

УДК 537.525

**О МЕХАНИЗМАХ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ТИТАНА, ИНДИЯ, ОЛОВА И ЦИНКА В СМЕСИ HBr + Ar**© 2021 г. А. М. Ефремов<sup>a, b, \*</sup>, С. А. Смирнов<sup>a, b</sup>, В. Б. Бетелин<sup>b</sup>, К.-Н. Кwon<sup>c</sup><sup>a</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия<sup>b</sup>ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, Россия<sup>c</sup>Korea University, Sejong, 339-700 South Korea

\*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 15.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Проведено исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления оксидов титана ( $TiO_2$ ), индия ( $In_2O_3$ ), олова ( $SnO_2$ ) и цинка ( $ZnO$ ) в плазме HBr + Ar. Установлено, что увеличение доли Ar сопровождается снижением скоростей травления всех исследованных материалов, при этом абсолютные значения скоростей при любом составе смеси коррелируют с величиной энергии разрыва оксидной связи и/или летучестью продуктов взаимодействия. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы определены стационарные концентрации активных частиц и плотности их потоков на обрабатываемую поверхность. Использование этих данных для анализа кинетики гетерогенных процессов показало, что а) доминирующим механизмом травления в диапазоне 0–75% Ar является ионно-стимулированная химическая реакция; и б) эффективная вероятность взаимодействия атомов брома увеличивается (для  $TiO_2$ ) или снижается (для  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$ ) с ростом степени разбавления HBr аргоном. Сделаны предположения о причинах такой зависимости.

DOI: 10.31857/S0544126921060065

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Современные исследования в области технологии микро- и нано-электроники все чаще имеют дело с альтернативными материалами, которые используются в приборах нового типа и/или замещают традиционные материалы в кремниевых интегральных структурах. Одним из показательных направлений здесь является оптоэлектроника, где технология изготовления элементов солнечных батарей и светоизлучающих устройств (например – светодиодов) требует оптически прозрачных проводящих и полупроводниковых слоев [1]. Большие перспективы в этом плане имеют оксиды некоторых металлов, в частности – титана, индия, олова и цинка [1, 2]. Известно, что неотъемлемым этапом любой планарной технологии является структурирование (размерное травление) предварительно сформированных сплошных слоев [3, 4]. Поэтому разработка и оптимизация методов плазменного (т.е. сухого, без использования жидких реагентов) травления тонких пленок  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$  является актуальным направлением совершенствования технологии для повышения качества и функционально-

сти конечных изделий. Очевидно, что решение таких задач невозможно без систематических научных исследований, направленных на выявление взаимосвязей между условиями проведения процесса, внутренними параметрами плазмы и механизмами гетерогенных процессов в системе плазма/обрабатываемая поверхность.

В настоящее время существует достаточное количество работ (например, [5–16]) посвященных исследованиям закономерностей плазменного травления  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$  в среде фтор-, хлор-, и бром-содержащих газов в условиях реактивно-ионного процесса (давление газа <20 мторр, энергия ионной бомбардировки >100 эВ). Основной особенностью таких процессов является реализация двух механизмов газификации атомов поверхности – физического распыления и химической реакции. Это обеспечивает получение технологически приемлемых скоростей травления для материалов, образующих нелетучие галогениды металлов. В целом, по результатам существующих работ для каждого из перечисленных оксидов выявлены зависимости выходных характеристик процесса (скорость, анизотропия, селективность по отношению к материалу маски) от условий его

проведения (давление, вкладываемая мощность, мощность смещения); б) предложены плазмообразующие газы и/или смеси, обеспечивающие достижение наилучших значений одного или нескольких выходных параметров; и в) изучены механизмы деградации электрических свойств поверхности после плазменного воздействия. В то же время, существует ряд проблем, которые требуют особого внимания. Во-первых, большинство имеющихся работ значительно различаются по диапазонам исследованных условий и типам плазмохимических реакторов. Как результат, невозможность корректного сравнения кинетики травления различных материалов существенно затрудняет выбор оптимального плазмообразующего газа для целей конкретного процесса. Во-вторых, многие исследования носят феноменологический характер, основанный на описании экспериментальных данных без объяснений наблюдаемых эффектов. Очевидно, что игнорирование взаимосвязей гетерогенного взаимодействия с параметрами газовой фазы, являющейся источником активных частиц, не способствует пониманию механизма процесса и путей его оптимизации. И, в-третьих, основное внимание было уделено фтор- и хлор-содержащим плазмообразующим газам. На этом фоне, информация по бром-содержащим газам более бедна и явно не достаточна для оценки их перспектив в советующих процессах.

Цель данной работы – сравнительное исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления тонких пленок  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$  в смесях  $HBr + Ag$  переменного начального состава. Выбор варьируемого параметра обусловлен тем, что увеличение доли  $Ag$  в смеси неизбежно сопровождается изменением режима травления и переходом к доминированию физических каналов гетерогенного взаимодействия. Такая ситуация способствует эффективному выявлению вкладов химической реакции и физического распыления в общую скорость процесса и, как следствие, формированию адекватных представлений о его механизме.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Получение пленок $TiO_2$ , $In_2O_3$ , $SnO_2$ и $ZnO$

Пленки  $TiO_2$  толщиной  $\sim 200$  нм получали на подложках  $Si(100)$  методом центрифугирования. В качестве жидкого прекурсора использовался  $Ti(i-C_3H_7O)_4$ , растворенный в смеси бутил ацетата и изопропилового спирта. Формирование твердого покрытия обеспечивалось на этапах термической обработки ( $\sim 10$  мин при  $120^\circ C$ ) и выжигания растворителя ( $\sim 30$  мин при  $420^\circ C$ ). Стехиометрический состав оксида подтверждается анализом поверхности методом Оже-спектроскопии [8].

Пленки  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$  толщиной  $\sim 150$  нм формировали на подложках  $Si(100)$  при магнетронном распылении соответствующих мишеней. Чистота материала мишени во всех случаях составляла 99.99%. Процесс осаждения  $In_2O_3$  и  $SnO_2$  проводили в среде аргона при давлении 0.01 мторр и мощности 100 Вт. В случае  $ZnO$ , в качестве рабочего газа выступала смесь 75%  $Ar + 25\% O_2$  при давлении 5 мторр.

### 2.2. Исследование кинетики травления и диагностика плазмы

Эксперименты проводились в реакторе планарного типа в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда [8, 9, 16]. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали общий расход ( $q = 40$  станд.  $cm^3/мин$ ) и давление ( $p = 6$  мторр) плазмообразующего газа, вкладываемая мощность ( $W = 800$  Вт) и мощность смещения на нижнем электроде ( $W_{dc} = 200$  Вт). Величину потенциала смещения  $-U_{dc}$  контролировали высоковольтным зондом AMN-CTR (YoungsinEng, Korea). В качестве варьируемого параметра выступал начальный состав смеси  $HBr + Ag$ , задаваемый соотношением парциальных расходов компонентов смеси. Соответственно, изменение  $q_{Ag}$  в диапазоне 0–30 станд.  $cm^3/мин$  обеспечивало увеличение доли  $Ag$  в плазмообразующей смеси  $y_{Ag} = q_{Ag}/q$  до 75%.

Диагностика плазмы осуществлялась с помощью двойного зонда Лангмюра DLP2000 (PlasmartInc., Korea). Обработка измеренных вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления [17, 18]. Результатом обработки являлись данные по температуре электронов ( $T_e$ ) и плотности ионного тока ( $J_+$ ).

Подвергаемые травлению образцы размером  $\sim 2 \times 2$  см располагались в центральной части нижнего электрода, изготовленного из анодированного алюминия. Встроенная система водяного охлаждения обеспечивала поддержание постоянной температуры электрода  $T_s$  (а, следовательно, и температуры образца) после зажигания плазмы. Скорость травления определяли как  $R = \Delta h/\tau$ , где  $\tau$  – время травления и  $\Delta h$  – высота ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности. Величина  $\Delta h$  измерялась профилометром Alpha-stepD-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512 толщиной  $\sim 1.5$  мкм. В предварительных экспериментах было найдено, что а) кинетические зависимости  $\Delta h = f(\tau)$  для всех исследованных мате-

**Таблица 1.** Кинетическая схема с участием нейтральных частиц в плазме HBr

Реакция		$k, \text{см}^3/\text{с}$	Реакция		$k, \text{см}^3/\text{с}$
1.	$\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br} + e$	$f(T_e)$	8.	$\text{Br} \rightarrow \text{Br}_{\text{ads}}$	$f(\gamma),$ $\gamma = 0.1$
2.	$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$	$f(T_e)$		$\text{Br}_{\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{HBr}$	
3.	$\text{Br}_2 + e \rightarrow 2\text{Br} + e$	$f(T_e)$		$\text{Br}_{\text{ads}} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	
4.	$\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1.2 \times 10^{-11}$	9.	$\text{H} \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$	$f(\gamma),$ $\gamma = 0.01$
5.	$\text{HBr} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}$	$1.4 \times 10^{-29}$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$	
6.	$\text{Br}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	$1.2 \times 10^{-10}$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	
7.	$\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$1.6 \times 10^{-18}$			

риалов имеют квази-линейный характер; и б) увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) для каждого материала не приводит к снижению скорости травления и не сопровождается заметными изменениями зондовых ВАХ. Это позволяет заключить, что процесс травления протекает стационарно, в кинетическом режиме и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на параметры газовой фазы.

### 2.3. Моделирование плазмы

Для получения данных по составу плазмы использовалась 0-мерная кинетическая модель, подробно описанная в наших работах [19–22]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с использованием типовых допущений для области давлений  $p < 20$  мторр [4]. В частности, полагаюсь, что:

1) функция распределения электронов по энергиям (**ФРЭЭ**) в условиях  $n_+/N \sim 10^{-4}$  (где  $n_+$  – концентрация положительных ионов, а  $N = p/k_B T_{\text{gas}}$  – общая концентрация частиц при температуре газа  $T_{\text{gas}}$ ), формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Поэтому аппроксимация ФРЭЭ функцией Максвелла обеспечивает адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе;

2) гетерогенная рекомбинация атомов Br и H описывается механизмом Или-Ридила. Соответствующие константы скоростей (частоты) рекомбинации могут быть определены как  $k \approx \gamma v_T / 2r$ , где  $\gamma$  – вероятность рекомбинации [23, 24],  $r$  – радиус рабочей камеры реактора, а  $v_T = (8k_B T_{\text{gas}} / \pi m)^{1/2}$ . Величина  $T_{\text{gas}}$  в первом приближении может полагаться независимой от состава плазмообразующей смеси [20, 21];

3) высокая электроотрицательность плазмы HBr обуславливает запись уравнения квазинейтральности в виде  $n_+ = n_e + n_-$ , где слагаемые в правой части представляют концентрации электронов и отрицательных ионов. Концентрация электронов при этом может быть определена как

$$n_e \approx \frac{k_{ii} n_+^2}{v_{da} + k_{ii} n_+}, \tag{1}$$

где  $k_{ii} \approx 10^{-7} \text{см}^3/\text{с}$  – среднее значение константы скорости ион-ионной рекомбинации в объеме плазмы, а  $v_{da} = k_{da, \text{HBr}} [\text{HBr}] + k_{da, \text{Br}_2} [\text{Br}_2]$  – частота гибели электронов в реакциях диссоциативного прилипания  $\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br}^-$  и  $\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^-$ . Константы скоростей этих процессов  $k_{da}$  хорошо известны по литературным данным [19–21]. Концентрация положительных ионов может быть оценена из результатов зондовой диагностики плазмы:

$$n_+ \approx \frac{J_+}{0.61e\sqrt{eT_e/m_i}}, \tag{2}$$

где  $m_i$  – эффективная масса ионов, определяемая составом нейтральной компоненты плазмы [20, 21].

Базовая кинетическая схема процессов с участием нейтральных частиц (табл. 1) была заимствована из наших работ [19–21]. Выходными параметрами модели служили усредненные по объему реактора скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа имеющихся работ [4, 25–27] можно заключить, что кинетика травления оксидных материалов в галогенсодержащей плазме определяется не только условиями процесса (типом газа и внешними параметрами плазмы), но и в значительной степени зависит от физико-химических свойств самого материала. Наиболее критичными из таких свойств являются а) летучесть про-

**Таблица 2.** Энергии разрыва химических связей ( $\epsilon_{dis}$ ) и температуры плавления насыщенных бромидов металлов ( $T_{mp}$ ), характеризующие их летучесть

$\epsilon_{dis}$ , кДж/моль							
Ti–O	Ti–Br	In–O	In–Br	Sn–O	Sn–Br	Zn–O	Zn–Br
672	439	346	409	528	337	159	138
$T_{mp}$ , °C							
	38		420		29		402

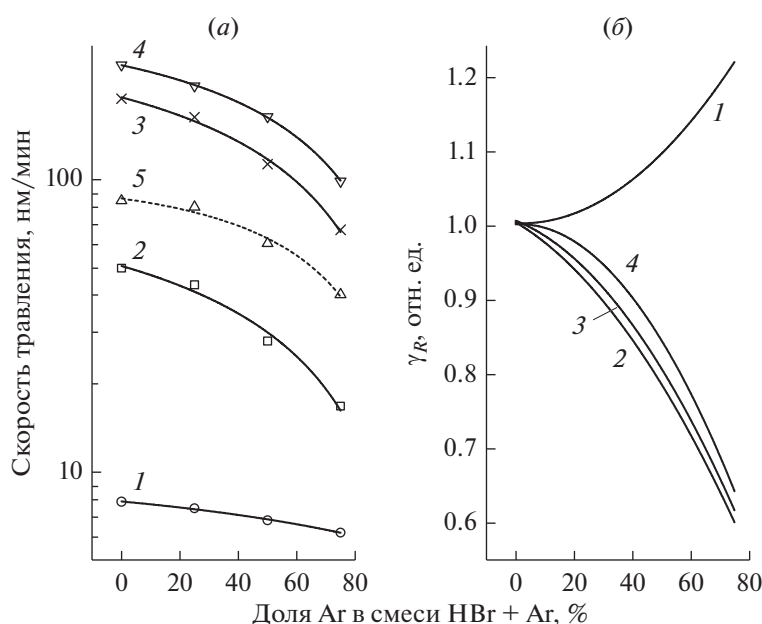
дуктов взаимодействия, определяющая механизм их десорбции с обрабатываемой поверхности; и б) соотношение сил химических связей в оксиде и галогениде металла, влияющее на вероятность спонтанной химической реакции. Из табл. 2 можно видеть, что энергия разрыва оксидной связи убывает в ряду  $TiO_2-SnO_2-In_2O_3-ZnO$ , при этом только для  $In_2O_3$  выполняется условие  $\epsilon_{dis}(In-Br) > \epsilon_{dis}(In-O)$ . Фактически это означает, что химическое взаимодействие атомов брома с остальными материалами может протекать лишь по ионно-стимулированному механизму, когда ионная бомбардировка обеспечивает деструкцию оксидных связей. В то же время, насыщенные бромиды индия характеризуются максимальной температурой плавления, и, следовательно, минимальной летучестью по сравнению с продуктами травления остальных оксидов. Поэтому потенциал спонтанной химической реакции в

системе  $In_2O_3 + Br$  ограничивается ионно-стимулированной десорбцией продуктов взаимодействия.

На рис. 1а представлены экспериментальные данные по влиянию начального состава смеси  $HBr + Ag$  на скорости травления  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и  $ZnO$ . Эти результаты могут быть обобщены в виде следующих положений:

1) качественно идентичные формы кривых  $R = f(y_{Ar})$  указывают на то, что процессы травления всех исследуемых материалов обеспечиваются одним типом активных частиц и/или имеют общую лимитирующую стадию. Отсутствие принципиальных различий в режимах травления обуславливает одинаковые методы регулирования выходных характеристик при варьировании внешних параметров плазмы;

2) максимальная скорость травления для  $ZnO$  (246.4–99.1 нм/мин при 0–75%  $Ag$ ) и минимальная для  $TiO_2$  (7.9–6.2 нм/мин при 0–75%  $Ag$ ) со-



**Рис. 1.** Скорость травления (а) и относительное изменение эффективной вероятности гетерогенного взаимодействия атомов брома (б) в зависимости от начального состава смеси  $HBr + Ag$ : 1 –  $TiO_2$ ; 2 –  $In_2O_3$ ; 3 –  $SnO_2$ ; 4 –  $ZnO$ ; и 5 – фоторезист.

гласуются с различиями энергий разрыва оксидных связей (табл. 2). Более высокие скорости травления  $\text{SnO}_2$  по сравнению с  $\text{In}_2\text{O}_3$  внутри этого интервала формально противоречат условию  $\epsilon_{dis}(\text{In}-\text{O}) < \epsilon_{dis}(\text{Sn}-\text{O})$ , но однозначно отражают значительно более высокую летучесть бромидов олова;

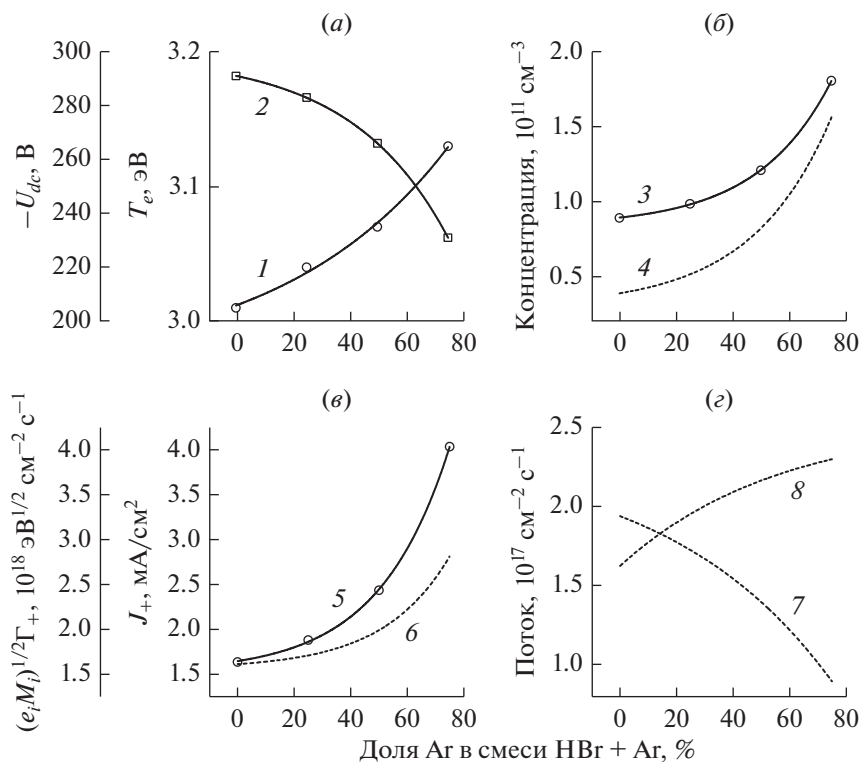
3) селективность травления по отношению к фоторезисту превышает единицу только для  $\text{ZnO}$  (2.9–2.1 при 0–75% Ar) и  $\text{SnO}_2$  (2.2–1.0 при 0–75% Ar), при этом для всех четырех оксидов имеет место снижение селективности с ростом  $y_{\text{Ar}}$ . Такая ситуация в целом соответствует полученным ранее данным для широкого круга материалов и плазменных систем [26, 27]. Очевидно, что в реальных технологических процессах для оксидов титана и индия необходимо использование альтернативных масок, обладающих большей стойкостью к действию плазмы HBr. В частности, эксперименты с диоксидом кремния показали, что в исследованном диапазоне условий величина  $\Delta h$  определяется на уровне ошибки измерений, что обуславливает пренебрежимо малую скорость травления данного материала. Таким образом,  $\text{SiO}_2$  является одним из достойных кандидатов на роль маскирующего покрытия при структурировании пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Известно, что скорость реактивно-ионного процесса может быть представлена как сумма двух составляющих – физического распыления ( $R_{\text{физ}}$ ) и химической реакции ( $R_{\text{хим}}$ ) [4, 28, 29]. Таким образом, снижение скорости травления  $R = R_{\text{физ}} + R_{\text{хим}}$  с ростом  $y_{\text{Ar}}$  может иметь место при доминировании как химического, так и физического механизмов травления. В первом случае причиной может служить снижение концентрации и плотности потока атомов брома (как основных химически активных частиц) в условиях  $R_{\text{хим}} > R_{\text{физ}}$ , а во втором – уменьшение интенсивности ионной бомбардировки поверхности при  $R_{\text{физ}} > R_{\text{хим}}$ . Последний фактор также может влиять и на  $R_{\text{хим}}$  при протекании химической реакции по ионно-стимулированному механизму, в режиме лимитирования потоком ионов. Поэтому для получения дополнительной информации по режимам и механизмам травления необходимы данные по электрофизическим параметрам и составу плазмы.

Электрофизические параметры и состав плазмы HBr + Ar являлись предметом подробного изучения в наших ранних работах [20, 21]. Поэтому ниже мы ограничимся кратким обсуждением лишь тех данных, которые имеют принципиальное значение для целей данного исследования. При диагностике плазмы было найдено, что увеличение  $y_{\text{Ar}}$  в условиях  $p, W = \text{const}$  сопровождается ростом как температуры электро-

нов (рис. 2а), так и концентраций заряженных частиц (рис. 2б). Отмеченное изменение  $T_e$  является следствием снижения потерь энергии электронов в процессах колебательного и электронного возбуждения при снижении доли молекулярных компонентов в газовой фазе. Увеличение концентраций электронов ( $3.8 \times 10^{10}$ – $1.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$  при 0–75% Ar) и положительных ионов ( $8.9 \times 10^{10}$ – $1.8 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$  при 0–75% Ar) обусловлено действием двух механизмов, а именно а) ростом эффективной частоты ионизации  $\nu_{iz} \approx k_{iz, \text{HBr}} [\text{HBr}] + k_{iz, \text{Ar}} [\text{Ar}]$  ( $6.5 \times 10^4$ – $1.0 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$  при 0–75% Ar) по причине  $k_{iz, \text{Ar}} > k_{iz, \text{HBr}}$ ; и б) снижением скоростей гибели электронов и положительных ионов в процессах диссоциативного прилипания и ион-ионной рекомбинации, соответственно. Причиной последнего эффекта является уменьшение доли электроотрицательных частиц и концентрации отрицательных ионов ( $n_-/n_e = 1.33$ – $0.16$  при 0–75% Ar). Величина плотности ионного тока следует изменению  $n_+$  (рис. 2в), при этом увеличение потока ионов  $\Gamma_+ \approx J_+/e$  более значимо (в  $\sim 2.5$  раза при 0–75% Ar) по сравнению с противоположными тенденциями напряжения смещения на нижнем электроде  $-U_{dc}$  (в  $\sim 1.3$  раза при 0–75% Ar) (рис. 2а) и энергии ионов  $\epsilon_i = -e(U_{dc} + U_f)$ , где  $U_f = 0.5T_e \ln(m_i/2\pi m_e)$ . Такая ситуация обеспечивает монотонное увеличение параметра  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$  (где  $M_i = N_A m_i$  – эффективная молярная масса ионов), характеризующего интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности (рис. 2в) [20, 21]. Из сравнения данных рис. 1а и 2в следует, что увеличение доли Ar сопровождается противоположными изменениями скорости травления и параметра  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ . Это позволяет предположить, что для всех исследованных материалов а) физическое распыление не вносит принципиального вклада в наблюдаемую скорость взаимодействия; и б) скорость ионно-стимулированной химической реакции не лимитируется процессами с участием ионов. Более точное разделение вкладов  $R_{\text{физ}}$  и  $R_{\text{хим}}$  в наблюдаемую скорость травления каждого материала возможно при корректировке скоростей травления в плазме чистого аргона  $R_{\text{физ},0}$  (5.5 нм/мин для  $\text{TiO}_2$ , 6.5 нм/мин для  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 33.4 нм/мин для  $\text{SnO}_2$  и 70.2 нм/мин для  $\text{ZnO}$ ) в предположении о прямопропорциональной взаимосвязи величин  $R_{\text{физ}}$  и  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ . Это позволяет в первом приближении полагать, что для смеси любого состава

$$R_{\text{физ}} = R_{\text{физ},0} \frac{\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+}{\sqrt{40 \epsilon_{i,0} \Gamma_{+,0}}}, \quad (3)$$

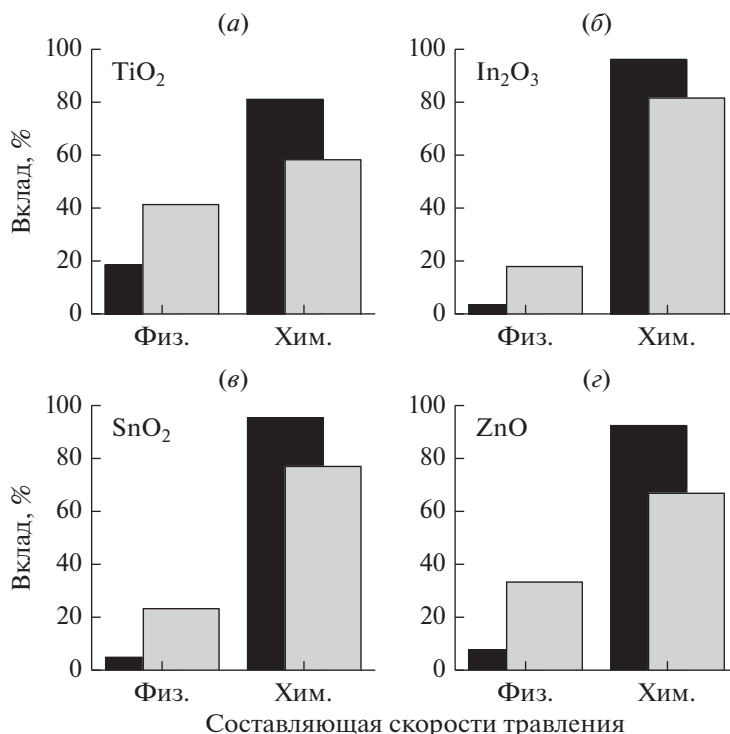


**Рис. 2.** Измеренные (сплошные линии) и расчетные (пунктир) параметры газовой фазы в зависимости от начального состава смеси HBr + Ag: 1 – температура электронов ( $T_e$ ); 2 – отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности ( $-U_{dc}$ ); 3 – суммарная концентрация положительных ионов ( $n_+$ ); 4 – концентрация электронов ( $n_e$ ); 5 – плотность ионного тока ( $J_+$ ); 6 – параметр  $\sqrt{M_i \epsilon_i \Gamma_+}$ , характеризующий интенсивность ионной бомбардировки; 7 – плотность потока атомов брома ( $\Gamma_{Br}$ ); 8 – плотность потока атомов водорода ( $\Gamma_H$ ).

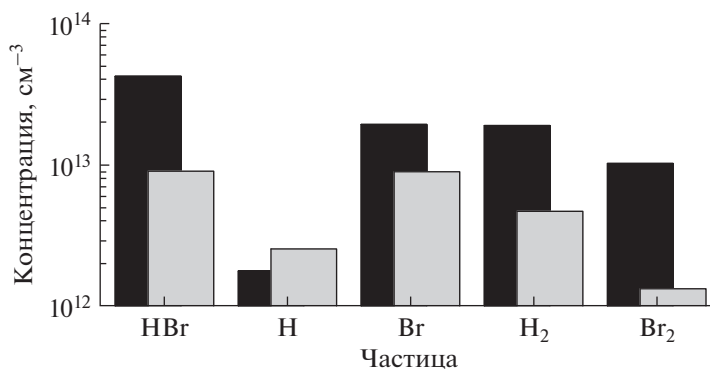
где индекс “0” соответствует значению параметра при  $y_{Ag} = 100\%$ . Из рис. 3 можно видеть, что доля  $R_{физ}$  ожидаемо возрастает при увеличении  $y_{Ag}$ , но при этом в диапазоне 0–75% Ag всегда выполняется условие  $R_{физ} < R_{хим}$ . Таким образом, наблюдаемая кинетика травления во всех случаях отражает кинетику гетерогенной химической реакции в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц.

Анализ закономерностей процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме HBr + Ag показал, что смеси любого состава характеризуются идентичными базовыми свойствами [19–21]. В частности, генерация атомов брома обеспечивается преимущественно за счет R1 (~20%), R3 (~50%) и R6 (~20%), при этом доминирующая роль R3 обусловлена а) высокими концентрациями молекул  $Brg_2$  из-за быстрой конверсии  $2Br \rightarrow Brg_2$  по механизму R8; и б) условием  $k_3 \sim 1.3 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с} > k_1 \sim 1.6 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$  (при  $T_e = 3 \text{ эВ}$ ) из-за различий в пороговых энергиях и сечениях соответствующих процессов. Более высокие концентрации атомов брома по сравнению с атомами водорода ( $[Br]/[H] = 11.1\text{--}3.5$

при 0–75% Ag, рис. 4) также являются результатом действия двух факторов. Во-первых, это значительно более низкие скорости генерации атомов H, обусловленные различием скоростей процессов R2 и R3 из-за  $k_2 \sim 8.1 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с} < k_3$ . Соответственно, при равных скоростях образования атомов обоих сортов по R1, имеет место ситуация  $R_1 + R_2 < R_1 + R_3$ . И, во-вторых, суммарная частота гибели атомов водорода в атомно-молекулярных процессах R4 и R6 практически на порядок величины превышает аналогичное значение для гетерогенной рекомбинации R8 и R9. Увеличение доли Ag в смеси HBr + Ag приводит к росту эффективности генерации атомов брома в реакциях R1 ( $k_1 n_e = 60\text{--}270 \text{ с}^{-1}$  при 0–75% Ag) и R3 ( $k_3 n_e = 450\text{--}1900 \text{ с}^{-1}$  при 0–75% Ag) за счет изменения температуры и концентрации электронов. Это приводит к тому, что концентрация (рис. 4) и плотность потока  $\Gamma_{Br} \approx 0.25[Brg_2]_{T,Br}$  (рис. 2г) атомов брома снижаются значительно медленнее (в ~2 раза при 0–75% Ag), чем это следовало бы ожидать из простого эффекта разбавления. Что касается атомов водорода, аналогичное изменение эффективности их образования в R1 и R2 допол-



**Рис. 3.** Вклады физического распыления (физ.) и ионно-стимулированной химической реакции (хим.) в наблюдаемую скорость травления в плазме чистого HBr (черные столбцы) и в смеси 25% HBr + 75% Ar (серые столбцы).



**Рис. 4.** Концентрации нейтральных частиц в плазме чистого HBr (черные столбцы) и в смеси 25% HBr + 75% Ar (серые столбцы).

няется снижением частоты гибели в объемных в реакциях R4 и R6. Поэтому увеличение  $y_{Ar}$  в диапазоне 0–75% сопровождается монотонным ростом величин [H] (рис. 4) и  $\Gamma_H$  (рис. 2г).

Сравнение данных рис. 1а и 2г позволяет заключить, что изменение скоростей травления всех исследованных материалов отражает поведение величины  $\Gamma_{Br}$ , при этом отношение  $R_{хим}/\Gamma_{Br}$  отслеживает изменение эффективной вероятности взаимодействия  $\gamma_R$ . Из рис. 1б можно видеть, что увеличение доли аргона в плазмообразую-

щей смеси сопровождается ростом  $\gamma_R$  в системе TiO<sub>2</sub> + Br, но приводит к близкому по характеру снижению этой величины для SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO. Очевидно, что в первом случае имеет место явная корреляция в изменениях  $\gamma_R$  и параметра  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , характеризующего интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Поэтому естественно предположить, что причиной роста  $\gamma_R$  для TiO<sub>2</sub>, как для наиболее прочной молекулы (т.е. обладающей максимальной величиной  $\epsilon_{dis}$ , см. табл. 2), является активация химиче-

ской реакции за счет разрыва оксидных связей. Очевидно, что увеличение скорости ионного процесса  $TiO_x \rightarrow Ti + xO$  способствует росту числа центров хемосорбции для атомов брома и создает благоприятные условия для химической реакции  $Ti + xBr \rightarrow TiBr_x$ , протекающей в условиях избытка активных частиц. Снижение вероятности взаимодействия для трех остальных оксидов противоречит как характеру изменения  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , так и условию  $T_S \approx const$ . По нашему мнению, причиной такого поведения  $\gamma_R$  может служить пассивация поверхности, обусловленная ростом плотности потока атомов водорода в условиях  $\Gamma_H > \Gamma_{Br}$  (рис. 2z). Механизм данного эффекта можно представить в виде конкурентной адсорбции атомов водорода, снижающей долю центров адсорбции, доступных для атомов брома. Вопрос о том, почему аналогичные процессы не приводят к снижению  $\gamma_R$  для  $TiO_2$  на данном этапе остается открытым. Можно лишь предположить, что в силу максимальной разности величин  $\epsilon_{dis}$  для связей  $Ti-Br$  (~439 кДж/моль) и  $Ti-H$  (~204 кДж/моль), последние эффективно разрушаются при взаимодействии с атомами брома. Тем не менее, однозначная интерпретация роли атомов водорода в процессе травления требует дальнейших исследований.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование кинетики реактивно-ионного травления оксидов титана, индия, олова и цинка в плазме смесей  $HBr + Ar$  переменного начального состава. Установлено, что абсолютные значения скоростей травления возрастают в ряду  $TiO_2-In_2O_3-SnO_2-ZnO$  при любом фиксированном составе смеси (что согласуется с величиной энергии разрыва оксидной связи и/или летучестью продуктов взаимодействия), но снижаются с увеличением содержания  $Ar$ . Анализ этих данных с привлечением результатов диагностики и моделирования плазмы позволил заключить, что основным механизмом травления во всех случаях является ионно-стимулированная химическая реакция в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц. Найдено, что эффективная вероятность гетерогенного взаимодействия атомов брома с ростом доли  $Ar$  в смеси увеличивается в системе  $TiO_2 + Br$ , но снижается для  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$  и  $ZnO$ . Предположено, что причинами наблюдаемых эффектов являются активация химической реакции ионной бомбардировкой (для  $TiO_2$ , как для наиболее прочной молекулы) или пассивация поверхности атомами водорода.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (проведение фундаментальных научных исследо-

ваний) по теме № 0580-2021-0006 “Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от  $-60$  до  $+300^\circ C$ )”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances in optoelectronic technology and industry. London, Taylor & Francis Group. 2020. 242 p.
2. Saji K.J., Jayarai M.K. Oxide thin film transistors. N.Y., Nova Science Publishers. 2017. 150 p.
3. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 2008, 479 p.
4. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. N.Y., John Wiley & Sons Inc. 2005, 757 p.
5. Garay A.A., Hwang S.M., Chung C.W. Inductively coupled plasma reactive ion etching characteristics of  $TiO_2$  thin films // Thin Solid Films. 2015. V. 587. P. 20–27
6. Joo Y.-H., Woo J.-C., Kim C.-I. Dry etching properties of  $TiO_2$  thin film using inductively coupled plasma for resistive random access memory application // Trans. Electr. Electron. Mater. 2012. V. 13. № 3. P. 144–148.
7. Norasethekul S., Park P.Y., Baik K.H., Lee K.P., Shin J.H., Jeong B.S., Shishodia V., Lambers E.S., Norton D.P., Pearson S.J. Dry etch chemistries for  $TiO_2$  thin films // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 185. P. 27–33.
8. Lee J., Efremov A., Lee B.J. et al. Etching Characteristics and Mechanisms of  $TiO_2$  Thin Films in  $CF_4 + Ar$ ,  $Cl_2 + Ar$  and  $HBr + Ar$  Inductively Coupled Plasmas // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. P. 1571–1588.
9. Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K. Etching characteristics of  $In_2O_3$  and  $SnO_2$  thin films in an inductively coupled  $HBr/Ar$  plasma: Effects of gas mixing ratio and bias power // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. P. 031103.
10. Park J.C., Kim J.K., Kim T.G., Lee D.W., Cho H., Kim H.S., Yoon S.J., Jung Y.-G. Dry etching of  $SnO_2$  and  $ZnO$  films in halogen-based inductively coupled plasmas // Int. J. Modern Phys. B. 2011. V. 25. № 31. P. 4237–4240.
11. Woo J.C., Kim G.H., Kim J.G., Kim C.I. Etching characteristic of  $ZnO$  thin films in inductively coupled plasma // Surface Coatings Technol. 2008. V. 202. P. 5705–5708.
12. Lee J.-M., Chang K.-M., Kim K.-K., Choi W.-K., Park S.-J. Dry etching of  $ZnO$  using an inductively coupled plasma // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 1. P. G1–G3.
13. Nordheden K.J., Dineen M., Welch C. Inductively coupled plasma etching of  $ZnO$  // Proc. SPIE 6474, Zinc Oxide Materials and Devices II, 64740P (20 February 2007).
14. Nordheden K.J. Plasma etching of  $ZnO$ : a review // Proc. SPIE 5359, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices, (6 July 2004).
15. Na S.W., Shin M.H., Chung Y.M., Han J.G., Jeung S.H., Boo J.H., Lee N.-E. Etching characteristics of  $ZnO$  thin



- films in chlorine-containing inductively coupled plasmas // *Microelectronic Engineering*. 2006. V. 83. P. 328–335.
16. *Ham Y.-H., Efremov A., Yun S.J., Kim J.K., Min N.-K., Kwon K.-H.* Etching characteristics and mechanism of ZnO thin films in inductively coupled HBr/Ar plasma // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 4242–4245.
  17. *Johnson E.O., Malter L.* A floating double probe method for measurements in gas discharges // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58–70.
  18. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
  19. *Efremov A., Choi B.G., Nahm S., Lee H.W., Min N.K., Kwon K.H.* Plasma parameters and active species kinetics in an inductively coupled HBr plasma // *J. Korean Phys. Soc.* 2008. V. 52. № 1. P. 48–55.
  20. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.* A comparative study of CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films*. 2017. V. 629. P. 39–48.
  21. *Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.* A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X = Ar, He, N<sub>2</sub>) inductively coupled plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157(5). P. H574–H579.
  22. *Efremov A., Kim J.H., Kwon K.H.* A model-based comparative study of HCl and HBr plasma chemistries for dry etching purposes // *Plasma Chem. Plasma. Process.* 2015. V. 35. P. 1129–1142.
  23. *Curley G.A., Gatilova L., Guilet S., Bouchoule S., Gogna G.S., Sirse N., Karkari S., Booth J.P.* Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etcher derived from time-resolved electron density and optical emission measurements // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2010. V. 28. № 2. P. 360–372.
  24. *Kota G.P., Coburn J.W., Graves D.B.* Heterogeneous recombination of atomic bromine and fluorine // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1999. V. 17. № 1. P. 282–290.
  25. *Rooth J.R.* Industrial Plasma Engineering. IOP Publishing LTD, Philadelphia, 1995. 620 p.
  26. *Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.* Dry etching for VLSI. Plenum Press, N.Y., 1991, 490 p.
  27. *Sugavara M.* Plasma etching: Fundamentals and applications. Oxford University Press, N.Y., 1998. 469 p.
  28. *Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H.* Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1993. V. 11. P. 1243–1257.
  29. *Efremov A.M., Rybkin V.V., Betelin V.B., Kwon K.-H.* On mechanisms of oxygen influence on gas-phase parameters and silicon reactive-ion etching kinetics in HBr + Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> plasma // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. № 10. P. 76–83.