

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА КИНЕТИКУ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ $\text{SiO}_2$ И $\text{Si}$

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

Воронежский государственный университет

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

Поступила в редакцию 11.10.04

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния состава газоразрядной плазмы на скорости плазмохимического травления  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$ . 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  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  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

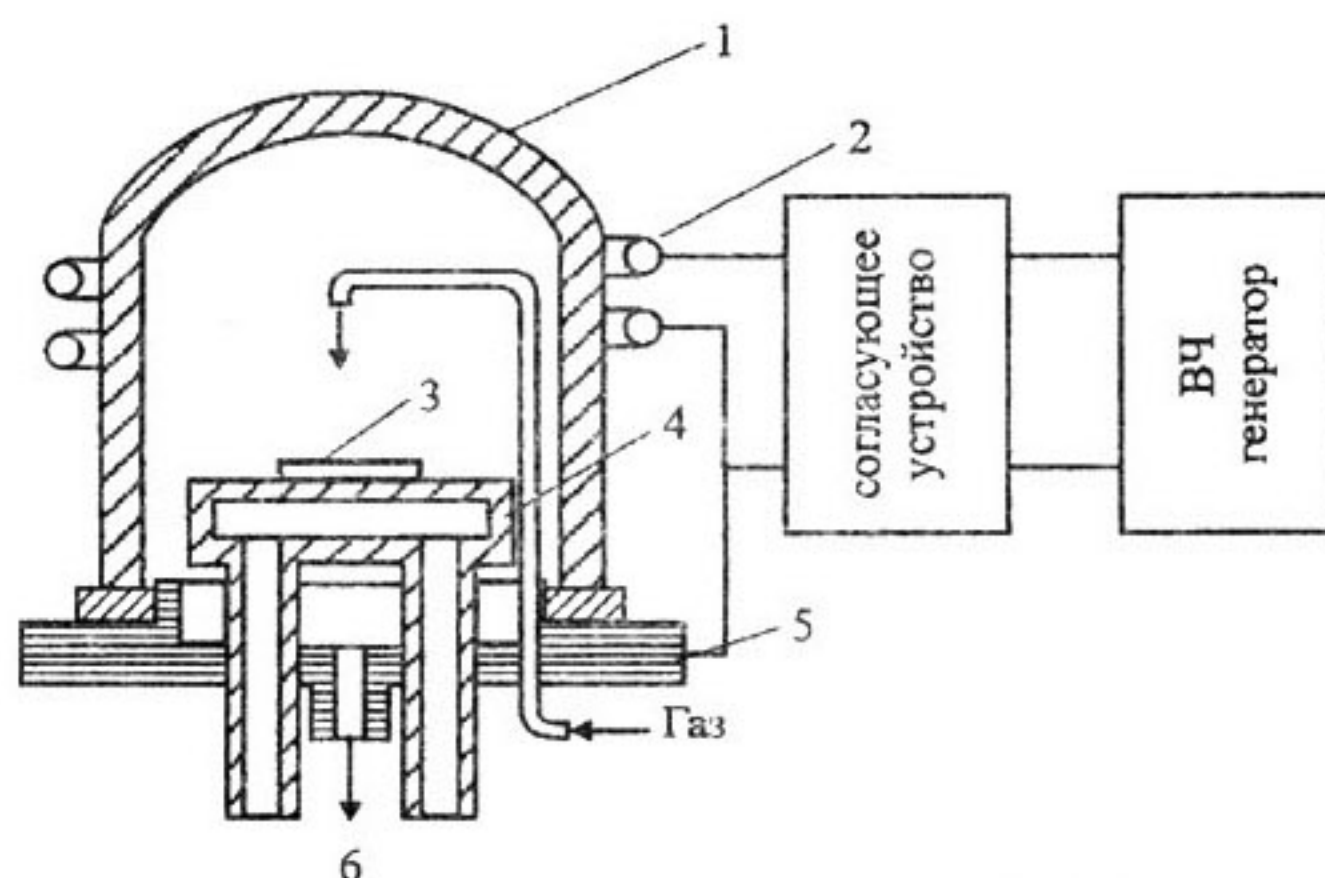


Рис. 1. Схематическое устройство РРК с емкостным возбуждением разряда. 1 – кварцевый колпак; 2 – ВЧ индуктор; 3 – образец; 4 – водоохлаждаемый стол; 5 – базовый фланец; 6 – откачка.

0,2 Вт/см<sup>3</sup>. Рабочее давление в РРК изменялось в интервале (13,3–133,3) Па. В качестве объектов травления использовали чистые и термически окисленные пластины  $\text{Si}$  КДБ-15 ориентации (100). Толщина диоксида составляла (0,5–1) мкм. Исследовано травление этих материалов в плазмах  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ , их смесей с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{Ar}$ , а также в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ .

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<sub>2</sub> и Si. Наиболее широко использовались контролируемые добавки кислорода к SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> на скорости травления (V<sub>тр.</sub>) Si (кривые 1-4, 6, 10) и SiO<sub>2</sub> (кривые 5, 7, 8, 9, 11). Видно, что при добавлении (2-8) объемных % кислорода к SF<sub>6</sub> происходил рост скоростей травления кремния в 1,6-1,8 раза. Дальнейшее увеличение содержания O<sub>2</sub> в смеси до 70 об.% приводило сначала

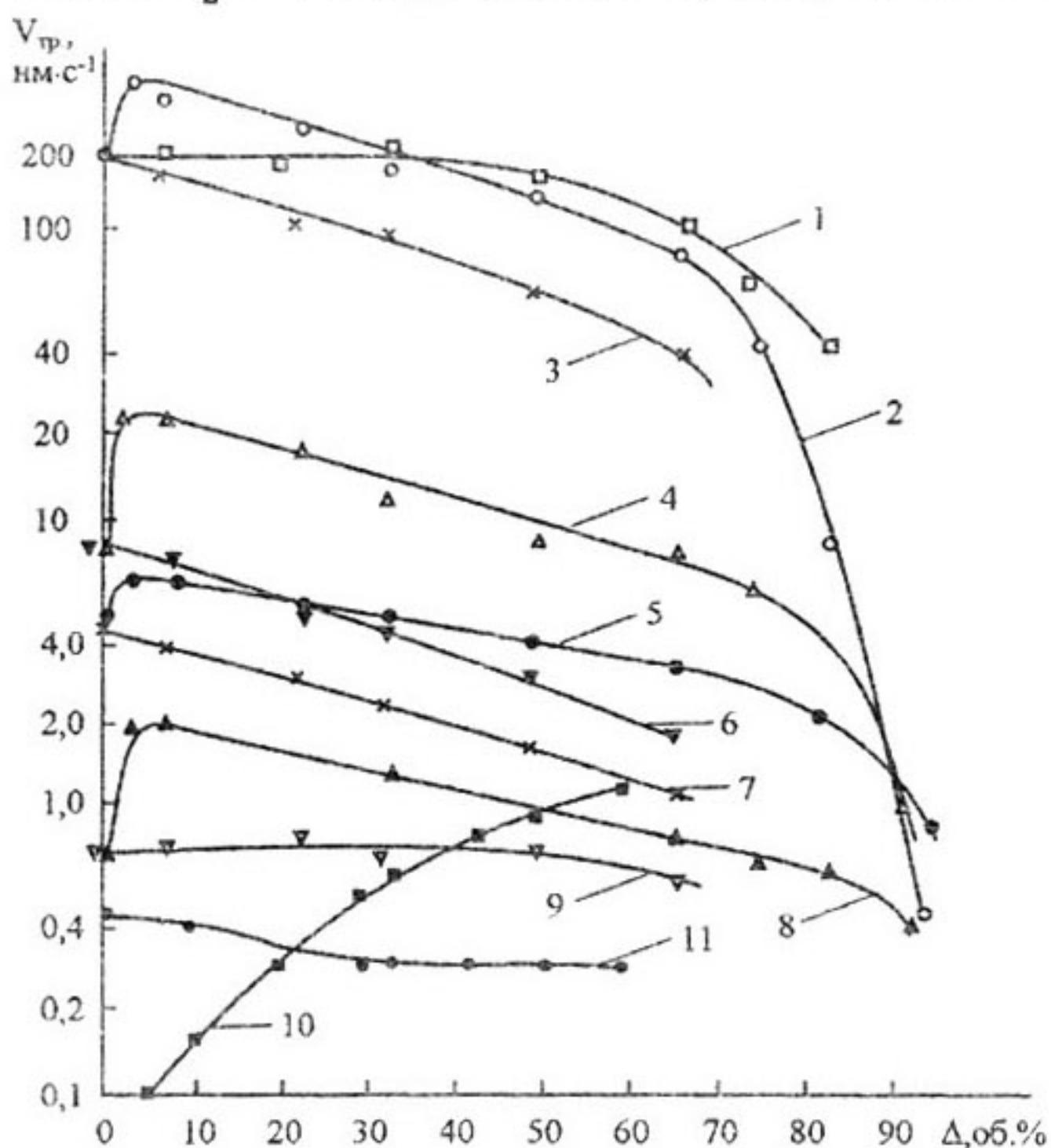


Рис. 2. Влияние газовой смеси на скорость травления SiO<sub>2</sub> и Si (P = 67 Па, U<sub>вч</sub> = 1,2 кВ, S = 2 см<sup>2</sup>).  
 1 - Si в SF<sub>6</sub> + Ar; 2 - Si в SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>; 3 - Si в SF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>; 4 - Si в CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>; 5 - SiO<sub>2</sub> в SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>; 6 - Si в CF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>; 7 - SiO<sub>2</sub> в SF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>; 8 - SiO<sub>2</sub> в CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>; 9 - SiO<sub>2</sub> в CF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>; 10 - Si в C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>; 11 - SiO<sub>2</sub> в C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>.

ла к экспоненциальному уменьшению скоростей травления, а затем и более резко. Характер этой зависимости был такой же и для SiO<sub>2</sub>, но ее спад при содержании O<sub>2</sub> > 80% был более плавным, чем для Si. Это позволило получить как одинаковые скорости травления этих материалов (при содержании ~ 95% O<sub>2</sub> в смеси с SF<sub>6</sub>), так и обратную селективность. При содержании O<sub>2</sub> > 95% скорость травления SiO<sub>2</sub> становилась больше, чем у Si и в смеси 98% O<sub>2</sub> + 2% SF<sub>6</sub> можно было получить селективность  $S = V_{тр.SiO_2} / V_{тр.Si} \approx 10 \div 20$ . Было сделано предположение, что такое изменение селективности связано с окислением поверхности Si до SiO, а скорость травления последней оказалась значительно ниже скорости травления SiO<sub>2</sub>.

При травлении Si и SiO<sub>2</sub> в бинарной смеси CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>, сохранялся аналогичный характер зависимости V<sub>тр.</sub>(ΔO<sub>2</sub>), однако, количественно их скорости травления при содержании (2-8)% O<sub>2</sub> в этой смеси увеличивались более существенно, чем при травлении в смеси SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> с такой же добавкой кислорода.

Совсем другое влияние на скорости травления SiO<sub>2</sub> и Si оказывало добавление O<sub>2</sub> к C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> (см. кривые 10 и 11 рис. 2). Видно, что при росте содержания O<sub>2</sub> в этой смеси происходит существенное увеличение V<sub>тр.Si</sub> и незначительное снижение V<sub>тр.SiO<sub>2</sub></sub>. Из сравнения этих же кривых с кривыми 4 и 8 видно, что при ПХТ в чистых газах CF<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> получены также и разные селективности травления SiO<sub>2</sub> и Si. Так, в плазме CF<sub>4</sub>  $V_{тр.Si} / V_{тр.SiO_2} > 10$ , а в плазме C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, наоборот,  $V_{тр.SiO_2} / V_{тр.Si} \approx 10$ .

Для объяснения этих факторов проведены масс-спектрометрические исследования, некоторые данные которых приведены в таблице. Из сопоставления масс-спектров CF<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> видно, что наибольшее различие в содержании общих для них ионов наблюдается у CF<sup>+</sup>. Мы предположили, что именно фрагмент CF<sub>x</sub>, которому соответствует этот ион, вносит значительный вклад в травление SiO<sub>2</sub>, и поэтому при обработке в плазме C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>  $V_{тр.SiO_2} > V_{тр.Si}$ . Влияние фрагментов C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, содержащихся в спектре C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, на наш взгляд, менее вероятно из-за их "громоздких" размеров. Наблюдаемый с увеличением доба-



**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА КИНЕТИКУ  
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO<sub>2</sub> И Si**

вок O<sub>2</sub> к C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> значительный рост V<sub>тр</sub> Si и незначительное уменьшение V<sub>тр</sub> SiO<sub>2</sub>, можно объяснить снижением концентрации частиц, принимающих участие в травлении SiO<sub>2</sub> и увеличением числа радикалов F<sup>·</sup>.

В таблице приведены данные масс-спектрометрического анализа состава газов до включения разряда (1) и в процессе травления SiO<sub>2</sub> (2) и Si (3). При сравнении спектров 1 и 2, 3 обнаружено появление SiF<sub>4</sub> (m/e = 47, 66, 85),

*Таблица*

Данные масс-спектрометрического анализа продуктов ПХТ SiO<sub>2</sub> и Si в разряде CF<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>

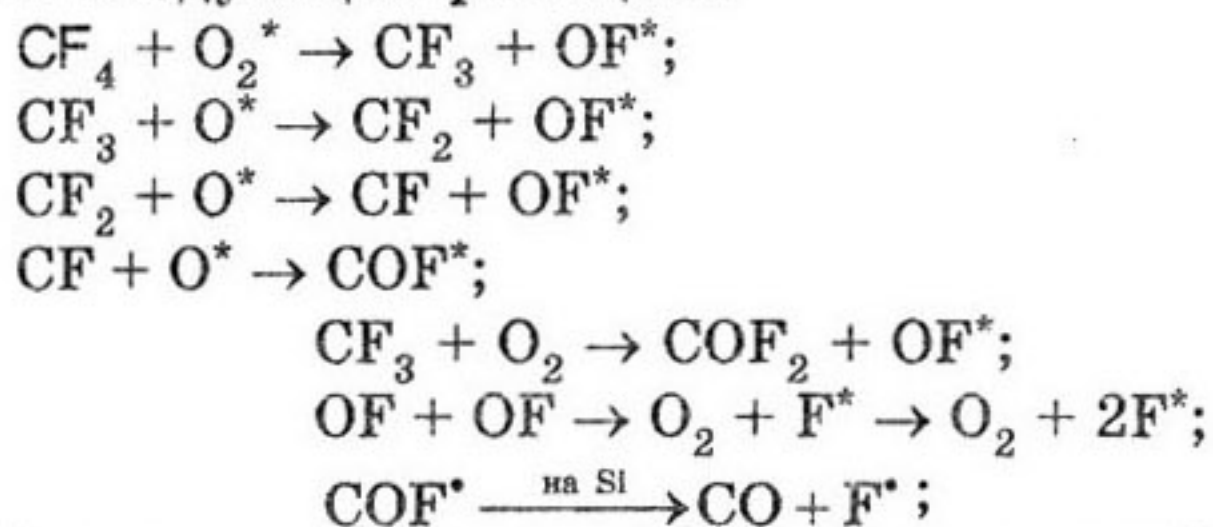
Масса, а.е.м.	Ион	Относительная интенсивность пиков в разряде CF <sub>4</sub>			Относительная интенсивность пиков в разряде C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>		
		1*	2**	3***	1*	2**	3***
12	C <sup>+</sup>	4,1	4,0	2,0	4,3	4,0	2,6
14	N <sup>+</sup>	1,4	1,8	2,9	4,0	3,1	2,7
16	O <sup>+</sup>	1,1	3,5	2,0	2,9	2,7	2,1
17	OH <sup>+</sup>	4,7	3,0	5,0	7,0	7,0	9,5
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,2	3,6	2,4	19	19,5	16,5
19	F <sup>+</sup>	3,6	5,0	3,1	4,0	2,6	1,4
20	HF <sup>+</sup>		1,9	1,1		5,3	2,0
25	CF <sub>2</sub> <sup>++</sup>	2,8	1,1	1,0	2,8	2,1	1,9
28	CO <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,5	34,3	30	19	50	38
31	CF <sup>+</sup>	3,1	2,0	2,9	28	3,8	3,2
32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,5	7,6	1,2	4,2	6,5	2,3
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		12	3,8		12,5	2,9
47	COF <sup>+</sup>		17	6,1		9,9	7,1
50	CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12,5	3,6	4,4	9,7		
66	COF <sub>2</sub> <sup>+</sup>		3,8	1,8		6,5	
69	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100	20,3	26,0	100	13,0	8,2
85	SiF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		80	96		50	50
100	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< 1,0	< 1,0	< 1,0	6,1	< 1,0	< 1,0
119	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1,2	< 1,0	< 1,0	7,2	1,1	< 1,0
131	C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup>	< 1,0	< 1,0	< 1,0		2,8	2,7
169	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> <sup>+</sup>				21	3,1	
186	Si <sub>2</sub> OF <sub>6</sub> <sup>+</sup>		< 1,0	< 1,0			

\* – до возбуждения разряда, \*\* – в процессе травления SiO<sub>2</sub>, \*\*\* – в процессе травления Si.



CO<sub>2</sub> (m/e = 44), COF<sub>2</sub> (m/e = 47, 66), небольших количеств Si<sub>2</sub>O<sub>F<sub>6</sub></sub> (m/e = 167, 186) и значительное увеличение CO (m/e = 28). Следует отметить так же, что при травлении SiO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> могут протекать следующие реакции:



Здесь кислород вступает во взаимодействие с радикалами CF<sub>x</sub><sup>\*</sup>, т.е. частицами вносящими основной вклад в травление SiO<sub>2</sub>. Образующиеся при этом радикалы COF<sup>\*</sup>, OF<sup>\*</sup> и возбужденные молекулы F<sub>2</sub> легко разлагаются с выделением F<sup>\*</sup> 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<sup>\*</sup> и уменьшение содержания CF<sub>x</sub><sup>\*</sup>. Последнее утверждение вполне объясняет рост скоростей травления Si и их снижение для SiO<sub>2</sub> при увеличении содержания O<sub>2</sub> в смеси C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>.

Сделанное предположение о влиянии добавления O<sub>2</sub> к CF<sub>4</sub> на изменение концентрации фторуглеродных радикалов подтверждено масс-спектрометрически. На рис. 3 показано влияние содержания кислорода на изменение пика CF<sup>+</sup> (m/e = 31) и CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/e = 69) при травлении SiO<sub>2</sub> и Si. Видно, что интенсивность пика CF<sup>+</sup> резко снижается и исчезает из масс-спектра при добавлении 50% O<sub>2</sub> к CF<sub>4</sub>. Снижается и интенсивность пика CF<sub>3</sub><sup>+</sup>. При этом увеличивается интенсивность пиков CO<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>.

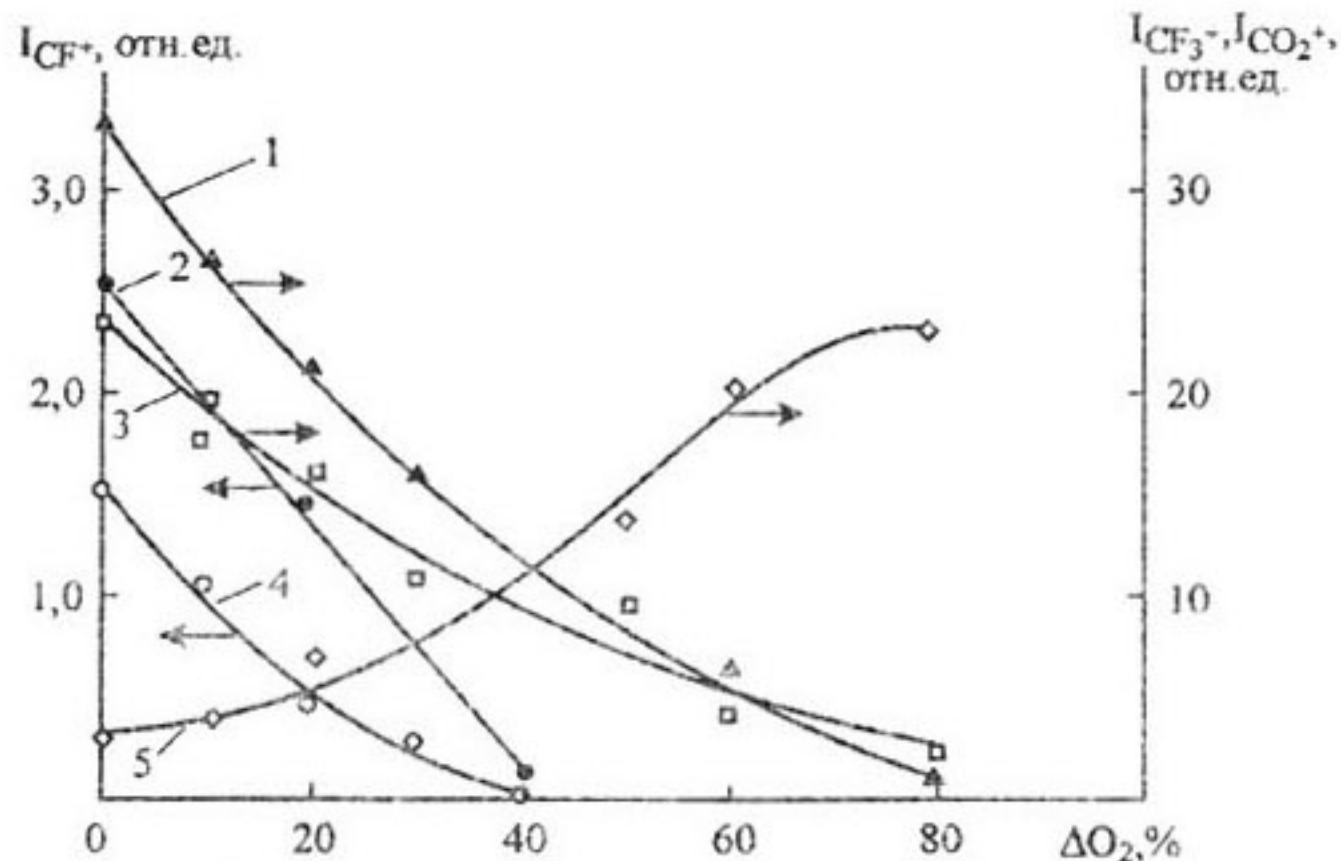


Рис. 3. Изменение интенсивности пиков m/e = 31 (CF<sup>+</sup>) (2, 4), m/e = 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (5) и m/e = 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>) (1, 3) от содержания кислорода (ΔO<sub>2</sub>, %) в смеси с CF<sub>4</sub>. 1, 2, 5 – травление Si; 3, 4 – травление SiO<sub>2</sub>.

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<sup>\*</sup> при добавлении O<sub>2</sub> к фторсодержащим газам может быть обусловлен и другими механизмами. Так, в разрядах, где основным газом является CF<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, SF<sub>6</sub> или др., кислород взаимодействует с углеродом и серой с образованием CO, CO<sub>2</sub>, SO и SO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> к SF<sub>6</sub> приводило к уменьшению скоростей травления SiO<sub>2</sub> и Si, а его содержание в CF<sub>4</sub> снижало скорости травления только Si. Скорости травления SiO<sub>2</sub> в последнем случае практически не изменялись вплоть до увеличения содержания водорода до 50%.



