

ВЛИЯНИЕ ВЧ-РАЗРЯДА НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В CF_4/O_2 *

А. Г. ГОРОБЧУК, Ю. Н. ГРИГОРЬЕВ

Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: al@ict.nsc.ru

The effect of RF-discharge on silicon etching process in tetrafluoromethane — oxygen mixture in a plasma-chemical reactor is investigated numerically. It was shown that the decrease of average density of energy electrons in the reactor due to the oxygen inflow can decrease the etching rate by up to 30 %.

Введение

Одним из важнейших технологических процессов, применяемых в производстве изделий микроэлектроники, является плазмохимическое травление полупроводниковых материалов. Травление поверхности обрабатываемого материала производится химически активными частицами, генерируемыми в низкотемпературной плазме высокочастотного (ВЧ) разряда. Скорости объемных процессов ионизации, генерации и рекомбинации частиц, участвующих в обработке полупроводниковых материалов, определяются внутренними характеристиками ВЧ-разряда — концентрациями и функциями распределения электронов и ионов по энергиям, а также сечениями соответствующих реакций. Изменение концентраций электронов и ионов в разряде способно существенно повлиять на основные характеристики процесса травления.

Математическое моделирование плазмохимического травления предоставляет широкие возможности для поиска взаимосвязей факторов, определяющих качество и скорость обработки образцов. В результате исследований [1–3] разработана адекватная численная модель реакторного процесса на основе уравнений многокомпонентной гидродинамики с учетом конвективно-диффузионного переноса отдельных компонент смеси, позволяющая исследовать тонкие физические эффекты процесса плазмохимического травления. На основе данной модели исследовались особенности интенсификации травления кремния в плазме CF_4/O_2 . В [1–3] показано, что добавленный к CF_4 кислород, образуя углеродсодержащие соединения, способствует возрастанию концентрации активных атомов фтора, повышая в несколько раз скорость травления образца. Было

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-01-00359, № 07-01-00315), президентской программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант № НШ-9886.2006.9).

© Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 2007.

найденно, что максимум средней скорости травления достигается в области с относительно низким содержанием кислорода. При добавках O_2 , больших 25 %, наблюдается образование хемосорбционного слоя кислорода на кремнии, приводящие к эффекту гистерезиса на графике зависимости средней скорости травления от концентрации фтора при различном содержании O_2 [4]. Исследование данного эффекта в зависимости от интенсивности хемосорбции кислорода на кремнии выполнено в [3]. В этой работе показано, что абсолютное значение и положение максимума средней скорости травления в зависимости от процентного содержания O_2 в смеси полностью определяется процессом хемосорбции кислорода на кремнии.

Вместе с тем влияние добавки кислорода неоднозначно и может оказать также и отрицательное воздействие. Согласно данным спектральных измерений [4–7], процесс травления кремния в смеси CF_4/O_2 по мере возрастания содержания кислорода сопровождается уменьшением концентрации электронов при постоянной мощности, вкладываемой в разряд, и постоянном давлении. Это приводит к существенному снижению скорости генерации активных частиц и, как следствие, к уменьшению их концентрации. Дальнейшие исследования [5] показали, что снижение электронной плотности не зависит от конструкционных размеров реакционной камеры и параметров рабочего режима. Кроме того, в [6] было показано, что падение концентрации электронов не зависит от их энергии, по крайней мере в диапазоне электронных энергий 8 – 20 эВ. Следовательно, эксперименты [4–6] показывают, что влияние добавки кислорода в CF_4 на плотность электронов в ВЧ-разряде носит достаточно универсальный характер.

Таким образом, присадка кислорода в CF_4 вызывает прямо противоположные процессы: с одной стороны, увеличивается производство активных частиц F одновременно с обеднением смеси радикалами CF_x ; с другой — идет образование хемосорбционного слоя на кремнии, затрудняющего доступ активных частиц к образцу, снижение плотности электронов и, как следствие, эффективности диссоциации молекул исходной смеси. До настоящего времени на основе математического моделирования эффект снижения электронной плотности в CF_4/O_2 практически не рассматривался. Известны лишь отдельные работы, в которых количественные оценки его влияния на характеристики процесса травления отсутствуют. В этой связи представляет интерес определить степень снижения производства активных частиц в плазме ВЧ-разряда при учете данного эффекта.

В работе исследуется влияние снижения электронной плотности в ВЧ-разряде при добавке O_2 в CF_4 на скорость и однородность травления образцов. Рассматривается зависимость формы кривой гистерезиса от производства активных частиц при разной интенсивности хемосорбции атомарного кислорода на кремнии. Исследуется эффективность диссоциации исходной газовой смеси CF_4/O_2 в условиях пониженной электронной плотности в ВЧ-разряде.

Теоретический анализ

В работе моделируется полностью загруженный плазмохимический реактор радиальной схемы (рис. 1). На рисунке введены обозначения: r_t — радиус реакционной камеры реактора, L — межэлектродное расстояние, r_o — радиус нижнего электрода, r_i — радиус выходного отверстия, H — длина выходной трубки. Течение газовой смеси обозначено стрелкой и направлено к центру реактора. Торцевые поверхности реакционной камеры

реактора служат электродами, между которыми инициируется высокочастотный разряд. На нижнем электроде равномерно размещены полупроводниковые пластины кремния ($r_i \leq r \leq r_o, z = H$). Газовая смесь поступает в реакционную камеру через кольцевую поверхность с распределенными отверстиями ($r_o \leq r \leq r_t, z = 0$), расположенную на периферии нижнего электрода. В разрядной зоне реактора в результате реакций диссоциации исходной газовой смеси электронным ударом образуются химически активные частицы, участвующие в травлении полупроводниковых пластин. Продукты реакций и непрореагировавший газ удаляются в аксиальном направлении через выпускное отверстие в центре реактора ($0 \leq r \leq r_i, z = 0$). Конструкционные размеры и режимы работы реактора брались из работы [8].

Как было показано в [4–7], влияние добавки O_2 в CF_4 на электронную плотность не зависит от выбора конструктивной схемы и режимов работы реактора. Это позволило

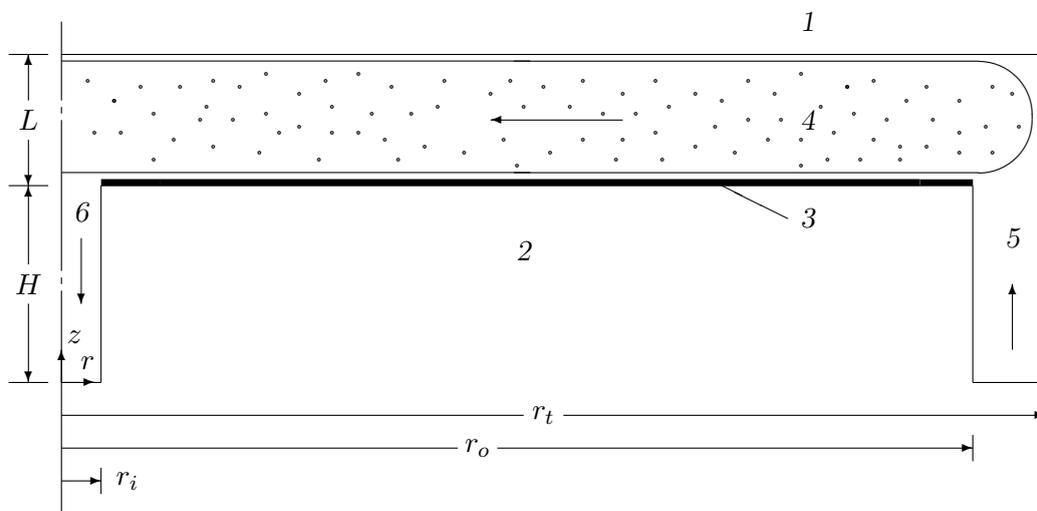


Рис. 1. Схема радиального плазмохимического реактора: 1, 2 — ВЧ-электроды; 3 — обрабатываемые пластины кремния; 4 — зона плазменного разряда; 5 — подача исходного газа; 6 — откачка прореагировавшей смеси

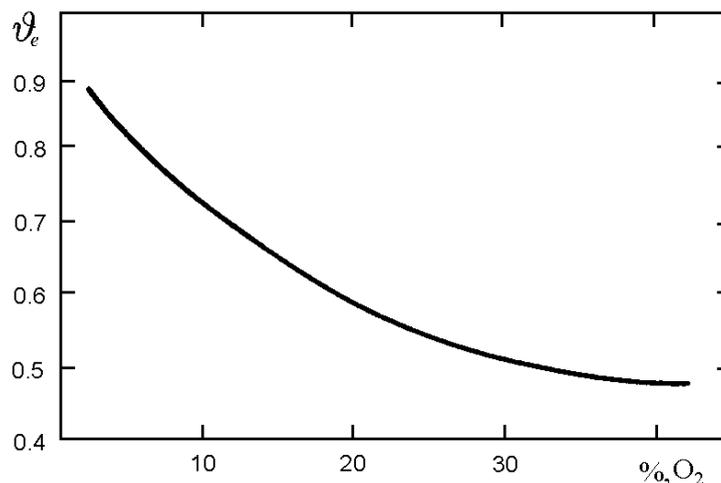
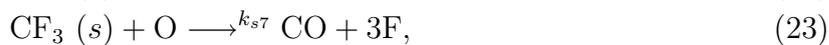
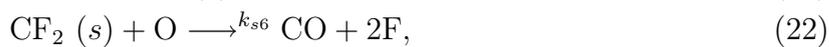
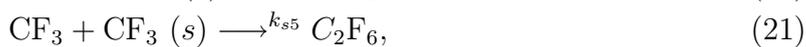
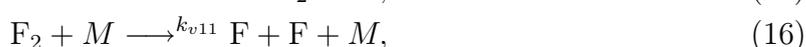
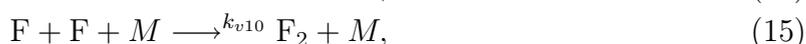
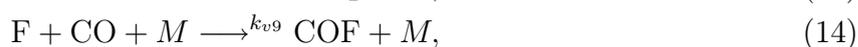
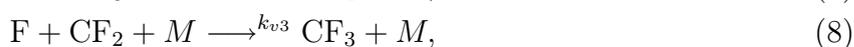
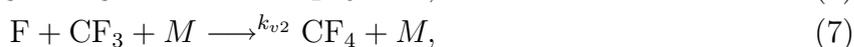
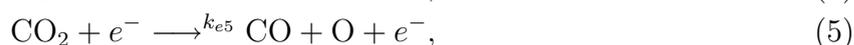
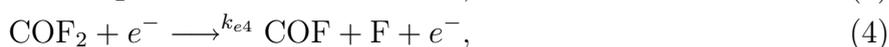
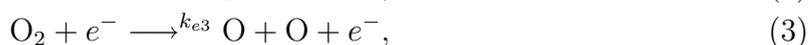
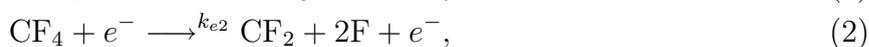
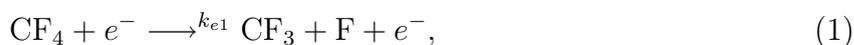


Рис. 2. Зависимость нормированной электронной плотности от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 [4]

использовать в данной работе экспериментальные данные по снижению электронной плотности [4]. Зависимость электронной плотности от содержания O_2 в CF_4 описывалась соотношением $\bar{n}_e = \bar{n}_e^0 \cdot \vartheta_e(x_{O_2})$. Здесь \bar{n}_e^0 — однородная по объему реактора плотность электронов в отсутствие кислорода, x_{O_2} — молярная доля кислорода, $\vartheta_e(x_{O_2})$ — графическая зависимость из работы [4] (рис. 2).

Численное моделирование проводилось на основе двумерной математической модели плазмохимического реактора травления [1–3], в которой уделялось особое внимание многокомпонентной химической кинетике газофазных и гетерогенных реакций. В расчетах использовались 14 газофазных химических реакций из работы [9], которые при моделировании процесса травления кремния в смеси CF_4/O_2 удовлетворительно предсказывали концентрации реагентов F, CO, CO_2 , COF_2 . Для описания процессов адсорбции радикалов CF_2 , CF_3 на кремнии брались гетерогенные реакции с участием F, CF_2 , CF_3 , CF_4 , O из работ [8, 10]. В результате кинетика химических реакций включала следующие процессы:



Набор реакций содержит 16 газофазных и 10 гетерогенных реакций на образце, в которых принимают участие 12 реагентов — F, F₂, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₆, O, O₂, CO, CO₂, COF, COF₂. Реакции (1)–(5) описывают диссоциацию молекул тетрафторметана и кислорода электронным ударом с образованием химически активных атомов фтора и кислорода, $k_{e1} - k_{e5}$ — соответствующие константы скоростей диссоциации; реакции (6)–(16) представляют объемную рекомбинацию атомов и радикалов с участием третьего тела M , $k_{v1} - k_{v11}$ — соответствующие константы скоростей рекомбинации; реакции (17)–(23) — гетерогенные реакции адсорбции-десорбции радикалов CF₂ и CF₃ на поверхности кремния, $k_{s1} - k_{s7}$ — константы скоростей гетерогенных реакций; реакции (24) и (25) — реакции хемосорбции фтора и кислорода на поверхности кремния, k_{s8} , k_{s9} — константы реакций хемосорбции; (26) — реакция спонтанного травления образца, k_s — соответствующая константа скорости реакции. Обозначение (s) использовано для радикалов и частиц, адсорбированных на поверхности образца. Значения констант реакций взяты из работ [8–12].

Распределение концентраций компонент находилось из системы уравнений конвективно-диффузионного переноса:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (C_t D_{i-m}(\nabla x_i)) + G_i(C_i, C_j), \quad i, j = 1, \dots, 12, \quad (27)$$

где C_i , x_i — молярная концентрация и молярная доля частиц сорта i ; C_t — молярная концентрация газовой смеси; D_{i-m} — коэффициент диффузии i -й компоненты в многокомпонентной смеси; G_i — источник частиц i -го сорта, $i = \text{F, F}_2, \text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_6, \text{O, O}_2, \text{CO, CO}_2, \text{COF, COF}_2$.

Правая часть системы содержит набор определяющих газофазных реакций (1)–(16), которые устанавливают сложные взаимозависимости скоростей генерации частиц, записываемые в виде закона действующих масс:

$$G_i = \sum_{r=1}^l (\nu''_{ir} - \nu'_{ir}) [k_{fr} \prod_{j=1}^{\mu} x_j^{\nu'_{jr}} - k_{br} \prod_{j=1}^{\mu} x_j^{\nu''_{jr}}],$$

где ν'_{ir} , ν''_{ir} — стехиометрические коэффициенты прямых и обратных реакций для вещества i в реакции $r = 1, 2, \dots, l$; k_{fr} , k_{br} — соответственно константы прямой и обратной реакции r . Структура источникового слагаемого такова, что вносит в уравнения степенную нелинейность относительно концентраций частиц. Гетерогенные реакции (химического травления, рекомбинации, адсорбции и др.) учитывались в краевых условиях на образце. Краевые условия на границах расчетной области записывались в виде локального баланса потоков соответствующей компоненты.

Физические характеристики среды — коэффициенты вязкости и теплопроводности смеси вычислялись по аппроксимационным формулам Вильке и Мэзона — Саксены, известным из кинетической теории газов [13]. Коэффициент диффузии многокомпонентной смеси вычислялся по закону Бланка [14]:

$$D_{i-m} = (1 - x_i) \left(\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1}, \quad \begin{cases} i = \text{F, CF}_2, \text{CF}_3, \text{F}_2, \text{O, CO, CO}_2, \text{COF, COF}_2; \\ j = \text{CF}_4, \text{O}_2, \end{cases}$$

где в качестве основных компонент смеси брались CF₄ и O₂. Здесь D_{ij} — коэффициенты бинарной диффузии. Формулы учитывают зависимость диссипативных коэффициентов

от температуры и характеристик чистых газов. Межмолекулярное взаимодействие описывалось потенциалом Леннарда — Джонса.

Важное значение в процессе травления имеет пассивация поверхности кремния адсорбентами. Конкурирующие процессы адсорбции радикалов CF_2 , CF_3 и хемосорбции атомарного кислорода на кремнии закрывают доступ атомам фтора к образцу и препятствуют спонтанному травлению кремния. Обозначим доли поверхности кремниевой пластины, покрытой CF_2 , CF_3 и хемосорбированным кислородом, как ϑ_{CF_2} , ϑ_{CF_3} , ϑ_{O} соответственно. Равновесные балансы массовых потоков на образце для компонент CF_2 , CF_3 , O дают следующие соотношения на неизвестные ϑ_{CF_2} , ϑ_{CF_3} , ϑ_{O} [8, 10]:

$$\begin{cases} k_{s2}x_{\text{CF}_2}/(k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}) = \vartheta_{\text{CF}_2}/(1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3} - \vartheta_{\text{O}}), \\ k_{s1}x_{\text{CF}_3}/(k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}) = \vartheta_{\text{CF}_3}/(1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3} - \vartheta_{\text{O}}), \\ \alpha_s x_{\text{O}}/x_{\text{F}} = \vartheta_{\text{O}}/(1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3}). \end{cases}$$

Решением системы линейных уравнений являются:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\text{CF}_2} &= \frac{k_{s2}x_{\text{CF}_2}}{k_{s2}x_{\text{CF}_2} + k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}} + \Delta_{\text{CF}_2}}, \\ \Delta_{\text{CF}_2} &= \Delta_{1,\text{CF}_2} + \Delta_{2,\text{CF}_2}, \\ \Delta_{1,\text{CF}_2} &= k_{s1}x_{\text{CF}_3} \frac{k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}}{k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}}, \\ \Delta_{2,\text{CF}_2} &= \alpha_s \frac{x_{\text{O}}}{x_{\text{F}}} (k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}); \\ \vartheta_{\text{CF}_3} &= \frac{k_{s1}x_{\text{CF}_3}}{k_{s1}x_{\text{CF}_3} + k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + \Delta_{\text{CF}_3}}, \\ \Delta_{\text{CF}_3} &= k_{s7}x_{\text{O}} + \Delta_{1,\text{CF}_3} + \Delta_{2,\text{CF}_3}, \\ \Delta_{1,\text{CF}_3} &= k_{s2}x_{\text{CF}_2} \frac{k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}}{k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}}, \\ \Delta_{2,\text{CF}_3} &= \alpha_s \frac{x_{\text{O}}}{x_{\text{F}}} (k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}); \\ \vartheta_{\text{O}} &= \frac{\alpha_s x_{\text{O}}}{\alpha_s x_{\text{O}} + x_{\text{F}} + \Delta_{1,\text{O}} + \Delta_{2,\text{O}}}, \\ \Delta_{1,\text{O}} &= x_{\text{F}} \frac{k_{s2}x_{\text{CF}_2}}{k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}}, \\ \Delta_{2,\text{O}} &= x_{\text{F}} \frac{k_{s1}x_{\text{CF}_3}}{k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}}. \end{aligned} \tag{28}$$

Полученные формулы имеют простой вид, в них неизвестные характеристики адсорбционных слоев выражены через константы реакций. Здесь параметр $\alpha_s = k_{s8}/k_{s9}$ пропорционален отношению двух кинетических процессов — хемосорбции кислорода на кремнии (реакция 24), при котором образуется пленка O , предотвращающая процесс травления кремния, и его десорбции (реакция 25) [11, 12]. Значение параметра α_s характеризует интенсивность хемосорбции кислорода на кремнии.

Частными случаями приведенных формул являются следующие. Если в (28) положить $x_{\text{CF}_2} = x_{\text{O}} = 0$, то получим выражение для ϑ_{CF_3} из модели трехкомпонентной химической кинетики [10]:

$$\vartheta_{\text{CF}_3} \approx \frac{k_{s1}x_{\text{CF}_3}}{(k_{s1} + k_{s5})x_{\text{CF}_3} + k_{s4}x_{\text{F}}}.$$

Если в (29) пренебречь компонентами $x_{\text{CF}_2}, x_{\text{CF}_3} \ll x_{\text{F}}, x_{\text{O}}$, то получим ϑ_{O} из работы [12]:

$$\vartheta_{\text{O}} \approx \frac{\alpha_s x_{\text{O}}}{\alpha_s x_{\text{O}} + x_{\text{F}}}.$$

Первое выражение отражает только адсорбцию радикалов CF_3 , второе – чистую “конкуренцию” процессов хемосорбции атомарных фтора и кислорода на кремнии.

Численные расчеты показывают, что $\vartheta_{\text{CF}_2}, \vartheta_{\text{CF}_3} \ll 1$ [1, 2], и неизвестный параметр α_s можно приближенно оценить по соотношению адсорбированных на образец частиц атомов фтора и кислорода:

$$\alpha_s = \frac{k_{s8}}{k_{s9}} \approx \frac{F_{\text{O}}S_{\text{O}}}{F_{\text{F}}S_{\text{F}}} = \frac{S_{\text{O}}}{S_{\text{F}}} \sqrt{\frac{m_{\text{F}}}{m_{\text{O}}}}, \quad F_j = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_j}}, \quad j = \text{F}, \text{O}, \quad (30)$$

где m_j, F_j – молекулярная масса и интенсивности молекулярных потоков частиц j -го сорта, $S_{\text{F}}, S_{\text{O}}$ – коэффициенты прилипания фтора и кислорода на кремнии [12].

Доли поверхности кремниевого образца, покрытые адсорбированными CF_2, CF_3 и O , являются важными параметрами задачи, поскольку входят в краевые условия на образце и существенно влияют на скорость травления. Скорость спонтанного травления, ее среднее значение, $\text{\AA}/\text{мин}$, и индекс неоднородности травления вычислялись по следующим формулам [8, 10]:

$$v_s = 1.81 \cdot 10^{10} (1 - \vartheta_{\text{O}} - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3}) k_s C_{\text{F}}, \quad (31)$$

$$\bar{v}_s = \frac{2}{R_o^2 - R_i^2} \int_{R_i}^{R_o} v_s r dr,$$

$$I_n = \frac{v_{s2} - v_{s1}}{2\bar{v}_s},$$

где k_s – константа скорости реакции спонтанного травления, $\text{см}/\text{с}$; C_{F} – молярная концентрация фтора, $\text{моль}/\text{см}^3$; v_{s2}, v_{s1} – максимальная и минимальная скорости травления. Из-за адсорбции $\text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{O}$ на образце скорость травления является сложной нелинейной зависимостью от компонент смеси – $\text{F}, \text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{O}$. Линейная зависимость скорости травления от концентрации фтора может быть использована в диапазоне добавок O_2 , где $\vartheta_{\text{CF}_2}, \vartheta_{\text{CF}_3}, \vartheta_{\text{O}} \ll 1$.

Решение сформулированной задачи осуществлялось численным методом, кратко изложенным в [15]. Для решения системы уравнений (27) использовался метод конечных разностей. Расчетная область по пространственным переменным покрывалась равномерной сеткой Ω_h . Число узлов в ее верхней части ($0 \leq r \leq r_t, H \leq z \leq H + L$) составляло 70×45 . Искомое решение находили методом стационарных итераций с постоянным шагом τ . В сеточной области Ω_h каждое из уравнений для относительных молярных

концентраций x_i аппроксимировалось неявной итерационной конечно-разностной схемой расщепления со стабилизирующей поправкой:

$$\frac{x_i^{k+1/2} - x_i^k}{\tau} = L_r^{x_i} x_i^{k+1/2} + L_z^{x_i} x_i^k + G_i^k,$$

$$\frac{x_i^{k+1} - x_i^{k+1/2}}{\tau} = L_z^{x_i} (x_i^{k+1} - x_i^k),$$

где символы x^k обозначают сеточные функции решения $x_{i,n,m}^k$ на k -временном слое. Нижние индексы i, n, m в $x_{i,n,m}^k$ относятся к частицам i -го сорта в (n, m) -м узле сетки. Аппроксимируемые операторы $L_r^{x_i}, L_z^{x_i}$ включали в себя первые и вторые производные от искомым функций по направлениям r и z соответственно. Для построения разностных операторов $L_r^{x_i}, L_z^{x_i}$ во внутренних узлах сетки Ω_h использовались центральные разности второго порядка аппроксимации производных по пространственным переменным. Полученные конечно-разностные уравнения аппроксимировали исходные дифференциальные уравнения (27) с точностью $O(\tau + h_1^2 + h_2^2)$, где h_1, h_2 — шаги в направлениях r и z . Каждое из конечно-разностных уравнений, записанное в дробных шагах на трехточечном шаблоне, представлялось на сетке Ω_h в виде системы линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей. Такая система линейных уравнений эффективно решалась методом прогонки, являющейся пространственно устойчивой.

Отметим особенности организации вычислительного алгоритма. Решение уравнений движения вязкого теплопроводного газа находилось независимо от решения системы уравнений переноса (27). Уравнения Навье—Стокса в приближении Буссинеска рассчитывались в переменных “функция тока—вихрь” совместно с уравнением баланса энергии. Краевые условия для вектора скорости записывались в этих же переменных. При решении уравнения переноса вихря на каждом новом временном шаге τ решались уравнения для функции тока и температуры. По найденным распределениям скоростей потока газа и температуры из системы уравнений конвективно-диффузионного переноса (27) находились концентрации компонент смеси. Далее определялись характеристики спонтанного травления — скорость и индекс неоднородности травления.

Рассмотрим более подробно схему построения итерационного процесса вычисления относительных концентраций компонент x_i . Установившиеся значения компонент вектора скорости и температуры подставляются в систему уравнений (27) и строится итерационный процесс вычисления относительных концентраций компонент x_i . Пусть в момент времени t^k в узлах сетки известны значения сеточных функций x_i^k . Для перехода от момента t^k к моменту времени $t^{k+1} = t^k + \tau$ последовательно решаем конечно-разностный аналог уравнения (27) для каждой i -й компоненты. Все значения x_i^{k+1} на новом временном слое вычисляются одновременно. Заметим, что источниковые члены уравнений (27) и краевые условия на границах расчетной области зависят от искомым величин x_i^k нелинейным образом. Для разрешения этой нелинейности значения x_i^k в источниковых членах и в краевых условиях на границах брались с предыдущей итерации k . Итерационный процесс продолжается до установления приближенного стационарного решения. Стационарное решение считается найденным, если выполняется следующее условие:

$$\max_{i, \Omega_h} \left| \frac{x_i^{k+1} - x_i^k}{\tau x_i^{k+1}} \right| < 10^{-10}.$$

Для оценки точности численного алгоритма были выполнены тестовые расчеты радиального изотермического реактора для расчетных данных, совпадающих с данными работы [16], и сопоставление результатов. Расчеты проводились в рамках трехкомпонентной химической кинетики на регулярной сетке размерами 200×150 . Отмечено качественное совпадение сопоставляемых результатов. Для количественной оценки различия скоростей травления рассчитывались максимальное локальное $\|\epsilon\|_C$ и среднеквадратичное $\|\epsilon\|_{L_2}$ отклонения. Найдено, что их значения не превосходят величин 0.03873 и 0.03131 соответственно. Моделирование неизотермического плазмохимического реактора радиальной схемы непрерывного действия с трехкомпонентной химической кинетикой [10] на регулярной сетке размерами 200×150 показало аналогичные результаты. Верификация модели плазмохимического реактора с 12-компонентной химической кинетикой [8] выполнялась на качественном уровне на основе сравнения с экспериментальным фактом существования гистерезиса на графике зависимости скорости плазмохимического травления от концентрации фтора. В целом тестовые расчеты показали вполне удовлетворительное совпадение результатов, полученных для радиального плазмохимического реактора в рамках различных независимых численных моделей.

Результаты и обсуждение

С целью сокращения изложения полученных результатов рассмотрим влияние понижения электронной плотности в реакторе на примере рабочего режима $p = 0.5$ Торр, $Q = 200$ см³/мин, $T_s = 300$ К. На приведенных ниже рисунках данные соответствуют выбранному режиму. При других рассчитанных в работе режимах качественные показатели практически не изменяются.

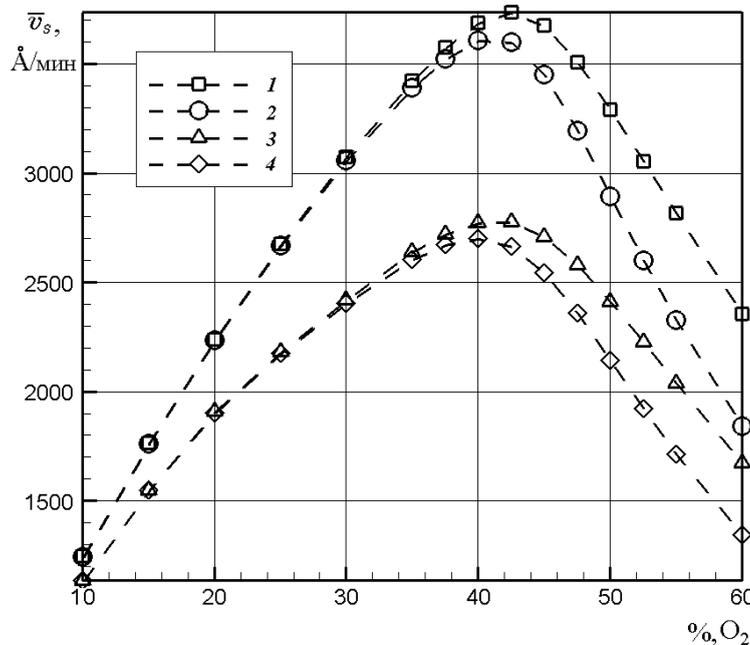


Рис. 3. Зависимость средней скорости травления от процентного содержания O₂ в CF₄/O₂: 1 — $v_e = 1$, $\alpha_s = 0.3$; 2 — $v_e = 1$, $\alpha_s = 1$; 3 — $v_e = v_e(x_{O_2})$, $\alpha_s = 0.3$; 4 — $v_e = v_e(x_{O_2})$, $\alpha_s = 1$

Добавка кислорода позволяет существенно повысить концентрацию активных частиц и скорость травления кремниевых подложек. Это свойство иллюстрируется зависимостью средней скорости спонтанного травления от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 (рис. 3, кривые 1, 2). Вместе с тем по мере увеличения содержания кислорода в тетрафторметане при постоянных прочих условиях концентрация электронов монотонно уменьшается. Это снижает скорости диссоциации и ионизации электронным ударом, что приводит к уменьшению производства активных атомов фтора. Одновременно снижается средняя скорость травления (рис. 3, кривые 3, 4). Как видно из графиков, заметное расслоение кривых наступает в области максимальных скоростей травления при концентрациях кислорода, больших 30 %.

Для характеристики снижения средней скорости травления и эффективности диссоциации молекул исходного газа вычислялись относительные отклонения:

$$\delta_{\bar{v}_s} = \left| \frac{\bar{v}'_s - \bar{v}''_s}{\bar{v}'_s} \right|, \quad \delta_{\bar{C}_i} = \left| \frac{\bar{C}'_i - \bar{C}''_i}{\bar{C}'_i} \right|, \quad i = F, CF_4, O_2,$$

где \bar{v}'_s, \bar{C}'_i — средние скорость травления и концентрации фтора, тетрафторметана, кислорода соответственно при $\vartheta_e = 1$; \bar{v}''_s, \bar{C}''_i — средние значения с учетом зависимости $\vartheta_e(x_{O_2})$. В таблице приведены $\delta_{\bar{v}_s}, \delta_{\bar{C}_F}, \delta_{\bar{C}_{CF_4}}, \delta_{\bar{C}_{O_2}}$ в зависимости от добавки O_2 . С увеличением процентного содержания O_2 в CF_4 в пределах до 60 % падение средней скорости травления может составлять до 30 %. Однако качественных изменений в распределении средней скорости травления от процентного содержания O_2 не наблюдается. Положение максимума средней скорости травления сохраняется и зависит только от интенсивности хемосорбции атомарного кислорода на кремнии — параметра α_s (рис. 3, кривые 1, 2 и 3, 4). В расчетах рассматривались два значения этого параметра — 0.3 и 1. Первое (базовое значение) соответствует выбору коэффициентов прилипания для атомарных фтора и кислорода на основе анализа одной из схем химических реакций в сравнении с экспериментальными данными [12], второе — более реалистичному сценарию процесса травления [3]. С увеличением параметра α_s относительные отклонения средней скорости травления, связанные с уменьшением электронной плотности, сохраняются.

Сравнение кривых 1, 2 с кривыми 3, 4 на рис. 4, показывает, что с уменьшением концентрации электронов в ВЧ-разряде производство активных частиц падает. Количественные изменения средней концентрации фтора на образце в диапазоне добавок кислорода 0–40 % совпадают с изменениями средней скорости травления. Последнее свидетельствует о практически линейной зависимости скорости травления от концентрации фтора и слабом эффекте адсорбции частиц на образце в указанном диапазоне. Положение максимального значения концентрации фтора в зависимости от процентно-

Относительные отклонения средних скорости травления, концентраций фтора, тетрафторметана и кислорода в зависимости от содержания O_2 в CF_4 при $\alpha_s = 0.3$

%, O_2	$\delta_{\bar{v}_s}, \%$	$\delta_{\bar{C}_F}, \%$	$\delta_{\bar{C}_{CF_4}}, \%$	$\delta_{\bar{C}_{O_2}}, \%$
10	8.95	8.95	2.05	25.98
20	14.79	14.74	8.41	42.07
30	21.22	21.07	22.25	58.75
40	24.88	24.44	44.15	66.49
50	26.66	26.86	68.82	74.99
60	28.90	29.66	81.61	84.58

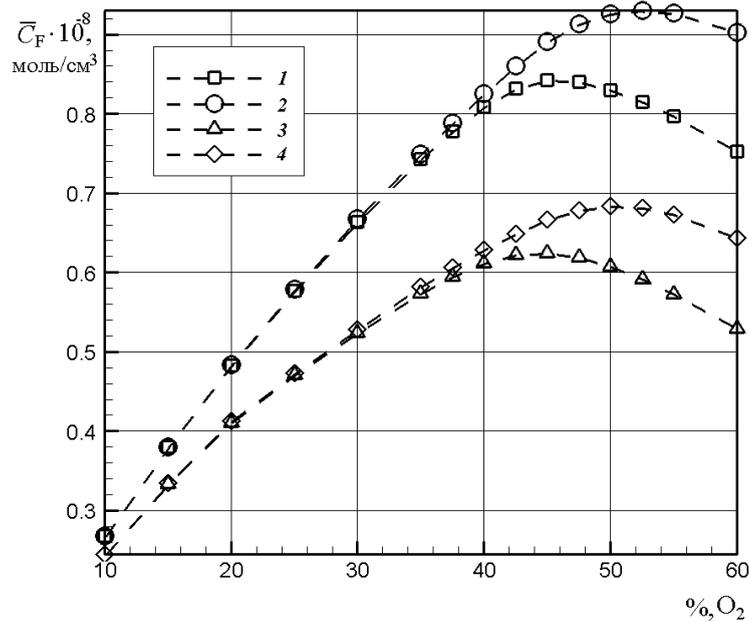


Рис. 4. Зависимость средней концентрации фтора на образце от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 : 1 — $\nu_e = 1$, $\alpha_s = 0.3$; 2 — $\nu_e = 1$, $\alpha_s = 1$; 3 — $\nu_e = \nu_e(x_{O_2})$, $\alpha_s = 0.3$; 4 — $\nu_e = \nu_e(x_{O_2})$, $\alpha_s = 1$

го содержания O_2 сохраняется. С ростом параметра α_s относительные изменения средней концентрации фтора на образце, связанные с уменьшением электронной плотности, также сохраняются.

Изменение скоростей объемных процессов ионизации, диссоциации и рекомбинации частиц отражается на расчетных концентрациях компонент смеси (рис. 5). В целом у поверхности образца отмечается снижение средних концентраций F , F_2 , CO , CO_2 с сохранением положения максимумов компонент в зависимости от добавки O_2 . Значения концентраций CF_2 , CF_3 на 1–3 порядка ниже, чем концентрации других компонент смеси, и монотонно спадают по мере увеличения содержания O_2 . Для атомарного кислорода, дающего существенный вклад в конкурирующие процессы на образце, наблюдается заметное снижение концентрации, но в диапазоне добавок O_2 , больших 40%. Таким образом, баланс конкурирующих процессов на образце не изменяется, а следовательно, не изменяется и сценарий процесса травления. Единственное качественное, но несущественное отличие наблюдается для компоненты COF_2 , для которой в диапазоне добавок до 40% O_2 концентрация падает со смещением ее максимума с 25% содержания O_2 к 20%. Изменение концентраций компонент смеси затрагивает и компоненты исходной газовой смеси — концентрации CF_4 и O_2 увеличились, что свидетельствует об их менее интенсивном расходе в реакциях диссоциации электронным ударом (1)–(3). Относительные изменения концентраций CF_4 и O_2 , представленные в таблице, показывают, что понижение электронной плотности в ВЧ-разряде, связанное с добавкой O_2 , ведет к увеличению доли компонент исходной газовой смеси. При больших добавках кислорода эффективность диссоциации CF_4/O_2 падает практически вдвое.

Расчет концентраций реагентов показывает (рис. 5), что концентрация F у образца превосходит концентрации радикалов CF_2 и CF_3 не менее, чем на 2 и 3 порядка соответственно. Концентрация атомарного кислорода по мере увеличения содержания O_2 в

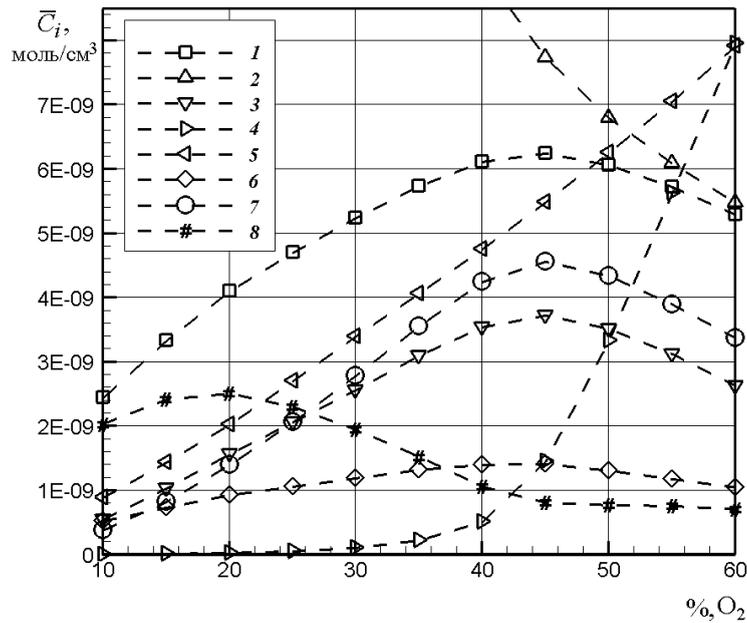


Рис. 5. Зависимость средних концентраций компонент смеси на образце от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 при $\nu_e = \nu_e(x_{O_2})$ и $\alpha_s = 0.3$: 1 — F; 2 — CF_4 ; 3 — F_2 ; 4 — O; 5 — O_2 ; 6 — CO; 7 — CO_2 ; 8 — COF_2

CF_4/O_2 растет и становится того же порядка, что и концентрация F. В связи с этим можно ожидать, что среди конкурирующих процессов адсорбции радикалов CF_2 , CF_3 и хемосорбции O на кремнии будет преобладать последний. Расчеты показывают, что доли поверхности кремния, покрытые адсорбентами CF_2 , CF_3 , не превосходят 0.2 и 0.01 % соответственно. С увеличением добавки кислорода O_2 значения ν_{CF_2} , ν_{CF_3} монотонно падают, что объясняется расходом CF_2 , CF_3 в реакции рекомбинации (6)–(8) и реакциях взаимодействия кислорода с углеродом (9)–(12), в результате которых образуются CO, CO_2 , COF, COF_2 . При добавках O_2 , больших 50 %, ν_{CF_2} , ν_{CF_3} практически равны нулю. Последнее связано с общим обеднением смеси радикалами типа CF_x .

Доля поверхности кремния, занятая хемосорбированным кислородом, растет пропорционально росту концентрации атомарного кислорода (рис. 6). При небольшом содержании O_2 сравнительно небольшая часть поверхности кремния связана кислородом (в пределах 1–2 %). Значение ν_O становится заметным при добавках O_2 , больших 35 %. Начиная с 45 %-й добавки O_2 , параметр ν_O быстро возрастает с ростом доли O_2 , устремляясь к 1 при 100 %-м содержании O_2 . Последнее связано с балансом двух процессов — увеличением доли атомарного кислорода и обеднением смеси атомами фтора, осуществляющих реакцию травления, в результате чего все большая часть поверхности кремния становится пассивной из-за хемосорбированного кислорода. С ростом параметра α_s увеличивается интенсивность хемосорбции кислорода на кремнии и ее действие становится заметным уже при малых добавках O_2 . При экстремальном значении $\alpha_s = 100$ параметр ν_O растет линейно с увеличением доли O_2 в смеси и при 50 %-м содержании кислорода практически вся поверхность образца насыщена хемосорбированным кислородом.

Конкуренция процессов хемосорбции атомарных фтора и кислорода на кремнии приводит к гистерезисной зависимости скорости спонтанного травления от концентрации

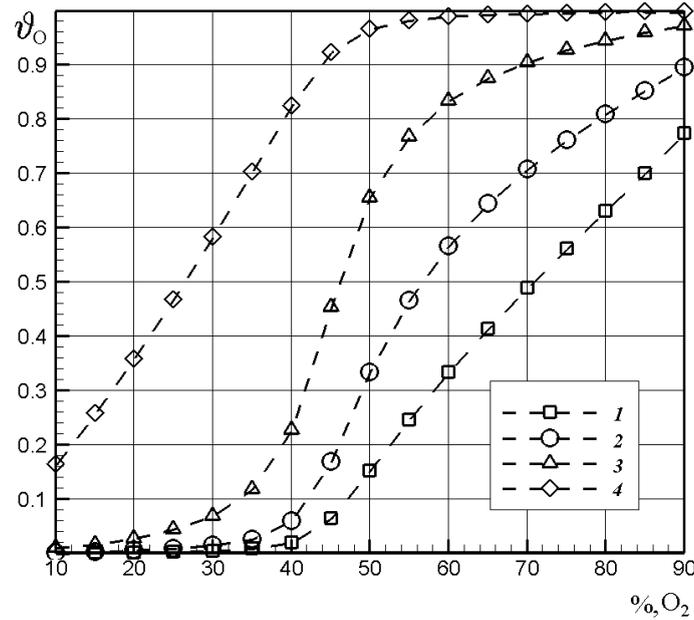


Рис. 6. Зависимость доли поверхности кремния, покрытой хемосорбированным кислородом, от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 при $\vartheta_e = 1$: 1 — $\alpha_s = 0.3$; 2 — $\alpha_s = 1$; 3 — $\alpha_s = 5$; 4 — $\alpha_s = 100$

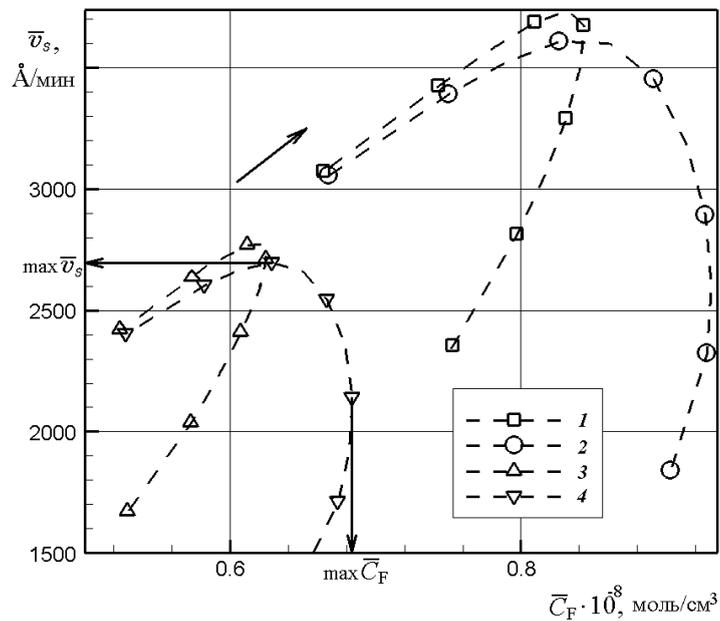


Рис. 7. Зависимость средней скорости травления от средней концентрации фтора на кремнии при различном содержании O_2 в CF_4/O_2 . Маркерами на кривых обозначена доля O_2 в CF_4/O_2 , растущая в направлении стрелки от 30 до 60% с шагом в 5%: 1 — $\vartheta_e = 1, \alpha_s = 0.3$; 2 — $\vartheta_e = 1, \alpha_s = 1$; 3 — $\vartheta_e = \vartheta_e(x_{O_2}), \alpha_s = 0.3$; 4 — $\vartheta_e = \vartheta_e(x_{O_2}), \alpha_s = 1$

фтора (рис. 7) [4]. В предыдущих расчетах [1, 3] были получены зависимости формы кривой гистерезиса и положения начала закручивания кривой от параметра α_s . Учет зависимости $\vartheta_e(x_{O_2})$ не приводит к качественным изменениям полученных ранее

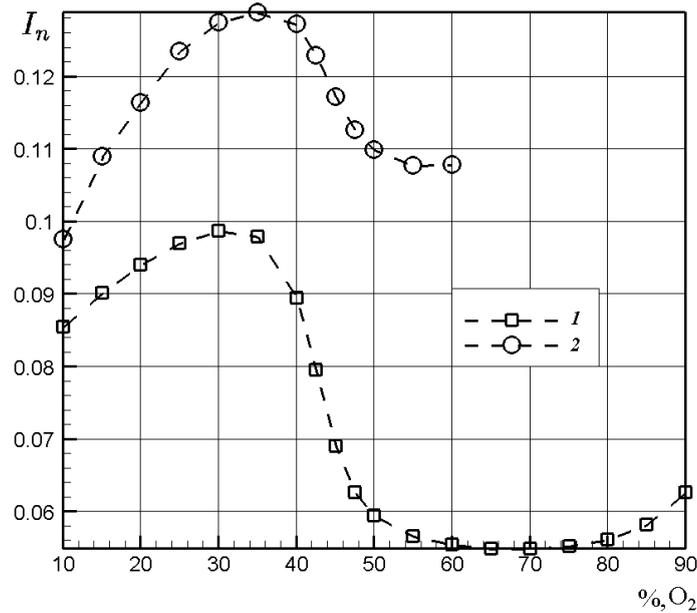


Рис. 8. Зависимость индекса неоднородности травления от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 при $\alpha_s = 0.3$: 1 — $\vartheta_e = 1$; 2 — $\vartheta_e = \vartheta_e(x_{O_2})$

результатов. Понижение электронной плотности в реакторе вызывает одновременное пропорциональное уменьшение амплитуд средних скорости травления и концентрации фтора на образце, что ведет к стягиванию кривой гистерезиса к началу координат без заметного изменения ее формы. Количественно это подтверждает таблица относительных отклонений средних скорости травления и концентрации фтора. Положение начала закручивания кривой относительно процентного содержания кислорода в смеси сохраняется.

На рис. 8 представлена зависимость индекса неоднородности травления от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 . Индекс неоднородности травления, рассчитанный при постоянной средней электронной плотности в реакторе $\vartheta_e = 1$, находится в пределах 5.5–10%. Это связано с тем, что в области $r = 23 - 27.5$ см с ростом добавки кислорода в пределах 0–25% наблюдается наибольшие изменения скорости травления. На практике образцы обрабатываются при небольших добавках $O_2 < 30\%$ и располагаются на некотором расстоянии от внешнего и внутреннего краев нижнего электрода, поэтому резким падением скорости травления в этой зоне можно пренебречь. В оставшейся области обеспечивается травление, близкое к однородному. Индекс неоднородности травления, рассчитанный с учетом зависимости $\vartheta_e(x_{O_2})$, оказывается выше на 1–5%, чем в реакторе без учета данного эффекта. Неоднородность травления составляет более 10% при любом содержании кислорода. Наибольшие изменения скорости травления при добавках кислорода до 25% локализуются на внешнем краю образца. При добавках кислорода, больших 25%, неравномерное травление имеет место в достаточно широкой области пластины, что не соответствует требованиям к обработке образцов.

Заключение

Выполнены расчеты процесса травления кремния в плазме CF_4/O_2 с учетом экспериментальных данных по снижению электронной плотности в зависимости от концентрации O_2 . Сравнение полученных результатов с результатами предыдущих расчетов [1, 3], где этот эффект не учитывался, позволяет сделать следующие выводы.

1. Снижение электронной плотности в ВЧ-разряде, вызванное добавкой кислорода, приводит к падению скорости спонтанного травления в пределах до 30%. При этом снижение в диапазоне оптимальных скоростей травления, достигаемых при концентрациях кислорода 25–40%, превышает 20%. Тем не менее основной эффект повышения скорости травления в газовой смеси CF_4/O_2 по сравнению с чистым тетрафторметаном по порядку величины сохраняет свое значение.

2. Понижение электронной плотности в реакторе приводит к одновременному пропорциональному уменьшению амплитуд средних скорости травления и концентрации фтора на образце с сохранением формы кривой гистерезиса. Качественные изменения в сценарии процесса травления отсутствуют.

3. Для исследования физических механизмов влияния электронной компоненты на процессы в плазмохимическом реакторе необходимо математическое моделирование ВЧ-разряда.

Список литературы

- [1] GRIGORYEV YU.N., GOROVCHUK A.G. Numerical Simulation of plasma-chemical reactors // *Comput. Technol.* 2003. Vol. 8. Special Issue. Pt. 2. P. 53–73.
- [2] ГРИГОРЬЕВ Ю.Н., ГОРОБЧУК А.Г. Оптимизация состава смеси для травления Si в CF_4/O_2 // Тр. Междунар. конф. RDAMM-2001. Новосибирск, 2001. Ч. 2. С. 217–224. (Электронная публикация).
- [3] ГРИГОРЬЕВ Ю.Н., ГОРОБЧУК А.Г. Особенности интенсификации травления кремния в плазме CF_4/O_2 // *Микроэлектроника.* 2007. Т. 36, № 5. (в печати).
- [4] MOGAV C.J., ADAMS A.C., FLAMM D.L. Plasma etching of Si and SiO_2 — The effect of oxygen additions to CF_4 plasmas // *J. of Applied Physics.* 1978. Vol. 49, N 7. P. 3796–3803.
- [5] COBURN J.W., CHEN M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *J. of Appl. Phys.* 1980. Vol. 51, N 6. P. 3134–3136.
- [6] D'AGOSTINO R., CRAMAROSSA F., DE BENEDICTIS S., FERRARO G. Spectroscopic diagnostics of $\text{CF}_4\text{—O}_2$ plasmas during Si and SiO_2 etching processes // *J. of Appl. Phys.* 1980. Vol. 52, N 3. P. 1259–1265.
- [7] ДЕРЮГИН А.А., СЛОВЕЦКИЙ Д.И. Моделирование механизма химических реакций в тлеющем разряде в смесях тетрафторметана с кислородом // *Химия высоких энергий.* 1983. Т. 17, № 4. С. 358–367.
- [8] VENKATESAN S.P., TRACHTENBERG I., EDGAR T.F. Modeling of silicon etching in CF_4/O_2 and CF_4/H_2 plasmas // *J. of the Electrochemical Society.* 1990. Vol. 137, N 7. P. 2280–2290.

- [9] PLUMB I.C., RYAN K.R. A model of the chemical processes occurring in CF_4/O_2 discharges used in plasma etching // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1986. Vol. 6, N 3. P. 205–230.
- [10] PARK SYNG-KYU, ECONOMOU D.J. A mathematical model for etching of silicon using CF_4 in radial flow plasma reactor // J. of the Electrochemical society. 1991. Vol. 138, N 5. P. 1499–1508.
- [11] SCHOENBORN PH., PATRICK R., BALTES H.P. Numerical simulation of a CF_4/O_2 plasma and correlation with spectroscopic and etch rate data // J. of the Electrochemical Society. 1989. Vol. 136, N 1. P. 199–205.
- [12] КОПАЛИДИС Р.М., ЖОРИНЕ Ж. Modeling and experimental studies of a reactive ion etcher using SF_6/O_2 chemistry // J. of the Electrochemical society. 1993. Vol. 140, N 10. P. 3037–3045.
- [13] ФЕРЦИГЕР ДЖ., КАПЕР К. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
- [14] REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING V.E. The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, Inc. 1986.
- [15] ГРИГОРЬЕВ Ю.Н., ГОРОБЧУК А.Г. Численная оптимизация планарных реакторов индивидуального плазмохимического травления // Поверхность. 1996. № 2. С. 47–63.
- [16] DALVIE M., JENSEN K.F., GRAVES D.B. Modelling of reactors for plasma processing. I. Silicon etching by CF_4 in radial flow reactor // Chemical Engineering Sci. 1986. Vol. 41. P. 653–660.

*Поступила в редакцию 14 июня 2007 г.,
в переработанном виде — 30 июля 2007 г.*