

КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА И ХЛОРОВОДОРОДА

Д.И. Балашов, А.М. Ефремов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153460, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, 7. balashoff@icti.ivanovo.su*

В настоящее время все шире распространяется в микроэлектронной технологии плазмохимическое травление твердых металлических и полупроводниковых материалов в среде галогенов и галогенсодержащих газов. Основной целью использования газового разряда при травлении является получение свободных атомов галогенов и галогенсодержащих радикалов, которые, обладая высокой химической активностью, позволяют достигать более высоких скоростей травления, селективности и анизотропии процесса по сравнению с известными жидкостными травителями.

В нашей работе основной целью являлось исследование закономерностей травления меди в положительном столбе газового разряда в парах хлора и хлороводорода при различных внешних параметрах разряда.

Эксперименты по травлению проводились в стеклянном плазмохимическом реакторе проточного типа. Анализ кинетических кривых плазмохимического травления меди в хлоре показывает, что при температурах выше 523 К они имеют линейный характер, и количество удаляемого с поверхности материала прямо пропорционально времени обработки. Такая ситуация является характерной для процессов, протекающих в стационарном режиме в кинетической области. Эксперименты также показали, что в широком диапазоне внешних параметров плазмы скорость травления прямо пропорциональна концентрации атомов хлора в газовой фазе и их потоку на поверхность. В этих же условиях происходит полное удаление продуктов взаимодействия с обрабатываемой поверхностью, причем их наличие на ней не регистрируется ни гравиметрически, ни визуально.

При температурах медного образца ниже 523 К кинетические кривые имеют параболический характер и стремятся к насыщению при больших временах обработки. В этом интервале температур процесс протекает в диффузионной области, где в качестве лимитирующей стадии выступает диффузия активных частиц к поверхности через слой продуктов травления. Здесь и визуально и гравиметрически наблюдается образование плотного желто-бурого налета продукта травления.

При травлении меди в плазме хлороводорода кинетические кривые имеют качественно аналогичный характер. В этом случае линейный характер кривых наблюдается при более высоких температурах образца (603 – 608 К). Этот факт позволяет предположить, что в данном температурном интервале реакция травления меди в плазме хлороводорода протекает в кинетической области. При температурах образца ниже 603 К кинетические кривые имеют параболический характер и стремятся к насыщению при больших временах обработки. В этом интервале температур процесс травления протекает в диффузионной области, где в качестве лимитирующей стадии следует рассматривать диффузию активных частиц к поверхности через слой продуктов травления.

Изучение зависимостей скорости травления меди от суммарных потоков активных частиц на поверхность образца показало, что для обоих плазменных систем при температурах, обеспечивающих протекание процесса травления в кинетической области, все зависимости носят практически линейный характер. Это позволяет сделать вывод о том, что в обоих плазмообразующих газах реакция травления меди имеет первый кинетический порядок по концентрации активных частиц в газовой фазе разряда.

Также в нашей работе были получены зависимости скорости травления меди в плазме хлора и хлороводорода от тока разряда и давления. Все эти зависимости имеют практически линейный характер, который удовлетворительно согласуется с влиянием

этих параметров на объемные концентрации активных частиц (атомов хлора) и их потоки на поверхность. Качественно подобные зависимости наблюдались и ранее при проведении экспериментов по травлению широкого круга твердых материалов в различных хлорсодержащих газах.

Наиболее интересными на наш взгляд являются температурные зависимости скорости плазмохимического травления меди в Cl_2 и HCl . Как показали эксперименты, зависимость скорости травления меди от температуры в плазме хлора и хлороводорода носит экспоненциальный характер (рис. 1, 2). Причем в области низких температур (до 523 К для плазмы хлора и 603 К для плазмы хлороводорода) скорости довольно низкие, а в области высоких температур (выше 528 К для плазмы хлора и 608 К для плазмы хлороводорода) скорости резко возрастают с ростом температуры.

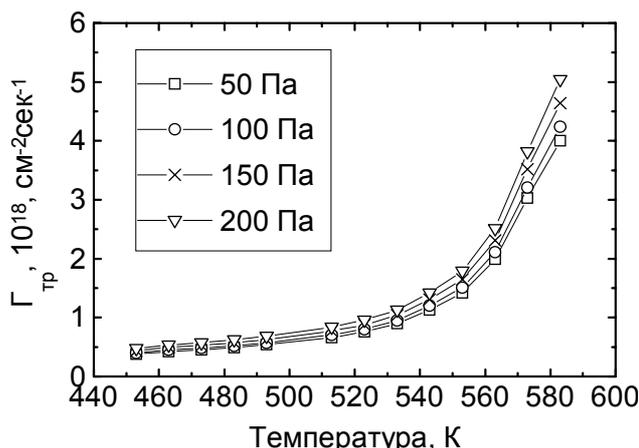


Рис. 1. Температурные зависимости скорости травления меди в плазме Cl_2

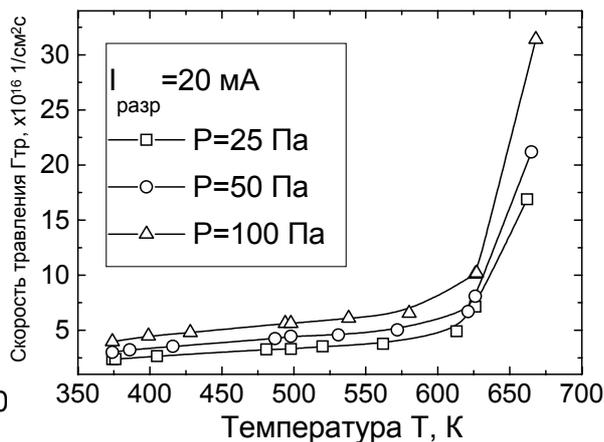


Рис. 2. Температурные зависимости скорости травления меди в плазме HCl

В аррениусовых координатах температурные зависимости скорости травления (рис. 3, 4) хорошо описываются двумя прямолинейными участками с перегибом при температуре 523 – 528 К для плазмы Cl_2 и 603 – 608 К для плазмы HCl .

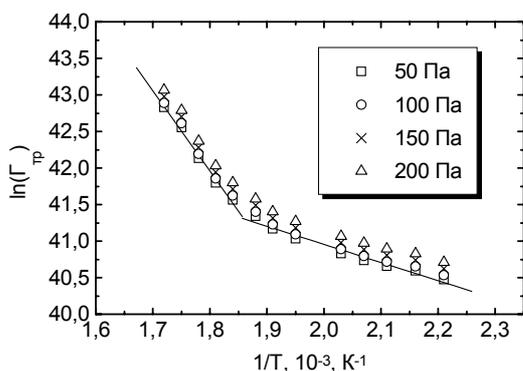


Рис. 3. Температурные зависимости скорости травления меди в плазме Cl_2 в аррениусовых координатах

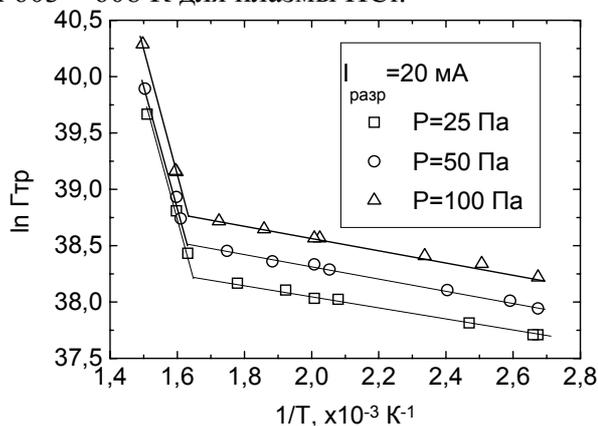


Рис. 4. Температурные зависимости скорости травления меди в плазме HCl в аррениусовых координатах

При этих температурах происходит смена лимитирующей стадии от десорбции продуктов реакции с поверхности к реакции в твердом теле. По данным зависимостям несложно посчитать «эффективные» энергии активации, которые составляют:

для плазмы хлора: 0,22 эВ для низкотемпературной стадии и 0,81 эВ для высокотемпературной стадии;

для плазмы хлороводорода: 0,05 эВ для низкотемпературной стадии и 0,9 эВ для высокотемпературной стадии.

Таким образом, анализируя рассмотренные данные по температурным зависимостям скоростей травления меди в плазме хлора и хлороводорода и «эффективным» энергиям активации позволяет заключить, что в обоих плазменных средах реакция травления меди в различных температурных диапазонах лимитируется одноподобными процессами. Наблюдаемые количественные различия в энергиях активации, на наш взгляд, обусловлены различными условиями активации гетерогенных реакций на поверхности потоками энергетически активных частиц – положительными ионами и квантами УФ излучения.