

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ И РЕАКТИВНО-ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В СРЕДЕ ТЕТРАФТОРМЕТАНА С АРГОНОМ

© 2022 г. Д. Б. Мурин<sup>а</sup>, \*, С. А. Пивоваренок<sup>а</sup>, А. С. Козин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ивановский государственный химико-технологический университет”, Иваново, Россия

\*E-mail: dim86@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Проведено экспериментальное исследование влияния времени травления и внешних параметров разряда (потенциал смещения, вкладываемая мощность, давление газа) на скорость травления кремния в смеси  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ . Показано, что процесс травления кремния протекает в стационарном режиме. Установлено, что при подаче на подложкодержатель потенциала смещения ( $-100$  или  $-160$  В) происходит существенное увеличение скорости травления кремния.

*Ключевые слова:* травление, плазма, кинетика, кремний, тетрафторметан, аргон

**DOI:** 10.31857/S0544126922030097

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии микроэлектроники во второй половине XX в. привело к необходимости поиска альтернативы жидкостным методам травления и очистки поверхностей. Выбор был сделан в пользу плазменных технологий. Начиная с конца 70-х гг. XX в., плазмохимическое и реактивно-ионное травление получили широкое распространение в технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС) и ультрабольших интегральных схем (УБИС). По мере того как размеры приборов в интегральных схемах (ИС) продолжают уменьшаться, и наступает эра технологии ультрасверхбольших интегральных схем (УСБИС), плазменное травление используется все чаще и чаще. Это связано, в первую очередь, с тем, что данный способ переноса изображения характеризуется высокой анизотропией и осуществляется при относительно низких температурах, вследствие чего повышается качество выпускаемых ИС. В настоящее время — эпоху быстрого развития нанотехнологий — плазмохимическое травление (ПХТ) остается практически единственным инструментом для переноса рисунка ИС на материал подложки. Однако, требования к количеству вносимых плазмой дефектов, селективности, управлению шириной линии и однородности травления становятся все более строгими и более сложными для их реализации [1].

Как уже говорилось ранее, основной областью применения плазменных процессов в современной технологии микро- и нанoeлектроники является травление поверхностей полупроводниковых

пластин и различных слоев. Под термином “плазменное травление” понимают контролируемое удаление материала с поверхности образца под воздействием активных частиц плазмы. В зависимости от типов активных частиц процессы плазменного травления можно разделить на плазмохимические, ионно-плазменные и реактивно ионно-плазменные. Другой характерной чертой современной технологии плазменного травления является использование сложных газовых систем. В таких системах реализуется комплексное воздействие плазмы на обрабатываемый материал, с одновременной реализацией физического и химического взаимодействия. Это открывает возможности гибкой настройки и оптимизации выходных параметров процесса травления.

В настоящее время фторуглеродные газовые системы являются перспективными плазмообразующими средами для травления полупроводников, в частности кремния. В данной работе в качестве плазмообразующего газа был использован тетрафторметан ( $\text{CF}_4$ ) или фреон R-14 и его смесь с аргонном. Фреон R-14 — бесцветный газ, без запаха, относится к так называемым озонобезопасным фреонам группы “С”. Данный газ инертен в химическом отношении, не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем и при диссоциации не взаимодействует с озоном, устойчив к действию кислот и щелочей. Фреон R-14 играет важную роль в промышленности плазменного травления, так как может легко диссоциировать на химически активные частицы фтора (F) и

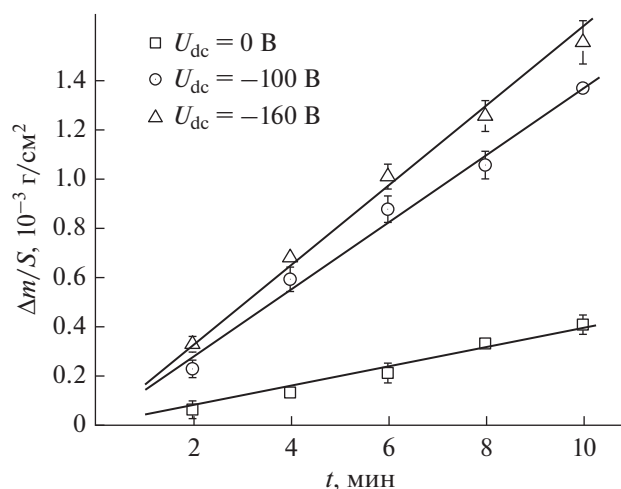


Рис. 1. Кинетические зависимости травления кремния в ВЧ-плазме  $\text{CF}_4/\text{Ar}$ :  $W_{RF} = 950$  Вт,  $p = 3.6$  мТорр ( $\text{CF}_4/\text{Ar}$ : 40/12  $\text{см}^3/\text{мин} = 2.8/0.8$  мТорр).

$\text{CF}_n$  радикалы. Также известно, что разбавление плазмообразующего газа вторым газом (инертным или химически активным) позволяет достигать дополнительных эффектов при травлении ряда материалов, например, приводить к увеличению скорости травления или незначительному уменьшению [2–6]. Этот эффект представляет большой технологический интерес. Целью данной работы являлось исследование кинетики травления кремния в ВЧ-плазме фреона R-14 с аргоном.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

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  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) 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 200  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Фреон R-14 и аргон брали из баллонов 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 со-

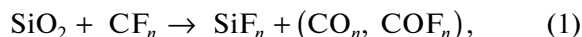
ставляла интервал (550–950) Вт с шагом 100 Вт; давление газа (2–8) мТорр с шагом 1.4 мТорр; расход плазмообразующего газа  $\text{CF}_4$  и  $\text{Ar}$  являлся величиной постоянной и составлял 40 и 12  $\text{см}^3/\text{мин}$  (~2.8 и 0.8 мТорр соответственно). Время травления изменялось от 40 до 600 с с интервалом 120 с. Партии образцов обрабатывались в отсутствие потенциала смещения на подложкодержателе, а также при величинах смещения на подложкодержатель –100 и –160 В.

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

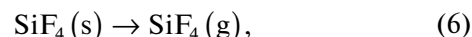
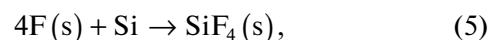
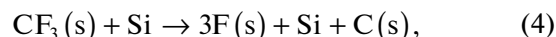
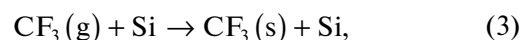
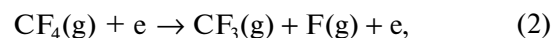
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что кинетические зависимости убыли массы образца носят линейный характер (рис. 1), что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Данный факт может быть обусловлен следующим:

1) на начальном этапе присутствует небольшой индукционный период (~40 с), который по нашему мнению обусловлен процессом взаимодействия оксидной пленки  $\text{SiO}_2$  с радикалами  $\text{CF}_n$  (где  $n = 1, 2, 3$ ), т.е. происходит деструкция пассивирующей оксидной пленки с образованием летучих соединений вида  $\text{SiF}_n$  (где  $n = 2, 4$ ):



2) после удаления оксидной пленки происходит взаимодействие активных частиц плазмы с поверхностью кремния. Основными химически активными частицами являются атомы фтора, которые на поверхность кремния поступают в виде фторуглеродных радикалов  $\text{CF}_3$  (индекс g – газообразное состояние, s – адсорбированное состояние):



Из полученных зависимостей видно, что при подаче потенциала смещения на подложкодержатель (–100 и –160 В) убыль массы образца значительно увеличивается (например, при 5 мин обработки в 3.5 раза и в 4 раза соответственно) вследствие того, что появляется дополнительная составляющая процесса (физическое распыление

**Таблица 1.** Скорости травления кремния ( $R$ , нм/мин) в зависимости от времени травления и внешних параметров разряда

Скорости травления кремния ( $R$ , нм/мин) в зависимости от времени травления в смеси $\text{CF}_4/\text{Ar}$ : $W_{RF} = 950$ Вт, $p = 3.6$ мТорр ( $\text{CF}_4/\text{Ar}$ ): $40/12$ см <sup>3</sup> /мин = $2.8/0.8$ мТорр)			
$t$ , мин	$U_{dc} = 0$ В	$U_{dc} = -100$ В	$U_{dc} = -160$ В
2	155.19	602.56	708.15
4	149.48	597.42	729.61
6	150.21	589.54	722.46
8	157.04	549.14	695.97
10	155.97	570.98	696.61

Скорости травления кремния ( $R$ , нм/мин) в зависимости от давления смеси $\text{CF}_4/\text{Ar}$ : $W_{RF} = 950$ Вт, $t = 4$ мин, $p$ (Ar) = $0.8$ мТорр (const)			
$p$ , мТорр	$U_{dc} = 0$ В	$U_{dc} = -100$ В	$U_{dc} = -160$ В
2.2	78.42	350.13	425.61
3.6	110.87	459.83	563.55
5	110.87	495.59	649.38
6.4	132.33	555.89	636.65
7.8	132.33	580.60	659.61

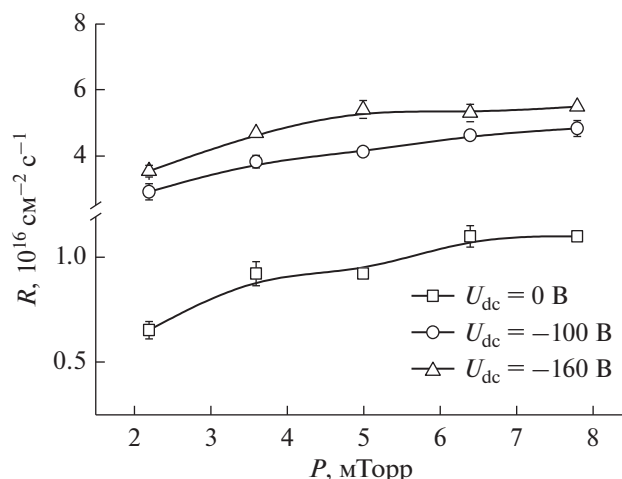
Скорости травления кремния ( $R$ , нм/мин) в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд, в смеси $\text{CF}_4/\text{Ar}$ : $t = 4$ мин, $p = 3.6$ мТорр ( $\text{CF}_4/\text{Ar}$ ): $40/12$ см <sup>3</sup> /мин = $2.8/0.8$ мТорр)			
$W_{RF}$ , Вт	$U_{dc} = 0$ В	$U_{dc} = -100$ В	$U_{dc} = -160$ В
550	28.81	239.63	375.77
650	78.04	312.14	444.20
750	106.85	375.77	495.83
850	142.87	445.40	551.05
950	171.68	507.83	597.87

под действием бомбардировки поверхности образца ионами  $\text{Ar}^+$  (скорости травления кремния в зависимости от времени обработки приведены в табл. 1). Из данных таблицы видно, что скорости травления остаются практически постоянными во всем исследуемом временном диапазоне, что согласуется с литературными данными для аналогичных условий [7–10].

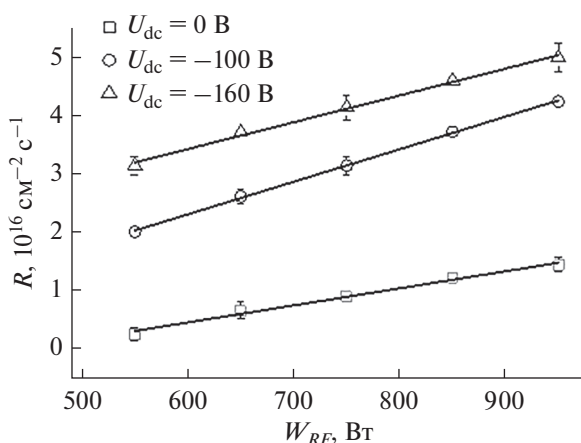
На рис. 2 приведены зависимости скорости травления кремния от давления плазмообразующей смеси. Из полученных зависимостей видно, что наблюдается линейное увеличение скорости травления от давления газа (2–8 мТорр), а именно, при отсутствии смещения на подложкодержателе скорость травления возрастает ~ в 1.7 раза с  $0.65 \times 10^{16}$  до  $1.09 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, а при смещениях  $U_{dc} = -100$  и  $-160$  В: ~ в 1.7 раза с  $2.9 \times 10^{16}$  до  $4.8 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> и ~ в 1.6 раза  $3.5 \times 10^{16}$  до  $5.5 \times$

$\times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. Линейный рост скорости травления связан с увеличением концентрации химически активных частиц с увеличением доли фреона R-14 в смеси и эффективной очисткой поверхности за счет физической и химической составляющей процесса [4, 11]. Данные по скоростям травления в нм/мин в зависимости от давления плазмообразующей смеси приведены в таблице.

Зависимости скорости травления от мощности, вкладываемой в разряд, приведены на рис. 3, из которого видно, что при использовании смещений  $-100$  В и  $-160$  В увеличение вкладываемой мощности в разряд от 550 до 950 Вт приводит к линейному росту скорости травления кремния. Данный факт обусловлен тем, что рост мощности, вкладываемой в плазму, приводит к росту как плотности потока нейтральных частиц, так и к росту плотно-



**Рис. 2.** Зависимости скорости травления кремния в ВЧ-плазме  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  от давления плазмообразующей смеси:  $W_{RF} = 950$  Вт,  $t = 4$  мин,  $p$  (Ar) = 0.8 мТорр (const).



**Рис. 3.** Зависимости скорости травления кремния в ВЧ-плазме  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  от мощности, вкладываемой в разряд:  $t = 4$  мин,  $p = 3.6$  мТорр ( $\text{CF}_4/\text{Ar}$ : 40/12 см<sup>3</sup>/мин = 2.8/0.8 мТорр).

сти потока ионов на поверхность обрабатываемого материала, что и вызывает увеличение скорости травления [4, 5, 11]. При отсутствии смещения на подложкодержателе скорость травления кремния с ростом вкладываемой мощности в разряд имеет меньшие значения, чем при использовании смещений (например, для мощности 750 Вт скорость травления кремния меньше в 3.5 раза, чем при смещении  $-100$  В и в 4.6 раза при смещении  $-160$  В), что свидетельствует о менее эффективной физической составляющей процесса. Данные по скоростям травления в нм/мин в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд, приведены в таблице. Из ее данных видно, что скорость травления кремния в системе  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  при варьировании мощ-

ности, вкладываемой в разряд, увеличивается: при  $U_{dc} = 0$  В  $\sim$  в 6 раз,  $U_{dc} = -100$  В  $\sim$  в 2.1 раза и  $U_{dc} = -160$  В  $\sim$  в 1.6 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование кинетики травления кремния в ВЧ-плазме смеси фреона R-14 с аргоном. В ходе экспериментального исследования было выявлено, что кинетические зависимости носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления кремния. На начальном этапе наблюдался индукционный период, который связан с травлением естественного оксида на поверхности кремния посредством  $\text{CF}_n$  радикалов. После удаления данного оксида при взаимодействии химически активных частиц с кремнием на поверхности образовывались летучие соединения вида  $\text{SiF}_n$ , что приводило к интенсивной газификации продуктов взаимодействия с обрабатываемой поверхности. Исследовано влияние внешних параметров ВЧ-плазмы смеси  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  (вкладываемая мощность, потенциал смещения, давление плазмообразующей смеси) на скорость травления кремния. При использовании потенциалов смещения ( $-100$  и  $-160$  В) наблюдается существенное увеличение скорости травления кремния за счет физической составляющей процесса.

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. Галперин В.А., Данилкин Е.В., Мочалов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях / Под ред. Тимошенко С.П. М.: БИНОМ, 2018. 283 с.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Под ред. Данилин Б.С. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
3. Светцов В.И., Ефремов А.М. Вакуумная и плазменная электроника: учеб. пособие. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2003. 171 с.
4. Пивоваренко С.А. Влияние добавок Ag и He на кинетику травления GaAs в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231–235.
5. Пивоваренко С.А. Влияние добавки  $\text{N}_2$  на скорость травления GaAs в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 4. С. 279–283.
6. Пивоваренко С.А., Королькова К.А. Влияние внешних параметров разряда на скорость травления полиимида // Сборник тезисов докладов на III Все-

- российской молодежной конференции “Успехи химической физики”. М.: Издательство “Граница”, 2016. С. 124.
7. *Christophorou L.G., Olthoff J.K., Rao M.* Electron interactions with  $\text{CF}_4$  // *J. Physical and Chemical Reference Data*. 1996. V. 25. № 5. P. 1341–1388.
  8. *Christophorou L.G., Olthoff J.K.* Electron Interactions With Plasma Processing Gases: An Update for  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , and  $\text{C}_3\text{F}_8$  // *J. Physical and Chemical Reference Data*. 1999. V. 28. № 4. P. 967–982.
  9. *Efremov A.M., Kim D.P., Kim C.I.* Effect of gas mixing ratio on gas-phase composition and etch rate in an inductively coupled  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  plasma // *Vacuum*. 2004. V. 75. № 2. P. 133–142.
  10. *Zhang D., Kushner M.J.* Mechanisms for  $\text{CF}_2$  radical generation and loss on surfaces in fluorocarbon plasmas // *J. Vacuum Science & Technology A.: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2000. V. 18. № 6. P. 2661–2668.
  11. *Ефремов А.М., Пивоваренок С.А., Светцов В.И.* Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // *Микроэлектроника*. 2009. Т. 38. № 3. С. 147–159.