

CHF₃ 双频电容耦合放电等离子体特性研究*

胡 佳 徐轶君 叶 超[†]

(苏州大学物理科学与技术学院, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

(2008 年 9 月 27 日收到; 2009 年 6 月 28 日收到修改稿)

研究了用于 SiCOH 低介电常数薄膜刻蚀的 CHF₃ 气体在 13.56 MHz/2 MHz, 27.12 MHz/2 MHz 和 60 MHz/2 MHz 双频电容耦合放电时的等离子体性质. 发现 2 MHz 低频源功率的增大主要导致 F 基团密度的增大; 而高频频率从 13.56, 27.12 增大到 60 MHz, 导致 CF₂ 基团的密度增大和电极之间 F 基团密度的轴向空间不均匀性增加. 根据电子温度的分布规律及离子能量随高频源频率的变化关系, 提出 CF₂ 基团的产生主要通过电子-中性气体碰撞, 而 F 基团的产生是离子-中性气体碰撞的结果.

关键词: 双频电容耦合放电, CHF₃ 等离子体

PACC: 5280P, 8230

1. 引 言

微电子器件的快速发展使器件性能不断完善、器件集成度不断提高, 正向 65—45 nm 以下线宽的纳电子器件发展. 由于高性能芯片上器件尺寸减小、线宽变窄, 器件密度和连线密度极大增加, 导致互连线之间阻容(RC)耦合增大, 使信号传送延时、干扰噪声增强和功率耗散增大, 器件工作频率的提高受到限制. 为了解决这些问题, 采用多孔 SiCOH 低介电常数材料(低 *k* 材料)取代 SiO₂ 介质来降低层间、线间电容成为重要的努力方向^[1,2].

作为器件中的绝缘介质, SiCOH 低 *k* 薄膜的刻蚀是器件工艺中的极其重要一步. 由于 SiCOH 低 *k* 薄膜中存在孔隙, 薄膜的刻蚀率会随着薄膜密度的降低而增大, 导致刻蚀表面粗糙度增大、侧向微枝结构的形成和刻蚀深度发生改变, 结果使刻蚀图形难于精确控制^[3]. 近期的研究工作表明, 采用 C₂F₆/H₂ 等离子体刻蚀 SiCOH 时, 刻蚀机理与采用碳氟等离子体刻蚀硅的机理相近, F 原子是刻蚀 SiCOH 的有效刻蚀剂, 因此反应等离子体中基团的控制是刻蚀 SiCOH 薄膜的关键^[3-5].

等离子体刻蚀已成为重要的介质刻蚀技术^[6-9]. 为了控制反应等离子体中基团的形成, 近年

来, 采用高频或甚高频功率源控制等离子体的产生、采用低频功率源来调制到达被刻蚀薄膜表面粒子能量的双频等离子体技术, 正发展成为低 *k* 材料刻蚀的有力工具^[10,11]. 为了实现等离子体密度和能量的独立调控, 采用频率从 13.56 到 500 MHz 的各种高频或甚高频功率源与频率从 800 kHz 到 2 MHz 的各种低频功率源合理组合^[12-14], 形成双频等离子体. 目前对双频等离子体的研究工作, 主要集中于等离子体的本征性质, 如等离子体密度、电子能量及其分布、离子能量分布、等离子体电位等^[15], 而对刻蚀气体的双频放电等离子体性质, 还较少研究. 我们采用 13.56 MHz/2 MHz, 27.12 MHz/2 MHz 和 60 MHz/2 MHz 频率组合的双频电容耦合放电等离子体(DF-CCP), 开展了 SiCOH 低 *k* 材料的刻蚀研究. 发现在适当的高频、低频功率下, 可以实现 SiCOH 低 *k* 材料的可控刻蚀, 并且随着高频频率从 13.56 MHz 增大到 60 MHz, SiCOH 低 *k* 材料可控刻蚀所需的高频功率可以从 250 W 降低到 165 W^[16]. 为了分析双频等离子体中 SiCOH 低 *k* 材料的可控刻蚀机理, 本文进一步研究了 CHF₃ 气体的双频电容耦合放电等离子体性质.

2. 实验方法

实验在双频电容耦合放电等离子体系统中完

* 国家自然科学基金(批准号:10575074, 10975105, 10635010)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: eye@suda.edu.cn

成^[17],图1为系统结构示意图.放电装置由两块平行的圆电极板组成,电极直径为200 mm、间距为50 mm.上电极施加13.56,27.12或60 MHz的功率信号来产生等离子体,施加的功率根据SiCOH低k薄膜刻蚀所满足的条件确定.下电极施加2 MHz的功率信号来调节离子能量,功率在10—40 W之间.实验时,DF-CCP系统的真空用涡轮分子泵真空机组获得,本底真空度为 10^{-4} Pa,工作时的真空度为50 Pa.用CHF₃(纯度99.999%)作为放电气体,用质量流量计调节进气流量,实验时流量控制为10 ml/min.

用发射光谱测定 CHF₃ 放电等离子体中不同轴向空间位置的 F,CF₂ 基团的密度和等离子体电子温度.测量位置分别为下电极表面(A)、上下电极之间的中间位置(B)、上电极表面(C),如图1所示.采用荷兰的 AvaSpec-2048 型 8 通道光纤光谱仪测量 CHF₃ 放电等离子体的发射光谱,由于各通道分辨率的差异,光谱仪分辨率在 0.05—0.13 nm 之间.为了获得等离子体中基团的相对密度,实验添加了 5% 的 Ar 作为标定气体,采用 Ar 的 750.4nm 激发谱线作为标定谱线.由于 Ar 的添加量较小,Ar 的添加对放电等离子体的影响可以忽略.根据发射光谱中 F,CF₂ 基团发射谱线的相对强度 I_x 和 Ar 发射谱线的相对强度 I_{Ar} ,由下式计算等离子体中 F,CF₂ 基团的相对密度:

$$[C]_{F,CF_2} = I_x / I_{Ar} \quad (1)$$

由于 CHF₃ 等离子体的反应性和可能的薄膜沉积,为避免采用 Langmuir 探针测量电子温度带来的较大误差,实验采用光谱测温技术测定了等离子体的电子温度.根据发射光谱中 H_α (656.3 nm) 和 H_β (486.1 nm) 谱线的强度,按照下式确定电子激发温度 T_e ^[18]:

$$k_B T_e = (E_2 - E_1) \left[\ln \left(\frac{I_1 \lambda_1 g_2 A_2}{I_2 \lambda_2 g_1 A_1} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

其中 E_i 为激发能、 I_i 为发射光强度、 g_i 为统计权重、 λ_i 为发射光的波长、 A_i 为自发辐射的 Einstein 系数,对于 H 发射谱线,这些量可以从文献[19]中查得,如表1所示.

表1 用于电子激发温度计算的发射谱线参数

谱线	E_i/eV	λ_i/nm	g_i	$A_i/10^7 s^{-1}$
H_α	12.0875	656.3	6	6.47
H_β	12.7485	486.1	6	2.06

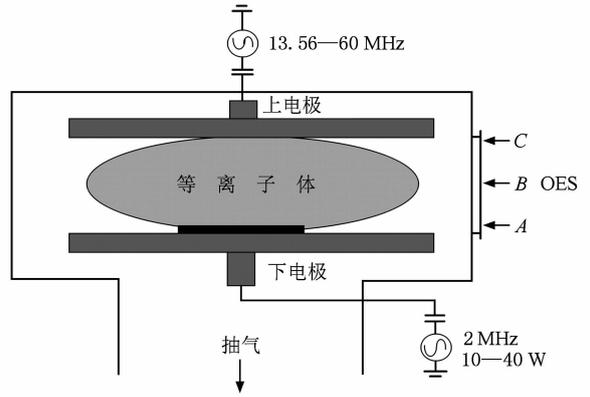


图1 双频电容耦合放电等离子体系统示意图

3. 实验结果与讨论

图2为 CHF₃ 的 13.56 MHz/2 MHz, 27.12 MHz/2 MHz 和 60 MHz/2 MHz DF-CCP 等离子体发射光谱图.从图中可见,CHF₃ 放电分解形成的主要基团为 CF₂ (220.0—280.0 nm), H_α (656.3 nm), H_β (486.1 nm) 和 F (703.7 nm). 根据 F,CF₂ 基团发射谱线的相对强度 I_x 和 Ar 发射谱线的相对强度 I_{Ar} ,由(1)式得到等离子体中 F,CF₂ 基团的相对密度,如图3—5所示.

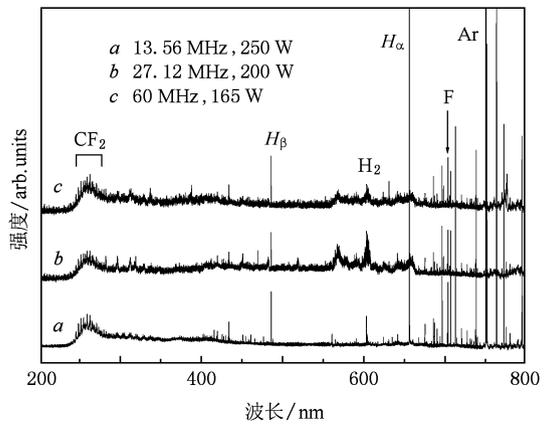


图2 CHF₃ DF-CCP 等离子体发射光谱图

图3为13.56 MHz/2 MHz 双频放电时等离子体中 F 和 CF₂ 基团的相对密度随 2 MHz 功率的变化关系,其中 13.56 MHz 源的功率为 250 W,2 MHz 源的功率从 10 W 增加到 40 W.由图可见,随着 2 MHz 功率的增大,CF₂ 相对密度的变化非常小,在 A 位置,CF₂ 相对密度在 0.040 (10 W)—0.041

(40 W)之间. 而 F 相对密度随 2 MHz 功率的增大呈线性增大, A, B 位置的 F 相对密度基本相同, 在 0.031(10 W)—0.084(40 W)之间; C 位置的相对密度略低, 在 0.031(10 W)—0.077(40 W)之间, 因此, 从电极之间的中间位置至下电极表面, F 的密度分布是基本均匀的.

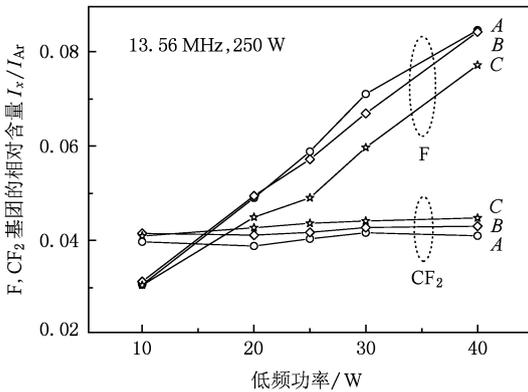


图3 13.56 MHz/2 MHz DF-CCP 等离子体中 F, CF₂ 基团相对密度

图4为 27.12 MHz/2 MHz 双频放电时等离子体中 F, CF₂ 基团的密度随 2 MHz 功率的变化关系, 其中 27.12 MHz 源的功率为 200 W. 由图可见, 随着 2 MHz 功率的增大, CF₂ 相对密度的变化仍比较小, 在 A 位置, CF₂ 相对密度在 0.039(10 W)—0.042(40 W)之间. F 相对密度随 2 MHz 功率的增大仍呈增大趋势, 但 A, B 位置的 F 密度不再相同. A 位置的 F 相对密度在 0.019(10 W)—0.097(40 W)之间; B 位置的 F 密度减小, 在 0.016(10 W)—0.081(40 W)之间; C 位置的 F 密度则更低, 在 0.013(10 W)—0.057(40 W)之间. 因此, 从上电极表面到下电极

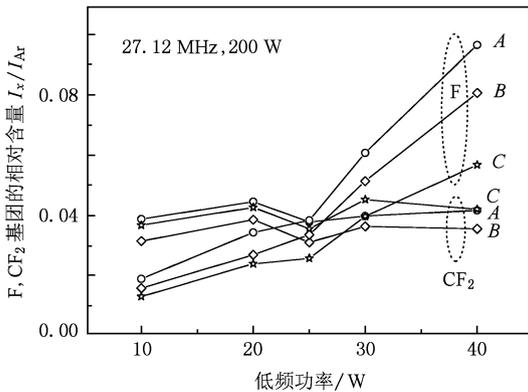


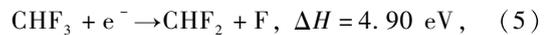
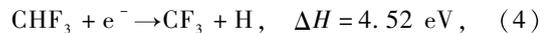
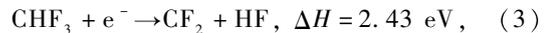
图4 27.12 MHz/2 MHz DF-CCP 等离子体中 F, CF₂ 基团相对密度

表面, F 的密度轴向分布的不均匀性增大. 与 13.56 MHz/2 MHz 比较, 虽然在 27.12 MHz/2 MHz 时高频功率下降到 200 W, 但 A 位置(40 W)的 CF₂ 基团密度却基本相同, 而 F 的密度有所增加.

图5为 60 MHz/2 MHz 双频放电时等离子体中 F, CF₂ 基团的相对密度随 2 MHz 功率的变化关系, 其中 60 MHz 源的功率为 165 W. 由图5可见, 随着 2 MHz 功率的增大, CF₂ 相对密度呈略减小趋势, 在 A 位置, CF₂ 相对密度从 0.092(10 W)减小到 0.077(40 W). F 相对密度仍然呈增大趋势, A 位置的 F 相对密度在 0.039(10 W)—0.117(40 W)之间, B 位置的 F 密度在 0.034(10 W)—0.091(40 W)之间, C 位置的 F 密度在 0.028(10 W)—0.070(40 W)之间. 因此, 从上电极表面到下电极表面, F 密度的轴向分布不均匀性进一步增大. 与 13.56 MHz/2 MHz, 27.12 MHz/2 MHz 的结果相比, CF₂ 相对密度有较大提高.

根据上述实验结果, 对于 13.56 MHz/2 MHz, 27.12 MHz/2 MHz 和 60 MHz/2 MHz 的 CHF₃ DF-CCP 等离子体, 增大下电极施加的 2 MHz 功率主要导致 F 基团密度的增大, 而将上电极功率源的信号频率从 13.56, 27.12 增大到 60 MHz, 则导致 CF₂ 基团的密度增大和电极之间 F 基团密度的轴向空间不均匀性增加.

在 CHF₃ DF-CCP 等离子体中, F, CF₂ 基团通常主要是通过电子-中性气体碰撞使 CHF₃ 分解而产生, CHF₃ 的基本分解反应如下^[20]:



其中 ΔH 为分解反应的反应热, 是反应进行所需的

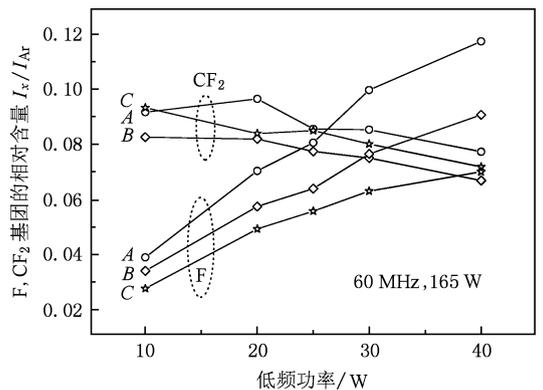


图5 60 MHz/2 MHz DF-CCP 等离子体中 F, CF₂ 基团相对密度

能量. 由于各反应所需能量的差异, F , CF_2 基团的相对密度应该决定于等离子体的电子温度. 图 6 为计算获得的等离子体电子温度分布, 由图 6 可见在 $13.56 \text{ MHz}/2 \text{ MHz}$ 双频放电时, 在不同空间位置, 等离子体的电子温度是存在一定差异的. 在接近下电极表面, 电子温度较高, 并且受低频功率的影响; 在中间位置和上电极表面, 电子温度逐步降低, 但基本不受低频功率的影响, 接近一个常数. 随着高频频率的增大, 由于施加功率的减小, 电子温度变得较低; 但重要的是电子温度的空间分布差异减小, 同时低频功率的影响也非常小.

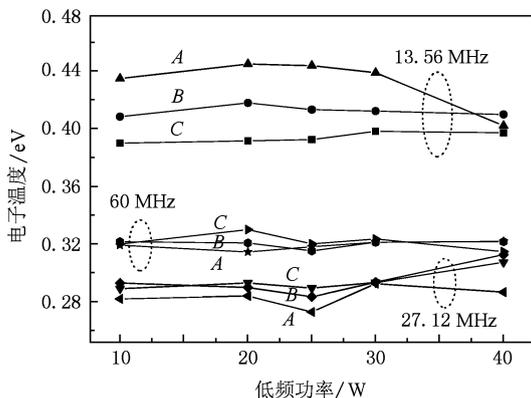


图 6 CHF_3 DF-CCP 等离子体的电子温度分布

将不同频率下的 F , CF_2 基团密度分布与电子温度的分布相比较, 可见 CF_2 基团的密度与电子温度的分布是相关的, 即随着频率的增大, 电子温度在降低, 而 CF_2 基团的密度在增大, 由于产生 CF_2 基团的反应 (3) 反应热较低, 电子温度的降低有利于提高反应 (3) 的概率, 使 CF_2 基团密度增大, 因此

CF_2 基团的产生主要是电子-中性气体碰撞的结果. 但是, F 基团密度的分布与电子温度的分布是矛盾的, 随着低频功率的增大, 虽然电子温度基本接近常数, 但 F 的密度却在增大, 并且当高频率下电子温度的空间分布差异非常小时, F 密度的空间分布差异却在增大, 因此 F 的主要产生机理不应是电子-中性气体碰撞过程所致.

在低温等离子体中, 离子-中性气体碰撞是使 CHF_3 分解的另一种可能机理. 在高频频率升高和低频功率增大对等离子体特性影响的研究工作中, Lee 等^[21-23] 发现频率的升高可以导致离子能量分布函数向高能端飘移, Huang 等^[24] 发现低频功率的增大可以导致高能离子数目的增加, Li 等^[25] 从实验上证实低频功率的增大可以导致离子能量的增大, 因此, 高频频率的升高和低频功率增大所致的 F 基团密度的增大与离子能量的增大有关, 是离子-中性气体碰撞概率增大的结果.

4. 结 论

本文研究了用于 $SiCOH$ 低 k 薄膜刻蚀的 CHF_3 气体在 $13.56 \text{ MHz}/2 \text{ MHz}$, $27.12 \text{ MHz}/2 \text{ MHz}$, $60 \text{ MHz}/2 \text{ MHz}$ 双频电容耦合放电时的等离子体性质. 实验发现 2 MHz 功率的增大主要导致 F 基团密度的增大, 而高频频率从 13.56 , 27.12 增大到 60 MHz , 导致 CF_2 基团的密度增大和电极之间 F 基团密度的轴向空间不均匀性增加. 根据电子温度的分布规律和离子能量随高频源频率的变化关系, CF_2 基团的产生主要是通过电子-中性气体碰撞过程, 而 F 基团的产生是离子-中性气体碰撞的结果.

[1] Shamiryan D, Abell T, Iacopi F, Maex K 2004 *Mater. Today* **7** 34
 [2] Maex K, Baklanov M R, Shamiryan D, Iacopi F, Brongersma S H, Yanovitskaya Z S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8793
 [3] Abe H, Yoneda M, Fujiwara N 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 1435
 [4] Tatsumi T 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6716
 [5] Eon D, Raballand V, Cartry G, Cardinaud C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3951
 [6] Ning Z Y, Cheng S H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1950 (in Chinese) [宁兆元、程珊华 1999 物理学报 **48** 1950]
 [7] He L R, Gu C M, Shen W Z, Cao J C, Ogawa H, Guo Q X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4938 (in Chinese) [荷莉蓉、顾春明、沈文

忠、曹俊诚、小川博司、郭其新 2005 物理学报 **54** 4938]
 [8] Lü L, Gong X, Hao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1128 (in Chinese) [吕玲、龚欣、郝跃 2008 物理学报 **57** 1128]
 [9] Ma X T, Zheng W H, Ren G, Fan Z C, Chen L H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 977 (in Chinese) [马小涛、郑婉华、任刚、樊中朝、陈良惠 2007 物理学报 **56** 977]
 [10] Ishihara K, Shimada T, Yagisawa T, Makabe T 2006 *Plasma Phys. Contr. Fusion* **B 48** 99
 [11] Miyauchi M, Miyoshi Y, Petrović Z L, Makabe T 2007 *Solid-State Electron.* **51** 1418
 [12] Denda T, Miyoshi Y, Komukai Y, Goto T, Petrović Z L, Makabe T 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 870

- [13] Uchida S, Takashima S, Hori M, Fukasawa M, Ohshima K, Nagahata K, Tatsumi T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 073303
- [14] Kinoshita K, Noda S, Morishita S, Itabashi N, Okigawa M, Sekine M, Inoue M 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 1520
- [15] Georgieva V, Bogaerts A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023308
- [16] Ye C, Xu Y J, Huang X J, Ning Z Y 2009 *Thin Solid Films* (to be appeared)
- [17] Xu Y J, Ye C, Huang X J, Yuan J, Xing Z Y, Ning Z Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2942
- [18] Qayyum A, Zeb S, Naveed M A, Ghauri S A, Zakaullah M, Waheed A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 103303
- [19] Chingsungnoen A, Wilson J I B, Amornkitbamrun V, Thomas C, Burinprakhon T 2007 *Plasma Sourc. Sci. Technol.* **16** 434
- [20] Takahashi K, Hori M, Goto T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 4745
- [21] Wang S, Xu X, Wang Y N 2007 *Phys. Plasma* **14** 114501
- [22] Gahan D, Dolinaj B, Hopkins M B 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 033502
- [23] Lee J K, Manuilenko O V, Babaeva N Y, Kim H C, Shon J W 2005 *Plasma Sourc. Sci. Technol.* **14** 89
- [24] Huang X J, Xin Y, Yuan Q H, Ning ZY 2008 *Phys. Plasma* **15** 073501
- [25] Li X S, Bi Z H, Chang D L, Li Z C, Wang S, Xu X, Xu Y, Lu W Q, Zhu A M, Wang Y N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 031504

CHF₃ dual-frequency capacitively coupled plasma*

Hu Jia Xu Yi-Jun Ye Chao[†]

(School of Physics Science and Technology, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Thin Films, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 27 September 2008; revised manuscript received 28 June 2009)

Abstract

This paper investigates the intermediate gas phase in the CHF₃ dual-frequency capacitively couple plasma (DF-CCP) driven by the high-frequency (HF) of 13.56 MHz, 27.12 MHz or 60 MHz and the low-frequency (LF) of 2 MHz power sources, which was used to etch the SiCOH low dielectric constant (low-*k*) films. The increasing of 2 MHz LF power led to the increase of F radical concentration, and the increasing of HF frequency from 13.56 MHz and 27.12 MHz to 60 MHz led to the increase of CF₂ concentration and a poor spatial uniformity of F radical between the electrodes. According to the electron temperature distribution at different LF power and HF frequency, and the dependence of ion energy on the high frequency, the CF₂ radicals were found to come from the CHF₃ dissociation by the electron-neutrals collisions, and the F radical from the CHF₃ dissociation induced by the ions-neutrals thermal collisions.

Keywords: dual-frequency capacitively couple discharge, CHF₃ plasma

PACC: 5280P, 8230

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10575074, 10975105, 10635010).

[†] Corresponding author. E-mail: cye@suda.edu.cn