

06;11

Особенности структурирования поверхности кристаллов кремния (100) при СВЧ плазменной обработке в различных газовых средах

© В.Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Саратов
E-mail: pirpc@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2012 г.

Исследованы закономерности влияния режимов СВЧ плазменной обработки на наноморфологию поверхности монокристаллов кремния кристаллографической ориентации (100) с естественным оксидным покрытием. Рассмотрены модельные механизмы процессов наноструктурирования поверхности при плазменной обработке в газовых средах с различной селективностью к гетероструктурному материалу подложки.

Актуальной задачей полупроводникового материаловедения является получение атомно-чистых поверхностей кристаллов — подложек с высоким качеством границы раздела и заданной наноморфологией. Это связано с высокой чувствительностью электронных свойств поверхности к дефектам и неоднородностям структуры, а также возможностью получения равновесных массивов трехмерных островков нанометровых размеров инородных материалов со сверхвысокой поверхностной плотностью для последующего их использования в качестве нелитографических масочных покрытий при высокоразрешающем травлении. При этом большое значение имеет выбор кристаллографической ориентации,

который предопределен особенностями строения решетки полупроводникового материала. Использование свойств наноморфологии поверхности кристаллов позволяет создавать принципиально новые квантово-размерные структуры, примером которых являются самоорганизующиеся ансамбли квантовых точек, нитей, пространственно-упорядоченных низкоразмерных структур [1–3].

Наиболее востребованным материалом современной микро- и наноэлектроники остается монокристаллический кремний. Механизмы его плазменной обработки исследовались во многих работах с ориентацией на различные задачи: от подготовки поверхности к эпитаксии и осаждению покрытий до подавления отражения света в солнечных элементах, от самоорганизации наноструктур до планаризации рельефа [3–5 и др.]. Однако системные исследования влияния плазмообразующих сред, которые бы позволили оптимизировать методы получения атомно-чистых поверхностей с заданной наноморфологией, до настоящего времени отсутствуют.

Целью работы являлось исследование закономерностей воздействия плазмы СВЧ-разряда в различных газовых средах на наноморфологические характеристики поверхности кристаллов кремния ориентации (100) с естественным оксидным покрытием.

Эксперименты проводились в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника, описанного в работе [6]. В качестве рабочих газов использовались аргон и водород. Величины ускоряющих напряжений на подложкодержателе в процессах плазменной обработки изменялись в интервале от -100 до -300 В, мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля, соответствующая возникновению в зоне газового разряда электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР), составляли соответственно 250 W и 875 Gs. Давление рабочего газа при обработке было равным 0.1 Па и обеспечивало выполнение условий ЭЦР, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5% [7].

В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния Si (100) *p*-типа с удельным сопротивлением 0.01–0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$. Наноморфология поверхностей пластин изучалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-P-47. В качестве зонда использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 nm и жесткостью 0.1 N/m. Поле сканирования составляло $6 \times 6 \mu\text{m}$. Обработка измерений

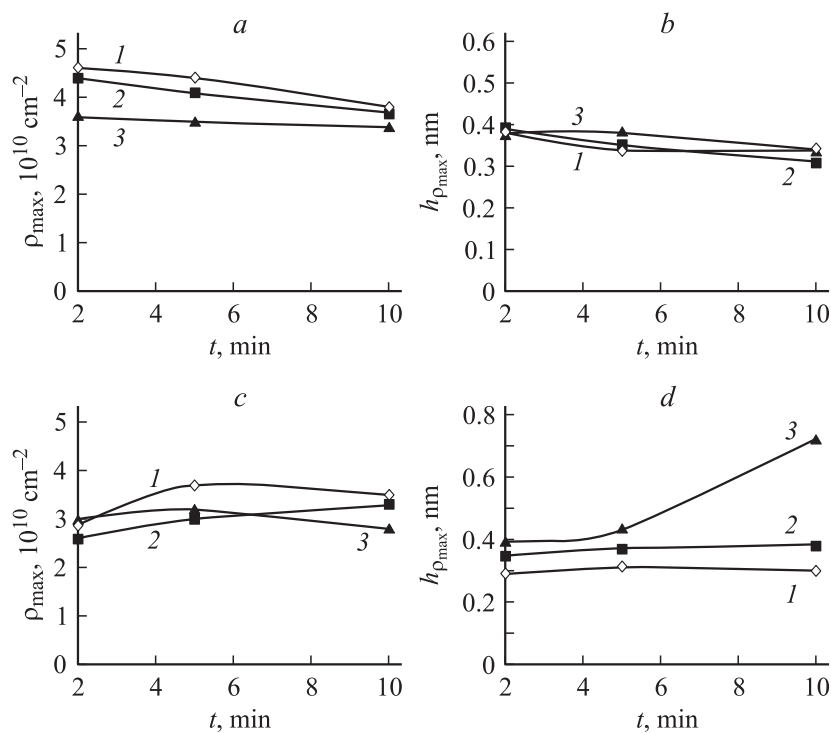


Рис. 1. Зависимости максимальных поверхностных плотностей ρ_{\max} (a,c) и высот выступов с ρ_{\max} ($h_{\rho_{\max}}$) (b,d) от длительности СВЧ ионно-плазменного травления кремния (100) в среде аргона (a,b) и в среде водорода (c,d) при различных смещениях на подложкодержателе: 1 — $U = -100 \text{ V}$; 2 — $U = -200 \text{ V}$; 3 — $U = -300 \text{ V}$.

производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

В результате проведенных исследований с использованием АСМ было показано, что на стандартной (не обработанной в плазме) поверхности кремния (100) с естественным оксидным покрытием максимальную поверхностную плотность около $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ имеют выступы высотой около 0.6 nm при разбросе высот (Δh) на уровне $0.1 \rho_{\max}$ от 0.42 до 0.72 nm , что составляет 0.3 nm , а СВЧ плазменная обработка существенно изменяет эти наноморфологические характеристики.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости поверхностных плотностей выступов, имеющих максимальную плотность ρ_{\max} на пластине, и их высот ($h_{\rho_{\max}}$) от длительности СВЧ плазменного травления кремния (100) в различных газовых средах. Можно видеть, что с увеличением смещения и длительности обработки в плазме аргона ρ_{\max} монотонно уменьшаются и приближаются к ρ_{\max} необработанной пластины. Темпы уменьшения зависят от величины смещения — они тем меньше, чем больше смещения. При обработке в водороде, напротив, ρ_{\max} увеличивается, а затем стабилизируются на уровне ρ_{\max} необработанной пластины. С увеличением смещения ρ_{\max} уменьшаются. Высоты выступов с ρ_{\max} ($h_{\rho_{\max}}$) с увеличением длительности обработки в плазме аргона уменьшаются для всех величин смещения практически одинаково. При обработке в плазме водорода характер аналогичных кривых существенно зависит от величины смещений. Для низких смещений ($-100 - -200$ V) $h_{\rho_{\max}}$ от длительности обработок практически не зависит, а при обработке в течение 10 min со смещением -300 V она превысила соответствующее значение $h_{\rho_{\max}}$ для необработанной пластины и практически в два раза $h_{\rho_{\max}}$ пластины, обработанной в плазме аргона. Интервалы разброса высот выступов на уровне $0.1 \rho_{\max}$ в обоих случаях имели тенденцию к увеличению, величина и темп которых зависели от смещения, причем при обработке в аргоне Δh могут быть меньше, чем при обработке в водороде. Темп увеличения Δh от смещения при обработке в аргоне в 1.5–2 раза выше, чем при обработке в водороде.

На рис. 2 приведены АСМ-изображения пластины Si (100) после СВЧ плазменного травления в среде Ar при $U = -100$ V (a) и в среде H_2 при $U = -300$ V (b) в течение 10 min. Можно видеть, что при травлении в среде аргона однородность наноморфологии поверхности кремния существенно выше, чем при обработке в среде водорода. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом.

Эффективности ионно-физического распыления материалов определяются коэффициентом аккомодации $K = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$, который характеризует долю энергии бомбардирующего иона, переданную поверхностному атому в упругом столкновении. При обработке кремния ионами аргона $K = 0.97$, а при обработке в водороде — 0.13. В результате этого пороговая энергия распыления при плазменной обработке в водороде возрастает в 7.5 раз. И обратно, при одинаковых потенциалах смещения эффективность распыления атомов кремния ионами водорода почти на порядок меньше, чем ионами аргона. Так, скорость травления

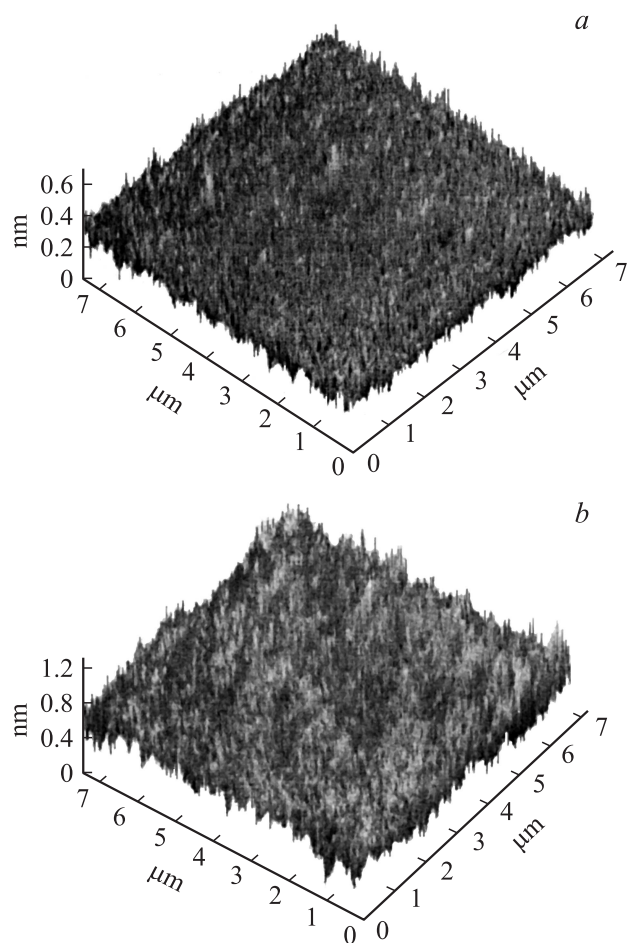


Рис. 2. АСМ-изображения пластин Si (100) после СВЧ ионно-плазменного травления в течение 10 min в различных плазмообразующих средах: *a* — аргона при $U = -100$ В, *b* — водорода при $U = -300$ В.

кремния в СВЧ-плазме аргона при смещениях в интервале от -100 до -300 В составляла $8-10$ nm/min, а скорость травления тех же пластин в атмосфере водорода была на порядок меньше.

В случае ионно-физического механизма при наклонном падении ионов на поверхность мишени скорость травления определяется выражением

$$V(\alpha) = 6.25 \cdot 10^{25} [j_i S(\alpha) A / N_A \rho] \cos \alpha,$$

где A — атомный вес распыляемого материала; N_A — число Авогадро; ρ — плотность материала; j_i — плотность ионного тока в сечении, перпендикулярном направлению поступления ионов, $S(\alpha)$ — коэффициент распыления материала при угле падения ионов α относительно нормали к поверхности.

Практически у всех материалов с увеличением угла падения ионов на поверхность распыляемого материала от 0 до 60–70° наблюдается увеличение коэффициента распыления, которое в случае травления окислов кремния может достигать пятикратного значения относительно нормального падения ионов [8]. За счет различной интенсивности распыления, обусловленной статистической неоднородностью геометрии и толщины стенок углублений, отдельные выступы с увеличением длительностей обработки исчезают. Это приводит к уменьшению поверхностных плотностей и высот выступов (рис. 1), а также увеличению интервалов разброса их высот Δh . В случае использования ионов аргона уменьшение высот с увеличением длительности обработки может быть аппроксимировано линейной зависимостью с коэффициентом 0.01 nm/min (рис. 1, b).

Селективность СВЧ плазменного травления гетероструктуры пленка естественного окисла — пластина кремния (100) в атмосфере водорода обусловлена высокой химической активностью ионов водорода по отношению к оксидам кремния, способствуя их восстановлению и удалению с поверхности кремния кислорода, и инертностью по отношению к кремнию в совокупности с бесконечно малой скоростью его физического распыления. В связи с этим при кратковременных микрообработках в атмосфере водорода, за счет удаления упругонапряженного слоя оксидного покрытия, реализуются наиболее низкие значения ρ_{\max} (рис. 1, c), а также высот и разбросов высот выступов, по сравнению как с необработанной в плазме поверхностью кремния, так и с полученными при обработке в аргоне. С увеличением длительности обработки до 4–5 min процессы восстановления окисных покрытий на вершинах выступов в основном заканчиваются, и дальнейшая обработка к изменению их плотности практически не приводит. Этот процесс происходит тем интенсивнее, чем больше энергия и плотность потока ионов водорода.

При длительных обработках в плазме водорода, благодаря высокой селективности и меньшей интенсивности процесса из-за более плотной структуры окислов, находящихся в углублениях рельефа в сжатом, по сравнению со структурой на выступах, состоянии [9], возможно получение высот выступов, превышающих выступы на необработанных в плазме пластинах, а также в 1.5–2 раза больше полученных в тех же режимах неселективной СВЧ плазменной обработки в атмосфере аргона. Высоты микровыступов увеличиваются с увеличением смещения и становятся тем больше, чем больше длительность процесса и энергия ионов водорода (рис. 1, *d*). Результатом этих процессов, как и в случае травления в аргоне, является статистическое увеличение интервалов разброса высот Δh , которые тем больше, чем больше длительность процесса и смещение на подложкодержателе.

Таким образом, СВЧ плазменная обработка в зависимости от режима и состава плазмообразующего газа позволяет различным образом структурировать атомно-чистые поверхности пластин кремния (100). Наилучшие результаты по однородности высот микровыступов достигаются при кратковременной (2–5 min) СВЧ плазменной обработке в аргоне со смещением -100 V. В этом случае разброс высот Δh составляет около 0.2 nm. С увеличением длительности обработки и смещения интервалы разброса высот выступов увеличиваются, хотя сами высоты при этом могут уменьшаться.

Максимальные поверхностные плотности выступов на поверхности кремния (100) реализуются при кратковременных СВЧ плазменных обработках в аргоне. С увеличением длительности обработки они монотонно уменьшаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 4. С. 385–410.
- [2] Шаныгин В.Я., Яфаров Р.К. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 11. С. 1542–1548.
- [3] Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
- [4] Xu S., Levchenko I., Huang S.Y., Ostrikov K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 111 505.

- [5] *Fatima Toor, Matthew R. Page, Howard M. Branz, Hao-Chih Yuan*. Preprint. Presented at the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 37). Seattle, Washington, June 18–24, 2011.
- [6] *Шаныгин В.Я., Яфаров Р.К.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 12. С. 73–78.
- [7] *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
- [8] *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь. 1986. 232 с.
- [9] *Технология СБИС: В 2 кн.* / Пер. с англ. Под ред. С.Зи. М.: Мир, 1985. 404 с.