

电化学探针技术测量电生刻蚀剂的浓度分布

苏连永 谢雷 罗瑾 林仲华

(厦门大学)

摘要 建立了电化学探针技术检测电生刻蚀剂测量系统,利用该测量系统对在模板表面上电生刻蚀剂溴的微米级浓度分布进行了定量研究。

0 引言

采用约束刻蚀层技术(CELT)有可能实现纳米级的超微加工目的^[1]。CELT技术取决于产生能对特定材料具有高度腐蚀性的腐蚀剂和具有合理的清除反应体系,因此研究刻蚀剂的产生条件、寿命控制因素以及刻蚀剂的浓度分布是非常必要的。R. C. Engstrom等人^[2]曾用电化学微探针电流检测技术研究了在铂电极上产生铁氰化钾的浓度分布,所得的实验结果与理论计算值相符,这说明电化学微探针技术(ECPT)是研究浓度分布情况非常有效的检测手段之一。到目前为止,尚未有将锁相相关检测技术应用到电化学微探针技术上来研究物种浓度分布的报导。由于刻蚀剂既可以通过电化学方式产生,又可以通过光电化学方式产生,例如强氧化剂溴、邻菲绕啉铁、铁氰化钾等均可作为刻蚀剂^[3]。为此本文拟将锁相相关检测技术应用到电化学微探针检测技术上分别对未含有捕捉剂和含有捕捉剂时电生刻蚀剂溴的浓度分布加以定量研究。

1 实验

电解池采用四电极体系,研究电极为铂盘电极,参比电极为银/氯化银电极,辅助电极为大面积的铂电极,探针电极为钨微盘电极。钨微盘电极制备方法^[4]:将直径为0.25毫米、长度为15毫米的钨丝在2N氢氧化钠溶液中用交流电腐蚀法腐蚀的钨针尖用指甲油包封,然后在氧化铝粉上小心打磨,仅露出微盘电极表面。最后根据在铁氰化钾和亚铁氰化钾溶液中的循环

• 本课题为国家自然科学基金的高技术探索资助项目。

伏安曲线求得微盘电极的直径。铂研究电极位于电解池底部,探针电极与铂盘研究电极表面之间的距离通过三维微调装置调节。研究电极和探针电极上的电位分别用双恒电位仪来进行控制。实验装置如图1所示,首先通过信号发生器产生方波信号,然后将方波信号送至双恒电位仪来控制研究电极上的反应。恒定探针电极在适当的电位来检测电化学产生的中间物,探针电极上的电流通过信号发生器产生的方波信号为参考信号的锁定放大器来进行检测。实验在室温下进行。

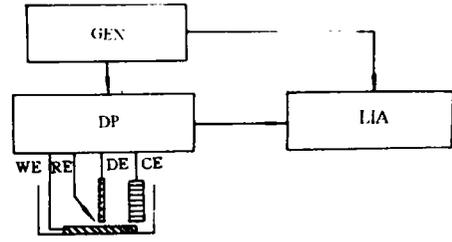


图1

2 结果与讨论

图2为探针电极上的电流与离开研究电极表面距离之间的关系图,探针电极上的电位恒定在0.2V,施加于研究电极上的方波周期为2毫秒,电位下限为0.3V,电位上限为0.9V。可见,在10mM溴化钾+0.5M硫酸+0.05M硫酸钠溶液中探针电极上的电流随探针离开研究电极表面距离的增加略有减小。原因是当方波电位施加在研究电极上,前半周时(0.9V)溶液中的溴离子可在研究电极上发生氧化反应生成溴,电生的溴向溶液本体方向扩散;后半周时(0.3V)溴离子不能在研究电极上发生反应。探针电极的微盘直径为7微米,可伸入到研究电极的扩散层内。当在探针电极上恒定电位0.2V时,可使研究电极上电生的溴扩散到探针电极表面发生还原反应。所以探针电极上的电流是到达探针电极上的溴还原产生的电流,探针电极上的电流与探针电极表面处电生的溴浓度成正比。当溶液中未加入亚砷酸时,电生溴的浓度与离开研究电极表面的距离之间成下述关系,

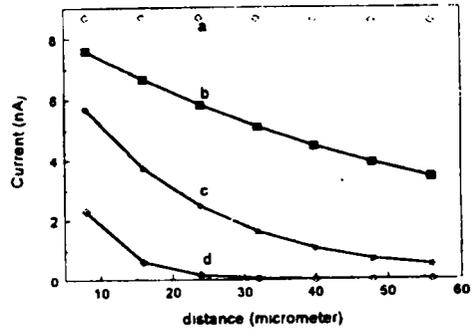
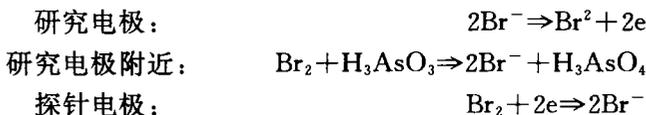


图2

$$C_{Br_2} = C_{Br^-}^0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

其中 $C_{Br^-}^0$ 为溶液中溴离子的本体浓度; x 为探针电极离开研究电极表面的距离; D 为溴的扩散系数; t 为实验持续的时间。

达到稳态时,在探针电极离开研究电极表面60微米以内的距离范围内,电生溴的浓度随离开研究电极表面距离的增加而略有减少。因此,当溶液中未加入亚砷酸时,探针电极上的电流随离开研究电极表面距离的增加而略有减小。而当溶液中含有亚砷酸时,探针电极上的电流随离开研究电极表面距离的增加而明显减小。在溴化钾溶液中亚砷酸浓度越大时,探针电极上的电流随离开研究电极表面距离的变化就越尖锐。原因是当溶液中含有亚砷酸时,亚砷酸在研究电极上不发生电化学反应。电生溴在向溶液本体方向扩散过程中,可以和溶液中的亚砷酸发生化学反应,使得到达探针电极上溴的量减小,探针电极上的电流也随之下降,即



因此，在探针电极离开研究电极表面同一距离处，加入亚砷酸时还原溴所产生的电流要比相应的未加入亚砷酸时还原溴所产生的电流要小的多。

当达到稳态时，在含有亚砷酸的溴化钾溶液中电生溴的浓度与离开电极表面的距离具有下述关系^[1]，

$$C(x) = C(x=0) \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right)$$

其中 $C(x=0)$ 为研究电极表面的浓度； μ 为反应层厚度。

对于亚砷酸捕捉溴反应的反应层厚度 μ 为

$$\mu = \left(\frac{D_{\text{Br}_2}}{k_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{D_{\text{Br}_2}}{k \cdot C_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}\right)^{1/2}$$

其中：溴的扩散系数 D_{Br_2} 为 $1.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^[5]； k_1 为亚砷酸捕捉溴准一级反应的速率常数； $C_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$ 为溶液中亚砷酸的浓度；亚砷酸捕捉溴二级反应的速率常数 k 为 $3.6 \times 10^5 \text{Lmol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[6]。

当亚砷酸浓度分别为 10^{-6}M 、 10^{-5}M 、 10^{-4}M 时，相应的反应层厚度分别为 60 微米、19 微米、6 微米。研究电极的表面浓度 $C(x=0)$ 可通过未加入亚砷酸时电生溴的浓度与离开电极表面的距离关系外推得到。通过作溴化钾溶液中含有不同浓度亚砷酸时 $C(x)/C(x=0)$ 与离开电极表面距离之间的关系图如图 3 所示，曲线 b、c、d 分别是亚砷酸浓度为 10^{-6}M 、 10^{-5}M 、 10^{-4}M 时的理论曲线，曲线 a、b、c、d 上的点分别是未含有亚砷酸时和亚砷酸浓度为 10^{-6}M 、 10^{-5}M 、 10^{-4}M 时的实验点。可见，当溶液中未含有亚砷酸时，电生溴的浓度随探针离开研究电极表面之间距离的增加而略有减小；当溶液中亚砷酸的浓度越大， $C(x)/C(x=0)$ 与离开研究电极表面的距离变化就越尖锐。计算得到的 $C(x)/C(x=0)$ 与离开电极表面距离 x 之间的理论曲线与相应的实验点完全相符，这进一步从实验上验证了田昭武 (Z. W. Tian) 提出的 CELT 理论进行微加工的可行性，即亚砷酸可以作为电生溴的捕捉剂采用 CELT 技术有可能实现超微加工的目的。

当捕捉剂亚砷酸浓度一定时，将 $\ln I$ 对 x 作图可得一条直线，从直线的斜率 $-1/\mu$ 可求得

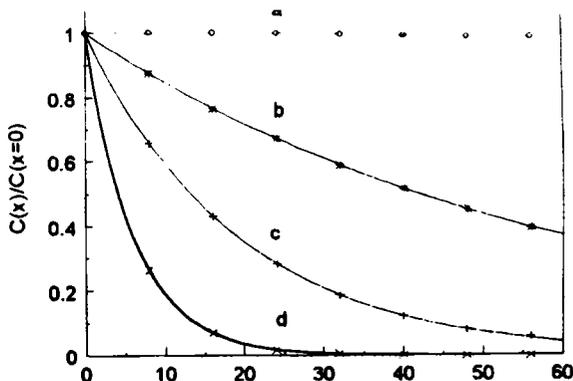


图 3

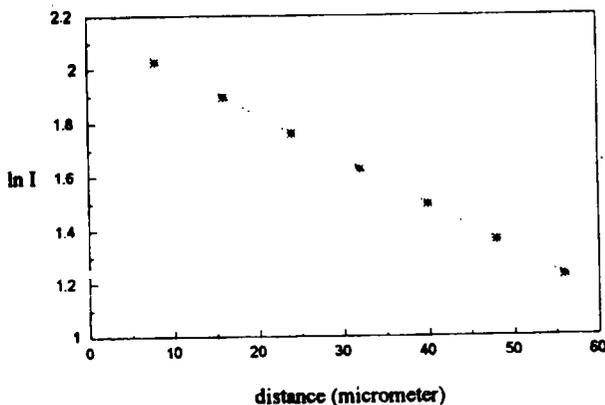


图 4

约束刻蚀剂层的厚度 μ 。如图 4 所示,当亚砷酸浓度为 0.001mM 时, $\ln I$ 与 x 之间成直线关系,由直线的斜率可求得约束刻蚀剂层厚度为 60 纳米,这与理论计算值相符,这说明通过上述方法可求得约束刻蚀剂层厚度。

3 结 论

首次将锁相相关检测技术应用到电化学微探针检测技术上来研究微米级电生刻蚀剂的浓度分布,所获得刻蚀剂的浓度分布具有很好的重现性,该检测方法是一种研究刻蚀剂浓度分布非常有效的手段之一,利用该方法可监测在模板表面不同位置处刻蚀剂的浓度分布情况,求得相应约束刻蚀剂层厚度。由于 ECSTM 可以定位到纳米级的距离^[7],可以研究距研究电极表面更近的浓度分布,进一步工作在进行中。

参 考 文 献

- [1] Z. W. Tian et al., *Faraday Discuss.*, 1992, 94: 37
- [2] R. C. Engstrom et al., *Anal. Chem.*, 1987, 59: 2005
- [3] D. Mandler and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 2468
- [4] 田昭武等编著, *电化学实验方法进展*, 厦门大学出版社, 1988
- [5] Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London, 1959: P. 79
- [6] L. Y. Su et al., *Chin. Chem. Lett.*, 1995, 6(3): 243
- [7] 田昭武, *电化学*, 1995

Measurement of Concentration Distribution of Electrogenerated Etchant Using an Electrochemical Probe Technique

Su, Lian—yong Xie, Lei Luo, Jin Lin, Zhong—hua
(*Xiamen University*)

ABSTRACT: An electrochemical probe measurement system for detecting electrogenerated etchant in solution has been developed. Concentration distribution of electrogenerated etchant bromine as close as 8 micrometer to the surface of mould plate was studied quantitatively.