

04;06;12

©1993 г.

## МЕХАНИЗМ ВЫСОКОВАКУУМНОГО НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ

*Р.К.Яфаров, Ш.Т.Мевлют, С.А.Терентьев*

Рассмотрены особенности действия механизмов плазменного травления в условиях пониженного давления и интенсивной низкоэнергетической ионной бомбардировки. Предложена модель травления с учетом поверхностной миграции первичных продуктов химических реакций и проведена ее экспериментальная проверка. Предсказанны и подтверждены экспериментально режимы высоковакуумного травления, предотвращающие проявление поверхностных дефектов обрабатываемого материала.

### Введение

Высоковакуумное плазменное травление с использованием СВЧ газового разряда с электронно-циклотронным резонансом является перспективным методом создания полупроводниковых структур микроэлектроники с субмикронными размерами элементов. Его достоинствами являются возможность проведения процессов травления при пониженных давлениях плазмообразующих газов (0.01–0.1 Па) и, как следствие, высокая анизотропность травления и низкоэнергетичность (20–50 эВ) сопутствующей процессу ионной бомбардировки [1].

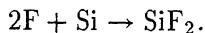
Практическое использование высоковакуумного ПТ в технологии микроэлектроники значительно опережает изучение физико-химических процессов, протекающих при обработке материалов химически активной плазмой. Существующие теоретические описания механизмов вакуумно-плазменного травления являются пока явно не достаточными. В связи с этим являются актуальными выявление превалирующих процессов, определяющих высоковакуумное плазменное травление в интервале параметров плазмы, представляющих практический интерес, и разработка адекватной модели с последующей корректировкой существующих технологических процессов.

В данной работе предложена феноменологическая модель ПТ кремния во фторосодержащей плазме с учетом специфики действия различных механизмов травления в диапазоне низких давлений и низких энергий, облучающих подложку ионов, проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментом.

# Особенности действия механизмов травления при высоковакуумном низкоэнергетическом плазменном травлении

В рассматриваемых условиях травления атомы кремния могут удаляться с поверхности различными механизмами.

1) Спонтанное химическое травление. Действие данного механизма заключается в протекании гетерогенной реакции между химически активными частицами плазмы и поверхностными атомами материала, конечным продуктом которой является летучее соединение  $\text{SiF}_4$ . На первой ступени данной реакции происходит образование первичных продуктов — адсорбционных комплексов  $\text{SiF}_2$  [2]



Дальнейшее присоединение атомов фтора, поступающих из газовой фазы, к данному адсорбционному комплексу (механизм Или-Ридила) энергетически затруднено вследствие сильного разворота валентных связей атома кремния в решетке [3]. Поэтому образование летучего соединения  $\text{SiF}_4$  происходит по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда в результате латерального взаимодействия между двумя адкомплексами



При высоковакуумном плазменном травлении процесс происходит в условиях дефицита поступления химически активных частиц на поверхность, что снижает степень заполнения поверхности адкомплексами. В этом случае для протекания реакции (1) необходима поверхностная миграция адкомплексов до попадания двух из них в ближайшее соседнее положение. Это приводит к появлению дополнительной лимитирующей стадии, которую необходимо учитывать при рассмотрении механизма спонтанного травления в диапазоне низких давлений.

2) Ионно-индуцированное травление. В рассматриваемом диапазоне энергий ионов (20–50 эВ) физическим распылением материала и механизмом ионно-активационного травления, основанного на внесении радиационных дефектов в приповерхностные слои материала ионной бомбардировкой, можно пренебречь [4]. Однако при совместном действии химически активной плазмы и низкоэнергетической ионной бомбардировки возможна десорбция низколетучих (промежуточных) продуктов химических реакций ионным ударом (химическое распыление) [5], т.е. в нашем случае возможна реакция



Вследствие относительно слабой связи адкомплекса  $\text{SiF}_2$  с поверхностью (пороговая энергия радиационно-стимулированной десорбции менее 20 эВ [6]) при достаточно интенсивном ионном облучении реакция (2) протекает с большой вероятностью.

Таким образом, возможными механизмами высоковакуумного низкоэнергетического плазменного травления могут быть спонтанное химическое и ионно-индуцированное типы травления.

## Описание модели

Пусть на однородную поверхность кремния с концентрацией центров адсорбции  $N_s$  из фторосодержащей плазмы СВЧ разряда поступают химически активные частицы в виде нейтрального атомарного фтора и ионов фтора. В результате хемосорбции на поверхности образуются адкомплексы  $\text{SiF}_2$  со средней скоростью изменения поверхностной концентрации  $F_a$ . Одновременно идет процесс травления материала, что приводит к удалению фтора с поверхности в виде соединений  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_2$ . Термической десорбцией хемосорбированного фтора можно пренебречь. Тогда для стационарного случая можно записать следующее выражение адсорбционно-десорбционного баланса:

$$F_a = F_s + F_j, \quad (3)$$

где  $F_s$ ,  $F_j$  — скорости изменения поверхностной концентрации адкомплексов  $\text{SiF}_2$  в результате спонтанного и ионно-индуцированного травления соответственно.

Скорость изменения концентрации адкомплексов  $\text{SiF}_2$  за счет хемосорбции фтора на обрабатываемой поверхности можно представить в виде

$$F_a = 1/2(F \cdot S_n + jS_i) \cdot (1 - \theta), \quad (4)$$

где  $\theta$  — степень заполнения поверхности адкомплексами,  $S_n$  и  $S_i$  — коэффициенты хемосорбции для нейтрального фтора и ионов фтора соответственно,  $j$  — поток ионов на поверхность;  $F$  — поток нейтрального фтора на поверхность.

Скорость изменения поверхностной концентрации  $\text{SiF}_2$  в результате образования летучего соединения  $\text{SiF}_4$ , которое происходит при столкновении двух адкомплексов  $\text{SiF}_2$  в процессе их миграции по поверхности, можно представить формулой

$$F_s = 1/2N_s\nu \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \Upsilon \theta^2, \quad (5)$$

где  $E_m$  — энергия активации миграции адкомплекса  $\text{SiF}_2$ ,  $\nu$  — частота колебаний адкомплекса в положении равновесия,  $T$  — температура подложки,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\Upsilon$  — константа скорости химической реакции образования соединения  $\text{SiF}_4$ .

Скорость изменения концентрации  $\text{SiF}_2$  в результате десорбции в виде соединения  $\text{SiF}_2$  под действием ионной бомбардировки можно представить в виде

$$F_j = Kj\theta, \quad (6)$$

где  $K$  — коэффициент химического распыления, т.е. вероятность десорбции комплекса  $\text{SiF}_2$  при попадании в него иона.

Подставляя выражения (4)–(6) в уравнение (3), получаем уравнение баланса адсорбции и десорбции фтора с поверхности

$$\frac{1}{2}(F \cdot S_n + jS_i) \cdot (1 - \theta) = \frac{1}{2}N_s\nu \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \Upsilon \theta^2 + Kj\theta. \quad (7)$$

Решая уравнение баланса (7) относительно  $\theta$ , определяем степень заполнения поверхности и изменения поверхностных концентраций  $\text{SiF}_2$  по

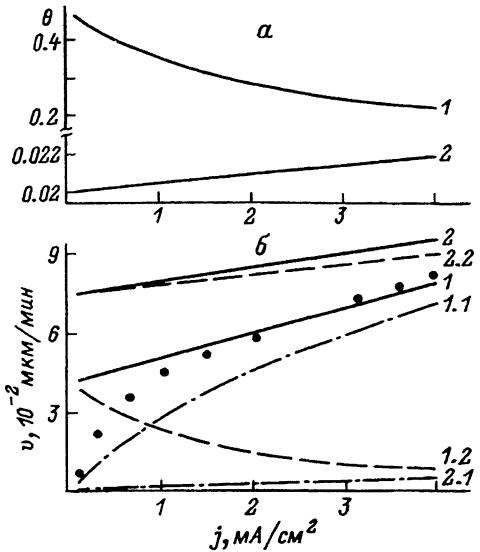


Рис. 1. Расчетные зависимости степени заполнения поверхности от плотности тока ионного облучения при давлении 0.1 Па при температуре подложки (а) и скоростей травления кремния по различным механизмам травления (б).

а: 1 — 50, 2 — 200° С;  
 б: 1, 2 — результирующие скорости травления;  
 1.1, 2.1 — скорости ионно-индукционного травления;  
 1.2, 2.2 — скорости спонтанного травления; точка — эксперимент.

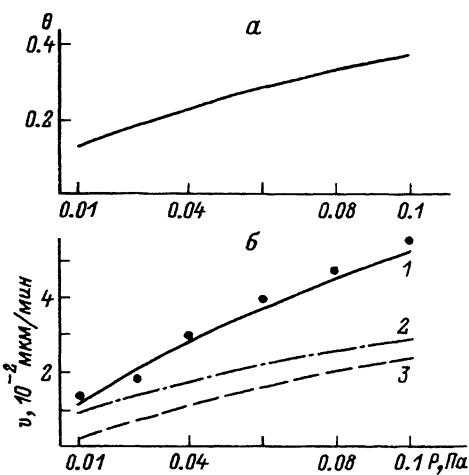


Рис. 2. Расчетные зависимости степени заполнения поверхности (а) и скоростей травления кремния по различным механизмам от давления рабочего газа при постоянной плотности ионного тока 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и температуре подложки 50° С (б).

1 — результирующая скорость травления,  
 2 — скорость ионно-индукционного травления,  
 3 — скорость спонтанного травления, точки — эксперимент.

различным механизмам. Изменения поверхностных концентраций переведем в скорости травления кремния

$$V_s = 1/2 F_s \alpha; \quad V_j = F_j \alpha; \quad V = V_s + V_j, \quad (8)$$

где  $V_s$  — скорость спонтанного травления;  $V_j$  — скорость ионно-индукционного травления;  $V$  — расчетная скорость травления кремния;  $\alpha = M/N_0 \rho$  ( $M$  — молярная масса кремния,  $\rho$  — плотность,  $N_0$  — число Авогадро).

Численные расчеты производились на ПЭВМ и основные результаты представлены на рис. 1–3. При этом использовались следующие численные значения параметров:  $S_n = 4.26 \cdot 10^{-2}$ ,  $S_i = 0.1$  [7],  $N_s = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_m = 0.98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ,  $\Upsilon = 0.1$  [8],  $K = 0.8$  [9].

### Результаты расчетов

Анализ результатов численного расчета показывает, что в рассматриваемом диапазоне степени заполнения поверхности и вклад каждого из механизмов в общую скорость травления зависят от соотношения между основными параметрами процесса (давление, температура подложки и плотность ионного тока).

При фиксированном давлении  $P = 0.1$  Па и  $T = 50^\circ\text{C}$ , что соответствует реальной температуре подложки при ПТ без дополнительного нагрева, расчетная степень заполнения поверхности адкомплексами  $\text{SiF}_2$  не превышала 0.5 и плавно снижалась при увеличении плотности ионного тока (кривая 1 на рис. 1,а). Вид данной зависимости определяется увеличением десорбции  $\text{SiF}_2$  при росте плотности ионного тока согласно (6).

Увеличение температуры подложки (до  $200^\circ\text{C}$ ) приводит к снижению на порядок расчетной степени заполнения поверхности адкомплексами  $\text{SiF}_2$  и изменению характера зависимости  $\theta(j)$  на противоположный (кривая 2 на рис. 1,а). Это связано с экспоненциальным возрастанием скорости поверхностной миграции адкомплексов  $\text{SiF}_2$  при увеличении температуры подложки (см.(5)), что обусловливает возрастание скорости спонтанного травления и снижение скорости ионно-индукционного травления.

При фиксированной плотности ионного тока ( $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ ) и температуре подложки  $50^\circ\text{C}$  (рис. 2,а)  $\theta$  возрастает с ростом давления, что определяется увеличением потока ХАЧ на поверхность.

Вид зависимости  $\theta$  от  $j$  и  $P$  определяет вид аналогичной зависимости для скорости спонтанного травления —  $V_s$ , так как, согласно (5),  $V_s \approx \theta^2$ . Скорость ионно-индукционного травления, согласно (6), прямо пропорциональна  $\theta$  и  $j$  (кривая 1.1 на рис. 1,б), что обусловливает близкую к линейной зависимость результирующей скорости травления поверхности от плотности ионного тока при низких температурах подложки (кривая 1 на рис. 1,б).

При увеличении температуры подложки ( $T = 200^\circ\text{C}$ ) происходят увеличение скорости спонтанного и одновременное снижение скорости ионно-индукционного травления (кривые 1 и 2 на рис. 1,б).

## Травление локальных неоднородностей поверхности в высоковакуумной низкоэнергетической плазме

При высоковакуумном низкоэнергетическом плазменном травлении следует ожидать изменений в характере влияния обработки на качество травленой поверхности по сравнению с методами травления, использующими ВЧ газовый разряд или высокоэнергетическую ионную бомбардировку. Это обусловлено, с одной стороны, низкой энергией, сопутствующей процессу травления ионной бомбардировки, что исключает образование радиационно-стимулированных дефектов травления [10], которые выражаются в виде мелкозернистой шероховатости обработанной поверхности и аморфизации приповерхностного слоя. С другой стороны, при высоковакуумном плазменном травлении снижается диффузия атомарного фтора в приповерхностные слои кремния, что позволяет исключить образование под поверхностью материала газонаполненных пор (блистеров) [11], которые являются причиной появления грубозернистой текстуры поверхности при обработке кремния в диапазоне высоких давлений [10]. Поэтому влияние низкоэнергетического высоковакуумного плазменного травления на качество обработанной поверхности требует специального рассмотрения.

Поверхностный характер взаимодействия и малая степень заполнения поверхности при высоковакуумной обработке обуславливают влияние локальных неоднородностей поверхности (дефектов роста и предва-

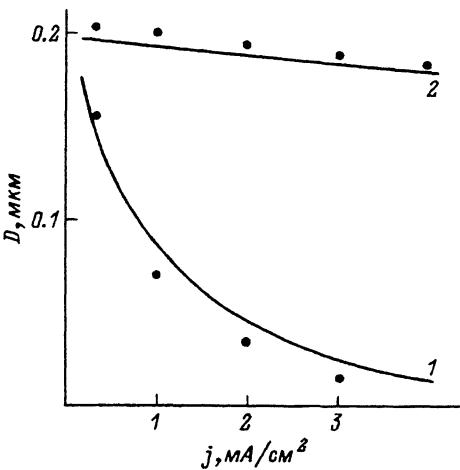


Рис. 3. Расчетные зависимости среднего размера ямок травления от плотности тока ионного облучения при температурах подложки 50 (1) и 200° С (2).

рительной обработки) на процесс травления. Поверхностные дефекты материала являются центрами более эффективной адсорбции химически активных частиц плазмы и обладают повышенной химической активностью по сравнению с бездефектной поверхностью [12]. Это определяет повышенную скорость травления дефектной области, и на начальной стадии травления на поверхности образуются ямки травления размером  $d_0 \approx 100$  нм [10]. Дальнейшее растрепливание ямки происходит со скоростью  $= AV_s$  (где  $A \approx 0.1$  — коэффициент анизотропности травления, обусловленный меньшей вероятностью попадания ХАЧ плазмы на боковые стенки ямки). Тогда диаметр ямки травления  $D$  связан с толщиной стравленного слоя  $h$  и со скоростями травления бездефектной поверхности формулой

$$D = d_0 + 2h \frac{AV_s}{V_s + V_j}. \quad (9)$$

Результаты расчетов диаметра ямок травления, отнесенных к толщине стравленного слоя  $h = 1$  мкм, в зависимости от плотности ионного тока при различных температурах подложки представлены на рис. 3. Из рис. 3 и формулы (9) следует следующее.

Диаметр ямки травления определяется соотношением скоростей травления поверхности и бокового спонтанного травления. Увеличение плотности ионного тока на подложку приводит к возрастанию скорости травления поверхности и снижению скорости спонтанного травления, что определяет значительное уменьшение диаметра ямок травления при низких температурах подложки (кривая 1 на рис. 3).

Увеличение температуры подложки приводит к незначительному возрастанию скорости травления поверхности и значительному возрастанию скорости спонтанного травления, что определяет больший диаметр ямок травления при высоких температурах подложки (кривая 2 на рис. 3).

Таким образом, переход к полирующему травлению должен наблюдаться при низких температурах подложки и достаточно высоких (более 1 мА/см<sup>2</sup>) плотностях ионного тока на подложку.

# Экспериментальная проверка теоретической модели

Экспериментальная проверка теоретической модели проводилась на установке СВЧ ВПТ [13]. В качестве плазмообразующего газа использовался  $\text{CF}_4$ . Толщина стравленного слоя определялась с помощью микроскопа-интерферометра МИИ-4, качество обработанной поверхности изучалось с помощью растрового электронного микроскопа Super Pтоб-750.

На рис. 1, 2 в виде точек представлены экспериментальные результаты скорости высоковакуумного ПТ кремния в плазме  $\text{CF}_4$ .

Рассчитанная по модели скорость травления хорошо согласуется с экспериментальной при плотностях ионного тока, превышающих  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . В диапазоне  $j < 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  рассчитанная скорость травления снижается медленнее, чем экспериментальная, и при  $j < 0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  рассчитанные значения скорости травления на 40–50% больше, чем в эксперименте (рис. 1). Это может являться следствием пассивации химически неактивными компонентами рабочего газа обрабатываемой поверхности, что не учитывалось в модели. В случае использования рабочего газа  $\text{CF}_4$  такими частицами являются радикалы  $\text{CF}_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ). При достаточно интенсивной ионной бомбардировке происходит ионно-стимулированная диссоциация  $\text{CF}_n$  и концентрация фтора на обрабатываемой поверхности близка к расчетной. Очевидно, что при снижении плотности ионного тока пассивация поверхности радикалами  $\text{CF}_n$  возрастает, что и приводит к более низким скоростям травления, наблюдаемым в экспериментах при малых плотностях ионного тока, по сравнению с рассчитанными.

Исследования качества поверхности после травления показали, что при температуре подложки  $50^\circ\text{C}$  и малых плотностях ионного тока ( $j < 0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) на поверхности кремния наблюдаются дефекты в виде ямок травления (открытых пор) (рис. 4, а). Увеличение плотности ионно-

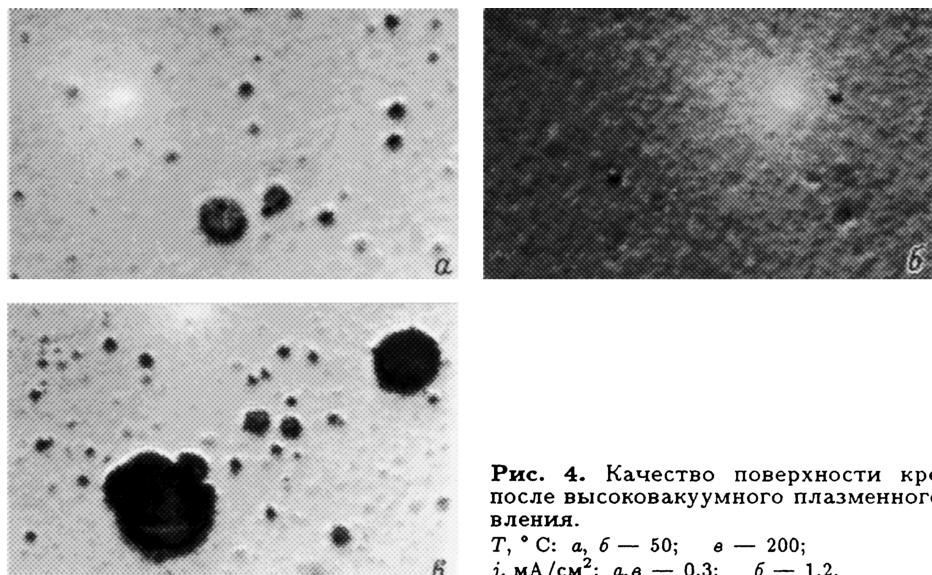


Рис. 4. Качество поверхности кремния после высоковакуумного плазменного травления.

$T, {}^\circ\text{C}$ : а, б — 50; в — 200;  
 $j, \text{ mA}/\text{cm}^2$ : а, в — 0.3; б — 1.2.

го тока приводит к снижению концентрации "ямок" на поверхности, и при  $j > 1 \text{ mA/cm}^2$  достигается полирующий характер травления (рис. 4,б).

При нагреве образцов до температуры  $200^\circ\text{C}$  и плотности ионного тока менее  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  размеры "ямок" значительно больше, чем в аналогичных режимах травления, но при температуре подложки  $40-60^\circ\text{C}$  (4,в). Увеличение плотности ионного тока до максимальной ( $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ ) при  $T = 200^\circ\text{C}$  не приводило к изменению размеров ямок травления, что согласуется с расчетами.

## Выводы

Предложена модель высоковакуумного низкоэнергетического травления кремния во фторосодержащей плазме с учетом малого заполнения и поверхностной миграции первичных продуктов химических реакций. Показано, что процесс спонтанного химического травления имеет место в области низких степеней заполнения поверхности ( $\theta < 0.5$ ). На основе численного расчета модели объяснены и подтверждены экспериментально следующие особенности высоковакуумного плазменного травления: близкая к линейной зависимость скорости травления материала от плотности ионного тока, характерная для широкого круга плазмохимических процессов, проводимых при низких давлениях; изменение механизма травления с ростом температуры подложки от преимущественно ионно-индукционного при низких температурах ( $40-100^\circ\text{C}$ ) до спонтанного при высоких температурах (более  $200^\circ\text{C}$ ); возможность проявления дефектов поверхности материала при низких плотностях ионного тока и высокой температуре обрабатываемой пластины.

Предсказаны и подтверждены экспериментально режимы высоковакуумного низкоэнергетического плазменного травления, предотвращающие проявление дефектов поверхности.

## Список литературы

- [1] Вигдорович В.Н., Гулляев Ю.В., Яфаров Р.К. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 3. С. 604–606.
- [2] Winters H.F., Coburn J.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. Vol. B3. N 5. P. 1376–1382.
- [3] Petit B., Pelletier J., Pomot C. // Rev. de Phys. Appliquee. 1986. Vol. 21. N 6. P. 377–384.
- [4] Donnelly V.M., Flamm D.L., Dautremont-Smith W.C., Werder W.J. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. N 1. P. 242–249.
- [5] Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / Под ред. Е.С.Машковой. М.: Мир, 1989. 349 с.
- [6] Кустов В.Л., Пекарчук С.Б. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1983. Вып. 9(357). С. 52.
- [7] Трепнел Б. Хемосорбция. М.: ИЛ, 1958. 326 с.
- [8] Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 569 с.
- [9] Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / Под ред. Е.С.Машковой. М.: Мир, 1989. 349 с.
- [10] Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Е.С.Машковой. М.: Мир, 1987. 466 с.
- [11] Яфаров Р.К., Терентьев С.А. // Поверхность. 1991. № 5. С. 146.
- [12] Моррисон Дж. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1986. 388 с.
- [13] Гулляев Ю.В., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 24. С. 2211–2214.