F 原子与 SiC(100) 表面相互作用的分子动力学模拟*

贺平逆¹⁾²⁾ 吕晓丹¹⁾ 赵成利¹⁾²⁾ 宁建平¹⁾ 秦尤敏¹⁾ 苟富均^{3)4)†}

(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)(四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室,成都 610064)
4)(荷兰皇家科学院等离子体所,荷兰 2300)
(2010 年 8 月 17 日收到;2010 年 12 月 26 日收到修改稿)

本文采用分子动力学模拟方法研究了 F 原子(能量在 0.5—15 eV 之间)与表面温度为 300 K 的 SiC(100)表面 的相互作用过程.考察了不同能量下稳定含 F 反应层的形成过程和沉积、刻蚀过程的关系以及稳定含 F 反应层对 刻蚀的影响.揭示了低能 F 原子刻蚀 SiC 的微观动力学过程.模拟结果表明伴随着入射 F 原子在表面的沉积量达 到饱和,SiC 表面将形成一个稳定的含 F 反应层.在入射能量小于 6 eV 时,反应层主要成分为 SiF₃,最表层为 Si-F 层.入射能量大于 6 eV 时,反应层主要成分为 SiF.但是由于最表层 Si 的刻蚀导致表层为 C-F 层.这个 C-F 层的形成将阻缓硅的进一步刻蚀.在入射能量小于 6 eV 时,F 极难对 SiC 进行刻蚀.在入射能量达到 15 eV 时,开始出现 C 的刻蚀.刻蚀率随入射能量增加而增加,主要的刻蚀产物为 SiF₄,表明 Si 的刻蚀主要通过化学刻蚀方式.

关键词:分子动力学,刻蚀,能量,SiC PACS:52.65.Yg,52.77.Bn,81.65.Cf

1. 引 言

为了深入、全面了解含 F 等离子体刻蚀 SiC 的 刻蚀机理,以精确地控制刻蚀过程和提高刻蚀工艺 水平及产品质量,人们做了大量有关含 F 等离子体 刻蚀的研究实验^[1-8].但受限于表面分析工具,现 有的实验研究很难对整个刻蚀动力学过程做出准 确的分析和理解^[4-9],等离子体刻蚀的微观机理并 没有完全被了解.

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,被证明是一种在原 子水平上研究等离子体与材料表面相互作用的有 效手段,并被广泛应用于等离子体刻蚀研究^[10-14]. Gou 等人利用 MD 模拟方法研究了入射能量(50— 200 eV)对 F₂ 刻蚀 SiC(100)的影响^[13].他们的结 果显示入射能量对 F 的沉积率(每入射单位 F₂,在 SiC 表面沉积的 F 原子数量)、Si 原子和 C 原子的刻 蚀率(每入射单位 F₂,SiC 表面被刻蚀掉的 Si 和 C 原子数量)以及刻蚀后样品表面结构有着重要的影响.同时他们还研究了入射能量(100—200 eV)对 CF₃ 刻蚀 β-SiC 的影响^[14].结果显示 Si 和 C 的刻 蚀率随着入射能量的增加呈线性的增加.稳定态时 在样品表面形成了富 C 层,这一结果和相关实验结 果符合得很好.

目前,关于含 F 等离子体与 SiC(100)相互作用 的实验和 MD 模拟研究主要集中在入射粒子能量大 于 15 eV 的范围^[7,9,13-14].但含 F 等离子体刻蚀环 境中存在大量与表面相互作用的能量小于甚至远 低于 15 eV 的中性粒子(如 F 原子)^[12,15,16].因此, 利用 MD 模拟方法研究等离子体中入射能量小于 15 eV 的 F 原子与 SiC 表面的相互作用过程,将有助 于对等离子体刻蚀 SiC 的微观机理的更加全面的 了解.

本文利用 MD 模拟方法,模拟了以不同入射能 量(0.5—15 eV)入射的 F 原子与 β-SiC(100)表面 相互作用过程.从表面结构和组成变化以及产物分 布等方面,考察了入射能量对 F 原子与 SiC 表面相

^{*}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

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

互作用过程的影响,讨论并揭示了低能 F 与 β-SiC 的相互作用机理.

2. MD 模拟方法

本文采用了由 Graves 和 Abrams 发展的针对 Si-C-F 系统的 Tersoff-Brenner 多体势函数^[10]. 有关这 个势函数的具体介绍可见文献[10].

本文中,我们模拟了不同入射能量的 F(0.5,2, 6,10 和 15 eV) 与 SiC(100) 表面在 300 K 的温度下 的相互作用情况.入射 F 原子的初始入射位置在 x, y方向上根据系统随机设定,并确保 F 原子入射前 与样品原子间没有相互作用. 入射方向沿z方向并 垂直于样品表面. 所采用的初始 SiC 样品高度为 25.92 Å,表面面积为298.6 Å². 包含4×4×6 共96 个晶胞. 样品共含有 384 个 Si 原子和 384 个 C 原 子,单层原子数为32,定义为1 ML,最表层为32 个 Si 原子. 在样品的 x 和 γ 方向上采取周期性边界条 件,并将其最下面的四层原子的位置固定. 模拟中 采用 Verlet 算法^[17] 求解牛顿运动方程,并采用 Berendsen 温度控制机制^[18]来保证整个系统温度在 设定的300 K. 所选取的时间步长为0.0005 ps,热 浴上升时间为0.01 ps,每个 F 原子与样品作用的总 时间0.5 ps,入射为连续进行,之间无时间间隔.以 上这些参数(时间步长、作用时间和热浴上升时间 等)的选取依据是文献[19].

3. 结果与分析

模拟计算表明,在我们所考察的入射能量范围内,随着入射F剂量的增加,SiC表面均会形成约几个原子层厚的含F反应层(含F区域).图1所示为入射能量15 eV和剂量为30 ML的F后,样品3D形貌图.从图1中可以清楚的看到SiC表面形成的含F反应层,反应层表面富F.另外比较F作用前后样品的形貌,发现在15 eV的入射F持续撞击下,SiC表面发生了较明显的刻蚀现象.

表面含 F 反应层的形成,表明部分入射 F 会沉积于 SiC 表面.图 2显示了入射能量分别为 0.5,2,6,10和 15 eV时,F 原子在 SiC 表面的沉积量随 F 入射剂量(入射量)的动态变化情况.从图 2 可以看到,在 F 入射量小于 4 ML 阶段,所有入射能量下的入射 F 原子在样品表面的沉积量随着 F 入射剂量



图 1 入射能量 15 eV 下, 入射 30 ML 的 F 后, 样品 3D 图

的增加而急剧地增加. 之后 F 沉积速率减缓,在入 射量达到约 12—15 ML 时, F 在 SiC 表面的沉积量 趋于饱和. 在沉积量基本达到饱和后, 入射能量分 别为 0.5, 2, 6, 10 和 15 eV 时, F 在 SiC 表面的平均 饱和沉积量分别约为 2.24, 2.78, 3.05, 2.58 和2.77 ML.



图 2 不同入射能量下,F原子的沉积量与入射剂量的关系曲线

计算表明,沉积 F 会和 Si,C 在表面反应生成 Si-F-C 非晶反应层.图 3 所示为入射能量和入射剂 量分别为(a) 2 eV,2 ML;(b)2 eV,30 ML;(c) 15 eV,2 ML;(d)15 eV,30 ML 时,含 F 反应层(含 F 区 域)中 Si,F 和 C 密度沿深度 z 方向的分布情况.从 图 3 可以看到,F 始终主要分布于含 F 反应层表面. 对比图 3(a)和(b)发现,入射能量为 2 eV,F 入射量 分别达到 2 ML 和 30 ML 时,反应层中 F 密度峰值 比约为 1:2.但 Si 和 C 沿深度 z 方向的密度分布几 乎无变化,表明 Si 和 C 均未被刻蚀.另外,F 密度峰 值始终位于初始样品表面之上约 2 Å 位置,反应层 中 F,Si 和 C 密度峰值沿深度 z 方向分布依次为 F, Si 和 C. 从图 3(c)和(d)可以看到,在 F 入射能量 为 15 eV, 入射量分别为 2 ML 和 30 ML 时, F 密度峰 值比仍然约为 1:2. 但 F 和 Si 峰值位置由 2 ML 时 的 – 1.5 Å 和 1.3 Å 移动到 30 ML 时的 0.2 和 3.5 Å 位置, 而 C 峰值位置无明显移动. 表明 Si 被刻 蚀, 而 C 刻蚀不明显. 此外, 从图 3(c)和(d)还可以 看到, 反应层中 F, Si 和 C 密度峰值沿深度 z 方向分 布, 由 2 ML 时的依次为 F, Si, C 变为 30 ML 时的依 次为 F, C, Si.



图 3 入射能量和入射剂量分别为(a)2 eV,2 ML;(b)2 eV, 30 ML;(c)15 eV,2 ML;(d)15 eV,30 ML时,含 F反应层中 Si,F 和 C 密度沿深度 z 方向的分布情况

计算还表明,含 F 反应层中,F 与 Si,C 的化合 形式又以 SiF_x和 CF_x(x < 4)为主.图4给出了入射 能量分别为2,6,10和15 eV 时,含 F 反应层中 SiF_x 和 CF_x的相对比例随 F 入射剂量的变化情况.由于 入射能量为2和6 eV 时的整个作用过程中,反应层 中未发现有 CF₂和 CF₃存在,所以它们在图4中未 标出.从图4可以看到,不同入射能量下,在初始入 射阶段(<4 ML)反应层中主要化合成分为均为 SiF.可以看到在此阶段下,随着 F 入射量增加,SiF₂ 和 SiF₃所占比例增加而 SiF 所占比例减小.需要明 确的是该阶段下表面 Si 几乎未发生刻蚀,而反应层 中 SiF_x成分比例的变化情况和 Winters 等人使用 XeF,刻蚀单晶硅表面的实验结果是一致的^[15].

合成分比例趋于稳定.不同入射能量下,稳定状态 下的各化合成分比例不同.具体表现为,当入射能 量为2 eV 时,稳定反应层中主要化合成分依次分 别为SiF,,SiF,和SiF,而CF所占比例最小;当入 射能量为6 eV 时,稳定反应层中最主要化合成分 依然为SiF₃,但和2 eV 时的情况相比,SiF₂和SiF 所占比例下降,和 CF 所占比例相当;当入射能量 为10 eV 时,稳定反应层中主要化合成分为 SiF, CF所占比例比2和6 eV时大幅增加,同时出现了 CF,和CF,;入射能量为15 eV时,稳定反应层中主 要化合成分为 SiF 和 SiF, 和 10 eV 时相比, CF 所 占比例略有下降,但 CF,和 CF,所占比例增加.需 要指出的是,随着 F 的不断入射,10 和 15 eV 时的 反应层结构只是达到动态稳定.这一现象的出现 应该是由于以该能量入射的 F 不断刻蚀表面 Si 所 致. 伴随着表面 Si 不断被刻蚀,反应层表面逐渐 由以SiF,为主转变为以CF,为主,同时SiF,比例 降低. 另有部分 F 穿过 C-F 层与 Si 相化合. Winters 等人研究 CF₄ 与 Si 相互作用的实验结果 表明相对于与 C 而言, F 更易与 Si 结合生成 SiF,, 同时表面富 C 层极难被低能 F 刻蚀^[15].从图 4 可 以看到,10 eV时 CF,比例相对较稳定,而 SiF 逐渐 增加. 15 eV 时少量 C 被刻蚀,导致更多 F 透过富 C 层与 Si 化合生成 SiF 和 SiF₂. 另外还需明确的 是,各人能量下稳定含 F 反应层中各化合成分沿 样品深度方向的分布也不同.具体表现为,入射能 量≤6 eV 时,稳定含 F 反应层中表面化合成分以 SiF, 为主, CF 集中分布于反应层底部; 入射能量为 10 和 15 eV 时, CF, 主要位于稳定反应层表面, 而 SiF_{*}分布于反应层底部.

在入射量达到14-22 ML 后,反应层中各化

入射 F 除在表面沉积外,还会直接从表面散射 或溅射表面原子或分子,成为产物粒子.图 5 给出 了入射剂量达到 30 ML 时,分别以 0.5,2,6,10 和 15 eV 入射的 F 与 SiC 表面相互作用后,产生的产物 类型及数量,图中 m > 4, x, y, z > 0.需要明确的是, 由于所考察的各入射能量下均未发现 Si, C, SiF, SiF₂产物,因此这类产物并未在图 5 中表示.从图 5 可以清楚的看到,随着入射能量的增加,产物种类 增加.各入射能量下单原子 F 产物量最多,且其数 量随入射能量增加而减少.SiF₄是最主要的含 Si 产 物.在入射能量≤2 eV 的范围内,只存在单原子 F 产物,没有发现含 Si 和 C 的产物分子.在入射能量



图 4 不同入射能量下,含 F 反应层中 SiF_x和 CF_x的相对比例 随 F 入射剂量的变化情况



图 5 F 人射剂量达到 30 ML 时,不同入射能量下,产物类型及数量

大于2 eV 范围内, 发现了 F_2 和含 Si 产物(SiF₃, SiF₄, SiF_m和 Si_xF_yC₂), 它们的数量均随入射能量增 加而增加. 其中在入射能量等于 15 eV 时, 出现了 含 C 产物 Si_xF_yC₂, 但其数量远小于含 Si 产物. 以上 对图 5 的分析, 同时还表明 F 对 SiC 表面的刻蚀发 生在入射能量≥2 eV 时, 刻蚀率随入射能量增加而 增加. 只在入射能量等于 15 eV 时, 存在对 C 的刻 蚀, 且其刻蚀率远小于 Si 的刻蚀.

4. 讨论

由上面的分析结果可知,在所考察的能量范围 内入射F原子与SiC表面相互作用后,部分F原子 吸附在表面,并和Si,C反应形成含F反应层.随着 入射F原子剂量的增加,最终F原子在表面的沉积 达到饱和,反应层结构和组成达到稳定.模拟结果 发现在入射能量大于6 eV时,SiC表面发生刻蚀. 下面我们将对不同能量下稳定含F反应层的形成 过程和沉积、刻蚀过程的关系以及稳定含F反应层 对刻蚀的影响进行详细讨论,以揭示F原子刻蚀 SiC的微观动力学过程.最后根据上述分析并结合 产物分子来源,得出F刻蚀SiC的微观机理.

模拟结果表明,在初始阶段(<4 ML)所考察的 各入射能量的 F 原子几乎全部吸附并沉积在 SiC 表 面. 这是因为在此阶段,吸附在表面的入射 F 原子 和具有悬空键的 Si 原子发生反应生成 SiF_(x < 4). 此时,含 F 反应层表面以 SiF, 为主,其组成原子 F 在表面形成 F 覆盖层. 随着 F 剂量的继续增加 (>4 ML),在入射能量≤2 eV 时,离开表面的产物 中只有单原子 F. 它们全部来源于入射 F 原子的散 射. 表明初始阶段形成的 F 覆盖层将导致入射 F 原 子极易发生散射现象. 在入射能量为6 eV 时,有少 量挥发性刻蚀产物 SiF₄ 生成,但产生于 F 沉积达到 饱和之前. 这是由于 F 原子的沉积达到饱和时,表 面 F 覆盖层阻止了 F 与 Si 的直接作用,最终导致稳 定含 F 层在 SiC 表面的形成(如图 6 所示). 当入射 能量为 10 和 15 eV 时,基底中的 Si 不断被刻蚀. 但 是当含 F 反应层中的主要成分由 SiF_转变为 CF_ 后,刻蚀几乎终止而 F, 产额增加, F 沉积达到动态 饱和. 这是由于该入射能量下,吸附在表面的 F 原



图 6 入射能量范围分别为(a) 0.5,2 和 6 eV 和(b) 10 和 15 eV 时,稳定含 F反应层结构示意图

子将发生自溅射(主要是通过提取(abstracting)方 式^[11]),从而在表面产生具有不饱和键的Si原子. 因此入射的F原子将与Si作用,并对其进行刻蚀. 但是由于表面Si原子发生大量刻蚀,反应层表面将 形成C-F层(如图6所示).C-F反应层阻缓了后续 入射F对表面的作用^[20],最终F沉积达到动态饱 和,SiC表面形成稳定含F反应层.

最后来考察存在 SiC 刻蚀现象的 6,10 和 15 eV 时的主要刻蚀机理.由于刻蚀产物(含 Si 和 C 产 物)中,以 SiF₄ 挥发性分子为主要,而不存在单原子 Si 和 C. 这表明所考察的入射能量范围内,F 对 SiC 表面的刻蚀,主要以化学刻蚀方式进行.不存在直 接通过动量传递来进行溅射的物理刻蚀.在这里, 物理刻蚀指的是入射粒子与样品表面的原子进行 动量的交换,使样品表面的原子直接脱离表面的过 程^[19].化学刻蚀是由 Tu 等人提出的^[21],指的是具 有化学活性的入射粒子与样品表面发生化学反应 生成易挥发的基团,然后这些基团分子直接从样品 表面脱附的过程.另外,由于含 C 产物只在入射能 量等于 15 eV 时被少量发现. 这表明 C 很难通过化 学方式被刻蚀.

5. 结 论

通过对环境温度为 300 K 下,以不同入射能量 (0.5—15 eV)入射的 F 原子与 SiC(100)表面相互作 用过程的 MD 模拟.发现,各入射能量下入射约 12— 15 ML 的 F 后,SiC 表面会形成饱和含 F 反应层.在 入射能量小于6 eV 时,反应层结构和组成因饱和含 F 反应层的形成而达到稳定,此时反应层中主要成分为 SiF₃.而入射能量大于6 eV 时,反应层结构和组成因 其表层 C-F 层的形成和其对后续入射 F 刻蚀 Si 的阻 缓而达到动态稳定,反应层主要成分为 SiF.入射能 量在小于6 eV 时,由于反应层中 F 覆盖层的阻挡,F 极难对 SiC 进行刻蚀.入射能量大于6 eV 时,刻蚀均 以化学刻蚀方式进行,刻蚀率随入射能量增加而增 加,主要的刻蚀产物为 SiF₄.在入射能量达到 15 eV 时,开始出现少量含 C 刻蚀产物.

- [1] Chung G S, Ohn C M 2007 Electron. Lett. 43 1116
- [2] Huang Q Z, Yu J Z, Chen S W, Xu X J, Han W H, Fan Z C 2008 Chin. Phys. B 17 2562
- [3] McLane G F, Flemish J R 1996 Appl. Phys. Lett. 68 3755
- [4] Kim B, Kong S M, Lee B T 2002 J. Vac. Sci. Technol. A 20 146
- [5] Lee H Y, Kim D W, Sung Y J, Yeom G Y 2005 Jpn. J. Appl. Phys. 44 1445
- [6] Lee H Y, Kim D W, Sung Y J, Yeom G Y 2005 Thin Solid Films 475 318
- [7] Leerungnawarat P, Lee K P, Pearton S J, Ren F, Chu S N G 2001 J. Electron. Mater. 30 202
- [8] Cai C C, Yang Y T, Li Y J, Jia H J, Ji H L 2006 Acta Phys. Sin. 55 1351 (in Chinese) [柴常春、杨银堂、李跃进、贾护 军、姬慧莲 1999 物理学报 48 550]
- [9] Wu J, Parsons J D, Evans D R 1995 J. Electrochem. Soc. 142 669

- [10] Abrams C F, Graves D B 1999 J. Appl. Phys. 86 5938
- [11] Abrams C F, Graves D B 2000 Thin Solid Films 374 150
- [12] Humbird D, Graves D B 2004 J. Appl. Phys. 96 791
- [13] Gou F, Liang M C, Chen Z, Qian Q 2007 Appl. Surf. Sci. 253 8743
- [14] Gou F, Zen L T, Meng C L 2008 Thin Solid Films 516 1832
- [15] Winters H F, Coburn J W 1992 Surf. Sci. Rep. 14 162
- [16] Kota G P, Coburn J W, Graves D B 1999 J. Appl. Phys. 85 74
- [17] Alder B J, Walnwright T E 1957 Chem. Phys. 27 1208
- [18] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F, Dinola A, Haak J R 1984 Chem. Phys. 81 3684
- [19] Gou F, Kleyn A W, Gleeson M A 2008 Int. Rev. Phys. Chem. 27 229
- [20] Vegh J J, Humbird D, Graves D B 2005 J. Vac. Sci. Technol. A 23 1598
- [21] Tu Y Y, Chuang T J, Winters H F 1981 Phys. Rev. B 23 823

Molecular dynamics simulations of energy effects on atom F interaction with $SiC(100)^*$

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

 $\label{eq:constraint} \ensuremath{\text{2}}\xspace) (\, \textit{science College of Guizhou University} \,, \, \textit{Guiyang} \quad 550025 \,, \, \textit{China} \,)$

3) (Key Laboratory for Radiation Physics and Technology Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology,

Sichuan University, Chengdu 610064, China)

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

(Received 17 August 2010; revised manuscript received 26 December 2010)

Abstract

In this study, molecular dynamics simulations are used to investigate atom F interacting with SiC at 300 K. Simulation results show that with the saturation of the deposition of F atoms on the surface, the compositions (SiF_x and CF_x groups (x < 4)) in the reaction layer reach a steady state. When incident energy is less than 6 eV, no etching is observed. With incident energy increasing, the etching yields of Si and C atoms increase. It is found that Si atoms are preferentially removed. For etching products, SiF₄ is dominant. And the main etching mechanism of Si atoms is chemical etching.

Keywords: molecular dynamics, etching, energy, SiC PACS: 52.65. Yg, 52.77. Bm, 81.65. Cf

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

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