

01;02;04

## Эффект объемной модификации полимеров в направленном потоке низкотемпературной плазмы

© Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева,  
443086 Самара, Россия  
e-mail: kolpakov@ssau.ru

(Поступило в Редакцию 24 ноября 2008 г.)

На основе закона Томсона–Виддингтона предложен и обоснован механизм, объясняющий с единой точки зрения кинетику травления полимера и образования модифицированных слоев в плазме, генерируемой высоковольтным газовым разрядом вне межэлектродного пространства. Обнаружен эффект объемной модификации полимера, расширяющий представления о процессах, протекающих при его взаимодействии с низкотемпературной плазмой.

PACS: 55.77.-j

### Введение

Удаление полимеров с поверхности твердого тела методом плазменного травления является одним из основных процессов при изготовлении микро- и наноструктур. Закономерности этого технологического процесса исследуются уже достаточно долго [1–4]. Однако несмотря на многочисленность и кажущуюся исчерпываемость экспериментальных результатов механизм травления полимера до конца не понят вследствие его сложной многофакторной зависимости от характера взаимодействия активных частиц плазмы с полимерной матрицей.

В использовавшихся до последнего времени установках плазмохимического травления плазма генерируется газовым разрядом в межэлектродном пространстве (см., например, [5,6]).

В [7] впервые реализован реактор (плазмохимического травления), в котором низкотемпературная плазма генерируется высоковольтным газовым разрядом вне межэлектродного пространства (ВГРвМП) [8]. Генераторы плазмы данного рода уже показали свою перспективность для целей сварки [8], пайки элементов полупроводниковых приборов [9], очистки поверхности материалов [10] и увеличения адгезии тонких металлических пленок [11].

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей процесса травления полимера в плазме ВГРвМП, в среде кислорода. На основании полученных экспериментальных результатов предложена расчетная модель процесса травления.

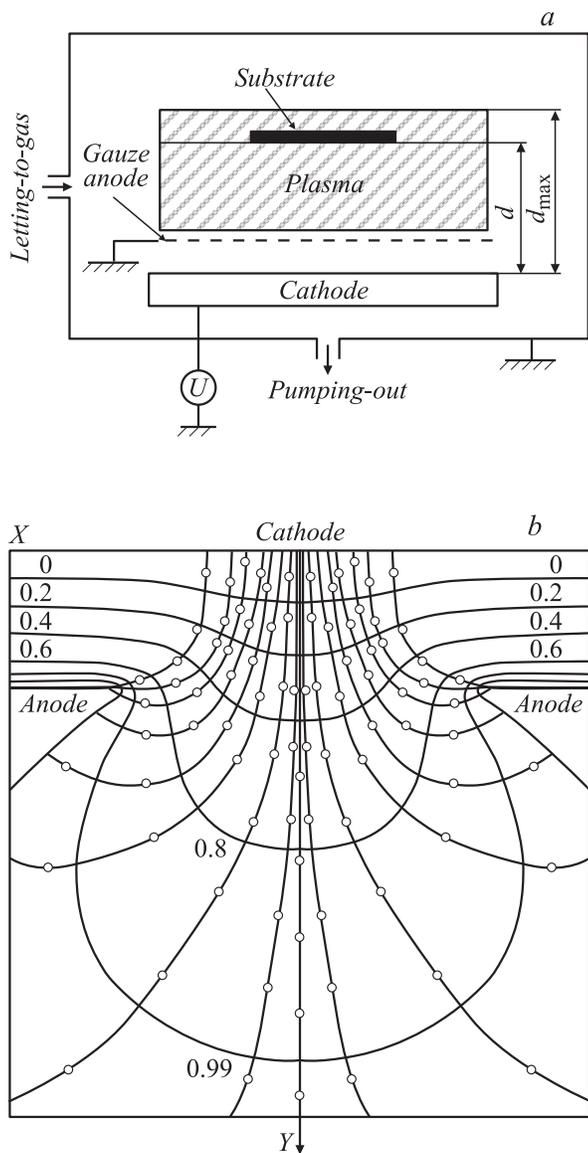
### Экспериментальная часть

Исследования проводились в реакторе, схема которого представлена на рис. 1, а. ВГРвМП является аномальной разновидностью тлеющего разряда, он возникает при сближении электродов до темного астонового про-

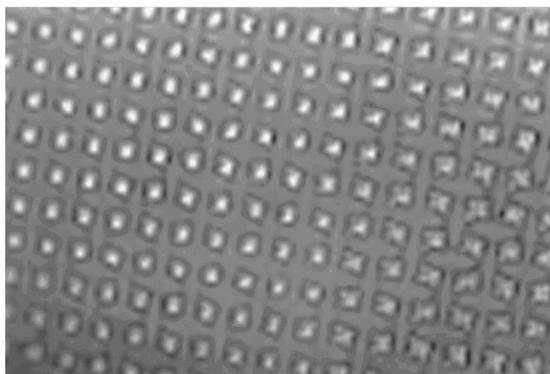
странства и наличии в аноде сквозного отверстия. Такая конструкция приводит к значительному искривлению силовых линий электрического поля в данной области (рис. 1, б) [8]. Особенностью распределения электрического поля является увеличение длины прямолинейного участка силовой линии в направлении оси симметрии отверстия в аноде. В области края отверстия длина прямолинейного участка меньше длины свободного пробега электрона, и высоковольтный разряд не возникает.

Электроны, эмитируемые катодом под действием градиента поля, двигаясь вдоль прямолинейных участков силовых линий, набирают энергию, достаточную для ионизации остаточного газа за пределами межэлектродного пространства. Основная масса положительных ионов возникает на прямолинейных участках силовых линий осевой зоны отверстия анода и достигает поверхности катода в точках эмиссии электронов. Это подтверждается геометрическими параметрами пятен, формируемых на поверхности катода положительными ионами (см. рис. 2). Форма пятен соответствует геометрии ячеек сетки, а размеры — в два раза меньше, что позволяет считать их размерами осевой зоны, участвующей в самоподдержании разряда.

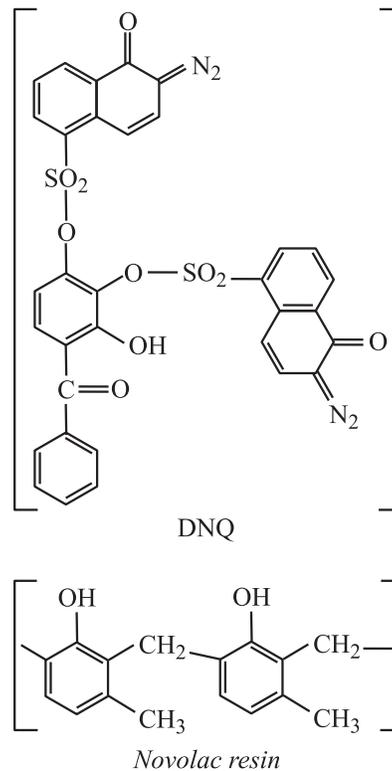
Равномерность распределения заряженных частиц по сечению потока плазмы высоковольтного газового разряда была не хуже 98% [12]. Значения тока разряда и ускоряющего напряжения составили 100 мА и 2 кВ, при этом поток электронов — порядка  $10^{16}$   $1/\text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ . Температура образца измерялась термопарой в тонкопленочном исполнении и не превышала 320 К, высота травленного слоя оценивалась с помощью атомно-силового микроскопа „SMENA“. Образцы представляли собой полимерный слой из ДХН-резиста на основе диазохинона и метакрезол новолака марки ФП-383, нанесенной на пластины диоксида кремния диаметром до 0.2 м (рис. 3) [1]. Перед формированием полимерного слоя поверхность подложек проходила предварительную химическую очистку и финишную очистку



**Рис. 1.** Схема реактора (а) и распределение поля в области электродов газоразрядного устройства (b); размер ячейки сетки —  $0.0018 \times 0.0018$  м.



**Рис. 2.** Вид пятен, формируемых на поверхности катода положительными ионами, размер пятен —  $0.0009 \times 0.0009$  м.



**Рис. 3.** Структура молекулы ДХН-резиста.

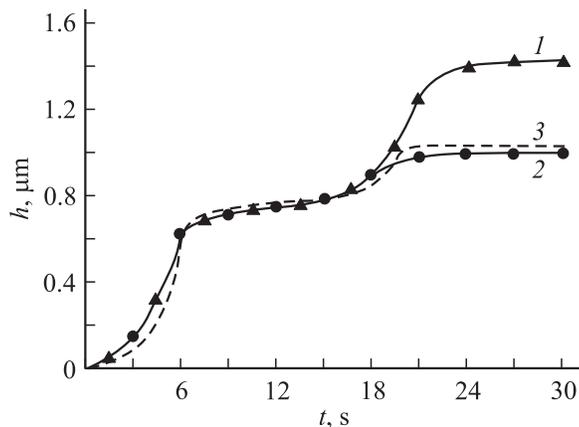
до  $10^{-8}$  kg/m<sup>2</sup> ( $10^{-9}$  g/cm<sup>2</sup>) в потоке плазмы при токе разряда  $I = 10$  mA, ускоряющем напряжении  $U = 2$  kV и длительности очистки 10 s [10].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлены полученные в экспериментах зависимости толщины стравленного слоя полимера ( $h$ ) от времени травления ( $t$ ) для двух разных значений исходной толщины пленки. Анализ этих зависимостей показывает, что в обоих случаях на участке  $0 \leq t \leq 18$  s наблюдается одинаковый характер их изменения: при  $0 \leq t \leq 6$  s и  $15 \leq t \leq 18$  s (для кривой  $I = 15 \leq t \leq 21$  s) — рост значения  $h$ , а при  $6 \leq t \leq 15$  s — замедление травления. Обе кривые имеют области насыщения при значениях  $h$ , равных соответствующим значениям толщины пленок, что подтверждает полное удаление полимера с поверхности.

Используем полученные экспериментальные данные для построения модели травления полимера во внеэлектродной кислородной плазме.

Отметим, что до сих пор наиболее полные механизмы и модели травления полимеров в высокочастотной (ВЧ) и сверхвысокочастотной (СВЧ) плазме были предложены в работах [2–4]. В них предполагалось, что в ходе травления образуется приповерхностный модифицированный слой ( $K$ -слой), более стойкий к процессам де-



**Рис. 4.** Зависимость толщины стравленного слоя полимера от времени травления при  $I = 100$  мА и  $U = 2$  кВ: 1 — начальная толщина полимерной пленки  $1.4 \cdot 10^{-6}$  м; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$  м; 3 — расчетная зависимость для начальной толщины полимерной пленки  $1 \cdot 10^{-6}$  м.

струкции, чем немодифицированные нижележащие слои полимерной структуры.

Следует, однако, заметить, что модель К-слоя разрабатывалась на основе экспериментов по травлению в межэлектродной плазме. Интерпретация результатов наших экспериментов по травлению во внеэлектродном пространстве позволяет дополнить эту модель представлением о том, что в данном случае модифицированный слой может располагаться в глубине полимера.

В кислородной плазме активными частицами травления должны быть атомарный кислород ( $O^{\bullet}$ ), отрицательные ионы кислорода ( $O^-$ ) и возбужденный молекулярный кислород ( $O_2^*$ ), концентрация которого мала и составляет порядка 0.01% [13]. Травление полимера может происходить как за счет распыления энергетическими ионами  $O^-$ , так и вследствие их химического взаимодействия с полимерными молекулами. Кроме того, с ними может взаимодействовать и атомарный кислород  $O^{\bullet}$ , присутствующий на поверхности. Продукты реакций образуют летучие соединения  $H_2O$  (пары воды),  $CO_2$  и  $N_xO_y$ , которые удаляются из рабочей камеры средствами для откачки.

Роль электронов в этом процессе обусловлена следующим обстоятельством. В газе и внутри полимера длина свободного пробега электрона существенно больше длины свободного пробега иона вследствие меньшего числа столкновений с атомами и молекулами среды. Электроны проникают в объем полимера на глубину [14]:

$$L = 10^{-5} \frac{U^{3/2}}{\rho}, \quad (1)$$

где  $\rho = 500$  кг/м<sup>3</sup> — плотность полимера;  $U = 2$  кВ — ускоряющее напряжение;  $L = 0.57 \cdot 10^{-6}$  м, что составляет половину толщины полимерной пленки и хорошо согласуется с экспериментальной кривой 2 (см. рис. 4).

Торможение электронов в веществе является следствием возбуждения атомов молекул полимера. В каждом столкновении электрон теряет на возбуждение энергию, равную [6]:

$$\varepsilon = \frac{2m_e}{M} E_e, \quad (2)$$

где  $M$  — масса атома в молекуле полимера;  $E_e$  — начальная энергия электрона. При  $E_e = 2000$  эВ величина  $\varepsilon$  составляет  $\varepsilon \approx 0.005$  эВ, что на несколько порядков меньше ионизационных потерь. Распределение энергетических потерь электрона по глубине пробега в этом случае можно описать законом Томсона–Виддингтона [15]. На длине  $L$  электрон испытывает порядка 30 столкновений, тогда в конце своего пути он выделяет энергию 1.9 кеВ, расходуя ее на разрыв связей между атомами в слое полимера.

В результате возбуждения в полимерах может иметь место релаксация, наблюдаемая при значениях температуры, равных или превышающих температуру стеклования ( $T_c$ ) [16]. Для ДХН-резиста, полученного из метакрезол новолака,  $T_c = 423$  К [1], следовательно, релаксация не наблюдается. Поэтому рост зависимостей на участке  $0 \leq t \leq 6$  с можно объяснить взаимодействием активных частиц плазмы с возбужденными атомами полимера, число активных связей которых ( $N_a$ ) определяется потоком электронов, их энергией  $E_e$  и длительностью процесса  $t$ .

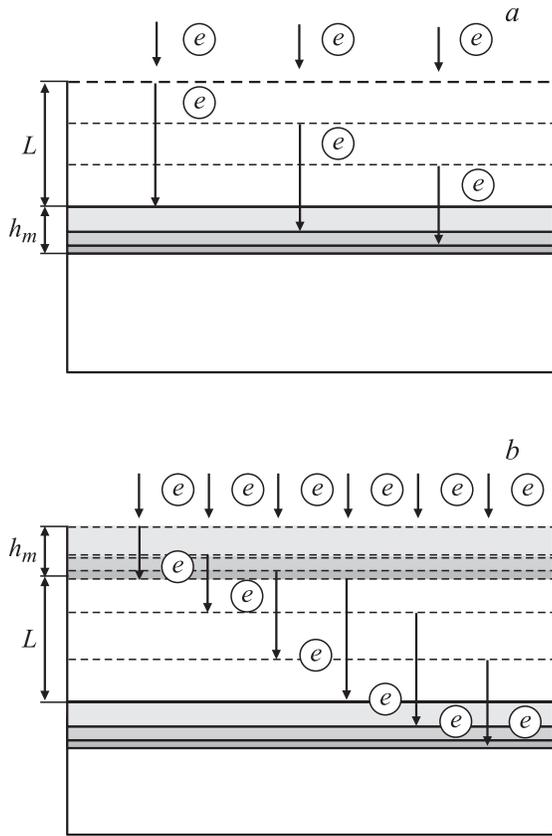
В случае разрыва атомных связей атомы, содержащие по одному нескомпенсированному электрону на внешней орбитали, стремятся к ее заполнению. Начинается наведение связей между соседними атомами углерода с обобщением электронных пар.

Таким образом, на глубине  $L$  образуется модифицированный слой, состоящий преимущественно из атомов углерода. Он должен обладать повышенными, по сравнению с немодифицированными слоями, плотностью ( $\rho_m$ ) и стойкостью к деструкции [2]. Степень однородности формулируемого слоя зависит от равномерности распределения заряженных частиц по сечению плазменного потока, дозы и энергии электронного облучения в расчете на число атомов углерода в слое с разным числом разорванных (ослабленных) связей и соответственно с разной степенью модификации (рис. 5, а).

Такой механизм объясняет существование двух первых участков при  $0 < t < 6$  с и  $6 < t < 15$  с в зависимости  $I$  на рис. 4.

При  $15 \leq t \leq 21$  с кривая  $I$  (см. рис. 4) имеет второй участок зависимости  $h = f(t)$ , свидетельствующий о травлении материала со свойствами, близкими к исходным. Рассмотрим механизм его образования.

Движение электронов в более плотной среде сопровождается их рассеиванием, которое пропорционально величине пробега. По мере стравливания слоя модифицированного полимера пробег уменьшается, что увеличивает поток электронов и энергию ( $\Delta E_e$ ), доставляемую ими в низлежащую немодифицированную область. Это становится возможным, если скорость



**Рис. 5.** Схема формирования электронами модифицированного слоя: *a* — стадия травления полимера с исходными свойствами; *b* — стадия травления модифицированного слоя полимера.

травления модифицированного слоя ( $V_m$ ) превышает скорость его образования ( $V$ ). Тогда при выполнении условия  $\Delta E_e \geq E_{\text{пор}}$  (где  $E_{\text{пор}}$  — пороговая энергия делокализации, являющаяся частью энергии связи [17]) начинается новая стадия формирования слоя с разной степенью модификации, протекающая через этап возбуждения атомов (рис. 5, *b*). Число таких слоев пропорционально толщине пленки полимера. Правильность сделанных утверждений доказывает экспериментальная кривая  $I$  (рис. 4). Действительно, на ней отчетливо виден второй максимум, соответствующий стадии формирования второго модифицированного слоя.

Таким образом, процесс удаления полимера состоит из двух этапов: травление немодифицированных и модифицированных слоев. При этом второй этап для отдельно взятого участка полимера по времени отстает от первого на  $t_m$ , где  $t_m$  — время травления немодифицированного полимера.

На основе предложенного механизма и полученных экспериментальных результатов проведем оценку высоты стравленного слоя  $h$  как функции параметров физического процесса (тока разряда, ускоряющего напряжения

и длительности травления). Величина  $h$  равна:

$$h = \sum_{n=0}^{l-1} \left[ \int_{nT}^{t_m+nT} V_0(t) dt + \int_{t_m+nT}^{(n+1)T} V_m(t) dt \right], \quad (3)$$

где  $T = t_m + t_k$ , ( $t_k$  — время травления модифицированного полимера);  $n = 0, 1, 2, \dots, l-1$ , ( $l$  — число модифицированных слоев);  $t$  — время травления. Учитывая, что возбуждение атомов полимера приводит к увеличению скорости травления, а ее снижение определяется разрывом (ослаблением) связей в полимере на глубине  $L$ , запишем:

$$V_0(t) = V_0 \frac{N_a(t)}{N_{sn}}; \quad V_m(t) = V_m \left( 1 - \frac{N(t)}{N_{sm}} \right), \quad (4)$$

где  $N_{sn}, N_{sm}$  — общее число связей в немодифицированном и модифицированном слоях толщинами  $L$  и  $h_m$ ,  $N$  — число разорванных (ослабленных) связей,  $V_0, V_m$  — скорость травления полимера и модифицированного слоя в потоке плазмы высоковольтного газового разряда [18]:

$$V_0 = \frac{BM}{\rho N_A} J_i^- \left| \exp\left(\frac{U - U_{\text{gr}}}{U}\right) - 1 \right| (k_1 + k_3), \quad (5)$$

$$V_m = \frac{BM}{\rho_m N_A} J_i^- \left| \exp\left(\frac{U - U_{\text{gr}}}{U}\right) - 1 \right| (k_1^m + k_3^m), \quad (6)$$

$$J_i^- = \left( 1 - \frac{d}{d_{\text{max}}} \right) \frac{I}{qeS_K} \left( 1 - \frac{\gamma_e \eta}{(1 + \gamma_e)} \exp[(\alpha - \alpha_n) d_{\text{max}}] \right), \quad (7)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $k_1, k_1^m$  — коэффициенты плазмохимического травления, равные количеству атомов полимера немодифицированного и модифицированного слоев, удаленных одной химически активной частицей;  $k_3, k_3^m$  — коэффициенты физического распыления, равные количеству атомов, выбитых с поверхности немодифицированного и модифицированного слоев одной бомбардирующей частицей;  $U_{\text{gr}}$  — напряжение на электродах газоразрядного устройства, при котором энергия иона в момент подлета к поверхности обработки находится на границе энергий плазмохимического и ионно-химического травления;  $B$  — значение штрафной функции, полученное из натурального эксперимента, являющееся константой, которая в случае  $I = 100$  мА равна  $B \approx 0.6$  [19];  $d = 0.045$  м — расстояние от катода до поверхности образца;  $d_{\text{max}}$  — максимальное расстояние, на которое распространяется плазменный поток при заданном напряжении на электродах;  $S_K$  — площадь катода;  $q$  — геометрическая прозрачность сетчатого анода;  $\gamma_e$  — коэффициент вторичной эмиссии;  $\eta$  — коэффициент фокусировки электронного потока;  $\alpha$  — коэффициент ионизации;  $\alpha_n$  — коэффициент прилипания.

Проанализировав характер изменения экспериментальных кривых на участке  $0 \leq t \leq 6$  с (см. рис. 4) и сделанное ранее утверждение о зависимости величины  $N_a$

от потока и энергии электронов, а также длительности процесса, аппроксимируем  $N_a = f(J_e, E_e, t)$  экспоненциальной функцией вида:

$$N_a(t) = N_0 \exp\left(\frac{J_e S E_e}{E^*} t\right), \quad (8)$$

где  $N_0$  — число связей на поверхности полимера (порядка  $10^{16}$ );  $E^* = N_{sn} E_{por}^*$  — суммарная энергия, необходимая для возбуждения атомов полимера в слое толщиной  $L$ ;  $E_{por}^*$  — пороговая энергия возбуждения атома полимера;  $J_e$  — поток электронов,  $S$  — площадь взаимодействия низкотемпературной плазмы с полимером,  $E_e$  — энергия электрона.

Анализ структуры ДХН-резиста на основе диазохинона и метакрезол новолака (см. рис. 3) позволяет сделать вывод, что основным образующим связи элементом является углерод. Зная число атомов углерода в молекуле полимера ( $n_C$ ), его валентность ( $V_C$ ), а также общее число атомов, содержащихся в полимерной молекуле ( $n_{at}$ ), значения  $N_{sn}$  и  $N_{sm}$  можно оценить по следующим формулам:

$$N_{sn} = (V_C n_C) \frac{\rho S}{M} \frac{N_A}{n_{at}} L, \quad (9)$$

$$N_{sm} = \frac{N_{sn}}{L} h_m; \quad h_m = 10^{-5} \frac{U^{3/2}}{\rho_m}.$$

Подставив в (9) известные значения  $n_C = 47$ ,  $V_C = 4$ ,  $n_{at} = 108$ , получим  $N_{sn} \approx 0.4 \cdot 10^{18}$  и  $N_{sm} \approx 0.16 \cdot 10^{18}$ . Энергия электрона, которую он выделяет в конце своего пути в полимере, расходуя ее на разрыв (ослабление) связей, определяется разностью  $E_e - E^*$ , где  $E^*$  — суммарная энергия, потраченная электроном на возбуждение атомов полимера. Величину  $N$  в этом случае по аналогии с (8) представим в виде:

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{J_e S}{N_{sm}} \frac{(E_e - E^*)}{E_{por}} t\right). \quad (10)$$

В интервале времени  $0 \leq t \leq t_m$  происходит травление полимера с исходными свойствами, вследствие чего  $k_1^m, k_3^m = 0$ , и второе слагаемое в (3) обращается в нуль. Наблюдается пропорциональная зависимость величины стравленного слоя от числа активных связей возбужденных атомов полимера. Отношение  $N_a/N_{sn}$  задает закон изменения величины  $h$  на участке  $0 \leq t \leq 6$  с зависимости  $h = f(t)$ , представленной на рис. 4. Однако в это время на глубине  $h \geq L$  формируются модифицированные слои с различной степенью модификации. К моменту времени  $t = t_m$ , когда выполняется равенство числа активных связей общему числу связей в немодифицированном слое ( $N_a = N_{sn}$ ), травление немодифицированного полимера завершается, что обнуляет значения  $k_1, k_3$ . При  $6 \leq t \leq 15$  с протекает травление полимерных слоев с разной степенью модификации, причем увеличение  $N$  приводит к замедлению данного процесса, что не противоречит приведенному ранее механизму. Закон изменения величины  $h$  на данном участке

кривой  $h = f(t)$  задает отношение  $N/N_{sm}$ , вычтенное из единицы. Момент окончания травления модифицированного слоя определяется равенством  $N = N_{sm}$ , что обнуляет в целом второе слагаемое в (3). Поочередная смена условий окончания травления модифицированного и немодифицированного слоев во времени в момент их выполнения позволяет с помощью выражения (3) оценить величину  $h$  в случае произвольной толщины полимерной пленки при заданных параметрах тока разряда, ускоряющего напряжения и  $t$ .

Для получения численных значений  $N_a, N$  и соответственно толщины стравленного слоя после подстановки в (3) выражений (4) необходимо знать пороговые энергии возбуждения, делокализации и суммарную энергию, потраченную электроном на возбуждение атомов полимера. На основе результатов вычислительного и натурального экспериментов было установлено: расчетная зависимость аппроксимирует экспериментальную кривую 2 (рис. 4) если  $E_{por}^* \approx 0.005$ ,  $E_{por} \approx 0.015$  eV, при этом величина  $E^*$  изменяется в диапазоне от сотен десятков электрон-вольт и стремится к нулю, что объясняется уменьшением пробега электрона в немодифицированном полимере в процессе его стравливания. Приведенные значения  $E_{por}^*, E_{por}$  на два-три порядка меньше энергии ионизации, удовлетворяют неравенству  $E_{por}^* < E_{por} < E_{sv}$  (где  $E_{sv}$  — энергия связи), что не противоречит физическому процессу и устоявшемуся мнению авторов [17].

## Заключение

Выполненные эксперименты подтверждают возможность существования модифицированного слоя не только в приповерхностной области полимера, как это отмечалось авторами в работах [2–4], но и в его объеме, на глубине проникновения электрона в материал.

Таким образом, на основе закона Томсона–Виддингтона предложен и обоснован механизм, объясняющий с единой точки зрения кинетику травления полимера и образования модифицированных слоев в плазме, генерируемой высоковольтным газовым разрядом вне межэлектродного пространства. Обнаружен эффект объемной модификации полимера, расширяющий представления о процессах, протекающих при его взаимодействии с низкотемпературной плазмой. Развитый механизм применим для описания процессов травления других материалов в потоках низкотемпературной плазмы, а также в случаях многокомпонентной плазмы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, правительства Самарской области и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF Project, грант № RUX0-014-SA-06) в рамках российско-американской программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ (BRHE) и гранта президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-3038.2007.9.

Авторы искренне выражают благодарность академику А.А. Орликовскому, доктору физико-математических наук М.Е. Сарычеву, коллективу научного семинара „Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники“ Физико-технологического института РАН (ФТИАН) за полезные, плодотворные и эффективные дискуссии, без которых данная статья не появилась бы на свет.

## Список литературы

- [1] *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы / Под ред. Р.Х. Тимерова. М.: Мир, 1990. Ч. 1. 605 с. Moreau W.M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. NY–London: Plenum Press, 1988.
- [2] *Валиев К.А., Махвиладзе Т.М., Сарычев М.Е.* // ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 2. С. 366–369.
- [3] *Сарычев М.Е.* // Тр. ФТИАН. Т. 3. М.: Наука, 1992. С. 74–85.
- [4] *Валиев К.А., Мокроусов К.Я., Орликовский А.А.* // Поверхность. 1987. № 1. С. 53–57.
- [5] *Орликовский А.А.* // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 6. С. 415–426.
- [6] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [7] *Казанский Н.Л., Колпаков В.А., Колпаков А.И.* // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 3. С. 209–224.
- [8] *Вагнер И.В., Болгов Э.И., Гракун В.Ф., Гохвельд В.Л., Кудлай В.А.* // ЖТФ. 1974. Т. 44. Вып. 8. С. 1669–1674.
- [9] *Комов А.Н., Колпаков А.И., Бондарева Н.И., Захаренко В.В.* // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 5. С. 218–220.
- [10] *Колпаков В.А., Колпаков А.И., Кричевский С.В.* // Электронная промышленность. 1996. № 2. С. 41–44.
- [11] *Колпаков В.А.* // ФХОМ. 2006. № 5. С. 41–48.
- [12] *Колпаков В.А., Колпаков А.И.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 15. С. 58–65.
- [13] *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.
- [14] *Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А.* Основы электронно-лучевой обработки материалов. М.: Машиностроение, 1978. 222 с.
- [15] *Попов В.К.* // ФХОМ. 1967. № 4. С. 11–24.
- [16] *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
- [17] *Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников / Под ред. И.П. Звягина. М.: Мир, 1990. 488 с. (Bechstedt F., Enderlein R. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Berlin: Akademie-Verlag, 1988).
- [18] *Колпаков В.А.* // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 6. С. 431–440.
- [19] *Колпаков В.А.* Формирование оптического микрорельефа на диоксиде кремния в плазме газового разряда высоковольтного типа. Дис. ... канд. физ. мат. наук. Самара: СГАУ, ИСОИ РАН, 2004. 126 с.