

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕСИ ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ Si В CF_4/O_2

Ю. Н. ГРИГОРЬЕВ, А. Г. ГОРОБЧУК

Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: grigor@adm.ict.nsc.ru

In the paper a possibility of optimization of plasma-chemical etching of silicon in a binary mixture of CF_4/O_2 was shown for radial flow reactor. The mathematical model of nonisothermal reactor process with multicomponent chemical kinetics of 12 reactants was used for numerical calculations. Some effects of CF_2 , CF_3 adsorption and “competition” of chemisorption of fluorine and oxygen atoms on the etching of silicon film were considered in addition. The optimal concentration of O_2 was found for which the etching rate three times more than average etching rate in pure CF_4 . It was shown the adsorption of CF_2 , CF_3 weakly affects on the etching rate in CF_4/O_2 .

Введение

В промышленном производстве для повышения скорости травления кремниевых подложек широко применяется плазма CF_4/O_2 . Число работ, посвященных математическому моделированию плазмо-химического травления кремния во фторуглеродной плазме с добавкой кислорода, в которых рассматривается хемосорбция кислорода на образце, относительно невелико. При этом численное моделирование травления с упрощенной кинетикой или без учета хемосорбции кислорода прогнозирует положение максимума скорости травления вблизи 50 % концентрации O_2 в исходной смеси [1]. Это противоречит экспериментальным данным, где наиболее интенсивное травление атомарным фтором обнаруживается в диапазоне 15 ÷ 30 % O_2 . Однако даже при использовании относительно подробной кинетики в [2], где рассматривался базовый набор реакций, предложенный в [3], но без учета эффекта хемосорбции фтора и кислорода, положение максимума скорости травления также не согласуется с экспериментальными данными.

В докладе представлены результаты оптимизационных расчетов плазмо-химического реактора (ПХР) радиальной схемы [2] по составу рабочей смеси. Приведены количественные оценки влияния хемосорбции кислорода и адсорбционных слоев CF_2 , CF_3 на скорость травления в CF_4/O_2 .

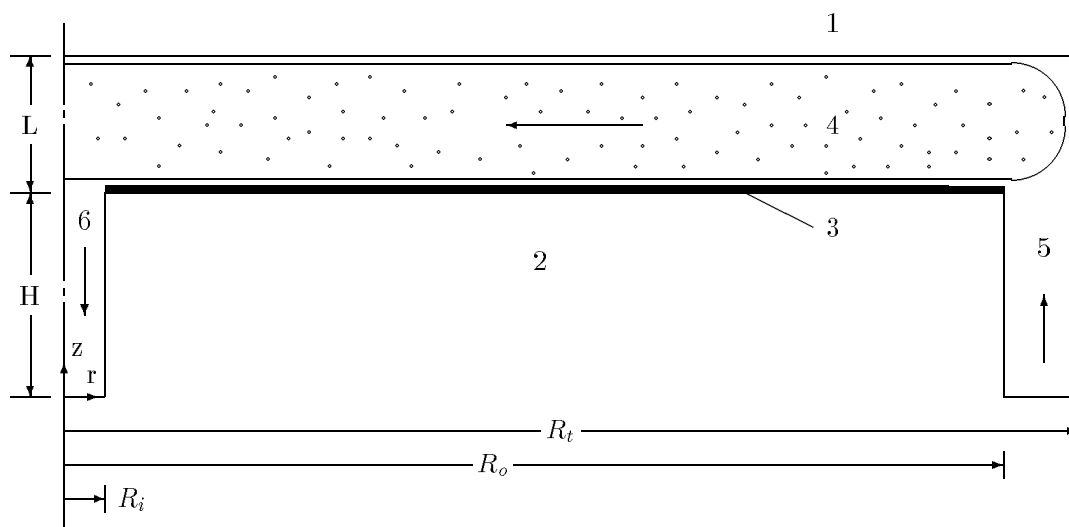


Рис. 1. Схема радиального плазмо-химического реактора. 1, 2 — ВЧ-электроды; 3 — полупроводниковые пластины; 4 — зона плазменного разряда; 5 — подача смеси; 6 — откачка. Направление течения смеси обозначено стрелкой.

Схема радиального плазмо-химического реактора. На рис. 1 представлено схематическое изображение радиального плазмо-химического реактора. Торцевые поверхности реакционной камеры реактора служат электродами, между которыми инициируется высокочастотный (ВЧ) разряд. На нижнем электроде равномерно размещены полупроводниковые пластины. Рассматривались два направления потока газа в реакторе — к центру ПХР и из центра на периферию. При подаче газа к центру реактора смесь поступает в реакционную камеру через кольцевую поверхность с распределенными отверстиями, расположенную на краю нижнего электрода. Продукты реакций и непрореагировавший газ удаляются в аксиальном направлении через выпускное отверстие в центре реактора. При подаче газа из центра ПХР направление течения меняется на обратное. Конструкционные размеры ПХР совпадают с использованными в [2].

1. Математическая модель ПХР

При моделировании ПХР достоверность получаемых расчетных результатов во многом зависит от выбора химической кинетики плазмо-химического травления. В [3], используя сравнение с экспериментом, для плазмы CF_4/O_2 был определен минимальный набор химических реакций, который удовлетворительно предсказывал концентрации реагентов COF_2 , CO_2 , CO и F . В [2] этот базовый набор реакций был дополнен гетерогенными реакциями с участием F , CF_2 , CF_3 , CF_4 , O для описания адсорбционных слоев CF_2 , CF_3 . Основываясь на анализе полученных результатов в [2, 3], в настоящих расчетах использовалась модель плазмы [2], содержащая 12 компонентов — F , F_2 , CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_6 , O , O_2 , CO , CO_2 , COF , COF_2 .

С учетом многокомпонентной кинетики на основе модели неизотермического реактора [4] рассчитывался тепломассобмен в ПХР. Течение газовой смеси рассматривалось в рамках модели несжимаемой вязкой жидкости в приближении Буссинеска

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1)$$

$$\rho_0 \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \rho_0 \mathbf{g} \beta (T - \bar{T}), \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\tau} = -p \mathbf{I} + \eta [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^*],$$

где ρ — плотность смеси, \mathbf{v} — вектор скорости, p — давление, $\boldsymbol{\tau}$ — тензор напряжений, \mathbf{I} — единичная матрица, T — локальная температура газа, \bar{T} — средняя температура газа, \mathbf{g} — ускорение свободного падения, β — температурный коэффициент объемного расширения газа, η — коэффициент динамической вязкости. Плотность ρ соответствует температуре газа \bar{T} .

Краевые условия для вектора скорости в (1), (2) записывались в следующем виде. На входе 5 ПХР задавалось равномерное распределение скорости $u = 0$, $w = \pm w_0$. На выходе 6 ПХР выбирался профиль скорости в виде

$$u = 0, w = \mp 2w_i \left(1 - \left(\frac{r}{R_i} \right)^2 \right).$$

Здесь u, w — компоненты вектора скорости, верхний и нижний знаки относятся к подаче газа к центру и из центра ПХР соответственно, w_0, w_i — характерные значения скорости газа на входе и выходе ПХР. На оси симметрии ($r = 0$, $0 \leq z < H + L$) задавалось $u = 0$. На электродах и боковой стенке ПХР использовалось условие прилипания $u = 0$, $w = 0$.

Распределение температуры газа находилось из уравнения баланса энергии с учетом теплового излучения образца

$$\rho c_p (\mathbf{v} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + 2\sigma \left(\kappa_p(T_s) T_s^4 + \kappa_p(T_w) T_w^4 - \kappa_p(T) T^4 \right), \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, λ — коэффициенты теплопроводности, T_w — температура стенок реактора, T_s — температура полупроводниковой пластины, σ — постоянная Стефана — Больцмана, $\kappa_p(T)$ — средний по Планку коэффициент поглощения газа. Расчет теплового излучения в газе рассматривался в приближении оптически тонкого слоя. Для оценки поглощательной способности среды использовалась экспоненциальная модель полосы из [5], описывающая спектральное поглощение многоатомной молекулы.

Краевые условия на температуру имеют следующий вид. На оси реактора ставилось условие симметрии. На полупроводниковой пластине и электродах записывался баланс тепловых потоков — конвективного, теплопроводности и излучения. Например, на образце при ($R_i \leq r \leq R_o$, $z = H$):

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha (T_s - T) + \sigma \varepsilon_s \left(\varepsilon(T_s) T_s^4 - \varepsilon(T) T^4 \right),$$

где α — коэффициент теплопередачи, ε — поглощательная способность газа, ε_s — степень черноты кремния.

На входе 5 ПХР (при подаче газа к центру реактора) задавалось равномерное распределение температуры, равное температуре стенок $T = T_w$, а на выходе 6 ПХР использовалось условие

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

При подаче газа из центра ПХР краевые условия на температуру на входе и выходе ПХР меняются местами.

Массообмен в реакторе описывался уравнениями переноса для каждой из 12 компонент

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (D_{i-m} C_t \nabla x_i) + G_i, \quad (4)$$

где $C_t = p/RT$ — молярная концентрация смеси, R — универсальная газовая постоянная, C_i , x_i — молярная концентрация и молярная доля частиц i -го сорта, D_{i-m} — коэффициент диффузии многокомпонентной смеси, G_i — источник частиц i -го сорта, $i = F, F_2, CF_2, CF_3, CF_4, C_2F_6, O, O_2, CO, CO_2, COF, COF_2$. В источники частиц G_i входит 16 газофазных химических реакций, которые определяют сложные взаимозависимости между скоростями генерации частиц [2].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что сформированные в плазме радикалы $CF_2, CF_3, C_2F_4, C_2F_5$ адсорбируются на кремнии, образуя “центры рекомбинации”, действующие как барьер, затрудняющий травление. Проведенные в [4] количественные оценки показали, что при травлении в чистом CF_4 влияние адсорбции CF_3 на скорость травления не превосходит 5%. При добавке O_2 в плазму CF_4 кислород взаимодействует с радикалами CF_x , предотвращая их рекомбинацию с F и уменьшая их концентрацию. Тем не менее представляет интерес непосредственно оценить степень влияния адсорбционных слоев на скорость травления в CF_4/O_2 . Важное значение в процессе травления имеет образование активных центров атомов фтора и кислорода на образце. Для описания образования активных центров F и O на кремнии использовался подход, представленный в [6].

Краевые условия для уравнений переноса (4) включали конвективный и диффузионный перенос каждой компоненты, а также взаимодействие различного сорта частиц с полупроводниковыми пластинами. На оси реактора ставилось условие симметрии. На стенках камеры предполагалось отсутствие реакций и записывалось равенство нулю диффузионного потока для соответствующей компоненты. Граничные условия на образце, описывающие гетерогенные реакции и реакцию спонтанного травления, имели вид, близкий к использованным в [7]. При подаче газа к центру реактора на входе ПХР использовалось краевое условие Данквертса, а на выходе — “мягкое” краевое условие, означающее отсутствие диффузионного потока соответствующего реагента [7]. При подаче газа из центра краевые условия на концентрацию на входе и выходе ПХР менялись местами. Задача решалась конечно-разностным методом с использованием неявной итерационной схемы со стабилизирующей поправкой.

2. Результаты и их обсуждение

Расчеты нагруженного ПХР были выполнены для нескольких значений расхода газа Q и температур образца T_s , приведенных в табл. 1. Давление в рабочей камере ПХР равнялось $p = 0.5$ торр. Средняя плотность электронов полагалась равной $\bar{n}_e = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Температура стенок реактора — $T_w = 300 \text{ K}$. Доля O_2 в смеси CF_4/O_2 , подаваемой в ПХР, изменялась в диапазоне $10 \div 90 \%$. Для сопоставления результатов режимы работы реактора выбирались как в работе [2], а температуры образца аналогично [7].

Структура течения. На рис. 2 представлено распределение изолиний функции тока в радиальном реакторе. Направление подачи исходного газа в реактор определяет особенности течения в ПХР. При подаче газа к центру ПХР течение в реакционной камере реактора носит безвихревой характер. Распределение скорости газа слабо зависит от расхода газа и температуры образца. При подаче газа из центра ПХР интенсивный поток газа впрыскивается в рабочую камеру реактора и растекается вдоль ВЧ-электродов. Вблизи впускного отверстия, расположенного в центре нижнего электрода, формируется вихревое течение. Радиальный размер вихревой зоны увеличивается с ростом расхода газа или понижением процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 . Отношение характерных скоростей на выходе 6 и входе 5 в реактор составляет величину $w_i/w_0 \sim 10^2$.

Теплообмен. Для обоих направлений потока температура газа монотонно возрастает в направлении течения смеси в ПХР, максимум температуры расположен у образца в приэлектродной зоне. При подаче смеси к центру ПХР он локализуется в области $r = 2.9 \div 11.8 \text{ см}$ (рис. 2, а), а при подаче смеси из центра

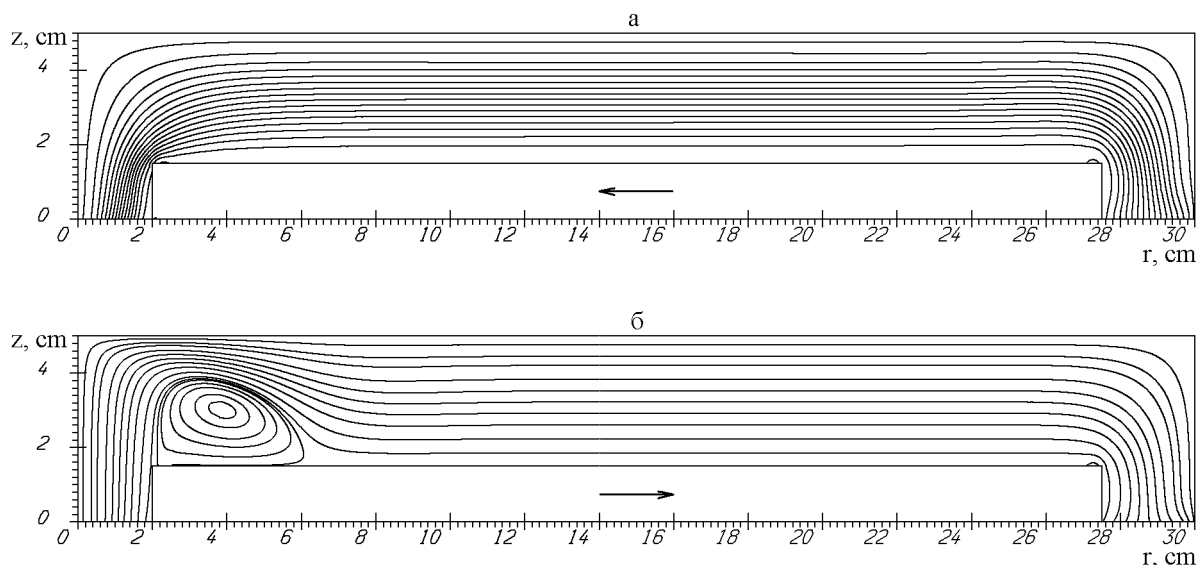


Рис. 2. Изолинии функции тока в радиальном ПХР. Направление подачи газа в ПХР обозначено стрелкой: а — к центру ПХР, б — от центра ПХР. Параметры: $p = 0.5$ торр, $Q = 800 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T_s = 300 \text{ К}$, 30%-ое содержание O_2 в CF_4/O_2 .

ПХР соответственно в пределах $r = 15.0 \div 21.4 \text{ см}$ (рис. 2, б). Характерные изменения температуры в газе находятся в диапазоне $42 \div 177 \text{ К}$. Увеличение процентного содержания O_2 в пределах $10 \div 90 \%$ в CF_4/O_2 понижает температуру в газе на $9 \div 40 \text{ К}$, что объясняется падением поглощательной способности (степени черноты) смеси. С повышением температуры образца возрастают радиальные градиенты температуры, снижающие однородность травления образца. Распределение полного теплового потока в большей части ПХР совпадает с направлением конвективного переноса. Над образцом в полном тепловом потоке присутствует аксиальная компонента, определяемая молекулярной теплопроводностью и излучением. Вклады молекулярной теплопроводности и излучения относительно малы.

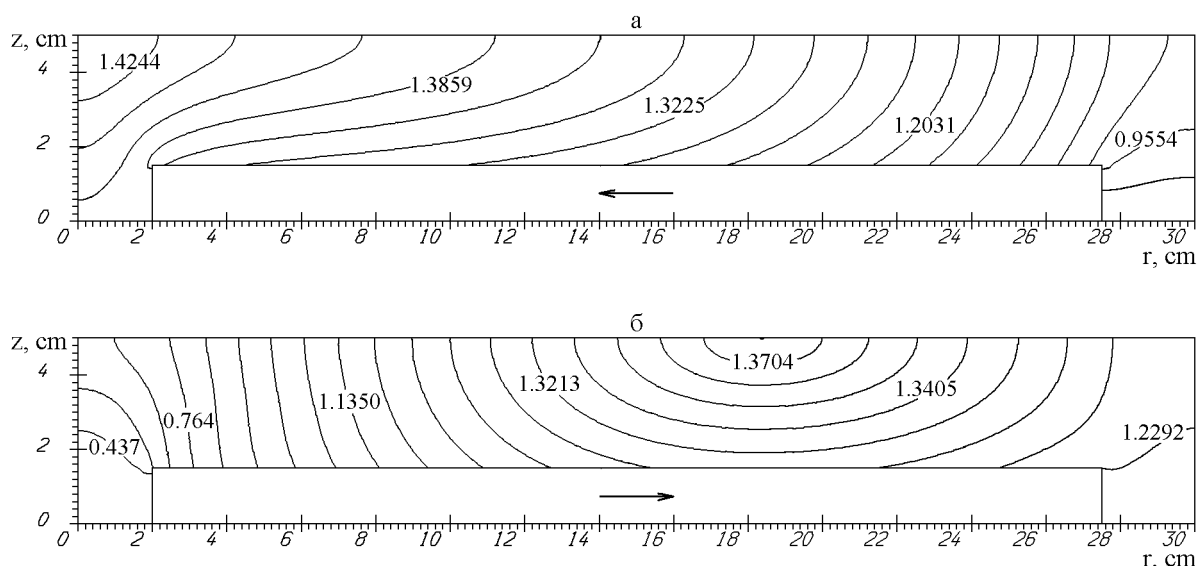


Рис. 3. Изолинии концентрации в радиальном ПХР, $C_F \times 10^{-8} \text{ Моль}/\text{см}^3$. Параметры: $p = 0.5$ торр, $Q = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T_s = 300 \text{ К}$, 40%-ое содержание O_2 в CF_4/O_2 .

Массообмен. Распределение концентрации фтора зависит от многих факторов: режима работы реактора, состава рабочей смеси, направления подачи газа в реактор и т. д. На рис. 3 представлено характерное распределение активных частиц в ПХР. При подаче смеси к центру реактора концентрация фтора монотонно возрастает из-за конвективного переноса в направлении течения газа (рис. 3, а). Максимум концентрации расположен в приэлектродной зоне верхнего электрода при $r = 0 \div 2.1 \text{ см}$. При инверсной

подаче газа в ПХР в распределении концентрации фтора сохраняется монотонность (рис. 3, б). Однако для любого поперечного сечения по высоте реактора концентрация фтора имеет локальный максимум в области $r = 16.9 \div 20.0$ см. Положение максимума концентрации смещается вдоль электрода при изменении режима работы реактора. Рисунок 4 иллюстрирует распределение полного потока активных частиц в радиальном ПХР. Направление переноса фтора в средней по высоте части реактора, где $|\mathbf{v}| \gg w_0$, совпадает с направлением потока газа. У электродов, где скорость течения мала, перенос фтора осуществляется диффузией. Из-за интенсивной вынужденной конвекции возникает неравномерное распределение величины полного потока на образец, причем полный поток у образца отклонен от нормали к поверхности. Как видно из рис. 4, перенос фтора к образцу в значительной степени зависит от конвективного переноса в ПХР.

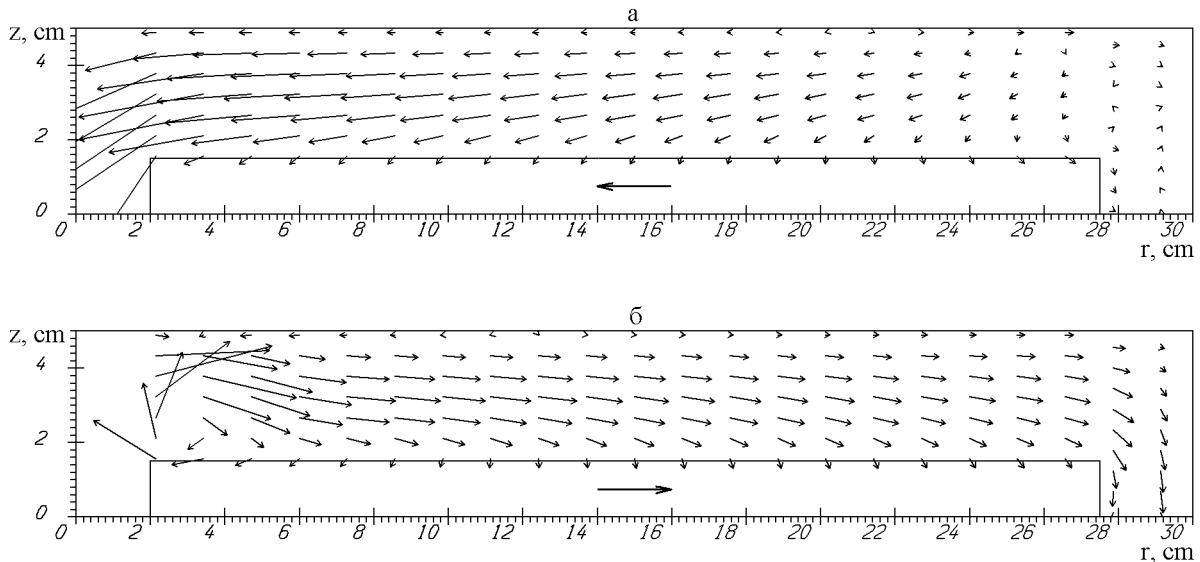


Рис. 4. Распределение потока активных частиц в радиальном ПХР. Параметры: см. рис. 3.

Скорость и неоднородность травления. Локальная скорость травления кремния, ее среднее значение и показатель неоднородности травления вычислялись по формулам [7, 8]:

$$V_s = 1.81 \cdot 10^{10} (1 - \vartheta_O - \vartheta_{CF_2} - \vartheta_{CF_3}) k_s x_F C_t, \quad (5)$$

$$\bar{V}_s = \frac{2}{R_o^2 - R_i^2} \int_{R_i}^{R_o} V_s r dr, \quad I_n = \frac{V_{s2} - V_{s1}}{2\bar{V}_s},$$

где V_s, V_{s1}, V_{s2} — локальная, минимальная и максимальная скорости спонтанного травления; ϑ_O — доля поверхности кремния, покрытая хемосорбированным кислородом; $\vartheta_{CF_2}, \vartheta_{CF_3}$ — доли поверхности кремния, занятые адсорбированными радикалами CF_2 и CF_3 соответственно; k_s — константа скорости спонтанного травления. Для упрощения записи ϑ_O предполагалось, что $C_F \gg C_{CF_2}, C_{CF_3}$. При этом ϑ_O можно представить, как

$$\vartheta_O \approx \frac{\nu_O \alpha_O}{\nu_O \alpha_O + \nu_F \alpha_F},$$

где ν_F, ν_O — потоки фтора и кислорода на кремний; $\alpha_F = 0,7, \alpha_O = 0,2$ — вероятности адсорбции F и O на кремнии [6], а знаменатель отражает “конкуренцию” процессов хемосорбции атомарных кислорода и фтора. Явные выражения для $\vartheta_{CF_2}, \vartheta_{CF_3}$, аналогичные использованным в [2], в которых дополнительно учитывалась хемосорбция кислорода, не приводятся из-за их громоздкости.

Зависимости средней скорости травления кремния от процентного содержания O_2 в исходной смеси при расходах газа $100 \div 400$ см³/мин имеют максимум при 40%-ой добавке O_2 (рис. 5, кривая 1). При увеличении расхода газа до 800 см³/мин максимум скорости травления сдвигается к 30% O_2 (рис. 5, кривая 2). Положение экстремума не зависит от направления подачи рабочей смеси в ПХР и температуры.

При увеличении содержания O_2 в смеси CF_4/O_2 концентрация F возрастает и достигает максимума при 40% O_2 . Рост концентрации F сопровождается уменьшением концентраций CF_2, CF_3, CF_4, COF . В качестве продуктов реакций образуются вещества F_2, CO, CO_2, COF_2 . Это соответствует одному из

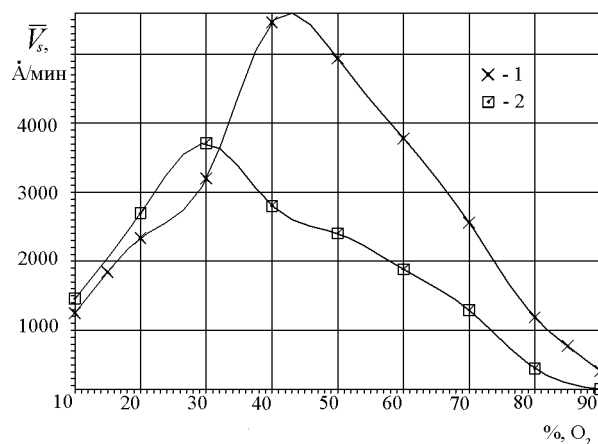


Рис. 5. Зависимость средней скорости травления от процентного содержания O_2 в CF_4/O_2 . 1 — $Q = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$; 2 — $Q = 800 \text{ см}^3/\text{мин}$. Режим расчета: $p = 0.5$ торр, $T_s = 3001$ К. Направление подачи газа — к центру ПХР. Численные расчеты отмечены маркерами; непрерывная линия — сплайн-аппроксимация.

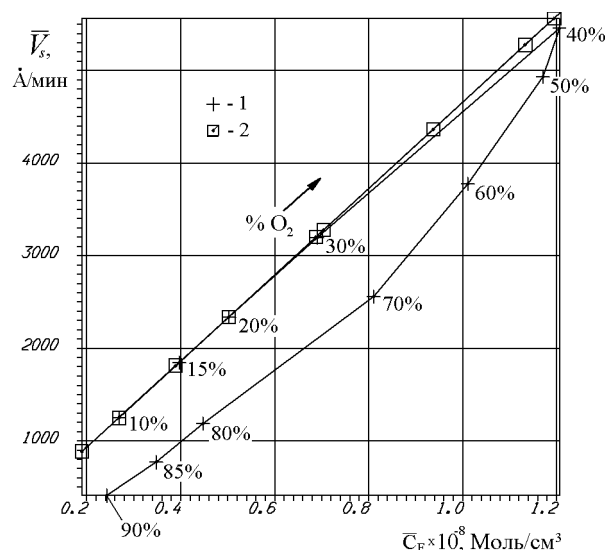


Рис. 6. Зависимость средней скорости травления от средней концентрации фтора на кремнии при различном содержании O_2 в CF_4/O_2 . 1 — $\vartheta_O \neq 0$; 2 — $\vartheta_O = 0$. Режим расчета: $p = 0.5$ торр, $Q = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T_s = 300$ К. Направление подачи газа — к центру ПХР.

каналов интенсификации травления добавкой кислорода, который состоит в замещении фтора кислородом во фторсодержащих радикалах. При добавке O_2 , большей чем 40%, концентрация фтора падает из-за уменьшения общего числа радикалов CF_2 , CF_3 (обеднения смеси). Таким образом, вычисления показывают, что наличие максимума связано с химическими реакциями атомарного кислорода с радикалами CF_2 , CF_3 , освобождающими дополнительные атомы F . Максимумы скорости травления и концентрации фтора совпадают по содержанию O_2 в CF_4/O_2 .

Полученная в расчетах зависимость скорости травления от концентрации F при различных содержаниях O_2 в смеси имеет гистерезисный характер (рис. 6, кривая 1). Из-за пассивации поверхности хемосорбированным кислородом (возрастания ϑ_O) в диапазоне концентраций O_2 , больших чем 40%, скорость травления кремния падает быстрее, чем концентрация фтора (см. формулу 5). Вместе с тем в отсутствии хемосорбции O гистерезис не наблюдается. Это иллюстрируется линейной зависимостью V_s от C_F (кривая 2 на рис. 6), полученной при $\vartheta_O = 0$ для всех процентных содержаниях O_2 в смеси. Этим подтверждаются результаты работы [9], где гистерезис был обнаружен экспериментально и было высказано предположение о его связи с хемосорбцией кислорода. Влияние адсорбционных слоев CF_2 , CF_3 на скорость травления, начиная с 5%-ой добавки O_2 , составляет менее 1% от номинала.

Т а б л и ц а 1

Зависимость неоднородности травления от расхода газа и температуры образца. 30 %-ое содержание O_2 в CF_4/O_2 .
Направление подачи газа — к центру и из центра ПХР.

Q , см ³ /мин	T_s , К	I_n (к центру)	I_n (из центра)
100	300	.05928	.05385
200	300	.09776	.29991
200	373	.07574	.26711
200	473	.05121	.26986
200	573	.03737	.27081
400	300	.20619	.46885
800	300	.39062	.58001

Путем контроля режима работы ПХР (расхода газа, температуры, состава смеси) можно добиться высокой равномерности травления. Как и в [2] найдено, что минимальная неоднородность обработки реализуется при малых расходах газа (табл. 1, расход газа 100 см³/мин). Здесь возможно эффективное управление скоростью травления изменением соотношения CF_4/O_2 . Увеличение расхода газа вызывает рост неоднородности травления независимо от направления подачи рабочей смеси в реактор. Заметим, что при расходах газа больших, чем 200 см³/мин, качество травления кремния не соответствует требованиям к полупроводниковым подложкам (см. табл. 1). Это связано с тем, что при больших расходах газа в процессе переноса фтора в ПХР возрастает роль конвективной составляющей и возникает значительный градиент концентрации F в направлении течения смеси. Из таблицы 1 видно, что направление подачи смеси к центру ПХР является более предпочтительным, поскольку неоднородность травления с ростом температуры уменьшается. Зависимость неоднородности травления от процентного содержания O_2 не имеет ярко выраженной тенденции. Общим для всех режимов является ее высокое значение при процентном содержании O_2 большем, чем 80 %. При таком составе рабочей смеси даже при расходе газа 100 см³/мин возникают высокие градиенты концентрации F . Влияние эффекта хемосорбции O на кремнии на неоднородность травления мало.

3. Заключение

Результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы.

1. Добавка кислорода позволяет увеличивать скорость травления в несколько раз и является эффективным фактором управления режимом травления. Возникновение максимума скорости травления связано с химическими реакциями атомарного кислорода с радикалами CF_2 , CF_3 , освобождающими дополнительные атомы F .
2. Хемосорбция F и O на кремнии приводит к гистерезису на графике зависимости скорости травления от концентрации фтора. Без учета хемосорбции гистерезис отсутствует.
3. Влияние адсорбционных слоев CF_2 , CF_3 на скорость травления составляет менее 1 % от номинала.
4. Перенос фтора к образцу в реакторе радиальной схемы в значительной степени зависит от конвективного переноса. Минимальная неоднородность травления реализуется при малых расходах газа (100 см³/мин), где перенос фтора определяется диффузией к образцу. Здесь возможно эффективное управление скоростью травления изменением соотношения CF_4/O_2 . Более предпочтительным является направление подачи смеси к центру ПХР. При расходах газа больших, чем 200 см³/мин, качество травления кремния не соответствует требованиям к полупроводниковым подложкам.

Список литературы

- [1] SCHOENBORN PH., PATRICK R. Numerical simulation of a CF_4/O_2 plasma and correlation with spectroscopic and etch rate data // Journal of the electrochemical society. 1989. Vol. 136. P. 199–205.
- [2] VENKATESAN S.P., TRACHTENBERG I., EDGAR T.F. Modeling of silicon etching in CF_4/O_2 and CF_4/H_2 plasmas. Journal of the electrochemical society. 1990. Vol. 137, No. 7. P. 2280–2290.

- [3] 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, No. 3. P. 205–230.
- [4] SHOKIN YU.I., GRIGORYEV YU.N., GOROBCHUK A.G. Advanced optimization of etching processes in radial flow plasma-chemical reactor // Proc. of 8th Intern. symposium on computational fluid dynamics (September 5th-10th, 1999, Bremen, Germany), 1999.
- [5] EDWARDS D.K., MENARD W.A. Correlations for absorption by methane and carbon dioxide gases // Applied optics. 1964. Vol. 3, No. 7. 852 p.
- [6] KOPALIDIS P.M., JORINE J. Modeling and experimental studies of a reactive ion etcher using SF_6/O_2 chemistry // J. of the electrochemical society. 1993. Vol. 140, No. 10. P. 3037–3045.
- [7] SANG-KYU PARK, D.J. ECONOMOU. A mathematical model for etching of silicon using CF_4 in a radial flow plasma reactor // J. of the electrochemical society. 1991. Vol. 140, No. 5. P. 1499–1508.
- [8] FLAMM D.L., DONNELLY V.M., MUCHA J.A. The reaction of fluorine atoms with silicon // J. of applied physics. 1981. Vol. 52, No. 5. P. 3633–3639.
- [9] MOGAB 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, No. 7. P. 3796–3803.