

03;12

Диффузия растворителя через поверхность пленки резиста в процессе центрифугирования

© В.И. Тригуб, П.Б. Болдыревский

Нижегородский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 8 апреля 1999 г.

Исследовано влияние приповерхностных напряжений, вызванных внешней силой, на процесс диффузии растворителя через поверхность пленки резиста в процессе центрифугирования. Предложенная модель позволила оценить время формирования пленки резиста и толщину защитного покрытия. Полученные теоретические оценки достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

При нанесении резиста на подложку методом центрифугирования происходит удаление растворителя из пленки, что приводит к движению границы раздела резист–воздух. Анализ процесса сушки резиста осуществлен путем решения задачи диффузии компонента растворителя из пленки резиста в полупространство, занимаемое воздухом. Выражение для нормальной компоненты скорости V перемещения границы раздела находится из решения гидродинамической задачи о вращении затопленного диска с постоянной угловой скоростью Ω в резисте, имеющем кинематическую вязкость ∂_R , с учетом испарения растворителя в процессе центрифугирования [1]

$$V(\xi) = -\frac{2}{3}\sqrt{\Omega\partial_R}\xi^3, \quad (1)$$

где $\xi = \sqrt{\Omega/\partial_A}Z$ — безразмерная переменная, ∂_A — кинематическая вязкость воздуха, Z — ось координат перпендикулярная плоскости подложки. Мы рассматриваем процесс, протекающий в ламинарном режиме. Кроме того, необходимо учесть сжатие пленки в одном направлении (вдоль оси Z со свободным расширением в двух других направлениях, обусловленное наличием плотности силы [2]: $Q = \frac{(dm/dt)u}{S}$, где $dm/dt = mCuS$ — расход массы растворителя, m — масса молекул

растворителя, C — концентрация молекул, u — скорость молекул растворителя, S — площадь пленки, t — время.

Напишем уравнение диффузии с начальными и граничными условиями с учетом движения границы раздела резист–воздух

$$D \frac{d^2 C}{dZ^2} - V(Z) \frac{dC}{dZ} = \frac{Q(Z)}{a} \quad (2)$$

при условиях $C = C_0 (Z = 0)$ и $C = 0 (Z \rightarrow \infty)$, где D — коэффициент диффузии паров растворителя; C_0 — концентрация насыщенных паров растворителя; $Q(Z)$ — действующая извне на пленку резиста сила, отнесенная к единице площади; $a = W \cdot h$; $W = \sqrt{E/[3\rho_F(1-\mu^2)]}$, ρ_F — плотность приповерхностной пленки резиста; E , μ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала приповерхностной пленки, h — толщина пленки приповерхностного слоя резиста (не превышает нескольких нанометров). В своих оценках мы исходим из возможности молекул растворителя диффундировать через приповерхностный слой [3].

Решением уравнения (2) будет функция

$$C(Z) = C_0 - M^2 \sqrt{\frac{\partial_A}{\Omega}} \int_0^Z \left[\exp \sqrt{\frac{\partial_A}{\Omega}} \int_0^\eta \frac{V(\Phi)}{D} d\Phi \times \int_0^\eta \frac{Q(\mu) \exp \sqrt{\frac{\partial_A}{\Omega}} \int_0^\mu (V(p)/D) dp d\mu}{Da} \right] d\eta, \quad (3)$$

$$M^2 = \frac{\sqrt{(\Omega/\partial_A)} C_0}{\int_0^\infty \left\{ \exp \sqrt{\frac{\partial_A}{\Omega}} \int_0^\eta (V(\Phi)/D) d\Phi \times \int_0^\eta \left[Q(\mu) \exp \sqrt{\frac{\partial_A}{\Omega}} \int_0^\mu (V(p)/D) dp d\mu / Da \right] \right\} d\eta}$$

Диффузионный поток паров растворителя с единицы поверхности

$$j = \frac{D\rho_s\sqrt{\Omega^3/\partial_A}C_0a}{\int_0^\infty \exp\sqrt{\partial_A/\Omega} \int_0^\xi (V(\Phi)/D)d\Phi \int_0^\xi Q(\mu) \times \times \exp\sqrt{\partial_A/\Omega} \int_0^\mu (V(p)/D)dpd\mu d\xi} \quad (4)$$

Хорошо известно, что зависимость между напряжением и деформацией для полимера при растяжении или сжатии не является линейной. В данной работе мы покажем, что кубическая зависимость для резиста очень хорошо подтверждается экспериментом

$$Q(\xi) = \chi \cdot \xi^3, \quad (5)$$

где $\chi = (\rho_F RT)/M_F$, R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; M_F — средняя молекулярная масса полимера (резиста).

В определении χ мы исходим из статистической модели полимерной пленки.

Скорость перемещения границы раздела воздух–фоторезист, обусловленная испарением растворителя, может быть записана на основании (4) и (5) в виде

$$V = \frac{j}{\rho_s} \cong \frac{D\Omega^{3/2}C_0a}{\chi\partial_A^{1/2}0.38}. \quad (6)$$

Фиксация толщины резиста должна происходить при равенстве скорости вязкого течения (1) и скорости испарения растворителя (6). Для фоторезиста необходимо ввести поправочный множитель ρ_k/ρ_d , учитывающий отличие плотностей сухой пленки и раствора фоторезиста, а также содержание сухого остатка в фоторезисте β_R

$$l_0 \cong \frac{\rho_R}{\rho_d}\beta_R\sqrt{\frac{4DC_0a\partial_R}{\Omega^{1/2}\partial_A^{1/2}\chi}}. \quad (7)$$

Оценим время τ_0 фиксации толщины пленки l_0 . Считаем, что вязкость резиста до момента τ_0 практически не изменяется, тогда интегрируя выражения (1) от бесконечности до l_0 , получим

$$\tau_0 \cong 0.3 \left(\frac{\partial_R^{1/2}\partial_A^{1/2}\chi}{\Omega^{5/2}DC_0a} \right). \quad (8)$$

Используя (6), (7) и (8) оценим численные значения τ_0 , V и l_0 для фоторезиста ФП-383, где в качестве растворителя используется диоксан. В этом случае $C_0 = 0.17 \text{ kg/m}^3$, $\chi = 1 \text{ J/m}^3$; $\partial_R = 5.9 \text{ сСт}$; $\partial_A = 0.13 \text{ Ст}$; $a = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. При $\Omega = 2.5 \cdot 10^3 \text{ об/мин}$, получаем $V \cong 0.3 \text{ }\mu\text{m/min}$; $l_0 \cong 0.6 \text{ мкм}$ и $\tau \cong 2 \text{ мин}$, что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными $l_0 \cong 0.56 \text{ }\mu\text{m}$ и $\tau \cong 1.5 \text{ мин}$.

Список литературы

- [1] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физ. мат. ГИС, 1959. 450 с.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1965. 203 с.
- [3] Тригуб В.И., Гольденберг Г.Л. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 4. С. 41–43.