

телем, отличающимся в два раза от показателя преломления  $S_a(d)$ , что приводит к преобладанию потока  $S_{\text{int}}$  над  $S_a$  на порядок и более.

Представляет интерес рассмотрение туннельной интерференции в реальной среде, для которой характерным является наличие нескольких линий поглощения. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости  $S_a$  и  $S_{\text{int}}$  от частоты  $\nu$  в диапазоне, включающем две явно выраженные линии поглощения  $\alpha$ -кварца, для слоя толщиной  $d = 1$  мкм и разности фаз волн на границах слоя  $\varphi_a - \varphi_b = \pi/3$ . Зависимости построены на основе приведенных выше соотношений с учетом данных дисперсионного анализа  $\alpha$ -кварца [8] для волны с вектором напряженности электрического поля, ориентированным перпендикулярно оптической оси. Область  $3.3\text{--}3.6 \cdot 10^{13}$  Гц можно считать областью просветления для данного материала, поскольку здесь  $S_{\text{int}} \gg S_a$ .

### Список литературы

- [1] Колоколов А.А., Схроцкий Г.В. // УФН. 1992. Т. 162. № 12. С. 165–174.
- [2] Сидоренков В.В., Толмачев В.В. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 20. С. 5–9.
- [3] Ефимов В.В., Семенов Д.И. // Опт. и спектр. 1994. Т. 77. Вып. 1. С. 72–76.
- [4] Сидоренков В.В., Толмачев В.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 21. С. 34–37.
- [5] Семенов Д.И., Ефимов В.В., Афанасьев С.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 11. С. 6–11.
- [6] Виноградова М.Б., Руденко О.В., Суворов А.П. Теория волн. М.: Наука, 1990. 432 с.
- [7] Афанасьев С.А., Ефимов В.В., Семенов Д.И. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. Вып. 3. С. 475–478.
- [8] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 215 с.

04;06;12  
© 1995 г.

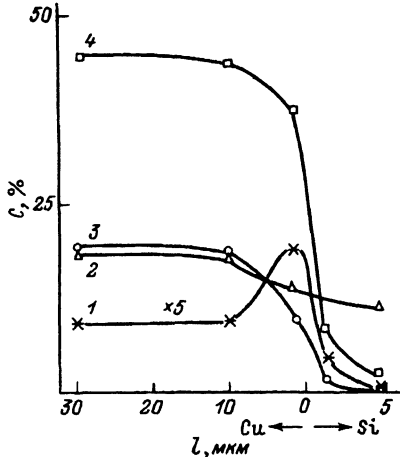
Журнал технической физики, т. 65, в. 10, 1995

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕДНОЙ МАСКИ В ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ ВО ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

И.И.Амиров, А.В.Жохов

Институт микроэлектроники РАН,  
150007, Ярославль, Россия  
(Поступило в Редакцию 22 февраля 1995 г.)

Ускоренное травление кремния с медной маской в плазме  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  объясняют дегалогенизацией фторуглеродных радикалов  $\text{CF}_2$  на оксифторированной поверхности меди [1,2]. В результате их разложения повышается локальная концентрация атомов фтора и, следовательно, скорость травления кремния. В данной работе было обнаружено, что каталитический эффект медной маски может полностью подавляться малыми неконтролируемыми примесями хлора в плазме. Локальный оже-анализ состава поверхности маски показывает, что атомы хлора накапливаются на границе медь-кремний, а концентрация фтора на оксифторированной поверхности медной маски уменьшается при приближении к границе.



Концентрации хлора (1), кислорода (2), фтора (3), меди (4) на поверхности образца перпендикулярно границе медь-кремний.

Эксперименты проводили в плазме ВЧ емкостного разряда пониженного давления в реакторе диодного типа. Диаметр алюминиевых водоохлаждаемых электродов составлял 0.18 м. Параметры разряда были следующими:  $P = 20-50$  Па,  $W = 200$  Вт,  $f = 13.56$  МГц,  $\Theta = 1.2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с (при нормальных условиях). Образцами служили пластинки монокристаллического кремния КДБ-10 (100) площадью 0.10–1.0 см<sup>2</sup>, на которых были сформированы различные маски. Использовались образцы трех видов: пластинки кремния с маской из фоторезиста и с двумя видами медной маски, как в работе [3]. Маску из фоторезиста формировали обычным фотолитографическим способом. Одну тонкую медную маску ( $d = 20$  нм) формировали катодным распылением через трафарет, а другую создавали, стравливая пленку меди в растворе азотной кислоты через рисунок в резисте, сформированном фотолитографическим способом. В последнем случае пленку меди наносили методом термического испарения. Далее пластину разрезали на образцы. Все три вида образцов экспонировали в плазме одновременно. Скорость травления кремния определяли по глубине ступеньки травления, протравленной за известное время (5–10 мин). Профиль и глубину ямки травления вблизи края маски измеряли на микроинтерферометре МИИ-4 и на профилометре TALYSTER. Травление образцов проводили в разряде в смеси  $CF_4 + O_2$ .

Локальный состав поверхности образцов проводили на растворовом электронном оже-микроскопе РНІ-660. Площадь зондирующего электронного пучка обычно равнялась 16 мкм<sup>2</sup>, ток пучка составлял 60 нА, энергия 10 кэВ. Концентрации элементов на поверхности измеряли по величине их оже-пиков с учетом факторов чувствительности. При анализе результатов оже-анализа необходимо было учитывать небольшое занижение полученных значений концентраций атомов фтора и хлора на поверхности. Оно обусловлено их десорбцией под влиянием зондирующего электронного пучка. Эксперименты с пучками разной площади ( $5 \times 0.6$  мкм,  $10 \times 1.2$  мкм) показали, что с уменьшением его площади концентрация фтора незначительно уменьшалась. Концентрация кислорода при этом оставалась постоянной. Таким образом, плотность зондирующего электронного пучка была недостаточной для существенной модификации поверхности.

Эффект каталитического влияния медной маски наиболее сильно проявлялся в разряде в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  с 10–20%-ным содержанием кислорода [1,3]. Однако в наших некоторых экспериментах его не удалось наблюдать. Наоборот, в плазме  $\text{CF}_4 + 20\% \text{O}_2$  ( $P = 50$  Па,  $W = 200$  Вт,  $t = 5$  мин) ступенька травления кремния с медной маской, сформированной фотолитографическим способом, была даже ниже, чем с маской из фоторезиста (соответственно 0.3 и 2.2 мкм). При этом на медной маске на границе медь–кремний выделялись узкая желтая полоса шириной 20 мкм. Оже-анализ ее состава показал, что кроме меди, кислорода, углерода в ней содержится много хлора (4%). Фтора в пленке не было. Но на расстоянии около 50 мкм от границы на поверхности маски, наоборот, нет хлора, а обнаруживается только фтор. В оже-спектре поверхности кремния на расстоянии 20 мкм от границы кроме пиков Si, O, C наблюдались также небольшие пики меди и хлора. Форма низкоэнергетического пика кремния Si (92 эВ) свидетельствовала об окислении кремния [4].

Возникновение хлора на поверхности образца можно было объяснить наличием неконтролируемой его примеси в плазме, оставшейся после предыдущих экспериментов по травлению кремния в хлорсодержащей плазме. После дополнительной очистки реактора в разряде в  $\text{SF}_6$  и в  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  скорости травления кремния с медными масками и с маской из фоторезиста стали одинаковыми. Локальный оже-анализ состава поверхности образца с медной маской перпендикулярно границе медь–кремний показывает, что повышенная концентрация хлора наблюдается снова на границе (кривая 1 на рисунке). На рисунке нулевая точка соответствует границе медь–кремний. Необходимо отметить непрерывное увеличение концентрации фтора на поверхности медной маски с увеличением расстояния от границы медь–кремний. Если на краю маски его концентрация была почти нулевая, то на расстоянии 100 и 500 мкм она равнялась соответственно 7 и 27%. Вдали от границы медь–кремний степень оксифторирования медной маски была такой же, как это отмечалось в работе [1]. Отношение концентраций фтора и кислорода на поверхности равнялось 2.

Каталитический эффект влияния медной маски возник снова после длительной обработки реактора во фторсодержащей плазме. Однако прежнего [3] трех четырехкратного повышения скорости травления Si не было. При 20% содержании кислорода в смеси скорость травления кремния с медной маской, сформированной катодным распылением, была только в 1.5–2 раза выше, чем с маской из фоторезиста. Очевидно, это объясняется влиянием трудноустраняемой примеси хлора в плазме, а значит, и на поверхности образца. Травление кремния с масками из меди и фоторезиста при отрицательном потенциале смещения ( $U = -100$  В) или преимущественно ионной бомбардировке поверхности показывает, что скорость травления с медной маской была почти в два раза выше, но на ее поверхности после травления обнаруживается небольшое количество хлора (1.8%). По-видимому, пороговая концентрация атомов хлора на границе медной маски, выше которой подавляется каталитический эффект влияния маски, лежит вблизи этого значения.

Приведенные результаты свидетельствуют, что маленькая неконтролируемая примесь хлора в плазме подавляет каталитический эффект влияния медной маски на травление кремния во фторуглеродной плазме. Хлор преимущественно накапливается на границе медь-кремний, вытесняя фтор. Небольшая добавка хлора в плазму  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ , кроме того, способствует окислению кремния с медной маской.

Отсутствие каталитического эффекта влияния медной маски при небольшом содержании хлора в плазме не объясняется изменением состава поверхности маски, так как хлор обнаруживается только в узкой области вблизи границы медь-кремний, а большая часть поверхности медной маски покрыта пленкой оксифторида меди. Подавление каталитического влияния медной маски в травлении кремния во фторуглеродной плазме с добавками кислорода в присутствии хлора, возможно, объясняется резким ускорением конкурирующего с травлением процесса окисления кремния. Но ускорение окисления кремния происходит только в присутствии меди на поверхности и при наличии медной маски на поверхности Si. Об ускоряющем действии примеси хлора и кластеров меди на поверхности кремния на его окисление в кислороде по отдельности указывалось в работах [5,6]. В нашем случае одновременное присутствие этих двух факторов привело к быстрому окислению Si, которое подавило реакцию фтора с кремнием.

#### Список литературы

- [1] *Fedyushyn T.H., Gryncevich G.W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136. N 6. P. 1799-1804.*
- [2] *Hansen S.G., Luckman G., Nieman G.C. et al. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 5. P. 2013-2021.*
- [3] *Амиров И.И., Лаэров В.Л. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 4. С. 85-88.*
- [4] *Lang B. // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 37. P. 63-77.*
- [5] *Пархутик В.П., Лабунцов В.А. Плазменное анодирование. Минск: Наука и техника, 1990. С. 220.*
- [6] *Liu C.S., Chen L.J. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 5. P. 3611-3613.*