

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СВЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ РЕАКТИВНОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ТРАВЛЕНИИ ****А. В. Абрамов*, Е. А. Панкратова, И. С. Суровцев**

УДК 535.37:546.28

*Воронежский государственный технический университет,
394026, Воронеж, Россия; e-mail: abramovvgasu@yandex.ru**(Поступила 10 октября 2019)*

Представлены результаты исследования люминесценции диоксида кремния в процессе его реактивного ионно-плазменного травления, имеющего наибольшую интенсивность в плазме фторсодержащих газов. Установлено, что свечение сопровождается интерференцией. Рассматриваются вероятные механизмы данного явления. Показана возможность использования люминесценции для контроля травления пленки SiO₂, а также слоев других материалов, лежащих на ней.

Ключевые слова: люминесценция, спектроскопия плазмы, реактивное ионно-плазменное травление, диоксид кремния.

The article presents the results of a study of luminescent glow of silicon dioxide during of its reactive ion-plasma etching, which has the highest intensity in the plasma of fluorinated gases. It is established that this luminescence is accompanied by the phenomenon of interference. Probable mechanisms of this phenomenon are considered. The possibility of using luminescence to control the etching of the SiO₂ film, as well as layers of other materials lying on it, is shown.

Keywords: luminescence, plasma spectroscopy, reactive ion-plasma etching, silicon dioxide.

Введение. Изучению люминесценции пленок SiO₂, сформированных разными способами на кремнии, посвящено большое количество работ (см., например [1—4]). Их актуальность обуславливает широкое применение структур Si–SiO₂ в микроэлектронике, а также возможные перспективы их использования в оптоэлектронике с учетом степени развития кремниевых технологий. В настоящей работе исследована люминесценция пленки SiO₂ при реактивном ионно-плазменном травлении (РИПТ) во фторсодержащих газах, характеризующаяся ярко выраженной периодичностью интенсивности свечения. Особенностью РИПТ является то, что обрабатываемая поверхность подвергается одновременному воздействию идущих из плазмы потоков ионов, незаряженных химически активных частиц и фотонов различных энергий, а также ряда других менее важных факторов, влияющих на люминесценцию.

Цель данной работы — изучение условий возникновения и закономерностей люминесценции, оценка возможности ее использования для online контроля процесса РИПТ пленки SiO₂ и контроля момента окончания травления лежащих на ней слоев других материалов.

Эксперимент. Исследования проведены на установке с разрядной камерой (РК) высокочастотного диодного типа Ø120 и высотой 250 мм, описанной в [5], где также приведена методика исследований с помощью универсального спектрального вычислительного комплекса (КСВУ-23М), работающего на базе монохроматора МДР-23. Возбуждающее разряд напряжение частотой 13.56 МГц по-

INTERFERENCE OF THE LUMINESCENT GLOW OF SILICON DIOXIDE DURING REACTIVE ION-PLASMA ETCHING**A. V. Abramov*, E. A. Pankratova, I. S. Surovtsev** (*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026, Russia; e-mail: abramovvgasu@yandex.ru*)

** Доложено на IX международной конференции “Plasma Physics and Plasma Technology PPPT-9”, Минск, Беларусь, 2018.

давалось от автогенератора к верхнему электроду через блокировочную емкость. На рис. 1 представлен фрагмент разрядной камеры, который поясняет методику исследований. Обрабатываемый образец *1* (Si с термическим окислом, полученным в сухом кислороде) размещен на заземленном электроде *2*. Поскольку люминесцирующий образец окружен в условиях эксперимента плазмой, свет к измерительному прибору направляли по кварцевому световоду *4* диаметром 5 мм. Для ограничения телесного угла *б* поступления света в световод он помещался в поглощающий свет кожух *5*. В этом случае свет попадал в световод преимущественно с образца и ограниченного телесным углом части объема положительного столба плазмы *7*. При исследовании спектрального состава излучения, поступающего в световод, свет подавался на собирающую линзу *3* монохроматора. При изучении динамики интенсивности линии *F* ($\lambda = 703.6$ нм) в спектре излучения плазмы (I_F) при травлении структуры Si–SiO₂ световод не использовался, а свет поступал на линзу *3* из объема разряда через кварцевую стенку РК. Для оперативного контроля динамики идущего в световод потока света (I_c) использовалась конструкция, в которой вместо линзы *3* размещалась фотосопротивление ФСК-1. Протекающий через ФСК-1 фототок (I_Φ) измерялся с помощью микроамперметра М132, включенного последовательно с источником электропитания Б5-48. Полагалось, что I_Φ изменялся пропорционально I_c . Для увеличения в общем световом потоке доли сопровождаемого интерференцией излучения перед фотосопротивлением при необходимости размещался желто-зеленый светофильтр ЖЗС-1 с шириной полосы пропускания ~470—650 нм.

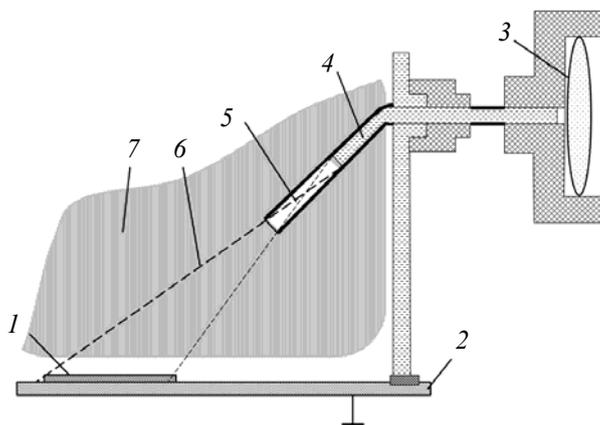


Рис. 1. Фрагмент разрядной камеры и схема контроля люминесценции

Результаты и их обсуждение. Для нахождения полосы излучения, сопровождаемого интерференцией, проведено наложение спектров *1* и *2* (рис. 2) излучения, поступающего в световод в моменты времени, соответствующие максимуму и минимуму интерференции, разделенные примерно половиной периода колебаний I_Φ . В диапазоне 330—650 нм наблюдается широкая полоса излучения (спектр *1*) с максимумом при $\lambda = 440$ нм ($\epsilon = 2.82$ эВ), интенсивность которого за указанный период времени мало изменяется. Эта часть излучения поступает в световод как с поверхности образца за счет отражения падающего на него света, так и непосредственно из объема плазмы, ограниченного телесным углом *б*. Кроме того, возможно наличие объемной люминесценции пленки SiO₂. Видно расхождение спектров в диапазоне 480—550 нм с максимумом вблизи 515 нм ($\epsilon = 2.41$ эВ). Именно это свечение сопровождается периодическим изменением интенсивности, имеет ярко-зеленый цвет и присутствует только во фторсодержащих газах. Источником люминесцентного свечения может быть слой фторированного SiO₂, толщина которого определяется глубиной проникновения атомов F в пленку и, согласно [6], составляет несколько нанометров. О нахождении центров люминесцентного свечения на поверхности SiO₂ свидетельствует также чередование максимумов и минимумов его интенсивности, что вызвано интерференцией световых волн. Интерферирующие волны поступают в световод с поверхности люминесцирующего слоя и границы раздела SiO₂ и Si. В этом случае условие максимума интерференции с учетом потери полуволны на границе раздела Si и SiO₂ записывается следующим образом:

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} = \left(k - \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad (1)$$

где d и n — толщина пленки SiO_2 и коэффициент преломления света в ней; α — угол между нормалью к поверхности и направлением оси кварцевого световода; k — целое число, начиная с единицы.

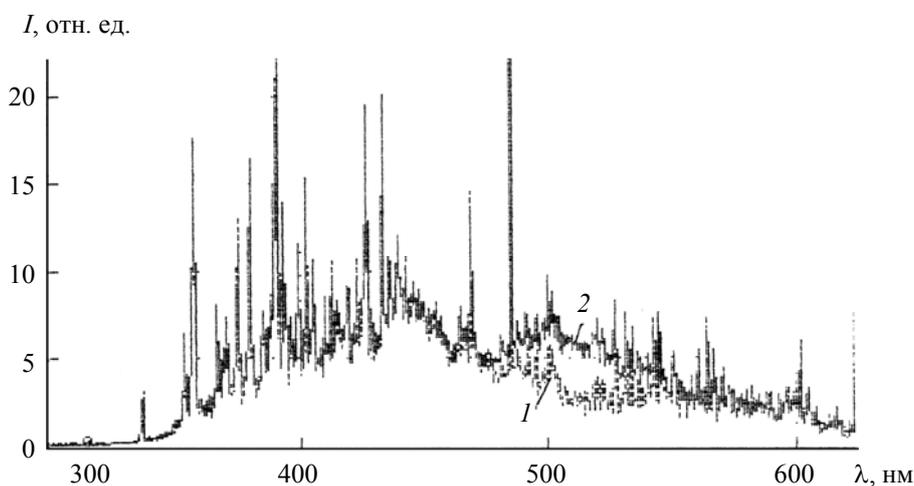


Рис. 2. Наложение спектров излучений, поступающих в световод в моменты времени, соответствующие минимуму (1) и максимуму (2) интерференции; газ SF_6 , $P = 6.65 \cdot 10^{-2}$ Па; расход газа $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$; $U_{\text{ВЧ}} = 1.9$ кВ

Люминесцентное свечение зеленого цвета, сопровождаемое периодическим изменением интенсивности, первоначально отмечено визуально при РИПТ структуры Si– SiO_2 в плазме газа SF_6 , в котором оно имело наибольшую яркость (рис. 3, а, кривая 4). Установлено, что аналогичная зависимость $I_{\text{ф}}$ от t наблюдается и в других фторсодержащих газах, например CF_4 (кривая 2), но менее ярко. Как видно, во фторсодержащих газах зависимость $I_{\text{ф}}$ от t характеризуется не только периодичностью изменения по мере уменьшения толщины пленки SiO_2 , но и спадом общей величины $I_{\text{ф}}$. Следует отметить, что величина $I_{\text{ф}}$ остается постоянной все время травления SiO_2 и резко уменьшается при вскрытии Si (кривая 3), что связано с ростом расхода атомарного F. В случае обработки образцов в разряде Ar люминесцентного свечения зеленого цвета и периодического изменения $I_{\text{ф}}$ (кривая 1) не наблюдалось. При этом, как и во фторсодержащей плазме, имел место небольшой спад светового потока, который логично связать с медленным уменьшением толщины пленки SiO_2 вследствие ее физического распыления со скоростью, в десятки раз меньшей скорости травления в SF_6 и CF_4 . В то же время при плазмохимическом травлении SiO_2 , проводимом при более высоких давлениях и больших концентрациях радикалов F (n_{F}) [5], чем при РИПТ, люминесценция такого вида не наблюдается. Логично предположить, что необходимым условием ее возникновения является бомбардировка ионами с достаточно большими энергиями, которые при РИПТ могут достигать нескольких сотен электрон-вольт. Для подтверждения роли ионов проведен эксперимент, в котором над образцом на расстоянии 1.5–2.0 мм размещалась проволока из нержавеющей стали, на которую подавалось положительное напряжение относительно заземленного электрода. Это приводило к уменьшению энергии и потока идущих на образец вблизи проволоки положительных ионов. Толщина темного пространства у заземленного электрода в данном эксперименте ~10 мм. Результат увеличения потенциала проволоки — уменьшение интенсивности и прекращение свечения находящейся под ней полосы поверхности SiO_2 шириной 6–7 мм. Таким образом, данная люминесценция является ионно-стимулированной, ее интенсивность зависит от энергии ионов, растущей пропорционально амплитуде ВЧ напряжения ($U_{\text{ВЧ}}$). Так, в SF_6 при $P = 1.33 \cdot 10^{-1}$ Па с ростом $U_{\text{ВЧ}}$ от 1.0 до 1.8 кВ значение $I_{\text{ф}}$ возрастает в ~6 раз, тогда как n_{F} изменяется незначительно.

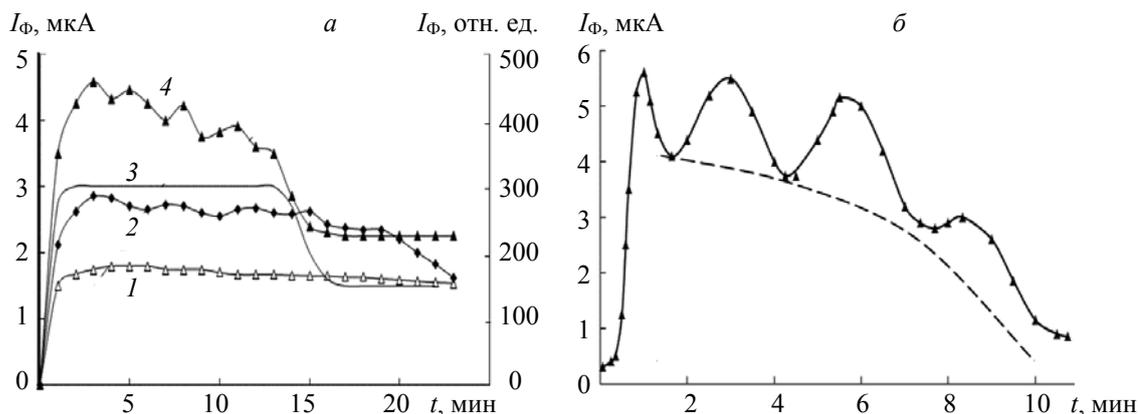


Рис. 3. Зависимости фототока от времени травления SiO_2 ($d = 0.72$ мкм), полученные без светофильтра (а) в Ag (1), CF_4 (2), SF_6 (4) и со светофильтром (б) в SF_6 , а также интенсивности спектральной линии атомов фтора в разряде SF_6 (3) при $P = 6.65 \cdot 10^{-2}$ Па; расход газа $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$; $U_{\text{ВЧ}} = 1.8$ (а) и 1.9 кВ (б)

Применение зеленого светофильтра позволяет существенно увеличить относительную долю интерферирующего излучения в общем световом потоке и резко уменьшить $I_{\text{Ф}}$, получаемую после травли пленки SiO_2 (рис. 3, б). Это свидетельствует о том, что фторированная поверхность Si в условиях проведения РИПТ не люминесцирует. Учитывая результаты эксперимента, можно предположить, что центрами поверхностной люминесценции SiO_2 могут быть оксифториды кремния SiOF или SiOF_2 . В [3, 7] рассмотрен механизм ионно-стимулированной люминесценции, который предполагает передачу энергии электронам от колебательно-возбужденных молекул с большими колебательными числами. Эти колебательно-возбужденные молекулы могут возникать в результате гетерогенных химических реакций, а также переходить из невозбужденного состояния в возбужденное за счет бомбардировки ионами с энергией 100—200 эВ. В то же время известно, что в ходе РИПТ Si во фторсодержащих средах присутствуют колебательно-возбужденные молекулярные частицы SiF_3^* в газовой фазе, которые образуются путем взаимодействия SiF_2 с F или F_2 и люминесцируют с максимумом излучения вблизи 500 нм [8]. С учетом этого остается открытым вопрос, могут ли в случае РИПТ SiO_2 в поверхностном фторированном слое накапливаться молекулярные частицы SiF_3^* , химически не связанные с подложкой и образующиеся за счет разрыва Si—O-связи ($\equiv\text{Si}\cdots\text{O}-\text{Si}\equiv$) по предложенному в [3, 7] механизму. Частицы SiF_3 могут также поступать из плазмы на поверхность SiO_2 и адсорбироваться на ней.

Как видно из рис. 3, б, интенсивность излучения возрастает после включения разряда в течение ~60 с. Это время необходимо для установления стационарного значения n_{F} в разряде, которое определяется дегидратацией кварцевых стенок РК [5]. Вследствие этого и того, что исходная толщина SiO_2 меньше соответствующей $k = 4$, первый максимум оказывается срезанным. Четвертый максимум, которому соответствует $k = 1$, также срезан. Объяснить это можно быстрым уменьшением интенсивности люминесценции, не связанной с поверхностными центрами. Наблюдаемая динамика $I_{\text{Ф}}$ может быть в случае, если одновременно с поверхностной имеет место люминесценция в объеме SiO_2 , концентрация центров которой возрастает по мере приближения к границе раздела Si и SiO_2 . Изменение интенсивности этого вида люминесценции иллюстрируется штриховой кривой на рис. 3, б, которая убывает с уменьшением толщины пленки SiO_2 . Источниками такой люминесценции могут быть, например, силиленовые центры — двухкоординированные по кислороду атомы кремния ($\text{O}_2=\text{Si}$) [2]. Для образования этих центров достаточно электронно-возбужденных состояний с энергией <10 эВ (для разрыва связи Si—O—Si требуется энергия 7.9 эВ), а для их возбуждения — с энергией ~5 эВ. При РИПТ ионы с энергиями, достигающими сотен электрон-вольт, могут создавать колебательно-возбужденные каскады атомов в пленке SiO_2 и электронно-возбужденные состояния посредством колебательно-электронных обменов в области “химической” энергией (несколько эВ) [3]. В указанных процессах более эффективно могут участвовать ионы с большей массой (m), поскольку при постоянной энергии их импульс $p \sim m^{1/2}$.

Временной интервал между соседними (недеформированными) вторым и третьим максимумами $\Delta t = \sim 170$ с (рис. 3, б). Используя формулу (1) для $n = 1.46$, $\lambda = 515$ нм и $\alpha = 45^\circ$, находим разницу толщин пленки SiO_2 $\Delta d = 200$ нм, соответствующих $k = 3$ и 2. Получив Δt и Δd , находим необходимое для травливания слоя SiO_2 толщиной 0.72 мкм время $t = 612$ с. Это значение хорошо совпадает с экспериментальным временем травления пленки, что показывает возможность контроля толщины SiO_2 в ходе РИПТ с наблюдением динамики I_ϕ .

Заключение. Процесс реактивного ионно-плазменного травления структур Si-SiO₂ во фторсодержащих газах сопровождается двумя видами люминесценции стимулированной ионной бомбардировкой. Источником первого вида люминесценции является поверхностный слой SiO_2 толщиной несколько нанометров, а ее центрами могут быть оксифториды кремния или с меньшей вероятностью колебательно-возбужденные молекулярные частицы SiF_3^* . Этот вид люминесценции сопровождается интерференцией и позволяет проводить не только электрооптический контроль момента окончания травления SiO_2 , но и online контроль толщины пленки. Также можно контролировать окончание травления слоев других материалов, лежащих на пленке SiO_2 , отслеживая момент начала ее свечения. Процесс реактивного ионно-плазменного травления пленки SiO_2 сопровождается люминесценцией ее объема, интенсивность которой зависит от толщины пленки и вероятными источниками которой являются силиленовые центры [2]. Для подтверждения предлагаемых механизмов, а также изучения закономерностей люминесценции структур Si-SiO₂ в процессе реактивного ионно-плазменного травления необходимы дополнительные исследования.

- [1] Ф. Ф. Комаров, Л. А. Власукова, О. В. Мильчанин, М. А. Моховиков, И. Н. Пархоменко, E. Wendler, W. Wesch, A. B. Мудрый, Г. А. Исмаилова. Журн. прикл. спектр., **80**, № 6 (2013) 864—870 [F. F. Komarov, L. A. Vlasukova, O. V. Milchanin, M. A. Makhavikou, I. N. Parkhomenko, E. Wendler, W. Wesch, A. Mudryi, G. A. Ismailova. J. Appl. Spectr., **80** (2013) 855—860]
- [2] А. П. Барабан, А. С. Бондаренко, В. П. Бондаренко, Ю. В. Петров, К. А. Тимофеев. Вестн. СПбГУ, сер. 4, вып. 2 (2011) 24—29
- [3] А. И. Бажин, Д. В. Гранкин, В. В. Стыров, В. И. Тютюнников. Изв. РАН. Сер. физ., **72**, № 7 (2008) 967—971
- [4] Б. М. Аюпов, С. Ф. Девятова, В. Г. Ерков, Л. А. Семенова. Микроэлектроника, **37**, № 3 (2008) 163—168
- [5] А. В. Абрамов, Е. А. Абрамова, Ю. И. Дикарев, И. С. Суровцев. Журн. прикл. спектр., **71**, № 5 (2004) 655—659 [A. V. Abramov, E. A. Abramova, Yu. I. Dikarev, I. S. Survtsev. J. Appl. Spectr., **71** (2004) 715—720]
- [6] Д. И. Словецкий. Гетерогенные реакции в неравновесной галогенсодержащей плазме. Химия плазмы, вып. 15, под ред. Б. М. Смирнова, Москва, Энергоатомиздат (1989)
- [7] А. Ф. Горбачев, В. В. Стыров, В. М. Толмачев, Ю. И. Тюрин. ЖЭТФ, **91** (1986) 172—189 [A. F. Gorbachev, V. V. Styrov, V. M. Tolmachev, Yu. I. Tyurin. Zh. Eksp. Teor. Fiz., **91** (1986) 172—189]
- [8] D. L. Flamm. Pure Appl. Chem., **62**, N 9 (1990) 1710—1720