# ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 537.525

# СТРУКТУРИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ ФРЕОНА R-23

© 2022 г. А. В. Дунаев<sup>а,</sup> \*, Д. Б. Мурин<sup>b</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО "Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К. Беляева", Иваново, Россия <sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

> \**E-mail: dunaev-80@mail.ru* Поступила в редакцию 07.06.2021 г. После доработки 09.11.2021 г. Принята к публикации 25.12.2021 г.

Плазма высокочастотного разряда в галогенсодержащих газах широко применяется в технологии микро- и наноэлектроники для очистки и "сухого" травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев ИМС. В данной работе проведено исследование качества поверхности (на основании данных по шероховатости) полупроводника после плазмохимического травления в плазме фреона R-23. Фреон R23 широко применяется в технологии травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по анизотропии и селективности. Тем не менее, контроль качества поверхности слоев ИМС остается актуальной задачей современной электроники субмикронных размеров.

DOI: 10.31857/S0544126922030036

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс формирования топологии субмикронных размеров в производстве электроники и электронной компонентной базы в настоящее время представляет собой тесную взаимосвязь обработки полупроводников с новейшими научными исследованиями в области наукоемких плазменных технологий. Так, например, применение плазмы позволяет получать новые уникальные материалы с заданными свойствами, которые трудно получить традиционными методами.

Микроструктурирование поверхности полупроводников с целью получения заданного топологического рельефа высокого разрешения, возможно лишь методами плазменной обработки. Плазма хлор-фторсодержащих газов применяется в технологии электроники для очистки и "сухого" травления полупроводниковых пластин и функциональных слоев ИМС. В качестве образцов полупроводника в работе использовался кремний (Si). Монокристаллический кремний является одним из наиболее востребованных материалов в производстве интегральных микросхем и дискретных элементов схемотехнической базы. В настоящее время плазмохимические методы травления кремния фактически полностью вытеснили традиционные жидкостные. Этому способствовали такие преимущества плазмохимической обработки, как высокая анизотропия процесса и отсутствие необходимости проведения дополнительных операций для удаления с поверхности продуктов реакции и сторонних примесей, содержащихся в исходных реагентах, а также различных органических загрязнений, который разрушаются в процессе обработки активными частицами плазмы. Одним из важных аспектов плазмохимического травления является показатель качества полученной поверхности.

Целью данной работы являлось прямое исследование шероховатости поверхности — как показателя качества обработки полупроводниковой структуры после травления в плазме высокочастотного разряда фреона R-23 с целью дальнейшего применения полученных результатов в технологии формирования топологии на кремниевой пластине любого диаметра.

Фреон R-23, обладающий нулевым потенциалом разрушения озонового слоя, может найти применение в качестве замены фреона R-12 и R13. Может служить сырьем для синтеза трифторбромметана, реагентом для сухого травления при изготовлении СБИС.

Вследствие возрастающих требований к качеству поверхности после обработки, актуальным остается вопрос о методах контроля после операции травления. С точки зрения исследования рельефа, одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (ACM), главными достоинствами которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, возможность получения нанометрового разрешения при атмосферном давлении.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ-разряда использовалась установка "Платран-100ХТ". Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок, продукты, реакции которых с плазмообразующими газовыми смесями на основе хлора и фтора образуют летучие соединения. 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 BCS, производительность 30 м<sup>3</sup>/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10<sup>-6</sup> Торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся емкостным датчиком (баратрон) с верхним пределом измерения 0.1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 500 см<sup>3</sup>/мин. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. В наших экспериментах вкладываемая в разряд мощность являлась величиной непостоянной и составляла величины в диапазоне от 550-950 Вт, расход плазмообразующего газа 40-80 см<sup>3</sup>/мин (2.8-8.4 мТорр). Время травления изменялось от (45-75 с) с интервалом 15 с.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты пластин Si (толщина 400 мкм). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей работе мы проводили сравнительное исследование процесса плазмохимического травления кремния при различных параметрах, для выявления оптимального режима протекания процесса. Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления.

Атомно-силовая микроскопия является одним из инструментов поверхностных измерений параметров материала (шероховатость, плотность, топология), представляет собой надежный и удобный метод исследования многих свойств материалов с высоким пространственным разрешением, с возможностью построения трехмерных моделей отсканированной поверхности.

В работах [1–6] обсуждаются данные полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Так, в работе [1] произведено исследование пленки углерода после ее обработки в плазме  $CHF_3/O_2$ . Из анализа публикации, очевидно, что для плазмы смеси  $CHF_3/O_2$  характерно полирующее травление поверхности образца.

Среднеквадратичная шероховатость анализируется и в работе [4], посвященной травлению диоксида кремния SiO<sub>2</sub> в плазменной среде смеси СНF<sub>3</sub>/Ar. В данной работе авторы проводили подбор оптимальных условий для формирования необходимой структуры. В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что с увеличением потока плазмообразующего газа, шероховатость поверхности уменьшалась практически линейно, что свидетельствует об увеличении роли полирующего травления без разрушения структуры и переосаждения продуктов взаимодействия плазмы с образцом. Это говорит о том, что ионная стимуляция десорбции в данном случае, протекает гораздо эффективней, при этом эффект "микромаскирования" поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени.

Еще в работах [7, 8] говорилось, что в смеси HCl/H<sub>2</sub>, для состава  $80/20 \sigma$  (шероховатость поверхности) напрямую коррелирует с изменением скорости обработки. При дальнейшем разбавлении (60/40) шероховатость уже на уровне, близком к необработанным образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала. Также были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрически — зафиксированные снимки практически не отличались от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке. Таким образом, водородная химия обеспечивает полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скорости травления являются очень низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии [9].

Эксперименты с фреоном показали, что даже при длительной (более 10 мин) выдержке Si в среде CHF<sub>3</sub> (R 23) без разряда изменение массы образца находится на уровне погрешности весовых измерений, что позволяет говорить либо об отсутствии реакции, либо о крайне низкой скорости взаимодействия молекул CHF<sub>3</sub> с кремнием. Поэтому исходные молекулы данного фреона, можно исключить из набора химически активных частиц и в условиях плазменного травления.

На рис. 1 представлена микрофотография поверхности кремния до плазмохимического травления. Средняя шероховатость поверхности составляет 9 нм.

Рассмотрим подробнее полученные эмпирические данные для каждого из режимов взаимодействия кремния с плазменной средой. Как вилно из табл. 1, значения шероховатости поверхности прямо пропорциональны времени травления образца для всех трех рассмотренных случаев потенциала смещения (0, -61 и -107 В), что соответствует кинетическим зависимостям, характерным для взаимодействия галогенсодержаших фреонов с полупроводниками в плазме ВЧ разряда [10]. Различия в значениях шероховатости поверхности без смещения и со смещением связано, предположительно, со следующими причинами: Наличие собственного (естественного) оксидного слоя на поверхности полупроводника: Образование в процессе обработки образца пассивирующих углеродных пленок на поверхности кремния.

Рост величины σ поверхности характерен для обработки образцов в плазме галогенсодержащих газов и приемлем в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазменной среды с полупроводниковой пластиной. [9]. При отсутствии потенциала смещения, энергия ионов не обеспечивает эффективной газификации продуктов травления или разрушения полимерной пленки. Это способствует образованию на поверхности маскирующего слоя, препятствующего доступу химически активных частиц. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов реагента к поверхности твердой фазы (полупроводника), либо деструкция маскирующего поверхностного слоя. Увеличение мощности смещения до 200 Вт (-61 В)-300 Вт (-107 В) и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих полную очистку обрабатываемой поверхности.



**Рис. 1.** Микрофотография поверхности образца кремния до обработки в плазме фреона R-23.

Зависимости шероховатости поверхности от вкладываемой мощности представлены в табл. 2. Видно, что эти значения имеют тенденцию к увеличению. Можно сделать вывод, что увеличение мощности, вкладываемой в разряд, при одинаковом времени обработки (45 с) приводит к увеличению эффективности взаимодействия плазмообразующего газа с поверхностью кремния, в том числе и за счет эффективного разрушения оксидной пассивирующей пленки. Таким образом, следует ожидать более высокую скорость взаимодействия, чем в чистом фреоне без потенциала смещения и большую шероховатость поверхности полупроводника, при тех же временах обработки. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении времени обработки, скорость спонтанного химического взаимодействия, еще больше возрастет, в результате чего будет фиксироваться крайне грубая поверхность, с следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца.

Режим работы (От времени)		
смещение, В	время, с	σ, нм (показатель шероховатости)
	45	11
0	60	13
	75	15.5
	45	11
-61	60	15
	75	18
	45	11
-107	60	16
	75	22

Таблица 1. Зависимость шероховатости поверхности кремния (σ) от времени травления, при отсутствии и наличии потенциала смещения

Режим работы (От вкладываемой мощности)				
смещение, В	вкладываемая мощность, Вт	о, нм (показатель шероховатости)		
0	550	12		
	750	14		
	950	16		
-61	550	12		
	750	16		
	950	18		
-107	550	13		
	750	17		
	950	20		

Таблица 2. Зависимость шероховатости поверхности кремния (σ) от мощности разряда, при отсутствии и наличии потенциала смещения

Таблица 3. Зависимость шероховатости поверхности кремния (σ) от скорости потока плазмообразующего газа, при отсутствии и наличии потенциала смещения

Режим работы (От скорости потока газа)				
смещение, В	давление газа, мТорр	σ, нм (показатель шероховатости)		
	2.8	14		
0	5.6	16		
	8.4	22		
	2.8	16		
-61	5.6	21		
	8.4	23		
	2.8	16		
-107	5.6	21		
	8.4	25		

Это не приемлемо в технологии современной микро- и наноэлектроники. Но с другой стороны объясняет отсутствие необходимости длительной обработки полупроводников в плазмохимическом реакторе.

При потенциале смещения 0 В происходит линейный рост шероховатости с увеличением скорости потока газа. При этом энергия ионов обеспечивает эффективную газификацию продуктов травления. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов фтора к поверхности твердой фазы, либо скорость образования летучего продукта SiF<sub>4</sub> (табл. 3).

При увеличении потенциала смещения до -61, -107 В значения шероховатости выходят на стационарные значения.

Предположительно это может быть связано с несколькими причинами:

 количество частиц, необходимых для образования промежуточных продуктов химических реакций – адсорбированных комплексов SiF<sub>2</sub>, выходит на постоянный уровень; 2) степень заполнения поверхности обрабатываемого материала адсорбированными комплексами SiF<sub>2</sub> выходит на стационарное значение.

При малых мощностях смещения 0–50 Вт (–15 В) лимитирующей стадией процесса плазмохимического взаимодействия предположительно является диффузия атомов фтора к поверхности твердой фазы, либо деструкция маскирующего поверхностного слоя. Качественно аналогичная ситуация имеет место, например, при травлении меди в плазме хлора [11] в диапазоне температур, не обеспечивающих очистку поверхности от продуктов взаимодействия.

В качестве примера поверхности полупроводниковой структуры, следует привести микрофотографии топологии Si полученных после плазменной обработки в "чистом" фреоне (рис. 2). Микрофотографии выполнены при различных временах обработки поверхности от 45 до 75 с, при p == 2.8 мTopp, W= 950 Вт, без потенциала смещения.



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности кремния при различных временах обработки плазме фреона R-23 (p = 2.8 мТорр, W = 950 BT, U = 0 B): *a*)  $\tau_{obp} = 45 \text{ c}, \delta$ )  $\tau_{obp} = 60 \text{ c}, \delta$ )  $\tau_{obp} = 75 \text{ c}.$ 

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЧ разряд, инициированный в газовой среде фреона R-23, является эффективным инструментом для размерного структурирования поверхности кремния, балансируя между приемлемыми в технологии скоростями травления, чистотой процесса и равномерной поверхностью образца. При этом показано, что увеличение мощности смещения и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих активную очистку обрабатываемой поверхности полупроводника. Средняя шероховатость образцов в исследованном диапазоне параметров составила от 11 до 25 нм, в зависимости от внешних параметров процесса травления. Фреон R-23 является перспективным инструментом в технологии формирования топологии и функциональных слоев микро и наноэлектроники. Регулируя такие параметры как время обработки, мощность потенциала смещения, и давление плазмообразующего газа, можно определять качество будущей полупроводниковой структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jeon M.H. Etch Properties of Amorphous Carbon Material Using RF Pulsing in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CHF<sub>3</sub> Plasma // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2015. V. 15. № 11. P. 8577–8583.
- Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 65. № 9. С. 27–37.
- 3. *Jiang X.* Investigation on morphology and evolution process of plasma induced pitting damage during the ICP etching of fused silica // Vacuum. 2016. V. 123. P. 121–125.
- Rad M.A., Ibrahim K., Mohamed K. Atomic force microscopy investigation of surface roughness generated between SiO<sub>2</sub> micro-pits in CHF<sub>3</sub>/Ar plasma // Superlattices and Microstructures. 2012. V. 51. № 5. P. 597–605.
- Worhoff K. Reactive Ion Etching of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Applying F-, Cl- and Cl/Br-Based Inductively Coupled Plasmas // ECS Transactions. 2006. V. 3. № 11. P. 117–124.
- 6. Sun L. Surface modification and etch process optimization of fused silica during reaction CHF<sub>3</sub>-Ar plasma etching // Optik-International J. for Light and Electron Optics. 2016. V. 127. № 1. P. 206–211.
- Дунаев А.В. Исследование поверхности GaAs после травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub>, методом атомно-силовой микроскопии // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 1. С. 17–22.
- Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 42–46.
- Gillis H.P., Choutov D.A., Martin K.P., Song Li. Low energy electron-enhanced etching of GaAs (100) in a chlorine/hydrogen dc plasma // App. Phys. Lett. 1996. N
  68. P. 2475–2477.
- Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Травление GaAs в плазме смеси фреона R-12с аргоном (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar) // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 1. С. 38–46.
- Efremov A.M., Pivovarenok S.A., Svettsov V.I. Kinetics and Mechanism of Cl<sub>2</sub> or HCl Plasma Etching of Copper // Thin Films. 2007. V. 36. № 6. P. 358–365.