

УДК: 539.141:537.868.531

КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА НА ОБРАЗЦАХ КРЕМНИЯ

Д.В. Ситанов, В.В. Кашин

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
153000, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru

Аннотация

В этой работе представлены константы процессов рекомбинации (вероятности) для атомов хлора на кремнии в плазме Cl_2 с использованием релаксационной импульсной методики (РИМ). Были проанализированы факторы влияющие на ошибку измерений. Были определены временные интервалы соответствующие стационарному состоянию поверхности.

Ключевые слова: плазма, кремний, рекомбинация, стационарное состояние

Введение

Плазменные процессы в последние годы находят все более широкое применение в различных отраслях техники и технологии. Так, например, плазма успешно применяется для обработки и модификации поверхностей различных материалов, в том числе связанных с травлением функциональных слоёв в технологии производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Выгодной особенностью процессов плазменного травления является образование в реакторе свободных радикалов, которые, обладая большой химической активностью, чем молекулы плазмообразующего газа, позволяют достигать более высоких значений скоростей травления, селективности и анизотропии процесса по сравнению с жидкостными травителями.

Методика эксперимента

В данной работе в качестве плазмообразующего газа использовался хлор, получаемый непосредственно в вакуумной части реактора методом термического разложения соли CuCl_2 марки ч.д.а. Образцы представляли собой тонкие шлифованные пластины кремния, разделяемые на части из соображений максимальной загрузки реактора не более 25-30%.

Плазма тлеющего разряда постоянного тока поддерживалась в термостатируемой части плазмохимического реактора при помощи высоковольтного источника, снабженного схемой прерывания на лампе ГМИ-10. Разряд зажигался в импульсном режиме.

Длительность горения разряда составляла в зависимости от реализуемой методики:

а) 160 (420) мс с возможностью варьирования длительности паузы от 1-19 (10-100) мс (релаксационная импульсная методика (РИМ), реализуемая на переднем фронте импульса тока)

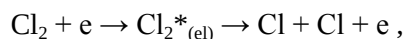
б) 777 мс с временем паузы 333 мс (РИМ реализованная за заднем фронте импульса тока).

Для получения кинетических спектральных зависимостей в методике «а» (см. выше) использовалась эмиссионная спектроскопия и регистрировалось излучение атомов хлора на длине волны 452,62 нм (переход $5P^2P_{3/2}^0 \rightarrow 4S^2P_{3/2}$), в методике «б» - адсорбционная спектроскопия на длине волны 321 нм, что соответствовало максимуму полосы поглощения молекулярного хлора и минимуму собственного излучения разряда.

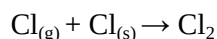
Методика эксперимента подробно описана в [1]. Температура образцов, помещаемых в термостатируемую область реактора, и температура стенки самого реактора измерялась с использованием термопары. Давление (100 Па), ток разряда (11 ма) и расход плазмообразующего газа (1,3 см³/с) на протяжении всего эксперимента поддерживались постоянными.

Результаты и их обсуждение

Значение концентраций атомов хлора в объеме плазмохимического реактора будет определяться балансом процессов их образования и гибели [2], наиболее значимыми из которых являются: диссоциация хлора при электронном ударе через возбуждение колебаний:

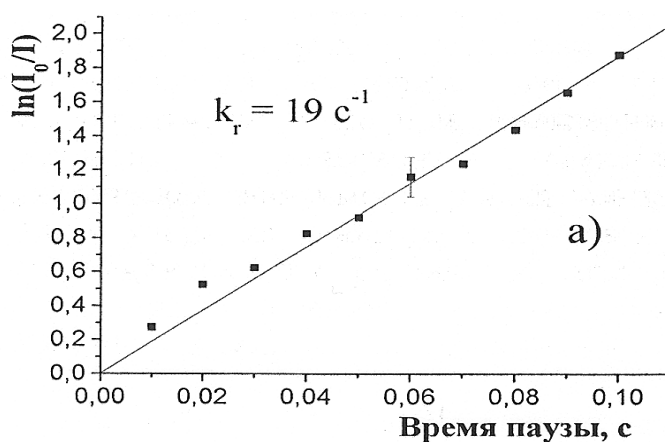


гетерогенная рекомбинация на поверхностях, ограничивающих зону плазмы:

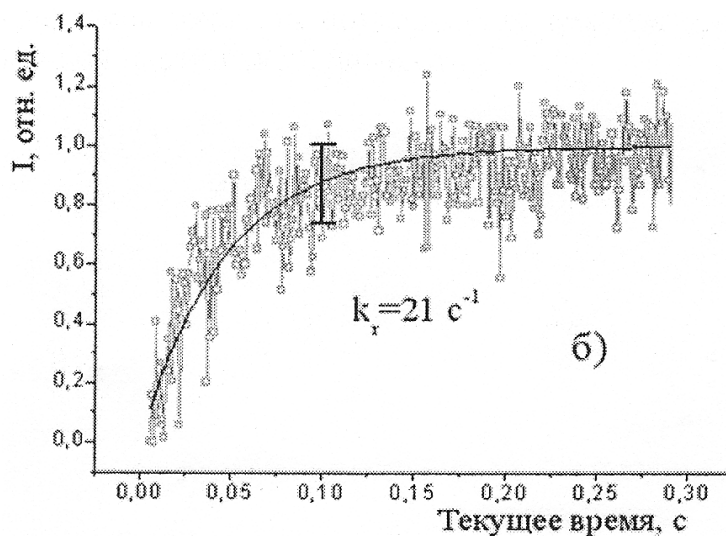


и собственно химическое взаимодействие атомов хлора с кремнием с образованием хлорида (целевой процесс при плазмохимическом травлении). Для целей оптимизации плазмохимического травления, а также моделирования таких процессов важно иметь данные о вероятностях процессов гетерогенной рекомбинации и химического взаимодействия атомов хлора с образцом, в данном случае с кремнием, как самым распространенным полупроводниковым материалом, используемым в тех-

нологии микроэлектроники. Для решения поставленной задачи с использованием РИМ были получены спектральные кинетические зависимости, обработка которых позволила получить константы интересующих нас процессов. Следует отметить, что при реализации РИМ в сочетании с эмиссионной спектроскопией кинетическая зависимость убыли концентрации атомов хлора из реактора получалась из ряда экспериментов для различных длительностей пауз между горением разряда. По сути, кинетическая зависимость получалась поточечно из серии экспериментов, в которых параметры разряда были неизменны. Особое внимание уделялось точности поддержания температуры в каждой партии экспериментов.



а – эмиссионная спектроскопия (по переднему фронт импульса тока),



б – абсорбционная спектроскопия (по заднему фронту импульса тока, т.е. в паузе импульса тока)

Рис.1 – Спектральные кинетические зависимости

На рис.1 «а» и «б» соответственно приведены спектральные кинетические зависимости, полученные по двум разновидностям ме-

тодик, позволившие определить константу процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стенке реактора, выполненного из

молибденового стекла марки С-49. Они использовались для определения соответствующих констант процессов на кремнии, так как загрузка образцов в реактор практически никогда не была 100%.

Особенность молекулярного хлора в качестве плазмообразующего газа в подобных экспериментах состоит в том, что гетерогенная рекомбинация атомов хлора в реакторе сопровождается образованием Cl_2 , что позволяет связать кинетику образования молекул хлора с гетерогенной рекомбинацией атомов хлора. Стоит также отметить, что во второй разновидности РИМ (с использованием абсорбционной спектроскопии) производились также определения констант гетерогенной рекомбинации атомов в фазе горения разряда. В пределах погрешности измерений результаты совпадали с фазой паузы между импульсами тока. Данный факт позволил сделать вывод о том, что получаемые результаты можно рассматривать как полученные непосредственно для условий разряда.

Предварительные результаты показали, что определяемые величины (константы и вероятности взаимодействия) действительно не зависят от условий возбуждения разряда и полностью определяются состоянием стенки, ограничивающей зону плазмы. Сказанное в полной мере соответствует экспериментам, проводимым при низких температурах и установившихся потоках зараженных частиц и квантов УФ - излучения на поверхность образ-

цов кремния. Так было получено, что в диапазоне температур 20-40 °С вероятность гетерогенной рекомбинации атомов хлора на кремнии $\gamma_r(\text{Si})=2,3 \times 10^{-2}$, а вероятность с учетом химического взаимодействия хлора с кремнием $\gamma_z(\text{Si})=6,8 \times 10^{-2}$. Таким образом, химическое взаимодействие кремния с хлором (в основном с атомарным хлором – т.н. плазмохимическое травление) наблюдается даже при низких температурах. При этом продукты взаимодействия не накапливаются на поверхности, они эффективно удаляются, реакция травления идет в кинетическом режиме и полное количество центров рекомбинации на поверхности кремния остается неизменным.

С повышением температуры состояние поверхности и динамика выхода ее на стационарное при данных условиях состояние (после очередной паузы импульса тока) меняется. В работе на основе анализа временных зависимостей величины константы химической рекомбинации атомов хлора обоснованы три температурных интервала, в каждом из которых динамика выхода состояния поверхности кремния на стационарное состояние различна.

Таким образом, различны и временные интервалы для различных температур, в которых возможно определение абсолютных значений констант процессов химического взаимодействия кремния с активными частицами плазмы хлора. На рис. 2 приведены примеры хода $k_{z(\text{эф.})}\text{Si}$ для различных температур.

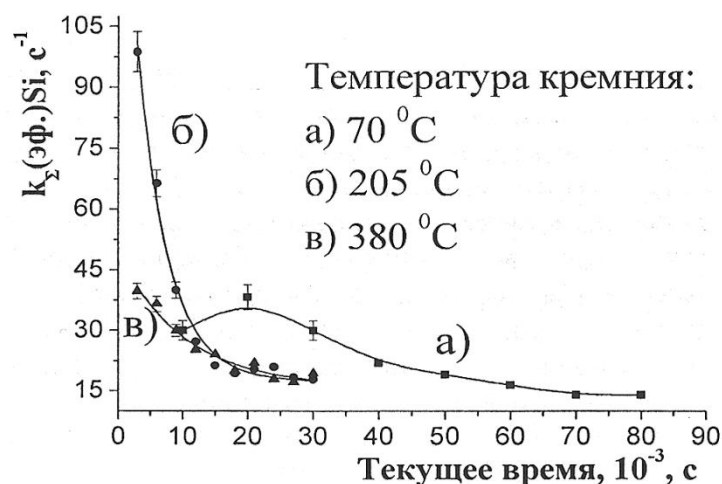


Рис.2 – Зависимость экспериментальной эффективной константы химической рекомбинации атомов хлора от времени, прошедшего от начала эксперимента

Зависимость а) рис.2 относится к первому температурному интервалу (по нашим оценкам это температура до 130 °С). В этом температурном интервале основными травя-

щими частицами являются атомы хлора, в начальный момент времени (в среднем в течении 20 мс) осуществляется очистка поверхности и устанавливается ее стабильное (стационарное)

состояние за счет установившихся потоков заряженных частиц на поверхность, ограничивающую зону плазмы.

Зависимость б) рис.2 – это пример зависимости, относящейся ко второму температурному интервалу. Как видно из рисунка, здесь отсутствует начальный участок, связанный со стабилизацией параметров состояния стенки поверхности, ограничивающей зону плазмы. Скорее всего, это связано с интенсивными процессами десорбции продуктов взаимодействия плазмы хлора с кремнием в паузе импульсов тока. Однако интенсивное плазмохимическое взаимодействие уже в начальные моменты импульса тока приводит к пассивации поверхности кремния хлоридом. В связи с этим, вероятности рекомбинационных процессов в этом температурном интервале следует определять в области малых времен (до 5 мс). Далее с ростом температуры свыше 240 °С одновременно с взаимодействием кремния с атомами хлора равновероятным становится газовое травление кремния молекулярным хлором. Поверхность кремния покрывается сплошным слоем хлорида, наблюдаемым даже без использования микроскопа, резко возрастает потребление галогена (на поддержание требуемого давления в системе приходилось увеличивать расход плазмообразующего газа в 3, а в ряде случаев даже в 4 раза).

Для реализации данной методики важным является вопрос, касающийся характерных времен установления стационарных потоков заряженных частиц на стенку реактора, так как только в случае установившихся потоков можно говорить о возможности определения констант (вероятностей) процессов рекомби-

нации химически активных частиц на стенке реактора или на исследуемых образцах. Самые общие рассуждения относительно суммарного контактанса разрядного промежутка, как элемента электрической цепи, приводят к выводу о том, что переходные процессы на фронтах переключения сигнала должны зависеть от концентрации носителей зарядов (электронов и ионов). Стационарная концентрация электронов (легких заряженных частиц), как известно, устанавливается быстрее ионов.

Таким образом, вид переходных процессов на фронтах переключения сигнала будет определяться мгновенной концентрацией ионов разрядного промежутка. С другой стороны, именно наличие ионов, относительно тяжелых заряженных частиц по сравнению с электронами, дрейф которых сопровождается не только переносом зарядов, но и вещества – определяет специфику реактивной составляющей разрядного промежутка. Именно эта реактивная составляющая будет формировать дифференцирующую цепочку в цепи регистрации сигнала. Другими словами, можно ожидать формирование на фронтах переключения сигнала системы сбора данных, как равноправной части электрической схемы установки, переходных процессов как, например, в катушке индуктивности.

На рис. 3 показана типичная временная зависимость сигнала на катушке индуктивности, работающей в импульсном режиме. Проводя аналогии с разрядным промежутком можно сказать, что емкостная фаза будет реализоваться в паузе горения разряда, индуктивная – будет соответствовать моменту его включения.

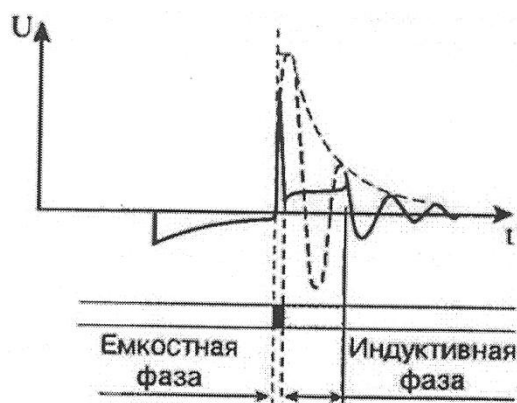


Рис.3 – Осциллограмма работы индуктивного элемента электрической схемы

Далее на рис. 4 приведены временные зависимости переходных процессов плазмохимического реактора нашей установки. Их

анализ позволил заключить, что формирование ионных потоков на поверхность, ограничивающую зону плазмы, заканчивается за время

порядка долей миллисекунды, что много меньше характерных времен гетерогенной и химической рекомбинации атомов хлора в разряде.

Две разновидности РИМ, оговоренные ранее, позволяют определять константы (вероятности) процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образце исследования, а также константы (вероятности) химического взаимодействия. Они получались путем обработки кинетических зависимостей, примеры которых, показаны на рис.1. Результаты их обработки показывают, что гибель атомов

хлора протекает по первому кинетическому порядку относительно их концентрации. На рис.5 приведены зависимости эффективных констант процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхности, ограничивающей зону плазмы (а) и химического взаимодействия атомов хлора с кремнием (б) от температуры. При построении зависимости (б) были учтены оговоренные ранее ограничения по определению соответствующей константы, связанные с работой в одном из температурных интервалов.

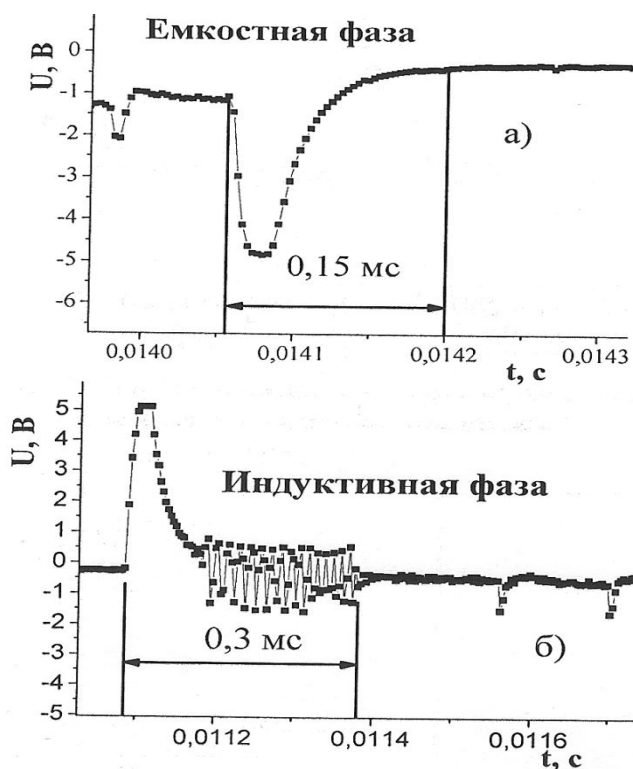


Рис.4 – Емкостная - а) и индуктивная – б) фазы переходных процессов на фронтах переключения сигнала

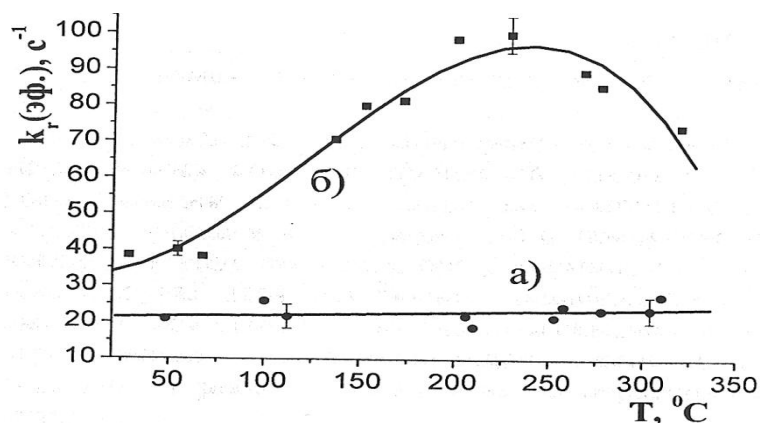


Рис. 5 – Эффективные значения констант рекомбинации хлора

Из данных рис. 5 видно, что основной вклад в убыль концентрации атомов хлора в реакторе дает химическое взаимодействие атомов хлора с кремнием. Гетерогенная составляющая, подчиняющаяся механизму Или - Ридилла, практически не влияет на процесс уменьшения концентрации атомов хлора в разрядном промежутке, однако данный процесс все же необходимо учитывать при подробном математическом моделировании процессов плазмохимического травления. Абсолютные значения соответствующих констант определялись с учетом реальных площадей, занимаемых образцами в реакторе (в положи-

тельном столбе тлеющего разряда) и общей полезной площади плазмохимического реактора. Вероятности процессов рассчитывались по методике, приведенной в [3].

Литература

1. Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В. // ХВЭ. **2004**. Т.38. №3. С. 234.
2. Ефремов А.М., Светцов В.И., Ситанов Д.В.// ТБТ. **2008**. Т.46. №1. С 1.
3. Macko P., Veis P., Cernogora G. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004**. V.13. P.251.

ATOMS RECOMBINATION KINETICS ON SILICON IN CHLORINE PLASMA

D.V.Sitanov, V.V.Kashin

Ivanovo State University of chemistry and technology,
153000, Ivanovo c., Sheremetevskii av., 7, E-mail: sitanov@isuct.ru

Abstract

In this work, the recombination rate coefficients (probabilities) for chlorine atoms on silicon in Cl_2 plasma were obtained with the use of relaxation-pulse method (RPM). The factors influencing the measurements error were analyzed. The time gaps corresponding to the stable surface were determined.

КРЕМНИЙ ҮЛГІСІНДЕ ХЛОР АТОМЫНЫҢ ПЛАЗМАДА РЕКОМБИНАЦИЯЛЫҚ КИНЕТИКАСЫ

Д.В. Ситанов, В.В. Кашин

ФГБОУ ВПО «Ивановский дағы мемлекеттік химико-технологиялық университет», 153000, Иваново қ,
Шереметьевский даң., 7, e-mail: sitanov@isuct.ru

Аннотация

Бұл жұмыста кремний бетіндегі хлор атомының Cl_2 плазмада рекомбинациялық (мүмкін) процестердің кинетикасын релаксационды импульсті әдісімен сипатталған. Өлшеу кезіндегі кететін қателіктер факторлар сарапталынды. Стационардың беттік қабаттағы уақытша интервалы анықталды.