LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

PLAZMOCHEMICKÉ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU V ZAŘÍZENÍ DIENER NANO

MICHAL URBÁNEK, STANISLAV KRÁTKÝ, MILAN MATĚJKA, VLADIMÍR KOLAŘÍK a MIROSLAV HORÁČEK

Ústav přístrojové techniky, AV ČR, v.v.i., Královopolská 147, 612 64 Brno
urbanek@isibrno.cz

Došlo 12.2.13, přijato 10.6.13.

Klíčová slova: plazmochemické leptání, křemík, leptací rychlost, selektivita leptání

Úvod

Jedním z klíčových procesů při výrobě mikro a nanostruktur je opracování povrchů různých materiálů[1,2]. K opracování povrchu materiálu lze použít metod suchého leptání, jejichž rozvoj nastal s vyššími nároky na leptací techniky kvůli miniaturizaci v mikro a nanotechnologiích. Za jednu z nejpoužívanějších metod pro zápis mikro- a nanostruktur ve výzkumu se v současnosti považuje elektronová litografie. K dalšímu zpracování vytvářených struktur se pak používá suché leptání využívající ionizovaného plynu (plazmatu). Techniky suchého leptání se rozdělují podle mechanismu na tři základní skupiny: chemické, fyzikální a chemicko-fyzikální. Z hlediska selektivity leptání se jako vhodný jeví první z uvedených mechanismů, založený na chemické reakci mezi částicemi, které vzniknou ionizací plynu (leptadla) a částicemi leptaného materiálu. Tento proces pak bývá označován jako plazmochemické leptání.

Plazmochemické leptání

Plazmochemické leptání využívá reaktivní neutrální částice, které vznikají v plazmatu. K ionizaci plynu dochází, pokud je mu dodáno dostatečné množství energie. Nejčastěji se k účelům plazmochemického leptání používá VF buzené plazma. Pracovní tlak plynu použitého pro plazmatické leptání se pohybuje v řádu 10^2 Pa. Jde o slabě ionizované plazma, které obsahuje v malé míře elektrony a kladně nebo záporně nabité ionty, ale především neutrální atomy nebo molekuly, mezi nimi jsou zastoupeny radikály zodpovědné za leptání materiálu (stupeň ionizace takového plazmatu je velmi nízký – 10^{-4} až 10^{-5}). Při plazmochemickém leptání je rozložení jednotlivých částic v plazmatu následující: molekuly leptacího plynu (70 až 98 %), částice vzniklé leptáním (2 až 20 %), radikály (0,1 až 20 %), nabité částice (0,001 až 0,01 %). Radikály reagují s atomy nebo molekulami leptaného materiálu a následně vytvářejí těkavé sloučeniny, které jsou odstraňovány z povrchové vrstvy. Hlavní rolí plazmatu je vytvoření dostatečného množství radikálů, které budou snadno reagovat s leptaným materiálem a současně umožní snadnou desorpci produktů leptací reakce z povrchu. Takovéto leptání může být silně selektivní a leptací rychlost velmi vysoká kvůli vysokému toku radikálů na leptaný povrch.

Proces plazmatického leptání je rozdělen do šesti kroků[3]: *1*) generace radikálů srážkami plynu s elektrony, *2*) difuze radikálů k povrchu, *3*) adsorpce radikálů na povrchu, *4*) chemická reakce mezi radikálem a atomem/molekulou leptaného materiálu, která vede k vytvoření těkavého produktu, *5*) desorpce produktu z povrchu leptaného materiálu, *6*) difuze produktu do objemu plazmatu.

Nejdůležitějším krokem je bod 5), protože mnoho typů radikálů poměrně snadno reaguje s leptaným materiálem, ale pokud nedojde za daných podmínek k desorpci, leptání se zastaví. Reakce, které probíhají při plazmatickém leptání, se dají rozdělit do dvou skupin na reakce probíhající v plazmatu (homogenní reakce) a na reakce na povrchu leptaného materiálu (heterogenní reakce)[4]. Jejich konkrétní podoba je uvedena níže.

Na leptání křemíku suchou cestou se většinou používají plyny na bázi chloru (BCl_3, CCl_3, Cl_2, …) nebo fluoru (CF_4, SF_4, SF_6, …)[3]. Jedním z nejrozšířenějších plynů na plazmochemické leptání křemíku je CF_4. Samotný plyn CF_4 je vůči křemíku netečný. Působením plazmatu dochází ke vzniku volných radikálů F, které následně reagují s křemíkem za vzniku těkavých produktů. Použití fluorového plynu se jeví jako velmi vhodné vzhledem k těkavosti výsledného produktu leptání SiF_4 s teplotou varu –86 °C.

Elektrony, které se účastní homogenních reakcí, mají energii v rozmezí 1 až 10 eV. Jelikož hodnota prvního ionizačního potenciálu většiny atomů a molekul plynu je větší nebo rovna 8 eV, mají některé elektrony dostatečnou energii, aby způsobily ionizaci. Homogenní rovnice nabývají následující podoby (CF_4* excitovaná molekula plynu)[4–6]:

$$e^- + CF_4 \rightarrow CF_3 + F + e^-$$

$$e^- + CF_4 \rightarrow CF_2 + 2F + e^-$$

$$e^- + CF_4 \rightarrow CF_3^+ + F + 2e^-$$

$$e^- + CF_3 \rightarrow CF_3^+ + 2e^-$$

$$e^- + CF_4 \rightarrow CF_4^* + e^-$$

Z hlediska leptání jsou nejdůležitější první tři reakce, kdy dochází k tvorbě volných radikálů F, které následně zapříčiňují leptání křemíku (ve skutečnosti dochází

i k dalším reakcím, které ovšem nemají takový dopad na proces leptání, jelikož probíhají s mnohem menší pravděpodobností). Jestliže tedy dojde ke vzniku volných radikálů F, jsou tyto radikály adsorbovány na povrchu křemíku a dojde k jedné z následujících reakcí[4]:

$$Si + 4F \rightarrow SiF_4$$

$$Si + 2F \rightarrow SiF_2$$

Volné radikály ovšem nemusí reagovat pouze s atomy křemíku na povrchu substrátu. Mohou reagovat s různými ionty vytvořenými během celého procesu nebo také samy se sebou[7]:

$$CF_3^+ + F + e^- \rightarrow CF_4$$

$$F + F \rightarrow F_2$$

Tyto reakce mají za následek pokles koncentrace volných radikálů a tím i zpomalení leptací rychlosti. Experimentálně bylo zjištěno, že přidání O_2 do leptacího plynu CF_4 má za následek snížení pravděpodobnosti rekombinačních reakcí volných radikálů s ionty a zároveň ještě podporuje tvorbu dalších volných radikálů. Tím dochází k výraznému nárůstu leptací rychlosti křemíku[8]. Dále bylo vysledováno, že nejvyšších leptacích rychlostí se dosahuje při poměru 85 % CF_4 a 15 % O_2 (cit.[4]).

Experimentální část

Experimentální část tohoto článku se zabývá leptáním křemíku směsí CF_4/O_2 (ve složení 85 obj.% CF4 a 15 obj.% O_2) v zařízení DIENER nano[9].

Příprava vzorků na leptání

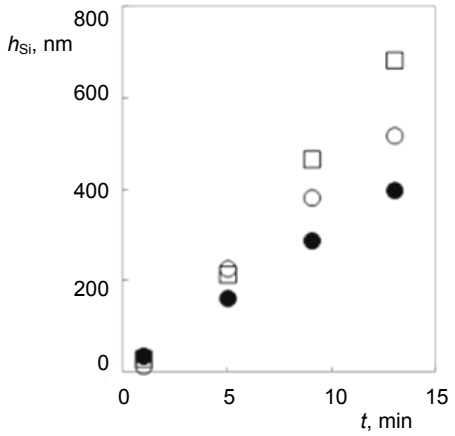
Leptání se provádělo na křemíku typu P krystalografické orientace (100). Na čistý substrát byl nanesen promotor adheze HMDS (hexamethyldisiloxan) a následně pozitivní elektronový rezist PMMA 950k (polymethylmethakrylát 4 hm.% roztok v anisolu), který zároveň slouží jako leptací maska. Na takto připravený substrát byl pomocí elektronového litografu BS600 s tvarovaným svazkem naexponován motiv leptací masky. Exponovaný motiv byl vyvolán vývojkou na bázi acetonu. Jelikož po vyvolání mokrou cestou zůstanou na povrchu křemíku rezistové zbytky, musí se provést leptání v kyslíkovém plazmatu. Leptání bylo provedeno v zařízení DIENER nano při následujícím nastavení: $P = 250$ W; $Q = 53$ sccm; $p = 40$ Pa; $t = 3+3$ min. Takto připravený substrát byl diamantovým hrotem narýhován a nalámán na vzorky 10 × 10 mm. Na těchto vzorcích probíhalo leptání křemíku. Abychom mohli měřit přímo hloubku leptu samotného křemíku bez maskovacího materiálu PMMA, připravili jsme druhou sadu vzorků. Ty byly vyhotoveny postupem popsaným výše s tím rozdílem, že před nanesením rezistu byla na křemík deponována vrstva platiny. Jelikož směs CF_4/O_2 je vůči platině netečná, mohli jsme jednoduchým výpočtem určit přímo hloubku leptu ve křemíku.

Leptání křemíku směsí CF_4/O_2 v závislosti na tlaku

Během leptání byly křemíkové vzorky uloženy v horizontální poloze v jedné třetině výšky leptací komory. Nejdříve jsme testovali leptání křemíku v závislosti na tlaku leptací směsi CF_4/O_2. Testovali jsme pro tři různé tlaky 30, 35 a 40 Pa při aplikovaném VF výkonu 500 W. Jednotlivé vzorky byly leptány ve čtyřech krocích 1, 4, 4, 4 min (jednominutový krok slouží k proleptání vrstvy nativního oxidu, který se vytvoří na povrchu křemíku ve styku se vzdušnou atmosférou prakticky okamžitě). Po každém kroku leptání byly změřeny hloubky leptu na mikroskopu atomárních sil (AFM). Na obr. 1 jsou uvedeny naměřené hodnoty hloubky leptů.

Z těchto naměřených hodnot jsme vypočetli rychlosti leptání křemíku, rychlost leptání maskovacího materiálu a selektivitu leptání Si:PMMA (viz tab. I).

Z vypočítaných hodnot vyplývá, že s rostoucím tlakem klesá rychlost leptání křemíku, což je způsobeno větší koncentrací všech složek leptací směsi CF_4/O_2, která zapříčiní snadnější rekombinaci fluorových radikálů. Vzhledem k tomu, že s vyšší leptací rychlostí křemíku se selektivita



Obr. 1. **Závislost hloubky leptu křemíku na době leptání směsí CF_4/O_2 pro různé hodnoty tlaku leptací směsi.** ● 40 Pa, ○ 35 Pa, □ 30 Pa, při VF výkonu 500 W

Tabulka I
Hodnoty leptací rychlosti a selektivity plazmatického leptání ve směsi CF_4/O_2 pro různé tlaky leptací směsi, při VF výkonu 500 W

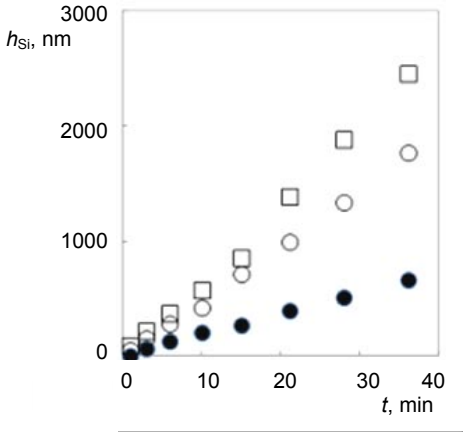
Tlak	Průtok	Rychlost leptání Si	Rychlost leptání PMMA	Selektivita
p [Pa]	Q [sccm]	R_{Si} [nm min^{-1}]	R_{PMMA} [nm min^{-1}]	– [–]
40	34	30,7	1,9	16:1
35	26	39,9	2,9	14:1
30	20	52,5	3,6	15:1

leptání Si:PMMA příliš nemění, jeví se tlak 30 Pa jako nejvhodnější pro dosažení hlubokých leptů, aniž by byla vyžadována tlustá vrstva maskovacího materiálu.

Leptání křemíku směsí CF_4/O_2 v závislosti na aplikovaném VF výkonu

Jako další experiment jsme testovali leptání křemíku směsí CF_4/O_2 v závislosti na aplikovaném VF výkonu. Testovali jsme pro tři různé výkony 250, 500 a 750 W. Pro všechny výkony jsme testovali v osmi krocích 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 a 8 min při tlaku leptací směsi 30 Pa. Po každém kroku byla opět změřena hloubka leptu na AFM (viz obr. 2). Z naměřených hodnot vyplývá, že hloubka leptu v křemíku lineárně vzrůstá s dobou leptání, tzn. že leptací rychlost při různých výkonech je nezávislá na době leptání. Z toho vyplývá, že se příliš neprojevuje vliv teploty pro testované doby leptání. Malá teplotní závislost (nízký ohřev vzorků během leptání) je charakteristická pro leptací systémy se zdroji s nižší frekvencí (v našem případě 40 kHz). Z těchto naměřených hodnot jsme opět vypočítali rychlosti leptání křemíku a další důležité parametry leptacího procesu. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. II.

Vypočítané hodnoty korespondují s teoretickým předpokladem, že s vyšším aplikovaným VF výkonem stoupá rychlost leptání křemíku i maskovacího materiálu PMMA. Zároveň stoupá i selektivita, jelikož nárůst rychlosti leptání maskovacího materiálu PMMA je nižší než nárůst rychlosti leptání křemíku. Rozdílné hodnoty leptací rychlosti v závislosti na výkonu a v závislosti na tlaku (pro VF výkon 500 W a tlak p = 30 Pa) jsou dány některými parametry, které se nedají během procesu leptání přesně nastavit a kontrolovat. Přesnost doby leptání je dána přesností krystalu v digitálním obvodu časovače. Tlak v aparatuře se nastavuje pomocí průtoku pracovního plynu s přesností na 0,25 Pa (průtok lze nastavovat s přesností 0,5 sccm). VF výkon při leptání je možné nastavit s přesností na 10 W. Jako problematické se jeví dodržení směšovacího poměru CF_4 a O_2. Jelikož tato směs se nachází v jedné tlakové láhvi, kde sice výrobce zaručí poměr 85 % CF_4 a 15 % O_2, v uložení tekutý CF_4 – páry CF_4 – plynný O_2, nelze zaručit, že z tlakové láhve opravdu vychází pracovní plyn v požadovaném poměru. Toto lze částečně kompenzovat „protřepáním“ tlakové láhve před každým krokem leptání, ale problém by vyřešilo přivedení dvou samostatných kanálů plynu do aparatury DIENER nano, kdy by se dal přímo ovlivňovat průtok jednotlivých složek pracovního plynu a šlo by tak nastavit přesněji směšovací poměr. Další neznámou je teplota (v aparatuře, substrátu) během procesu leptání, jelikož systém DIENER nano neumožňuje měření teploty on-line. Měření teploty před a po leptání značilo změny ± 0,2 °C. Z těchto poznatků tedy můžeme vyvodit, že největší podíl na rozdílných naměřených hodnotách při stejných parametrech má směšovací poměr pracovního plynu.



Obr. 2. **Závislost hloubky leptu křemíku na době leptání směsí CF_4/O_2 pro různé hodnoty aplikovaného VF výkonu.** ● 250 W, ○ 500 W, □ 750 W

Závěr

Leptací proces hraje velmi významnou roli zejména při přípravě polovodičových součástek, kdy se k leptání křemíku často využívá směsi CF_4. Pro tento účel jsme testovali zařízení DIENER nano. Z naměřených hloubek leptaných struktur jsme určili leptací rychlosti křemíku v závislosti na tlaku leptací směsi a v závislosti na VF výkonu dodávaného do výboje. Byla taktéž určena selektivita leptání křemíku vůči PMMA. Z dosažených výsledků

Tabulka II
Hodnoty leptací rychlosti a selektivity plazmatického leptání ve směsi CF_4/O_2 pro různé výkony při tlaku leptací směsi 30 Pa

Výkon	Tlak	Průtok	Rychlost leptání křemíku	Rychlost leptání PMMA	Selektivita Si:PMMA
P [W]	p [Pa]	Q [sccm]	R_{Si} [nm min^{-1}]	R_{PMMA}[nm min^{-1}]	– [–]
250	30	20	18,4	1,4	13:1
500	30	20	46,7	2,6	16:1
750	30	20	68,2	3,3	21:1

je zřejmé, že aparatura DIENER nano není příliš vhodná pro leptání struktur s přesně definovanou hloubkou. Nicméně k tvorbě hlubokých struktur (řádově jednotky mikrometrů), jako jsou např. DOE (difrakční optické elementy) je zmíněná aparatura dostačující.

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu MŠMT ČR č. LO1212, projektu TAČR č. TE 01020233 a institucionální podpory RVO: 68081731.

LITERATURA

1. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.* J. Willey, New York 1994.
2. Manos D. M., Flamm D. M. (ed.): *Plasma etching: An Introduction*, Academic, New York 1989.
3. Madou M. J.: *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, 2. vyd. CRC Press LLC, Boca Raton 2002.
4. Wolf S., Tauber R. N.: *Silicon Processing for VLSI Era Vol. 1: Process Technology*, 1. vyd. Lattice Press, Sunset Beach 1986.
5. Fridman A.: *Plasma Chemistry*, 1. vyd. Cambridge University Press, New York 2008.
6. Knizikevicius R.: Vacuum *86*, 1964 (2012).
7. http://www.clarycon.com/plasmacoupling2.html, staženo 10. dubna 2012.
8. http://www.microchemicals.eu/technical_information, staženo 5. prosince 2012.
9. http://www.plasma.de/en/plasmasystems/nano.html, staženo 1. května 2012.
10. http://mems.caltech.edu/courses/EE185/03_a Dry etching.pdf, staženo 27. března 2012.

M. Urbánek, S. Krátký, M. Matějka, V. Kolařík, and M. Horáček *(Institute of Scientific Instruments, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno):* **Plasmochemical Etching of Silicon in Diener Nano Device**

This article deals with plasma etching of Si in a CF_4/O_2 mixture. This is a common way of Si etching used in micro- and nanofabrication. We determined important parameters such as etching rates and selectivity of Si and PMMA of the process. Experimental part was carried out on plasma system Diener nano.