

04; 09; 12

© 1992

Термохимическая неустойчивость травления полимеров в плазме ВЧ разряда

А.Н. Магун

Известно [1], что химическая реакция может развиваться в форме теплового взрыва, если ее скорость растет с температурой, не ограничивается диффузией реагентов, а скорость тепловыделения больше скорости теплоотвода. Для гетерогенных реакций в системе газ-твердое тело термохимическая неустойчивость процесса типична при лазерном тепловом инициировании взаимодействия [2], когда образец нагревается излучением до 600–1000 °С. При стимулировании химических реакций на твердой поверхности с помощью газоразрядной плазмы при давлениях 10–300 Па температуры поверхности и газа обычно не превышают 200–300 °С, а плотность теплового потока из разряда на поверхность не превышает 1 Вт/см² что на 1–3 порядка меньше, чем при лазерном воздействии. При этом, однако, в неравновесной плазме газового разряда генерируются химически активные частицы (свободные радикалы и т. д.), способные вступать в реакцию при низких температурах поверхности. Скорость некоторых экзотермических гетерогенных реакций (например, плазмохимического травления) может быть достаточной для перехода в режим самоускорения.

В данной работе зарегистрирована термохимическая неустойчивость при травлении полимерных пленок на кремнии в кислородной плазме ВЧ разряда.

Эксперимент проведен в цилиндрическом реакторе с внешними электродами при давлении кислорода 50 Па и расходе газа 40 см³/мин. Кремниевая пластинка толщиной 0.5 мм и площадью $S=2 \times 2 \text{ см}^2$ с нанесенной на нее полимерной пленкой (полиимид, фенолформальдегидная смола-ФФС) толщиной 1–2 мкм помещается на оси реактора на

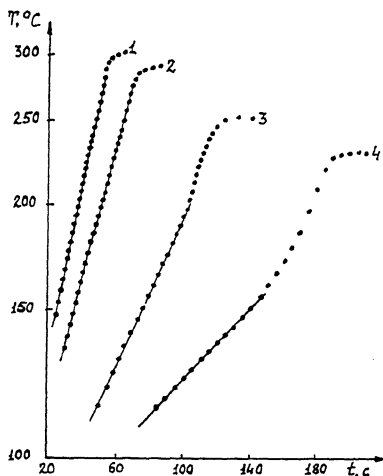


Рис. 1. Температура образцов в кислородной плазме. Толщина полимерной пленки 2.1 мкм. Вкладываемая мощность: 1, 3 - 300 Вт; 2, 4 - 200 Вт.

кварцевом держателе (два стержня диаметром 1.5 мм). Температура образца и толщина пленки измеряются методом лазерной интерферометрии [3].

После зажигания разряда температура образца увеличивается вследствие контакта с нагретым до ~ 400 °С нейтральным газом, с увеличением температуры пластинки скорость нагревания уменьшается. При достижении температуры 130-140 °С наблюдается точка перегиба зависимости температуры от времени $T(t)$, далее скорость нагрева увеличивается до момента полного удаления полимерной пленки. На всех зависимостях (рис. 1, кривые 1 и 2) имеется участок, описываемый эмпирической аппроксимацией $T(t) = a \cdot \exp(bt)$, где a и b - постоянные.

При использовании массивного держателя (два кварцевых стержня диаметром 8 мм), теплоемкость и площадь поверхности которого значительно больше, чем у кремниевой пластинки, скорости нагревания образца и травления полимера заметно снижаются. Уменьшение скорости нагрева обусловлено тем, что газ, окружающий массивный держатель, имеет более низкую температуру по сравнению с газом вблизи держателя с малой площадью поверхности и малой теплоемкостью. Снижение скорости травления связано, вероятно, с тем, что поверхность держателя является стоком для химически активных частиц. Температурная кинетика образца на массивном держателе в режиме самоускорения реакции приведена на рис. 1 (кривые 3 и 4).

Скорости травления пленки dh/dt (h - толщина) увеличиваются от 0.1 нм/с при $T \approx 100$ °С до 30-80 нм/с перед окончанием

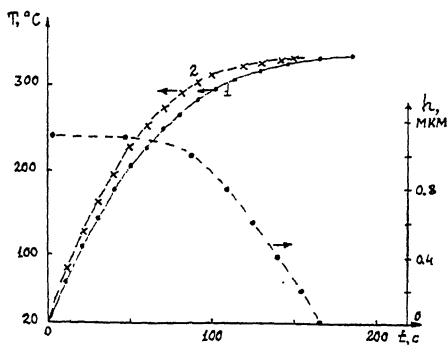


Рис. 2. Температура образцов и толщина пленки в азотной плазме. 1 - пластина $2 \times 2 \times 0.045 \text{ см}^3$ с пленкой 1.1 мкм, 2 - та же пластина без пленки.

травления (на графиках момент окончания травления проявляется режим уменьшением скорости нагревания образца).

В азотной плазме при тех же параметрах разряда характер процесса иной: уменьшение толщины пленки начинается при $T \gg 220^\circ C$, время полного удаления в 3-4 раза больше, чем в кислородной плазме, экспоненциальная зависимость $T(t)$ не наблюдается (рис. 2). Травление в азотной плазме сопровождается выделением теплоты $H = 1.8 \cdot 10^4 \text{ Дж/г}$ (для ФФС), что совпадает со значением, полученным в кислородной плазме [4].

В проведенных экспериментах влияние травления на параметры разряда (давление, состав и температура газа) пренебрежимо мало, поскольку использованы образцы малого размера. Массовый поток продуктов реакции с поверхности образца в кислородной плазме составляет $5 \cdot 10^{-7} \text{ г/с}$ вблизи точки перегиба и достигает значения $5 \cdot 10^{-5} \text{ г/с}$ перед моментом окончания травления, в то же время поток кислорода в реактор равен $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$. В течение 80-90% времени травления доля продуктов реакции в объеме существенно меньше доли примесей в кислороде, поступающем в реактор ($\sim 0.5\%$).

Самоускорение реакции во времени может возникать в случае, когда она носит цепной разветвленный характер [1], при этом увеличение температуры является следствием химических превращений, но на скорость реакции непосредственно рост температуры не влияет. Проведено изучение травления на пластинах разной толщины (360-480 мкм), при этом скорость травления и плотность мощности теплового источника одинаковы для тех моментов времени, когда образцы разной толщины имеют одинаковую температуру. Таким образом, реакция ускоряется не вследствие разветвленного цепочного характера, а в результате увеличения температуры, т. е. неустойчивость имеет термохимическую природу.

Смысл приведенной выше аппроксимации $T(t)$ заключается, видимо, в том, что скорость тепловыделения, определяемая скоростью

реакции, пропорциональна аррениусовскому множителю $\exp(-\Delta E/kT)$, где ΔE – эффективная энергия активации многостадийного процесса, включающего адсорбцию, химическую реакцию и десорбцию продуктов. При разложении экспоненты [5] в небольшом интервале температур вблизи фиксированного значения появляется линейная зависимость скорости нагрева dT/dt от температуры T , что и означает экспоненциальный рост температуры во времени. В общем случае зависимость $T(t)$ является надэкспоненциальной, что также наблюдается в эксперименте (рис. 1, кривые 3 и 4).

Условием развития неустойчивости является положительность производных dT/dt и d^2T/dt^2 . В диапазоне температур $T \geq 500\text{K}$ необходимо учесть тепловое излучение пластинки, аппроксимируемое выражением $W(\text{Вт}) = \beta T^n$, для образца размером $2 \times 2 \times 0.05 \text{ см}^3$ $W \approx 4.7 \cdot 10^{-4} (T/300)^{10}$. Реакция самоускоряемости, если достигнута критическая температура $T_{кр}$ такая, что

$$2\alpha S(T_r - T_{кр}) + ASH \cdot \exp(-\Delta E/kT_{кр}) - \beta T_{кр}^n > 0, \quad (1)$$

$$ASH(\Delta E/kT_{кр}^2) \exp(-\Delta E/kT_{кр}) - 2\alpha S - \beta n T_{кр}^{n-1} \geq 0, \quad (2)$$

где α ($\text{Вт}/\text{см}^2\text{K}$) – коэффициент теплоотдачи на границе раздела газ-поверхность, T_r – температура газа, $A = dh/dt$ при $T^{-1} = 0$. При травлении в азоте не выполняется условие (2). Существенной особенностью процесса плазмохимического травления является изменение знака первого слагаемого в (1) в случае, когда температура пластины превысила температуру газа. При этом появляется теплоотвод от образца в условиях, когда другие каналы теплоотвода отсутствуют или неэффективны. Возможность развития или подавления термохимической неустойчивости определяется главным образом соотношением между температурой газа и температурой образца, при которой достигается точка перегиба зависимости $T(t)$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
- [2] Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьяничук Б.С. Лазерная термохимия. М.: Наука, 1992. 296 с.
- [3] Магун А.Н., Мудров Е.В. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. В. 2. С. 372–378.
- [4] Магун А.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 4. С. 28–31.
- [5] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.

Институт микроэлектроники РАН,
Ярославль

Поступило в Редакцию
30 октября 1992 г.