

УДК 621.37/.39.002.2:621.9.048.7

## ТРАВЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ ИЗ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2005 А.Ю. Дикарев, Ю.И. Дикарев, И.С. Суровцев<sup>1</sup>,  
С.М. Цветков, В.М. Рубинштейн

Воронежский государственный университет

<sup>1</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Изучено влияние основных физических, химических и технологических факторов на скорость травления Ge фторсодержащими радикалами, образованными в газоразрядной плазме SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> и их смесей с O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar и воздухом. Получены новые кинетические зависимости. Установлено, что величина подводимой к разряду мощности, давление и состав газовых смесей оказывает наиболее существенное влияние на скорости травления. Предложена физико-химическая модель, объясняющая влияние примесей азота и аргона на скорости травления Ge.

### ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимические процессы и технологии наиболее бурно развивались в 80-е годы прошлого столетия. В это время Si окончательно вытеснил Ge из производства планарных полупроводниковых приборов. Поэтому в научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о травлении этого материала в газоразрядной плазме фторсодержащих газов. Но в последние годы все чаще появляются сообщения о применении Ge и его сплавов при изготовлении элементов микро- и наноэлектроники и микросистемной техники. Например, применение сплава Si-Ge при создании гетероструктурных полевых и биполярных транзисторов позволило достичь граничных частот  $f_T > 100$  ГГц [1].

Выбор метода травления также не случаен. Травление галогенсодержащими радикалами, образованными в газоразрядной плазме, и называемое радикальным травлением (РТ) характеризуется низким уровнем радиационного и теплового воздействия на обрабатываемые изделия. Этот факт является особенно важным при переходе к субмикронной и нанометровой технологиям. Все это стимулировало проведение исследований, результаты которых приведены ниже.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетики травления германия фторсодержащими радикалами, образованными в газоразрядной плазме, с разработкой физико-химической модели процесса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов использовалась установка РТ с реакционно-разрядной камерой (РРК) горизонтального типа, устройство которой приведено в работе [2]. Камера изготавливалась из кварцевого цилиндра с внутренним диаметром 90 мм и длиной 500 мм. С одного конца приваривалась кварцевая полусфера, с другого – вставлялся алюминиевый блок реакционной камеры. Плазма в разрядной зоне возбуждалась с помощью индуктора, соединенного через согласующее устройство с ВЧ генератором. Частота ВЧ генератора составляла 13,56 МГц, мощность в разряде (W) регулировалась до 500 Вт. Обрабатываемые пластины размещались в реакционной зоне, экранированной от воздействия заряженных частиц и УФ излучения газоразрядной плазмы. В необходимых случаях был предусмотрен нагрев образцов. Разделение реакционной и разрядной зон осуществлялось с помощью тонкого (0,2 мм) алюминиевого перфорированного диска с отверстиями Ø 0,5 мм. Суммарная площадь отверстий составляла

## ТРАВЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ ИЗ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

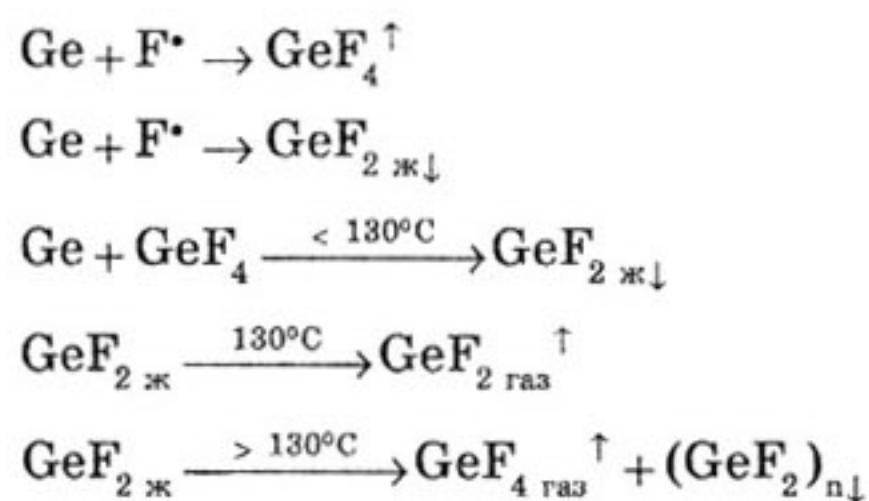
около 30% от общей площади диска-отсечки. Процессы РТ проводились в диапазоне давлений (10-60) Па. Рабочими газами служили  $SF_6$ ,  $CF_4$  и их смеси с  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar и воздухом.

В качестве объектов исследований использовались образцы полированных и шлифованных пластин Ge марки ГЭС-9,0 (111) и Si КЭФ-7,5 (111). Скорость травления ( $V_{тр.}$ ) образцов малой площади (до  $50 \text{ мм}^2$ ) определяли с помощью микрометрической головки с ценой деления 1 мкм при стравливании слоя толщиной  $100 \pm 150 \text{ мкм}$ , а большей площади – их взвешиванием до и после обработки на аналитических весах ВЛАО с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ .

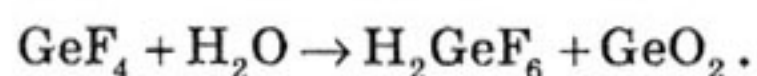
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из особенностей РТ Ge явилось появление на кварцевом столе вокруг обрабатываемого образца осадка, который после разгерметизации РРК и извлечения из нее образца вместе с кварцевым столом оказался прозрачной жидкостью, дымящей на воздухе с резким запахом, действующим на органы дыхания и зрения. На воздухе эта жидкость быстро превращалась в белый осадок, имеющий хорошую адгезию к кварцу. Рентгенофазный анализ осадка показал, что основным его компонентом является  $GeO_2$ .

При травлении Ge радикалами фтора на обрабатываемой поверхности германия и вблизи нее возможно протекание следующих процессов [3]:



При разгерметизации и взаимодействии с парами воды возможно образование гексафторгерманиевой кислоты и  $GeO_2$ :



Изучено влияние различных факторов на скорость травления Ge. Получены результаты качественно подобные аналогичным зависимостям для РТ кремния.

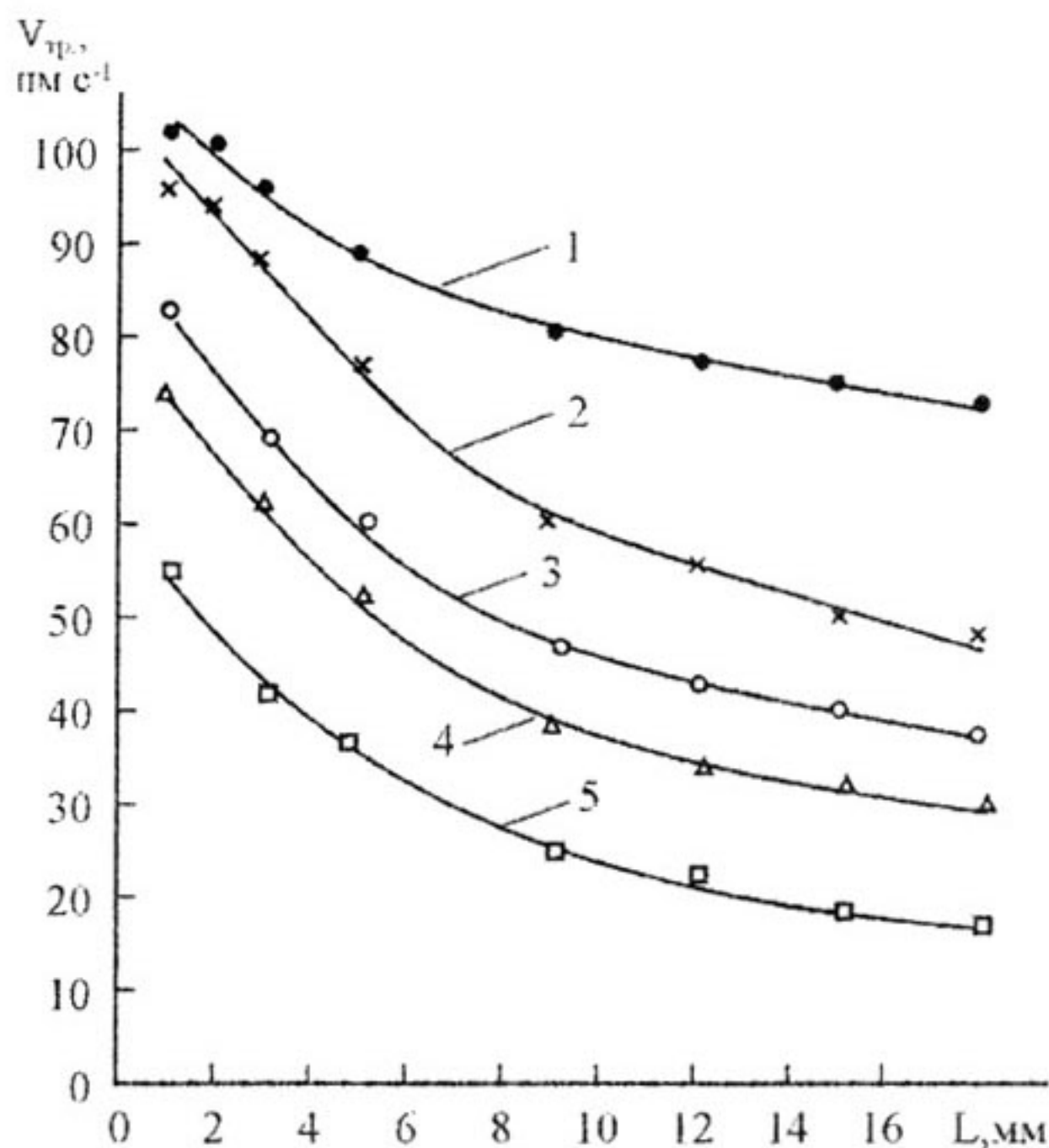


Рис. 1. Зависимость скорости травления Ge от расстояния до места генерации ХАЧ.  $P = 30 \text{ Па}$ ;  $W = 110 \text{ Вт}$ ;  $S = 0,0625 \text{ см}^2$ ;  $t = 180 \text{ с}$ . Газ: 50%  $CF_4$  + 50%  $O_2$  (1); 50%  $CF_4$  + 50% возд. (2); 50%  $CF_4$  + 25%  $O_2$  + 25%  $N_2$  (3); 50%  $CF_4$  + 50%  $N_2$  (4); 100%  $CF_4$  (5)

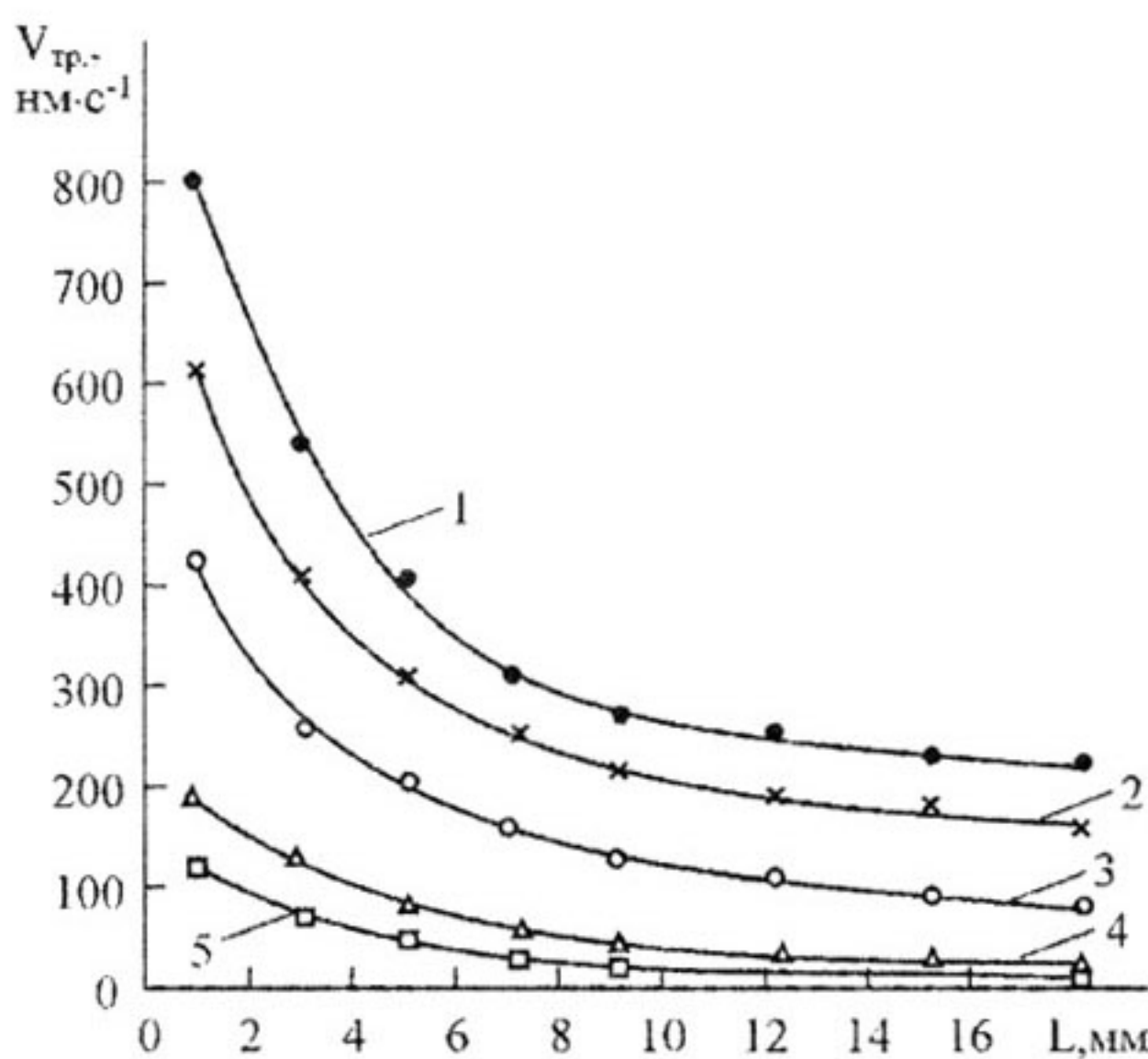


Рис. 2. Зависимость скорости травления Ge от расстояния до места генерации ХАЧ.  $P = 30 \text{ Па}$ ;  $W = 130 \text{ Вт}$ ;  $S = 0,0625 \text{ см}^2$ ;  $t = 120 \text{ с}$ . Газ: 50%  $SF_6$  + 50%  $O_2$  (1); 50%  $SF_6$  + 25%  $O_2$  + 25%  $N_2$  (2); 50%  $SF_6$  + 50% возд. (3); 50%  $SF_6$  + 50%  $N_2$  (4); 100%  $SF_6$  (5)

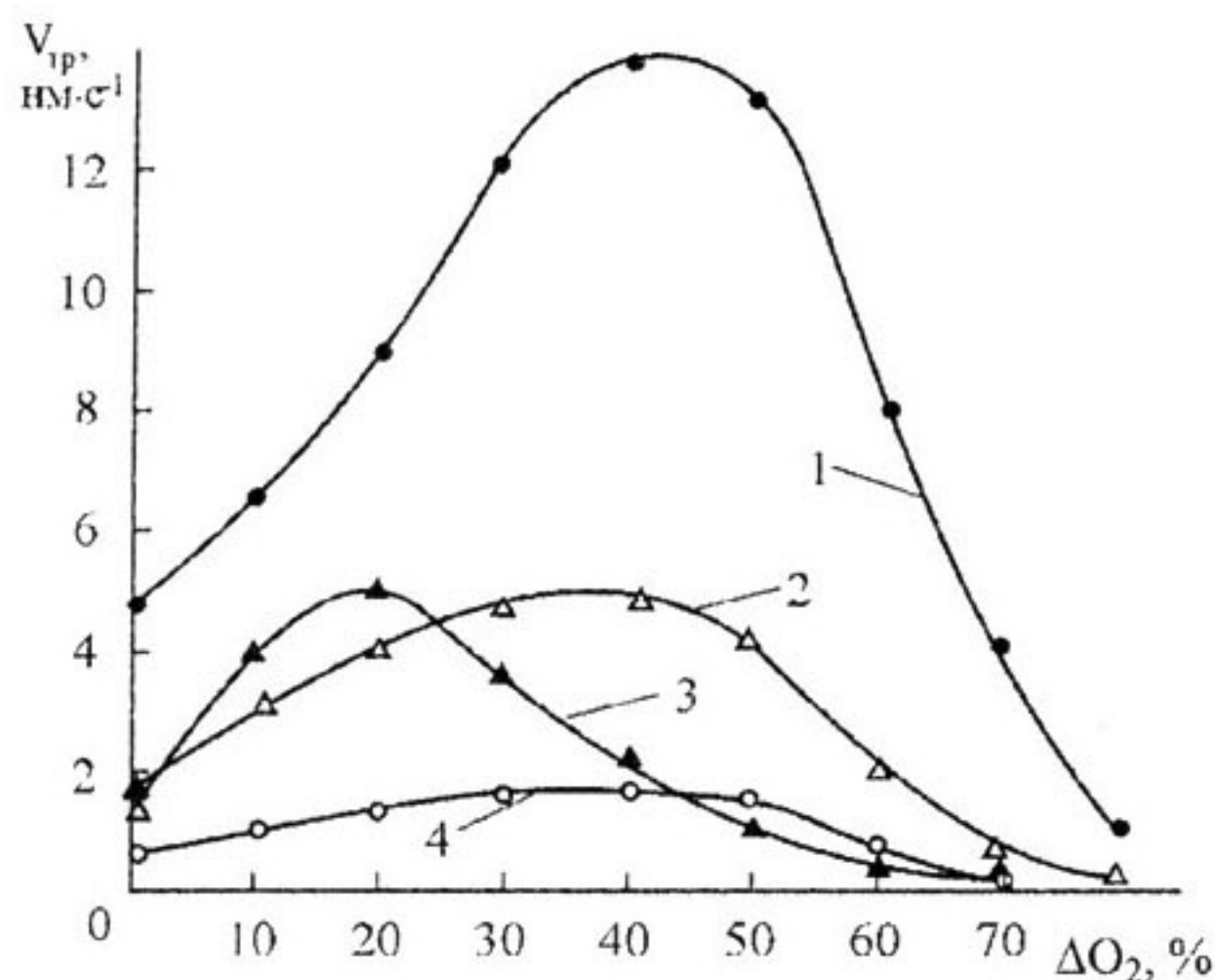


Рис.3. Влияние содержания  $O_2$  в смеси  $SF_6 + O_2$  (1, 2, 3) и  $CF_4 + O_2$  (4) на скорости травления Ge (1, 2, 4) и Si (3).  $P = 100$  Па (1 – 4);  $W = 180$  Вт (1, 3, 4); 120 Вт (2),  $S = 8$  см<sup>2</sup>.

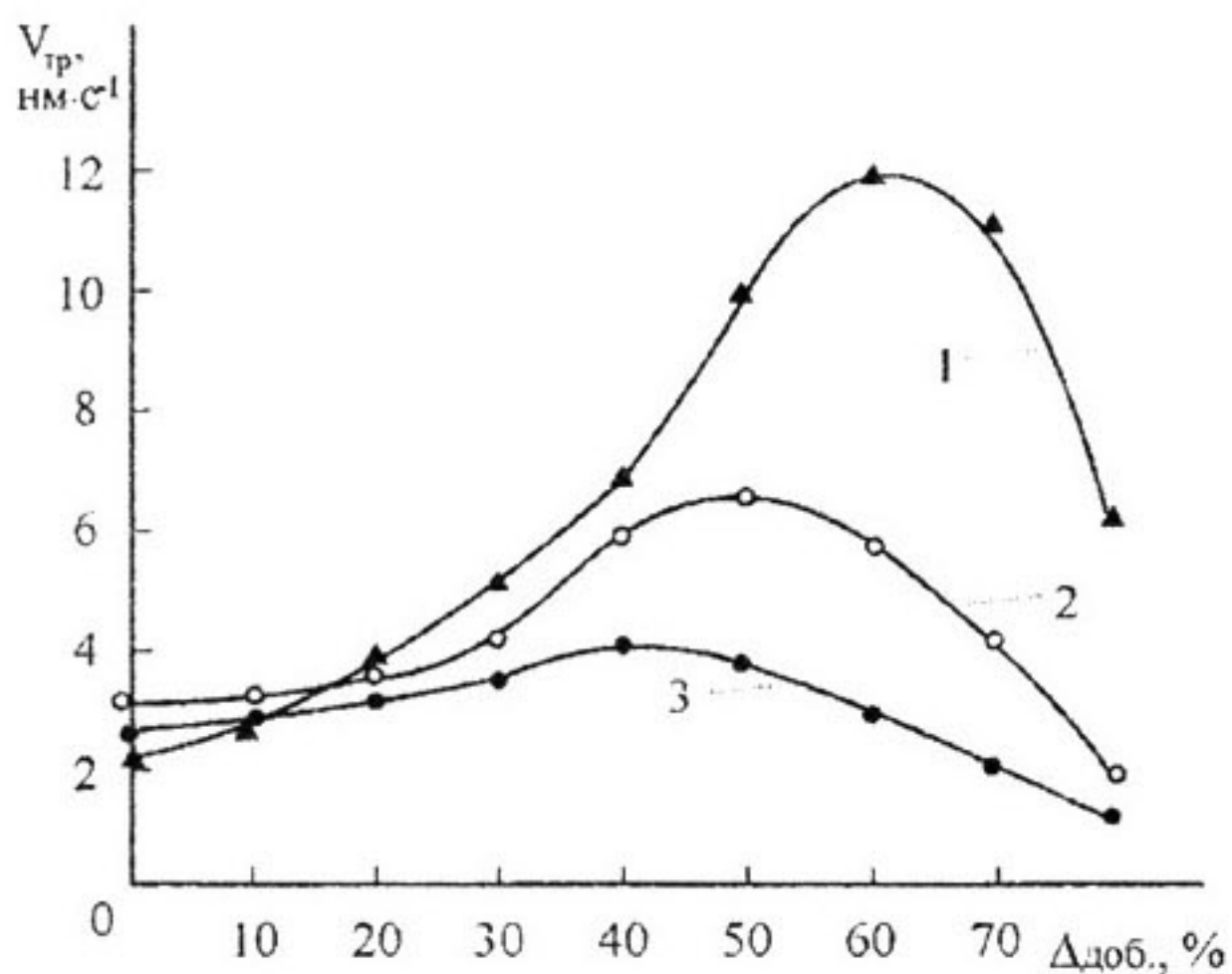


Рис.4. Влияние содержания воздуха (1), Ar (2) и  $N_2$  (3) в смеси с  $SF_6$  на скорости травления Ge.  $P = 100$  Па;  $W = 180$  Вт;  $S = 8$  см<sup>2</sup>.

Влияние состава химически активных частиц (ХАЧ) на скорости травления Ge и их изменение по длине РРК показано на рис.1 и 2. Этот фактор, пожалуй, является наиболее определяющим скорости и другие характеристики РТ (селективность, равномерность, анизотропия). Так, из приведенных зависимостей видно, что скорости травления Ge вблизи диска-отсечки при использовании  $SF_6$  в качестве рабочего газа примерно в два-три раза выше, чем

для  $SF_4$ . Такая разница ожидалась, мало того, при травлении в других режимах она могла достигать десяти и более раз.

Для плазмохимических методов травления нередко применяют многокомпонентные смеси, состоящие из основной компоненты с одной или двумя добавками, которые вводятся для улучшения характеристик производительности и качества травления. На рис.1 и 2 показано влияние добавок  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar и воздуха к  $SF_6$  и  $CF_4$  на скорости травления Ge и их равномерность по длине камеры.

Из анализа приведенных зависимостей можно сделать важный вывод о том, что для получения высоких скоростей травления Ge целесообразно применять смеси на основе  $SF_6$  и располагать пластины вблизи диска отсечки перпендикулярно потоку газа.

Представляло интерес более подробное изучение возможности повышения эффективности РТ Ge с помощью указанных добавок (рис. 3 и 4). Видно, что все зависимости скоростей травления Ge от содержания этих добавок имеют вид кривых с максимумом. Причем наибольшее влияние оказывает добавление  $O_2$  в  $SF_6$ .

Максимальные скорости травления Ge получены при содержании (40-50)%  $O_2$  в этой смеси и были в 3-6 раз выше, чем в чистом  $SF_6$ . Добавление  $O_2$  к  $CF_4$  оказывало качественно такое же влияние, но в меньшей степени. При травлении Si в этих же режимах максимум достигался при содержании (20-30)%  $O_2$  и его сдвиг в меньшую сторону объяснялся образованием на поверхности Si более плотного оксида.

Заметное увеличение скоростей травления Ge (1,5-2 раза) получено при добавлении к  $SF_6$  (30-50)%  $N_2$  и в (2-2,5) раза при добавлении (40-60)% Ar (рис. 4). Это увеличение можно объяснить появлением дополнительного канала генерации ХАЧ, связанного с влиянием метастабильных частиц, образующихся в разрядной зоне и проникающих в реакционную.

Метастабильные частицы характеризуются значительным временем жизни, которое может достигать в некоторых случаях секунд, тогда как обычные возбужден-

## ТРАВЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ ИЗ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

ные атомы и молекулы через  $10^{-9} - 10^{-7}$  с самопроизвольно переходят в нижнее энергетическое состояние, сопровождающееся излучением кванта [4].

Такие переходы для метастабильных состояний запрещены и частицы в этих случаях могут жить долго, до тех пор пока не дезактивируются при соударениях с другими частицами. Такую дезактивацию называют «тушением» метастабильных частиц. Дезактивация может закончиться передачей избытка энергии другому атому или молекуле, а также переходом из метастабильного в более высокое состояние и даже ионизацией. Если энергия возбуждения метастабильных частиц выше энергии диссоциации сталкивающихся с ними молекул, то в результате тушения возможна диссоциация последних. В таблице 1 приведены энергии возбуждения нижних метастабильных уровней  $O_2$ ,  $N_2$  и Ar и времена жизни таких соединений [5].

Таблица 1

Энергии нижних метастабильных уровней и время жизни метастабильных частиц [5]

Атом, молекула	Энергия возбуждения		Время жизни, с
	эВ	кДж/моль	
Ar( $4^3P^0_2$ )	11.55	1114.54	>1.3
Ar( $4^3P^0_1$ )	11.72	1130.94	>1.3
$N_2(A^3\Sigma^+_u)$	6.2	598.18	1.3-2.6
$N_2(a^1\Sigma^+_u)$	8.4	810.57	0.5
$O_2(^1\Delta_g)$	0.98	94.57	$2.7 \times 10^3$
$O_2(b^1\Sigma^+_g)$	1.64	158.26	12

Из анализа данных по энергиям возбуждения метастабильных уровней  $N_2$  и Ar, приведенных в таблице 1, видно, что эти энергии выше энергии диссоциации фторсодержащих молекул и их фрагментов, образующихся в РРК [6] (табл. 2).

В связи с этим, разумно предположить, что кроме тушения метастабильных частиц и увеличения скорости генерации ХАЧ в разрядной зоне, возможна диссоциация молекул по этому механизму и в реакционной зоне. Частицы, находящиеся в метастабильном состоянии, свободно проникают в реакционную зону и при столкновении с ма-

Таблица 2

Энергии реакций диссоциации ( $T = 293$  К) [6]

Реакция диссоциации	Энергия диссоциации, кДж/моль
$SF_6 \rightarrow SF_5 + F$	324,3
$SF_5 \rightarrow SF_4 + F$	272
$CF_4 \rightarrow CF_3 + F$	460,2
$CF_3 \rightarrow CF_2 + F$	485,3
$COF_2 \rightarrow COF + F$	585,8
$COF \rightarrow CO + F$	94,1
$SOF_2 \rightarrow SOF + F$	656,9
$FO \rightarrow O + F$	219,7
$F_2 \rightarrow F + F$	$154,8 \pm 2$
$F_2O \rightarrow FO + F$	$160,2 \pm 20$

лоактивными молекулами и их фрагментами передают им энергию, достаточную для начала диссоциации. За счет этого и происходит повышение концентрации ХАЧ в реакционном пространстве и, соответственно, увеличение скорости РТ Ge и Si.

Интересные результаты получены и при травлении Ge в газоразрядной плазме  $SF_6 +$  воздух. Из приведенной на рис. 4 зависимости, показывающей влияние содержания воздуха, видно, что максимум скоростей травления получен при его добавлении (50-70)%. Такое влияние, видимо, связано с совместным действием  $O_2$  и  $N_2$  на скорость генерации ХАЧ.

Для РТ Ge, как и для других методов плазмохимической обработки, характерно проявление эффекта «загрузки». Это отчетливо видно при сравнении  $V_{тр}$  Ge, приведенных на рис. 1, 2 и 3, 4. При получении этих зависимостей обрабатываемые площади Ge отличались в 100 раз и более. На рис. 5 приведены данные, иллюстрирующие эффект загрузки при РТ Ge и Si.

Видно, что полученные зависимости имеют вид, характерный для эффекта загрузки. Можно лишь очередной раз отметить, что при использовании  $SF_6$  скорости травления Ge в несколько раз выше, чем скорости травления Si. Полученные данные следует учитывать при оптимизации процессов травления Ge и Si фторсодержащими радикалами.

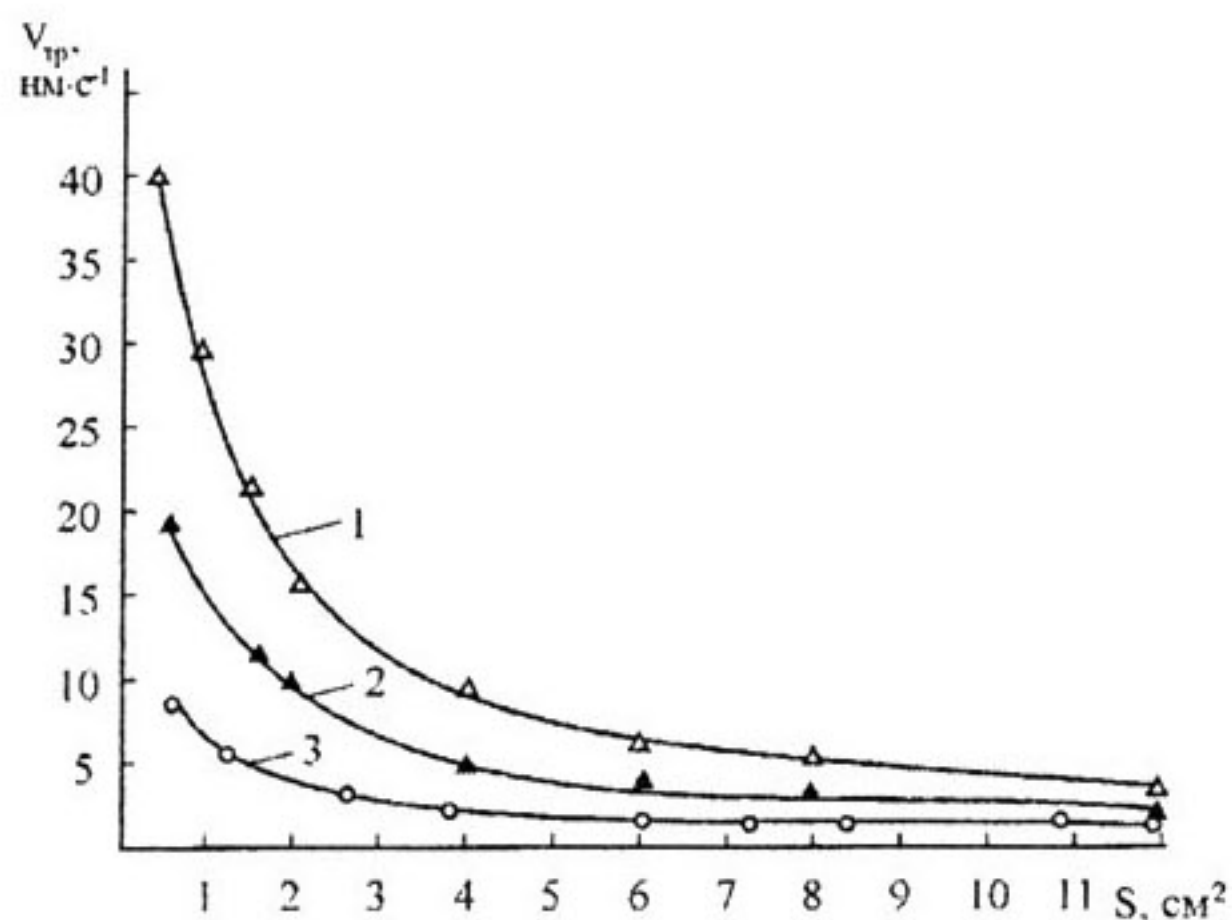


Рис.5. Зависимость скорости травления Ge (1, 2) и Si (3) от обрабатываемой площади:  $W = 150$  Вт; газ –  $SF_6$ ,  $P = 60$  Па (1, 3); 110 Па (2).

Исследованы особенности РТ полированных и шлифованных монокристаллических пластин Ge и Si. Известно, что для травления шлифованной поверхности в жидких химических реактивах характерны более высокие скорости, которые замедляются по мере удаления нарушенного слоя и заполировки рельефа. Это связано с наличием на шлифованной поверхности механических напряжений, разориентированных отдельных участков монокристалла, повышенной эффективной площади. При обра-

ботке фторсодержащими радикалами при РТ было замечено лишь незначительное отличие в скоростях травления шлифованных и полированных пластин. При травлении шлифованных пластин Ge и Si разной ориентации происходило ограничение первоначального рельефа и появление на обработанных поверхностях характерных для данной ориентации фигур травления. При РТ полированной поверхности отмечено некоторое ухудшение ее рельефа, но тем не менее поверхность оставалась полированной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майская В. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2001. № 1. С. 28-32.
2. Дикарев Ю.И., Цветков С.М., Суровцев И.С. // Известия вузов. Сер. «Электроника». 1997. № 2. С. 39-43.
3. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия. 1967. 452 с.
4. Френсис Г. Ионизационные явления в газах. М.: Атомиздат. 1964. 303 с.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. Гл.ред.физ.-мат.лит. 1987. 592 с.
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник (Под ред. В.Н. Кондратьева). М.: Наука. 1974. 351 с.