

# Моделирование плазмохимической технологии травления кремния в смеси $\text{CF}_4/\text{H}_2$

Ю.Н. Григорьев, А.Г. Горобчук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук,

alg@eml.ru

**Аннотация** — В рамках гидродинамического приближения моделируется технология плазмохимического травления кремния в плазме  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Модель плазмохимической кинетики включала 28 определяющих газофазных реакций с участием F,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , H,  $\text{H}_2$ , HF,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Показано, что большая часть фтора идет на формирование компоненты HF, что существенно снижает скорость травления кремния. На поверхности образца образуется адсорбционный слой  $\text{CF}_2$ , который при 40% добавке  $\text{H}_2$  полностью покрывает поверхность кремния и прекращает процесс травления.

**Ключевые слова** — плазмохимическое травление, плазмохимические реакторы, многокомпонентные смеси газов, математическое моделирование.

## I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс обработки тонких пленок атомами фтора в плазмохимических реакторах получил широкое применение в производстве изделий микроэлектроники. Активные частицы формируются в зоне ВЧ-разряда в результате диссоциации газов, содержащие данные атомы. Обычно ими являются чистые газы типа  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$  и др. или их бинарные газовые смеси с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др. Из-за многоканальной природы формирования фтора вероятностные механизмы газофазных реакций в тлеющем разряде остаются недостаточно изученными. Поверхностные явления на ВЧ электродах и образце являются еще менее понятными. Чтобы обеспечить хорошую оптимизацию процесса травления крайне важно сравнить кинетические модели формирования фтора в подобных химических системах. Это можно выполнить на основе математического моделирования. Некоторые результаты, полученные для кинетической модели травления кремния в тлеющем разряде  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ , показали, что для того, чтобы получить адекватные результаты, необходимо использовать детализированную плазмохимическую кинетику с точным описанием теплопереноса [1].

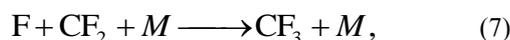
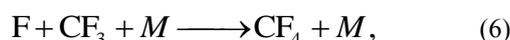
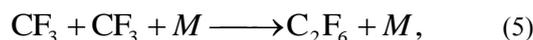
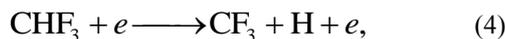
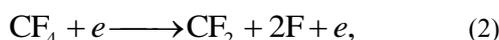
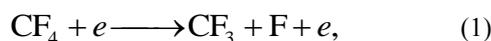
В работе рассматривается один из вероятностных механизмов газофазных химических реакций в смеси

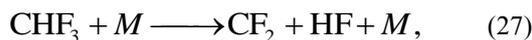
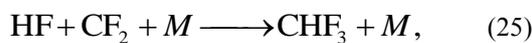
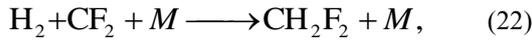
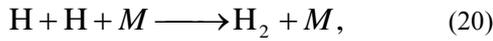
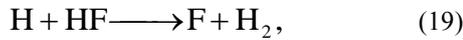
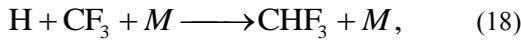
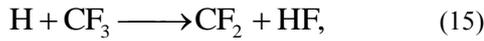
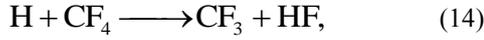
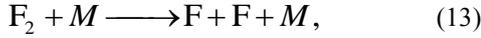
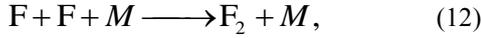
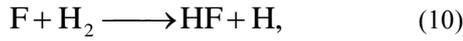
$\text{CF}_4/\text{H}_2$  и его влияние на обработку кремниевых образцов.

## II. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В рамках гидродинамического подхода моделировалась плазмохимическая технология травления кремния в смеси  $\text{CF}_4/\text{H}_2$ . Расчеты проводились на основе двумерной математической модели неизотермического реактора травления [2], в которой особое внимание уделялось многокомпонентной химической кинетике газофазных реакций.

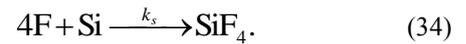
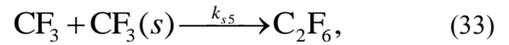
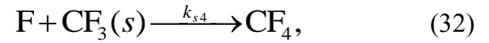
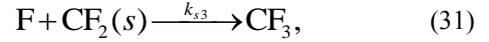
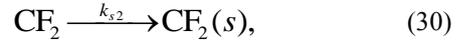
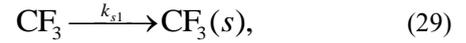
В смеси  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  выделялся базовый набор химических реакций, соответствующий реакциям в чистом  $\text{CF}_4$ . Далее схема химических реакций дополнялась возможными химическими реакциями  $\text{CF}_4$  с  $\text{H}_2$ . В результате модель химической кинетики содержала 28 газофазных реакций диссоциации и рекомбинации, в которых принимали участие F,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{F}_2$ , H,  $\text{H}_2$ , HF,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  [3]:





Реакции (1)-(4) описывают диссоциацию молекул  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CHF}_3$  электронным ударом с образованием химически активных атомов фтора и водорода; реакции (5)-(28) представляют объемную рекомбинацию атомов и радикалов с участием третьего тела  $M$ .

Химическая кинетика гетерогенных реакций была представлена процессами адсорбции радикалов  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  на поверхность образца. Всего рассматривалось 6 гетерогенных реакций:



Здесь реакции (29)-(33) - гетерогенные реакции адсорбции-десорбции радикалов  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  на поверхности кремния,  $k_{s1} - k_{s5}$  - константы скоростей гетерогенных реакций; (34) - реакция спонтанного травления образца,  $k_s$  - соответствующая константа скорости реакции. Обозначение (s) использовано для частиц, адсорбированных на поверхности образца. Значения констант реакций брались из работы [3].

В соответствии с выбранной моделью многокомпонентной химической кинетики распределение концентрации каждой компоненты находилось из системы взаимосвязанных уравнений конвективно-диффузионного переноса:

$$v \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (C_i D_{i-m} (\nabla x_i)) + G_i(C_i, C_j),$$

где  $C_i$ ,  $x_i$  - молярная концентрация и молярная доля частиц сорта  $i$ ;  $C_i$  - молярная концентрация газовой смеси;  $D_{i-m}$  - коэффициент диффузии  $i$ -ой компоненты в многокомпонентной смеси;  $G_i$  - источник частиц  $i$ -го сорта,  $i = \text{F}, \text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_6, \text{F}_2, \text{H}, \text{H}_2, \text{HF}, \text{CHF}_3, \text{CH}_2\text{F}_2$ .

Правая часть системы конвективно-диффузионных уравнений содержит базовый набор определяющих газофазных реакций (1)-(28), которые устанавливают сложные взаимосвязанности между скоростями генерации частиц. Источниковое слагаемое вносит в уравнения степенную нелинейность относительно концентраций частиц. Кроме того, скорости генерации активных частиц определяются пространственным распределением плотности первичных электронов разрядной плазмы [4]. В параметрических расчетах использовалась одна из упрощенных моделей в диффузионно-дрейфовом приближении, соответствующая ВЧ-разряду между плоскими электродами.

В соответствии с выделенными гетерогенными реакциями в процессе травления происходит пассивация поверхности кремния адсорбентами. Конкурирующие процессы адсорбции радикалов  $CF_2$ ,  $CF_3$  на кремнии закрывают доступ атомам фтора к образцу и препятствуют спонтанному травлению кремния. Обозначим доли поверхности кремниевой пластины, покрытой  $CF_2$  и  $CF_3$ , как  $\mathcal{G}_{CF_2}$  и  $\mathcal{G}_{CF_3}$ , соответственно. Равновесные балансы массовых потоков на образце для компонент  $CF_2$ ,  $CF_3$  дают следующие соотношения на неизвестные  $\mathcal{G}_{CF_2}$ ,  $\mathcal{G}_{CF_3}$  [5]:

$$k_{s2}x_{CF_2}/k_{s3}x_F = \mathcal{G}_{CF_2}/(1 - \mathcal{G}_{CF_2} - \mathcal{G}_{CF_3}),$$

$$k_{s1}x_{CF_3}/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3}) = \mathcal{G}_{CF_3}/(1 - \mathcal{G}_{CF_2} - \mathcal{G}_{CF_3}).$$

Решением данных уравнений являются выражения:

$$\mathcal{G}_{CF_2} = k_{s2}x_{CF_2}/(k_{s2}x_{CF_2} + k_{s3}x_F + \Delta_{CF_2}),$$

$$\mathcal{G}_{CF_3} = k_{s1}x_{CF_3}/(k_{s1}x_{CF_3} + k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + \Delta_{CF_3}),$$

где  $\Delta_{CF_2} = k_{s1}x_{CF_3}k_{s3}x_F/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3}),$

$$\Delta_{CF_3} = k_{s2}x_{CF_2}(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3})/k_{s3}x_F.$$

В приведенных формулах неизвестные характеристики адсорбционных слоев имеют простое представление в виде зависимостей от констант химических реакций (29)-(33).

Приведенные доли поверхности кремнивого образца, покрытые адсорбированными  $CF_2$ ,  $CF_3$ , являются важными параметрами задачи, поскольку оказывают существенное влияние на скорость травления. Скорость спонтанного травления (в  $\text{Å}/\text{мин}$ ) определяется следующей формулой:

$$v_s = 1.81 \cdot 10^{10} (1 - \mathcal{G}_{CF_2} - \mathcal{G}_{CF_3}) k_s C_F,$$

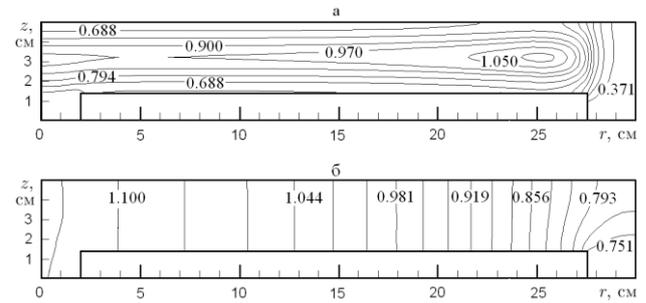
где  $k_s$  - константа скорости реакции спонтанного травления, см/сек;  $C_F$  - молярная концентрация фтора, Моль/см<sup>3</sup>. Из-за адсорбции  $CF_2$ ,  $CF_3$  на образце скорость травления является сложной нелинейной зависимостью от компонент F,  $CF_2$ ,  $CF_3$ , которая характеризуется конкурентным механизмом взаимодействием частиц с кремнием.

Решение сформулированной задачи осуществлялось конечно-разностным методом с использованием неявной итерационной схемы со стабилизирующей

поправкой. Уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска рассчитывались в переменных "функция тока - вихрь" совместно с уравнением баланса энергии. По найденным распределениям скоростей потока газа и температуры из системы уравнений конвективно-диффузионного переноса находились концентрации компонент смеси.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние многокомпонентной плазменной кинетики на производство и массоперенос активных атомов и радикалов рассматривалось на примере радиального плазмохимического реактора травления, конструктивные размеры которого выбирались аналогично работе [5]. Течение газовой смеси полагалось направленным к центру реактора. Расчеты выполнены при нескольких значениях расхода газа, приведенных к нормальным условиям  $Q = 100, 200, 400 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Давление в рабочей камере реактора равнялось  $p = 0.5 \text{ торр}$ . Температура стенок реактора бралась  $T_w = 300 \text{ К}$ . Температура образца изменялась в пределах  $T_s = 300 - 573 \text{ К}$ . Средняя объемная плотность электронов полагалась равной  $\bar{n}_e = 6 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ . Объемная доля  $H_2$  в смеси  $CF_4/H_2$ , подаваемой в реактор, изменялась в диапазоне 0 - 50%.

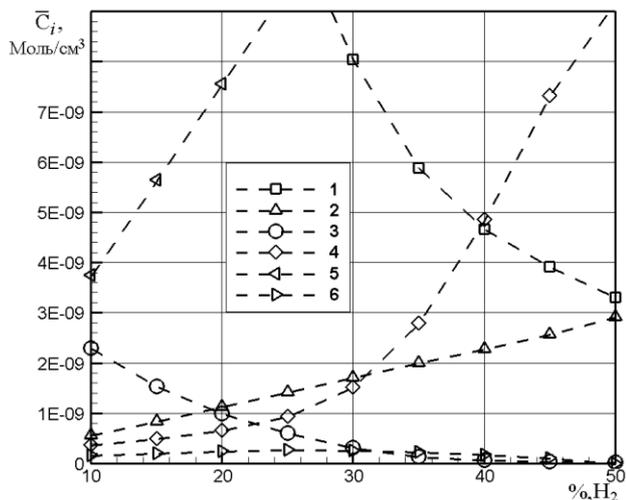


**Рис. 1. Распределение концентрации фтора (а)  $C_F \times 10^{10}$  моль/см<sup>3</sup> и фтороводорода (б)  $C_{HF} \times 10^8$  моль/см<sup>3</sup> в радиальном плазмохимическом реакторе. Параметры режима:  $p = 0.5 \text{ торр}$ ,  $Q = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $T_s = 300 \text{ К}$ , 25% доля  $H_2$  в  $CF_4/H_2$**

На рис. 1а, 1б представлены распределения концентраций фтора и фтористого водорода, соответственно, при 25% добавке  $H_2$  в  $CF_4/H_2$ . Значительная часть фтора, полученная в результате диссоциации тетрафторметана, расходуется в реакциях с атомарным водородом с образованием наиболее обильной компоненты фтористого водорода. В результате с продвижением по потоку концентрация фтора монотонно понижается, в то время как концентрация фтористого водорода растет и достигает своего максимума на выходе из реактора.

С увеличением содержания  $H_2$  в газовой смеси в диапазоне 0-40% доля поверхности образца, покрытая  $CF_2$ , возрастает пропорционально концентрации  $H_2$  и при 40%  $H_2$  достигает величины 0.98797. Доля поверхности образца, покрытая  $CF_3$ , не превосходит максимального значения 0.01563, которое достигается при 25%  $H_2$ , и в дальнейших расчетах может не учитывать-

ся. Начиная с добавки 40%  $H_2$ , вся поверхность кремния становится пассивной из-за адсорбированных радикалов  $CF_2$ ,  $CF_3$ , что в сумме составляет  $\mathcal{G}_{CF_2} + \mathcal{G}_{CF_3} = 0.99061$ .



**Рис. 2. Зависимость средних концентраций компонент смеси на образце от процентного содержания  $H_2$  в  $CF_4/H_2$ . Обозначения: 1 -  $CF_4$ , 2 -  $H_2$ , 3 - F, 4 -  $CF_2$ , 5 - HF, 6 -  $CF_3$ . Концентрации F и  $CF_3$  увеличены на порядок**

На рис. 2 приведены расчетные концентрации компонент смеси на образце в зависимости от  $H_2$ . Большая часть фтора, полученная в результате диссоциации  $CF_4$ , расходуется в реакциях с атомарным водородом. С увеличением процентного содержания  $H_2$  концентрация фтора постепенно снижается, поскольку большая его часть идет на формирование компоненты HF. Концентрация HF растет линейно с увеличением концентрации  $H_2$  и достигает максимума при 50%  $H_2$  в смеси. Концентрация фтора при этом практически исчезает. Второй наиболее обильной компонентой смеси является  $CF_2$ . В интервале добавок 0-30%  $H_2$  концентрация  $CF_2$  растет очень медленно, а начиная с 30%  $H_2$ , резко возрастает и достигает максимума при 50%  $H_2$ . Заметим, что в диапазоне добавок 10-50%  $H_2$  значение концентраций F и  $CF_3$  на порядок меньше значений концентраций  $CF_4$ ,  $CF_2$ ,  $H_2$  и HF. Концентрации стабильных продуктов реакций  $CHF_3$ ,  $CH_2F_2$  оказываются еще меньше - на два порядка.

Из-за общего снижения концентрации фтора и пассивацией поверхности образца адсорбированными радикалами  $CF_2$ ,  $CF_3$  компонента фтора очень слабо расходуется в реакции травления. Это приводит к быстрому снижению скорости травления при ненулевой

концентрации фтора. Начиная с 35% добавки  $H_2$ , процесс травления полностью прекращается.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты процесса травления кремния в плазме  $CF_4/H_2$ . Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Система  $CF_4/H_2$  характеризуется более низкой концентрацией фтора и более высоким покрытием поверхности кремния радикалами  $CF_2$ ,  $CF_3$  по сравнению с  $CF_4/O_2$ . Наиболее значительными компонентами после  $CF_4$  являются HF и  $CF_2$ , концентрации которых достигают максимума при 50% добавке  $H_2$ . Большая часть фтора идет на формирование компоненты HF. С увеличением содержания  $H_2$  в  $CF_4/H_2$  покрытие поверхности радикалами  $CF_2$  быстро возрастает и при 40% составляет 99%. Покрытие поверхности радикалами  $CF_3$  не превосходит 1.5% во всем диапазоне параметров. Добавка  $H_2$  в пределах до 35% позволяет полностью прекратить процесс травления и является эффективным фактором управления режимом травления.

#### ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-01-00274), гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ (проект № НШ-5006.2014.9).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Grigoryev Yu.N., Gorobchuk A.G. Numerical Simulation of Plasma-Chemical Processing Semiconductors // Micro Electronic and Mechanical Systems / Ed. by Kenichi Takahata. Publisher: In-Tech Education and Publishing. 2009. P. 185 - 210.
- [2] Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. Эффекты неизотермичности в плазмохимическом реакторе травления // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 4. С. 294 - 303.
- [3] 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. V. 137, № 7. P. 2280 - 2290.
- [4] Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. Влияние структуры ВЧ-разряда на неоднородность травления в плазмохимическом реакторе // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 6. С. 454 - 462.
- [5] Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. Особенности интенсификации травления кремния в  $CF_4/O_2$  // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 5. С. 368 - 379.