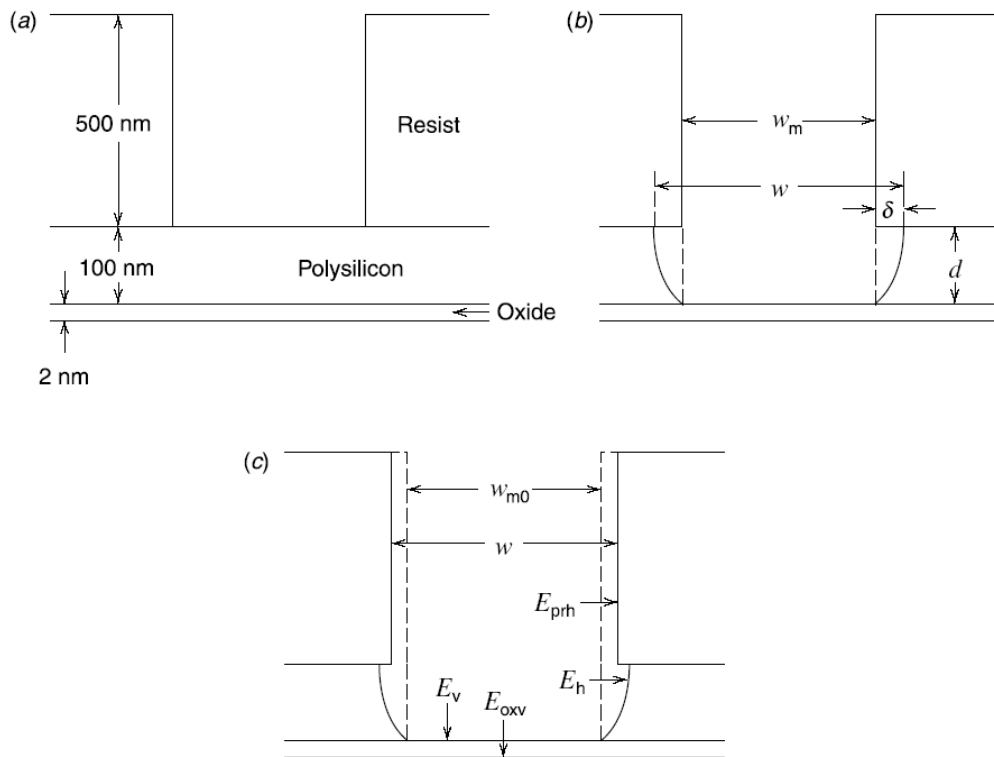


ETCHING (nagrizanje)

Plazma nagrizanje je ključni proces za uklanjanje materijala sa površine. Može biti hemijski selektivan, da se uklanja samo jedna vrsta materijala, dok drugi ostaje nepromenjen. Može biti i anizotropan, uklanja se materijal sa dna rova (trench), dok se bočni zidovi ne nagrizaju. Skoro sva moderna primena plazma nagrizanja je u proizvodnji integrisanih kola u mikroelektronici. Zbog toga se i akcenat stavlja na određivanje brzine nagrizanja, selektivnosti i anizotropije procesa nagrizanja plazmom. Posebno treba istaći nagrizanje silicijuma atomima fluora, koji predstavlja najviše i najbolje proučavani sistem za nagrizanje.

Karakteristike plazma nagrizanja

Da bi se odgovarajuća šema električnog kola prenela na silicijumsku podlogu nagrizanjem, moraju biti postignuti odgovarajući uslovi, npr. **brzina nagrizanja, anizotropija, selektivnost, uniformnost preko cele podloge, kvalitet površine, ponovljivost procesa...**



Slika 15.1. Zahteva za plazma nagrizanje: (a) tipičan set filmova; (b) zahtev anizotropije za nagrizanje polisilicijuma; (c) zahtevi za uniformnost, uključujući efekte erozije fotorezista.

Razmotrimo prvo **zahteve za brzinu nagrizanja**, za tipičan set filmova, prikazanim na slici 15.1a, koji se sastoje od **500nm fotorezista preko 100nm polikristalnog silicijuma, koji se nalazi preko 2nm „gate oxide“** (tj. oxynitride) na epitaksijalnoj silicijumskoj pločici (silicon wafer). Iz komercijalnih razloga, fotorezist mora biti uklonjen i polisilikon nagrizan za nekoliko minuta. To

dovodi do minimalne brzine nagrizanja $E_{pr} = 250 \text{ nm/min}$ za fotorezist i $E_{poly} = 50 \text{ nm/min}$ za polisilicijum.

Dalje, razmotimo **zahteve za selektivnost nagrizanja polisilicijuma**. Za nagrizanje 100nm polisilicijuma sa rezistom kao maskom, selektivnost od:

$$s = \frac{E_{poly}}{E_{pr}} \gg \frac{100nm}{500nm} = 0.2$$

je potrebna da bi se da bi se u potpunosti uklonio silicijum a da se značajno ne erodira fotorezist. **Selektivnost reda 2-3 je prihvatljiva u ovom slučaju**. Usled nedostatka uniformnosti preko vejfera (wafer), potrebno je overetch (više nagristi, pre-nagrizanje) polisilicijum da bi se on ukloni u potpunosti sa oblasti bez maske. Za pre-nagrizanje od 20% (1.2 puta duže traje nagrizanje nego u slučaju perfektno uniformnog polisilicijumskog sloja, perfektno uniformnim procesom), **selektivnost polisilicijum-gate oxide** od

$$s = \frac{E_{poly}}{E_{ox}} \gg \frac{0.2 \times 100nm}{2nm} = 10$$

je potrebna. Zavisno od potrebe, **selektivnost u intervalu 100-200 može biti potrebna**.

Razmotrimo sada, kao što je prikazano na slici 15.1b, **anizotropiju potrebnu da izdubimo rov širine w u filmu debljine d** , i neka je w_m minimalna veličina maske koja može biti dobijena (usled ogarničenja litografije). Anizotropija za nagrizanje filma se definiše kao:

$$a_h = \frac{E_v}{E_h} \quad (15.1.1)$$

gde su E_v i E_h vertikalna i horizontalna brzina nagrizanja. Ako se maska ne erodira, onda nakon nagrizanja nalazimo vezu:

$$a_h = \frac{d}{\delta} \quad (15.1.2)$$

Maksimalna širina rova je:

$$w = w_m + 2\delta \quad (15.1.3)$$

Odavde sledi zahtev za anizotropnost:

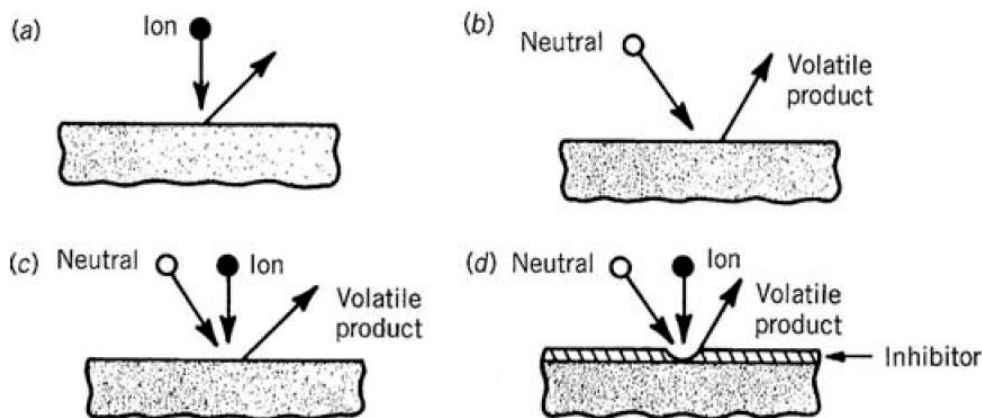
$$a_h \geq \frac{2d}{w - w_m} \quad (15.1.4)$$

Na primer, za $w=50nm$, $d=100nm$ i $w_m= 25 \text{ nm}$, dobijamo da je potrebna anizotropija $a_h \geq 4$. Očigledno je da će najmanja širina rova:

$$w \approx \frac{2d}{a_h} \quad (15.1.5).$$

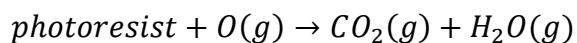
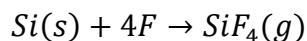
Procesi nagrivanja

Postoje **četiri osnovna procesa** na niskom pritisku koja se najčešće koriste za uklanjanje materijala sa površina: **sputerovanje**, **čisto hemijsko nagrivanje**, **nagrivanje pod dejstvom energetskih jona**, **jonima-pomognuto nagrivanje sa inhibitorom**. Sputerovanje predstavlja **izbacivanje atoma sa površine usled bombardovanja visokoenergetskim jonima**. Taj proces je ilustrovan na slici 15.3a. U pražnjenju se formiraju visoko-energetski joni koji padaju na površi sa energijama većim od nekoliko stotina eV. **Sputerovanje je neselektivni proces jer prinos sputerovanja na datoj energiji jona zavisi od površinske energije veze, a slabo od mase projektila i mete**. Brzina sputerovanja je generalno mala, jer je prinos tipično jedan atom po upadnom jonu, a jonski fluks iz pražnjenja na površinu je uglavnom mali, tako da su brzine male u poređenju sa komercijalnim visokim brzinama za uklanjanje materijala. **Sputerovanje je, međutim, anizotropan proces**, strogo zavisano od upadnog ugla jona. Prinos raste od vrednosti koju ima pri normalnom upadu (0°) do maksimalne vrednosti pri uglu θ_{max} i onda pada na nulu pri tangencijalnom upadu (90°). Esencijalno ne postoji bočno uklanjanje materijala jonima koji upadaju normalno na površinu. Sputerovanje je bitno i prilikom procesa depozicije sputerovanjem.



Slika 15.3. Četiri osnovna procesa za nagrivanje plazmom: (a) sputerovanje; (b) čisto hemijsko nagrivanje; (c) ion energy-vođeno nagrivanje; (d) jonski-pomognuto nagrivanje sa inhibitorom.

Drugi proces nagrivanja je **čisto hemijsko nagrivanje (chemical etching)** u kome se u pražnjenju formiraju atomi ili molekuli nagrivanja u gasnoj fazi koji hemijski reaguju sa površinom i formiraju produkte u gasnoj fazi. Ovaj proces može biti **izrazito hemijski selektivan**. **Primer je:**



Čisto hemijsko nagrivanje, prikazano na slici 15.3b, je **skoro uvek izotropno**, jer atomi (koji nagrivaju) iz gasne faze dolaze na površinu sa približno uniformnom ugaonom raspodelom. **Dakle, sem za slučaj reakcije sa kristalom koji ima brzinu nagrivanja zavisnu od kristalografske**

orijentacije, može se očekivati relativno izotropna brzina nagrivanja. Ta brzina može biti dosta velika jer fluks nagrivanja iz pražnjenja na površinu može biti dosta veliki. Međutim, brzina nagrivanja nije ograničena brzinom dolaska atoma nagrivanja, već kompleksnim setom reakcija na površini koji dovodi do formiranja produkta nagrivanja. Na primer, za nagrivanje silicijuma F atomima, postoje značajni dokazi da korak koji ograničava brzinu uključuje reakciju F^- jona formiranog na površini sa formiranim fluoridnim slojem.

Treći proces nagrivanja, prikazan na slici 15.3c, jonski potpomognuto energetski-vođeno nagrivanje (ion-enhanced energy-driven etching) u kome iz pražnjenja na površinu dolaze i nagriversi (F-atomi na primer) i energetski joni. Kombinovani efekat atoma nagriversa i energetskih jona na brzinu nagrivanja može biti mnogo veći od onog koji imaju hemijsko nagrivanje ili spaterovanje samostalno. Pri nagrivanju silicijuma velikim upadnim fluksom F atoma, npr., pojedinačan argonski jon energije 1 keV može izazvati uklanjanje 25 atoma silicijuma (100 atoma fluora) sa površine. Eksperimenti sugerišu da je nagrivanje hemijsko po prirodi, ali sa brzinom određenom bombardovanjem energetskim jonima. Ta brzina generalno raste sa porastom energije jona iznad praga na nekoliko eV. Pošto energetski joni imaju jako usmerenu ugaonu raspodelu kada udaraju u podlogu, nagrivanje može biti jako anizotropno. Ipak, nagrivanje izazvano energetskim jonima ima manju selektivnost u odnosu na čisto hemijsko nagrivanje.

Četvrti tip nagrivanja, jonski-potpomognuto nagrivanje sa inhibitorom (ion enhanced inhibitor etching), prikazano na slici 15.3d, uvodi korišćenje inhibitorских čestica. Pražnjenje proizvodi nagrivate, energetske jone, i molekulske prekursore inhibitora, koji se adsorbuju ili deponuju na podlozi i formiraju zaštitni sloj ili polimerski film. Nagrivant se bira tako da proizvodi veliku brzinu hemijskog nagrivanja podloge u odsustvu energetskih jona ili inhibitora. Fluks bombardujućih jona sprečava formiranje inhibitora, ili ga čisti ako se je već formirao, izlagajući na taj način površinu hemijskom nagrivanju. Tamo gde ne padaju joni, inhibitor štiti površinu od nagrivanja. Molekuli prekursori inhibitora su CF_2 , CF_3 , CCl_2 i CCl_3 molekuli, koji se mogu deponovati na podlozi da bi formirali fluoro- ili hloro-ugljenične filmove. Klasičan primer inhibitorskog nagrivanja je anizotropno nagrivanje aluminijumskih rovova ili kontakt korišćenjem CCl_4/Cl_2 ili $CHCl_3/Cl_2$ (hloroform/hloridnog) pražnjenja. I Cl i Cl_2 brzo nagrivate aluminijum ali je rezultujuće nagrivanje izotropno. Dodatak ugljenika u mešavini radnog gasa rezultuje u formiranju zaštitnog hlorocarbon filma na površini. Jonsko bombardovanje uklanja film sa dna rova, omogućavajući da se proces nagrivanja nastavi na tom mestu. Na bočnim zidovima rova taj isti film sprečava njihovo nagrivanje. Ovaj proces nije selektivan kao čisto hemijsko nagrivanje. Kontaminacija podloge i konačno uklanjanje zaštitnog inhibitorskog sloja se takođe moraju razmotriti kod ovog tipa nagrivanja.

TABLE 15.1. Etch Chemistries Based on Product Volatility

| Material | Etchant Atoms |
|--|----------------------------------|
| Si, Ge | F, Cl, Br |
| SiO ₂ | F, F + C |
| Si ₃ N ₄ , silicides | F |
| Al | Cl, Br |
| Cu | Cl ($T > 210^{\circ}\text{C}$) |
| C, organics | O |
| W, Ta, Ti, Mo, Nb | F, Cl |
| Au | Cl |
| Cr | Cl, Cl + O |
| GaAs | Cl, Br |
| InP | Cl, C + H |

Osim kod spaterovanja, hemijski procesi pri nagrivanju moraju tako biti izabrani da daju isparljive produkte. Tabela 15.1 daje listu materijala, zajedno sa mogućim atomima za nagrivanje koji daju isparljive produkte. U pojedinim slučajevima nije dostupna zadovoljavajuća niskotemperaturna hemija, npr, bakar se nagriva hlorom na povišenoj temperaturi. Iako su četiri procesa nagrivanja navedena razdvojeno, njihova upotreba za nagrivanje posebnih filmova često uključuje paralelnu ili serijsku kombinaciju procesa. Razmotrimo, npr. nagrivanje vertikalnog rova u debelom sloju polisilicijuma koje se mora zaustaviti sa visokom selektivnošću na sloju silicijum dioksida. To može biti ispunjeno dvostepenim procesom. Prvi korak je brzo, jako izotropno ion-energy vođeno nagrivanje. Čisto hemijsko nagrivanje u paraleli na bočnim zidovima može odrediti anizotropnost tog procesa. Pošto skoro sav polisilicijum bude uklonjen, konačan korak može biti sporo, visoko selektivno ali relativno izotropno nagrivanje za sklanjanje preostalog polisilikona sa minimalnim nagrivanjem podsloja oksida (underlying layer).

KINETIKA NAGRIVANJA

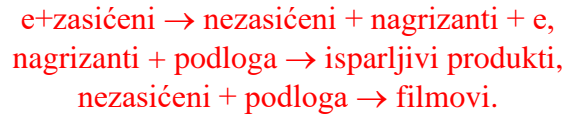
Površinska kinetika

Hemijski okvir

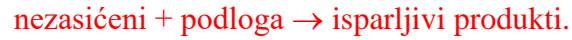
Mešavina radnog gasa za plazma nagrivanje je uobičajno kompleksna zbog suprostavljenih zahteva za brzinu nagrivanja, selektivnost za masku i osnovni sloj i anizotropiju. To je posebno naglašeno u slučaju procesa sa inhibicijom gde mora da se uspostavi balans između nagrivanja, inhibitora i jonskog fluksa ka podlozi. Nadalje, sama plazma disosuje radni gas u druge, obično reaktivnije čestice. Radni gas i produkti njegove disocijacije mogu uključivati hemijske konstituente kao što su:

- Zasićeni: CF₄, CCl₄, CF₃Cl, COF₂, SF₆, itd;
- Nezasićeni (radikali): CF, CF₂, CF₃, CCl₃, itd;
- Nagrivanti: F, Cl, Br, O (za fotorezist), F₂, Cl₂, Br₂, itd;
- Oksidanti: O, O₂;
- Reduktanti: H, H₂;
- Nereaktivni gasovi: N₂, Ar, He.

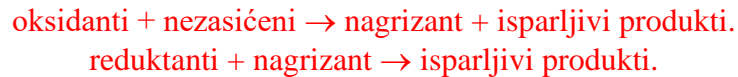
Ti konstituenti reaguju međusobno u gasnoj fazi i na površini, u reakcijama kao što su:



Za pojedine podloge (npr. SiO₂) nezasićeni mogu sami biti nagrizonti:



Ako su oksidanti i reduktanti dodati radnom gasu, obično O₂ i H₂, ili gasovi koji sadrže te atome, dodatne reakcije koje mogu nastati su oblika:



Nagrivanje silicijuma halogenim atomima

Jedna od glavnih primena plazma nagrivanja je selektivno, anizotropno uklanjanje označenih silicijumskih ili polisilicijumski filmova. Atomi halogenih elemenata (F, Cl, Br) se skoro uvek koriste u tu svrhu. U stvari, nagrivanje silicijuma F-atomima je eksperimentalno najbolje okarakterisan površinski proces nagrivanja i često služi kao paradigma (standar, uzor) za opisivanje procesa nagrivanja plazmom.

Čisto hemijsko nagrivanje F-atomima

F-atomi su poznati po tome što spontano reaguju sa silicijumom i silicijum dioksidom u odsustvu jonskog bombardovanja. Brzine nagrivanja pri visokom pritisku su eksperimentalno izmerene i imaju približno Arrhenius-ov oblik u širokom opsegu temperatura i zavise linearno od koncentracije F-atoma u gasnoj fazi u blizini površine, sve do visokih koncentracija reda $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Za nedopirani silicijum i termalno nagrađeni silicijum dioksid, brzine nagrivanja se ponašaju u skladu sa izrazima:

$$E_{Si}(\text{Å}/\text{min}) = 2.86 \times 10^{-12} n_{FS} T^{1/2} e^{-1248/T} \quad 15.3.1$$

$$E_{SiO_2}(\text{Å}/\text{min}) = 0.61 \times 10^{-12} n_{FS} T^{1/2} e^{-1892/T} \quad 15.3.2$$

gde je $n_{FS} (\text{cm}^{-3})$ koncentracija F-atoma u blizini površine i T(K) temperatura površine. **Selektivnost nagrivanja silicijuma u odnosu na silicijum-dioksid je sada:**

$$s = 4.66 e^{644/T} \quad 15.3.3$$

Na sobnoj temperaturi (300K) i za tipičnu koncentraciju F-atoma od $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $E_{Si} \approx 230 \text{Å}/\text{min}$, $E_{SiO_2} \approx 5.9 \text{Å}/\text{min}$, selektivnost je $s \approx 40$.

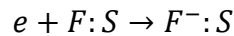
Mehanizam čisto hemijskog nagrivanja silicijuma F-atomima se proučava već zadnjih 15 godina (kad je pisana knjiga?) i još uvek nije potpuno shvaćen. Poznato je da se na površini formira sloja fluorisanog silicijuma SiF_x, debljine 2-5 monosloja. Odnos fluora i silicijuma na vrhu tog sloja je tipično 3:1 (uglavnom SiF₃) i glatko pada na nulu na SiF_x-Si granici. Debljina sloja varira sa uslovima nagrivanja, tipično, film je tanak kada je brzina nagrivanja velika i suprotno. Sloj je stabilan na sobnoj temperaturi, to jest, ako se upadni fluks F-atoma prekine posle formiranja sloja, onda nagrivanje prestaje. Ako se sloj zatim zagreva, on ne počinje da se razlaže sve dok temperatura od 300-400°C ne bude dostignuta. Procesi raspada su SiF₂(g) i SiF₄(g), sa tim da je prvi značajniji. U toku nagrivanja, merenje produkata ukazuje da otprilike 65% produkta na sobnoj temperaturi čini SiF₄(g), dok Si₂F₆(g) i Si₃F₈(g) čine ostatak produkata. Kako se temperatura povećava, procentualni udeo SiF₄ polako raste na 80-90% na 300°C, sa odgovarajućom redukcijom Si₂F₆ i Si₃F₈. SiF₄ zatim počinje da opada i postaje minoran produkt iznad 600°C. Na visokim temperaturama, dominantan produkt nagrivanja je SiF₂(g), čiji procenat raste od 5-10% na 300°C do 40-50% na 600°C.

Izmerena linearna zavisnost brzine nagrivanja u funkciji n_{FS} do koncentracija reda 5×10¹⁵cm⁻³ sugeriše da su slabo vezani adsorbovani F-atomski prekursori za reakcije nagrivanja koje slede. Kao što je ranije rečeno, adsorpciono-desorpciona kinetika vodi do površinske pokrivenosti za F-atome kao linearne f-je njihove koncentracije u gasnoj fazi, u blizini površine, n_{FS} (15.2.15). Arrhenius-ova zavisnost izraza 15.3.1 na prvi pogled sugeriše pojedinačno aktiviran proces za reakciju nagrivanja, ali je uverenje da je taj proces slučajan. Raspodela produkata nagrivanja i osobine razgradnje SiF_x sloja se značajno razlikuju na niskim i visokim temperaturama, nagoveštavajući da se i mehanizmi nagrivanja razlikuju. Pored toga, u slučaju nagrivanja silicijuma sa F₂ se uočavaju slaba odstupanja brzine od Arrhenius-ove zavisnosti, dok je za nagrivanje sa XeF₂ to odstupanje značajno. Postojanje aktivacione energije od 1248K (0.108eV) za nagrivanje silicijuma F-atomima još uvek nije objašnjeno!

Značajna osobina čisto hemijskog nagrivanja pomoću halogenih atoma, poznata kao efekat dopiranja (doping effect), se ogleda u tome da brzina nagrivanja zavisi od nivoa dopiranosti silicijuma, sa bržim nagrivanjem n-tipa silicijuma nego p-tipa. Dopanti moraju biti termalno aktivirani kako bi se obnovila kristalna struktura. Efekat je slab za F-atome, sa razlikom u brzinama nagrivanja za faktor dva, dok je veoma izražen za Cl-atome, gde se brzine nagrivanja mogu razlikovati nekoliko redova veličine. Postojanje doping efekta sugeriše da centri negativnih jona na površini silicijuma igraju važnu ulogu u nagrivanju. Elektronski afinitet F atoma u slobodnom prostoru je ε_{aff} ≈ 3.45 eV, dok se u blizini površine afinitet povećava energijom sile elektrostatičke slike (videti 9.3.2). Za F atom na rastojanju a_{eff} = 1Å od SiF_x površine, (9.3.2) daje veliki afinitet ε_{aff} ≈ 3.45 + 3.60 ≈ 7.05 eV. SiF₃ slično ima veliki afinitet. Dakle, favorizovano je stvaranje negativnih jona na površini. Predloženo je tumačenje da rate-limiting korak tokom nagrivanja uključuje reakciju adsorbovanog F atoma na centrima negativnog naelektrisanja na površini SiF_x. Negativno naelektrisanje se obezbeđuje tunelovanjem elektrona iz silicijumske podloge, kroz SiF_x sloj. Promena koncentracije naelektrisanja na površini sa nivoom dopiranja objašnjava promenu brzine nagrivanja u ovom modelu, sa brzinom na sobnoj temperaturi, proporcionalnoj sa n'₋, sa n_{FS} preko izraza 15.2.15 i sa površinskom koncentracijom SiF₃:

$$E_{Si} = K_r n'_- n'_{SiF_3} n_{FS} \quad 15.3.6$$

gde je K_r konstanta brzine. Linearna zavisnost od n'_{SiF_3} nastaje jer se za izvestan deo (oko 1/2 - 1/3 za poptuno fluorisanu površinu) apsorbovanih F atoma, aktiviranih na centrima negativnih naelektrisanja, pretpostavlja da napadaju Si-SiF₃ vezu koja drži SF₃ grupu za površinu, i tako formiraju SiF₄ produkt nagrivanja. Manja koncentracija Si-SiF₂SiF₃ i Si-SiF₂SiF₂SiF₃ veza je takođe napadnuta, dajući uočene Si₂F₆ i Si₃F₈ produkte nagrivanja u manjim koncentracijama. Preostali deo 1/2 - 2/3 aktiviranih F atoma prekida Si-Si veze unutar sloja, vodeći ka rastu sloja. **Aktivacioni mehanizam je najverovatnije formiranje negativnih jona,**



Na takav negativan jon deluje jaka elektrostatika sila (image force) usmerenu ka površini, koja omogućava njegovo prodiranje u rešetku. Kada jednom uđe u rešetku, bilo koji F atom nastao neutralizacijom F⁻ verovatno napada Si-Si vezu. Za izraz za brzinu 15.3.6 se tvrdi da je konzistentan sa svim eksperimentalnim podacima za hemijsko nagrivanje silicijuma F-atomima, i da je konzistentan i sa podacima za nagrivanje sa F₂ i XeF₂.

Ion-energy vodeno nagrivanje F-atomom

Brzina nagrivanja za dati fluks F-atoma može biti povezana za faktor 5-10 za dovoljno veliki fluks (i energiju) bombardujućih jona. Pojedinačan Ar⁺ jon energije 1-keV, može izazvati čak 25 atoma silicijuma i 100 F atoma sa površine. Ukupna površinska koncentracija fluora u SiF_x sloju se redukuje i za faktor do dva u prisustvu jonskog bombardovanja. Nadalje, menja se i sastav produkta nagrivanja, naročito se formira značajna količina SiF₂(g). Iako anizotropija nagrivanja može dostići vrednost 5-10, to i dalje nagoveštava logično veliko čisto hemijsko nagrivanje bočnih strana rova. Kao posledica toga, anizotropno nagrivanje silicijuma zasnovano na fluoru se standardno ne koristi.

Predloženi su mnogi mehanizmi za objašnjenje porasta brzine nagrivanja usled ion energy vođenog nagrivanja silicijuma F atomima, uključujući sledeće:

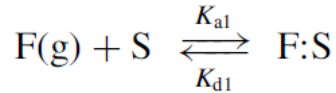
1. *Formiranje oštećene oblasti koja je reaktivnija na nadolazeće upadne atome fluora.* Ipak, eksperimenti pokazuju da bombardovanje energetskim jonima utiče na fluor koji se nalazi unutar SiF_x sloja u momentu udar. sisteme, Stoga to verovatno nije mehanizam za nagrivanje silicijuma F-atomima. Ipak, poznato je da je oštećenje rešetke važan mehanizam za neke sisteme, npr. za jonski-potpomognuto nagrivanje volframa sa XeF₂.

2. *Porast temperature usled reakcije nagrivanja ili bombardovanja jonima.* Porast temperature nije dovoljno veliki.

3. *Hemijski potpomognuto fizičko spaterovanje.* Za taj mehanizam energije veze ϵ_t za Si-SiF₂ i Si-SiF₄ veze na nekim mestima na SiF_x površini se podrazumeva da su mnogo manje nego na površini čistog silicijuma, dajući značajne brzine fizičkog spaterovanja SiF_x u prisustvu jonskog bombardovanja.

Razvijen je kompletniji model za Ar⁺-pojačano (enhanced) nagrivanje silicijuma (ili silicijum dioksida) F-atomima koji je konzistentan sa rezultatima na osnovu visokog jonskog fluksa i studijama sa atomskim snopovima. Kinetika uključuje sledeće procese za nagrivanje silicijuma:

1. Fizisorpciju i termalnu desorpciju F atoma

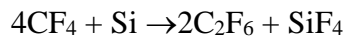


2. Hemisorpciju fizički apsorbovanog F atoma na mestima sa silicijumskim visećim vezama (Si*)

.....

CF₄ Pražnjenja

Pošto i sam F₂ nagriza silicijum, generalno ostavljajući neravnu i površinu sa mehurićima, on se ne koristi kao radni gas. **Uopšteno se kao radni gasovi koriste CF₄, SF₆, i NF₃, zajedno sa malim dodatkom F/C nosača kao što je C₂F₆.** Najbolje proučen sistem je CF₄ koji ćemo uzeti da ilustrujemo efekte hemijskih procesa u gasnoj fazi i na površini, u pražnjenju koje se koristi za nagrivanje silicijuma F-atomima. Krajnja reakcija nagrivanja u CF₄ pražnjenju je:



Otuda su glavni uočeni otpadni gasovi CF₄, SiF₄ i C₂F₆.

- Karakteristike i struktura CF₄ molekula (Lib&Lich, page 592)
- Karakteristike i struktura CF₃ radikala (Lib&Lich, page 592)

Pojedine energije praga i konstante brzina za date reakcije elektrona i CF_x su date u tabeli 15.2.

TABLE 15.2. Selected Second-Order Reaction Rate Constants for Electron Impact Collisions in CF₄ Discharges

| Number | Reaction | Rate Constant (cm ³ /s) | Source |
|--------|--|---|--------|
| 1 | $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}^-$ $\rightarrow \text{CF}_3^- + \text{F}$ | $4.6\text{E} - 9 T_e^{-3/2} \exp(-7/T_e)$ | a |
| 2 | $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$ | $2\text{E} - 9 \exp(-13/T_e)$ | b |
| 3 | $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F} + e$ | $5\text{E} - 9 \exp(-13/T_e)$ | b |
| 4 | $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^- + \text{F} + 2e$ | $1.5\text{E} - 8 \exp(-16/T_e)$ | a |

Notes: T_e between 3 and 6 V. The notation E-9 means 10⁻⁹.

^aBased on cross sections of Hayashi (1987).

^bBased on data of Plumb and Ryan (1986).

Tree-body neutral-neutral rekombinacione reakcije u gasnoj fazi između F atoma i CF_x radikala mogu biti važne zbog veličine CF_x radikala i velike entalpije formiranja, posebno za C₂F₆ i C₂F₄ produkte. Na pritiscima od interesa za nagrivanje, te reakcije mogu biti u prelaznom režimu između niskog i visokog pritiska. Efektivna two-body konstanta brzine K_{AB} u prelaznom režimu je:

$$K_{AB} = \frac{K'_3 n_M}{1 + K'_3 n_M / K_2} \quad (15.3.8)$$

gde je K'_3 definisano sa 9.2.36. Neke vrednosti K_2 i K'_3 za važne tree-body asocijacione reakcije su date u tabeli 15.3.

TABLE 15.3. Selected Values of Rate Constants K_2 and K'_3 for Association Reactions in CF_4 Discharges

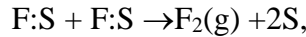
| Number | Reaction | K_2 (cm ³ /s) | K'_3 (cm ⁶ /s) |
|--------|--|----------------------------|-----------------------------|
| 1 | $F + CF_3 + M \rightarrow CF_4 + M$ | 2E - 11 | 7.7E - 27 |
| 2 | $F + CF_2 + M \rightarrow CF_3 + M$ | 1.3E - 11 | 3.0E - 29 |
| 3 | $CF + F + M \rightarrow CF_2 + M$ | 1E - 11 | 3.2E - 31 |
| 4 | $CF_3 + CF_3 + M \rightarrow C_2F_6 + M$ | 8.3E - 12 | 2.8E - 23 |
| 5 | $CF_2 + CF_3 + M \rightarrow C_2F_5 + M$ | 1E - 12 | 2.3E - 26 |

Notes: Here M represents CF_4 . The notation E - 11 means 10^{-11} .

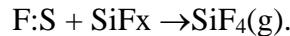
Source: After Plumb and Ryan (1986).

Važna reakcija u sudaru sa elektronima u CF_4 pražnjenu su reakcija 1 (Tab. 15.2) za F^- i CF_3^- , reakcija 4 za CF_3^- i reakcije 2 i 3 za kreiranje CF_3 , CF_2 i F . Rekombinacione reakcije 1 i 4 u tab. 15.3 mogu biti značajne na srednjim pritiscima gasa. Imajući to u vidu i raspodelu 1:2.5 između nastanka CF_3/CF_2 u sudaru elektrona sa CF_4 , koncentracija CF_2 radikala može značajno prevazići koncentraciju CF_3 radikala.

Atomi nagrizona mogu biti uklonjeni sa površine u procesu adsorpcije praćene rekombinacijom, na primer,



ili reakcijom sa površinom, npr:



Atomi koji nisu uklonjeni se desorbuju nazad u pražnjenje. Za atome fluora verovatnoća γ_{rec} da atomi budu adsorbovani i rekombinovani na većini površina je generalno mala pri temperaturi podloge i pri koncentracijama atoma karakterističnim za pražnjenja koja se koriste za nagrivanje. Na primer, F atomi koji upadaju na Al_2O_3 , SiO_2 , Pyrex, Teflon, nerđajući čelik, Mo, Ni imaju verovatnoću rekombinacije $\gamma_{rec} \sim 10^{-4}$ - 10^{-3} na 300K. Međutim, postoje određeni izuzeci: $\gamma_{rec} \geq 0.01$, 0.05 i 0.2 za F atome na Cu, mesingu i Zn, respektivno. Za atome hlora i kiseonika verovatnoća rekombinacije je veća nego za atome fluora i ide do ~ 0.1 na mnogim površinama.

Na aktivnim površinama, kakva je čist silicijum, CF_3 i CF_2 radikali generalno disosuju prilikom apsorpcije i produkuju C atom i tri (dva) F atoma koji nagrizažu veze na silicijumu. Iako ti radikali donose atome nagrizonta na površinu, oni takođe donose i C atome, koji mogu formirati zaštitni film na površini koji usporava (inhibits) reakciju nagrivanja. Slično, CF_3 i CF_2 mogu se disosijativno i nedisocijativno apsorbovati na SiFx sloj, vodeći ka nagrađnji ugljenog ili polimernog filma. Malo je verovatno da će se taj film ukloniti sa površine u odsustvu jonskog bombardovanja, osim u formi $SF_4(g)$. Dakle, fluks CF_x radikala ($x < 4$) smanjuje brzinu nagrivanja silicijuma. Ako je Γ_{CF_x} ukupni fluks apsorbovanog CF_x , Γ_F ukupni fluks apsorbovanih F atoma,

Γ_{SiF_4} fluks desorbovanog SiF_4 , a Γ_{CF_4} fluks desorbovanih CF_4 radikala, onda održanje broja C atoma na površini zahteva jednakost $\Gamma_{CF_4} = \Gamma_{CF_x}$, a održanje F atoma na površini zahteva jednakost:

$$x\Gamma_{CF_x} + \Gamma_F = 4\Gamma_{CF_x} + 4\Gamma_{SiF_4} \quad (15.3.9)$$

Rešavanjem za brzinu nagrivanja dobijamo:

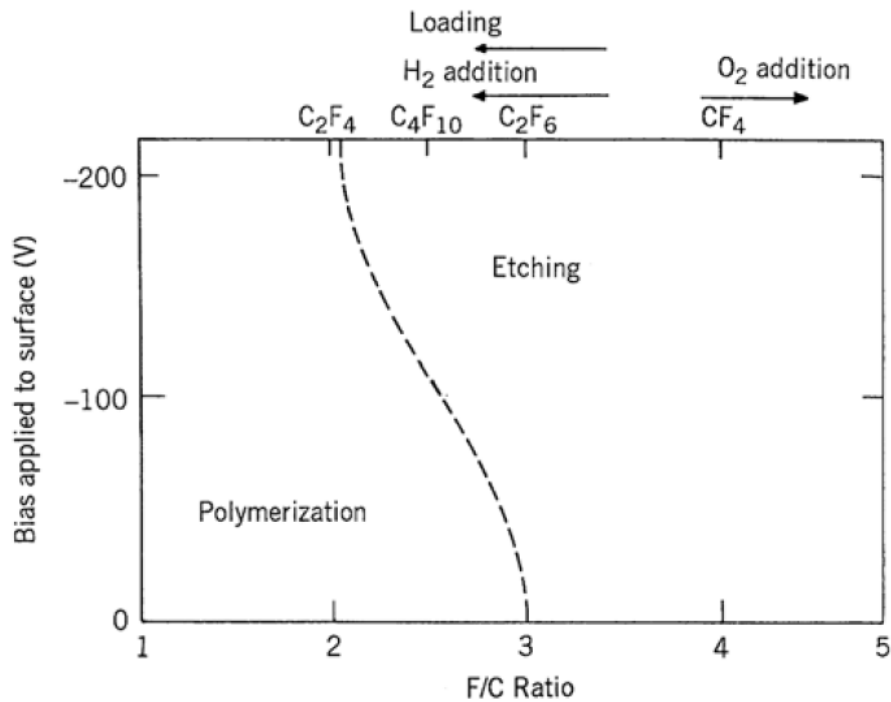
$$E_{Si} = \frac{\Gamma_{SiF_4}}{n_{Si}} = \frac{\Gamma_F - (4-x)\Gamma_{CF_x}}{4n_{Si}} \quad (15.3.10)$$

Za $\Gamma_F < (4-x)\Gamma_{CF_x}$, dolazi do deponovanja ugljenika i brzina nagrivanja je jednaka nuli. Za $x \approx 3$, sledi da je uslov za nagrivanje da je $\Gamma_F > \Gamma_{CF_x}$.

Jonsko bombardovanje može da pomeri balans u jednačini 15.3.10 na jedan od dva načina: 1) Može da poveća odnos Γ_F / Γ_{CF_x} u ukupnom apsorbovanom fluksu. 2) Može dovesti do desorpcije CF_y , $y < 4$, usled fizičkog spaterovanja CF_y polimera (i takođe spaterovanja C) i usled ion energy vođenog nagrivanja CF_y polimera, na isti način na koji ion energy vođeno nagrivanje silicijuma F atomima vodi ka oslobađanju SiF_2 produkta nagrivanja sa SiF_x površine. Za desorpciju CF_y , jednačinu 15.3.10 menjamo izrazom:

$$E_{Si} = \frac{\Gamma_{SiF_4}}{n_{Si}} = \frac{\Gamma_F - (y-x)\Gamma_{CF_x}}{4n_{Si}} \quad (15.3.11)$$

Za $y \leq x$, uvek imamo nagrivanje.

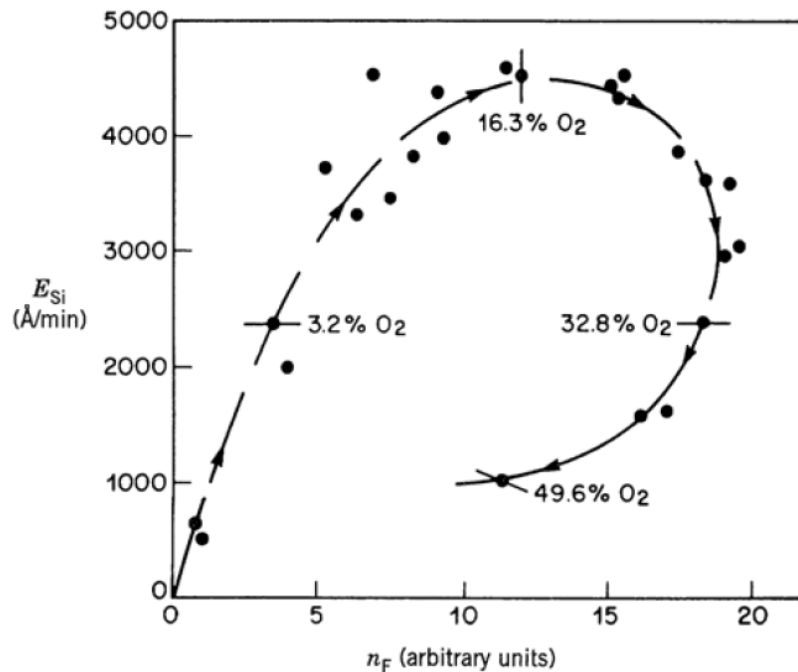


Slika 15.7. Uticaj odnosa količine fluora prema ugljeniku (F/C) i podnapona elektrode na nagrivanje i proces polimerizacije u fluorougljeničnom pražnjeju.

Evidentno, odnos F/C atoma fluora prema CF_x radikalima u pražnjenju je važan parametar u određivanju da li dolazi do nagrivanja ili depozicije filma. Slika 15.7 ilustrativno (ne kvantitativno) opisuje granici između nagrivanja i depozicije u funkciji F/C odnosa u radnom gasu i napona bias-a (energije bombardujućih jona) u tipičnom fluoro-ugljeničnom pražnjenju. Generalni trendovi naznačeni na sl. 15.7 slede iz relacije 15.3.11. Za $F/C > 3$, javlja se nagrivanje nezavisno od bias napona, i zidovi i dno rova su nagriveni. Iako horizontalna (sidewall) brzina nije podržana jonima i mala je u odnosu na vertikalnu, bočni zidovi nisu zaštićeni inhibitorским filmom, anizotropija nagrivanja nije velika. Za $2 < F/C < 3$, bočni zidovi su zaštićeni inhibitorским filmom, ali jonsko bombardovanje izlaže dno rova nagrivanjima. To je oblast visoko-anizotropnog nagrivanja pomoću fluorougljeničnim radnim gasom. Za $F/C < 2$ dolazi do depozicije filma i na bočnim stranama i na dnu rova, a nagrivanje prestaje.

Uticaj dodatka O_2 i H_2 radnom gasu

Kiseonik se često dodaje radnom gasu. Promena brzine nagrivanja silicijuma E_{Si} i koncentracije F atoma, n_F , u funkciji procentualnog sadržaja O_2 za CF_4/O_2 mešavinu, u reaktoru za kapacitivno pražnjeje, su predstavljeni na slici 15.8.

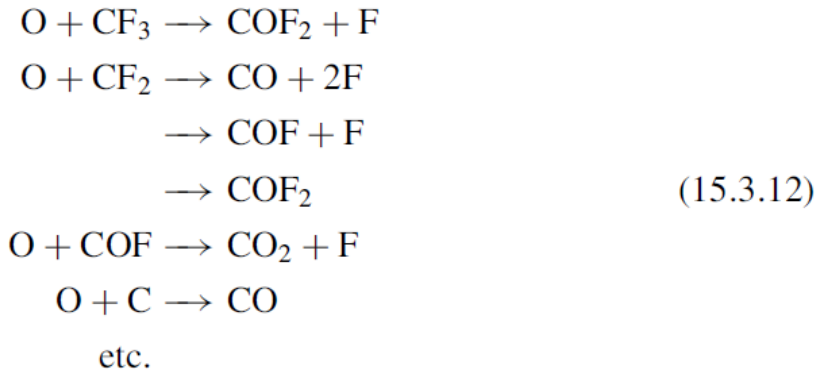


Slika 15.8. Zavisnost brzine nagrivanja E_{Si} i koncentracije n_F od % O_2 u CF_4/O_2 radnoj mešavini.

O_2 , CO_2 , CO i COF_2 se sada javljaju kao dodatak postojećem CF_4 , SiF_4 i C_2F_6 efluentu (otpadni gasovi). Uočavaju se tri različita režima:

1. Do otprilike 16% O_2 , E_{Si} i n_F rastu sa % O_2 .
2. Između 16 i 30% O_2 , E_{Si} opada sa % O_2 , iako n_F nastavlja da raste.
3. Iznad otprilike 30% O_2 , obe vrednosti, E_{Si} i n_F , opadaju.

Postoji generalna saglasnost da je prva oblast porasta E_{Si} i n_F sa procentom O_2 uzrokovana sagorevanjem nezasićenih CF_x molekula atomima O (i verovatno, O_2 molekulima) u gasnoj fazi i na površini:



Pored toga što razgrađuju CF_x radikale, mnoge od ovih reakcija proizvode F atom, dakle povećavaju n_F . Nadalje, ukupan fluks Γ_O , O atoma (ili O_2 molekula) adsorbovan na površini menja brzinu nagrivanja uklanjanjem adsorbovanog ugljenika sa površine:

$$E_{Si} = \frac{\Gamma_F + \Gamma_O - (y - x)\Gamma_{CF_x}}{4n_{Si}}, \quad \Gamma_O < (y - x)\Gamma_{CF_x}
 \tag{15.3.13}$$

Odatle E_{Si} raste sa procentom O_2 zato što oba fluksa Γ_F i Γ_O rastu i što Γ_{CF_x} opada. To pomeranje ravnoteže u desno sa dodatkom O_2 je naznačeno na slici 15.7.

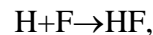
Za druga oblast porasta n_F i opadanja E_{Si} se veruje da je usled takmičenja O atoma za mesta za hemisorpciju na SiF_x rešetki. Dakle, u ovoj oblasti površinski sloj postaje više „oxidelike“, smanjujući brzinu nagrivanja. U tom režimu, nama C na površini i grub model za brzinu nagrivanja daje:

$$E_{Si} = \frac{\Gamma_F}{n_{Si}(1 + \eta_O \Gamma_O / \Gamma_F)},
 \tag{15.3.14}$$

gde η_O daje efikasnost takmičenja O atoma da budu adsorbovani preko F atoma.

Za treći režim u kome i E_{Si} i n_F opadaju se pretpostavlja da dolazi do razređivanja osnovne smeše usled uvećanog prisustva kiseonika: to jest, protok F atoma u pražnjenje je smanjen zbog povećanog procentualnog prisustva O_2 u radnom gasu.

Povremeno su mešavinu radnih gasova dodaje i vodonik. Ključna dodatna reakcija na površini ili gasnoj fazi je:

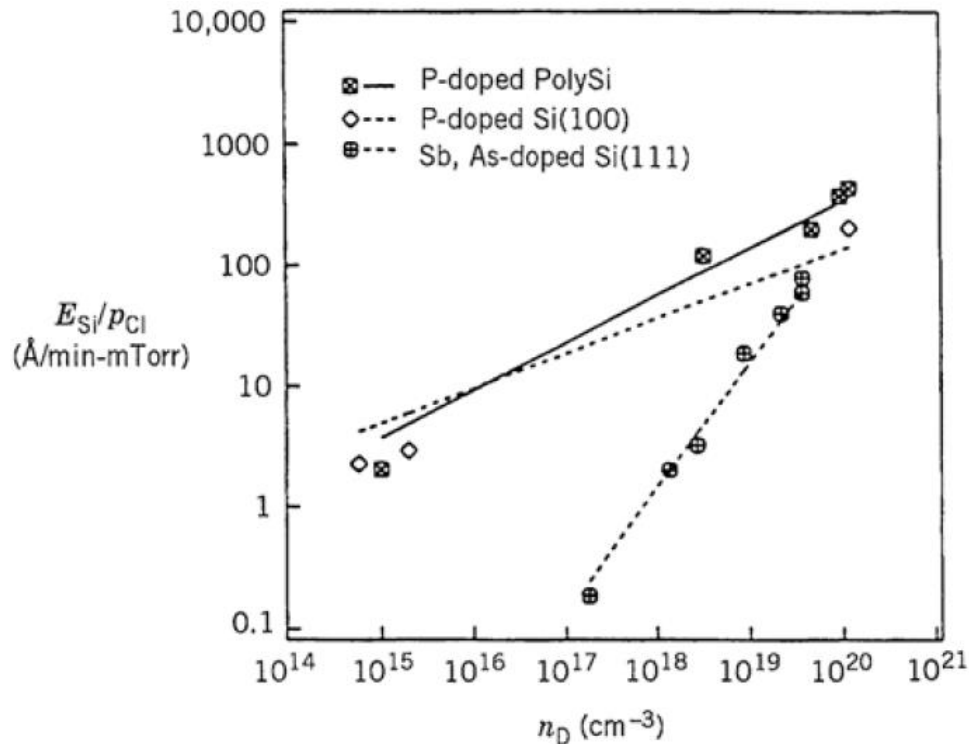


koja redukuje koncentraciju F-atoma, tako da pomera ravnotežu u levo na slici 15.7, prema povećanom formiranju polimera.

Nagrivanje Cl-atomima

Čisto hemijsko nagrivanje silicijuma atomima hlora se razlikuju od nagrivanja atomima fluora u dva pogleda: (1) Prisutan je značajan kristalografski efekat, i (2) izražen je značajan efekat

dopiranja. Na slici 15.9 je prikazana brzina čisto hemijskog nagrizanja silicijuma E_{Si} na 400K za dopirani silicijum u funkciji koncentracije dopanta n_D za različite kristalografske uslove.



Slika 15.9. Brzina nagrizanja E_{Si} u funkciji nivoa dopiranja n_D i kristalografske orjenatcije za nagrizanje n-tipa silicijuma Cl-atomima na 400 K; p_{Cl} je parcijalni pritisak Cl atoma

Brzina nagrizanja zadovoljava generalizovanu Arrhenius-ovu formu:

$$E_{Si}(\text{\AA}/\text{min}) = A n_D^\gamma n_{ClS} T^{1/2} e^{-B/T} \quad 15.3.15$$

gde su parametri A, B i γ , dati u tabeli 15.4. Aktivaciona energija $\varepsilon_a = kB/e \approx 0.19 V$ je grubo nezavisna od nivoa dopiranja i kristalografske orjenatcije. Vrlo jaka zavisnost od n_D ukazuje da Cl joni formurani na površini imaju kritičnu ulogu u nagrizanju silicijuma Cl-atomima, kao što je pokazano za F jone. Zavisnost brzine nagrizanja od kristalografske orjenatcije se može pripisati različitoj površinskoj gustini silicijumskih atoma (ili Si-Si veza) na površini. Orjentacija 111 ima veću gustinu nego 100 orjentacija, što redukuje Cl ili Cl- prodiranje u rešetku za 111, vodeći ka nižoj brzini nagrizanja.

Izlaganje čiste silicijumske površine Cl_2 molekulima dovodi do disocijativne hemisorpcije koja saturiše na oko jedan sloj. Kontinuirano izlaganje može dovesti do polakog porasta korozione faze silicijum hlorida, ali taj režim nije od interesa u tipičnim primenama nagrizanja. Brzine nagrizanja nisu značajne za Cl_2 na sobnoj temperaturi. Stoga, Cl_2 može i često služi kao pomoćni gas za nagrizanje Cl-atomima.

TABLE 15.4. Coefficients of the Modified Arrhenius Form for Cl Atom Etching of *n*-type Silicon

| Crystallographic Orientation | A ($\text{\AA cm}^{3+3\gamma}/\text{min K}^{1/2}$) | B (K) | γ |
|------------------------------|---|------------|----------|
| Polysilicon | 4×10^{-18} | 2365 | 0.39 |
| $\langle 100 \rangle$ | 1.1×10^{-17} | 2139 | 0.29 |
| $\langle 111 \rangle$ | 1.6×10^{-31} | 2084 | 1.03 |

Izlaganje površine silicijuma atomima Cl dovodi do formiranja SiCl_x sloja debljine nekoliko monoslojeva, ali tanjeg nego u slučaju korišćenja F atoma. Korišćenjem relacije 15.3.15 nalazi se da je brzina čistog hemijskog nagrizanja veoma mala Cl atome na ne-dopiranoj površini, ali i da može biti velika za značajno n-dopirani silicijum. Produkti nagrizanja na sobnoj temperaturi su SiCl_4 i verovatno Si_2Cl_6 i SiCl_2 .

Mnoge površinske studije jonski potpomognutog nagrizanja su sprovedene u slučaju nagrizanja Cl_2 molekulima a ne Cl atomima. Prinos takvog nagrizanja (broj atoma silicijuma uklonjenih sa površine po upadnom jonu) sa Cl_2 je porediv sa onim u slučaju korišćenja F_2 , ali je za faktor 5-10 manji nego u slučaju jonski-potpomognutog nagrizanja F atomima. Npr. prinos od 3-5 je primećen za 1-keV Ar^+ jon sa odgovarajućim fluksom Cl_2 molekula. Za jonski-potpomognuto nagrizanje Cl-atomima, studije molekulskim snopovima sugerišu da je prinos nagrizanja za Cl atome dva do tri puta veći nego za Cl_2 molekule, pri velikom odnosu fluksa neutrala prema fluksu jona. Stoga se i Cl atomi i Cl_2 molekuli mogu biti važni nagrizanti za ion energy-voćeno nagrizanje. Br atomi su čak manje reaktivni nego Cl atomi. Nije primećeno čisto hemijsko nagrizanje pri sobnoj temperaturi, čak i za jako n-dopirani silicijum. Na višim temperaturama je primećeno nagrizanje, uz izrtažen efekat dopiranja.

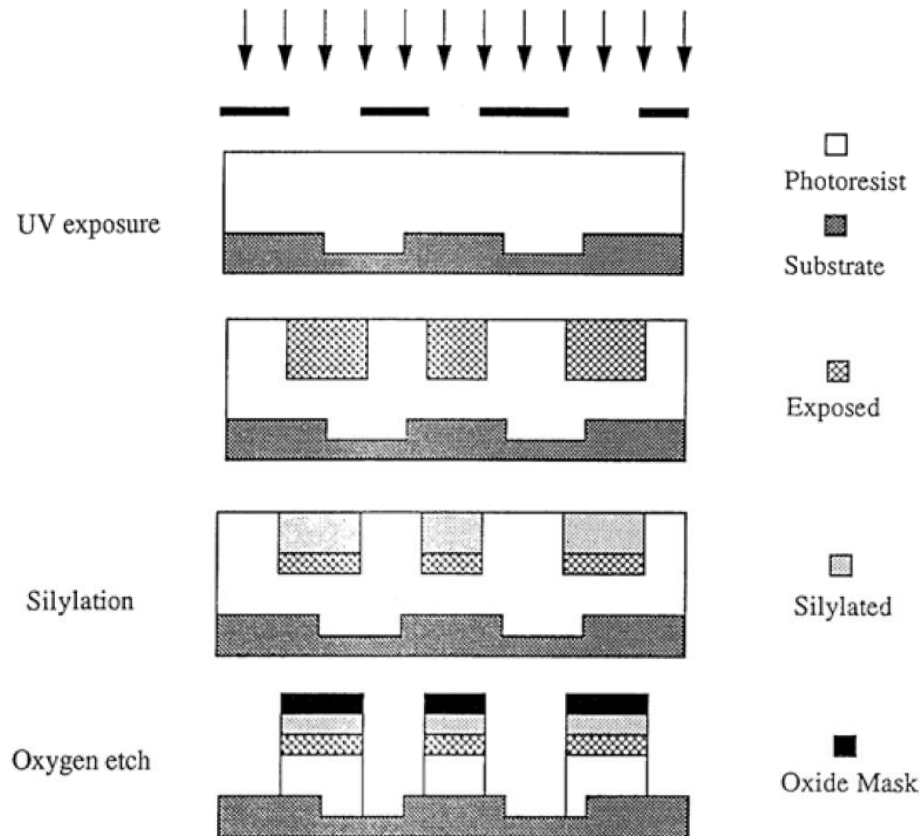
Nagrizanje fotorezista

Materijali za fotorezist su primarno organski polimeri dugih lanaca koji se uglavnom sastoje od ugljenika i vodonika. Kiseonična plazma se koristi za izotropno nagrizanje (strip) materijala maske sa vejfera i takođe za anizotropni transfer šeme na te materijale u takozvanom postupku suvog razvijanja slike šeme na površini fotorezista. Aktivni nagrizant za oba postupka je O atom. Čisto hemijsko nagrizanje rezista pomoću O atoma je izotropno i visoko selektivno preko silicijuma i SiO_2 . Generalno se karakteriše aktivacionom energijom od 0.2-0.6 eV.

Brzine čistog hemijskog nagrizanja za mnoge reziste su niske, ali mogu biti povećane dodatkom nekoliko procenata C_2F_6 ili CF_4 radnom gasu. To povećanje dolazi usled reakcije F atoma sa rezistom koja daje HF produkt, ostavljajući nezasićene ili radikalne lokacije na polimeru za sledeći napad O atoma. U pojedinim slučajevima je izmereno smanjenje aktivacione energije za skoro faktor tri pri dodavanju F atoma. Alternativno, pozanto je da mali dodatak atoma fluora može dovesti do povećanja koncentracije O atoma u pražnjenju i sa tim i do povećanja brzine nagrizanja.

Jonski-pojačano anizotropno nagrizanje u O_2 plazmi se koristi za suvo razvijanje površinski-oslikanog rezista, u kome je samo mala zapremina na vrhu sloja fotorezista izložena svetlosti. Postoji višestruka motivacija za korišćenje površinski-oslikanog rezista. Kako bočne dimenzije rova nastavljaju da opadaju, talasna dužina svetlosti za osvetljavanje šeme kola mora

takođe da opada. Za smanjenu talasnu dužinu, dubina fokusa u rezistu takođe opada. Stoga šema nije u preciznom fokusu kroz celokupnu debljinu fotorezista. **Drugi razlog je taj što se može eliminisati optička refleksija sa sloja koji se nalazi ispod rezista. Ta refleksija može dovesti do osvetljenja fotorezista u oblasti koja nije direktno osvetljena, sa posledicom da preneti šema nije verna originalnoj slici.** Finalna motivacija (razlog) je taj što rezist postaje prirodno neproziran za svetlost kada se talasna dužina redukuje na daleku UV oblast ispod 2000-2200 Å; za talasne dužine ispod toga tehnologije površinske slike mogu biti potrebne.



Sl. 15.11. Tipičan tok procesa za silylated surface imaged resist dry development scheme.

Tipičan tok procesa je predstavljen na slici 15.11. Prvo se vršnih 0.2 μm od ukupno 1.5- μm debelog sloja fotorezista izloži svetlosti kroz šemu. **Zatim se rezist silira izlaganjem gasovima koji sadrže silicijum. Silicijum se selektivno apsorbuje na ozračeni fotorezist dok se ne apsorbuje na neozračeni deo fotorezista.** Konačno, fotorezist se anizotropno nagriže pomoću O_2 plazme. O atomi inicijalno reaguju sa ozračenim površinskim slojem koji sadrži silicijum i kreiraju SiO_x masku koja je neprobijna za predstojeće jonski potpomognuto nagrizanje O atomima. **Neozračeni sloj fotorezista koji ne sadrži silicijum se anizotropno nagriže.** Originalna površinska slika je tako preneti u celokupnu debljinu filma rezista. Kritični parametar procesa je selektivnost u nagrizanju siliranog/nesiliranog dela fotorezista. Zahteva se minimalna selektivnost 10-20.

Balans između jonskog bombardovanja i fluksa O-atoma je delikatan u ovoj primeni. Na siliranoj površini, fluks O-atoma mora biti dovoljno veliki da oksiduje silirani sloj da bi formirao SiO_x masku, a jonsko bombardovanje mora biti dovoljno slabo da ta maska ne bude fizički spaterovana tokom nagrizanja nesilirane oblasti.