

Quantenchemische Untersuchung der Elementarprozesse beim Plasmaätzen im System Fluor/Silizium

Christian Opitz*, Hans Müller und Adnan Kodlaa

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,
Deutsche Demokratische Republik

Quantum Chemical Investigation of the Elementary Steps of Plasma Etching in the System F/Si

Summary. Using the cluster model of the silicon (111) surface we derive by means of EHT calculations a mechanism of reactive plasma etching in the system F/Si including diffusion processes. Species SiF_2 are found to be the primary etching products at the surface. SiF_4 is formed with high probability in the gas phase.

Keywords. Silicon; Fluorine; Plasma etching; Elementary reactions; Cluster model; EHT method.

Einleitung

In früheren quantenchemischen Untersuchungen [1, 2] der Elementarreaktionen des Plasmaätzens von Si durch F fanden wir in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [3–6], daß SiF_2 bzw. SiF_3 die primären Ätzprodukte sind und diese mit hoher Wahrscheinlichkeit erst in der Gasphase zu SiF_4 komplettiert werden. In diesen EHT-Untersuchungen wurde die Si(111)-Oberfläche (OF) durch Cluster modelliert, die bis zu 40 Si-Atome enthielten, aus vier Schichten bestanden und durch Absättigung ihrer dangling bonds durch wasserstoffähnliche Atome H' („fiktiver Wasserstoff“) in die Festkörper-OF eingebettet wurden. Abb. 1 zeigt ein Beispiel für derartige OF-Modelle. Der sukzessive Angriff der Fluorradikale erfolgte stets am zentralen Si-Atom Si^z der ersten Schicht, in Abb. 1 durch + gekennzeichnet, und zwar durch direkte Annäherung der Radikale aus der Gasphase. Die Untersuchung des Angriffs von *l* Chloratomen erbrachte in unserer Vorgehensweise zunächst für *l* = 1 ein qualitativ gleiches Verhalten wie im Falle von Fluor. Der Übergang zu *l* = 2, der für F die zur Einleitung des Ätzvorgangs erforderliche OF-Aktivierung brachte, war aber für Cl offenbar nicht möglich, da die Rechnungen keine stabile Gleichgewichtskonfiguration SiCl_2^{ads} auswiesen, sondern stets den Übergang zu 2^*Si-Cl^{chem} zeigten.

Seel und Bagus [7] schlugen einen anderen Mechanismus zur Erklärung der Elementarreaktionen vor, bei dem sich durch Diffusion dreier F-Atome in die Si-OF zunächst ein „Komplex SiF_3 “ bildet, der durch Adsorption eines weiteren F-Atoms zu einem leicht desorbierbaren Komplex SiF_4 vervollständigt wird. Grund-

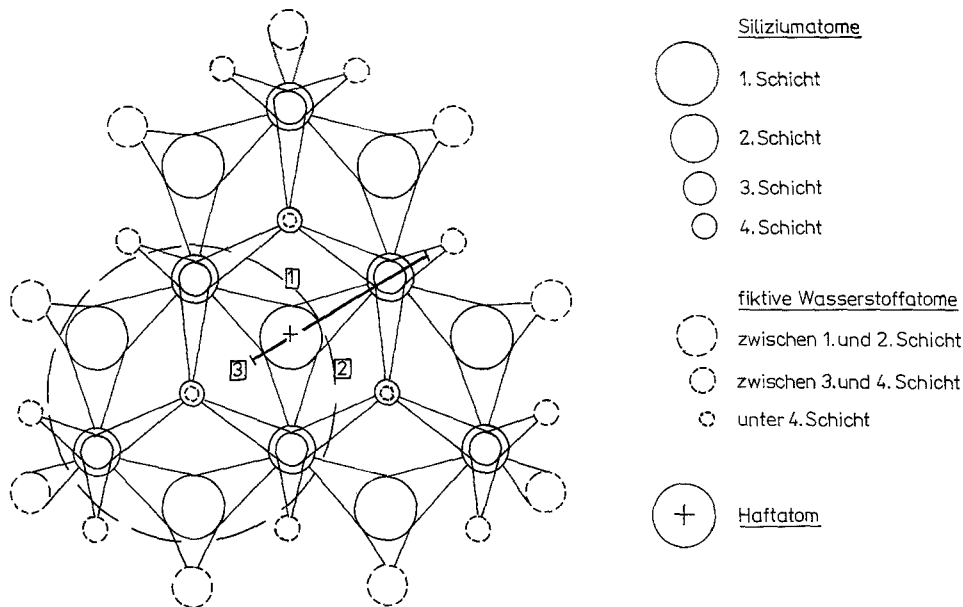


Abb. 1. Clustermodell $H_{21}Si_{22} \{7/6/6/3\}$ für die Si(111)-Oberfläche. Die geschweiften Klammern enthalten, beginnend mit der äußeren Schicht, die Siliziumatomanzahlen in den einzelnen Schichten. Das zentrale Atom Si^z der Oberfläche ist durch + gekennzeichnet. Der große unterbrochene Kreis schließt das Clustermodell $Si_{10} \{3/3/3/1\}$ ein. Mit $\{l\}$ ($l = 1, 2, 3$) wird qualitativ die Position der eindiffundierten Fluoratome beschrieben. Die Strecke durch Si^z und ein Atom der zweiten Schicht repräsentiert die Lage der zur Oberfläche senkrechten Ebene, in der Ladungsdichten berechnet und dargestellt werden

lage dieses Vorschlages waren ab initio-Berechnungen von Potentialkurven für die Annäherung eines F- bzw. Cl-Atoms an unterschiedliche Plätze der Si(111)-OF, die ebenfalls durch Cluster Si_m mit $m \leq 10$ und Absättigung der dangling bonds durch H-Atome modelliert wurden, wobei aber eine feste bulk-Geometrie verwendet wurde. Obwohl sich für beide Elemente der Platz über einem Si-Atom der ersten Schicht („on top site“) als der energetisch bevorzugte erwies, basiert der Mechanismusvorschlag doch auf den Potentialkurven für das Eindringen eines Halogenatoms durch eine Masche in der OF, die über einem Si-Atom der vierten Schicht liegt („open site“). Diese Kurven weisen ein Minimum außerhalb des Clusters auf, ein zweites innerhalb zwischen zweiter und dritter Schicht. Mit dem Unterschied in der Höhe der Barriere, die von den in die OF eindringenden Halogenatomen zu überwinden ist und die für F 1 eV, für Cl 13 eV beträgt, also nur für ersteres überwindbar ist, wird der Unterschied im Verhalten dieser beiden Halogene hinsichtlich ihrer Reaktivität erklärt.

In dieser Arbeit soll der Vorschlag von Seel und Bagus zur Grundlage entsprechender Berechnungen gemacht werden. Die erforderliche aufwendigere Modellierung der OF zwingt zur Verwendung erheblich einfacherer Rechenverfahren. Deshalb wird die eingangs geschilderte Verfahrensweise [1, 2] beibehalten. Über einige Aspekte des Kompromisses zwischen Modellierungs- und Verfahrensgüte haben wir im Zusammenhang mit dem Plasmaätzen an anderer Stelle [8] berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Als Vorstufe der eigentlichen Untersuchungen in Abschnitt 2 werden in Abschnitt 1 die Berechnungen der o. g. Potentialkurven mit dem EHT-Verfahren wiederholt. Erst deren qualitativ gute Übereinstimmung mit den von Seel und Bagus erhaltenen Kurven rechtfertigt die nachfolgende Untersuchung unter Verwendung des EHT-Verfahrens.

1. Potentialkurven für das Eindringen von F- bzw. Cl-Atomen über „open“-Plätzen

Für die weitere Diskussion wird eine z -Achse eingeführt, die mit der äußeren Flächennormalen an die nichtrelaxierte Si-OF identisch ist, d. h. negative z -Werte verweisen auf eine Position im Innern der Cluster.

Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Seel und Bagus führen zu können, werden in einem ersten Schritt deren Untersuchungen am Cluster $H^f Si$ (vgl. Abb. 1) wiederholt. Die Optimierung seiner Gitterkonstanten ergibt

Tabelle 1. Minima z_a und z_b , Maximum z_m in [\AA] und Barrierenhöhen E_{barr} [eV] der Potentialkurven für simultanes Eindringen von l Halogenatomen in die durch den Cluster $H^f Si$ modellierte Si-OF

Atom	l	z_a	z_i	z_m	E_{barr}
F	1	0.91	-1.13	-0.38	0.56
	2	0.96	-1.13	-0.35	1.18
	3	0.95	-1.13	-0.34	1.79
Cl	1	1.53	-1.39	-0.32	5.3

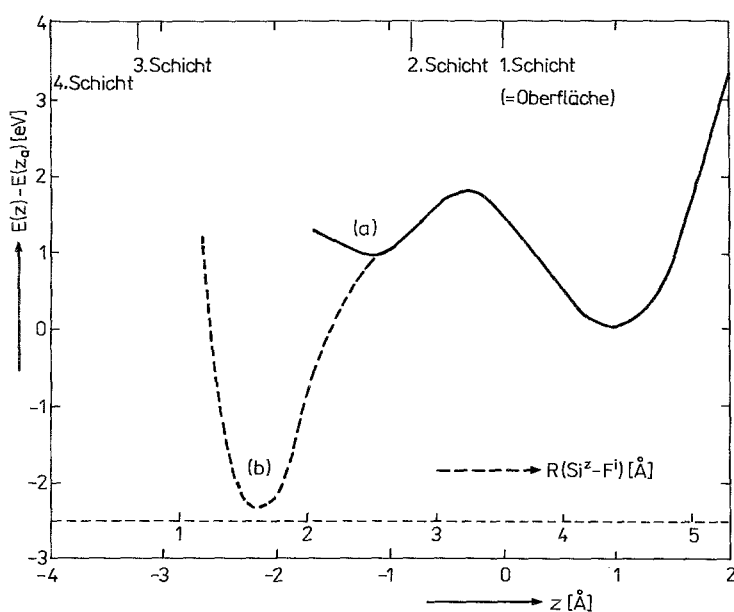


Abb. 2. Gesamtenergiedifferenzen $E(z) - E(z_a)$ des Clusters $H_{21}^f Si_{22} F_3^i$: a für simultanes Eindringen von drei Fluoratomen über drei benachbarten „open“-Plätzen, b für die Bewegung der drei Fluoratome aus der Position des inneren Minimums zum nichtrelaxierten Zentralatom Si^z

einen Wert von 5.59 Å. Die Potentialkurve für das Eindringen eines Fluoratoms über einem „open“-Platz weist ein äußeres Minimum bei $z_a = 0.49$ Å und ein inneres zwischen zweiter und dritter Schicht liegendes bei $z_i = -1.17$ Å auf. Das Maximum liegt bei $z_m = -0.6$ Å. Die Barrierenhöhe beträgt 0.33 eV. Diese ergibt sich als Differenz $E_{barr} = E(z_m) - E(z_a)$. Für ein Cl-Atom betragen die entsprechenden Werte $z_a = 2.04$ Å, $z_i = -1.57$ Å, $z_m = -0.39$ Å und $E_{barr} = 8.95$ eV. Der mit dem ab initio-Verfahren berechnete Sachverhalt wird also qualitativ richtig reproduziert.

Um den verbalen Mechanismusvorschlag von Seel und Bagus durch Rechnung verifizieren zu können, bedarf es einer aufwendigeren Modellierung der Si-OF. Deshalb wurde auf den Cluster $H_{21}^fSi_{22}$ mit nichtrelaxierter Oberfläche zurückgegriffen, der in Abb. 1 dargestellt ist. Dieser bietet drei benachbarte „open“-Plätze an. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Daten der Potentialkurven für das simultane Eindringen von l Fluoratomen über diesen Plätzen. Zu erkennen sind die Unabhängigkeit der exponierten z -Werte von l und die Additivität von E_{barr} . Abb. 2 zeigt als ausgezogene Linie die Potentialkurve für $l = 3$. Die Energien werden auf den äußeren minimalen Energiewert bezogen, d. h. es werden die Differenzen $E(z) - E(z_a)$ aufgetragen. Für ein Cl-Atom wurde ebenfalls eine derartige Rechnung durchgeführt, die die am Cluster $H_{13}^fSi_{10}$ gefundenen Ergebnisse bestätigt, so daß hier auf die Durchrechnung der Fälle $l = 2$ und 3 verzichtet wurde.

2. Untersuchung der Festkörper-Aktivierung im Rahmen des Mechanismusvorschlages von Seel und Bagus

Des einfachen Rechenverfahrens wegen werden hauptsächlich relative Größen, d. h. auf die entsprechenden Zahlenwerte der reinen Si-OF bezogene Größen, diskutiert, und zwar

1. Die Aufweitung ΔR des Abstandes des angegriffenen Atoms Si^z zu seinen nächsten Nachbarn Si^m , die alle in der zweiten Schicht liegen, d. h. die Aufweitung der back bonds;
2. die Änderung Δn der Überlappungspopulation zwischen Si^z und seinen nächsten Nachbarn, d. h. die Änderung der Bindungsstärken in den back bonds;
3. die Änderung ΔE der Desorptionsenergie E_{des} der Oberflächenkomplexe Si^zF_l ($l = 1, 2, 3$).

E_{des} ist durch die Gleichung

$$E_{des}(Si^zF_l) = E(Si^{surf}) + E(SiF_l) - E(Si^{surf}F_l)$$

Tabelle 2. Werte Δn [%] und ΔR [%] für die Cluster $H_{21}^fSi_{22}F_l$ ($l = 3, 4$) mit drei bei z_i über den „open“-Plätzen lokalisierten Fluoratomen

l	3		4	
	ohne	mit	ohne	mit
Relax. (Si^z)				
Δn	-7	-11	-11	-12
ΔR	0	2	0	0.5

Tabelle 3. Relaxation z des Haftatoms, Abstände R und Überlappungspopulationen n des Haftatoms mit den Fluoratomen und seinen nächsten Nachbarn, Chemisorptions- und Desorptionsenergien und Relativwerte Δn , ΔR und ΔE für die optimierten Cluster $H_{21}^f Si_{22} F_l^i$ ($l = 1, 2, 3$)

l		1	2	3
z (Si^z)	[Å]	0.28	1.15	1.16
R ($Si^z - F^i$)	[Å]	1.82	1.76	1.8
n ($Si^z - F^i$)		0.21	0.31	0.30
R ($Si^z - Si^{mn}$)	[Å]	2.51	2.98	2.99
n ($Si^z - Si^{mn}$)		0.60	0.22	0.19
$\frac{1}{n} E_{chem}$	[eV]	-4.8	-5.5	-6.0
E_{des} ($Si^z - F^i$)	[eV]	2.1	-0.8	-2.2
Δn ($Si^z - Si^{mn}$)	[%]	-22	-72	-76
ΔR ($Si^z - Si^{mn}$)	[%]	5	25	25
ΔE	[%]	-68	(-100)	(-100)

gegeben, wobei die Größen E Gesamtenergien darstellen und mit Si^{surf} bzw. $Si^{surf'}$ die Si-OF vor bzw. nach Einwirkung von F-Radikalen bezeichnet wird. Für $l = 0$ definiert die Gleichung die als Bezugsgröße benutzte „Desorptionsenergie“ des Atoms Si^z . Hinsichtlich der Geometrie der als Argumente bei den Gesamtenergien stehenden Cluster wird in der Regel so verfahren, daß $Si^{surf}F_l$ in seiner optimierten Struktur verwendet wird, $Si^{surf'}$ die für $Si^{surf}F_l$ verwendete Struktur beibehält und für SiF_l , und das ist für das Verständnis der folgenden Ergebnisse wichtig, erneut eine Geometrieoptimierung erfolgt.

In einem ersten Schritt werden für $H_{21}^f Si_{22} F_3^i$ die Änderungen Δn ($Si^z - Si^{mn}$) und ΔR ($Si^z - Si^{mn}$) betrachtet, und zwar für festgehaltenes und relaxiertes Zentralatom Si^z . Der obere Index i soll hierbei andeuten, daß die drei Fluoratome über den „open“-Plätzen bei $z_i = -1.13$ Å lokalisiert sind. In einem zweiten Schritt erfolgt der Angriff eines vierten Fluoratoms F^a an Si^z von außen. Für den so entstehenden Cluster $H_{21}^f Si_{22} F_4$ werden ebenfalls die Größen Δn und ΔR berechnet, wiederum mit und ohne Relaxation von Si^z . Im unrelaxierten Fall beträgt der Wert der Abstände R ($Si^z - F^i$) 2.53 Å, der des Abstandes R ($Si^z - F^a$) 1.6 Å und der für die Überlappungspopulationen n ($Si^z - F^i$) 0.01. Den in Tabelle 2 zusammengefaßten Zahlenwerte Δn und ΔR nach gibt es weder im Falle dreier innen befindlicher Fluoratome noch bei Hinzunahme eines vierten äußeren eine so wesentliche Oberflächenaktivierung, daß die Abschnürung eines Oberflächenkomplexes eintreten kann.

Von diesen Ergebnissen ausgehend, wird mit der Optimierung der Position der inneren Fluoratome bei gleichzeitiger Relaxation von Si^z begonnen, und zwar schrittweise, d. h. es werden separate Rechnungen für $l = 1, 2$ und 3 am Cluster $H_{21}^f Si_{22}$ durchgeführt (vgl. Abb. 1). Die Geometrieoptimierung verläuft dabei so, daß Si^z längs der Oberflächennormalen bewegt wird und die l Fluoratome für festgehaltenes Si^z auf der Verbindungslinie zwischen Si^z und der Position der inneren Minima wandern. In Abb. 2 ist die wiederum auf den Wert $E(z_a)$ bezogene Po-

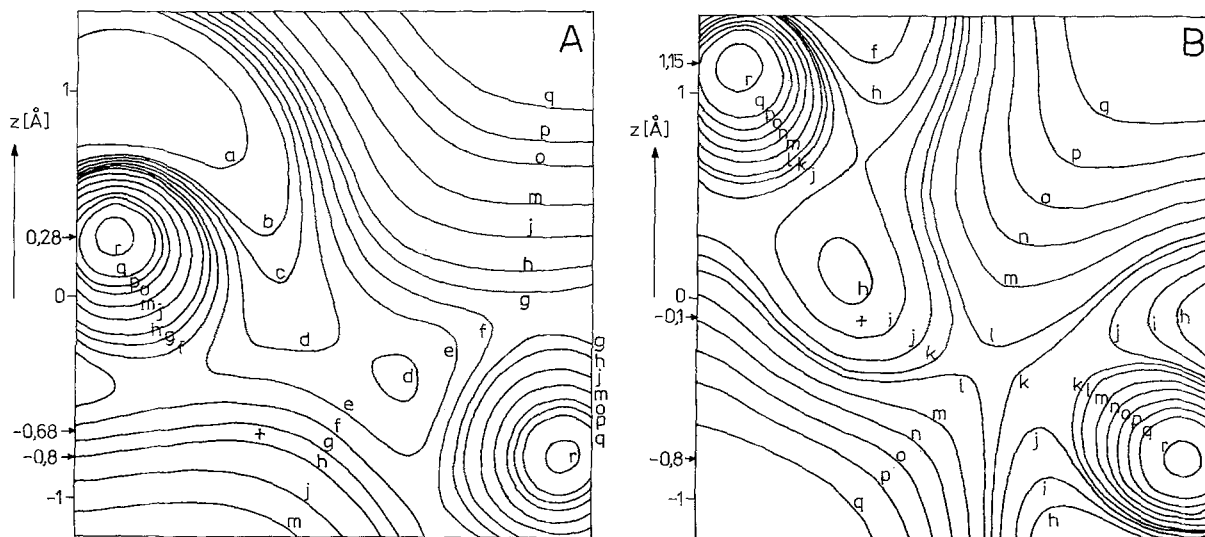


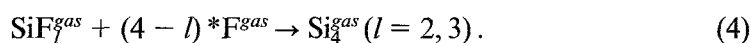
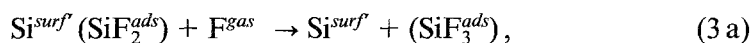
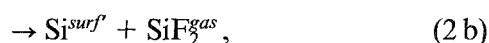
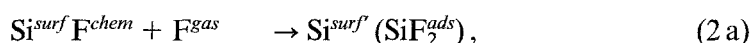
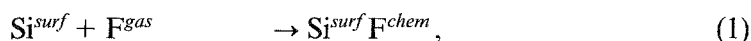
Abb. 3. Totale Ladungsdichten für $H_{21}Si_{22}F$ (A) und $H_{22}Si_{22}F_2$ (B) in einer Ebene, die die $Si^z - Si^m$ -Bindung enthält (vgl. Abb. 1). Si^z bzw. Si^m liegen im Inneren der oberen bzw. unteren geschlossenen Linie r. Mit + ist die Projektion des F- bzw. der F-Atome in die Zeichenebene markiert. Die Zahlenwerte in $[e/\text{Å}^3]$ sind $a = 5$, $b = 4$, $c = 3.75$, $d = 3.5$, $e = 3.25$, $f = 3$, $g = 2.75$, $h = 2.5$, $i = 2.25$, $j = 2$, $k = 1.85$, $l = 1.75$, $m = 1.5$, $n = 1.25$, $o = 1$, $p = 0.75$, $q = 0.5$ und $r = 0.1$

tentialkurve längs eines solchen Weges für $l = 3$ als unterbrochene Linie zu sehen. Dabei handelt es sich wegen der Anpassung an die ausgezogene Kurve (vgl. Abschnitt 1) um die für $z(Si^z) = 0$ erhaltene. Als unabhängige Variable fungiert hierbei der Abstand $R(Si^z - F^i)$. Das Energieminimum im Fall $l = 3$ wird jedoch bei um 1.16 Å aus der Oberfläche entfernten Zentralatom für einen Abstand $R(Si^z - F^i)$ von 1.8 Å gefunden, ist also in Abb. 2 nicht dargestellt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse in den bei oben geschilderter Vorgehensweise gefundenen (partiellen) Optima l -abhängig zusammengestellt. Das wichtigste allgemeine Faktum, das sich diesem Zahlenmaterial entnehmen läßt, besteht im Unterschied der Fälle $l = 1$ und $l = 2$. Für $l = 1$ wird das unter die Oberfläche diffundierende Fluoratom gebunden, ohne wesentliche Wirkungen auf seine Umgebung zu zeigen. Ganz anders ist die Situation für $l = 2$. Si^z wird deutlich weiter aus dem Festkörperverband herausgehoben, verbunden mit einer Verlängerung der back bonds um 25% und einer Schwächung dieser um 72% gegenüber dem fluorfreien Cluster. Gleichzeitig nimmt der Wert der Überlappungspopulation für die $Si^z - F^i$ -Bindung zu. Beide Tendenzen weisen die Bildung eines Oberflächenkomplexes $Si^zF_2^{ads}$ aus und korrespondieren mit der Abstufung von E_{des} . Den Desorptionsenergien ist eine spontane Desorption dieses Komplexes zu entnehmen. Für $l = 3$ ergibt sich das gleiche Bild wie für $l = 2$, auch in quantitativer Hinsicht. Das ist ein Hinweis darauf, daß mit der vorgenommenen partiellen Geometrieoptimierung wesentliche Einflüsse der Geometrie erfaßt sind, denn für $l = 3$ erscheint das Festhalten von Si^z auf der Flächennormalen aus Symmetriegründen völlig gerechtfertigt.

Mit den in Abb. 3 dargestellten totalen Ladungsdichten soll der anhand der Werte Δn , ΔR und ΔE herausgearbeitete wesentliche Unterschied der Fälle $l = 1$ und $l = 2$ illustriert werden. Obwohl bei der Diffusion eines F-Atoms noch größere

Ladungsdichtewerte in der Region zwischen Si^z und Si^{nm} auftreten (Linien d und e in Abb. 3 A), die auf intakte back bonds des zentralen Si-Atoms Si^z verweisen, beginnt hier bereits die Verdrängung von Ladung aus diesem Gebiet, gewissermaßen als Vorstufe der Abschnürung eines Komplexes. Leider gestattet die ausgewählte Zeichenebene keine Veranschaulichung dieses Transfers zu den F-Atomen, da diese außerhalb der Ebene lokalisiert sind (vgl. Abb. 1). So ist lediglich der an die OF wandernde und die an der OF bestehenden dangling bonds veranschaulichende Teil (Linien a bis d) zu sehen. Dieser fällt in Abb. 3 B erheblich kleiner aus. Hier verdeutlichen einerseits die Linien k und l und andererseits die geschlossene Linie h die vollzogene Herausbildung des Komplexes Si^zF_2 . Durch die beiden erstgenannten Linien wird die Abschnürung des Komplexes aus der Festkörper-OF illustriert, ihre Zahlenwerte sind gegenüber den an gleicher Stelle in Abb. 3 A auftretenden Werten e und d um 50% reduziert. Die durch die geschlossene Linie h gebildete Insel und die Si^z und diese Insel einschließenden Linien i, j und k reflektieren die Bindungen im Komplex Si^zF_2 .

Der aus den Ergebnissen dieses Abschnittes ableitbare Mechanismusvorschlag läßt sich in seinen Teilschritten durch die folgenden Gleichungen beschreiben:



Schritt (1) entspricht der Chemisorption eines eindiffundierten Fluoratoms am angegriffenen Si-Atom, die ohne merkliche Aktivierung der OF stattfindet. Die Chemisorption weiterer eindiffundierter Fluoratome führt zu einer signifikanten Aktivierung der OF und zur Bildung der OF-Komplexe SiF_2^{ads} (2 a) und SiF_3^{ads} (3 a). Den Werten E_{des} aus Tabelle 3 nach desorbieren diese Komplexe spontan, $\text{Si}^z\text{F}_3^{ads}$ noch leichter (3 b) als $\text{Si}^z\text{F}_2^{ads}$ (2 b). Deshalb ist die Bildung von SiF_4 an der OF sehr unwahrscheinlich; sie erfolgt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Gasphase. Genau mit diesen Gleichungen wurde aber der eingangs erwähnte und „erweiterter Balloneffekt“ genannte Mechanismus beschrieben [1, 2], so daß jetzt den Symbolen F^{ads} und F^{chem} zur Unterscheidung vom „erweiterten Balloneffekt“ ein weiterer Index „o“ anzufügen und die Gesamtheit dieser Gleichungen etwa als „open-site“-Mechanismus zu bezeichnen wäre.

Die vorgelegten Untersuchungen zeigen, daß die F-Radikale offenbar auf unterschiedliche Weise angreifen können. Aber auch hier, d. h. beim „open-site“-Mechanismus, wo eine Diffusion in die OF Berücksichtigung findet, spielt der Komplex SiF_2 die wichtigste Rolle in Einklang mit den experimentellen Erfahrungen.

Literatur

- [1] Fricke D. K., Müller H. (1981) Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe 30: 429; Fricke D. K., Müller H. (1982) Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe 31: 895

- [2] Fricke D. K., Müller H., Opitz Ch. (1983) Chem. Phys. Lett. **94**: 421
- [3] Chuang T. J. (1980) J. Appl. Phys. **51**: 2614
- [4] Donnelly V. M., Flamm D. L. (1980) J. Appl. Phys. **51**: 5273
- [5] Mitchel M. J., Suto M., Lee L. C., Chuang T. J. (1987) J. Vac. Sci. Technol. **B5**: 1444
- [6] Suto M., Han J. C., Lee L. C., Chuang T. J. (1989) J. Chem. Phys. **90**: 2834
- [7] Seel M., Bagus P. S. (1983) Phys. Rev. **B28**: 2023
- [8] Müller H., Opitz Ch. (1985) Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe **34**: 661

Eingegangen 12. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990