

04

© 1993

ВЛИЯНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ТЕПЛОВЫЙ ПОТОК ИЗ ПЛАЗМЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

А.Н. Магунов, О.В. Лукин,
Р.Г. Юсупов

Одной из проблем при изучении взаимодействия низкотемпературной газоразрядной плазмы с твердым телом является контроль состояния поверхности. Адсорбированные на поверхности слои влияют на коэффициенты тепловой аккомодации [1], вероятности рекомбинации атомов и дезактивации внутренних степеней свободы налетающих частиц [2]. Невоспроизводимость энергообмена газа с поверхностью, возникающая из-за неконтролируемого характера адсорбированных слоев, препятствует изучению структуры теплового потока на границе раздела калориметрическими методами. Степень и скорость очистки поверхности в плазме не являются однозначно определенными из-за трудностей контроля, хотя плазменная очистка широко используется в ряде приложений [3]. Вероятно, управление свойствами поверхности можно в некоторой степени осуществлять путем целенаправленного нанесения на нее тонких слоев, которые влияют на адсорбцию атмосферных газов и достоверно удаляются в плазме.

В данной работе в качестве удаляемого защитного слоя на кремнии использована мономолекулярная органическая пленка, влияющая на гидрофильность поверхности и адсорбцию паров воды.

Пленка наносилась методом Ленгмюра-Блоджетт [4] с использованием фторированного полимера [5-6], основная цепь которого является полиакрилатной и содержит гидрофильные группы. К основной цепи посредством эфирных связей присоединены линейные фторированные группы $CF_3(CF_2)_5CH_2-$, которые являются гидрофобными. Нанесение монослоя ориентированного полимера на поверхность монокристаллов кремния КЭФ-4.5(100) и КДБ-10(111) проводилось погружением кремниевой пластины в ванну с водой, на поверхности которой в сжатом состоянии находится полимерный слой, гидрофильные группы которого погружены в воду, а гидрофобные радикалы, связанные Ван-дер-Ваальсовыми силами находятся над поверхностью. При перенесении молекул на кремний гидро-

фобные радикалы располагаются на поверхности кристалла, вытесняя адсорбированную воду. Монослой толщиной 2 нм находится на обеих поверхностях кристалла.

Эксперимент проведен в цилиндрическом кварцевом реакторе с внешними электродами, возбуждающими разряд на частоте 13,6 МГц при давлении газа (кислород, азот) 50 Па и скорости прокачки 40 см³/мин. Образец — прямоугольная кремниевая пластинка 2x2 см толщиной 370 мкм — располагается на оси реактора на подвеске из тонких (1,5 мм) кварцевых стержней. Методом лазерной интерферометрии [7] регистрируется температура кристалла во времени после зажигания разряда. Разряд выключается после установления стационарной температуры образца (что контролируется по прекращению интерференционных осцилляций интенсивности отраженного лазерного излучения). После остывания образца в атмосфере (без вынесения из реактора) разряд зажигается вновь, регистрируется температурная кинетика того же образца без пленки (контрольный образец). Временные зависимости $T(t)$ температуры образцов с пленкой и после ее удаления (во втором включении) проявляют заметные отличия, которые устойчиво воспроизводятся. Во всех последующих включениях разряда зависимости $T(t)$ для контрольного образца совпадают.

Предполагаемый механизм взаимодействия плазмы с кремнием таков: лэнгмюровская пленка быстро удаляется в разряде под действием химически активных частиц, освобождая поверхность, на которой нет адсорбированных паров воды; с поверхности контрольного образца адсорбированная вода удаляется в течение длительного времени при воздействии разряда и высокой температуры кристалла (для удельной мощности 24 мВт/см³ температура образца достигает 320 °С в кислородном и 340 °С в азотном разряде).

При дифференцировании зависимостей $T(t)$ получены температурные зависимости плотности мощности $D(T) = c\rho h dT/dt$, передаваемой образцу из плазмы (c, ρ и h — соответственно удельная теплоемкость, плотность и толщина образца). На рис. 1 приведено сравнение $D(T)$ для образца с пленкой (в первом включении) и контрольного (во втором включении) в кислородной плазме при вкладываемой в разряд удельной мощности 16 мВт/см³. Момент полного удаления пленки детектируется по переходу от горизонтального к падающему участку зависимости (кривая 1). После удаления пленки поверхность кремния является более эффективным стоком энергии разряда, что проявляется в более высокой плотности мощности по сравнению с контрольным образцом в температурном диапазоне 100–300 °С.

Дифференциальные термокинетические зависимости $\Delta T(t) = T_1(t) - T_2(t)$, где T_1 и T_2 — температуры образца с пленкой и контрольного соответственно, приведены на рис. 2. Удаление пленки в разряде происходит в течение 5–15 с и детектируется по прохождению минимума термокинетической зависимости. Причина, по которой ΔT принимает отрицательные значения непосредственно

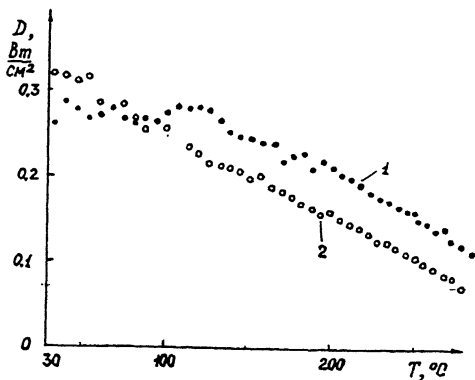


Рис. 1. Температурная зависимость плотности мощности, передаваемой образцу из разряда. Кислород, вкладываемая мощность 200 Вт ($16 \text{ мВт}/\text{см}^3$). 1 – кремниевая пластинка с ленгмюровской пленкой, 2 – та же пластинка без пленки.

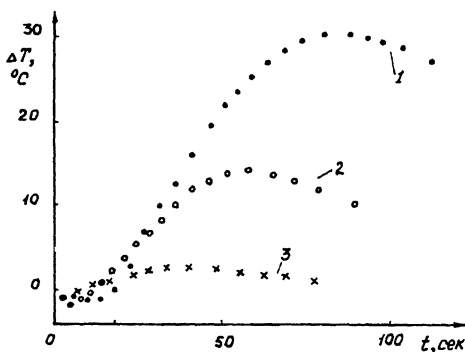


Рис. 2. Разность температур образца с ленгмюровской пленкой и контрольного образца после зажигания разряда. 1 – кислород, вкладываемая удельная мощность $16 \text{ мВт}/\text{см}^3$; кислород, $24 \text{ мВт}/\text{см}^3$; 3 – азот, $24 \text{ мВт}/\text{см}^3$.

после зажигания разряда, заключается в том, что коэффициент теплоотдачи на границе газ-полимер меньше, чем на границе газ-кремний [8]. Уменьшение разности ΔT после прохождения максимума обусловлено тем, что от более нагретого образца теплоотвод излучением сильнее (излучаемая мощность пропорциональна T^n , где $n \approx 11$ для образца толщиной 370 мкм). В азотной плазме влияние ленгмюровской пленки на теплообмен проявляется значительно слабее, чем в кислородной. Тепловой эффект плазмохимического травления полимерной пленки [8] в проведенном эксперименте пренебрежимо мал, так как толщина кремниевой пластины примерно в $2 \cdot 10^5$ раз больше толщины ленгмюровской пленки.

Таким образом, адсорбированные пары воды уменьшают эффективность теплообмена плазмы с поверхностью кремния, причем их удаление в течение десятков секунд не происходит при воздействии разряда и нагревании образца до 300 °С. Сверхтонкая поверхностно-активная пленка, удаляемая плазмохимическим травлением, позволяет увеличить тепловое воздействие разряда на монокристалл на 20-60%.

• С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Б о р и с о в С.Ф., Б а л а х о н о в Н.Ф., Г у б а н о в В.А. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1988. 200 с.
- [2] К р ы л о в О.В., Ш у б Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.
- [3] M a t t o x D.M. // Thin Solid Films. 1978. V. 53. N 1. P. 81-96.
- [4] S u g i M. // J. of Molecular Electronics. 1985. V. 1. N 1. P. 3-17.
- [5] З н а м е н с к и й Д.А., Т о д у а П.А., Ш е с т а к о в а Е.Ф. и др. // ФТП. 1991. Т. 25. № 12. С. 2219-2221.
- [6] Z n a m e n s k y D.A., Y u s u p o v R.G., M i s - l a v s k y B.V. // Thin Solid Films. 1992. V. 219. P. 215-220.
- [7] М а г у н о в А.Н., М у д р о в Е.В. // ТВТ. 1992. Т. 30. № 2. С. 372-378.
- [8] М а г у н о в А.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 4. С. 28-31.

Институт микроэлектроники
РАН, Ярославль

Поступило в Редакцию
14 апреля 1993 г.