

О МЕХАНИЗМАХ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ТИТАНА, ИНДИЯ, ОЛОВА И ЦИНКА В СМЕСИ HBr + Ar© 2021 г. А. М. Ефремов^{a, b, *}, С. А. Смирнов^{a, b}, В. Б. Бетелин^b, К.-Н. Kwon^c^aФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия^bФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, Россия^cKorea 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 $\text{HBr} + \text{Ar}$ переменного начального состава. Выбор варьируемого параметра обусловлен тем, что увеличение доли Ar 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 ~ 200 нм получали на подложках $\text{Si}(100)$ методом центрифугирования. В качестве жидкого прекурсора использовался $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, растворенный в смеси бутил ацетата и изопропилового спирта. Формирование твердого покрытия обеспечивалось на этапах термической обработки (~ 10 мин при 120°C) и выжигания растворителя (~ 30 мин при 420°C). Стехиометрический состав оксида подтверждается анализом поверхности методом Оже-спектроскопии [8].

Пленки In_2O_3 , SnO_2 и ZnO толщиной ~ 150 нм формировали на подложках $\text{Si}(100)$ 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% $\text{Ar} + 25\%$ 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. $\text{см}^3/\text{мин}$) 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 $\text{HBr} + \text{Ar}$, задаваемый соотношением парциальных расходов компонентов смеси. Соответственно, изменение q_{Ar} в диапазоне 0–30 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ обеспечивало увеличение доли Ar в плазмообразующей смеси $y_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}}/q$ 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 τ – время травления и Δh – высота ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности. Величина Δh измерялась профилометром Alpha-stepD-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512 толщиной ~ 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.	$\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	1.2×10^{-11}	9.	$\text{H} \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$	$f(\gamma),$ $\gamma = 0.01$
5.	$\text{HBr} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}$	1.4×10^{-29}		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$	
6.	$\text{Br}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$	1.2×10^{-10}		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	
7.	$\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	1.6×10^{-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_{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 γ – вероятность рекомбинации [23, 24], r – радиус рабочей камеры реактора, а $v_T = (8k_B T_{\text{gas}} / \pi m)^{1/2}$. Величина T_{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 (ϵ_{dis}) и температуры плавления насыщенных бромидов металлов (T_{mp}), характеризующие их летучесть

ϵ_{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

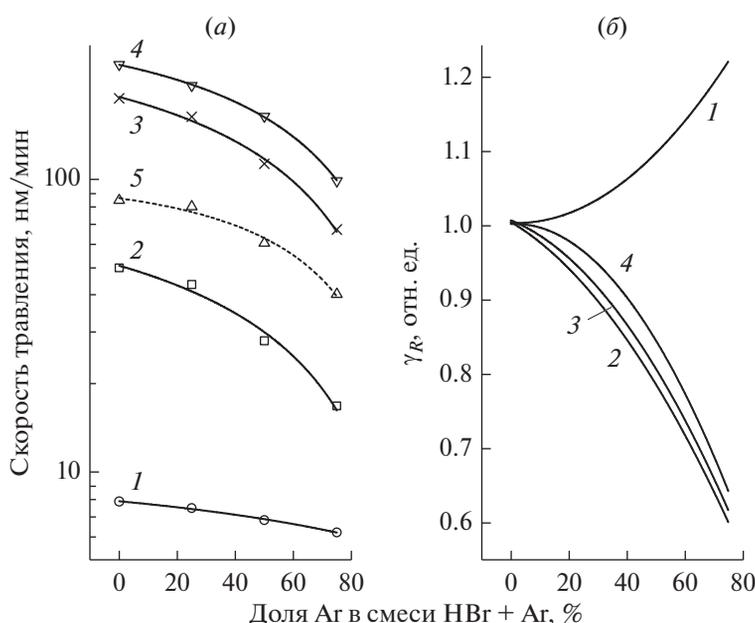
дуктов взаимодействия, определяющая механизм их десорбции с обрабатываемой поверхности; и б) соотношение сил химических связей в оксиде и галогениде металла, влияющее на вероятность спонтанной химической реакции. Из табл. 2 можно видеть, что энергия разрыва оксидной связи убывает в ряду $TiO_2-SnO_2-In_2O_3-ZnO$, 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 SnO_2 по сравнению с In_2O_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 ZnO (2.9–2.1 при 0–75% Ar) и SnO_2 (2.2–1.0 при 0–75% Ar), при этом для всех четырех оксидов имеет место снижение селективности с ростом y_{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 Δh определяется на уровне ошибки измерений, что обуславливает пренебрежимо малую скорость травления данного материала. Таким образом, SiO_2 является одним из достойных кандидатов на роль маскирующего покрытия при структурировании пленок TiO_2 и In_2O_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_{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_{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 (3.8×10^{10} – $1.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 0–75% Ar) и положительных ионов (8.9×10^{10} – $1.8 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 0–75% Ar) обусловлено действием двух механизмов, а именно а) ростом эффективной частоты ионизации $\nu_{iz} \approx k_{iz, \text{HBr}} [\text{HBr}] + k_{iz, \text{Ar}} [\text{Ar}]$ (6.5×10^4 – $1.0 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ 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 ~ 2.5 раза при 0–75% Ar) по сравнению с противоположными тенденциями напряжения смещения на нижнем электроде $-U_{dc}$ (в ~ 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 TiO_2 , 6.5 нм/мин для In_2O_3 , 33.4 нм/мин для SnO_2 и 70.2 нм/мин для 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

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

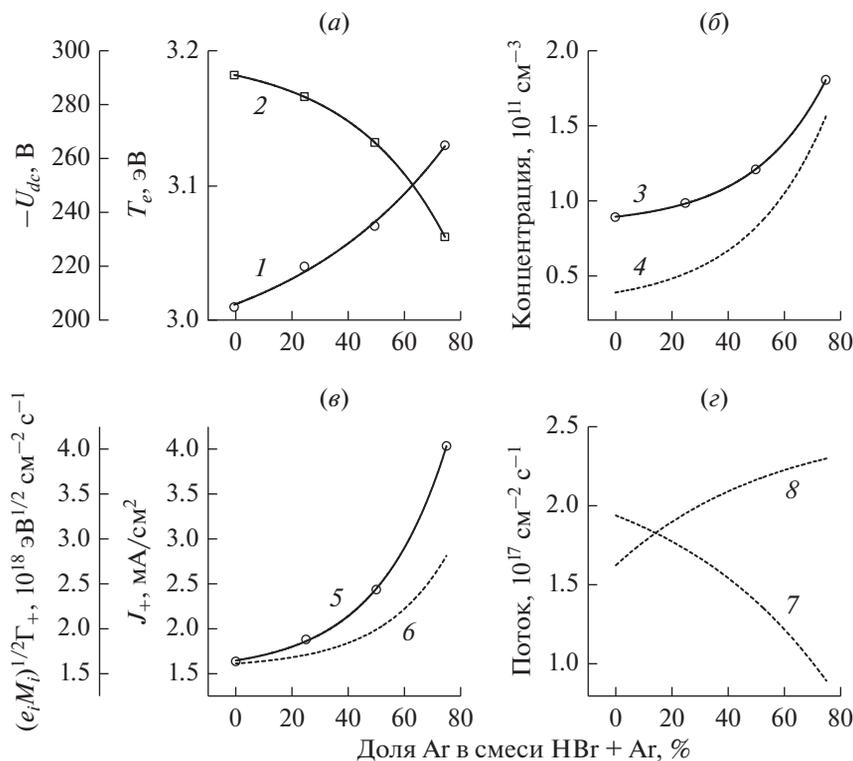


Рис. 2. Измеренные (сплошные линии) и расчетные (пунктир) параметры газовой фазы в зависимости от начального состава смеси HBr + Ag: 1 – температура электронов (T_e); 2 – отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности ($-U_{dc}$); 3 – суммарная концентрация положительных ионов (n_+); 4 – концентрация 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 (Γ_{Br}); 8 – плотность потока атомов водорода (Γ_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-

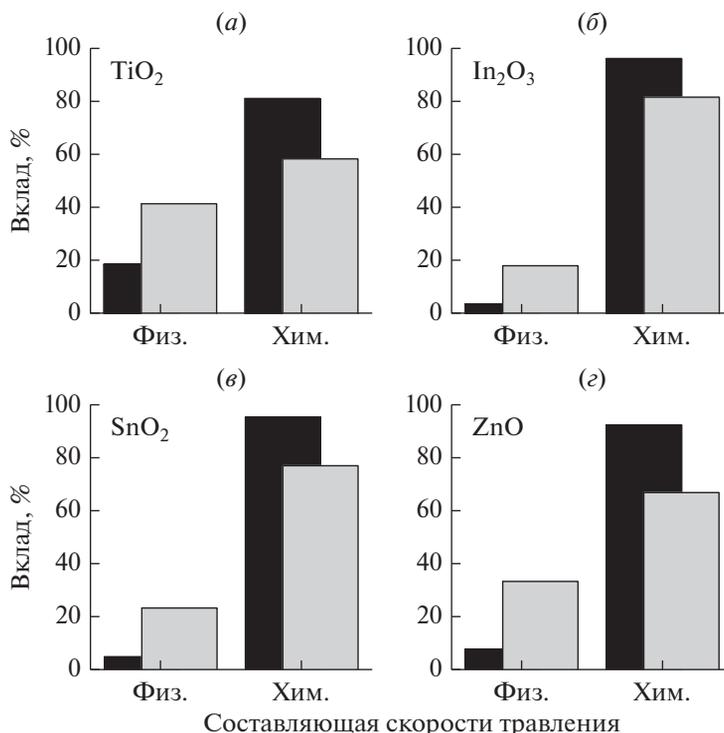


Рис. 3. Вклады физического распыления (физ.) и ионно-стимулированной химической реакции (хим.) в наблюдаемую скорость травления в плазме чистого HBr (черные столбцы) и в смеси 25% HBr + 75% Ar (серые столбцы).

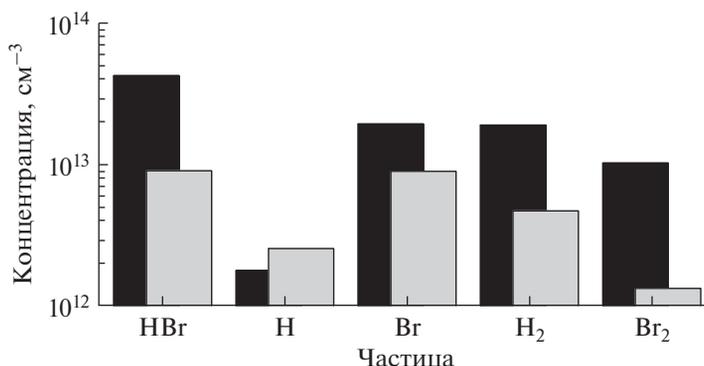


Рис. 4. Концентрации нейтральных частиц в плазме чистого HBr (черные столбцы) и в смеси 25% HBr + 75% Ar (серые столбцы).

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 Γ_H (рис. 2г).

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

щей смеси сопровождается ростом γ_R в системе TiO₂ + Br, но приводит к близкому по характеру снижению этой величины для SnO₂, In₂O₃ и ZnO. Очевидно, что в первом случае имеет место явная корреляция в изменениях γ_R и параметра $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующего интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Поэтому естественно предположить, что причиной роста γ_R для TiO₂, как для наиболее прочной молекулы (т.е. обладающей максимальной величиной ϵ_{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 γ_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 γ_R для TiO_2 на данном этапе остается открытым. Можно лишь предположить, что в силу максимальной разности величин ϵ_{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 CF₄, Cl₂ 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, N₂) 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 + Cl₂ + O₂ plasma // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. № 10. P. 76–83.