

Удаление фторполимерных загрязнений с поверхности кремниевых структур при обработке в потоке атомарного водорода

© Е.В. Анищенко, В.А. Кагадей[¶], Е.В. Нефёдцев*, Д.И. Проскуровский*, С.В. Романенко*

Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов,
634034 Томск, Россия

* Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
634021 Томск, Россия

(Получена 4 января 2005 г. Принята к печати 27 января 2005 г.)

Исследована возможность эффективного удаления фторполимерных загрязнений с поверхности Si-структур с помощью обработки в потоке атомарного водорода. Установлено, что обработка образцов в направленном потоке атомарного водорода с плотностью $2 \cdot 10^{15}$ ат.см⁻²с⁻¹ при температуре 20–100°C приводит к уменьшению концентрации фторуглеродных загрязнений и, в частности, CF на 5 порядков величины. Удаление фторуглеродных загрязнений осуществляется как с планарной поверхности Si-структур, так и с боковых стенок и со дна контактных отверстий диаметром от 0.3–0.25 мкм и глубиной 0.9 мкм, вскрытых с помощью реактивно-ионного травления в слое SiO₂. Время обработки 2 мин достаточно для полного удаления фторполимерных загрязнений. Данный процесс „сухой“ очистки может быть рекомендован для применения в технологии изготовления микросхем с межслоевым диэлектриком с низкой диэлектрической проницаемостью.

1. Введение

Материалы, имеющие низкую диэлектрическую проницаемость ϵ , например модифицированный углеродом оксид кремния, рассматриваются как перспективные диэлектрики для межслоевой изоляции в интегральных схемах с размерами элементов 90 нм и менее [1–5]. Для вскрытия контактных окон в диэлектрических пленках межслойной изоляции широко используется реактивное ионное травление (РИТ) в атмосфере углерод- и фторсодержащих газов. После вскрытия контактных окон на боковых стенках и на дне контактного отверстия остается фторуглеродная полимерная пленка [6]. Данное фторуглеродное загрязнение является нелетучим, химически и термически стабильным веществом. Его наличие приводит к росту контактного сопротивления между слоями металлизации и ухудшению свойств границы раздела металл–диэлектрик. Поэтому перед осаждением металлической пленки фторуглеродные загрязнения должны быть полностью удалены. Традиционным и достаточно эффективным способом удаления фторполимера является обработка в кислородной плазме. Однако этот процесс плохо совместим с технологией диэлектриков с низким значением диэлектрической проницаемости, так как приводит к потерям углерода, изменению элементного состава материала и, как следствие, к росту ϵ [3–5,7]. В связи с этим возникает актуальная задача по поиску и разработке новых технологий удаления фторуглеродных загрязнений, не приводящих к деградации диэлектриков с низким значением ϵ .

В работе [8] предложен метод удаления фторполимера в сверхкритическом CO₂. Недостаток данного метода связан с некоторой сложностью его совмещения с вакуумными процессами. Авторы работы [6] удаляли

фторполимер с помощью бомбардировки загрязненной поверхности ионами Ag⁺. Однако использование высокоэнергетичных и тяжелых ионов Ag⁺ приводит к генерации большого количества радиационных дефектов и паразитной зарядке поверхности. Технология сухого плазмохимического травления характеризуется существенно меньшим количеством привносимых дефектов и более перспективна для удаления фторуглеродных загрязнений. Кроме того, известно, что обработка в плазме водородсодержащих смесей, в отличие от обработки в кислородсодержащих средах, более совместима с технологией диэлектриков с низким ϵ [3–5,9]. Поэтому рядом авторов рассматриваются возможности удаления органических и фторуглеродных загрязнений в плазме различных водородсодержащих газов и смесей: NH₃, H₂/N₂, H₂/He и H₂. Так как обработка в азотсодержащей плазме NH₃ или в смеси H₂/N₂ может приводить к отравлению фоторезиста [5], следует признать, что обработка в чисто водородной плазме, использованная в работе [9] для удаления фторуглеродных загрязнений, представляется весьма перспективным методом очистки. Однако и этот метод имеет недостаток, который заключается в негативном воздействии заряженных частиц на полупроводниковую структуру. Устранить это воздействие можно, если обработку полупроводниковых структур проводить в среде нейтральных химически активных частиц.

В настоящей работе впервые показана возможность эффективного удаления фторполимерных загрязнений при обработке полупроводниковых структур в направленном потоке нейтральных атомов водорода. Исследованы закономерности удаления загрязнений с поверхности структур, а также со стенок и дна контактных отверстий в зависимости от режимов обработки в потоке атомарного водорода (АВ).

[¶] E-mail: vak@lve.hcei.tsc.ru

2. Методика эксперимента

В экспериментах использовались структуры Si (100) диаметром 150 мм, на поверхности которых сначала выращивался термический оксид Si толщиной 50 нм, а затем осаждались пленки Al/Ti/TiN (500/15/35 нм). Последующее осаждение пленки SiO₂ (900 нм) осуществлялось методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Вскрытие контактных окон диаметром 0.25–0.3 мкм в пленке SiO₂ проводилось через фоторезистивную маску (UV5) с помощью РИТ в атмосфере следующей смеси газов: Ar, CHF₃, C₄F₈, O₂, CO, N₂. Затем пластины делились на образцы размером 3 × 4 см и загружались в вакуумную камеру экспериментальной установки. Установка откачивалась турбомолекулярным насосом. Давление остаточной атмосферы составляло $(1-2) \cdot 10^{-5}$ Па. Очистка образцов проводилась в направленном потоке атомов водорода, генерируемом источником атомарного водорода на основе дугового разряда низкого давления [10]. Плотность потока атомов водорода в зоне обработки составляла $2 \cdot 10^{15}$ ат.см⁻²с⁻¹, средняя энергия атомов, согласно оценкам, не превышала 1–2 эВ, степень загрязнения потока паразитными металлическими примесями не превышала 10⁻⁶%. Давление водорода в вакуумной камере во время очистки составляло 10⁻² Па. Нагрев образцов осуществлялся с помощью инфракрасного нагревателя. Температура обработки образцов и время очистки варьировались в диапазоне 20–100 °С и 2–40 мин соответственно. В некоторых экспериментах одновременно с обработкой в АВ поверхность образцов облучалась ультрафиолетовым (УФ) излучением с длиной волны 172 нм, генерируемым газоразрядной ксеноновой лампой [11]. После окончания обработки образцы извлекались на воздух. Анализ состава поверхности образцов до и после обработки в АВ проводили методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрологии. Изображения поверхности образцов, а также их поперечного сечения получались с помощью растрового электронного микроскопа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* и *c* приведены изображения поверхности и поперечного сечения исходного образца до его обработки в потоке АВ. Видно, что поверхность и края отверстий неровные, а на стенках и дне контактных отверстий присутствуют загрязнения, которые были сформированы во время вскрытия окон в диэлектрике. Анализ химического состава поверхности исходного образца позволили установить, что эти загрязнения представляют собой фторполимерную пленку, которая по своему составу близка к политетрафторэтилену. Основными компонентами, присутствующими в масс-спектре, являются C⁺ (12 а.е.м.), CF⁺ (31 а.е.м.) и CF₃⁺ (69 а.е.м.) (рис. 2). Интенсивность пиков данных компонентов при времени сбора ионов 2 мин составляет

140 000, 100 000 и 50 000 единиц (счет-каналов) соответственно. В меньшем количестве на поверхности присутствуют CF₂⁺ (50 а.е.м.) и C₃F₃⁺ (93 а.е.м.).

После обработки в потоке АВ картина существенным образом изменяется. На рис. 1, *b* и *d* приведены изображения поверхности и поперечного сечения образцов, обработанных в потоке АВ в течение различного времени. Видно, что поверхность у образцов становится более гладкая, края отверстий более ровными, а видимые фторуглеродные загрязнения отсутствуют как на стенках контактных отверстий, так и на их дне. Анализ химического состава поверхности образцов (рис. 3, *a*) показал, что концентрация фторуглеродных загрязнений существенно уменьшилась. Концентрация основного компонента CF упала в среднем на 5 порядков величины, а интенсивность пиков составляет менее 10 счет-каналов (интенсивность пиков нормирована на время сбора ионов 2 мин). Полный масс-спектр поверхности очищенного образца соответствует спектру поверхности с пленкой фоторезиста, которая в течение некоторого времени была экспонирована на воздухе. На рис. 3, *b* приведен более подробный масс-спектр очищенного образца в интервале от 30.8 до 31.2 массы. Пик с массой 31,

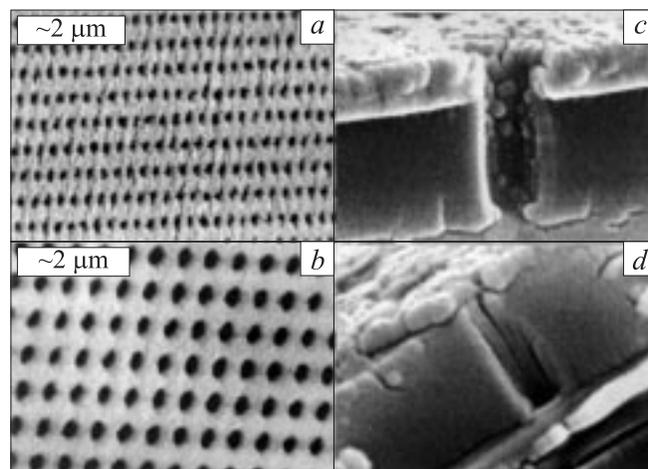


Рис. 1. Изображения поверхности и поперечного сечения исходного образца до его обработки в потоке АВ (*a, c*) и после обработки при температуре 22 °С в течение 2 мин (*b*), 20 мин (*d*).

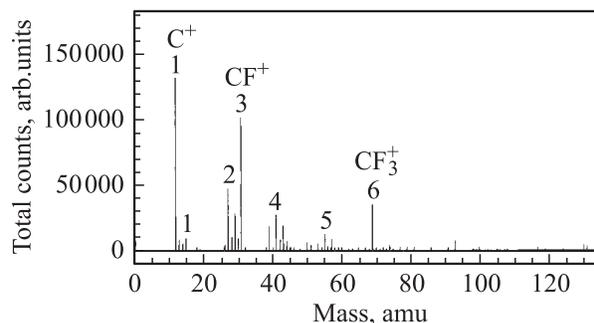


Рис. 2. Масс-спектр поверхности исходного образца до обработки в потоке АВ; время сбора ионов 2 мин.

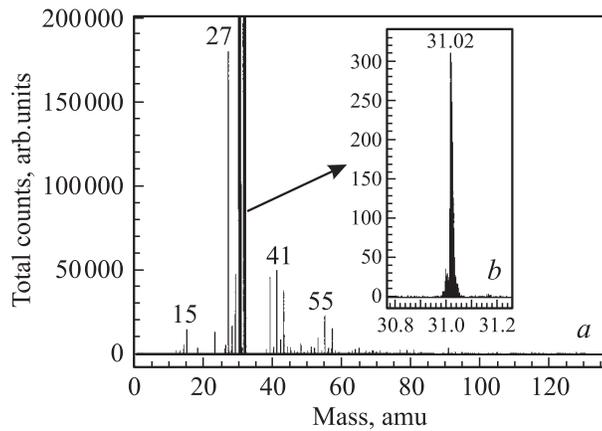


Рис. 3. Масс-спектр поверхности образца после обработки в потоке АВ при температуре 22°C в течение 40 мин: полный спектр (а) и спектр в области 31 а.е.м. (b); время сбора ионов 10 мин.

соответствующий иону CF^+ , имеет интенсивность на уровне 4 счет-каналов (интенсивность пика нормирована на время сбора ионов 2 мин). Пик с более высокой интенсивностью, имеющий массу 31.02, соответствует иону CH_3O^+ . Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в результате обработки в потоке АВ произошло удаление фторуглеродных загрязнений как с поверхности полупроводниковой структуры, так со стенок и дна контактных отверстий. Направленное движение нейтральных атомов водорода приводит к тому, что они легко проникают в окна (в том числе и в отверстия с высоким аспектным соотношением) и эффективно удаляют загрязнения со стенок и дна контактных окон.

На рис. 4 приведены зависимости концентрации CF^+ на поверхности образцов от температуры и времени обработки. Видно, что при комнатной температуре образцов практически полная очистка поверхности достигается уже при длительности обработки 2 мин. Увеличение времени обработки до 20 мин приводит лишь к двукратному снижению интенсивности пика 31 массы (CF^+), дальнейший рост времени обработки не изменяет количество CF^+ на поверхности, и его концентрация находится на уровне 4 счет-каналов. Зависимость концентрации CF^+ от температуры ярко не выражена. Минимальное содержание CF^+ на поверхности достигается при температуре обработки 50°C и составляет 0.5 счет-каналов. Очистка при комнатной температуре и при 100°C оставляет на поверхности несколько большее количество CF^+ .

На рис. 5 представлены изображения поверхности образцов, обработанных в АВ при одновременном воздействии УФ излучения в течение различного времени. При малой длительности обработки (2 мин) для образца, подвергнутого комплексному воздействию (рис. 5, а), наблюдается в 1.6 раза меньшая интенсивность пика 31 массы (CF^+), чем для образца очищенного только в АВ. Это говорит о том, что воздействие УФ излучения

приводит к увеличению скорости удаления фторуглеродных загрязнений. При длительности очистки 20 мин интенсивности пиков CF^+ для образца, подвергнутого комплексному воздействию (рис. 5, б), и образца, очищенного только в АВ, практически не отличаются друг от друга и лишь в 1.5 раза меньше, чем в случае одновременной обработки в АВ и УФ в течение 2 мин. По абсолютной интенсивности пики близки к минимальной величине, полученной в экспериментах по очистке в АВ при комнатной температуре (рис. 4, б).

Сравнительный анализ изображений поперечного сечения исходного образца и образца, очищенного в АВ (рис. 1, с и d), свидетельствует о том, что при обработке в АВ, помимо удаления фторполимера, происходит также и травление слоя фоторезиста. Двухминутная обработка в АВ утончает слой фоторезиста примерно в 2 раза. Анализ изображений поверхности образцов, обработанных в потоке АВ и в АВ при одновременном воздействии УФ излучения (рис. 1, б и d и рис. 5), свидетельствует о том, что воздействие УФ излучения стимулирует не только удаление фторуглеродных загрязнений, но и травление слоя фоторезиста. Видно, что для образцов, подвергнутых комплексному воздействию, характерна более неоднородная поверхность, степень неоднородности которой растет с ростом времени обработки в АВ при одновременном воздействии УФ излучения.

В работе [9], где для удаления фторполимера использовалась обработка в плазме водородного СВЧ-разряда

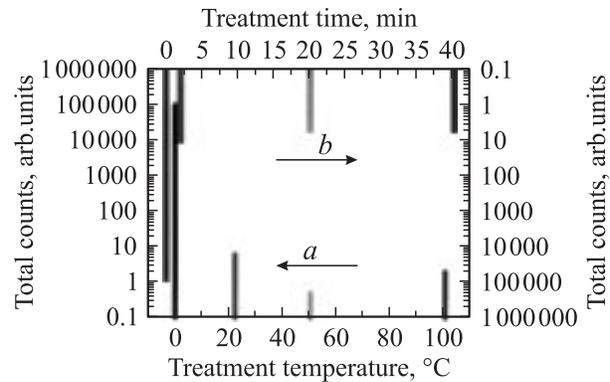


Рис. 4. Интенсивности пика CF^+ для исходного образца и образцов, очищенных в АВ, в зависимости от температуры (а) и времени обработки (b).

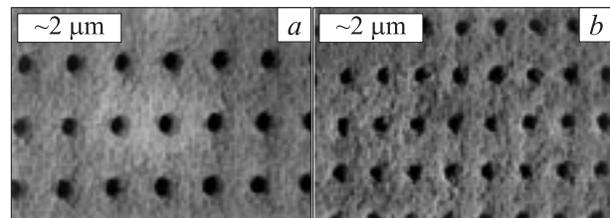


Рис. 5. Изображения поверхности образцов после обработки в потоке АВ и одновременном воздействии УФ излучения при температуре 22°C в течение 2 мин (а), 20 мин (b).

в условиях электронного циклотронного резонанса, авторами было выдвинуто предположение, что удаление фторуглеродных загрязнений происходит по механизму ионно-стимулированных химических реакций, который реализуется при участии энергетических ионов и химически активных атомов водорода. Как показывают результаты данного исследования, эффективное удаление фторуглеродных загрязнений может быть реализовано и при воздействии на фторполимер только химически активных атомов водорода со средней кинетической энергией, не превышающей 1–2 эВ. При этом взаимодействие между фторуглеродами и АВ происходит по механизму радикального травления, по-видимому, через разрушение связей С–С с последующим образованием летучих продуктов реакций. Стимулирующее действие УФ излучения, скорее всего, сводится к деструкции исходных фторуглеродных молекул на осколки и радикалы и (или) к увеличению скорости десорбции продуктов реакции.

4. Заключение

Показано, что обработка образцов в потоке атомарного водорода приводит к эффективной очистке поверхности полупроводниковых структур от фторуглеродных загрязнений. Удаление загрязнений происходит как с поверхности полупроводниковой структуры, так и со стенок и дна контактных отверстий, что обусловлено направленным характером движения атомов водорода в потоке. При плотности потока атомов водорода на уровне $2 \cdot 10^{15}$ ат.см⁻²с⁻¹ обработка в течение 2 мин при комнатной температуре достаточна для получения чистой поверхности. Основными преимуществами обработки в направленном потоке атомов водорода перед известными методами являются ее совместимость с технологией диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью, возможность очистки отверстий с высоким аспектным отношением, а также отсутствие высокоэнергетических и заряженных частиц в потоке, что приводит к минимизации привнесенных зарядов и дефектов.

Авторы благодарны J.C. Voltz за предоставление образцов со фторуглеродными загрязнениями, V. Diamant и R. Ziskind за помощь в организации измерений, A. Gladkikh за проведение измерений методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектропии, В.Ф. Тарасенко и М.И. Ломаеву за предоставление ксеноновой УФ лампы.

Список литературы

- [1] N.H. Hendricks. Sol. St. Technol., **3**, 31 (2003).
- [2] M. Uhlig, A. Bertz, M. Rennau, S.E. Schulz, T. Werner, T. Gessner. Microelectronic Engin., **50**, 7 (2000).
- [3] P.T. Liu, T.C. Chang, S.M. Sze, F.M. Pan, Y.J. Mei, W.F. Wu, M.S. Tsai, B.T. Dai, C.Y. Chang, F.Y. Shih, H.D. Huang. Thin Sol. Films, **332**, 345 (1998).

- [4] J.R. Hu, W. Uesato, P. Schoenborn. Proc. AVS First Int. Conf. on Microelectronics and Interfaces (<http://www.ulvac.com/pdf/lslowk.pdf>) February 2000.
- [5] L. Peters. Semicond. International, **25** (12), 57 (2002).
- [6] M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul. J. Appl. Phys., **70** (3), 1712 (1991).
- [7] A.E. Braun. Semicond. International, **22** (11), 44 (1999).
- [8] D.J. Mount, L.B. Rothman, R.J. Robey, M.K. Ali. Sol. St. Technol., **6**, 103 (2002).
- [9] Seung-Hyun Lim, Jin-Won Park, Hwan-Kuk Yuh, Euijoon Yoon, Sang In Lee. J. Korean Phys. Soc., **33** (11), S108 (1998).
- [10] V.A. Kagadei, D.I. Proskurovski. J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (4), 2556 (1998).
- [11] E. Arnold, M.I. Lomaev, V.S. Skakun, V.F. Tarasenko, A.N. Tkachev, D.V. Shitts, S.I. Yakovlenko. Laser Phys., **12** (5), 1 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Removal of fluoropolymer from Si-structure surfaces by atomic hydrogen flow treatment

E.V. Anishchenko, V.A. Kagadei, E.V. Nefeyodtsev*, D.I. Proskurovsky*, S.V. Romanenko*

Research Institute of Semiconductor Devices,
63034 Tomsk, Russia

* Institute of High Current Electronics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
634021 Tomsk, Russia

Abstract A successful removal of fluoropolymer from silicon structure surfaces using neutral atomic hydrogen direct flow is investigated. It has been stated that the treatment of samples in atomic hydrogen direct flow of density of $2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻²s⁻¹ at temperature of 20–100°C leads to decreasing fluorocarbon CF residues concentration by 5 orders of magnitude. Fluoropolymer removal is made from both the planar surface of a structure and the sidewalls and bottom of the contact holes with diameter of 0.3–0.25 μm and depth of 0.9 μm, opened in SiO₂ film by reactive ion etching. The treatment time of 2 min is quite sufficient for the fluoropolymer removal. This process of dry cleaning can be recommended for application in the technology of manufacturing of integrated circuits with interlayer low-*k* dielectrics.