

В. В. ГЛАДКОВСКИЙ, к. ф.-м. н. О. А. ФЕДОРОВИЧ

Украина, г. Киев, Институт ядерных исследований НАН Украины

E-mail: vvglad@yahoo.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА СКОРОСТЬ И АНИЗОТРОПИЮ ГЛУБИННОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ С УПРАВЛЯЕМЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Представлены результаты исследования влияния количества кислорода в смеси с гексафторидом серы на скорость и анизотропию травления кремния в плазмохимическом реакторе с управляемым магнитным полем. Процесс травления проходил при давлении в рабочей камере $(0,3-2,0) \cdot 10^{-3}$ Торр, энергия химически активных ионов составляла 50–80 эВ. Исследовано влияние магнитного поля на скорость и анизотропию травления. Показано, что увеличение напряженности магнитного поля приводит к ухудшению анизотропии. Разработан и оптимизирован процесс глубокого плазмохимического травления кремния в плазмохимическом реакторе с управляемым магнитным полем в смеси SF_6-O_2 , что позволило протравить кремний на глубину 100 мкм с анизотропией 10 при использовании защитной никелевой маски толщиной 0,4–1,0 мкм.

Ключевые слова: глубинное травление кремния, анизотропия, энергия ионов, плазмохимия, магнитное поле.

Важнейшими технологическими задачами микроэлектроники являются процессы анизотропного плазмохимического травления, получение возможности управления профилем поверхности боковых стенок, а также глубокое травление различных материалов.

В [1] было установлено, что при травлении кремния в смеси CF_4-O_2 , содержащей более 25% O_2 , на его поверхности образуется хемосорбированный слой кислорода, который замедляет процесс травления. При увеличении содержания кислорода наблюдается гистерезисная зависимость скорости травления при заданной концентрации фтора. Кинетика химических реакций в плазме SF_6-O_2 в целом такая же, как и в CF_4-O_2 . Основным отличием является более высокая скорость генерации химически активных частиц в разряде SF_6 , поскольку энергия разрыва связи S–F в молекуле SF_6 меньше, чем связи C–F в молекуле CF_4 (соответственно, 85 и 129 ккал/моль [2]). Вследствие этого скорость травления кремния в плазме SF_6-O_2 в 5–10 раз выше, чем в плазме CF_4-O_2 [3, 4]. Кроме этого, при использовании для травления кремния смеси SF_6-O_2 , в отличие от CF_4-O_2 , в продуктах выхлопа отсутствуют фторфосген (COF_2) и другие токсические фторсодержащие соединения [3].

Полученный в [3, 4] результат показывает перспективность использования гексафторида серы (элегаза) для травления кремния. В плаз-

ме SF_6-O_2 образуется значительное количество радикалов фтора, которые обеспечивают химическое травление кремния путем образования летучих соединений Si с F [4, 5]. Одновременно образуется атомарный кислород, обеспечивающий пассивацию поверхности кремния с образованием диоксида кремния и оксифторидов (SiO_xF_y), которые используются в качестве маски для уменьшения скорости травления кремния [6]. Следует отметить, что при использовании для травления кремния плазмы смеси SF_6-O_2 [4] также наблюдается гистерезисная зависимость скорости травления от содержания кислорода.

Исследование влияния количества кислорода и геометрии реактора на скорость травления кремния, концентрацию атомарного фтора и анизотропию процесса приведены в [7]. Зависимости скорости травления кремния от количества кислорода для реакторов различной геометрии одинаковы и имеют максимум при 20%-ном содержании O_2 . При таком количестве кислорода в рабочей смеси в [7] были получены профили травления кремния с максимальной анизотропией при использовании высокочастотных (ВЧ) разрядов без магнитного поля и показано, что на плотность атомов фтора и, следовательно, на анизотропию профиля и скорость травления существенно влияет геометрия плазмохимического реактора.

Большинство приведенных в литературе результатов получены на установках для плазмохи-

мического травления без магнитного поля. При этом в [8] показано, что магнитное поле положительно влияет на скорость травления материала, с увеличением его напряженности наблюдается рост скорости травления. Очевидно, что исследования механизмов анизотропного травления и взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью в плазмохимических реакторах с магнитными полями представляют практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния количества кислорода в смеси с рабочим газом (гексафторидом серы) на процесс травления кремния в плазмохимическом реакторе с управляемым магнитным полем и поиск его оптимальных режимов.

Методика и условия проведения экспериментов

Глубинное травление проводилось на установке с замкнутым дрейфом электронов, описание которой приведено в [9, 10]. В процессе травления ток разряда составлял 8 А, давление в рабочей камере $P = (0,3 - 2,0) \cdot 10^{-3}$ Торр. С целью обеспечения целостности никелевой маски толщиной 0,4–1,0 мкм, используемой при травлении кремния на глубину порядка 100 мкм, величина энергии химически активных ионов выбиралась невысокой — на уровне 50–80 эВ. В [11] описаны результаты, полученные при плазмохимическом травлении кремния в среде элегаза с большой скоростью. Для увеличения анизотропии процесса и уменьшения скорости обработки образцов с суб- и наномикронными размерами нами были проведены исследования при малых давлениях рабочего газа, когда не удается зажечь ВЧ-разряд без магнитного поля. Использование управляемого магнитного поля позволило зажечь разряд, стабилизировать его горение, уменьшить диффузию электронов на заземленный электрод и, соответственно, уменьшить напряжение автосмещения и энергию химически активных частиц.

Поскольку по технологическим причинам кремний был покрыт термической пленкой SiO₂ (толщина 1 мкм), сначала проводилось стравливание пленки SiO₂ при напряжении автосмещения $U_{см} = -80$ В. Скорость травления при этом составляла примерно 0,1 мкм/мин. После этого в камеру добавляли кислород. Вертикальная скорость травления кремния составляла 0,5–1,0 мкм/мин. Отметим, что увеличивать ток разряда I_p с целью повышения скорости травления опасно, поскольку увеличение тепловой нагрузки приводит к отслоению защитной маски от поверхности SiO₂ за счет различия коэффициентов теплового расширения материалов.

Результаты и их обсуждение

При травлении кремния в плазме чистого элегаза наблюдается растрав верхней части образца, а угол наклона стенки к вертикали составляет 20–25° (рис. 1, а). При добавлении небольшого количества кислорода (до 10%) профиль травления становится практически вертикальным (рис. 1, б), а растрав составляет порядка 10% в горизонтальном направлении. Увеличение содержания кислорода до 40% приводит к резкому уменьшению вертикальной скорости травления (рис. 1, в) и увеличению горизонтальной, что приводит к сильному растраву и увеличению линейных размеров канавок.

На рис. 2 приведены зависимости скорости и анизотропии ($A = V_v/V_h$, где V_v , V_h — скорость травления в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно) процесса травления от содержания O₂, полученные при постоянном давлении P газовой смеси в камере

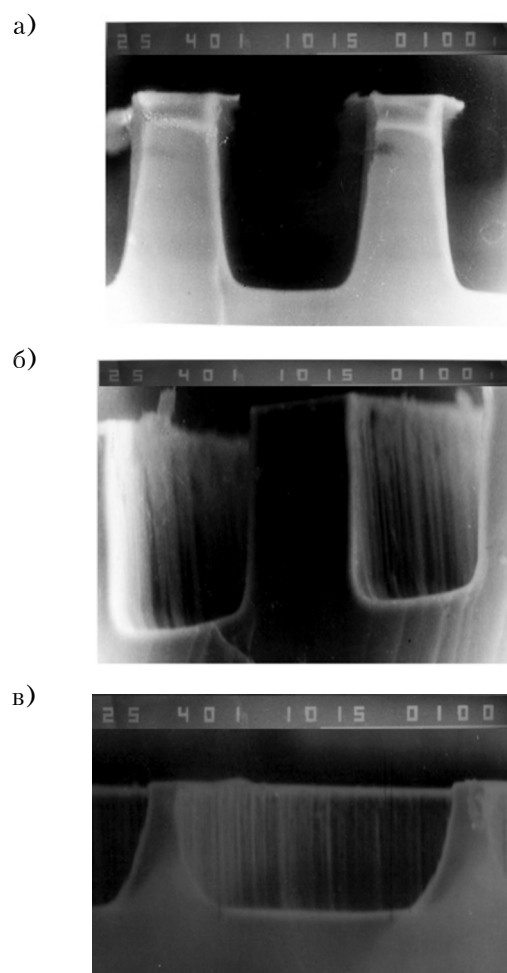


Рис. 1. Профиль стенки при глубинном травлении кремния в среде чистого элегаза (а) и в смеси с кислородом в количестве 10% (б) и 40% (в) при $P = 2 \cdot 10^{-3}$ Торр, $I_p = 7,6$ А, $U_{см} = -60$ В

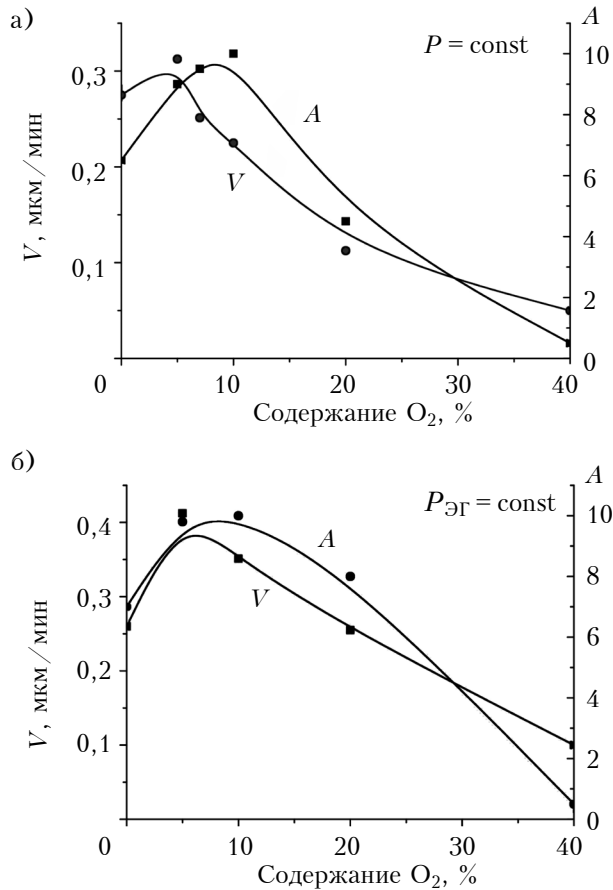


Рис. 2. Зависимость скорости V и анизотропии A процесса травления от количества кислорода при $P = \text{const}$ (а) и $P_{\text{ЭГ}} = \text{const}$ (б) ($I_p = 7,6 \text{ A}$, $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$)

и при постоянном парциальном давлении элегаза $P_{\text{ЭГ}}$. Здесь видно, что при добавлении в камеру реактора незначительного количества кислорода (7–10%) происходит возрастание обоих рассматриваемых параметров, а дальнейшее увеличение содержания O_2 приводит к их уменьшению. Представленные данные свидетельствуют о том, что кислород играет важную роль в блокировании адсорбции фтора, что позволяет защитить боковые стенки кремния от подтравов.

Увеличение скорости травления при добавлении в объем камеры небольшого количества O_2 можно пояснить тем, что при взаимодействии гексафторида серы с кислородом происходит рост концентрации атомарного и молекулярного фтора [12]. Дальнейшее увеличение количества кислорода приводит к пассивации поверхности кремния в результате окисления его поверхности, за счет чего уменьшается вертикальная скорость травления по сравнению с горизонтальной и, как следствие, наблюдается уменьшение анизотропии процесса. На рис. 2 видно, что максимумы представленных зависимостей не совпадают: максимум скорости травления наблюдается

при содержании кислорода около 5%, анизотропии – при 10%.

На скорость травления большое влияние оказывает также рабочее давление. Как показано на рис. 3, а, скорость возрастает (практически линейно) в 2,5 раза при увеличении давления в пределах $(0,3 - 1,4) \cdot 10^{-3}$ Торр, что коррелирует с результатами, приведенными в [13, 14]. Это объясняется тем, что увеличение количества газа способствует возрастанию количества химически активных частиц, влияющих на скорость травления. Анизотропия ведет себя несколько по-другому: при увеличении давления сначала наблюдается резкий ее рост, а далее она остается практически постоянной.

Не менее интересный результат получен при исследовании влияния магнитного поля на скорость травления и анизотропию (рис. 3, б). При увеличении напряженности магнитного поля до $12 \cdot 10^2 \text{ A}/\text{м}$ скорость травления кремния при других неизменных параметрах разряда увеличивается практически в 2 раза, а анизотропия сначала увеличивается от 6 до 10, а потом уменьшается до 5, т. е. увеличение напряжен-

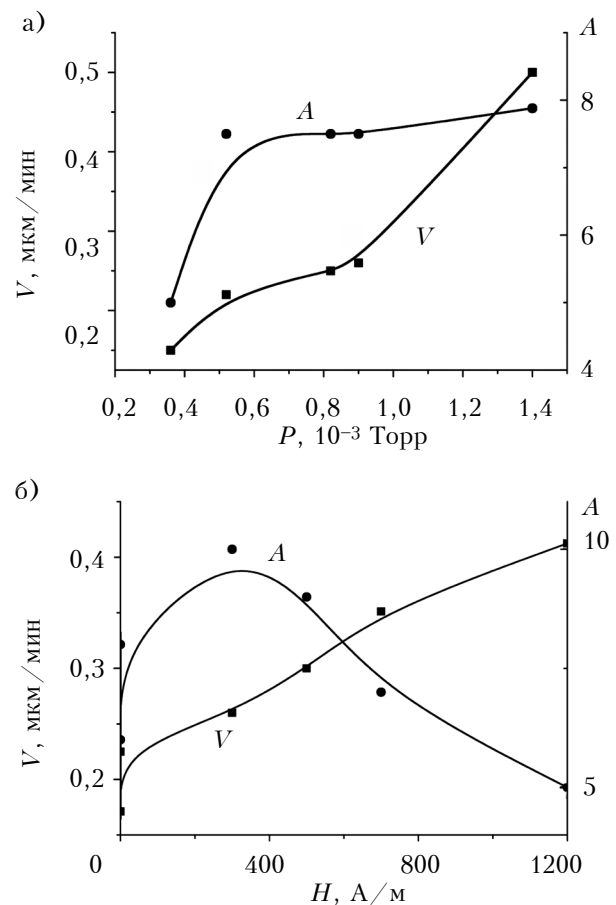


Рис. 3. Зависимость скорости V и анизотропии A процесса травления от рабочего давления (а) и от напряженности магнитного поля (б) ($I_p = 7,6 \text{ A}$, $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$)

ности магнитного поля приводит к ухудшению анизотропии.

Увеличение напряженности магнитного поля способствует проявлению эффекта «замораживания» электронов, при котором уменьшается их диффузия на поверхность электродов, что увеличивает время их пребывания в объеме плазмы и концентрацию химически активных частиц. С помощью этого эффекта можно управлять напряжением автосмещения, увеличивая или уменьшая диффузию электронов на электроды, изменяя соответственно среднюю энергию химически активных ионов. В [15] показано, что при увеличении напряженности магнитного поля наблюдается уменьшение напряжения автосмещения и, соответственно, средней энергии ионов.

Выводы

Проведенные исследования показали возможность глубинного травления кремния в плазмохимическом реакторе с управляемым магнитным полем при низкой энергии химически активных ионов. Максимальная скорость травления кремния в газовой смеси $SF_6 - O_2$ наблюдается при содержании кислорода 5–7%, а максимальная анизотропия – при 10%. Выбор оптимального режима процесса травления позволил провести травление SiO_2 на глубину 1 мкм, а кремния на глубину 100 мкм без повреждения защитной маски толщиной 0,4 мкм. При этом, благодаря высокой анизотропии (10), удалось получить практически вертикальные стенки с минимальным изменением поперечных размеров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. 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 // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49, iss. 7. – <http://dx.doi.org/10.1063/1.325382>
2. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – Москва: Наука, 1974.
3. Федорович О.А., Кругленко М.П., Полозов Б.П. Особенности плазмохимического травления торцов кремневых пластин для фотоэлектрических преобразователей // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – N 6. – С. 46–49.

4. Riccardo d'Agostino, Daniel L. Flamm Plasma etching of Si and SiO_2 in $SF_6 - O_2$ mixtures // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52, iss. 1. – <http://dx.doi.org/10.1063/1.328468>

5. Костин Е.Г., Усталов В.В., Федорович О.А. Масс-спектрометрические исследования химически активной плазмы высокочастотных разрядов в управляемых магнитных полях // 36. наук. праць Ін-ту ядерних досліджень НАНУ. – 2004. – N 2. – С. 86–95.

6. Yoo J., Kim K., Thamilselvan M. et al. RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF_6/O_2 plasma // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, N 12. – <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/125205>

7. Khaled A. Alshaltami, Muhammad Morshed, Cezar Gaman et al. Experimental investigation of $SF_6 - O_2$ plasma for advancement of the anisotropic Si etch process // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2017. – Vol. 35, iss. 3. – <http://dx.doi.org/10.1116/1.4981785>

8. Федорович О.А., Hladkovskiy V.V., Polozov B.P., Kruglenko M.P. The bias voltage and its influence on the etching rate of silicon // Probl. At. Sci. Technol. – 2015. – N 6 (100). – P. 146–150.

9. Усталов В.В., Коновал В.М., Федорович О.А. Плазмохимический реактор с замкнутым дрейфом электронов для производства элементов с субмикронными размерами // Матер. 6-й Междунар. Конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо 96)». – Севастополь, Крым, Украина. – 1996. – С. 285–288.

10. Hladkovskiy V.V., Fedorovich O.A. Spectroscopic studies of RF discharge plasma at plasma-chemical etching of gallium nitride epitaxial structures // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62, N 3. – P. 208–213. – <http://dx.doi.org/10.15407/ujpe62.03.0208>

11. Болтовец Н. С., Борисенко А. Г., Иванов В. Н. и др. Формирование мезоструктур $4HSiC$ p-i-n-диодов методом ионно-плазменного травления // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – N 5. – С. 45–48.

12. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1996. – Vol. 25, iss. 2. – <http://dx.doi.org/10.1063/1.555992>

13. Гальперин В.А., Данилкин Е.В., Молчанов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях. – Москва: Бином, 2012.

14. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. – Москва: Энергоатомиздат, 1987.

15. Hladkovskiy V.V., Fedorovich O.A., Polozov B.P., Kruglenko M.P. About peculiarities of self-bias voltage formation in plasmachemical reactors with controlled magnetic fields // Problems of atomic science and technology. – 2015. – N 1, Series: Plasma Physics. – P. 156–160.

*Дата поступления рукописи
в редакцию 18.05 2017 г.*

В. В. ГЛАДКОВСЬКИЙ, О. А. ФЕДОРОВИЧ

Україна, м. Київ, Інститут ядерних досліджень НАНУ
E-mail: vvglad@yahoo.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КИСНЮ НА ШВИДКІСТЬ І АНІЗОТРОПІЮ ГЛИБИННОГО ТРАВЛЕННЯ КРЕМНІЮ В ПЛАЗМОХІМІЧНОМУ РЕАКТОРІ З КЕРОВАНИМ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ

Наведено результати досліджень впливу кількості кисню в суміші з гексафторидом сірки на швидкість і анизотропію травлення кремнію в плазмохімічному реакторі з керованим магнітним полем. Процес травлення проходить при тиску в робочій камері $(0,3 - 2,0) \cdot 10^{-3}$ Торр, енергія хімічно активних іонів становила 50–80 еВ. Досліджено вплив магнітного поля на швидкість і анизотропію травлення. Показано,

що збільшення напруженості магнітного поля призводить до погіршення анізотропії. Розроблено та оптимізовано процес глибокого плазмохімічного травлення кремнію в плазмохімічному реакторі з керованим магнітним полем в газовій суміші SF_6-O_2 , що дозволило протравити кремній на глибину 100 мкм з анізотропією 10 при використанні захисної нікелевої маски товщиною 0,4–1,0 мкм.

Ключові слова: глибинне травлення кремнію, анізотропія, енергія іонів, плазмохімія, магнітне поле.

DOI: 10.15222/ТКЕА2017.4-5.40
UDC 535.5

V. V. HLADKOVSKIY, O. A. FEDOROVICH

Ukraine, Kiev, Institute for Nuclear Research of NASU
E-mail: vvglad@yahoo.com

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF OXYGEN ON THE RATE AND ANISOTROPY OF DEEP ETCHING OF SILICON IN THE PLASMA-CHEMICAL REACTOR WITH THE CONTROLLED MAGNETIC FIELD

The article presents the research results on the influence of the amount of oxygen in a mixture with sulfur hexafluoride on the rate and anisotropy of the silicon etching in the plasma-chemical reactor with the controlled magnetic field. The etching was performed under the pressure of $(0,3-2,0) \cdot 10^{-3}$ Torr in the working chamber and the energy of chemically active ions of 50–80 eV. It was possible to etch the silicon to the depth of 100 μm with anisotropy 10, using a thick (0.4–1 μm) nickel mask. The obtained results make it evident, that maximums do not coincide for speed of etch and anisotropy. The maximum of etch rate is observed at oxygen maintained at 5%. While the maximum of anisotropy is observed at 10% oxygen. The authors discovered the influence of the magnetic field on the rate and anisotropy of etching. Etch rate of the silicon at the increase of the magnetic-field tension increases virtually twofold at other discharge parameters remaining unchanged. The anisotropy first increases, and then decreases sharply. Thus, the increase of the tension of magnetic field results in worsening of anisotropy. Thus, the process of deep plasma-chemical etching of silicon has been developed and optimized.

Keywords: deep etching of silicon, ion energy, plasma chemistry, anisotropy.

REFERENCES

- 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. *Journal of Applied Physics*, 49, 3796 (1978). <http://dx.doi.org/10.1063/1.325382>
- Gurvich L.V. et al. *Energii razryva himicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i sredstvo k elektronu*. Moscow, Nauka, 1974, 351 p. (Rus)
- Fedorovich O.A., Kruglenko M.P., Polozov B.P. [Peculiarity of plasmachemical etching of silicon plate edges of photoelectric converters]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2009, no 6, pp. 46-49. (Rus)
- Riccardo d'Agostino, Daniel L. Flamm. Plasma etching of Si and SiO_2 in SF_6-O_2 mixtures. *Journal of Applied Physics*, 1981, vol. 52, p.162. <http://dx.doi.org/10.1063/1.328468>
- Kostin E.G., Ustalov V.V., Fedorovich O.A. *Zbirnyk naukovykh Prats of Institute for Nuclear Research*, 2004, no. 2 (13), pp. 86-95. (Rus)
- J. Yoo, K. Kim, M. Thamilselvan, N. Lakshminarayn, Y. K. Kim K. J. Yoo, J. Yi. RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF_6/O_2 plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 125205 (2008). [<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/125205>]
- Khaled A. Alshaltami, Muhammad Morshed, Cezar Gaman, Jim Conway, Stephen Daniels. Experimental investigation of SF_6-O_2 plasma for advancement of the anisotropic Si etch process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, vol. 35, iss. 3. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4981785>
- Fedorovich O.A., Hladkovskiy V.V., Polozov B.P., Kruglenko M.P. The bias voltage and its influence on the etching rate of silicon. *Probl. At. Sci. Technol.*, 2015, no. 6 (100), pp. 146-150.
- Ustalov V.V., Konoval V.M., Fedorovich O.A. *Proc. of the 6th Int. konfer. "Microwave & Telecommunication Technologies (Krymiko 96)"*, Sevastopol', Crimea, Ukraine, 1996, pp. 285-288. (Rus)
- Hladkovskiy V.V., Fedorovich O.A. Spectroscopic studies of RF discharge plasma at plasma-chemical etching of gallium nitride epitaxial structures. *Ukr. J. Phys.*, 2017, vol. 62, no. 3, pp. 208-213. <http://dx.doi.org/10.15407/ujpe62.03.0208>
- Boltovec N. S., Borisenko A. G., Ivanov V. N., Fedorovich O. A., Krivuca V. A., Polozov B. P. [Forming of 4HSiC p-i-n-diodes mesastructures by the ion-plasmous etching method]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2009, no. 5, pp. 45-48. (Rus)
- Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1996, vol. 25, iss. 2. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555992>
- Gal'perin V.A., Danilkin E.V., Molchanov A.I. *Processy plazmennogo travleniya v mikro- i nanotekhnologiyakh*. Moscow, Binom, 2012, 283 p. (Rus)
- Danilin B.S., Kireev V.Ju. *Primenenie nizkotemperaturnoy plazmy dlya travleniya i ochistki materialov*. Moscow, Energoatomizdat, 1987, 264 p. (Rus)
- Hladkovskiy V.V., Fedorovich O.A., Polozov B.P., Kruglenko M.P. About peculiarities of self-bias voltage formation in plasmachemical reactors with controlled magnetic fields. *Problems of Atomic Science and Technology*, no. 1, Series: Plasma Physics, 2015, pp. 156-160.