

УДК 537.525

КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ ТРИФТОРМЕТАНА

© 2022 г. С. А. Пивоваренок^а, *, Д. Б. Мурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 07.09.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 . Показано, что с увеличением как мощности, вкладываемой в разряд, так и мощности смещения на подложкодержателе, процесс травления протекает в кинетическом режиме. Сделано предположение, что источниками атомарного фтора являются радикалы CF_3 и фторуглеродная пленка, а доминирующим ионом является CF_3^+ .

Ключевые слова: плазма, травление, кремний, трифторметан

DOI: 10.31857/S0023119322020127

ВВЕДЕНИЕ

Процессы ионно-плазменной обработки в вакууме обеспечивают высокий уровень решения многих технологических задач в производстве изделий электронной техники (процессы травления и нанесения материалов, создания материалов с разнообразными электрофизическими характеристиками).

Для реализации процессов реактивного ионно-плазменного травления в технологии интегральной электроники используется большая номенклатура газов и газовых смесей. Первыми плазмообразующими средами для обработки неорганических материалов были фторсодержащие газы семейства фреонов $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$. Наиболее характерными представителями являются CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , которые обеспечивают приемлемые характеристики процессов травления кремния, диоксида кремния и нитрида кремния. Современная технология травления для оптимизации управления процессом и получения лучшей селективности для маскирования и защиты от травления слоев переходит на использование разрядов с более низким содержанием фтора.

В работах [1–3] было показано, что по селективности травления в системе SiO_2/Si трифторметан (CHF_3) существенно превосходит тетрафторметан (CF_4), что обуславливает высокий интерес к изучению физико-химических свойств плазменных систем на основе CHF_3 .

Также известно, что если основной плазмообразующий газ разбавлять вторым газом (инертным или химически активным), то это может поз-

волить получить дополнительные эффекты при травлении ряда материалов за счет изменения электрофизических параметров плазмы [4–6], т.е. приводить к увеличению или незначительному уменьшению скорости травления материала [7–9].

В данной работе для травления кремния в качестве плазмообразующего газа был использован трифторметан (фреон R-23, CHF_3). Фреон R-23 – бесцветный газ, без запаха, инертен в химическом отношении, поэтому не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем, обладает нулевым потенциалом разрушения озонового слоя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ-разряда (13.56 МГц, 1.25 кВт) использовалась установка “Платран-100ХТ”. Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 100 мм, а также меньших размеров толщиной от 0.3 до 2 мм.

Откачка системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold VCS, производительность 30 м³/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся баратроном с верхним пределом измерения 0.1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом

Таблица 1. Пороговые энергии диссоциации CHF_3 под действием электронного удара

№	Реакция	ϵ , эВ
1	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{H} + e$	4.5
2	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}_2 + \text{F} + e$	6.9
3	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + \text{H} + 2\text{F} + e$	13.3
4	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF} + \text{F} + e$	4.8
5	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{H} + e$	2.7
6	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CF} + \text{H} + e$	3.3
7	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{C} + \text{H} + \text{F} + e$	8.9
8	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	3.8
9	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + 2\text{F} + e$	9.2
10	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	5.4
11	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{F} + e$	11
12	$\text{CF} + e \rightarrow \text{C} + \text{F} + e$	5.6
13	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$	5.9

200 $\text{см}^3/\text{мин}$. Фреон R-23 брали из баллона с маркой “чистый” (МРТУ 51–77–66), содержание основного газа не менее 99.985%.

В рамках данной работы варьирование внешних (задаваемых) параметров осуществлялось следующим образом: вкладываемая в разряд мощность (W_{RF}) изменялась в интервале от 550 до 950 Вт с шагом 100 Вт; давление газа (p) составляло 2.8 мТорр; расход плазмообразующего газа CHF_3 являлся величиной постоянной и составлял 40 $\text{см}^3/\text{мин}$. Время травления (τ) изменялось от 40 до 150 с. Величины мощностей смещения (W_{bias}) на подложкодержателе составляли 150 и 300 Вт.

Образцы кремния вырезались из кремниевой пластины марки КЭФ–4.5 (100), которые на выходе получались квадратной формы со стороной ~1 см (площадь образца ~1 см^2). До помещения в реактор поверхность образцов очищалась от масляных, пылевых и жировых загрязнений в толуоле и ацетоне.

Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec–2048–2 и AvaSpec–3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. К торцевой части разрядника, содержащей кварцевое стекло, подводился световод. Он был закреплен на платформе, которая снабжена двумя микровинтами, позволяющими осуществлять вертикальную и горизонтальную юстировку световода на область разряда. Регистрация излучения осуществлялась обратно освещенным детектором с

CCD матрицей (2048 элементов) с высокой чувствительностью в ультрафиолетовом (UV) диапазоне длин волн. Далее свет с детектора через оптоволоконный SMA коннектор поступал на спектрометр, а после на ЭВМ. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [10, 11].

Определение скоростей травления проводилось гравиметрическим методом: путем взвешивания образцов до и после обработки на аналитических весах WA-34 с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В технологии микро- и нанoeлектроники фреоны могут использоваться как среды для “сухого” плазмохимического травления ряда материалов, поскольку являются источниками химически активных частиц. Например, фреон R-23 при разложении образует химически активные радикалы (CF_3 , CF_2 , CF и т.д.) и свободные атомы (F, H) (табл. 1). Атомы фтора являются основными химически активными частицами, обеспечивающими взаимодействие плазмы фреона с обрабатываемой поверхностью.

Известно, что во фторуглеродной плазме возможен процесс полимеризации, в результате чего на поверхности обрабатываемого материала формируется полимерная пленка, которая способна остановить процесс травления материала. Параметр F/C характеризует отношение числа атомов фтора к числу атомов углерода в исходной молекуле, тем самым определяет соотношение концентраций F/ CF_x в газовой фазе и говорит о том, какой из процессов (травление или полимеризация) будет доминировать. Из табл. 1 видно, что соотношение F/ CF_x невелико, а также, учитывая, что в качестве основной частицы, которая будет образовывать полимерную структуру, следует рассматривать радикал CF_2 , можно ожидать высокую вероятность образования полимерной пленки на поверхности образца [12, 13].

На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости скорости травления кремния и относительной интенсивности излучения SiF в плазме CHF_3 , характер изменения которых в пределах погрешности измерений является линейным (хотя на начальном этапе присутствовал небольшой индукционный период ~40 с), что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Данный факт может быть обусловлен следующим:

1) индукционный период, по нашему мнению, обусловлен деструкцией пассивирующей оксидной пленки с образованием летучих соединений вида SiF_4 за счет процессов химического взаимодействия пленки SiO_2 с радикалами CF_x (где $x = 1-3$) (табл. 1) и ионной бомбардировки поверхности образца (табл. 2):

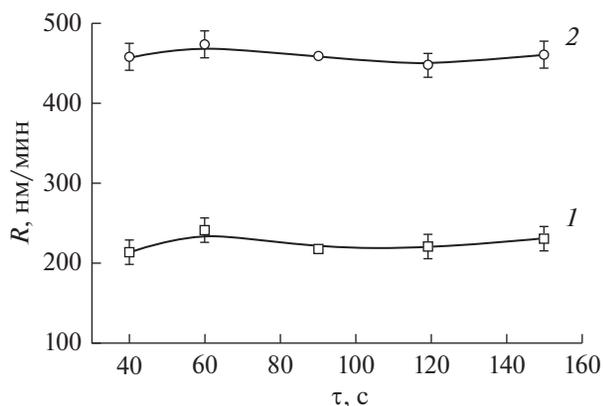


Рис. 1. Кинетические зависимости скорости травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 ($p = 2.8$ мТорр, $W_{\text{RF}} = 950$ Вт: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).

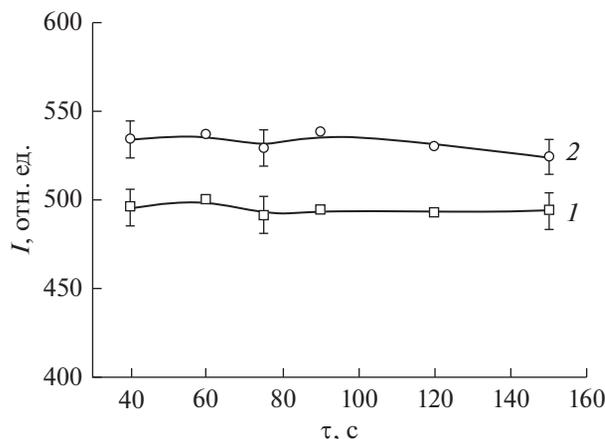
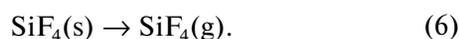
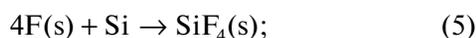
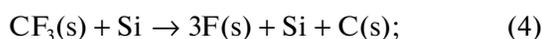
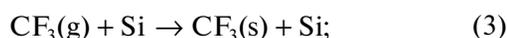
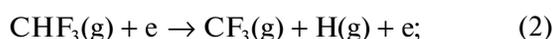


Рис. 2. Кинетические зависимости относительной интенсивности излучения SiF (336.3 нм) при травлении кремния в ВЧ-плазме CHF_3 ($p = 2.8$ мТорр, $W_{\text{RF}} = 950$ Вт: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).



2) после удаления оксидной пленки происходит химическое и физическое взаимодействие активных частиц плазмы с поверхностью кремния. Исходная молекула CHF_3 при диссоциации в плазме под действием электронного удара образует активные частицы, такие как CF_x (где $x = 1-3$) (табл. 1). Концентрация частиц CF_3 будет относительно высокой при различных мощностях источника плазмы, поскольку связь C–H слабее, чем связь C–F [12] (см. табл. 1 реакции (1) и (2)), поэтому атомы фтора на поверхность кремния будут поступать в виде фторуглеродных радикалов CF_3 (индекс g – газообразное состояние, s – адсорбированное состояние):



Параллельно с химическим взаимодействием будет происходить ионная бомбардировка поверхности образца. Согласно данным работы [12] и табл. 2 (реакции (1) и (11)) можно сделать предположение, что основными ионами в газовой фазе будут CF_3^+ . При мощностях смещения 150 и 300 Вт ионы приобретают достаточную энергию для удаления полимерной пленки/продуктов взаимодействия с поверхности, в результате чего процесс травления не прекращался, и убыль массы образца от времени обработки имела линейную зависимость. В работе [14] авторы делают вывод о том, что существует корреляция между скоростью травления подложки и толщиной фторуглерод-

ной пленки при изменении смещения на подложкодержателе. С увеличением смещения происходит рост как дефторирования пленки, так и скорости травления, что говорит о том, что фтор из фторуглеродной пленки используется для травления кремния.

На рис. 3 представлены зависимости скорости травления кремния от мощности, вкладываемой в разряд. Вид зависимостей носит линейный характер, так как скорость травления зависит как от мощности, вкладываемой в разряд (W_{RF}), так

Таблица 2. Пороговые энергии ионизации CHF_3 под действием электронного удара

№	Реакция	ε, эВ
1	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{H} + 2e$	13.8
2	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}_2^+ + \text{F} + 2e$	16.8
3	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CHF}^+ + 2\text{F} + 2e$	19.8
4	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + 2\text{F} + 2e$	21.4
5	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF}_2^+ + 2e$	3.8
6	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF}^+ + \text{F} + 2e$	14.3
7	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + \text{F} + 2e$	14.6
8	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{H} + 2e$	17.2
9	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CHF}^+ + 2e$	9.6
10	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{CF}^+ + \text{H} + 2e$	10
11	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + 2e$	10
12	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F} + 2e$	17.1
13	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}^+ + 2\text{F} + 2e$	21.4

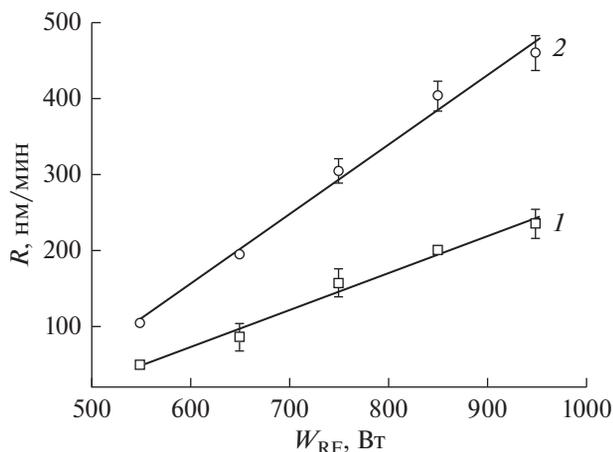


Рис. 3. Зависимости скорости травления кремния в плазме CHF_3 от мощности, вкладываемой в разряд ($p = 2.8$ мТорр, $\tau = 60$ с: 1 – $W_{\text{bias}} = 150$ Вт; 2 – $W_{\text{bias}} = 300$ Вт).

и от мощности смещения на подложкодержателе (W_{bias}). Первая определяет концентрацию активных частиц в плазме, а вторая генерирует кинетическую энергию активных частиц.

Концентрация активных частиц плазмы (CF_3 , F) увеличивается с увеличением мощности, вкладываемой в разряд, за счет диссоциации молекул плазмообразующего газа (например, процесс (2)), которые имеют малую вероятность адсорбции на поверхности материала, что приведет к увеличению скорости травления материала. Ионная бомбардировка частицами с большой кинетической энергией (CF_3^+) делает обрабатываемую поверхность более активной за счет разрыва связей поверхностных атомов (а также распыления фторуглеродной пленки) и, тем самым, увеличивает хемосорбцию активных частиц плазмы, ускоряя поверхностные реакции, участвующие в процессе травления, и, соответственно, увеличивает скорость травления (процессы (3)–(6)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование кинетики реактивно-ионного травления кремния в ВЧ-плазме CHF_3 . Сделано предположение, что основным источником атомарного фтора являются радикалы CF_3 и фторуглеродная пленка, а доминирующим ионом является CF_3^+ . В ходе экспериментального исследования было выявлено, что кинетические зависимости носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления кремния. На начальном этапе процесса травления наблюдался индукционный период, который связан, на

наш взгляд, с удалением естественного оксида на поверхности кремния посредством фторуглеродных радикалов и ионной бомбардировки. После удаления данного оксида при химическом и физическом взаимодействии активных частиц плазмы с кремнием на поверхности образовывались летучие соединения вида SiF_4 , что приводило к интенсивной газификации продуктов взаимодействия с обрабатываемой поверхностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeom G.Y., Kushner M.J. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 857.
2. Rossmagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D. (Eds.). Handbook of plasma processing technology. Noyes Publications, Park Ridge, 1990. 338 p.
3. Gaboriau F., Cartry G., Peignon M.-C., Cardinaud Ch. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1514.
4. Pivovarenok S.A., Bakshina P.I. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 3. P. 233.
5. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренко С.А., Овцын А.А., Шабдаров С.С. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29.
6. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренко С.А., Годнев Е.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41.
7. Пивоваренко С.А., Королькова К.А. // Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции “Успехи химической физики”. М.: Издательство “Граница”, 2016. С. 124.
8. Пивоваренко С.А. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231.
9. Пивоваренко С.А. // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279.
10. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностр. лит., 1949. 540 с.
11. Свентицкий А.Р., Стриганов Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
12. Weichao Wang, Pil-Ryung Cha, Sang ho Lee, Gyoondong Kim, Moon J. Kim, Kyeongjae Cho // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 8767.
13. Anand J. Bariya, Hongqing Shan, Curtis W. Frank, Sidney A. Self and James P. McVittie // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 1. P. 1.
14. Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. № 1. P. 53.