

Technische Universität Dresden

**Ätzen von Titannitrid mit Halogenverbindungen -
Kammerreinigung mit externer Plasmaquelle**

Ronald Hellriegel

von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen
Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. G. Gerlach

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. J.W. Bartha

Prof. Dr. rer. nat. E. Schultheiss

Dr. rer. nat. A. Henke

Tag der Einreichung: 05. Jan. 2009

Tag der Verteidigung: 19. Mai 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über *dnb.d-nb.de* abrufbar.

©2009 Ronald Hellriegel

Herstellung und Verlag: Books on Demand GmbH, Norderstedt

ISBN: 978-3-839-10693-8

We shall not cease from exploration
And the end of all our exploring
Will be to arrive where we started
And know the place for the first time

aus T.S. Eliot „Little Gidding“ (Nr. 4 der 'Four Quartets') 1942

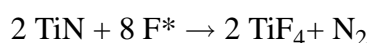
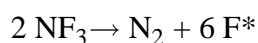
Abstract

Demands on state of the art deposition technologies for semiconductor production focus on uniformity, repeatability and low defectivity. The chamber condition is a key parameter to achieve these high demands in chemical vapour deposition (CVD) processes and are even more critical to the atomic layer deposition processes (ALD) [74].

During the deposition process not only the wafer surface but other chamber parts as well are covered with a thin film. This film accumulates during the deposition cycles and is prone to fall off the walls and pollute the wafer surface. The chamber parts that are exposed to the deposition must be set back to a steady state so that no deposits fall off the walls. The chamber condition also changes uncontrolled with varying film condition on the wall.

A new approach for cleaning of ALD-titanium nitride (TiN) deposition chambers was investigated. To determine etch rates TiN-samples (created by ALD, CVD and PVD) were placed on a temperature controlled sample holder. An argon/NF₃ mixture was excited in an upstream remote plasma source (RPS) and then routed through the reaction chamber. No further plasma activation inside the reaction chamber was done. The etching was monitored by in-situ reflectometry and etch rates were calculated. The effect of chlorine addition was also studied and strong influence on etch rates was found.

The etch rate of TiN is dependent exponentially on temperature and very low etch rates were achieved below 70 °C at a chamber pressure ranging from 20-300 Pa. It was found that this correlates very well with the vapour pressure of the reaction product TiF₄. At temperatures of 300 °C etch rates up to 800 nm/min were achieved. The optimum pressure for etching was found at 100 Pa while the pressure effect was small. The etch rate was mainly dependent on the availability of activated fluorine to create TiF₄ by the reaction



The NF₃ decomposition to nitrogen and fluorine was monitored by quadrupole mass spectrometry (QMS) and was found to be greater than 96%. This figure allows an estimation of the amount of Global warm potential (GWP) gas emitted by the process for environmental considerations. Using argon/NF₃ or argon/fluorine mixtures in RPS de-

vices reduces the GWP emissions by more than 90% compared to RIE plasma cleaning with SF₆.

No etching occurred by using argon/chlorine only mixtures as no physical etch component was involved in RPS etch. However adding chlorine to the argon/NF₃ mixture accelerated the etching process. Chlorine addition to the argon/NF₃ mixture increased the etch rates up to 270% in the low pressure/low temperature regime. At higher temperatures or higher pressures the etch rates dropped below the etch rates achieved solely with fluorine chemistry.

It must be emphasized that there is no physical acceleration of the ionized molecules toward the etched sample in this remote plasma setup.

The usage of a remote plasma offers an alternative way to remove residues from chambers running TiN deposition processes. At high temperatures the Ar/NF₃ offers remarkably high etching rates for TiN compared to other films (silicon nitride, -oxide, tungsten) usually cleaned by remote plasma. For low temperature applications the chlorine enhancement offers an interesting alternative to accelerate the etch process.

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	v
2. Einführung	1
3. angewandte Verfahren, Meßmethoden, Grundlagen	7
3.1. Trockenätzen	7
3.2. Das Plasma	7
3.3. Kammerreinigung mit RPS-Technologie	9
3.4. Aufbau und Plasmaerzeugung in Parallelplattenreaktoren	10
3.5. Aufbau und Plasmazerlegung in RPS-Anlagen	11
3.6. Besonderheiten der Kammerreinigung im Gegensatz zum Plasmaätzen . .	14
3.7. Analyseverfahren der Plasmadiagnostik und verwendete Analyseverfahren	18
3.7.1. Massenspektrometrie (QMS)	18
3.7.2. Optische Emissionspektroskopie (OES)	18
3.7.3. Infrarot Absorptionsspektroskopie (FTIR)	19
3.7.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	20
3.8. Endpunkterkennung und Ätzzratenbestimmung	21
3.9. Desorption auf festen Oberflächen	25
3.10. Elementarreaktionen	27
3.10.1. Stoßtheorie	27
3.10.2. Theorie des Übergangszustandes	28
3.11. Loading Modell nach Mogab	30
4. Einflußfaktoren und Versuchsmethodik	33
4.1. Einflußfaktoren auf den RPS-Kammerreinigungsprozeß	33
4.2. Untersuchung von Kammerreinigungsprozessen im Labormaßstab	35
4.3. Versuchsaufbau	36
5. Experimentelle Resultate und Diskussion	39

5.1. Parameteruntersuchungen	39
5.1.1. Ätzen mit Argon/NF ₃ und mit Argon/Fluor	39
5.1.1.1. Gasfluß	39
5.1.1.2. Druck	41
5.1.1.3. Temperatur	43
5.1.1.4. Loading	44
5.1.2. Ätzen mit Ar/NF ₃ /Cl ₂ bzw. Ar/F ₂ /Cl ₂	47
5.1.2.1. Gasfluß	47
5.1.2.2. Druck	48
5.1.2.3. Temperatur	48
5.1.3. Ätzversuche mit Ar/Cl ₂	51
5.1.4. Ätzversuche ohne Plasma	53
5.2. Zerlegung der Ausgangsgase und Entstehung neuer Verbindungen	55
5.2.1. Aktivierung und Nachweis der Halogene für den Ätzprozess	55
5.2.2. Zerlegung von NF ₃	56
5.2.3. Nachweis von ClF ₃	60
5.2.4. Plasmaunterstützte Darstellung von ClF ₃	62
5.2.5. Plasmaunterstützte Darstellung von ClF	64
5.2.6. Bedeutung der ClF-Generierung beim Ätzen weiterer Materialien	67
5.3. Transport der reaktiven Spezies zur Probenoberfläche	69
5.3.1. Passivierung der Transportleitung	70
5.3.2. Vergleich der Transportverluste	71
5.4. Ermittlung der kinetische Parameter	71
5.4.1. Ermittlung der Aktivierungsenergien und pre-exponentiellen Faktoren	75
5.4.2. Interpretation der ermittelten Aktivierungsenergien	78
5.4.3. Interpretation der ermittelten pre-exponentiellen Faktoren	78
5.4.4. Erklärung der Reaktion anhand der kinetischen Parameter	81
5.5. Oberflächenreaktion	82
5.5.1. allgemeine Adsorptions- und Desorptionsvorgänge	82
5.5.2. Untersuchung der Oberflächenreaktion mit XPS	85
5.5.3. Oberflächenreaktion beim Ätzen mit NF ₃ /Chlor	88
5.5.4. Rückschlüsse auf die Oberflächenreaktionen	89
5.5.5. Topografie der Oberfläche	93
5.6. Abtransport der Reaktionsendprodukte	93

5.7. Wirkung mehrerer Einflußfaktoren in Kombination	97
5.7.1. Stoffmengenabhängigkeit und Bindungsverhalten der reaktiven Spezies	98
5.7.2. kinetisches Verhalten	99
5.7.3. Nutzung der Aktivierungsenergie als selektiven Ätzraten-Verstärker	100
5.7.4. Gasphasenreaktion auf dem Weg zur Probenoberfläche	100
5.7.5. Spezifische Oberflächenreaktion des TiN	101
6. Zusammenfassung	103
6.1. Reduktion der Komplexität	103
6.2. Reaktion von Chlor/Fluor mit TiN führt zu TiF_xCl_y -Verbindungen	104
6.3. Verflüchtigung und Abtransport der Reaktionsprodukte von der Probenoberfläche	105
6.4. Reaktionsgleichgewicht	105
6.5. Umwelt- und Kostenaspekte	105
A. Danksagung	107
B. Erklärung	109
C. Lebenslauf	111
D. Veröffentlichungen	113

1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ALD	Atomlagen-Schicht-Abscheidungsverfahren	Atom Layer Deposition
ARC	Anti-Reflexions-Schicht	Anti Reflective Coating
CVD	Chemisches Schicht-Abscheidungsverfahren	Chemical Vapor Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EID	Elektronen-stimulierte Desorption	electron induced desorption
ESC	Elektrostatische Waferarretierung	Electro static Chuck
FD	Feld-Desorption	field desorption
FTIR	Infrarot-Fourier-Transformiertes-Spektrometer	Fourier transformed Infrared
GWP	relatives Treibhauspotential	Global warming potential
HF	Hochfrequenz	high frequency
IID	Einschlag-Desorption	impact induced desorption
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors	
KF40	Kleinflansch Ø40 mm	
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	mass-to-charge ratio
OES	Optisches Emissions-Spektrometer	Optical Emission Spectrometer
PD	Photo-desorption	photo desorption
PVD	Sputter-Schicht-Abscheidungsverfahren	Physical Vapor Deposition
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer	Quadrupol mass spectrometer
RIE	Ätzverfahren mit Ionenbeschleunigung	Reactive Ion Etch
RPS	Remote Plasma Quelle	Remote Plasma Source
SEM	Sekundär-Elektronen Rastermikroskop	Secondary Electron Microscope
SiON	Siliziumoxinitrid	silicon oxynitride
TD	thermische Desorption	thermal desorption
UV	ultra-violett	ultraviolet
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

p	Druck
\dot{Q}_X	Fluß des Gases X
ϑ	Temperatur
R_d	desorbierende Teilchen pro Zeiteinheit und Flächeneinheit
k_m^0	pre-exponentieller Faktor
N^m	belegungsabhängiger Faktor
k	Geschwindigkeits-Konstante
$r_{A,B}$	Radius Teilchen A,B
$M_{A,B}$	Masse Teilchen A,B
E_0	molare Schwellenenergie
P	sterischer Faktor
k	Geschwindigkeits-Konstante
k_B	Boltzmann-Konstante
T	absolute Temperatur
R	Gaskonstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum
ΔS^\ddagger	Aktivierungsentropie des aktivierten Komplexes
ΔH^\ddagger	Aktivierungsenthalpie des aktivierten Komplexes
h	Höhe des Gasdurchflusses über der geätzten Oberfläche
f	Flächenanteil der Oberfläche die geätzt wird
\vec{v}	Gas-Geschwindigkeitsvektor
D	Diffusionskoeffizient von B im Plasma
C_N	Gas-Konzentration bei Belegungsdichte N
R_N	Ätzrate bei Belegungsdichte N
β	Abhängigkeit Ätzrate zu Konzentration der reaktiven Spezies
τ	Lebensdauer aktiviertes Teilchen
G	Menge gebildeter aktivierter Spezies
V	Volumen
r_{phys}	Anlagerungs-Entfernung Physiosorption
r_{chem}	Anlagerungs-Entfernung Chemisorption
E_A	Aktivierungsenergie
E_{Diss}	Dissociationsenergie molekular \rightarrow atomar
E_{phys}	Energieniveau physiosorbiert
E_{chem}	Energieniveau chemisorbiert

2. Einführung

Der Herstellungsprozess für einen Halbleiter besteht aus einer wiederholten Abfolge von Abscheidungs- und Strukturierungsschritten. Die Verkleinerung der Strukturen erlaubt eine höhere Integrationsdichte auf dem Wafer, verlangt aber neuartige Herstellungsmethoden und Materialeigenschaften.

In den 70er Jahren wurde erstmals ein Verfahren zur gesteuerten Abscheidung von einzelnen Atomlagen entwickelt. Die Atomic Layer Deposition (ALD) führt durch alternierenden Fluss der Ausgangsstoffe (Precursor) zu einer selbstlimitierenden Reaktion [12]. Die erzeugten Schichten sind hochkonform auf unterschiedlichsten Oberflächenstrukturen. Eine Anwendung ist z. B. die gleichmäßige Bedeckung von Deep-Trench-Gräben mit einem Aspektverhältnis von 1:60 mit 2 nm Schichtdicke. Das ALD-Verfahren kommt in der derzeitigen Volumenproduktion von Halbleitern immer stärker zum Ansatz und ermöglicht den Einsatz von z. B. high-k-Materialien für Kondensatoren, low-k-Materialien zur Trennung von Hochfrequenz-Leiterbahnen, Barrierschichten gegen Elektronenmigration und Linern für Kontakte.

Die Vorteile des hohen Aspektverhältnisses auf dem Wafer bedeuten allerdings auch neue Herausforderungen für die Kammerreinigung, da selbst kleinste Kammeröffnungen belegt werden können. An einen nachfolgenden Reinigungsprozess werden dadurch höhere Anforderungen gestellt, da diesem ein größerer Arbeitsbereich in Bezug auf Temperatur und Transportweg abverlangt wird.

Von der erfolgreichen Herstellung eines neuartigen Materials unter Laborbedingungen bis zur Einführung in die Volumenproduktion sind noch einige Hindernisse zu überwinden. Neben der Adaptierung des Prozesses auf große Waferflächen und der Entwicklung durchsatzstarker Anlagen spielt die Wiederholbarkeit des Prozesses sowie die Ausbeute an funktionierenden Chips (Yield) eine große Rolle. Die Ausbeute wird insbesondere dadurch bestimmt, ob es bei der Herstellung zur ungewollten Ablagerung von Partikeln auf dem Wafer kommt. Die Größe der Partikel reicht typischerweise von einigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern. Diese Maße übersteigen die aktuellen Strukturbreiten

2. Einführung

um ein Vielfaches und führen somit zu Unregelmäßigkeiten auf dem Chip. Kurzschlüsse, Overlayprobleme, bzw. getrennte Leiterbahnen sind die Folge.

Die Darstellung der Herausforderungen derzeitiger mikrostrukturierender Herstellungsprozesse macht deutlich, dass hohe Anforderungen an die Prozeßkontrolle und Qualitätsstandards gesetzt werden.

Die Qualitätskontrolle kann am Ende der gesamten Produktionskette anhand der Funktionskontrolle des Chips sowie diverser Teststrukturen erfolgen, wobei die Fehleranalyse wegen der sehr komplexen Produktionsschritte umfangreich ist. Deshalb wird versucht, das Prozessergebnis schon während der Produktion zu überwachen. Diese Prozessüberwachung erfolgt „Inline“, so weit es das Kosten/Nutzen-Verhältnis zuläßt. Sofort nach kritischen Prozessschritten wird die Qualität des Prozessschrittes über geeignete Meßverfahren überwacht und es werden ggf. Korrekturen am Prozess vorgenommen, bzw. die Kammern gereinigt. So können Prozessabweichungen frühzeitig erkannt und die Anzahl der betroffenen Produkte gering gehalten werden.

Zur Defektdichte-Überwachung ist die „Dunkelfeld“-Messung [26] zur Erfassung von Partikeln gebräuchlich. Diese erlaubt eine Aussage über die Anzahl, Größenordnung und die Verteilung der Defekte über einen Wafer. Zur Bestimmung des Partikeltypus und zur Ursachenforschung können die Partikel einzeln durch SEM-Bilder dargestellt, bzw. mit EDX auch chemisch analysiert werden. Aufgrund der Ergebnisse kann dann der Produktionsprozess, bzw. die Nutzung der verwendeten Produktionskammern optimiert und somit die Häufigkeit der Defekt ereignisse verringert werden. Um den Meßaufwand zu verringern, werden üblicherweise nicht alle Wafer untersucht, sondern nur ein Teil der Produktionsmenge (Sampling).

Der Nachteil einer solchen Vorgehensweise ist, dass die untersuchten und für auffällig befundenen Wafer meist irreperabel geschädigt sind. Von den nicht gemessenen Wafern aus dem Untersuchungszeitraum muss dies ebenfalls angenommen werden. Für diese Wafer muss mit Nachteilen bei der Ausbeute gerechnet werden. Der Zusammenhang zwischen den Ausbeuteverlusten und bestimmten Defekten kann berechnet werden. Dazu werden die Inline-Meßergebnisse über einen längeren Zeitraum mit den tatsächlichen Ausbeuteergebnissen der gemessenen Wafer verglichen. Das Verhältnis zwischen der erzielten Ausbeute und den gesammelten Defektdichte-Daten erlaubt die Angabe eines statistisch erwarteten Ausfalls pro Defektdichtevorfall. Dieser Wert beschreibt das Gefährdungspotential des Defektes für die Funktionalität eines Chips.

Doch wo liegen die größten Partikelquellen bei dem meist mehrere Wochen dauernden Prozeß vom blanken Silizium Wafer bis zu dem Punkt, an dem die getesteten Chips ausgesägt werden können? Der Trend zu größeren Waferdurchmessern und optimierten Fertigungsmethoden hat in diesem Punkt einige Veränderungen gebracht und lenkt erhöhte Aufmerksamkeit auf neue Bereiche.

Im Gegensatz zu den Herstellungsmethoden bei der Bearbeitung von 200 mm Wafern beträgt der Defektdichteausfall bei Wafern mit 300 mm Durchmesser, der durch die Reinraumumgebung verursacht wird, nur noch einen geringen Bruchteil [25]. Ursache ist die Einführung der „Mini-Environment“. Die Wafer sind während des Transports im Reinraum durch Einkapselung des kompletten Loses vor äußeren Einflüssen geschützt. Erst direkt an der Bearbeitungsanlage wird das Los angedockt und die Verkapselung zur Anlage hin geöffnet. Die Systeme sind so effizient, dass die Anforderungen an die Luftreinheit im Reinraum von ehemals 10..100 auf 1000 Partikel je Kubikfuß gesenkt werden konnte.

Die Hauptursache für Partikel wurde damit der Herstellungsprozess selber, weil eigentlich nur noch dort Partikel auf die Waferoberfläche gelangen können. Die Verbesserung der Prozesse, Anlagen und Kammerreinigungsprozesse ist der mächtigste Hebel für eine Verringerung der defektgetriebenen Ausfälle.

Im weiteren soll der Beitrag der Kammerreinigung zur Defektreduzierung genauer untersucht werden.

Die Kammerreinigung ist ein Ansatz, um die Partikel-Entstehung und den Partikelbefall der Waferoberfläche von vornherein zu minimieren. Dabei wird die Kammer nach der Bearbeitung der Wafer neu konditioniert. Unter Einsatz von im Plasma angeregten Gasen ist das Ziel der Kammerreinigung:

- Die Partikel aus der Kammer zu entfernen
- Die Partikelgröße auf ein unkritisches Maß zu reduzieren
- Die Partikel fest an die Kammer zu binden
- Die Anlage in einen reproduzierbaren Zustand zurückzusetzen.

Dieser Reinigungsvorgang kann nach jedem Wafer oder aber in jedem anderen Intervall erfolgen. Je nach Anlage kann dabei eine leere Kammer (WAC-Waferless Auto Clean) gereinigt werden, oder aber ein Konditionierungswafer benutzt werden. Letzte-

2. Einführung

res bietet sich an, wenn z. B. der e-chuck (ESC)¹ der Anlage die aggressiven Gase nicht verträgt.

Einen auf alle Anwendungen passenden Kammerreinigungsprozess gibt es nicht. Je nach Defektproblem und Anwendung muss dieser angepaßt und optimiert werden. Genau so, wie der produktive Prozessschritt für den Wafer entwickelt wurde, sollte der Ingenieur auch den Kammerreinigungsprozess entwickeln. Häufig sind sogar Wechselwirkungen zwischen Produktionsschritt und Kammerreinigung feststellbar, und die Wechselwirkungen müssen berücksichtigt werden.

Ein Beispiel dafür ist die Kammerreinigung von Oxid-Ätzkammern mit Lackmaske. Dabei werden mit einem Sauerstoffplasma unerwünschte organische Lackreste von der Kammerwand entfernt. Wird aber die organische Beschichtung komplett von der Kammerwand entfernt, so hat dies nachteilige Auswirkungen auf den folgenden Produktwafer: Am Waferrand, der sich am nächsten zur Kammerwand befindet, wird eine verringerte Polymerbildung erfolgen, da die großflächige Kammerwand einen Großteil der Polymere adsorbiert. Eine ungenügende Gleichmäßigkeit des Prozessergebnisses über die Waferoberfläche ist die Folge.

Trotz der Bedeutung der Kammerreinigung für die Defektdichte und Ausbeute wird selten eine systematische Entwicklung von Kammerreinigungsprozessen betrieben. Ursache ist u. a. die langwierige Sammlung von Defektdichtedaten die eine schnelle Auswertung verhindert.

Diesem Vorgehen soll hier ein alternativer Ansatz entgegengestellt werden. Statt der evolutionären und langwierigen Entwicklung von Reinigungsprozessen anhand von Defektdaten auf Produktwafern, sollte eine Entwicklung unter Einbeziehung möglichst vieler Einflußfaktoren und deren Wechselwirkungen stehen. Diese Einflußfaktoren zu erkennen und zu verstehen benötigt bestimmte Untersuchungsmethoden.

In dieser Arbeit wird systematisch die Wirkungsweise eines Remote-Plasma-Source (RPS)-Kammerreinigungsprozesses² erläutert. Die für die Kammerreinigung wichtigen Einflußfaktoren werden herausgearbeitet, relevante Kriterien zur Untersuchung dieser Faktoren benannt und die einzelnen Vorgänge erläutert. Exemplarisch sind Meßmethoden

¹Ein ESC ist eine Halterung zur festen Arretierung von Wafern in einer Vakuumkammer unter Ausnutzung elektrostatischer Anziehungskräfte beim Anlegen eines elektrischen Feldes nach dem Coulomb Prinzip.

²Das Plasma wird außerhalb der eigentlichen Prozesskammer „upstream“ erzeugt, siehe auch Abschnitt 3.5.

aufgeführt, die für die Optimierung eingesetzt werden und auch die Entwicklung in produktionsnahen Bereichen beschleunigen können.

Auch wenn die Vorgänge in einem komplexen System, wie einer Vakuumkammer, schwerer als auf einem einzelnen Wafer zu beurteilen sind, so kann und muss hier eine Optimierung erfolgen, um Verluste im Herstellungsprozess von Halbleitern dauerhaft zu minimieren.

2. Einführung

3. Übersicht der für die Untersuchung von Kammerreinigungs-Prozessen relevanten technologischen Verfahren, Meßmethoden und theoretischen Grundlagen

3.1. Trockenätzen

Im Gegensatz zum nasschemischen Ätzen erfolgt der Materialabtrag bei Trockenätzverfahren nicht mit Säuren oder Laugen. Die Ätzwirkung beruht vielmehr darauf, dass Gasmoleküle durch elektrische Anregung gespalten und reaktive Spezies, wie Chlor- oder Fluoratome, frei gesetzt werden. Diese wiederum reagieren mit dem zu ätzenden Substrat, indem sie mit diesem flüchtige Verbindungen eingehen, die abgesaugt werden können. Ein einfaches aber charakteristisches Beispiel ist die Reaktion von Silizium mit elementarem Fluor [79].

Die geeignete Methode für das Aufbrechen stabiler Gasmoleküle ist die elektrische Anregung in einem Hochfrequenz (HF)-Plasma.

3.2. Das Plasma

Schätzungsweise 99 % der gesamten Materie des Weltalls existieren als Plasma. Somit stellt die Erde, auf der die Materie zum größten Teil in kondensierter Form vorliegt, eher einen Sonderfall dar [35].

Plasma wird auch der vierte Aggregatzustandsart genannt, eine Bezeichnung, die auf den Forscher Sir William Crooke zurückgeht. Wird einem Gas genügend Energie zugeführt, so können die Elektronen die Atomhülle verlassen, und das Gas wird ionisiert. Ein Teil der Moleküle ist in positive Ionen und in Elektronen zerfallen.

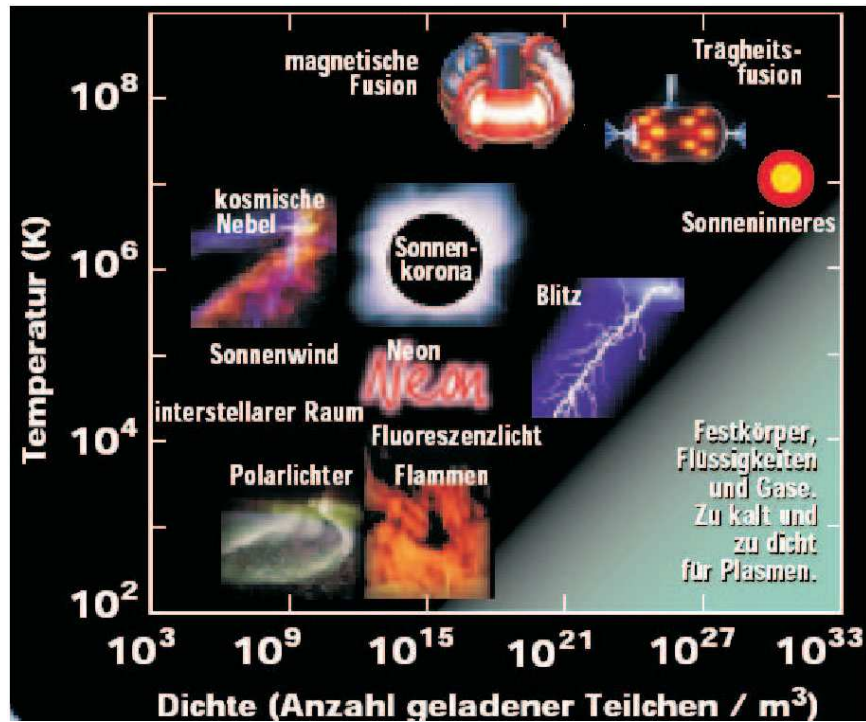


Abbildung 3.1.: Elektronendichte und Elektronentemperatur für verschiedene Plasmen [1]

Die Umgebungsluft liegt durch Energiezufuhr (UV-Strahlung, Wärme) unter Normalbedingungen (300 K, 101 KPa) schwach ionisiert vor. Energie und Lebensdauer der freien Elektronen werden dabei von ihren Umgebungsbedingungen beeinflusst. Die durch elastische Stöße ($e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$) begrenzte Lebensdauer der Elektronen wird dabei mit einigen Zehntel Nanosekunden angegeben. In größerer Höhe nimmt der Atmosphärendruck ab. In der Ionosphäre liegt der Ionisationsgrad durch die verringerte Rekombination der freien Ladungsträger bei mehr als 10^{10} Teilchen je Kubikmeter. Beispiele für die Elektronendichte in natürlichen und künstlichen Plasmen sind in Abbildung 3.1 gegeben. Da die Gasdichte in den Höhenlagen von 120-400 km in der Größenordnung von 10^{15} Teilchen je Kubikmeter liegt, ergibt sich ein Ionisierungsgrad von 10^{-5} . Die Ionosphäre kann daher als ein echtes Plasma angesehen werden [56]. In Laborplasmen können Ionisierungsgrade von 10^{-3} bis 10^{-4} erreicht werden [68].

3.3. Kammerreinigung mit RPS-Technologie

Die Vakuumkammern der Abscheideanlagen werden in erster Linie auf ihr Verhalten während der Abscheidung optimiert, um die Anforderungen an die Schichteigenschaften zu erfüllen. Die Entwicklung der Kammergeometrie und der für die Kammerreinigung erforderlichen Baugruppen erfolgt aus der gesammelten Erfahrung von bestehenden Produktionsanlagen. Während der Entwicklung neuer Anlagen können meist nicht die hohen Waferstückzahlen getestet werden, die später im Produktionseinsatz über die Anlage laufen. Aus diesem Grund kann die Optimierung des Kammerreinigungsprozesses und die Bestimmung der Reinigungsfrequenz meist erst beim Anwender erfolgen, der dann wegen des hohen Aufwandes für Hardwareänderungen mit dem bestehenden Aufbau arbeiten muss. Diesem Dilemma aus fehlender Produktionslast einerseits und mangelnder Flexibilität der Hersteller andererseits ist der ungenügend optimierte Einsatz von Kammerreinigungsprozessen geschuldet.

Die Anforderungen an Flexibilität und Effektivität an die Kammerreinigung sind hoch. Die RPS-Technologie bietet gerade für diese Anwendung zahlreiche Vorteile.

Die Remote-Plasma-Source-Technologie (RPS) hat sich für die Reinigung von Abscheideanlagen weitgehend durchgesetzt. Dabei werden die halogenhaltigen Reinigungsgase nicht in der Abscheidekammer selbst, sondern getrennt davon im Plasma aktiviert, und freie Radikale können in die Abscheidekammer strömen. Die Vorteile sind:

1. Die RPS-Einheiten sind sehr kompakt gebaut, bestehende Anlagen lassen sich leicht damit erweitern.
2. Eine Trockenreinigung wird auch für Abscheidekammern ohne eigenen Plasmagenerator ermöglicht, da die optimierte und leistungsstarke Anregung der halogenhaltigen Gase in der RPS erfolgt.
3. Es können für Abscheidung und Reinigung getrennte Gasversorgungsstränge benutzt werden. Dies ist besonders für aufwändig thermisch gedämmte ALD-Precursor Zuleitungen von Vorteil, da Kondensation infolge zusätzlicher Leitungszuführungen vermieden werden kann.
4. Durch die räumliche Trennung entsteht keine BIAS-Spannung gegenüber den Kammerwänden. Somit ist der Ätzprozess rein chemisch. Die physikalische Sputterkomponente welche zu erhöhter Hardwarebelastung führen könnte entfällt.

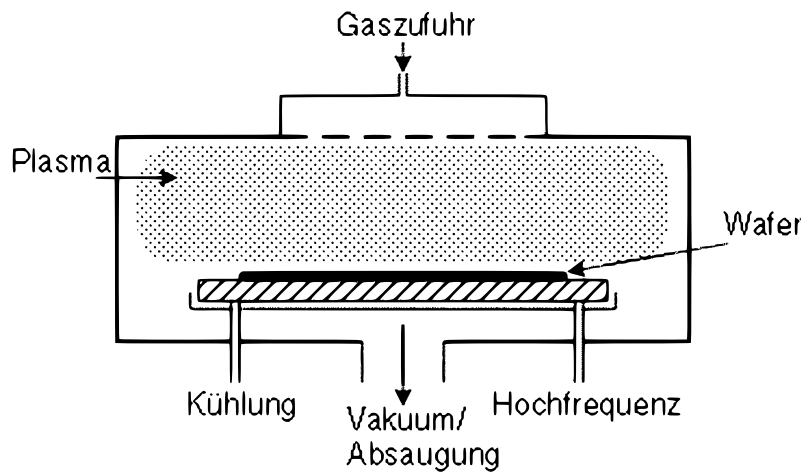


Abbildung 3.2.: typischer Aufbau eines Parallelplattenreaktors

Nachteilig ist das Fehlen der optischen Plasmaemission in der Reaktionskammer selbst, da sich das Plasma „upstream“ befindet. Somit kann eine Beobachtung mittels der optischen Emissionsspektroskopie (OES) nicht zur Endpunktkontrolle herangezogen werden, da das Plasma selbst nicht von Reaktionen in der Abscheidungskammer beeinflusst wird.

Die freien Radikale müssen die räumliche Entfernung zwischen Plasmaquelle und Reaktionskammer überwinden. Auf diesem Weg spielt der Verlust von freien Radikalen durch Rekombination eine große Rolle. Die Wege sind deshalb so kurz wie möglich und in Form und Material an die Anwendung anzupassen.

3.4. Aufbau und Plasmaerzeugung in Parallelplattenreaktoren

Eine Möglichkeit der Erzeugung eines Plasmas ist der Einsatz eines Parallelplattenreaktors. Dieser ist im Prinzip ein auf 10^{-1} Pa bis 10^3 Pa evakuierter Plattenkondensator. In Form eines über die Platten aufgeprägten elektrischen Feldes wird den Teilchen im Gas Energie zugeführt. Bei dem in Abbildung 3.2 dargestellten Reaktortyp stellt die Waferauflagefläche die untere Kondensatorplatte dar, das Reaktorgehäuse wird als obere Elektrode genutzt. Im Gas vorhandene freie Elektronen folgen wegen ihrer kleinen Masse leicht dem elektrischen Feld und werden stark beschleunigt. Stoßen diese mit Neutralteilchen zusammen, können weitere Elektronen abgetrennt werden. Lawinenartig wächst die Ladungsträgeranzahl, bis ein stabiler Zustand erreicht ist, in dem die Elektronenerzeugung im Gleichgewicht mit der Rekombination steht. Die Energie des elektromagnetischen Feldes

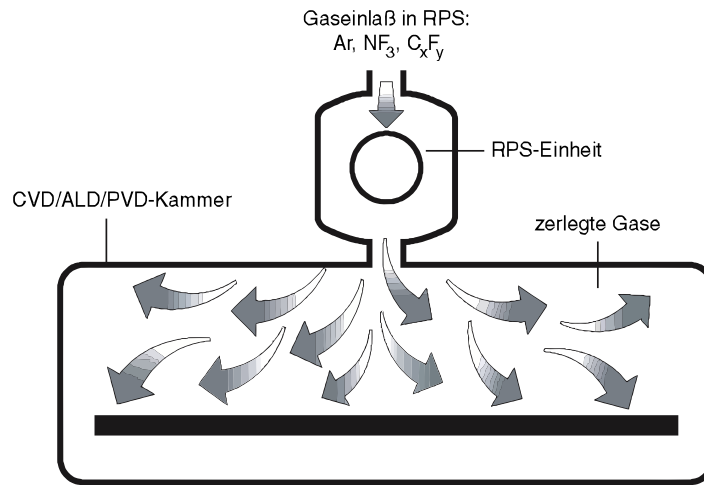


Abbildung 3.3.: typischer Aufbau zur Nutzung einer RPS für Ätzanwendungen

wird zunächst vorrangig in kinetische Energie frei beweglicher Elektronen konvertiert. Im Gegensatz zu den schweren Ionen werden die Elektronen vom elektrischen Feld wesentlich stärker beschleunigt. Dementsprechend liegt die Energie (Temperatur) der Elektronen (1-5 eV) [58] etwa ein bis zwei Größenordnungen höher als die der Ionen (0,03 bis 0,3 eV) [60]. Folglich liegt eine starke Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht vor.

3.5. Aufbau und Plasmazerlegung in RPS-Anlagen

Der Aufbau einer Remote-Plasma-Source (RPS)-Ätzanlage entspricht dem „Downstream“ Ätzen (siehe Abbildung 3.3). Dabei wird durch Anlegen einer hochfrequenten Spannung ein Plasma durch Stoßionisation erzeugt. Die entstehenden Verbindungen und Radikale werden dann in die weiter zur Pumpe hin („downstream“) liegende Reaktionskammer geleitet. Die Bewegung der Teilchen folgt allein der Gasbewegung, es erfolgt keine Beschleunigung der Teilchen, die Ätzwirkung ist somit rein chemisch und daher isotrop. Die Trennung von Plasmaerzeugung und Ätzung erlaubt den Einsatz großer Energiemengen zur Plasmaerzeugung und Molekülzerlegung, da auf thermische Limitierungen und die Temperaturverteilung im Reaktor keine Rücksicht genommen werden muss. Die in der RPS erzeugte Wärmeenergie wird durch die RPS-Wasserkühlung abtransportiert und beeinflusst nicht die Temperatur der Reaktionskammer.

In Abbildung 3.4 ist der Aufbau einer Astex-Astron RPS-Einheit dargestellt. Um die

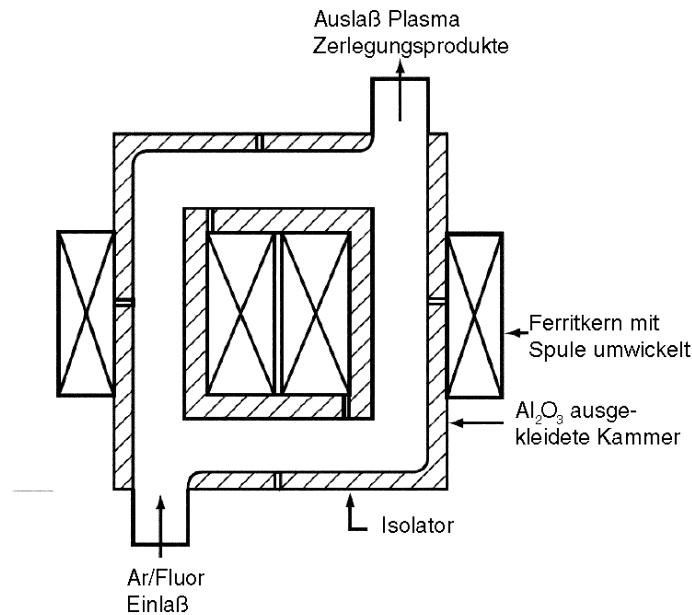


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau einer RPS

Plasmawirkungsfläche zu vergrößern, teilt sich der Gaseinlaß in zwei Stränge auf. Dort wird induktiv über Ferritkerne die elektrische Energie in das Gas eingekoppelt. Der Aufbau ist wassergekühlt, um die nicht ins Plasma abgegebene Leistung in Form thermischer Energie abzuführen.

In Abbildung 3.5 ist beispielhaft der Arbeitsbereich einer RPS mit 6 KW bzw. 8 KW vom Typ *X-Stream* vom Hersteller *Advanced Energy Inc.* dargestellt [11]. Durch die Impedanz-Anpassung des Netzwerks wird ein Arbeitspunkt eingestellt, bei dem bei maximal eingekoppelter Leistung die geringste reflektierte Leistung erreicht wird. Die angelegte Spannung, Strom und HF-Frequenz richten sich nach Druck und Gasmischung in der RPS. Einige Eckpunkte sind in Tabelle 3.1 angegeben. Das Arbeitsfeld der RPS wird zum einen durch den aus dem Netzteil maximal lieferbaren Strom begrenzt, zum anderen von der verfügbaren Spannung. Bei zu geringer Anregungsenergie werden die Elektronen nicht ausreichend beschleunigt, und das Plasma wird instabil, weshalb eine untere Leistungsuntergrenze bei 1 KW angegeben ist. Die Anlage wird immer mit der maximal einkoppelbaren Leistung betrieben. Eine manuelle Einstellung durch den Nutzer ist nicht möglich. Eine Leistungsregelung wird von den Anwendern im Normalfall auch nicht benötigt, da nur die maximal erreichbare Zerlegung der eingeschleusten Moleküle von Interesse ist.

Tabelle 3.1.: Arbeitspunkte der RPS in Abhängigkeit von Druck und verwendeten Gasen, wie in Abbildung 3.5 dargestellt [11]

Arbeitspunkt aus Abb. 3.5	Druck [Torr]	NF ₃ [sccm]	V _p [V]	Leistung [KW]
1	1,5	1000	72	6
2	3,5	3000	81	6
3	4,0	2000	86	8
4	6,0	3000	111	6
5	10,0	6000	125	8

Für die in dieser Arbeit verwendete 4 KW RPS-Einheit von Astex-Astron war ein Leistungsdiagramm wie in Abbildung 3.5 nicht verfügbar.

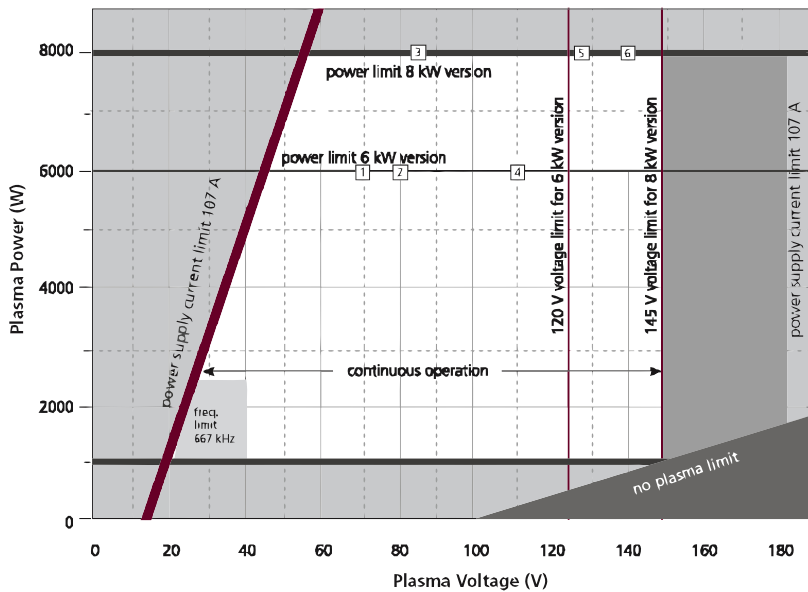


Abbildung 3.5.: Arbeitsbereich einer 6 KW und 8 KW RPS-Einheit X-Stream von Advanced Energy Inc. [11]

Die Hauptanwendung von RPS sind Kammerreinigungsanwendungen, Ätzprozesse mit hohen Ätzraten und geringen Selektivitätsanforderungen (z. B. Waferrückseitenätzung) sowie auch Plasma-Stripprozesse von Photolack.

3.6. Besonderheiten der Kammerreinigung im Gegensatz zum Plasmaätzen

Der Fokus der Forschung im Bereich der Mikro-Strukturierung in der Halbleiterindustrie liegt naturgemäß in:

- der Ausnutzung der Eigenschaften neuer Materialien
- gleichmäßigeren Eigenschaften der erzeugten Strukturen über die Waferfläche
- der Verkleinerung der Strukturen

Nachdem diese Ziele im Labor erreicht worden sind, kann der Technologietransfer in die Massenproduktion erfolgen. In dieser Umgebung müssen stabile Prozessergebnisse von Wafer zu Wafer, Los zu Los und über längere Zeiträume ermöglicht werden, wobei große Materialvolumina bewegt werden. Oft stellt sich heraus, dass die Stabilisierung eines im Labormaßstab nachweislich funktionierenden Prozesses erheblicher Anstrengungen bedarf, um diesen auch beliebig wiederholbar zu gestalten.

Die in Tabelle 3.2 genannten Stabilitätskriterien stehen in einem engen Zusammenhang mit dem Zustand der Reaktionskammer. Die Stabilität wird über die verschiedene Belegungsverteilung, Ablagerungen an der Wand, plötzlichen Veränderungen der Wandablagerungen, abweichenden elektrischen Eigenschaften oder Veränderungen der Wärmeübergänge zwischen Kammerwand- und Ablagerung beeinflusst.

Für stabile Prozessbedingungen muss daher ein möglichst stationärer Kammerzustand hergestellt werden. Im technischen Sprachgebrauch hat sich für diesen Vorgang das englische Wort „chamber conditioning“ etabliert. Die Kammerreinigung ist ein wesentlicher Teil für das „chamber conditioning“ und kann zum einen durch das Öffnen der Kammer und nachfolgende manuelle Reinigung mit Lösungsmitteln erfolgen. Solche Vorgänge sind nahezu bei allen Anlagen im Zeitraum von einigen Tagen bis Monaten nötig, um schwer lösbare Ablagerungen zu entfernen und Verschleißteile zu erneuern. Diese Art, auch „Nassreinigung“ genannt, ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

In dieser Arbeit soll die so genannte „Trockenreinigung“ behandelt werden. Dieses Verfahren erlaubt es, die Produktionskammer unter Vakuum zu belassen, indem im laufenden Betrieb unter Zuhilfenahme reaktiver Gase eine Beeinflussung der exponierten Kammerteile vorgenommen wird. Ein wesentlicher Vorteil der Trockenreinigung besteht darin, dass die Kammer nicht der Atmosphäre ausgesetzt wird.

3.6. Besonderheiten der Kammerreinigung im Gegensatz zum Plasmaätzen

CVD	Ätzprozesse
<ul style="list-style-type: none"> ● Schichtdicken-Variation über den Wafer ● Partikel in oder auf der abgeschiedenen Schicht ● Homogenität der Schichtzusammensetzung ● optische Parameter für Lithographie-Prozesse ● Korngrößen ● Bedeckungsgrad ● Stabilität der Schichteigenschaften über die Zeit und an der Atmosphäre ● Vermeidung von Plasma Instabilitäten während des Prozesses (Arcing) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Variation der kritischen Strukturbreite über den Wafer ● Partikel-Anzahl, Position, Beschaffenheit ● Variation der Ätzraten in verschiedenen Wafer/Micro-Loading Gebieten ● Profil der geschaffenen Strukturen ● Vermeidung schwer entfernbare Ätznebenprodukte ● Plasma-Instabilitäten während des Prozesses (Arcing) ● Vermeidung von Korrosion/Zersetzung der Schichten an der Atmosphäre nach der Ätzung

Tabelle 3.2.: Stabilitätskriterien für CVD- und Ätzprozesse

Die Kammerreinigung als Trockenreinigung beruht auf der Entfernung kammerfremder Stoffe durch chemische Reaktion mit diesen Feststoffen hin zu flüchtigen Verbindungen. Diese werden dann über das Vakuumsystem aus der Kammer entfernt. Für die Kammerreinigung findet zumeist das Halogen Fluor Verwendung, das in gebundener Form, z. B. als NF_3 oder SF_6 zum Einsatz kommt. Die Gasverbindungen werden im Plasma aufgespalten, und die freigesetzten Halogene sind hochreaktiv. Es ist an der Gestaltung des Kammerreinigungsprozesses, die Ätzreaktion so zu steuern, dass die erwünschte Reaktion mit den abgelagerten Prozessresten erfolgt, während gleichzeitig die unerwünschte Reaktion mit der Kammer selbst vermieden wird, um einem vorzeitigen Verschleiß zu verhindern.

Priorität bei der Kammerreinigung hat nicht unbedingt die vollständige Entfernung von Prozessresten, sondern vielmehr die Bereitstellung reproduzierbarer Kammerzustände, die den eigentlichen Herstellungsprozess wiederholbar und mit möglichst niedriger Ausfallwahrscheinlichkeit ermöglicht. Verbleiben Depositionsreste in einem reproduzierbaren und stabilen, partikelfreien Zustand zurück, so ist das durchaus akzeptabel. Um solche Zustände zu erreichen werden u. a. Flächen vergrößernde Oberflächen mit Rillen benutzt, um die mechanische Spannung im Film zu verringern und ein Abplatzen zu verhindern.

Während der Kammerreinigung ist die Reaktion aufgrund geometrischer und thermischer Ursachen in der Kammer nicht homogen. Die im Gasdurchfluss liegenden und höher temperierten Teile der Kammer, wie z. B. die Gasdusche weisen höhere Schichtabtragungsraten auf, während bei entfernteren und kälteren Teilen, wie z. B. Kammerfenstern nur wenig Materialabtrag vorliegt. Die Kammerreinigung muss sich dementsprechend an die jeweilige Kammergeometrie anpassen.

Exemplarisch sollen hier die durch Partikel hervorgerufenen Stabilitätsprobleme näher aufgezeigt werden. Unterschieden wird dabei in eingekapselte (in-film) Partikel und aufliegende (on-top) Partikel.

- In-Film Partikel: Diese Partikel fallen während der Abscheidung einer Schicht auf den Wafer. Die Partikel werden in der Schicht eingeschlossen.
- aufliegende Partikel: Diese Partikel befinden sich lose oder fest gebunden auf der Waferoberfläche

Die durch Partikel zum Ausfall eines Chips führenden Fehlermechanismen sind u. a.:

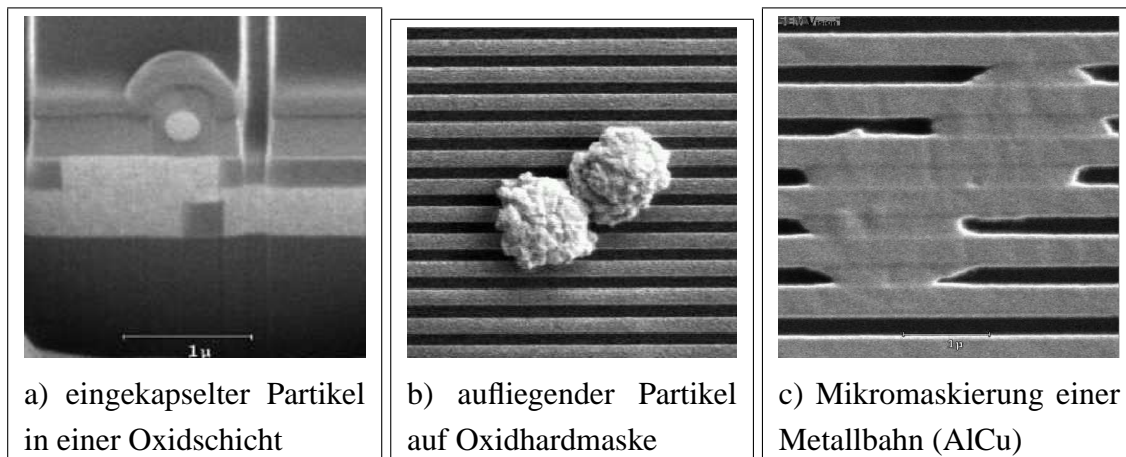


Abbildung 3.6.: Partikeltypen auf strukturierten Waferoberflächen. Die Mikromaskierung in c) erfolgte aufgrund eines aufliegenden Partikels während der vorangehenden Hardmaskenöffnung (siehe b)

- unebene Oberflächen werden erzeugt, welche zu Overlay-Problemen nachfolgender Schichten führen
- Partikel verursachen Ätzstopps für nachfolgende Ätzoperationen, Kurzschlüsse oder fehlende Kontakte durch unzulängliche Strukturierung
- Pop-ups, d. h. zerstörte Schichten infolge rapider Volumenvergrößerung der Partikel bei nachfolgenden Hochtemperaturprozessen

Je nachdem, ob die Partikel über einen der o. g. Fehlermechanismen zu Ausfallrisiken der Mikrostruktur beitragen, steht die Vermeidung von Partikeln für eine fehlerfreie Produktion im Vordergrund. Der Aufwand und die durch Partikelvermeidung gewonnene Prozessstabilität müssen abgewogen werden. Durch aggressive Partikelvermeidungsaktionen kann durchaus auch die verwendete Apparatur verschlissen werden, während im Verhältnis zur Struktur kleine und der Struktur materialähnliche Partikel ohne größeren Einfluss auf die Funktionalität sein können. Lassen sich Partikel in nachfolgenden Prozessschritten mit nasschemischen Verfahren von den Strukturen lösen, so ist dies auch eine alternative Partikelvermeidungsstrategie.

Auch wenn sich die trockene Kammerreinigung wie auch das Trockenätzen von Wafern die Eigenschaften des Plasmas zunutze macht, so sind die Rahmenbedingungen für beide Aufgaben sehr speziell. Beide Aufgaben müssen aufeinander abgestimmt werden, um die Anzahl funktionierender Strukturen zu maximieren. Dafür geeignete Methoden

werden in dieser Arbeit untersucht, ihre Verwendung und der Nutzen abgeschätzt.

3.7. Analyseverfahren der Plasmadiagnostik und verwendete Analyseverfahren

3.7.1. Massenspektrometrie (QMS)

Mit Hilfe der Massenspektrometrie ist es möglich, Informationen über die Zusammensetzung eines Gasgemischs zu erhalten und die Anteile zu quantifizieren. Das Verfahren basiert darauf, das zu untersuchende Gas zu ionisieren und die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis zu trennen und zu erfassen.

Ein Massenspektrometer besteht immer aus einer Ionenquelle, einem Trennsystem und einem Detektor. Ihre Funktion ist nur bei genügend kleinen Drücken gewährleistet, bei denen die mittlere freie Weglänge größer als die Systemlänge ist. Die gemessenen Ionenströme ergeben in Abhängigkeit zum Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) ein Spektrum. Peaks auf bestimmten Massenzahlen werden Elementen bzw. Molekülen zugeordnet. Aus den Intensitäten der Peaks ist eine qualitative und quantitative Analyse der Zusammensetzung möglich [49].

Dabei kann sich die Auswertung eines Spektrums als schwierig erweisen. Zum einen kann es zu Überlagerungen auf bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnissen kommen (wie z. B. O_2^{32} und S^{32}), zum anderen werden Moleküle in der Ionenquelle in Bruchstücke zerlegt, und es sind nur *deren* Intensitäten („Cracking-Pattern“) messbar [40]. So ist bei der Untersuchung von SF_6 kein Signal von der ursprünglichen Verbindung auf Massezahl 146 m/z messbar, stattdessen detektiert man SF_x -Fragmente ($x < 6$), also bei kleineren Massezahlen.

3.7.2. Optische Emissionsspektroskopie (OES)

Die optische Emissionsspektroskopie ist ein zur Plasmacharakterisierung weit verbreitetes diagnostisches Verfahren. Die bei Relaxationsprozessen angeregter Atome und Moleküle im Plasma emittierte Strahlung wird dabei analysiert.

Über ein Prisma - heute eher mit einem Beugungsgitter - wird die vom Plasma emittierte Lichtstrahlung spektral zerlegt und die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der

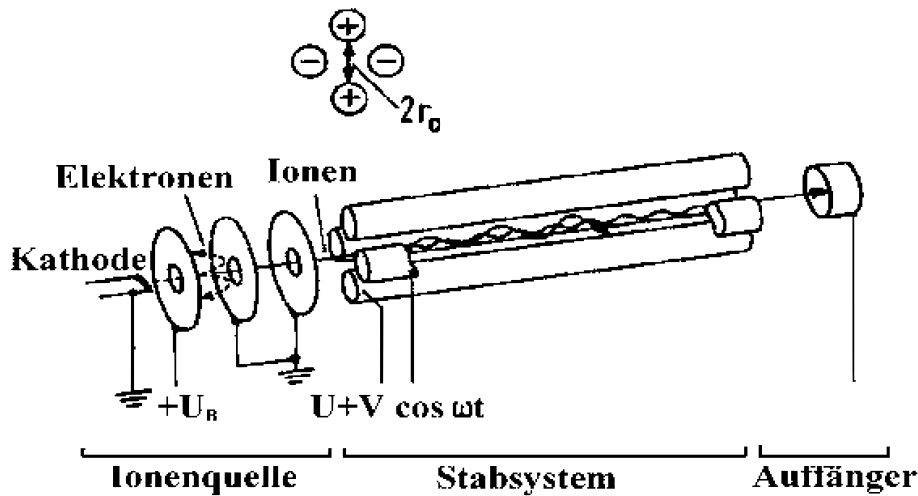


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers [28]

Wellenlänge aufgezeichnet. Da bei dem Übergang eines gebundenen Elektrons von einem höheren Energieniveau $h\nu_i$ auf $h\nu_j$ ein charakteristisches Photon der Wellenlänge (λ_{ij}) emittiert wird, kann das Teilchen identifiziert werden.

Ein im Plasma angeregtes Ätzgas emittiert eine Vielzahl charakteristischer Wellenlängen. Die detektierte Emissionsintensität einer bestimmten Wellenlänge ergibt sich aus der Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit des Niveauübergangs. In dieser Arbeit werden ausschließlich Ergebnisse aus Messungen der für Fluor typischen Wellenlänge 703,7 nm (Übergang $3s^2P_2 \rightarrow 3p^2P_2$) [34] und der für Argon typischen Wellenlänge 750,4 nm ($4p'(1/2)-4s'(1/2)^0$) [29] betrachtet.

3.7.3. Infrarot Absorptionsspektroskopie (FTIR)

Das Licht einer breitbandigen IR-Quelle geht durch ein Zweistrahl-Interferometer und durchstrahlt anschließend das zu untersuchende Gasvolumen (siehe Abbildung 3.8). Im Interferometer wird das Licht durch einen halbdurchlässigen Spiegel geteilt und über einen feststehenden und einen bewegten Spiegel zurückgeworfen. Die Position des bewegten Spiegels wird mit Hilfe eines Lasers kontrolliert (Hier nicht dargestellt). Je nach der augenblicklichen Weglängendifferenz der kohärenten Teilstrahlen kommt es hinter dem Interferometer zur Ausbildung eines Interferogramms mit zeitlich veränderlichen Maxi-

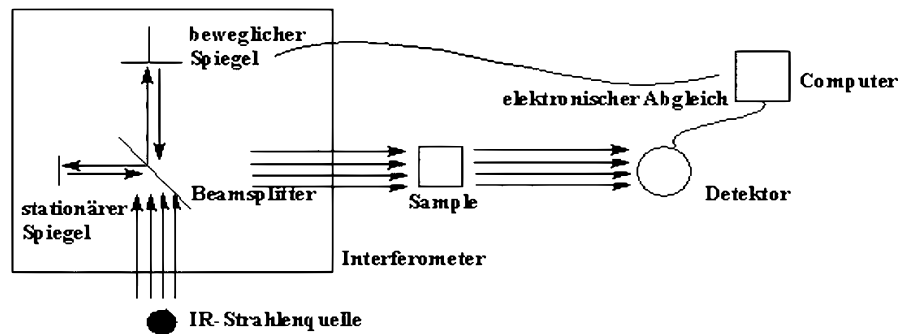


Abbildung 3.8.: Aufbau und Strahlenverlauf eines FTIR-Messgerätes [54]

ma und Auslöschungen im Spektrum der Lichtquelle [54].

Der wieder vereinigte Strahl durchläuft das zu untersuchende Gas. Darin enthaltene Dipol-Verbindungen werden von den mit ihnen korrelierenden Wellenlängen in Schwingungen versetzt. Da dieser Teil der Strahlungsenergie im Gas absorbiert wird, ist am Detektor nur noch eine geringere Intensität messbar. Die Veränderungen der Intensität in Abhängigkeit von der Zeit wird aufgezeichnet. Um aber die Strahlungsabsorption für bestimmte Verbindungen auf den charakteristischen Lichtfrequenzen, bzw. -wellenlängen zu erhalten, muss eine Konvertierung des Messsignals vom Zeitverlauf in den Frequenzbereich erfolgen. Das geeignete mathematische Werkzeug hierfür ist die Fouriertransformation. Jeder Punkt des Interferogramms muss numerisch transformiert werden, was rationell nur unter Zuhilfenahme eines Computers erfolgen kann. Als Ergebnis erhält man Aussagen über die Intensitäten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für das FTIR-Spektrometer ist eine hohe Auflösung charakteristisch, jedoch werden auch die aktiven Komponenten des gesamten Strahlenweges mit erfasst (i. a. H_2O und CO_2 der Luft). Außerdem spielen die spektrale Verteilung der Lichtquelle und die spektrale Abhängigkeit der Detektorempfindlichkeit eine wesentliche Rolle. Somit macht sich die Aufnahme eines Hintergrundspektrums erforderlich, das vom Nutzspektrum subtrahiert werden muss.

3.7.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wird der photoelektrische Effekt genutzt. Die zu untersuchende Probe wird in einer Vakuumapparatur einer weichen Röntgenstrahlung ausgesetzt. Deren Photonen lösen Elektronen aus dem Atom- oder Molekülverband

der Messprobe heraus. Die Energie der Elektronen wird in einem Beta-Spektrometer analysiert. Man erhält eine Serie von Energie-Peaks. Daraus kann das emittierende Element und auch dessen chemischer Status ermittelt werden. Somit gewinnt man ein Bild über die chemische Zusammensetzung der emittierenden Oberfläche.

3.8. Endpunkterkennung und Ätzzratenbestimmung

Um die Reaktion des Probematerials beschreiben zu können, ist es wichtig, dessen Verhalten im Zeitverlauf zu beobachten. Ein wichtiger Parameter ist die Ätzzrate eines festen Materials. Sie ergibt sich aus der Schichtdicke dividiert durch die Zeit, welche zum Entfernen der Schicht benötigt wurde. Die Ätzzrate ist die Geschwindigkeit, mit der der Ätzprozess abgelaufen ist. Zur Ermittlung der Ätzzrate können je nach Material und Ätzprozess verschiedene Verfahren angewendet werden. Zum Einsatz kommen:

- optische Emissionsspektrometer (OES) zur Überwachung der Gaszusammensetzung im Plasma: Das Entfernen der Oberfläche bewirkt eine veränderte Gaszusammensetzung und damit eine Veränderung der Plasmaemission
- Plasmaparameter-Überwachung: Die Veränderung der Gaszusammensetzung führt auch zu einer meßbaren Veränderung in den Plasmaparametern
- Abgasuntersuchungen per QMS/FTIR: Beobachtung der Veränderung der aus dem System geleiteten Abgase. Nach Abtrag einer Schicht verändern sich Gaszusammensetzung und Endprodukte.
- Gasfluss-/Drucküberwachung: Bei isobaren Systemen wird der Druck über ein verstellbares Durchlassventil gesteuert. Nach der Entfernung der Oberfläche kann die Veränderung des Volumens der Ausgangs-/Endprodukte an einer veränderten Stellung des Durchlassventils erkannt werden.
- direkte Beobachtung der Oberfläche mit optischen Verfahren

Die Verfahren werden abhängig von der nötigen Meßgenauigkeit und vom Aufwand für Forschung oder industrielle Anwendung eingesetzt, wobei bei RIE-Prozessen die Endpunktbestimmung per OES die dominierende Anwendung ist. Bei Remote-Plasma-Prozessen (RPS) ist dies jedoch nicht möglich, da im Reaktionsraum selbst keine Plasmaemission zu beobachten ist.

3. angewandte Verfahren, Meßmethoden, Grundlagen

Für diese Arbeit musste daher ein alternatives Verfahren gewählt werden.

Die Endpunktbestimmung per QMS/FTIR wurde in dieser Arbeit getestet, aber diese Systeme stellten sich als zu träge für die Anwendung heraus, oder aber die Detektion der Reaktionsprodukte (TiF_4 , TiF_xCl_y) gelang nicht. Dadurch konnte dieses Verfahren nicht genutzt werden.

Das zuletzt genannte Verfahren der optischen Überwachung der Probenoberfläche konnte hingegen in dieser Arbeit verwendet werden, da eine direkte Sichtverbindung von oben auf die Probe herab durch ein Fenster bestand.

Mit Hilfe einer Reflektometeranordnung (Abbildung 3.9) wird ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 654 nm auf die Probe gerichtet. Die Reflektion wird von einer Photodiode im Zeitverlauf aufgenommen. Bei der Ätzung transparenter Materialien, wie Siliziumdioxid, ist die Intensität des gemessenen Signals von der Interferenz der Reflektion an der Probenoberfläche und der Reflektion am unteren Schichtübergang der Probe abhängig. Das an der unteren Seite der Probe reflektierte Laserlicht hat den Weg zwischen Oberfläche und Boden (Schichtdicke d) hin und zurück zurückzulegen, was bei annähernd senkrechtem Lichteinfall einer Weglängendifferenz von $2d$ gegenüber dem an der Oberfläche reflektierten Signal entspricht. Die reflektierten Signale überlagern sich und durch die Kohärenz des Laserlichts kommt es zu Interferenzeffekten. Das kumulierte Signal verändert sich je nach zu durchdringender Schichtdicke. Wird die Schichtdicke der Probe während der Ätzung verändert, so ändert sich auch das Signal. Entspricht der Phasenunterschied der Signale $d = n\lambda$ (einfache Schichtdicke mal Brechungsindex) so erhält man eine positive Interferenz und das Signal wird maximal. Beträgt der Phasenunterschied nur $d = \frac{n\lambda}{2}$, so trifft Lichtwellenmaximum auf -minimum und es kommt zur Kompensation der Wellen. Resultat ist ein minimales elektrisches Signal. Der Brechungsindex n der transparenten Probe muss mit beachtet werden, da dieser die Lichtgeschwindigkeit in diesem Material bestimmt.

Ein solcher zeitlicher Verlauf während einer Ätzung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die erste Periode beinhaltet nur 95% eines Gesamtdurchlaufs, weshalb nur dieser Anteil für die Berechnung berücksichtigt wird. Die Summe der einzelnen Perioden ist mit 994 nm sehr nahe am Schichtdicken-Vorgabewert von 1000 nm.

Dieses Verfahren ist jedoch nur für bei einer Wellenlänge von 654 nm transparente Stoffe geeignet. Der Durchlässigkeitskoeffizient k von TiN erlaubt schon ab einer Schichtdicke von etwa 20 nm keine Nutzung des Interferenzeffektes mehr. Die Endpunktkurve für

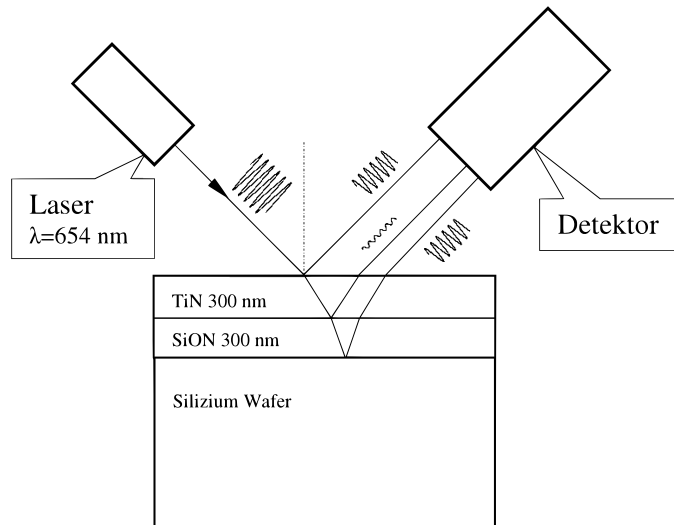


Abbildung 3.9.: Schematischer Aufbau der Reflektometrie Meßanordnung

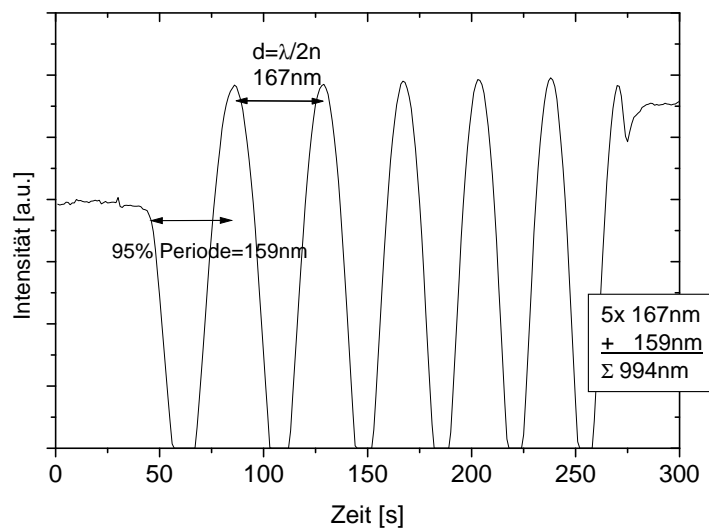


Abbildung 3.10.: Signalverlauf am Reflektometer während der Ätzung von 1000 nm Si-ON ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300\text{ sccm}/20\text{ sccm}$, $p=100\text{ Pa}$, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

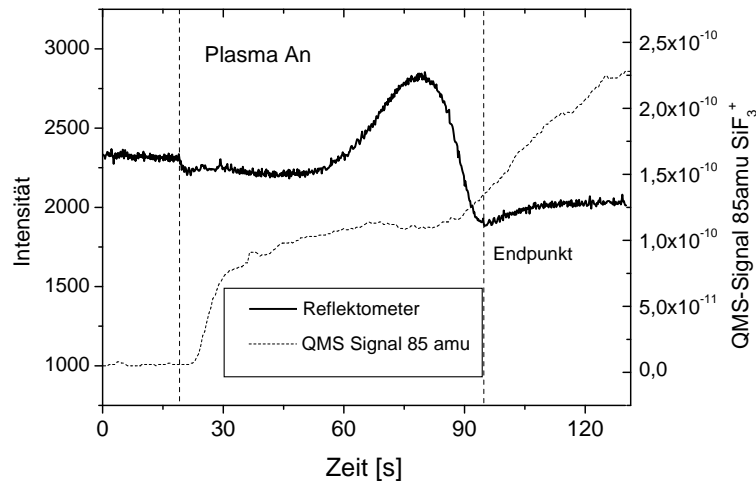


Abbildung 3.11.: Signalverlauf des Reflektometers und QMS-Signal 85 m/z (SiF_3^+) während Durchätzung einer 300 nm TiN-Schicht auf Siliziumwafer ($\dot{Q}_{\text{Ar/NF}_3}$ =300 sccm/10 sccm, p =50 Pa, ϑ =150 °C)

TiN auf einer Siliziumoberfläche ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Parallel dazu wurde mit dem Massenspektrometer die Emission bei 85 m/z (SiF_3^+ , Indikator von SiF_4) beobachtet, um die Meßmethode zu überprüfen. Es ist ersichtlich, dass nach der Plasmazündung die Konzentration des SiF_4 steigt, da die Seitenränder der Probe, sowie Quarzteile in der Kammer angeätzt werden. Kurz bevor das Reflektometer den Endpunkt durch einen starken Signalabfall, begründet durch den optischen Unterschied zwischen der TiN- und Silizium-Oberfläche, signalisiert, steigt die Konzentration des SiF_4 stark an. Ursache des Anstiegs ist die freigelegte Siliziumoberfläche der Probe. Da der Ätzangriff von den Rändern her erfolgt, reagiert das QMS schon auf den zunehmenden SiF_4 -Anteil im Abgas, während im (auf den Mittelpunkt der Probe gerichteten) Reflektometer noch keine Signaländerung erkennbar ist.

TiN und Silizium sind bei Schichtdicken >20 nm nicht transparent für die Wellenlänge 654 nm. Deshalb ergibt sich nur ein schwacher optischer Signalunterschied in Abbildung 3.11. Um den optischen Materialkontrast zwischen einer TiN- und Siliziumoberfläche und damit die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde für diese Arbeit das TiN auf einer 300 nm Siliziumoxinitrid (SiON)-Schicht ($n=1,95$) abgeschieden. Diese SiON-Schichtdicke liegt nahe an der minimalen Interferenzschichtdicke von $334 \text{ nm} = \frac{1,95 \cdot 654 \text{ nm}}{2}$.

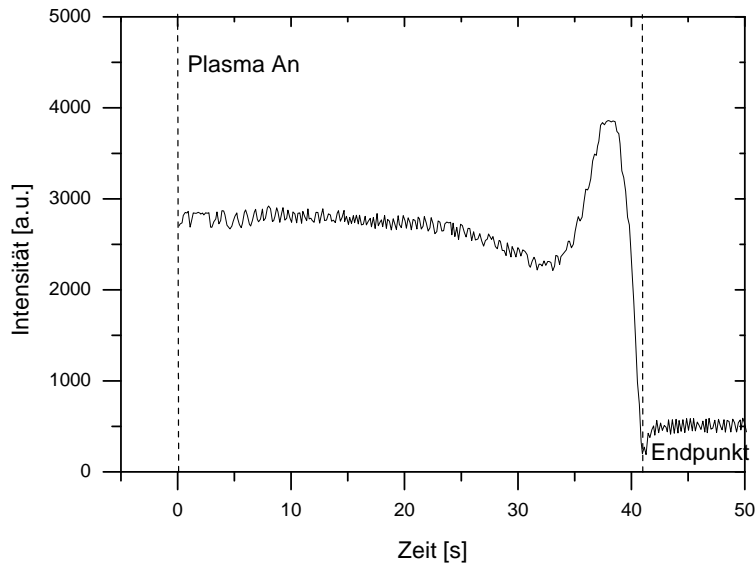


Abbildung 3.12.: Signalverlauf des Reflektometers während TiN-Ätzung auf SiON ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/10 sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

Wird nun das TiN von der Oberfläche entfernt, so fällt das reflektierte Signal sehr stark ab, da sich die reflektierten Strahlengänge von Ober- und Unterseite der SiON-Schicht interferometrisch aufheben. Ein solcher Signalverlauf ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Mit diesem Schichtaufbau ist eine wesentlich genauere Endpunkt- und Ätzratenbestimmung möglich.

3.9. Desorption auf festen Oberflächen

Die Desorption von Teilchen auf festen Oberflächen in den gasförmigen Zustand kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen. In [38] werden Desorptionsarten nach der Art der Energiezuführung aufgeführt:

1. **thermische Desorption (TD):** Die Temperatur der Oberfläche ist hoch genug, so dass ein Teil der auf der Oberfläche befindlichen Teilchen in den gasförmigen Zustand wechseln kann und die Oberfläche verläßt
2. **Elektronen-stimulierte Desorption (EID):** Elektronen Einschlag auf der Oberfläche führt zu Transformation, bzw. Ionisation des Adsorbats, so dass die potentielle Energie des Gleichgewichtszustandes höher ist als die des freien Teilchens.

3. **Photo-Desorption (PD)**: Anregung der Teilchen durch Licht.
4. **Einschlag-Desorption (IID)**: Entfernung durch mechanischen Einschlag von Ionen oder Neutralteilchen.
5. **Feld-Desorption (FD)**: Hohe elektrische Felder in der Größenordnung von 10^8 Vcm^{-1} können die Potentialkurven von ionischen Zuständen des Adsorbats so weit absenken, dass über Tunneln der Elektronen vom Grund- in den ionischen Zustand intermediär Adsorbate entstehen, die im extern angelegten Feld sofort von der Oberfläche gezogen werden.

Für diese Arbeit sind besonders die thermischen Desorptionsprozesse von Bedeutung. Interessant ist die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Oberflächentemperatur. Diese werden quantitativ nach Gleichung 3.1 beschrieben [38][42]. Der Verlauf entspricht dem Arrhenius-Modell einer exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur.

$$R_d = N^m k_m^0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

R_d ... desorbierende Teilchen pro Zeiteinheit und Oberflächeneinheit

k_m^0 ... pre-exponentieller Faktor

N^m ... belegungsabhängiger Faktor

Der pre-exponentielle Teil $k_m N^m$ repräsentiert die relative Anzahl an Versuchen des Systems in Richtung Reaktion. Der exponentielle Teil repräsentiert die Anzahl der Versuche mit der für die Desorption nötigen Energie.

Die experimentelle Bestimmung der Desorptionsrate steht vor dem Problem, dass die Anfangsbedingungen des Versuchs nur schwer reproduzierbar sind. Wird der Träger mit dem desorbierenden Material in eine Vakuumkammer gelegt, so ist es kaum möglich, die auf dem Träger verbliebene Teilchenmenge sicher zu benennen, da während der Abpump-Phase schon bedeutende Mengen desorbieren. Häufig ist es auch generell nicht möglich, absolute Konzentrationsangaben über die Oberflächenbelegung zu gewinnen.

Für Desorptions-Untersuchungen wird daher meist die Konzentrationsänderung der Belegungsdichte im Zeitverlauf beobachtet. So kann zum Beispiel die Belegung einer Kristallspitze mit Edelgas über deren Resonanzverhalten bei hochfrequenter Anregung bestimmt werden [42]. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit standen diese Untersuchungsmethoden nicht zur Verfügung. Für Annahmen über das Desorptionsverhalten

von TiF_4 wurde deshalb auf Dampfdruckkurven zurückgegriffen, wie in Abbildung 5.13 dargestellt.

3.10. Elementarreaktionen

Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen von Titanitrid mit Halogenverbindungen wurden hinsichtlich des Temperatureinflusses untersucht und als Arrhenius-Plots dargestellt (siehe Abschnitt 5.1.1.3). Anhand des Reaktionsverlaufs sind Rückschlüsse auf die vorliegenden Reaktionen und eine Interpretation der ermittelten kinetischen Parameter möglich.

Die grundlegenden theoretischen Modellvorstellungen zur Beschreibung von Elementarreaktionen sind die *Stoßtheorie* und die *Theorie des Übergangszustandes* [81]. Ziel dieser Modelle ist, die Grundlage zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten zu schaffen. Um die in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter einordnen zu können und diese interpretieren zu können, soll hier ein Überblick dieser Modellvorstellungen gegeben werden.

3.10.1. Stoßtheorie

Die Stoßtheorie beruht auf der Annahme eines sich bewegenden Teilchens durch einen Raum feststehender weiterer Teilchen. Kollidiert das Teilchen auf dem Weg durch den Raum mit anderen Teilchen, so kann es unter bestimmten Nebenbedingungen zur Reaktion und Bildung neuer Moleküle kommen. Als Nebenbedingungen werden der s. g. Reaktionsquerschnitt sowie die relative Geschwindigkeit der Moleküle (entsprechend Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung) betrachtet. Da die einfache Stoßtheorie nicht die geometrische Anordnung der Stoßpartner charakterisiert, wird diese mit einem *sterischen Ausgleichsfaktor* P erfasst, um eine befriedigende Übereinstimmung von Experiment und Theorie zu ermöglichen. Die einfache Stoßtheorie liefert für die Geschwindigkeitskonstante k einer bimolekularen Elementarreaktion

$$k(T) = N_A P (r_A + r_B)^2 \sqrt{\left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]} e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (3.2)$$

k ... Geschwindigkeits-Konstante

$r_{A,B}$... Radius Teilchen A,B

$M_{A,B}$. . . Masse Teilchen A,B

E_0 . . . molare Schwellenenergie

P . . . sterischer Faktor

Diese Formel ist der empirisch gefundenen Arrhenius-Gleichung (Formel 5.7) sehr ähnlich. Beide unterscheiden sich lediglich durch die Temperaturabhängigkeit des pre-exponentiellen Faktors. Die molare Schwellenenergie E_0 und die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A sind nicht vollkommen identisch, ihr Unterschied ist jedoch gering und liegt meist innerhalb der Fehlergrenzen [75].

Eine theoretische Vorherbestimmung von E_0 und damit E_A ist mit der einfachen Stoßtheorie nicht möglich. Im allgemeinen müssen die Aktivierungsenergien experimentell bestimmt werden.

Die einfache Stoßtheorie betrachtet nur den Elementarakt des Stoßes. Wechselwirkungen der Teilchen von der gegenseitigen Annäherung bis zur Bildung des definierten Stoßkomplexes werden nicht mit in Betracht gezogen. Das führt zu deutlichen Diskrepanzen zu experimentell gewonnenen Daten. Diese Diskrepanz wird im wesentlichen durch den sterischen Faktor ausgeglichen. Der vom Modell erklärbare Teil bezieht nur die Größe und Masse (r_A , r_B , m_A , m_B) der beteiligten Moleküle ein. Die Berechnung des pre-exponentiellen Faktors ergibt für verschiedene mögliche Fälle Werte im Bereich einer Zehnerpotenz (10^{11} bis $10^{12} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Experimentell bestimmte Daten überspannen degegen Bereiche über mehrere Zehnerpotenzen hinweg.

3.10.2. Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes ignoriert die Details des Zusammenstoßes. Der Übergangszustand, der näherungsweise dem Stoßkomplex der Stoßtheorie entspricht, wird in den Vordergrund gestellt [81].

Der Verlauf einer chemischen Reaktion ist von einem kontinuierlichen Übergang von einer Ausgangskonfiguration hin zu einem Endzustand gekennzeichnet. Während des Übergangs werden Zwischenzustände durchlaufen, wovon sich einer gegenüber den anderen durch ein Maximum der potenziellen Energie auszeichnet. Dieser wird Übergangszustand oder aktivierter Komplex genannt.

Ausgehend von der Annahme, das dieser aktivierte Komplex zeitbestimmend in den Endzustand „zerfällt“ und dass der aktivierte Komplex sich im Gleichgewicht mit den

Ausgangsstoffen befindet, erarbeiteten *Wigner, Eyring, Polani, u. a.* die s. g. *Eyring-Gleichung*:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (3.3)$$

k ... Geschwindigkeits-Konstante

k_B ... Boltzmann-Konstante

T ... absolute Temperatur

R ... Gaskonstante

h ... Planck'sches Wirkungsquantum

ΔS^\ddagger ... Aktivierungsentropie des aktivierten Komplexes

ΔH^\ddagger ... Aktivierungsenthalpie des aktivierten Komplexes

Nach Vergleich der Eyring- und Arrhenius-Gleichung (3.4) [81]

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.4)$$

erhält man für den pre-exponentiellen Faktor:

$$A = \frac{e k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3.5)$$

Der Term $\frac{k_B T}{h} = 2,084 \cdot 10^{10} \cdot T K^{-1} s^{-1}$ hat die Dimension einer Frequenz und liegt bei Raumtemperatur und darüber in der Größenordnung von $10^{13} s^{-1}$. Diese Größenordnung stimmt mit der Frequenz der Schwingungen der Atome und Atomgruppen im Molekül überein (10^{13} bis $10^{14} s^{-1}$). Der Term $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ wird von der Aktivierungsentropie des aktivierten Komplexes bestimmt.

Nahe Zimmertemperatur kann für die Aktivierungsenergie $E_A \approx \Delta H^\ddagger$ angenommen werden¹. Somit wird der exponentielle Term der Arrhenius-Gleichung zu $e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$. Dieser Term ist temperaturabhängig und wird von der Aktivierungsenthalpie bestimmt.

Je nach Komplexität der Struktur der Reaktanten deckt $\frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ einen Wertebereich über mehrere Größenordnungen (von etwa 10^6 bis $10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ab. Somit ist die Theorie des Übergangszustandes besser zur Diskussion der Einflüsse der Struktur der Reaktanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit geeignet als die einfache Stoßtheorie.

¹Da bei Zimmertemperatur RT in den meisten Fällen wesentlich kleiner als E_A ist, gilt für $\frac{1}{2} RT \ll E_A$:
 $E_A \approx E_0 \approx \Delta H^\ddagger$

3.11. Loading Modell nach Mogab

Ein bekannter Effekt beim Ätzen von strukturierten Wafern ist die Abhängigkeit der Ätzrate von der Größe und Beschaffenheit der Struktur. Die Beschaffenheit der Strukturen bezogen auf eine Flächeneinheit wird mit dem Begriff „Loading“ beschrieben. Der Begriff kann z. B. auf Chip-Ebene unterschiedlich strukturierte Leiterbahnen, auf Wafer-Ebene unterschiedliche Chip-Typen und auf Kammer-Ebene unterschiedlich stark beschichtete Kammerteile beschreiben.

Zu dem Effekt der Abhängigkeit der Ätzraten von der verfügbaren Probenoberfläche (verursacht durch die lokale Verfügbarkeit reaktiver Spezies) wurde von C. J. Mogab im „Journal of Electrochemical Society“ [57] eine Theorie zum Einfluß des Loadings in allgemeiner Form veröffentlicht. Diese wird hier soweit wie nötig wiedergegeben, um zum theoretischen Verständnis der in Abschnitt 5.1.1.4 vorgestellten Ergebnisse beizutragen.

Unter der Annahme, dass die einzelne Spezies B, welche im Plasma erzeugt wird den festen Stoff A ätzt, ergibt sich die Summenformel



wobei A_aB_b das erzeugte flüchtige Produkt ist (z. B. $\text{Ti} + 4\text{F} \rightarrow \text{TiF}_4$). Die Menge der gebildeten aktiven Spezies, welche durch den Zusammenstoß von Molekülen mit Elektronen entstehen, wird mit dem Symbol G bezeichnet, während die Konzentration der aktiven Spezies durch C_N symbolisiert ist. Das Loading N gibt die Belegung der Probe im Verhältnis zur Gesamtfläche an.

Unter der Annahme, dass bei Nichtvorhandensein von ätzbarem Material A die Lebensdauer der reaktiven Spezies B von Adsorptions- und Rekombinationprozessen bestimmt wird, wird diese als mittlere Lebensdauer τ eingeführt. Bei einem Loading N wird die Ätzrate als R_N bezeichnet. C. J. Mogab leitet aus diesen Zusammenhängen die Differentialgleichung 3.7 her:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D\nabla^2 + G - \frac{df}{h}R_N - \frac{C_N}{\tau} - \nabla \cdot (C_N\vec{v}) \quad (3.7)$$

wobei gilt $d = \frac{b\rho N_0}{M}$

h ...Höhe des Gasdurchflusses über der geätzten Oberfläche

f ...Flächenanteil der Oberfläche die geätzt wird

- \vec{v} ...Gas-Geschwindigkeitsvektor
 G ...Menge gebildeter aktivierter Spezies
 D ...Diffusionskoeffizient von B im Plasma
 C_N ...Gas-Konzentration bei Belegungsdichte N
 R_N ...Ätzrate bei Belegungsdichte N

Im Faktor d werden die Reaktionskonstanten festgehalten. Die Beschreibung und verwendeten Werte finden sich in Tabelle 3.3. Die Größen C_N , G , R_N und \vec{v} sind von Zeit und Position abhängige Funktionen.

Tabelle 3.3.: Materialeigenschaften und daraus resultierend Rechenkonstante d von TiN und Silizium

Größe	TiN	Silizium	Einheit
Dichte ρ_{Mat}	2,33	5,22	g cm^{-3}
Molare Masse M_{Mat}	28,02	61,91	g Mol^{-1}
d	$1,9 \times 10^{23}$	$1,5 \times 10^{23}$	cm^{-3}

Mogab führt eine Vereinfachung der Differentialgleichung unter der Voraussetzung durch, dass die Wahrscheinlichkeit der Ätzung und Freisetzung der reaktiven Spezies innerhalb des Plasmavolumens gleich groß ist. Weiterhin geht er davon aus, dass nur der chemische Ätzprozess eine Rolle spielt und der physikalische Ätzangriff vernachlässigbar klein ist. Beide Bedingungen werden beim Einsatz einer Remote-Plasma-Source (RPS)-Anlage eingehalten. Für eine kontinuierliche Ätzung ($\partial C_N / \partial t = 0$) ergibt sich aus Gleichung 3.7

$$R_N = \frac{h}{df} \left[G - \frac{C_N}{\tau} \right] \quad (3.8)$$

Die Flächenfunktion f wird dabei beschrieben als

$$f = \frac{A_W}{A} N \quad (3.9)$$

wobei A die Gesamtfläche der Probe und A_W die davon frei liegende und ätzbare Fläche darstellt. Der Faktor N gibt den Belegungsanteil des Probenhalters an. Die Einbeziehung der frei liegenden Fläche durch $\frac{A_W}{A}$ erlaubt die Berücksichtigung von strukturierten

Waferoberflächen. In dieser Arbeit werden jedoch nur unstrukturierte blanke Oberflächen untersucht, es gilt deshalb $\frac{A_W}{A} = 1$. Das Einfügen von der Flächenfunktion 3.9 in Gleichung 3.8 ergibt:

$$R_N = \frac{hA}{dA_W N} \left[G - \frac{C_N}{\tau} \right] \quad (3.10)$$

Da R_N für den Fall das $A_W N \rightarrow 0$ endlich bleiben soll, muss für den Fall eines Reaktionsraums ohne ätzbares Material gelten:

$$G = \frac{C_0}{\tau} \quad (3.11)$$

wobei C_0 die sich einstellende Konzentration der reaktiven Spezies B in Abwesenheit von ätzbarem Material beschreibt. Demnach gilt nach Einsetzen von Gleichung 3.11 in Gleichung 3.10

$$R_N = \frac{hA}{dA_W N \tau} [C_0 - C_N] \quad (3.12)$$

Geht man davon aus dass die Ätzrate R abhängig von der Konzentration C_N der reaktiven Spezies (Fluor) ist, so gilt:

$$R = \beta C_N \quad (3.13)$$

Die Größe des Faktors β symbolisiert die Wahrscheinlichkeit der Ätzung des Materials mit der aktiven Spezies. Setzt man Gleichung 3.13 in Gleichung 3.12 unter Berücksichtigung des Volumens $V = hA$ ein, so ergibt sich:

$$\beta^{-1} R_N = C_N = \frac{C_0}{1 + \frac{dA_W}{V} \beta \tau N} \quad (3.14)$$

Setzt man nun Gleichung 3.11 in Gleichung 3.14 erhält man

$$R_N = \frac{\beta \tau G}{1 + \frac{dA_W}{V} \beta \tau N} \quad (3.15)$$

Aus Gleichung 3.15 geht hervor, dass die Ätzrate R_N eine Funktion der Flächenbelegung N ist, und somit den Loading-Effekt beschreibt. Die Faktoren β , τ , G bestimmen die Ausprägung des Loading Effekts.

Die aus dieser Gleichung ermittelten Parameter zur Bestimmung der Fluorgeneration und Lebensdauer im Plasma aus dem gebundenen Molekül werden im Abschnitt 5.1.1.4 zur Charakterisierung der Ätzprozesse mit unterschiedlichen Ätzgasen benutzt

4. Gliederung der Einflußfaktoren auf den RPS-Kammerreinigungsprozeß und Versuchsmethodik

4.1. Einflußfaktoren auf den RPS-Kammerreinigungsprozeß

In dieser Arbeit wird der Effekt von Interhalogen-Gasmischungen auf die Ätzreaktion mit Titanitrid untersucht. Diese Ätzung hat für Kammerreinigungsprozesse eine fundamentale Bedeutung. Bekannte Anwendungen aus der Literatur sind auf diesem Gebiet Ätzungen mit NF_3 [86] unter Benutzung von in-situ-Plasma und thermisch aktivierte Prozesse mit ClF_3 [3].

Die Anwendung einer RPS-Quelle für die TiN-Ätzung mit Interhalogen-Gasmischungen ist dagegen neuartig und bietet zahlreiche Vorteile. Die Funktionsweise der Ätzreaktion wird in dieser Arbeit untersucht, und die Einflußfaktoren werden benannt. Die Vorteile dieses Aufbaus gegenüber den bisher genutzten Verfahren (Ausnutzung der eingesetzten Ätzgase, Anlagenherstellungsaufwand, Reaktionsgeschwindigkeit) werden herausgearbeitet.

In Abbildung 4.1 sind die Haupteinflussfaktoren auf die Ätzreaktion dargestellt, sowie die verwendeten Möglichkeiten zur experimentellen Untersuchung aufgelistet. Anhand dieses Schemas wird die Reaktion untersucht. Die aufgeführten Ergebnisse erlauben eine Erklärung der beobachteten Effekte. Das Schema richtet sich dabei nach dem räumlichen Weg der an der Reaktion beteiligten Stoffe durch die Anlage hindurch bis zum Verlassen des Systems.

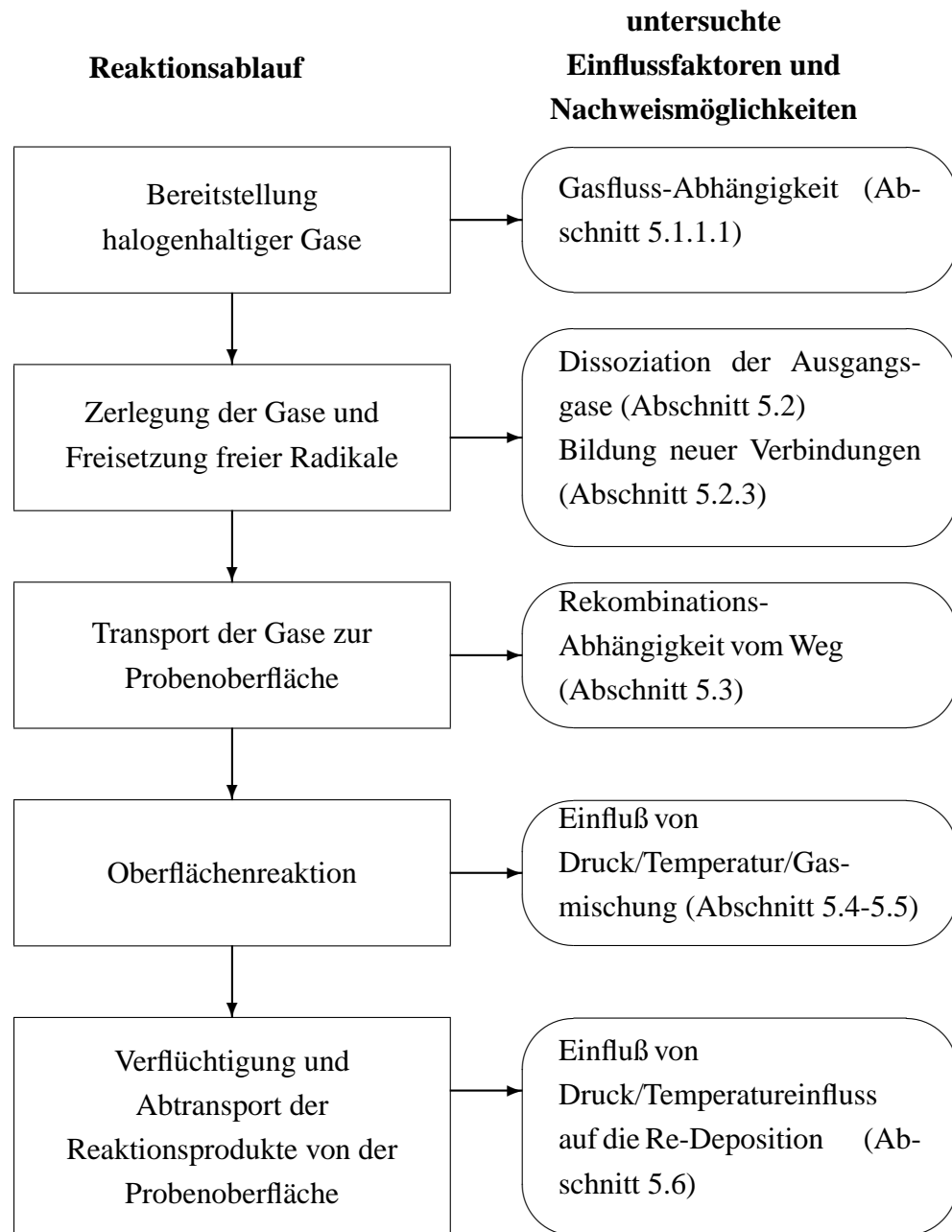


Abbildung 4.1.: Einflussfaktoren auf das Ätzen von TiN und angewendete Untersuchungsmethoden

In das Reaktionssystem wird eine definierte Gasmischung eingelassen. Die beobach-

teten Effekte in Abhängigkeit der Gasmenge und -mischung erlauben Rückschlüsse auf die im System stattfindenden Reaktionen und Reaktionsmechanismen.

Die halogenhaltigen Ätzgase werden im RPS-Plasma aktiviert, wobei je nach Gas Mischung unterschiedliche Effekte auftreten können. Besonders interessant ist die Bestimmung der Zerlegung der Ausgangsgase (Dissoziation) mittels Massenspektrometrie/FTIR, sowie die Beobachtung der frei gesetzten aktivierten Spezies in der RPS anhand der optischen Emission mit Hilfe der Optischen Emissionsspektroskopie (OES).

Auf dem Weg zur gewünschten Reaktionsfläche erfolgen Reaktionen innerhalb des aktivierten Gasgemisches und mit der Reaktorwand. Der Einfluss der Weglänge kann durch Auswertung der Ätzratenreaktion abgebildet werden.

Die eigentliche Reaktion zwischen der Probenoberfläche und den bis dahin gebildeten gasförmigen Verbindungen ist abhängig vom Gleichgewicht aus Anlieferung, Oberflächenreaktion und Abtransport der Reaktionsprodukte. Die Reaktion kann durch die Beobachtung der Ätzprodukte qualitativ und quantitativ über die Ätzraten und per Massenspektrometrie und FTIR überwacht und beurteilt werden.

Aus diesem Modell lassen sich Schlussfolgerungen auf die Reaktionsregimes und die Reaktionskinetik unter Berücksichtigung aller Teilschritte ableiten. Die Haupteinflussfaktoren wurden untersucht und bilden die Grundgliederung dieser Arbeit:

1. Bestimmung der Zerlegung der Ausgangsgase und Entstehung neuer Verbindungen in der RPS
2. Einfluss des Weges bis zur Probe anhand der Ätzraten
3. Oberflächeneffekte beim Ätzen
4. Bestimmung der Ätzprodukte
5. Bestimmung des Reaktionsregimes und Reaktionskinetik

4.2. Untersuchung von Kammerreinigungsprozessen im Labormaßstab

Aus folgenden Gründen sind Untersuchungen von Kammerreinigungsprozessen an Produktionsanlagen schwerlich durchführbar:

1. Produktmix auf den Anlagen erschwert die Wiederholbarkeit der Versuche.
2. Untersuchungen können nur innerhalb kleiner Prozessfenster vorgenommen werden.
3. Notwendige Meßtechnik kann u. U. die Produktionsprozesse beeinflussen.
4. Untersuchung der Kammerwand bei vakuumdichten System ist schwer möglich.

Um den o. g. Limitierungen zu entgehen und um eine ausreichend große Anzahl an Experimenten über einen großen Parameterraum durchzuführen, wurden die Vorgänge bei der Kammerreinigung im Labormaßstab nachgestellt. Der Fokus liegt dabei besonders auf der Erforschung der Ätzreaktion des Hauptbestandteils der Kammerwandbedeckung, dem Titanitrid. Weiterhin werden die Faktoren Gaszuführung, Gaszerlegung und Abtransport der Reaktionsprodukte untersucht.

Der Laboraufbau wurde weitgehend einer Produktionsanlage angenähert. Die Untersuchungen der Ätzreaktion des TiN findet aber nicht an der Kammerwand statt. Statt eines vorhergehenden TiN-Abscheideprozesses werden TiN-beschichtete Siliziumproben verwendet. Diese werden in der Kammer fixiert und während des Ätzprozesses beobachtet. Aus dem Verhalten der Proben sollen Rückschlüsse auf das Verhalten einer TiN-Schicht an der Kammerwand einer Produktionsanlage gezogen werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten des TiN in Form einer Probe sind Grundlage für das Verständnis und Optimierung der ansonsten schwer zu überwachenden und zu untersuchenden Kammerreinigungsprozesse im Anwendungsfall.

4.3. Versuchsaufbau

Die typische Anordnung einer RPS an einer Abscheidekammer wurde auch im Labor verwendet. In Abbildung 4.2 ist der schematische Aufbau dargestellt. Die Gase werden durch die RPS geleitet, im Plasma zerlegt und von dort über ein Aluminium-Verbindungsstück ($\varnothing 40$ mm) in die Abscheidekammer eingebracht. Informationen zum Aufbau und zur Funktion der RPS finden sich im Kapitel 3.5. In der Kammer liegt die zu ätzende Probe auf einem temperaturgeregelten eloxierten Aluminiumteller im Gasstrom. Die Probe befindet sich immer an der gleichen Position. Der Kammerdruck wird über ein Drosselventil geregelt. Die Kammer wird über eine Turbopumpe mit vorgeschalteter Trockenläuferpumpe evakuiert. Dieser Aufbau erlaubt einen Basisdruck in der Kammer von 10^{-5} Pa.

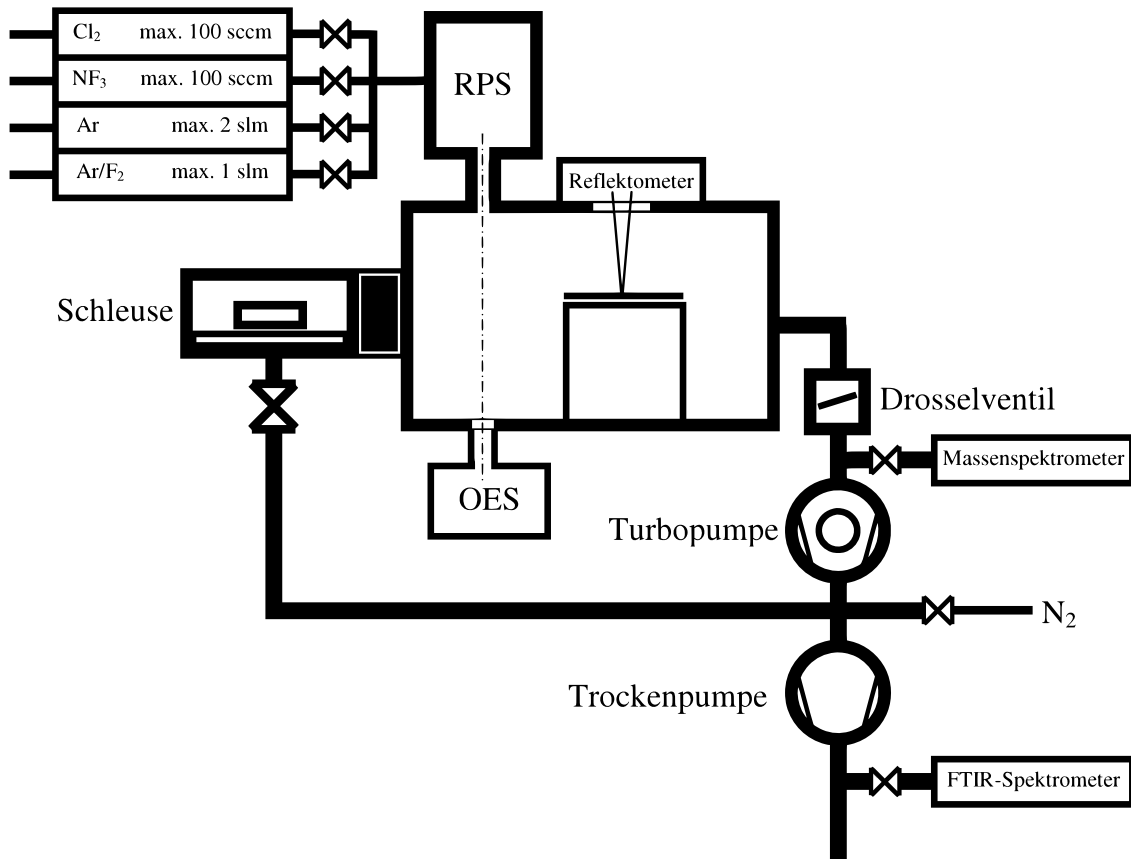


Abbildung 4.2.: verwendeter RPS Laboraufbau mit Messtechnik

Die Bestimmung des Endpunktes, also des Zeitpunktes, an dem die zu untersuchende Schicht auf der Probe weggeätzt ist, erfolgt über eine optische Reflektometriemessung (siehe Kapitel 3.8) durch ein Fenster im Zentrum des Kammerdeckels. Direkt vor der Turbopumpe wird aus dem Abgasstrom ein geringer Teil des Abgasstroms differenziell in das Massenspektrometer (QMS, siehe Kapitel 3.7.1) gepumpt. Hinter der Trockenläuferpumpe erfolgt unter atmosphärischem Druck die FTIR-Messung (siehe Kapitel 3.7.3) der Abgase. Die Anregung der Gase in der RPS kann über OES beobachtet werden. Dabei wird ein optischer Weg von unten durch die Kammer hindurch in die RPS-Quelle genutzt. (OES, siehe Kapitel 3.7.2). Als Remote Plasma Quelle (RPS) wurde ein Gerät „Astex-Astron“ mit 4 KW Leistung benutzt. Diese Leistung ist vorgegeben und nicht regelbar. Da alle Versuche mit der gleichen RF-Leistung durchgeführt wurden, wird auf deren Angabe im weiteren verzichtet.

4. Einflußfaktoren und Versuchsmethodik

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

5.1. Parameteruntersuchungen

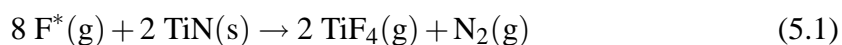
In dieser Arbeit wird besonders der Einfluss der Parameter Druck, Gasfluß/Gasmischung und Temperatur untersucht. Die auftretenden Effekte bei den Ätzratenversuchen mit Ar/NF₃, Ar/F₂, Ar/NF₃/Cl₂ und Ar/F₂/Cl₂ werden beschrieben und anhand der zur Verfügung stehenden Messtechnik quantifiziert. In der nachfolgenden Diskussion wird die Wirkungsweise der Parameter eingehend erläutert.

5.1.1. Ätzen mit Argon/NF₃ und mit Argon/Fluor

Die Zerlegung von Argon/NF₃, bzw. Argon/Fluor-Gasgemischen im Plasma setzt atomares Fluor frei. Dieses steht für eine Reaktion mit TiN zur Verfügung. In den folgenden Abschnitten wird dieser Vorgang näher beobachtet.

5.1.1.1. Gasfluß

Der Materialabtrag von der Oberfläche der untersuchten Proben wird durch die Reaktion gasförmiger (g) Spezies mit der festen (s) Materie bestimmt. Dabei kommt es zu folgender Reaktion:



Der Materialumsatz dieser Reaktion ist von der Verfügbarkeit freier Fluorradikale abhängig. Diese werden im Plasma aus dem gebundenen Fluor im NF₃ gewonnen (siehe Abschnitt 5.2). Dabei besteht eine Abhängigkeit von der Verfügbarkeit des Ausgangsgases NF₃. In Abbildung 5.1 ist die Ätzrate in Abhängigkeit vom NF₃-Gasfluß bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

In dem untersuchten Bereich bis 80 sccm steigen die Ätzraten unabhängig von der Temperatur linear mit dem Gasfluß an. Daraus lässt sich schließen, dass der limitierende

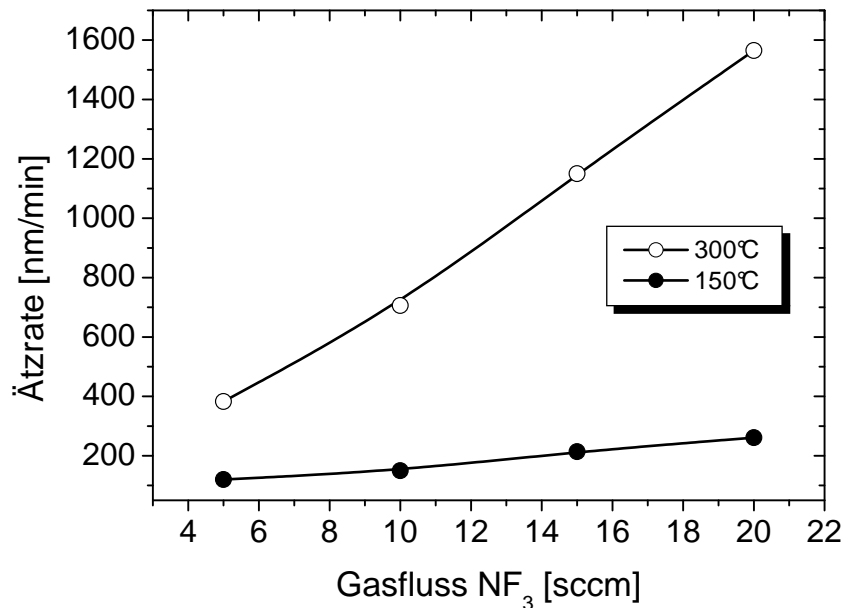


Abbildung 5.1.: TiN-Ätzrate in Abhängigkeit vom NF_3 -Fluss ($\dot{Q}_{\text{Ar}}=300$ sccm, $p=50$ Pa)

Faktor der Reaktion in diesem Bereich die Verfügbarkeit der reaktiven Spezies Fluor ist und eine chemische Reaktion zweiter Ordnung liegt vor. Für die weiteren Untersuchungen des Reaktionsmechanismus ist dies zu berücksichtigen. Der unterschiedliche Anstieg der Ätzraten je nach untersuchtem Temperaturbereich wird im Kapitel 5.4 erläutert.

Alternativ wurde auch reines Fluor in einer 20%/80%-Mischung in Argon als Halogen-Quelle untersucht. Dabei sollte die Annahme bestätigt werden, dass bei genügend hoher Anregungsenergie die Ätzraten von TiN unabhängig von der Quelle zur Bereitstellung der Halogene sind. Da bei vollständiger Zerlegung je NF_3 -Molekül jeweils drei und je Fluor-Molekül nur zwei Fluoratome bereitgestellt werden können, wurden die Ätzratenergebnisse in Abbildung 5.2 auf den Fluorgehalt je Molekül normiert. Es ist ersichtlich dass die Ätzraten tatsächlich unabhängig von der Halogenquelle sind. Ohne Normierung lägen bei gleichem Gasfluss die Ätzraten des Ar/Fluorgemischs unter denen der Ar/ NF_3 -Mischung.

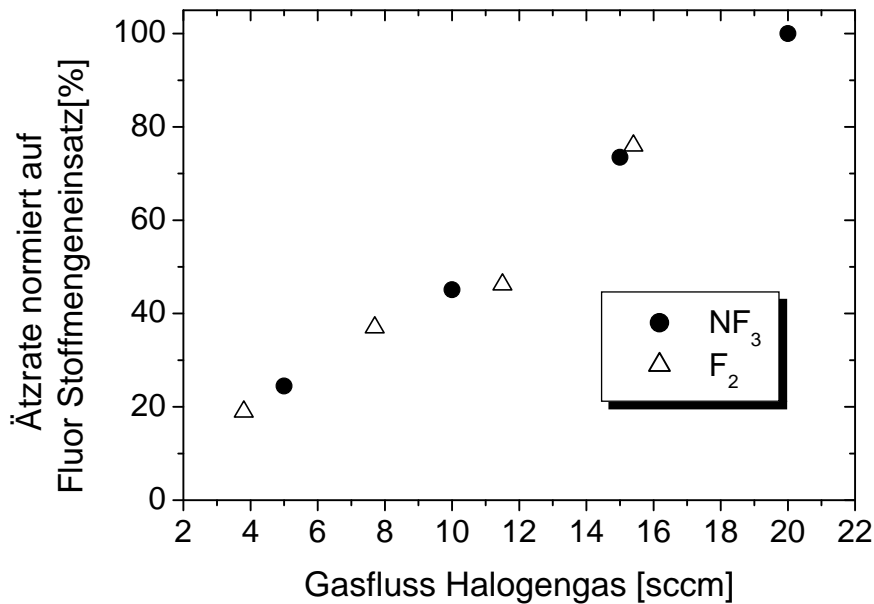


Abbildung 5.2.: TiN-Ätzrate in Abhängigkeit vom Ar/NF₃-Fluss bzw. Argon/Fluor-Fluss (p=50 Pa, $\vartheta=300^{\circ}\text{C}$)

5.1.1.2. Druck

Bei konstantem Gasfluß Ar/NF₃ von 300 sccm/10 sccm und 150 °C wurde der Druck in der Reaktionskammer variiert. Da die Remote-Plasma-Source (RPS) über eine KF40-Rohrverbindung mit der Prozeßkammer verbunden ist, geht der Autor davon aus, dass eine Druckänderung in der Prozeßkammer den Druck in der RPS ebenfalls beeinflussen wird. Der genaue Zusammenhang zwischen Kammerdruck und dem Druck in der RPS kann in dieser Arbeit nicht angegeben werden, da in der RPS kein Druckmeßgerät installiert war. Der Autor geht davon aus, dass sich der RPS-Druck proportional zum Prozeßkammerdruck verhält, wobei der Druck in der RPS aufgrund der geringeren Leitfähigkeit der KF40-Verbindung höher liegt als in der Prozeßkammer.

Wie in Abbildung 5.3 dargestellt, liegt bei 100 Pa das Maximum der Ätzraten. Der Gasdruck innerhalb der Reaktionskammer beeinflusst wesentlich die Plasmaparameter in der RPS.

In der RPS bewirkt eine Druckerhöhung die Verringerung der freien Weglänge zwischen den Gasmolekülen und die Kollisionswahrscheinlichkeit mit beschleunigten Elek-

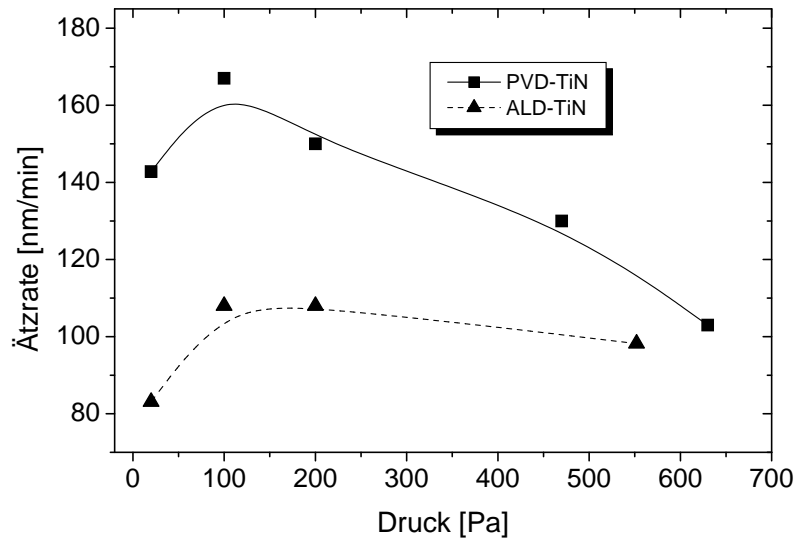


Abbildung 5.3.: Ätzraten in Abhängigkeit vom Prozeßkammerdruck. Die TiN-Proben wurden im ALD, bzw. PVD-Verfahren hergestellt. ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300 \text{ sccm}/10 \text{ sccm}$, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

tronen steigt. Dies wiederum führt zu einer zusätzlichen Freisetzung von reaktivem Fluor durch inelastische Kollisionen (siehe Abschnitt 5.2).

In der Prozeßkammer steigt durch die erhöhte Teilchendichte auch die Anzahl von Interaktionen zwischen Probenoberfläche und dem Gas. Die erhöhte Konzentration von atomarem Fluor und die häufigeren Interaktionen zwischen Gas und Probeoberfläche führen zu einem höheren Stoffumsatz, da nach Reaktion (5.1) eine höhere Angebotsmenge an Fluor vorliegt und sich somit das Reaktionsgleichgewicht in Richtung eines höheren Stoffumsatzes des TiN verschiebt. Dieser Effekt dominiert im Druckbereich unter 100 Pa und führt zu steigenden Ätzraten.

Ein anderer Effekt bewirkt mit steigendem Druck die Abnahme der Ätzrate. Beide Effekte überlagern sich, so dass sich ein Ätzratenmaximum ausbildet:

In der RPS wird der Beschleunigungsweg der Elektronen bis zur nächsten Kollision bei steigendem Druck immer geringer. Die Elektronen müssen ein Minimum an kinetischer Energie erreichen, um Fluoratome aus den Molekülen zu trennen. Reicht der Beschleunigungsweg nicht mehr aus, um diese Energie aus der Plasmaanregung aufzunehmen, so können die Kollisionen nicht mehr zur Fluorfreisetzung beitragen. Deshalb ist eine Druckerhöhung bei konstanter HF-Leistung nur bis zu einem bestimmten Punkt

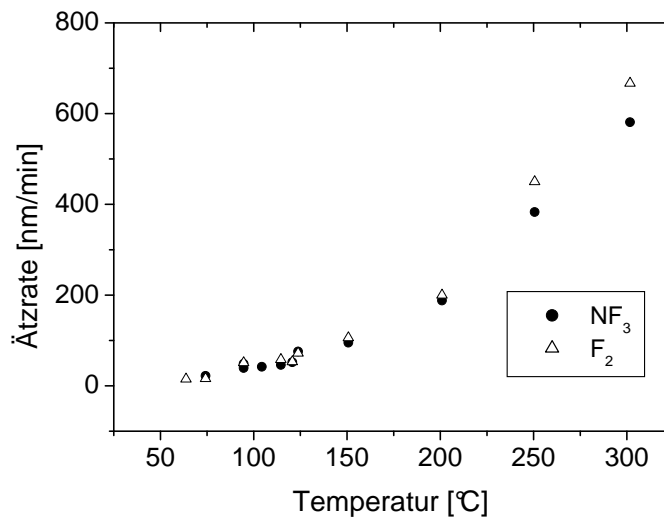


Abbildung 5.4.: TiN-Ättrate in Abhängigkeit von der Proben­temperatur ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300\text{ sccm}/13,3\text{ sccm}$, $\dot{Q}_{Ar/F_2}=380\text{ sccm}/20\text{ sccm}$ $p=50\text{ Pa}$)

wirksam, danach nimmt die Fluorfreisetzung und damit die Ättrate wieder ab. Aus Erfahrungen mit RIE-Plasmaanlagen ist bekannt, dass eine Erhöhung der HF-Leistung auch in höheren Druckbereichen hohe Ätzzraten zulässt. Im hier untersuchten System ist die Leistung aber nicht regelbar.

Aus Abbildung 5.3 ist außerdem zu entnehmen, dass sich in Abhängigkeit vom verwendeten Herstellungsverfahren des TiN unterschiedliche Ätzzraten ergeben. Das durch ALD erzeugte TiN zeigt niedrigere Ätzzraten als das durch PVD-Verfahren entstandene. Die PVD-Schichten wachsen in einer kolumnaren Struktur auf, welche den Ätzzgasen eine größere Oberfläche bietet als die homogenere ALD-Schicht. Bezüglich des Drucks verhalten sich beide Proben analog.

5.1.1.3. Temperatur

Der Einfluss der durch die Proben­temperatur zugeführte Aktivierungsenergie ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bei 70 °C und 50 Pa werden für die Ätzzung von 300 nm TiN etwa 15 Minuten benötigt. Eine solch niedrige Ätzzrate ist für produktive Kammerreinigungszwecke untauglich. Mit zunehmender Temperatur steigt die Ätzzrate exponentiell an. In Kapitel 5.4 wird auf die Wirkmechanismen näher eingegangen.

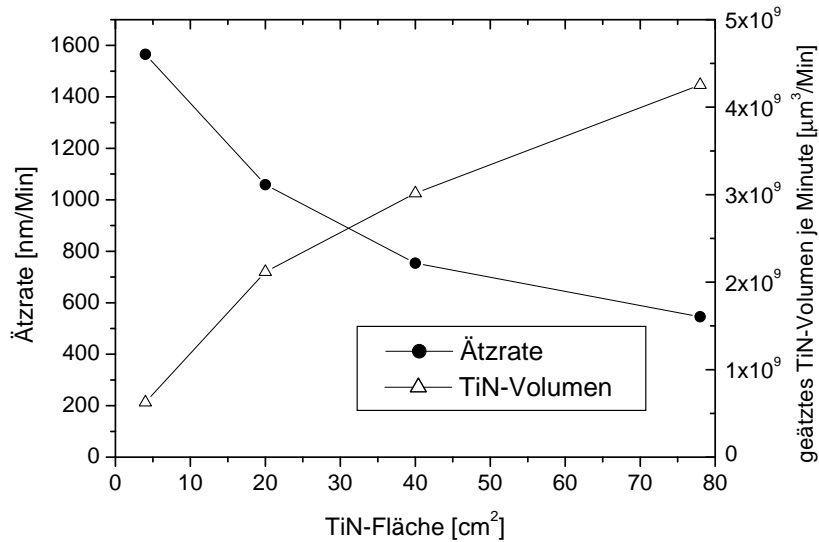


Abbildung 5.5.: Ätzrate einer 300 nm PVD TiN-Schicht für verschiedene Probengrößen sowie das entsprechende abgetragene TiN-Volumen je Minute ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300 \text{ sccm}/20 \text{ sccm}$, $p=50 \text{ Pa}$, $\vartheta=315 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Ätzraten mit Fluor zeigen ein ähnliches Verhalten wie mit NF_3 , wenn der gleiche Fluor-Stoffmengeneinsatz zum Einsatz kam (13,3 sccm NF_3 entsprechen 20 sccm bei F_2).

5.1.1.4. Loading

In Abbildung 5.5 ist die Ätzrate in Abhängigkeit von der zu ätzenden Fläche einer 300 nm TiN-Schicht dargestellt. Nach der Stoff-Umsatz-Formel (5.1) ist die Ätzrate des TiN einerseits von der angebotenen Menge an aktiviertem Fluor abhängig, andererseits aber auch von der Menge des zu ätzenden TiN. Die verfügbare Menge des TiN wird im vorliegenden Fall von der Fläche der Probe bestimmt. Diese Fläche ist das „Loading“ im Versuchsaufbau.

Üblicherweise wird der Reaktor je nach den verwendeten Gasen aus schwer ätzbaren Materialien gefertigt sein, und allein die Probe stellt mit ihrem Loading den bestimmenden Reaktionspartner. Eine Variation des Loadings bei konstantem Gasfluß bewirkt demnach eine Veränderung der Ätzrate. Die folgende Interpretation der Ergebnisse basiert auf der Loading-Theorie von Mogab [57] (siehe auch Abschnitt 3.11).

Der bei eigenen Versuchen beobachtete Loading-Effekt wird in Abbildung 5.5 dar-

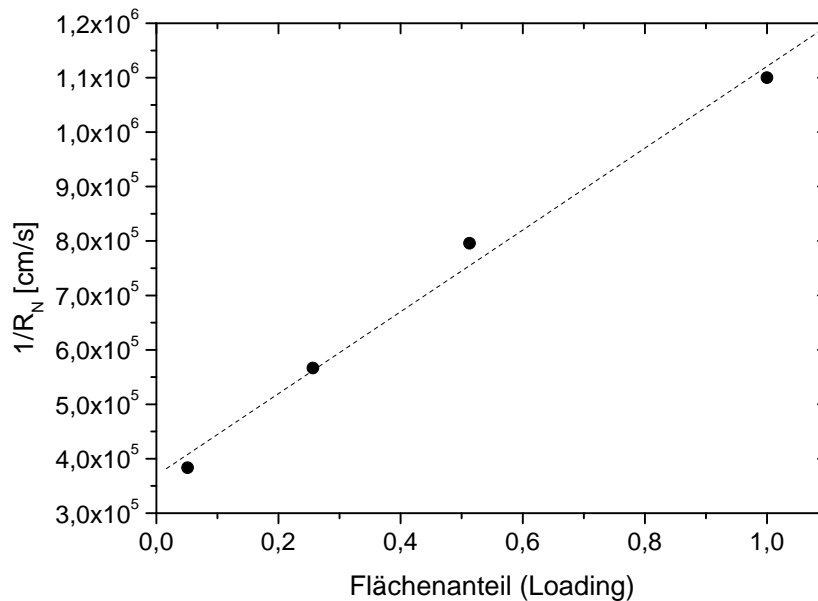


Abbildung 5.6.: Ätzzraten aus Abbildung 5.5 in reziproker Darstellung

gestellt. Durch die größere angebotene Reaktionsfläche wird zwar insgesamt mehr TiN-Volumen geätzt, die Ätzzrate aber verringert sich. Im folgenden soll dieser Effekt näher erläutert werden und Rückschlüsse für die Verfügbarkeit und Ausnutzung der Reaktionsgase gezogen werden.

In Abschnitt 3.11 wurde die Gleichung (3.15) zur Bestimmung der Abhängigkeit der Ätzzrate vom Loading hergeleitet. Die Inverse der Gleichung (3.15) ergibt aufgetragen über die belegte Ätzfläche N eine Gerade:

$$\frac{1}{R_N} = \frac{1}{\beta \tau G} + \frac{dA_W G}{V} N \quad (5.2)$$

Um die Generationsrate und Lebensdauer der reaktiven Spezies zu bestimmen, wurden die ermittelten Ätzzraten von TiN mit NF_3 in Abbildung 5.6 invers dargestellt. Nach dem Anpassen einer Geraden durch die Einzelpunkte nach der Methode der kleinsten Quadrate und Ermittlung der linearen Faktoren ergeben sich die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte.

Der Faktor β stellt die Beziehung zwischen der Ätzzrate und der Konzentration der reaktiven Spezies her. Demnach handelt es sich um eine „kinetische Größe“ (Mogab) für

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

die Ätzreaktion [57]. Die Lebensdauer τ hängt von einer Reihe von Faktoren ab, u. a. von der Rekombinations-, Desorptions- und Oberflächenreaktion. Deshalb ist τ auch von der Systemgeometrie, den verwendeten Materialien, Temperatur- und Druckverhältnissen abhängig.

Aus Gleichung 3.15 ist ersichtlich das β und τ nicht voneinander getrennt ermittelt werden können, da nur das Produkt $\beta\tau$ erscheint. Da beide Größen stark von den Umgebungsbedingungen abhängig sind, wurden diese von Mogab als weniger stabil und innerhalb einer Größenordnung schwankend beschrieben (siehe Werte in Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1.: Generationsrate und Lebensdauer der reaktiven Spezies bei TiN Ätzung mit 20 sccm NF_3 , sowie die Literaturangaben zu einer Siliziumätzung mit 150 sccm CF_4 nach Mogab [57]

Substrat	G [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]	$\beta\tau$ [cm^4]
TiN	$2,9 \times 10^{16}$	$9,6 \times 10^{-24}$
Si	$\sim 10^{16}$	3×10^{-23}

Der empirisch ermittelte Wert der Fluorgeneration aus Abbildung 5.6 bei der TiN-Ätzung in einem NF_3 -Plasma ($p=50$ Pa, $\dot{Q}_{\text{NF}_3}=20$ sccm) beträgt $G \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Bei einer in kapazitiven Plasmen üblichen Elektronendichte in der Größenordnung von $10^9 - 10^{10} \text{cm}^{-3}$ und einer Stoßhäufigkeit von 10^9s^{-1} ergibt sich, dass 0,1-1% der Molekülzusammenstöße ein Fluoratom freisetzt.

Es läßt sich abschätzen, welche Menge an atomarem Fluor notwendig ist, um die experimentell bestimmten Ätzraten zu erreichen. Dafür wird die Stoffmenge des pro Minute entfernten TiN herangezogen und anhand der Summenformel (5.1) die nötige Fluormenge ermittelt. Die errechneten Werte für die TiN-Ätzung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die Referenzwerte von Mogab erstrecken sich vom 120-fachen der benötigten Gasmenge bis hin zum 70-fachen.

Die Ausnutzung der zugeführten Gase ist in der Remote-Plasma-Source (RPS) wesentlich höher ist als in der kapazitiven Versuchsanlage, die in der Veröffentlichung Mogabs beschrieben wurde. In einer solchen Anlage kann auch nicht die hohe Zerlegung der RPS von bis zu 96% des zugeführten NF_3 in reaktive Spezies erreicht werden (siehe Abschnitt 5.2.2). Weiterhin kann durch den hohen Ausnutzungsgrad auf den Verbrauch

Tabelle 5.2.: Theoretisch minimal benötigte Gasflüsse, um die experimentell mit 20 sccm NF_3 ermittelten Ätzraten für TiN zu erreichen

Substratfläche [cm^2]	min. Gasfluß [sccm]	Gasflußverhältnis zu 20 sccm
4	0,4	50
20	1,3	15
40	1,9	11
78	2,7	7

von reaktiven Spezies auf dem Weg und in der Reaktionskammer geschlossen werden. Bei maximaler Belegung von 78 cm^2 tritt $\frac{1}{7}$ der eingesetzten Gase in Reaktion mit der Oberfläche. Die restlichen $\frac{6}{7}$ des Ätzgases unterliegen den in den weiteren Abschnitten untersuchten Verlustmechanismen.

5.1.2. Ätzen mit $\text{Ar/NF}_3/\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Ar/F}_2/\text{Cl}_2$

Wird zu Ar/NF_3 zusätzlich Chlor hinzugefügt, steht ein weiteres reaktives Halogengas zur Ätzung zur Verfügung. Die Untersuchung des Halogengemisches zeigt, dass nicht nur eine zusätzliche Reaktion stattfindet, sondern dass je nach Prozeßbedingungen neue Reaktionspfade entstehen. Hieraus ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

5.1.2.1. Gasfluß

Wenn zu einem Argon/ NF_3 -Gemisch zusätzlich Chlor hinzugefügt wird, ergeben sich Ätzraten gemäß Abbildung 5.7. Für ALD- wie auch PVD-Proben steigen die Ätzraten mit Chlorzugabe rasch an, um dann einen Sättigungswert zu erreichen, bzw. bei höheren Chlorzugaben sogar eine Verringerung der Ätzrate zu zeigen. Die Wirkung des Chlors auf die ALD-Proben ist geringer als die auf durch das PVD-Verfahren hergestellten Proben. Es wurde bereits in Abschnitt 5.1.1.2 erwähnt, dass durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren auch unterschiedliche Schichteigenschaften resultieren. Besonders die Aufwuchsphase ist bei PVD durch kolumnares Wachstum bestimmt, während ALD Proben homogener sind [53].

Abbildung 5.8 stellt die Fortsetzung des Versuchs aus Abbildung 5.7 für PVD-Proben, jedoch mit Fluor als Ätzgas dar. Es ist ersichtlich, dass unter den dargestellten Druck-

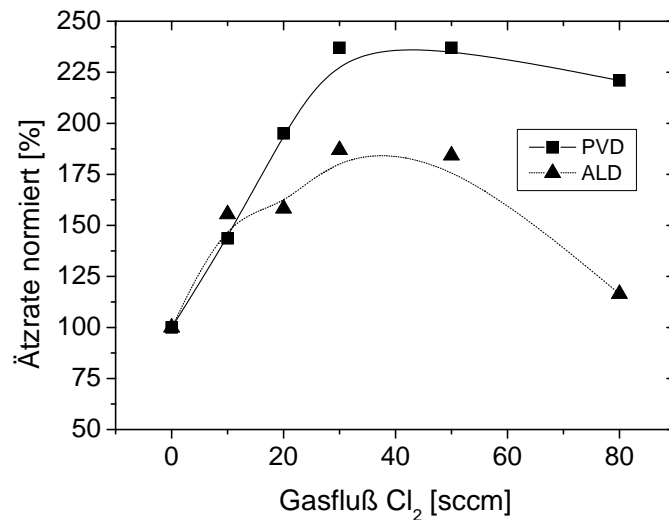


Abbildung 5.7.: TiN-Ätzraten für Schichten in ALD/PVD-Verfahrensweise abgeschlossen in Abhängigkeit von der Chlorzugabe ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/10 sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

und Temperaturbedingungen das Ätzverhalten mit Fluor/Chlor ähnlich dem Verhalten von NF_3 /Chlor ist.

5.1.2.2. Druck

Die in Abbildung 5.9 dargestellten Ätzraten sind in Verlauf und Ausprägung stark vom Kammerdruck abhängig. Bei niedrigen Drücken bewirkt die Zugabe von Chlor zum Argon/ NF_3 -Gemisch eine starke Zunahme der Ätzrate. Mit steigendem Druck schwächt sich dieser Effekt ab, bis schließlich bei 200 Pa sogar eine Verringerung der Ätzrate eintritt.

5.1.2.3. Temperatur

Wie auch schon in Abschnitt 5.1.1.3 bei der Verwendung von Ar/NF_3 gezeigt, steigen die Ätzraten mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig zeigt sich allerdings auch eine Umkehr des Effekts bei der Zugabe von Chlor, wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist. Während bei Temperaturen von 150°C die Ätzraten mit Chlorzugabe steigen, so sinken diese bei 300°C . Der befördernde Einfluss des Chlors auf die Ätzraten ist also nur bei niedrigen

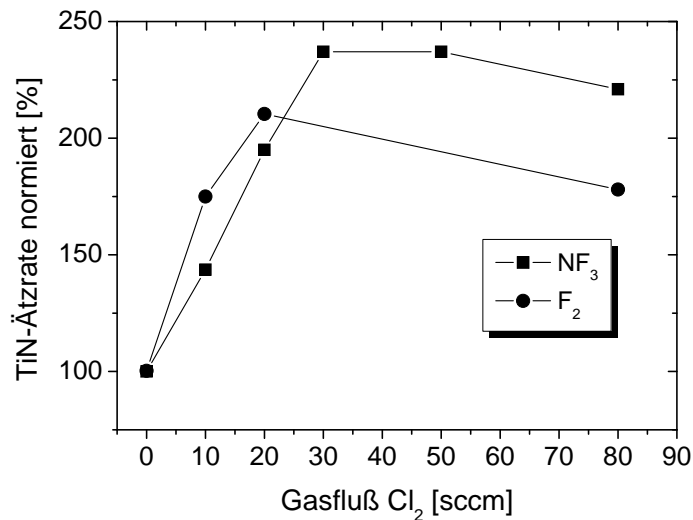


Abbildung 5.8.: TiN-Ätzraten für Schichten in PVD-Verfahrensweise abgeschieden in Abhängigkeit von der Chlorzugabe. Vergleich der Effektivität NF₃/Fluor. ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/10 sccm, $\dot{Q}_{Ar/F_2}=380$ sccm/20 sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

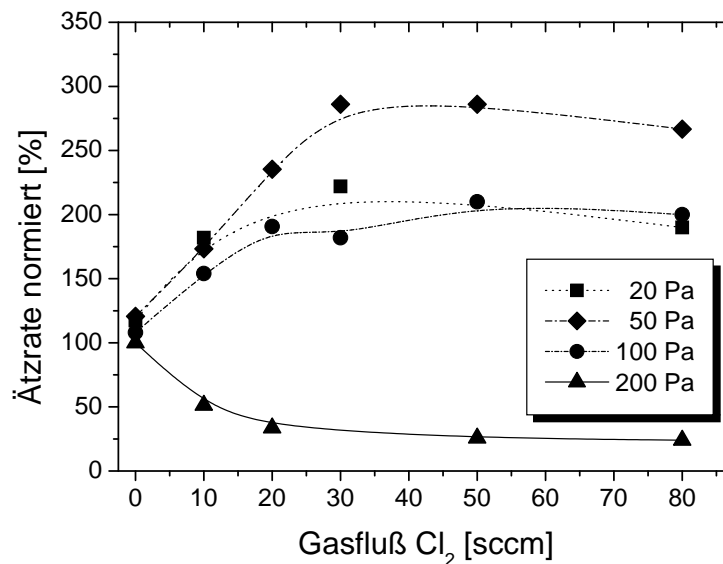


Abbildung 5.9.: TiN-Ätzraten abhängig von der Chlorzugabe bei verschiedenen Drücken ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/10 sccm, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

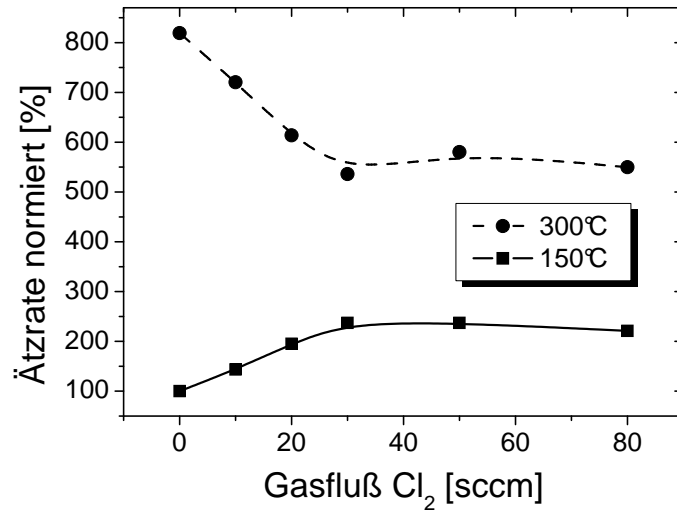


Abbildung 5.10.: TiN-Ätzzraten abhängig von der Chlorzugabe ($\dot{Q}_{Ar}/NF_3=300$ sccm/10 sccm, $p=50$ Pa)

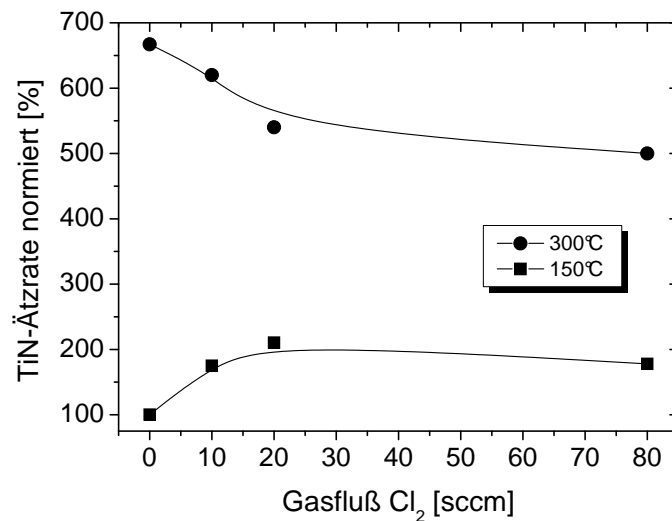


Abbildung 5.11.: TiN-Ätzzraten abhängig von der Chlorzugabe ($\dot{Q}_{Ar}/F_2=380$ sccm/20 sccm, $p=50$ Pa)

Temperaturen zu beobachten, während er sich bei hohen Temperaturen umkehrt. Ursache für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Reaktion von Ar/NF_3 zu der von $\text{Ar}/\text{NF}_3/\text{Cl}_2$. Im Abschnitt 5.4 wird darauf eingegangen.

Die unterschiedliche Wirkung des Chlors bei verschiedenen Temperaturen wurde nicht nur für das Ar/NF_3 -Gemisch, sondern auch für Ar/F_2 beobachtet (siehe Abbildung 5.11).

5.1.3. Ätzversuche mit Ar/Cl_2

Chlor hat mit 242 KJ/Mol eine relativ niedrige Bindungsenergie und ist daher ein sehr reaktives Gas [76]. Chlor wird in der Halbleiterindustrie auch zum Trockenätzen von Metallen in RIE-Reaktoren, besonders zum Aluminiumätzen benutzt [77]. Ein typischer Metallisierungsaufbau besteht aus Metallbahnen, die in etwa 15-30 nm dicken TiN-Linern eingebettet sind, um den mechanischen Stress durch die Materialkombination von Dielektrika und Metallen zu verringern. Diese TiN-Schichten können mit hohen Ätzraten abgetragen werden [59] [10].

Im Gegensatz dazu konnte aber mit dem im Kapitel 4.3 beschriebenen Remote-Plasma-Source (RPS)-Versuchsaufbau mit Plasmaaktivierung mit Ar/Cl_2 , bzw. mit reinem Chlor kein Oberflächenangriff der TiN-Proben erreicht werden.

Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Plasmaerzeugung. Für Metallstrukturierung werden üblicherweise RIE-Reaktoren [19] verwendet. Diese Reaktoren können aufgrund ihres Aufbaus (siehe Abschnitt 3.4) eine BIAS-Spannung an die Probe anlegen und Ionen zur Probe hin beschleunigen. Die Energie der beschleunigten Ionen überwindet beim Auftreffen auf dem Wafer die Bindungsenergie des TiN und beschleunigt die Verbindung des Chlors mit TiN [14].

Beim RPS-Ätzen werden die Ionen aber nicht in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt. Vielmehr erreichen die Reaktanden die Ätzkammer als viskose Strömung. Der physikalische Energieeintrag zur Probenoberfläche hin ist somit vernachlässigbar gering und trägt nicht zur Ätzung bei.

In [30] und [31] vermuten F. Fracassi et al., dass sich auf der TiN-Oberfläche bei längerer Lagerung eine Oxidschicht bildet, die den chemischen Ätzangriff durch Chlor verhindert. Würde die Oxidschicht entfernt, so könnte eine rein chemische Reaktion des Chlors mit TiN initiiert werden.

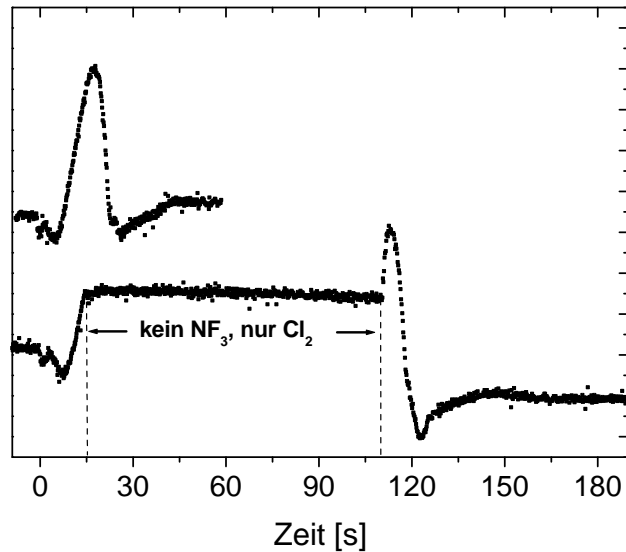


Abbildung 5.12.: Signalverlauf des Reflektometers während der TiN-Ätzung. Oben ist die Ätzung mit NF_3 dargestellt. Darunter der Verlauf bei temporärer Ätzung nur mit Chlor. ($\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{NF}_3}=300 \text{ sccm}/10 \text{ sccm}$, $\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{Cl}_2}=300 \text{ sccm}/50 \text{ sccm}$, $p=20 \text{ Pa}$, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

Dieser Umstand hätte einen großen Einfluss auf die TiN-Ätzrate. So müsste bei der Ätzung mit Fluor nach Entfernung der natürlichen Oxidschicht die Zugabe von Chlor die Ätzung beschleunigen, da leichter flüchtiges TiCl_4 erzeugt werden könnte (siehe Dampfdruckkurve TiF_4 und TiCl_4 in Abbildung 5.13). Die Ätzraten wären demnach nicht konstant während der gesamten Ätzung, sondern würden sich im Verlauf verändern.

In einem Versuch wurde deshalb etwa 50% der Schichtdicke einer TiN Probe mit NF_3 unter RPS-Plasmaunterstützung entfernt und danach sofort auf Argon/Chlor mit Plasma umgeschaltet. Abbildung 5.12 dokumentiert den Signalverlauf des Reflektometers. Darüber ist zum Vergleich der typische Signalverlauf bei der Ätzung einer TiN-Probe mit NF_3 dargestellt.

Man kann an dem Signalverlauf erkennen, dass sich die optischen Eigenschaften des TiN während der Ätzung mit NF_3 verändern. Nach dem Umschalten auf Argon/Chlor erfolgt keine Veränderung des Signals. Die Ätzung wird erst wieder aufgenommen und beendet, nachdem erneut NF_3 zugegeben wird.

Der Versuch macht deutlich, dass das Entfernen der Oxidschicht *nicht* ausreicht, um chemisches Ätzen mit Chlor zu ermöglichen.

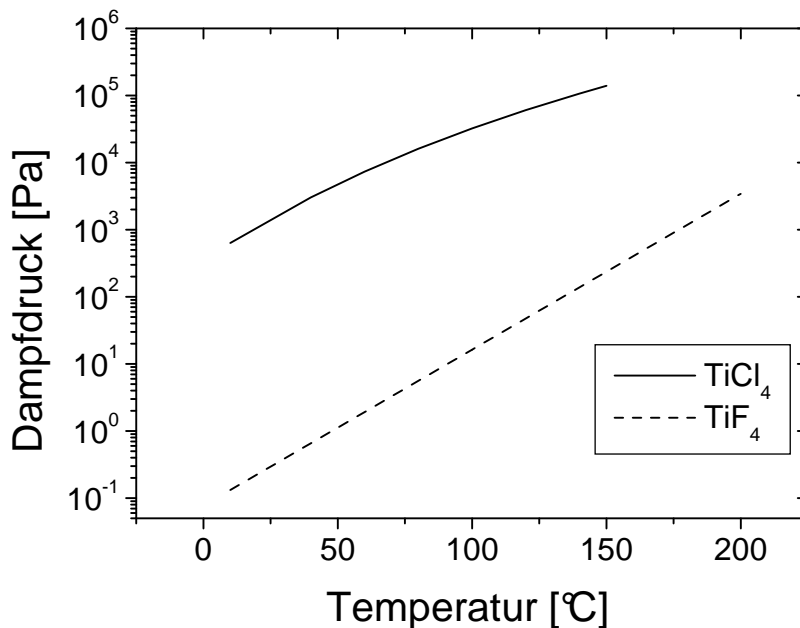


Abbildung 5.13.: Dampfdruckkurven von TiF_4 und TiCl_4

Der Erklärungsversuch einer passivierenden Schicht kann die Reaktionsträgheit von Chlor mit TiN nicht ausreichend erklären. Es ist klar ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie nicht ausreicht, um die Reaktion in Gang zu setzen. Um mehr Aktivierungsenergie bereitzustellen, wurde der Versuch auch bei 300°C wiederholt, allerdings mit gleichem Ergebnis.

Interessant ist dieses Ergebnis auch, wenn man den positiven Effekt des Chlors im Gemisch mit Fluor betrachtet (Abschnitt 5.1.2.1). Der hier gezeigte Versuch verdeutlicht, dass in einem Gemisch nicht nur eine Parallelreaktion des Chlors stattfinden kann, sondern dass es zu einem neuen Reaktionspfad kommen muss, um die erzielten Ergebnisse zu erreichen.

5.1.4. Ätzversuche ohne Plasma

Chlor und Fluor sind auch ohne Plasmazerlegung stark reaktive Gase [4][5][39]. Das Reaktionsverhalten mit TiN wurde unter Vakuumbedingungen untersucht. Damit sollte festgestellt werden, ob die Gasreaktion ohne Plasmaaktivierung einen relevanter Beitrag zur Ätzung beiträgt. Eine industriell verwendete Anwendung rein thermischer Ätzung unter

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

Vakuumbedingungen ist die ALD-Kammerreinigung mit ClF_3 . Nähere Betrachtungen dazu finden sich im Abschnitt 5.2.3.

Die überprüften Parameter zum rein thermisch aktivierten Ätzen der TiN-Proben ohne Plasmaunterstützung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3.: untersuchter Parameterraum zum rein thermischen Ätzen von TiN

Parameter	Minimum	Maximum	Einheit
Temperatur	20	300	°C
Druck	10	800	Pa
Gasfluss Ar	0	300	sccm
Gasfluss NF_3	0	100	sccm
Gasfluss Cl_2	0	80	sccm
Gasfluss Ar/ F_2	0	800	sccm

Ein Ätzangriff der Probenoberfläche konnte mit keinem der in Tabelle 5.3 genannten Gase erreicht werden und damit auch keine Ätzraten ermittelt werden. Die Plasma-Aktivierung der gasförmigen Edukte unter den o. g. Bedingungen ist demnach unerlässlich, um TiN ätzen zu können. Die thermische Aktivierungsenergie ist nicht ausreichend, um die Bindungskräfte der halogenhaltigen Gase zu überwinden. Für molekulares Fluor (F_2) wird in der Literatur [27] für die thermische Zerlegung eine Mindesttemperatur von 400°C genannt. In einer weiteren Literaturquelle [51] wird die thermische Dissoziation von molekularem Fluor über einem Nickel-Katalysator bei 600°C mit maximal 15% angegeben. Als Verbesserungsvorschlag wird die Verwendung einer beheizten Magnesiumfluoridröhre beschrieben. Dieses Material läßt Temperaturen bis 1200°C zu und erlaubt bei dieser Temperatur laut der Quelle eine nahezu vollständige Dissoziation von molekularem Fluor.

Da molekulares Chlor eine höhere Bindungsenergie als Fluor aufweist, muss davon ausgegangen werden, dass die thermische Dissoziation von Chlormolekülen ebenfalls weitaus höhere Temperaturen erfordert, als in dieser Arbeit zur Verfügung standen.

Die Angaben aus der Literaturrecherche konnten bestätigt werden. Eine Ätzung von TiN unter Ausschluß der Atmosphäre war mit Probertemperaturen bis 300°C nicht möglich. Der Einfluß der thermischen Dissoziation wird nunmehr nicht weiter in dieser Arbeit berücksichtigt.

5.2. Zerlegung der Ausgangsgase und Entstehung neuer Verbindungen

Im folgenden wird die Zerlegung der Ausgangsgase im Plasma, sowie die Entstehung neuer Verbindungen anhand der verfügbaren Nachweismethoden untersucht.

Die meisten beim Plasmaätzen verwendeten Gase wie z. B. NF_3 , C_4F_8 , CHF_3 [6][7] sind ohne Plasma-Aktivierung wenig reaktiv. Diese Eigenschaft vereinfacht die Handhabung, Transport und Lagerung der Gase bis zur eigentlichen Verwendung. Erst in der Reaktionskammer werden durch gezielte Anregung und Interaktion mit anderen Gasen die Halogene aus ihren Bindungen gelöst, um der entsprechenden Anwendung gerecht zu werden, was insbesondere bei strukturierenden Ätzprozessen ausgenutzt wird. Dabei wird ein etwa zehnfaches Überangebot an Reaktivgas angestrebt, um u. a. Microloading-Effekte zu minimieren.

Microloading auf einem strukturierten Wafer bezeichnet das unterschiedliche Reaktionsverhalten großflächiger und eng belegter Gebiete. Die Ätzraten der großflächigen Gebiete sind vor allem wegen weniger hinderlicher Nebenreaktionen und Transportproblemen [88] höher als in enger strukturierten Flächen.

Im Gegensatz dazu wird für Kammerreinigungsprozesse eine maximale Freisetzung der gebundenen Halogene angestrebt, um die verwendeten Stoffmengen optimal auszunutzen. Da die meisten dieser Verbindungen in der Atmosphäre lange stabil sind und elektromagnetische Strahlung im Infrarot-Bereich stark absorbieren, zählen sie zu den Treibhausgasen mit hohem Global Warming Potential (GWP). Eine möglichst vollständige Zerlegung dieser Gase ist demnach ökonomisch wie ökologisch erwünscht. Der Zusammenhang zwischen der Flächenbelegung im Reaktor und der für eine effektive Ätzung benötigten Gasmenge wurde bereits in Abschnitt 5.1.1.4 untersucht.

5.2.1. Aktivierung und Nachweis der Halogene für den Ätzprozess

Die im Trägermolekül gebundenen Halogene sind relativ reaktionsträge. Erst die Freisetzung im Plasma (Aktivierung) erhöht die Reaktionsfreudigkeit um Größenordnungen. In den folgenden Abschnitten wird die Freisetzung der Halogene unter den gegebenen Versuchsbedingungen so weit wie möglich beschrieben und quantifiziert.

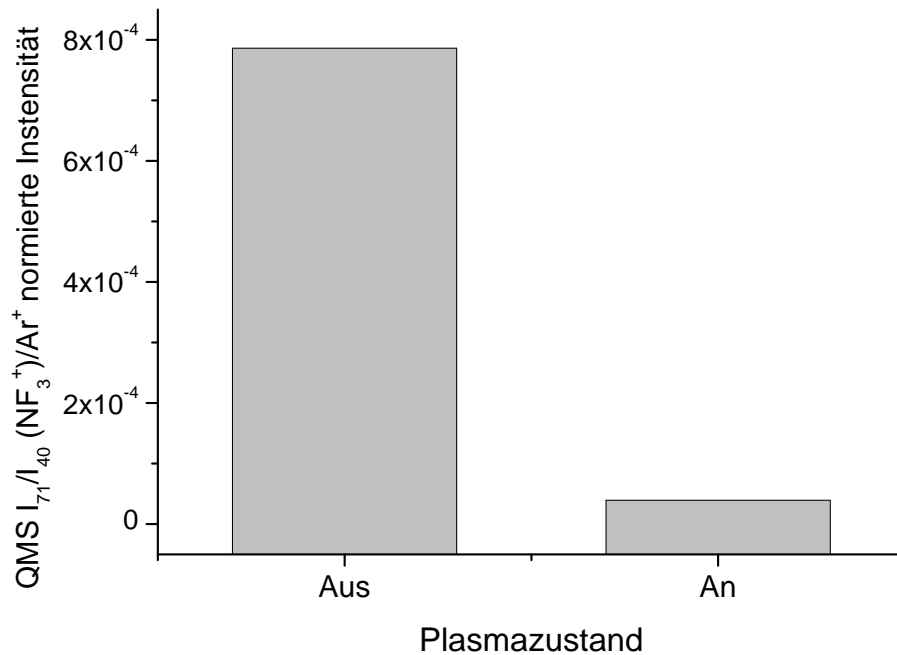


Abbildung 5.14.: Intensität des normierten QMS-Signals von 71 m/z (NF_3^+) vor und nach der Zündung des Plasmas

5.2.2. Zerlegung von NF_3

Für Nachweis und Quantifizierung der Zerlegung des NF_3 wurde im Abgasstrom der Turbopumpe ein differentiell gepumptes Massenspektrometer eingesetzt. Um den Druck-Einfluss durch die Vielzahl neu entstehender Verbindungen zu kompensieren, wird die Messung auf das Argon-Signal normiert. Somit ist ein direkter Partialdruckvergleich vor und nach Zündung des Remote-Plasma-Source (RPS)-Plasmas möglich.

Im Massenspektrometer wird das NF_3 -Molekül ionisiert und als NF_3^+ bei 71 m/z detektiert. Durch den Energie-Eintrag des RPS-Plasmas wird ein Teil der NF_3 -Moleküle aufgespalten. Die gemessene Signalintensität der Massezahl 71 m/z nimmt dadurch im Vergleich zur Messung ohne Plasmaanregung ab (siehe Beispiel in Abbildung 5.14). Die Zerlegung des NF_3 -Moleküls kann dann rechnerisch durch Ermittlung des Koeffizienten aus der Signalintensitäten mit und ohne Plasmaaktivierung ermittelt werden:

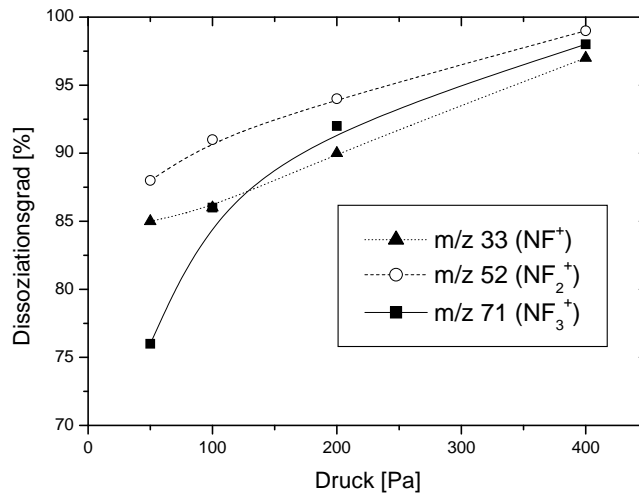


Abbildung 5.15.: Bestimmung der NF_3 -Zerlegung mit QMS in Abhängigkeit vom Kammerdruck ($\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{NF}_3}=300 \text{ sccm}/13,3 \text{ sccm}$, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

$$D = 1 - \frac{\frac{I_{rf}(\text{NF}_3^+)}{I_{rf}(\text{Ar}^+)}}{\frac{I_0(\text{NF}_3^+)}{I_0(\text{Ar}^+)}} \quad (5.3)$$

Parallel zur QMS-Messung kam hinter der Vorpumpe unter Atmosphärendruck ein FTIR-Spektrometer zum Einsatz. Das halogenhaltige Gas NF_3 ist ein im IR-Bereich stark absorbierendes Molekül. Im Wellenzahlen-Bereich um 910 cm^{-1} [36] kann es daher im Abgas detektiert werden. Durch die Plasma-Aktivierung wird das NF_3 zerlegt und das Absorptionssignal bei 910 cm^{-1} nimmt ab. Aus dieser Signaländerung kann nach Formel 5.4 die Zerlegung des NF_3 berechnet werden. Grundsätzlich ist dafür auch das Signal bei 1030 cm^{-1} geeignet, dieses umfasst auch die weniger fluorierten Stickstoffverbindungen wie NF_2 und NF .

$$D = 1 - \frac{I_{rf}(910 \text{ cm}^{-1})}{I_0(910 \text{ cm}^{-1})} \quad (5.4)$$

Für verschiedene Drücke werden die Zerlegungsgrade und Freisetzung neuer Spezies in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt.

Mit zunehmendem Kammerdruck wird die Dissoziation des NF_3 begünstigt. Sichtbar wird dies in den Massenspektrometer-Messungen in Abbildung 5.15. Bei eingeschalte-

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

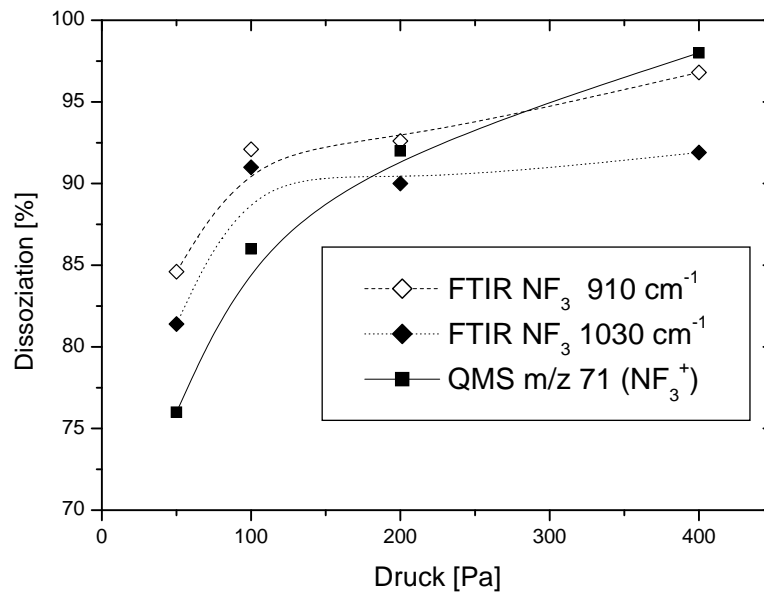


Abbildung 5.16.: Bestimmung der NF_3 -Zerlegung mit FTIR und QMS in Abhängigkeit vom Kammerdruck ($\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{NF}_3}=300 \text{ sccm}/13,3 \text{ sccm}$, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

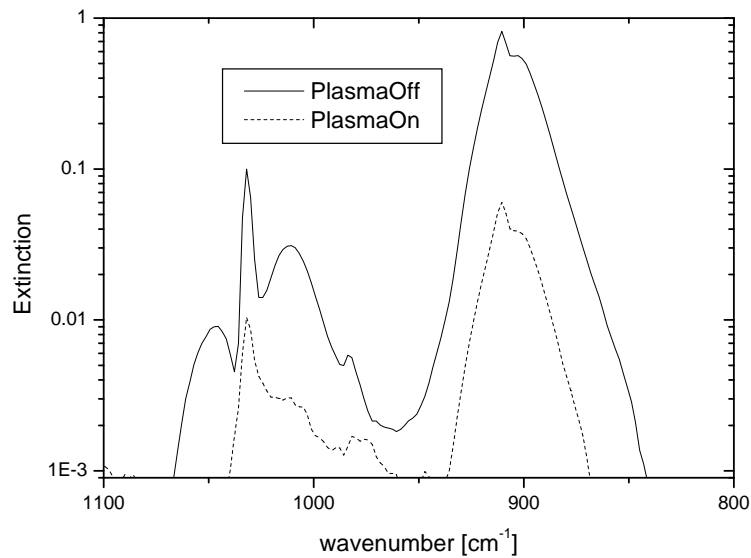


Abbildung 5.17.: FTIR-Spektren von NF_3 im logarithmischen Maßstab mit und ohne Plasma-Aktivierung. Die Signalintensität ist direkt proportional zum Partialdruck von NF_3 im Gasgemisch ($\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{NF}_3}=300 \text{ sccm}/13,3 \text{ sccm}$, $p=200 \text{ Pa}$, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

tem Plasma beträgt die Intensität des NF_3^+ -Signals bei 50 Pa noch 24% des ursprünglichen Signals und verringert sich bei 400 Pa bis auf 3%. Gleichzeitig gehen auch die Signalintensitäten von NF^+ und NF_2^+ zurück. Bei höherem Druck werden zunehmend mehr Fluoratome vom NF_3 -Molekül getrennt und ein für Plasmaanwendungen hoher Dissoziationsgrad von 97% erreicht. In der Literatur sind Dissoziationsgrade bis über 99% erwähnt [43] [87].

Die in Abbildung 5.16 dargestellten Messungen per FTIR bestätigen die quantitativen Ergebnisse der QMS-Messung aus Abbildung 5.15. Von 50 Pa bis 400 Pa zeigt die Signaländerung bei 910 cm^{-1} eine Zunahme des Dissoziationsgrades von 85% auf 96%, während die funktionale Gruppe des Messwertes bei 1030 cm^{-1} , welche auch die geringer halogenhaltigen NF_x -Moleküle umfasst, von 82% auf 92% steigt. Eine quantitative Aussage über die Freisetzung von Fluor kann per FTIR nicht gegeben werden, da sowohl molekulares wie auch atomares Fluor im IR-Bereich nicht absorbieren.

Ursache für die bessere Zerlegung des NF_3 bei höheren Drücken ist die erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit zwischen schnellen Elektronen und nicht angeregten NF_3 -Molekülen.

Bei niedrigem Druck ist die freie Weglänge groß. Wegen der geringen Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den durch das Plasma beschleunigten Elektronen und den relativ langsamen NF_3 -Molekülen ist die Zahl der inelastischen Zusammenstöße gering. Da aber nur diese zum Aufspalten der NF_3 -Moleküle führen, bleibt auch der Dissoziationsgrad gering.

Bei höherem Druck steigt die Stoßwahrscheinlichkeit und ein Großteil des NF_3 wird dissoziiert. Eine Druckerhöhung erhöht allerdings nur so lange die Dissoziation, bis die freie Weglänge der Elektronen so weit abgenommen hat, dass diese nicht mehr zu einer Beschleunigung auf eine ausreichenden Stoßgeschwindigkeit ausreicht. In diesem Fall kollidieren Elektron und Molekül wirkungslos miteinander, da die kinetische Energie des Elektrons unterhalb der Bindungsenergie des Moleküls liegt. Es kommt daher nicht zur Molekülaufspaltung und Freisetzung von Elektronen. Dieser Bereich konnte jedoch mit der verwendeten Apparatur wegen Limitierung des Druckbereichs nicht untersucht werden.

5.2.3. Nachweis von ClF_3

Der Untersuchung der Generierung von Chlor/Fluor-Verbindungen ist ein eigener Unterabschnitt gewidmet, da es bereits Kammer-Trockenreinigungsverfahren für TiN-Abscheidungskammern mit ClF_3 gibt [3]. Wegen seiner extremen Reaktionsfreudigkeit und damit einhergehenden Sicherheitsbedenken und den hohen Kosten [65] ist der Einsatz sehr umstritten. Gegenwärtig wird das Gas nur von wenigen japanischen Anlagenherstellern im Halbleitermarkt verwendet und ist im europäischen und amerikanischen Markt selten vertreten. Dem verbreiteten industriellen Einsatz stehen strenge Auflagen bei der Beförderung, Lagerung und Anwendung entgegen.

Das Gas wurde nach der Entdeckung im Jahr 1930 durch Otto Ruff [70] in Deutschland während des 2. Weltkrieges im industriellen Maßstab für militärische Anwendungen hergestellt [66]. Nach dem Transfer der Produktionsanlagen in die USA wurde ClF_3 ab 1948 als Oxidationsmittel für den Raketentreibstoff Hydrazin getestet. Aus dieser Zeit ist ein folgenschwerer Transportunfall bekannt, bei dem 903 kg gekühltes und flüssiges ClF_3 in einem Gebäude 30 cm Beton und 90 cm Split auflöste sowie sämtliche metallische Installationen korrodierte [17]. Bei der Urananreicherung für Kernbrennstoffe wird ClF_3 zur Fluorierung von Uranverbindungen wie U_3O_6 zu UF_6 genutzt [63].

Seit 1990 wird das Gas für Anwendungen in der Halbleiterbranche angeboten [48][61]. Die japanischen Firmen TEL und Hitachi nutzen das Gas für Kammerreinigungsanwendungen und zum Ätzen von Polysilizium. Es ist offensichtlich, dass die Verwendung eines solch hochreaktiven Gases in einer für Störungen äußerst empfindlichen Umgebung wie einem Reinraum problematisch ist und zusätzliche Sicherungsmaßnahmen erfordert. Dazu gehören brandgesicherte Gaskabinette, doppelwandige Gasleitungen und die Überwachung der Abluft. Ein Störfall mit ClF_3 während des Einsatzes in der Halbleiterbranche ist schon dokumentiert worden [2].

Bei der Anwendung als Kammerreinigungsgas wird eine rein thermische Reaktion zwischen dem TiN und ClF_3 herbeigeführt. Das Gas wird in die Kammer eingelassen und dissoziiert bei einer Wandtemperatur von 120°C sofort in freie Fluor-Radikale, ClF -Verbindungen und Cl_2 [44] [9] [70] [72] .

Um das Verhalten dieses Gases besser untersuchen zu können, bietet sich die Messung der Gaszusammensetzung mittels QMS an. Als Referenz aus der Literatur [46] ist in Tabelle 5.4 ein Massenspektrum von ClF_3 dargestellt¹. Wegen des hohen Nachweis-

¹Für die Aufnahme des Spektrums wurde ein aufwendiger Analyseaufbau verwendet, um den Zerfall des

5.2. Zerlegung der Ausgangsgase und Entstehung neuer Verbindungen

aufwands sind nur wenige Referenzspektren in der Literatur zu finden [46] [65] [67]. Der Einsatz des ClF_3 für Rüstungszwecke und für die Kernbrennstoffrückgewinnung könnte wegen Geheimhaltungsaufgaben ebenfalls zu der geringen Verbreitung von zuverlässigen Daten beitragen. Die für die eindeutige Identifizierung der ClF_3 -Peaks notwendigen Angaben über die Isotopenverhältnisse fehlen in den hier zitierten Literaturquellen. Damit sind diese nur eingeschränkt von Nutzen.

Tabelle 5.4.: QMS-Referenz ClF_3 [46]

m/z	Fragment	Intensität
92	ClF_3^+	100,0
73	ClF_2^+	985,0
70	ClOF^+ , Cl_2^+	57,2
67	ClO_2^+	18,3
54	ClF^+	647,0
51	ClO^+	44,7
35	Cl^+	11,3

Um eigene Referenzspektren zu erzeugen, wurden deshalb für diese Arbeit Messungen an einer großtechnisch genutzten TiN-ALD-Kammer während der ClF_3 -Reinigung aufgenommen (siehe Abbildung 5.18). Im Vergleich zum Referenzspektrum in Tabelle 5.4 ist deutlich zu sehen, dass die ClF_x -Bindungen gelöst werden, da die relative Intensität der Peaks von ClF_3^+ und ClF_2^+ zu ClF^+ geringer ist, während die Intensität von atomarem Fluor (19 m/z) und Chlor (35 m/z) zunehmen. Andere spektrale Anteile, wie von Wolfram, entstammen der Produktionsanlage. Detektiert werden siliziumhaltige Verbindungen (verursacht durch die Reaktion mit Quarzglas), aber keine Titan-haltigen Endprodukte [13] [23] [24]. Dieser überraschende Befund wird näher unter dem Kapitel TiN-Niederschlag 5.6 beleuchtet.

Zum Nachweis von ClF_3 per FTIR-Spektroskopie konnten Literaturquellen [33] [69] [71] [78] gefunden werden. Diese Quellen berichten vom Nachweis der Cl-F Verbindung auf den Wellenzahlen 751cm^{-1} , 702cm^{-1} , 530cm^{-1} , 328cm^{-1} , 683cm^{-1} , 431cm^{-1} , 332cm^{-1} .

Es wurden keine eigenen FTIR-Untersuchungen an Referenzquellen mit ClF_3 unter-

ClF_3 in seine Bestandteile zu verlangsamen. Der Versuchsaufbau wurde 20 Stunden mit Fluor gespült um die Rohrwände zu passivieren. Weiterhin wurde das System gekühlt um die thermische Reaktion zu verringern.

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

nommen, u. a. da das verwendete FTIR-Meßgerät in den genannten Wellenzahlenbereichen nur noch ein ungenügendes Signal/Rauschverhältnis aufweist.

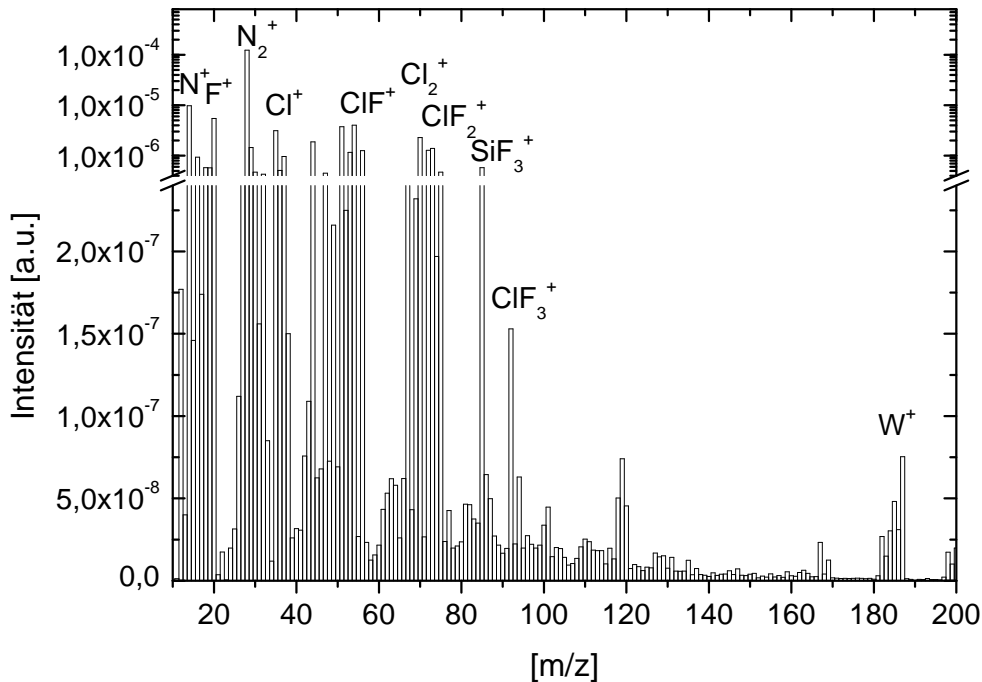


Abbildung 5.18.: QMS-Spektren eines Stickstoff/ ClF_3 Gemisches gemessen an einer ALD-Produktionsanlage

5.2.4. Plasmaunterstützte Darstellung von ClF_3

Es wäre wünschenswert, wenn das ClF_3 direkt am Anwendungsort (*Point of use*) an der Anlage aus leichter handhabbaren Verbindungen wie NF_3 darzustellen wäre, um eine thermisch aktivierte Reaktion bei niedrigeren Sicherheitsaufwendungen bei Lager, Transport und Verwendung realisieren zu können.

Für die eigenen Versuche zur Darstellung von ClF_3 wurden NF_3 , Ar/F_2 und Chlor als Ausgangsstoffe benutzt. Als Nachweismethode wurde ein Massenspektrometer nahe am Auslass der Remote-Plasma-Source (RPS) positioniert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Entstehung von ClF^+ ist deutlich zu erkennen. Durch das Cl^{37} -Isotop

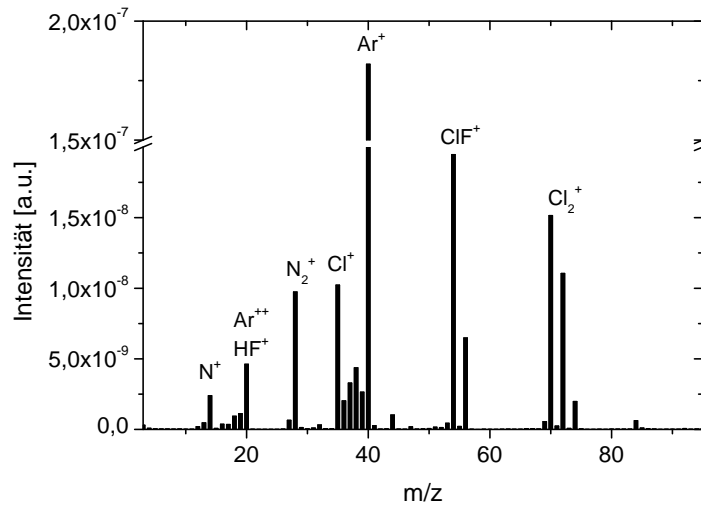


Abbildung 5.19.: QMS-Spektren von Chlorfluorid (ClF) dargestellt aus NF_3 und Chlor ($\dot{Q}_{\text{Ar}}/\text{NF}_3/\text{Cl}_2=300 \text{ sccm}/50 \text{ sccm}/60 \text{ sccm}$, $p=400 \text{ Pa}$, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

kann die Verbindung deutlich anhand des Massepeaks 56 m/z von eventuellen Überlagerungen unterschieden werden². Chlorverbindungen mit höherem Fluoranteil entstehen nur temporär. Die Messung an den zu ClF_2^+ (73 m/z) und ClF_3^+ (92 m/z) entsprechenden Atommassen lieferte nur etwa ein Hundertstel der von ClF gemessenen Signalstärke. Das niedrige Signal/Rauschverhältnis an 92 m/z lässt dabei keine klare Schlüsse auf die Isotopenverteilung zu.

Die Experimente zur Darstellung von ClF_3 im Plasma waren demnach nicht erfolgreich. Die verwendeten Nachweismethoden ergaben nur den Nachweis der Generierung erheblicher Mengen an ClF.

Trotz der erfolglosen Versuche ist noch anzumerken, dass ein Patent auf die Generierung von ClF_3 aus fluorhaltigen Gasen mittels Plasma [52] angemeldet ist. Der Patentinhaber Franz Laermer erklärte dem Autor auf persönliche Nachfrage, dass das ClF_3 selbst nicht in der angemeldeten Apparatur nachgewiesen wurde. Vielmehr wurde das patentierte ClF_3 -Verfahren überprüft, indem von einem ähnlichen Ätzverhalten von dielektrischen Materialien auf die Bildung von reinem ClF_3 geschlossen wurde. Die weiter oben angeführten Untersuchungen legen dagegen nahe, dass eine ClF-Generierung erfolgt, aber die Bildung von ClF_3 unwahrscheinlich ist.

²Die natürliche Verteilung des Cl^{37} -Isotops liegt bei 30% des Cl^{35} -Isotops [8]

5.2.5. Plasmaunterstützte Darstellung von ClF

Die Bildung von ClF aus den Elementen wurde als erstes von Karl Ruff [64] beschrieben. Bei Temperaturen von 300°C und Normaldruck ist es ausreichend, die Elemente im stöchiometrischen Verhältnis zu mischen und es in Kühlfallen anzureichern. Für die Darstellung von ClF aus den Elementen im Plasma ist dem Autor keine weitere Literaturquelle bekannt.

Eigene Versuche mit der Remote-Plasma-Source (RPS)-Quelle führten zu den hier dargestellten Ergebnissen. Dabei wurde der gleiche Versuchsaufbau wie zum Nachweis der Entstehung von ClF₃ benutzt (siehe vorhergehenden Abschnitt).

Fluor wird gegenüber Chlor aufgrund der niedrigen Bindungsenergie von 38 KJ/Mol bevorzugt im Plasma dissoziiert [18], Chlor dissoziiert nur in Reaktion mit atomarem Fluor [82]:



Die Bildung des ClF ist vom verfügbaren Mengenangebot an Fluor abhängig. In Abbildung 5.20 ist der Zusammenhang der ClF-Generierung vom Chlor/Fluor-Mischungsverhältnis bei 400 Pa dargestellt.

Für die experimentell gewonnenen Ergebnisse soll ein einfaches eigenes Modell die Erklärung liefern: Es wird deutlich, dass bei gleichbleibendem Fluorangebot und steigender Chlorzugabe die Bildung von ClF linear ansteigt. Die QMS-Signalintensität und damit die Menge des gebildeten ClF ist unterhalb des Sättigungspunktes für alle NF₃-Flüsse gleich. Ab einem Sättigungspunkt, der vom Mengenverhältnis des Chlor/Fluorgemisches abhängt, findet keine zusätzliche Generierung mehr statt.

Das Modell nimmt an, dass dieser Punkt mit Erreichen des stöchiometrischen Gleichgewichts von 1:1 zwischen Chlor- und Fluoratomen erreicht ist. Da im NF₃ drei Fluoratome und im Cl₂ zwei Chloratome gebunden sind, ergibt sich ein theoretisches Gleichgewicht bei einem Gasflussverhältnis von NF₃ zu Chlor von 2:3. Diese Punkte sind in Abbildung 5.20 für die jeweiligen NF₃-Flüsse eingezeichnet (siehe auch Tabelle 5.5). Die Modellvorstellung passt für 400 Pa gut zu den Messergebnissen.

Des Weiteren kann beim Vergleich der Modellvorstellungen mit den Messergebnissen geschlossen werden, dass das NF₃ sehr gut im Plasma zerlegt wird, ansonsten müs-

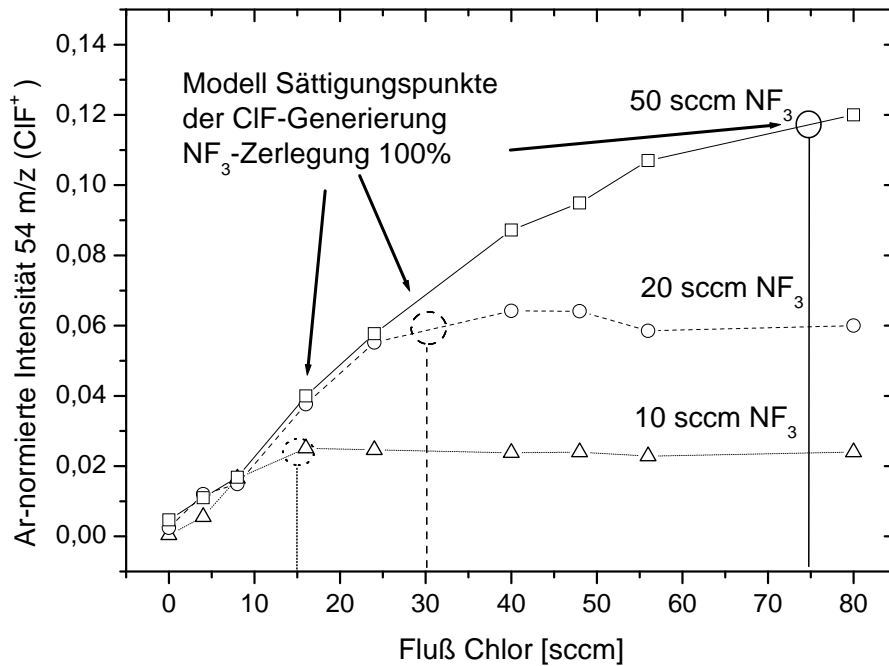


Abbildung 5.20.: Sättigungsverhalten der CIF^+ -Generierung bei verschiedenen NF_3 -Flüssen ($\dot{Q}_{\text{Ar}}=300$ sccm, $p=400$ Pa, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

ste der Sättigungspunkt schon bei kleinerem Chlorfluß erreicht werden. Der Sättigungspunkt würde sich nach links verschieben. In Abbildung 5.21 wurde der Versuch aus Abbildung 5.20 bei 50 Pa wiederholt. Generell ist die Intensität des CIF^+ -Signals etwa um den Faktor 10 geringer als bei den Versuchen bei 400 Pa. Da die Messergebnisse auf das (prozessunabhängige) Argon-Signal auf 40 m/z normiert wurden, kann von einem um den Faktor 10 kleineren CIF-Partialdruck ausgegangen werden.

Auch der Verlauf der Signale in Abbildung 5.21 bei 50 Pa unterscheidet sich zu den Signalen bei 400 Pa. Die Sättigungspunkte werden schon bei niedrigeren Cl_2/NF_3 -Verhältnissen erreicht. Ursache dafür ist zum einen die niedrigere Zerlegungsrate des NF_3 , wodurch weniger atomares Fluor bereit gestellt wird. Somit reichen schon geringere Chlorbeigaben, um eine Absättigung zu erreichen. Geht man im Vergleich von 400 Pa zu 50 Pa von einer 20% geringeren Generierung von atomarem Fluor aus (wie in Abbildung 5.16 und 5.15 nachgewiesen wurde), so müssten sich die Sättigungspunkte im Verhältnis 2:3 zu niedrigeren Chlorbeigaben verschieben. Diese Punkte sind in Abbildung 5.21 markiert.

Bei dem Verlauf des 50 sccm NF_3 -Wertes erkennt man eine Absättigung deutlich vor dem Erreichen des durch niedrigere Fluorfreisetzung erklärbaren Absättigungspunk-

Tabelle 5.5.: theoretische Sättigungspunkte zur Erzeugung von CIF nach stöchiometrischem Verhältnis bei vollständiger Freisetzung der Halogene

Gasfluß NF_3	Gasfluß Cl_2	Sättigungsverhältnis
10 sccm	15 sccm	1:1
20 sccm	30 sccm	1:1
50 sccm	75 sccm	1:1

tes. Des weiteren erkennt man mit steigendem NF_3 -Gasfluss steilere Anstiege des CIF^+ -Signals³.

Die Erhöhung des Partialdrucks des NF_3 (und damit des verfügbaren atomaren Fluors) bei konstantem Gesamtdruck bedeutet auch eine höhere Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Fluor- und Chloratomen und führt damit wiederum zu einer höheren Bildungswahrscheinlichkeit von CIF. Dadurch bekommt die Erhöhung des NF_3 -Partialdruckes einen wesentlich größeren Einfluss als bei Versuchen mit 400 Pa mit ohnehin erheblich höheren Stoßzahlen zwischen den Reaktionspartnern.

Die schnellere Absättigung bei 50 Pa, die nicht durch die niedrigere NF_3 -Zerlegung erklärbar ist, kann auf eine druckabhängige Verschiebung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 5.6 zulasten der CIF-Generierung zurückgeführt werden.

Die Entstehung der CIF-Verbindung behindert jedoch die Ätzreaktion mit TiN, da CIF etwa um den Faktor 1000 weniger reaktiv ist als CIF_3 , bzw. atomares Fluor [73]. Dieser Effekt konnte bereits in Abbildung 5.9 beobachtet werden. Die Erhöhung des Chloranteils führt zu einer Zunahme der CIF-Verbindung, während gleichzeitig die Ätzrate sinkt. Ursache ist die zunehmende Bindung der für die Ätzreaktion wichtigen freien Fluorradikale und die zunehmende Bildung des eher gering reaktiven CIF.

Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass etwa CIF_3 gebildet wird, zum großen Teil aber sofort wieder im Plasma dissoziiert, wurde der Versuch mit einer Einspeisung des Chlors in die Verbindung zwischen RPS und Prozesskammer wiederholt. Auf diese Weise liegt in der RPS ein Argon/Fluor-Plasma vor, die Reaktion mit Chlor findet erst auf dem Weg zur Prozesskammer statt. Das Massenspektrum zeigte dabei keine Unterschiede zu Abbildung 5.19. Die Möglichkeit der sofortigen Dissoziation des CIF_3 nach dessen

³Die Sättigung und der Anstieg des Signals bei 10 sccm ist nur bei geeignetem Maßstab der Abbildung 5.21 sichtbar.

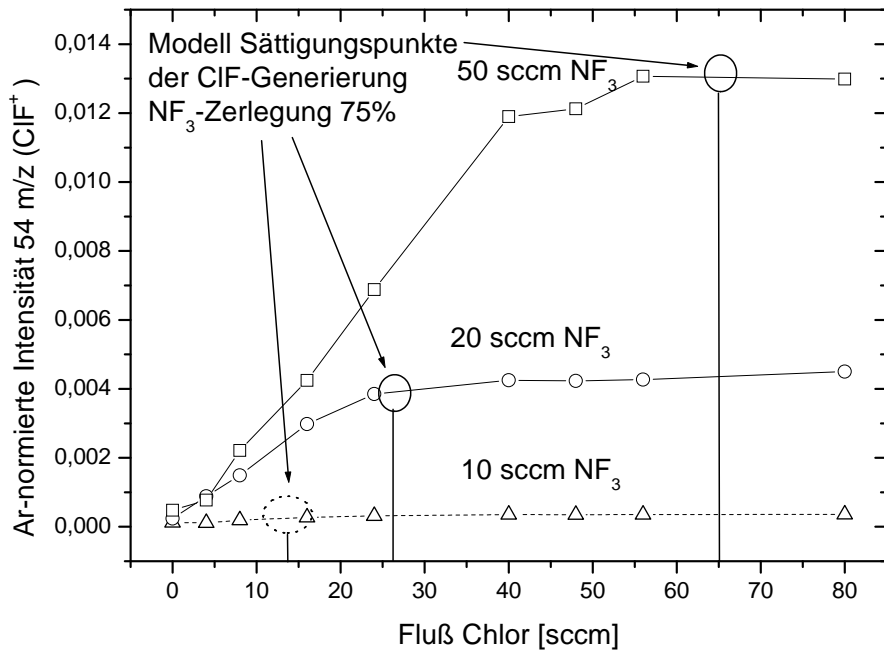


Abbildung 5.21.: Sättigungsverhalten der CIF⁺-Generierung bei verschiedenen NF₃-Flüssen ($\dot{Q}_{Ar}=300$ sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=150$ °C)

Bildung aus den Elementen in der Remote-Plasma-Source (RPS) kann demnach ausgeschlossen werden.

Die Indifferenz des Chlors gegenüber dem Ort der Einspeisung (vor bzw. hinter der RPS) zeigt, dass das Chlor-Molekül in nur unwesentlichem Maße in der RPS dissoziiert. Ein ähnliches Resultat beschreibt J. W. Coburn [18] beim Ätzen mit Fluor/Chlorgemischen. Er führt den Effekt darauf zurück, dass im Plasma Moleküle mit niedrigeren Bindungsenergien bevorzugt zerlegt werden. Dieses Experiment und die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass Chlor im Gemisch mit Fluor überwiegend über den in Reaktion (5.6) benannten Mechanismus dissoziiert.

5.2.6. Bedeutung der CIF-Generierung beim Ätzen weiterer Materialien

Mit der Remote-Plasma-Source (RPS)-Technologie im Zusammenhang mit NF₃ kann eine Vielzahl Materialien geätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch umfangreiche Untersuchungen zum Ätzverhalten von Wolfram (W), Siliziumoxinitrid (SiON) und Tantalnitrid (TaN) unternommen [41]. Die Zugabe von Chlor führte bei keinem dieser

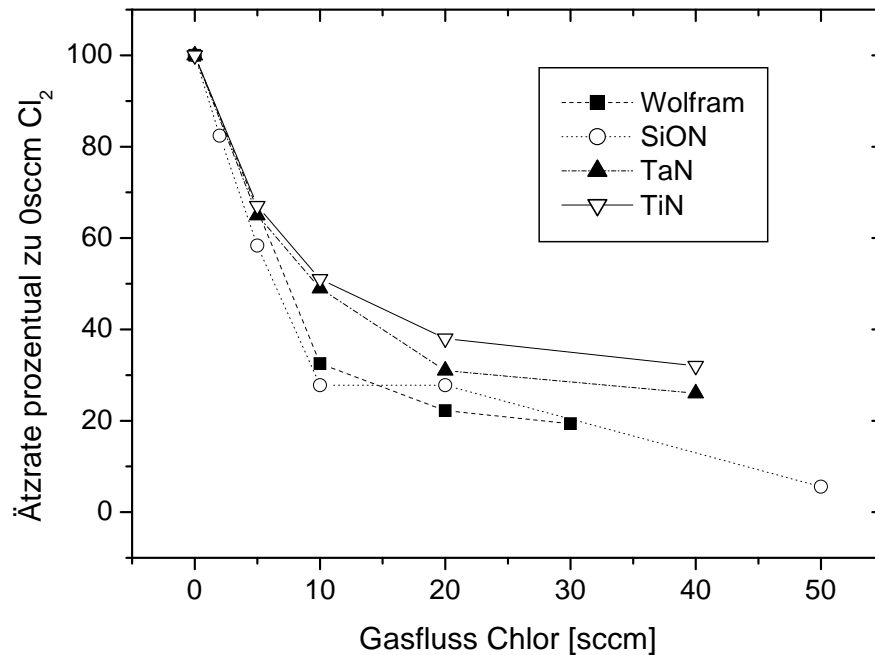


Abbildung 5.22.: relative Ätzzraten verschiedener Materialien bei Zugabe von Chlor ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300 \text{ sccm}/10 \text{ sccm}$, $p=200 \text{ Pa}$, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

Materialien zu einer ähnlichen Erhöhung der Ätzzrate, wie es beim Ätzen des TiN beobachtet wurde. Die Ursache dieser Besonderheit des TiN ist im Kapitel 5.5 eingehend beschrieben. Wie auch beim TiN verringern sich bei den o. g. Materialien die Ätzzraten mit steigender Chlorzugabe ($p=200 \text{ Pa}$, $\vartheta=300^\circ\text{C}$). In Abbildung 5.22 wird die Abnahme der Ätzzrate bei Zugabe von Chlor dargestellt. Alle Endprodukte der Ätzung der dargestellten Materialien sind bei 300°C ausreichend flüchtig um den Reaktionsraum zu verlassen [55].

Die Darstellung macht deutlich, dass der Rückgang der Ätzzraten für alle dargestellten Materialien ähnlich verläuft. Wie schon beim TiN beschrieben, verringert sich die frei verfügbare Menge des Fluors bei Zugabe des Chlors infolge der Bildung von ClF [62]. Da ClF deutlich weniger reaktiv als atomares Fluor ist [80], verschiebt sich auch das Reaktionsgleichgewicht. Für TiN wurde diese Reaktion in Abschnitt 5.2.5 beschrieben. Das ähnliche Verhalten anderer Materialien zu den bei TiN beobachteten Ergebnissen stützt die Schlussfolgerungen aus den Gasphasenuntersuchungen des Fluor/Chlor-Gemisches.

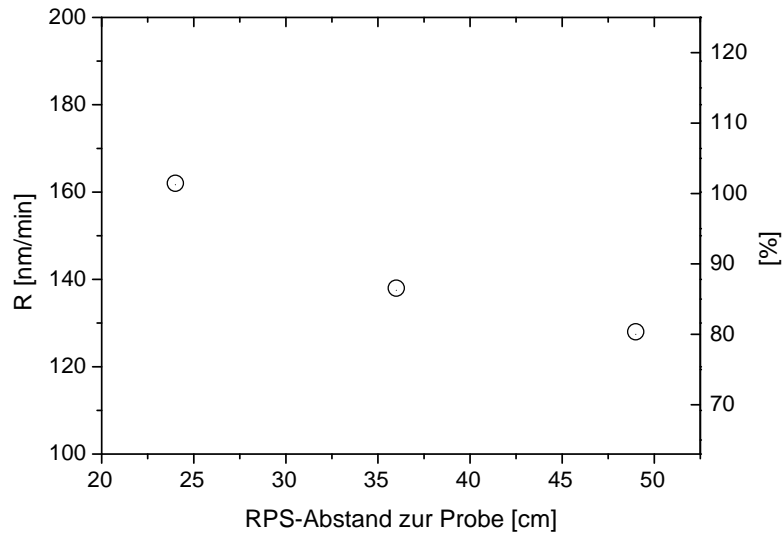


Abbildung 5.23.: Ätzzraten bei variiertem Abstand der RPS zur Probenoberfläche ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300\text{ sccm}/10\text{ sccm}$, $p=50\text{ Pa}$, $\vartheta=150^\circ\text{C}$)

5.3. Transport der reaktiven Spezies zur Probenoberfläche

Bei Remote-Plasma-Anlagen (RPS) besteht immer eine räumliche Distanz zwischen dem Ort der Generierung der reaktiven Spezies im Plasma und dem Ort der erwünschten Reaktion. Ein wesentlicher Grund für die Trennung ist die Bevorzugung einer rein chemisch induzierten Reaktion ohne die physikalische Sputtereffekte, welche durch das Auftreffen der beschleunigten Ionen auf der Probenoberfläche entstehen. Dadurch ist ein isotropes Ätzen bzw. Strippen möglich, die Oberfläche wird nicht zusätzlich mechanisch bearbeitet.

Ein weiterer Grund für diesen Aufbau ist die Vereinfachung der Auslegung von Depositionsanlagen, da diese für die Abscheidungsanwendung optimiert werden können, ohne zusätzliche RF-Anforderungen für die Kammerreinigung beachten zu müssen.

Dieser Ansatz erhöht allerdings die Komplexität der Reaktion, da der Transport des reaktiven Gases von den Werkstoffen und der Weggeometrie erheblich beeinflusst wird. Je höher die Interaktion des Transportweges mit den reaktiven Spezies ausfällt, umso komplexer und umso weniger effektiv ist die Reaktion am erwünschten Ort. Den Hauptfaktor macht die Rekombination bzw. Reaktion reaktiver Spezies mit der Transportwand aus [15] [32]. Inelastische Stöße der aktivierten Spezies mit der Kammerwand führen in einer ge-

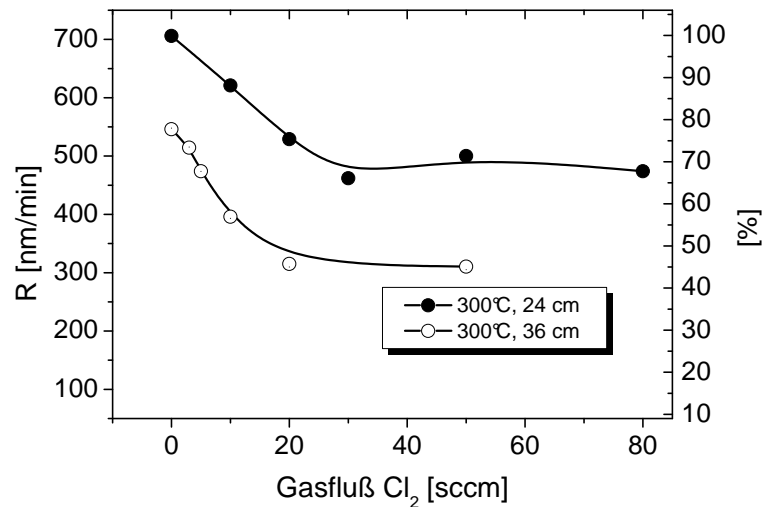


Abbildung 5.24.: Ätzzraten in Abhängigkeit zum Chlorfluß bei unterschiedlichen Abständen zur Probenoberfläche mit NF₃/Cl₂-Gemisch ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/10 sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

gegenseitigen Reaktion zu reaktionsträgeren Verbindungen und zum Verlust des aktivierten Teilchens für die eigentlich beabsichtigte Reaktion im Reaktorraum.

5.3.1. Passivierung der Transportleitung

Für die Fortleitung des reaktiven Gases haben sich Rohre aus Aluminium, bzw. Keramik bewährt, da diese Materialien bei Kontakt mit reaktivem Fluor eine reaktionsträge Oberfläche bilden. Sobald die Oberfläche komplett mit Aluminiumfluorid bedeckt ist, kommt die Reaktion des Fluors mit der Rohrwand zum Erliegen, da kein ungebundenes Aluminium mehr für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Entladung eines ionisierten Teilchens an der Transportwand ist hingegen immer noch möglich und beeinflusst die Reaktion.

In Abbildung 5.23 ist dargestellt, dass die Ätzzraten mit zunehmender Entfernung von der Remote-Plasma-Source (RPS) sinken. Ein solches Ergebnis war zu erwarten, da mit zunehmendem Transportweg die Wahrscheinlichkeit für Rekombination und Verlust von reaktivem Fluor zunimmt.

5.3.2. Vergleich der Transportverluste

Wie verhält es sich aber bei einem NF_3/Cl_2 -Gemisch, bei dem auch die Interaktion zwischen den Reaktanden eine Rolle spielt, wie es in Abschnitt 5.2.5 ausführlich untersucht wurde?

Um diese Frage zu beantworten, wurde der RPS-Abstand sowie das NF_3/Cl_2 -Gemisch variiert (Abbildung 5.24). Die Verringerung der Ätzrate bei größerem Abstand ist auch hier zu erkennen. Der Rückgang der Ätzrate bei vergrößertem Chlorfluß bleibt aber davon unberührt. Daraus folgt, dass die zurückgelegte Weglänge über den Verlust an reaktiven Teilchen hinaus keinen Einfluss auf die Reaktion der gasförmigen Reaktanden hat.

Die Reaktion der gasförmigen Teilchen untereinander auf dem Weg zur Probe ist möglich, findet aber zumindest bei den hier beschriebenen Versuchen nach einer relativ kurzen Wegstrecke ein stationäres Gleichgewicht. Bei Drücken von 100 Pa liegt die freie mittlere Weglänge nur im Bereich einiger hundert Mikrometer. Dementsprechend hoch ist die Kollisionsrate zwischen den gasförmigen Teilchen. Mit der Anzahl der Kollisionen steigt die Reaktionswahrscheinlichkeit stark an. Somit befindet sich nach wenigen Zentimetern Transportweg ein Großteil der im Plasma gebildeten Spezies in einem stationären Zustand.

Ist NF_3 erst einmal in der RPS zerlegt worden, so vereinigen sich die freigewordenen Stickstoffatome sofort zu N_2 -Molekülen. Deren Dreifach-Bindung ist nur noch durch eine hohe Dissoziationsenergie zu überwinden. Haben die Gase erst einmal die RPS verlassen, gibt es keine ausreichende Energiequelle mehr, um Rückreaktionen in Gang zu setzen. Demnach finden die Hauptreaktionen zwischen den Halogenen statt, während eine Rekombination der Halogene zu NF_x faktisch ausgeschlossen ist [43]. Diese Eigenschaft des NF_3 ist die Ursache für den favorisierten Einsatz des Gases bei Kammerreinigungsprozessen.

5.4. Ermittlung der kinetische Parameter

Das Wissen um die kinetischen Parameter einer Reaktion hilft diese hinsichtlich anderer Reaktionen einzuordnen und quantitative Voraussagen über die Reaktionsfähigkeit und den Reaktionsmechanismus zu treffen. Wichtigster Punkt dabei ist die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ aus der Konzentrationsänderung der Reaktanden, bzw. Pro-

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

dukte. Die Geschwindigkeitskonstante ist stark von der Temperatur abhängig. Aufgrund experimenteller Ergebnisse erhielt *Svante Arrhenius* für die Temperaturabhängigkeit:

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (5.7)$$

Die in der *Arrhenius*-Gleichung 5.7 auftretende Größe E_A wird als Arrheniussche Aktivierungsenergie bezeichnet. Ihr Wert hängt von der Höhe der bei der Reaktion zu überwindenden Energiebarriere ab. Die Größe A der Arrhenius-Gleichung wird als pre-exponentieller Faktor bezeichnet.

Üblicherweise wird für kinetische Untersuchungen die Geschwindigkeitskonstante k aus dem Konzentrations-Zeitverlauf *während* der ablaufenden Reaktion gewonnen durch Ableitung der Konzentration eines der beteiligten Stoffe. Eine solche Vorgehensweise war hier nicht möglich, da das verwendete Endpunktbestimmungssystem keine Aussagen über die Rest-Schichtdicke während der Ätzung zulässt. Es war nur möglich, den Endpunkt der Ätzung über das Reflektometer zu bestimmen und daraus die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Beginn und Ende der Ätzung zu ermitteln. Die vorhandenen Gas-Analyse-Meßsysteme (FTIR, QMS) erlaubten keine quantitative Erfassung des Reaktions-Endprodukts TiF_4 der Ätzung. Damit konnte der Konzentrationsverlauf während der Ätzung nicht beobachtet werden.

Des Weiteren befindet sich das Versuchssystem in einem stationären Zustand, da ständig neues Gas eingespeist wird, während die Endprodukte das Reaktionsgebiet verlassen. Die Ätzrate als Maßstab für das abreagierte TiN bietet einen guten Indikator, da die absolute Stoffmenge über die Probenfläche und Dichte des Materials bestimmt werden kann. Bei einer Dichte von $5,22 \text{ g/cm}^3$ und einer Fläche von 400 mm^2 beträgt der Umrechnungsfaktor zwischen der Ätzrate von TiN in nm/min zur Stoffmenge in Mol $3,3677 \times 10^{-8}$. Die Ätzrate erlaubt nur die Angabe des Zeitpunkts des vollständigen Stoffumsatzes am Ende des Versuchs. Man kann also pro Versuch nur eine Geschwindigkeitskonstante ermitteln. Üblicherweise werden in geschlossenen Systemen die Stoffumsätze über die Zeit beobachtet und aus den Ableitungen die Geschwindigkeitskonstante gemittelt. Dadurch ist zusätzlich die Bestimmung der Reaktionsordnung möglich.

Über den Umrechnungsfaktor von $3,3677 \times 10^{-8} \frac{\text{Mol min}}{\text{nm}}$ kann man die Ätzrate R mit der Geschwindigkeitskonstante k gleichsetzen und für die weiteren Berechnungen verwenden. Die Ätzrate R , wie auch die Geschwindigkeitskonstante k sind Indikatoren für den Stoffumsatz pro Zeiteinheit.

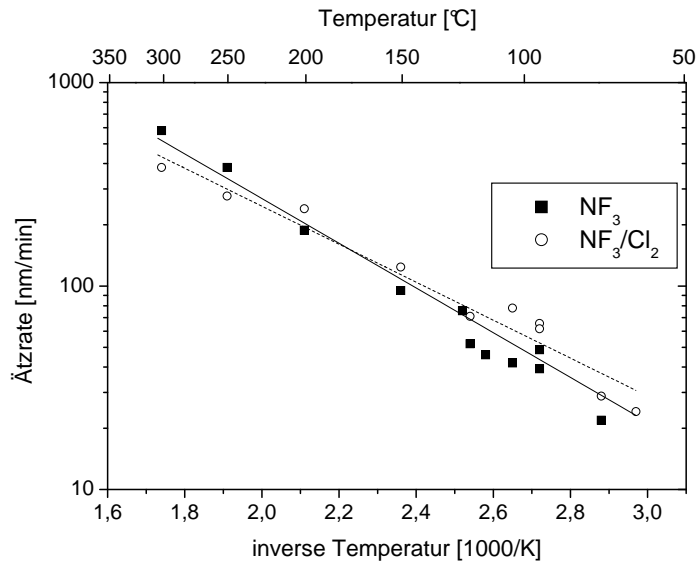


Abbildung 5.25.: Arrheniusplot der Reaktion von TiN mit NF_3 ($\dot{Q}_{\text{Ar}/\text{NF}_3}=300 \text{ sccm}/15 \text{ sccm}$, $\dot{Q}_{\text{Cl}_2}=25 \text{ sccm}$, $p=50 \text{ Pa}$)

Die Entwicklung der Ätzraten in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Abbildungen 5.25 und 5.26 dargestellt. Die Diagramme wurden dabei in Arrhenius-Form aufgetragen. Die Ordinate ist in logarithmischem Maßstab aufgetragen, als Abszisse die reziproke absolute Temperatur multipliziert mit Faktor 1000. Die Geraden wurden mit der „Methode der kleinsten Quadrate“ an die Messwerte angepasst.

Die in Abbildungen 5.25 und 5.26 dargestellten Reaktionen von NF_3 und N_2/F_2 mit und ohne Chlor zeigen ein positives Arrhenius-Verhalten. Die Ätzraten unterhalb 100°C sind etwas niedriger als die berechnete Gerade, was durch die niedrige Volatilität des TiF_4 begründet ist. Die aus den Graphen ermittelten Arrheniusparameter finden sich in Tabelle 5.6. Bis auf die unter 100°C beobachteten Abweichungen ergeben sich keine Besonderheiten im Verlauf der Arrhenius-Plots.

Die erste Schlussfolgerung ist, dass keine Änderung des Reaktionsregimes in unterschiedlichen Temperaturbereichen vorliegt, wie es beim Vorliegen von Parallelreaktionen denkbar wäre. Als Parallel- oder Nebenreaktionen werden nebeneinander ablaufende Reaktionen bezeichnet, die von gleichen Ausgangsstoffen zu verschiedenen Endprodukten führen. Bei Parallelreaktionen ist der jeweils schnellste Reaktionsschritt bestimmend für die Gesamtreaktion. Sind die Aktivierungsenergien sehr unterschiedlich, so resultieren sogar Knickpunkte im linearen Verlauf. Ein solcher Verlauf wurde zur Verdeutlichung schema-

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

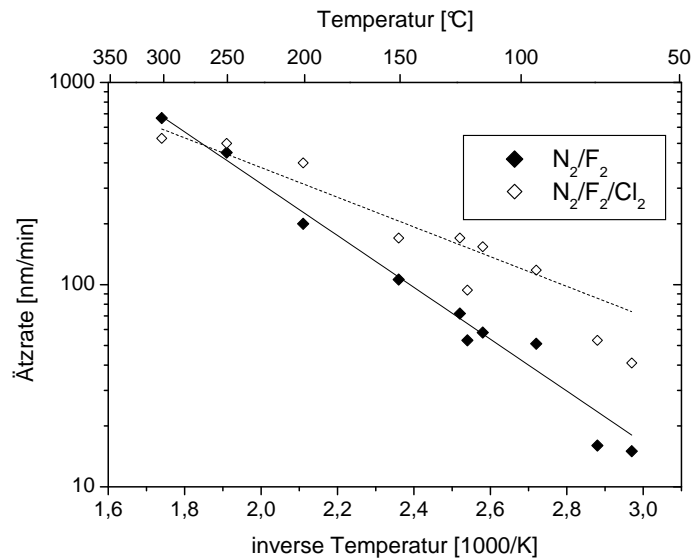


Abbildung 5.26.: Arrheniusplot der Reaktion von TiN mit Fluor ($\dot{Q}_{Ar/N_2/F_2}=300$ sccm/80 sccm/20 sccm, $\dot{Q}_{Cl_2}=25$ sccm, $p=50$ Pa)

tisch in Abbildung 5.27 dargestellt.

In den Abbildungen 5.28 und 5.29 sind noch weitere zwei charakteristische Verläufe von Arrheniusplots dargestellt. Die in Abbildung 5.28 erkennbare Nichtlinearität des Kurvenverlaufs könnte als Flammpunkt aufgefaßt werden. Eine Temperatur oberhalb des Punktes bewirkt eine verzweigte Kettenreaktion mit explosionsartiger Heftigkeit, während bei Temperaturen unterhalb des Entflammungspunktes eine verhältnismäßig langsame Molekül-Reaktion den dominierenden Prozeß darstellt. Der in Abbildung 5.29 dargestellte Typus könnte als Ursache für den Verlauf ein Abnehmen der Aktivität oder aber die Zerstörung eines Katalysators bei höheren Temperaturen haben. Keine der hier schematisch vorgestellten Verläufe sind in den Meßergebnissen dieser Arbeit zu erkennen. Die ermittelten Datenpunkte ergeben im untersuchten Temperaturbereich Geraden. Parallelreaktionen, Kettenreaktionen und katalytische Effekte können daher ausgeschlossen werden.

Die Zugabe des Chlors könnte dazu führen, dass zusätzlich zu der Reaktion von Fluor und TiN zu TiF_4 noch ein weiteres Endprodukt, z. B. $TiCl_4$ gebildet wird. Das würde zu einer konkurrierenden Reaktion von TiN mit Fluor bzw. Chlor führen. Da die Fluor/Chlorgemische in den Abbildungen 5.25 und 5.26 aber Geraden bilden, ist davon auszugehen, dass über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nur eine dominie-

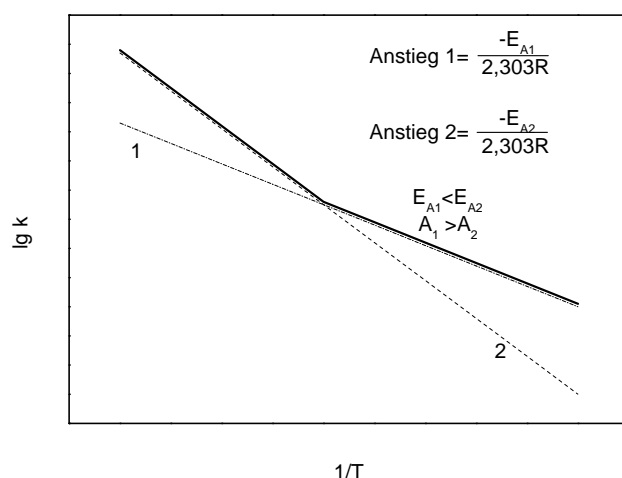


Abbildung 5.27.: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Parallelreaktionen [83]

rende Reaktion vorliegt und keine Parallelreaktion.

5.4.1. Ermittlung der Aktivierungsenergien und pre-exponentiellen Faktoren

In niedrigen Temperaturbereichen haben die Teilreaktionen mit den größten pre-exponentiellen Faktoren größeres Gewicht, der exponentielle Term ist dagegen unbedeutend. Mit steigender Temperatur nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte mit höherer Aktivierungsenergie exponentiell zu, so dass ihr Anteil am Gesamtprozess wächst [83].

Tabelle 5.6.: kinetische Parameter der TiN-Ätzung resultierend aus Abbildungen 5.25 und 5.26

Reaktionsgas	Pre-exp. Faktor A	E_A [eV]
NF ₃	42431 ±16037	0,22 ±0,02
NF ₃ /Cl ₂	9836 ±2396	0,16 ±0,01
N ₂ /F ₂	115532 ±28381	0,25 ±0,01
N ₂ /F ₂ /Cl ₂	11163 ±4431	0,15 ±0,02

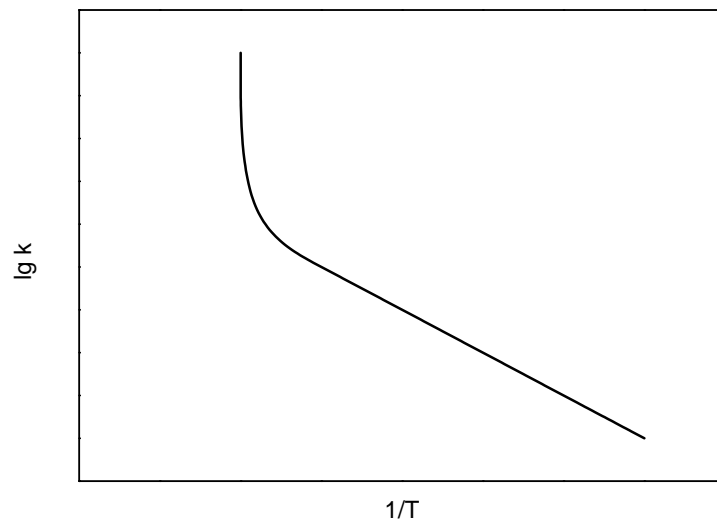


Abbildung 5.28.: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei Reaktionen mit Flammpunkt [83]

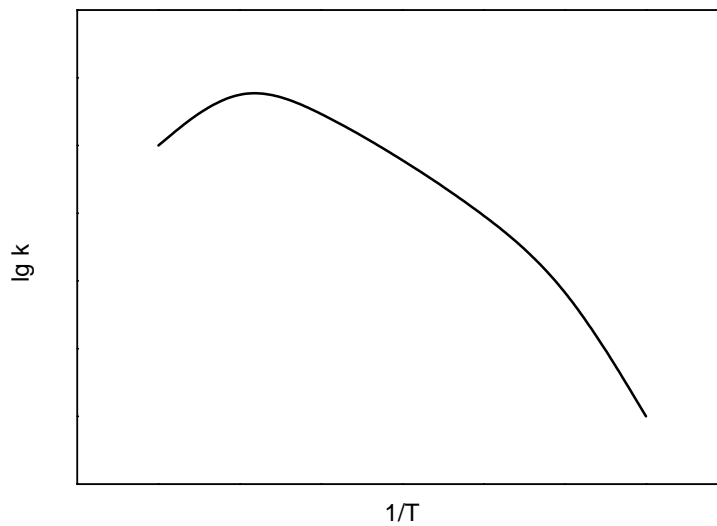


Abbildung 5.29.: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei katalytischer Reaktion, bei der sich der katalytische Effekt mit höheren Temperaturen verringert [83]

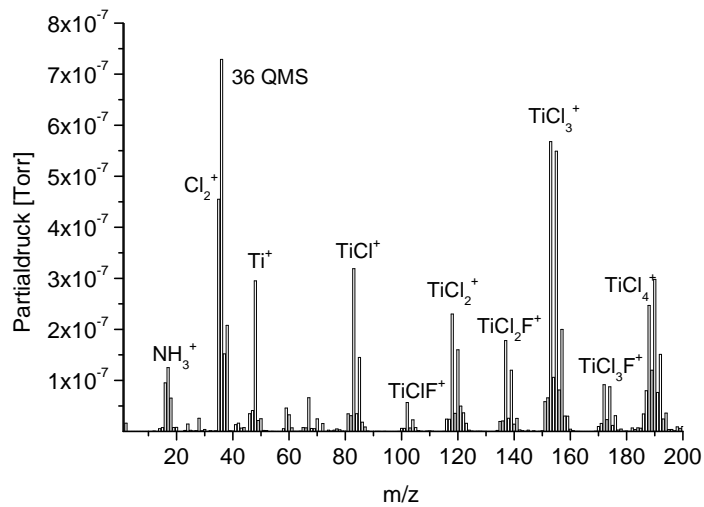


Abbildung 5.30.: QMS Spektren beim Einlaß von TiCl_4 in eine mit fluoriertem Titanitrid belegten Kammer. In einer Austauschreaktion entstehen titanhaltige Interhalogenverbindungen in der Form TiF_xCl_y ($x + y = 4$). Der Ammoniakpeak (NH_3^+) rührt von einem vorhergehenden Ammoniak-Spülschritt.

Aus der Tabelle 5.6 wird deutlich, dass die Aktivierungsenergien der Reaktion von TiN mit NF_3 bzw. N_2/F_2 nur wenig differieren. Gleiches gilt für die Stoffmischungen NF_3/Cl_2 , bzw. $\text{N}_2/\text{F}_2/\text{Cl}_2$. Erkennbar ist auch, dass die Aktivierungsenergien der Chlorgemischgruppe deutlich niedriger liegen als die der reinen Fluorgase. Die Reaktionen des TiN mit Chlorgemischen können demnach mit einem niedrigeren Energieeinsatz induziert werden als es mit reinem Fluor möglich ist.

Dem Autor liegt nur ein einziger Vergleichswert für die Reaktion von TiN mit Halogenen in Trockenätzprozessen vor [30]. Die Aktivierungsenergie wird dort mit 0,38 eV für den Temperaturbereich von 20-200 °C angegeben, ohne aber genauer auf die experimentellen Bedingungen, insbesondere die BIAS-Voltage einzugehen. Für das thermische Ätzen von Ta_2N mit ClF_3 gibt eine andere Quelle [45] einen Wert von 0,19 eV an.

5.4.2. Interpretation der ermittelten Aktivierungsenergien

Ursache der unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind die verschiedenen Reaktionsmechanismen bei reiner Fluorätzung oder bei einem Halogengemisch. Bei der Ätzung mit Fluor ist das einzig flüchtige Reaktionsprodukt TiF_4 . Titanverbindungen mit weniger Fluor, wie z. B. TiF_3 besitzen einen deutlich niedrigeren Dampfdruck als TiF_4 [16] [37] und können die Probenoberfläche nicht verlassen.

Die Reaktion des Halogengemisches erlaubt die Bildung von TiF_xCl_y -Verbindungen ($x + y = 4$). Diese Verbindungen konnten in einer Hochvolumenproduktionsanlage per QMS tatsächlich nachgewiesen werden, wie in Abbildung 5.30 dargestellt ist. Die Bildungsenergie für diese Verbindungen liegt niedriger als die für TiF_4 .

Die TiF_xCl_y -Verbindungen sind z. Zt. wenig untersucht, und die vorliegenden Literaturquellen [22] [24] [47] beinhalten weder Angaben über Dampfdruck noch über Bildungsenthalpien. Wie die Untersuchungen zum Niederschlag von TiN-Ätzprodukten in Kapitel 5.6 zeigen, muss der Dampfdruck deutlich über dem des TiF_4 liegen, da sich selbst an normal temperierten Stellen keinerlei titanhaltige Endprodukte niederschlagen.

5.4.3. Interpretation der ermittelten pre-exponentiellen Faktoren

Die elementaren Aussagen der *Stoßtheorie* und der *Theorie des Übergangszustandes* (siehe Abschnitt 3.10) liefern Erklärungsmöglichkeiten für den pre-exponentiellen Faktor.

Nach der *Stoßtheorie* ergeben sich die Unterschiede des pre-exponentiellen Faktors aus den unterschiedlichen Stoßquerschnitten der beteiligten Moleküle, sowie der zur Reaktion nötigen geometrischen Anordnung der Reaktanden zueinander. Bei den an der Reaktion beteiligten Stoffen sind die Atomradien und Massen deutlich unterschiedlich (siehe Tabelle 5.7). Die Unterschiede in der Masse und im Radius der Atome reichen aus, um den Unterschied des pre-exponentiellen Faktors um eine Größenordnung zu erklären.

Tabelle 5.7.: Atomradien und Massen von Fluor und Chlor im Vergleich

Reaktionsgas	Atomradius (berechnet)	Van-der-Waals-Radius	Masse
Chlor	100 (79) pm	175 pm	35,45 u
Fluor	50 (42) pm	147 pm	18,99 u

Nach der Theorie des *Übergangszustandes* wurde in Gleichung 3.5 die exponentielle Abhängigkeit des pre-exponentiellen Faktors von der Aktivierungsenthalpie des aktivierten Komplexes angegeben. Die Aktivierungsenthalpie steht mit der Molekularität⁴ im Zusammenhang, da bei der Bildung eines aktivierten Komplexes aus mehreren Reaktanden die Molekelzahl kleiner wird und daher auch dann, wenn keine besonderen sterischen Anforderungen bei der Bildung des aktivierten Komplexes gestellt werden, die Entropie zwangsläufig abnehmen muss [75]. Tabelle 5.8 verdeutlicht den abnehmenden Verlauf der Entropie für Reaktionen steigender Molekularität.⁵

Tabelle 5.8.: Abnehmende Aktivierungsentropien für Elementarreaktionen steigender Molekularität [75]

Reaktion	Aktivierungsentropie
monomolekulare Reaktionen	$\Delta S^\ddagger = 0 \dots +5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
bimolekulare Reaktionen	$\Delta S^\ddagger = -5 \dots -10 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
trimolekulare Reaktionen	$\Delta S^\ddagger = -15 \dots -20 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Die Reaktion von Fluor und Chlor mit TiN ist komplexer als die reine Fluorätzung. Die Entropieänderung wird bei der komplexeren Reaktion kleiner (größer negativ) ausfallen. Dementsprechend ist der pre-exponentielle Faktor der Reaktion von Fluor/Chlor kleiner als bei der Reaktion von Fluor.

Beide Elementarreaktionstheorien liefern Erklärungen für die gemessenen pre-exponentiellen Faktoren. Diese werden von den molekularen Eigenschaften der Reaktanden, sowie dem zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus bestimmt.

Nach Trennung und Bestimmung der kinetischen Parameter in einen pre-exponentiellen und einen exponentiellen Teil ist die Idee verlockend, diese Parameter gezielt zu verändern, um die Reaktion in beliebige Bereiche zu verschieben.

So könnte bei einer Vergrößerung des pre-exponentiellen Faktors eine Parallel-Verschiebung der Arrheniusplots erreicht werden. Damit wäre die Erhöhung der Ätzrate über

⁴Zahl der Teilchen, von denen eine Elementarreaktion ausgeht (mono-, bi-, trimolekulare Reaktionen)

⁵Die Werte sind rein rechnerisch und dienen nur der Veranschaulichung. Die Entropie Werte wurden aus dem Vergleich der Pre-exponentiellen Faktoren der Eyring Gleichung 3.5 mit denen der Stosstheorie-Gleichung 3.2 bei sterischem Faktor $P=1$ berechnet.

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

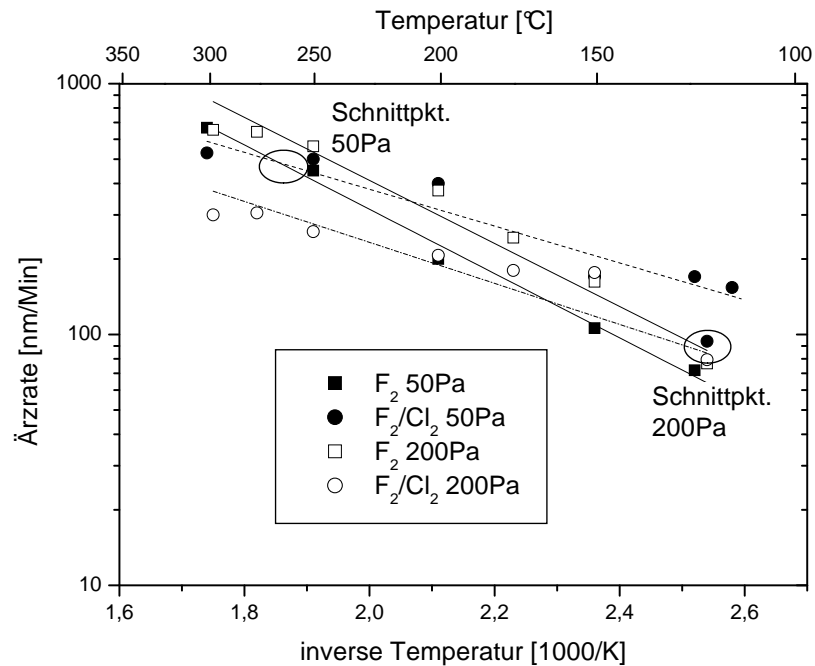


Abbildung 5.31.: Arrheniusplot der Reaktion von TiN mit Fluor bei 50 Pa und 200 Pa ($\dot{Q}_{Ar/N_2/F_2}=300\text{ sccm}/80\text{ sccm}/20\text{ sccm}$, $\dot{Q}_{Cl_2}=25\text{ sccm}$)

den gesamten Temperaturbereich möglich. Für die Vergrößerung des pre-exponentiellen Faktors der Fluorätzung müßte z. B. die Aktivierungsentropie verringert werden. Eine isolierte Beeinflussung des pre-exponentiellen Faktors ist jedoch nicht möglich, da Änderungen des Reaktionsmechanismus immer auch die Aktivierungsenergie mit betreffen. Die Faktoren können für eine Reaktion einzeln bestimmt werden, sind aber zu komplex, um sie einzeln gezielt zu variieren. Am Beispiel einer Druckerhöhung soll das demonstriert werden: Der Einfluß einer Druckerhöhung auf die kinetischen Parameter wird im Arrheniusplot Abbildung 5.31 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Graphen nahezu parallel, aber in unterschiedliche Richtungen verschoben wurden. Die Aktivierungsenergie hat sich nicht verändert.

Die Druckerhöhung führt im Falle der Fluor/Chlorätzung zu einer stärkeren Bildung von ClF nahe der Remote-Plasma-Source (RPS) (siehe Abschnitt 5.2.3) und damit zu geringeren Ätzraten, was die Verschiebung des Graphen erklärt. Die reine Fluorätzung hingegen wird durch höheren Druck befördert, da die RPS die Ausgangsgase besser zerlegen kann (Abschnitt 5.2), höhere Ätzraten folgen daraus (Abschnitt 5.1.1.2).

Die Folge der Druckänderung von 50 Pa auf 200 Pa ist die Verschiebung des Tempe-

raturpunktes, an dem die Ätzzraten der Fluor- und Fluor/Chlorätzung gleich sind, hin zu niedrigeren Temperaturen.

5.4.4. Erklärung der Reaktion anhand der kinetischen Parameter

Zur Berechnung der kinetischen Parameter in Kapitel 5.4 wurden unter ansonsten konstanten Bedingungen die Temperatur der Probenoberfläche variiert. Vom experimentellen Vorgehen stellt dies nur eine Erweiterung zum Kapitel 5.1 „Parameteruntersuchungen“ dar. An dieser Stelle soll mit den gewonnenen kinetischen Erkenntnissen die Abbildung 5.10 aus dem Kapitel 5.1 „Parameteruntersuchungen“ erläutert werden, um den Bezug der Oberflächenreaktion zu den experimentellen Ergebnissen zu verdeutlichen.

Die Ätzzraten in Abbildung 5.10 sind bei 300 °C generell höher, als die Ätzzraten bei 150 °C. Dies gilt unabhängig davon, wie viel Chlor beigemischt wird. Der Arrheniusplot 5.25 demonstriert den gleichen Sachverhalt. Im Arrheniusplot ist ebenfalls ersichtlich, dass der Ätzzratenunterschied zwischen 300 °C und 150 °C viel größer ist, als der Unterschied zwischen einer Ätzung mit oder ohne Chlor. Interessant ist aber der unterschiedliche Kurvenverlauf in Abbildung 5.10 bei zunehmender Chlorzugabe.

Bei niedrigen Temperaturen (150 °C) führt die Zugabe von Chlor dazu, dass die Reaktion mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie ablaufen kann, weshalb die Ätzzraten in Abbildung 5.10 steigen. Im Arrheniusplot 5.25 ist das in der geringeren Steigung des NF_3/Cl_2 Graphen erkennbar.

Bei hohen Temperaturen (300 °C) sinkt die Ätzzrate in Abbildung 5.10 mit zunehmender Chlorzugabe. Im Arrheniusplot 5.25 ist bei dieser Temperatur ablesbar, dass die Werte für NF_3/Cl_2 ebenfalls unter denen des NF_3 liegen. Ursache ist, dass die NF_3 -Reaktion aufgrund der höheren Aktivierungsenergie (0,22 eV) mit zunehmender Temperatur exponentiell schneller abläuft, als die NF_3/Cl_2 -Reaktion mit niedrigerer Aktivierungsenergie (0,16 eV). Der Schnittpunkt der Arrhenius-Geraden ist in Abbildung 5.25 bei etwa 180 °C ablesbar. Würde man bei dieser Temperatur den Einfluß von Chlor untersuchen, so wäre kaum ein Einfluß auf die Ätzzrate zu erwarten, da die NF_3 - und die NF_3/Cl_2 -Reaktion mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.

Die experimentellen Ergebnisse erlauben die Bestimmung der kinetischen Parameter. Diese wiederum beschreiben die Vorgänge, die den Versuchen zugrunde liegen und erlauben die Modellierung von Teilen des komplexen Gesamtsystems.

5.5. Oberflächenreaktion

Nachdem die Ätzgase in der Remote-Plasma-Source (RPS) zerlegt worden und unter zahlreichen Wechselwirkungen bis zur Oberfläche der Probe gelangt sind, erfolgt die Reaktion mit dem Ziel-Material. Die Oberflächenreaktion wird durch das Reflektometer und eine Kamera beobachtet. Es bleiben nach der Reaktion nachweisbar Reste auf der Oberfläche zurück, die zur Untersuchung herangezogen werden können. Mit diesen Methoden wird im folgenden näher auf die Vorgänge auf der Probenoberfläche während der Ätzung eingegangen.

5.5.1. allgemeine Adsorptions- und Desorptionsvorgänge

Der Vorgang der Adsorption soll hier noch etwas eingehender erklärt werden. Grundlage dieser Beschreibung und weiter gehende Ausführungen dazu finden sich in der angegebenen Literaturstelle [42].

Man unterscheidet generell zwei verschiedene Arten der Adsorption, die Physisorption und die Chemisorption. Die Physisorption ist nur eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Festkörper mit Bindungsenergien von $<0,4$ eV je Teilchen. Der Energiegewinn E_{phys} bei Physisorption ist also klein, der Abstand r_{phys} zwischen Adsorbat und Oberfläche bleibt relativ groß, und Teilchen und Oberfläche ändern sich kaum. Bei Chemisorption wechselwirkt dagegen das Teilchen stärker mit der Oberfläche. Der Bindungsabstand r_{chem} ist deutlich geringer als der der Physisorption, und die Bindungsenergie E_{chem} liegt typischerweise bei 2 eV/Teilchen.

In Abbildung 5.32 wird ein Festkörper-Gas-System charakterisiert, in dem molekulare Adsorption (Physisorption) und atomare Chemisorption auftreten. Die potentielle Energie E_{pot} des Systems „Molekül mit Unterlage“ ist als Funktion des Abstandes des Moleküls vom Festkörper dargestellt. Betrachtet man die Annäherung des Moleküls von der am weitesten entfernten Position hin zur Oberfläche, so unterliegt es den konkurrierenden Einflüssen der Anziehung und Abstoßung. Im Abstand r_{phys} existiert infolge dieser konkurrierenden Einflüsse ein Energieminimum mit der potentiellen Energie E_{phys} . Das Molekül nähert sich nur an, geht aber mit der Oberfläche keine Verbindung im chemischen Sinne ein. Bei weiterer Annäherung an die Oberfläche überwiegen die abstoßenden Kräfte immer mehr. Die minimale Annäherung an die Oberfläche auf dem Wege der Physisorption ist damit vorgegeben.

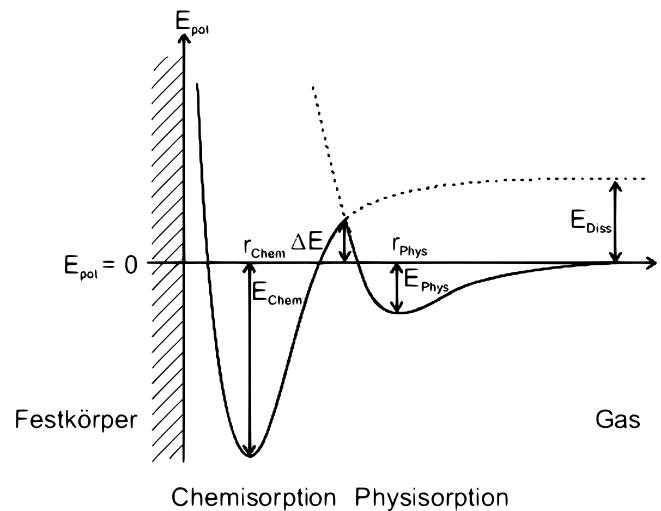


Abbildung 5.32.: Potentialdiagramm für die dissoziative Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls X_2 [42].

Wird das Molekül aber mit der Energie E_{diss} in zwei Atome aufgespalten, so nähert es sich der Oberfläche auf dem Pfad der Chemisorption. Aufgrund der veränderten Anziehungs-/Abstoßungskräfte kann das einzelne Atom in einer näheren Entfernung angelagert werden, dem Chemisorptionsabstand r_{chem} mit der zugehörigen potentiellen Energie E_{chem} . In diesem Fall ist eine chemische Verbindung mit dem als Oberfläche betrachteten System entstanden. Um von dem physisorbierten Zustand bei r_{phys} nach r_{chem} zu gelangen, muss genug Energie vorhanden sein, um die Barriere ΔE zu überwinden. Die notwendige Aktivierungsenergie, um aus dem physisorbierten Zustand in den chemisorbierten Zustand zu gelangen beträgt demnach $E_{A'_{chem}} = \Delta E + E_{phys}$.

Wendet man diese Erkenntnis auf einen *downstream* Ätzprozeß an, so entspricht die Energie $E_{A'_{chem}}$ der thermischen Energie der Reaktanden kT . Die Dissoziation der Moleküle in den atomaren Zustand erfolgte schon vorher *-upstream-* in der Remote-Plasma-Source (RPS). Die Dissoziationsenergie wurde im Plasma bereitgestellt und muss demnach nicht aus kT bezogen werden. Die Desorption ist die Umkehrung der Adsorption. Durch Adsorption kann Energie gewonnen werden, wogegen man einem System immer Energie zuführen muss, um Atome oder Moleküle von einer Oberfläche zu desorbieren. Diese Energie kann thermischer Art sein, weitere Möglichkeiten der Energiezufuhr sind in Abschnitt 3.9 aufgeführt. Da die Energie der Teilchen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgt, besitzt ein definierter Prozentsatz der Teilchen immer genug Energie, um zu desor-

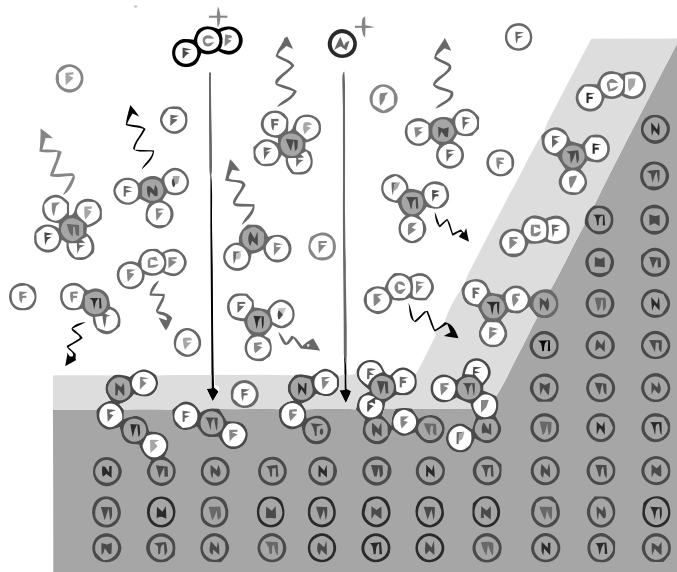


Abbildung 5.33.: Modellhafte Darstellung der Adsorption und Desorption von fluorhaltigen Ätzgasen an TiN [84].

bieren oder zu adsorbieren. Der Reaktionsmechanismus ist modellhaft in Abbildung 5.33 dargestellt. Er beginnt mit dem Adsorptionsprozess des aktivierten Fluors an das TiN. Die Bindung des Titan vom Stickstoff wird gelöst, und an die freien Valenzen lagern sich in mehreren Schritten freie Fluoratome an. Der Stickstoff entweicht als Molekül oder aber gebunden an Fluoratome.

Die an der Oberfläche neu entstandenen Titan-Verbindungen werden im wesentlichen nur als TiF₄ desorbieren. Als Energiequelle für die Desorption ist die Proben temperatur zu betrachten. Titanverbindungen mit weniger Fluoratomen haben einen deutlich niedrigeren Dampfdruck und können die Oberfläche daher nicht verlassen. Diese Fluorverbindungen verbleiben auf der Oberfläche und können den Zugang von Fluor zur Probenoberfläche behindern. Für eine kontinuierliche Reaktion ist es daher wichtig, dass ebenso viele Endprodukte abtransportiert werden können wie neue entstehen. Ansonsten kommt es zu einer zunehmenden Belegung der Oberfläche mit Reaktionsendprodukten, und die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird vom Desorptionsschritt bestimmt.

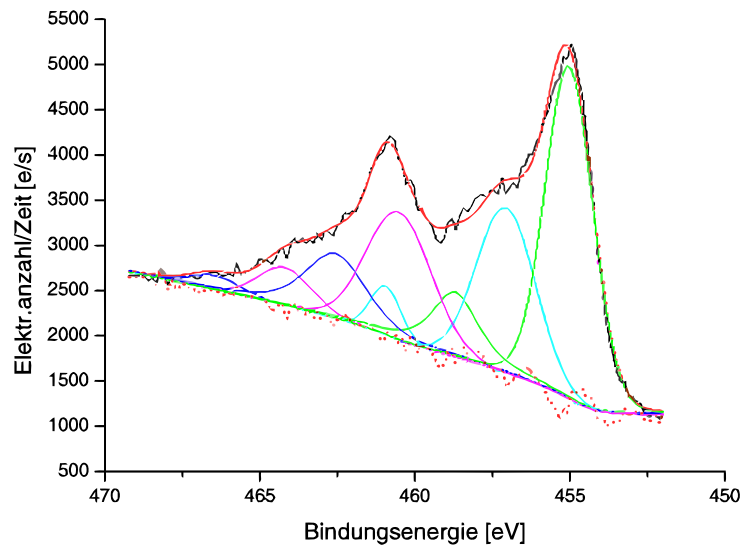


Abbildung 5.34.: XPS-Energieschema des Ti_{2p} Peaks der Oberfläche einer unbehandelten 300nm TiN-PVD-Probe (berechnete Anpassungskurven farbig)

5.5.2. Untersuchung der Oberflächenreaktion mit XPS

Nachdem die Ätzgase eingeleitet, in der Remote-Plasma-Source (RPS) aktiviert und in die Kammer gelangt sind, wird ein Teil mit der von TiN belegten Reaktor-Oberfläche in Kontakt kommen und reagieren. Mit XPS-Messungen wurden die Vorgänge auf der Probenoberfläche genauer untersucht. Um die Oberflächenvorgänge untersuchen zu können, wurden TiN-Proben kurze Zeit geätzt und die Oberfläche anschließend im XPS auf ihre Zusammensetzung analysiert. Allerdings mussten die Proben aus dem Vakuum entfernt werden. Sie waren bis zur Untersuchung der Atmosphäre ausgesetzt. Die Meßergebnisse zeigen daher nicht genau den Zustand der Probe nach der Ätzung! Bei der Interpretation der Meßergebnisse muss vielmehr auch der Einfluß der Atmosphäre auf die Probe bedacht werden [85]. Besonders gilt das für die Ätzung mit Chlor wie in Abschnitt 5.5.3 beschrieben wird.

In Abbildung 5.34 ist das Energieschema im Ti_{2p}-Bereich einer unbehandelten TiN-PVD-Probe dargestellt. Der Energieverlauf zeigt den für Titan typischen Doppelpack. Außerdem sind die für die quantitative Bestimmung notwendigen Anpassungskurven mit dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der größte Beitrag zur Hüllkurve vom bei 455 eV liegenden

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

TiN geliefert wird. Die bei etwa etwa 457 eV angepasste Kurve deutet auf die durch natürliche Oxidation hervorgerufene Bindung des Titans an Sauerstoff in Form von TiO_2 hin [21]. Die Darstellung soll auch als Referenz für die nachfolgenden partiell geätzten Proben dienen und die Unterschiede im Hüllkurvenverlauf verdeutlichen. In den folgenden Graphen wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Darstellung der Anpassungskurven verzichtet.

Die durch Auswertung der XPS-Oberflächenanalyse gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluß der verwendeten Ätzchemie und Temperatur sollen im folgenden erläutert werden. Die nach der Ätzung vorherrschenden Elemente und deren Bindungseigenschaften erlauben Rückschlüsse auf den Zustand während der Ätzung. Auch wenn das Ziel der Ätzung darin besteht, möglichst alle festen Bestandteile in flüchtige gasförmige Verbindungen umzuwandeln und aus dem System zu entfernen, so bleiben doch erhebliche Mengen an neu gebildeten Verbindungen auf der Oberfläche zurück. Um den Datenumfang auf das wesentliche zu begrenzen und die Übersichtlichkeit zu wahren, werden nur die qualitativen Änderungen der Titan-, Stickstoff- und Fluorbindungen sowie der quantitative Anteil der Sauerstoffbindungen dargestellt. Die qualitative Betrachtung der Bindungsenergien in Abbildung 5.35 gibt Aufschluss über die Art der Bindung des Titans an andere Elemente [84]. Des weiteren sind die für Titanfluorid, -oxid und -nitrid zugehörigen Energieniveaus gekennzeichnet. Die Graphen sind der Temperatur nach übereinander angeordnet, unabhängig von den absoluten gemessenen Intensitätswerten.

Bei der für TiN zutreffenden Bindungsenergie von 455 eV erkennt man eine von der Probertemperatur abhängige Tendenz. Bei höheren Probertemperaturen ist mehr TiN detektierbar. Ursache ist der verringerte Anteil von gebundenem Fluor auf der Oberfläche in Form nicht flüchtiger Titanfluoridverbindungen (TiF_x ($x < 5$)). Diese bedecken noch bei Temperaturen von 100°C die Oberfläche. Bei 300°C finden sich nahezu keine Fluorrückstände mehr auf der Probenoberfläche, da durch den hohen Energiebeitrag nahezu alle Titanfluorid-Verbindungen desorbieren konnten. In der Folge sieht man im Energieschema eine zunehmende Verbreiterung des Peaks zu niedrigeren Energien hin, was auf eine zunehmende Bindung des Titans an Stickstoff hinweist.

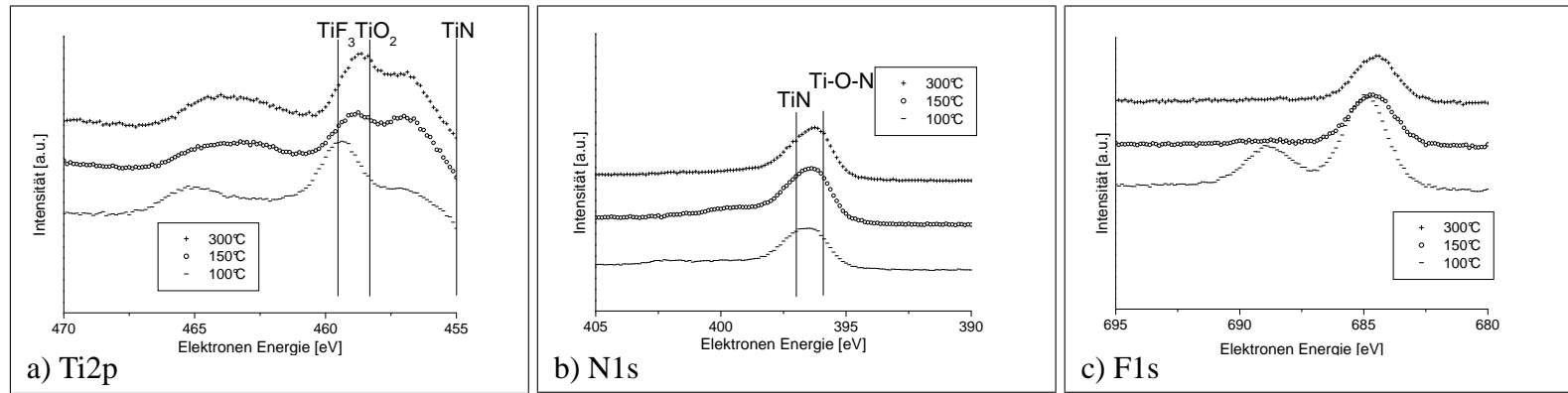


Abbildung 5.35.: XPS-Energieschema der TiN-Oberfläche für Titan, Stickstoff und Fluor nach Ätzung mit NF_3 bei unterschiedlichen Temperaturen

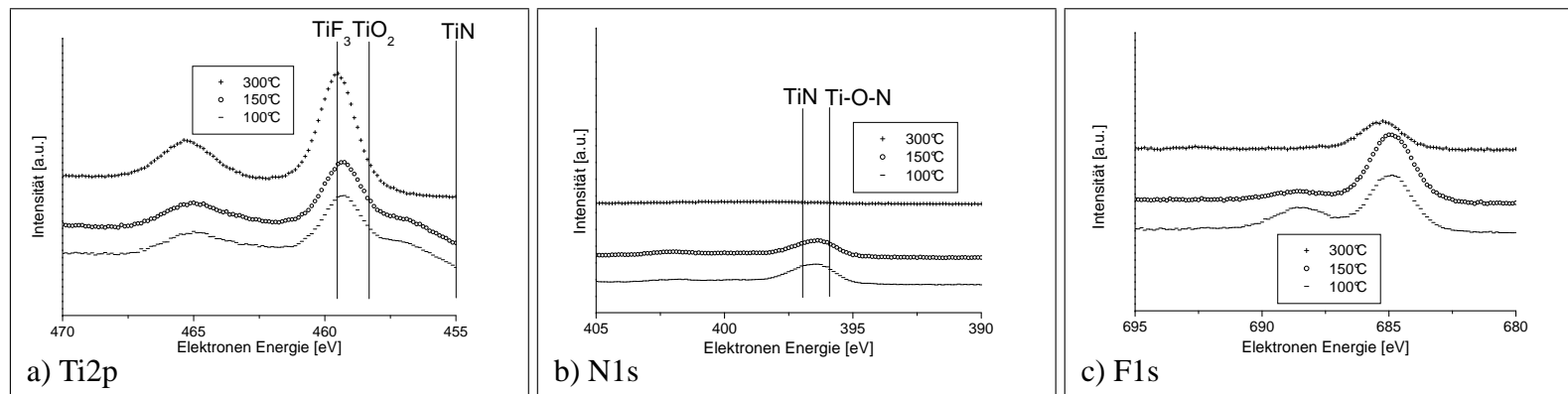


Abbildung 5.36.: XPS-Energieschema der TiN Oberfläche für Titan, Stickstoff und Fluor nach Ätzung mit NF_3/Chlor bei unterschiedlichen Temperaturen und 50 Pa

Unterstützt wird die Annahme durch die Betrachtung des Stickstoffpeaks bei 397 eV, der mit zunehmender Temperatur ein stärkeres Signal liefert und eine unbedeckte Probenoberfläche signalisiert. Gleichzeitig sinkt auch der metallische Fluorverbindungen signalisierende Peak bei 685 eV mit steigenden Temperaturen, womit der abnehmenden Titanfluoridbedeckung Rechnung getragen wird.

Die XPS-Untersuchung der mit NF_3 geätzten Oberfläche belegt die Bedeckung der Oberfläche mit nicht flüchtigem Titanfluorid bei niedrigen Temperaturen. Ursache der Bedeckung ist einerseits die relativ geringe Reaktionsrate des Titanitrids mit Fluor, wodurch sich auch ein hoher Anteil niedrig fluorierter, gering flüchtiger Titanfluoride auf der Oberfläche befinden. Auch trägt die niedrige Desorptionsrate des Titanfluorids bei niedrigen Temperaturen zu einem unvollständigen Abtransport der Endprodukte von der Oberfläche bei. Mit erhöhten Temperaturen nimmt die Fluorierung des Titans sowie die Desorptionsrate zu, und es bleibt weniger Titanfluorid auf der Oberfläche zurück.

5.5.3. Oberflächenreaktion beim Ätzen mit NF_3 /Chlor

Unter Hinzufügung von Chlor ergibt sich ein etwas anderes Bild als bei der Fluorätzung (Abbildung 5.36). Die Ausprägung des Ti2p-Peaks deutet auf eine wesentlich höhere Oxidation der Oberfläche hin, da das TiN-Energieniveau bei 455 eV wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei der reinen Fluorätzung. Des Weiteren nimmt bei Temperaturerhöhung der Anteil des freiliegenden TiN ab, während der Sauerstoffgehalt der Oberfläche zunimmt. Diese Vermutung wird durch die Verkleinerung des Stickstoffpeaks und die Vergrößerung des Sauerstoffpeaks gestützt. Chlorrückstände sind auf der Oberfläche nicht nachweisbar. Die flache Hüllkurve bei 300 °C deutet darauf hin, dass in Oberflächennähe kein TiN mehr vorkommt, da das TiN an andere Elemente gebunden vorliegt, wie z. B. Sauerstoff.

Die Oxidation der Oberfläche nach der Ätzung kann aber erst an der Atmosphäre geschehen sein, da bei der Reaktion selbst kein Sauerstoff zugegen war, und die Restgas-mengen im Vakuumsystem nicht für eine komplette Monolage ausreichend wären. Der Mechanismus, der zu der Oxidation führt, wird folgendermaßen erklärt: Beim Entnehmen der Probe in die Atmosphäre reagieren die an der Probenoberfläche gebunden Chloratome mit der Luftfeuchte. Der Sauerstoff aus dem in der Luft gebundenen Wasser ersetzt die Chloratome auf der Oberfläche. Das Chlor verbindet sich mit den freiwerdenden Wasserstoffatomen und verläßt die Probenoberfläche als flüchtige Salzsäure (HCl) [20]. Durch

diesen Austausch ist praktisch kein Chlor mehr auf der Probenoberfläche nachweisbar. Dagegen gibt der im XPS festgestellte Sauerstoffgehalt der Probe einen Hinweis auf die vorhergehende Belagerung der Oberfläche mit Chlor.

5.5.4. Rückschlüsse auf die Oberflächenreaktionen

Die quantitative Zusammensetzung der Oberfläche mit den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Fluor ist in Abbildung 5.37 dargestellt. Eine geringere Bedeckung der Oberfläche mit Fluor bei höheren Temperaturen ist feststellbar. Ursache des abnehmenden Fluoranteils ist die zunehmende Flüchtigkeit der TiF_x -Verbindungen mit steigender Temperatur. Diese Aussage trifft sowohl auf die Ätzung mit Fluor, wie auch mit Fluor/ Cl_2 zu. Die Erklärung für den Verlauf der Sauerstoff- und Stickstoffanteile ist aber nach Ätzgas getrennt zu führen.

Bei der Fluor-Ätzung nimmt der Stickstoffgehalt in dem Maße zu, wie der Fluorgehalt sinkt. Der Sauerstoffanteil nimmt ebenfalls leicht zu. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Probenoberfläche bei höheren Temperaturen eher wieder dem unbehandelten Zustand von TiN ähnelt, bzw. freie Titan-Valenzen beim Herausnehmen der heißen Probe und Kontakt mit der Atmosphäre leichter oxidieren. Die Oberfläche der Probe ist demnach bei höheren Temperaturen wesentlich homogener und weniger beeinflusst vom Ätzangriff. Eine praktische Schlußfolgerung wäre, dass die TiN-Oberfläche bei $300^\circ C$ nahezu rückstandlos von Fluor befreit werden kann, während bei niedrigeren Temperaturen mit deutlichen Fluorrückständen gerechnet werden muss.

Die Vorgänge bei der Fluor/ Cl_2 -Ätzung sind komplexer als bei der reinen Fluor-Ätzung. Die Ergebnisse legen nahe, dass eine Belegung der Oberfläche mit Fluor und Chlor vorliegt, während durch die weitere Anlagerung von Fluor- und Chloratomen TiF_xCl_y -Verbindungen ($x + y = 4$) gebildet werden, welche leichter flüchtig sind [50].

Bei höheren Temperaturen findet sich auf der Probenoberfläche noch an Titan gebundenes Chlor, während der Fluoranteil stark zurückgegangen ist (siehe Abbildung 5.36 c), da über die schnellere Reaktion des Titans mit Fluor flüchtige Endprodukte entstehen, die die Oberfläche verlassen können. Das an das Titan gebundene Chlor behindert die schnelle Fluorreaktion bei höheren Temperaturen, da die Titanvalenzen schon mit Chlor verbunden sind. Dadurch wird die Reaktion zwischen Titan und Fluor behindert, und die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei steigenden Temperaturen nicht so schnell zunehmen

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

wie bei der reinen Fluorätzung. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der TiN-Ätzung mit Fluor, bzw. Chlor ergeben sich aus den verschiedenen Aktivierungsenergien dieser Reaktionen (siehe Kapitel 5.4).

Bei der mit Fluor/Cl₂ geätzten Probe ist mit steigender Temperatur eine Zunahme der Sauerstoff- und eine gleichzeitige Abnahme der Stickstoffkonzentration zu beobachten. Ursache ist die zunehmende Anlagerung (und damit Stickstoffverdrängung) von Chlor an die Titanoberfläche mit zunehmender Temperatur. Die Oberfläche ist damit weniger zugänglich für Fluoratome. Der Anteil an Fluorverbindungen nimmt mit steigender Temperatur ab.

Der Vorteil der Fluor/Cl₂-Ätzung besteht darin, dass schon bei 100°C signifikante Ätzraten erreicht werden, wobei das TiN in TiF_xCl_y-Verbindungen ($x + y = 4$) umgesetzt wird. Bei hohen Temperaturen behindern bedeutende Mengen von gebundenem Chlor die schnellere Reaktion mit Fluor.

Da Chlor selbst nicht auf den der Atmosphäre ausgesetzten Proben nachgewiesen werden kann, muss man mit der Interpretation über den Sauerstoffanteil versuchen, die Chlorbelegung zu erschließen. Wünschenswert wäre an dieser Stelle mit einem im Reaktorinneren angebrachten in-situ-Meßgerät die Versuche zu verifizieren. Dennoch ist es mit der hier gezeigten Methode möglich, qualitativ und quantitativ das Reaktionsverhalten per XPS an Oberflächenproben zu zeigen und nachvollziehbar zu machen.

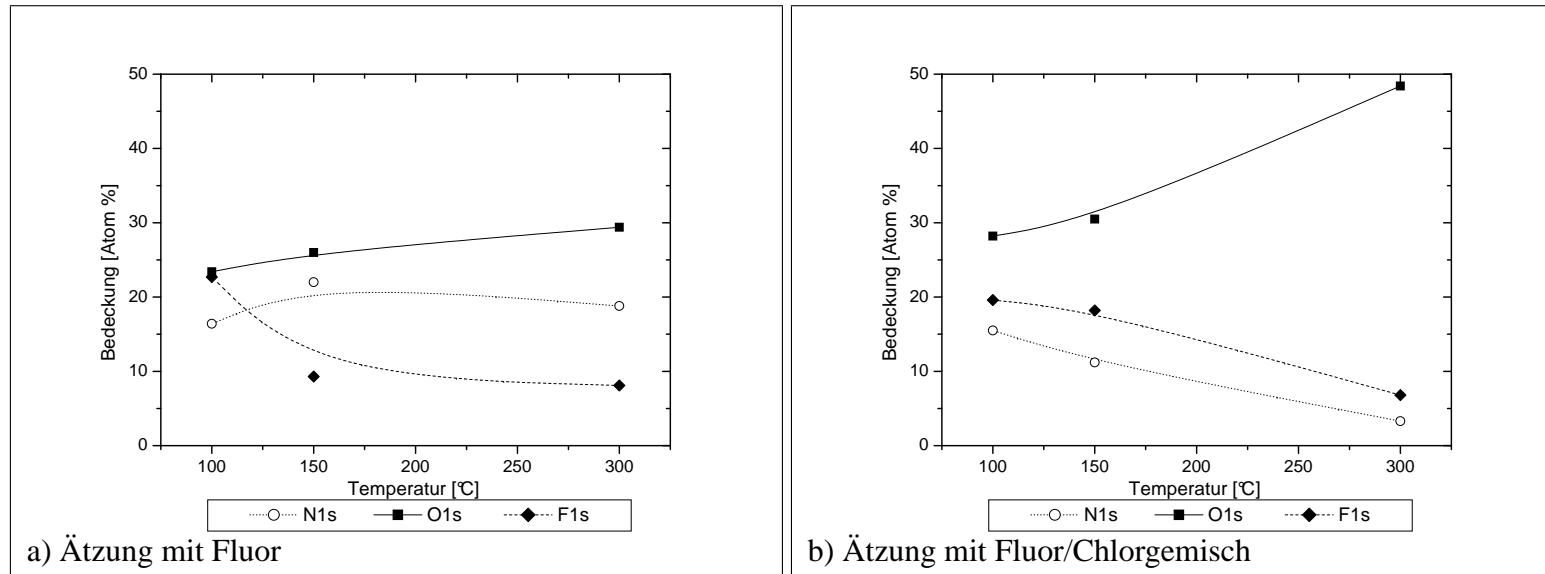


Abbildung 5.37.: approximierter Verlauf der mit XPS gemessenen Konzentrationen von Stickstoff, Sauerstoff und Fluor auf der Titanitridoberfläche bei Ätzung mit Fluor bzw. Fluor/Chlor

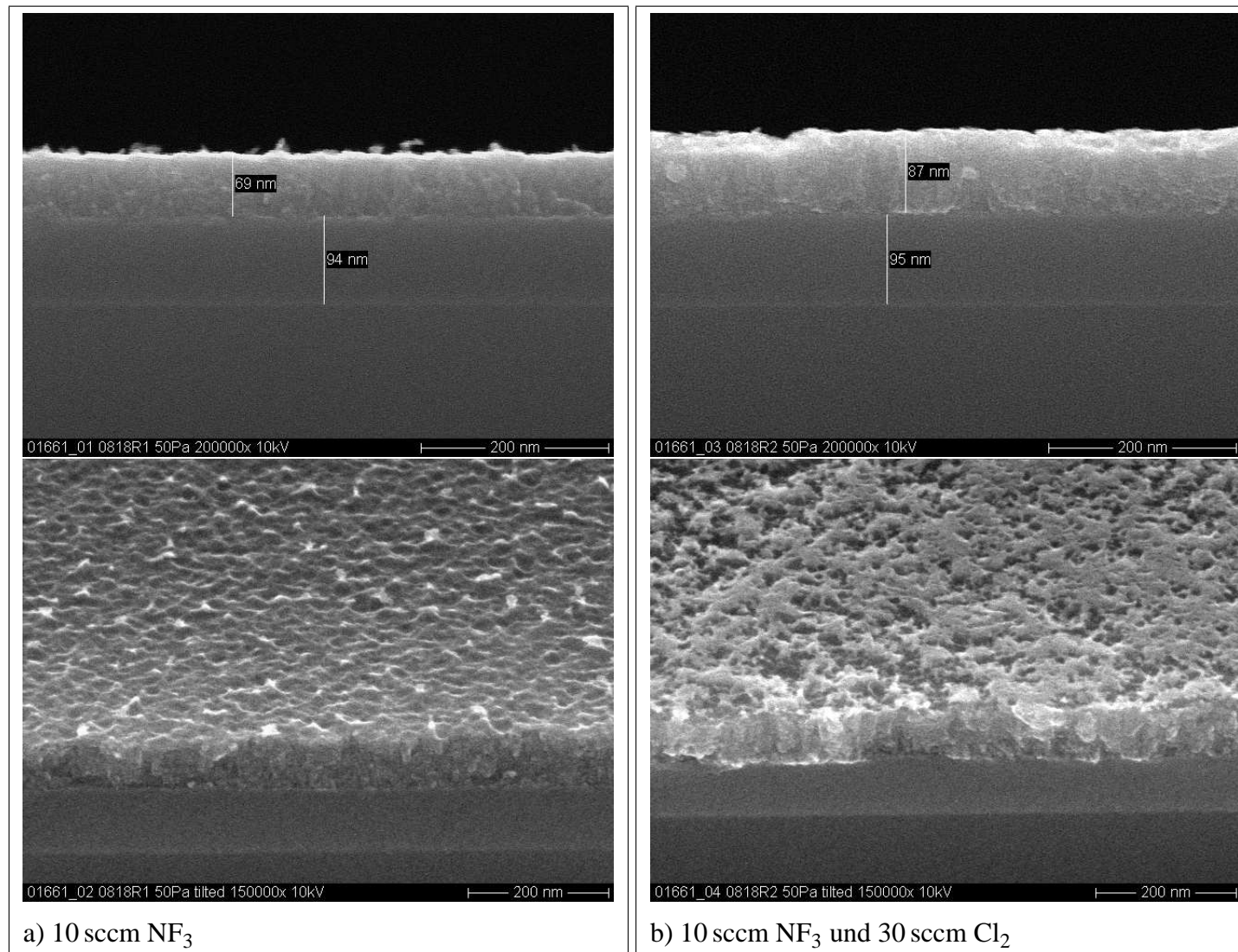


Abbildung 5.38.: Seiten/Schrägansicht der 25 s geätzten Oberflächen von 100 nm ALD TiN auf 100 nm SiO_2 bei 50 Pa

5.5.5. Topografie der Oberfläche

Die Oberfläche der Proben wurde auch daraufhin untersucht, ob die Ätzung die Struktur der Oberfläche verändert, so wie dies bei ionenunterstütztem Plasmaätzen (RIE) zu erwarten wäre. Für die Untersuchungen wurde bei unterschiedlichen Drücken und Gas-mischungen die Oberfläche angeätzt und anschliessend im REM deren Querschnitt und die Plansicht inspiziert (Abbildung 5.38). Ein signifikanter Einfluss der Ätzung auf die Oberflächenstruktur konnte dabei nicht festgestellt werden. Da die Oberflächen nach der Ätzung vergleichbar sind, ist es möglich, auch die XPS-Messungen untereinander zu vergleichen. Bei stark unterschiedlichen Oberflächen und damit Meßbedingungen wäre ein Vergleich der XPS-Daten nicht sinnvoll.

5.6. Abtransport der Reaktionsendprodukte

In den vorhergehenden Abschnitten wurde umfassend auf die Oberflächenreaktionen und Desorptionsprozesse der gebildeten Spezies eingegangen. Sind die Reaktions-Endprodukte erst von der Oberfläche desorbiert, so gilt es sicherzustellen, dass diese möglichst ohne Interaktion den Reaktionsraum verlassen, um Rekombination und Re-Deposition zu verhindern. Beste Voraussetzungen bieten Reaktionsendprodukte mit hohen Dissoziationsenergien und hohem Dampfdruck.

Im hier gewählten Remote Plasma Source Aufbau (RPS) spielt die zur Aufspaltung nötige Dissoziationsenergie nicht wirklich eine Rolle, da das RPS-Plasma die Reaktions-Endprodukte nicht mehr erreichen und somit auch nicht beeinflussen kann.

Der niedrige Dampfdruck des TiF_4 muss hingegen für eine geeignete Prozessführung betrachtet werden, denn Niederschläge auf den Flächen des Reaktors sind unerwünscht.

Es wurde untersucht, inwieweit das TiF_4 von der Reaktionsoberfläche durch den Reaktorraum über die Pumpe aus dem System abtransportiert wird. Die Niederschläge der Reaktionsprodukte an Kammerteilen wurden dafür untersucht. Der Einfluß von Temperatur und Gasmischung auf die Redeposition im Reaktorraum erklärt einige der im experimentellen Teil beobachteten Effekte. Die Niederschläge der Reaktionsprodukte können auf hochreinen Silizium-Dummys im Reaktor nachgewiesen und quantifiziert werden.

In der Versuchsrealisierung wurde der Probenhalter vollflächig mit TiN-Proben bestückt, um ausreichend Titan für die Ätzreaktion zur Verfügung zu stellen. Durch die

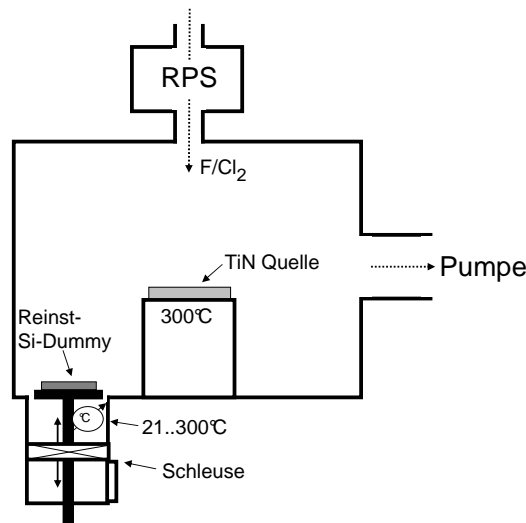


Abbildung 5.39.: Aufbau zur Untersuchung der Redeposition von Titan haltigen Endprodukten im Abgas

300 °C hohe Probertemperatur wurde eine hohe Ätzrate und daraus resultierend eine maximale Generierung von Titanverbindungen angestrebt.

Gleichzeitig wurde an einer zweiten Stelle im Reaktor eine separat temperierbare (18-300 °C) Halterung für blanke Silizium-Dummys installiert. Der Aufbau ist in Abbildung 5.39 schematisch dargestellt.

In Tabelle 5.9 ist die Oberflächenzusammensetzung eines unbenutzten Silizium-Dummys dargestellt. Neben einer natürlichen Oxidschicht sind Kohlenstoffreste der XPS-Oberflächenpräparierung und ein unterhalb der 1% Rauschgrenze liegendes Chlorsignal ersichtlich. Titan kommt nicht vor.

Tabelle 5.9.: Mit XPS bestimmte Oberflächenzusammensetzung des blanken Siliziums vor dem Aussetzen in den Abgasstrom der TiN-Ätzung.

Bindung	C1s	N1s	O1s	F1s	Si2p	Cl2p	Ti2p
Oberflächenanteil [Atom-%]	12,1	0,0	39,0	0,0	48,3	0,6	0,0

In den Versuchen wurde 60 Sekunden lang mit Ar/NF₃, bzw. Ar/NF₃/Cl₂ geätzt. Danach wurden die Siliziumproben über eine eigene Schleuse aus dem Reaktor entnommen

und die Oberflächenzusammensetzung mit XPS bestimmt. Nach Entnahme der Silizium-Dummys zur XPS-Analyse wurde die TiN-Quelle für den nächsten Versuch erneuert.

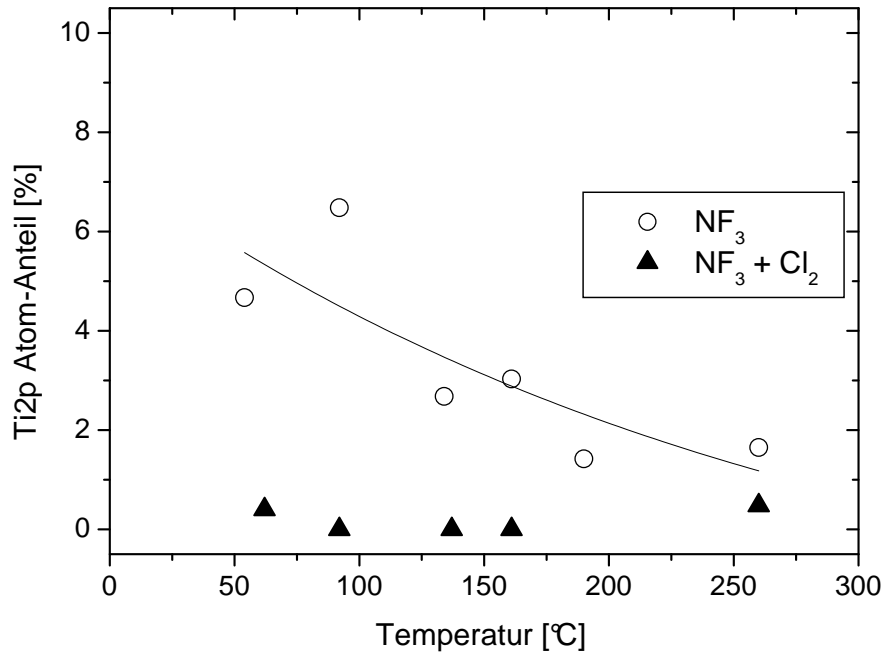


Abbildung 5.40.: Ti2p-Konzentration in Abhängigkeit der Silizium-Dummy-Temperatur im Abgasstrom während der TiN-Ätzung ($\dot{Q}_{Ar/NF_3}=300$ sccm/13,3 sccm, $p=50$ Pa, $\vartheta=300^\circ\text{C}$)

Auf den exponierten Siliziumproben waren gegenüber der unbehandelten Referenzprobe (Tabelle 5.9) veränderte Silizium-, Titan-, Fluor-, Chlor- und Sauerstoff-Werte festzustellen. Diese resultieren aus dem Niederschlag der Reaktionsendprodukte auf der Probenoberfläche - aber natürlich auch aus dem Ätzangriff der reaktiven Halogenverbindungen. Die Entwicklung des Ti2p-Signals in Abhängigkeit von der Silizium-Probentemperatur für verschiedene Gasmischungen sind in Abbildung 5.40 dargestellt.

Die Ar/NF₃-Ätzung führt zu einer Bedeckung des Silizium-Dummys mit Titan von 6 Atom-% bei 62 °C. Das bedeutet, dass sich erhebliche Mengen des bei 300 °C gebildeten TiF₄ an der wesentlich kälteren Siliziumoberfläche wieder ablagern. Der Anteil der redeponierten Titanverbindungen nimmt für die Ätzung mit NF₃ mit steigender Temperatur ab, bis bei 260 °C nur noch weniger als 2 Atom-% nachweisbar sind. Die quantitative Abhängigkeit der Titanablagerungen von der Oberflächentemperatur des Silizium-Dummys zeigt einen exponentiellen Verlauf und folgt damit der allgemeinen Desorptionsrate, wie

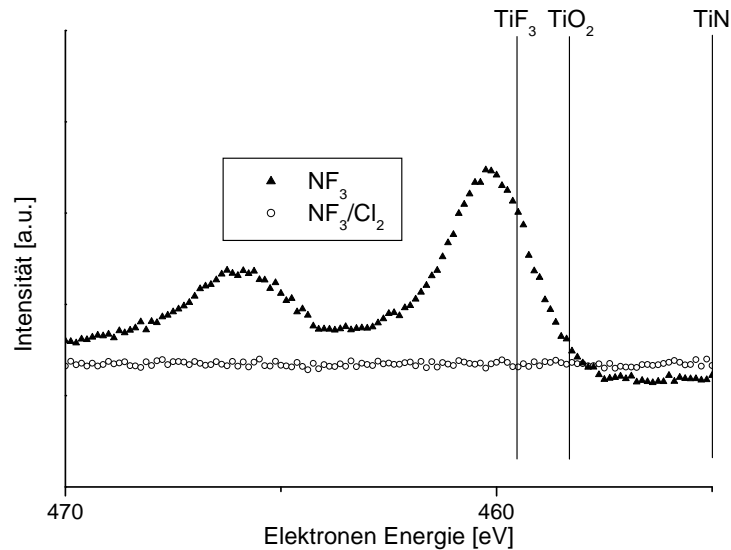


Abbildung 5.41.: Ti₂p-Energieschema auf Silizium-Dummy im Abgasstrom während TiN-Ätzung mit NF_3 , bzw. NF_3/Cl_2 . Silizium-Dummytemperatur bei 87 °C.

in Kapitel 3.9 beschrieben. In Abbildung 5.41 wird ersichtlich, dass der titanhaltige Niederschlag nachweislich an Fluor gebunden vorliegt.

Die Ursache für den abnehmenden Niederschlag liegt darin, dass die höher temperierte Silizium-Oberfläche dem gasförmigen TiF_4 weniger Energie entzieht und damit weniger Moleküle vom gasförmigen Zustand in einen stationären Zustand auf der Silizium-Oberfläche wechseln.

Da die Reaktorwände nicht beheizt sind und somit etwa Raumtemperatur annehmen, ist zu vermuten, dass der Großteil des gebildeten TiF_4 im Reaktorraum verbleibt und nicht durch das Pumpensystem entfernt wird. Die Ergebnisse zeigen, dass Titanverbindungen an höher temperierten Stellen zu flüchtigen TiF_4 -Verbindungen reagieren, sich aber an kälteren Stellen im Reaktor ablagern und anreichern. Für eine effektive Reinigung des Reaktionssystems muss daher sichergestellt werden, dass der komplette Weg der Reaktionsendprodukte aus der Kammer hinaus ausreichend temperiert ist, um eine Re-Deposition der titanhaltigen Verbindungen zu vermeiden.

Im Gegensatz zu den Re-Depositionsergebnissen bei der NF_3 -Ätzung wurden bei der Zumischung von Chlor keinerlei titanhaltige Niederschläge auf den Silizium-Dummies nachgewiesen, unabhängig von der Temperatur der Silizium-Dummies.

Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Abscheidung der Reaktionsendprodukte liegt offensichtlich darin, das die titanhaltigen Endprodukte verschiedenartige flüchtige Verbindungen gebildet haben. Das bei der Ätzung mit NF_3 gebildete Titantetrafluorid hat einen niedrigen Dampfdruck und schlägt sich damit leicht an kälteren Stellen nieder. Die Reaktion von NF_3/Cl_2 dagegen führt zur Bildung einer titanhaltigen Interhalogenverbindung der Art TiF_xCl_y . Diese Verbindungen haben einen höheren Dampfdruck und verlassen den Reaktionsraum ohne Re-Deposition.

Die sehr wichtige Schlussfolgerung aus diesen Versuchen ist die Erkenntnis, dass bei rein Fluor basierten Titan-Kammerreinigungsprozessen eine ausreichende Temperierung des ausnahmslos kompletten Reaktionsraumes unbedingte Voraussetzung für eine erfolgreiche Kammerreinigung ist. Wird diese Bedingung nicht eingehalten, so wird die Titanmenge im Reaktorraum nicht signifikant abnehmen, sondern nur von wärmeren zu kälteren Stellen transportiert. Schließlich erfolgt eine Anreicherung von Fluorverbindungen.

Ungewollte Einbettung von Fluor in ALD/CVD-Schichten werden in Massenproduktionsprozessen häufig beobachtet, wobei die Ursache bisher meist unbekannt geblieben ist. Der zugrunde liegende Mechanismus konnte mit dem dargestellten Experiment nachgestellt werden. Bei unzureichender Temperierung des Systems wird durch die Fluorätzung demnach die Kondition des Systems sogar verschlechtert!

Die Ätzung mit NF_3/Cl_2 bietet eine Möglichkeit, die Re-Deposition in nur unzureichend temperierbaren Reaktorsystemen zu verhindern. Alternativ kann u. U. auch der Aufwand bei der Temperierung der Anlage verringert werden.

5.7. Wirkung mehrerer Einflußfaktoren in Kombination

Die einzelnen Stufen des in Abbildung 4.1 eingeführten Einfluß-Schemas ergeben zusammengenommen ein komplexes Bild der Vorgänge und Abhängigkeiten während des Plasmaätzens auf Basis der Remote-Plasma-Source (RPS)-Technologie. Die in den einzelnen Stufen des Modells untersuchten Abhängigkeiten erlauben in ihrer Kombination die Beschreibung des in Kapitel 5.1 beobachteten Ätzratenverhaltens.

Die wichtigsten Beobachtungen des Ätzratenverhaltens sind in folgenden Thesen zusammengefasst:

1. bei gleichem Stoffmengeneinsatz zeigen NF_3 und molekulares Fluor vergleichbare Plasma-Ätzraten

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

2. NF_3/Cl_2 - und Fluor/ Cl_2 -Gemische verhalten sich ähnlich
3. molekulares Fluor zeigt nur mit Plasma-Aktivierung signifikante Ätzzraten
4. Ätzzraten mit NF_3 bzw. NF_3/Cl_2 steigen exponentiell mit zunehmender Temperatur
5. die NF_3 -Ätzzraten liegen bei niedrigen Temperaturen unter denen mit NF_3/Cl_2
6. die NF_3 -Ätzzraten liegen bei hohen Temperaturen über denen mit NF_3/Cl_2
7. bei hohen Drücken liegen die Ätzzraten von NF_3 generell über denen mit NF_3/Cl_2
8. bei den untersuchten Materialien Wolfram, Siliziumoxidnitrid, Siliziumoxid, Tantalnitrid zeigen sich mit Chlorgemischen keine höheren Ätzzraten

Diese teils widersprüchlich anmutenden Beobachtungen sollen jetzt in das entwickelte Modell eingebettet werden. Auch wenn dabei viele Einflußfaktoren eine Rolle spielen, so soll hier der Versuch unternommen werden, eine möglichst verständliche Einordnung vorzunehmen. Dafür sollen jeweils mehrere der o. g. Beobachtungen im Vergleich erläutert werden. Zur thematischen Zuordnung werden Überbegriffe als Abschnitt definiert. Darin wird jeweils eine Gruppe von Beobachtungen anhand des entwickelten Modells erklärt.

5.7.1. Stoffmengenabhängigkeit und Bindungsverhalten der reaktiven Spezies

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. bei gleichem Stoffmengeneinsatz zeigen NF_3 und molekulares Fluor vergleichbare Plasma-Ätzzraten2. NF_3/Cl_2- und Fluor/Cl_2-Gemische verhalten sich ähnlich |
|---|

Bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen wird die Ätzzrate von der Verfügbarkeit reaktiver Spezies bestimmt. In der RPS ist die Effektivität zur Zerlegung von NF_3 und Fluor ähnlich hoch, so dass bei gleicher Stoffmengen Zufuhr eine vergleichbare Menge an reaktivem Fluor entsteht. Der vom Fluor getrennte Stickstoff bildet eine ohne Plasmaunterstützung unlösliche Dreifachbindung als $\text{N}\equiv\text{N}$ Molekül und läßt keine signifikante Rekombination zum NF_3 zu. Bei Ar/ NF_3 bzw. Ar/Fluor-Gasmischungen findet keine Rekombination in der Gasphase statt. Der bedeutendste Verlust von reaktiven Fluor-Atomen zu weniger reaktiven Verbindungen, wie Fluor-Molekülen oder parasitären Reaktionen mit der Kammerwand, erfolgt auf dem Weg zur Probenoberfläche an der Kammerwand. Das

Verhalten von NF_3 oder molekularem Fluor kann somit nach Verlassen der RPS atomarem Fluor gleichgesetzt werden.

Wird Chlor beigemischt, so findet noch in der RPS eine heftige Reaktion des Chlors mit dem atomaren Fluor statt, wobei sich ein Reaktionsgleichgewicht zwischen der Konzentration des reaktiven Fluors, des molekularen Chlors und des entstehenden Chlorfluorids (ClF) einstellt. Die Weglänge zur Probenoberfläche spielt für die ClF-Konzentration nur eine untergeordnete Rolle, da sich das Reaktionsgleichgewicht nach Verlassen der RPS unwesentlich ändert. Die Effekte der Mischungsänderung mit Chlor wurden in Abschnitt 5.2.3 näher beschrieben. NF_3/Cl_2 - bzw. Fluor/ Cl_2 Mischungen verhalten sich vergleichbar. Die sehr ähnlichen kinetischen Parameter, ermittelt in Abschnitt 5.4, stützen dieses Ergebnis.

5.7.2. kinetisches Verhalten

3. molekulares Fluor oder NF_3 zeigen nur mit Plasma-Aktivierung signifikante Ätzraten
4. Ätzraten mit NF_3 bzw. NF_3/Cl_2 steigen exponentiell mit zunehmender Temperatur

Wie im Kapitel 5.5 erläutert, bedarf es zur Chemisorption des Fluors an das TiN einer gewissen Energie, der Aktivierungsenergie. Für Moleküle ist diese wesentlich größer als für Atome. Werden die NF_3 - bzw. Fluor-Moleküle nicht im Plasma der RPS zerlegt, ist ein wesentlich höher Energieeintrag in Form thermischer Energie, z. B. über die TiN-Oberfläche nötig, um eine Reaktion in Gang zu setzen. Bei den in dieser Arbeit genutzten Temperaturbereich bis 300°C sind die Ätzraten ohne Plasmaaktivierung extrem niedrig und konnten mit der vorhandenen Messtechnik nicht bestimmt werden. Natürlich wird auch bei niedrigen Temperaturen immer ein kleiner Anteil des molekularen Fluors, bzw. des NF_3 aufgrund der Energieverteilung der Moleküle nach Boltzmann immer in der Lage sein, mit TiN zu reagieren.

Für die aktivierten Fluorverbindungen im Plasma konnte der Zusammenhang zwischen Temperatur und Ätzraten beschrieben (Abschnitt 5.4) und die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die über die TiN-Oberfläche eingebrachte thermische Energie zu. Ein größerer Anteil der Stöße zwischen den gasförmigen Fluoratomen und der TiN-Oberfläche führt zur Chemisorption und Reaktion hin zu

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

TiF₄. Diese Verbindung kann (auch aufgrund des höheren Energieeintrags durch die Temperaturerhöhung) desorbieren. Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen Temperatureintrag und Ätzrate nach der Beschreibung von Arrhenius. Die Ätzrate wird sich bei niedrigen Temperaturen Null annähern.

5.7.3. Nutzung der Aktivierungsenergie als selektiven Ätzraten-Verstärker

5. die NF₃-Ätzraten liegen bei niedrigen Temperaturen unter denen mit NF₃/Cl₂
6. die NF₃-Ätzraten liegen bei hohen Temperaturen über denen mit NF₃/Cl₂

In Abschnitt 5.4 wurden die Aktivierungsenergien für die Ätzung mit reinen Fluor- und Fluor/Chlor-Gemischen bestimmt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die TiN-Ätzung mit Chlorbeimischung weniger Aktivierungsenergie als die reine Fluorätzung benötigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und demnach die Ätzrate läßt sich durch die Arrheniusformel Formel (5.7) beschreiben. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur entspricht im logarithmierten, temperaturinversen Maßstab (Arrhenius-Plot) der Aktivierungsenergie E_A (Abbildung 5.25). Das heißt, bei niedrigen Temperaturen wird die Reaktion von Fluor/Chlormischungen schneller verlaufen, da nur weniger Aktivierungsenergie benötigt wird, und damit ein größerer Anteil der Stöße aus der Gasphase auf die TiN-Oberfläche in eine Reaktion münden.

Bei hohen Temperaturen läuft die Ar/NF₃ Reaktion schneller ab als die Reaktion unter Chlorzugabe. Ursache ist, das sich aus der Arrhenius-Formel (5.7)⁶ ergibt, das bei hohen Temperaturen *T* Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie exponentiell schneller ablaufen.

5.7.4. Gasphasenreaktion auf dem Weg zur Probenoberfläche

7. bei hohen Drücken liegen die Ätzraten von NF₃ generell über denen mit NF₃/Cl₂

Wie in Abschnitt 5.2.5 beschrieben wurde, findet nach Aufspaltung von Fluor-Molekülen in Fluor-Atome eine heftige Reaktion mit Chlor statt. Abhängig vom Druck stellt sich ein Reaktionsgleichgewicht zwischen Fluoratomen, Chlor und dem entstehenden ClF ein. Mit zunehmendem Druck verlagert sich dieses Gleichgewicht mehr zum Chlorfluorid hin, der

⁶Arrhenius Formel (5.7): $k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}}$

Anteil an reaktivem Fluor nimmt ab. Da somit die verfügbare Menge des reaktionsfreudigsten Gases abnimmt und das Chlorfluorid zur Ätzung des TiN nur unwesentlich beiträgt, nimmt die Ätzrate des TiN bei steigenden Drücken ab.

Es gibt noch den gegenläufigen Effekt, dass bei steigenden Drücken die Zerlegungseffektivität der Remote-Plasma-Source (RPS) zunimmt, wie in den Diagrammen 5.16 und 5.15 dargestellt ist. Der Verlust an reaktivem Fluor kann dadurch aber nicht ausgeglichen werden. Während die ClF-Konzentration bei einer Druckerhöhung von 50 Pa auf 400 Pa um den Faktor 10 zunimmt (siehe Kapitel 5.2.5), steigt die Zerlegungsrate des NF_3 und der damit verfügbare Fluorgehalt um ca. 30%. Effektiv steht demnach deutlich weniger atomares Fluor für die Ätzung zur Verfügung.

5.7.5. Spezifische Oberflächenreaktion des TiN

8. die untersuchten Materialien Wolfram, Siliziumoxidnitrid, Siliziumoxid, Tantalnitrid zeigen keine Ätzratenverbesserung mit Chlorgemischen

Die zur Bildung flüchtiger Verbindungen notwendige Reaktionsenergie ist beim Ätzen von TiN mit Fluor/Chlorverbindungen niedriger als bei reinen Fluorverbindungen. Ursache ist die mit niedrigerem Energieaufwand verbundene Bildung von TiF_xCl_y -Verbindungen.

Dagegen reagieren die Materialien W, SiON, SiO_2 , TaN nur zu reinen Fluorverbindungen und bilden keine Interhalogen-Verbindungen mit Chlor. Eine Zugabe von Chlor führt lediglich zum Verlust von reaktivem Fluor, ohne aber einen energetisch vorteilhafteren Reaktionsweg zu bieten. Die Verringerung der Ätzrate ist bei diesen Materialien die Folge. Des weiteren bilden alle o. g. Materialien im untersuchten Parameterraum Verbindungen mit hohem Dampfdruck, so dass die Desorption der Reaktionsendprodukte von der Oberfläche die Gesamtreaktion nicht behindert.

Die Ätzratenerhöhung von TiN unter Chlorzugabe stellt somit einen Sonderfall dar.

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

6. Zusammenfassung

Die zunehmende Integrationsdichte von Halbleiterbauelementen verlangt nach der Fähigkeit, immer kleinere Strukturen wiederholbar, in großer Präzision und ohne Fehlstellen herzustellen. Um diese Fähigkeit zu erlangen, werden immer höhere Anforderungen an die Reinheit des Herstellungsprozesses gestellt. In der ITRS, der International Technology Roadmap of Semiconductor, sind Höchstwerte für zulässige Partikelgrößen formuliert. Im Jahr 2003 wurde die kritische Partikelgröße in Gasen mit 50 nm angegeben, 2008 liegt diese bei 29 nm, und 2018 sollen 9 nm nicht mehr überschritten werden. Um diese Anforderungen bezüglich Partikelgröße, aber auch an die Partikeldichte zu erfüllen, müssen die Herstellungsprozesse ständig optimiert werden.

Die ALD/CVD/PVD-Abscheideprozesse beschichten naturgemäß nicht nur die Waferoberfläche, sondern auch den gesamten Reaktorraum. In dieser Arbeit wurde eingehend untersucht, wie diese großflächigen und unerwünschten Ablagerungen wieder entfernt werden können. Besonders wurde die Möglichkeit einer Effizienzsteigerung beim Entfernen von TiN mit Fluor/Chlorverbindungen untersucht.

6.1. Reduktion der Komplexität

Eine ALD/CVD/PVD-Anlage und der Reinigungsprozess sind beliebig komplex. In dieser Arbeit wurde anhand eines Ablaufschemas die wichtigsten Einflußfaktoren benannt und deren Wirkungsmechanismen untersucht:

1. Die Bereitstellung halogenhaltiger Gase
2. Die Zerlegung der Gase und Freisetzung freier Radikale
3. Der Transport der Gase zur Probenoberfläche
4. Oberflächenreaktionen
5. Die Verflüchtigung und der Abtransport der Reaktionsprodukte von der Probenoberfläche

Mit Hilfe von FTIR/QMS-Messungen konnte die Effizienz der Gas-Zerlegung quantifiziert werden. Während NF_3 mit 95% eine sehr hohe Zerlegung im Plasma aufweist, wird molekulares Chlor im Plasma nicht dissoziiert.

Im Plasma angeregtes molekulares Fluor zeigt ein sehr ähnliches Ätzverhalten wie NF_3 . Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einsatz von reinem Fluor durchaus für Kammerreinigungszwecke möglich ist. Somit besteht eine kostengünstige und umweltverträglichere Alternative bezogen auf das starke Treibhausgas NF_3 .

Die Bildung von ClF im Plasma wurde erstmals quantitativ und qualitativ nachgewiesen. Werden Chlor und Fluor im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, entsteht ClF im Plasma. Das gebildete Gas ist stabil und wenig reaktiv, so dass es den Versuchsraum nach der Bildung ohne Wechselwirkung durchquert und das System verlässt. Die Bildung von ClF_3 konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, offenbar werden nur sehr geringe Mengen im Plasma gebildet.

Je nach Länge des Transportweges zur Probenoberfläche vermindert sich die Ätzrate um bis zu 20%. Der Reaktionsmechanismus wird aber durch die Weglänge nicht verändert.

6.2. Reaktion von Chlor/Fluor mit TiN führt zu TiF_xCl_y -Verbindungen

Ein neuer Reaktionsweg von TiN mit Chlor/Fluor-Gasgemischen mit Plasmaunterstützung wurde aufgezeigt. Der Nachweis erfolgte über Ätzratenexperimente, kinetische Untersuchungen und Oberflächenanalyse per XPS. Die Reaktion von Fluor allein mit TiN führt nur zur Bildung von flüchtigem TiF_4 . Zusammen mit Chlor kommt es aber auch zur Bildung von Interhalogengemischen wie TiF_xCl_y . Diese Verbindungen sind bisher nur sehr wenig untersucht, bieten aber vor allem Vorteile bei niedrigen Kammertemperaturen unter 150°C . In diesem Anwendungsfall ist die Reaktion von TiN mit Fluor allein sehr ineffektiv, da diese Reaktion eine höhere Aktivierungsenergie benötigt, während die Reaktion mit Fluor/Chlor schon bei 100°C mit nennenswerten Ätzraten abläuft.

6.3. Verflüchtigung und Abtransport der Reaktionsprodukte von der Probenoberfläche

Ein weiterer neuartiger und bisher nicht beschriebener Effekt ist die Nutzung des geringeren Dampfdrucks der TiF_xCl_y -Verbindungen gegenüber TiF_4 . Bei Fluor-basierten Trocken-Reinigungsverfahren lagert sich TiF_4 an kälteren Stellen des Reaktors an. Dieser Effekt führt dazu, dass die Produktionskammer nennenswerte Konzentrationen von TiF_4 ansammelt, die nicht mehr mit Mitteln der Trockenreinigung entfernt werden können. Diese Ansammlungen führen zu ungewollten Einlagerungen von Fluor in nachfolgende Produktionsprozesse.

Es wurde der Nachweis erbracht, dass mit Chlor diese Ablagerungen verhindert werden können, da sich nach der Bildung von TiF_xCl_y keine Fluor- oder Titan-haltigen Niederschläge an kalten Stellen nachweisen lassen.

6.4. Reaktionsgleichgewicht

Für eine optimale Prozeßsteuerung ist das Verständnis der Prozeßabläufe notwendig. Die Bildung von TiF_xCl_y unter Hinzunahme von Chlor ist nur bei geringem Druck (kleiner 100 Pa) und niedrigen Temperaturen (unter $150^\circ C$) vorteilhafter als die reine Fluor-Ätzung von TiN. Durch höheren Druck wird ein großer Teil des zur Ätzung notwendigen Fluors im reaktionsträgen ClF gebunden. Bei höheren Reaktionstemperaturen schwindet dagegen der Vorteil der niedrigeren Aktivierungsenergie zur Herstellung des TiF_xCl_y .

6.5. Umwelt- und Kostenaspekte

Die vorliegende Arbeit erlaubt dem Leser die wichtigsten Einflußfaktoren für die Kammerreinigung zu erkennen und bei seiner speziellen Anwendung zu beachten. Die neuen Erkenntnisse zur Reaktion von Fluor und Chlor unter Plasmaeinwirkung bieten Möglichkeiten für neue Fertigungs- und Reinigungsprozesse. Die Emission von Treibhausgasen kann durch den Einsatz von Remote-Plasma-Source (RPS) und Fluor bei gleichzeitiger Reduktion der Kosten verringert werden. Die Kostenreduktion ergibt sich nicht nur aus

6. Zusammenfassung

der Verwendung des leichter verfügbaren Fluors statt des energetisch und sicherheitstechnisch aufwendiger hergestellten NF_3 . Es besteht auch die Möglichkeit, Kammerreinigungsprozesse, die bisher ClF_3 verwendeten, zu ersetzen, und damit enorme Sicherheits- und Transportaufwendungen zu vermeiden.

A. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Dank sagen, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. J. W. Bartha der schon im Studium das lebhafteste Interesse an seinem Stoffgebiet wecken konnte und dem ich auch die weitere Förderung über die Diplomarbeit bis jetzt zu verdanken habe.

Seit der Arbeit an meiner Diplomarbeit stand mir beratend Dr.-Ing. M. Albert zur Seite. Besonderen Dank möchte ich für die Unterstützung der Organisation der Teilebeschaffung der Versuchsanlage und Meßtechnik sagen, da dadurch viele Messungen erst möglich wurden.

Frau Dr. rer. nat. B. Adolphi danke ich für die Unterstützung bei den XPS-Messungen und der Auswertung.

Für die finanzielle und logistische Unterstützung möchte ich der Firma Infineon danken, besonders Ralph Zedlitz, der mir das FTIR-Projekt anvertraute. Eckhard Marx und Dr.-Ing. Tilo Wünsche danke ich für die Unterstützungen bei den mobilen FTIR-Messungen.

Eckehard Kellner danke ich für seine fachkundige Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage und der ausgetüftelten Sonderanfertigungen.

Zoulfia Ritter möchte ich für die gewissenhafte Übernahme langer Meßreihen danken, mit der sie das Anlagenbuch in schönster Handschrift veredelte.

Der Firma Solvay, besonders Herrn Schwarz danke ich für die zur Verfügung gestellten Anlagen und Gasmischungen, möchte aber auch die kulinarischen Erlebnisse an dieser Stelle nicht ungenannt lassen.

Meinem Vater Dr.-Ing. J. Hellriegel danke ich für sein wachsames Auge auf den Text und das ihn auch ein gelegentliches „ß“ nicht aus der Fassung bringen konnte.

A. Danksagung

B. Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. W. Bartha und Dr.-Ing. M. Albert.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines Promotionsberaters angenommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Elektrotechnik und Informationselektronik vom 08.08.1994 in der geänderten Fassung vom 18.12.2001 der TU-Dresden anerkenne.

Dresden, den 05. Januar 2009

B. Erklärung

C. Lebenslauf

Name	Ronald Hellriegel
Geburt	12.12.1974 in Dresden
1981 - 1991	Polytechnische Oberschule
1991 - 1992	Pestalozzi-Gymnasium in Dresden
1992 - 1993	Westhope Highschool North Dakota/USA, Abschluß mit Auszeichnung „honor roll“
1993 - 1994	Pestalozzi-Gymnasium Dresden, Abitur mit „Gut“
1994 - 1995	Zivildienst bei der DRK Blutspende GmbH (Labor und Fahrertätigkeit)
1996 - 2003	Wirtschaftsingenieurstudium Hauptfächer Mikroelektronik und Produktionswirtschaft, Technische Universität Dresden, Abschluß: „gut“ Diplomarbeit: „Einsatz der Plasmadiagnostik zur Optimierung von Kammerreinigungsprozessen unter Beachtung umweltökonomischer Aspekte“.
2003 - 2006	Doktorand bei Infineon Technologies „Trockenätzen von Titan-nitrid mit Halogenverbindungen zur besonderen Verwendung für ALD/CVD/PVD-Kammerreinigungsprozesse“
2006 - 2009	Prozessingenieur und Arbeitsgruppenleiter für Plasmaätzprozesse in Oxid- und Metallschichten bei Qimonda Dresden
2009 -	Projektleiter Hochtemperaturprozesse bei ersol Energy AG Erfurt

D. Veröffentlichungen

- 2005 Poster: „In-situ Monitoring of CVD Process Tools by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy“ at „AEC-APC-conference“, Dublin, Ireland 2005
- 2005 Poster: „High density ALD Titanium nitride (TiN) layer etch using Argon/NF₃/Cl₂ mixtures utilising a remote plasma source (RPS) for ALD chamber clean application“, „ALD conference 2005“ in San Jose, USA
- 2006 „Feasibility Study for Usage of Diluted Fluorine for Chamber Clean Etch Applications as an Environmental Friendly Replacement of NF₃“ MRS Symp. Proceedings Vol. 914, April 2006, Material Research Society
- 2006 „Remote plasma etching of titanium nitride using NF₃/argon and chlorine mixtures for chamber clean applications“, Microelectronic Engineering 84 (2007), August 2006, 37-41, Elsevier B.V.
- 2006 Patent: „Endpunktdetektion unter Ausnutzung von Oberflächenplasmaeffekten mit Silizium“, Patent angenommen August 2006

Literaturverzeichnis

- [1] <http://plasmas.org/basics.htm>. URL <http://plasmas.org/basics.htm>.
- [2] Chemical Leak at Tokyo Electron Arizona Posed NoThreat to Local Community. *Business Wire*, 1999.
- [3] Trikon Announces Robert Bosch GmbH Order for Omega FxP Etcher. *Business Wire*, May7th 2003.
- [4] *Material Safety Data Sheet Chlorine*. Sciencelab.com, Inc., 2005.
- [5] *Material Safety Data Sheet Fluorine*. Sciencelab.com, Inc., 2005.
- [6] *Material Safety Data Sheet Nitrogen Octafluorbutene*. Air Liquide, 2005.
- [7] *Material Safety Data Sheet Nitrogen Trifluoride*. Air Liquide, 2005.
- [8] *Nuclear Wallet Cards*. National Nuclear Data Center, 2007.
- [9] A. V. Baluev A. V. Dudin, L. N. Gorokhov. A study of the electron-impact ionization of chlorine trifluoride and its decomposition products by mass spectrometry. *Russian Chemical Bulletin (Historical Archive)*, 28:2227 – 2232, Nov 1979.
- [10] S. C. Abraham, C. T. Gabriel, and J. Zheng. Performance of different etch chemistries on titanium nitride antireflective coating layers and related selectivity and microloading improvements for submicron geometries obtained with a high-density metal etcher. *The 43rd national symposium of the American Vacuum Society*, 15(3):702–706, 1997. doi: 10.1116/1.580805. URL <http://link.aip.org/link/?JVA/15/702/1>.
- [11] *X-Stream Remote Plasma Source with active matching network*. Advanced Energy Industries Inc.

- [12] T. Ando, N. Sato, S. Hiyama, T. Hirano, K. Nagaoka, H. Abe, A. Okuyama, H. Uga-jin, K. Tai, S. Fujita, K. Watanabe, R. Katsumata, J. Idebuchi, T. Suzuki, T. Hasega-wa, H. Iwamoto, and S. Kadomura. Application of HfSiON to Deep-Trench Capacitors of Sub-45-nm-Node Embedded Dynamic Random-Access Memory. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45:3165–+, April 2006.
- [13] I. R. Beattie and P. J. Jones. Comment on: “The infrared spectrum of the ν_3 band of TiF_4 ”. *The Journal of Chemical Physics*, 90(9):5209–5210, 1989. doi: 10.1063/1.456542. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/90/5209/1>.
- [14] Yeo Song Seol Chang Ju Choi and Ki-Ho Baik. TiN Etching and its Effects on Tungsten Etching in SF_6/Ar Helicon Plasma. *Japanese journal of applied physics*, 37(3A):801–806, 1998.
- [15] B. Chapman. *Glow Discharge processes*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [16] H. K. Chiu, T. L. Lin, Y. Hu, K. C. Leou, H. C. Lin, M. S. Tsai, and T. Y. Huang. Characterization of titanium nitride etch rate and selectivity to silicon dioxide in a Cl_2 helicon-wave plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(2):455–459, 2001. doi: 10.1116/1.1342866. URL <http://link.aip.org/link/?JVA/19/455/1>.
- [17] John D. Clark. *Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants*. Rutgers University Press, Brunswick, 1972.
- [18] J. W. Coburn. Chlorine-enhanced F-atom etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(3):617–619, 1994. doi: 10.1116/1.578845. URL <http://link.aip.org/link/?JVA/12/617/1>.
- [19] M. Dalvie D. A. Danner and D. W. Hess. Plasma Etching of Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(3):669–673, 1987. doi: 10.1149/1.2100529. URL <http://link.aip.org/link/?JES/134/669/1>.
- [20] R. d’Agostino, F. Fracassi, and C. Pacifico. Dry etching of Ti in chlorine containing feeds. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4351–4357, 1992. doi: 10.1063/1.352199. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/72/4351/1>.

- [21] R. d'Agostino, F. Fracassi, C. Pacifico, and P. Capezzuto. Plasma etching of Ti in fluorine-containing feeds. *Journal of Applied Physics*, 71(1):462–471, 1992. doi: 10.1063/1.350679. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/71/462/1>.
- [22] Kurt Dehnicke. Titanium difluoride dichloride and titanium oxide fluoride. *Naturwissenschaften*, 24(52):660, 1965.
- [23] T. C. DeVore and T. N. Gallaher. The IR spectrum of the ν_3 band of TiF_4 . *The Journal of Chemical Physics*, 82(5):2512–2514, 1985. doi: 10.1063/1.448300. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/82/2512/1>.
- [24] Thomas C. DeVore. The infrared spectrum and the enthalpy of formation for TiFCl_3 . *High Temperature and Materials Science*, 36(2):127–134, 1996.
- [25] C. Doche. *Solid State Technol.*, 33(8), 1990.
- [26] Byron E. Dom and Virginia Brecher. Recent advances in the automatic inspection of integrated circuits for pattern defects. *Machine Vision and Applications*, 8(1):5–19, 1995.
- [27] Thomas Engel. Fundamental Aspects of the Reactions of Thermal and Hyperthermal F, F_2 , Cl, and Cl_2 with Si Surfaces. *Japanese journal of applied physics. Pt. 1, Regular papers & short notes*, 35(4):2403–2409, 1996. ISSN 00214922. URL <http://ci.nii.ac.jp/naid/110003955389/en/>.
- [28] Firmenschrift. *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*. Balzers Hochvakuum GmbH, 1995.
- [29] R. Foest, J. K. Olthoff, R. J. Van Brunt, E. C. Benck, and J. R. Roberts. Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF_6 radio-frequency discharges. *Phys. Rev. E*, 54(2):1876–1887, Aug 1996. doi: 10.1103/PhysRevE.54.1876.
- [30] F. Fracassi and R. d'Agostino. Chemistry of titanium dry etching in fluorinated and chlorinated gases. *Pure and Applied Chemistry*, 64(5):703, 1992.
- [31] F. Fracassi, R. D'Agostino, R. Lamendola, and I. Mangieri. Dry etching of titanium nitride thin films in $\text{CF}_4\text{-O}_2$ plasmas. *Journal of Vacuum Science Technology*, 13: 335–342, March 1995.

- [32] G. Franz. *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*. Springer, Heidelberg, 1994.
- [33] R. A. Frey, R. L. Redington, and A. L. Khidir Aljibury. Infrared Spectra of Matrix-Isolated ClF_3 , BrF_3 and BrF_5 ; Fluorine Exchange Mechanism of Liquid ClF_3 , BrF_3 , and SF_4 . *jcp*, 54:344–355, January 1971.
- [34] G. Cicala G. Bruno, P. Capezzuto and P. Manodoro. Study of the NF_3 plasma etching cleaning of reactors for amorphous silicon deposition. *J. Vac. Sci Technol. A* 12, 3: 690–698, 1994.
- [35] J. Glanz. *The pervasive plasma state*. Division of Plasma physics of the American Society, 1996.
- [36] T.J. Geyer L.L. Kinner G.M. Plummer, T.A. Dunder. Field Applications of FTIR Spectroscopy for Detection of Hazardous Air Pollutants at Industrial Sources. In *Proceedings of the AWMA 87th Annual Meeting and Exhibition*, 1994.
- [37] Leopold Gmelin. *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, Band: Fluor*. Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., 1980.
- [38] R. Gomer. *Interactions On Metal Surfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [39] CJ Gugliemini, SH Kadri, RL Martrich, JW Slusser, J Vora, BL Werley, and AJ Woytek. Flammability of Metals in Fluorine and Nitrogen Trifluoride. *ASTM Special Technical Publication*, 1995(1267):107–127, 1995. doi: 10.1520/STP16431S. URL <http://link.aip.org/link/?AST/1995/107/1>.
- [40] H. Hinterberger H. Ewald. *Methoden und Anwendungen der Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1953.
- [41] Ronald Hellriegel. Feasibility Study for Usage of Diluted Fluorine for Chamber Clean Etch Applications as an Environmental Friendly Replacement of NF_3 . *MRS Symp. Proceedings*, 914, April 2006.
- [42] W. Henzler, M. und Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 1994.

- [43] Moo Been Chang Hsin Liang Chen, How Ming Lee. Kinetic Modeling of the NF_3 Decomposition via Dielectric Barrier Discharges in N_2/NF_3 Mixtures. *Plasma Processes and Polymers*, 3:682–691, 2006.
- [44] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm, and J. M. Cook. Plasmaless dry etching of silicon with fluorine-containing compounds. *Journal of Applied Physics*, 56:2939–2942, November 1984.
- [45] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm, and J. M. Cook. Selective interhalogen etching of tantalum compounds and other semiconductor materials. *Applied Physics Letters*, 46(8):794–796, 1985. doi: 10.1063/1.95886. URL <http://link.aip.org/link/?APL/46/794/1>.
- [46] A.P. Irsa and L. Friedman. Mass Spectra of Halogen Fluorides. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6:77–90, 1958. Pergamon Press Ltd.,.
- [47] Zakharova A. S. Kurochkina T. A. Ivolgin, V. I. Thermodynamic properties of titanium and hafnium halides. *Fiz. Tverd. Tela*, 8:133, 1973.
- [48] Andrew Johnson and Carmen Gugliemini. In Situ Cleaning of CVD Chambers. *Semiconductor International*, June 1999.
- [49] Karl Jousten. *Wutz Handbuch der Vakuumtechnik*. Vieweg, 2006.
- [50] Seung-Youl Kang, Sang-Kyun Lee, Hyung Jong Lee, Kwang-Ho Kwon, Bok-Gil Choi, Yoon-Ho Song, Jin Ho Lee, and Kyoung Ik Cho. Fluorine Incorporation Effects in Cl_2 Plasma Etching of Silicon: Quadrupole Mass Spectrometer Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(12):4626–4629, 1999. doi: 10.1149/1.1392684. URL <http://link.aip.org/link/?JES/146/4626/1>.
- [51] Mark Keil, Joel H. Young, and Kyle Copeland. Method and apparatus for etching surfaces with atomic fluorine. *United States Patent 5597495*, January 1997.
- [52] Franz Laermer. Device and method for the production of Chlorotrifluoride and system for etching semiconductor substrates using said device. *European Patent Office (EPO) WO/2004/002882*, 2003.

- [53] Jung-Wook Lim, Jin-Seong Park, and Sang-Won Kang. Kinetic modeling of film growth rates of TiN films in atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4632–4634, 2000. doi: 10.1063/1.373116. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/87/4632/1>.
- [54] Alfred E. Martin. *Infrared Instrumentation and Techniques*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [55] J. C. Martz, D. W. Hess, and W. E. Anderson. Tantalum etching in fluorocarbon/oxygen rf glow discharges. *Journal of Applied Physics*, 67(8):3609–3617, 1990. doi: 10.1063/1.345313. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/67/3609/1>.
- [56] G. Mierdel. *Elektrophysik*. VEB Verlag Technik, 1972.
- [57] C. J. Mogab. The Loading Effect in Plasma Etching. *Journal of The Electrochemical Society*, 124(8):1262–1268, 1977. doi: 10.1149/1.2133542. URL <http://link.aip.org/link/?JES/124/1262/1>.
- [58] M. Moisan and J. Pelletier. *Microwave excited plasmas*. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1992.
- [59] Muthukrishnan. Study of etch characteristics of Ti in Cl₂/N₂ and TiN in Cl₂/N₂/BCl₃ plasmas by response surface metrology. *SPIE*.
- [60] T. Nakano, N. Sadeghi, and R. A. Gottscho. Ion and neutral temperatures in electron cyclotron resonance plasma reactors. *Applied Physics Letters*, 58:458–460, February 1991.
- [61] S. Kamimura M. Yamamoto A. Tsunashima Y. Mikata Y. Nakao, T. Katsui. Gas cleaning technique for batch furnace at Agile-fab concept manufacturing. In *Semiconductor Manufacturing Symposium, IEEE International*, 2001.
- [62] Paul C. Nordine and Daniel E. Rosner. Chemiluminescent Titration of F with Cl₂ and microwave Production of atomic fluorine. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 7: 1526, 1976.
- [63] Committee on Decontamination and National Research Council Decommissioning of Uranium Enrichment Facilities. *Opportunities for Cost Reduction in the*

- Decontamination and Decommissioning of the Nation's Uranium Enrichment Facilities*. The National Academic Press, 1996.
- [64] Joseph Fischer Friedr Laass Otto Ruff, Ernst Ascher. Das Chlorfluorid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 176:258–270, 1928.
- [65] A.M. Pierce. Safe usage of ClF_3 : Supply, vacuum service, and exhaust gas management. *Solid State Technology*, (9), Sept. 1997.
- [66] Air Products and Inc. Chemicals. Safetygram No.39: chlorine trifluoride. *Air Products Safety information*, 2004.
- [67] S. W. Rabideau. Atom-molecule kinetics. The $\text{H}+\text{ClF}_3$ reaction. *jcp*, 59:1533–1534, August 1973.
- [68] P.H. Rutherford R.J. Goldston. *Plasmaphysik. Eine Einführung*. Vieweg, Braunschweig, 1998.
- [69] R. Rousson and M. Drifford. Infrared and Raman spectra of BrF_5 and ClF_3 in the condensed phase. Evidence of an associated state in liquid ClF_3 . *jcp*, 62:1806–1811, March 1975.
- [70] Otto Ruff and Herbert Krug. Über ein neues Chlorfluorid- ClF_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 190:270–276, 1930.
- [71] Makoto Saito, Yoshinori Kataoka, Tetsuya Homma, and Takao Nagatomo. Low Temperature Plasmaless Etching of Silicon Dioxide Film Using Chlorine Trifluoride Gas with Water Vapor. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(12):4630–4632, 2000. doi: 10.1149/1.1394114. URL <http://link.aip.org/link/?JES/147/4630/1>.
- [72] Y. Saito, O. Yamaoka, and A. Yoshida. Plasmaless etching of silicon using chlorine trifluoride. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9:2503–2506, September 1991.
- [73] Yoji Saito, Masahiro Hirabaru, and Akira Yoshida. Anisotropic and damageless etching of single-crystalline silicon using chlorine trifluoride molecular beam. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(1):175–178, 1992. doi: 10.1116/1.586294. URL <http://link.aip.org/link/?JVB/10/175/1>.

- [74] M. Schumacher, P. K. Baumann, and T. Seidel. AVD and ALD as Two Complementary Technology Solutions for Next Generation Dielectric and Conductive Thin-Film Processing. *Chemical Vapor Deposition*, 12(2-3):99–108, 2006. doi: 10.1002/cvde.200500027. URL <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200500027>.
- [75] Klaus Schwetlick. *Chemische Kinetik*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1989.
- [76] Karl Schwister. *Taschenbuch der Chemie*. Hanser-Verlag, 2000.
- [77] N. Selamoglu, C. N. Bredbenner, T. A. Gliniecki, and H. J. Stocker. Tapered etching of aluminum with $\text{CHF}_3/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ and its impact on step coverage of plasma-deposited silicon oxide from tetraethoxysilane. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(5):2530–2535, 1991. doi: 10.1116/1.585687. URL <http://link.aip.org/link/?JVB/9/2530/1>.
- [78] H. Selig, H. H. Claassen, and J. H. Holloway. Infrared and Raman Spectra of ClF_3 and BrF_3 . *jcp*, 52:3517–3521, April 1970.
- [79] Springer-Lehrbuch. *Physik der Halbleiterbauelemente*. Springer, Berlin/Heidelberg, 2005.
- [80] J. Staffa, D. Hwang, B. Luther, J. Ruzyllo, and R. Grant. Temperature dependence of the etch rate and selectivity of silicon nitride over silicon dioxide in remote plasma NF_3/Cl_2 . *Applied Physics Letters*, 67(13):1902–1904, 1995. doi: 10.1063/1.114371. URL <http://link.aip.org/link/?APL/67/1902/1>.
- [81] Francisco Steinfeld and Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1989.
- [82] S. Suto, N. Hayasaka, H. Okano, and Y. Horiike. Highly Selective Etching of Si_3N_4 to SiO_2 Employing Fluorine and Chlorine Atoms Generated by Microwave Discharge. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(7):2032–2034, 1989. doi: 10.1149/1.2097146. URL <http://link.aip.org/link/?JES/136/2032/1>.
- [83] E. S. Swinbourne. *Analysis of Kinetic Data*. Thomas Nelson and Sons Ltd., London, 1971.

- [84] J. Tonotani, T. Iwamoto, F. Sato, K. Hattori, S. Ohmi, and H. Iwai. Dry etching characteristics of TiN film using Ar/CHF₃, Ar/Cl₂, and Ar/BCl₃ gas chemistries in an inductively coupled plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(5):2163–2168, 2003. doi: 10.1116/1.1612517. URL <http://link.aip.org/link/?JVVB/21/2163/1>.
- [85] L. Vallier, J. Foucher, X. Detter, E. Pargon, O. Joubert, G. Cunge, and T. Lill. Chemical topography analyses of silicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ high density plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(2):904–911, 2003. doi: 10.1116/1.1563255. URL <http://link.aip.org/link/?JVVB/21/904/1>.
- [86] C. S. Whelan, J. M. Bulger, A. Dumont, J. Clark, and M. Kuhn. Optimized cleaning and conditioning of a five station tetrakis diethylamido titanium chemical vapor deposition TiN chamber. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 17(1):194–200, 1999. doi: 10.1116/1.590535. URL <http://link.aip.org/link/?JVVB/17/194/1>.
- [87] MinLiang Shihb Ya-Fen Wang, Lin-Chi Wang and Cheng-Hsien Tsai. Effects of experimental parameters on NF₃ decomposition fraction in an oxygen-based RF plasma environment. *Chemosphere*, 57:1157–1163, 2004.
- [88] Jongweon Youn, Ki-Soo Shin, Hee K. Park, and Daehee Kim. Effects of process parameters on microloading in subhalf-micron aluminum etching. volume 2875, pages 312–321. SPIE, 1996. doi: 10.1117/12.250880. URL <http://link.aip.org/link/?PSI/2875/312/1>.

