

1359

МИСиС

Г.Д. Кузнецов

А.Р. Кушхов

Ионно-плазменная обработка материалов

Курс лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1359

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра технологии материалов электроники

Г.Д. Кузнецов

А.Р. Кушхов

Ионно-плазменная обработка материалов

Курс лекций

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета

УДК 621.315.592
К89

Рецензент
д-р физ.мат. наук, проф. *В.В. Гераськин*

Кузнецов Г.Д., Кушхов А.Р.

К89 **Ионно-плазменная обработка материалов: Курс лекций.** –
М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 180 с.

В курсе лекций рассматриваются основные ионно-плазменные процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. Приводится классификация процессов травления и осаждения тонких пленок материалов электронной техники и гетероструктур на их основе. Рассматриваются особенности селективного и анизотропного травления наноразмерных слоистых материалов при различных способах вакуум-плазменных процессов. Обсуждаются проблемы получения химически чистой поверхности подложек, а также возможные случаи повреждения и изменения шероховатости приповерхностного слоя. Анализируются возможности ионного синтеза и кристаллизации пленок при различных условиях ионного воздействия на поверхность обрабатываемого материала. Приводятся примеры использования ионно-плазменных процессов для создания элементов микро- и нанoeлектроники.

Курс лекций подготовлен по рекомендации горно-металлургической секции РАЕН.

Содержание соответствует государственному образовательному стандарту по направлению «Электроника и микроэлектроника».

Предназначено для студентов (бакалавров и магистров), обучающихся по направлениям 210100 «Электроника и микроэлектроника», 210600 «Нанотехнология».

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Тема 1. Вакуум-плазменные процессы травления материалов</i>	4
1.1. Основы и классификация процессов ионно-плазменной технологии	4
1.2. Выбор рабочей среды для вакуум-плазменных процессов	11
1.3. Особенности плазмохимического и ионно-химического травления материалов.....	18
1.4. Селективность процессов плазмо- и ионно-химического травления	30
1.5. Анизотропия процессов ПХТ и ИХТ	39
1.6. Ионно-плазменная очистка поверхности материалов	48
1.7. Ионно-лучевое травление	53
1.8. Плазменное травление	63
1.9. Реактивное ионно-плазменное травление	71
1.10. Радиационно-стимулируемое травление (РСТ).....	81
1.11. Фотонно-стимулированное травление	84
1.12. Электронно-стимулированное травление	87
1.13. Высокочастотное травление материалов	90
1.14. Повреждения поверхности материалов при ПХТ и ИХТ.....	93
1.15. Особенности переноса изображения с маски на рабочий материал при ионном травлении	96
<i>Тема 2. Вакуум-плазменное нанесение тонких пленок</i>	120
2.1. Характеристика и этапы процесса ионно-плазменного нанесения слоев	120
2.2. Реактивное ионно-лучевое нанесение материалов	125
2.3. Энергетические особенности ионно-стимулируемого нанесения пленок	128
2.4. Структурообразование в пленках при ионно-плазменном нанесении пленок	134
<i>Тема 3. Ионный синтез и ионная кристаллизация</i>	139
3.1. Радиационно-стимулированная диффузия	139
3.2. Ионно-активируемый синтез тонких пленок.....	144
3.3. Особенности имплантации ионов для синтеза соединений	150
3.4. Характеристика ионно-плазменных методов синтеза соединений	155
3.5. Влияние параметров ионно-лучевого синтеза на формирование скрытых слоев CoSi_2 в кремнии	160
<i>Тема 4. Возможности ионно-плазменных процессов для создания элементов микро- и нанoeлектроники</i>	171
4.1. Получение слоисто-однородных структур	171
4.2. Получение гетероструктур с внутренней топологией (танталовая технология).....	174
Заключение.....	179
Библиографический список	179

Тема 1. ВАКУУМ-ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТРАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Основы и классификация процессов ионно-плазменной технологии

Ионно-плазменная обработка основана на взаимодействии ионов и других энергетических частиц, полученных в низкотемпературной плазме, с поверхностью твердого тела. Результатом взаимодействия потока частиц в разряженной среде с поверхностью является осажденная пленка из части удаленного вещества или преобразованная поверхность. Это дает возможность применять процессы ионно-плазменной обработки для нанесения на подложку пленок разнообразных материалов, очистки, полировки поверхности, травления и формирования прецизионных топологических рисунков в производстве полупроводниковых приборов и микросхем, резисторов, конденсаторов, фотошаблонов, пьезокварцевых приборов и т.п. Сфера применения ионно-плазменной обработки распространяется и на другие области техники, например оптику и машиностроение, где она используется для получения полированных поверхностей, упрочнения инструмента, защиты поверхностей износо- и коррозионно-стойкими покрытиями и т.п.

Процессы ионно-плазменной обработки в вакууме обеспечивают качественно высокий уровень решения многих технологических задач при производстве изделий электронной техники: травления и нанесения материалов, создания материалов с разнообразными электрофизическими характеристиками.

Основой, объединяющей рассматриваемые ионно-плазменные процессы, является использование низкотемпературной газовой плазмы низкого давления в качестве источника активных частиц для обработки материалов. Такая плазма представляет собой слабо ионизированный газ, состоящий из смеси стабильных и возбужденных атомов и молекул, продуктов диссоциации молекул радикалов, а также электронов, положительно и отрицательно заряженных ионов.

Степень ионизации газа, определяемая как отношение плотности заряженных к суммарной плотности нейтральных и заряженных частиц колеблется в широких пределах (от 10^{-7} до 10^{-1}) и зависит от способа и устройств для создания плазмы и условий ее поддержания. Плазма – электрически квазинейтральная система, в которой отрица-

тельно заряженными частицами являются в основном электроны, положительно заряженными – ионы газа. Электроны обладают высокой средней энергией $E_e = 2 \cdot 10^{-19} \dots 2 \cdot 10^{-18}$ Дж (1...12 эВ), соответствующей температуре $T = 10^4 \dots 10^5$ К, при этом их плотность n_e достигает значений $10^9 \dots 10^{12}$ см⁻³. Атомные и молекулярные частицы имеют тепловые энергии, соответствующие температуре, не превышающей 600 К. При давлениях $p = 10^{-2} \dots 10^2$ Па, характерных для низкотемпературной плазмы, используемой в рассматриваемых процессах, плотность частиц n_a достигает значений $10^{12} \dots 10^{16}$ см⁻³.

Плазма образуется при внешнем энергетическом воздействии на газовую среду различного рода газовых разрядов в сильных постоянных и переменных электрических и магнитных полях. Характерная частота переменного электрического поля, применяемого для образования плазмы, колеблется в широких пределах (от единиц килогерц до единиц гигагерц). Магнитное поле обеспечивает удержание плазмы в заданном пространстве и, увеличивая длину пути движения электронов, повышает степень ионизации газа.

Свободные электроны, образовавшиеся в электрическом разряде при ионизации части атомов и молекул, передают энергию электрического поля более тяжелым атомам и молекулам. В упругих и неупругих столкновениях с электронами атомы и молекулы приобретают дополнительную кинетическую энергию. Это увеличение энергии незначительно из-за большого различия масс сталкивающихся частиц. Не более одного процента энергии в плазме поглощается в упругих столкновениях электронов с атомами и молекулами. Основную роль в процессах передачи энергии играют неупругие столкновения электронов, приводящие к возбуждению атомов и молекул, их ионизации и диссоциации. Основным процессом создания активных частиц плазмы инертных газов является ионизация. При образовании плазмы многоатомного газа основными являются процессы возбуждения и диссоциации. Число образующихся ионов относительно мало.

Скорость реакции возбуждения, диссоциации и ионизации электронным ударом может быть оценена соотношением

$$v = K_p n_e n_a,$$

где K_p – константа скорости реакции; n_e – концентрация электронов в среде, n_a – концентрация частиц (атомов, молекул) в среде.

$$K_p = \int (E_e/2m)^{0,5} \sigma(E_e) f(E_e) dE_e;$$

E_e – энергия электрона; m – масса электрона; $\sigma(E_e)$ – поперечное сечение реакции; $f(E_e)$ – функция распределения электронов по энергиям, определяемая эмпирически.

Например, основными процессами, приводящими к образованию активных частиц плазмы двухатомного газа (A_2) при электронном ударе (e^-), являются:

– возбуждение, характеризуемое реакцией $e^- + A_2 \rightarrow A^*_2 + e^-$ с образованием метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул;

– диссоциация: $e^- + A_2 \rightarrow e^- + 2A^\bullet$ с образованием валентно-ненасыщенных частиц – радикалов (A^\bullet);

– диссоциация с захватом электрона $e^- + A_2 \rightarrow A^- + A^\bullet$ и образование отрицательного иона и радикала;

– ионизация: $e^- + A_2 \rightarrow A^+_2 + 2e^-$, ведущая к появлению положительных ионов и дополнительных электронов.

При аналогичных процессах в многоатомных газах, таких как галогеноуглероды, формируется более разнообразный состав частиц.

Доля мощности, отбираемой из разряда каждым из параллельно протекающих процессов, зависит от отношения напряженности электрического поля, разгоняющего электроны, к рабочему давлению (E_e/p). Энергия электронов в разряде определяется напряженностью электрического поля, т.е. разностью потенциалов на единицу длины пути ускорения, и вероятностью того, что электроны получают эту энергию. Увеличение давления газа уменьшает длину пути электронов до столкновений с молекулами, и они не успевают разогнаться до энергий, определяемых заданной разностью потенциалов. Зависимость доли мощности, отбираемой из разряда на каждый процесс, от отношения E_e/p представлена на рис. 1.1.

При низких энергиях электронов основным механизмом передачи энергии молекулам является их колебательное возбуждение. Процессы электронного возбуждения и диссоциации доминируют при больших энергиях и характеризуются наличием максимума эффективности при сравнительно низких энергиях. С повышением энергии электронов доля отбираемой мощности на возбуждение и диссоциацию уменьшается. Становятся эффективными процессы ионизации, требующие больших энергий. Процесс ионизации становится преобладающим при значениях $E_e/p = (1...1,5) \cdot 10^{-1}$ В/(см·Па). Основной особенностью таких разрядов является то, что энергия электрического поля затрачивается на возбуждение и разрыв внутренних связей молекул.

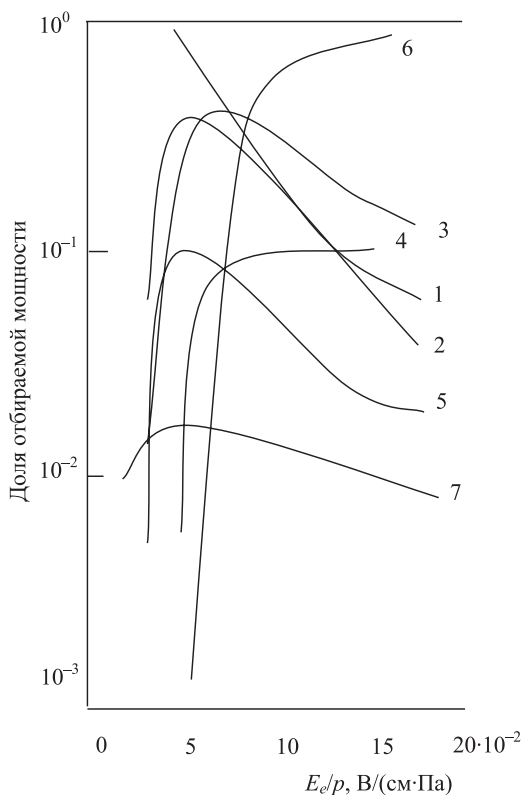


Рис. 1.1. Зависимость доли мощности в электрическом разряде, отбираемой на: 1 – колебательное возбуждение молекул; 2 – диссоциацию молекул с захватом электрона; 3 – диссоциацию с образованием атомов в стабильном состоянии А; 4 – электронное возбуждение молекул; 5 – диссоциацию с образованием атомов в возбужденном состоянии А*; 6 – ионизацию молекул; 7 – упругие столкновения молекул

Перевод вещества в состояние плазмы открывает новые возможности его эффективного использования для обработки материалов. Диссоциация молекул вещества обеспечивает образование химически высокоактивных продуктов – радикалов, способных энергично вступать в гетерогенные химические реакции с материалами. При соответствующем выборе исходных веществ на поверхности обрабатываемого материала образуются легко летучие соединения, удаляемые откачкой. Изменением параметров электрического разряда, формирующего плазму, вида газа можно управлять составом хими-

чески активных частиц (ХАЧ), т.е. управлять их воздействием с материалом. Ионизованная составляющая частиц плазмы – ионы легко отбирается и ускоряется электрическим полем до необходимых энергий. Важным фактором, определяющим преимущество использования ионов, является возможность управления их движением, т.е. направленностью их воздействия на материалы.

Основу ионно-плазменной обработки составляет воздействие на материалы «энергетических» активных и неактивных частиц плазмы. Понятие «энергетические» подразумевает высокую кинетическую или потенциальную энергию частиц. При физическом взаимодействии кинетическая энергия частиц является основной и может превышать тепловую на несколько порядков величины. Частицы приобретают способность при соударении с поверхностью материала физически распылять его. Высокая потенциальная энергия частиц определяется наличием ненасыщенных химических связей. Взаимодействие таких частиц с обрабатываемым материалом ведет к формированию химических соединений.

Рассматриваемые процессы ионно-плазменной обработки ограничиваются поверхностью и приповерхностными слоями материалов, поскольку кинетическая энергия частиц не превышает нескольких кэВ ($10^{-16} \dots 10^{-5}$ Дж). При таких энергиях толщина поверхностного слоя, в котором осуществляется взаимодействие энергетических частиц с материалами, не превышает нескольких нанометров, т.е. ограничена несколькими десятками атомных слоев у поверхности.

Эффективность протекания процесса физического распыления и процесса химического взаимодействия слабо зависит от того, заряжена частица или нет. Определяющим фактором является ее энергия – кинетическая или потенциальная, поскольку уже на расстоянии нескольких десятых нанометра вблизи обрабатываемой поверхности происходит нейтрализация ионов электронами, вырывающимися из материала электрическим полем ионов.

В литературе часто одними и теми же терминами называются существенно различные процессы, отличающиеся по природе взаимодействия частиц плазмы с материалами, а также имеют место случаи различных наименований одних и тех же процессов. Необходима систематизация терминологии основных технологических процессов ионно-плазменной обработки. В основу такой систематизации могут быть положены различные признаки. Вся совокупность физико-химических процессов, составляющих технологический цикл изготовления изделий микроэлектроники,

классифицируется на основе использования геометрического, структурного и физико-химического критериев.

В то же время все основные процессы ионно-плазменной обработки можно систематизировать по двум основным признакам: природе взаимодействия энергетических частиц плазмы с материалами (физическое или химическое взаимодействие) и способу осуществления взаимодействия (ионное или плазменное). Механизм процессов в зоне взаимодействия энергетических частиц с материалами определяет различие по первому признаку. Физическое взаимодействие характеризуется обменом энергией и импульсом в упругих столкновениях атомных частиц и приводит к распылению материала с поверхности. Химическое взаимодействие определяется неупругими столкновениями с обменом электронами между атомами и приводит к химическим превращениям обрабатываемого материала. Физическое распыление ионами характеризуется энергетическим воздействием непосредственно на отдельные атомы. Все энергетические связи атома с другими атомами разрываются, и он может удалиться с поверхности. В процессах с химической природой взаимодействия энергетическое воздействие направлено в основном на электронные связи атома в материале. Ослабление, разрыв и установление новых связей может приводить к удалению частиц материала с поверхности в виде соединений с атомами энергетических частиц.

Высокая энергия частиц, участвующих в процессах ионно-плазменной обработки, определяет специфичность их взаимодействия с материалами. В этих процессах невозможно полностью разделить кинетику физического и химического взаимодействий. Каждый из процессов, физический и химический, несет в себе элементы другого. Тем не менее в реальных процессах ионно-плазменной обработки всегда можно выделить преимущественный механизм, определяющий эффективность их протекания.

Процесс физического распыления часто сопровождается инициированием радиационно-химических реакций. Бомбардировка ионами инертных газов может вызвать диссоциацию сложных по составу соединений, изменение химического состава поверхностного слоя, стимулированную диффузию, селективную сублимацию, восстановление материала на поверхности из окисленного состояния. Эти эффекты ослабляют или усиливают связи поверхностных атомов, способствуют увеличению или уменьшению распыляемости материалов.

Если основой взаимодействия является химическая реакция, сопутствующая бомбардировка ионами может изменять скорость ее

протекания. Это изменение определяется наряду с удалением материала физическим распылением, созданием активных центров, иницированием процессов диссоциации химически малоактивных частиц плазмы с образованием химически высокоактивных частиц на обрабатываемой поверхности. Бомбардировка ионами активирует атомы поверхностного слоя при передаче им энергии. Снижается энергия активации возможных химических реакций. Выбивание атомов приводит к возникновению ненасыщенных химических связей, появление которых способствует протеканию химических реакций между компонентами обрабатываемого материала и поступающими на его поверхность химически активными частицами плазмы.

Второй признак систематизации определяется различием технологических характеристик ионно-плазменной обработки при различных способах ее осуществления. Если обрабатываемый материал помещен в плазму или находится в непосредственной близости от нее и подвергается воздействию всего набора частиц плазмы: возбужденных атомов и молекул, радикалов, положительно и отрицательно заряженных ионов, электронов, а также ультрафиолетовому и тепловому облучению из плазмы, – это плазменная обработка. Природа основных «рабочих» частиц плазмы определяет, будет ли механизм воздействия на материал физическим или химическим. Если обрабатываемый материал находится вне плазмы и обрабатывается только ионами, отбираемыми из плазмы, – это ионная обработка.

Различным способам ионно-плазменной обработки свойственны характерные диапазоны давлений, при которых они осуществляются: плазменному – более высокий, ионному – более низкий. В результате способ осуществления обработки в большей степени определяет особенности характеристик процессов физически распыленного материала, энергию, моноэнергетичность, зарядовое состояние, направленность движения частиц плазмы и удаленных частиц материала, управляемость составом частиц, обрабатывающих материал, энергию частиц, осаждающихся на подложках при ионно-плазменном нанесении, зарядовое состояние поверхности обрабатываемого материала.

Способ осуществления оказывает влияние на соотношение между физическим и химическим механизмами взаимодействия. В табл. 1.1 систематизированы по признакам природы взаимодействия и способу осуществления наиболее распространенные технологические операции, осуществляемые с помощью ионно-плазменных процессов. Процессы нанесения являются многостадийными и включают в качестве составной части распыление материалов. Их систематизация проведе-

на по этой стадии. Образуется сравнительно небольшая группа процессов, отличающихся по своим характерным признакам. Все известные процессы ионно-плазменной обработки: катодное, магнетронное, высокочастотное распыление и нанесение и др. – являются разновидностями (модификациями) приведенных. Эти модификации отличаются лишь техническими средствами осуществления ионно-плазменной обработки, а в природе и способу осуществления взаимодействия энергетических частиц с материалами ничего не меняется.

Таблица 1.1

Систематизация процессов ионно-плазменной обработки

Способ обработки	Природа взаимодействия	
	физическая	химическая
Плазменный	Травление распылением в плазме Ионно-плазменное нанесение	Плазмохимическое травление Реактивное ионно-плазменное травление
Ионный	Реактивное ионно-плазменное нанесение Ионно-лучевое травление Нанесение ионно-лучевым распылением Реактивное ионно-лучевое нанесение	Ионно-химическое травление

1.2. Выбор рабочей среды для вакуум-плазменных процессов

Характеристика химически активных соединений

В основе плазмохимического травления (ПХТ) лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз: твердой и газообразной. Реакция протекает между радикалами (т.е. частицами, имеющими неспаренные *p*-электроны, например фтор, хлор, кислород, образующимися в плазме из молекул газа или пара) и активными центрами материала (поверхностными сечениями, имеющими свободную связь). Основную роль при плазмохимическом травлении материалов играют радикалы, а не ионы, что подтверждается экспериментальными данными по травлению материалов, помещенных внутрь перфорированного заземленного экрана, вероятность проникновения в который заряженных частиц весьма мала.

Повышение концентрации активных центров на поверхности материалов с помощью ионизирующего излучения (обработка поверхности ионными и электронными пучками, рентгеновскими и гамма-

лучами и т.д.) значительно (в несколько раз) увеличивает скорость плазмохимического травления.

Необходимым условием осуществления плазмохимического травления материала является определенное соотношение между температурой материала в процессе травления $T_{тр}$ (температура текущая) и температурой испарения (сублимации) образующихся продуктов реакции $T_{и}$. Температура испарения $T_{и}$ (температура, при которой давление паров материала равно 1330 Па) для большинства материалов составляет 0,45...0,6 температуры кипения $T_{к}$. Плазмохимическое травление является низкотемпературным процессом, и $T_{тр}$ не превышает 700 К. Если $T_{тр} < T_{и}$, то плазмохимическое травление материала выбранными радикалами практически невозможно. Например, алюминий нельзя травить с использованием радикалов фтора, так как в результате реакции образуется фторид алюминия с $T_{к} = 1529$ К, который не удаляется с поверхности алюминия. Невозможно также плазмохимическое травление материалов, химически не реагирующих с выбранными радикалами, как образующих нестабильные продукты реакции при температуре процесса. Материалы, у которых $T_{и} \gg T_{тр}$, можно использовать в качестве защитных масок при плазмохимическом травлении. При $T_{тр} > T_{и}$ с ростом температуры скорость плазмохимического травления материала увеличивается из-за повышения скорости испарения образующихся продуктов реакции до тех пор, пока стадия отвода продуктов не перестанет лимитировать реакцию травления.

Для обеспечения процесса плазмохимического травления материалов в качестве летучих продуктов реакции можно рассматривать и оксигалогениды. Этим можно обеспечить необходимое условие травления $T_{и} < T_{тр}$. Например, хотя галогениды хрома имеют высокую температуру кипения (выше 1000 К), оксихлорид хрома имеет температуру кипения 391 К. Поэтому плазмохимическое травление хрома следует проводить в смеси соответствующего галогенсодержащего газа и кислорода, причем оптимальное соотношение галогена и кислорода в смеси следует выбирать в соответствии с отношением их атомов в оксигалогениде материала.

Газообразующая среда должна удовлетворять следующим требованиям: быть нетоксичной и невзрывоопасной, обеспечивать максимальный выход энергетических и химически активных частиц при разложении в плазме разряда, которые при взаимодействии с обрабатываемыми материалами образуют летучие стабильные (или легко распыляемые) соединения; не вызывать коррозии и загрязнения внут-

ри камерных устройств и откачных магистралей; не оказывать значительных деградирующих воздействий на масло вакуумных насосов. Выполнение этих требований исключает из списка рабочих газов фтор, хлор, бром, плавиковую кислоту и т.д.

В основном для ПХТ используют галогенсодержащие соединения класса фреонов, приведенные в табл. 1.2, а также их смеси с кислородом, водородом и инертными газами.

Для травления кремнийсодержащих материалов в основном применяется фреон CF_4 , обозначаемый как фреон-14 или хладон-14. Ионный состав плазменной среды на основе CF_4 следующий: 70...80 % CF_3^+ ; 6...7 % CF_2^+ ; 3...4 % CF^+ ; 4...5 % F^+ ; 1...2 % C^+ ; 0,5...1 % CF_3^{++} ; 1...2 % CF_2^{++} . Для травления фоторезиста применяется кислород или смесь 90 % O_2 + 10 % CF_4 .

Таблица 1.2

Наиболее распространенные галогенсодержащие соединения, применяемые при ПХТ

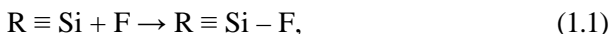
Соединение	Химическая формула	Температура кипения, °C
Монофтортрихлорметан (фреон-11)	$CFCl_3$	23,7
Дифтордихлорметан (фреон-12)	CF_2Cl	29,8
Трифтормонохлорметан (фреон-13)	CF_3Cl	-81,5
Четырехфтористый углерод (фреон-14)	CF_4	-128
Монофтордихлорметан (фреон-21)	$CHFCl_2$	8,9
Дифтормонохлорметан (фреон-22)	CHF_2Cl	-40,8
Триформетан (фреон-23)	CHF_3	-82,0
Трифтортрихлорэтан (фреон-113)	$C_2F_3Cl_3$	47,7
Тетрафтордихлорэтан (фреон-114)	$C_2F_4Cl_2$	3,5
Дихлорметан	$C_2H_2Cl_2$	40,0
Трихлорметан (хлороформ)	$CHCl_3$	61,2
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	97,2
Четыреххлористый углерод	CCl_4	76,8
Хлорид бора	BCl_3	12,4
Хлорид фосфора	PCl_3	76,0
Гексафторид серы	SF_6	29,0

Химические аспекты ПХТ кремнийсодержащих материалов

При травлении кремния, оксида кремния, нитрида кремния в плазме на основе CF_4 участвуют в основном радикалы фтора (F^\bullet) и трехфтористого углерода (CF_3^\bullet). Ниже приведены наиболее вероятные реакции разложения соединения и собственно травления, которые происходят при ПХТ в среде на основе CF_4 .

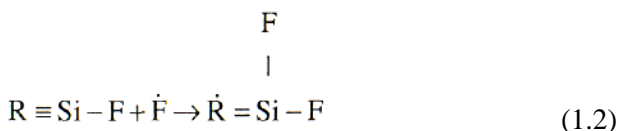
Реакция	Уравнения
Разложение	$CF_4 + e \rightarrow CF_3^\bullet + F^\bullet + e$
	$CF_4 + e \rightarrow CF_3^\bullet + F^-$
	$CF_3^\bullet + F^\bullet \rightarrow CF_4^* + e$
Соединение	$CF_3^\bullet + CF_3^\bullet \rightarrow C_2F_6$
	$F^\bullet + F^\bullet \rightarrow F_2$
	$Si + 4F^\bullet \rightarrow SiF_4\uparrow$
Травление	$3Si + 4CF_3^\bullet \rightarrow 4C\downarrow + 3SiF_4\uparrow$
	$SiO_2 + 4F^\bullet \rightarrow SiF_4\uparrow + 2O$
	$Si_3N_4 + 12F^\bullet \rightarrow 3SiF_4\uparrow + 2N_2\uparrow$
	$3SiO_2 + 4CF_3^\bullet \rightarrow 3SiF_4\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2CO$

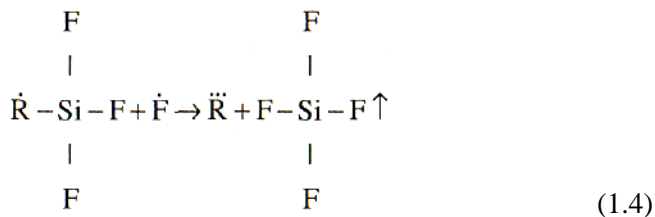
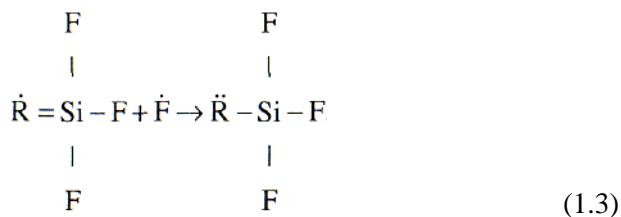
Основополагающим процессом при плазмохимическом травлении кремния и диоксида кремния является хемосорбция галогенсодержащих радикалов на поверхности материала и объединение его неспаренных электронов со свободными электронами атомов кремния на поверхности в активных центрах с образованием прочной химической связи. На примере галогена фтора и кремния процесс ПХТ можно представить так:



где R – решетка кристалла кремния.

В системе $R = Si - F$ связи атома кремния с решеткой ослабевают из-за высокой электроотрицательности фтора, который оттягивает на себя электронное облако атома кремния. Это приводит к уменьшению его перекрытия с электронными облаками других атомов решетки, а следовательно, к ослаблению связи атомов с решеткой кремния. Последующие радикалы фтора превращают данный атом в летучее соединение (точкой обозначены неспаренные электроны, черточками ковалентные связи):



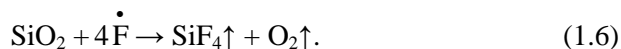


Образующиеся новые активные центры (свободные химические связи в решетке кремния), в свою очередь, вступают в реакцию с радикалами фтора. Таким образом осуществляется радикальная реакция ПХТ кремния.

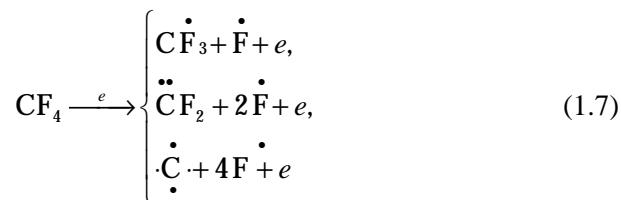
Суммарная реакция ПХТ кремния радикалами фтора обычно записывается следующим образом:



Плазмохимическое травление диоксида кремния радикалами фтора представляется реакцией



При плазмохимическом травлении материалов с использованием четырехфтористого углерода протекают различные гомо- и гетерогенные реакции его разложения. Основные реакции можно представить схемой



Выделение углерода на обрабатываемой поверхности приводит к ее пассивации и к уменьшению или к полному прекращению процесса травления (возможно и увеличение шероховатости поверхности). Для связи-

вания углерода в плазмообразующую среду вводят кислород. В этом случае суммарная реакция травления может быть представлена в виде



В случае ПХТ диоксида кремния добавление кислорода в состав среды обеспечивает полное удаление углерода с обрабатываемой поверхности. Добавление кислорода к CF_4 приводит также к росту скорости травления кремния, так как образующиеся в плазме бирадикалы кислорода более эффективно реагируют с радикалами углеродгалогенов, способствуя увеличению концентрации радикалов галогенов. Кроме того, бирадикалы кислорода удаляют углерод с поверхности кремния, переводя его в летучие соединения.

Масс-спектрометрический анализ плазмы показал, что механизмы ПХТ Si и SiO_2 в CF_4 идентичны. Основную роль при ПХТ SiO_2 играют радикалы CF_3 . При этом скорость травления кремния значительно превышает скорость травления диоксида кремния.

Зависимость скорости травления от параметров процесса

На скорость травления в разряде галогенсодержащих газов существенное влияние оказывают следующие факторы, зависящие от технологических параметров процесса и конструктивных особенностей оборудования:

- подводимая мощность;
- давление в реакционной камере;
- состав реакционных газов;
- температура обрабатываемой поверхности;
- условия подвода травящих агентов и упругость паров летучих продуктов реакции;
- физико-химические свойства материалов;
- способ возбуждения и поддержания разряда в разрядной камере;
- площадь обрабатываемых пластин;
- геометрические размеры разрядной камеры и ее конструктивные особенности.

Наиболее значимыми из перечисленных факторов, определяющих скорость процесса плазмохимического травления, являются: состав плазмообразующего газа, рабочее давление и мощность разряда.

Кислород является катализатором гомо- и гетерогенных реакций в плазме CF_4 . Этим объясняется повышение скорости травления кремния с увеличением в этой плазме концентрации кислорода до 20 % объёмн. (рис. 1.2).

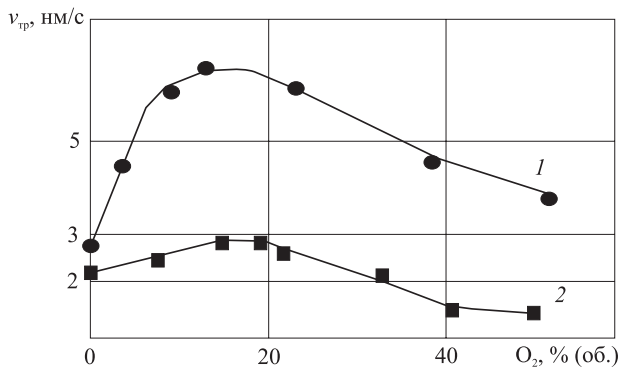


Рис. 1.2. Зависимость скорости травления Si (1) и SiO₂ (2) от содержания кислорода в плазме на основе CF₄

Добавки до 10 % кислорода при травлении оксида кремния не оказывают заметного влияния на скорость травления, так как при самом травлении оксида кремния выделяется достаточное количество кислорода для удаления углерода с поверхности.

Снижение скорости травления Si и SiO₂ при больших концентрациях кислорода (свыше 20 %) в плазмообразующей среде может быть связано как с уменьшением концентрации атомов фтора в газовой фазе, так и с адсорбцией атомов кислорода на активных центрах обрабатываемой поверхности материалов.

Мощность разряда определяет скорость генерации энергетических и химически активных частиц, а следовательно и скорость травления. С увеличением мощности, как правило, наблюдается увеличение скорости травления (рис. 1.3).

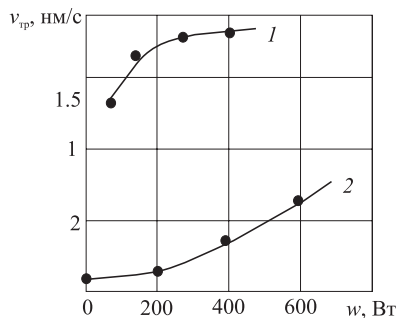


Рис. 1.3. Зависимость скорости травления Si (1) и SiO₂ (2) от ВЧ-мощности разряда в смеси 95 % CF₄ + 5 % O₂