

低能 Cl 原子刻蚀 Si(100) 表面的分子动力学模拟*

贺平逆¹⁾²⁾ 宁建平¹⁾ 秦尤敏¹⁾ 赵成利¹⁾ 苟富均^{1)3)†}

1)(贵州大学等离子体与材料表面作用研究所,贵阳 550025)

2)(贵州大学理学院,贵阳 550025)

3)(荷兰皇家科学院等离子体研究所,荷兰 2300)

(2010年4月30日收到;2010年7月19日收到修改稿)

使用分子动力学模拟方法研究了不同能量(0.3—10 eV)的Cl原子对表面温度为300 K的Si(100)表面的刻蚀过程.模拟中采用了 Tersoff-Brenner 势能函数来描述 Cl-Si 体系的相互作用.模拟结果显示,随着入射 Cl 原子在表面的吸附达到饱和, Si 表面形成一层富 Cl 反应层.这和实验结果是一致的.反应层厚度随入射能量增加而增加.反应层中主要化合物类型为 SiCl,且主要分布于反应层底部.模拟结果发现随初始入射能量的增加, Si 的刻蚀率增大.在入射能量为 0.3, 1 和 5 eV 时,主要的 Si 刻蚀产物为 SiCl₄.在入射能量为 10 eV 时,主要的 Si 刻蚀产物为 SiCl_x (x < 4).分析表明随着入射能量的增加, Cl 对 Si 的刻蚀从化学刻蚀向物理刻蚀转变.

关键词: 分子动力学, Cl 刻蚀 Si, 分子动力学模拟, 微电子机械系统

PACS: 52.65.Yy, 52.77.Bn, 81.65.Cf

1. 引言

目前,等离子体刻蚀工艺已被广泛应用于大规模集成电路(LSI)和微电子机械系统(MEMS)生产制造领域^[1-6].长期以来,人们一直在使用卤基(F, Cl, Br)等离子体对硅材料进行刻蚀^[7-11].深入了解 Cl₂ 等离子体刻蚀 Si 的刻蚀机理,对于改善刻蚀工艺,提高刻蚀效率,具有重要意义^[1].

Cl₂ 等离子体对 Si 的刻蚀,主要是利用等离子体中的离子(Cl⁺, Cl₂⁺等)和自由活性基团(Cl)与 Si 表面原子相互作用,通过生成易挥发的 SiCl₄ 或者溅射 SiCl_x (x < 4)来达到对 Si 的刻蚀目的^[1,12].虽然通过大量的实验研究,人们对刻蚀过程有一定的了解^[1,4,5,12].但由于等离子体环境异常复杂以及刻蚀过程中伴随着大量复杂的物理、化学反应^[1,3,12].目前人们很难利用现有的实验手段对刻蚀过程进行实时和原位的分析来获得刻蚀的动力学数据,因此刻蚀机理并没有被完全了解^[13,14].

分子动力学(MD)模拟方法因能方便地获得实验很难获得的原子级别的微观动力学数据,实现对

刻蚀过程的原位和实时的分析,目前被广泛应用于等离子体刻蚀研究^[15-24].Hanson 等人使用 MD 模拟方法研究了 Cl⁺ 离子(初始入射能量在 15—200 eV 之间)对 Si 的刻蚀,发现 Si 的刻蚀量依赖于 Cl⁺ 离子的入射能量,并被实验所证实^[23].Humbird 和 Graves 利用 MD 模拟方法研究了不同温度下 F 和 Cl 原子对 Si 表面的自发刻蚀现象^[17].他们的模拟结果表明在 300 K 时,Cl 原子对 Si 的刻蚀率(Si 刻蚀量与 Cl 入射剂量的比值)约为 0.005,主要刻蚀产物为 SiCl₄,这和相关实验结果符合得很好.目前对含 Cl₂ 等离子体对 Si 刻蚀的 MD 模拟研究主要集中在入射能量较大(>15 eV)的 Cl⁺ 对 Si 的刻蚀研究上^[15,16,18].但在含 Cl₂ 等离子体环境中,广泛存在有 Cl 自由基,且对刻蚀过程有重要的影响^[17].而对于入射能量较低(<15 eV)的 Cl 自由基与 Si 的相互作用研究却少有报道.

本文通过 MD 模拟方法考察了低能(能量范围在 0.3—10 eV 之间)Cl 原子刻蚀 Si 的动态过程.从刻蚀率、表面结构变化和刻蚀产物等方面,着重分析了入射能量分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 时对刻蚀过程的影响.根据模拟结果对刻蚀产物的产生机理进

* 贵州省优秀青年科技人才培养计划(批准号:700968101)和国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(批准号:2009GB104006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: g. fujun@ hotmail. com

行了讨论和揭示. 对 Cl_2 等离子体刻蚀 Si 的处理方法上有一定参考价值.

2. 模型和模拟方法

在我们的 MD 模拟过程中, 模拟体系中原子的位置和速度利用 Velocity-Verlet 算法^[25] 对牛顿运动方程求解获得. 原子间的相互作用力通过对原子相互作用势能求导获得. 势能函数利用 Humbird 和 Graves 建立的用于 Si-Cl 体系的 Tersoff-Brenner (TB) 函数^[26]. 该势能函数及其参数的建立均基于理论和实验数据^[17,26]. 对于 Humbird 和 Graves 建立的用于 Si-Cl 体系的 TB 函数的具体描述和参数设置, 可参见文献[26]. Humbird 等人^[17] 采用该势能函数成功的预测了 Cl 对 Si 的自发刻蚀现象, 获得了和实验一致的结果.

本次模拟中初始样品是一个由 1152 个硅原子组成的晶体硅 Si (100). 样品最表层包含 72 个 Si 原子(定义为 1 ML), 底部的两层原子固定, 使其不会因为入射原子的轰击产生空间整体平移. 样品的 x 和 y 方向(平行于样品表面)采用周期性边界条件. Cl 原子的初始入射位置由系统随机设定且与样品原子间无相互作用, 入射方向垂直于表面. 模拟的时间步长设为 0.5 fs. 对单个粒子而言, 作用总时间为 1 ps. 粒子入射是连续进行的, 之间没有时间间隔. 在每次入射结束, 将检查产物. 当粒子与表面的结合能小于阈值(E_b)时, 其就被认为与表面发生了热脱附并生成产物, 符合这个标准的产物将从样品中移除. 阈值表达如下式^[27]:

$$E_b = k_B T \ln(\tau A), \quad (1)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 是表面温度, τ 是时间常数, A 是常量. 本次模拟中 τ 和 A 的取值分别为 1 μs 和 10^{12} s^{-1} ^[27]. 样品温度设为 300 K, 并使用 Berendsen 温度控制机理来确保刻蚀过程中样品温度的恒定^[28].

3. 模拟结果与分析

为了了解 Cl 原子在表面的吸附情况, 图 1 给出了初始入射能量(E_i)分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 时, Cl 原子在 Si 表面的沉积量和入射剂量之间的关系. 从图 1 可以发现在不同入射能量下, 开始阶段 (<1 ML) 几乎所有入射 Cl 原子都沉积于 Si 表面. 当 Cl

入射量达到约 2—3 ML 后, Cl 原子在 Si 表面的量达到饱和. 与 E_i 等于 0.3 和 1 eV 时的情况相比, E_i 为 5 和 10 eV 时的 Cl 在表面的沉积量随着 Cl 的持续入射起伏较大. 为了让模拟结果具有统计意义, 图中我们还给出了不同 E_i 下, Cl 的平均沉积量. 可以看到 Cl 原子的平均沉积量随 E_i 增加而增加.

模拟结果显示, 伴随着 Cl 原子在表面的吸附, 初始样品 Si 表面形成了氯化反应层(包含 Cl 的区域). 这一现象在 Herman 和 Donnelly 等人利用激光诱导热解析(laser-induced thermal desorption)方法研究 Cl_2 等离子体刻蚀 Si(100) 过程的实验中得到证实^[29]. 他们发现随着 Cl_2 等离子体入射剂量的增加, Si 表面会迅速形成一个稳态的含 Cl 反应层. 图 2 给出了不同 E_i 下, 达到稳态时含 Cl 反应层中 SiCl_x ($x < 4$) 的平均密度. 从图中可以看出在所有 E_i 下, 反应层中 SiCl 所占比例最高, 其次为 SiCl_2 , 而 SiCl_3 所占比例最低. 不同 E_i 下 SiCl, SiCl_2 和 SiCl_3 的密度和比例均不相同. 这表明 E_i 对含 Cl 反应层的结构有一定的影响. 需要指出的是, 反应层中不包含 SiCl_4 . 这是由于 SiCl_4 易挥发, 与表面结合力很弱. 通过对前面提到的(1)式的计算得知, 当粒子与表面的结合能小于约 0.4 eV 时, 我们即认为该粒子与表面发生了热脱附, 成为产物. 因此在模拟过程中, 一旦表面形成了 SiCl_4 , 其立即被作为刻蚀产物从基体中去除.

下面, 看不同 E_i 下 Si, Cl 原子和 SiCl_x ($x < 4$) 在反应层中的分布情况. 图 3 和图 4 分别给出了在 Cl 入射剂量达到 15 ML 时, E_i 分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 时, 含 Cl 反应层中 Si, Cl 原子和 SiCl_x ($x < 4$) 的深度分布情况. 先来看 Cl 原子在反应层中的分布. 从图 3 中我们可以看到, 随着 E_i 的增加, 由于刻蚀

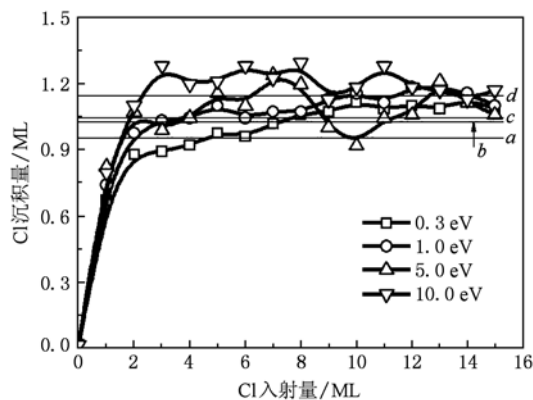


图 1 不同初始入射能量下 Cl 的沉积量与入射剂量的关系(a, b, c 和 d 分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 下 Cl 的平均沉积量)

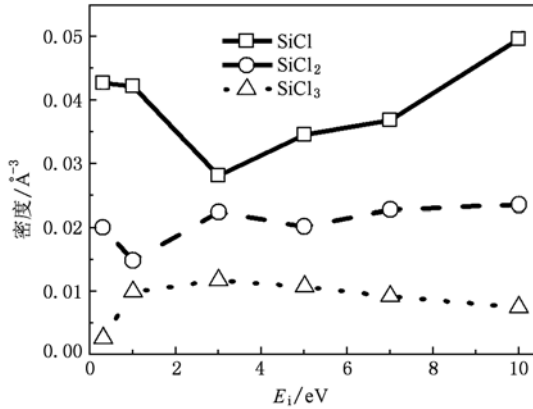


图2 不同入射能量下,表面含 Cl 反应层中, SiCl_x ($x < 4$) 的平均密度

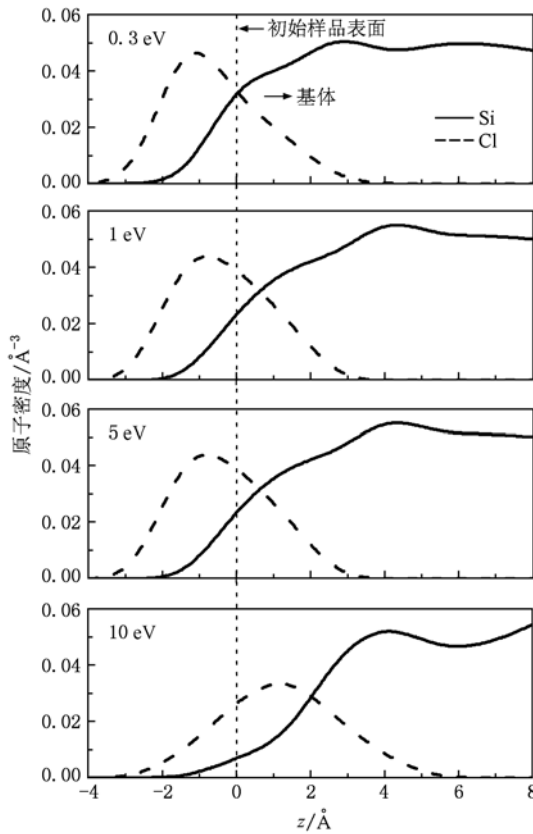


图3 入射 15 ML Cl 后,不同入射能量下反应层中 Si, Cl 原子沿深度 z 方向的分布情况

的原因,更多数量的 Cl 深入基体,并到达距表面更深的区域,此现象在 E_i 等于 10 eV 时,尤其明显.从图 3 中还可以看到,含 Cl 反应层的厚度随 E_i 增加而增加.再看 SiCl_x ($x < 4$) 在反应层中的分布,图 4 显示所有 E_i 下,反应层中的 SiCl 均比 SiCl_2 和 SiCl_3 更加深入基体,反应层表面富含 SiCl_2 和 SiCl_3 . 相对

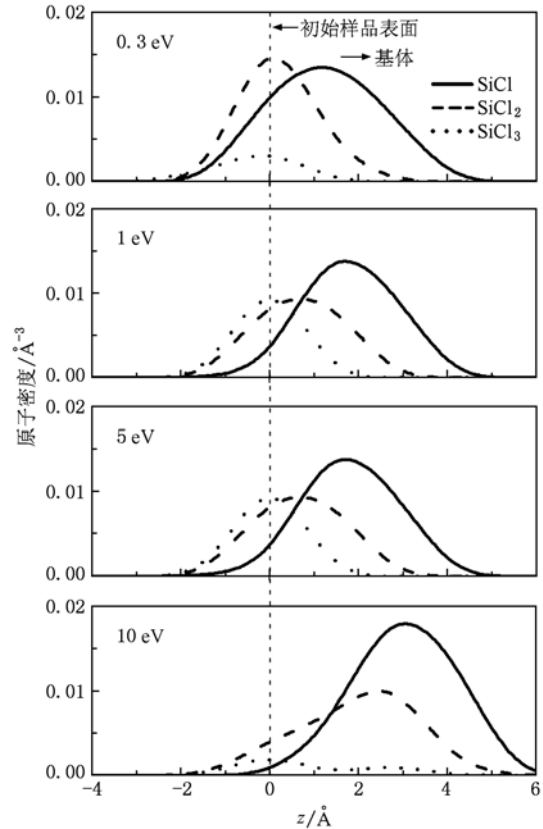


图4 入射 15 ML Cl 后,不同入射能量下反应层中 SiCl_x ($x < 4$) 沿深度 z 方向的分布情况

于其他 E_i 下的情况, E_i 为 10 eV 时, SiCl_x ($x < 4$) 的峰值距表面最深.其中 SiCl 的峰值出现在初始表面下方约 3 Å 的位置,而 SiCl_2 和 SiCl_3 的峰值分别出现在距初始表面下方约 2.5 和 0 Å 位置.

从图 3 可以初步看到,入射 Cl 原子的 E_i 越大,对表面 Si 的刻蚀越显著.为了清楚的了解上述不同 E_i 下,Cl 对 Si 的刻蚀情况,图 5 给出了 E_i 分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 时, Si 的刻蚀量和 Cl 入射剂量之

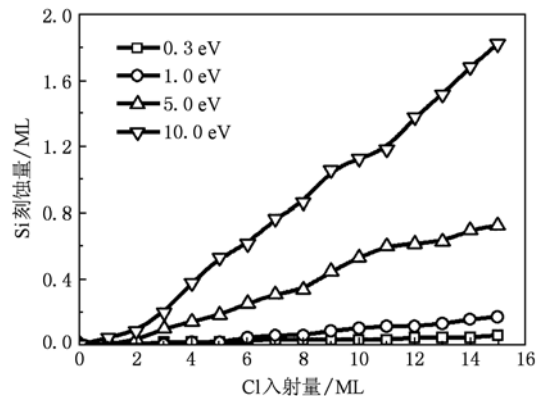


图5 不同入射能量下 Si 的刻蚀率

间的关系. 从图 5 可以看到, 在 E_i 为 0.3 和 1 eV 时, 稳态时刻蚀率很低, 分别约为 0.003 和 0.011. 而在 E_i 为 5 和 10 eV 时, 稳态刻蚀率分别约为 0.048 和 0.121. 这表明 Si 的刻蚀率随 E_i 增加而增加.

表 1 不同入射能量(E_i)下的主要产物种类及数量

产物类型 ($x > 1, y > 4$)	产物数量/ML			
	$E_i = 0.3$ eV	1 eV	5 eV	10 eV
Cl	11.403	11.264	8.083	6.208
Cl ₂	1.167	1.042	1.750	1.389
SiCl	0.000	0.000	0.000	0.028
SiCl ₂	0.000	0.000	0.014	0.236
SiCl ₃	0.000	0.000	0.002	0.012
SiCl ₄	0.056	0.167	0.486	0.264
Si _x Cl _y	0.000	0.000	0.042	0.194

在化学反应和粒子碰撞的共同作用下, 部分和表面弱结合的粒子会脱离表面而成为产物. 表 1 列出了, 在入射 Cl 的剂量达到 15 ML, E_i 分别为 0.3, 1, 5 和 10 eV 时, 主要的产物类型及数量. 从表 1 的数据可以看出, 随着 E_i 的增加, 产物种类增加. 单质原子 Cl 在所有产物中所占比例最大, 其数量随 E_i 增加而减少. 这表明饱和含 Cl 层削弱了 Cl 在表面的吸附, 而较大的 E_i 可提高 Cl 在表面的吸附能力. 不同 E_i 下的含 Si 刻蚀产物中, 挥发性产物分子 SiCl₄ 所占比例最大. 在 0.3, 1, 5 和 10 eV 时, 不同 E_i 下含 Si 刻蚀产物中 SiCl₄ 所占百分比分别为 100%, 100%, 89% 和 36%, 其数量随 E_i 增加而增加. 在 0.3 和 1 eV 时, 没有发现 SiCl_x ($x < 4$) 产物. 这和 Humbird 与 Graves 等^[17] 研究 Cl 对 Si 表面的自发刻蚀现象时得到的刻蚀产物为 100% SiCl₄ 的结论是一致的. 在 E_i 等于 10 eV 时, 主要的含 Si 刻蚀产物为 SiCl_x ($x < 4$); 另外, 对于 SiCl_x ($x < 4$) 刻蚀产物, SiCl₂ 的量最多. 上述分析表明, E_i 对产物数量和类型有一定影响.

4. 讨 论

随着入射 Cl (能量为 0.3—10 eV) 在 Si 表面的沉积, 表面将形成含 Cl 的反应层. 同时发生 Cl 对 Si 的刻蚀现象. 下面我们将对不同入射能量下的含 Si 刻蚀产物的构型和原子来源以及与表面的作用势能进行进一步分析, 以揭示不同入射能量下 Cl 刻蚀

Si 的刻蚀机理. 首先, 根据文献[24], 本文 Cl 刻蚀 Si 的刻蚀机理模型包括: 1) 当一个荷能 Cl 轰击 Si 样品表面时, 样品表面的 Si 因碰撞而获得足够的动能并离开表面成为刻蚀产物. 刻蚀产物为单原子 Si. 这种现象定义为物理溅射. 2) 如果 Cl 与样品表面 Si 原子发生化学反应, 生成易挥发性分子. 这些易挥发分子发生热脱附而成为刻蚀产物. 此现象定义为化学溅射. 3) 如果刻蚀产物是通过物理碰撞进行能量传递, 使得易挥发分子脱离表面而产生的. 这种现象定义为化学增强的物理溅射. 在这里, 把 1) 和 3) 归为物理刻蚀, 2) 归为化学刻蚀.

利用上述模型, 对不同 E_i 下的含 Si 刻蚀产物的构型和原子来源以及与表面的作用势能进行了进一步的分析. 图 6 给出了不同 E_i 下, 由化学刻蚀 C 和物理刻蚀 P 产生的 Si 的刻蚀量占对应入射能量下 Si 刻蚀总量的比例. 从图中可以看出, 在 E_i 为 0.3, 1 eV 时, Cl 只通过化学刻蚀对 Si 进行刻蚀. 3 和 5 eV 时, 主要的刻蚀机理为化学刻蚀. 在 7 和 10 eV 时, 物理刻蚀是主要的刻蚀机理. 以上分析表明随着入射能量的增加, 在我们的研究范围内, Cl 对 Si 的刻蚀有从化学刻蚀为主向物理刻蚀为主转变的趋势.

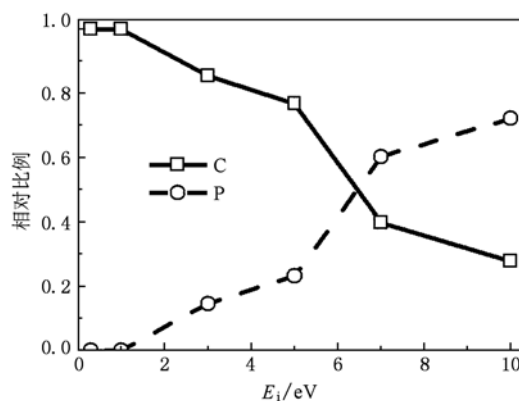


图 6 不同入射能量下, 化学刻蚀 C 和物理刻蚀 P 产生的 Si 的刻蚀量占对应入射能量下 Si 刻蚀总量的比例

5. 结 论

通过对温度为 300 K 时, 以不同能量 (0.3—10 eV) 垂直入射的 Cl 与晶体 Si (100) 表面的相互作用过程的分子动力学模拟. 发现所有入射能量下, 随着入射 Cl 原子在 Si 表面的沉积, Si 表面会迅速形成饱和的含 Cl 反应层, 其厚度随入射能量增加

而增加. 反应层中主要化合类型为 SiCl , 其次为 SiCl_2 和 SiCl_3 . SiCl 主要分布于反应层底部靠近基底位置. Cl 对 Si 的刻蚀率随入射能量增加而增加. 在入射能量为 0.3, 1 和 5 和 10 eV 时, 刻蚀率分别为 0.003, 0.011, 0.048 和 0.121. 入射能量为 0.3, 1 和 5 eV 时, 主要的刻蚀产物为 SiCl_4 , 主要的刻蚀机理是化学刻蚀. 入射能量为 10 eV 时, 主要的刻蚀产物

为 $\text{SiCl}_x (x < 4)$, 主要的刻蚀机理为物理刻蚀. 随着入射能量的增加, Cl 对 Si 的刻蚀有从化学刻蚀为主向物理刻蚀为主转变的趋势.

在本文撰写过程中, 得到了比利时安特卫普大学化学系 PLASMANT 课题组 A. Bogaerts 教授的悉心指导. 在此对她表示由衷感谢.

- [1] Janseny H, Gardeniers H, Boer M D, Miko, Elwenspoek, Fluitman J 1996 *J. Micromech. Microeng.* **6** 14
- [2] Athavale S D, Economou D J 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 3702
- [3] Dai Z L, Mao M, Wang Y N 2006 *Physics* **35** 698 (in Chinese) [戴忠玲、毛明、王友年 2006 物理 **35** 698]
- [4] Yugo O, Ono K 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 1425
- [5] Teraoka, Yuden, Nishiyama, Iwao 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3355
- [6] Rangelow I W, Löschner H 1995 *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** 2394
- [7] Aldao C M, Agrawal A, Butera R E, Weaver J H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 125303
- [8] Lu D J, Jiang Z D 2007 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **27** 25 (in Chinese) [卢德江、蒋庄德 2007 真空科学与技术学报 **27** 25]
- [9] Rutkūnienė Ž, Grigonis A, Réza A, Babonas J G, Jotautis A 2003 *Physics and Chemistry of Solid State* **4** 407
- [10] Samukawa S, Jinnai B, Oda F, Morimoto Y 2007 *Jpn. J. Appl. Phys* **46** L64
- [11] Gou F, Gleeson M A, Kleyn A W 2007 *Surf. Sci.* **601** 76
- [12] Kolfshoten A W, Haring R A, Haring A, Vries A E 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 3813
- [13] Agrawal A, Butera R E, Weaver J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 136104
- [14] Materer N, Goodman R S, Leone S R 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3261
- [15] Ohta H, Hamaguchi S 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6679
- [16] Hanson D E, Kress J D, Voter A F 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5983
- [17] Humbird D, Graves D B 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 791
- [18] Barone, Robinson, Graves 1996 *IEEE T. Plasma. Sci.* **24** 77
- [19] Ohta H, Hamaguchi S 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 2373
- [20] Yan C, Lü H F, Zhang C, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1351 (in Chinese) [严超、吕海峰、张超、张庆淦 2006 物理学报 **55** 1351]
- [21] Jia Z M, Yang G Q, Chen Z N, Liu X H, Zhou S C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1809 (in Chinese) [郑正明、杨根庆、程兆年、柳襄怀、邹世昌 1994 物理学报 **43** 1809]
- [22] Dai Y B, Shen H S, Zhang Z M, He X C, Hu X J, Sun F H, Xin H W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 244 (in Chinese) [戴永兵、沈荷生、张志明、何贤昶、胡晓君、孙方宏、莘海维 2001 物理学报 **50** 244]
- [23] Hanson D E, Voter A F, Kress J D 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3552
- [24] Gou F, Kleyn A W, Gleeson M A 2008 *Int. Rev. Phys. Chem.* **27** 229
- [25] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [26] Humbird D, Graves D B 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2405
- [27] Abrams C F, Graves D B 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5938
- [28] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [29] Herman I P, Donnelly V M, Cheng C C, Guinn K V 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 2410

Molecular dynamics simulations of low-energy Cl atoms etching Si(100) surface*

He Ping-Ni¹⁾²⁾ Ning Jian-Ping¹⁾ Qin You-Min¹⁾ Zhao Cheng-Li¹⁾ Gou Fu-Jun^{1)3)†}

1) (*Institute of Plasma Surface Interactions, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

2) (*College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

3) (*FOM Institute for Plasma Physics, 3439 MN Nieuwegein, Netherlands*)

(Received 30 April 2010; revised manuscript received 19 July 2010)

Abstract

In this study, molecular dynamics simulation method is used to investigate the interactions of Cl continuously bombarding a crystalline Si (100) surface in an incident energy range of 0.3—10 eV. The surface temperature is set to be 300 K for all the incident energies. The improved Tersoff-Brenner type potential is employed. The simulation results show that a Cl-rich reaction layer is formed on the surface due to Cl continuously bombarding. The SiCl group is the predominant species in the reaction layer. The thickness of the reaction layer increases with incident energy. The etching ratio increases with incident energy increasing. The main etching product is SiCl₄ when the incident energies are 0.3, 1 and 5 eV, but it is SiCl_x ($x < 4$) when the incident energy is 10 eV. With the incident energy increasing, the main etching mechanism changes from chemical etching to physical etching.

Keywords: molecular dynamics, Cl etching Si, molecular dynamics simulation, MEMS

PACS: 52.65.Yy, 52.77.Bn, 81.65.Cf

* Project supported by the Outstanding Young Scientific and Technological Personnel Training Program of Guizhou Province, China (Grant No. 700968101) and the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) Program Special (Grant No. 2009GB104006).

† Corresponding author. E-mail: g.fujun@hotmail.com