

04

© 1992

СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО
ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА В ВЧ РАЗРЯДЕ

А.Н. Магунов

Изучение плазмохимического травления материалов проводят обычно в изотермических условиях, устанавливая температуру образца с помощью термостатированного держателя [1]. При этом полностью теряется информация об энергетических потоках и источниках в системе плазма – поверхность.

Температуру образца, однако, можно рассматривать не как фиксированный параметр эксперимента, а как переменную во времени величину, поведение которой зависит от характера взаимодействия плазмы с поверхностью, протекания экзотермических реакций и т.д. В этом случае регистрация температуры должна проводиться в условиях либо полной термоизоляции образца от стенок и других элементов, либо при наличии конечного и известного теплового сопротивления между образцом и термостатом. При этом температура является функцией времени, прошедшего после зажигания разряда. Анализ изменений температуры проводится методами, разработанными в классической калориметрии [2], которые в основном сводятся к сравнению неизвестных потоков и источников тепла с заданными. Отличительная особенность калориметрии гетерогенных плазмохимических процессов состоит в том, что сканирование по температуре во времени не может произвольно задаваться извне, является нелинейным и представляет собой один из объектов исследования.

Проведено изучение температуры кремниевых пластин с нанесенными на них пленками полимера в кислородной плазме ВЧ разряда. Полимер (фенолформальдегидная смола с добавкой нафтохинондиазида) наносится на монокристаллические кремниевые пластины КЭФ-4.5 диаметром 100 мм методом центрифугирования. Толщина пленок измеряется микроинтерферометром Линника (МИИ-4). Пластина раскалывается по плоскостям спайности на квадратные образцы ($2 \times 2 \text{ см}^2$). Исследуемый образец помещается на кварцевом подвесе на оси цилиндрического кварцевого реактора (диаметр 19 см, длина 40 см). Разряд зажигается внешними электродами, параллельными оси, на частоте 13.56 МГц при давлении кислорода 50 Па и скорости прокачки $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Массивная по сравнению с полимерной пленкой кремниевая пластинка толщиной $\sim 500 \text{ мкм}$ является калориметрическим блоком для накопления тепла и одновременно термометрическим телом. Температура образца измеряется методом лазерной интерферометрии [3] на длине волны 1.15 мкм.

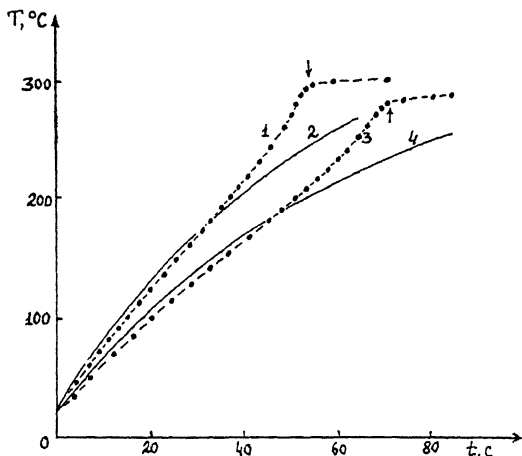


Рис. 1. Температура образцов с полимером (1, 3) и без полимера (2, 4) после зажигания разряда. Мощность, вкладываемая в разряд: 1, 2 - 300 Вт; 3, 4 - 200 Вт. Стрелка указывает момент окончания травления.

В кислородной плазме происходит окисление полимера с образованием летучих продуктов [4]. После полного травления полимерной пленки и остывания стенок реактора вновь зажигается разряд при тех же параметрах и регистрируется временная зависимость температуры для той же пластинки кремния (на этот раз она выполняет роль химически инертного эталона сравнения). На рис. 1 приведены графики температуры исследуемого образца и эталона для двух уровней мощности, вкладываемой в разряд. Толщина кремниевой пластинки и полимерной пленки в обоих случаях одинаковы и равны соответственно 480 мкм и 2,1 мкм.

Толщина полимерной пленки начинает заметно уменьшаться, когда температура образца достигает 100–150 °C [5]. При меньших температурах скорость травления не превышает по порядку величины 0,1 нм/с, поэтому тепловой эффект реакции пренебрежимо мал по сравнению с теплоотдачей от разряда. Плотность мощности P (Вт/см²), нагревающей образец, описывается законом Ньютона [6] с введением эффективной температуры газа T_r : $P = \alpha(T_r - T)$, где α (Вт/см² К) - коэффициент теплоотдачи. До начала травления уравнение для разности скоростей нагрева пластинки с полимером и температурой T_1 и пластинки без полимера с температурой T_2 имеет вид:

$$cm(dT_1/dt - dT_2/dt) = S(\alpha_1 - \alpha_2)(T_r - T_1) - 2\alpha_2(T_1 - T_2). \quad (1)$$

Здесь c , m и S - соответственно удельная теплоемкость, масса и площадь одной поверхности образца; α_1 и α_2 - относятся к границам раздела плазма-полимер и плазма-кремний.

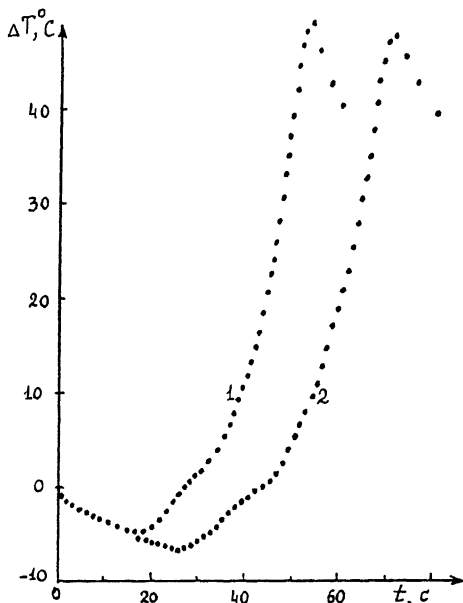


Рис. 2. Разность температур образца с полимером и без полимера. Мощность: 300 Вт (1), 200 Вт (2).

В момент зажигания разряда, когда $T_1 = T_2$, отличие в скоростях нагрева обусловлено разными коэффициентами теплоотдачи ($\alpha_1 < \alpha_2$). Через некоторое время разность температур $T_2 - T_1$ достигает уровня (~ 10 °C), когда два слагаемых правой части (1) компенсируют друг друга, при этом образцы греются с одинаковой скоростью. На рис. 2 приведена зависимость разности температур образца и эталона во времени. После прохождения минимума наступает приблизительно экспоненциальный рост функции почти до момента окончания травления, после которого разность температур стремится к нулю.

На участке травления существенную роль в нагреве играет выделение теплоты реакции r (Дж/г) при уменьшении массы m_1 полимера:

$$cm(dT_1/dt - dT_2/dt) = S(\alpha_1 - \alpha_2)(T_1 - T_2) - 2\alpha_2 S(T_1 - T_2) + rd m_1/dt. \quad (2)$$

Если считать, что сумма двух слагаемых в правой части по-прежнему близка к нулю и пренебрежимо мала по сравнению с третьим слагаемым, то величина $(\Delta T)_{max} - (\Delta T)_{min}$ позволяет определить тепловой эффект травления.

Для восьми образцов при травлении пленок толщиной от 1.2 до 2.1 мкм при вкладываемой в разряд мощности от 150 до 300 Вт получено значение $r = (1.83 \pm 0.05) \cdot 10^4$ Дж/г, т.е. тепловой эффект практически не зависит от мощности в указанном интервале.

Отсутствие зависимости Q от толщины, т.е. пропорциональность выделившейся теплоты и толщины пленки, подтверждает правильность предположения о соотношении вклада слагаемых в уравнении (2).

Следует отметить, что теплота полного сгорания с образованием конечных продуктов CO_2 и H_2O для фенолформальдегидной смолы существенно выше: $Q = 3.0 \cdot 10^4$ Дж/г [7, 8].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Плазменная технология в производстве СВИС / Под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна. М.: Мир, 1987. 469 с.
- [2] Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1989. 176 с.
- [3] Магунов А.Н., Мудров Е.В. Тез. докл. Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмо-химии, Рига, 1991. С. 273-275.
- [4] Ирвинг С.М. // Зарубежная электронная техника. 1972. № 2. С. 38-44.
- [5] Магунов А.Н., Мудров Е.В. Неоднородность и неустойчивость температуры кремниевой пластины в плазмохимическом реакторе. Препринт ИМ АН, № 22. Ярославль, 1991. 32 с.
- [6] Ярышев Н.А., Теоретические основы измерения нестационарной температуры. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 256 с.
- [7] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- [8] Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. 1055 с.

Институт микроэлектроники
РАН, Ярославль

Поступило в Редакцию
30 января 1992 г.