

Релаксационная самоорганизация поверхности кристаллов кремния под воздействием СВЧ плазменной микрообработки

© В.Я. Шаныгин[¶], Р.К. Яфаров

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 10 мая 2012 г.)

Приведены результаты комплексных исследований влияния на наноморфологию поверхности монокристаллов кремния кристаллографической ориентации (100) с естественным оксидным слоем низкоэнергетичной СВЧ плазменной микрообработки с различной селективностью воздействия. Рассмотрены основные характеристические параметры и модельные механизмы процессов, обеспечивающих управление наноморфологией поверхности кристаллов кремния при СВЧ плазменной микрообработке в условиях слабой адсорбции. Изложены фундаментальные причины и факторы, лежащие в основе процессов релаксационной самоорганизации наноморфологии как свободной поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации, так и защищенной естественным оксидным покрытием под воздействием плазменной микрообработки.

1. Введение

Актуальной задачей современного полупроводникового материаловедения является получение атомно-чистых поверхностей кристаллов — подложек с высоким качеством границы раздела и заданной наноморфологией. Это вызвано высокой чувствительностью электронных свойств материалов к дефектам и неоднородностям структуры. В частности, важнейшим условием создания современных квантово-размерных одноэлектронных транзисторов на КНИ (кремний-на-изоляторе) с воспроизводимыми электрофизическими характеристиками является формирование однородного и воспроизводимого микрорельефа поверхности, обладающего заданным электронным спектром и необходимыми электрическими характеристиками. При этом большое значение имеет выбор кристаллографической ориентации, который предопределен особенностями строения решетки полупроводникового материала. Особенности строения решетки и наноморфологии поверхности монокристаллов являются основными факторами, которые без применения традиционных высокоразрешающих литографических методов позволяют управлять также не только поверхностным электронным транспортом, но и процессами роста низкоразмерных эпитаксиальных структур, плотностью стоков для адатомов, и представляют большую перспективу для получения спонтанно упорядоченных наноструктур — равновесных массивов 3D-островков нанометровых размеров. Управление может быть достигнуто использованием современных методов плазмохимической микрообработки, позволяющих модифицировать наноморфологию поверхности кристаллов и тем самым инициировать зарождение островков необходимых размеров и поверхностной плотности путем предварительного создания мест, предпочтительных для зарождения кластеров. Такой подход открывает возможности для создания принципиально новых квантово-размерных систем в двух- и трехмерных структурах, примером

которых являются самоорганизующиеся структуры при создании ансамблей квантовых точек, нитей, латеральных поверхностных сверхрешеток, пространственно упорядоченных низкоразмерных систем [1–3].

Одним из наиболее востребованных материалов современной микро- и наноэлектроники остается монокристаллический кремний. Так, в последнее время благодаря созданию квантово-размерных структур на кремнии преодолена трудность его использования в фотоэлектронике из-за низкой вероятности излучательной рекомбинации, обусловленной запретом на прямые переходы носителей, и тем самым получен новый импульс его широкого применения в различных областях науки и техники [3].

Свойства кремниевых подложек различных кристаллографических ориентаций существенно различаются. Например, плоскости {111} окисляются быстрее, чем {100}, вследствие большей поверхностной плотности упаковки атомов, способных вступать в реакцию окисления [4]. В технологическом плане это различие оказывает влияние на результаты плазменной микрообработки в процессах получения атомно-чистых поверхностей кристаллов — подложек кремния с заданной наноморфологией [5], а также возможности их использования для получения высококачественных кремниевых интегральных схем и новых устройств и приборов, работающих с использованием квантово-размерных явлений [1,2,4].

Цель работы — исследование влияния воздействия высокоионизованной плазмы СВЧ разряда инертных и химически активных газов низкого давления на наноморфологические характеристики поверхности монокристаллов кремния ориентации (100).

2. Методики и результаты экспериментов

Эксперименты проводились в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника,

[¶] E-mail: pirpc@yandex.ru

описанного в работе [5]. Мощность СВЧ излучения и индукция магнитного поля, соответствующая возникновению в зоне газового разряда электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), составляли соответственно 250 Вт и 875 Гс. Давление рабочих газов в процессе плазменной обработки было равным 0.1 Па и обеспечивало выполнение условий ЭЦР, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5% [6].

В качестве рабочих газов для травления пластин монокристаллического кремния, пассивированных тонкой пленкой естественного окисла, использовались хладон-14, аргон и водород. В соответствии с природой используемого рабочего газа процесс плазменной обработки в установке осуществляется следующим образом. После предварительного вакуумирования через реактор производится прокачка соответствующего плазмообразующего газа. В созданной под действием СВЧ электромагнитных волн правосторонней круговой поляризации и внешнего магнитного поля продольно намагниченной плазме электроны, ионы, радикалы плазмообразующего газа переносятся потоком или дрейфуют при приложении внешнего электрического поля к пластине и осуществляют ее микрообработку. Обработка кремниевой гетероструктуры с естественным окислом осуществляется в режимах ионно-плазменного травления в случае использования аргона или реактивного ионно-плазменного травления в случае использования хладона-14 или водорода. Распыленные поверхностные атомы кремния при ионно-плазменном травлении и образующиеся летучие кремнийсодержащие продукты реакций в случае реактивного ионно-плазменного травления откачиваются вакуумной системой.

Величины ускоряющих напряжений на подложкодержателе в процессах плазменного травления кремния изменялись в интервале от -100 до -300 В, которые для хладона-14, как было установлено в ранее проведенных исследованиях [5], обеспечивали получение поверхностей кремния с минимальными шероховатостями и относительно высокой производительностью.

В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния Si (100) *p*-типа с удельным сопротивлением $0.01-0.02$ Ом·см. 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 нм и жесткостью 0.1 Н/м. Поле сканирования составляло 6×6 мкм. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения микроскопа.

На рис. 1 приведены зависимости от электрического смещения на подложкодержателе скоростей травления V в СВЧ плазме хладона-14 и аргона пластин монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100). Можно видеть, что с увеличением ускоряющих напряжений в интервале от -100 до -300 В скорости травления имеют тенденцию к слабому увеличению.

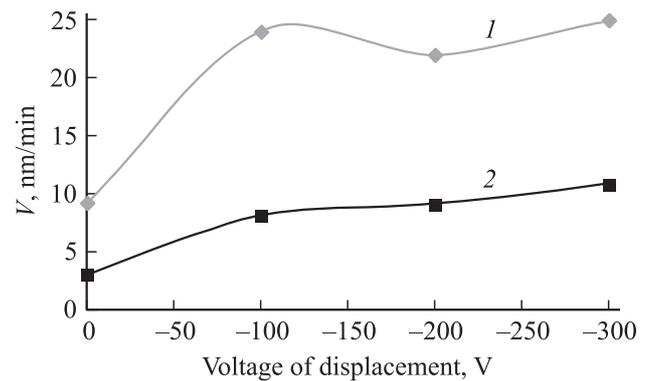


Рис. 1. Зависимости от электрического смещения на подложкодержателе скоростей травления в СВЧ плазме различных газовых сред пластин монокристаллического кремния ориентации (100): 1 — в хладоне-14, 2 — в аргоне.

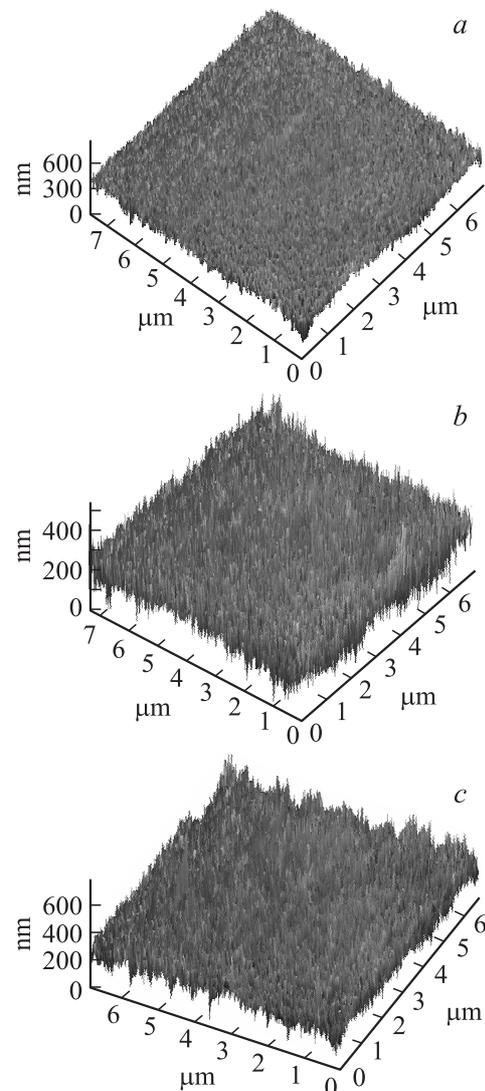


Рис. 2. АСМ-изображения поверхностей кремния (100) после СВЧ ПХТ в течение 2 мин при напряжении смещения -200 В в различных газовых средах: *a* — в CF_4 ; *b* — в аргоне; *c* — в водороде.

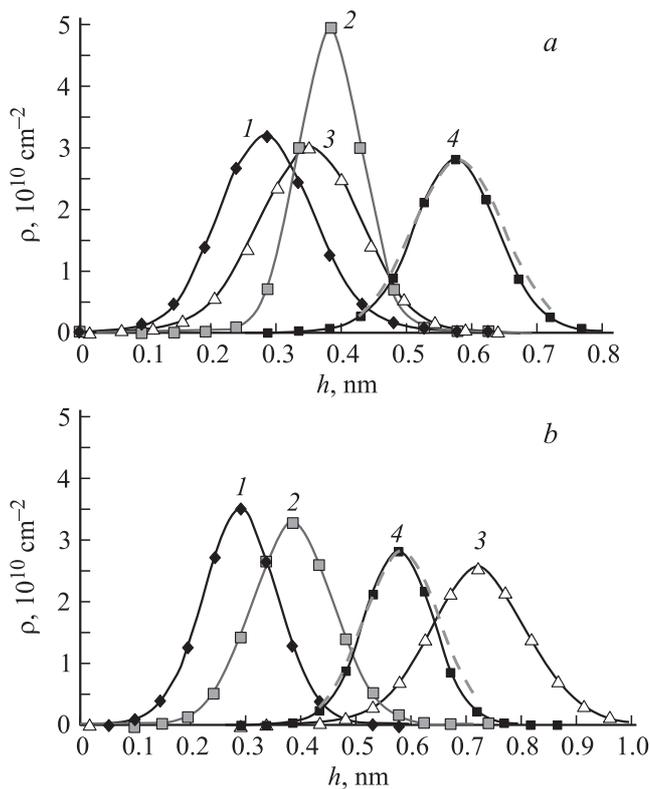


Рис. 3. Плотности распределения микровыступов по высоте, отнесенные к единице площади поверхности, на кристаллах кремния Si (100) до (4) и после СВЧ ПХТ в CF_4 в течение 2 мин (а) и в среде водорода в течение 10 мин (б) при различных смещениях на подложкодержателе $U, \text{В}$: 1 — -100 , 2 — -200 ; 3 — -300 (штриховой линией изображена функция распределения Гаусса с экспериментальными значениями параметров для кривой 4).

При одинаковых параметрах режима микрообработки скорость травления в хлороне в 2.5–3 раза выше, чем в аргоне. Скорость травления кремния в плазме водорода примерно на порядок меньше, чем в аргоне.

На рис. 2 в качестве примеров приведены АСМ-изображения поверхностей кремния (100) после СВЧ плазмохимического травления (ПХТ) в различных газовых средах при напряжении смещения на подложкодержателе -200 В в течение 2 мин. Результаты обработки полученных изображений с использованием программного обеспечения АСМ в виде плотностей распределения микровыступов по высоте, отнесенных к единице площади поверхности, на кристаллах Si (100) до и после СВЧ ПХТ для CF_4 в течение 2 мин и для и водорода в течение 10 мин при различных смещениях на подложкодержателе приведены на рис. 3. Здесь можно видеть, что на стандартной (не обработанной в плазме) поверхности кремния (100) максимальную поверхностную плотность (ρ_{max}), равную $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, имеют выступы высотой (h_{max}) около 0.6 нм при разбросе высот (Δh) на уровне $0.1\rho_{\text{max}}$ от 0.42 до 0.72 нм, что составляет 0.3 нм, а СВЧ плазменная микрообработка существенно изменяет

эти наноморфологические характеристики. Так, например, плазменная обработка с использованием различных газовых сред и режимов приводит к изменению по сравнению с исходной пластиной как высот выступов, имеющих максимальную поверхностную плотность (h_{max}), так и их поверхностную плотность.

Результаты обработки АСМ-распределений концентраций выступов в зависимости от их размеров после СВЧ травления пластин кремния в различных газовых средах с различными длительностями процессов и электрическими смещениями на подложкодержателях приведены на рис. 4–9.

На рис. 4 приведены зависимости максимальной поверхностной плотности микровыступов ρ_{max} от длительности СВЧ ПХТ кремния (100), полученных в различных газовых средах и при различных смещениях на подложкодержателе. Можно видеть, что при кратковременных обработках в CF_4 и аргоне ρ_{max} могут быть более чем 1.5 раза выше, чем на необработанной пластине. С увеличением длительностей обработки ρ_{max} при обработке как в CF_4 , так и в аргоне монотонно уменьшаются. При больших длительностях обработки в CF_4 максимальные поверхностные плотности выступов ρ_{max} могут быть меньше, чем ρ_{max} на необработанной пластине. При обработке в плазме аргона этого не наблюдается. Темпы уменьшения ρ_{max} при обработке в плазме аргона зависят от величины смещения — они тем меньше, чем больше смещения. Это свидетельствует о том, что при больших смещениях процесс изменения ρ_{max} быстро стабилизируется и при обработках более 2 мин от длительности практически не зависит. При обработке в водороде, напротив, ρ_{max} сначала увеличиваются, а затем стабилизируются на уровне ρ_{max} необработанной пластины. Изменения прекращаются в течение первых 4–5 мин.

Из рис. 5, на котором приведены зависимости ρ_{max} от смещения на подложкодержателе при различных длительностях СВЧ ПХТ кремния (100), можно видеть, что при обработке в CF_4 они имеют максимум при смещении -200 В и наименьшей длительности процесса, равной 2 мин. При обработке в аргоне и водороде с увеличением смещения ρ_{max} монотонно уменьшаются. Минимальные темпы уменьшения ρ_{max} в зависимости от смещения для аргона наблюдаются при наиболее длительной обработке, что свидетельствует о ее стабилизирующей роли по отношению к процессам, связанным с изменением ρ_{max} , а при обработке в водороде, напротив, при минимальной длительности, что свидетельствует о превалирующей роли смещения, а значит, энергии ионов. Темп уменьшения ρ_{max} с увеличением смещения в водороде значительно меньше, чем при обработке в аргоне. Зависимости ρ_{max} как от длительности, так и от смещения при обработке в водороде наиболее слабые.

На рис. 6 приведены зависимости высот выступов с максимальными поверхностными плотностями (h_{max}) от длительности СВЧ ПХТ кремния (100) в различных газовых средах и при различных смещениях на подложкодержателе. Можно видеть, что высоты выступов

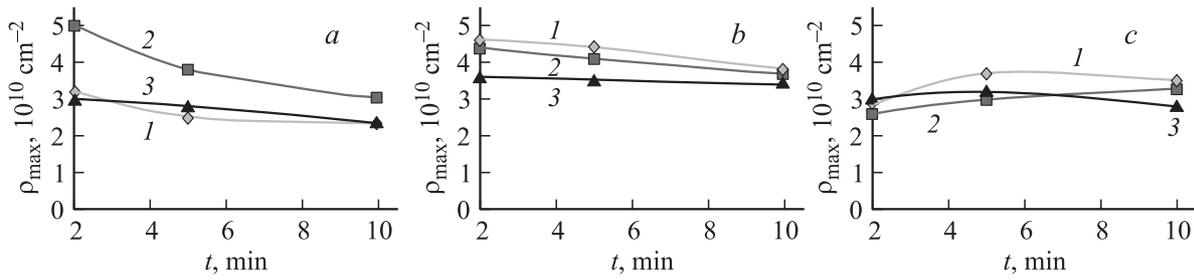


Рис. 4. Зависимости максимальных поверхностных плотностей микровыступов от длительности СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) при различных смещениях на подложкодержателе $U, В$: 1 — -100, 2 — -200, 3 — -300.

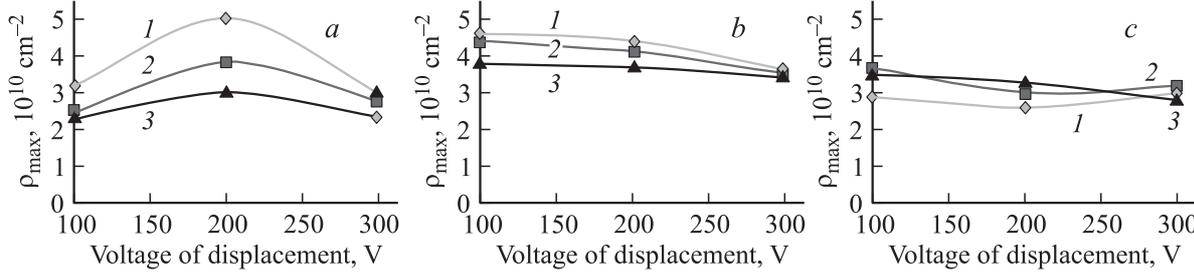


Рис. 5. Зависимости максимальных поверхностных плотностей микровыступов от смещения на подложкодержателе при СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) с различной длительностью процессов, мин: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10.

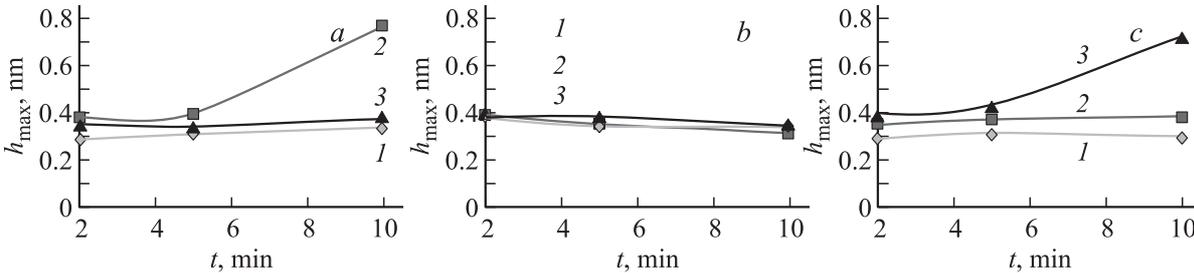


Рис. 6. Зависимости высот микровыступов с максимальными поверхностными плотностями от длительности СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) при различных смещениях на подложкодержателе $U, В$: 1 — -100, 2 — -200, 3 — -300.

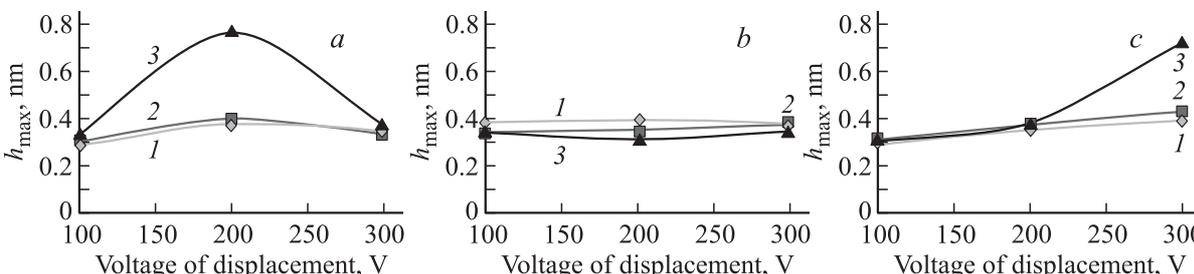


Рис. 7. Зависимости высот микровыступов с максимальными поверхностными плотностями от смещения на подложкодержателе при СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) с различной длительностью процессов, мин: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10.

с ρ_{max} (h_{max}) с увеличением длительности обработки в плазме CF_4 увеличиваются, темп увеличения определяется приложенным смещением. При обработке в СВЧ плазме аргона h_{max} уменьшаются, темп уменьшения

от смещения практически не зависит. При обработке в плазме водорода h_{max} тем больше при одинаковых длительностях процессов, чем больше смещения. Для низких смещений (-100... -200 В) h_{max} от длитель-

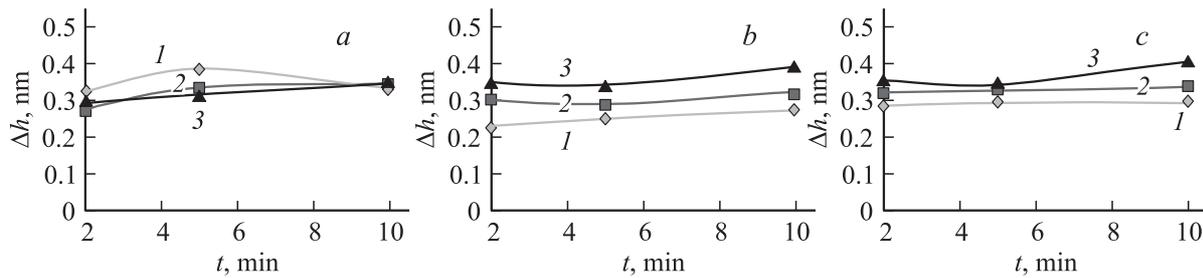


Рис. 8. Зависимости интервалов разброса высот выступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ от длительности СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) при различных смещениях на подложкодержателе $U, \text{В}$: 1 — -100 , 2 — -200 , 3 — -300 .

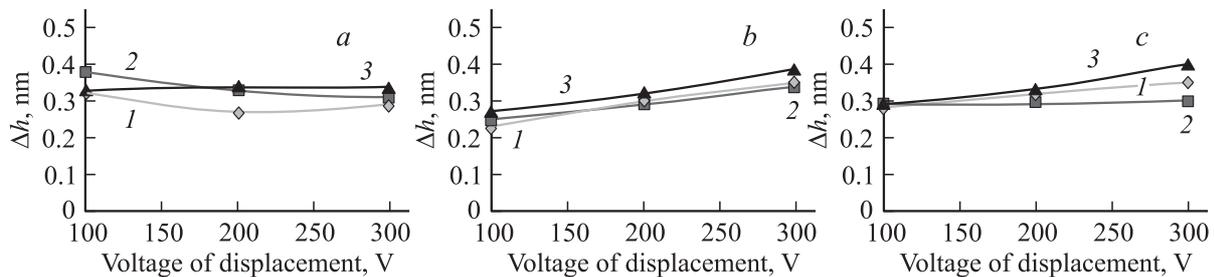


Рис. 9. Зависимости интервалов разброса высот выступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ от смещения на подложкодержателе при СВЧ ПХТ кремния (100) в CF_4 (a), аргоне (b) и водороде (c) с различной длительностью процессов, мин: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10.

ности обработок практически не зависят, а при продолжительных обработках с большим смещением h_{\max} существенно увеличиваются.

Из рис. 7, на котором приведены зависимости h_{\max} от смещения на подложкодержателе при различных длительностях СВЧ ПХТ кремния (100), можно видеть, что при обработке в CF_4 имеется максимум при смещении -200 В и наибольшей длительности процесса, равной 10 мин. При обработке в аргоне решающим является длительность обработки: h_{\max} от смещения не зависят, но они тем больше, чем меньше длительность обработки. При обработке в водороде с увеличением смещения h_{\max} увеличиваются тем сильнее, чем больше длительность процесса.

На рис. 8 приведены зависимости интервалов разброса высот выступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ (Δh) от длительности СВЧ ПХТ кремния (100) в различных газовых средах и при различных смещениях на подложкодержателе. Можно видеть, что при обработке в CF_4 минимальный разброс высот наблюдается при кратковременных обработках (до 2–5 мин). При больших длительностях обработки Δh не зависит ни от длительности процесса, ни от смещения. При обработке в аргоне и водороде Δh имеют тенденцию к небольшому увеличению во всем интервале длительностей обработки, причем при обработке в аргоне Δh могут быть меньше, чем при обработке в CF_4 и водороде.

Из рис. 9, на котором приведены зависимости Δh от смещения на подложкодержателе при различных длительностях СВЧ ПХТ кремния (100), можно видеть,

что при обработке в CF_4 Δh слабо уменьшаются с увеличением смещения для небольших длительностей обработки и не зависят от него при длительных обработках. При обработке в аргоне и водороде интервалы разброса высот выступов монотонно увеличиваются со смещением. Они растут тем сильнее, чем больше длительность процесса. Темп увеличения Δh от смещения при обработке в аргоне в 1.3–1.5 раза выше, чем при обработке в водороде.

Построение зависимостей шероховатостей наноморфологий кремниевых пластин (100) от длительности СВЧ ПХТ и смещений, полученных автоматической обработкой результатов измерений программным обеспечением АСМ, показало, что характер их изменений совпадает с характером зависимостей интервалов разброса высот выступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ от этих же параметров процессов, приведенных на рис. 8, 9.

3. Обсуждение результатов

3.1. Атомная структура чистой поверхности кристаллов кремния (100)

Наличие поверхности в твердых телах вызывает нарушение симметрии распределения масс и сил, действующих на поверхностный атом со стороны других атомов. В результате равновесная структура верхнего атомного слоя отличается от соответствующей атомной плоскости в объеме. Это обстоятельство особенно важно в случае ковалентных кристаллов, например алмаза, германия,

кремния. Оно менее важно в случае металлов, где валентные электроны коллективизированы и нарушение симметрии сил отталкивания между ионами компенсируется благодаря высокой экранирующей способности свободных электронов. Компенсация нарушения симметрии на поверхности осуществляется благодаря атомной перестройке, которая в зависимости от абсолютной величины и характера искажений подразделяется на два вида: релаксацию и реконструкцию [7]. Атомы на перестроенной поверхности, характерной для ковалентных кристаллов, существенно смещены относительно позиций, равновесных для объемных атомов (межплоскостные расстояния в приповерхностной области могут отличаться примерно на 10% от соответствующих значений в объеме). Смещение атомов приводит к возникновению механических напряжений в решетке, что увеличивает свободную энергию поверхности. При этом связи, характерные для объема кристалла, могут нарушаться и заменяться специфическими поверхностными связями. Для кристаллических кремния и германия характерным является процесс консервативной реконструкции, при которой число атомов на поверхности сохраняется, но их положение изменяется.

Идеальная объемоподобная поверхность Si (100) представляет собой квадратную решетку, образованную верхними атомами Si, каждый из которых связан с двумя атомами второго слоя и имеет две ненасыщенные связи. На реконструированной поверхности Si (100) атомы спариваются, образуя димеры, в результате число ненасыщенных связей уменьшается вдвое. Из димеров формируются ряды, и поверхность имеет периодичность 2×1 , которая была впервые обнаружена с помощью метода дифракции медленных электронов. Оставшиеся оборванные связи, как правило, хотя и более слабо, но тоже взаимодействуют между собой с образованием π -связей, тем самым еще больше понижая поверхностную энергию. Результат противодействия этих двух тенденций и определяет конкретную наноморфологическую структуру реконструированной поверхности.

При изменении параметров внешней среды (температуры, давления и др.) структура и свойства реконструированной поверхности могут изменяться. Эти изменения могут происходить не монотонно, а резко или даже скачкообразно, так что можно говорить о критических явлениях в этих системах, которые являются фазовыми переходами [7]. Например, для кремния ориентации (111) такой фазовый переход происходит при температуре около 850°C , в результате атомная структура с периодичностью (7×7) претерпевает переход типа „порядок–беспорядок“ в структуру (1×1) . Этот переход обратимый, и при медленном охлаждении реконструкция (7×7) восстанавливается.

В результате таких процессов микроскопически поверхность кристалла можно рассматривать как упругонапряженный слой, обладающий определенной поверхностной энергией с ориентационно зависимыми и неоднородно распределенными поверхностными связями, которые могут трансформироваться под действием

поверхностной микрообработки, а сам поверхностный слой может испытывать различные микроструктурные изменения.

3.2. Формирование оксидного покрытия

Принято считать, что поверхность кремния покрыта аморфным слоем естественного оксида, повторяющего рельеф поверхности на атомном уровне [8]. Однако детальное изучение этого вопроса показывает, что поверхностные рельефы чистой поверхности кремния и покрытой слоем естественного оксида могут существенно различаться. Обоснованием этого являются результаты многочисленных исследований, выполненных в последние годы.

Поверхность кремния легко окисляется, при экспозиции кремниевой подложки в атмосфере происходит быстрое формирование окисной пленки. Основным процесс, происходящий при этом, заключается в перераспределении валентных электронов между кремнием и кислородом. При окислении граница раздела Si–SiO₂ двигается в глубь кремниевой пластины. Однако в связи с большой разницей между молекулярными объемами Si и SiO₂ происходящее при этом расширение объема приводит к тому, что внешняя поверхность покрытия SiO₂ не совпадает с первоначальной поверхностью кремния.

Изучению свойств межфазной границы Si–SiO₂ посвящено множество теоретических и экспериментальных работ (см., например, [4]). Несмотря на это в настоящее время отсутствует единая концепция ее строения. Предполагается, что на границе Si–SiO₂ присутствует переходной слой промежуточных оксидов с нарушенной стехиометрией (SiO_x, где $x < 2$), содержащий избыточный кремний. Их основу составляют неорганические мономеры Si–O–Si с различным углом химической связи φ , называемым мостиковым или валентным, который может изменяться от 120° до 180° (рис. 10). Проме-

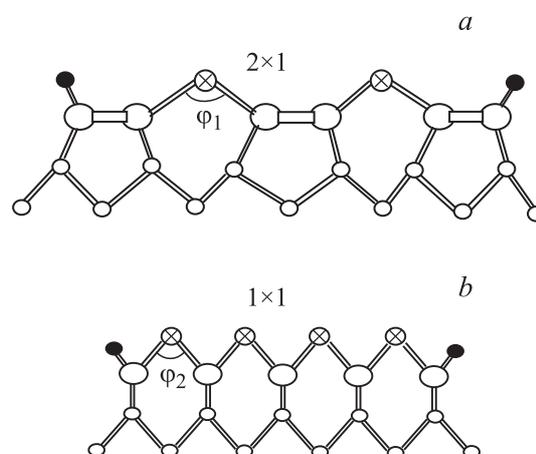


Рис. 10. Схематическое изображение мест адсорбции кислорода \otimes на поверхностях Si (100): a — после димерной реконструкции Si (100) 2×1 , b — идеальной нереконструированной Si (100) 1×1 (φ — угол химической связи, $\varphi_1 > \varphi_2$).

жучочные оксиды являются неустойчивыми. Их возникновение обусловлено резко выраженным термодинамически неравновесным процессом окисления кремния, который ведет к созданию метастабильных структур, стабилизируемых примесями, дефектами, механическими напряжениями. Неравновесные области оказываются „замороженными“, что является основной причиной квазиравновесного состояния системы Si–SiO₂. Промежуточные оксиды локализованы в очень узкой области, толщиной до 1.0 нм (одного–двух монослоев), которая распространяется в глубь как полупроводника, так и диэлектрика.

Выше этого слоя располагаются механически напряженный слой диоксида кремния со структурой, отличной от структуры следующего за ним объемного слоя SiO₂. Толщина напряженного слоя составляет величину до 2 нм. Максимальный уровень напряжений устанавливается на границе раздела и оценивается величиной порядка 10⁹ Па. Под воздействием сжимающих напряжений структура напряженного слоя претерпевает изменения, которые заключаются в стремлении неорганических мономеров к образованию колец и в тенденции длинных цепных полимеров к реорганизации в небольшие кольца (от 3–4 до 7–8-звенных и более), как плоских, так и трехмерных. Их существование было установлено экспериментально [9]. Число звеньев в кольце — возрастающая функция угла φ мостиковой связи. Увеличение мостикового угла означает увеличение расстояния между ближайшими атомами кремния, что приводит к уменьшению плотности материала, в первом приближении обратно пропорционально кубу этого расстояния. Внутренние сжимающие напряжения релаксируют по мере продвижения в глубину диоксида кремния. Падение уровня напряжений сопровождается увеличением мостикового угла химической связи φ и аппроксимируется либо экспоненциальной, либо линейной зависимостью.

На границе Si–SiO₂ образуются преимущественно четырехзвенные кольца с минимальной величиной угла химической связи кремния и кислорода. Следствием этого являются высокие плотность и вязкость, которые вызывают появление в переходном слое прослойки стабильных для этих условий кристаллических модификаций диоксида кремния в виде нанокристаллитов кварца, тридимата, кристобалита и др. В общем случае модификация кристаллической фазы зависит от условий окисления, кристаллографической ориентации кремния и наличия в зоне кристаллизации примесей.

Вдали от границы раздела Si–SiO₂ преобладают шестизвенные кольца, а слои SiO₂ в этой области имеют меньшие внутренние напряжения и плотность. Частично внутренние напряжения в такой системе релаксируют в результате постепенного вязкого течения, приводящего к сглаживанию шероховатостей поверхности. Это подтверждается известными фактами — высокотемпературное окисление кремния по сравнению с низкотемпературным сопровождается уменьшением шероховатости поверхности полупроводника; отжиг кремния в сверхвысоком вакууме снижает шероховатость [4].

Большое влияние на кинетику окисления оказывает кристаллографическая ориентация кремния [4]. Скорость роста слоев — в сильной степени неравновесный процесс, сопровождаемый флуктуациями локальной скорости химической реакции. Ориентационная характеристика скорости окисления обусловлена влиянием ориентации поверхности на энергию активации реакции окисления и концентрацию реакционных мест. Константа скорости роста окисла связана с кинетикой протекания реакции на границе раздела фаз и зависит от скорости, с которой атомы кремния переходят в окисную фазу. Поэтому скорость реакции на начальной стадии окисления кремния лимитируется плотностью разорванных связей Si–Si подложки. Доступность связи Si–Si для образования соединений кремния с кислородом определяется углом, который она составляет по отношению к плоскости поверхности, и ее положением по отношению к соседним атомам. Эти и другие геометрические эффекты, известные в литературе как пространственные препятствия, приводят к зависимости скорости окисления от ориентации поверхности кремния и искажению ее наноморфологии по сравнению с наноморфологией, которую имеет пластина кремния непосредственно после ее физико-химической обработки для использования в технологических процессах микроэлектроники.

Таким образом, согласно современным представлениям, в процессе окисления на поверхности монокристалла происходит некоторое упорядочение центров зарождения слоев диоксида кремния. После образования первого монослоя SiO₂ изменяется свободная энергия поверхности полупроводника, что может вызвать ее реконструкцию, включающую в себя полную перестройку атомной структуры верхних слоев. При окислении кремния лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования оксида. В результате этого граница Si–SiO₂ представляет собой напряженную гетероструктуру с неоднородным по толщине и структуре слоем оксида кремния. Генерация свободного объема происходит в результате вязкого течения и образования различных структурных модификаций диоксида кремния. Релаксации упругих напряжений вблизи свободной поверхности кремния способствует, наряду со спонтанным образованием наноструктур различных кристаллографических модификаций диоксида кремния, самоорганизация гетероструктурного слоя в морфологическую структуру „холмов и канавок“ с периодом тем меньшим, чем выше удельная поверхностная энергия слоя [1]. Поскольку свободный объем и условия релаксации упругих напряжений вблизи вершин „холмов“ существенно иные, чем в „канавках“, то и условия образования и локальные свойства переходных слоев в системе Si–SiO₂ не являются одинаковыми. Все это указывает на то, что наноморфологии свободной и покрытой естественным оксидом поверхностей кремния не повторяют друг друга, а существенно различаются, а фазовый состав и свойства естественного оксида на вершинах морфологических выступов существенно иные, чем в углублениях рельефа поверхности.

3.3. Особенности СВЧ плазмохимической микрообработки в различных газовых средах

По природе взаимодействия частиц плазмы с поверхностью кремния, пассивированной тонкой пленкой естественного окисла, процессы СВЧ вакуумно-плазменной микрообработки можно разделить на физические, которые имеют низкую селективность травления и реализуются при работе с инертными газами и газами, имеющими низкую реакционную способность по отношению к материалу пластины, в частности аргоном и водородом, и физико-химические, которые имеют место при обработке в атмосфере водорода и хладона-14 пластин кремния с оксидными покрытиями и обладают селективным действием.

Эффективности как физического распыления кремния ионами аргона и водорода, так и физико-химического взаимодействия при удалении оксидных покрытий с использованием ионов хладона-14 и водорода определяются коэффициентом аккомодации $A = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$ (при $M_1 = M_2$ коэффициент аккомодации максимален и равен 1), который характеризует долю энергии бомбардирующего иона, переданную поверхностному атому в упругом столкновении. В соответствии с этим наиболее эффективно процессы обработки происходят при обработке кремния ионами аргона, а также, в случае применения хладона-14, ионами CF_n^+ , где n принимают наибольшие значения. Минимальный вклад в физическую и химическую составляющие процессов плазменной обработки, за счет быстрого упругого рассеяния бомбардирующих ионов, вносят ионы водорода, имеющие в 40 раз меньшую массу, чем ионы аргона. Вследствие этого скорость травления кремния в аргоне при одинаковых энергиях ионов должна быть много больше, чем в водороде. Тем не менее низкоэнергетичная СВЧ плазменная микрообработка в атмосфере водорода также представляет определенный интерес в связи с селективностью воздействия и возможностью пассивации оборванных связей кремния, что способствует улучшению электронных свойств поверхности полупроводникового материала. При СВЧ плазменной микрообработке в хладоне-14, ввиду различных механизмов травления кремния и диоксида кремния, селективность, в зависимости от используемых режимов, может изменяться в диапазоне от 2–3 до 40–100 [6].

Физическое распыление поверхностных атомов обрабатываемой пластины осуществляется за счет кинетической энергии, когда энергия ионов E_i превысит величину E_{th} , называемую пороговой энергией распыления. В диапазоне энергий $E_i < E_{th}$ ионы не производят распыления, и при взаимодействии с поверхностью происходит их отражение, адсорбция с последующей десорбцией, а также нейтрализация. При увеличении энергии ионов от E_{th} до 100 эВ интенсивность процесса распыления увеличивается в 10^3 – 10^4 раз и достигает одного-четырех выбитых атомов на десять падающих ионов. При $E_i > 100$ ионы начинают внедряться в решетку материала мишени.

Пороговую энергию распыления можно оценить с помощью соотношения

$$AE_{th} \geq U_0, \quad (1)$$

где U_0 — энергия связи поверхностного атома материала, равная его энергии сублимации (атомизации). Согласно приведенному выражению, при обработке кремния ионами аргона $A = 0.97$, а при обработке в водороде 0.13. В результате этого пороговая энергия распыления при плазменной обработке в атмосфере водорода возрастает в 7.5 раз, и, наоборот, при одинаковых ускоряющих потенциалах смещения при СВЧ плазменной обработке ионами водорода эффективность физического распыления атомов кремния почти на порядок меньше, чем в аргоновой плазме. В случае использования химически активных ионов процессы физического распыления усиливаются за счет появления химической составляющей взаимодействия ионов плазмы и атомов поверхности. При обработке в плазме CF_4 в результате химического взаимодействия ионов C^+ , CF_n^+ , где $n = 1 \dots 4$, а также радикалов и нейтральных атомов фтора и CF_n происходит дополнительное ослабление связей между поверхностными атомами вещества и подложкой. Это уменьшает пороговую энергию и увеличивает скорость физического распыления, а также способствует более интенсивному удалению поверхностных атомов вещества из-за образования летучих продуктов химических реакций и активированной десорбции [5]. В результате этого и в соответствии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1, при одинаковых смещениях в интервале от -100 до -300 В скорость травления кремниевых пластин с естественным окислом в СВЧ плазме хладона в 2.5–3 раза выше, чем в аргоне, а скорость травления тех же пластин в плазме водорода примерно на порядок меньше, чем в аргоне.

Анализ плотностей распределения микровыступов по высоте, отнесенных к единице площади поверхности на кремнии (100), как до, так и после плазменной обработки в различных газовых средах, приведенных на рис. 3, показывает, что они имеют вид симметричных функций распределения Гаусса. Концентрация наноморфологических выступов в зависимости от их высоты $\rho(h)$ может быть представлена выражением

$$\rho(h) = \rho(h_{max}) \exp[-(h - h_{max})^2 / (2\Delta h_0^2)], \quad (2)$$

где $\rho(h_{max})$ — максимальная концентрация (поверхностная плотность) выступов на данной пластине, Δh_0 — среднеквадратичное отклонение, или рассеяние распределения. Так, построение функции распределения Гаусса для плотностей распределения микровыступов по высоте, отнесенных к единице площади поверхности кремния (100) до плазменной обработки с использованием экспериментальных значений параметров $\rho(h_{max})$ и h_{max} , приведенных на рис. 3, и Δh_0 , определенных программным обеспечением АСМ и равных 0.07 нм (штриховая

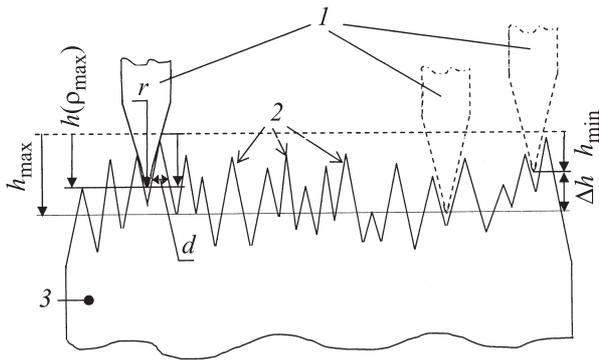


Рис. 11. Схема АСМ-измерений и оценки основных морфологических характеристик поверхности пластин кремния: 1 — положения кантилевера, 2 — острия-выступы, 3 — фрагмент исследуемой поверхности кремния (r — радиус закругления кончика кантилевера, d — расстояние между остриями на глубине погружения кантилевера).

кривая), показывает хорошее совпадение с экспериментальной кривой 4. Оценки, сделанные из этих АСМ-измерений, схема которых приведена на рис. 11, свидетельствуют, что при поверхностной плотности выступов-острий на кристаллах кремния (100) порядка 10^{11} см^{-2} и радиусе закругления кончика кантилевера $\sim 10 \text{ нм}$ расстояние между остриями на глубине погружения кантилевера может составлять менее 10 нм . Радиус же закругления таких острий-выступов может иметь значения порядка нескольких параметров кристаллической решетки.

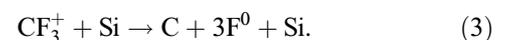
Таким образом, результаты измерения и оценки параметров наноморфологии поверхностей кристаллов кремния (100), полученные с использованием зондовой атомно-силовой микроскопии, обладающей на сегодняшний день наиболее высокой рельефной (вертикальной) чувствительностью, которая позволяет визуализировать атомарно тонкие детали морфологической структуры, свидетельствуют о том, что масштабы неровностей поверхности кристаллов кремния (100) сопоставимы с параметрами кристаллической решетки. В связи с этим вместо „атомно-гладкая“ поверхность, более точным может быть понятие „атомно-шероховатая“ поверхность, которое учитывает реальную атомную структуру и потенциальный рельеф поверхности, представляющий собой набор потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами. Последнее согласуется с давно употребляемыми в физике поверхности понятиями, связанными с энергиями активации различных поверхностных процессов, а также с самой природой поверхности твердых тел.

3.3.1. Модификация наноморфологии поверхности кристаллов кремния (100) при СВЧ плазменной микрообработке в хладоне-14. Процесс низкоэнергетичного СВЧ вакуумно-плазменного травления с использованием химически активных газов, к которым, в частности, относится хладон-14 при травлении кремния, осуществляется в результате протекания гетерогенных химиче-

ских реакций на поверхности обрабатываемого материала при поступлении на нее из плазмы ионов, радикалов и нейтральных атомов рабочего газа. Вид, плотность тока и энергия заряженных частиц (электронов и химически активных ионов), поступивших на поверхность, зависят от величины и знака потенциала смещения на подложкодержателе. Интегральным результатом протекания гетерогенных химических реакций между поверхностными атомами и структурными частицами плазмы является ослабление связей поверхностных атомов с подложкой и их удаление в результате образования летучих продуктов реакций или активированной десорбции под воздействием электронно-ионной бомбардировки.

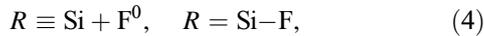
При плазменной микрообработке пластин кремния с упругонапряженным естественным оксидным покрытием происходит повышение энергии ионов выше 100 эВ , кроме активации поверхности за счет образования возбужденных атомов с оборванными связями возникают различные точечные дефекты кристаллической решетки, включая атомы внедрения, которые дополнительно повышают ее свободную энергию и вызывают спонтанную релаксационную перестройку, с одной стороны, а с другой — инициируют протекание различных процессов физической и химической адсорбции, а также диффузии химически активных частиц (ХАЧ) в ближайшем приповерхностном слое. Это приводит к его газификации и переносу химических реакций в приповерхностный объем материала. В результате этого при продолжительном плазменном воздействии в приповерхностном слое возникают ямки травления, количество которых с увеличением длительности процесса увеличивается, расстояние между ними уменьшается и поверхность становится шероховатой [6].

При ионно-плазменной обработке в плазме CF_4 химически активными частицами плазмы являются ионы C^+ , CF_n^+ , где $n = 1 \dots 4$, а также радикалы и нейтральные атомы фтора и CF_n . Поступление из плазмы двух видов частиц — нейтральных и ионизированных — определяет и два вида взаимодействия их с поверхностными атомами: гетерогенные химические реакции с образованием летучих соединений и физические эффекты, связанные с ионной бомбардировкой. При СВЧ плазменной обработке с давлениями рабочих газов около 0.1 Па реализуется режим слабой адсорбции, который характеризуется низкой степенью заполнения поверхности адсорбированными газовыми частицами [6]. В этом случае наиболее вероятным является процесс травления, при котором ускоренный электрическим смещением молекулярный ион, например CF_3^+ , при ударе о поверхность диссоциирует на атомы углерода и фтора (ионно-индуцированная, или ударная диссоциация молекулярного иона):



В режимах СВЧ вакуумно-плазменного травления при энергиях ионов около 100 эВ , когда процессами физического распыления можно пренебречь, травление

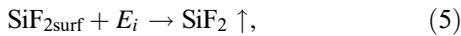
кремния во фторсодержащей плазме может начаться только в результате образования связей Si–F:



где R — кристаллическая решетка кремния.

Удаление комплексов Si–F с поверхности кремния в связи с большой энергией связи является сложной задачей. Наиболее вероятными механизмами их удаления с поверхности являются:

1) образование промежуточных продуктов химических реакций — адкомплексов SiF_2 , которые уже сравнительно легко (пороговая энергия радиационно-стимулированной десорбции для них составляет доли эВ) могут быть десорбированы с поверхности кремния ионным ударом:



где E_i — энергия иона, необходимая для десорбции $\text{SiF}_{2\text{surf}}$;

2) образование легколетучего соединения SiF_4 в результате взаимодействия двух адкомплексов SiF_2 между собой.

В первом варианте скорость травления кремния, называемая скоростью ионно-индуцированного травления V_j , согласно [6], пропорциональна плотности тока на подложку и степени заполнения поверхности адкомплексами SiF_2 :

$$V_j = K j \theta \alpha, \quad (6)$$

где K — коэффициент распыления, т.е. вероятность десорбции комплекса SiF_2 при попадании в него иона; j — поток ионов фтора на поверхность кристалла; θ — степень заполнения поверхности адкомплексами SiF_2 ; $\alpha = M/(N_0 \rho)$, M — молярная масса кремния, ρ — плотность материала, N_0 — число Авогадро.

Второй вариант развития процесса является преимущественным в случае высокой степени заполнения поверхности адкомплексами SiF_2 и интенсивной их поверхностной диффузии. Скорость травления кремния, обусловленная этим механизмом, называемая скоростью спонтанного, изотропного по своей природе процесса, согласно [6], пропорциональна квадрату степени заполнения поверхности адкомплексами SiF_2 :

$$V_S \propto \theta^2. \quad (7)$$

Из реакции (3) можно видеть, что в процессе травления в плазме CF_4 при отрицательных смещениях на поверхности кремния образуются атомы углерода, которые на начальных стадиях процесса способствуют восстановлению и удалению в виде CO естественного окисла на кремнии, а затем за счет поверхностной миграции могут образовывать nanoостровки C–C и адкомплексы Si–C, препятствующие процессу травления. При увеличении отрицательного смещения благодаря увеличению энергии бомбардирующих ионов CF_n^+ , наряду с ударной диссоциацией, усиливается процесс физического распыления адкомплексов углерода, возрастает

коэффициент распыления кремния и снижается химическая составляющая процесса травления — возникает режим ионно-активационного травления [6].

Наличие потенциальных барьеров (стенок углублений) затрудняет свободную поверхностную диффузию и способствует повышению концентрации атомов химического адсорбата в углублениях. Повышенная степень заполнения поверхности углублений химически активными адкомплексами SiF_2 увеличивает скорость их растравливания в результате изотропного по своей природе химического процесса, так как $V_S \propto \theta^2$, где V_S — скорость изотропного плазмохимического травления. При усилении направленного потока ионов растравливание осуществляется со скоростью $V = V_S + A \cdot V_j$, где A — коэффициент анизотропности травления, обусловленный различной вероятностью взаимодействия химически активных частиц плазмы с боковыми стенками углублений различного наклона.

В результате релаксационной самоорганизации и удаления упругонапряженных поверхностных слоев Si–SiO₂ под воздействием интенсивной ионной бомбардировки наноморфология поверхности кремния перестраивается с образованием новых „холмов и канавок“ [1]. Это приводит на начальных этапах микрообработки к резкому увеличению поверхностных плотностей выступов и уменьшению их высот по сравнению с не обработанной в плазме кремниевой пластиной. С увеличением длительности обработки в плазме СВЧ разряда CF_4 за счет продольного и бокового растрова стенок между отдельными углублениями плотности выступов уменьшаются, а их высоты увеличиваются, стремясь к некоторому равновесному для данных условий микрообработки состоянию (рис. 4, а, 6, а). Интенсивность изменения наноморфологии зависит от соотношения скоростей изотропного химического и направленного ионно-химического травления. Увеличение энергии и плотности ионного потока на подложку, а также уменьшение ее температуры должны приводить, согласно [6], к общему увеличению скорости травления поверхности и относительному снижению скорости бокового растрова. В результате этого поверхностная плотность выступов и их высоты в зависимости от смещения U_d могут увеличиваться и иметь максимумы, после которых их снижение будет обусловлено появлением механизма ионно-активационного травления. Так, максимумы поверхностной плотности и высот выступов реализуются при $U_d = -200$ В. Однако максимальные поверхностные плотности выступов реализуются, как уже отмечалось, за счет релаксационной самоорганизации при кратковременных обработках (в течение 2 мин), при этом реализуется и минимальный разброс высот (рис. 8, а), а их максимальные высоты, которые могут превышать значения, характерные для необработанной пластины, — при наибольших длительностях процессов. Бомбардировка ионами при смещениях выше -200 В увеличивает в приповерхностном слое концентрации радиационных дефектов, которые ускоряют процессы локального травления

кремния, и приводит к уменьшению плотности и высоты выступов (рис. 5, а, 7, а). Совместное динамическое воздействие различных механизмов физико-химического травления и релаксационной самоорганизации поверхности кремния под воздействием ионной бомбардировки обеспечивают стабилизацию интервалов разброса высот выступов и их независимость от потенциалов смещения в процессах длительной обработки (рис. 8, а, 9, а). При $U = -100$ В из-за преобладающего и практически не управляемого в этих условиях химического механизма травления интервалы разброса высот микровыступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ (шероховатость) являются наиболее высокими, по сравнению с обработкой при других напряжениях смещения (рис. 9, а).

3.3.2. Модификация наноморфологии поверхности кристаллов кремния (100) при низкоэнергетичной СВЧ плазменной обработке в среде аргона. В случае использования плазмы аргона травление пластин кремния напряженного гетероструктурного слоя на начальных этапах микрообработки, как и в случае использования хладона-14, осуществляется по ионно-физическому механизму за счет эффектов переотражения на наклонных стенках углублений рельефа поверхности и распыления атомов кремния и частиц его естественного окисла ускоренными ионами. При наклонном падении ионов на поверхность мишени скорость травления определяется выражением

$$V(\alpha) = 6.25 \cdot 10^{25} \left[\frac{j_i S(\alpha) A}{N_A \rho} \right] \cos \alpha, \quad (8)$$

где A — атомный вес распыляемого материала, г/моль; N_A — число Авогадро, атом/моль; ρ — плотность материала, г/см³; j_i — плотность ионного тока в сечении, перпендикулярном направлению поступления ионов, А/см²; $S(\alpha)$ — коэффициент распыления материала при угле падения ионов α относительно нормали к поверхности.

Практически у всех материалов с увеличением угла падения ионов на поверхность от 0 до 60–70° наблюдается увеличение коэффициента распыления, которое в случае травления окислов кремния может достигать пятикратного значения относительно нормального падения ионов аргона [10]. За счет различной интенсивности распыления, обусловленной статистической неоднородностью геометрии и толщины стенок углублений (рис. 11), и релаксации упругих напряжений в поверхностном слое пластины отдельные выступы с увеличением длительностей обработки исчезают. Это приводит к уменьшению максимальных поверхностных плотностей и высот выступов и увеличению интервалов разброса высот Δh (рис. 4, б, 5, б, 6, б, 8, б). Уменьшение высот микровыступов с максимальной поверхностной плотностью с увеличением длительности обработки может быть аппроксимировано линейной зависимостью с коэффициентом 0.01 нм/мин (рис. 6, б). Независимость высот микровыступов с ρ_{\max} от смещения (рис. 7, б) может свидетельствовать о том, что перестройка наноморфологии осуществляется в основном за счет изменения поверхностной энергии упруго-напряженного слоя

Si–SiO₂, которое оказывает намного большее влияние, чем изменение энергии ионов в заданном интервале изменения напряжений смещений. В отличие от этого, основным фактором, влияющим на увеличение разброса высот (которое непосредственно не связано с поверхностной энергией), является смещение, так как оно определяет плотность потока ионов и коэффициент распыления S на наклонных стенках углублений рельефа поверхности пластины (рис. 9, б). Рост разброса высот выступов при увеличении смещения при обработке в СВЧ плазме аргона в интервале от –100 до –300 В может быть аппроксимирован линейной зависимостью с коэффициентом пропорциональности $5 \cdot 10^4$ нм/В.

Таким образом, установленный характер зависимостей морфологических параметров от длительностей плазменной микрообработки и смещений может свидетельствовать о том, что определяющими в формировании наноморфологии поверхности кремния при обработке в низкоселективной плазме аргона являются процессы, связанные с релаксацией упругих механических напряжений в гетероструктурном слое Si–SiO₂. Это выражается прежде всего в увеличении периода и уменьшении амплитуды (высот) неровностей поверхностного слоя кремниевой пластины после ее обработки в аргоновой СВЧ плазме.

3.3.3. Модификация наноморфологии поверхности кристаллов кремния (100) при СВЧ плазменной обработке в среде водорода. Сравнение кинетики изменения параметров наноморфологии пластин кремния (100) при СВЧ плазменных обработках в аргоне и водороде свидетельствует о их существенном различии, несмотря на то что эти газы не являются химически активными по отношению к кремнию и механизм травления должен быть одинаковым. Это может быть обусловлено следующим.

Как известно, специфика плазменной обработки состоит в том, что в низкотемпературной газоразрядной плазме температура атомов и молекул близка к температуре окружающей среды, в то время как электроны обладают энергией, достаточной для возбуждения, диссоциации и ионизации как молекул и атомов газовой фазы, так и атомов и молекул обрабатываемой поверхности. В результате этого выход продуктов реакций в такой плазме значительно больше термодинамически равновесного, рассчитанного только на основе температуры газа.

При СВЧ плазменной микрообработке в среде водорода наличие активированного атомарного водорода на границе Si–SiO₂ может приводить к взаимодействию его с диоксидом кремния,



или с поверхностным атомом кремния с ненасыщенной химической связью,



в результате чего происходит насыщение валентности и уменьшается плотность поверхностных состояний.

Отметим, что в обычных условиях такое взаимодействие возможно при температуре более 1273 К [4].

Несмотря на то что химическая связь Si–OH превышает по величине энергию связи Si–Si (4.8 и 3.3 эВ соответственно), существует конечная вероятность того, что это соединение под действием интенсивной бомбардировки ионами водорода в результате процессов деонизации (13.6 эВ) и образования молекулярного водорода, сопровождающегося выделением большого количества теплоты (4.5 эВ/моль), диссоциирует с последующим образованием и десорбцией паров воды. Основными причинами протекания реакции в заданном направлении, а не в образовании немолекулярного кислорода согласно реакции



являются высокие значения энергии химической связи группы OH (4.43 эВ/моль), а также коэффициента accommodations и доли энергии, передаваемой в столкновениях ионов водорода с радикалами OH, по сравнению с атомами кремния.

Таким образом, особенность низкоэнергетичного СВЧ ПХТ пластин кремния в атмосфере водорода по сравнению с обработкой в аргоне состоит в высокой селективности, которая обусловлена низким коэффициентом распыления ионами водорода атомов кремния и возможностью их химического взаимодействия только с окислами кремния. В результате этого при СВЧ плазменных микрообработках в среде водорода, происходящих в условиях больших локальных тепловыделений, кинетика изменения наноморфологии пластин кремния имеет принципиально иной характер по сравнению с обработкой в тех же режимах в хладоне-14 и аргоне. В частности, за счет разрушения оксидного покрытия путем удаления из него кислорода и термической релаксации оставшегося на каждый момент времени упругонапряженного гетероструктурного слоя Si–SiO₂ поверхностная плотность выступов из-за снижения в поверхностном слое механических напряжений даже при небольших длительностях обработки становится меньше, чем на необработанной в плазме пластине или обработанной в других плазменных средах (рис. 4, с). С увеличением длительности обработки до 4–5 мин процесс восстановления и удаления окисных покрытий в основном заканчивается и дальнейшая обработка к изменению поверхностной плотности микровыступов на пластине практически не приводит. Так как вероятность протекания реакций (9), по сравнению с (11), зависит как от длительности процесса, так и от энергии ионов водорода, процесс происходит тем интенсивнее, чем больше смещение и плотность потока ионов (рис. 5, с). Одновременно с обработкой выступов происходят процессы восстановления окислов кремния в углублениях рельефа поверхности. Они характеризуются меньшей интенсивностью из-за более плотной структуры окислов, находящихся в более сжатом по сравнению со структурой на выступах состоянии, и также очень сильно зависят от плотности потока и энергии ионов

водорода. Вследствие этого высоты микровыступов с максимальной поверхностной плотностью тем больше и тем сильнее растут с увеличением длительности микрообработки, чем больше смещение (рис. 6, с, 7, с). Результатом этих процессов, как и в случае травления в аргоне, за счет различной эффективности взаимодействия ионов водорода, обусловленной статистической неоднородностью геометрии стенок углублений, толщины и структуры оксидных покрытий в них, является увеличение интервалов разброса высот Δh , которые будут тем больше, чем больше длительность процесса и смещение на подложкодержателе (рис. 8, с, 9, с). Наиболее сильным фактором, влияющим на кинетику увеличения разброса высот, как и в предыдущих случаях, является энергетический эффект, величина которого пропорциональна смещению (рис. 9, с).

4. Заключение

Низкоэнергетичная СВЧ плазменная обработка в зависимости от режима и химического состава используемой газовой фазы позволяет различным образом модифицировать („перестраивать“) наноморфологию гетероструктурной поверхности пластин кремния (100) с естественным оксидным покрытием. Взаимосвязь морфологических характеристик свободной поверхности кремния как до, так и после плазменной микрообработки, может быть описана с помощью симметричной функции распределения Гаусса. Параметры распределения, которые характеризуют также и энергетическое состояние поверхности, зависят от режима СВЧ плазменной микрообработки и используемых рабочих газовых сред. Результатом удаления оксидного покрытия в процессе плазменной микрообработки в аргоне и хладоне-14 и снижения вследствие этого напряжений в поверхностном упругонапряженном слое кремния является уменьшение поверхностных плотностей и высот микровыступов. Так, высоты микровыступов, имеющих максимальную поверхностную плотность на обработанной в плазме пластине, в 1.5–2 раза меньше по сравнению с исходной пластиной с естественным оксидным покрытием, полученной с применением стандартных методов физико-химической обработки пластин кремния для микроэлектроники. Наибольшие значения максимальных поверхностных плотностей выступов „перестраиваемой“ наноморфологии кристаллов кремния (100) реализуются при кратковременных СВЧ плазменных обработках, когда упругие напряжения в системе Si–SiO₂ имеют наибольшие значения. С увеличением длительности обработки они монотонно уменьшаются до уровней, характерных для данных сочетаний режимов плазменного воздействия и рабочих сред. Наилучшие результаты по однородности высот микровыступов достигаются при кратковременной (2–5 мин) СВЧ плазменной обработке в аргоне со смещением –100 В. В этом случае разброс высот Δh составляет около 0.2 нм. С увеличением длительности обработки и смещения интервалы разброса высот выступов увеличиваются.

При СВЧ плазменной обработке пластин кремния (100) в хладоне из-за конкуренции различных механизмов травления (изотропного химического, ионно-индуцированного и ионно-активационного), интенсивности действия которых зависят от смещения на подложкодержателе, получение заданных высот выступов, их однородности и поверхностной плотности требуют оптимизации режима обработки. При кратковременной СВЧ плазменной обработке в хладоне-14 с $U_d = -200$ В максимальной поверхностную плотность выступов на поверхности кристаллов кремния (100) можно увеличить более чем в 2 раза по сравнению с исходной пластиной. Минимальные высоты выступов, которые могут быть более чем 2 раза меньше, чем на исходной пластине кремния (100), реализуются при минимальных длительностях обработки в хладоне-14 со смещением $U_d = -100$ В. Однако из-за практически не управляемого в этих условиях химического механизма травления интервалы разброса высот микровыступов на уровне $0.1\rho_{\max}$ (шероховатость) являются наиболее высокими по сравнению с обработкой при других напряжениях смещения.

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 результате этого в отличие от плазменной микрообработки в атмосфере аргона, когда селективность близка к единице, селективность микрообработки в плазме водорода имеет бесконечно большую величину. Это определяет принципиально различный характер перестройки параметров наноморфологии от режимов обработки в этих газах, который в наибольшей степени проявляется при кратковременных обработках. Так, при кратковременных СВЧ плазменных микрообработках кристаллов кремния (100) в атмосфере водорода, в отличие от обработок в хладоне и аргоне, за счет локальной термической релаксации и удаления (а не „перестройки“) упругонапряженного слоя оксидного покрытия, реализуются наиболее низкие значения максимальных поверхностных плотностей наноморфологических выступов, а также высот и разбросов высот, по сравнению как с не обработанной в плазме поверхностью кремния, так и с поверхностью при обработке в других газовых средах.

При длительных обработках благодаря высокой селективности и различным фазовому составу и плотности естественного окисла кремния в углублениях рельефа по сравнению с выступами возможно получение выступов с высотами, превышающими по величине высоты выступов, имеющихся на не обработанных в плазме пластинах, а также в 1.5–2 раза — высоты выступов, полученных в тех же режимах неселективной СВЧ плазменной обработки пластин кремния (100) в атмосфере аргона.

Использование величин шероховатости, полученных автоматической обработкой результатов измерений с использованием программного обеспечения АСМ, в качестве единственного параметра для анализа наноморфологий поверхностей полупроводниковых материалов, как показали результаты проведенного исследования, является недостаточным для их характеристики, так как такие важнейшие ее параметры, как поверхностная плотность выступов, их высота, а также разброс высот, не отображаются при этом в явном виде.

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

Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 385 (1998).
- [2] В.Я. Шаньгин, Р.К. Яфаров. ФТП, **45** (11), 1542 (2011).
- [3] Н.Н. Герасименко, Б.Н. Пархоменко. *Кремний — материал нанoeлектроники* (М., Техносфера, 2007).
- [4] *Технология СБИС*. В 2-х кн., под ред. С. Зи (М., Мир, 1985).
- [5] В.Я. Шаньгин, Р.К. Яфаров. ЖТФ, **79** (12). 73 (2009).
- [6] Р.К. Яфаров. *Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий* (М., Физматлит, 2009).
- [7] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (М., Наука, 2006).
- [8] *Нанотехнологии в полупроводниковой электронике*, под ред. А.Л. Асеева (Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 2004).
- [9] Ф. Либау. *Структурная химия силикатов* (М., Мир, 1988).
- [10] Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. *Ионно-плазменная обработка материалов* (М., Радио и связь, 1986).

Редактор Л.В. Беляков

Relaxation self-organizing of silicon crystal surfaces under the influence of the microwave plasma micromachining

V.Ya. Shanygin, R.K. Yafarov

Saratov branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 410019 Saratov, Russia

Abstract Results of complex researches of influence on nanomorphology of silicon single crystals surface with crystallographic orientation (100) under low energy microwave plasma micromachining are given. The key characteristic parameters and modeling mechanisms of the processes providing management of nanomorphology of a surface of crystals of silicon at the microwave plasma micromachining in the conditions of weak adsorption are considered. The fundamental reasons and the factors underlying processes of relaxation self-organizing of nanomorphology, as free surface of silicon of the set crystallographic orientation, and protected by a natural oxidation covering under the influence of plasma micromachining are stated.