

УДК 537.525

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА КАТОДЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ХЛОРЕ

*Н. Л. Овчинников, В. И. Светцов, А. М. Ефремов*

Ивановская государственная химико-технологическая академия, Иваново, Россия

*Методами оптической эмиссионной спектроскопии и гравиметрии проведено исследование травления кремния в плазме хлора на катоде тлеющего разряда. Проведен анализ спектра излучения прикатодных областей в чистом хлоре и при травлении кремния. Показано, что для исследования и контроля процесса травления кремния целесообразно использовать линию кремния 443,3 нм и полосу хлорида кремния 287,2 нм, интенсивность излучения которых удовлетворительно коррелируют со скоростью травления.*

Хлор и хлорсодержащие газы широко используются в микроэлектронике при реализации "сухих" методов обработки поверхности ряда полупроводников и металлов [1, 2]. Одним из методов исследования и контроля данных процессов является оптическая эмиссионная спектроскопия с использованием излучения как реагирующих частиц, так и продуктов травления [3]. Анализ литературных данных по плазмохимическому травлению кремния в различных средах показал, что в спектрах излучения линии кремния и полосы его галогенидов имеют очень малую интенсивность или полностью отсутствуют [1—2, 4]. В наших экспериментах по травлению кремния в плазме хлора излучение продуктов взаимодействия также отсутствует. При размещении обрабатываемого образца на катоде можно ожидать увеличения скорости взаимодействия и эффективности возбуждения газообразных продуктов при электронном ударе, поэтому целью данной работы являлось исследование излучения катодных областей тлеющего разряда в хлоре с кремниевым катодом.

Эксперименты проводились в цилиндрическом плазмохимическом реакторе проточного типа при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве исходных образцов использовали пластины кремния толщиной 0,4 мм и площадью порядка 1 см<sup>2</sup>. Образец размещали на круглом столике, являвшемся катодом тлеющего разряда, температура образца измерялась остеклованной медь-константановой термопарой. Отбор излучения проводился через кварцевое окно в торцевой части разрядника, при этом регистрировалась усредненная по объему разрядной трубки величина. Разрешение спектральной установки составляло 0,6 нм. Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью решеточного монохроматора МУМ-1 с фотоэлектрической системой обработки сигнала в диапазоне длин волн 200—800 нм. В качестве приемника излучения использовали ФЭУ-39А с диапазоном чувствительности 160—600 нм и максимумом чувствительности при 450 нм. Расшифровку спектров и идентификацию линий и полос проводили по справочникам [5—7].

Для получения хлора применялся метод термического разложения соли  $\text{CuCl}_2$  в вакууме. Скорости травления определяли гравиметрическим методом путем взвешивания образцов до и после обработки на аналитических весах WA-34 с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г.

На рис. 1 представлен спектр излучения плазмы чистого хлора в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм. В этом спектре наблюдаются широкие максимумы при 307 и 510 нм, которые могут быть отнесены к излучению молекул хлора, и максимум при 399 нм, который нами не идентифицирован. Наблюдается также ряд достаточно сильных атомарных линий хлора с  $\lambda = 413,9; 439,0; 452,4; 507,8$  нм.

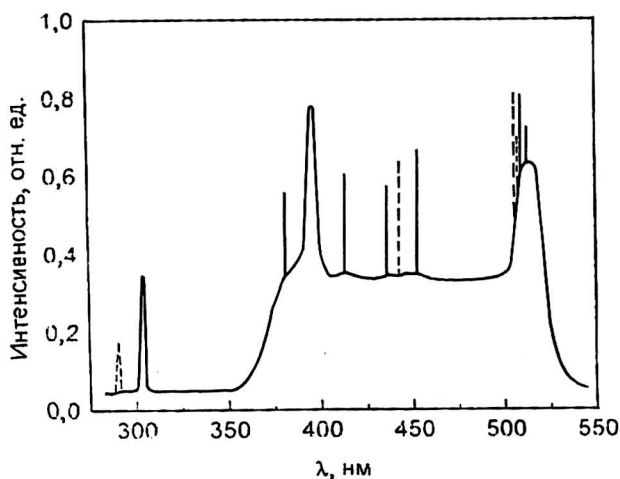


Рис. 1. Спектр излучения плазмы чистого хлора и спектр травления кремния в хлоре (пунктир)

Следует отметить, что наиболее интенсивный и стабильно проявляющийся во всем исследованном диапазоне параметров разряда является линия атомного хлора с  $\lambda = 452,4$  нм.

При помещении в реактор образца кремния в диапазоне температур 300—500 К спектр излучения плазмы аналогичен спектру чистого хлора, хотя в этой температурной области имеет место заметное взаимодействие хлорной плазмы с обрабатываемым материалом. Отсутствие в спектрах следов продуктов реакции можно объяснить тем, что в данных условиях концентрация продуктов травления в газовой фазе крайне невелика и, вероятно, ниже предела чувствительности используемого нами спектрального метода. При температуре образца выше 540 К в спектре излучения плазмы появляются линии атомарного кремния ( $\lambda = 443,4; 504,1; 505,5$  нм) и полосы SiCl ( $\lambda = 287,2$  нм) (на рис. 1 показаны пунктиром). Подробная информация по излучающим компонентам, длинам волн и энергиям возбуждения соответствующих излучающих состояний приведена в таблице. Данные показывают, что наиболее интенсивными и стабильно проявляющимися во всем диапазоне параметров разряда являются линия кремния 443,3 нм и полоса хлорида кремния 287,2 нм. Энергии возбуждения излучающего состояния кремния 443,3 нм составляет 7,71 эВ [7], что меньше средней энергии электронов в прикатодных областях тлеющего разряда постоянного тока в хлоре и, следовательно, коэффициент скорости возбуждения этого излучающего состояния прямым электронным ударом должен мало зависеть от внешних условий.

Основные излучающие компоненты плазмы при травлении кремния

Излучающий компонент	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Относительная интенсивность
Cl <sub>2</sub>	307,0	8,4 ± 0,1	1,0
	510,0	—	0,338
Cl	413,9	19	1,135
	439,0	11,74	0,661
	452,4	11,74	0,779
	506,0	18,6	0,271

Окончание таблицы

Излучающий компонент	Длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Относительная интенсивность
Cl	507,8	18,16	0,652
	509,9	11,71	0,322
Si	443,4	7,71	0,864
	504,1	12,52	0,61
	505,5	12,52	0,195
SiCl	287,2	—	0,466

Таким образом, можно полагать, что интенсивность излучения выбранных линий кремния и полосы хлорида кремния будет пропорциональна концентрации соответствующих частиц в газовой фазе, а, следовательно, и скорости травления.

На рис. 2 представлены спектральные кинетические кривые травления кремния, которыми являются зависимости интенсивности излучения линии Si (443,3 нм) и полосы SiCl (287,2 нм) от времени процесса. Из рисунка видно, что приведенные кривые имеют два характерных участка. На первом участке в течение 8—10 мин после включения разряда интенсивность излучения сначала возрастает медленно, а затем более резко, что соответствует началу травления и его распространению по площади образца. Наличие данного участка согласуется с литературными данными [8, 9], где указывается, что для начала реакции необходимо образование на поверхности материала слоя хемосорбированного хлора и продуктов его взаимодействия с образцом. На втором участке, начиная с 10-й минуты, достигается постоянное значение интенсивности излучения линии кремния и полосы хлорида кремния, что говорит о постоянстве концентрации соответствующих частиц в газовой фазе, а, следовательно, и о постоянстве скорости травления. Качественно этот участок соответствует прямолинейной кинетической зависимости, определенной по результатам гравиметрических измерений и отвечающей реакции, которая протекает по первому кинетическому порядку. Сопоставление весовых и спектральных данных показывает, что кинетические кривые имеют в обоих случаях аналогичный характер.

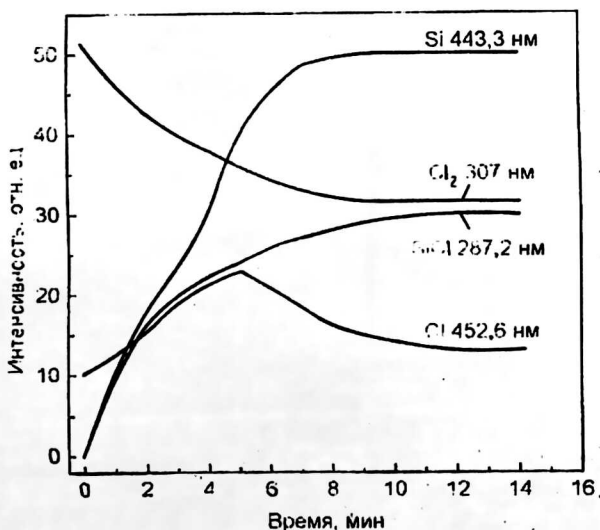


Рис. 2. Спектральные кинетические зависимости интенсивности излучения линии кремния 443,3 нм; полосы хлорида кремния 287,2 нм, линии атмосферного 452,6 нм и полосы молекулярного 307 нм хлора при травлении кремния в хлоре:

$$I_p = 22 \text{ мА}; P = 40 \text{ Па}$$

На рис. 2 приведена также зависимость интенсивности излучения полосы молекулярного и линии атомарного хлора (307 и 452,6 нм соответственно) от времени процесса травления кремния. Из рисунка видно, что кинетическая зависимость интенсивности излучения линии атомарного хлора имеет вид кривой с максимумом. Подобный экстремальный ход кинетических кривых можно объяснить следующим образом. В начальный момент после зажигания разряда происходит накопление в газовой фазе атомарного хлора за счет диссоциации в разряде молекул  $\text{Cl}_2$  при малой скорости гибели атомов. Этот период соответствует 4—5 мин в зависимости от параметров разряда. Далее достигается максимальная концентрация атомов хлора в газовой фазе, соответствующая максимуму на кинетической кривой, а затем начинается спад интенсивности излучения из-за уменьшения концентрации атомарного хлора, активно взаимодействующего с обрабатываемым материалом. Это подтверждает сделанный нами ранее в работах [10, 11] вывод о том, что основными частицами, участвующими в химическом взаимодействии, являются атомы хлора. Интенсивность излучения полосы молекулярного хлора во времени плавно уменьшается из-за возрастания степени диссоциации молекул.

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности излучения линии кремния 443,3 нм и полосы хлорида кремния 287,2 нм, а также скорости травления кремния, измеренной гравиметрически, от давления хлора. Из рисунка видно, что все три кривые имеют максимум, причем максимум интенсивности излучения линии кремния в пределах погрешности экспериментов совпадает с максимумом скорости травления, а максимум интенсивности излучения полосы хлорида кремния смещен в область более высоких давлений.

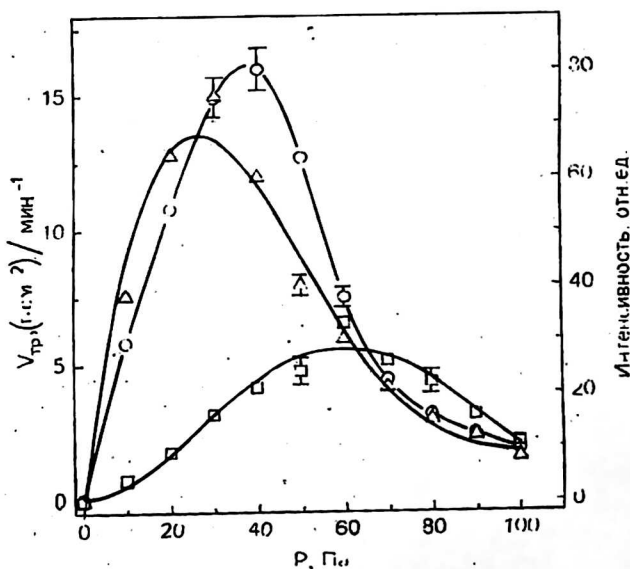


Рис. 3. Зависимости интенсивности излучения линии кремния 443,3 нм и полосы хлорида кремния 287,2 нм, а также скорости травления кремния, измеренной гравиметрически, от давления хлора;  $I_p = 22$  мА;

- $\Delta$  — скорость травления Si;
- $\circ$  — интенсивность излучения линии Si (443,3 нм);
- $\square$  — интенсивность излучения полосы SiCl (287,2 нм)

С увеличением тока разряда интенсивности излучения линии атомарного кремния и полосы хлорида кремния увеличиваются, однако первая растет быстрее, чем линейно, и удовлетворительно описывается полиномом 2-го порядка

вида  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ , а вторая хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, что указывает на двухстадийный процесс образования излучающего состояния атома кремния при электронном ударе.

Из данных по влиянию давления газа и тока разряда на скорость травления и интенсивность излучения была построена зависимость интенсивности излучения линии атома кремния от скорости травления, которая представлена на рис. 4.

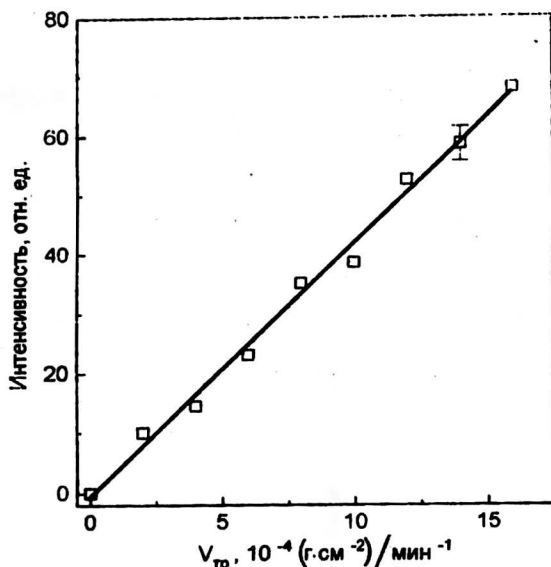


Рис. 4. Корреляция между зависимостью интенсивности излучения линии кремния 443,3 нм и его скоростью травления в хлоре;  
 $I_p = 22 \text{ мА}$ ;  $P = 40 \text{ Па}$

Линейность графика указывает на возможность спектрального контроля процесса травления кремния на катоде тлеющего разряда. Чувствительность метода, по нашим данным, соответствует скорости травления кремния около 2 мкм/мин. Столь малая чувствительность связана с тем, что рассматриваемый излучающий переход является нерезонансным, и, по справочным данным, интенсивность излучения данной линии мала [7].

## Литература

1. Плазменная технология в производстве СБИС. — М.: Мир, 1987. — 470 с.
2. Киреев В. Ю., Данилин Б. С., Кузнецов В. И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур. — М.: Радио и связь, 1983. — 128 с.
3. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. — 322 с.
4. Richter H. H., Wolf A., Tillack B., Skalond T. // Mat. Sci. and Eng. 1994. № 27. P. 39—45.
5. Таблицы спектральных линий/Под ред. А. Н. Зайделя и др. — М.: Наука, 1977. — 800 с.
6. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 240 с.
7. Свентицкий Д. И., Стриганов Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. — М.: Атомиздат, 1966. — 900 с.
8. Winters H. F. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. B3(1). № 1—2. P. 9—16.
9. Словецкий Д. И. Гетерогенные реакции в неравновесной низкотемпературной плазме: В кн.: Химия плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1989. Вып. 15. С. 296.

10. Ефремов А. М., Светцов В. И., Овчинников Н. Л.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 38. Вып. 1—2. С. 38—41.

11. Ефремов А. М., Овчинников Н. Л., Светцов В. И. Особенности травления кремния в смеси хлор — аргон в катодной области тлеющего разряда// Тр. межд. симп. по теоретич. и прикл. плазмохимии. — Иваново, 1995. С. 425—427.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований.*

## **SPECTRAL INVESTIGATIONS OF SILICON ETCHING ON CATHODE IN CHLORINE GLOW DISCHARGE**

***N. L. Ovchinnikov, V. I. Svetsov, A. M. Efremov***

Ivanovo State Academy of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*Silicon etching in chlorine plasma on cathode of the glow discharge is investigated by methods optical spectrometry and gravimetry. The analysis of a radiation spectrum of cathode areas is conducted in pure chlorine. It is shown, that for research and control of silicon etching process it would be sound practice to use the 443,3 nm silicon line and the 367,2 nm silicon chlorine strip, whose intensity of radiation satisfactorily correlate with the silicon etching speed.*