в основном благодаря девозбуждению электронным ударом. На основе построенной модели, совместно с использованием зондовых измерений, получена возможность анализа функции распределения электронов по энергиям, существенно отличающейся от максвелловской.

Личный вклад

Автор принимал участие в экспериментах по воздействию УФ излучения на low-k материалы на всех экспериментальных установках. Автором проведены диагностики обработанных в плазме материалов методом Фурье ИК-спектроскопии (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy), на основе результатов которых сделаны выводы о характере и степени деградации low-k пленок. Также личный вклад автора состоит в реализации двух независимых оптических методов диагностики концентрации возбужденных состояний в плазме аргона. На основе данных методов диагностики, автором исследован эффективный механизм снижения уровня интенсивности УФ излучения в плазме аргона путем добавления примесей молекулярных газов. Автором построена столкновительно-радиационная модель, позволяющая интерпретировать полученные в работе зависимости концентраций возбужденных состояний в аргоне от различных параметров плазмы.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в пяти публикациях в реферируемых журналах [1-5].

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на четырех международных конференциях [6-9]:

- 1) 66th Annual Gaseous Electronics Conference. 2013. Принстон, Нью-Джерси, США.
- 2) Joint ICTP-IAEA Advanced School and Workshop on Modern Methods in Plasma Spectroscopy. 2015. ICTP-Miramare, Триест, Италия.
- 3) Plasma Etch and Strip in Microtechnology (PESM). 2015. Левен, Бельгия.
- 4) ISPC 22nd International Symposium on Plasma Chemistry. 2015. Антверпен, Бельгия.

На конференциях 1) и 2) результаты работы докладывались лично автором.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 2 частей и заключения.

Первая часть состоит из двух глав и посвящена исследованию взаимодействия передовых low-k материалов с УФ излучением в широком диапазоне длин волн. В первой главе проведен обзор по существующим передовым low-k материалам, - рассмотрены свойства различных материалов с низкой диэлектрической константой, способы их создания и диагностики, основные механизмы взаимодействия с плазмой в различных типах реакторов, кратко рассмотрены проблемы, возникающие при внедрении таких материалов в технологическое производство. Во второй главе описаны экспериментальные установки, которые были использованы при изучении модификации low-k материалов под действием УФ излучения. Также в этой главе представлены полученные результаты исследования модификации пористых low-k материалов под действием УФ излучения.

Во второй части представлены реализованные оптические методы контроля уровня УФ излучения на примере плазмы аргона. Вторая часть состоит из трех глав (главы 3-5). В третьей главе дано общее представление о существующих направлениях оптического эмиссионного метода, а также кратко рассмотрены альтернативные методы плазменной диагностики. В четвертой описаны два независимых метода диагностики, используемые в данной работе, а также экспериментальные установки. В этой же главе представлены и основные результаты, - измеренные концентрации возбужденных состояний в высокочастотном емкостном разряде аргона при различных плазменных параметрах. Также в данной главе представлено исследование влияния примесей различных молекулярных газов на концентрации резонансных уровней аргона. Разработанная столкновительно-радиационная модель, позволяющая объяснить полученные экспериментальные результаты, представлена в пятой главе. Основные результаты и выводы диссертационной работы представлены в заключении.

Часть 1. Механизмы воздействия ультрафиолетового излучения на low-k материалы

Глава 1. Современные low-k материалы

Основные преимущества использования low-k материалов состоят в уменьшении RC-задержки управляющих сигналов между элементами микросхемы, уменьшении наводки между транзисторами и токов утечки, а также снижении потребления мощности. Все эти преимущества достигаются в результате уменьшения емкости межслойных соединений. Емкость плоского конденсатора пропорциональна диэлектрической константе среды, заполняющей пространство между пластинами [10]: $C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}$, где C - емкость конденсатора, ϵ (k) - диэлектрическая константа среды, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, S - площадь обкладки конденсатора, d - расстояние между обкладками. Отметим, что данная упрощенная формула справедлива только для емкости плоского конденсатора, состоящего из двух параллельных металлических пластин при условии, что расстояние d намного меньше линейных размеров пластин. Однако, основные закономерности можно распространить и на более сложные схемы. Описанные преимущества low-k материалов достигаются уменьшением диэлектрической постоянной межслойного диэлектрика.

Время задержки управляющих сигналов определяется постоянной задержки $\tau = RC$. Поэтому уменьшение ϵ межслойного диэлектрика приводит к уменьшению RC-задержки управляющих сигналов между составляющими микрочипа. Как известно [11, 12], величина наводки между транзисторами определяется величиной изменения напряжения и величиной емкостной связи между источником наводок и объектом, на который эти наводки могут воздействовать. Емкостная связь, в свою очередь, уменьшается при уменьшении диэлектрической постоянной диэлектрика, заполняющего пространство между транзисторами. Следовательно, внедрение low-k материалов способствует уменьшению наводок между элементами микросхемы. Реальные конденсаторы, помимо емкости, обладают собственными сопротивлением (так называемым сопротивлением изоляции R_i) и индуктивностью. В связи с этим, с течением времени заряженный конденсатор постепенно теряет заряд. Время, за которое начальное напряжение конденсатора уменьшится в e раз, называется постоянной времени саморазряда конденсатора и равно произведению $R_i * C$. Таким образом, токи утечки и статическая мощность утечки также уменьшаются при уменьшении диэлектрической константы межслойного изолятора.

Зависимость диэлектрической постоянной материала от поляризуемости частиц, входящих в его состав, и от их концентрации в единице объема, определяется уравнением Клаузиуса-Моссотти [13]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^N N_i \alpha_i \quad (1),$$

в котором N_i - объемная концентрация частиц сорта i , α_i - их поляризуемость, Если вещество состоит из частиц одного сорта, уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (2).$$

Поляризуемость α связывает величину образующегося у частиц дипольного момента \overline{p} с величиной напряженности электрического поля \overline{E} , действующего на частицу: $\overline{p} = \alpha \overline{E}$.

Отметим, что величина электрического поля \overline{E} складывается как из внешнего поля $\overline{E}_{\text{вн}}$, так и из поляризационного $\overline{E}_n = \frac{4\pi \overline{P}}{3}$, в котором \overline{P} - вектор поляризации в среде.

Коэффициент поляризуемости α определяется поляризуемостью атомов и молекул, входящих в состав диэлектрика, а также поляризуемостью полярных молекул. Величина α через коэффициент упорядочивания моментов молекул под действием поля, зависит от температуры. Из уравнения (2) можно сделать вывод, что существуют два направления снижения диэлектрической постоянной вещества ε (к). Во-первых, уменьшения ε можно добиться с помощью уменьшения поляризуемости, - по возможности исключив из состава диэлектрика полярные молекулы и молекулы, содержащие связи с высокой поляризуемостью. Во-вторых, диэлектрическая константа уменьшается с уменьшением плотности образующих диэлектрика частиц. Уменьшения плотности частиц можно добиться с помощью использования так называемых пористых low-k материалов.

Пористый материал принято рассматривать как материал, состоящий из двух составляющих: твердой составляющей с диэлектрической константой ε_1 , и пустого пространства, с диэлектрической константой $\varepsilon_2=1$. Диэлектрическая константа такого материала определяется уравнением:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} = (1 - P) \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}, \quad (3),$$

в котором P - пористость вещества, равная отношению объема, занимаемого пораами, к полному объему диэлектрика. Однако использование пористых low-k пленок также имеет свои минусы. На разных стадиях технологического процесса low-k материалы подвергаются воздействию плазмы различных газов, которое может привести к

деградации диэлектрика. Пористые диэлектрики более подвержены такому воздействию, так как частицы (атомы и молекулы, ионы, фотоны) могут проникать внутрь пор и существенным образом модифицировать low-k пленку.

1.1. Классификация low-k материалов и способы их производства

Low-k материалы различаются по способу технологического производства, по структуре исходного (составляющего) вещества, по различным электрическим и механическим характеристикам, характеристикам химических связей (одно из главных свойств, характеризующих low-k материалы - поляризуемость связей в молекулах вещества). Важнейшими параметрами пористых low-k диэлектриков выступают пористость, средний размер пор, их форма (различают сферическую, цилиндрическую формы пор и более сложные структуры) и взаимосвязанность (от этих ключевых параметров существенным образом зависит глубина проникновения радикалов при взаимодействии с плазмой [14]).

По методу производства low-k материалы можно разбить на две большие группы. Первый метод производства - химическое осаждение из газовой фазы или CVD (chemical vapor deposition) [15-17]. В этом случае промежуточные структурные единицы (соединения), формируются в газовой фазе, до того как будут осаждены на поверхность, содержащую каркас будущей пленки. Время жизни активных промежуточных соединений определяется соотношением объема CVD-реактора V и площади внутренней поверхности реактора S_p , в котором также находится подложка площадью S_n , на которую происходит осаждение летучего вещества. Как было показано в работе [18], только при определенном значении величины $X=V/S$ ($S=S_p+S_n$) происходит равномерное осаждение пленки по всей подложке. Это иллюстрирует рисунок 1 [18]. При слишком больших значениях X , то есть когда суммарная площадь S велика, промежуточные соединения, осажденные на поверхность, успевают восстановиться, становятся летучими и покидают подложку. При малых значениях параметра X происходит образование отдельных твердых участков на подложке. Только при определенных значениях параметра X , а также давлении и температуре в реакторе, происходит равномерное формирование диэлектрической пленки на подложке (область film на рисунке 1). Пористые low-k материалы в основном формируются вблизи границы film/aerosol. Также возможно осаждение low-k пленки из газовой фазы в плазменном реакторе [19]. Этот метод отличается от описанного выше CVD лишь тем, что осаждение промежуточных соединений происходит в газовом разряде - PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). То есть дословно, усиленное плазмой осаждение из газовой фазы. Стоит отметить, что в этом случае концентрацию

промежуточных соединений в газовой фазе можно контролировать с помощью плазменных параметров в реакторе, и, таким образом, подбирать необходимый режим формирования пленки.

Второй метод производства в литературе, посвященной low-k материалам, получил название Spin-on (метод центрифугирования). В данном методе диэлектрические промежуточные соединения (прекурсоры) в процессе так называемых зольгель реакций [20, 21] растворяются в определенном растворителе. Полученный раствор представляет собой жесткий сформировавшийся каркас, внутри которого находится жидкая составляющая. Таким образом сформированный раствор помещается на подложку, которая с помощью ротора центрифуги может вращаться. При вращении помещенный на подложку раствор, под действием центробежной силы, расплзается по поверхности подложки. Величина расплзания, или, связанная с ней толщина диэлектрической пленки, определяются соотношением силы вязкого трения и центробежной силы. Чем больше скорость вращения, тем тоньше получится пленка. Данный метод позволяет наносить пленки определенной толщины с достаточно высокой степенью однородности. После этого происходит удаление растворителя с помощью нагрева подложки. Для производства пористых low-k материалов на стадии формирования диэлектрического прекурсора в него добавляют определенные частицы - порогены, обладающие высокой температурной устойчивостью [22, 23], которая позволяет им остаться в материале в процессе удаления растворителя. Они удаляются в дальнейшем в процессе термического отжига пленки. При их удалении в пленке на месте порогенов возникают пустые участки - поры. Состав и структура порогенов в прекурсоре определяют пористость, размеры и форму пор, а также их взаимосвязанность. На рисунке 2 [23] представлена зависимость пористости, а также объема мезопор (пор, с радиусом более 50 нм) от процента содержания порогенов в диэлектрическом прекурсоре при формировании MSQ (methyl-silsesquioxane) low-k пленки. Как видно, увеличение процентного содержания порогенов в диэлектрическом прекурсоре приводит к увеличению пористости конечной пленки.

Также стоит отметить, что существует большое количество исследований, в которых снижения диэлектрической константы пытались добиться с помощью легирования (в основном, атомами F и C) традиционно используемого в микроэлектронике в качестве межслойного диэлектрика диоксида кремния SiO_2 [24-26]. Целью введения новых химических связей являлось уменьшение поляризуемости связей внутри исходного материала, которое, в соответствии с уравнением (2), приводило бы к снижению диэлектрической константы диэлектрика.

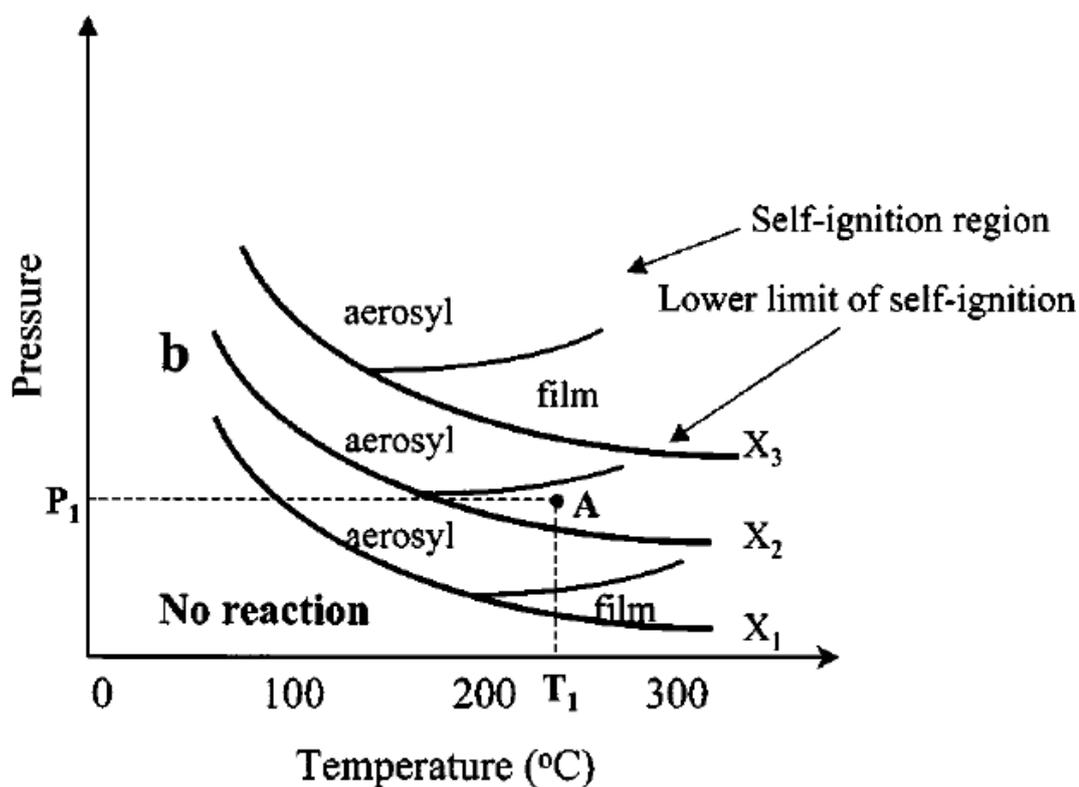


Рисунок 1. Зависимость процесса образования пленки в процессе осаждения силана SiH_4 из газовой фазы от параметров реактора ($X=S/V$, давления p и температуры газа T) [18].

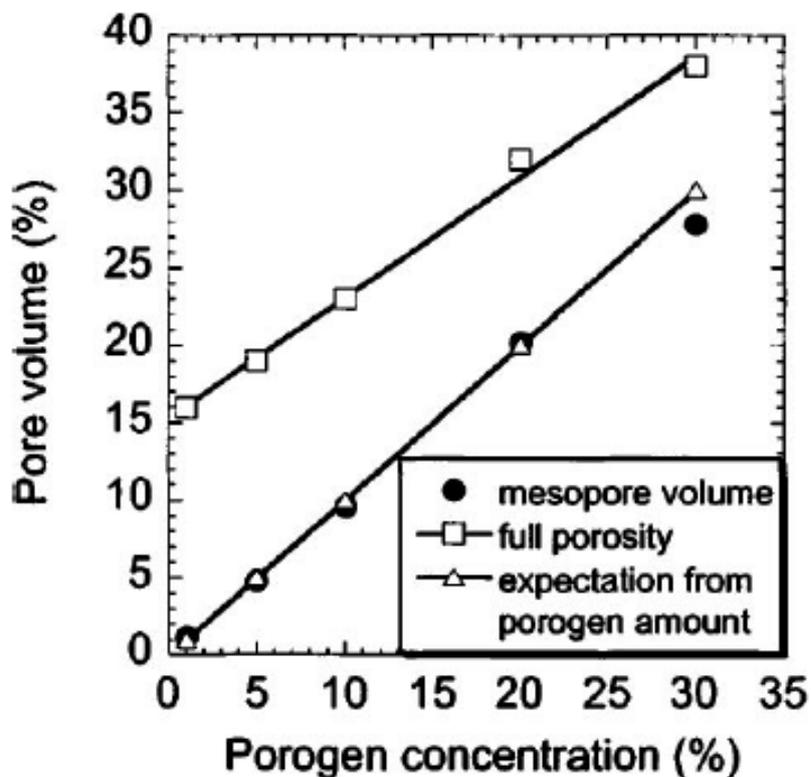


Рисунок 2. Зависимость пористости и относительного объема мезопор пленки от концентрации порогенов в диэлектрическом прекурсоре [23].

По типу исходного вещества low-k материалы можно разделить на три группы: органические полимеры, материалы на основе кварца и материалы, основанные на силсесквиоксанах (SSQ).

Low-k материалы, основанные на органических полимерах, состоят из неалифатических связей C-C, C-O, C-N и C-S. Диэлектрическая константа ϵ_1 твердой составляющей такого пористого диэлектрика лежит в диапазоне 2.6-2.8 [23]. Серьезную проблему представляет интеграция таких материалов в существующие технологические процессы. Дело в том, что такие материалы имеют большой коэффициент теплового расширения по сравнению с другими элементами микросхемы. Таким образом, в результате различных технологических процессов (например, при термическом отжиге в процессе осаждения low-k пленки), такая термическая нестабильность может приводить к необратимым процессам в органических low-k пленках [27].

Диоксид кремния (кварц) представляет собой структуру, в которой каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода соединен с четырьмя атомами кремния. Материалы на основе кварца (SiO_2) представляют собой структуру SiO_2 , в которой связь Si-O заменяется на связь Si-R с меньшей поляризуемостью (например, Si-F или Si- CH_3). Таким образом достигается более низкое значение диэлектрической константы по сравнению с диоксидом кремния. Также такая замена приводит к увеличению межатомных расстояний (или, другими словами, увеличивает пустое пространство внутри материала), что также приводит к уменьшению ϵ . Такие материалы могут быть произведены как методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), так и методом Spin-on (центрифугированием).

Структурной единицей SSQ материалов служит силсесквиоксан, структурная формула которого имеет вид $(\text{R} - \text{SiO}_{3/2})_n$. Силсесквиоксан представляет собой силикатный материал, имеющий обрывающуюся группу к атому кремния. В качестве такой группы может быть представлен метил (CH_3) (метил силсесквиоксан MSQ), водород (водородный силсесквиоксан HSQ), либо фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) (фенол силсесквиоксан PSQ). В результате формируются трехмерные клеточные или лестничные структуры путем разрушения силикатной структуры [28]. Поляризуемость связей Si-R меньше поляризуемости Si-O, одновременно наличие связей Si-R увеличивает среднее расстояние между атомами. Оба этих фактора приводят к уменьшению диэлектрической константы (по сравнению с SiO_2). SSQ материалы также могут быть произведены и методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), и методом Spin-on (центрифугированием).

1.2. Основные методы диагностики low-k пленок

Существует большое количество различных методов диагностики low-k пленок. Данная работа посвящена изучению модификаций диэлектриков с низкой диэлектрической константой под действием УФ излучения, которые выражаются в изменении различных характеристик материала. Ниже проведен краткий обзор методов диагностики low-k диэлектриков, акцент сделан на методах, используемых в данной работе.

Один из основных методов определения химического состава диэлектрика - Фурье ИК-спектроскопия (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy). FTIR представляет собой метод, позволяющий получить инфракрасный (ИК) спектр поглощения исследуемого образца [29]. В Фурье-спектроскопии получение спектра происходит в две стадии. На первой регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, а на второй, с помощью Фурье-преобразования, вычисляется спектр поглощения исследуемого образца. В целом, процесс получения спектра пропускания (отражения) образца можно описать следующим образом. Излучение от некогерентного источника попадает на интерферометр Майкельсона [30]. Интерферометр состоит из двух взаимно перпендикулярных зеркал, одно из которых неподвижно, другое может передвигаться, а также из полупрозрачной светоделительной пластины, которая расположена в месте пересечения падающего и отраженного от обоих зеркал излучения. Излучение от источника с помощью светоделительной пластины разделяется на два пучка. Один пучок отражается от неподвижного зеркала, другой - от подвижного. Затем оба пучка вновь проходят через пластину и фокусируются на образце. Пучок, после прохождения через исследуемый образец, регистрируется с помощью детектора (ячейка Голея [31] или болометр). Таким образом получают интерферограмму - зависимость интенсивности излучения от положения подвижного зеркала.

Регистрация излучения происходит при определенных, равноотстоящих друг от друга, положениях подвижного зеркала. В зависимости от положения движущегося зеркала выполняются условия максимумов интерференции для различных длин волн. Если исследуемый образец поглощает на длине волны, на которой наблюдается максимум интерференции, то регистрируемая интенсивность при данном положении зеркала будет минимальной. Разлагая полученную интерферограмму в ряд Фурье, можно получить спектр поглощения исследуемого образца. Разрешение метода связано с максимальным расстоянием, на которое может смещаться подвижное зеркало интерферометра Майкельсона. Метод FTIR часто используется для оценки изменений, происходящих при определенном воздействии на образец. В данной работе с помощью данного метода

измерялись ИК-спектры пропускания различных low-k пленок до и после воздействия УФ излучения. Сравнивая эти спектры, можно было делать выводы о воздействии излучения на образец. Вид полученного с помощью метода FTIR спектра определяется вращательными и колебательными модами химических связей в образце. Ниже представлены характерные для исследованных в работе low-k пленок пики поглощения в ИК области:

- (1000-1200) см^{-1} . Моды Si-O-Si связи.
- 1274 см^{-1} . Связь Si-CH₃.
- 2250 см^{-1} . Связь Si-H.
- (2800-3000) см^{-1} . Связь C-H.
- (3400-3800) см^{-1} . Связь O-H.

На рисунке 3 представлен пример ИК спектра low-k образца (ALK B), исследовавшегося в данной работе.

Один из методов получения элементного состава вещества - рентгенофлуоресцентный анализ (XRF - x-ray fluorescence). Суть метода состоит в получении спектра флуоресценции исследуемого образца. Образец облучается рентгеновским излучением. При таком воздействии возможен процесс выбивания электронов из нижних атомных оболочек. Их места занимают электроны из внешних оболочек, при этом выделяется энергия, которая может быть либо передана другим (одному или нескольким) электронам - Оже-эффект [32], либо испуститься в виде вторичного фотона (флуоресценция). Длина волны флуоресценции представляет собой индивидуальную характеристику каждого элемента, содержащегося в образце. Интенсивность излучения определяет концентрацию соответствующего элемента. Таким образом можно получить элементный состав вещества. Флуоресцентный анализ также (как и ИК Фурье спектроскопия) часто применяется для контроля изменений, произошедших в химическом составе образца в результате того или иного воздействия, в данной работе такое воздействие представляло собой УФ излучение. Пример XRF спектра представлен на рисунке 4.

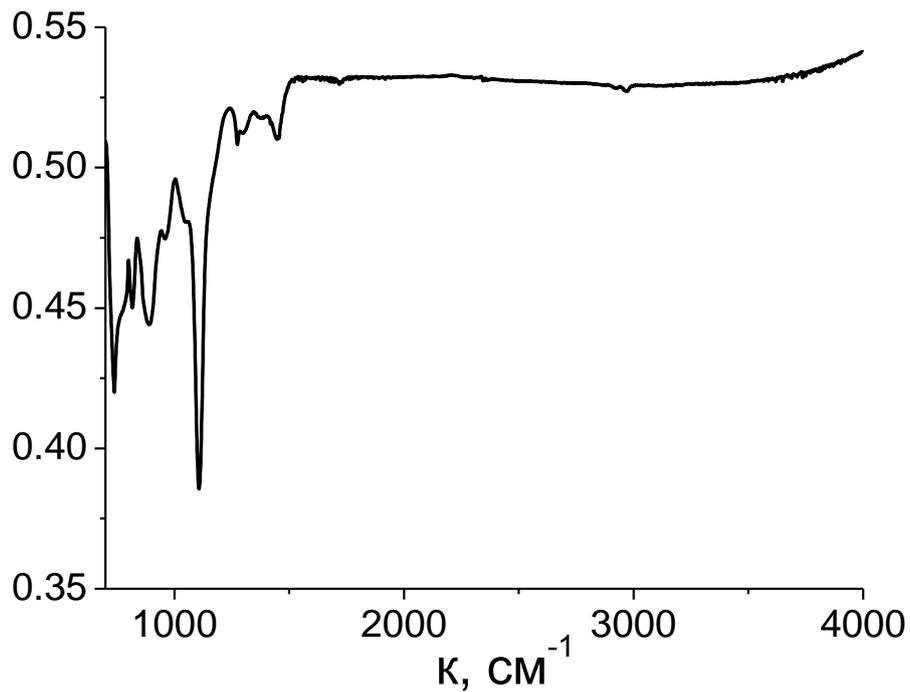


Рисунок 3. Пример ИК- спектра, полученного с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (образец ALK B).

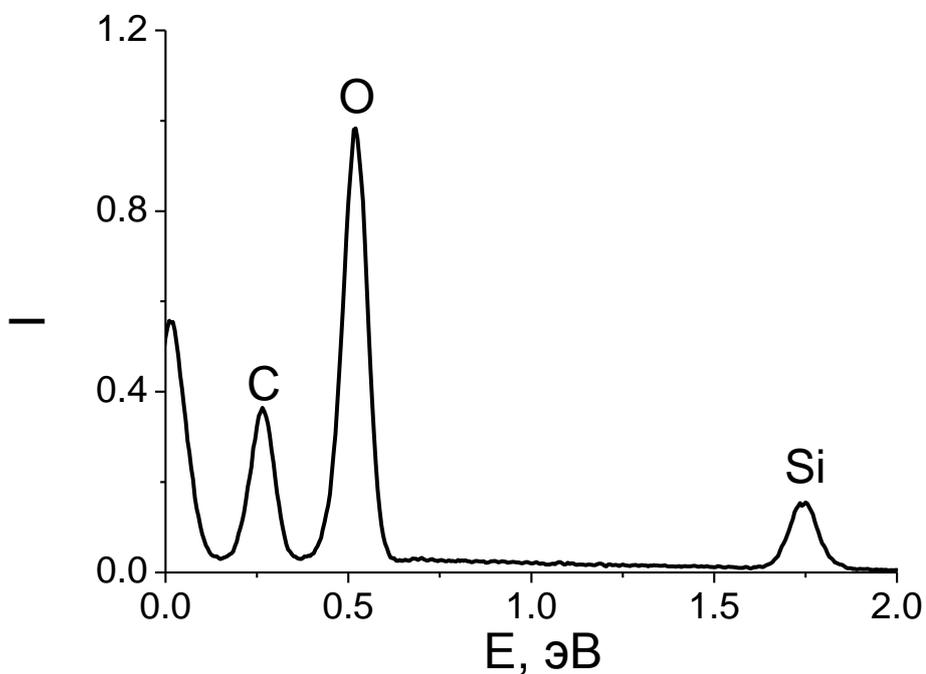


Рисунок 4. Пример спектра, полученного методом рентгенофлуоресцентного анализа (образец CVD 1). Зависимость интенсивности флуоресценции от энергии рентгеновских фотонов.

Одним из самых распространенных методов определения элементного состава вещества является масс-спектрометрия (SIMS - secondary ion mass spectroscopy) [33]. Цель данного метода - получить так называемый масс-спектр, который представляет собой зависимость интенсивности ионного тока от отношения масс ионов к их зарядам. Исследуемый образец подвергается ионизации, затем в масс-спектрометре под воздействием электрических и магнитных полей происходит разделение ионов разных масс. Для пространственного разделения ионов с различными значениями отношения массы иона к его заряду, применяются масс-анализаторы. Определение масс анализируемых молекул вещества позволяет определить его элементный состав.

Другой метод получения информации о структуре исследуемого образца - просвечивающая электронная микроскопия [34]. Энергетический спектр прошедших сквозь образец электронов дает информацию о толщине образца и о его химическом составе.

Также существуют методы диагностики, позволяющие определять характеристики пористых low-k материалов (то есть, получать информацию о таких параметрах, как пористость, средний размер пор, их структуре и т.д.). Среди них можно выделить эллипсометрическую поросиметрию (EP - ellipsometric porosimetry) [35-37]. Основная идея данного метода состоит в измерении поляризации светового пучка после отражения от поверхности исследуемого образца. Изменяемыми параметрами служат фаза и амплитуда эллипсометрических углов, которые известным образом зависят от коэффициентов отражения Френеля R_{\parallel} и R_{\perp} (для поляризации волны в плоскости поверхности и перпендикулярно поверхности). Коэффициенты отражения определяются оптическими характеристиками и морфологией исследуемого образца. Одна из модификаций данного метода - спектроскопическая эллипсометрия (SE - spectroscopic ellipsometry). Основная идея метода SE состоит в определении изменений оптических характеристик пористого материала при заполнении пор жидкостью с известным значением коэффициента преломления.

Еще один метод определения структуры пористых материалов - позитронная аннигиляционная спектроскопия (PAS - positron annihilation spectroscopy) [38]. Образец облучается пучком позитронов, которые могут проникать внутрь пор. При взаимодействии позитрона с электроном стенки поры возможно два варианта развития процесса: аннигиляция или образование электрон-позитронного связанного состояния (позитрония). Время жизни позитрония уменьшается за счет аннигиляции с электронами молекул стенок пор. Таким образом, записывается гистограмма времени жизни позитрония (изменение количества позитрониев с течением времени), из которой можно

получить информацию о размерах и геометрии пор. По соотношению процессов самоаннигиляции позитрония и аннигиляции позитрония с электроном, можно получить степень пористости исследуемого образца.

Также для диагностики пористых материалов применяют так называемые методы рассеяния на малые углы - рассеяние нейтронов на малые углы (SANS - small angle neutron scattering) и рассеяние рентгеновского излучения на малые углы (SAXS - small angle x-ray scattering) [39]. Данные методы основаны на получении углового распределения интенсивности пучка, прошедшего через образец, которое определяется размерами и структурой пор исследуемого образца.

Для анализа состава и строения поверхностных слоев образца применяется сканирующий электронный микроскоп (SEM - Scanning Electron Microscope) [40, 41]. Использование SEM полезно для анализа модификаций исследуемого образца при различного рода внешних воздействиях.

1.3. Проблемы, возникающие при интегрировании low-k материалов в существующие технологические процессы

Долгое время в микроэлектронике основным веществом, игравшем роль межслойного диэлектрика, был диоксид кремния SiO_2 . Поэтому интегрирование low-k материалов в существующие технологические процессы, разработанные для SiO_2 , влечет за собой определенные трудности. Эти процессы включают в себя различные плазменные обработки, которые могут существенно изменять свойства low-k диэлектриков. В результате модификаций, происходящих в процессе формирования микрочипов, low-k диэлектрики могут терять свои основные преимущества.

Существует три основных типа плазменных реакторов, использующихся на различных стадиях технологического процесса формирования микрочипов: индуктивный разряд (ICP - inductively coupled plasma), емкостный разряд (CCP - capacitively coupled plasma) и плазма послесвечения (DSP - downstream plasma). ICP реакторы обычно имеют более высокое значение плотности заряженных частиц, чем CCP реакторы, и используются в основном для травления проводящих слоев [42]. CCP реакторы используются для травления диэлектрических пленок [43]. DSP реакторы используются в процессе чистки и травления фоторезистора.

В CCP реакторах, как правило, энергии ионов хватает для травления диэлектрика. Плотность плазмы и энергия ионов связаны между собой, и не могут быть изменены независимо. Эту проблему частично можно решить с помощью использования высокочастотных генераторов с частотами $> 50\text{МГц}$. В этом случае, благодаря тому, что

доля энергии, вкладываемой в электронное движение, возрастает, связь между плотностью плазмы и энергией ионов становится менее выраженной [44, 45]. В ICP реакторах возможен отдельный контроль плотности заряженных частиц плазмы и энергии ионов. Благодаря более эффективному вкладу энергии в разряд, чем в случае CCP реакторов, плазма в ICP реакторах обычно имеет высокие значения плотности заряженных частиц и степени диссоциации. Из-за дефицита молекулярных радикалов, в ICP реакторах не происходит эффективное травление диэлектриков. Травление пористых low-k пленок происходит, в основном, в результате образования летучих соединений, которые могут покинуть пленку. Например, травление так называемых SiOCH low-k материалов, происходит в фторосодержащей плазме путем образования летучих соединений SiF_x. Стоит отметить, что травление таких материалов требует присутствия потока ионов на образец, которые способствуют разрыву связей Si-O и Si-C. Однако слишком интенсивная бомбардировка ионами может приводить к уплотнению верхних слоев low-k пленок, что приводит к невозможности проникновения радикалов внутрь пленки, и процесс травления останавливается [46]. Это служит еще одной причиной, объясняющей выбор CCP реакторов для травления low-k диэлектриков.

В DSP реакторах обработка образцов осуществляется в плазменном послесвечении. Плазменное послесвечение представляет собой часть реактора, отделенного с помощью специальных сеток от области, в которой генерируется разряд. Таким образом, маложивущие радикалы не достигают образца. Также предпринимают определенные усилия для снижения интенсивности падающего на образец излучения. Таким образом, поверхности образца достигают только диссоциированные атомы или молекулы. Отсутствие заряженных частиц в области плазменного послесвечения говорит о невозможности анизотропной обработки материалов.

Деградация пористых low-k материалов на различных стадиях технологического процесса связана с проникновением в поры активных радикалов (в основном O, H, F), которые могут привести к гидрофиллизации материала. Глубина проникновения радикалов зависит от пористости, среднего размера пор, от их формы и т.д. Под действием УФ излучения может происходить разрыв Si-CH₃ связей, в результате чего материал может становиться гидрофильным [47, 48]. Глубина деградации low-k материала определяется степенью проникновения излучения внутрь пор [49]. В работе [50] была разработана установка, позволяющая оценить отдельное и совместное влияние ионов, метастабильных атомов и УФ излучения в гелиевой плазме. В ней изучалась возможность предобработки low-k пленок в гелиевой плазме для создания поверхностного защитного слоя, служащего для предотвращения разрушения исследуемых low-k пленок при

обработке в кислородной и водородной плазмах. Авторы сравнивали свойства материалов, обработанных в кислородной и водородной плазмах, без предварительной предобработки в гелиевой плазме, и с ней. Было показано, что запечатывание пор и образование защитного слоя происходит в гелиевой плазме в основном под действием ионов.

1.4. Материалы, исследуемые в работе

В данной работе предметом исследования было изучение модификации различных пористых low-k пленок под действием УФ излучения в широком диапазоне длин волн. Изучаемые в работе пленки представлены в таблице 1. В первой строке представлены обозначения исследуемых low-k пленок. Вторая строка раскрывает способ технологического производства. Пленки CVD 1 и CVD 3 произведены с помощью метода химического газового осаждения усиленного плазмой (PECVD) с последующей термической обработкой в присутствии УФ излучения [17]. Пленка ALK B также была изготовлена методом PECVD, однако до термической обработки она подвергалась воздействию гелиево-водородной плазмы в DSP реакторе [51], что способствовало более эффективному удалению порошков. Пленки NCS (nanocrystalline silica), SBA 1.8, SBA 2.0 и SBA 2.2 были произведены с помощью технологии центрифугирования (spin-on) с последующей термической обработкой. Также в таблице представлены такие характеристики пленок, как пористость, средний радиус пор, толщина и значение диэлектрической постоянной k . В последних двух строках приведены концентрации кремния и Si-CH₃ связей в пленках. Исследуемые в работе пленки по типу исходного вещества относятся к материалам на основе кварца (см. выше). Как видно из таблицы 1, объектом исследования были low-k пленки с широким диапазоном параметров.

Пористость служит ключевым свойством, позволяющим снизить значение диэлектрической константы межслойного диэлектрика. Как видно из таблицы 1, наименьшим значением k обладает пленка с наибольшим значением пористости (пленка SBA 1.8). В данной работе было проведено исследование влияния пористости на процесс деградации пористых low-k материалов. Для этого в работе были изучены изменения в трех low-k пленках с разной пористостью, но со схожим химическим составом (пленки SBA). Это исследование представляет значительный интерес, так как большие значения пористости и среднего размера пор являются основными факторами, препятствующими внедрению пористых low-k пленок с низкими значениями диэлектрической константы k в существующие технологические процессы формирования микрочипов.

| <i>Обозначение</i> | CVD 1 | CVD 3 | NCS | ALK B | SBA 1.8 | SBA 2.0 | SBA 2.2 |
|--|--------------|--------------|------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| <i>Способ технологического производства</i> | PECVD | PECVD | Spin-on | PECVD | Spin-on | Spin-on | Spin-on |
| <i>Пористость, %</i> | 24 | 28 | 35 | 46 | 51 | 44 | 40 |
| <i>Средний радиус пор, нм</i> | 0.8 | 0.8 | 1.2 | 2 | 3.2 | 2.8 | 3.6 |
| <i>Толщина, нм</i> | 500 | 185 | 200 | 85 | 214 | 217 | 218 |
| <i>Значение ϵ (к)</i> | 2.5 | 2.3 | 2.2 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.2 |
| <i>$[Si]/10^{22}$, см⁻³</i> | 1.10 | 0.93 | 1.08 | 0.90 | 0.81 | 0.93 | 1.00 |
| <i>$[Si-CH_3]/10^{22}$, см⁻³</i> | 0.34 | 0.30 | 0.50 | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.41 |

Таблица 1. Low-k пленки, исследуемые в работе.

Глава 2. Механизмы модификации low-k материалов под действием ультрафиолетового излучения

2.1. Экспериментальные установки для исследования воздействия на low-k материалы ультрафиолетового излучения

В данной работе изучалась модификация вышеописанных пористых диэлектрических пленок под действием излучения со следующими длинами волн: 13.5 нм (оловянная плазма), 58 нм (гелиевая плазма), 106 нм (плазма аргона), 147 нм (плазма ксенона) и 193 нм (излучение аргон-фторового лазера). До и после взаимодействия с УФ излучением изучаемые low-k пленки диагностировались с помощью методов ИК Фурье спектроскопии (FTIR) и методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF).

2.1.1. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (13.5 нм) излучения оловянной плазмы

Установка для изучения взаимодействия low-k пленок с УФ (13.5 нм) излучением оловянной плазмы представлена на рисунке 5. Установка состоит из анода и катода, покрытого или полностью сделанного из олова. Расстояние между электродами составляет 3 мм. На анод подается напряжение порядка 3-4 кВ, катод при этом заземлен. Катод облучают Nd-YAG лазером, в котором в качестве активной среды используется алюмо-иттриевый гранат ($Y_3Al_5O_{13}$), легированный ионами неодима Nd [52]. Происходит лазерная абляция с поверхности катода, то есть испарение олова. Когда пары олова заполняют промежуток между электродами, возникает замкнутая электрическая цепь, по которой начинает течь ток. Возникает так называемый Z-пинч [53], - под действием магнитного поля тока газ сжимается и разогревается, при этом существенно повышается удельная мощность, благодаря чему происходит ионизация газа и его пробой. Возникает оловянная плазма, которая излучает на длине волны 13.5 нм.

В данной работе катод и анод были сделаны в виде двух вращающихся с постоянной скоростью железных дисков, нижние части которых были помещены в емкость с жидким оловом. Лазер был неподвижен и, благодаря вращению катода, все время облучал разные части поверхности диска. Это было сделано для того, чтобы в процессе эксперимента не происходил перегрев поверхности диска. При нормальном падении на зеркало излучения с длиной волны 13.5 нм, коэффициент отражения оказывается слишком малым, поэтому необходимо конструировать специальную оптическую систему, которая бы позволила сфокусировать излучение на образце. В связи с этим, излучение оловянной плазмы попадало в коллектор, представляющий собой

эллипсоид вращения. Стенки коллектора были сделаны из молибдена. В фокусе коллектора располагался исследуемый образец. Вышедшее из коллектора излучение пропусклось через SPF (spectral purity filter) [54], который пропускал излучение в диапазоне (13.5 ± 0.3) нм. Система была откачана до давлений порядка 10^{-8} Тор. Поток УФ излучения был измерен с помощью фотодиода AXUV100G и составил $\sim 5 \cdot 10^{12}$ ф/см². Данная установка используется для моделирования новейших источников, разрабатывающихся для литографов нового поколения [55, 56].

2.1.2. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (58 нм, 106 нм и 147 нм) излучения плазмы He, Ar и Xe

Для изучения взаимодействия исследуемых low-k пленок с излучением 58 нм (плазма гелия He), 106 нм (плазма аргона Ar) и 147 нм (плазма ксенона Xe) была разработана установка, представленная на рисунке 6. Плазменным реактором служила кварцевая трубка с внутренним диаметром 56 мм и длиной порядка 1 м. В трубке зажигался высокочастотный индукционный разряд [57] (ICP - inductively coupled plasma) в чистых газах гелия, аргона и ксенона при давлении 50 мТор. Исследуемые low-k образцы располагались в плазменном послесвечении, - области пространства, отделенном от плазмы с помощью сетки, что позволило отделить плазменное излучение от радикалов и ионов. Сетка состояла из ячеек, размеры которых были сравнимы с дебаевским радиусом. Образцы располагались на расстоянии в 20 мм за сеткой. Обрабатываемые low-k пленки крепились в держателе. Он был сконструирован таким образом, что половина образца была закрыта кварцевой крышкой, а вторая половина была открыта. Таким образом, часть образца (открытая) подвергалась излучению, соответствующего всему спектральному диапазону, в то время как другая часть (закрытая крышкой) подвергалась воздействию только излучению, соответствующему длинам волн $\lambda > 190$ нм.

В работе было произведено сравнение трех образцов: первый не подвергался воздействию плазменного излучения, второй подвергался плазменному излучению всего спектрального диапазона, а третий был подвержен излучению, соответствующему длинам волн с $\lambda > 190$ нм. Необходимо отметить, что для всех разрядов (He, Ar и Xe) отличий между образцом, не взаимодействующим с плазмой и образцом, подвергавшимся воздействию при закрытой кварцевой крышке, обнаружено не было. В то же время отличия между образцом, закрытым крышкой и образцом без крышки, довольно часто можно было увидеть невооруженным глазом. УФ излучение благородных газов определяется переходами из первых возбужденных резонансных состояний в основное. Плотность мощности потока фотонов измерялась с помощью детектора AXUV100G и

силиката натрия ($C_7H_5NaO_3$), равномерно нанесенного на стеклянную подложку, расположенную в плазменном послесвечении. Квантовый выход флуоресценции силиката натрия практически постоянен в диапазоне 40-300 нм и часто используется для абсолютных измерений плотности мощности потока УФ излучения. Для измерения плотности мощности излучения, взаимодействующего с образцом, детектор AXUV100G был помещен в место, в котором находились образцы в эксперименте. Были получены следующие плотности мощности: гелиевая плазма (58 нм) - $4.4 \cdot 10^{14}$ ф/(см²*с), плазма аргона - $4.7 \cdot 10^{14}$ ф/(см²*с), плазма ксенона - $1.6 \cdot 10^{15}$ ф/(см²*с).

2.1.3. Установка для исследования воздействия на low-k пленки ультрафиолетового (193 нм) излучения ArF лазера

Для исследование воздействия УФ излучения с $\lambda = 190$ нм на low-k пленки была использована экспериментальная установка, представленная на рисунке 7. Источником излучения служил ArF лазер [58]. Излучение фокусировалось на образцах с помощью УФ линзы. Облучаемые образцы помещались на подложке, плотность потока мощности измерялась с помощью детектора УФ излучения (AXUV100G) и составляла $8 \cdot 10^{15}$ ф/(см²*с).

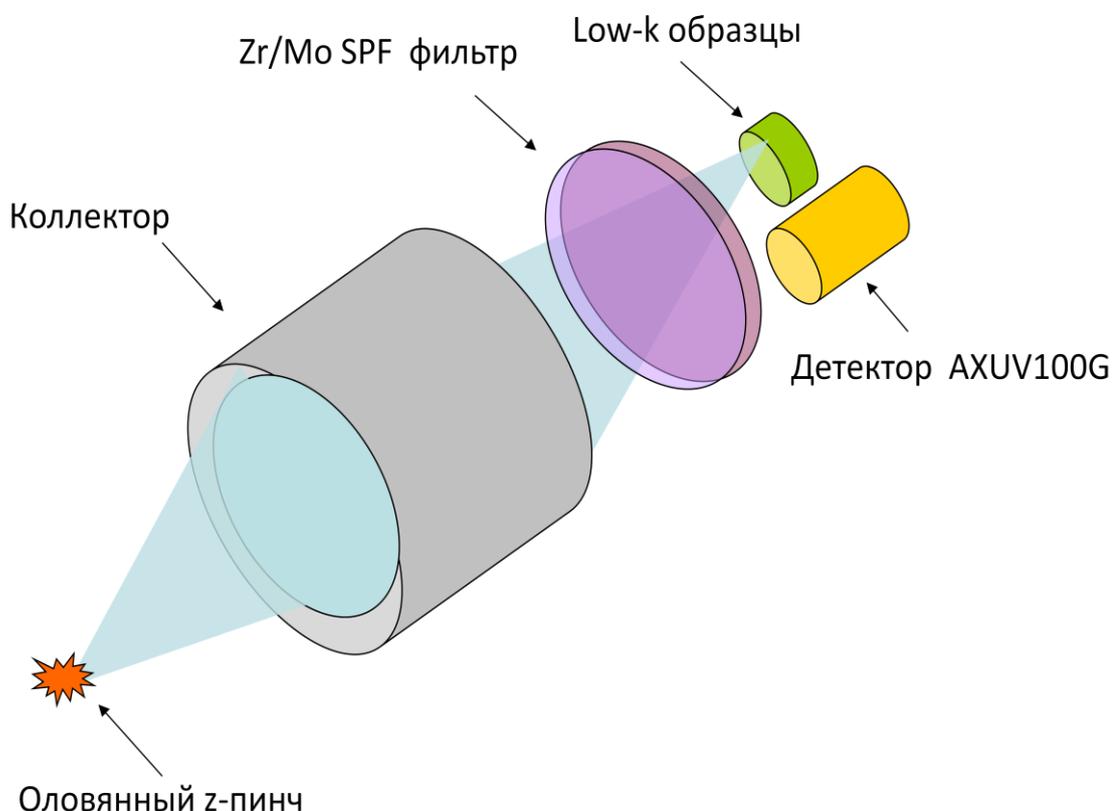


Рисунок 5. Установка для исследования взаимодействия low-k пленок с УФ (13.5 нм) излучением оловянной плазмы.

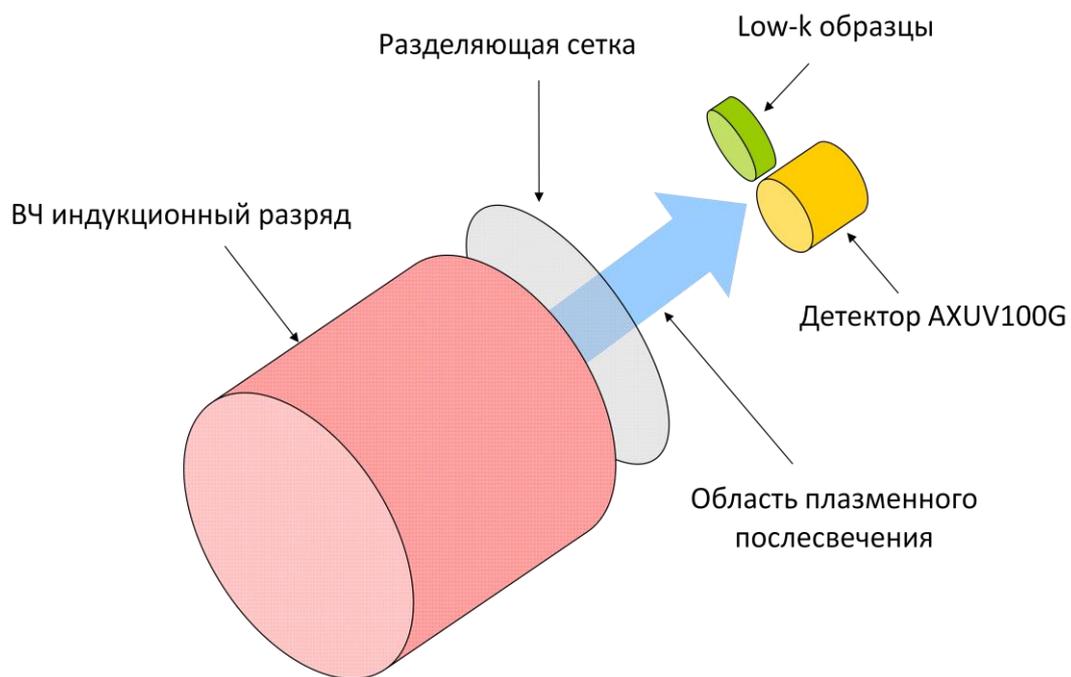


Рисунок 6. Установка для исследования взаимодействия low-k пленок с УФ (58 нм, 106 нм и 147 нм) излучением плазмы He, Ar и Xe.

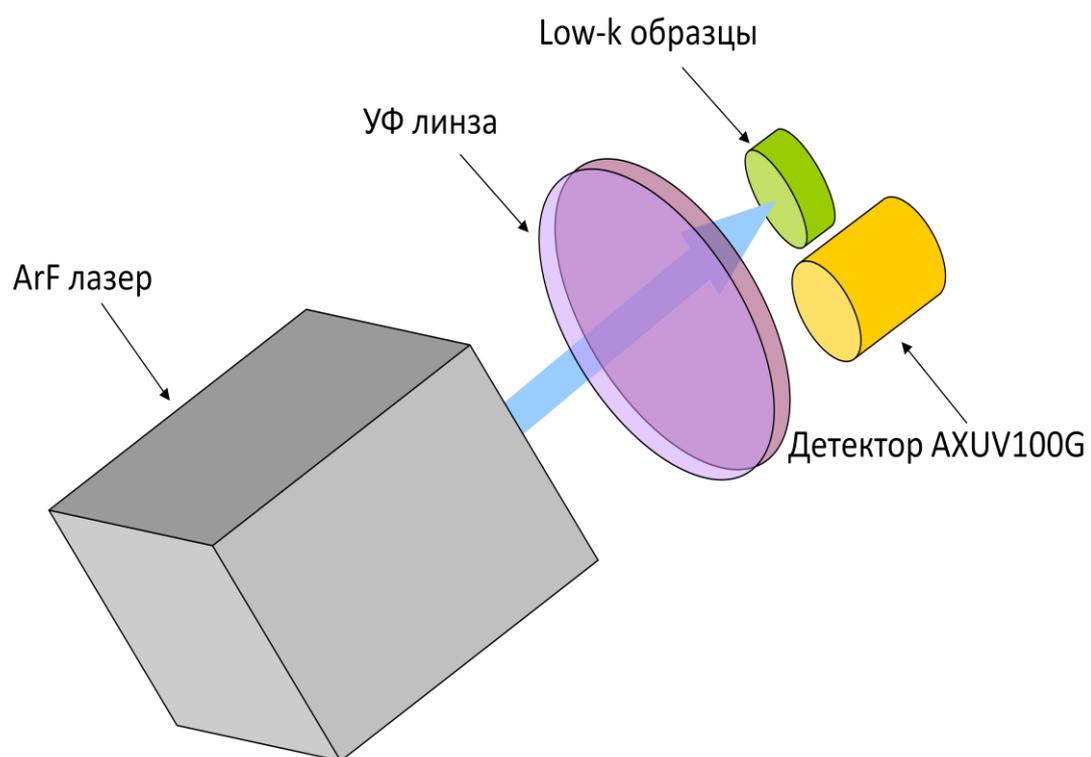


Рисунок 7. Установка для исследования взаимодействия low-k пленок с УФ (193 нм) излучением ArF лазера.

2.2. Модификация пористых low-k материалов под действием ультрафиолетового излучения

В данной работе изучалась модификация исследуемых low-k пленок (таблица 1) под действием УФ излучения в широком диапазоне длин волн (13.5 нм, 58 нм, 106 нм, 147 нм и 193 нм). Для этой цели были измерены характеристики образцов до и после взаимодействия с излучением. Основным методом диагностики была ИК Фурье спектроскопия, с помощью которой были получены спектры поглощения обработанных и необработанных образцов. Примеры таких спектров представлены на рисунке 8. На нем представлены спектры поглощения CVD 1 low-k пленки. Пунктиром изображен спектр образца CVD 1, не подвергавшегося воздействию УФ излучения, сплошная линия отображает спектр поглощения образца, подвергавшегося воздействию излучения плазмы ксенона (147 нм) при значении потока УФ излучения, равного $5.2 \cdot 10^{18}$ ф/см², которое

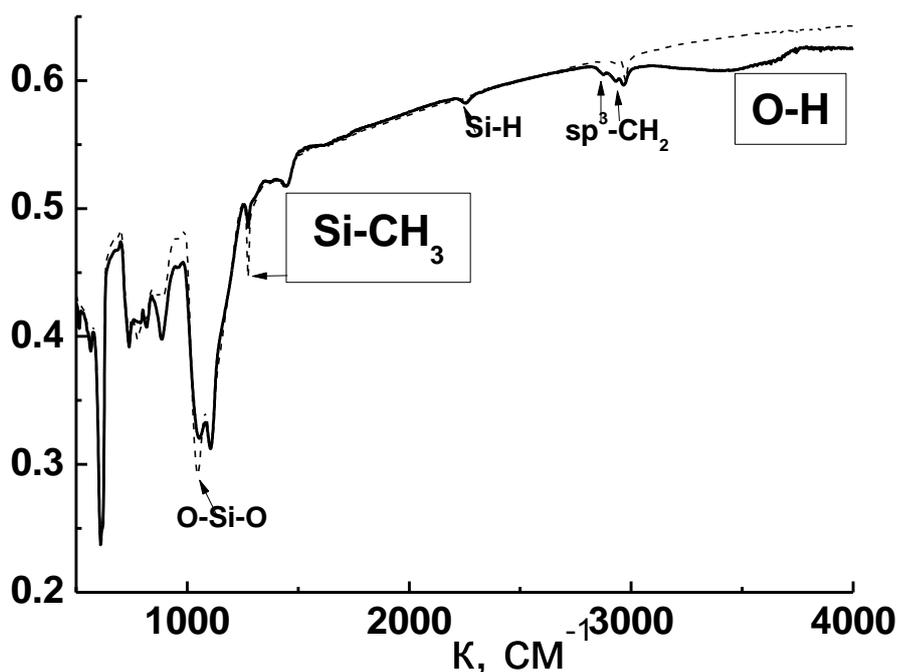


Рисунок 8. Спектр поглощения CVD 1 образца, измеренного с помощью метода FTIR. Сплошной линией изображен спектр образца, который был подвержен воздействию излучения плазмы ксенона, пунктиром изображен спектр поглощения образца до воздействия излучения.

соответствовало максимальному времени воздействия УФ излучения на образец. Анализ модификации исследуемых пленок был произведен на основе оценки изменений относительных концентраций определенных (основных) химических связей в low-k

образцах: субоксида O-Si-O, sp^2CH_3 , sp^3CH_2 , O-H и Si-CH₃. С помощью FTIR измерений было показано, что гидрофильность пленки увеличивается при уменьшении в ней концентраций Si-CH₃ связей. Это видно из рисунка 8: концентрация O-H связей растет при уменьшении концентраций связей Si-CH₃.

На рисунке 9 представлены графики зависимостей относительных концентраций связей O-H и Si-CH₃ от потока УФ излучения плазмы ксенона ($\lambda = 147$ нм). Следует отметить, что различные значения плотности потока излучения получаются при различных значениях времени взаимодействия исследуемых low-k пленок с УФ излучением. Поэтому зависимости различных величин, характеризующих образцы, от плотности потока УФ излучения, можно интерпретировать как зависимости от времени воздействия излучения. Видно, что с течением времени взаимодействия с УФ излучением плазмы ксенона и концентрация Si-CH₃ связей, и концентрация O-H связей, постепенно выходят на насыщение, причем выход для обеих концентраций происходит при близких значениях плотности потока падающего излучения (или, что то же самое, при близких значениях времени воздействия излучения на пленку). То есть поведение концентрации связей Si-CH₃ отражает увеличение гидрофильности пленки, что, в нашем случае, и понимается как деградация материала. В данном случае (CVD 1 образец, излучение плазмы ксенона) насыщение происходит при значениях потока $\sim 10^{19}$ ф/см². Соответствующие зависимости были получены и для других типов пленок, исследовавшихся в данной работе.

Аналогичные зависимости были получены для УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн. Low-k пленка, вследствие воздействия УФ излучения, становится гидрофильной, из-за этого увеличивается ее диэлектрическая проницаемость, и она теряет свои основные преимущества перед диэлектриком SiO₂. Концентрации связей O-Si-O ведут себя аналогичным образом, как и концентрации связей Si-CH₃, так как субоксид O-Si-O в low-k пленках, в основном, представлен в структурах типа O₃≡Si-CH₃. В связи с этим, деградацию исследуемых low-k пленок можно, в первом приближении, оценивать с помощью изменений концентраций Si-CH₃ связей. Уменьшение концентраций Si-CH₃ связей также сопровождается увеличением связей Si-H (890 см⁻¹ и 2200 см⁻¹) и связей sp^3CH_2 (2850 см⁻¹ и 2920 см⁻¹). Аналогичное поведение Si-CH₃ и Si-H связей было получено в работе [59], в которой low-k пленки на основе кремния облучались монохроматическим излучением с $\lambda = 172$ нм. Атомы водорода могут возникать в пленке вследствие распада Si-CH₃ связей, а также присутствовать в образце в виде остатков порогенов, используемых при производстве low-k материалов.

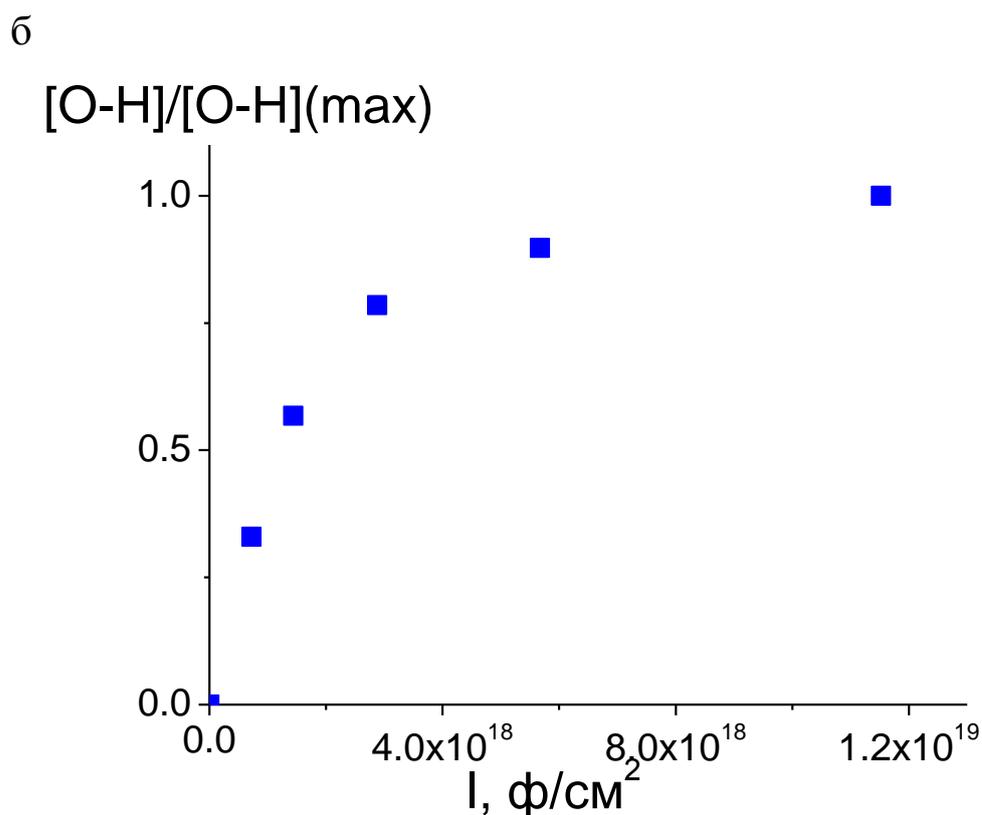
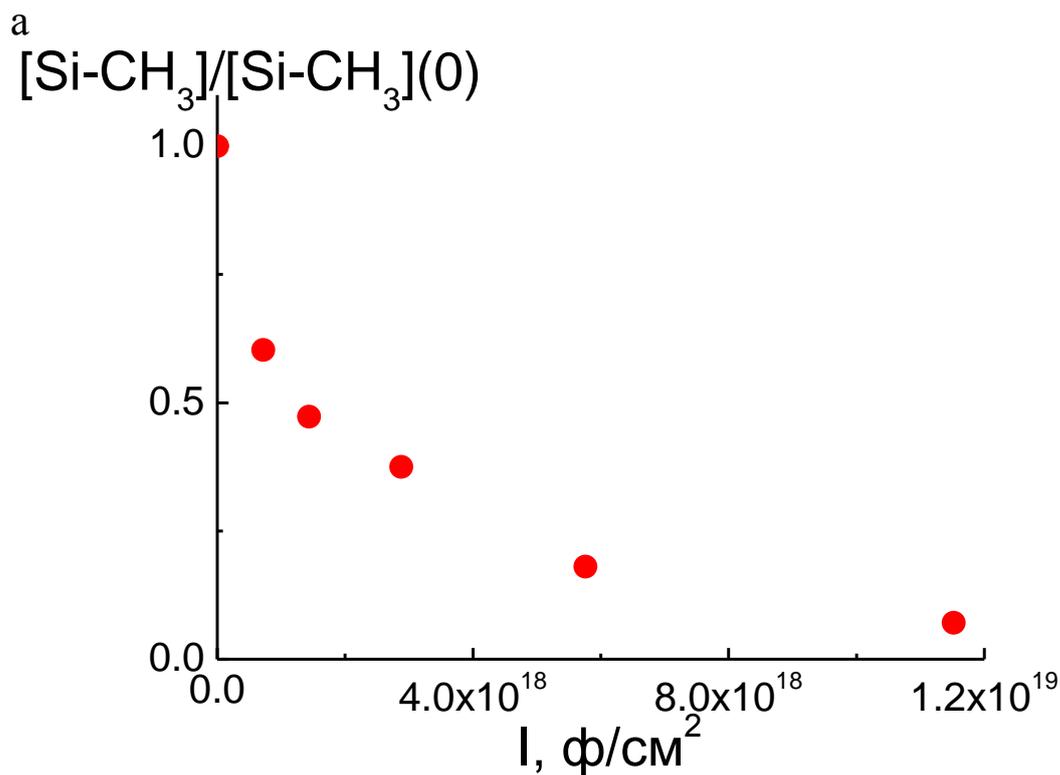
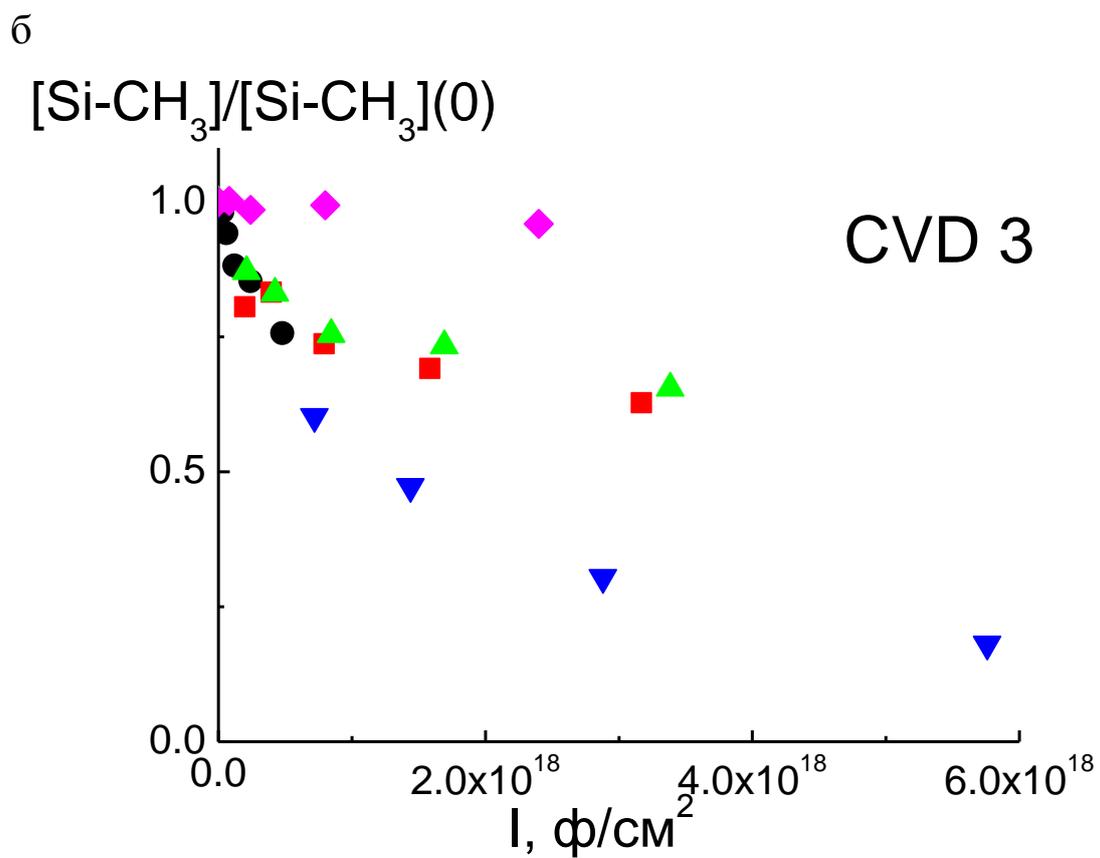
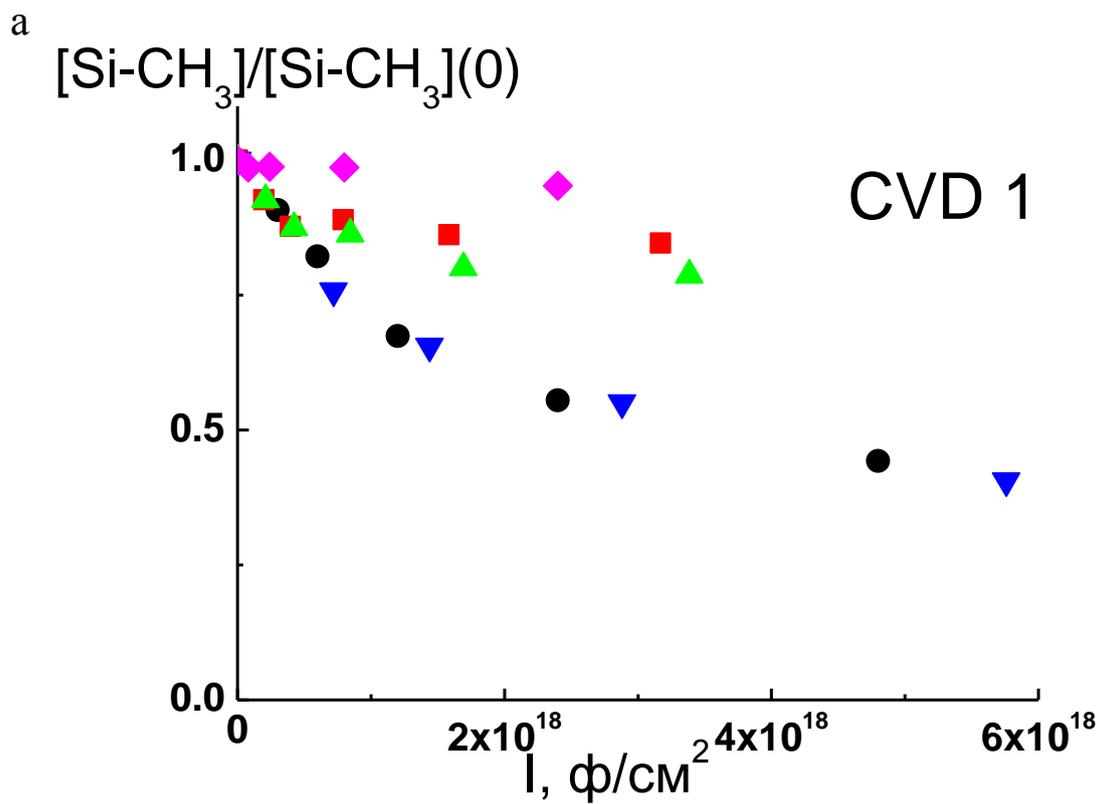


Рисунок 9. а) Зависимость относительной концентрации связей Si-CH₃ в образце CVD 1 от потока УФ излучения плазмы ксенона - $\lambda = 147$ нм ($[\text{Si-CH}_3](0)$ - концентрация связей в образце до воздействия излучения). б) Зависимость относительной концентрации связей O-H в образце CVD 1 от потока УФ излучения плазмы ксенона ($[\text{O-H}](\text{max})$ - максимальное значение концентрации связей, которое было получено при максимальном значении потока УФ излучения).

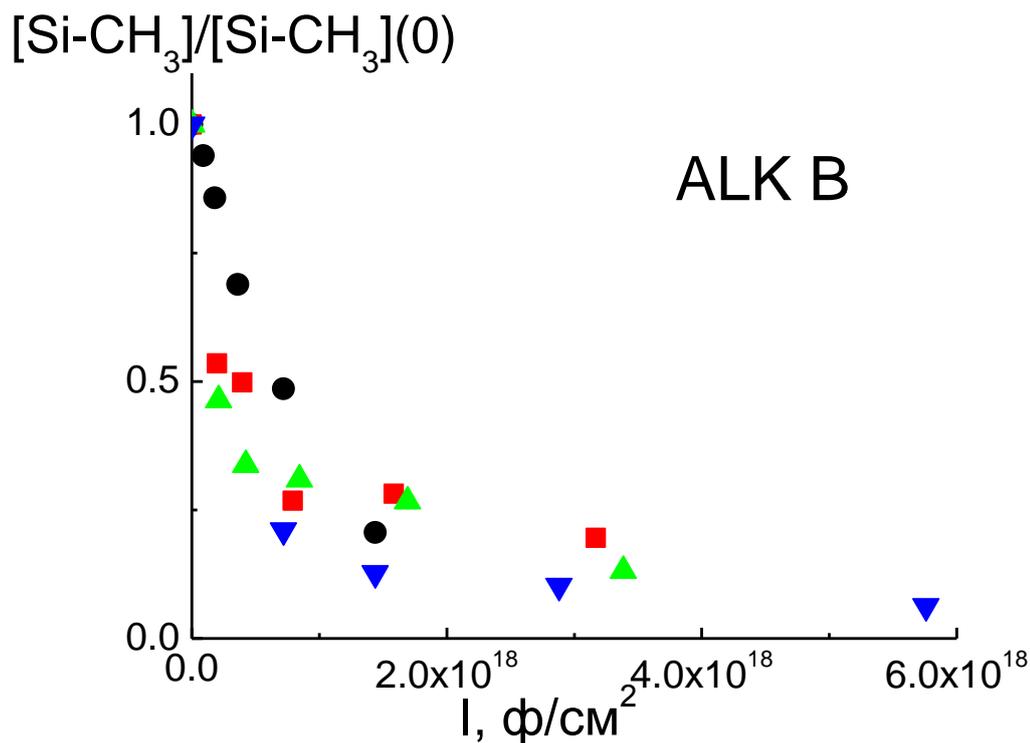
Таким образом, анализ степени деградации исследуемых low-k пленок под действием УФ излучения, соответствующего различным длинам волн, был проведен с помощью исследования поведения концентраций Si-CH₃ связей в образце с течением времени. Зависимости относительных концентраций Si-CH₃ связей от значения потока УФ излучения (или, что то же самое, от времени воздействия УФ излучения), соответствующего пяти различным длинам волн, представлены на рисунке 10. По оси ординат отложены значения отношения концентрации Si-CH₃ связей в пленке, подвергавшейся воздействию УФ излучения, к концентрации Si-CH₃ связей в этой пленке до воздействия. На рисунке 10а изображена данная зависимость для пленки CVD 1, на рисунке 10б - для пленки CVD 3, на рисунке 10в - для ALK В, и на рисунке 10г - для пленки NCS.

Уменьшения концентрации Si-CH₃ связей под действием излучения ArF лазера ($\lambda = 193$ нм) практически не происходит. Это может быть связано с тем, что энергии фотонов не хватает для разрыва этих химических соединений. То есть, под воздействием такого излучения деградации пленки практически не происходит. Под действием УФ излучения, соответствующего более коротким длинам волн, происходит истощение Si-CH₃ связей, причем их концентрация с течением времени выходит на насыщение. Такой выход связан с конечным значением глубины проникновения УФ излучения в образец, причем для различных длин волн насыщение происходит при различных значениях времени воздействия УФ излучения. Как видно, поглощение УФ излучения гелиевой плазмы ($\lambda = 58$ нм) и плазмы аргона ($\lambda = 106$ нм) существенно, и, как следствие, такое излучение не проникает глубоко в пленку. Однако такое излучение может существенно модифицировать верхние слои исследуемой low-k пленки.

Обратный эффект наблюдается при воздействии на образец УФ излучения оловянной плазмы ($\lambda = 13.5$ нм) и плазмы ксенона ($\lambda = 147$ нм), - данное излучение поглощается в образце не так сильно, и поэтому такое излучение проникает глубоко внутрь low-k пленки. Именно такое излучение может привести к наиболее нежелательным последствиям, - пленка может деградировать по всему объему, и значение диэлектрической константы может увеличиваться в несколько раз. Как видно из графиков на рисунке 10, наиболее сильное уменьшение концентраций Si-CH₃ связей под действием УФ излучения произошло в пленке ALK В. Это связано с тем, что эта пленка имеет наибольшие значения пористости и среднего размера пор, вследствие чего излучение проникает в такую пленку глубже, чем в пленки с меньшими значениями этих параметров.



В



Г

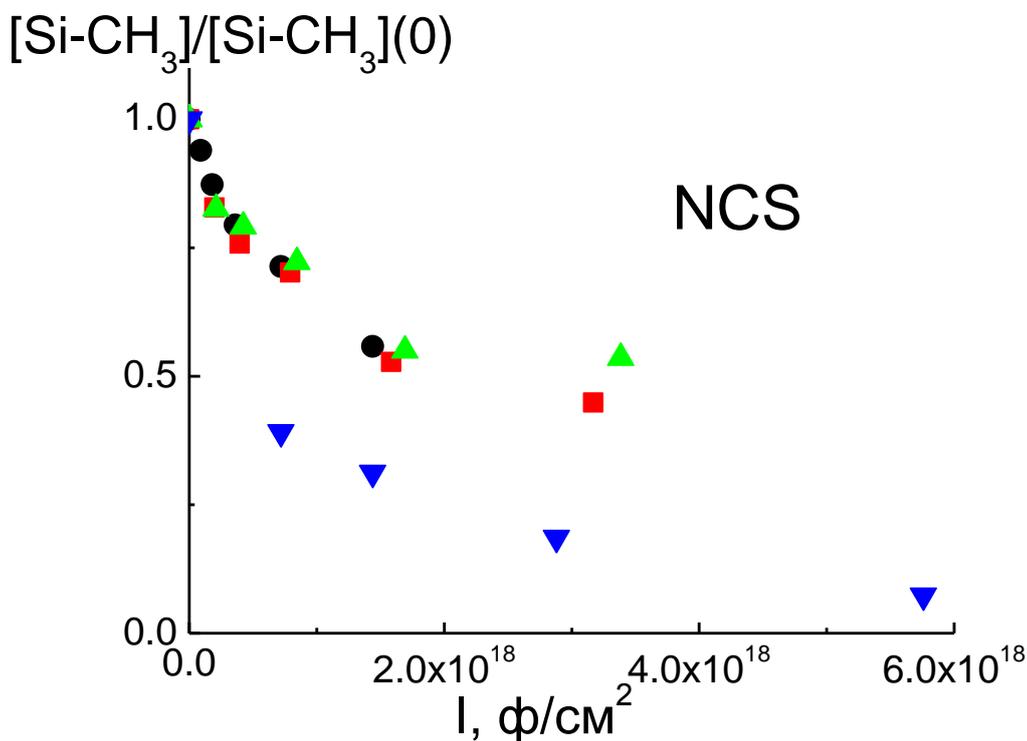


Рисунок 10. Зависимость относительной концентрации связей Si-CH₃ в образцах CVD 1 (а), CVD 3 (б), ALK В (в) и NCS (г) от потока УФ излучения, соответствующего 5 различным длинам волн ($[\text{Si-CH}_3](0)$ - концентрация связей в образце до воздействия излучения), - ● - $\lambda = 13.5$ нм (оловянная плазма), ■ - $\lambda = 58$ нм (гелиевая плазма), ▲ - $\lambda = 106$ нм (плазма аргона), ▼ - $\lambda = 147$ нм (плазма ксенона) и ◆ - $\lambda = 193$ нм (ArF лазер).

В low-k пленках на основе кварца, помимо соединений, содержащих Si-CH₃, присутствуют также другие химические связи, содержащие углерод. Это может быть связано с наличием в диэлектрических пленках остатков порогенов, используемых при производстве пористых low-k материалов [60]. В диссертационной работе были исследованы зависимости концентрации CН_x связей в образце и отношения концентраций углерода к кислороду C/O от времени воздействия УФ излучения (от полного потока излучения на образец). Концентрации CН_x связей, в основном это sp³CН₂, были измерены с помощью ИК Фурье спектроскопии. Отношения концентраций углерода и кислорода C/O были получены с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). На рисунке 11 представлены зависимости концентрации CН_x связей и отношения концентраций C/O от потока УФ излучения оловянной плазмы ($\lambda = 13.5$ нм) на примере образца ALK В. По оси ординат отложены значения исследуемых величин, деленные на соответствующие значения этих величин у образца, который не подвергался воздействию излучения. Глубина проникновения пучка электронов внутрь пленки в рентгенофлуоресцентном анализе составляла менее 200 нм, поэтому полученные зависимости для отношения концентраций C/O в основном отражают изменения в верхних слоях исследуемых пленок.

Как видно из рисунка 11, наблюдается корреляция между этими двумя зависимостями. Такую корреляцию можно объяснить тем, что под действием УФ излучения происходит разрыв Si-CH₃ связей, вследствие чего соединения CН_x диффундируют к поверхности пленки. Таким образом, в верхних слоях пленки возрастает плотность углерода. Эффективность данного процесса зависит от таких параметров пленки, как пористость, средний радиус пор и их взаимосвязанность. Наибольшее значение отношения концентраций C/O достигается для пленки ALK В, которая имеет наибольшие значения пористости и среднего радиуса пор (таблица 1). Аналогичные зависимости были получены и при исследовании взаимодействия других пористых low-k пленок из таблицы 1 с УФ излучением, соответствующим четырем различным длинам волн (всем вышеупомянутым, кроме излучения ArF лазера, $\lambda = 193$ нм, под действием которого величины [Si-CH₃] и C/O практически не изменялись).

Резюмируя, можно сказать, что наибольшая деградация low-k пленок происходит при их взаимодействии с УФ излучением плазмы ксенона ($\lambda = 147$ нм) и УФ излучением оловянной плазмы ($\lambda = 13.5$ нм), благодаря тому, что такое излучение проникает глубоко внутрь пленок. УФ излучение плазмы аргона ($\lambda = 106$ нм) и УФ излучение гелиевой плазмы ($\lambda = 58$ нм) может существенно модифицировать лишь верхние слои пленок.

Деградации исследуемых пористых low-k пленок под действием УФ излучения ArF лазера ($\lambda = 193$ нм) практически не происходит.

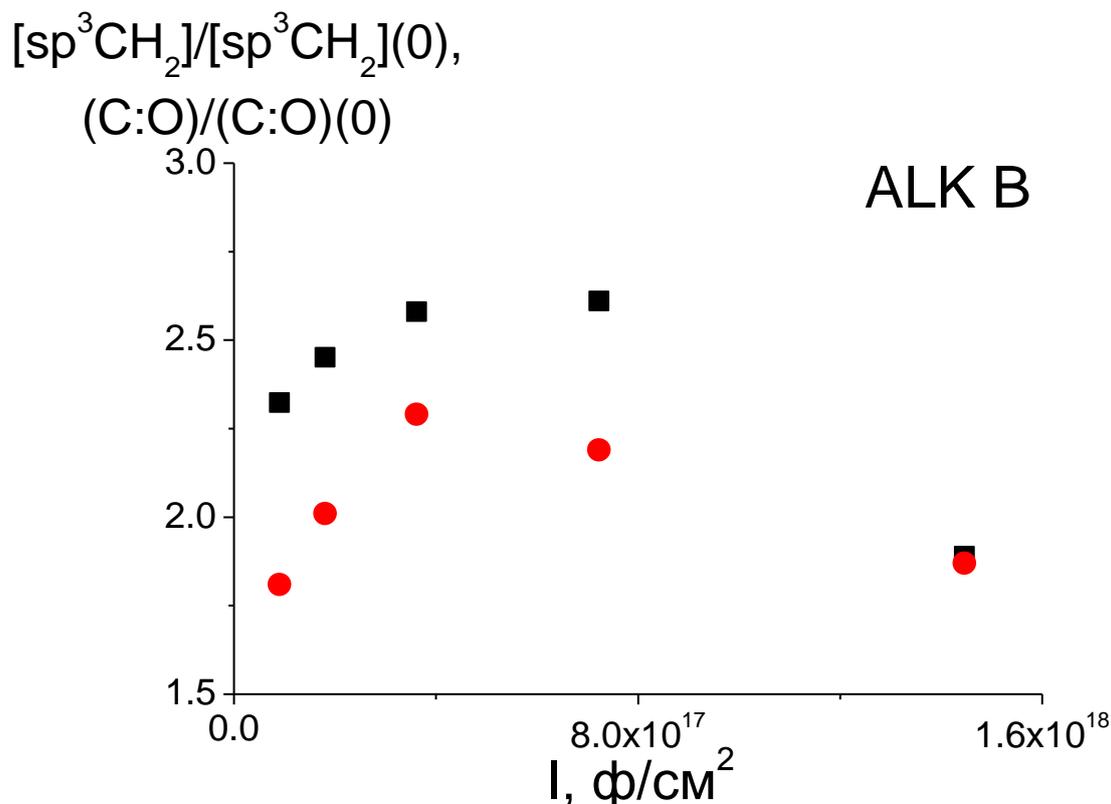


Рисунок 11. Зависимость относительной концентрации sp^3CH_2 связей и относительного отношения концентраций C/O в ALK B low-k пленке от потока УФ излучения оловянной плазмы ($[sp^3CH_2](0)$ - концентрация связей в образце до воздействия излучения, $(C:O)(0)$ - отношение концентраций углерода и кислорода в образце до воздействия излучения).

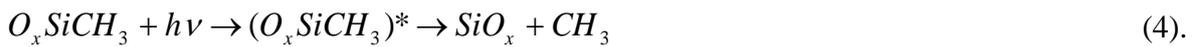
2.3. Теоретическая модель описания поглощения ультрафиолетового излучения в low-k материалах

Как было показано выше, деградации исследуемых пористых low-k пленок характеризуется с помощью изменений концентрации связей Si-CH₃, так как разрыв таких связей приводит к дальнейшей гидрофобизации пленки. Также было показано (рисунок 10), что деградации low-k пленок существенно зависит от длины волны воздействующего на нее УФ излучения. Для количественного описания процессов поглощения УФ излучения в пористых low-k пленках и процесса уменьшения концентраций Si-CH₃ связей под действием этого излучения, была разработана 1D теоретическая модель.

Модель основана на предположении, что в пленке присутствует один тип поглотителя УФ излучения, который можно представить в следующем виде: $O_xSiC_yH_{3y}$, в этой формуле y принимает значения либо 0, либо 1, а $x = 4 - y$. Концентрация этого

поглотителя предполагается равной концентрации атомов кремния в пленке (таблица 1). Этот подход был основан на результатах, полученных в работах [61, 62], в которых была разработана теоретическая модель с двумя типами поглотителей: к первому были отнесены поглотители, содержащие Si-O связи, ко второму, - содержащие Si-C связи. Было показано, что фотопоглощение, связанное с поглощением УФ излучения первым типом поглотителей, превосходит поглощение, связанное с поглощением поглотителей второго типа. Также в данной работе были получены схожие зависимости сечений фотопоглощения σ_{SiO_x} и σ_{SiCH_3} от длины волны УФ излучения.

Обозначим сечение поглощения УФ излучения комплексом $O_xSiC_yH_{3y}$ как σ_{PA} . При воздействии УФ излучения на пористую low-k пленку, возможно образование возбужденного электронного состояния комплекса $(O_xSiC_yH_{3y})^*$. В дальнейшем, это возбужденное состояние может распасться на несколько составляющих, причем такой распад может сопровождаться разрывом Si-CH₃ связей. Таким образом, процесс разрыва интересующих нас связей можно представить в следующем виде:



Вероятность процесса распада возбужденного электронного состояния $(O_xSiCH_3)^*$ характеризуется квантовым выходом диссоциации $\varphi(\lambda)$, который может принимать значения от нуля до единицы. Полное сечение процесса распада Si-CH₃ связей можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{SiCH_3}(\lambda) = \sigma_{PA}(\lambda) * \varphi(\lambda) \quad (5).$$

Стоит отметить, что в данной модели процесс разрыва Si-CH₃ связей считается необратимым, на самом же деле CH₃ остатки с определенной вероятностью могут присоединиться к Si (вероятность этого процесса учитывается с помощью квантового выхода диссоциации $\varphi(\lambda)$). Данный процесс существенным образом зависит от таких характеристик пористых пленок, как пористость, средний размер пор и их взаимосвязанность.

В рамках данной модели напишем уравнения для плотности потока УФ излучения и для концентрации Si-CH₃ связей внутри исследуемой пористой low-k пленки:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\sigma_{PA} \times [Si] \times I(z) \quad (6),$$

$$\frac{d([CH_3](t, z))}{dt} = -I(z) \times \sigma_{PA} \times \varphi \times [CH_3](t, z) \quad (7),$$

где $I(z)$ - плотность потока УФ излучения на расстоянии z внутрь пленки, отсчитываемом от поверхности ($I(0) = I_0$ - плотность потока УФ излучения на поверхности пленки), $[Si]$ - концентрация кремния в пленке, $[CH_3](t, z)$ - концентрация Si-CH₃ связей в пленке на

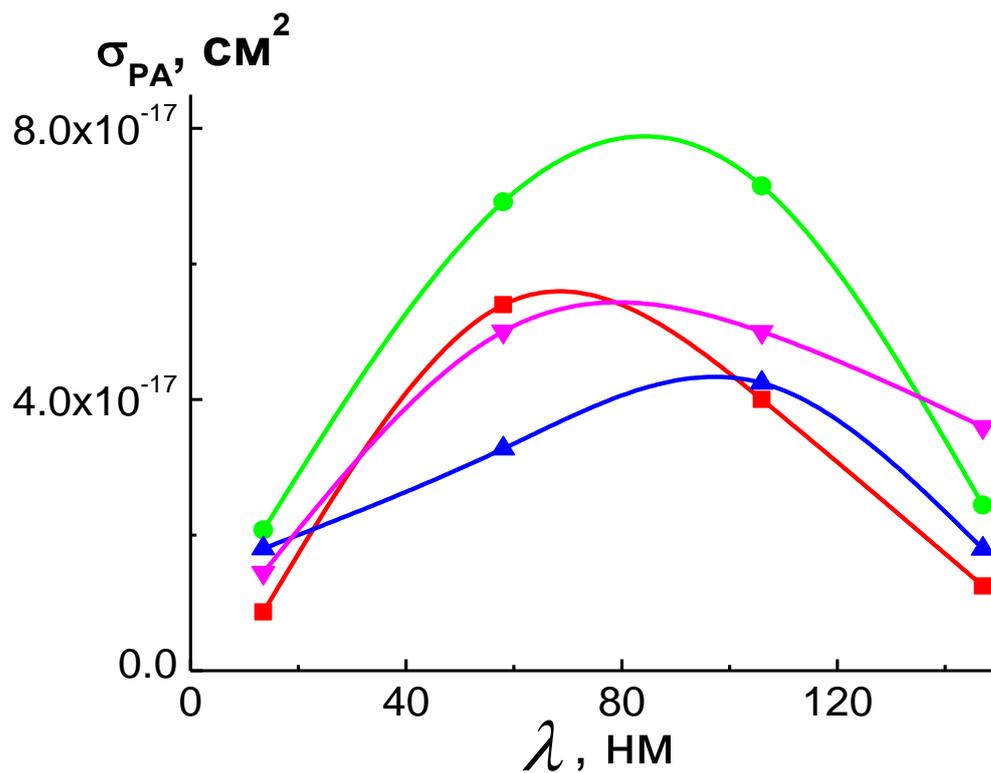
глубине z в момент времени t (момент времени t характеризует время воздействия УФ излучения на исследуемый образец). Для получения распределения концентрации $[CH_3]$ внутри пленки, необходимо проинтегрировать уравнения (6) и (7):

$$I(z) = I_0 \times \exp(-\sigma_{PA} \times [Si] \times z) \quad (8),$$

$$[CH_3](t, z) = [CH_3](0) \times \exp(-t \times \sigma_{PA} \times \varphi \times I_0 \times \exp(-\sigma_{PA} \times [Si] \times z)) \quad (9),$$

$[CH_3](0)$ - начальная концентрация Si-CH₃ связей в исследуемой low-k пленке. Интегрируя уравнение (9) по глубине пленки (по dz) можно получить теоретическую зависимость концентрации Si-CH₃ связей в пленке от времени воздействия УФ излучения (или, что то же самое, от плотности потока этого излучения), которую можно сравнивать с экспериментальными зависимостями (рисунок 10). Значения сечения фотопоглощения $\sigma_{PA}(\lambda)$ и квантового выхода диссоциации $\varphi(\lambda)$ подбираются таким образом, чтобы минимизировать отличия между экспериментальной и теоретической кривой. Большой массив экспериментальных данных позволил получить значения $\sigma_{PA}(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ с точностью до 10% для каждой из четырех исследуемых пленок (CVD 1, CVD 3, NCS и ALK B). Полученные значения этих величин представлены на рисунке 12.

а



б

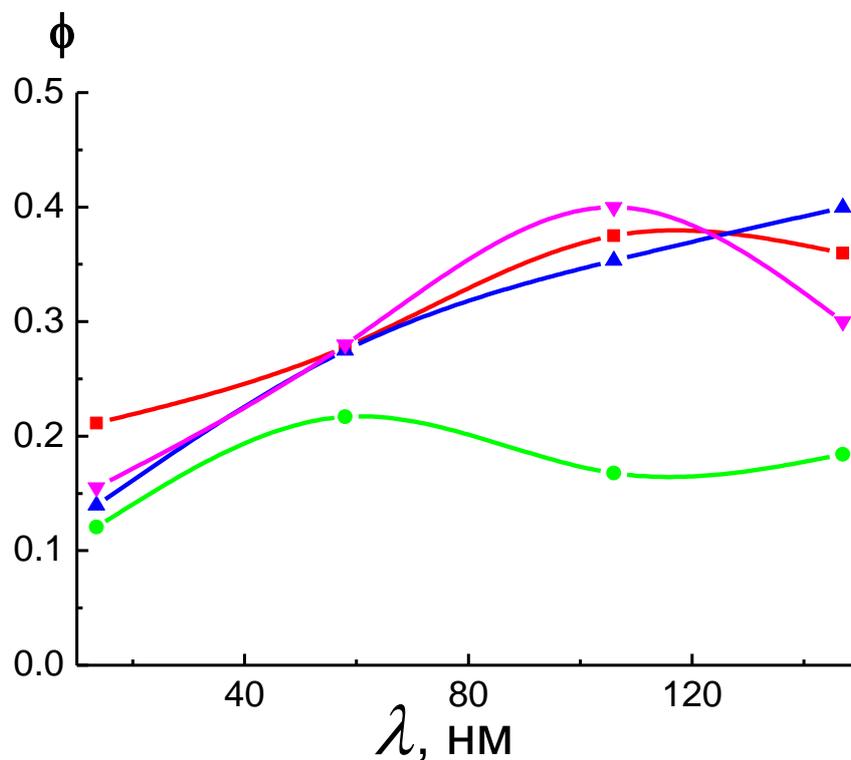


Рисунок 12. а) Зависимость сечения фотопоглощения от длины волны УФ излучения для четырех типов low-k пленок. б) Зависимость квантового выхода диссоциации от длины волны УФ излучения для четырех типов пленок. Типы пленок: ■ - CVD 1, ● - CVD 3, ▲ - NCS, ▼ - ALK B.

Как видно из рисунка 12а, сечения фотопоглощения $\sigma_{РА}(\lambda)$ чувствительны к типу исследуемых пленок. Полученные результаты хорошо согласуются с работой [61], в которой были получены графики зависимости концентрации Si-CH₃ связей от плотности потока УФ излучения плазмы ксенона, действовавшего на пленки. Наибольшие значения $\sigma_{РА}$ были получены в случаях воздействия на исследуемые пленки УФ излучения плазмы гелия ($\lambda = 58$ нм) и плазмы аргона ($\lambda = 106$ нм). Значения квантового выхода диссоциации изменяются в диапазоне (0.15 - 0.4). Также можно заметить общую тенденцию роста значения ϕ с увеличением длины волны УФ излучения.

Различие между значениями квантового выхода для различных пористых low-k пленок может быть связано с зависимостью ϕ от характеристик исследуемых пленок. Квантовый выход диссоциации характеризует вероятность распада возбужденного электронного состояния $(O_xSiCH_3)^*$, при котором происходит разрыв Si-CH₃ связей, причем потеря соединений CH₃ считается безвозвратной. Однако в реальных условиях эксперимента существует ненулевая вероятность обратного процесса с образованием Si-CH₃. Вероятность такого процесса определяется вероятностью вылета CH₃ соединения из пленки. Данные соединения совершают случайные блуждания внутри пленки. В связи с этим, квантовый выход диссоциации становится зависимым от таких параметров low-k пленки, как пористость, средний радиус пор, взаимосвязанности пор, их структуры и т.д. В частности, можно предполагать, что для пленок с большим значением пористости и среднего радиуса пор значения ϕ будут большими, чем для пленок с меньшими значениями этих параметров. Более подробно данный вопрос будет рассмотрен в разделе 2.4. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей относительных концентраций Si-CH₃ связей в CVD 1 и CVD 3 пленках от потока УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн (13.5 нм, 58 нм, 106 нм, 147 нм и 193 нм), представлено на рисунке 13. Аналогичные результаты были получены для измерений в пленках ALK В и NCS.

Полученные в модели сечения фотопоглощения позволили получить зависимости интенсивности УФ излучения от глубины проникновения излучения внутрь пленки. Пример таких зависимостей представлен на рисунке 14 (для пленки CVD 1). По оси ординат отложено относительное значение интенсивности падающего УФ излучения, нормированное на значение интенсивности на поверхности пленки I_0 . Были получены значения глубин проникновения УФ излучения в исследуемые образцы h_0 из условия:

$$I(h_0)/I_0 < 0.05 \quad (10).$$

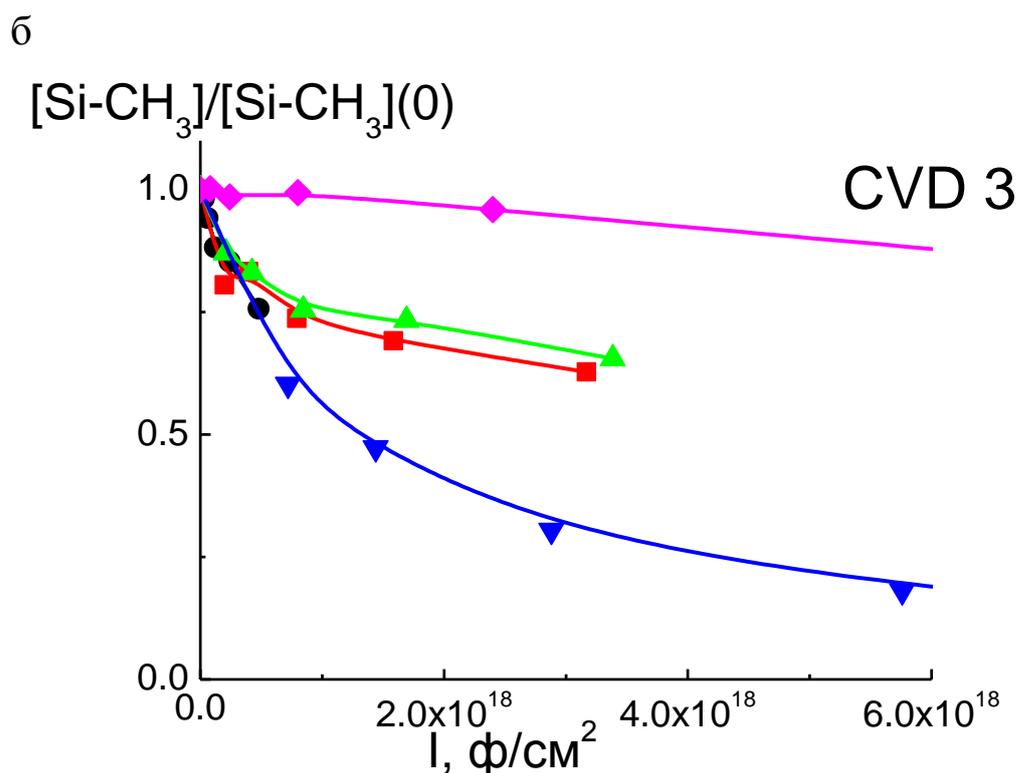
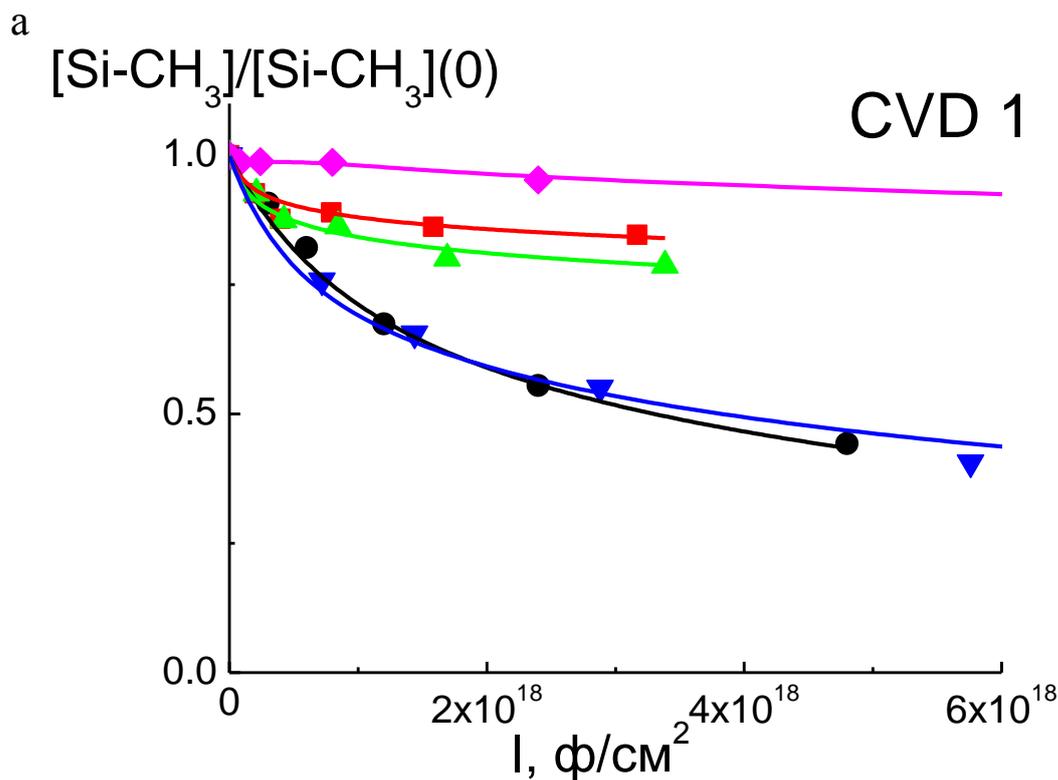


Рисунок 13. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей относительной концентрации связей Si-CH₃ в образцах CVD 1 (а) и CVD 3 (б) от потока УФ излучения, соответствующего 5 различным длинам волн ([Si-CH₃](0) - концентрация связей в образце до воздействия излучения), - ● - λ = 13.5 нм (оловянная плазма), ■ - λ = 58 нм (гелиевая плазма), ▲ - λ = 106 нм (плазма аргона), ▼ - λ = 147 нм (плазма ксенона) и ◆ - λ = 193 нм (ArF лазер). Точками обозначены экспериментальные значения, сплошными линиями представлены теоретические результаты.

Условие (10) означает, что на глубине от 0 до h_0 поглощается 95% падающего УФ излучения. Для УФ излучения оловянной плазмы ($\lambda = 13.5$ нм) и плазмы ксенона ($\lambda = 147$ нм) получились наибольшие значения глубин проникновения, которые принимали значения внутри диапазона (200 - 230) нм. Для УФ излучения гелиевой плазмы ($\lambda = 58$ нм) и плазмы аргона ($\lambda = 106$ нм) получились значения h_0 в диапазоне (50 - 75) нм. Таким образом, глубина слоя, на котором происходит значительное уменьшение концентраций Si-CH₃ связей, зависит от длины волны воздействующего УФ излучения. Наибольшая деградация пористых low-k пленок происходит под воздействием такого излучения, глубина проникновения которого в пленку близка к толщине этой пленки.

С помощью полученных значений сечений фотопоглощения и квантового выхода диссоциации можно в дальнейшем рассчитывать профили интенсивности падающего УФ излучения в low-k пленке, а также делать предположения о возможной деградации этих пленок под воздействием этого излучения. Резюмируя, можно сказать, что наибольшая деградация low-k пленок происходит при воздействии УФ излучения плазмы ксенона ($\lambda = 147$ нм), которое проникает глубоко внутрь плазмы и имеет высокие значения квантового выхода диссоциации $\phi(\lambda)$ (рисунок 12), обеспечивающих эффективный разрыв Si-CH₃ связей. Излучение оловянной плазмы ($\lambda = 13.5$ нм) также проникает глубоко внутрь пленки, однако имеет значительно более низкие значения $\phi(\lambda)$. УФ излучение гелиевой плазмы ($\lambda = 58$ нм) и плазмы аргона ($\lambda = 106$ нм) проникает относительно неглубоко внутрь пленки и существенно модифицирует только верхние ее слои.

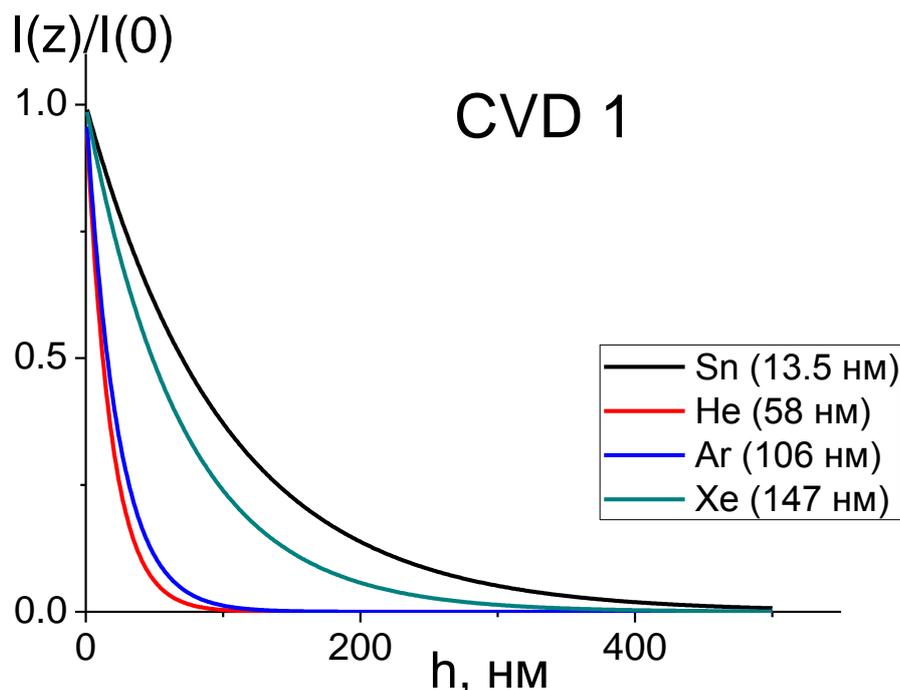


Рисунок 14. Зависимость интенсивности УФ излучения от глубины проникновения в low-k пленку CVD 1 (1 D модель).

2.4. Влияние пористости на механизмы взаимодействия low-k материалов с ультрафиолетовым излучением

Пористость - один из ключевых параметров, характеризующих пористые low-k материалы. Как было показано выше, пористость существенным образом влияет на степень деградации пористых пленок под действием УФ излучения: концентрация Si-CH₃ связей уменьшалась сильнее всего для пленки с наибольшим значением пористости (ALK В, таблица 1, рисунок 10). Однако сделать однозначный вывод о влиянии пористости на степень деградации диэлектрических материалов, с помощью ранее представленных результатов, не представляется возможным, так как рассматриваемые выше пленки имели различную структуру пор (для получения пор в разных пленках использовались различные типы порогенов) и были изготовлены с помощью различных способов производства (для CVD 1, CVD 3 и ALK В пленок - технология химического осаждения из газовой фазы (PECVD), а для пленки NCS - технология центрифугирования).

Для изучения влияния пористости на механизмы взаимодействия low-k материалов с УФ излучением в работе были исследованы три различных low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA, таблица 1). Исследовались три SBA пленки: SBA 1.8, SBA 2.0 и SBA 2.2. Все три пленки были произведены с помощью технологии центрифугирования

(spin-on). Диэлектрическая константа k изменялась от 1.8 до 2.2. Значение пористости варьировалось в пределах от 40% до 51%. Как было сказано выше, использование пористых материалов позволяет существенным образом снизить значение диэлектрической константы материала. Однако при внедрении таких материалов в существующие технологические процессы, на определенных этапах которых low- k материалы подвергаются воздействию УФ излучения, возникает проблема, - свойства пористых пленок могут существенным образом меняться на различных стадиях этих процессов [63]. В связи с этим, данное исследование представляет значительный интерес.

Была исследована деградация SBA low- k пленок при взаимодействии с УФ излучением, соответствующим трем различным длинам волн: $\lambda = 58$ нм (излучение гелиевой плазмы), $\lambda = 106$ нм (излучение плазмы аргона) и $\lambda = 147$ нм (плазма ксенона). Для этого, с помощью ИК Фурье спектроскопии (FTIR) были измерены концентрации Si-CH₃ связей до и после воздействия УФ излучения. Для исследуемых пленок были построены зависимости концентраций Si-CH₃ связей от потока УФ излучения (или, что то же самое, от времени воздействия УФ излучения на образец). Полученные результаты в случае взаимодействия исследуемых пленок с УФ излучением плазмы аргона представлены на рисунке 15. Точками представлены экспериментальные результаты, сплошные кривые отображают теоретические расчеты. Зависимости концентраций Si-CH₃ связей по характеру схожи с зависимостями, полученными для пленок CVD 1, CVD 3, NCS и ALK В (рисунок 10). С увеличением потока излучения концентрация Si-CH₃ связей уменьшается и при определенных значениях потока выходит на насыщение. Из рисунка 15 четко видна зависимость деградации SBA low- k пленок под действием УФ излучения от пористости. Наибольшее уменьшение концентрации Si-CH₃ (и, таким образом, наибольшая деградация пленки) происходит в пленке с наибольшим значением пористости (SBA 1.8). Также, наименьшее истощение Si-CH₃ связей наблюдается в пленке SBA 2.2, имеющей наименьшее значение пористости. Данная закономерность наблюдалась в трех различных экспериментах, в которых исследовалось взаимодействие пористых пленок с УФ излучением, соответствующим трем различным длинам волн.

С помощью 1D модели были получены значения сечений фотопоглощения и квантового выхода диссоциации. Сечения фотопоглощения оказались независимыми от пористости, - для всех трех SBA пленок были получены практически одинаковые значения ($\sigma_{РА} = 3.75 \cdot 10^{-17}$ см² (взаимодействие с УФ излучением гелиевой плазмы, $\lambda = 58$ нм), $\sigma_{РА} = 2.50 \cdot 10^{-17}$ см² (с УФ излучением плазмы аргона $\lambda = 106$ нм) и $\sigma_{РА} = 2.11 \cdot 10^{-17}$ см² (с УФ излучением плазмы ксенона $\lambda = 147$ нм). В то время как значения квантового выхода диссоциации для трех SBA пленок оказались существенным образом различными

и зависящими от пористости. Для примера представлены отношения квантовых выходов диссоциации для пленок SBA 2.0 и SBA 1.8: ϕ (SBA 2.0)/ ϕ (SBA 1.8) = 0.6 (для УФ излучения с $\lambda = 58$ нм), ϕ (SBA 2.0)/ ϕ (SBA 1.8) = 0.5 (для УФ $\lambda = 106$ нм) и ϕ (SBA 2.0)/ ϕ (SBA 1.8) = 0.86 (для УФ $\lambda = 147$ нм). Пленки с большими значениями пористости характеризовались большими значениями квантового выхода диссоциации ϕ .

На рисунке 16 представлены зависимости среднего квантового выхода диссоциации от пористости для всех исследуемых в работе пористых low-k пленок (включая SBA пленки). Под средним значением квантового выхода пленки понимается среднее по трем квантовым выходам, полученным из результатов взаимодействия пленки с УФ излучением, соответствующим трем различным длинам волн (58 нм, 106 нм и 147 нм). Результаты хорошо согласуются с результатами для SBA пленок, - значение квантового выхода диссоциации растет с увеличением пористости. Зависимость значения ϕ от пористости можно объяснить в рамках описанной выше 1D модели (раздел 2.3). Квантовый выход диссоциации представляет собой вероятность распада возбужденного электронного состояния комплекса $(O_xSiCH_3)^*$, при котором происходит разрыв Si-CH₃ связи, причем данный процесс считается необратимым. При этом образуются летучие соединения CH₃, которые покидают пленку. Однако существует вероятность обратного процесса, - эти летучие соединения могут вновь образовывать комплекс Si-CH₃. Данный процесс учитывается внутри ϕ , то есть чем больше вероятность вторичного образования Si-CH₃ связей, тем меньше значение квантового выхода диссоциации (или вероятности необратимого разрыва Si-CH₃ связи). Исходя из этих соображений можно понять получившуюся на рисунке 16 закономерность. При увеличении пористости летучим соединениям CH₃, диффундирующим по порам пленки, становится проще ее покинуть, так как взаимодействие со стенками пор уменьшается. Поэтому вероятность вторичного образования Si-CH₃ связей уменьшается. Таким образом, увеличение пористости приводит к увеличению значения квантового выхода диссоциации ϕ .

Также из рисунка 16 видно, что при определенном значении пористости происходит резкий скачок квантового выхода ϕ . Это критическое значение находится вблизи 50%. Такой скачок можно объяснить тем, что при определенном критическом значении пористости резко увеличивается взаимосвязанность пор, - практически все поры становятся связанными, то есть соприкасающимися с другими порами. Поэтому вероятность вылета из пленки соединений CH₃, и, соответственно, значение квантового выхода диссоциации, резко возрастают. Таким образом, степень деградации пористых low-k пленок при взаимодействии с УФ излучения, зависит от пористости и

взаимосвязанности пор исследуемых материалов, а также от длины волны
воздействующего излучения.

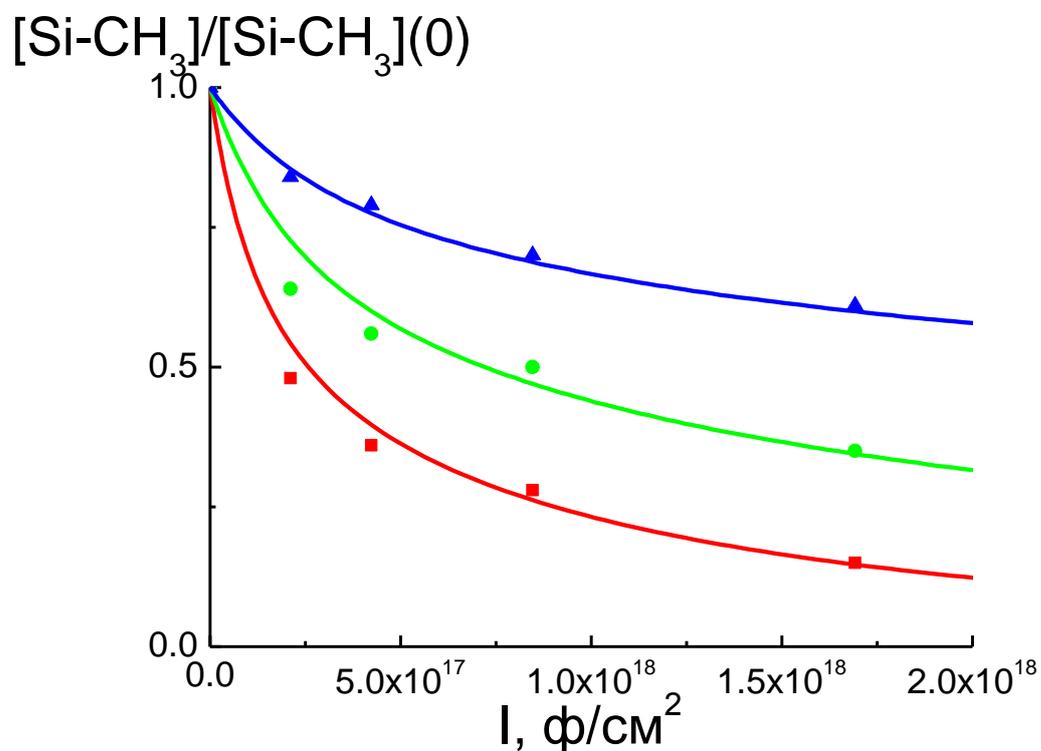


Рисунок 15. Зависимость относительной концентрации связей Si-CH₃ в трех различных SBA low-k пленках от потока воздействующего УФ излучения плазмы аргона, - $\lambda = 106$ нм ($[\text{Si-CH}_3](0)$ - концентрация связей в образце до воздействия излучения). \blacktriangle - SBA 2.2, \bullet - SBA 2.0, \blacksquare - SBA 2.2. Точками представлены экспериментальные результаты, сплошные линии отображают теоретические зависимости.

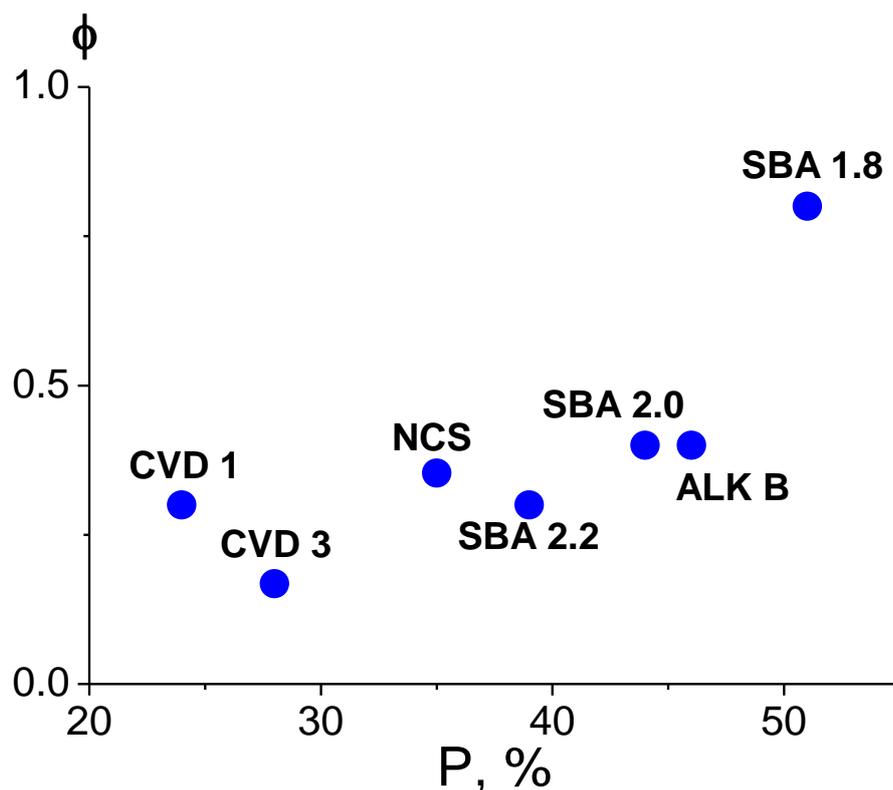


Рисунок 16. Зависимость квантового выхода диссоциации от пористости (изображены все исследуемые в данной работе пористые low-k пленки).

2.5. Взаимодействие low-k материалов с атомами фтора в плазме индукционного разряда SF₆

Помимо воздействия УФ излучения, low-k пленки в процессе плазменной обработки подвергаются воздействию ионов и радикалов, что также может приводить к их деградации. Воздействие ионов на образцы в типичных реакторах, используемых при обработке low-k пленок, происходит преимущественно в верхних слоях (~20 нм), в то время как атомы и УФ излучение могут проникать глубоко внутрь пленки [64-67]. В данной работе, помимо изучения воздействия УФ излучения на передовые low-k материалы, также было изучено воздействие на low-k пленки атомов фтора в плазме SF₆ индукционного разряда. Данная плазма используется при обработке low-k материалов в технологической цепочке, в частности, при травлении межслойного диэлектрика, поэтому данное исследование представляет не только научный, но и практический интерес. В работе [68] было показано, что воздействие атомов фтора на low-k пленки приводит к деградации материала, в частности, к увеличению значения диэлектрической проницаемости. Диссертационная работа посвящена исследованию воздействия на

передовые low-k материалы УФ излучения. Поэтому результаты исследования воздействия на low-k материалы атомов фтора представлены в сокращенном виде.

2.5.1. Экспериментальная установка

Используемая экспериментальная установка представлена на рисунке 17. Атомы фтора создавались в высокочастотном индукционном разряде SF₆, реактор которого представлял из себя кварцевую трубку длиной 200 мм с внутренним диаметром 14 мм. Данная трубка (трубка 1) была соединена с другой кварцевой трубкой (трубка 2) длиной 500 мм и внутренним диаметром 80 мм, в которой находились исследуемые образцы. На конце трубки 1 была помещена решетка из нержавеющей стали с размером ячеек 40 мкм, которая ограничивала распространение разряда во вторую трубку. Таким образом, в трубке 2 была создана область плазменного послесвечения. Low-k пленки были закреплены по направлению вдоль распространения разряда на держателе, температура которого регулировалась с помощью элемента Пельтье. Образцы, расположенные таким образом, практически не подвергались воздействию УФ излучения. Давление газа в реакторе составляло 500 мТорр, вкладываемая в разряд мощность составляла 200 Вт.

Концентрация атомов фтора в плазме послесвечения была измерена с помощью метода актинометрии [69, 70]. Для этого в трубке с большим диаметром был создан высокочастотный индукционный разряд малой мощности (до 10 Вт) смеси атомов аргона и фтора (частота генератора 81 МГц). Для актинометрии были использованы линии 703 нм (фтор) и 750 нм (аргон), так как эти линии имеют близкие значения энергий возбуждения. Концентрации атомов фтора и аргона были связаны следующим соотношением:

$$\frac{[F]}{[Ar]} = C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}} \quad (11),$$

в котором

$$C_{Ar}^F = \frac{Q_e^{Ar} \lambda_F A_{Ar} (A_F + Q_{SF6}^F [SF6])}{Q_e^F \lambda_{Ar} A_F (A_{Ar} + Q_{SF6}^{Ar} [SF6])} \quad (12).$$

В выражениях (11, 12): [F] и [Ar] - концентрации атомов фтора и аргона, I_F и I_{Ar} - интенсивности линий 703 нм (фтор) и 750 нм (аргон), Q_e^F и Q_e^{Ar} - константы возбуждения электронным ударом с основного состояния на верхние уровни, соответствующие линиям фтора и аргона, A_F и A_{Ar} - коэффициенты Эйнштейна для соответствующих линий, Q_{SF6}^F и Q_{SF6}^{Ar} - константы тушения молекулами [SF6] верхних уровней линий излучения фтора и

аргона. В наших экспериментальных условиях, вследствие низких давлений, выполняется условие:

$$A_F(A_{Ar}) \gg Q_{SF6}^F(Q_{SF6}^{Ar}) \quad (13),$$

таким образом, выражение (12) можно записать в виде:

$$C_{Ar}^F \approx \frac{Q_e^{Ar} \lambda_F}{Q_e^F \lambda_{Ar}} \quad (14).$$

Для калибровки были использованы результаты из работ [71-73], в которых концентрация атомов фтора была получена двумя методами: методом актинометрии и методом VUVAS (vacuum ultraviolet absorption spectroscopy). Таким образом, измерение концентрации фтора [F] сводилось к измерению отношения интенсивностей линий I_F/I_{Ar} .

До и после обработки исследуемых образцов в плазме послесвечения высокочастотного индукционного разряда SF6, исследуемые low-k пленки диагностировались с помощью методов ИК Фурье спектроскопии (FTIR) и методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) (как и в описанном выше исследовании взаимодействия этих пленок с УФ излучением).

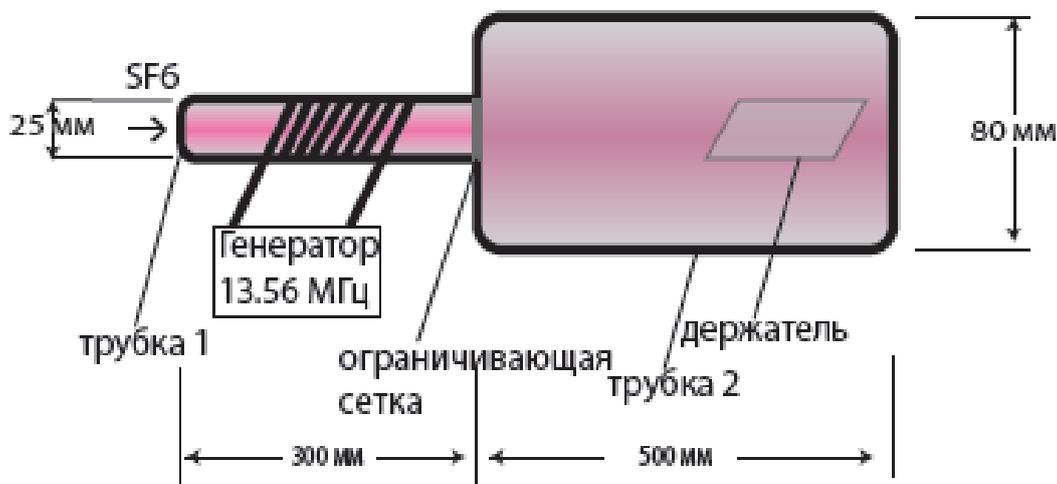


Рисунок 17. Экспериментальная установка для исследования воздействия атомов фтора на передовые low-k материалы.

2.5.2. Основные результаты

Для исследования воздействия атомов фтора на low-k материалы были проведены измерения при различных значениях концентрации атомов фтора, воздействующих на пленки. В работе были получены зависимости концентраций Si-CH₃ и O-H связей в low-k пленках, а также концентраций фтора, углерода и кислорода от количества атомов фтора, воздействующих на единичную поверхность исследуемой пленки, - рисунок 18.

Представлены зависимости для пленок ALK В (рисунок 18а) и CVD 1 (рисунок 18б).

Стоит отметить, что в данном случае пленка CVD 1 имела концентрации связей и толщину, отличные от представленных в таблице 1, в частности, начальную толщину 180 нм (в отличие от пленки CVD 1 из таблицы 1). Представленные зависимости можно интерпретировать как зависимости от времени воздействия атомов фтора на образец. В процессе эксперимента поток атомов фтора на образец был постоянным, варьировалось лишь время экспозиции. Стоит отметить, что на рисунке 18 по осям ординат отложены относительные концентрации величин $[\text{Si-CH}_3]$, $[\text{C}]$ и $[\text{O}]$, равные отношению концентрации величины после обработки пленки в плазменном послесвечении к концентрации в необработанной пленке. Абсолютные значения концентраций $[\text{O-H}]$ и $[\text{F}]$ получены не были (в необработанном образце они отсутствуют), поэтому на рисунках они представлены в абстрактных единицах (а.е) и анализировать можно лишь динамики изменения этих величин. На рисунке 19 представлены зависимости толщины исследуемых пленок от количества атомов фтора, воздействующих на единичную поверхность.

Процесс взаимодействия атомов фтора с low-k материалом можно условно разделить на три фазы. Первая фаза начинается на очень малых временах экспозиций и соответствует быстрому проникновению атомов фтора в исследуемый low-k материал. При этом не происходит наблюдаемых изменений параметров пленки (толщины и концентраций Si-CH_3 и O-H связей, а также концентраций атомов кислорода, углерода и фтора). Вторая фаза начинается практически одновременно с первой и характеризуется уменьшением концентраций Si-CH_3 связей, что приводит к деградации исследуемых материалов. Это происходит из-за замещения атомов водорода атомами фтора. На второй фазе не происходит изменений концентраций атомов в пленке. Чем больше значения пористости, тем глубже внутрь пленки проникают атомы фтора на первой фазе, и, тем эффективнее происходит деградация (уменьшение Si-CH_3 связей) на второй фазе. Третья фаза наступает после первой и второй. Происходит травление пленки, характеризующееся уменьшением толщины пленки. Это пороговый процесс, начинающийся только при определенном значении времени экспозиции. Скорость травления также увеличивается при увеличении пористости и взаимосвязанности пор. Показано, что скорость травления пористых low-k материалов в несколько раз превышает скорость травления диоксида кремния.

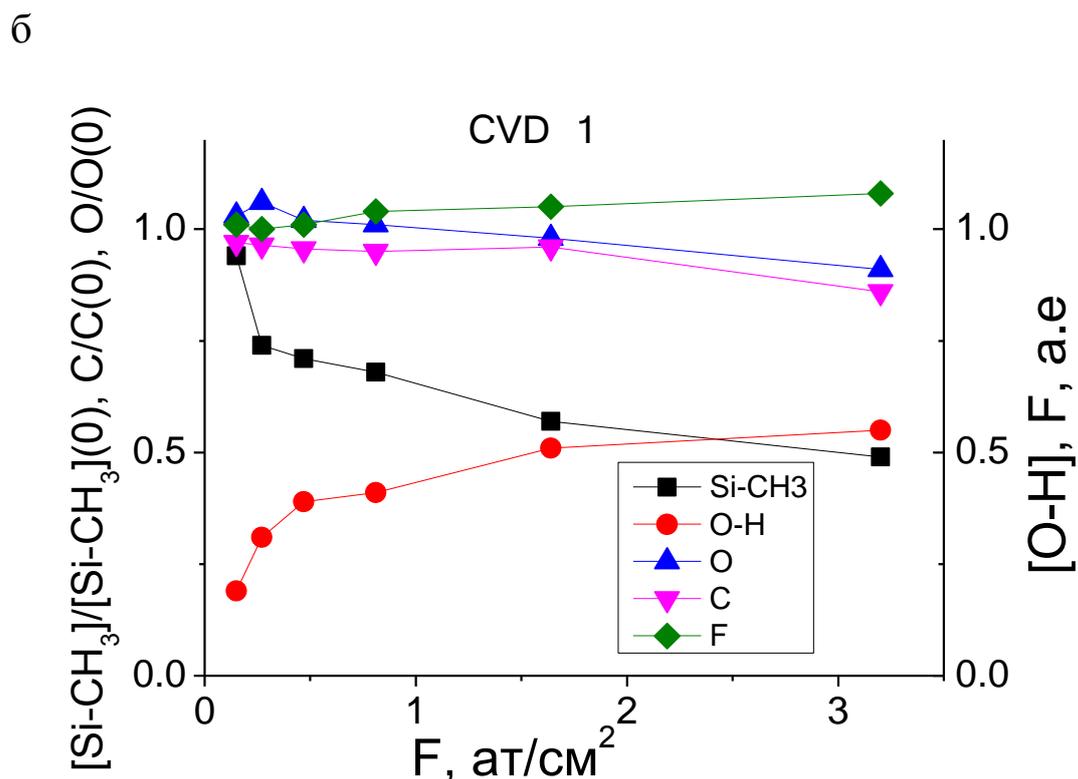
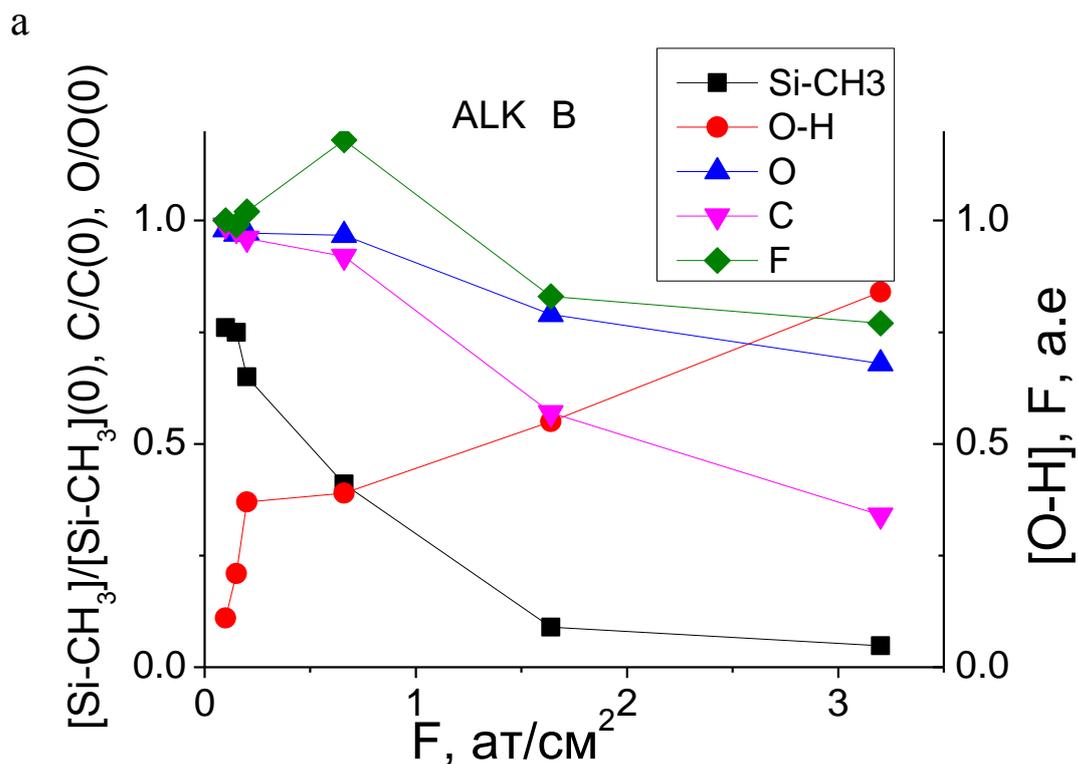


Рисунок 18. Зависимость относительных концентраций Si-CH₃ связей (■), относительных концентраций кислорода (▲) и углерода (▼), а также концентраций O-H связей (●) и концентрации фтора (◆) от количества атомов фтора, воздействующих на единицу поверхности пленки. Относительная концентрация равна отношению концентрации величины после обработки пленки в плазменном послесвечении к концентрации в необработанной пленке, концентрации O-H связей и концентрация фтора представлены в абстрактных единицах. а) - Пленка ALK B, б) пленка CVD 1.

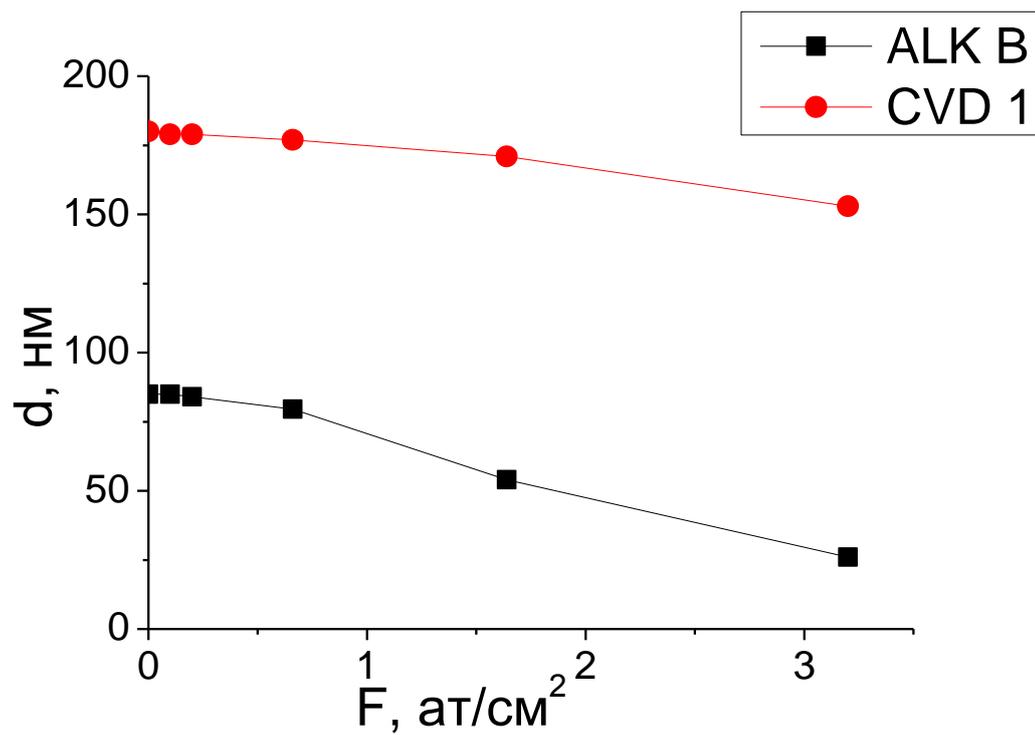


Рисунок 19. Зависимость толщины пленки d от количества атомов фтора, воздействующих на единицу поверхности пленки. а) Пленка ALK B (■), б) пленка CVD 1 (●).

Часть 2. Способы контроля уровня ультрафиолетового излучения в плазме аргона

В данной работе исследовалась возможность контроля УФ излучения в плазме аргона. УФ излучение в аргоне возникает благодаря радиационным переходам с двух нижних резонансных $1s$ -состояний ($1s_4$ и $1s_2$ в обозначениях Пашена) на основное состояние, эти переходы соответствуют длинам волн 104.8 нм ($1s_2-g$) и 106.7 нм ($1s_4-g$), g - обозначение основного состояния. Значение интенсивности УФ излучения можно получить, зная концентрации резонансных состояний [74, 75] (более подробно данный вопрос будет рассмотрен ниже).

Аргон широко используется как буферный газ в газовых смесях, применяемых в технологии микроэлектроники. Заселение метастабильных состояний может существенно влиять как на функцию распределения электронов [76], так и на всю химическую кинетику в сложных газовых смесях. Как было показано выше, УФ излучение может негативно влиять на обрабатываемые в плазме low-k материалы. При таком воздействии данные материалы становятся гидрофильными, что приводит к увеличению диэлектрической константы k и, соответственно, к потере основных преимуществ low-k материалов перед аналогами, которые можно использовать в качестве межслойного диэлектрика в микросхемах. Поэтому работа с такими материалами требует тщательного подбора и контроля параметров плазмы, в частности, контроля спектрального состава и интенсивности ультрафиолетового излучения. Прямые измерения УФ излучения внутри плазменного реактора затруднены, однако, интенсивность УФ излучения может быть рассчитана из известных значений заселенностей нижних резонансных уровней. Поэтому контроль за населенностью нижних метастабильных и резонансных уровней атомов аргона представляет значительный интерес. В данной работе для получения концентраций четырех нижних возбужденных атомных состояний аргона было использовано два независимых оптических эмиссионных метода.

Глава 3. Оптический эмиссионный метод диагностики плазмы

3.1. Диагностика возбужденных атомных состояний в плазме аргона

Данный подраздел посвящен диагностике концентраций возбужденных 1s-состояний в аргоне, так как именно зная концентрации резонансных 1s-уровней, можно вычислить интенсивность УФ излучения плазмы аргона. В работе [77] оптическим эмиссионным методом измерялись концентрации этих уровней в высокочастотном индукционном и высокочастотном емкостном разрядах плазмы аргона, вкладываемая в разряд мощность в реакторе варьировалась в пределах диапазона (0-300) Вт, давление газа изменялось от 1 Па до 10 Па. Используемый метод основан на эффекте самопоглощения излучения в плазме. Благодаря этому эффекту интенсивности поглощаемых в плазме линий становятся зависимыми от концентрации соответствующих нижних уровней. Таким образом, при условии непрозрачности плазмы, из значений интенсивностей определенных линий можно получить концентрации нижних состояний. Для диагностики концентраций 1s-уровней использовались линии из группы переходов 2p-1s. Отношение интенсивностей двух линий с одинаковыми верхними уровнями было представлено в следующем виде:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ik}} = \frac{\gamma_{ij} A_{ij}}{\gamma_{ik} A_{ik}} \quad (15),$$

в котором i - верхний уровень, j и k - нижние уровни, I - интенсивность линии, γ - эскейп-фактор, A - коэффициент Эйнштейна. В работе [77] для определения эскейп-фактора была использована формула Меве [78]:

$$\gamma_{ij} = \frac{2 - \exp(-10^{-3} k_{ij} (\Delta\nu = 0)l)}{1 + k_{ij} (\Delta\nu = 0)l} \quad (16),$$

где k_{ij} - коэффициент поглощения, $\Delta\nu$ - отстройка от центральной частоты линии, l - размер плазмы. Коэффициент поглощения определялся по формуле:

$$k_{ij} (\Delta\nu) = \frac{\lambda_{ij}^2}{8\pi} P_{ij} (\Delta\nu) \frac{g_i}{g_j} n_j A_{ij} \quad (17),$$

в которой λ_{ij} - длина волны линии излучения, g - статистический вес уровня, а множитель $P(\Delta\nu)$ определяется механизмом уширения, которое в работе [77] определялось эффектом Доплера. Таким образом, отношение интенсивностей линий с одинаковым верхним уровнем (выражение 15) не зависит от его концентрации, и чувствительно к концентрациям нижних уровней j и k .

В дальнейшем, используя определенные линии из группы переходов 2p-1s [826.5 нм (2p2-1s2), 727.3 нм (2p2-1s4), 696.5 нм (2p2-1s5), 840.8 нм (2p3-1s2), 738.4 нм (2p3-1s4),

706.7 нм (2p3-1s5), 852.1 нм (2p4-1s2) и 794.8 нм (2p4-1s3)], составляет система из четырех алгебраических уравнений (15) относительно четырех неизвестных значений концентраций 1s-уровней. Каждое из этих уравнений зависит лишь от двух неизвестных концентраций. Решая систему, авторы получают концентрации двух метастабильных (1s5 и 1s3) и двух резонансных (1s4 и 1s2) уровней. Авторы обращают внимание на то, что в данном случае нет необходимости построения столкновительно-радиационной модели, что определяет одно из основных преимуществ данного метода.

Аналогичный подход был использован и в статье [79]. В работе авторы сравнивали концентрации 1s-уровней в плазме аргона, полученных методом самопоглощения излучения, с аналогичными измерениями методом поглощения белого света [80-82]. Измерения проводились в высокочастотном индукционном разряде (13.56 МГц) при давлениях от 1 мТорр до 25 мТорр. Для диагностики методом поглощения использовались линии из групп переходов 2p-1s и 3p-1s. В своей работе авторы ввели понятие “branching fraction” Γ_{ij} :

$$\Gamma_{ij} = \frac{I_{ij}}{\sum_j I_{ij}} \quad (18),$$

I_{ij} - интенсивность линии, соответствующей радиационному переходу с уровня i на уровень j . Сумма в знаменателе формулы (18) берется по всем разрешенным переходам с уровня i . В поглощающей плазме интенсивность I_{ij} зависит от концентрации нижнего уровня. Концентрации нижних уровней получают при помощи минимизации теоретических и экспериментальных значений Γ_{ij} . Для вычисления теоретических значений Γ_{ij} авторы использовали понятие эскейп-фактора, причем также, как и в работе [77], пользовались приближением Меве (16). По сути, данный подход состоит в минимизации отличий теоретического и экспериментального спектров излучения в выбранном диапазоне длин волн. Также авторы получили концентрации 1s-уровней другим методом самопоглощения, - методом, описанном в статье [77] (метод с системой уравнений). Таким образом, в статье сравнивались результаты, независимо полученные с помощью трех различных методов - метод поглощения белого света, метод с системой уравнений [77] и метод, в котором использовалось понятие “branching fraction”. На рисунке 20 представлены зависимости концентраций метастабильного (1s5) и резонансного (1s4) уровней от давления газа, полученные тремя различными методами [79]. Наблюдается хорошее согласие между результатами.

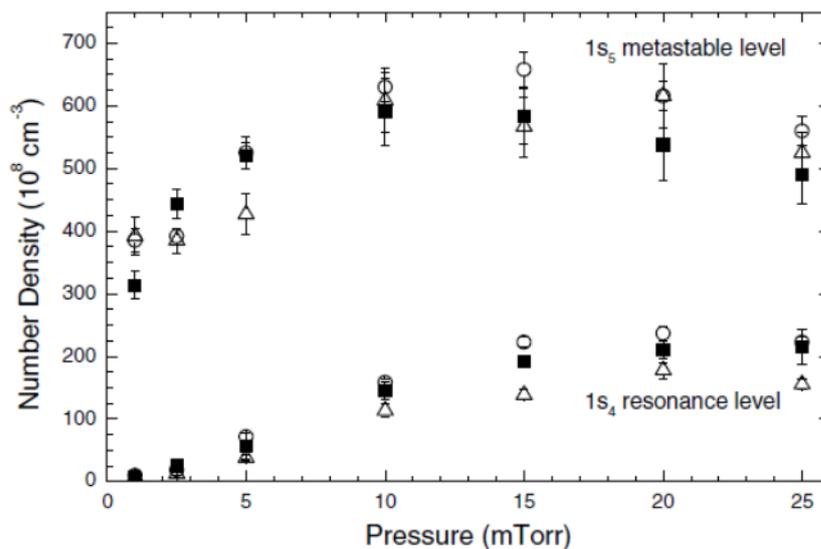


Рисунок 20. Зависимость концентраций метастабильного (1s5) и резонансного (1s4) уровней от давления газа. Концентрации получены тремя методами - методом поглощения белого света (■), методом самопоглощения с системой уравнений (Δ) [77] и методом, в котором используется понятие “branching fraction” (○) [79].

Работа [83] посвящена оптической диагностике 1s-уровней аргона в микроволновой плазме смеси аргона и водорода. Давление газа было постоянным и составляло 0.5 атм. Процентное содержание аргона в газовой смеси варьировалось в пределах (10-100)%. Концентрации четырех нижних возбужденных атомных состояний в аргоне были получены двумя независимыми оптическими методами. В первом методе были измерены интенсивности определенных линий из группы переходов 2p-1s, полученные при двух различных эффективных плазменных размерах. Эффективный размер плазмы изменялся при помощи зеркала. Измеренные значения интенсивностей использовались для нахождения коэффициентов поглощения из следующей системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 2 - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-2k_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega} \\ A = \frac{(1+r) - (I_{ki}^m / I_{ki}^n)}{r} \end{array} \right. \quad (19),$$

в которой: A - коэффициент относительного поглощения (“relative absorption”), k_0 - значение коэффициента поглощения в центре линии, l - эффективный размер плазмы, $\omega = 2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_{ki}) / \Delta\nu_D$, ν - частота, ν_{ki} - частота, соответствующая переходу k-i, $\Delta\nu_D$ -

доплеровская ширина линии [84], r - эффективный коэффициент отражения зеркала, I_{ki}^m - интенсивность линии, соответствующая переходу k - i с зеркалом, I_{ki}^n - интенсивность этой же линии без зеркала.

Коэффициент A в нижнем выражении системы (19) получается из эксперимента, и, зная его значение, авторы вычисляют значение k_0 . Зная связь между коэффициентом поглощения в центре линии и концентрацией соответствующего нижнего уровня, можно получить эту концентрацию. Эффективный коэффициент отражения r был получен с помощью измерения отношения I_{ki}^m / I_{ki}^n для оптически тонкой в условиях эксперимента линии. Второй оптический метод был основан на использовании дополнительного плазменного реактора, представляющего из себя высокочастотную безэлектродную разрядную лампу (HFEDL - High-Frequency Electrodeless Discharge Lamp) [85-87]. Излучение из основного реактора проходило сквозь второй реактор, при этом, измеряя интенсивности излучения определенной линии при включенном и выключенном состояниях лампы, можно было получить информацию о концентрации соответствующего нижнего уровня. Для этого авторы решали следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} (1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} d\omega} \\ A = \frac{I_L + I_P - I_{L+P}}{I_L} \end{array} \right. \quad (20),$$

в которой α - отношение полуширины линии в разрядной лампе к полуширине этой же линии в основном разряде, I_L - интенсивность данной линии при выключенном основном разряде и включенной лампе, I_P - интенсивность при включенном основном разряде и выключенной лампе, I_{L+P} - интенсивность при включенных обоих разрядах. Нижнее в системе (20) значение A получается из эксперимента, зная это значение получается величина коэффициента поглощения в центре линии k_0 , с помощью которого рассчитывается концентрация соответствующего нижнего уровня. В работе [83] было показано, что добавление в плазму аргона водорода приводит к уменьшению концентраций метастабильных уровней, что может быть связано с эффективным процессом тушения последних при соударениях с молекулами водорода.

Работа [88] посвящена диагностике концентраций метастабильных уровней в высокочастотном индукционном разряде плазмы аргона и плазмы смеси аргона и водорода. Используемый метод основан на измерении интенсивности двух линий, верхние

уровни которых имеют различные механизмы заселения. В частности, авторы используют линии из группы переходов $3p-1s$, - 419.8 нм и 420.1 нм. Верхний уровень, соответствующей линии 419.8 нм, заселяется преимущественно процессом электронного удара с основного состояния, в то время как верхний уровень линии излучения 420.1 нм заселяется с помощью процесса возбуждения электронным ударом с метастабильного $1s5$ состояния, концентрацию которого необходимо измерить. В качестве недостатка данного метода стоит отметить, что в данном методе необходимы априорные знания концентрации электронов и ФРЭЭ. Авторы измеряют данные параметры с помощью зонда Ленгмюра. Также следует принять во внимание, что авторы не учитывают возбуждение электронным ударом с резонансных $4s$ -уровней. Данное допущение применимо только в том случае, когда резонансные уровни слабо заселены.

В работе [89] авторы диагностировали концентрации возбужденных $1s$ и $2p$ -состояний в плазме аргона на основе предварительных измерений концентрации и температуры электронов. Концентрации уровней были получены с помощью построенной столкновительно-радиационной модели. Метод сводился к решению системы из 14 уравнений, неизвестными величинами в которой были населенности первых 14 возбужденных уровней аргона.

Кроме описанного оптического эмиссионного метода диагностики (OES-метод), для определения концентраций возбужденных атомных состояний в плазме существует довольно много альтернативных оптических методов. Для диагностики концентраций метастабильных и резонансных концентраций уровней в плазме аргона использовались такие методы диагностики, как поглощение белого света [79, 82], лазерно-индуцированная флюоресценция [90, 91], поглощение перестраиваемого лазера [91-94].

3.2. Диагностика концентрации электронов и функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в плазме аргона

В работе [95] с помощью оптического эмиссионного метода находилась концентрация электронов в низкотемпературных плазмах аргона и азота. Измерения проводились в высокочастотном емкостном разряде [57, 96] на частоте 60 МГц при давлениях в диапазоне (10-30) мТорр, а также в индукционном емкостном разряде [57] на реакторе MPS2000 [97] при аналогичных условиях. Результаты, полученные оптическим эмиссионным методом, сравнивались с результатами, полученным с помощью зонда Ленгмюра. В данной работе была построена столкновительно-радиационная модель, включающая в себя $1s$, $2p$, $3p$ и $4p$ -уровни (в обозначениях Пашена). В модели были учтены процессы возбуждения и девозбуждения электронным ударом и процессы

радиационного распада. Предполагалось максвелловское распределение электронов по энергиям. Авторы подобрали такие линии излучения, отношение интенсивностей которых в условиях эксперимента чувствительны к изменениям концентрации электронов и нечувствительны к изменениям электронной температуры (линии излучения авторы не указывают). Подобрав таким образом линии, можно получить значение концентрации электронов.

Похожий подход был реализован в статье [98]. В этой работе были измерены концентрация и температура электронов в высокочастотном емкостном разряде аргона на частоте 13.56 МГц. Вкладываемая в разряд мощность варьировалась в пределах (50-600) Вт, давление изменялось в диапазоне (20-1200) Па. Построенная в работе [98] столкновительно-радиационная модель включала в себя помимо возбуждения и девозбуждения электронным ударом и радиационного распада, процессы гибели метастабильных атомов на стенках камеры, а также атом-атомные столкновения. Функция распределения электронов по энергиям предполагалась двухпараметрической:

$$f(E) = C_1 T_e^{-3/2} \sqrt{E} \exp[-C_2 (E/T)^x] \quad (21),$$

где

$$C_1 = x(2/3)^{3/2} * \frac{[\Gamma(5/2x)]^{3/2}}{[\Gamma(3/2x)]^{5/2}} \quad (22),$$

$$C_1 = (2/3)^x * \left[\frac{\Gamma(5/2x)}{\Gamma(3/2x)} \right]^x$$

В этом выражении $\Gamma(y)$ — гамма-функция, x — независимый параметр. Отметим, что максвелловское распределение электронов по энергии соответствует параметру $x = 1$, а дрюейстейновское, - параметру $x = 2$. В дальнейшем параметр T_e для удобства будем называть температурой. Для диагностики концентрации и температуры электронов авторы подобрали две пары линий излучения таким образом, чтобы в условиях эксперимента отношение интенсивностей линий в первой паре было чувствительно к изменениям концентрации электронов n_e и нечувствительно к изменениям температуры T_e , а отношение интенсивностей линий во второй паре, наоборот, должно быть чувствительно к вариациям T_e и практически не меняться при изменениях n_e .

Были использованы линии из группы переходов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4p \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s$ ($2p \rightarrow 1s$ в обозначении Пашена), которые соответствуют диапазону длин волн от 650 нм до 1050 нм. В качестве первой пары линий (чувствительной к концентрации n_e) были взяты линии 706.7 нм ($2p3-1s5$ переход в обозначениях Пашена) и 750.4 нм ($2p1-1s2$). Во вторую пару линий, отношение

интенсивностей которых чувствительно к T_e , вошли линии 763.5 нм (2p6-1s5) и 738.4 нм (2p3-1s4). Также авторы предлагают альтернативный вариант выбора двух пар линий: первая пара - линии 696.5 нм (2p2-1s5) и 750.4 нм (2p1-1s2), вторая пара - линии 801.5 нм (2p8-1s5) и 794.8 нм (2p4-1s3). На рисунке 21 [98] представлены зависимости отношений $r_1 = I(706.7 \text{ нм})/I(750.4 \text{ нм})$ и $r_2 = I(763.5 \text{ нм})/I(738.4 \text{ нм})$ от вкладываемой в разряд мощности. На рисунке 22 [98] представлена зависимость величины r_2 от давления. Следует отметить, что в данной работе с помощью так называемого PIC code [99], были построены теоретические зависимости концентрации электронов n_e и температуры T_e от вкладываемой мощности и от давления. Расчеты показали, что концентрация электронов при давлениях до 100 Па растет линейно с мощностью, при этом значение T_e остается постоянным в пределах 5%. Также из расчетов следовало, что и n_e , и T_e , чувствительны к изменениям давления газа.

Таким образом, зависимости коэффициентом r_1 и r_2 от мощности на рисунке 21 можно интерпретировать как зависимости от концентрации электронов. Видно, что отношение интенсивностей линий из первой пары (r_1) растет с ростом мощности (концентрации электронов), в то время как отношение интенсивностей линий из второй пары (r_2) с увеличением мощности (концентрации электронов) изменяется мало. В то же время r_2 , как видно из рисунка 22, чувствительно к изменению давления газа. Таким образом, исходя из рисунков 21 и 22 можно сделать вывод, что, действительно, отношение $r_1 = I(706.7 \text{ нм})/I(750.4 \text{ нм})$ чувствительно к изменениям n_e и нечувствительно к T_e , в то время как отношение $r_2 = I(763.5 \text{ нм})/I(738.4 \text{ нм})$ не меняется с изменением n_e , а зависит лишь от T_e .

Работа [89] посвящена оптическому методу диагностики в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, который создавался в NLD (Neutral Loop Discharge) реакторе [100, 101], разработанном для исследований плазменного травления. Полученные оптическим методом температура и концентрация электронов сравнивались с результатами, полученными методом томсоновского рассеяния. Мощность на разряд подавалась от генератора частотой 13.56 МГц и варьировалась в пределах от 1 кВ до 2 кВ. Давление газа изменялось внутри диапазона (0.05-5) Па. Для оптической эмиссионной диагностики использовались линии из группы переходов 2p-1s. Для расчета теоретических значений относительных интенсивностей была построена столкновительно-радиационная модель, включающая в себя процессы возбуждения, девозбуждения электронным ударом и радиационный распад. Также в модели путем введения эскейп-фактора был учтен процесс самопоглощения излучения. Значения n_e и T_e получались с помощью минимизации отличий между теоретическим и

экспериментальным нормированными спектрами, включающими в себя линии из группы 2p-1s (нормировка производилась по наиболее сильной в данных условиях эксперимента линии - 811.5 нм [2p9-1s5]).

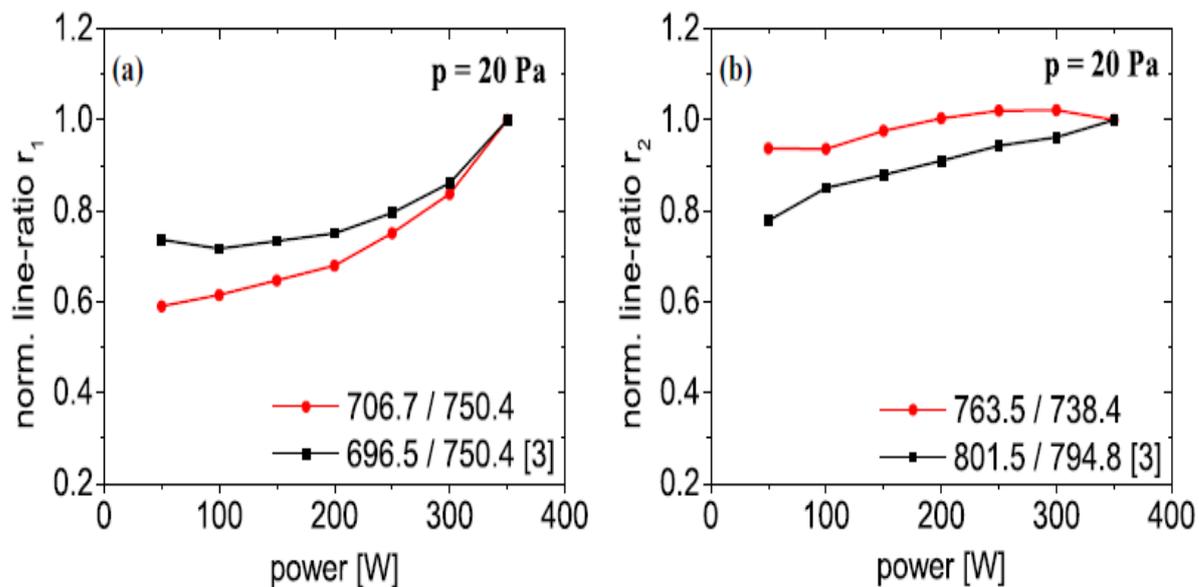


Рисунок 21. Зависимость величин r_1 [$I(706.7 \text{ нм})/I(750.4 \text{ нм})$ и $I(696.5 \text{ нм})/I(750.4 \text{ нм})$] и r_2 [$I(763.5 \text{ нм})/I(738.4 \text{ нм})$ и $I(801.5 \text{ нм})/I(794.8 \text{ нм})$] от мощности [98].

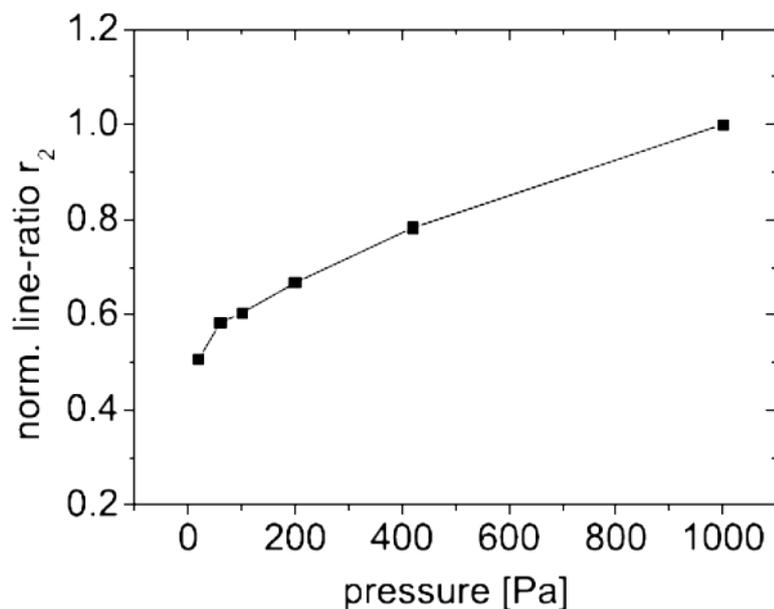


Рисунок 22. Зависимость отношения интенсивностей r_2 [$I(763.5 \text{ нм})/I(738.4 \text{ нм})$] от давления газа [98].

Работа [102] посвящена оптическим эмиссионным измерениям ФРЭЭ в высокочастотных индукционных разрядах плазмы аргона и плазмы смеси аргона и азота. Вкладываемая в разряд мощность изменялась от 20 Вт до 1000 Вт, давление

варьировалась в пределах от 1 мТорр до 25 мТорр. Функция распределения была представлена в виде (21, 22). Полученные результаты сравнивались с измерениями ленгмюровским зондом. Для оптической диагностики использовались линии из группы переходов 2p-1s. В данной статье представлены расчеты механизмов заселения 2p-уровней. Особое внимание уделено тому факту, что часть этих уровней преимущественно заселяется процессом возбуждения электронным ударом с основного состояния, а часть - тем же процессом с метастабильных и резонансных 1s-состояний (1s5, 1s4, 1s3 и 1s2). В заселении 2p-уровней с основного состояния участвуют электроны с энергиями, большими 12 эВ, в то время как для заселения 2p-уровней с 1s-состояний электрону достаточно иметь энергию порядка 2 эВ.

Таким образом, из значений относительных интенсивностей линий из группы переходов 2p-1s, верхний уровень (2p) которых заселяется преимущественно из 1s-состояний, можно извлечь информацию об низкоэнергетичных электронах. Соответственно, используя интенсивности линий с верхним уровнем, основным механизмом заселения которого служит возбуждение электронным ударом с основного состояния, авторы получают информацию о высокоэнергетичной части ФРЭЭ. Такие измерения позволяют оценивать отношения количества высокоэнергетичных и низкоэнергетичных электронов, что, в свою очередь, позволяет получить информацию о ФРЭЭ.

В работе [103] с помощью оптического эмиссионного метода диагностировалась немаксвелловская ФРЭЭ и концентрация электронов в плазме смеси двух газов - аргона и криптона высокочастотного емкостного и индукционного разрядов низкого давления. Была построена столкновительно-радиационная модель, которая позволяла рассчитывать относительные интенсивности линий, ФРЭЭ в которой предполагалась двухтемпературной. Авторы ввели параметр Δ , который характеризовал отличие теоретического спектра от экспериментального:

$$\Delta = \sum_{x=1}^N (I_{x,nor}^{CRM} - I_{x,nor}^{OES})^2 \quad (23),$$

где x - обозначение определенной линии из получаемого спектра, состоящего из $N=32$ линий излучения, используемых для диагностики, $I_{x,nor}^{CRM}$ - рассчитанное нормализованное значение интенсивности линии x , $I_{x,nor}^{OES}$ - экспериментальное нормализованное значение интенсивности линии x . Нормализация проводилась по линии с максимальной в условиях эксперимента интенсивностью. Диагностируемые параметры T_1 , T_2 и n_e подбирались путем минимизации величины параметра Δ .

Оптический эмиссионный метод диагностики плазменных параметров также распространен не только в аргоне, но и в других газах: азоте [95, 104], криптоне [103], неоне [105] и гелии [106]. Работа [107] посвящена оптической эмиссионной диагностике во фторсодержащей плазме. В статье [108] оптическим эмиссионным методом получают ФРЭЭ в плазменных разрядах различных газов путем добавления небольшого количества буферного газа. В качестве буферного газа авторы предлагают использовать один из четырех вариантов: аргон, неон, криптон или ксенон. ФРЭЭ получается также путем минимизации различий между теоретическим и экспериментальным нормированными спектрами. Для построения теоретического спектра разработана столкновительно-радиационная модель. В работе [109] концентрация электронов диагностировалась оптическим эмиссионным методом в плазме аргона атмосферного давления.

3.3. Простейшая модель, иллюстрирующая основные принципы оптического эмиссионного метода

В данном разделе представлена простейшая кинетическая модель атомных уровней, позволяющая понять основные принципы оптических эмиссионных методов. Основная идеология оптических эмиссионных методов состоит в получении диагностируемых плазменных параметров путем измерения относительных интенсивностей определенных линий. Стоит отметить, что при измерении абсолютных значений интенсивностей возникают определенные трудности [110]. В этом случае вся оптическая система должны быть откалибрована, - включая реактор, регистрирующую схему и используемый спектральный прибор, причем калибровка должна быть сделана на каждой интересующей длине волны излучения. Сам процесс калибровки реализуется путем сравнения интенсивностей излучения эталонного источника и исследуемого объекта (плазмы). При этом необходимо, чтобы излучение от плазмы и от эталонного источника распространялось в одном и том же направлении. Также плазма должна быть оптически тонкой на данной длине волны. Зная величины сигналов от плазменного и эталонного излучений на детекторе, можно получить калибровочную кривую, и, соответственно, абсолютные значения интенсивностей. Таким образом, для каждой установки, включающей в себя плазменный реактор и спектральный прибор, необходимо строить свою калибровочную кривую. Все эти трудности можно преодолеть, измеряя не абсолютные, а относительные значения интенсивностей линий. В этом случае возникает необходимость лишь использования калибровочной кривой диспергирующего элемента спектрографа, которая обычно содержится в документации к прибору. Методика,

основанная на измерении относительных интенсивностей, может быть использована на любых других установках.

Оптический эмиссионный метода основан на минимизации экспериментальных и теоретических относительных интенсивностей линий путем подбора значений диагностируемых плазменных параметров. Часто этот процесс сводится к поиску отдельных пар линий, отношения интенсивностей которых наиболее чувствительны к определенному параметру в условиях конкретного эксперимента. Рассмотрим основные принципы оптического эмиссионного метода на примере диагностики концентрации электронов. Для этого рассмотрим простейшую кинетическую модель атома, состоящую из 7 уровней (основного **g** и 6 возбужденных – **1, 2, 3, 4, a** и **b**), - рисунок 23.

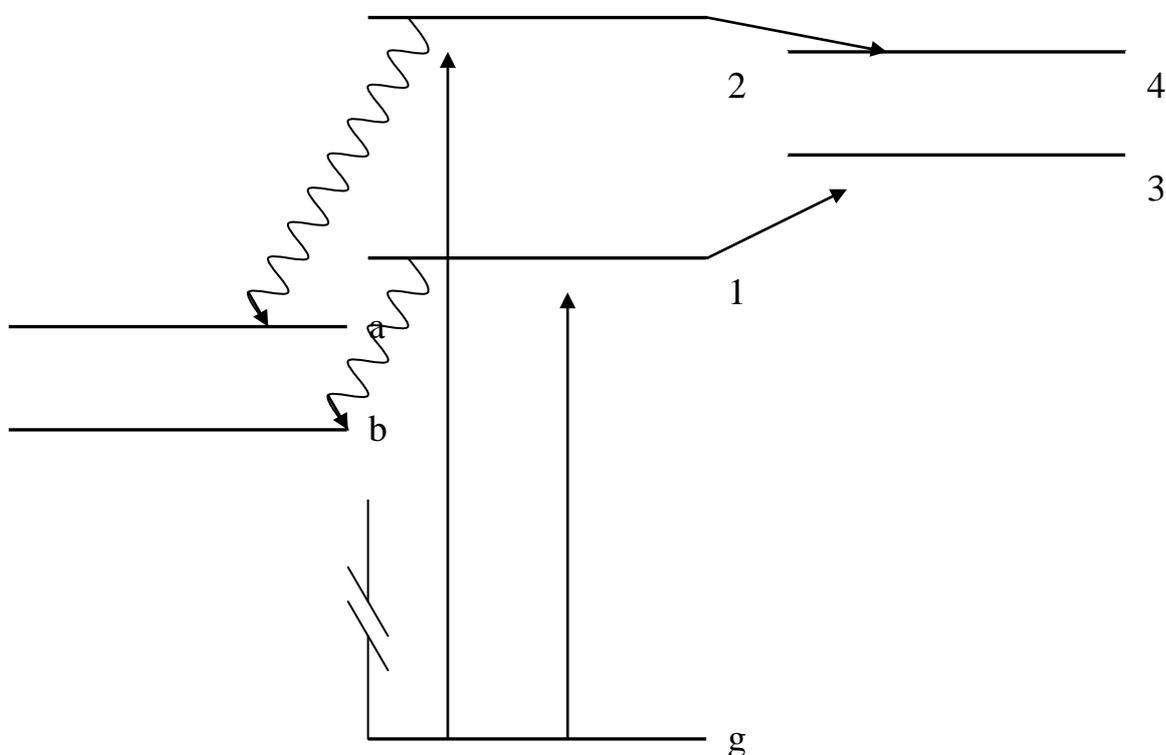


Рисунок 23. Схема простейшей 7-уровневой модели атома.

Получим зависимость концентрации электронов в такой модели от отношения интенсивностей линий излучения. Будем считать, что основным механизмом заселения уровней 1 и 2 является возбуждение электронным ударом с основного состояния:



Предположим также, что основными каналами опустошения этих уровней являются радиационные переходы на уровни a и b:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightarrow A_b + h\nu_1 \\ A_2 &\rightarrow A_a + h\nu_2 \end{aligned} \quad (25),$$

и процессы возбуждения/девозбуждения электронным ударом на уровни 3 и 4 соответственно:

$$\begin{aligned} A_1 + e &\rightarrow A_3 + e \\ A_2 + e &\rightarrow A_4 + e \end{aligned} \quad (26)$$

Пренебрежем обратными столкновительными переносами возбуждения с уровнем 4 и 3, предполагая, что они хорошо распадаются в основное состояние и слабо заселены.

Напишем для данной модели систему уравнений заселенностей уровней 1 и 2:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= n_g n_e Q_{ex(g \rightarrow 1)} - Q_{ex(1 \rightarrow 3)} n_e n_1 - A_{1b} n_1 = 0 \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_g n_e Q_{ex(g \rightarrow 2)} - Q_{ex(2 \rightarrow 4)} n_e n_2 - A_{2a} n_2 = 0 \end{aligned} \quad (27),$$

где n_e - концентрация электронов, n_g - заселенность основного состояния (концентрация атомов), n_1 и n_2 - заселенности уровней 1 и 2, Q_{ex} - константа возбуждения электронным ударом, A - коэффициент спонтанного излучения. Стационарные решения этих уравнений относительно заселенностей уровней 1 и 2 запишутся в виде:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_g \frac{Q_{ex(g \rightarrow 1)} n_e}{(Q_{ex(1 \rightarrow 3)} n_e + A_{1b})} \\ n_2 &= n_g \frac{Q_{ex(g \rightarrow 2)} n_e}{(Q_{ex(2 \rightarrow 4)} n_e + A_{2a})} \end{aligned} \quad (28).$$

Из формул (28) видно, что заселенность каждого из уровней 1 и 2 при малых значениях n_e линейно возрастает с электронной плотностью и перестает зависеть от концентрации электронов при возрастании n_e . Интенсивности линий переходов $1 \rightarrow b$ и $2 \rightarrow a$:

$$\begin{aligned} I_{1b} &\sim n_g \frac{Q_{ex(g \rightarrow 1)} n_e A_{1b}}{(Q_{ex(1 \rightarrow 3)} n_e + A_{1b})} \\ I_{2a} &\sim n_g \frac{Q_{ex(g \rightarrow 2)} n_e A_{2a}}{(Q_{ex(2 \rightarrow 4)} n_e + A_{2a})} \end{aligned} \quad (29).$$

Соответственно отношение интенсивностей I_{1b} и I_{2a} :

$$\frac{I_{1b}}{I_{2a}} \sim \frac{Q_{ex(g \rightarrow 1)} A_{1b} (Q_{ex(2 \rightarrow 4)} n_e + A_{2a})}{Q_{ex(g \rightarrow 2)} A_{2a} (Q_{ex(1 \rightarrow 3)} n_e + A_{1b})} \quad (30).$$

Перепишем (30) в виде:

$$\frac{I_{1b}}{I_{2a}} \sim \frac{Q_{ex(g \rightarrow 1)} (1 + n_e \frac{Q_{ex(2 \rightarrow 4)}}{A_{2a}})}{Q_{ex(g \rightarrow 2)} (1 + n_e \frac{Q_{ex(1 \rightarrow 3)}}{A_{1b}})} \quad (31).$$

Из формулы (31) следует, что если есть такая область значений n_e , в которой одновременно выполняются условия:

$$\begin{aligned} A_{2a} &< Q_{ex(2 \rightarrow 4)} n_e \\ A_{1b} &> Q_{ex(1 \rightarrow 3)} n_e \end{aligned} \quad (32),$$

то в этом случае отношение интенсивностей будет зависеть от концентрации электронов наиболее сильно. Это иллюстрирует рисунок 24. Область G – область, в которой выполнены условия (32). Подробнее этот момент рассмотрен ниже в многоуровневой модели.

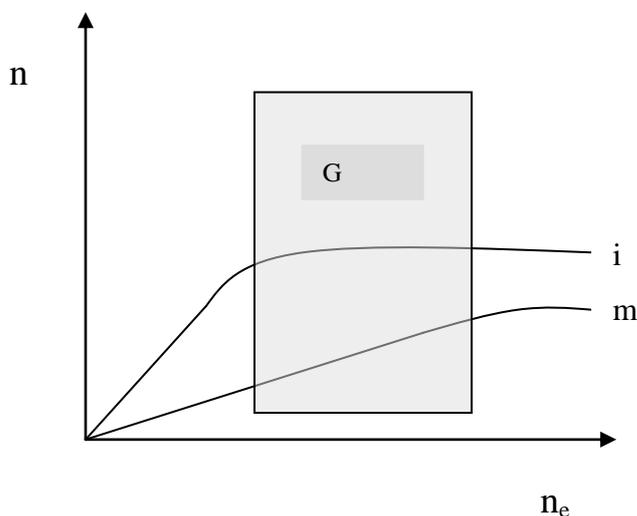


Рисунок 24. Графическая иллюстрация условий (32).

Аналогичные рассуждения можно провести и в общем случае многоуровневой модели. Для многоуровневой модели атома запишем уравнение стационарной заселенности i -го уровня (учитывая только процессы возбуждения электронным ударом,

девозбуждения электронным ударом и спонтанные переходы):

$$\frac{dn_i}{dt} = n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow i)} + \sum_{j>i} n_j A_{ji} - n_e n_i \sum_j Q_{de(i \rightarrow j)} - n_i \sum_{j<i} A_{ij} = 0 \quad (33),$$

выразим из этого уравнения заселенность i -го уровня:

$$n_i = \frac{n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow i)} + \sum_{j>i} n_j A_{ji}}{n_e \sum_j Q_{de(i \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{ij}} \quad (34).$$

Интенсивность линии, соответствующей переходу с уровня i на некоторый уровень k :

$$I_{ik} \sim n_i A_{ik} = \frac{n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow i)} + \sum_{j>i} n_j A_{ji}}{n_e \sum_j Q_{de(i \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{ij}} A_{ik} \quad (35).$$

Возьмем еще одну пару уровней: m и l . Для интенсивности перехода с уровня m на уровень l получим формулу, аналогичную формуле (35), просто заменив индексы: $i \rightarrow m$ и $k \rightarrow l$:

$$I_{ml} \sim n_m A_{ml} = \frac{n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow m)} + \sum_{j>m} n_j A_{jm}}{n_e \sum_j Q_{de(m \rightarrow j)} + \sum_{j<m} A_{mj}} A_{ml} \quad (36).$$

Запишем отношение интенсивностей $\frac{I_{ik}}{I_{ml}}$:

$$\frac{I_{ik}}{I_{ml}} \sim \frac{n_i A_{ik}}{n_m A_{ml}} = \frac{A_{ik}}{A_{ml}} \frac{(n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow i)} + \sum_{j>i} n_j A_{ji})(n_e \sum_j Q_{de(m \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{mj})}{(n_e \sum_j Q_{de(i \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{ij})(n_e n_g Q_{ex(g \rightarrow m)} + \sum_{j>m} n_j A_{jm})} \quad (37).$$

Таким образом, если можно пренебречь членами $\sum_{j>i} n_j A_{ji}$ и $\sum_{j>i} n_j A_{jm}$, то в правой части

выражения (37) не будет слагаемых, содержащих заселенности уровней, и соответственно, зная все константы, можно получить значение концентрации электронов. Выражение для

$\frac{I_{ik}}{I_{ml}}$ в этом случае примет вид:

$$\frac{I_{ik}}{I_{ml}} \sim \frac{n_i A_{ik}}{n_m A_{ml}} = \frac{A_{ik}}{A_{ml}} \frac{Q_{ex(g \rightarrow i)} (n_e \sum_j Q_{de(m \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{mj})}{(n_e \sum_j Q_{de(i \rightarrow j)} + \sum_{j<i} A_{ij}) Q_{ex(g \rightarrow m)}} \quad (38).$$

Для дальнейших рассуждений поделим числитель этой формулы на $\sum_{j<i} A_{mj}$, а знаменатель

поделим на $\sum_{j<i} A_{ij}$:

$$\frac{I_{ik}}{I_{ml}} = \frac{A_{ik}}{A_{ml}} \frac{Q_{ex(g \rightarrow i)}}{Q_{ex(g \rightarrow m)}} \frac{\sum_{j<m} A_{mj}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \frac{(1 + n_e \frac{\sum_j Q_{de(m \rightarrow j)}}{\sum_{j<m} A_{mj}})}{(1 + n_e \frac{\sum_j Q_{de(i \rightarrow j)}}{\sum_{j<i} A_{ij}})} \quad (39).$$

Введем следующие обозначения:

$$n_{eCi} = \frac{\sum_{j<i} A_{ij}}{\sum_j Q_{de(i \rightarrow j)}}, \quad n_{eCm} = \frac{\sum_{j<i} A_{mj}}{\sum_j Q_{de(m \rightarrow j)}} \quad (40),$$

n_{eC} - критическая концентрация электронов [95, 111]. Физический смысл n_{eC} - концентрация электронов, при которой процессы девозбуждения электронным ударом и спонтанного излучения равнозначны. При $n_e > n_{eC}$ преобладает процесс девозбуждения электронным ударом, при $n_e < n_{eC}$ - процесс спонтанного излучения. Учитывая (40), формула (39) запишется в виде:

$$\frac{I_{ik}}{I_{ml}} \sim \frac{A_{ik}}{A_{ml}} \frac{Q_{ex(g \rightarrow i)}}{Q_{ex(g \rightarrow m)}} \frac{\sum_{j<m} A_{mj}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \frac{(1 + \frac{n_e}{n_{eCm}})}{(1 + \frac{n_e}{n_{eCi}})} \quad (41).$$

В данном случае, для наиболее точного определения концентрации электронов необходимо, чтобы отношение интенсивностей (41) было наиболее чувствительным к этому параметру. Поэтому следует выбирать верхние уровни с различными преобладающими механизмами опустошения (в одном случае – девозбуждение электронным ударом – i, в другом – спонтанное излучение – m). Тогда будут выполнены условия:

$$\frac{n_e}{n_{eCi}} \gg 1 \quad \text{и} \quad \frac{n_e}{n_{eCm}} \ll 1 \quad (42).$$

Из условий (42) следует, что числитель в выражении (41) слабо зависит от n_e , а знаменатель – сильно. В этом случае отношение интенсивностей наиболее чувствительно

к изменению концентрации электронов. Графически это иллюстрирует рисунок 24. В области G выполнены условия (42).

Выше был продемонстрирован лишь основной принцип оптического эмиссионного метода на примере диагностики концентрации электронов. В реальности же относительные интенсивности линий зависят в совокупности от большого числа плазменных параметров, - концентрации электронов, функции распределения электронов по энергиям, концентраций возбужденных атомных состояний, температуры атомов и др. Причем разделение влияния различных параметров представляет собой достаточно сложную, а порой и невыполнимую задачу. В реальности плазменная диагностика оптическим эмиссионным методом сводится к минимизации различий экспериментального и теоретического спектров плазменного излучения в широком диапазоне длин волн путем подбора совокупности плазменных параметров. Данный процесс может быть существенно упрощен, если часть параметров известна, например, измерена с помощью другой диагностики.

3.4. Краткий обзор альтернативных методов плазменной диагностики

В данной работе для контроля уровня УФ излучения в плазме с помощью измерения населенностей резонансных уровней в аргоне использовались два различных оптических эмиссионных метода. Однако, помимо оптических эмиссионных методов, существует большое количество альтернативных методов диагностики плазмы. Кратко рассмотрим лишь основные из них.

Один из наиболее известных и простых методов диагностики плазмы – Ленгмюровский зонд, с помощью которого можно измерять такие основные плазменные параметры, как концентрация электронов и их температура. Основная идея этого метода была описана в работе Ирвинга Ленгмюра [112]. Электрическим зондом называется металлический электрод, помещенный в плазму. Зондовый метод основан на измерении зависимости тока заряженных частиц на этот электрод от потенциала электрода [57, 113, 114]. Кривая зависимости тока на зонд от приложенного напряжения называется вольт-амперной характеристикой (ВАХ) зонда. Пример ВАХ представлен на рисунке 25 [113].

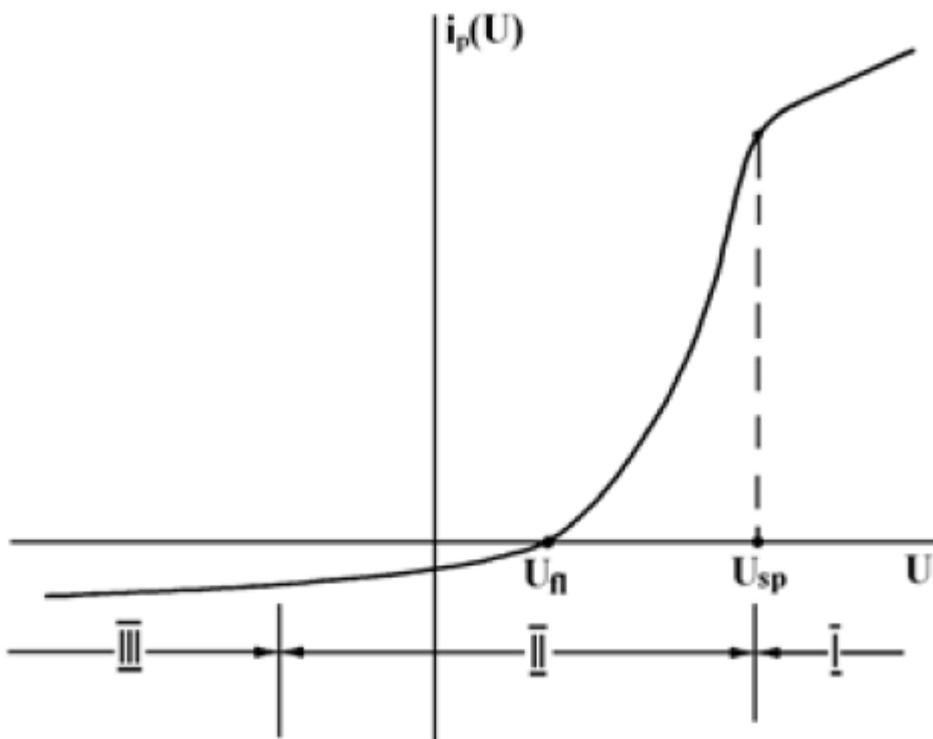


Рисунок 25. Пример Вольт-Амперной Характеристики (ВАХ) зонда [113]. U - Напряжение, приложенное к зонду, i - ток на зонд, U_{sp} - потенциал плазмы, U_f - плавающий потенциал. Участки зондовой характеристики: область I – область электронного тока насыщения - $U_s \geq 0$ ($U_s = U - U_{sp}$ - потенциал зонда относительно плазмы), область II – электронный ток на зонд - $U_s < 0$ и область III – ионный ток насыщения - $U_s < 0$, $U_s \gg kT_e / e$, k – константа Больцмана, T_e – электронная температура, e – заряд электрона.

В случае максвелловского распределения электронов по энергиям в невозмущенной плазме и больцмановского распределения концентрации заряженных частиц в поле слоя пространственного заряда у этого электрода, ток зонда любой формы при отрицательных потенциалах U_s , определяется соотношением:

$$i_s(U_s) = \frac{1}{4} en_e \bar{v}_e S_s \exp(eU_s / kT_e), U_s < 0 \quad (43),$$

в котором $\bar{v}_e = (8kT_e / \pi m)^{1/2}$ - средняя скорость электронов, n_e - концентрация электронов, S_s - площадь зонда [113]. Данное соотношение представляет собой основу зондового

метода диагностики плазмы. При определенных условиях с помощью ВАХ зонда можно получить основные параметры плазмы, такие как концентрация заряженных частиц, температура и функция распределения электронов по энергиям. Построив график зависимости $\ln i_e$ от U_3 (в области II при $U > 0$ – рисунок 25), по углу наклона получающейся прямой можно определить электронную температуру (в предположении максвелловского распределения электронов по энергиям):

$$\frac{kT_e}{e} = -[d(\ln i_e)/U_3] \quad (44).$$

Также, по линейности зависимости $\ln i$ от U_3 можно судить о близости распределения энергий электронов к максвелловскому. Зная тепловую скорость электронов \bar{v}_e из измерения T_e вышеописанным способом и величину электронного тока насыщения (I область на рисунке 25), по формуле

$$i_e(U_3 = 0) = \frac{\bar{v}_e e n_e S_3}{4} \quad (45)$$

можно определить плотность электронов в плазме n_e . Но для малых зондов характерно ненасыщение электронного тока в области I, поэтому для измерения плотности зарядов в плазме часто используется ионная часть ВАХ. При условии, что $eU/kT_e \gg 1$, $T_e/T_i \gg 1$, в случае цилиндрического зонда концентрация ионов может быть получена из следующего выражения для ионного тока насыщения – область III:

$$I_s = 0.5 n_i e S_3 \sqrt{\frac{kT_e}{M}} \quad (46),$$

в котором I_s – ионный ток насыщения, M – масса основного иона. В качестве одного из главных преимуществ зондовой методики следует выделить простоту измерений, в качестве главного недостатка, – необходимость вторжения в плазму, вследствие которого плазменные параметры могут меняться.

Также широко известен метод диагностики плазмы с помощью томсоновского рассеяния, который основан на эффекте рассеяния излучения на свободных электронах. Под действием электрического поля падающей волны электрон начинает колебаться, вследствие чего излучает электромагнитные волны. Таким образом происходит передача энергии от падающей волны к рассеянной. Параметры плазмы получаются с помощью измерений характеристик рассеянного излучения. Обычно такие эксперименты проводятся с использованием рассеянного лазерного излучения [110, 115-117].

Оценим возможность осуществления таких экспериментов в плазме, исследуемой в данной работе. Сечение рассеяния света на электронах [118]:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \times \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = 6,65 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \quad (47).$$

Таким образом, свет, рассеянный плазмой единичной длины, составляет лишь $\sigma_0 n_e$ от падающего. В данной работе предметом исследования была плазма, в которой величина концентрации электронов была порядка 10^{11} cm^{-3} . При такой концентрации для использования диагностики плазмы методом томсоновского рассеяния необходимо регистрировать сигнал, который составляет порядка 10^{-13} от падающего лазерного излучения. Проблема заключается в том, что необходимо отделять рассеянный от электронов лазерный свет от шума, который состоит как из собственного плазменного свечения, так и из паразитного излучения (рассеянное лазерное излучение на конструкциях экспериментальной установки). Для вычета плазменного излучения, в частности, используют дифференциальный метод, предложенный Хьюджесом [116]. Наиболее подходящими для таких экспериментов являются области спектра, в которых собственное излучение плазмы минимально.

Одним из недостатков данного метода служит тот факт, что данный метод является возмущающим, - плазменные параметры могут изменяться благодаря нагреву за счет поглощения энергии падающего излучения. В частности, в работе [119] было показано, что лазерное излучение может приводить к увеличению степени ионизации плазмы. При диагностировании исследуемой в данной работе плазмы методом томсоновского рассеяния может возникнуть еще одна проблема, связанная с временем измерений. Сделаем лишь приблизительную оценку. В работе [89] методом томсоновского рассеяния производились измерения концентрации электронов в плазме аргона. Для диагностики использовался YAG – лазер, генерирующий сигналы длительностью 8 нс, энергией 600 мДж, на длине волны 532 нм. В этой работе измеряемая концентрация электронов достигала значений порядка 10^{12} cm^{-3} . Время измерения одного значения n_e составляло около 30 минут. Это означает, что при использовании данной экспериментальной установки для измерения одного значения концентрации электронов порядка 10^{11} cm^{-3} необходимо затратить приблизительно 5 часов.

Диагностика плазмы методом томсоновского рассеяния, применяется, в частности для диагностики плазмы токамаков [120]. Преимущество этого метода – высокая точность, основные недостатки – длительное время измерений (при наших значениях концентрации электронов), возмущение плазмы, сложная высокоточная аппаратура.

Для получения концентраций возбужденных уровней в плазме широко распространены различные методы поглощения [110], которые можно разделить на две большие группы. Первая группа - так называемые прямые методы. Диагностируемые плазменные параметры в данном случае получаются путем сравнения интенсивностей излучения до и после взаимодействия с плазмой. Альтернативой прямым методам измерений служат измерения, основанные на регистрации изменений параметров плазмы, вызванных проходящим через нее излучением. Изменение интенсивности излучения с частотой ν , соответствующего переходу между дискретными уровнями i и j , прошедшего через однородную плазму длины l , описывается соотношением Бера-Бугера-Ламберта [121]:

$$I(\nu, l) = I(\nu, l = 0) * \exp(-k_{ij}(\nu)l) \quad (48),$$

в котором $I(\nu, l)$ - интенсивность прошедшего через плазму длины l излучения на частоте ν , $I(\nu, l=0)$ - интенсивность излучения на частоте ν до прохождения плазменного промежутка, $k_{ij}(\nu)$ - коэффициент поглощения на частоте ν , соответствующий переходу между уровнями i и j . Полная интенсивность получается путем интегрирования выражения (48) по контуру линии. По известной связи коэффициента поглощения и концентрации нижнего уровня, можно, измерив интенсивности излучения до и после взаимодействия с плазмой, получить значение этой концентрации.

Стоит отметить, что в данном случае по относительным измерениям интенсивностей (то есть по отношению интенсивностей прошедшего сквозь плазму и начального излучений), получается абсолютное значение коэффициента поглощения. Источник излучения может иметь как сплошной спектр, так и линейчатый, во втором случае, для получения концентраций уровней, соответствующих определенным переходам, необходимо, чтобы линейчатый спектр перекрывался со спектром поглощения плазмы. Просвечивающим источником может служить, например, плазма, по физическим параметрам близкая к исследуемой. Также источником диагностируемого излучения может служить и сама плазма, - в этом случае формальным источником излучения для менее отдаленных участков плазмы служат более отдаленные. Существенные преимущества диагностики могут быть достигнуты, если роль источника играет лазер с управляемой частотой генерации [91-94]. Использование таких лазеров решает проблему подбора источников с линейчатым спектром, который должен хотя бы частично перекрывать плазменное свечение. Еще одно преимущество - возможность осуществления многопроходных измерений, что существенным образом увеличивает точность

результатов. Благодаря высокой мощности лазерного излучения нет необходимости учитывать влияние собственного плазменного излучения.

Одним из наиболее распространенных непрямых методов поглощения служит Лазерно-Индукцированная Флюоресценция (ЛИФ) [90, 91]. В данном методе плазму облучают лазером с управляемой частотой генерации, настроенным на переход с уровня, концентрацию которого необходимо получить, обозначим его 1, на определенный вышележащий - 2. При взаимодействии излучения лазера с плазмой происходит увеличение концентрации уровня 2, что приводит к радиационному переходу либо на уровень 1 (резонансная флюоресценция), либо на какой-то другой уровень 3 (нерезонансная флюоресценция). При стационарном возбуждении интенсивность резонансной флюоресценции пропорциональна плотности мощности лазерного излучения, концентрации на уровне 1 и обратно пропорциональна скорости тушения. По измеренным значениям интенсивности флюоресценции возможно получение не только концентрации нижнего уровня, но и скоростей распада возбужденного уровня. Еще один непрямой метод поглощения - Оптико-Гальваническая Спектроскопия (ОГС) [110, 122]. Данный метод основан на эффекте изменения электрических характеристик плазмы при взаимодействии с излучением, который происходит благодаря перераспределению населенностей уровней.

Глава 4. Диагностика концентраций возбужденных атомных уровней в плазме аргона. Контроль уровня ультрафиолетового излучения

В данной работе были проведены измерения населенностей первых четырех возбужденных уровней атома аргона в плазме высокочастотного емкостного разряда. Были использованы два независимых метода диагностики: метод самопоглощения излучения (первый метод) и метод, основанный на измерении отношений интенсивностей линий излучения (второй метод). Основное преимущество обоих методов состоит в том, что в них не требуются априорные знания концентрации электронов и ФРЭЭ.

4.1. Методы диагностики возбужденных атомных уровней в плазме аргона

Первый метод - метод самопоглощения излучения плазмы [83, 123].

Для оптически тонкой плазмы интенсивность линии излучения, измеряемая вдоль оси разряда, линейно зависит от длины разряда и не зависит от населенности нижнего состояния. В случае поглощающей плазмы возникает более сложная зависимость от размера плазмы вдоль оси разряда и появляется зависимость интенсивности линии от населенности соответствующего нижнего уровня. Метод самопоглощения излучения плазмы основан на сравнении спектров излучения, полученных при различных эффективных размерах плазмы. В данной работе эффективный размер плазмы изменялся с помощью зеркала, - исходный размер разряда можно было увеличивать в два раза. Исследования проводились в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона. Были произведены измерения концентраций 1s-уровней. Поэтому для измерений использовались линии, оканчивающиеся на 1s-состояния. В работе использовались линии из группы переходов 2p-1s.

Рассмотрим произвольную линию, соответствующую переходу 2p→1s (верхний уровень обозначим j, нижний – i). Отношение интенсивности этой линии, измеренной с эффективной длиной разряда 2l, к интенсивности этой же линии, измеренной с эффективной длиной l, можно представить в следующем виде [83]:

$$\frac{I_m}{I_{nm}} = r * \left(\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-k_{ij}(\Delta\nu) * 2l)) d(\Delta\nu)}{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-k_{ij}(\Delta\nu) * l)) d(\Delta\nu)} - 1 \right) + 1 \quad (49),$$

где I_m – интенсивность линии при открытом положении зеркала (эффективная длина 2l), I_{nm} – интенсивность линии при закрытом положении зеркала (эффективная длина l), $k_{ij}(\Delta\nu)$ – коэффициент поглощения излучения, $\Delta\nu$ – отстройка от центральной частоты, а r^* - эффективный коэффициент отражения зеркала. Значение r^* определялось как отношение

интенсивностей I_m и I_{nm} для оптически тонкой в условиях эксперимента линии. В условиях эксперимента (давление газа 10-30 мТорр) уширение линии определялось эффектом Доплера, так что в соответствии с [84]:

$$k_{ij}(\Delta\nu) = \frac{\lambda_{ij}^3}{8\pi} \frac{g_j}{g_i} A_{ij} n_i * \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\lambda_{ij}^2 * \frac{M}{2k_B T} (\Delta\nu)^2\right) \quad (50),$$

где M – масса атома аргона, T – атомная температура, k_B – константа Больцмана, n_i – населенность нижнего уровня, соответствующего данной линии (в нашем случае это один из 1s-уровней), A_{ij} – коэффициент Эйнштейна, λ_{ij} – длина волны, g_i и g_j – статистические веса. Однако следует отметить, что в общем случае необходимо учитывать как доплеровское уширение линий, так и естественное и столкновительное уширения [84].

Зная зависимость $k_{ij}(\Delta\nu)$, можно разрешить уравнение (50) относительно населенности n_i . В частности, используя линии из группы переходов 2p-1s можно получить населенности нижних 1s-состояний. Для измерения населенностей четырех нижних возбужденных уровней в аргоне, - двух метастабильных ($1s_5$ и $1s_3$) и двух резонансных ($1s_4$ и $1s_2$), - были использованы линии, представленные в таблице 2.

| N | λ_{ij} , нм | A_{ij} , с ⁻¹ | E_i , эВ | E_j , эВ | g_i | g_j |
|-----------------|---------------------|----------------------------|------------|------------|-------|-------|
| 1s ₅ | 696.5 | 6.39E+6 | 11.55 | 13.33 | 5 | 3 |
| | 706.7 | 3.80E+6 | | 13.30 | | 5 |
| | 763.5 | 2.45E+7 | | 13.17 | | 5 |
| | 811.5 | 3.31E+7 | | 13.07 | | 7 |
| 1s ₄ | 738.4 | 8.47E+6 | 11.62 | 13.30 | 3 | 5 |
| | 751.5 | 4.90E+6 | | 13.27 | | 1 |
| | 810.4 | 2.50E+7 | | 13.15 | | 3 |
| | 842.5 | 2.15E+7 | | 13.09 | | 5 |
| 1s ₃ | 794.8 | 1.86E+7 | 11.72 | 13.28 | 1 | 3 |
| 1s ₂ | 750.4 | 4.45E+7 | 11.83 | 13.48 | 3 | 1 |
| | 826.4 | 1.53E+7 | | 13.33 | | 3 |
| | 840.8 | 2.23E+7 | | 13.30 | | 5 |
| | 852.1 | 1.39E+7 | | 13.28 | | 3 |

Таблица 2. Линии, используемые для получения концентраций четырех нижних возбужденных состояний аргона.

В первом столбце указаны уровни, населенности которых были найдены с помощью линий из столбца 2. Остальные столбцы – характеристики переходов, соответствующих этим линиям [124], - коэффициенты Эйнштейна, энергии уровней и их статистические

веса. Одно из главных достоинств данного метода состоит в том, что населенность одного и того же уровня можно независимо получить, используя различные линии, нижним уровнем которых он является. Например, концентрацию уровня $1s_2$ можно независимо получить, используя четыре линии, соответствующие различным переходам, - это линии 750.4 нм, 826.4 нм, 840.8 нм и 852.1 нм. Таким образом можно оценить ошибку данного метода по разбросу получившихся из различных линий значений населенности. Стоит, однако, принять во внимание, что ошибка измерений для различных линий разная, более того, в зависимости от условий конкретного эксперимента, некоторые линии могут быть непригодны для измерений. Это связано с тем, что в случае, если линия достаточно сильно поглощает, - то есть, если интенсивности этой линии при длинах разряда 1 и 21 практически не отличаются, то соответствующую концентрацию нижнего уровня получить практически невозможно. Поэтому выбор линий, которые можно использовать для измерений, представляет собой отдельную задачу.

Второй метод основан на измерении отношения интенсивностей спектральных линий, соответствующих различным переходам, оканчивающимся на первых четырех возбужденных атомных уровнях аргона [77, 79].

В оптически тонкой плазме отношение интенсивностей двух линий с одинаковым верхним уровнем определяется коэффициентами Эйнштейна и не зависит от населенностей нижних состояний. В условиях, когда необходимо принимать во внимание резонансное поглощение излучения на этих переходах, отношение интенсивностей линий начинает зависеть от населенностей нижних уровней. Очевидным образом этот эффект проявляется в условиях, когда на одном из переходов самопоглощение отсутствует (малая заселенность нижнего состояния), а на другом самопоглощение приводит к существенному уменьшению интенсивности излучения (высокая заселенность нижнего уровня). На этом явлении основан метод, который использовался в данной работе для измерения населенностей четырех нижних возбужденных состояний в атоме аргона. В работе были использованы линии из группы переходов $2p-1s$. Численно метод сводился к решению системы уравнений, каждое из которых представляет собой отношение интенсивностей различных линий с одинаковым верхним уровнем. Интенсивность излучения в направлении вдоль разряда длины l , соответствующей переходу с уровня j на уровень i , можно записать в следующем виде:

$$I_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_j}{n_i} \frac{g_i}{g_j} \frac{8\pi}{\lambda_{ij}^2} (1 - \exp(-k_{ij}(\Delta\nu) * l)) d(\Delta\nu). \quad (51).$$

Отношение интенсивностей двух различных линий с одинаковыми верхними уровнями не зависит от населенности верхнего уровня. Неизвестными величинами в

таком уравнении будут лишь населенности двух нижних уровней, соответствующие этим линиям. В данной работе этот метод диагностики применялся для нахождения населенностей четырех нижних возбужденных уровней аргона, - двух метастабильных ($1s_5$ и $1s_3$) и двух резонансных ($1s_4$ и $1s_2$). Таким образом, было необходимо подобрать как минимум четыре пары линий с различными нижними и одинаковыми верхними уровнями так, чтобы в них вошли все четыре населенности уровней из $1s$ -группы. Пример такого выбора представлен на рисунке 26. Например, отношение интенсивностей линий 794.8 нм и 852.1 нм не зависит от населенности уровня $2p_4$, а зависит лишь от населенностей двух нижних состояний – $1s_3$ и $1s_2$. В данном случае система уравнений для определения неизвестных концентраций $1s$ -состояний может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \frac{I_{852}}{I_{794}} = f_1(n_{1s_2}, n_{1s_3}) \\ \frac{I_{738}}{I_{706}} = f_2(n_{1s_4}, n_{1s_5}) \\ \frac{I_{840}}{I_{738}} = f_3(n_{1s_2}, n_{1s_4}) \\ \frac{I_{826}}{I_{696}} = f_4(n_{1s_2}, n_{1s_5}) \end{cases} \quad (52),$$

в которой I_λ - интенсивность линии с длиной волны λ , n_i - населенность уровня i .

Функции $f_i(n_j, n_k)$ представляют собой теоретические значения отношений интенсивностей соответствующих линий (в расчетах для интенсивности линии использовалась формула (52), в которой коэффициент поглощения $k_{ij}(\Delta\nu)$ был представлен в виде (51)). Далее остается решить полученную систему, состоящую из 4 уравнений, относительно неизвестных населенностей 4 нижних возбужденных состояний.

Составленная таким образом система решалась методом итераций [125, 126]. Существуют и альтернативные варианты построения системы уравнений для получения концентраций $1s$ -состояний, состоящей из уравнений типа

$$\frac{I_{ij}}{I_{ik}} = f(n_j, n_k) \quad (53),$$

в которой используются линии из группы переходов $2p$ - $1s$. Однако, ввиду ограниченности пар линий, которые могут быть использованы для построения системы уравнений (линий всего 29, и с каждого из 10 $2p$ -уровней возможно не больше 4 переходов), построение системы уравнений типа (52) представляет собой определенную проблему. В условиях эксперимента были выбраны хорошо разрешаемые линии с наибольшими возможными значениями соответствующих коэффициентов Эйнштейна. В данной работе также был

проведен анализ возможности использования приближенной формулы Меве (16), которая была использована в описанных выше работах [77, 79]. Для этого были произведены расчеты концентраций 1s-уровней с использованием системы (52), теоретические значения интенсивностей линий в которой рассчитывались как по формуле (51), так и с использованием упрощенной формулы для эскейп-фактора (16) (в этом случае интенсивность линии равна произведению концентрации соответствующего верхнего уровня на эскейп-фактор и на коэффициент Эйнштейна).

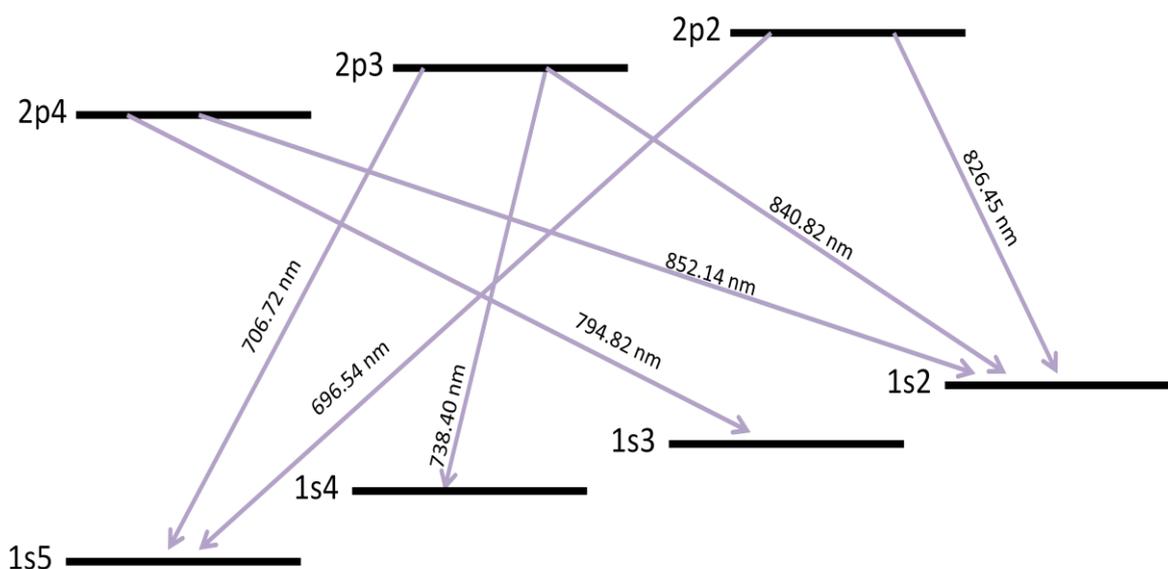


Рисунок 26. Пары линий, которые были использованы для построения системы уравнений (метод, основанный на анализе относительных интенсивностей линий).

4.2. Экспериментальная установка

В данной работе предметом изучения был высокочастотный емкостный разряд плазмы аргона. Экспериментальная установка представлена на рисунке 27а. Плазма создавалась в кварцевой трубе длиной 90 см и диаметром 7 см. Вставки с кварцевыми окнами, установленные внутри трубы, фиксировали длину разряда, которая равнялась 40 см. Следует отметить, что формулы (16) и (51) применимы для плазмы однородной вдоль оси разряда. Вставки и были в первую очередь необходимы для получения однородной плазмы вдоль оси разряда. Для контроля однородности измерялась интенсивность излучения плазмы перпендикулярно оси разряда и измерялось распределение этой интенсивности вдоль оси разряда. Разброс интенсивности излучения на 40 см плазмы не превышал 20%. Высокочастотное напряжение через согласующее устройство подавалось от генератора 13.56 МГц на верхний электрод, нижний электрод был заземлен. Согласующее устройство представляет собой переменное комплексное сопротивление. Известно [127], что при условии равенства сопротивления нагрузки волновому

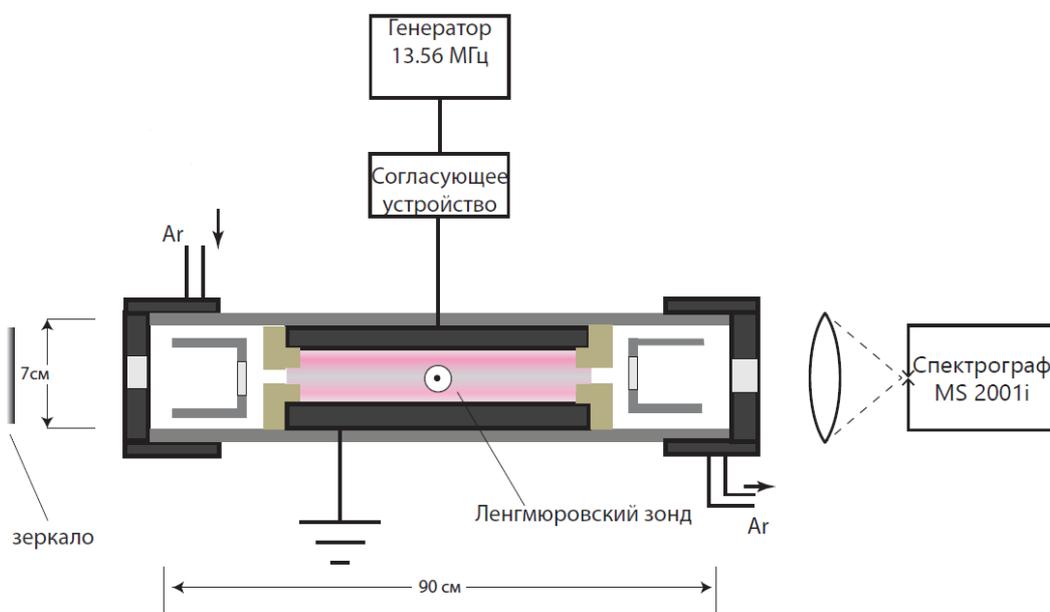
сопротивлению, в данном случае равному 50 Ом, отраженная волна отсутствует. Сопласующее устройство как раз и предназначено для минимизации амплитуды отраженной волны: комплексное сопротивление подбирают таким образом, чтобы суммарное с разрядом сопротивление было как можно ближе к 50 Ом. Мощность, подаваемая в разряд от генератора, определялась по измерителям падающей и отраженной волн.

Спектр излучения плазмы в области (650-900) нм регистрировался с помощью монохроматора-спектрографа MS2001i с дифракционной решеткой в качестве диспергирующего элемента. Спектральное разрешение прибора составляет порядка 2 Å. Регистрация спектра осуществлялась с помощью камеры HS 102H. Для изменения эффективного размера плазмы использовалось зеркало. Эффективный коэффициент отражения зеркала r^* был получен как отношение интенсивностей оптически тонкой в условиях эксперимента линии, измеренных при эффективных длинах $2l$ и l соответственно. В данном эксперименте использовалась линия 557 нм, соответствующая переходу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 5d \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4p$. Так как уровень 4p слабо заселен по сравнению с уровнями 4s, то соответствующая линия практически не поглощается на участке вдоль оси разряда. Также в данной экспериментальной установке была возможность воспроизводить разряды смеси газов. Как было показано в работе [88], добавление небольшого количества водорода (~10%) в плазму аргона вызывает эффективное тушение 1s-уровней. Таким образом, при добавлении определенного количества водорода линии из группы переходов 2p-1s становятся оптически тонкими. Поэтому эффективный коэффициент отражения зеркала также был измерен на некоторых линиях из группы 2p-1s. Коэффициенты r^* , измеренные на линиях 2p-1s в плазме смеси аргона и водорода и коэффициент r^* , измеренный на линии 557нм в чистом аргоне, оказались близкими и приблизительно равными 0.8.

В установке была возможность введения в плазму ленгмюровского зонда. Однако при этом приходилось удалять одну из вставок, ограничивающих объем плазмы. В результате плазма занимала больший объем и была менее однородной. Энерговклад в единицу объема плазмы и концентрация электронов при этом могли меняться. Именно поэтому данная экспериментальная установка была модифицирована таким образом, чтобы диагностика плазмы ленгмюровским зондом не приводила бы к изменениям плазменного объема в реакторе. Для этой цели был создан реактор, представленный на рисунке 27б. Главное отличие данного реактора от первоначального (рисунок 27а) состоит в том, что электроды расположены вдоль всей длины кварцевой трубки, - благодаря такой

конструкции плазма занимала весь объем трубки. В данной работе были проведены измерения как в реакторе 27а, так и в реакторе 27б, однако зондовые измерения были сделаны лишь на установке 27б. В дальнейшем реактор, изображенный на рисунке 27а будем называть первым, реактор на рисунке 27б, - вторым. Также стоит отметить, что с помощью добавления в разряд небольшого количества азота (~5%), было измерено значение температуры газа T_g [128], оно оказалось равным 350 К, причем это значение изменялось лишь в пределах 5% во всех исследуемых диапазонах мощности (0-40 Вт) и давления (10-150 мТорр).

а



б

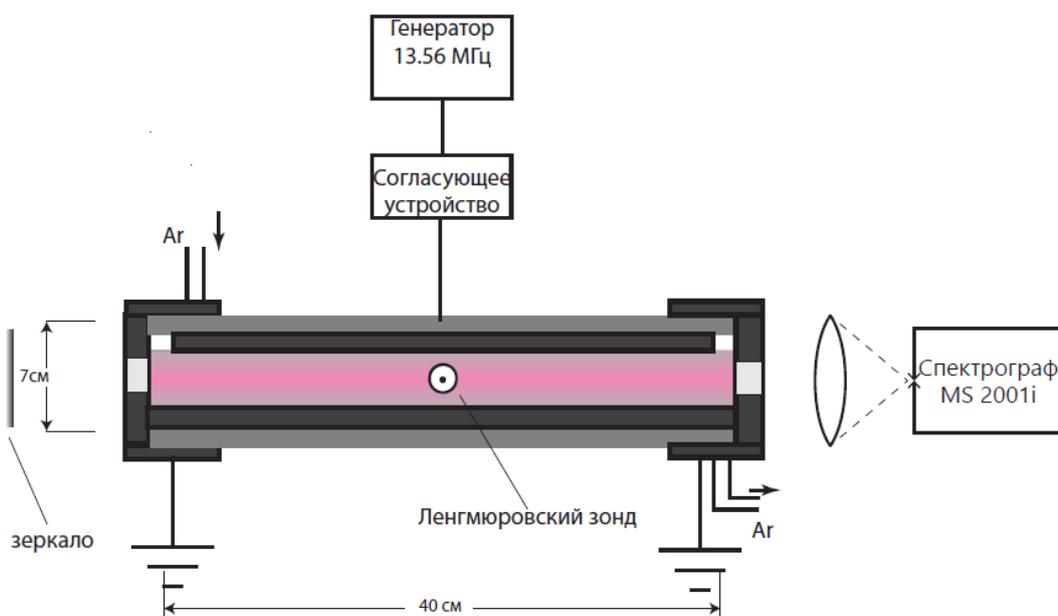


Рисунок 27. Экспериментальная установка: а) первый реактор, б) второй реактор.

4.3. Получение населенностей метастабильных и резонансных атомных уровней

Предметом исследования в работе был высокочастотный емкостный разряд плазмы аргона. Были проведены измерения населенностей возбужденных $1s$ -состояний с помощью описанных выше двух методов в двух реакторах при различных условиях. В первом реакторе (рисунок 27а) давление варьировалось в пределах от 10 мТорр до 30 мТорр, подаваемая в разряд мощность изменялась в диапазоне (1-40) Вт. На рисунке 28 представлена зависимость населенности резонансного уровня $1s_2$ от вкладываемой мощности при давлении 20 мТорр, полученная с помощью метода самопоглощения излучения (метод с зеркалом). Как было отмечено выше, используя данный метод, населенность уровня $1s_2$ может быть независимо получена из четырех уравнений (49), соответствующих четырем различным линиям (750.4 нм, 826.4 нм, 840.8 нм и 852.1 нм). На рисунке 28 приведены значения населенности этого уровня, полученные с использованием этих четырех линий. Как видно, существует различие результатов измерений населенностей, выполненных с использованием различных линий излучения. Это различие позволяет оценить точность данного метода.

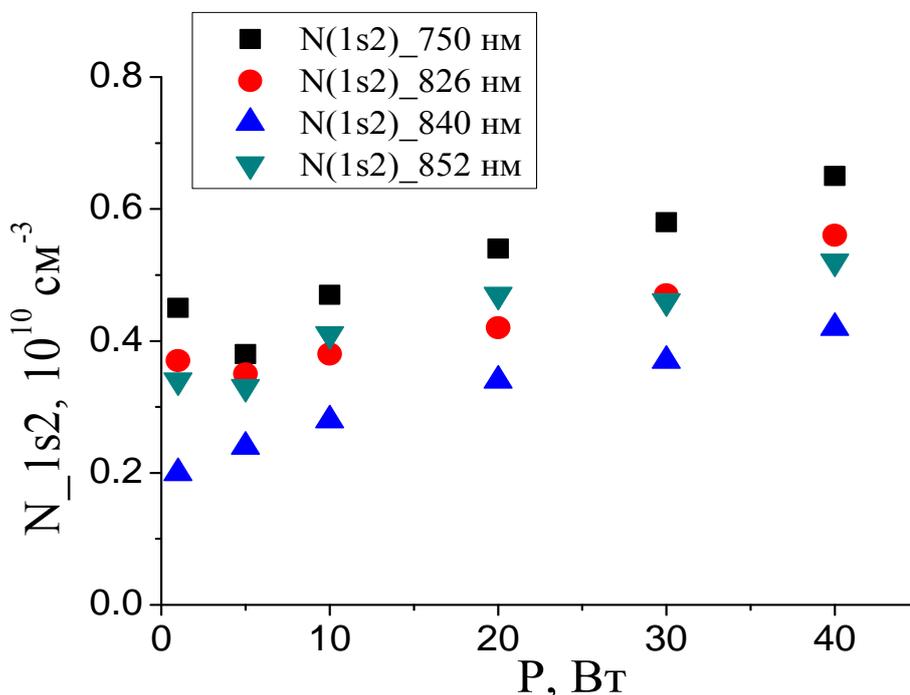


Рисунок 28. Зависимости населенностей уровня $1s_2$ от приложенной мощности, при давлении 20 мТорр (первый реактор), полученные методом самопоглощения излучения (метод с зеркалом) на различных линиях излучения: ■ — 750, ● — 826, ▲ — 840, ▼ — 852 нм.

Для получения концентрации резонансного уровня $1s2$ использовались все четыре линии из таблицы 2, однако для других уровней это не так. Рассмотрим, для примера, метастабильный уровень $1s5$. В данной работе для диагностики его концентрации использовались лишь две линии из таблицы 2, - линия 696.5 нм и линия 706.7 нм. Это связано с тем, что погрешность измерения зависит от выбора конкретной линии излучения для диагностики. В условиях проводимого эксперимента линии 763.5 нм и 811.5 нм не подходят для диагностики. Это можно проиллюстрировать на рисунке 29, на котором представлены зависимости величин $k = \frac{I_m}{I_{nm}}$ (отношение интенсивности при открытом положении зеркала к интенсивности линии при закрытом зеркале) от вкладываемой в разряд мощности для этих двух линий. Также на этом рисунке представлены зависимости от мощности параметра k для линий, использовавшихся для диагностики населенности резонансного уровня $1s2$. Как видно, данное отношение для линий 763.5 нм и 811.5 нм близко к 1, это означает, что линии сильно поглощаются уже на небольшом плазменном размере, поэтому, интенсивности после прохождения 40 см разряда и 80 см разряда, близки. В связи с этим, небольшая ошибка в измерении величины k приводит к значительной ошибке в измерении концентраций.

Если бы измерения проводились в разряде с меньшей эффективной длиной, то могла бы возникнуть и обратная ситуация. Отношение $\frac{I_m}{I_{nm}}$ для линий 763.5 нм и 811.5 нм было бы больше и ошибка в измерений концентрации метастабильного $1s5$ уровня была бы меньше. В то же время, используемые в данной работе линии 696.5 нм и 706.7 нм при малых значениях I могли стать непоглощающими (значение k стало бы близко к $1+r^*$), и уже их нельзя было бы использовать для диагностики. Из аналогичных зависимостей для линий, использовавшихся для диагностики $1s2$ уровня видно, что значения параметра k не приближается ни к значению 1, ни к значению $(1+r^*)$, что позволяет получить населенность резонансного уровня с хорошей точностью. Таким образом, выбор используемых для диагностики линий в данном методе обусловлен условиями конкретного эксперимента. Ошибка данного метода связана с:

- 1) Выбором конкретных линий (то есть определяется тем, насколько значение k для данной линии отличается от 1 и от $1+r^*$).
- 2) Юстировкой экспериментальной установки. Данная ошибка связана с точностью определения параметра r^* .
- 3) Погрешностью измерения интенсивностей линий.

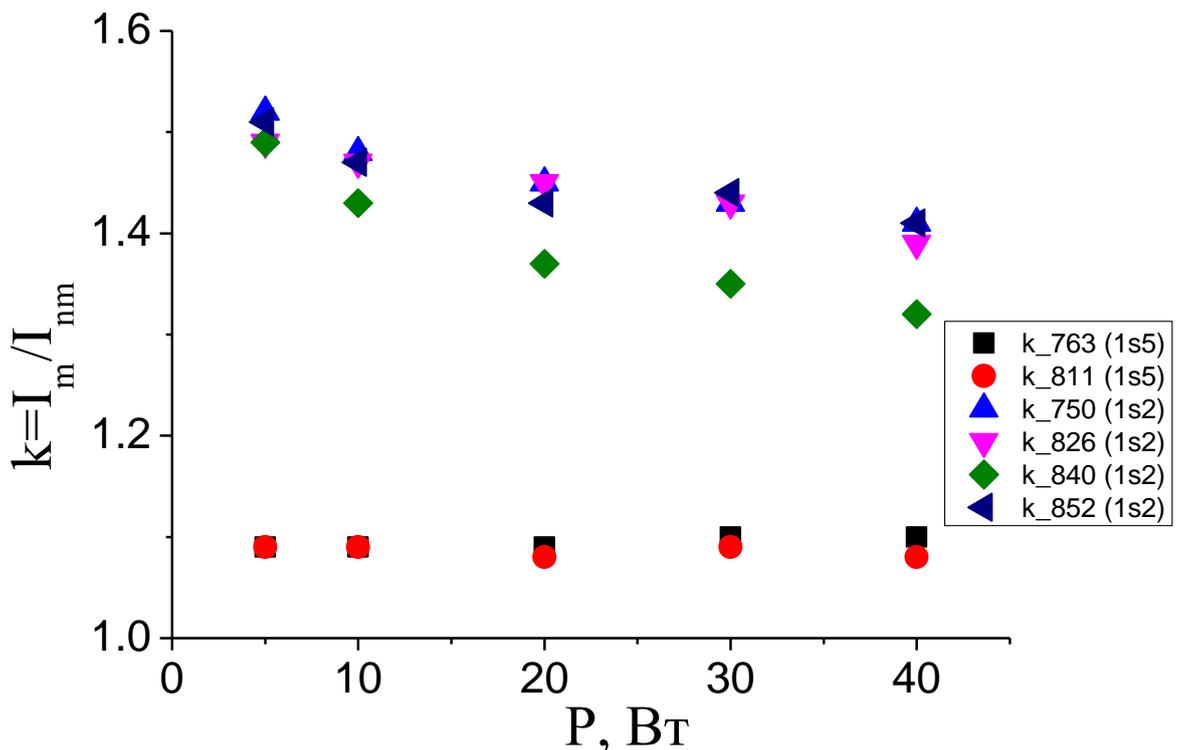


Рисунок 29. Зависимости параметра k для различных линий, использующихся для диагностики, от вкладываемой в разряд мощности при давлении 20 мТорр (первый реактор). В скобках указан уровень, для диагностики которого использовалась линия: ■ - 763 нм (1s5), ● - 811 нм (1s5), ▲ - 750 нм (1s2), ▼ - 826 нм (1s2), ◆ - 840 нм (1s2), ◄ - 852 нм (1s2).

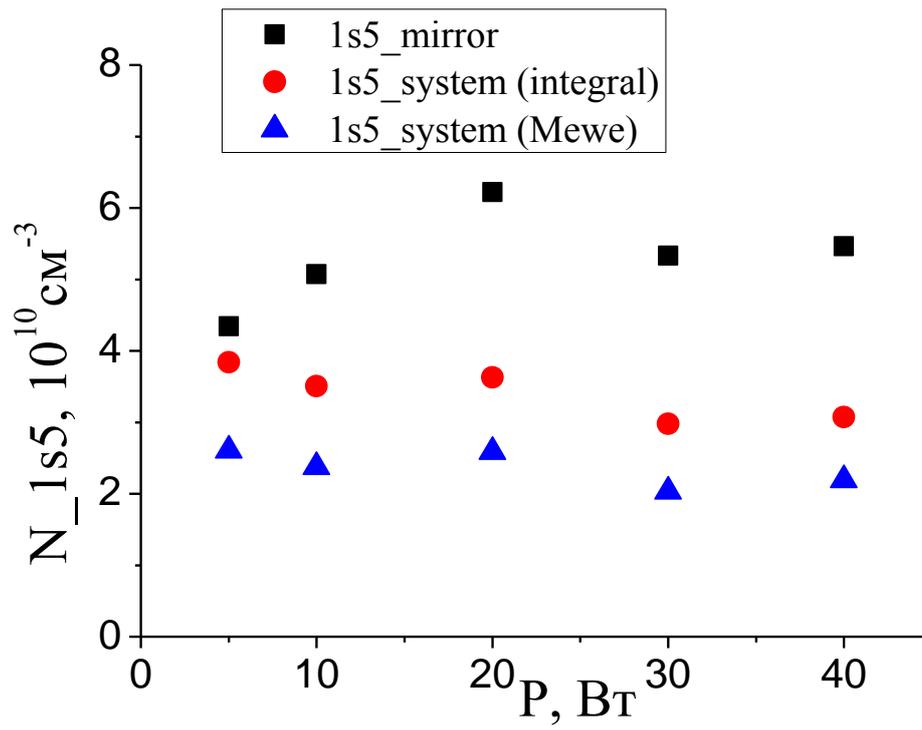
Измерения были получены как методом самопоглощения излучения (первый метод, метод с зеркалом), так и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения (второй метод, метод с системой). На рисунке 30а, б, в, г представлены зависимости населенностей уровней 1s₅, 1s₄, 1s₃ и 1s₂, измеренных двумя методами, от вложенной в разряд мощности, при давлении 20 мТорр. Приведенные населенности, полученные методом, в котором варьировался эффективный размер разряда, брались как средние значения населенностей, полученных из всех возможных для данного уровня в условиях эксперимента линий излучения. Населенности уровней, полученные по методу 2, вычислялись с использованием как выражения (51) для интенсивности линий излучения, так и приближенного выражения для эскейп-фактора (16) (формула Меве). Как видно, во втором методе значения концентраций, полученные с использованием выражения (51), близки к концентрациям, полученным с помощью формулы (16). Таким образом, в наших условиях для интенсивности излучения применима формула Меве, использовавшаяся также в работах [77, 79].

Необходимо отметить, что наблюдается довольно значительное расхождение результатов, полученных методом самопоглощения излучения и методом, основанным на измерении отношения интенсивностей линий. Такое различие результатов, полученных двумя разными методами, может быть связано с тем, что в методе отношений мы имеем систему четырех нелинейных уравнений с сильной зависимостью результатов от погрешности измерений на отдельных линиях. Был проведен анализ данной системы, который показал, что небольшие изменения входных параметров системы (интенсивности используемых линий) приводят к существенным изменениям выходных параметров (диагностируемых концентраций 1s-уровней). В таблице 3 приведены рассчитанные изменения результатов измерений населенностей уровней при погрешности измерений интенсивностей отдельных линий, равной 10%. Как видно из таблицы, изменение результата для уровня 1s₂, например, может составлять 79%. Стоит отметить, что при отклонении на 10% интенсивностей сразу нескольких линий изменение результатов сильно возрастает, более того, такие погрешности измерений могут приводить к невозможности получения концентраций из системы типа (52). Даже одновременное изменение входных параметров системы на несколько процентов (приблизительно с такой точностью измеряются интенсивности отдельных линий в данной работе), возможно существенное изменение выходных параметров (~30 %). Поэтому для диагностики концентраций 1s-уровней в плазме аргона необходимо высокоточная оптическая экспериментальная база, позволяющая измерять интенсивности линий с точностью до долей процента. Таким образом, в наших условиях, первый метод диагностики (метод с зеркалом) является предпочтительным по сравнению со вторым методом (метод с системой уравнений).

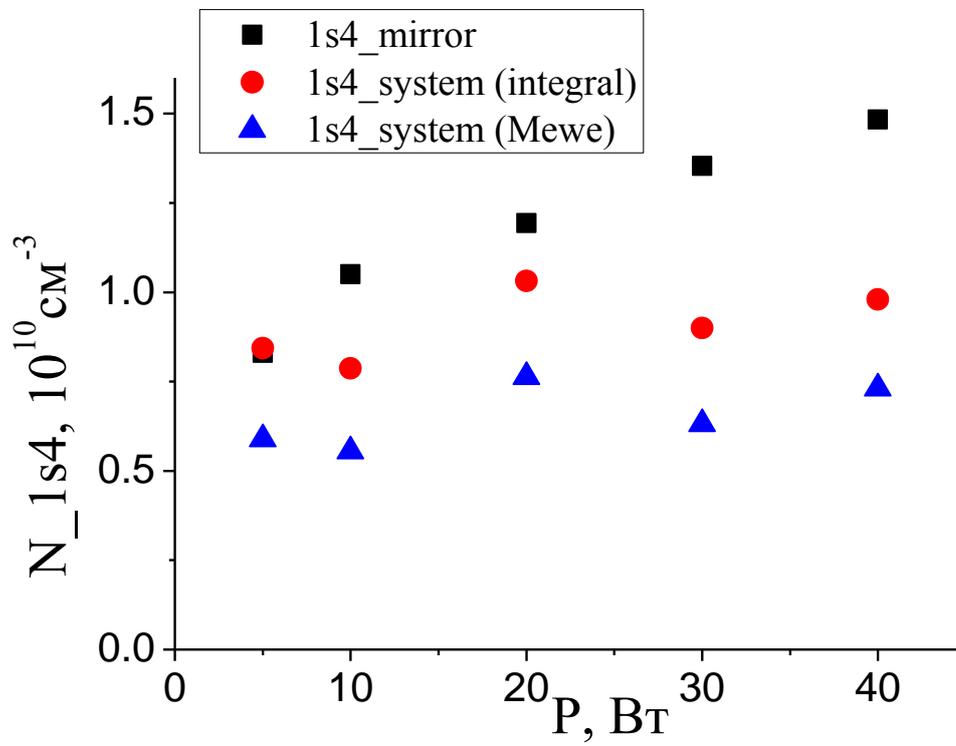
| $\Delta = 10\%$ | $\Delta(1s5)$ | $\Delta(1s4)$ | $\Delta(1s3)$ | $\Delta(1s2)$ |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta(I_{696 \text{ нм}})$ | 43,94% | 53,36% | 10,43% | 79,28% |
| $\Delta(I_{706 \text{ нм}})$ | 16,76% | 47,83% | 9,60% | 74,19% |
| $\Delta(I_{738 \text{ нм}})$ | 0,98% | 31,26% | 0,47% | 3,08% |
| $\Delta(I_{794 \text{ нм}})$ | 0,00% | 0,00% | 14,23% | 0,00% |
| $\Delta(I_{826 \text{ нм}})$ | 41,13% | 41,29% | 8,20% | 65,83% |
| $\Delta(I_{840 \text{ нм}})$ | 18,62% | 23,80% | 10,18% | 77,36% |
| $\Delta(I_{852 \text{ нм}})$ | 0,00% | 0,00% | 15,02% | 0,00% |

Таблица 3. Чувствительность рассчитанных населенностей 1s-уровней аргона к изменению интенсивностей используемых линий (второй метод - метод с системой).

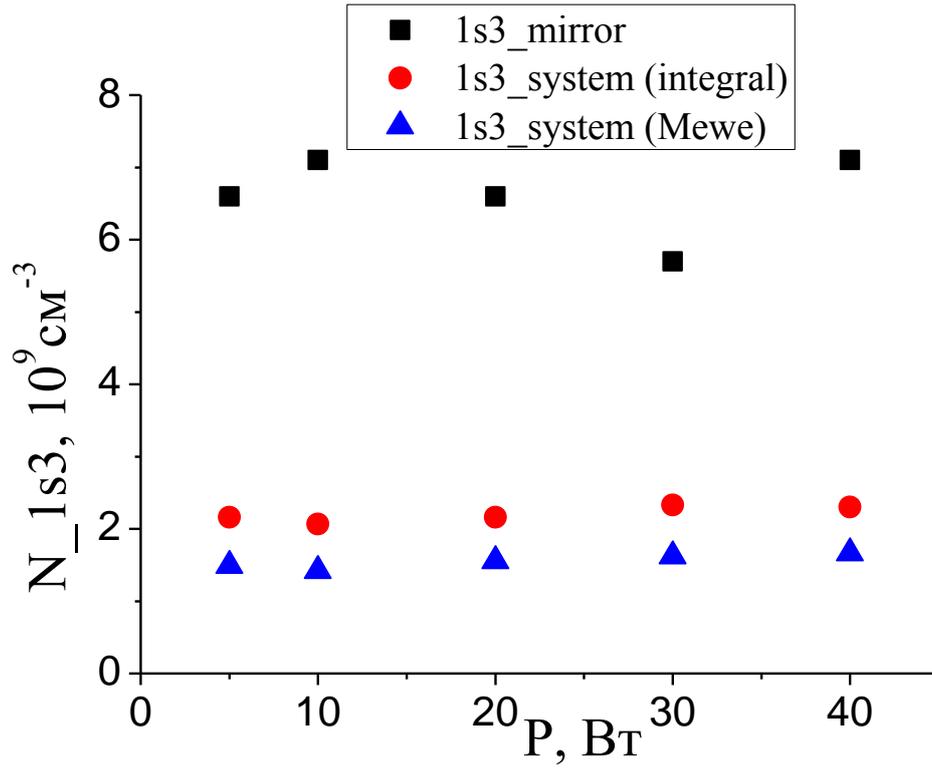
a



b



В



Г

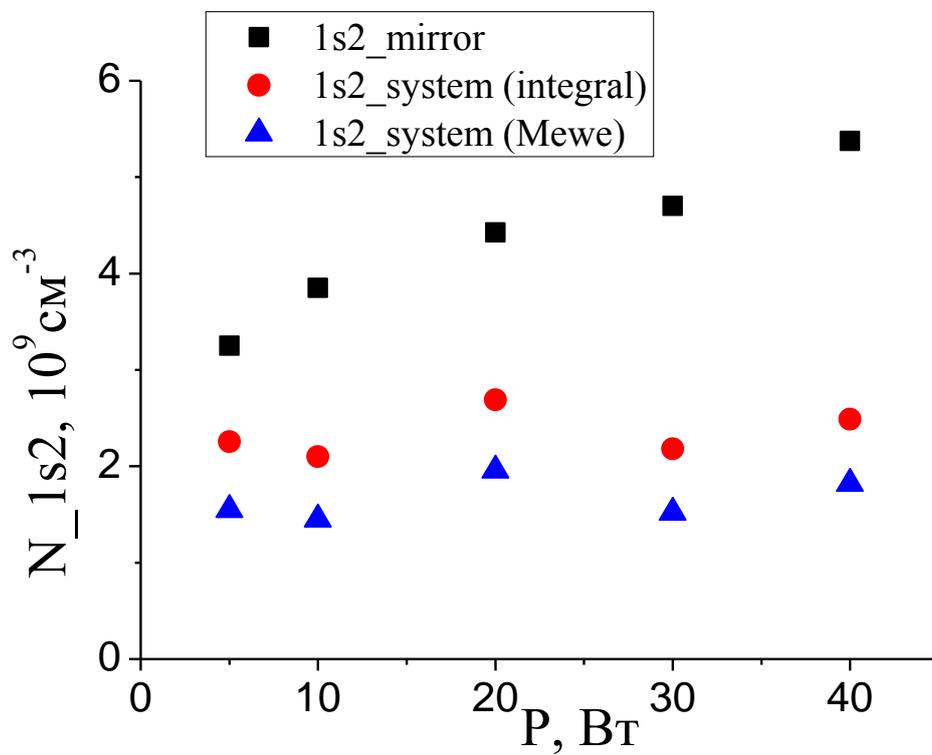


Рисунок 30. Зависимости населенностей уровней 1s5 (а), 1s4 (б), 1s3 (в), 1s2 (г) от вложенной мощности, при давлении 20 мТорр (первый реактор), полученных разными методами: метод 1 с зеркалом — ■; метод 2, формула (51) — ●; метод 2, приближенная формула (16) — ▲.

На рисунке 31 представлены зависимости относительных населенностей $1s$ -уровней от давления, - приведены концентрации уровней, деленные на соответствующие концентрации при давлении 10 мТорр. Концентрации измерены с помощью первого метода (метода с зеркалом). Как видно из рисунка 31, населенности уровней уменьшаются с ростом давления. Это может быть связано с различными значениями концентраций электронов и ФРЭЭ при различных давлениях при одном и том же значении вкладываемой в разряд мощности. Такое поведение также может быть связано с различными вкладами в опустошения уровней процессов радиационного распада и процессов девозбуждения электронным ударом.

Также при увеличении давления все большую роль начинают играть процессы атом-атомных столкновений, в то же время уменьшается влияние процесса гибели метастабильных уровней на стенках камеры и т.д. Детально влияние данных процессов на значения концентраций $1s$ -уровней будет описано в рамках столкновительно-радиационной модели. Отметим лишь, что в наших условиях (подводимая к плазме мощность до 40 W) распределение населенностей уровней аргона далеко от равновесия. Действительно, отношение статистических весов уровней $1s_5$, $1s_4$, $1s_3$ и $1s_2$ составляет: 1 : 0.4 : 0.2 : 0.4 (таблица 2). При характерной для наших условий температуре электронов, равной ~ 2.7 эВ и равновесном распределении по уровням это отношение было бы таким же с отличием менее чем на 10%. Измеренное отношение населенностей уровней по методу самопоглощения излучения при мощности 20 W составляет: 1 : 0.27 : 0.13 : 0.1, что существенно отличается от равновесного. Об отсутствии равновесия говорит также различная зависимость населенностей метастабильных и резонансных уровней от вложенной в плазму мощности.

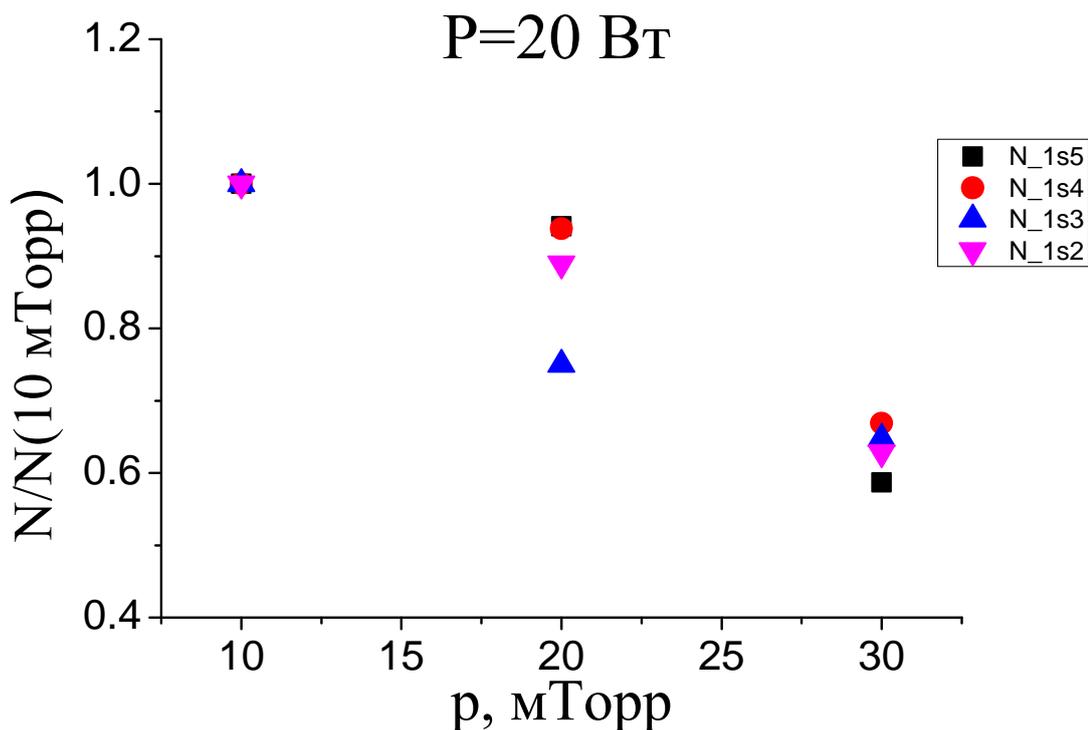
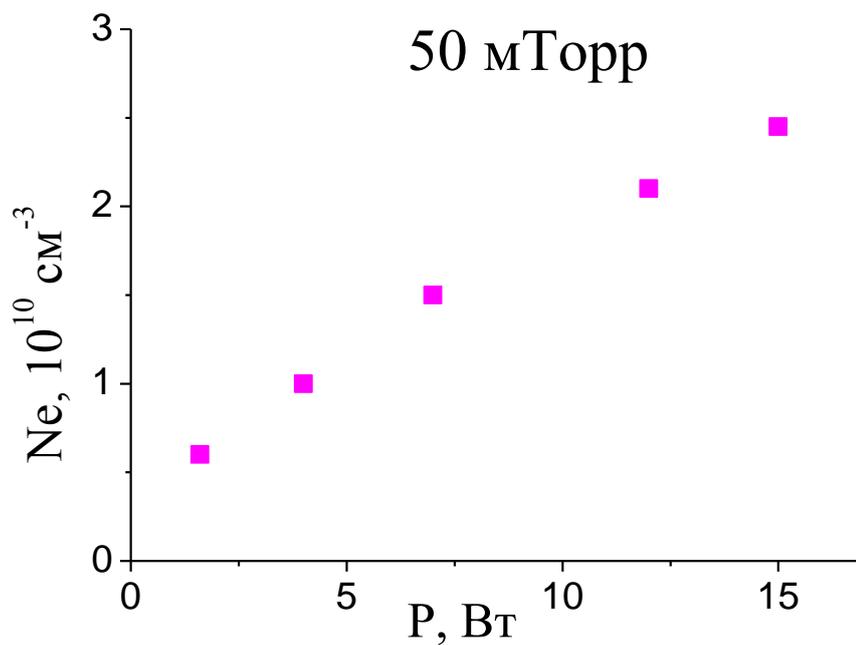


Рисунок 31. Зависимости относительных концентраций (относительно соответствующих значений концентраций при давлении 10 мТорр) 1s-уровней от давления газа при вкладываемой мощности 20 Вт (первый реактор).

Стоит отметить, что интерпретировать полученные результаты (рисунки 30, 31) с точки зрения кинетической модели не представляется возможным, так как в первом реакторе (рисунок 27а) не были измерены ни концентрация, ни температура электронов. Как уже было сказано выше, это связано с тем, что в данном реакторе не было возможности провести диагностику зондом Ленгмюра. Для получения зависимостей концентраций уровней от концентрации электронов и дальнейшего анализа полученных результатов, измерения были проведены также во втором реакторе (рисунок 27б), в котором были получены значения концентрации и температуры электронов при различных условиях. Давление во втором реакторе варьировалось в пределах от 50 мТорр до 150 мТорр, мощность изменялась в диапазоне от 0 до 15 Вт.

Во втором реакторе с помощью зонда были измерены зависимости концентраций и температуры электронов от вложенной в плазму мощности при различных давлениях. Для давлений в диапазоне от 50 до 150 мТорр были получены практически линейные зависимости концентраций электронов от мощности, температура же с мощностью практически не изменялась. Для примера на рисунке 32 представлены зависимости концентрации (а) и температуры (б) электронов от мощности при давлении газа 50 мТорр, измеренных ленгмюровским зондом.

а



б

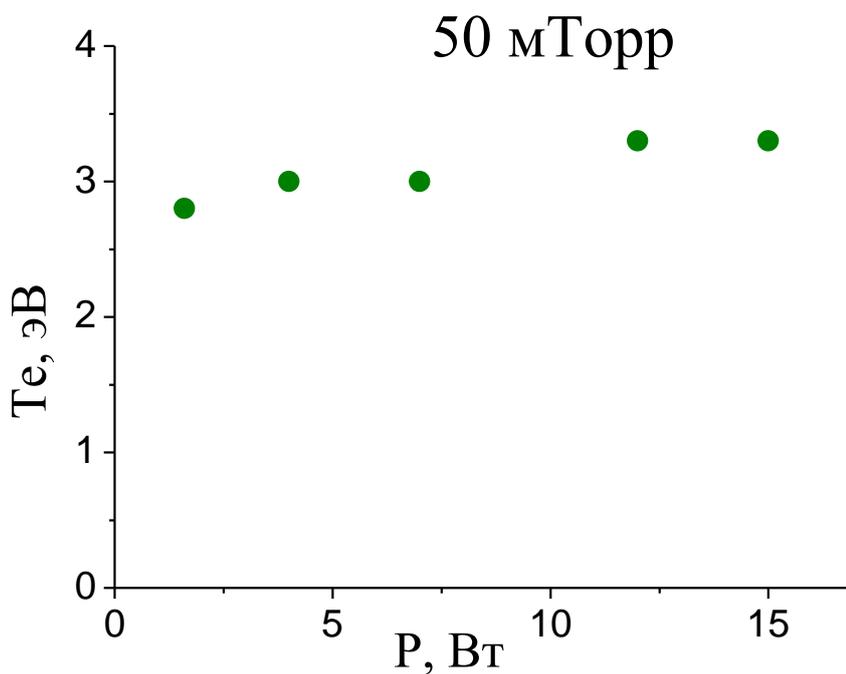


Рисунок 32. Зависимости концентрации (а) и температуры (б) электронов, полученных с помощью ленгмюровского зонда, от вложенной в разряд мощности при давлении газа 50 мТорр (второй реактор).

Полученная на рисунке 32а зависимость концентрации электронов от мощности позволила построить графики зависимостей концентраций 1s-уровней от концентрации

электронов. В данном реакторе измерения концентраций возбужденных уровней аргона проводились только методом самопоглощения излучения (метод с зеркалом). Для получения концентраций 1s-уровней использовались линии из таблицы 2, результирующая концентрация каждого уровня получалась как среднее значение этой величины, полученное с использованием различных линий. Для примера, на рисунке 33 приведена зависимость концентрации метастабильного уровня $1s_5$ от концентрации электронов. Концентрация получена как с использованием линии 696.5 нм, так и с помощью линии 706.7 нм, на графике также приведена средняя концентрация.

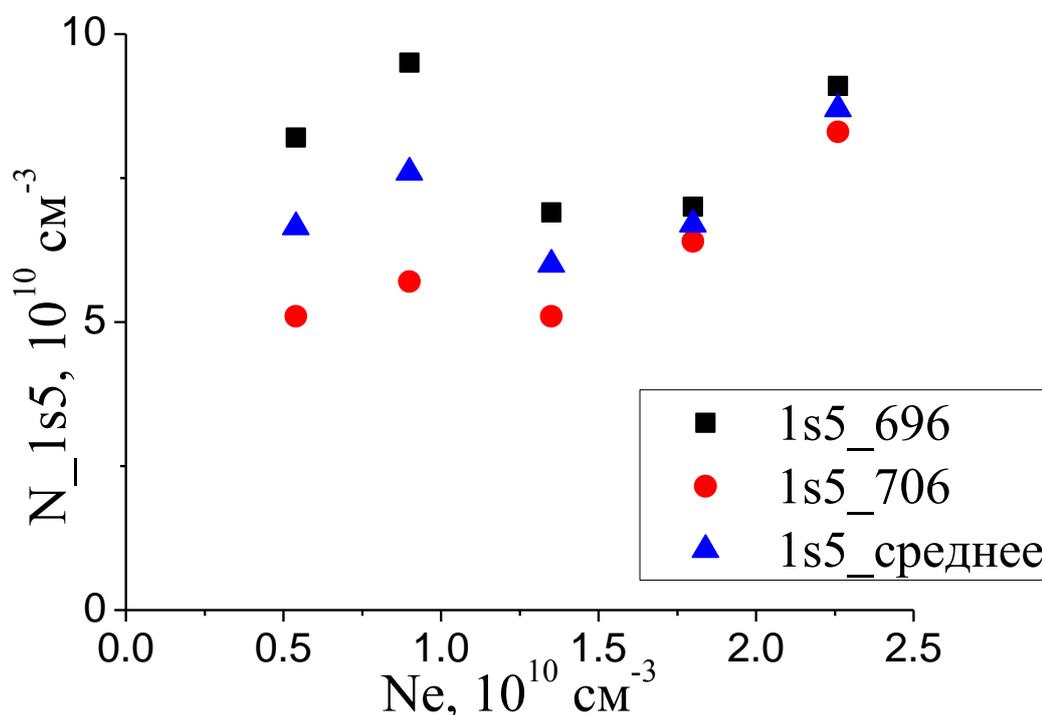


Рисунок 33. Зависимости населенности уровня $1s_5$ от концентрации электронов, при давлении 50 мТорр (второй реактор). Концентрация уровня получена методом самопоглощения излучения (зеркало) на различных линиях излучения: ■ — 696, ● — 706, ▲ — среднее значение.

На графике 34 приведены зависимости концентраций всех четырех 1s-уровней от концентрации электронов n_e (при давлении 50 мТорр). Стоит отметить, что на рисунке 34 приведены значения концентрации метастабильного уровня $1s_5$, уменьшенные в 10 раз. В данном случае, концентрация уровня - это средняя концентрация, рассчитанные из всех использовавшихся для данного уровня линий излучения из таблицы 2. Для давлений 100 мТорр и 150 мТорр были получены аналогичные зависимости.

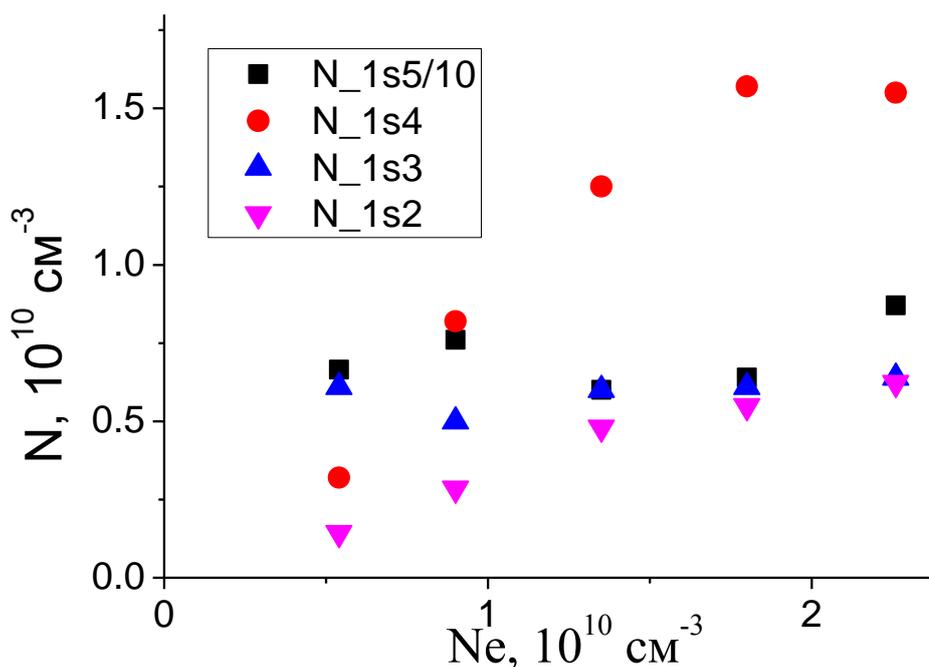


Рисунок 34. Зависимости концентраций 1s-уровней (метастабильных 1s5 и 1s3 уровней и резонансных уровней 1s4 и 1s2) от концентрации электронов при давлении 50 мТорр (второй реактор). На графике приведены значения концентрации метастабильного уровня 1s5, уменьшенные в 10 раз. Обозначения: ■ — Концентрация 1s5/10, ● — 1s4, ▲ — 1s3, ▼ — 1s2.

Как видно из рисунка 34, населенности метастабильных состояний 1s5 и 1s3 практически не зависят от концентрации электронов. Это связано с тем, что в заселении и опустошении этих уровней преобладают процессы возбуждения и девозбуждения электронным ударом. Заселение пропорционально концентрации электронов, аналогично зависит от концентрации электронов и опустошение, поэтому населенности метастабильных уровней мало меняются с изменением концентрации электронов. В расселении же резонансных уровней 1s4 и 1s2 процесс радиационного распада в наших условиях преобладает над процессом девозбуждения электронным ударом, в связи с этим населенности этих уровней растут с увеличением концентрации электронов. Небольшой рост концентраций метастабильных состояний может быть связан с ростом температуры электронов, а также с уходом метастабильных состояний на стенки камеры. Детальный анализ поведения концентраций возбужденных 1s-состояний аргона с изменением различных плазменных параметров (в первую очередь, концентрации электронов, ФРЭЭ и давления) в высокочастотном емкостном разряде будет проведен в рамках описанной ниже столкновительно-радиационной модели.

4.4. Контроль уровня ультрафиолетового излучения

Как было неоднократно сказано выше, практическая польза получения концентраций двух нижних резонансных состояний в плазме аргона состоит в том, что, зная их значения, можно получить интенсивность УФ излучения, падающую на low-k материал при различных технологических процессах в процессе изготовления микрочипов. Предположим, что на рисунке 27б на нижний электрод помещена подложка с исследуемым low-k образцом. Рассмотрим небольшой объем внутри плазмы $d^3\bar{r}$. Количество фотонов, соответствующих линии перехода из резонансного уровня i на основной уровень g , излучающих из этого объема во все стороны в единицу времени, можно записать в следующем виде:

$$dn_{ig} = A_{ig} n_i(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (54),$$

A_{ig} - коэффициент Эйнштейна, соответствующий переходу с резонансного уровня i на основной уровень g , $n_i(\bar{r})$ - концентрация резонансного уровня i . Поверхность образца достигнут только фотоны, излучающие в определенный телесный угол $\Omega(\bar{r})$. Также необходимо учесть эффект перепоглощения, - для этого нужно коэффициент Эйнштейна умножить на величину $T(k_{ij}, d)$, определяющую долю всех фотонов, которые достигнут пленку без перепоглощения (k_{ij} - коэффициент поглощения - (17), d - расстояние от точки с координатой \bar{r} до low-k пленки). Тогда количество фотонов, излученных из объема $d^3\bar{r}$ и достигших поверхность low-k пленки, можно записать в следующем виде:

$$dn(\bar{r}) = A_{ig} n_i(\bar{r}) T(k_{ij}, d) \frac{\Omega(\bar{r})}{4\pi} \quad (55).$$

Интенсивность излучения, падающего на исследуемую low-k пленку, получается путем интегрирования выражения (55) по всему объему реактора. Стоит отметить, что в данном случае необходимо знать распределение концентрации $n_i(\bar{r})$ по объему. В нашем эксперименте (рисунок 27б) плазму можно считать однородной вдоль оси разряда, и, таким образом, необходимо знать лишь распределение концентрации резонансного уровня i по радиусу трубы. Зная распределение концентрации резонансного уровня по радиусу трубы, можно получить значение интенсивности УФ излучения, воздействующего на образец.

В работе [74] были измерены радиальные распределения концентраций двух нижних резонансных уровней в высокочастотном индукционном разряде аргона при давлениях 2.5 мТорр и 15 мТорр. Было показано, что распределение имеет максимум на оси разряда и спадает к стенкам камеры. Похожие распределения были получены в работах [129, 130] в разряде неона. Аналогичные измерения в разряде ксенона были

проведены в работе [131]. В данной работе была лишь показана возможность получения интенсивности УФ излучения из известных значений концентраций определенных уровней вдоль оси разряда. Зависимости концентрации резонансных 1s-уровней от мощности и концентрации электронов, представленные на рисунках 30 и 34 соответственно, можно интерпретировать как зависимости от n_e и P интенсивности УФ излучения, воздействующего на исследуемый материал. При определенных условиях можно измерить распределение $N(z)$ концентрации верхнего уровня, соответствующего выбранной линии, и получить численную связь между интенсивностью падающего УФ излучения и концентрациями резонансных 1s-уровней. Однако, стоит отметить, что данная связь будет зависеть от параметров конкретного плазменного реактора, а также от положения обрабатываемого образца. В то же время, даже не зная точного выражения для интенсивности УФ излучения, а зная лишь концентрации верхних уровней соответствующих переходов, можно подбирать плазменные параметры таким образом, чтобы уровень УФ излучения был наименьшим, то есть минимизировать деградацию low-k материалов. Таким образом, с помощью описанных выше двух методов диагностики 1s-уровней можно подбирать режимы обработки low-k материалов, при которых они не разрушаются и не теряют свои основные преимущества перед оксидом кремния.

4.5. Влияние примесей

Как было упомянуто выше, поиск режима горения разряда, при котором деградации low-k материалов минимальна, представляет собой важную технологическую задачу. Она сводится к минимизации уровня УФ излучения (минимизация концентраций соответствующих резонансных уровней). Один из способов получения разряда с пониженными значениями концентраций резонансных уровней - добавление примесей.

В частности, в работе [132] было произведено расчеты, которые показали, что добавление небольшого количества кислорода в разряд аргона приводит к значительному снижению концентраций метастабильных 1s-уровней. В этой статье проводились расчеты для индукционного емкостного разряда при давлении 100 мТорр. Понижение концентрации метастабильных уровней аргона авторы связывают с процессами эффективного тушения 1s-уровней молекулами кислорода:



Аналогичные расчеты были проведены в работе [133] для высокочастотного разряда в емкостном разряде аргона в диапазоне давлений (100-1000) мТорр. Было

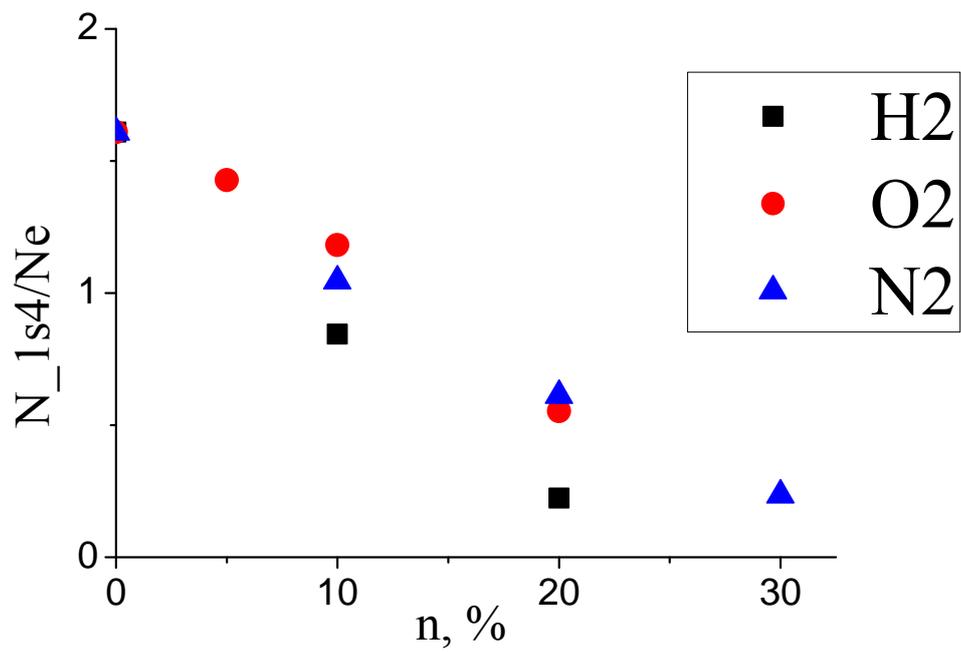
продемонстрировано уменьшение концентраций метастабильных уровней аргона при добавлении кислорода. В работе [94] экспериментально исследовалось влияние на концентрацию метастабильных уровней аргона добавления кислорода. Измерения проводились в высокочастотном индукционном разряде при давлении 100 мТорр, процент кислорода варьировался в пределах от 1 до 20%. При увеличении доли примеси концентрации метастабильных уровней уменьшались. Аналогичный эффект был получен в работе [88], в которой изучалось влияние добавления водорода в разряд аргона в высокочастотном индукционном разряде. Было показано, что даже небольшое (на уровне нескольких процентов) добавление водорода приводило к значительному снижению концентрации метастабильных уровней аргона.

В данной работе было произведено исследование влияния добавления различных примесей в высокочастотный емкостный разряд аргона на концентрации резонансных уровней аргона $1s_4$ и $1s_2$. Исследования проводились при давлении 50 мТорр. Концентрация резонансных уровней аргона была получена в смесях аргона с тремя различными газами: водородом, кислородом и азотом. Важно отметить, что при добавлении примеси параметры плазмы могли существенно изменяться, в частности, могли изменяться концентрация и температура электронов. То есть, изменение концентрации резонансных уровней могло произойти не благодаря добавлению примесей, а из-за изменения плазменных параметров.

Чтобы выделить эффект от добавления примесей, параллельно с оптическими измерениями концентраций резонансных уровней, были проведены измерения концентраций и температуры электронов ленгмюровским зондом. Измеренная температура электронов оказалось практически не зависящей от доли примеси в каждой из трех смесей. В то же время концентрация электронов уменьшалась при увеличении доли каждого из газов (водород, кислород и азот) в разряде аргона. Концентрации резонансных уровней $1s_4$ и $1s_2$ также уменьшались с добавлением примесей в каждом из трех случаев. Вывод об эффективном канале тушения резонансных уровней можно было бы сделать, если бы концентрации резонансных уровней с ростом долей примесей уменьшались бы сильнее, чем концентрация электронов. Поэтому для анализа полученных результатов были построены графики зависимостей от примесей отношения n_r/n_e , где n_r - концентрация резонансного уровня, а n_e - концентрация электронов. Полученные зависимости представлены на рисунке 35. Отметим, что измерения проводились во втором реакторе (рисунок 27б), в котором была возможность проводить диагностику ленгмюровским зондом.

Как видно из графиков на рисунке 35, концентрации резонансных уровней с ростом доли примеси в каждой из трех смесей аргона уменьшаются сильнее, чем концентрация электронов. Поэтому во всех этих случаях можно говорить о том, что добавлении примеси в аргон приводит к уменьшению концентрации резонансных состояний, и, таким образом, к уменьшению УФ излучения. Наибольший эффект достигается при добавлении в аргон небольшого количества водорода. Таким образом, один из путей минимизации степени разрушения исследуемых low-k образцов в плазме аргона, - добавление примесей. Стоит отметить, что анализ возможности добавления примесей в плазму на разных стадиях плазменной обработки используемых в изготовлении микросхем low-k материалов, представляет отдельную технологическую задачу.

a



б

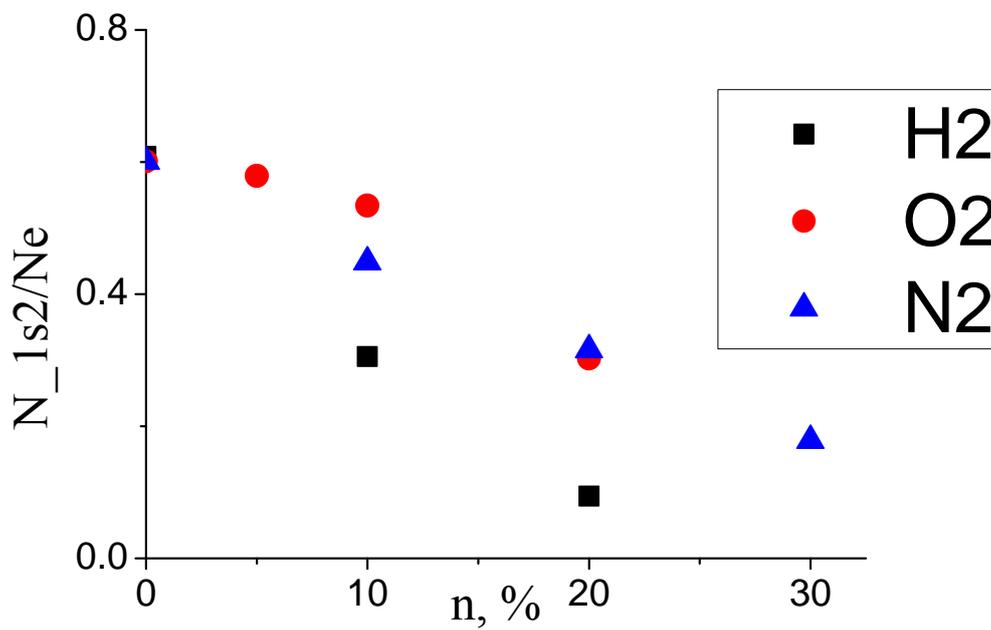


Рисунок 35. Зависимость отношения концентраций резонансных уровней 1s4 (а) и 1s2 (б) к концентрации электронов n_e , от доли примесей в разряде смеси аргона и одного из трех газов (водород — ■, кислород — ● и азот — ▲). Давление смеси газов составляло 50 мТорр (второй реактор).

Глава 5. Столкновительно-радиационная модель вычисления концентраций возбужденных атомных уровней в плазме аргона

Для интерпретации полученных результатов была построена столкновительно-радиационная модель. В данной модели по известным значениям концентрации электронов, ФРЭЭ, давлению и температуре газа вычислялись концентрации первых четырнадцати возбужденных уровней в аргоне, а именно четырех 1s-уровней и десяти 2p-уровней. Также модель позволяла решить и обратную задачу, - по известным значениям концентраций 1s-уровней, полученных с использованием методов, не требующих априорных знаний концентрации электронов и ФРЭЭ (например, с помощью методов, описанных в главе 4), получить значения этих величин.

Построенная модель включала в себя основной и первые четырнадцать возбужденных уровней аргона. В таблице 4 представлены основные характеристики этих уровней [124]. В модели номера уровней располагались в соответствии с их энергией, начиная с основного состояния (уровень с номером 1), - первый столбец в таблице. Во втором столбце представлены электронные конфигурации соответствующих уровней. В третьем столбце приведены термы уровней. Стоит отметить, что у возбужденных атомов благородных газов реализуется так называемая Л - связь [134-136]. В этом случае возбужденный электрон взаимодействует с электронами остова (в данном случае электронами на 3p-подоболочке) слабее, чем электроны остова между собой. В нашем случае эти электроны образуют терм 2P с уровнями $J_0=3/2$ и $1/2$. После этого к моменту J_0 прибавляется орбитальный момент возбужденного электрона l : где $K=J_0+l$, таким образом

$$|J_0 - l| \leq K \leq J_0 + l \quad (57).$$

В общем виде получившийся терм записывается в виде $J_0nl[K]$. Полный момент атома J получается путем прибавления к промежуточному моменту K спина возбужденного электрона. Таким образом, в данном случае, каждому терму соответствует два уровня с различными значениями момента J . Также в таблице 4 представлены обозначения данных уровней по Пашену и их статистические веса g_i и энергии E_i .

| Номер уровня в модели | Электронная конфигурация | Терм | Обозначение по Пашену | g _i | E _i , эВ |
|-----------------------|--|----------------|-----------------------|----------------|---------------------|
| 1 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ | ¹ S | | 0 | 0 |
| 2 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s | 3/2 4s[3/2] | 1s5 | 2 | 11.55 |
| 3 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4s | 3/2 4s[3/2] | 1s4 | 1 | 11.62 |
| 4 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4s | 1/2 4s[1/2] | 1s3 | 0 | 11.72 |
| 5 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4s | 1/2 4s[1/2] | 1s2 | 1 | 11.83 |
| 6 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[1/2] | 2p10 | 1 | 12.91 |
| 7 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[5/2] | 2p9 | 3 | 13.08 |
| 8 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[5/2] | 2p8 | 2 | 13.09 |
| 9 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[3/2] | 2p7 | 1 | 13.15 |
| 10 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[3/2] | 2p6 | 2 | 13.17 |
| 11 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{3/2})4p | 3/2 4p[1/2] | 2p5 | 0 | 13.27 |
| 12 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p | 1/2 4p[3/2] | 2p4 | 1 | 13.28 |
| 13 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p | 1/2 4p[3/2] | 2p3 | 2 | 13.30 |
| 14 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p | 1/2 4p[1/2] | 2p2 | 1 | 13.33 |
| 15 | 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵ (² P ^o _{1/2})4p | 1/2 4p[1/2] | 2p10 | 0 | 13.48 |

Таблица 4. Уровни, включенные в столкновительно-радиационную модель [124].

5.1. Процессы, учтенные в столкновительно-радиационной модели

Модель включала в себя следующие процессы: возбуждение и девозбуждение электронным ударом (рассматривались возбуждения с основного состояния на 1s и 2p уровни, возбуждение 2p-уровней с 1s-состояний, а также перемешивание внутри 1s-группы), радиационные переходы (из 1s уровней в основное состояние, а также переходы с 2p уровней на 1s уровни), в модели были учтены атом-атомные столкновения, процессы гибели метастабильных уровней на стенках камеры, а также процесс самопоглощения излучения. Процессы возбуждения электронным ударом из основного состояния атома в одно из возбужденных можно представить в следующем виде:



в котором A_g - атом в основном состоянии, e - электрон, A* - возбужденное состояние атома. В данном случае A* - один из четырнадцати возбужденных уровней, включенных в модель. При столкновении электрона с атомом кинетическая энергия электрона преобразуется во внутреннюю энергию атома, который переходит в возбужденное состояние. Аналогичным образом записывается процесс возбуждения электронным ударом с 1s-уровня на 2p-уровень, а также перемешивание процессом возбуждения электронным ударом внутри 1s-группы:

$$A_{1si}^* + e \rightarrow A^* + e \quad (59),$$

в данном выражении A_{1si}^* - возбужденное состояние из 1s-группы.

Одна из основных проблем, возникающих при построении столкновительно-радиационной модели, - поиск сечений тех или иных процессов. Существуют экспериментальные работы по получению интересующих нас сечений процесса возбуждения электронным ударом в аргоне, также для получения сечений используются различные программные обеспечения. Таким образом, база данных доступна, однако часто сечения возбуждения электронным ударом для одного и того же перехода кардинально отличаются, и выбор сечений для модели представляет определенную проблему. В большинстве работ по нахождению сечений возбуждения электронным ударом определяются либо прямые сечения электронным ударом (“direct cross-section”) σ_d [137, 138], либо сечения возбуждения электронным ударом, учитывающие каскадные процессы с более высоких уровней (“apparent cross-section”) σ_a [137, 138] или σ_o (“optical cross-section”) [139], разность этих величин называется σ_c , она определяет часть полного сечения, обусловленную каскадными процессами с верхних уровней. Отметим, что в экспериментальных работах речь идет о σ_a или σ_o (в дальнейшем для простоты будем использовать σ_a), потому что в условиях эксперимента невозможно выделить часть σ_d , отвечающую за прямые возбуждения.

Для построения столкновительно-радиационной модели был проведен анализ большого количества теоретических и экспериментальных работ по определению сечений возбуждений электронным ударом между первыми 15 уровнями аргона. На рисунке 36 представлены зависимости сечения возбуждения электронным ударом σ_a от энергии электронов для перехода с основного состояния аргона на первый возбужденный уровень 1s5 (нумерация уровней по таблице 4). На графике приведены сечения, полученные из двух работ (одной экспериментальной и одной теоретической). В работе [137] производились теоретические расчеты сечений с помощью программного обеспечения V-spline R-matrix (BSRM) [140]. В данной работе, помимо σ_a , были посчитаны прямые сечения электронным ударом σ_d . Работа [141] посвящена экспериментальному измерению σ_a с основного на два 1s метастабильных уровня (1s5 и 1s3) в аргоне с помощью метода лазерной индуцированной флюоресценции. Как видно из рисунка, сечения достаточно сильно отличаются. В работе [142] было проанализировано большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ по измерению сечений σ_a возбуждения электронным ударом из основного состояния для аргона и составлена база данных. Для возбуждения электронным ударом с основного состояния на возбужденные уровни ($3p^5 4s$,

$3p^5 4p$, $3p^5 3d$ и $3p^5 5s$) были использованы результаты из работ [143, 144]. Также в базу данных были включены экспериментально полученные значения сечений возбуждения метастабильных [145, 141] и резонансных [146, 147] уровней из основного состояния. Были использованы и результаты, полученные с помощью теоретических расчетов из работ [148, 149].

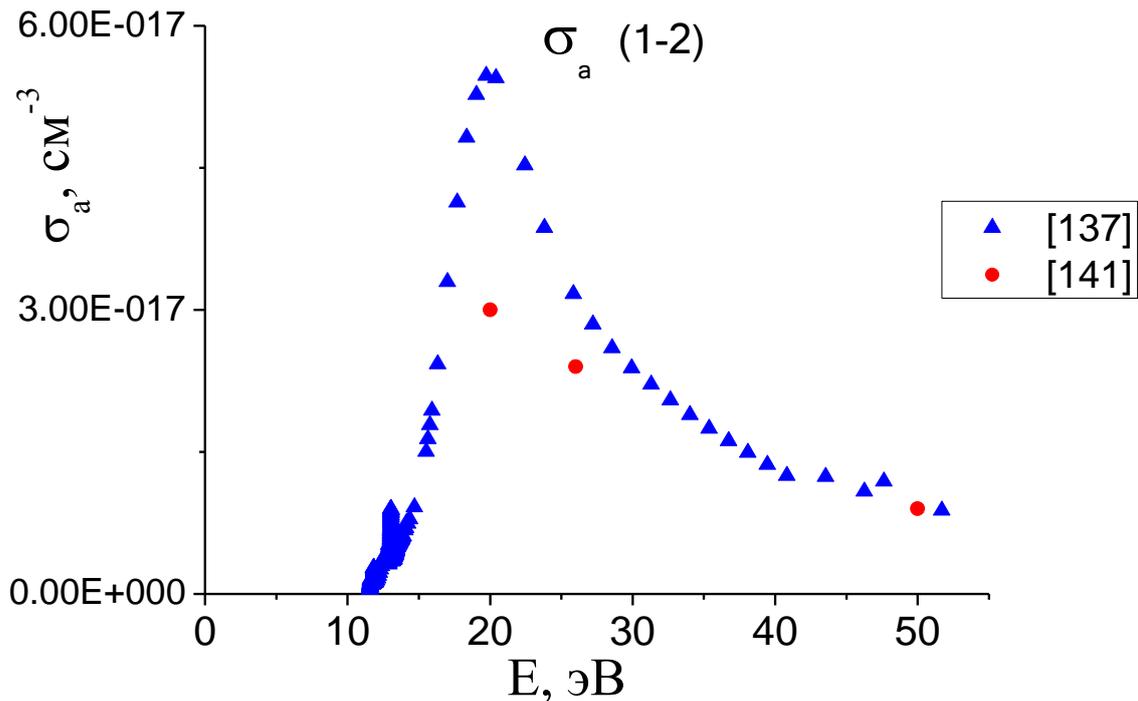


Рисунок 36. Сечения возбуждения электронным ударом σ_a с основного состояния (1) на уровень $1s5$ (2). \blacktriangle - Данные из работы [137], \bullet - из [141].

На рисунке 37 представлены прямые сечения возбуждения электронным ударом из основного уровня на первый возбужденный $1s5$, полученные из двух работ - [137] и [142]. Мы видим достаточно хорошую согласованность данных, полученных из этих работ. Отметим, что такое согласие в пределах 15% наблюдается для всех сечений возбуждения электронным ударом с основного состояния. Большая база данных для сечений была получена в работе [139], в которой авторы экспериментально получили сечения возбуждения электронным ударом с основного состояния на 185 возбужденных (включая ионизационные состояния). На рисунке 38 представлены сечения возбуждения электронным ударом с основного состояния на уровень $2p9$ (номер 7), полученные в работах [137], [139] и [150]. В работе [150] были произведены измерения сечений возбуждения электронным ударом с основного и метастабильного состояний на

вышележащие уровни. Мы видим достаточно хорошую согласованность данных работ [137] и [139], в то же время наблюдается сильное отличие этих результатов от сечений, полученных в работе [150].

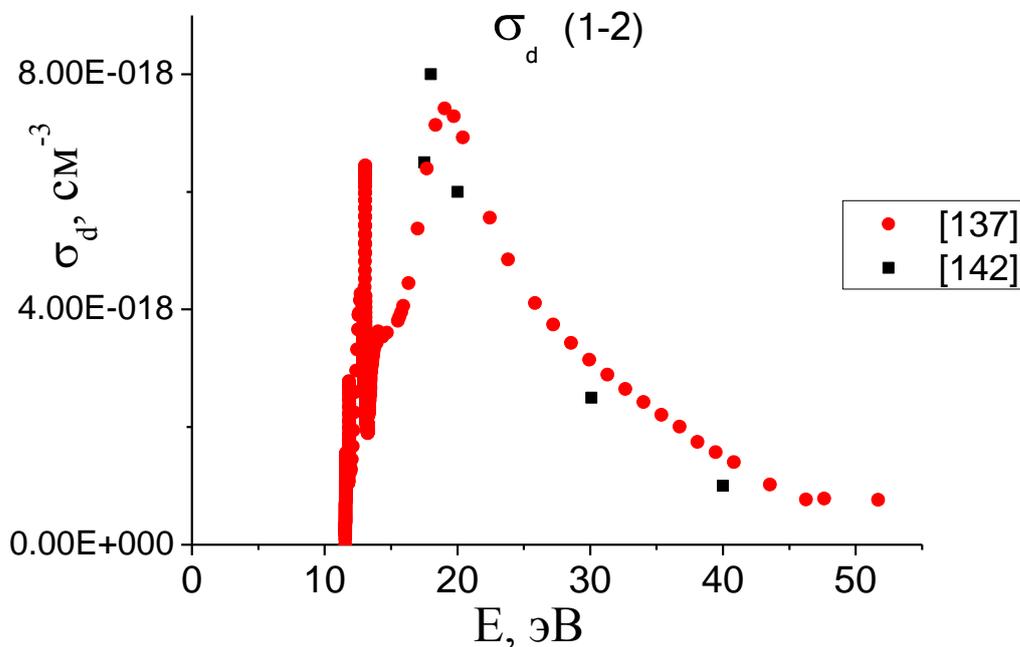


Рисунок 37. Сечения возбуждения электронным ударом σ_d с основного состояния (1) на уровень 1s5 (2). ● - Данные из работы [137], ■ - из [142].

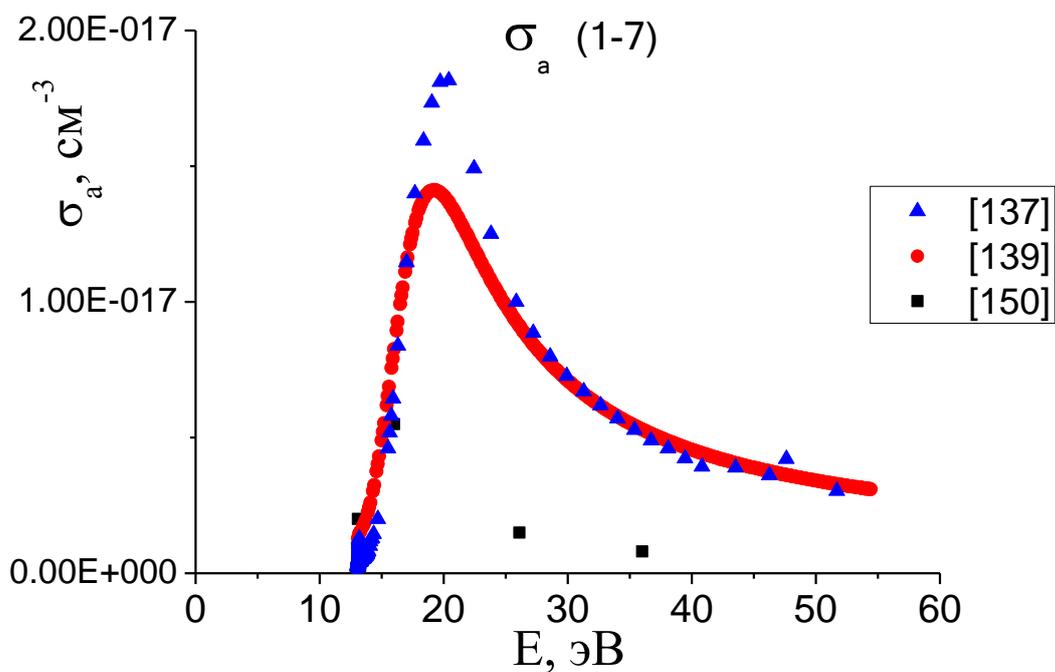


Рисунок 38. Сечения возбуждения электронным ударом σ_a с основного состояния (1) на уровень 2p9 (7). ▲ - Данные из работы [137], ● - из [139], ■ - из [150].

В отличие от возбуждения с основного состояния, в случае возбуждения электронным ударом с возбужденных состояний (в нашей модели речь идет о возбуждении с 1s на 2p-уровни), работ по получению таких сечений не так много. Кроме того, согласованность значений σ_a с возбужденных уровней, полученных в разных работах, значительно ниже. На рисунке 39 представлены сечения возбуждения электронным ударом с метастабильного уровня 1s5 (2) на уровень 2p9 (7), полученные в трех различных работах. В работе [151] были экспериментально измерены сечения возбуждения электронным ударом с основного и с первых двух метастабильных состояний на 2p-уровни в аргоне. Для примера большого отличия в значениях сечений возбуждения с 1s-уровней можно представить значения сечений, представленных в работе [152], - сечения для перехода с уровня 1s5 на 2p9 практически на порядок меньше, чем аналогичные сечения в работах [137, 150, 151].

Таким образом, выбор сечений возбуждения электронным ударом представляет из себя определенные трудности в связи с большим разбросом данных. Сечения, использованные в столкновительно-радиационной модели, построенной в рамках данной работы, брались из работы [137]. Это связано с тем, что, во-первых, данные сечения наилучшим образом согласовывались с большинством экспериментально полученных значений, и, во-вторых, в этой работе представлены все сечения между включенными в модель уровнями. Для учета влияния более высоких (по энергии) уровней брались полные сечения σ_a .

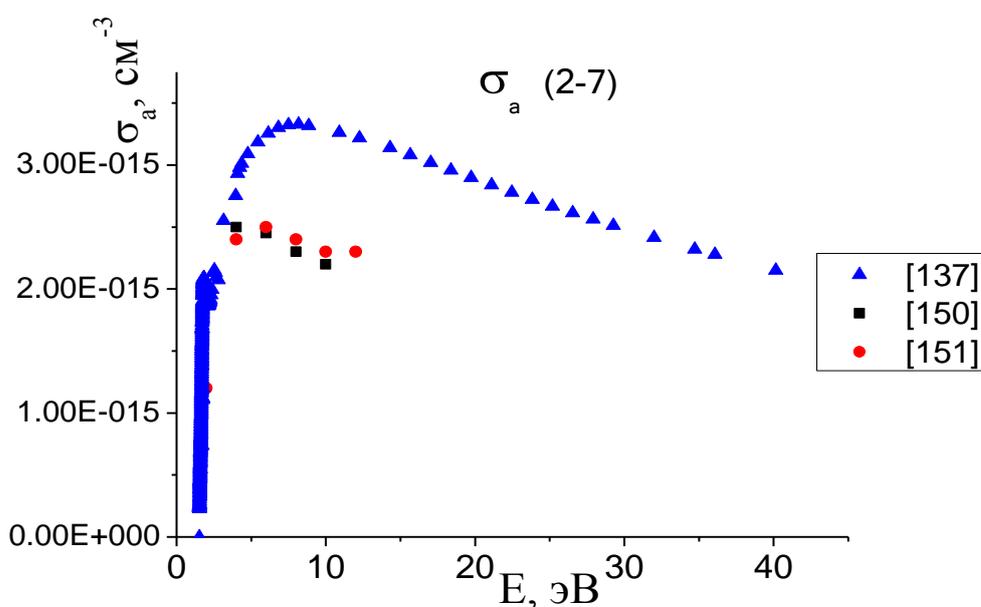


Рисунок 39. Сечения возбуждения электронным ударом σ_a с метастабильного уровня 1s5 (2) на уровень 2p9 (7). \blacktriangle - Данные из работы [137], \blacksquare - из [150], \bullet - из [151].

В модель также были включены процессы радиационного распада, а именно, радиационные переходы с резонансных 1s-состояний (1s4 и 1s2) на основной уровень:

$$A_{1si}^* \rightarrow A_g + h\nu \quad (60),$$

а также переходы с 2p-уровней на 1s-уровни:

$$A_{2pi}^* \rightarrow A_{1sj}^* + h\nu \quad (61).$$

В процессах (60) и (61) A_{1si}^* - резонансный 1s-уровень, $h\nu$ - испущенный в процессе радиационного распада фотон, A_{2pi}^* - 2p-уровень, который радиационно распадается на уровень A_{1sj}^* . Для учета процесса самопоглощения излучения в модели был использован формализм эскейп-фактора [153-157]. Он состоит в том, что, вместо коэффициентов Эйнштейна A_{ij} в кинетических уравнениях, которые решались в столкновительно-радиационной модели, стояла величина $\gamma_{ij}A_{ij}$, где γ_{ij} - эскейп-фактор соответствующего перехода. Значения γ_{ij} лежат внутри интервала (0,1). В данной работе для величины эскейп-фактора радиационных переходов с резонансных 1s-состояний на основное, была использована следующая формула [158, 159]:

$$\gamma_{i1} = 1.9T_D \exp\left(-\frac{\pi T_{CD}^2}{4T_C^2}\right) + 1.3T_C \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}T_{CD}}{2T_C}\right) \quad (62),$$

в которой:

$$\begin{aligned} T_D &= \frac{1}{k_0 R \sqrt{\pi \ln(k_0 R)}} \\ T_C &= \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi} k_0 R}} \\ T_{CD} &= \frac{2a}{\pi \sqrt{\ln(k_0 R)}} \\ k_0 &= \frac{2.1 * 10^{-17} g_i}{E_i^3 \sqrt{T_g}} A_{i1} N_g \\ a &= \left(1 + \frac{3.225 * 10^{-14}}{E_{i1}^3} g_i N_g\right) A_{i1} \frac{4.839 * 10^{-9}}{E_i \sqrt{T_g}} \end{aligned} \quad (63).$$

В выражениях (62) и (63) введены следующие обозначения: k_0 - коэффициент поглощения в центре линии, соответствующей переходу с уровня i на основное состояние, R - эффективный расстояние, на котором происходит вылет излученного фотона из плазменного объема, E_i - энергия уровня i , T_g - температура газа, g_i - статистический вес уровня i , A_{i1} - коэффициент Эйнштейна, N_g - концентрация аргона. Эскейп-фактор переходов 2p-1s рассчитывался по упрощенной формуле Меве (16), в которой $k_{ij}(\Delta\nu=0)$

определялось из выражения (50). Необходимо отметить, что в условиях эксперимента (давление варьировалось в пределах 10-150 мТорр) уширение линий для переходов 2p-1s определялось эффектом Доплера, что и позволило использовать формулу (16). В случае же радиационного распада на основное состояние естественное уширение становится соизмеримо с доплеровским, в связи с этим формула (16) оказывается неприменимой и эскейп-фактор необходимо рассчитывать по общей формуле (62), которая учитывает все три вида уширений (доплеровское, столкновительное и естественное). Отметим, что столкновительным уширением при давлении газа $p=(10-150)$ мТорр можно пренебречь как для переходов 1s-g, так и для 2p-1s. Коэффициенты Эйнштейна и другие характеристики переходов в формулах (16) и (62) брались из базы данных [124].

Помимо процессов возбуждения электронным ударом и радиационного распада, в модели были учтены процессы атом-атомных столкновений:



в результате столкновения атома аргона в основном состоянии A_g^1 с атомом в возбужденном состоянии A_i^* , последний переходит в другое возбужденное состояние A_j^* , при этом изменяется кинетическая энергия атома в основном состоянии A_g^2 . Сечения данного процесса брались из работы [159], в которой также была построена столкновительно-радиационная модель для аргона:

$$\sigma_{ij}^{aa}(E) = b_{ij}(E - E_{ij}) \quad (65),$$

в данном выражении E - кинетическая энергия атома в основном состоянии, E_{ij} - разность энергий уровней i и j , а вид выражения для параметра b_{ij} зависит от значений i и j . В частности, если уровень j относится к 2p-группе, то выражение для b_{ij} имеет вид:

$$b_{ij} = 8.69 * 10^{-18} E_{ij}^{-2.26} \quad (66).$$

Для переходов внутри 1s-группы выражение для параметра b_{ij} записывается по следующим правилам: 1) в случае, когда ($i=2$ и $j=3$) или ($i=4$, $j=5$)

$$b_{ij} = 1.79 * 10^{-20} E_{ij}^{-2.26} \quad (67),$$

2) если $i=2,3$, а $j=4,5$:

$$b_{ij} = 4.8 * 10^{-22} E_{ij}^{-2.26} \quad (68).$$

Отметим, что при давлениях газа, реализуемых в условиях измерений в данной работе, влияние процесса атом-атомных столкновения пренебрежимо мало по сравнению с процессом возбуждения электронным ударом и процессом радиационного распада.

Сечения обратных процессов для возбуждения электронным ударом ((58) и (59)) и атом-атомных столкновений (64) вычислялись из соотношения Клейна-Росселанда [70]:

$$\sigma_{ji}(E) = \frac{g_i}{g_j} \left(1 + \frac{[E_j - E_i]}{E} \right) \sigma_{ij}(E + [E_j - E_i]) \quad (69),$$

в котором E - кинетическая энергия электронов (атомов).

Также в модель был включен процесс гибели метастабильных 1s-уровней на стенках камеры:



в данном выражение A_{1si}^* - один из двух метастабильных 1s-уровней (1s5 и 1s3).

Константа A_d для процесса (70) бралась из [160] и записывалась в виде

$$A_d = \frac{D}{R^2} \quad (71),$$

в котором коэффициент диффузии D :

$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^n \quad (72).$$

В случае аргона $D_0=0.156$, а $n=1.92$ [160], таким образом, константа процесса гибели метастабильных уровней в плазме аргона принимает следующий вид:

$$A_d = \frac{0.156 \left(\frac{T_g}{273.15} \right)^{1.92} \frac{760 * 10^3}{p[\text{мТорр}]}}{R^2} \quad (73).$$

В выражениях (72, 73) T_g - температура газа, $p[\text{мТорр}]$ - давление газа в мТорр, R - диффузионная длина.

5.2. Столкновительно-радиационная модель

В построенной столкновительно-радиационной модели решались пятнадцать кинетических уравнений для основного и первых четырнадцати (по энергии) возбужденных уровней в аргоне относительно концентраций этих уровней. Каждое уравнение представляло собой изменение концентрации уровня в единицу времени вследствие различных процессов, включенных в модель. Уравнение в общем случае можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & \sum_{j<i} n_j n_e Q_{ji}^{ex} + \sum_{j>i} n_j n_e Q_{ji}^{deex} + \sum_{j>i} n_j \gamma_{ji} A_{ji} + \sum_{j \neq i} n_j n_1 Q_{ji}^{at} + \langle i=1 \rangle \sum_{j=2,4} n_j A_d - \\ & - n_i \left(\sum_{j>i} n_e Q_{ij}^{ex} + \sum_{j<i} n_e Q_{ij}^{deex} + \sum_{j<i} \gamma_{ij} A_{ij} + \sum_{j \neq i} n_1 Q_{ij}^{at} + \langle i=2,4 \rangle A_d \right) = 0 \end{aligned} \quad (74).$$

В данном уравнении n_i - концентрация уровня с номером i , n_e - концентрация электронов, Q_{ij}^{ex} ($Q = \langle \sigma v \rangle$) - константа возбуждения электронным ударом с уровня i на уровень j , Q_{ij}^{deex} - константа девозбуждения электронным ударом с уровня i на уровень j , A_{ij} - коэффициент Эйнштейна, Q_{ij}^{at} - константа атом-атомных столкновений типа (64), A_d - константа диффузии метастабильных состояний на стенки камеры, n_1 - концентрация атомов в основном состоянии, γ_{ij} - эскейп-фактор, соответствующий переходу с уровня i на уровень j . Символ $\langle \text{условие} \rangle$ обозначает, что последующий член не равен нулю только при выполнении условия в скобках. Таким образом, кинетическое уравнение (74) представляет собой разность процессов заселения и опустошения уровня i . Процессы заселения состояния i включают в себя: возбуждение электронным ударом с нижележащих состояний (член $\sum_{j<i} n_j n_e Q_{ji}^{ex}$), девозбуждение электронным ударом с вышележащих состояний ($\sum_{j>i} n_j n_e Q_{ji}^{deex}$), разрешенные процессы радиационного распада с вышележащих состояний ($\sum_{J>i} n_j \gamma_{ji} A_{ji}$), приход за счет атом-атомных столкновений ($\sum_{j \neq i} n_j n_1 Q_{ji}^{at}$), а также увеличение числа атомов в основном состоянии за счет гибели метастабильных состояний на стенках камеры ($\langle i=1 \rangle \sum_{j=2,4} n_j A_d$). Аналогично процессы опустошения уровня i состоят из: возбуждения электронным ударом с уровня i на вышележащие состояния ($\sum_{j>i} n_i n_e Q_{ij}^{ex}$), девозбуждения электронным ударом с уровня i на нижележащие состояния ($\sum_{j<i} n_i n_e Q_{ij}^{deex}$), радиационный уход ($\sum_{J<i} n_i \gamma_{ij} A_{ij}$), уход посредством атом-атомных столкновений ($\sum_{j \neq i} n_i n_1 Q_{ij}^{at}$), также в случае двух метастабильных 1s-состояний следует учитывать опустошение за счет гибели на стенках камеры ($\langle i=2,4 \rangle A_d$).

Построенные таким образом 15 кинетических уравнений (74) решались методом итераций относительно 15 концентраций n_i . В данной системе все величины, кроме концентраций уровней аргона, считались известными. На каждом шаге по известным значениям ФРЭЭ и сечениям учитываемых процессов, а также по полученным на предыдущем шаге значениям населенностей, происходил расчет констант скоростей

реакций и расчет эскейп-факторов радиационных переходов. Константы скоростей процессов рассчитывались по формуле:

$$Q_{ij} = \sqrt{\frac{2}{m_0}} \int_0^{\infty} \sigma_{ij}(E) f(E) \sqrt{E} dE \quad (75),$$

в которой m - масса или электрона (в случае расчета констант процесса возбуждения электронным ударом) или атома аргона (в случае расчета константы процесса атом-атомных столкновений), $\sigma_{ij}(E)$ - сечение соответствующего процесса, $f(E)$ - ФР или электронов или атомов.

В наших условиях при выборе вида функции распределения $f(E)$ было необходимо учесть, что в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона распределение электронов по энергиям хорошо описывается двухтемпературной функцией распределения [161-163], причем соотношение горячих и холодных электронов в условиях, близких к условиям проведенных в работе экспериментов, меняется слабо и составляет приблизительно 1 к 8-9. В то же время в формулу для ФРЭЭ был включен и параметр x , который в работе [98] определял отличие функции распределения от максвелловской. Таким образом, ФРЭЭ $f(E)$ в данной работе была представлена в следующем виде:

$$f(E) = A_{low} * [(T_e^{low})^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp(-E/T_e^{low})] + \quad (76),$$

$$+ A_{high} * [C_1 (T_e^{high})^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp(-C_2 (E/T_e^{high})^x)]$$

в котором коэффициенты A_{low} и A_{high} определяются нормировкой ФРЭЭ и соотношением между количеством холодных и горячих электронов, T_e^{low} и T_e^{high} - эффективные температуры холодных и горячих электронов, коэффициенты C_1 и C_2 определяются следующими выражениями:

$$C_1 = x \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{[\Gamma(5/2x)]^{\frac{3}{2}}}{[\Gamma(3/2x)]^{\frac{5}{2}}} \quad (77),$$

$$C_2 = \left(\frac{2}{3} \right)^x \left[\frac{\Gamma(5/2x)}{\Gamma(3/2x)} \right]^x$$

В выражениях (77): $\Gamma(y)$ - гамма функция. Таким образом, ФРЭЭ описывалась тремя параметрами, - T_e^{low} , T_e^{high} и x . Отметим, что при выполнении условий:

$$T_e^{low} = T_e^{high} \quad (78)$$

$$x = 1$$

ФРЭЭ, описываемая выражением (76), становится Максвелловской.

Далее решается система нелинейных уравнений относительно населенностей. Таким образом, совокупность значений населенностей уровней в аргоне на k -ом шаге итерации $[n_i^k]$ выражается через совокупность значений концентраций на предыдущем шаге $[n_i^{k-1}]$. Решением системы уравнений служит предел, к которому сходится совокупность значений $[n_i^k]$ при $k \rightarrow \infty$:

$$[n_i] = \lim_{k \rightarrow \infty} [n_i^k] \quad (79).$$

Данная модель позволяет рассчитывать теоретические зависимости населенностей уровней аргона от концентрации и функции распределения электронов, а также позволяет объяснить их на основе рассчитанных констант процессов. Также в модели была возможность выключать определенные уровни и (или) процессы, что позволяло лучше понять кинетику между рассматриваемыми в модели состояниями. Так, для примера, в рамках построенной столкновительно-радиационной модели был получен график зависимости концентраций уровней из 1s-группы атома аргона (двух метастабильных 1s5 и 1s3 и двух резонансных 1s4 и 1s2) от концентрации электронов, - рисунок 40. ФРЭЭ при этих расчетах предполагалась Максвелловской с $T_e=2.5$ и не зависящей от концентрации электронов. Давление p при расчетах предполагалось постоянным и равным 20 мТорр, температура газа $T_g=350$ К. Концентрация электронов изменялась в диапазоне от 10^9 см⁻³ до 10^{11} см⁻³, этот диапазон приблизительно соответствует области изменения n_e в проведенных в рамках данной работы экспериментов.

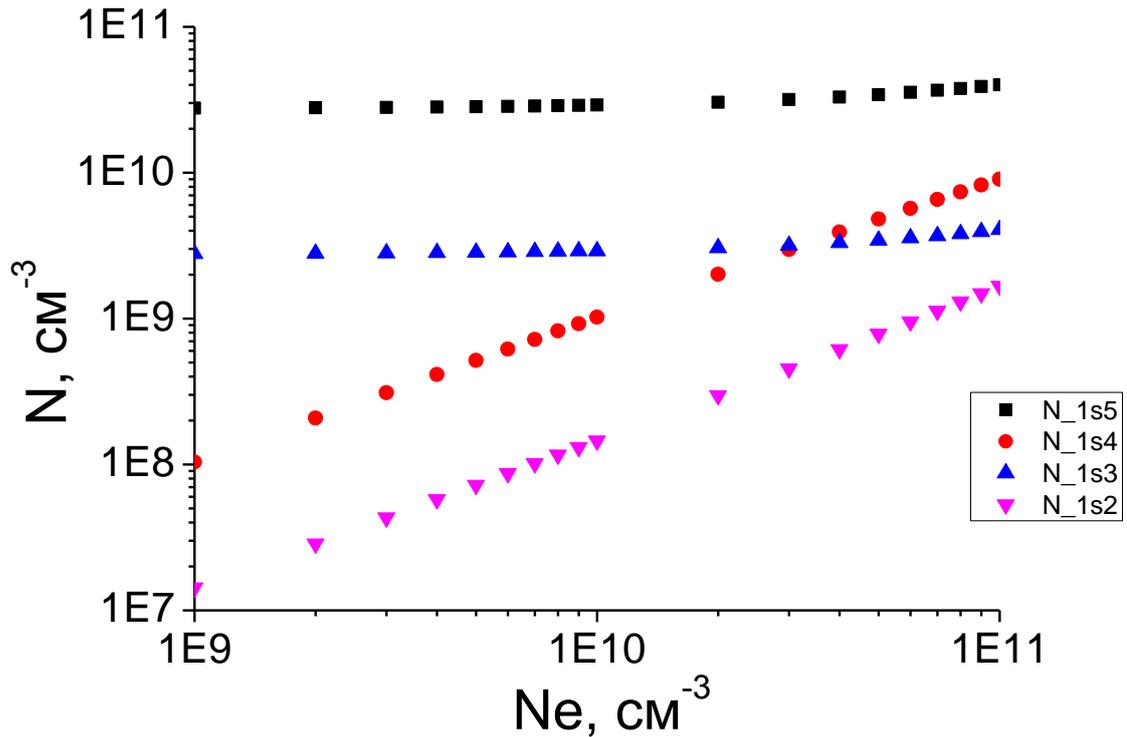


Рисунок 40. Зависимости концентраций возбужденных 1s-уровней атома аргона от концентрации электрона, полученные в рамках столкновительно-радиационной модели. ■ - Концентрация уровня 1s5, ● - 1s4, ▲ - 1s3, ▼ - 1s2.

Как видно из рисунка, концентрации метастабильных уровней в данном диапазоне не зависят от концентрации электронов, в то время как концентрации резонансных уровней увеличиваются при возрастании n_e . Данное различие можно объяснить различными преобладающими механизмами опустошения метастабильных и резонансных уровней. В данном диапазоне концентраций электронов уход с уровней 1s5 и 1s3 в основном определяется процессом девозбуждения электронным ударом, в то время как основной механизм опустошения резонансных 1s4 и 1s2 уровней - радиационный распад в основное состояние. Основной же канал заселения всех четырех уровней из 1s-группы - возбуждение электронным ударом с основного состояния. Таким образом, для метастабильных уровней и заселение, и опустошение пропорционально концентрации электронов, именно поэтому концентрации этих уровней не зависят от n_e . В случае резонансных уровней заселение вновь пропорционально n_e , в то же время опустошение от n_e не зависит. Поэтому концентрации этих уровней линейно зависят от n_e . Так, значение выражения $n_e \left(\sum_{j<i} Q_{ij}^{deex} + \sum_{j>i} Q_{ij}^{ex} \right)$, которое определяет расселение уровня i посредством процессов возбуждения/девозбуждения электронным ударом, для резонансного уровня 1s2 при $n_e = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ оказывается равным $8\,743 \text{ с}^{-1}$. Опустошение уровня 1s2 посредством

радиационного распада в основное состояние описывается членом $\gamma_{51}A_{51}$, значение которого $91\,578\text{ с}^{-1}$. Численно сравнивая механизмы опустошения резонансного уровня $1s_2$ процессом возбуждения/девозбуждения электронным ударом и процессом радиационного распада, можно сделать вывод о том, что основной канал опустошения этого уровня - радиационный распад на основное состояние, который не зависит от концентрации электронов.

Необходимо учитывать и перемешивание уровней внутри $1s$ -группы благодаря процессам возбуждения/девозбуждения электронным ударом как непосредственно внутри группы, так и через вышележащие $2p$ -уровни (во втором случае возбужденные посредством возбуждения электронным ударом $2p$ -уровни радиационно распадаются на уровни $1s$ -группы). Если перемешивание уровней велико, то все 4 уровня начинают вести себя как единый уровень. Таким образом, при дальнейшем увеличении n_e ($>10^{11}\text{ см}^{-3}$), возникает зависимость от концентрации электронов, близкая к линейной, а также

выравнивание значений $\frac{N(1s_i)}{g(1s_i)}$ для этих уровней. Линейная зависимость возникает из-за

того, что основным механизмом опустошения такого единого уровня служит радиационный распад на основное состояние. При дальнейшем увеличении концентрации электронов опустошение $1s$ -уровней процессом девозбуждения электронным ударом на основное состояние становится основным каналом расселения, превышая радиационный распад. При этом концентрации $N(1s_i)$ перестают зависеть от концентрации электронов.

Сделаем оценку, при каких значениях концентрации электронов n_e процесс опустошения $1s$ -уровней посредством девозбуждения электронным ударом становится преобладающим. Величина $\gamma_{31}A_{31} + \gamma_{51}A_{51}$, определяющая радиационный распад единого $1s$ -уровня на основное состояние, практически не зависит от концентрации электронов (небольшая зависимость есть, так как концентрация основного состояния, от которой зависят величины эскейп-факторов γ_{31} и γ_{51} , слабо увеличивается при увеличении n_e) и

имеет порядок величины 10^6 с^{-1} . Величина $\sum_{i=2}^5 Q_{i1}^{dex}$, определяющая распад единого $1s$ -

уровня процессом девозбуждения электронным ударом на основное состояние, имеет

порядок величины $10^{-8}\text{ см}^3\text{ с}^{-1}$. Таким образом, величина $n_e \sum_{i=2}^5 Q_{i1}^{dex}$, становится одного

порядка с $\gamma_{31}A_{31} + \gamma_{51}A_{51}$, при значении концентрации электронов $\sim 10^{14}\text{ см}^{-3}$.

Приблизительно при таких значениях концентраций, основным механизмом опустошения единого $1s$ -уровня становится девозбуждение электронным ударом на основное

состояние. Таким образом, в области при $n_e \gtrsim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, и заселение, и опустошение 1s-уровней, пропорционально концентрации электронов, поэтому концентрации этих уровней (1s-группа) перестают зависеть от n_e . Стоит отметить, что в приведенных выше оценках ФРЭЭ предполагалась Максвелловской с $T_e=2.5$ эВ и не зависящей от концентрации электронов, при других ФРЭЭ и другом давлении области роста концентраций от n_e , а также области эффективного перемешивания уровней и области выхода на константу, могут сдвигаться по оси значений n_e .

Небольшой рост метастабильных уровней 1s5 и 1s3 в области n_e , в которой еще не происходит эффективное перемешивание с резонансными состояниями, может быть связан с гибелью метастабильных уровней на стенках камеры. Действительно, процесс (70) представляет из себя опустошение метастабильных уровней, не зависящее от концентрации электронов. Еще одной причиной роста метастабилей может быть независимый от n_e уход, связанный с атом-атомными столкновениями - (64), однако при исследуемых в эксперименте давлениях данный процесс незначителен по сравнению с другими каналами опустошения. Для примера, сравним процессы опустошения метастабильного уровня 1s5 девозбуждением электронным и ударом и с помощью атом-атомных столкновений при $n_e = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (ФРЭЭ предполагаем Максвелловской с $T_e=2.5$ эВ). Величина $n_e Q_{21}^{dex}$, характеризующая расселение уровня 1s5 посредством девозбуждения электронным ударом на основное состояние, получается в 15 раз большей, чем величина $n_1 \sum_{j>i} Q_{ij}^{at}$. Также, в рамках модели можно было проверять значимость тех или иных процессов с помощью выключения их из расчетов. Так, исключив из расчетов процессы атом-атомных столкновений (64), графики на рисунке 40 изменились бы менее, чем на 0.5%.

В то же время в рамках данной модели можно по известным значениям населенностей уровней найти соответствующие этим населенностям концентрацию и функцию распределения электронов. То есть, получив с помощью описанных выше двух экспериментальных методов, концентрации первых четырех возбужденных уровней в аргоне, можно из модели получить ФРЭЭ и концентрацию электронов. В более общем случае этот метод сводится к методу, описанному в работе [103], в которой ФРЭЭ находилась путем минимизации отличий экспериментального и теоретического спектров. В построенной столкновительно-радиационной модели помимо концентраций возбужденных уровней, выходными параметрами служат интенсивности линий переходов

2p-1s. Необходимо отметить, что два экспериментальных метода не требуют априорных знаний ФРЭЭ и n_e .

5.3. Обсуждение результатов в рамках столкновительно-радиационной модели

Как было отмечено выше, по рассчитанным в рамках модели константам различных процессов можно судить о преобладающих механизмах заселения/опустошения того или иного уровня, что позволяет описать полученные экспериментальные зависимости. На рисунке 34 были представлены экспериментальные результаты - зависимости населенностей 1s-уровней в высокочастотном емкостном разряде аргона от концентрации электронов. Концентрации метастабильных уровней (1s5 и 1s3) практически не зависели от концентрации электронов, в то время концентрации резонансных состояний (1s4 и 1s2) увеличивались с ростом n_e .

В таблице 5 представлены относительные вклады различных процессов в опустошении первых четырех возбужденных состояний в аргоне для $n_e = 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Как видно из таблицы, в случае метастабильных уровней в их расселении преобладают процессы, линейно зависящие от концентрации электронов, именно поэтому населенности данных уровней не зависят от n_e , - рисунок 34 (и заселение, и опустошение метастабильных уровней пропорционально концентрации электронов). Процесс, не зависящий от n_e , играют лишь небольшую роль (<10%) в опустошении уровней 1s5 и 1s3. Для резонансных уровней мы наблюдаем обратную ситуацию, - преобладание в опустошении процесса, не зависящего от концентрации электронов, а именно, радиационного распада на основной уровень. Поэтому на рисунке 34 населенности уровней 1s4 и 1s2 растут с ростом концентрации электронов.

| | Возбуждение/девозбуждение электронным ударом | Радиационный распад | Атом-атомные столкновения | Гибель на стенках |
|-----|--|---------------------|---------------------------|-------------------|
| 1s5 | 91.06% | - | 0.00% | 8.93% |
| 1s4 | 19.12% | 80.87% | 0.02% | - |
| 1s3 | 92.68% | - | 0.00% | 7.31% |
| 1s2 | 3.68% | 96.32% | 0.00% | - |

Таблица 5. Вклад различных процессов в опустошение первых четырех возбужденных уровней в аргоне. Расчеты проводились при $n_e=10^{10} \text{ см}^{-3}$, давлении 50 мТорр, ФРЭЭ предполагалась Максвелловской с $T_e=3 \text{ эВ}$.

Стоит отметить, что в представленных выше рассуждениях, мы не рассматриваем перемешивание 1s-уровней, которое теоретически могло бы приводить к возникновению зависимости концентрации метастабильных уровней от n_e благодаря уходу на основное состояние посредством радиационного распада с резонансных уровней. Однако, в том

диапазоне n_e , при котором мы работаем в рамках эксперимента, эффективного перемешивание не происходит. Такой вывод можно сделать из того факта, что в рамках наших измерений не происходит выравнивание значений $\frac{N(1s_i)}{g(1s_i)}$ для 1s-уровней.

В рамках столкновительно-радиационной модели было показано, что в случае максвелловской функции распределения электронов по энергии ни при каких температурах электронов мы не имеем удовлетворительного согласия рассчитанных и экспериментально измеренных населенностей 1s-уровней. Столкновительно-радиационная модель позволила получить ФРЭЭ. Однако, стоит отметить, что ФРЭЭ искалась в виде (76) с известным значением $T_e^{high} = 3\text{эВ}$ (с помощью ленгмюровского зонда, вставляемого в плазму, была получена температура электронов $\sim 3\text{эВ}$). Таким образом, искалось значение параметра χ , а также значения T_e^{low} из условия максимального соответствия измеренных и рассчитанных населенностей для всех четырех уровней. Наилучшее согласие было получено в случае немаксвелловской функции распределения с $T_e^{low} = 1\text{эВ}$ и параметром $\chi=1.3$. Таким образом, совместное использование оптического эмиссионного метода и зонда Ленгмюра в эксперименте, а также использование построенной столкновительно-радиационной модели, позволили получить концентрацию электронов n_e и 3-х параметрическую ФРЭЭ. Величины n_e и T_e^{high} получены зондом Ленгмюра. Параметры χ и T_e^{low} вычислены с помощью столкновительно-радиационной модели с использованием населенностей уровней, полученных с помощью оптического эмиссионного метода, а также величин n_e и T_e^{high} . Стоит отметить, что величины χ и T_e^{low} оказались практически независимыми от концентрации электронов.

Параметр χ , больший 1, характеризуется большим по сравнению с максвелловским распределением наклоном ФРЭЭ в диапазоне энергий $> 10\text{эВ}$. В работе [45] увеличение наклона ФРЭЭ при энергиях электронов $>10\text{эВ}$ было показано зондовыми методами для плазмы емкостного разряда, а в работе [164] - для плазмы индуктивного разряда. Это увеличение наклона ФРЭЭ связывают с потерями энергичных электронов на стенках камеры, так как они не задерживаются пристеночным потенциалом [165].

Заключение

В диссертационной работе были получены следующие результаты:

- 1) Впервые исследованы механизмы модификации различных пористых low-k образцов под воздействием УФ излучения, соответствующего пяти различным длинам волн: $\lambda = 13.5$ нм (излучение плазмы паров олова), $\lambda = 58$ нм (излучение гелиевой плазмы), $\lambda = 106$ нм (излучение плазмы аргона), $\lambda = 147$ нм (излучение плазмы ксенона) и $\lambda = 193$ нм (излучение ArF лазера). Показано, что под воздействием УФ излучения ArF лазера модификации пористых пленок практически не происходит. Под воздействием УФ излучения, соответствующего меньшим значениям длин волн, исследуемые образцы деградировали. Под действием УФ излучения уменьшалась концентрация Si-CH₃ связей в пленке, вследствие чего она становилась гидрофильной и теряла свои основные преимущества перед традиционно используемым в микроэлектронике диоксидом кремния SiO₂.
- 2) Впервые предложена теоретическая модель, позволяющая описать изменения концентрации Si-CH₃ связей в образце под воздействием УФ излучения. Для количественного описания этих изменений в модели использованы понятия сечения фотопоглощения $\sigma_{РА}$ и квантового выхода диссоциации ϕ . Данные параметры были получены для каждой из исследуемых пленок при воздействии УФ излучения пяти различных источников, путем сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей. Показана возможность использования данных параметров для оценки глубины проникновения УФ излучения в пленки, а также степени воздействия излучения на образец.
- 3) Показано, что наибольшая деградация исследуемых low-k пленок происходит при их взаимодействии с УФ излучением плазмы ксенона, - $\lambda = 147$ нм. Это связано с тем, что сечение фотопоглощение в этом случае относительно невелико, в результате чего излучение проникает глубоко внутрь пленки. В то же время, значение квантового выхода диссоциации в этом случае достаточное для эффективного разрыва Si-CH₃ связей. Таким образом, под воздействием УФ излучения с $\lambda = 147$ нм происходит деградация по всему объему пленки. УФ излучение плазмы паров олова ($\lambda = 13.5$ нм) также проникает глубоко в образец, однако в этом случае деградация low-k пленок значительно меньше из-за меньших значений квантового выхода диссоциации. Принципиально иная картина наблюдается при воздействии на исследуемые образцы УФ излучения гелиевой плазмы и плазмы аргона. В этих случаях, из-за относительно большого значения сечения фотопоглощения, излучение не проникает глубоко в образец и серьезно модифицирует лишь верхние слои исследуемой пленки. Стоит

отметить, что наибольшая деградация пористых пленок достигается в случае, когда УФ излучение проникает на всю глубину пленки.

- 4) Проведено исследование влияния пористости на степень деградации low-k материалов под действием УФ излучения. Установлено, что деградация low-k пленок существенным образом увеличивается при увеличении значения пористости. Более того, существует критическое значение пористости (вблизи 50%), при котором наблюдается резкий скачок степени деградации исследуемых материалов. В рамках данного исследования использовались три различные low-k пленки с разными значениями пористости, но со схожим химическим составом и одинаковой технологией производства (пленки SBA).
- 5) Для возможности осуществления контроля интенсивности УФ излучения на примере плазмы аргона реализованы два независимых оптических метода диагностики концентраций первых четырех возбужденных состояний в высокочастотном емкостном разряде аргона. Концентрации измерялись методом самопоглощения линий излучения возбужденных атомов и методом, основанном на измерении отношений интенсивностей линий излучения. Измерения проведены при различных давлениях (от 10 мТорр до 150 мТорр) газа в реакторе, а также при различных значениях вкладываемой в разряд мощности (от 0 Вт до 40 Вт). Продемонстрировано преимущество метода самопоглощения над методом, основанным на измерении отношения интенсивностей спектральных линий. В методе самопоглощения возможно измерение населенности каждого уровня с использованием нескольких линий излучения, что позволяет получать более точные значения концентраций. Показана возможность использования реализованных методов для диагностики интенсивности УФ излучения.
- 6) Изучена возможность снижения уровня интенсивности УФ излучения в высокочастотном емкостном разряде плазмы аргона, которая основана на добавлении примесей молекулярных газов (кислород, водород и азот) в основной газ аргон. Показано, что добавление примесей молекулярных газов приводит к существенному уменьшению интенсивности УФ излучения.
- 7) Исследовано поведение населенностей двух метастабильных и двух нижних резонансных уровней атома аргона от концентрации электронов. Населенности резонансных уровней растут с ростом концентрации электронов, а населенности метастабильных уровней не зависят от n_e .
- 8) Для интерпретации полученных экспериментальных зависимостей концентраций возбужденных уровней атома аргона построена столкновительно-радиационная

модель, на основе которой интерпретированы полученные результаты. Показано, что различное поведение метастабильных и резонансных уровней связано с различными преобладающими каналами их дезактивации. Основным каналом опустошения резонансных уровней - радиационный распад, в то время как метастабильные уровни рассеиваются в основном благодаря девозбуждению электронным ударом. На основе построенной модели, совместно с использованием зондовых измерений, получена возможность анализа функции распределения электронов по энергиям, существенно отличающейся от максвелловской.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Александру Сергеевичу Ковалеву за постановку интересных задач, помощь и постоянное внимание в процессе выполнения диссертационной работы. Также автор искренне признателен сотрудникам отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ Анне Николаевне Васильевой, Дмитрию Викторовичу Лопаеву, Сергею Михайловичу Зырянову, Александру Турсуновичу Рахимову, Татьяне Викторовне Рахимовой, Дмитрию Григорьевичу Волошину, Юрию Александровичу Манкелевичу, Ольге Вячеславовне Прошиной и Александру Петровичу Палову, а также сотруднице Института Спектроскопии РАН Надежде Николаевне Новиковой, при личном участии которых получены представленные в диссертационной работе результаты. Автор благодарен сотрудникам Университета Дрейка (США) Клаусу Бортчату и Олегу Затсаринному за предоставление базы данных сечений, использованных в работе для построения столкновительно-радиационной модели. Также хочу поблагодарить Константина Николаевича Кошелева за обсуждение научных проблем, возникавших при выполнении работы. Отдельную благодарность хочу выразить своей семье, поддерживающей меня в процессе написания работы.

Литература

1. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva, O.V. Proshina, O.V. Braginsky, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Modification of organosilicate glasses low-k films under extreme and vacuum ultraviolet radiation" // *Appl. Phys. Lett.* V. 102, P. 111902. 2013.
2. T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, Y.A. Mankelevich, D.V. Lopaev, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, K. Kurchikov, O.V. Proshina, D.G. Voloshin, N.N. Novikova, M.B. Krishtab and M.R. Baklanov. "Low-k films modification under EUV and VUV radiation" // *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 47, P. 025102. 2014.
3. А.Н. Васильева, Д.Г. Волошин, А.С. Ковалев, К.А. Курчиков. "Измерение населенностей метастабильных и резонансных уровней в плазме высокочастотного емкостного разряда в аргоне" // *Физика плазмы.* Т. 41, №5, С. 1-8. 2015.
4. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low-k films: I. Fluorination and damage" // *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 48, P. 175203. 2015.
5. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, K.A. Kurchikov, S.M. Zyryanov, A.P. Palov, O.V. Proshina, K.I. Maslakov and M.R. Baklanov. "Interaction of F atoms with SiOCH ultra-low-k films. Part II: etching" // *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 48, P. 175204. 2015.
6. K. Kurchikov, A. Kovalev, A. Vasilieva, O. Braginsky. "Spectroscopic determination of excited atomic states populations in CCP Ar discharge" // *Bulletin of the 66th Annual Gaseous Electronics Conference.* 2013. Princeton, USA.
7. K.A. Kurchikov, A.S. Kovalev, A.N. Vasilieva. "Determination of the metastable and resonance excited atomic states populations in CCP Ar discharge using OES techniques" // *Joint ICTP-IAEA Advanced School and Workshop on Modern Methods in Plasma Spectroscopy.* 2015. ICTP-Miramare, Trieste, Italy.
8. D.V. Lopaev, T.V. Rakhimova, Y.A. Mankelevich, K.A. Kurchikov, S.M. Zyryanov, A.I. Zotovich, M.R. Baklanov. "Effect of VUV photons on low-k OSG damage and etching by F atoms at the lowered temperature" // *Plasma Etch and Strip in Microtechnology.* 2015. Leuven, Belgium.
9. S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, A.P. Palov, T.V. Rakhimova, E.N. Voronina, N.N. Novikova and M.R. Baklanov. "Low-k OSG damage and etching by F atoms at lowered temperatures" // *ISPC 22nd International Symposium on Plasma Chemistry.* 2015. Antwerp, Belgium.

10. С.Г. Калашников. "Электричество" // ФИЗМАТЛИТ. 2003.
11. А.Н. Матвеев. "Электричество и магнетизм" // Высшая школа. 1983.
12. Ж. М. Рабаи, А. Чандракасан, Б. Николич. "Цифровые интегральные схемы. Методология проектирования" // Вильямс.2007.
13. Д.В. Сивухин. "Общий курс физики. Том 3. Электричество" // ФИЗМАТЛИТ. 2004.
14. T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, E.M. Malykhin, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov. "Recombination of O and H atoms on the surface of nanoporous dielectrics" // Plasma Science, IEEE Transactions. V. 37, №9, P. 1697-1704. 2009.
15. Jong-Hee Park. "Chemical Vapor Deposition" // ASM International. 2001.
16. F. Shimura. "Semiconductor Silicon Crystal Technology" // ACADEMIC PRESS (San Diego, California). 1989.
17. V. Jousseume, A. Zenasni, O. Gourhant, L. Favennec and M.R. Baklanov. "Advanced interconnects for ULSI Technology" // Wiley (New York). 2012.
18. M. R. Baklanov, L.L. Vasilyeva, T.A. Gavrilova, F.N. Dultsev, K.P. Mogilnikov and L.A. Nenasheva. "Porous structure of SiO₂ films synthesized at low temperature and pressure" // Thin Solid Films. V. 171, №1, P. 43-52. 1989.
19. H. Yasuda. "Plasma Polymerization" // ACADEMIC PRESS (New York). 1985.
20. M. E. Davis. "Ordered porous materials for emerging applications" // Nature. V. 417, P. 813-821. 2002.
21. C. J. Brinker and G.W. Scherer. "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" // ACADEMIC PRESS. 1990.
22. Y.F. Lu, G.Z. Cao, R.P. Kale, S. Prabakar, G.P. Lopez and C.J. Brinker. "Microporous silica prepared by organic templating: relationship between the molecular template and pore structure" // Chem. Mater. V. 11, №5, P. 1223-1229. 1999.
23. K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Iacopi, S.H. Brongersma and Z.S. Yanovitskaya. "Low dielectric constant materials for microelectronics" // J. Appl. Phys. V. 93 №11, P. 8793-8841. 2003.
24. T. Usami, K. Shimokawa and M. Yoshimaru. "Low dielectric constant interlayer using fluorine-doped silicon oxide" // Jpn. J. Appl. Phys. V. 33, 1B, P. 408. 1994.
25. S.M. Lee, M. Park, K.C. Park, J.T. Bark, J. Jang. "Low dielectric constant fluorinated oxide films prepared by remote plasma chemical vapor deposition" // Jpn. J. Appl. Phys. V. 35, 2B, P. 1579. 1996.

26. B.K. Hwang, J.H. Choi, S.W. Lee, K. Fujihara, U.I. Chung, S.I. Lee and M.Y. Lee.
"Elimination of Al line via resistance degradation under HTS test in application of F-doped oxide as intermetal dielectric" // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 35, №1, 2B, P. 1588. 1996.
27. J.M. Paik, H. Park and Y.C. Joo. "Effect of low-k dielectric on stress and stress-induced damage in Cu interconnects" // *Microelectron. Eng.* V. 71, P. 348-357. 2004.
28. Ю.В. Киреев, А.А. Столяров. "Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы" // *Техносфера*. 2006.
29. А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. "Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров" // *Физматлит*. 2001.
30. А.Н. Матвеев. "Оптика" // *Высшая школа*. 1985.
31. А. Рогальский. "Инфракрасные детекторы" // *Наука*. 2003.
32. А.М. Попов, О.В. Тихонова. "Лекции по атомной физике" // *Москва*. 2007.
33. Дж. Чепмен. "Практическая органическая масс-спектрометрия" // *Мир*. 1988.
34. Г. Томас, М. Гориндж. "Просвечивающая электронная микроскопия" // *Наука*. 1983.
35. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin and F.N. Dultsev. "Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry" // *J. Vac. Sci. Technol. B.* V. 18, №3, P. 1385-1391. 2000.
36. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov and Q.T. Le. "Quantification of processing damage in porous low dielectric constant films" // *Microelectron. Eng.* V. 83, P. 2287. 2006.
37. D. Shamiryan, M.R. Baklanov and K. Maex. "Diffusion barrier integrity evaluation by ellipsometric porosimetry" // *J. Vac. Sci. Technol. B.* V. 21, №1, P. 220-226. 2003.
38. J.N. Sun, D.W. Gidley, T.L. Dull, W.E. Frieze, A.F. Yee, E.T. Ryan, S. Lin and J. Wetzel. "Probing diffusion barrier integrity on porous silica low-k thin films using positronium annihilation lifetime spectroscopy" // *J. Appl. Phys.* V. 89, P. 5138. 2001.
39. W. Wu, W.E. Wallace, E.K. Lin, G.W. Lynn, C.J. Glinka, E.T. Ryan and H.M. Ho. "Properties of nanoporous silica thin films determined by high-resolution x-ray reflectivity and small-angle neutron scattering" // *J. Appl. Phys.* V. 87, №3, P. 1193-1200, 2000.
40. V. Kazmiruk. "Scanning Electron Microscopy" // *InTech*. 2012.
41. К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. "Введение в физику поверхности" // *Наука*. 2006.
42. A. Friedman. "Plasma Chemistry" // *Cambridge University Press (Cambridge)*. 2008.
43. R.J. Shul and S.J. Pearton. "Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques" // *Springer*. 2000.

44. E. Amanatides and D. Mataras. "Frequency variation under constant power conditions in hydrogen radio frequency discharges" // *J. Appl. Phys.* V. 89, №3, P. 1556-1566. 2001.
45. E. Abdel-Fattah and H. Sugai. "Influence of excitation frequency on the electron distribution function in capacitively coupled discharges in argon and helium" // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 42, №1, P. 6569. 2003.
46. K. Kurihara, Y. Yamaoko, K. Karahashi and M. Sekine. "Measurements of desorbed products by plasma beam irradiation on SiO₂" // *J. Vac. Sci. Technol. A.* V. 22, №6, P. 2311-2314. 2004.
47. B.C. Bittel, P.M. Lenahan and S.W. King. "Ultraviolet radiation effects on paramagnetic defects in low-k dielectrics for ultralarge scale integrated circuit interconnects" // *Applied Physics Letters.* V. 97, P. 063506. 2010.
48. N. Matsunaga, H. Okumura, B. Jinnai and S. Samukawa. "Hard-mask-through UV-light-induced damage to low-k films during plasma process for dual damascene" // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 49, 4S, 04DB06. 2010.
49. S. Eslava, G. Eymery, P. Marsik, F. Iacopi, C.E.A. Kirschhock, K. Maex, J.A. Martens and M.R. Baklanov. "Optical property changes in low-k films upon ultraviolet-assisted curing" // *J. Electrochem. Soc.* V. 155, №5, P. G115-G120. 2008.
50. O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, E.M. Malykhin, Y.A. Mankelevich, O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, D.G. Voloshin, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov, E.A. Smirnov and M.R. Baklanov. "The effect of He plasma treatment on properties of organosilicate glass low-k films" // *J. Appl. Phys.* V. 109, №4, P. 043303. 2011.
51. A.M. Urbanowicz, K. Vanstreels, P. Verdonck, D. Shamiryman, De.S. Gendt and M.R. Baklanov. "Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening" // *J. Appl. Phys.* V. 107, P. 104122. 2010.
52. C. Dumitras. "Nd YAG Laser" // *InTech.* 2012.
53. Дж. Джексон. "Классическая электродинамика" // Мир (Москва). 1965.
54. N.I. Chkalo, M.N. Drozdov, E.B. Kluev, A.Y. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, N.N. Tsybin, L.A. Sjmaenok, V.Y. Banine and A.M. Yakunin. "Free-standing spectral purity filters for extreme ultraviolet lithography" // *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS.* V. 11, №2, P. 021115. 2012.
55. V.Y. Banine, K.N. Koshelev and G.H.P.M. Swinkels. "Physical processes in EUV sources for microlithography" // *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 44, №25, P. 253001. 2011.

56. J. Jonkers. "High power extreme ultra-violet (EUV) light sources for future lithography" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 15, №2, P. S8-S16. 2006.
57. Ю.П. Райзер. "Физика газового разряда" // Интеллект. 2009.
58. D. Basting and G. Marowsky. "Excimer Laser Technology" // Springer. 2005.
59. P. Marsik, A.M. Urbanowicz, P. Verdonck, D.De Roest, H. Sprey and M.R. Baklanov. "Effect of ultraviolet curing wavelength on low-k dielectric material properties and plasma damage resistance" // Thin Solid Films. V. 519, №11, P. 3619-3626. 2011.
60. P. Marsik, P. Verdonck, D.De Roest and M.R. Baklanov. "Porogen residues detection in optical properties of low-k dielectrics cured by ultraviolet radiation" // Thin Solid Films. V. 518, №15, P. 4266-4272. 2010.
61. J. Lee and D. Graves. "The effect of VUV radiation from Ar/O₂ plasmas on low-k SiOCH films" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 44, №32, P. 325203. 2011.
62. J. Lee and D. Graves. "Roles of plasma-generated vacuum-ultraviolet photons and oxygen radicals in damaging nanoporous low-k films" // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 31, P. 041302. 2013.
63. M.R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A.M. Urbanowicz, H. Shi, T.V. Rakhimova, H. Huang and P.S. Ho. "Plasma processing of low-k dielectrics" // J. Appl. Phys. V. 113, P. 041101. 2013.
64. H. Yamamoto, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Ito, M. Sekine, M. Hori, T. Kaminatsiu, H. Hayashi, I. Sakai and T. Ohiwa. "H₂/N₂ plasma damage on porous dielectric SiOCH film evaluated by in situ film characterization and plasma diagnostics" // J. Appl. Phys. V. 109, №8, P. 084112. 2011.
65. H. Yamamoto, K. Asano, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Hayashi, I. Sakai, T. Ohiwa, K. Takeda, H. Kondo and M. Hori. "Chemical bond modification in porous SiOCH films by H₂ and H₂/N₂ plasmas investigated by in situ infrared reflection absorption spectroscopy" // J. Appl. Phys. V. 110, №12, P. 123301. 2011.
66. K. Takeda, Y. Miyawaki, S. Takashima, M. Fukasawa, K. Oshima, K. Nagahata, T. Tatsumi and M. Hori. "Mechanism of plasma-induced damage to low-k SiOCH films during plasma ashing of organic resists" // J. Appl. Phys. V. 109, №3, P. 033303. 2011.
67. H. Shi, H. Huang, J. Bao, J. Liu, P.S. Ho, Y. Zhou, J.T. Pender, M.D. Armacost and D. Kyser. "Role of ions, photons and radicals in inducing plasma damage to ultra low-k dielectrics" // J. Vac. Sci. Technol. B. V. 30, №1, P. 011206. 2012.
68. Y. Iba, S. Ozaki, M. Sasaki, Y. Kobayashi, T. Kirimura and Y. Nakata. "Mechanism of porous low-k film damage induced by plasma etching radicals" // Microelectron. Eng. V. 87, №3, P. 451-456. 2010.

69. A.A. Ovsyannikov and M.F. Zhukov. "Plasma diagnostics" // Cambridge International Science Publishing. 2000.
70. H. Kunze. "Introduction to plasma spectroscopy" // Springer, 2009.
71. D.V. Lopaev and A.V. Smirnov. "Diagnostics of heterogeneous processes with the participation of radicals by the time-resolved actinometry" // Plasma Phys. Rep. V. 30, №10, P. 882-893. 2004.
72. Y. Kawai, K. Sasaki and K. Kadota. "Comparison of the fluorine atom density measured by actinometry and vacuum ultraviolet absorption spectroscopy" // Japan. J. Appl. Phys. V. 36, P. L1261. 1997.
73. F. Gaboriau, G. Cartry, M.C. Peignon and C. Cardinaud. "Etching mechanisms of Si and SiO₂ in fluorocarbon ICP plasmas: analysis of the plasma by mass spectrometry, Langmuir probe and optical emission spectroscopy" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 39, №9, P. 1830. 2006.
74. J. Boffard, C. Lin, C. Culver, S. Wang, A. Wendt, S. Radovanov and H. Persing. "Comparison of surface vacuum ultraviolet emissions with resonance level number densities. I. Argon plasmas" // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 32, №2, P. 021304. 2014.
75. Y. Golubovskii, S. Gorchakov and D. Uhrlandt. "Transport mechanisms of metastable and resonance atoms in a gas discharge plasma" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 22, №2, P. 023001. 2013.
76. E. Augustyniak, S. Filimonov, J. Borisov. "Spatial distributions of absolute densities of argon metastable state 3p⁵4s in a gaseous electronics conference reference cell" // J. Appl. Phys. V. 86, P. 4767. 1999.
77. M. Schulze, A. Yanguas-Gil, A. von Keudel and P. Awakowicz. "A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 41, P. 065206. 2008.
78. R. Mewe. "Simplified model for ionization and recombination in a hydrogenic plasma with resonance radiation trapping" // Z. Naturf. A. V. 25, P. 1798. 1970.
79. J. B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin and A.E. Wendt. "Measurement of metastable and resonance level densities in rare-gas plasmas by optical emission spectroscopy" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 18, №3, P. 035017. 2009.
80. L.P. Hart, B.W. Smith and N. Omenetto. "Evaluation of argon metastable number densities in the inductively coupled plasma by continuum source absorption spectroscopy" // Spectrochim. Acta Part B. V. 41 №12, P. 1367-1380. 1986.

81. Y. Andrew, I. Abraham, J.H. Booske, Z.C. Lu and A.E. Wendt. "Absolute densities of long lived species in an ionized physical vapor deposition copper-argon plasma" // J. Appl. Phys. V. 88, №6, P. 3208-3219. 2000.
82. L.W. Anderson, A.N. Goyette and J.E. Lawler. "Uses of high-sensitivity white-light absorption spectroscopy in chemical vapor deposition and plasma processing" // Adv. At. Mol. Opt. Phys. V. 43, P. 295-339. 2000.
83. Z. Gavare, D. Gott, A.V. Pipa, J. Ropcke and A. Skudra. "Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 15, №3, P. 391-395. 2006.
84. С.Э. Фриш. "Оптические спектры атомов" // Государственное издательство физико-математической литературы. Москва. 1963.
85. С.Э. Фриш. "Спектроскопия газоразрядной плазмы" // Наука. 1970.
86. A. Ganeev, Z. Gavare, V.I. Khutorshikov, S.V. Khutorshikov, G. Revalde, A. Skudra, G.M. Smirnova and N.R. Stankov. "High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption analysis " // Spectrochim. Acta. B. V. 58, №5, P. 879-889. 2003.
87. G. Revalde, N. Denisova, Z. Gavare and A. Skudra. "Diagnostics of capillary mercury-argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes" // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. V. 94, P. 311-324. 2005.
88. N. Fox-Lyon, A.J. Knoll, J. Franek, V. Demidov, V. Godyak, M. Koepke and G.S. Oehrlein. "Determination of Ar metastable atom densities in Ar and Ar/H₂ inductively coupled low-temperature plasmas" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 46, №48, P. 485202. 2013.
89. D L Crintea, U Czarnetzki, S Iordanova, I Koleva and D Luggenholscher. "Plasma diagnostics by optical emission spectroscopy on argon and comparison with Thomson scattering" // J. Phys. D:Appl.Phys. V. 42, P. 045208. 2009.
90. G.A. Hebner and P.A. Miller. "Behavior of excited argon atoms in inductively driven plasmas" // J. Appl. Phys V. 87, P. 8304. 2000.
91. G.A. Hebner. "Spatially resolved, excited state densities and neutral and ion temperatures in inductively coupled argon plasmas" // J. Appl. Phys V. 80, P. 2624. 1996.
92. D. Leonhardt, C.R. Eddy, V.A. Shamamian, R.F. Fernsler and J.E. Butler. "Argon metastables in a high density processing plasma" // J. Appl. Phys. V. 83, P. 2971. 1998.
93. N. Beverini, G. Cicconi, G.L. Genovesi and E. Piano. " $4s^3P_2$ metastable level density and temperature measurement in a low-density argon plasma" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 6, №2, P. 185. 1997.

94. Y. Hayashi, S. Hirao, Y. Zhang, T. Gans, D. O'Connell D, Z.L. Petrovic and T. Makabe. "Argon metastable state densities in inductively coupled plasma in mixtures of Ar and O₂" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 42, №14, P. 145206. 2009.
95. Xi-Ming Zhu and Yi-Kang Pu. "Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 17, №2, P. 024002. 2008.
96. Ю.П. Райзер, М.Н. Шнейдер, Н.А. Яценко. "Высокочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения" // М.: Наука. Физматлит. 1995.
97. Xi-Mung Zhu and Yi-Kang Pu. "A molecular kinetic model for the optical emission spectroscopy technique in inductively coupled nitrogen plasma" // Phys. Plasmas. V. 13, P. 063507. 2006.
98. S. Siepa, S. Danko, T.V. Tsankov, T. Mussenbrock and U. Czarnetzki. "On the OES line-ratio technique in argon and argon-containing plasmas" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 47, P. 445201. 2014.
99. M.M. Turner, A. Derzsi, Z. Donko, D. Eremin, S.J. Kelly, T. Lafleur and T. Mussenbrock. "Simulation benchmarks for low-pressure plasmas: Capacitive discharges" // Phys. Plasmas. V. 20, P. 013507. 2013.
100. T. Uchida. "Application of radio-frequency discharged plasma produced in closed magnetic neutral line for plasma processing" // Japan. J. Appl. Phys. V. 33, №2, 1A, P. L43. 1994.
101. Z. Yoshida and T. Uchida. "Plasma production using energetic meandering electrons" // Japan. J. Appl. Phys. V. 34, P. 4213-4216. 1995.
102. J.B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin and A.E. Wendt. "Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 19, №6, P. 065001. 2010.
103. Xi-Ming Zhu, Yi-Kang Pu, Y. Celik, S. Siepa, E. Schungel, D. Luggenholscher and U. Czarnetzki. "Possibilities of determining non-Maxwellian EEDFs from the OES line-ratios in low-pressure capacitive and inductive plasmas containing argon and krypton" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 21, P. 024003. 2012.
104. Xi-Ming Zhu and Yi-Kang Pu. "Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 43, №40, P. 403001. 2010.
105. Z. Navratil, P. Dvorak, O. Brzobohaty and D. Trunec. "Determination of electron density and temperature in a capacitively coupled RF discharge in neon by OES complemented with a CR model" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 43, №50, P. 505203. 2010.

106. S. Sasaki, S. Takamura, S. Watanabe, S. Masuzaki, T. Kato and K. Kadota. "Helium I line intensity ratios in a plasma for the diagnostics of fusion edge plasmas" // Rev. Sci. Instrum. V. 67, №10. 1996.
107. M.J. Schabel, V.M. Donnelly, A. Kornblit and W.W. Tai. "Determination of electron temperature, fluorine concentration and gas temperature in fluorocarbon/argon plasmas using optical emission spectroscopy" // J. Vac.Sci. Technol. A. V. 20, P. 555. 2002.
108. V.M. Donnelly. "Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 37, P. R217-R236. 2004.
109. Xi-Ming Zhu, Yi-Kang Pu, N. Balcon and R. Boswell. "Measurement of the electron density in atmospheric-pressure low-temperature argon discharges by line-ratio method of optical emission spectroscopy" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 42, P. 142003. 2009.
110. В.Н. Очкин. "Спектроскопия низкотемпературной плазмы" // М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006.
111. Xi-Ming Zhu and Yi-Kang Pu. "A simple collisional-radiative model for low-pressure argon discharges" // J. Phys. D:Appl. Phys. V. 40, №8, P. 2533-2538. 2007.
112. Н. Mott-Smith, I. Langmuir. "The theory of collectors in gaseous discharges" // Phys. Rev. V. 28, P. 727. 1926.
113. Ю.А. Лебедев. "Электрические зонды в плазме пониженного давления" // 2002.
114. О.В. Козлов. "Электрический зонд в плазме" // М.: Атомиздат, 1969.
115. В. Лохте-Хольтгревен. "Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды" // МИР. Москва. 1971.
116. Л.А. Душин, О.С. Павличенко. "Исследование плазмы с помощью лазеров" // М.: Атомиздат, 1968.
117. Н-J. Weseling and В. Kronast. "Thomson light scattering measurements of electron temperature and density in the α - γ transition of a capacitive rf discharge in helium" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 29, №4, P. 1035-1039. 1996.
118. В.И. Денисов. "Лекции по электродинамике" // М: УНЦ ДО. 2007.
119. M. Lidsky, D. J. Rose, and E. Thompson. "Model for anomalous radiation in Thomson-scattering experiments" // Quarterly Progress Report 73. Research Laboratory of Electronics, M. I. T.1964.
120. С.Ю. Толстяков, В.К. Гусев, М.М. Кочергин, Г.С. Курскиев, Е.Е. Мухин, Ю.В. Петров, Г.Т. Раздобарин, В.В. Семенов, Ю.Э. Камач, Е.Н. Козловский, Ю.Б. Пирожков, Л.Л. Шапиро. "Разработка диагностики томсоновского рассеяния на

- токамаке Глобус-М" // Глобус-М. Журнал технической физики. Т. 76, №7, С. 27-33. 2006.
121. Г.С. Ландсберг. "Оптика" // М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003.
122. В.Н. Очкин, Н.Г. Преображенский, Н.Я. Шапарев. "Оптогальванический эффект в ионизованном газе" // М.: Наука. 1991.
123. P.A. Miller, G.A. Heбner, R.L. Jarecki, T. Ni. "Optical self-absorption technique for qualitative measurement of excited-state densities in plasma reactors" // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 16, №6, P. 3240-3246. 1998.
124. База данных. National Institute of Standards and Technology (NIST) // <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
125. А.А. Самарский, А.В. Гулин. "Численные методы математической физики" // Научный мир. 2000.
126. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. "Уравнения математической физики" // М.: Наука. 1977.
127. С.П. Вятчанин. "Конспект лекций по курсу Радиофизика" // Физический факультет, кафедра физики колебаний. 2005. <http://hbar.phys.msu.ru>.
128. M. Lan, P. Xu, P.-N. Wang. "Temperature determination of N2 discharge plasma by computational simulation of its emission spectra" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 38, №21, P. 3885-3888. 2005.
129. S. Franke, H. Deutsch, A. Dinklage, S. Soliman, C. Wilke. "Power loss by resonance radiation from a dc neon glow discharge at low temperature and low currents" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 34, №3, P. 340. 2001.
130. E.A. Bogdanov, A.A. Kudryavtsev, L.D. Tsendin, R.R. Arslanbekov, V.I. Kolobov. "Nonlocal phenomena in the positive column of a medium-pressure glow discharge" // Tech. Phys. V. 49, №7, P. 849-857. 2004.
131. R. Bussiahn. Laserabsorptionsspektroskopische Untersuchungen in He-Xe Glimmentladung // PhD Thesis Greifswald University. 2006.
132. T. Sato, T. Makabe. "A numerical investigation of atomic oxygen density in an inductively coupled plasma in O2/Ar mixture" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 41, №3, P. 035211. 2008.
133. S. Rauf, M.J. Kushner. "Argon metastable densities in radio frequency Ar, Ar/O2 and Ar/CF4 electrical discharges" // J. Appl. Phys. V. 82, №6, P. 2805-2813. 1997.
134. Л.А. Вайнштейн. "Атомная спектроскопия (спектры атомов и ионов)" // МФТИ. Москва. 1991.

135. Ю.К. Земцов, К.Б. Бычков. "Курс лекций по атомной физике" // <http://heritage.sai.msu.ru>
136. М.А. Ельяшевич. "Атомная и молекулярная спектроскопия" // М.: Эдиториал УРСС. 2001.
137. O. Zatsarinny, K. Bartschat. "B-spline Breit-Pauli R-matrix calculations for electron collisions with argon atoms" // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. V. 37, №23, P. 4693. 2004.
138. K. Bartschat, V. Zeman. "Electron-impact excitation from the $3p^5 4s$ metastable states of argon" // Phys. Rev. A. V. 59, №4, P. R2552-R2554. 1999.
139. J.B. Boffard, B. Chiaro, T. Weber, C.C. Lin. "Electron-impact excitation of argon: Optical emission cross sections and excitation functions" // Atomic Data and Nuclear Data Tables V. 93, P. 831. 2007.
140. O. Zatsarinny, K. Bartschat. "B-spline Breit-Pauli R-matrix calculations for electron collisions with neon atoms" // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. V. 37, №10, P. 2173. 2004.
141. R.S. Schappe, M.B. Schulman, L.W. Anderson, C.C. Lin. "Measurements of cross sections for electron-impact excitation into the metastable levels of argon and number densities of metastable argon atoms" // Phys. Rev. A. V. 50, P. 444. 1994.
142. A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, L.L. Alves. "An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges" // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 38, №10, P. 1588. 2005.
143. L.R. Peterson, J.E. Allen. "Electron impact cross section for argon" // J. Chem. Phys. V. 56, №12, P. 6068-6076. 1972.
144. A. Chutjian, D.C. Cartwright. "Electron-impact excitation of electronic states in argon at incident energies between 16 and 100 eV" // Phys. Rev. A. V. 23, P. 2178. 1981.
145. W.L. Borst. "Excitation of metastable argon and helium atoms by electron impact" // Phys. Rev. A. V. 9, P. 1195. 1974.
146. J.E. Mentall, H.D. Morgan. "Electron impact excitation of argon in the extreme vacuum ultraviolet" // Phys. Rev. A. V. 14, P. 954. 1976.
147. S. Tsurubuchi, T. Miyazaki, K. Motohashi. "Electron-impact emission cross sections of Ar" // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. V. 29, №9, P. 1785. 1996.
148. N.T. Padial, G.D. Meneses, F.J. de Paixao, G. Csanak, D.C. Cartwright. "Electron-impact excitation of the lowest four excited states of argon" // Phys. Rev. A. V. 23, №5, P. 2194-2212. 1981.
149. K. Bartschat, D.H. Madison. "Electron impact excitation of rare gases: differential cross sections and angular correlation parameters for neon, argon, krypton and xenon" // J. Phys. B: At. Mol. Phys. V. 20, №21, P. 5839. 1987.

150. C.C. Lin. "Measurements of electron-impact excitation cross sections out of the ground and metastable levels of rare gases with applications to low-temperature plasmas" // *Contrib. Plasma Phys.* V. 44, №5-6, P. 405-412. 2004.
151. J.B. Boffard, G.A. Piech, M.F. Gehrke, L.W. Anderson, C.C. Lin. "Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation" // *Phys. Rev. A.* V. 59, P. 2749. 1999.
152. K.R. Gangwar, L. Sharma, R. Srivastava, A.D. Stauffer. "CR model for Ar plasmas using reliable excitation cross-sections" // *Journal of Physics: Conference Series* V. 388, №4, P. 042013. 2012.
153. F.E. Irons. "The escape factor in plasma spectroscopy-I. The escape factor defined and evaluated" // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* V. 22, P. 1-20. 1979.
154. F.E. Irons. "The escape factor in plasma spectroscopy-II. The case of radiative decay" // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* V. 22, P. 21-36. 1979.
155. F.E. Irons. "The escape factor in plasma spectroscopy-III. Two case studies" // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* V. 22, P. 37-44. 1979.
156. D. Salzmann. "Escape factors in spherically symmetric plasmas" // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* V. 107, №1, P. 141-153. 2007.
157. D. Glouchkov, K. Koshelev, A. Schulz. "Monte Carlo simulation of photon transport for optically thick, differentially moving plasmas: II. Escape factors for differentially moving spheres" // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* V. 81, №1-4, P. 191-197. 2003.
158. J. Vlcek. "A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I. Formulation and basic data" // *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 22, P. 623. 1989.
159. A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Vlcek. "Collisional-radiative model for an argon glow discharge" // *Journal of Applied Physics* V. 84, №1, P. 121-136. 1998.
160. Н.Б. Варгафтик. "Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей" // М.: Наука. 1972.
161. V.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovich. "Measurements of electron distribution in low pressure RF discharges" // *Plasma Sources Sci. Technol.* V. 1, №1, P. 36-58. 1992.
162. V.A. Godyak, V.P. Meytlis, H.R. Strauss. "Tonks-Langmuir problem for a bi-Maxwellian plasma" // *IEEE Transactions on Plasma Science.* V. 23, №4, P. 728-734. 1995.
163. D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, D.O. Sullivan, M. B. Hopkins. "Characterization of an asymmetric parallel plate radio-frequency discharge using a retarding field energy analyzer" // *Plasma Sources Sci. Technol.* V. 21, №1, P. 015002. 2012.

164. J.B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin, L.E. Aneskavich, A.E. Wendt. "Optical diagnostics for characterization of electron energy distributions: argon inductively coupled plasmas" // Plasma Sources Sci. Technol. V. 20, №5, P. 055006. 2011.
165. A. Meige, R.W. Boswell. "Electron energy distribution functions in low-pressure inductively coupled bounded plasmas" // Phys. Plasmas. V. 13, P. 092104. 2006.