

F 等离子体刻蚀 Si 中 Lag 效应的分子动力学模拟*

王建伟^{1)2)†} 宋亦旭²⁾ 任天令¹⁾ 李进春²⁾ 褚国亮²⁾

1) (清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

2) (清华大学, 信息科学与技术国家实验室, 北京 100084)

(2013 年 8 月 7 日收到; 2013 年 9 月 4 日收到修改稿)

通过分子动力学模拟的方法对感应耦合等离子体刻蚀中 Lag 效应的产生机理进行了研究. 研究表明, 在刻蚀过程中普遍存在 Lag 效应, 宽槽的刻蚀率明显比窄槽的刻蚀率要高, 这是由于宽槽更有利于产物从槽中的逸出; 窄槽中产物从槽中逸出的速率较低, 较多的产物拥挤在窄槽中降低了入射的 F 等离子体入射的速度, 从而降低了 F 等离子体到达 Si 表面的能量, 而相同条件下, 刻蚀率随能量的降低而降低; 另一方面, 窄槽中入射的等离子体与槽壁的距离较近, 使得入射的 F 更容易与槽壁表面的 Si 的悬挂键结合沉积在槽壁表面, 使刻蚀出的槽宽度变窄, 进一步影响到后继粒子的入射; Lag 效应随槽宽的减小而增强, 随温度的升高而减弱, 随入射粒子能量的升高而增强.

关键词: 分子动力学, Lag 效应, 刻蚀, 刻蚀率

PACS: 52.65.-y, 52.65.Yy, 61.43.Bn

DOI: 10.7498/aps.62.245202

1 引言

等离子体刻蚀技术已经普遍应用于集成光学、光电子学和微机电系统 (micro-electro-mechanical systems, MEMS) 以及大规模集成电路 (large scale integration, LSI) 的设计与制造领域. 高密度等离子体如感应耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 和电子回旋共振 (electron cyclotron resonance, ECR) 刻蚀技术的成熟使得刻蚀高深宽比的沟槽图形成成为可能, 而且高深宽比的硅结构 (high aspect ratio silicon, HARS) 能够使器件具有更高的灵敏度^[1-3]. 目前, 对等离子体刻蚀的报导比较多, 如 Wang 等^[4] 研究了 GaN 基发光二极管 (light-emitting diode, LED) 侧壁 ICP 刻蚀中温度与能量的影响. 由于等离子体环境以及表面反应的复杂性, 刻蚀的反应机理目前还不是很清楚. 在工业生产中, 普遍关心的一个问题是刻蚀速率, 而对刻蚀速率研究较多的是 Lag 效应. 所谓 Lag 效应就是指刻蚀速率会随深宽比的增加而显著下降, 相同条件下窄槽通常比宽槽的刻蚀速度慢. 这样, 刻蚀较大的

深宽比的槽型就会比较困难. 为了抑制 Lag 效应对刻蚀的影响, 研究者做了大量实验研究, 如 Robert Boshch^[5] 公司提出了一项 TMDE (time multiplexed deep etching) 专利技术, 它描述了一个“刻蚀 - 钝化 - 刻蚀”的循环过程, 用来实现硅的深槽刻蚀. 由于等离子体环境的复杂性和其微观量级下反应过程较难通过实验方法进行研究, 数值模拟显得尤为重要, 如章海锋等^[6] 通过有限差分法研究了具有单一缺陷层的一维磁化等离子体光子晶体的缺陷特性; Wang 和 Huang 等^[7] 用数值模拟方法研究了激光脉冲之间的相互作用和低密度等离子体基于流体力学的逼近; Wang 等^[8] 提出了一种针对栅极增强等离子体源离子注入 (GEPSII) 技术的数值模型; 丁学成等^[9] 用蒙特卡罗方法研究了初始溅射粒子密度对其传输中的密度和速度分布以及环境气体密度分布的影响; 文献 [10-12] 对 F, Cl 以及 CF³⁺ 等元素对 Si 和 SiC 的刻蚀机理进行了研究. 目前针对 Lag 效应的实验和数值模拟研究中, 都只是对其刻蚀的方法及其参数做出调整来改善 Lag 效应^[13-16], 对 Lag 效应产生的机理研究还比较少. 本文通过分子动力学 (MD) 方法研究了 F 刻蚀 Si 中

* 国家科技重大专项 (批准号: 2011ZX02403-2) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jlu982309@126.com

产生 Lag 效应的过程, 并对其产生机理进行了讨论.

2 模拟方法

采用改进的 Stillinger-Weber (SW) 势函数^[17], 用 MD 方法模拟了 F 刻蚀 Si 表面的过程. 模型如图 1 所示, Si 晶体基底模型分别在 $X(1\ 0\ 0)$, $Y(0\ 1\ 0)$, $Z(0\ 0\ 1)$ 方向上进行堆垛, 模型大小为 $(21.712 \times 10.856 \times 21.712)\text{ nm}^3$, 模型共包含 256000 个 Si 原子. 在模拟过程中, 采用 F 原子垂直于 Si 基底表面向下入射, 入射位置在 X, Y 方向上由随机数随机指定, 在 Z 方向上距离 Si 基底表面 10 nm. 为了避免随机生成的入射粒子在刚生成时由于距离太近而互相干涉, 设定入射的 F 原子之间的间距为 0.5 nm. 同时, 将基底最下端四层原子固定从而避免基底模型由于受到入射 F 原子冲击而产生位移.

由于受到计算条件的限制, 模型所能模拟的原子数量不能太大, 为了避免尺寸效应的影响, Si 基底在 X 和 Y 方向上分别采用周期性边界条件, 并在 Z 方向上采用自由边界条件. Si 基底的晶格常数取为 0.357 nm, 时间步长选取 0.001 fs; 入射的 F 原子能量分别为 5 和 50 eV; 基底的温度选取 300, 600 和 900 K; 刻蚀槽的宽度为 2, 5 和 10 nm 三种情况. 为了保证三种槽刻蚀中入射剂量相同, 根据槽的宽度比例设置入射粒子的数量, 如在 2 nm 宽的槽上方每次随机产生 2 个入射粒子, 在 5 nm 宽槽上方随机产生 5 个入射粒子, 同样, 在 10 nm 宽槽上方随机产生 10 个入射粒子. 在等离子体环境中存在大量的原子、离子以及中性粒子. 这里需要特别指出的是, 当离子经过加速到达距离基底表面附近时会发生二次放电从而生成原子, 所以在模拟中只考虑 F 原子的刻蚀过程. 携有能量的 F 原子到达基底表面后会与表面的 Si 原子的自由的悬挂键结合沉积在表面或者进入基体内部与内部的 Si 原子的悬挂键结合.

在模拟过程中, 原子的位置坐标与速度通过 Verlet 算法对牛顿第二定律的运动方程求解得到, 原子间的相互作用通过原子间相互作用势求导获得. 对单个入射粒子来说, 每次入射以后为使粒子充分反应, 入射间隔设为 5 ps, 即粒子与表面的作用时长为 5 ps, 当每次入射结束后 (作用 5 ps 以后) 检查产物, 当粒子与基底表面的结合能小于阈能 E_b 时, 则认为其与基底表面产生了热脱附并且生成产物, 所有符合此标准的产物将从样品中被去除. 阈

能的表达式为^[7]

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

其中, k_B 是 Boltzmann 常数, T 是基底表面温度, τ 是时间常数, A 为常量. 在本次模拟过程中时间常数 τ 取为 $1\ \mu\text{s}$, A 取 $10^{-12}\ \text{s}^{[8]}$. 基底的温度采用 Berendsen^[18] 温度控制机理以保证在刻蚀过程中样品温度保持恒定.

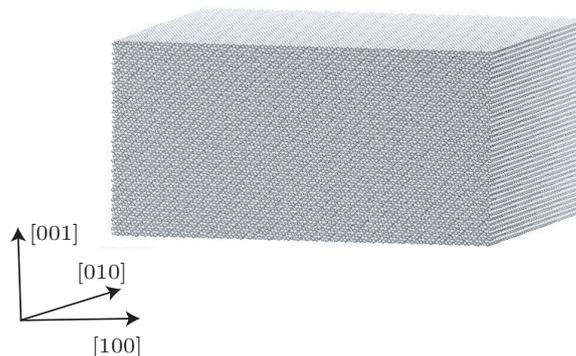


图 1 Si 基底模型

3 模拟结果与讨论

F 原子入射到 Si 基底表面以后, 首先会与表面 Si 原子发生碰撞, 被碰撞到的 Si 原子会被溅射出基底表面, 或又会获得能量而继续碰撞其他原子, 如果获得的能量足够大, 便会产生级联碰撞. 大量的级联碰撞使得 Si 基底表面晶体结构受到破坏, F 原子不断地进入 Si 基底便会与被破坏的晶体结构中的 Si 原子产生的悬挂键结合生成 SiF_X ($X = 1-3$) 从而留在基底内部, 产生反应层^[19-24]. 反应层的厚度随入射粒子的能量升高而升高, 当 SiF_X ($X = 1-3$) 继续与 F 结合生成 SiF_4 , 由于 SiF_4 为气体, 所以会直接逸出基底表面. SiF_X ($X = 1-3$) 与表面的结合能小于阈值也会作为产物脱离表面, 从而与被溅射出的 Si 原子一起离开表面产生刻蚀, 如图 2 所示.

为了将模拟结果与实验结果相对比, 首先针对不同宽度的槽进行了刻蚀实验. 图 3 为刻蚀时间相同的情况下, 宽度分别为 1000 和 100 nm 的实验结果. 从图中可以看出, 宽槽的实际刻蚀宽度为 998.1 nm, 刻蚀深度为 1.727 μm ; 窄槽的实际刻蚀宽度为 103.2 nm, 刻蚀深度为 1.340 μm . 由图中可以直观地发现, 相同的条件下, 窄槽在刻蚀当中刻蚀速率明显慢于宽槽.

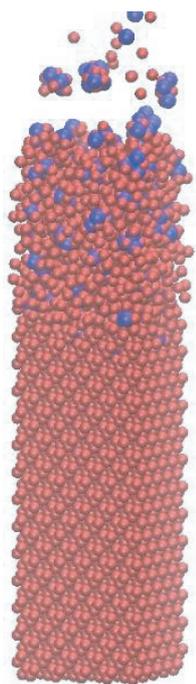


图2 F刻蚀Si的反应层

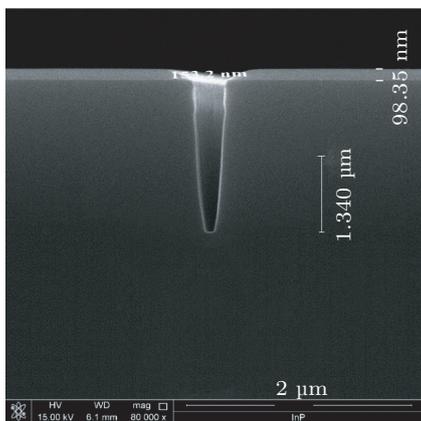
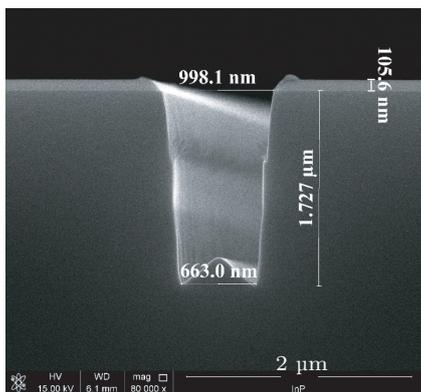


图3 两种宽度的槽型刻蚀实验图

图4是三种宽度的槽刻蚀过程。图4(a)为100 ps时的刻蚀状态,可见刻蚀的初始阶段部分F

原子与基底表面的Si原子悬挂键结合沉积到基底表面;宽度为10 nm的槽刻蚀得最快,2 nm的槽刻蚀得最慢。图4(b)为 100×10^3 ps时的刻蚀状态,可以看出槽中有大量产物脱离被刻蚀表面,相同时间下,同样槽宽10 nm的刻蚀速率最大,槽宽为2 nm的窄槽的刻蚀速率最小,并且部分F原子沉积在槽壁上。在模拟中还发现,宽槽中产物从槽中逸出表面的平均速率也明显高于窄槽中的情况,即槽越窄其产物从槽底离开并逸出表面越慢。而且,部分产物在离开槽底以后又会与侧壁上的悬挂键结合并沉积在侧壁上,从而使槽的宽度变窄。这与实验中得出的结果一致。

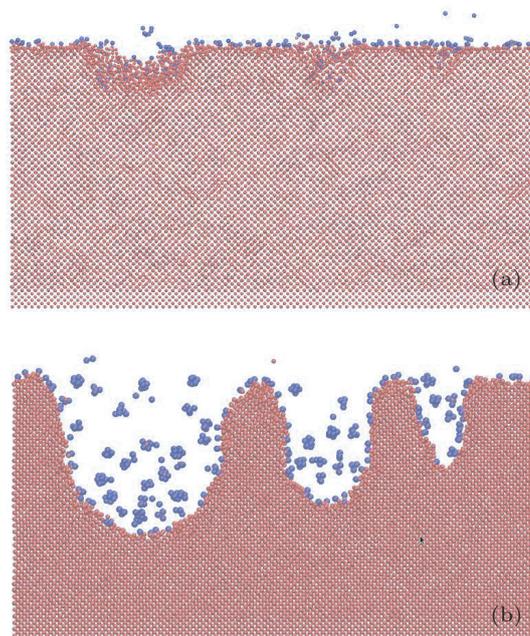


图4 三种宽度的槽型刻蚀模拟图

图5为温度300 K,入射能量为50 eV的条件下,三种不同宽度的槽型刻蚀率随时间的变化曲线。由图中可以观察到,在刻蚀的初始阶段,刻蚀率不断上升,当达到一定的值以后逐渐趋于平缓,三种槽型中,10 nm的刻蚀率最高达到0.25左右,5 nm的刻蚀率最高达到0.225左右,2 nm的刻蚀率最高达到0.20左右,可见宽槽的刻蚀率要高于窄槽。随着时间的变化,刻蚀率逐渐降低,且槽宽为2 nm的刻蚀率下降得最快,10 nm的下降得最慢。由此可见随着刻蚀深度的增加,槽型越窄刻蚀率受深度的影响越大。可见,槽型越窄,Lag效应越明显。

图6为入射能量分别为5和50 eV,温度为300 K,槽宽为2 nm的窄槽刻蚀率随深度的变化对比图。从图中可以看出,入射能量较高(50 eV)的刻

蚀率明显高于较低能量 (5 eV) 的情况. 并且当刻蚀率达到峰值以后, 其刻蚀率都随刻蚀时间的增加而减少, 50 eV 的刻蚀率受深度影响明显大于 5 eV 的情形. 可见, 入射能量越大, 其 Lag 效应越明显. 这是由于较高能量的原子到达 Si 原子表面的时间较短, 而碰撞后与 Si 原子结合生成产物的速度相对影响较大, 槽中的产物来不及逸出槽外即与入射粒子发生碰撞, 从而使入射粒子的能量降低, 进一步将产物粒子重新撞向槽的底部, 降低了 F 的刻蚀率.

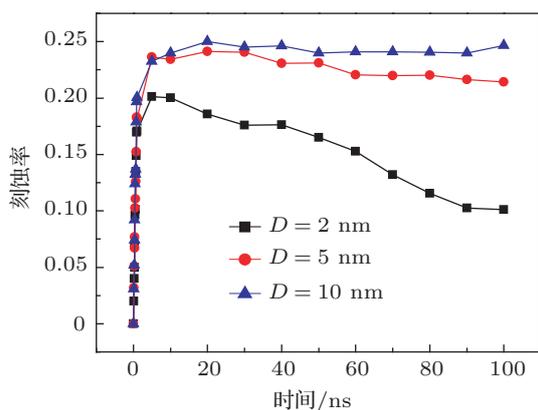


图5 不同槽宽下 F 原子刻蚀率随时间的变化

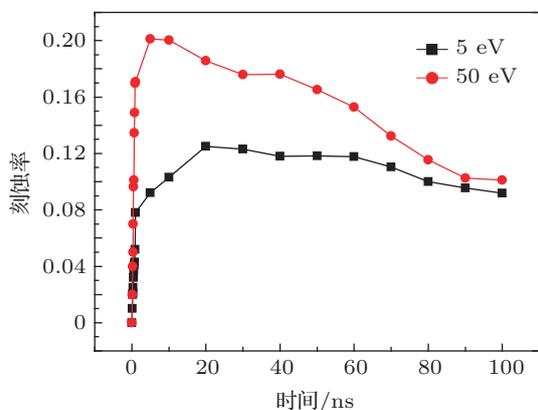


图6 不同入射能量下 F 原子刻蚀率随时间的变化

图7为温度在 300, 600 和 900 K 三种条件下, 入射能量为 50 eV, 槽型宽度为 2 nm 的刻蚀率随时间变化的对比. 可以观察到, 300 K 的刻蚀率最低, 900 K 的刻蚀率最高, 并且, 三种温度下刻蚀率随时间的增加而减少. 可见, 温度对刻蚀率的影响较大, 温度越高刻蚀率越高, 并且, 温度越高, 其刻蚀率随深度的增加变化越少, 即低温状态下的 Lag 效应明显比高温状态下明显. 这是由于高温下更有利于产物从槽中逸出, 从而减少了对后续入射粒子的影响. 同时, 通过第一性原理计算表明, 高温下的 F 原子

与 Si 原子间的结合能要高, 更不容易被侧壁吸附, 从而也减小了槽型进一步变窄的趋势, 更有利于槽中产物的逸出.

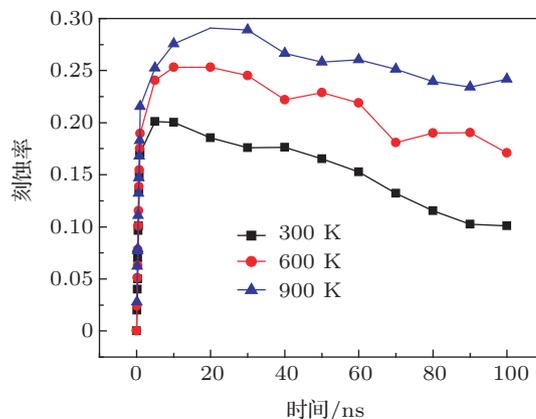


图7 不同温度下 F 原子刻蚀率随时间的变化

4 结论

通过对 300, 600, 900 K 三种温度下以不同入射能量 (5—50 eV) 的 F 原子在 Si 基底上刻蚀不同宽度的槽的分子动力学模拟, 发现在等离子体刻蚀中 Lag 效应是普遍存在的, 高深宽比的槽刻蚀的时间明显比低深宽比的槽要长. 在刻蚀的过程中, 入射粒子与 Si 表面原子发生碰撞或与具有悬挂键的原子结合, 将基底表面晶格破坏并形成氟化的反应层, 反应层深度随入射能量的升高而增加, 生成的产物脱离表面产生刻蚀. 模拟中还发现, 在基底温度相同的条件下, 固定宽度的槽, 其刻蚀率随着入射能量的增加而增加, 并且 Lag 效应随能量的增加而加强, 这是由于较高的能量更容易将基底表面 Si 原子撞离表面使其成为产物从表面脱落, 而在能量较低时刻蚀机理主要表现为化学刻蚀, 而能量较高时则以物理刻蚀为主, 所以能量较高时其后续粒子受深槽中聚集的产物粒子影响, 其能量损失较大, 严重影响到其刻蚀率, 但是低能量下其影响却没有那么明显. 同样, 针对不同宽度的槽, 槽的宽度越小, 刻蚀率越小, 并且随着刻蚀深度的增加, 其 Lag 效应越明显. 在相同的入射能量条件下, 刻蚀率随温度的增加而增加, 而 Lag 效应随基底的温度降低而增强. 这是因为温度的升高降低了脱离表面所需要的阈能, 使其更容易生成产物, 造成高温下刻蚀率升高. 但是, 当温度较低时, 影响到产物从槽中逸出的速率, 这样又会对后续粒子产生较大影响, 从而 Lag 效应更加明显.

- [1] Li Z H, Yang Z C, Xiao Z C 2000 *Sensors and Actuators A: Physical* **83** 24
- [2] Sang J P, Jingpal K, Dong H K 2003 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* US **39** 969
- [3] Ishihara K, Yung C F, Ayon A A 1999 *J. Microelectronmech. Syst.* **8** 403
- [4] Wang B, Su S C, He M, Chen H, Wu W B, Zhang W W, Wang Q, Chen Y L, Gao Y, Zhang L, Zhu K B, Lei Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106802
- [5] Laermer F, Schilp A 1996 *U. S. Patent* 5501893
- [6] Zhang H F, Ma L, Liu S B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1071 (in Chinese) [章海峰, 马力, 刘少斌 2009 物理学报 **58** 1071]
- [7] Wang H Y, Huang Z Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2560
- [8] Wang J L, Zhang G L, Liu Y F, Wang Y N, Liu C Z, Yang S Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 65
- [9] Ding X C, Fu G S, Liang W H, Chu L Z, Deng Z C, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3331 (in Chinese) [丁学成, 傅广生, 梁伟华, 褚立志, 邓泽超, 王英龙 2010 物理学报 **59** 3331]
- [10] Humbird D, Graves D B 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 791
- [11] Abrams C F, Graves D B 1999 *Appl. Phys.* **86** 5938
- [12] Abrams C F, Graves D B 2000 *Thin Solid Films* **374** 150
- [13] Song Y K, Teng L, Xiong H 2013 *Micronanoelectr. Technol.* **50** 177
- [14] Ruan Y, Ye S L, Zhang D C 2007 *Micronanoelectr. Technol.* **7** 37 (in Chinese) [阮勇, 叶双莉, 张大成 2007 微纳电子技术 **7** 37]
- [15] Zhang H H, Yuan W Z, Ma Z B 2010 *Aviation Precision Manufactur. Technol.* **46** 9 (in Chinese) [张洪海, 苑伟政, 马志波 2010 航空精密制造技术 **46** 9]
- [16] Zhang J, Huang Q A, Li W H 2006 *Chin. J. Sensors and Actuators* **19** 93 (in Chinese) [张鉴, 黄庆安, 李伟华 2006 传感技术学报 **19** 93]
- [17] Stillinger F, Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [18] Berendsen H J C, Postma J P M 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [19] Abrams C F, Graves D B 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 411
- [20] Hanson D E, Kress J D, Voter A F 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5983
- [21] Ning J P, Qin Y M, Zhao C L, Gou F J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045209 (in Chinese) [宁建平, 秦尤敏, 赵成利, 苟富均 2011 物理学报 **60** 045209]
- [22] Ohta H, Hamaguchi S 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 2373
- [23] Gou F, Liang M C, Chen Z, Qian Q 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8743
- [24] Gou F, Zen L T, Meng C L 2008 *Thin Solid Films* **516** 1832

Molecular dynamics simulation of Lag effect in fluorine plasma etching Si*

Wang Jian-Wei^{1)2)†} Song Yi-Xu²⁾ Ren Tian-Ling¹⁾ Li Jin-Chun²⁾ Chu Guo-Liang²⁾

¹⁾ (Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

²⁾ (Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Beijing 100084, China)

(Received 7 August 2013; revised manuscript received 4 September 2013)

Abstract

We present a simulation model of fluorine plasma etching of silicon. A mechanism for lag effect in the silicon surface etched by an inductively coupled plasma is investigated using molecular dynamics simulation. The results show that the lag effect is popular in etching process and that the etching rate of wide grooves is higher than that of the narrow ones. A probable reason is that the wide groove is produced more easily than the narrow groove. And the escape rate of product in narrow groove is lower than in wide groove. This is because a lot of products huddle together in the groove, which causes the speed of incident ions to decrease, and thus the energy of ions reaching the surface is reduced. The etching rate increases with the decrease of energy under otherwise identical conditions. On the other hand, the incident F particles are more close to the sidewall, which leads to the fact that the incident F particles will be easier to deposit on the surface of the wall. Then the width of the groove becomes narrower and narrower. The subsequent incident particles will be more difficult to reach the bottom of the groove. The lag effect increases not only with the decrease of the width of the groove but also with the enhancement of energy, and it decreases with temperature rising.

Keywords: molecular dynamics, Lag effect, etching, etching rate

PACS: 52.65.-y, 52.65.Yy, 61.43.Bn

DOI: 10.7498/aps.62.245202

* Project supported by the Major Projects of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011ZX02403-2).

† Corresponding author. E-mail: jlu982309@126.com