

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА КИНЕТИКУ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 И Si

© 2005 А.Ю. Дикарев, Ю.И. Дикарев, В.М. Рубинштейн, И.С. Суровцев¹

Воронежский государственный университет

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния состава газоразрядной плазмы на скорости плазмохимического травления SiO_2 и Si. В качестве плазмообразующего газа использовали фторсодержащие и фторхлорсодержащие газы, а также их бинарные смеси с кислородом, воздухом, аргоном и азотом. С помощью масс-спектрометрии изучен состав продуктов реакций. Полученные результаты рекомендовано использовать для оптимизации технологических процессов травления.

ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимическое травление (ПХТ) материалов микроэлектроники является наиболее изученным способом получения топологии элементов СБИС с микронными и субмикронными размерами. Однако до сих пор существует достаточно много проблем в его практическом применении. Значительная часть этих проблем обусловлена использованием большого количества разновидностей конструкций реакторов, способов возбуждения разрядов, составов рабочих газовых сред. Поэтому для каждой пары факторов (конструкция – способ, конструкция – состав и т.д.) приходится проводить технологическую оптимизацию. В настоящей работе исследовано влияние составов рабочих газов на кинетику и механизм травления SiO_2 и Si в установках с индукционным возбуждением газоразрядной плазмы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Травление проводили на экспериментальной установке ПХТ с реакционно-разрядной камерой (РРК) вертикального типа и индукционным возбуждением разряда (рис. 1). Обрабатываемые пластины размещали на плоскости заземленного металлического стола, установленного внизу РРК. Частота генерации ВЧ колебаний составляла 13,56 МГц. Удельная мощность, подводимая к разряду, плавно регулировалась до

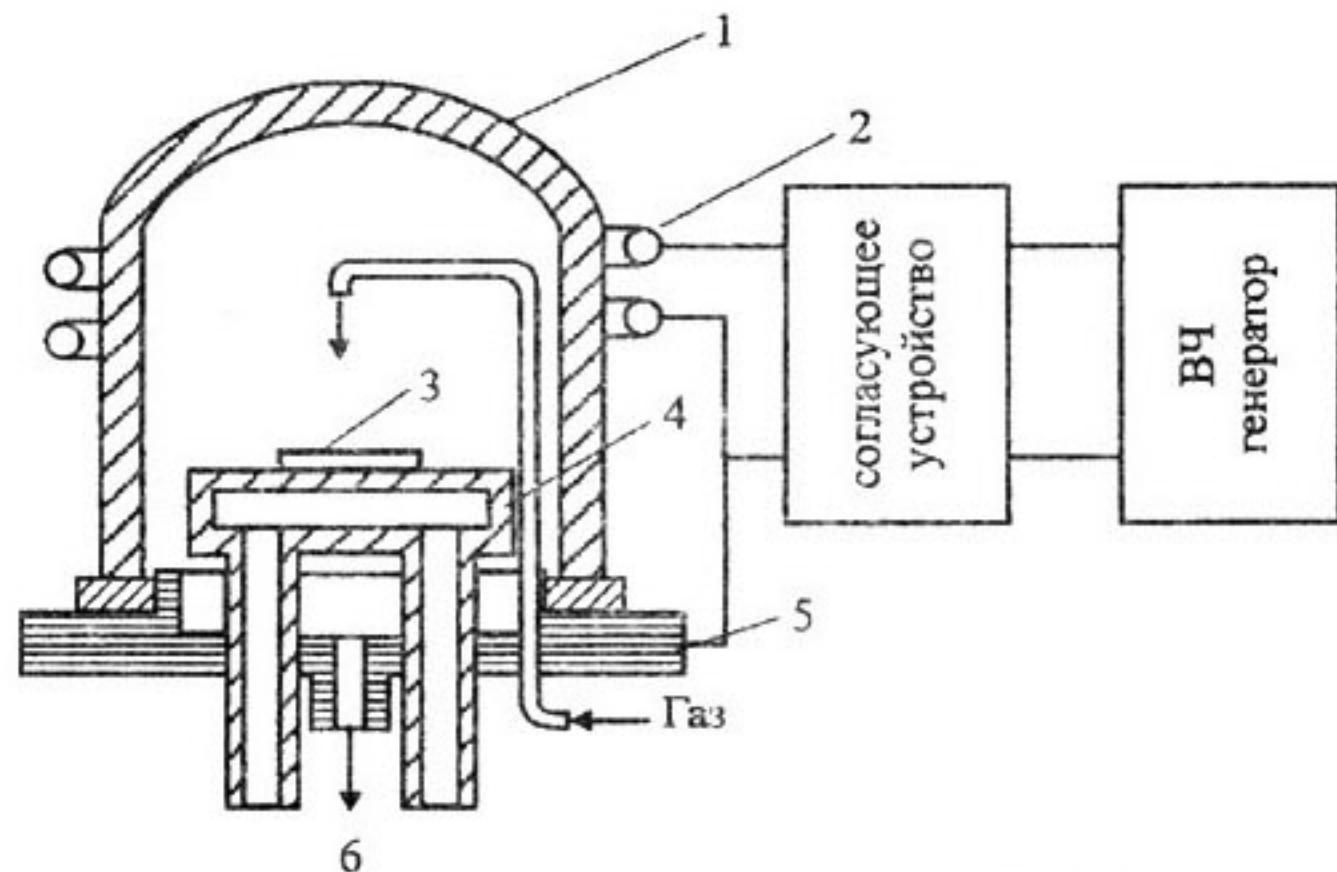


Рис. 1. Схематическое устройство РРК с емкостным возбуждением разряда. 1 – кварцевый колпак; 2 – ВЧ индуктор; 3 – образец; 4 – водоохлаждаемый стол; 5 – базовый фланец; 6 – откачка.

0,2 Вт/см³. Рабочее давление в РРК изменялось в интервале (13,3–133,3) Па. В качестве объектов травления использовали чистые и термически окисленные пластины Si КДБ-15 ориентации (100). Толщина диоксида составляла (0,5–1) мкм. Исследовано травление этих материалов в плазмах SF_6 , CF_4 , C_3F_8 , их смесей с O_2 , H_2 и Ar , а также в CCl_4 , CFCI_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CF_2ClBr , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$, ц- C_4F_8 , $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$.

Летучие продукты реакции определялись с помощью времяпролетного масс-спектрометра МСХ-6. Применен прямой метод отбора газовой пробы из РРК. Для этого РРК была смонтирована непосредственно на кла-

пане газонапуска в анализатор. Снизу камера закрывалась тонкой фольгой из нержавеющей стали, в центре которой прожигалось отверстие. Диаметр отверстия выбирался из условия обеспечения необходимого перепада давлений в реакционной области и анализаторе масс-спектрометра и обычно составлял ~ 100 мкм. Такой способ позволил обнаружить радикалы фтора, которые при отборе через трубочку исчезали в результате взаимодействий со стенками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены данные влияния состава газовой смеси на скорости ПХТ SiO_2 и Si. Наиболее широко использовались контролируемые добавки кислорода к SF_6 , CF_4 и C_3F_8 на скорости травления ($V_{\text{тр.}}$) Si (кривые 1-4, 6, 10) и SiO_2 (кривые 5, 7, 8, 9, 11). Видно, что при добавлении (2-8) объемных % кислорода к SF_6 происходил рост скоростей травления кремния в 1,6-1,8 раза. Дальнейшее увеличение содержания O_2 в смеси до 70 об.% приводило снача-

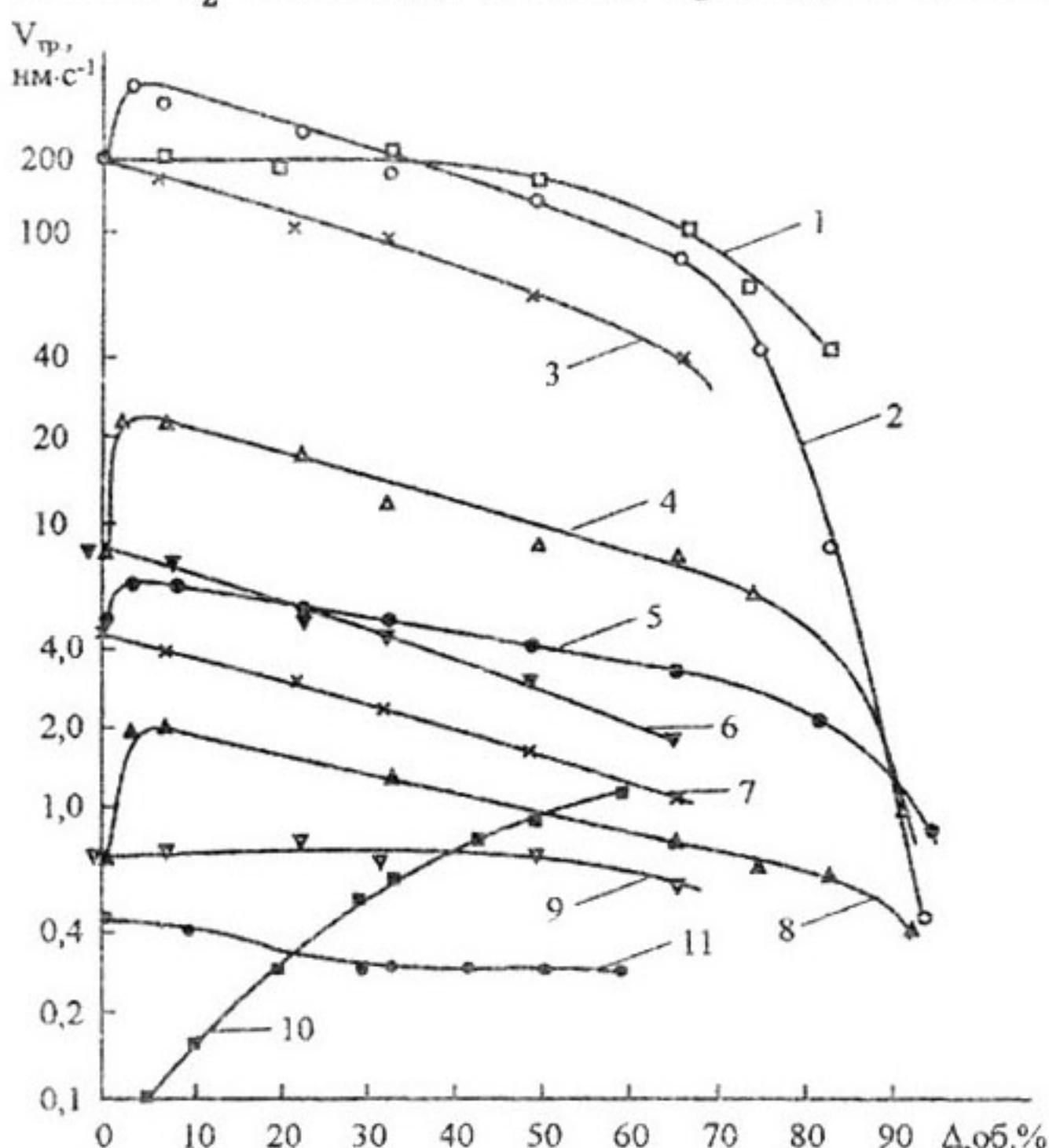


Рис. 2. Влияние газовой смеси на скорость травления SiO_2 и Si ($P = 67$ Па, $U_{\text{вч}} = 1,2$ кВ, $S = 2 \text{ см}^2$).

1 - Si в $\text{SF}_6 + \text{Ar}$; 2 - Si в $\text{SF}_6 + \text{O}_2$; 3 - Si в $\text{SF}_6 + \text{H}_2$; 4 - Si в $\text{CF}_4 + \text{O}_2$; 5 - SiO_2 в $\text{SF}_6 + \text{O}_2$; 6 - Si в $\text{CF}_4 + \text{H}_2$; 7 - SiO_2 в $\text{SF}_6 + \text{H}_2$; 8 - SiO_2 в $\text{CF}_4 + \text{O}_2$; 9 - SiO_2 в $\text{CF}_4 + \text{H}_2$; 10 - Si в $\text{C}_3\text{F}_8 + \text{O}_2$; 11 - SiO_2 в $\text{C}_3\text{F}_8 + \text{O}_2$.

ла к экспоненциальному уменьшению скоростей травления, а затем и более резкому. Характер этой зависимости был такой же и для SiO_2 , но ее спад при содержании $\text{O}_2 > 80\%$ был более плавным, чем для Si. Это позволило получить как одинаковые скорости травления этих материалов (при содержании $\sim 95\%$ O_2 в смеси с SF_6), так и обратную селективность. При содержании $\text{O}_2 > 95\%$ скорость травления SiO_2 становилась больше, чем у Si и в смеси 98% $\text{O}_2 + 2\%$ SF_6 можно было получить селективность $S = V_{\text{тр.}\text{SiO}_2}/V_{\text{тр.}\text{Si}} \approx 10 \div 20$. Было сделано предположение, что такое изменение селективности связано с окислением поверхности Si до SiO , а скорость травления последней оказалась значительно ниже скорости травления SiO_2 .

При травлении Si и SiO_2 в бинарной смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$, сохранялся аналогичный характер зависимости $V_{\text{тр.}}(\Delta\text{O}_2)$, однако, количественно их скорости травления при содержании (2-8)% O_2 в этой смеси увеличивались более существенно, чем при травлении в смеси $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ с такой же добавкой кислорода.

Совсем другое влияние на скорости травления SiO_2 и Si оказывало добавление O_2 к C_3F_8 (см. кривые 10 и 11 рис. 2). Видно, что при росте содержания O_2 в этой смеси происходит существенное увеличение $V_{\text{тр.}\text{Si}}$ и незначительное снижение $V_{\text{тр.}\text{SiO}_2}$. Из сравнения этих же кривых с кривыми 4 и 8 видно, что при ПХТ в чистых газах CF_4 и C_3F_8 получены также и разные селективности травления SiO_2 и Si. Так, в плазме CF_4 $V_{\text{тр.}\text{Si}}/V_{\text{тр.}\text{SiO}_2} > 10$, а в плазме C_3F_8 , наоборот, $V_{\text{тр.}\text{SiO}_2}/V_{\text{тр.}\text{Si}} \approx 10$.

Для объяснения этих факторов проведены масс-спектрометрические исследования, некоторые данные которых приведены в таблице. Из сопоставления масс-спектров CF_4 и C_3F_8 видно, что наибольшее различие в содержании общих для них ионов наблюдается у CF^+ . Мы предположили, что именно фрагмент CF_x , которому соответствует этот ион, вносит значительный вклад в травление SiO_2 , и поэтому при обработке в плазме C_3F_8 $V_{\text{тр.}}\text{SiO}_2 > V_{\text{тр.}}\text{Si}$. Влияние фрагментов C_3F_7 , C_2F_5 и C_2F_4 , содержащихся в спектре C_3F_8 , на наш взгляд, менее вероятно из-за их "громоздких" размеров. Наблюдаемый с увеличением добав-

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА КИНЕТИКУ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 И Si**

вок O_2 к C_3F_8 значительный рост $V_{\text{тр}} \text{ Si}$ и незначительное уменьшение $V_{\text{тр}} \text{ SiO}_2$, можно объяснить снижением концентрации частиц, принимающих участие в травлении SiO_2 и увеличением числа радикалов F.

В таблице приведены данные масс-спектрометрического анализа состава газов до включения разряда (1) и в процессе травления SiO_2 (2) и Si (3). При сравнении спектров 1 и 2, 3 обнаружено появление SiF_4 ($m/e = 47, 66, 85$),

Таблица

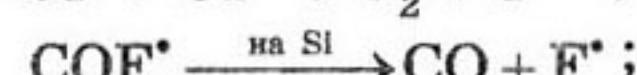
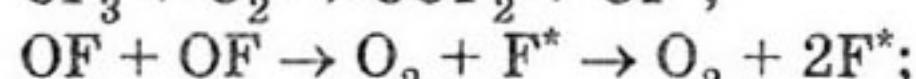
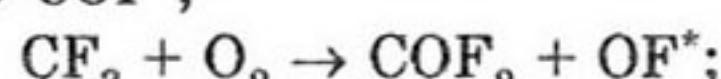
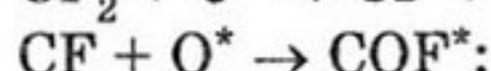
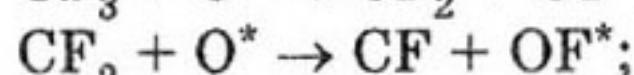
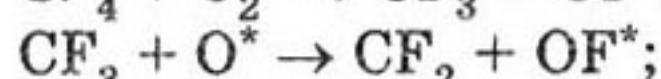
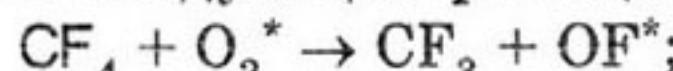
Данные масс-спектрометрического анализа продуктов ПХТ SiO_2 и Si в разряде CF_4 и C_3F_8

Масса, а.е.м.	Ион	Относительная интенсивность пиков в разряде CF_4			Относительная интенсивность пиков в разряде C_3F_8		
		1*	2**	3***	1*	2**	3***
12	C^+	4,1	4,0	2,0	4,3	4,0	2,6
14	N^+	1,4	1,8	2,9	4,0	3,1	2,7
16	O^+	1,1	3,5	2,0	2,9	2,7	2,1
17	OH^+	4,7	3,0	5,0	7,0	7,0	9,5
18	H_2O^+	3,2	3,6	2,4	19	19,5	16,5
19	F^+	3,6	5,0	3,1	4,0	2,6	1,4
20	HF^+		1,9	1,1		5,3	2,0
25	CF_2^{++}	2,8	1,1	1,0	2,8	2,1	1,9
28	$\text{CO}^+, \text{N}_2^+$	10,5	34,3	30	19	50	38
31	CF^+	3,1	2,0	2,9	28	3,8	3,2
32	O_2^+	2,5	7,6	1,2	4,2	6,5	2,3
44	CO_2^+		12	3,8		12,5	2,9
47	COF^+		17	6,1		9,9	7,1
50	CF_2^+	12,5	3,6	4,4	9,7		
66	COF_2^+		3,8	1,8		6,5	
69	CF_3^+	100	20,3	26,0	100	13,0	8,2
85	SiF_3^+		80	96		50	50
100	C_2F_4^+	< 1,0	< 1,0	< 1,0	6,1	< 1,0	< 1,0
119	C_2F_5^+	1,2	< 1,0	< 1,0	7,2	1,1	< 1,0
131	C_3F_5^+	< 1,0	< 1,0	< 1,0		2,8	2,7
169	C_3F_7^+				21	3,1	
186	Si_2OF_6^+		< 1,0	< 1,0			

* – до возбуждения разряда, ** – в процессе травления SiO_2 , *** – в процессе травления Si.

CO_2 ($m/e = 44$), COF_2 ($m/e = 47, 66$), небольших количеств Si_2OF_6 ($m/e = 167, 186$) и значительное увеличение CO ($m/e = 28$). Следует отметить так же, что при травлении SiO_2 в реакционную камеру выделяется кислород. Это хорошо подтверждается ростом интенсивности пика $m/e = 32$ и способствует более полному окислению углеродсодержащих соединений в плазме и на обрабатываемой поверхности.

Анализируя полученные результаты, а также данные других исследователей [1, 2], можно предположить, что при добавлении кислорода, например, к CF_4 могут протекать следующие реакции:



Здесь кислород вступает во взаимодействие с радикалами CF_x , т.е. частицами вносящими основной вклад в травление SiO_2 . Образующиеся при этом радикалы COF^* , OF^* и возбужденные молекулы F_2 легко разлагаются с выделением F^* в процессах диссоциативной хемосорбции на поверхности Si и гомогенных взаимодействий в газовой фазе. Энергия разрыва связей в этих частицах составляет 94,1 кДж/моль, 219,7 кДж/моль и 154,8 кДж/моль, соответственно [4]. В результате этих процессов происходит рост концентрации радикалов F^* и уменьшение содержания CF_x . Последнее утверждение вполне объясняет рост скоростей травления Si и их снижение для SiO_2 при увеличении содержания O_2 в смеси $\text{C}_3\text{F}_8 + \text{O}_2$.

Сделанное предположение о влиянии добавления O_2 к CF_4 на изменение концентрации фторуглеродных радикалов подтверждено масс-спектрометрически. На рис. 3 показано влияние содержания кислорода на изменение пика CF^+ ($m/e = 31$) и CF_3^+ ($m/e = 69$) при травлении SiO_2 и Si. Видно, что интенсивность пика CF^+ резко снижается и исчезает из масс-спектра при добавлении 50% O_2 к CF_4 . Снижается и интенсивность пика CF_3^+ . При этом увеличивается интенсивность пиков CO_2 , COF_2 .

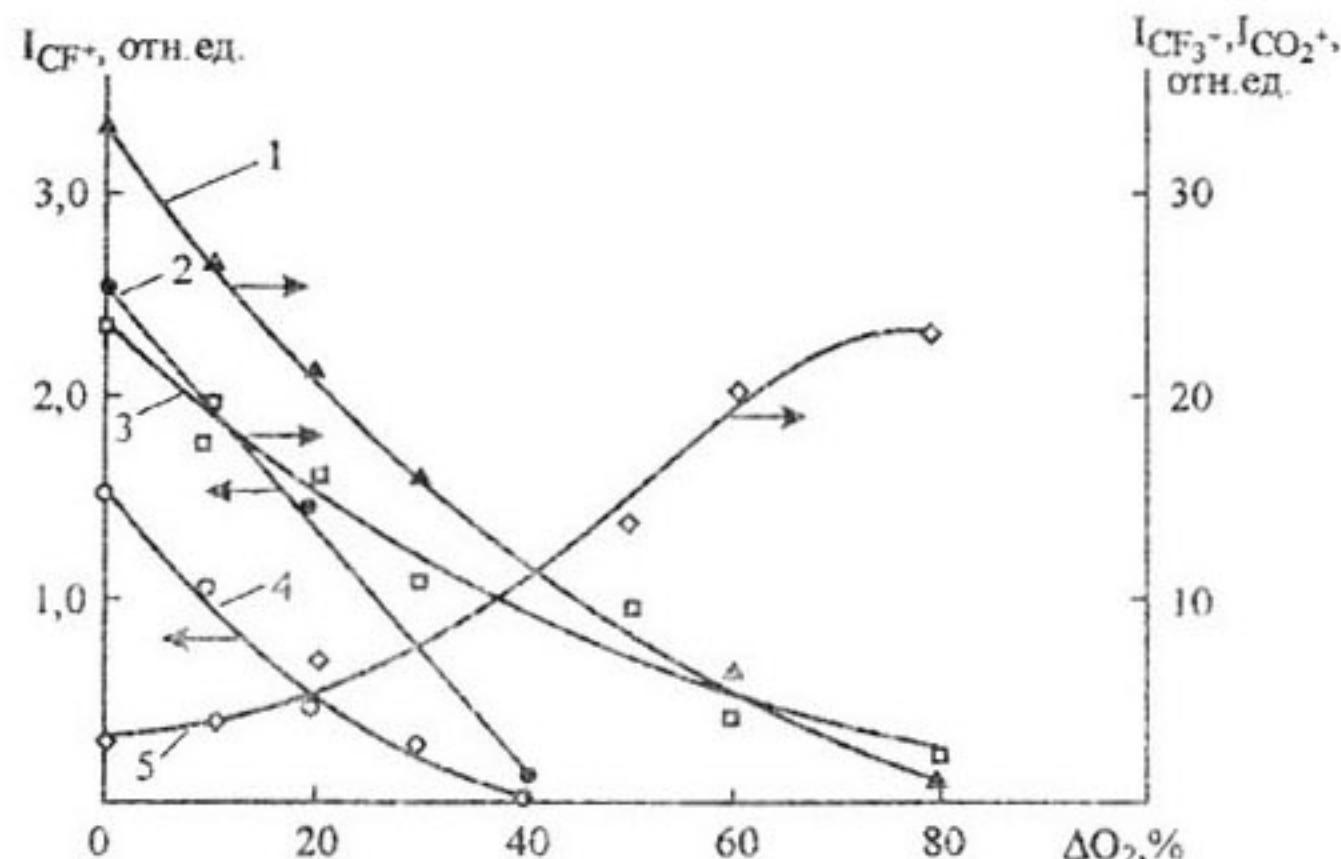


Рис. 3. Изменение интенсивности пиков $m/e = 31$ (CF^+) (2, 4), $m/e = 44$ (CO_2^+) (5) и $m/e = 69$ (CF_3^+) (1, 3) от содержания кислорода ($\Delta\text{O}_2, \%$) в смеси с CF_4 . 1, 2, 5 – травление Si; 3, 4 – травление SiO_2 .

Это подтверждает важную роль кислорода при окислении фторуглеродных радикалов и снижении рекомбинационных процессов взаимодействия последних с радикалами фтора. В результате этого в плазме увеличивается концентрация атомарного фтора и скорость ПХТ.

Рост концентрации радикалов F^* при добавлении O_2 к фторсодержащим газам может быть обусловлен и другими механизмами. Так, в разрядах, где основным газом является CF_4 , C_3F_8 , SF_6 или др., кислород взаимодействует с углеродом и серой с образованием CO , CO_2 , SO и SO_2 , замедляя скорость гомогенных и гетерогенных реакций фторсодержащих радикалов с ними.

Кроме того, увеличение концентрации атомарного фтора при добавлении во фторсодержащую плазму кислорода происходит и за счет того, что кислород [2, 3]:

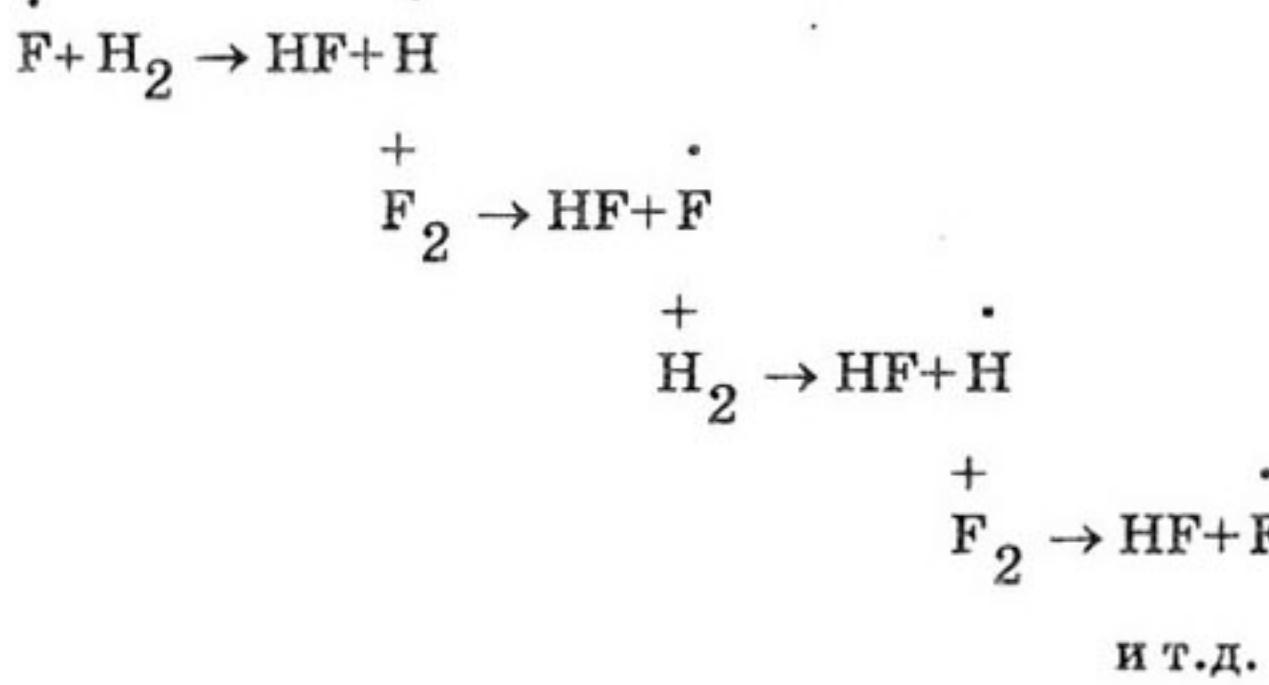
- замедляет гетерогенную рекомбинацию атомов фтора или частиц, поставляющих его в плазму, блокируя рекомбинационные центры на поверхностях стенок камеры;

- взаимодействует (на стенках камеры и в газовой фазе) с фторсодержащими радикалами, высвобождая фтор.

Добавление H_2 к SF_6 приводило к уменьшению скоростей травления SiO_2 и Si, а его содержание в CF_4 снижало скорости травления только Si. Скорости травления SiO_2 в последнем случае практически не изменялись вплоть до увеличения содержания водорода до 50%.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА КИНЕТИКУ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 И Si

Снижение скоростей травления Si и SiO_2 при добавлении в SF_6 водорода можно объяснить связыванием радикалов F^* и молекул F_2 , образующихся в разряде, причем эта реакция может протекать по цепному механизму:



Здесь водород действует как ингибитор при образовании фтора и приводит к уменьшению его концентрации в реакционной области. Поскольку при этом одновременно уменьшаются скорости травления SiO_2 и Si, был сделан вывод о том, что травление этих материалов в плазме SF_6 осуществляется одинаковыми частицами, а именно, атомами и молекулами фтора.

Разный характер влияния добавок H_2 к CF_4 на скорости травления SiO_2 и Si указывает на отличие механизмов взаимодействия углеродсодержащей плазмы с каждым из этих материалов. Вероятно, и в этом случае F^* является основным травящим агентом кремния, а SiO_2 , кроме того, травится радикалами CF_x . В смеси 20% CF_4 + 80% H_2 скорости травления Si и SiO_2 становились одинаковыми. В разряде газовой смеси такого состава, видимо, содержится незначительное количество атомарного фтора, а концентрация радикалов CF_x велика. Последние реагируют с SiO_2 с большей вероятностью, чем с кремнием [4]. Кроме того, при взаимодей-

ствии радикалов CF_x с кремнием на его поверхности образуется углерод, стадия удаления которого лимитирует процесс травления.

При травлении во фторхлорсодержащих газах скорости травления получались ниже, чем в газах, содержащих только фтор. Например, в ряду $\text{CCl}_4 \dots \text{CF}_4$ $V_{\text{тр. Si}}$ увеличивались с ростом числа атомов фтора в молекуле. Эти результаты объясняются меньшей энергией разрыва связей C-Cl, чем C-F в таких молекулах и, следовательно, более высокой скоростью образования радикалов Cl^* . Тем не менее, масс-спектрометрический анализ продуктов травления Si в плазме фторхлорсодержащих газов показал, что основным продуктом реакции в них является SiF_4 . Образование продуктов взаимодействия кремния с хлором (SiCl_2 и SiCl_4) происходило при повышении подводимой к разряду мощности или понижении давления.

Добавление аргона к фторсодержащим газам вплоть до 50% практически не изменяло скорости травления кремния и диоксида кремния в этой смеси. Достаточно высокие скорости травления Si получены и в смеси $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ даже при содержании последнего (90–95)%. Такое же влияние на кинетику травления Si и SiO_2 оказывало и добавление N_2 к SF_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerlach-Meyer V. // Surface Sci. 1981. V. 103. № 2/3. P. 524-534.
2. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М. Радио и связь. 1986. 232 с.
3. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М. Энергоатомиздат. 1987. 264 с.
4. Словецкий Д.И. // В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том III. Под ред. В.Е. Фортова. С. 345-374.