

Морфологическая устойчивость атомно-чистой поверхности кристаллов кремния (100) после СВЧ плазмохимической обработки

© Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

E-mail: pirpc@yandex.ru

(Получена 26 марта 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

Исследована морфологическая устойчивость атомно-чистой поверхности кремния (100) после низкоэнергетичного СВЧ плазмохимического травления в различных плазмообразующих средах. Установлено, что релаксационные изменения поверхностной плотности и высоты атомных выступов после плазменной обработки в инертной и химически активной средах имеют разнонаправленный характер. После обработки в среде хладона-14 минимизация свободной энергии осуществляется в результате уменьшения поверхностной плотности микровыступов и увеличения их высоты. После обработки в плазме аргона наблюдается незначительное возрастание плотности выступов при одновременном уменьшении высот. Рассмотрены физико-химические процессы, обуславливающие эти изменения.

1. Введение

Увеличение степени интеграции кремниевых микросхем сопровождается уменьшением толщин эпитаксиальных слоев, используемых для их создания. В результате этого увеличивается отношение поверхности к объему и, как следствие, возрастает роль поверхностных свойств. Это ужесточает проблему совершенства атомной структуры и воспроизводимости наноморфологии поверхностей и переходных слоев, так как их электронные свойства обладают очень высокой чувствительностью к дефектам и неоднородностям. В частности, важнейшим условием создания квантово-размерных одноэлектронных транзисторов на КНИ (кремний-на-изоляторе) с заданными электрофизическими характеристиками является формирование воспроизводимого микрорельефа поверхности, обладающего необходимыми электронным спектром и электрическими характеристиками [1].

Опыт показывает, что ионное распыление или плазмохимическое удаление защитных покрытий при получении атомно-чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов всегда сопровождается формированием на них некоторой морфологии и является неизбежным результатом этого процесса [2]. Морфология характеризуется поверхностной плотностью и высотой атомных выступов, которая может достигать нескольких параметров кристаллической решетки. Такая высота может быть сравнима с толщинами используемых туннельно-тонких пленок. В результате этого существенно изменяются характеристики разрабатываемых приборов на основе квантово-размерных явлений или, в худшем случае, делается невозможным их создание.

В работе [3] показано, что плазменная микрообработка в химически активных газовых средах позволяет модифицировать не только наноморфологию поверхности кристаллов кремния, но и ее электронную структуру. Модификация наноморфологии осуществляется за

счет релаксационной самоорганизации под воздействием упругих напряжений вблизи свободной поверхности кристаллов и обусловлена влиянием состава рабочего газа и режимов получения атомно-чистых поверхностей. Модификация электронной структуры связана с перераспределением плотности заряда в приповерхностной области. Установлено, что стабильность и воспроизводимость электронной структуры поверхностей кристаллических полупроводников определяется природой используемых плазмохимических сред при обработке. Их активность по отношению к атомно-чистой поверхности и прочность образующихся химических связей способствуют формированию устойчивых насыщенных связей поверхностных атомов кремния. Ненасыщенные поверхностные связи участвуют в перестройке электронной структуры приповерхностной области полупроводника. Это приводит к возникновению встроенного электростатического потенциала, изменению поверхностной энергии и приповерхностных электрофизических свойств кристаллов, которые, кроме химической активности плазмообразующей среды, зависят от режима обработки. В отличие от этого, вопросы морфологической устойчивости атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния после плазменной обработки еще изучены не достаточно.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния низкоэнергетической СВЧ плазменной обработки при получении атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния (100) на устойчивость их наноморфологических характеристик.

2. Методики и результаты исследований

Удаление естественных оксидных покрытий с поверхностей кристаллов кремния (100) *n*-типа проводимости осуществлялось плазмохимическим травлением в установке с СВЧ ионно-плазменным источником на частоте 2.45 ГГц [4]. Мощность СВЧ излучения и индукция

магнитного поля составляли соответственно 250 Вт и 875 Гс. В качестве рабочих газов использовались аргон и хладон-14. Давление газов в процессах плазменной обработки было равным 0.1 Па и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла $\sim 5\%$. Обработка осуществлялась при потенциале смещения на подложкодержателе -100 В в течение 10 мин. После удаления естественного оксидного покрытия через определенные промежутки времени проводились измерения морфологических характеристик полученных поверхностей с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-P-47. В качестве зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 нм и жесткостью 0.1 Н/м. Поле сканирования составляло 3×3 мкм при шаге сканирования 8 нм и шаге ЦАП пьезосканера по оси Y, равном 0.24 нм. Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение 0.1 нм при шаге АЦП пьезосканера по оси Z, равном 0.05 нм. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

Для характеристики поверхностной энергии обработанных в плазме пластин кремния использовались измерения краевого угла смачивания, которые проводились на оптическом тензиометре Attension Theta Lite. В измерениях использовалась дистиллированная вода с поверхностным натяжением 72.8 мН/м (при температуре 20°C). Измерение осуществлялось по методу лежащей капли, объем капли составлял не более 5 мкл, что гарантирует независимость краевого угла смачивания от диаметра капли и ее массы. Диапазон измерения для углов составлял от 0 до 180°, точность определения угла $\pm 0.1^\circ$. Было проведено измерение статического угла смачивания, в ходе которого не происходит изменение размера капли. Каждое измерение проводилось за 0.75 с. В результате были получены значения краевого угла слева, справа и усредненное значение.

На рис. 1, 2 приведены кинетические зависимости морфологических характеристик поверхностей кристаллов кремния (100) после травления в СВЧ плазме аргона и хладона-14. Видно, что характер кинетических кривых зависит от вида плазмообразующего газа. После травления Si (100) в СВЧ плазме аргона (рис. 1) зависимости поверхностной плотности атомных выступов (ρ) имеют устойчивую тенденцию к увеличению, а их высота (h) после небольшого увеличения в течение первых 5 мин — к уменьшению. В изменениях плотности от времени t для обоих случаев наблюдается не монотонный, а некоторый волновой характер с периодичностью, зависящей от времени измерения после получения атомно-чистой поверхности.

После травления Si (100) в плазме хладона-14 кинетические зависимости плотности атомных выступов имеют устойчивую тенденцию к уменьшению. Согласно [5], это свидетельствует о уменьшении их поверхностных

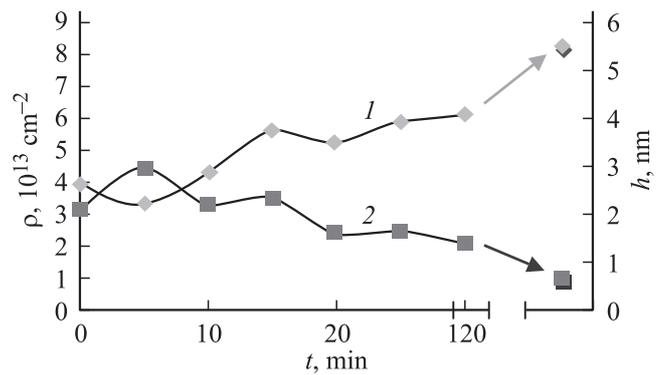


Рис. 1. Кинетические зависимости плотности (1) и высоты (2) атомных выступов на поверхностях кристаллов кремния (100) после травления в СВЧ плазме аргона.

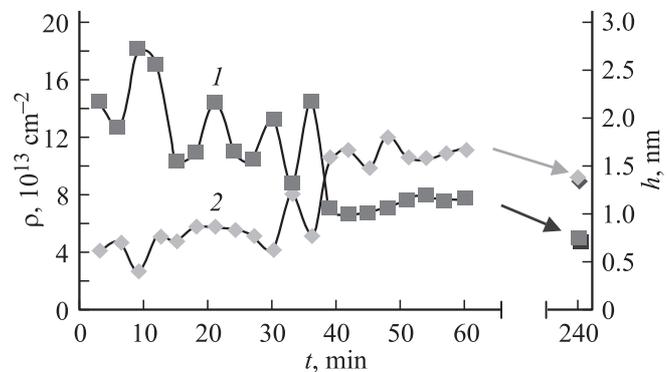


Рис. 2. Кинетические зависимости плотности (1) и высоты (2) атомных выступов на поверхностях кристаллов кремния (100) после травления в СВЧ плазме CF_4 .

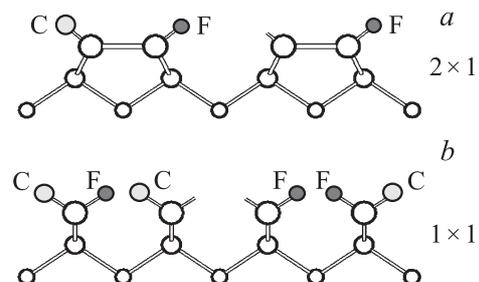


Рис. 3. Схема расположения хемосорбированных атомов углерода и фтора на поверхностях Si (100) после плазменной обработки в хладоне: *a* — после димерной реконструкции Si (100) 2×1 ; *b* — идеальная нереконструированная поверхность Si (100) 1×1 .

энергий. При этом изменения, происходящие в морфологии, существенно превосходят по величине аналогичные изменения после травления в среде аргона. В изменениях плотностей, так же как в предыдущем случае, наблюдается не монотонный, а некоторый волновой характер, но амплитуда и частота этих изменений существенно больше, чем в предыдущем случае. Переход-

Влияние рабочей среды СВЧ плазмохимической обработки на краевой угол смачивания поверхностей пластин монокристаллического кремния (100)

Рабочая среда	Краевой угол смачивания
Аргон	30.14°
Хладон-14	40.16°
Без обработки	43.18°

ный процесс, связанный с периодическими изменениями плотностей выступов, заканчивается примерно через 40 мин после получения атомно-чистой поверхности. После этого изменения плотностей атомных выступов практически прекращаются. Высоты выступов для переходного процесса остаются примерно на одном уровне. После выхода плотностей на стационарные значения они скачкообразно увеличиваются и в дальнейшем также стабилизируются.

Результаты измерения краевых углов смачивания, характеризующих энергию поверхности раздела кремний–жидкость [6] без обработки и после СВЧ плазмохимической обработки кремниевых пластин в различных газовых средах приведены в таблице. Из анализа данных таблицы следует, что минимальная поверхностная энергия пластин кремния (100) реализуется после плазменной обработки в среде аргона, а их максимальная энергия имеет место в отсутствие плазменной обработки.

3. Обсуждение результатов

Нарушение симметрии масс и сил на поверхности кристаллов кремния приводит к смещению верхнего слоя атомов и возникновению механических напряжений в кристаллической решетке. Это увеличивает свободную энергию поверхности. При этом связи, характерные для объема кристалла, могут нарушаться и заменяться специфическими (σ и π) поверхностными связями, способствуя тем самым некоторому понижению свободной энергии. Результат противодействия этих двух тенденций определяет конкретную наноморфологическую структуру реконструированной поверхности [7].

При адсорбции распределение атомов на границе определяется суммарным понижением свободной энергии и характеризуется сильным влиянием малых количеств веществ с низким поверхностным натяжением. Эти вещества имеют тенденцию концентрироваться в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение. Примерами использования свойств поверхностей в современных технологиях микро- и наноэлектроники являются различные физические процессы, протекающие на границах раздела фаз, такие как захват частиц из газовой фазы в состоянии физической адсорбции, переход из состояния физисорбции в состояние хемосорбции, миграция адсорбированных частиц вдоль поверхности,

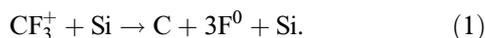
спекание нанокластеров и др. [9]. Благодаря высокой остаточной энергии поверхностные атомы кремния при адсорбции кислорода легко окисляются, так как энергия химической связи Si–O более чем в 2 раза превышает энергию химической связи между атомами кремния (3.38 эВ) и, следовательно, процесс происходит с понижением энергии. Процесс окисления заключается в перераспределении валентных электронов между кремнием и кислородом. При окислении граница раздела Si–SiO₂ двигается в глубь кремниевой пластины. Лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования оксида. Это обусловлено большой разницей между молекулярными объемами Si и SiO₂. В результате этого граница Si–SiO₂ представляет собой напряженную гетероструктуру с неоднородными по толщине и структуре слоем оксида кремния [3]. Толщина напряженного слоя составляет величину до 2 нм. Максимальный уровень напряжений устанавливается на границе раздела и оценивается величиной $\sim 10^9$ Па. Релаксация упругих напряжений вблизи свободной поверхности кремния способствует самоорганизации гетероструктурного слоя в морфологическую структуру „холмов и канавок“ с периодом тем меньшим и высотой тем большей, чем выше удельная поверхностная энергия слоя [5]. Эти процессы на поверхности кремния способствуют формированию системы (кристаллический кремний)–(естественный оксид кремния) с минимально возможной при данных условиях избыточной свободной энергией.

После удаления естественного оксида травлением в низкоэнергетической плазме аргона на атомно-чистой поверхности кремния за счет инертности рабочего газа какие-либо химические связи с поверхностными атомами кремния не образуются. Поверхность кремния приобретает микроструктуру (плотность и высоту атомных выступов), соответствующую заданному режиму ионно-плазменного воздействия [2]. Формирование после травления ненасыщенных поверхностных электронных связей кремния приводит к появлению локализованных на поверхности полупроводника состояний, которые в зависимости от степени сродства к электрону и дырке, положения уровня Ферми на поверхности могут проявлять себя как донорные, акцепторные ловушки захвата или рекомбинационные центры [8,9]. Прочность поверхностных ненасыщенных электронных связей существенно меньше, чем прочность насыщенных ковалентных связей, которые имеют место в равновесных электронных конфигурациях объемных атомов. Поэтому поверхностные атомы кремния, имеющие ненасыщенную химическую связь, действуют как дырочные ловушки, заряжаясь положительно при отдаче электрона в валентную зону полупроводника (такие поверхностные состояния, как известно, называются донорными). Это приводит к образованию на поверхности трехвалентного кремния с положительным зарядом. Оставшиеся ненасыщенные электронные связи очень быстро (в доли минуты) покрываются хемосорбированным монослоем ато-

мов остаточного кислорода. Образующийся монослой оксида кремния обладает меньшей упругонапряженной поверхностной энергией по сравнению со стационарным и значительно большим по толщине естественным оксидным покрытием и, как следствие, существенно меньшим по сравнению с необработанным в плазме кремнием краевым углом смачивания (см. таблицу).

Из-за лучшей доступности атомов кислорода высоты выступов кремния быстро увеличиваются. Далее рост толщины оксида кремния осуществляется в более медленном (диффузионном) режиме. Возникшие при этом в поверхностном слое кремния напряжения увеличиваются с ростом толщины естественного оксида, периодически перестраивая его морфологию за счет релаксации накопленной избыточной энергии поверхностной фазы. В соответствии с этим кинетические зависимости плотности микровыступов отображаются на рис. 1 в виде медленно возрастающих волнообразных функций. Вдали от границы раздела Si–SiO₂ слои диоксида кремния имеют меньшие внутренние напряжения и меньшую плотность. Частично внутренние напряжения в такой системе релаксируют в результате постепенного вязкого течения, приводящего к сглаживанию шероховатостей поверхности [3]. В результате этого высоты атомных выступов на поверхности кремния уменьшаются (рис. 1, кривая 2).

При ионно-плазменной обработке в СВЧ плазме CF₄ с давлениями ~ 0.1 Па реализуется режим слабой адсорбции, который характеризуется низкой степенью заполнения поверхности адсорбированными частицами. В этом случае наиболее вероятным является процесс, при котором ускоренный электрическим смещением молекулярный ион, например CF₃⁺, при ударе о поверхность диссоциирует на атомы углерода и фтора (ионно-индуцированная (ударная) диссоциация молекулярного иона):



Атомы углерода на начальных стадиях процесса травления способствуют восстановлению и удалению в виде СО естественного оксида на кремнии. После его удаления они хемосорбируются с образованием комплексов Si–C, которые имеют сильную энергию химической связи (4.55 эВ) и препятствуют процессу травления кремния, замедляя его скорость [2,4]. Удаление атомов кремния происходит в результате протеканий реакций с образованием соединений Si–F:



где R — кристаллическая решетка кремния.

Удаление хемосорбированных комплексов Si–F с поверхности кремния в связи с большой энергией химической связи (5.6 эВ) является сложной задачей. Наиболее вероятными механизмами их удаления являются [4]: 1) образование промежуточных продуктов химических реакций — адкомплексов SiF₂, которые образуются в условиях избытка атомарного фтора и уже сравнительно

легко могут быть десорбированы с поверхности кремния ионным ударом, и 2) образование легколетучего соединения SiF₄ в результате взаимодействия двух адкомплексов SiF₂ между собой.

Таким образом, в случае получения атомно-чистой поверхности в плазме хладона-14 поверхностные атомы кремния с оборванными связями активно взаимодействуют в процессе травления с атомарными углеродом и фтором (рис. 3). После его окончания на основе устойчивых комплексов SiC и SiF они образуют упругонапряженную монослойную поверхностную фазу. Благодаря избыточной поверхностной энергии атомы углерода, оставшиеся на поверхности кремния после травления, окисляются, так как процесс происходит с понижением энергии (энергия химической связи C–O составляет 11.1 эВ и более, чем в 2 раза, превышает энергию химической связи кремния с углеродом). Основные процессы, происходящие при этом, заключаются в постепенном изменении состава поверхностных фаз: удалении атомов углерода за счет образования его летучих соединений с кислородом и перераспределении валентных электронов между кремнием и кислородом. С течением времени поверхностные соединения SiC постепенно замещаются комплексами Si–O с дальнейшим, идущим обычным диффузионным способом, ростом естественного диоксида кремния, как и после обработки в плазме аргона. В результате этого поверхностная энергия пластин кремния непосредственно после травления в плазме хладона-14 существенно выше, чем после травления в плазме аргона, но меньше, чем у пластин кремния с естественным оксидным покрытием, имеющих значительно большую толщину диоксидной поверхностной фазы (см. таблицу).

Наиболее сильно различие поверхностных энергий кристаллов кремния после плазменного травления в различных рабочих средах выражается в изменениях поверхностных плотностей атомных выступов, амплитуде и частоте их кинетических изменений. Так, непосредственно после сухого травления кремния в хладоне-14 поверхностная плотность атомных выступов более чем в 4 раза превышает их плотность после травления в аргоме (рис. 1 и 2, кривые 1). Период их изменений при этом меньше, чем после травления в плазме аргона. Волнообразные изменения поверхностных плотностей атомных выступов являются результатом поверхностных фазовых перестроек, которые выражаются в периодическом изменении морфологии поверхностного слоя по мере накопления в нем упругих механических напряжений за счет увеличения объема диоксида кремния. После достижения напряжениями некоторых критических значений за счет накопленной избыточной поверхностной энергии осуществляется новая структурная перестройка. Все это способствует уменьшению поверхностной энергии кристаллов кремния (100) по сравнению с более высокой остаточной энергией, которую приобретает поверхность кремния в результате образования поверхностной фазы на основе SiC и SiF

непосредственно после окончания процесса плазмохимического травления. В результате этого поверхностная плотность атомных выступов после травления в плазме хладона-14 в процессе переходного периода, связанного с замещением на поверхности кислородом атомов углерода, уменьшается. После окончания переходного периода поверхностная плотность и высота атомных выступов на кремнии выходят на стационарный уровень и практически перестают изменяться. При этом из-за хаотичности внедрения атомов фтора в пограничный монослой между Si и SiO₂ и нарушения сплошности монослойного покрытия диоксида кремния поверхностная энергия пластины после обработки в плазме хладона-14 остается меньше, чем в случае кремния с естественным оксидным покрытием.

Список литературы

- [1] *Атомная структура полупроводниковых систем*, отв. ред. А.Л. Асеев (Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2006).
- [2] В.Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров. *ФТП*, **47** (4), 447 (2013).
- [3] *Технология СБИС*, под ред. С. Зи. (М., Мир, 1985).
- [4] Р.К. Яфаров. *Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий* (М., Физматлит, 2009).
- [5] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг. *ФТП*, **32** (4), 385 (1998).
- [6] С.И. Матюхин, К.Ю. Фроленков. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **5** (2), 216 (2003).
- [7] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (М., Наука, 2006).
- [8] Р.К. Яфаров, С.А. Климова. *Микроэлектроника*, **43** (3), 305 (2014).
- [9] И.П. Суздаев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., Ком Книга, 2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Morphological stability of atomically clean surface of silicon (100) crystals after microwave plasmachemical processing

R.K. Yafarov, V.Ya. Shanygin

Saratov Branch of Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 410019 Saratov, Russia

Abstract Morphological stability of atomically clean surface of silicon (100) after the low-energy microwave plasmachemical etching in various plasma-forming environments is investigated. It is established that relaxation changes of area density and height of nuclear ledges after plasma processing in inert and chemically active environments have multidirectional character. After processing in the environment of freon-14 minimization of free energy is carried out as a result of reduction of area density of microledges and increase in their height. After processing in plasma of argon insignificant increase of density of ledges at simultaneous reduction of heights is observed. The physicochemical processes causing these changes are considered.