

УДК 537.525

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 и Si_3N_4 В СМЕСИ $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$

© 2023 г. А. М. Ефремов¹*, В. Б. Бетелин², К.-Н. Kwon³¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия²ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, 117218, Россия³Korea University, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведено исследование параметров газовой фазы и кинетики реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда при варьировании соотношения HBr/Cl_2 . Схема исследования включала диагностику плазмы зондами Ленгмюра, моделирование плазмы с целью нахождения стационарных концентраций активных частиц, а также измерение скоростей и анализ механизмов травления в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Установлено, что замещение HBr на Cl_2 при постоянном содержании аргона: а) сопровождается заметным изменением электрофизических параметров плазмы; б) приводит к слабому росту интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) вызывает значительное увеличение суммарной концентрации и плотности потока химически активных частиц. Показано, что скорости травления SiO_2 и Si_3N_4 монотонно возрастают с ростом доли Cl_2 в смеси, при этом основным механизмом травления является ионно-стимулированная химическая реакция. Модельное описание кинетики такой реакции в первом приближении предполагает а) аддитивный вклад атомов брома и хлора; и б) прямо-пропорциональную зависимость их эффективных вероятностей взаимодействия от интенсивности ионной бомбардировки. Предположено существование дополнительного канала гетерогенного взаимодействия с участием молекул HCl .

Ключевые слова: HBr , Cl_2 , параметры плазмы, активные частицы, ионизация, диссоциация, травление, кинетика, механизм

DOI: 10.31857/S0544126923700217, **EDN:** PUKANE

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремниевая электроника все еще занимает лидирующие позиции в мировом производстве дискретных микросхем (ИМС). Важную роль в технологии кремниевых ИМС играют функциональные слои SiO_2 и/или Si_3N_4 , которые используются для формирования областей подзатворного диэлектрика в МДП-транзисторах, межэлементной изоляции, пассивирующих и изолирующих покрытий в многослойных структурах, а также неорганических масок в отдельных фотолитографических процессах [1, 2]. Очевидно, что все перечисленные области применения SiO_2 и Si_3N_4 предусматривают структурирование (размерное травление) предварительно нанесенных сплошных покрытий при а) сохранении физико-химических свойств обрабатываемого материала; и б) выполнение жестких требований к геометрии профиля травления. Поэтому разработка новых и оптимизация существующих методов травления

является актуальной задачей, обеспечивающей совершенствование технологии и функциональных характеристик конечных изделий.

Анализ литературных данных [3–5] показывает, что основным инструментом структурирования кремния и его соединений является реактивно-ионное травление (РИТ) в среде фторсодержащих газов. Характерной чертой «фторной химии» является спонтанный характер реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$, обуславливающий высокую скорость и близкий к изотропному профиль травления кремния [4]. В то же время, гетерогенное взаимодействие атомов фтора с SiO_2 и Si_3N_4 протекает по ионно-стимулированному механизму, инициирующей стадией которого выступает деструкция оксидных и нитридных связей ионной бомбардировкой [3, 4]. Значительно менее многочисленные исследования процессов РИТ в хлор- и бромсодержащих газах [2, 4, 6–10] формируют адекватное представление о механизме травления толь-

ко лишь для кремния. Результаты этих работ могут быть обобщены в виде следующих положений:

1) Вероятность спонтанной химической реакции в системах $\text{Si} + \text{Cl}$ и $\text{Si} + \text{Br}$ значительно ниже по сравнению с $\text{Si} + \text{F}$ [7]. Этот эффект обычно относят к большему размеру атомов хлора и брома, что затрудняет проникновение этих частиц в поверхностные слои обрабатываемого материала [7, 8]. В результате, взаимодействие Cl и Br с атомами кремния происходит лишь по ограниченному числу связей, при этом стационарный режим процесса травления обеспечивается ионно-стимулированной десорбцией труднолетучих соединений вида SiCl_x ($x < 4$) и SiBr_x ($x < 4$) [6, 7]. Такая ситуация способствует достижению анизотропного профиля травления, но характеризуется низкими значениями скоростей удаления материала с обрабатываемой поверхности [4].

2) Более высокие скорости травления кремния в плазме Cl_2 по сравнению с плазмой HBr при одинаковых условиях возбуждения разряда объективно отражают различия концентраций и плотностей потоков атомов в данных системах [8, 10, 11]. В то же время, очевидным преимуществом второго газа является лучшая анизотропия травления, достигаемая за счет меньших значений а) отношения плотности потока атомов брома к плотности потока ионов; и б) углового рассеяния ионов с большей массой [2–5].

К сожалению, аналогичные (то есть обеспечивающие сравнение кинетики РИТ в условиях хлорной и бромной химии) данные для SiO_2 и Si_3N_4 разрознены, не согласуются по исследованным диапазонам условий и, как следствие, часто противоречивы. Для исправления сложившейся ситуации в нашей предшествующей работе [12] было проведено сравнительное исследование кинетики реактивно-ионного травления SiO_2 в смесях CF_4/Ar , Cl_2/Ar и HBr/Ar при одинаковых условиях возбуждения разряда. Было найдено, что абсолютные значения скоростей травления при любом фиксированном составе смеси снижаются в последовательности $\text{CF}_4\text{—Cl}_2\text{—HBr}$, при этом варьирование состава вызывает однотипные изменения как скоростей травления, так и плотностей потоков основных активных частиц — положительных ионов и атомов галогенов. Показано также, что более высокие скорости травления SiO_2 в системе Cl_2/Ar по сравнению с HBr/Ar имеют место в условиях более низкой интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности, но при более высокой плотности потока атомов хлора по сравнению с атомами брома. Данный факт указывает на то, что в условиях высоких (~400 эВ) энергий бомбардирующих ионов скорость травления не лимитируется ионно-стимулированными стадиями деструкции оксидных связей и десорбции продуктов взаимодействия.

Из представленных данных можно заключить, что формально близкие механизмы, но различные скорости травления SiO_2 в плазме Cl_2 и HBr предполагают использование соотношения HBr/Cl_2 в качестве дополнительного управляющего параметра при комбинировании этих газов в одной смеси. Поэтому целью данной работы являлось сравнительное исследование кинетики и анализ механизмов реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в смеси $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ при варьировании соотношения HBr/Cl_2 . Основное внимание было направлено на выявление взаимосвязей между характеристиками газовой фазы и гетерогенными процессами, определяющими кинетику травления. Еще одной принципиальной особенностью по сравнению с работой [12] являлось использование более низких энергий ионной бомбардировки. Последнее является весьма критичным для минимизации радиационных повреждений поверхности и деградации диэлектрических свойств обрабатываемой поверхности.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и техника эксперимента

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [10–12]. В верхней части камеры располагался плоский спиралевидный индуктор, подключенный к ВЧ (13.56 МГц) генератору, обеспечивающему возбуждение плазмы. Второй аналогичный ВЧ генератор использовался для создания отрицательного смещения на нижнем электроде, который выполнял функцию подложкодержателя. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали вкладываемая мощность $W = 800$ Вт, мощность смещения $W_{dc} = 200$ Вт и общий расход плазмообразующего газа $q = 80$ станд. см³/мин. Варьируемым параметром являлся начальный состав плазмообразующей смеси, задаваемый соотношением индивидуальных расходов ее компонентов. В частности, неизменное значение $q_{\text{Ar}} = 40$ станд. см³/мин обуславливало постоянную долю аргона $u_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}}/q$ на уровне 50%, при этом варьирование q_{Cl_2} в диапазоне 0–40 станд. см³/мин ($u_{\text{Cl}_2} = 0\text{—}50\%$) отвечало пропорциональному снижению u_{HBr} , вплоть до полного замещения HBr на Cl_2 .

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью двойного зонда Ленгмюра DLP2000 (Plasmart Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась с использованием известных положений теории двойного зонда для газовых разрядов низкого давления [4, 13]. Результатом являлись данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Величина напряжения

смещения $-U_{dc}$ измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Отметим, что условие $W_{dc} = \text{const}$ не обеспечивало постоянства параметра $-U_{dc}$ из-за изменения концентрации и плотности потока ионов при изменении состава плазмообразующего газа. Эксперименты показали также, что варьирование W_{dc} в диапазоне 0–200 Вт не оказывает принципиального влияния на форму зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда. Таким образом, исследованный диапазон условий в совокупности с конфигурацией экспериментального оборудования действительно обеспечивают независимую регулировку плотности потока и энергии бомбардирующих ионов.

В качестве объектов травления использовались фрагменты пластин Si(100) покрытые слоем низкотемпературного SiO₂ (~500 нм) или Si₃N₄ (~400 нм) [14]. Образцы имели средний размер 2 × 2 см и располагались в центральной части нижнего электрода, температура которого поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения. Скорость травления определяли как $R = \Delta h/\tau$, где τ – время травления и Δh – толщина удаленного слоя, определяемая по высоте ступеньки на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности. Величину Δh измеряли профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался позитивный фоторезист AZ1512 толщиной ~1.5 мкм, нанесенный методом центрифугирования. По результатам предварительных экспериментов было найдено, что увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) не сопровождается снижением скоростей травления обоих материалов и не приводит к возмущениям зондовых ВАХ. Это свидетельствует о том, что в исследуемом диапазоне условий процессы травления SiO₂ и Si₃N₄ протекает в кинетическом режиме при пренебрежимо малом влиянии продуктов травления на параметры газовой фазы.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по стационарным концентрациям активных частиц плазмы применялась 0-мерная кинетическая модель с использованием экспериментальных данных по T_e и J_+ в качестве входных параметров [9–12]. Кинетическая схема (набор процессов и соответствующих констант скоростей) была заимствована из наших работ [11, 15]. Алгоритм моделирования базировался на типовых допущениях, применяемых для описания кинетики плазмохимических процессов в газовых разрядах при давлениях $p < 20$ мтор [4, 10–12, 14, 15]. В частности, полагалось, что:

1) Энергетическое распределение электронов в условиях высоких степеней ионизации

плазмообразующего газа ($n_+/N > 10^{-4}$, где n_+ – суммарная концентрация положительных ионов, а $N = p/k_B T_{\text{gas}}$ – плотность частиц при температуре газа T_{gas}) формируется при значительном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость функции Максвелла при расчетах констант скоростей процессов под действием электронного удара.

2) Рекомбинация атомов на стенках разрядной камеры протекает по первому кинетическому порядку (механизм Или-Ридила) с постоянной вероятностью γ [16, 17]. Константы скоростей (частоты) рекомбинации могут быть определены как $k \approx \gamma v_T (r+l)/2rl$, где $v_T = (8k_B T_{\text{gas}}/\pi m)^{1/2}$. Величина T_{gas} в условиях $p, W = \text{const}$ может полагаться независимой от состава плазмообразующей смеси [15].

3) Суммарная концентрация положительных ионов связана с экспериментально измеренной плотностью ионного тока соотношением вида:

$$n_+ \approx \frac{J_+}{0.61e\sqrt{eT_e/m_+}}, \quad (1)$$

где m_+ – эффективная масса ионов, определяемая составом ионной компоненты плазмы [9, 11]. В первом приближении можно полагать, что $y_+ \sim k_{iz} y_x / \sqrt{1/m_x}$ [9], где y_+ – относительная концентрация (доля) данного положительного иона внутри n_+ , а k_{iz} и y_x – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы с массой m_x .

4) Концентрация электронов n_e при известной величине n_+ может быть найдена из кинетического уравнения для отрицательных ионов, устанавливающего равенство суммарных скоростей диссоциативного прилипания и ион-ионной рекомбинации в объеме плазмы. Простейшим решением этого уравнения является

$$n_e \approx \frac{k_{1,2} n_+^2}{v_{da} + k_{1,2} n_+}, \quad (2)$$

где $k_{1,2}$ – среднее значение константы скорости гибели ионов по R1: $\text{Br}^- + \text{X}^+ \rightarrow \text{Br} + \text{X}$ и R2: $\text{Cl}^- + \text{X}^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{X}$, где X^+ – любой положительный ион, а $v_{da} \approx k_3 n_{\text{HBr}} + k_4 n_{\text{Br}_2} + k_5 n_{\text{Cl}_2} + k_6 n_{\text{HCl}}$ – эффективная частота гибели электронов и образования отрицательных ионов в реакциях R3: $\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br}^-$, R4: $\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^-$, R5: $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$ и R6: $\text{HCl} + e \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^-$. Константы скоростей всех процессов, входящих в уравнение (2), хорошо известны по литературным данным [9, 11, 15]. Соответственно, самосогласованное моделирование плазмы в смесях Cl₂/Ar [18] и HBr/Ar [19] показало удовлетворительное согласие расчетных и измеренных концентраций заряженных частиц.

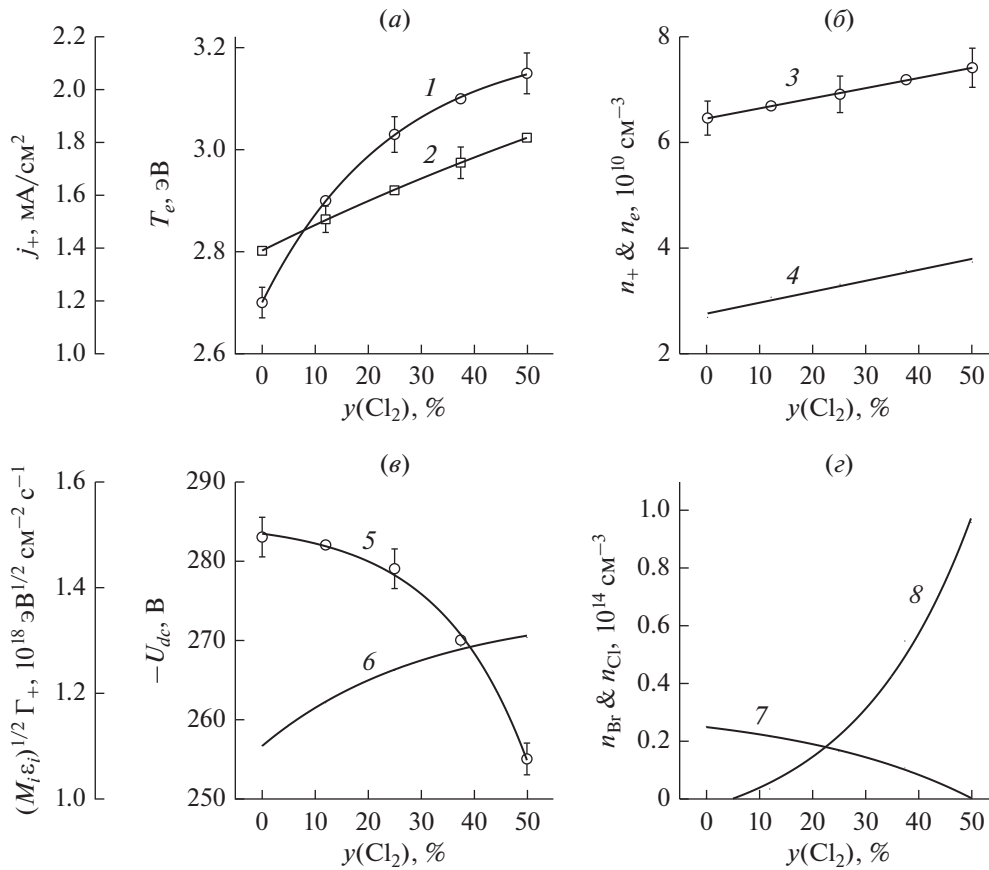


Рис. 1. Характеристики газовой фазы в плазме $\text{NbBr}/\text{Cl}_2/\text{Ag}$ при $p = 10$ мтор, $W = 700$ Вт и $W_{dc} = 200$ Вт: (1) температура электронов (T_e); (2) плотность ионного тока (j_+); (3) суммарная концентрация положительных ионов (n_+); (4) концентрация электронов (n_e); (5) отрицательное смещение на нижнем электроде ($-U_{dc}$); (6) параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отслеживающий интенсивность ионной бомбардировки; (7) концентрация атомов брома (n_{Br}); и (8) концентрация атомов хлора (n_{Cl}). Линии с символами – эксперимент, линии без символов – расчет.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика и механизмы плазмохимических процессов, определяющих стационарные электрофизические параметры плазмы в бинарной смеси NbBr/Cl_2 при варьировании соотношения ее компонентов были подробно рассмотрены нами в работе [15]. Так как результаты аналогичных исследований для трехкомпонентной смеси $\text{NbBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ при $y_{\text{Ar}} = \text{const}$ (рис. 1а–в) не имеют принципиальных отличий, ниже мы ограничимся лишь кратким обсуждением основных моментов применительно к актуальному набору входных параметров. В частности, увеличение температуры (средней энергии) электронов (рис. 1а) при замещении NbBr на Cl_2 однозначно обусловлено снижением потерь энергии в неупругих столкновениях электронов с частицами в газе. Причиной последнего эффекта являются высокие степени диссоциации молекул Cl_2 , обеспечивающие доминирование атомарных частиц в смесях с высоким содержанием хлора (рис. 2). Аналогичное поведение суммарной

концентрации положительных ионов (рис. 1б) является следствием роста скорости ионизации по причинам а) более высоких значений константы скорости $\text{R7: Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$ ($k_7 \sim 1.3 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$) по сравнению с $\text{R8: NbBr} + e \rightarrow \text{NbBr}^+ + 2e$ ($k_8 \sim 6.7 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$) и $\text{R9: Br} + e \rightarrow \text{Br}^+ + 2e$ ($k_9 \sim 6.1 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$); и б) увеличения констант скоростей ионизации всех нейтральных частиц из-за роста T_e . Очевидно, что такое изменение величины n_+ влечет за собой рост плотности ионного тока J_+ (рис. 1а) и потока ионов на обрабатываемую поверхность $\Gamma_+ \approx J_+/e$ ($8.7 \times 10^{15} - 1.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при $y_{\text{Cl}_2} = 0 - 50\%$). Последний эффект с избытком компенсирует противоположную тенденцию напряжения смещения $-U_{dc}$ (рис. 1в) и энергии бомбардирующих ионов ($\epsilon_i = 300 - 274 \text{ эВ}$ при $y_{\text{Cl}_2} = 0 - 50\%$), поэтому имеет место монотонное увеличение интенсивности ионной бомбардировки с ростом доли Cl_2 в исходной смеси. Данный вывод наглядно

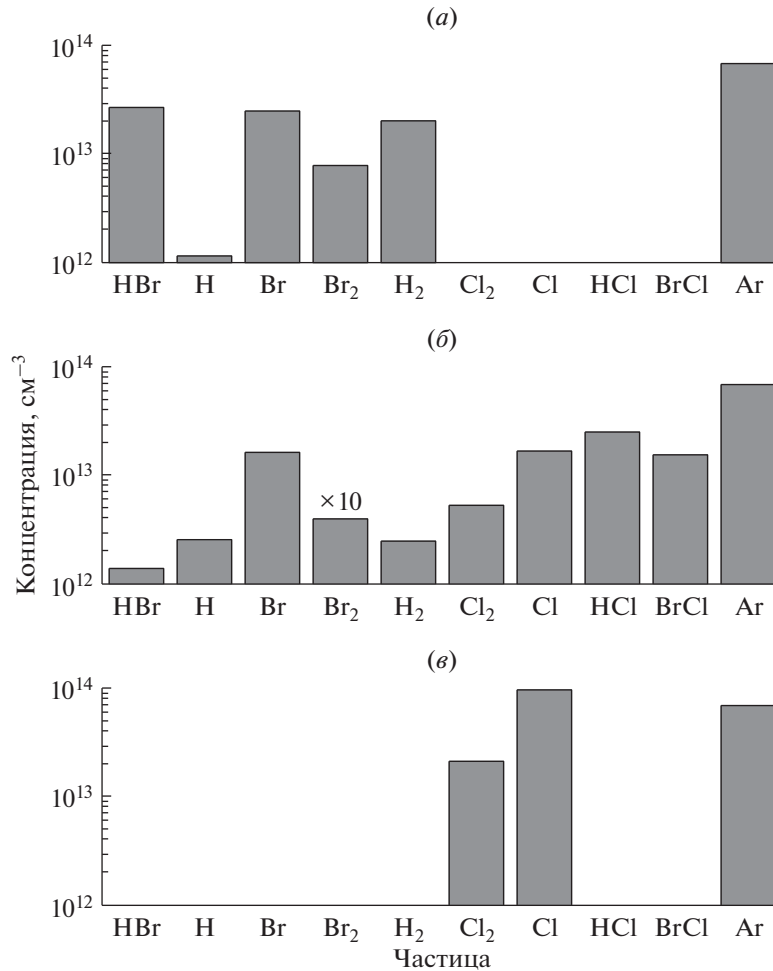


Рис. 2. Состав плазмы в плазме HBr/Cl₂/Ar при (а) $y_{Cl_2} = 0$ (смесь 50% HBr + 50% Ar); (б) $y_{Cl_2} = y_{HBr}$ (смесь 25% HBr + 25% Cl₂ + 50% Ar); и (в) $y_{HBr} = 0$ (смесь 50% Cl₂ + 50% Ar).

иллюстрируется характером изменения отслеживаемого параметра $\sqrt{M_i \varepsilon_i \Gamma_+}$ [9, 11] (рис. 1в). Концентрация электронов (рис. 1б) также следует изменению скорости ионизации, но демонстрирует чуть более резкий рост (в ~ 1.4 раза при $y_{Cl_2} = 0-50\%$) по сравнению с n_+ (в ~ 1.2 раза при $y_{Cl_2} = 0-50\%$). Данный эффект обусловлен снижением суммарной скорости гибели электронов в реакциях R3–R6 по причинам а) $k_6 \ll k_3, k_4$ из-за порогового характера прилипания электронов к молекулам HCl; и б) снижения суммарной концентрации электроотрицательных частиц из-за высоких степеней диссоциации молекул Cl₂, что обеспечивает $k_3 n_{HBr} + k_4 n_{Br_2} > k_5 n_{Cl_2}$.

При анализе кинетики нейтральных частиц было найдено, что основными источниками атомов брома в плазме 50% HBr + 50% Ar являются реакции R10: $HBr + e \rightarrow H + Br + e$ и R11: $Br_2 + e \rightarrow 2Br + e$. Заметный вклад второго процесса является следствием высокой вероятности (~ 0.5 [11])

и, как следствие, скорости гетерогенной рекомбинации R12: $2Br \rightarrow Br_2$. В то же время, выполнение условия $n_{Br} \gg n_H$ (рис. 2а) обеспечивается а) более высокой скоростью образования атомов брома в процессах электронного удара по причине $k_{10} \gg k_{12}$, где R12: $H_2 + e \rightarrow 2H + e$; и б) эффективной гибелью атомов водорода в объемных процессах R13: $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ ($k_{13} \sim 6.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_{\text{gas}} \sim 600 \text{ К}$ [20]) и R14: $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ ($k_{14} \sim 6.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_{\text{gas}} \sim 600 \text{ К}$ [20]). Так как продуктами R13 и R14 являются молекулы H₂ и HBr, особенностями состава плазмы в условиях $y_{Cl_2} = 0$ являются относительно низкие степени диссоциации молекул HBr и $n_{H_2} > n_{Br_2}$ (рис. 2а). Отметим, что качественно аналогичные результаты для плазмы смеси HBr/Ar были получены ранее в работах [11, 12, 15, 21, 22], в том числе – в условиях тлеющего разряда постоянного тока, возбуждаемого при давлениях ~ 1000 мтор. Очевидно, что “универсальность” свойств нейтральной ком-

поненты плазмы HBr по относительным концентрациям частиц обусловлена фундаментальными физико-химическими характеристиками молекул HBr, а также отсутствием принципиальных различий основных механизмов их химических превращений разрядах различной природы. Замещение HBr на Cl₂ снижает скорости образования атомов брома в процессах R10 и R11, но приводит к появлению альтернативных механизмов диссоциации бромсодержащих молекул при их взаимодействии с атомами хлора по реакциям R15: HBr + Cl → HCl + Br ($k_{15} \sim 2.0 \times 10^{-11}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ К [20]) и R16: Br₂ + Cl → BrCl + Cl ($k_{16} \sim 1.0 \times 10^{-10}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ К [20]). Это является причиной медленного (по сравнению с линейной зависимостью, отражающей изменение y_{Cl_2}) роста концентрации атомов хлора (рис. 1з), а также обеспечивает эффективную конверсию соответствующих реагентов в HCl и BrCl. В результате, доминирующими частицами газовой фазы при $y_{\text{Cl}_2} = 25\%$ (то есть при равных содержаниях Cl₂ и HBr в плазмообразующей смеси) становятся молекулы HCl (рис. 2б), при этом генерация атомов брома получает дополнительную поддержку со стороны R17: BrCl + H → HCl + Br ($k_{17} \sim 5.0 \times 10^{-12}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ К [20]) и R18: BrCl + Cl → Cl₂ + Br ($k_{18} \sim 4.0 \times 10^{-12}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ К [20]). Следствием этого является медленное (по сравнению с линейной зависимостью, отражающей изменение y_{HBr}) снижение концентрации атомов брома в плазме (рис. 1з). Отметим также, что высокие скорости образования атомов хлора по R19: Cl₂ + e → 2Cl + e ($k_{19} = 9.2 \times 10^{-9} - 1.1 \times 10^{-8}$ см³/с при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) в сочетании с относительно (по сравнению с атомами брома) низкими вероятностями гетерогенной рекомбинации R20: 2Cl → Cl₂ обеспечивают $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Cl}_2} > 1$ во всем исследованном диапазоне состава смеси (рис. 2б, в). Данный факт хорошо согласуется с результатами работ по экспериментальному исследованию и моделированию плазмы Cl₂ [18, 23, 24] для близких диапазонов условий по давлению газа и величине удельной вкладываемой мощности. Очевидно также, что выполнение условия $n_{\text{Cl}} > n_{\text{Br}}$ в крайних точках исследованного диапазона состава смеси означает увеличение концентрации химически активных частиц с ростом параметра y_{Cl_2} . Соответственно, суммарная плотность потока атомов галогенов $\Gamma_{\text{Br}} + \Gamma_{\text{Cl}}$ также увеличивается в диапазоне $2.7 \times 10^{17} - 1.6 \times 10^{18}$ см⁻² с⁻¹ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$.

Эксперименты показали, что скорости травления SiO₂ и Si₃N₄ монотонно возрастают с увеличением содержания хлора в плазмообразующей смеси, при этом при качественно близком характере

обеих зависимостей стабильно выполняется условие $R_{\text{Si}_3\text{N}_4} > R_{\text{SiO}_2}$ (рис. 3а). Тем не менее, при пересчете на плотность потока продуктов с обрабатываемой поверхности эти различия становятся менее существенными ($1.1 \times 10^{15} - 3.8 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹ для SiO₂ vs. $8.3 \times 10^{14} - 4.1 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹ для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) из-за значительно большей молярной массы нитрида кремния. Ранее в работах [6, 25] было показано, что наблюдаемая скорость реактивно-ионного травления представляет сумму скоростей физического распыления (R_{phys}) и ионно-стимулированной химической реакции (R_{chem}). Для оценки вклада первого слагаемого были измерены скорости травления SiO₂ и Si₃N₄ в плазме чистого аргона $R_{\text{phys,Ar}}$, которые составили ~ 7 нм/мин ($\sim 3.1 \times 10^{14}$ см⁻² с⁻¹) и ~ 15 нм/мин ($\sim 3.6 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹), соответственно. Это позволило определить коэффициенты распыления исследуемых материалов ионами аргона: $Y_{\text{S,Ar}^+} = R_{\text{phys,Ar}}/\Gamma_+$ (~ 0.06 для Si₃N₄ и ~ 0.05 для SiO₂ при энергиях бомбардирующих ионов ~ 300 эВ), оценить актуальные коэффициенты распыления для смесей переменного начального состава: $Y_{\text{S}} = Y_{\text{S,Ar}^+} \sqrt{m_+/m_{\text{Ar}^+}}$ и разделитьклады физической ($R_{\text{phys}} = Y_{\text{S}}\Gamma_+$) и химической ($R_{\text{chem}} = R - R_{\text{phys}}$) компонент скоростей травления. Отметим, что найденная нами величина $Y_{\text{S,Ar}^+}$ для диоксида кремния примерно в два раза ниже по сравнению с экспериментальными данными из работы [26]. По нашему мнению, такая ситуация отражает специфику свойств поверхности SiO₂, полученного методом осаждения из газовой фазы (малая дефектность, низкая шероховатость и высокая плотность упаковки частиц).

Из данных рис. 3а однозначно следует, что доминирующим механизмом травления SiO₂ и Si₃N₄ во всем исследованном диапазоне состава смеси является ионно-стимулированная химическая реакция, изменение скорости которой и определяет характер зависимостей $R = f(y_{\text{Cl}_2})$. В количественном плане, изменение R_{chem} при варьировании соотношения HBr/Cl₂ в исходной смеси (в ~ 4.5 раза для SiO₂ и в ~ 7.5 раза для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) является значительно более резким по сравнению с аналогичной зависимостью Γ_+ , но в целом соответствует поведению параметра $\Gamma_{\text{Br}} + \Gamma_{\text{Cl}}$. Это позволяет предположить, что реакция протекает в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц, когда деструкция оксидных или нитридных связей под действием ионной бомбардировки генерирует достаточно центров адсорбции для атомов галогенов. Принимая во внимание тот факт, что травление SiO₂ и Si₃N₄ в системах 50% HBr + 50% Ar и 50% Cl₂ + 50% Ar обеспечивается только атомами брома или хлора, отношение соответствующих скоростей травления к плотности потока атомов дает эффективные вероятности взаимодействия

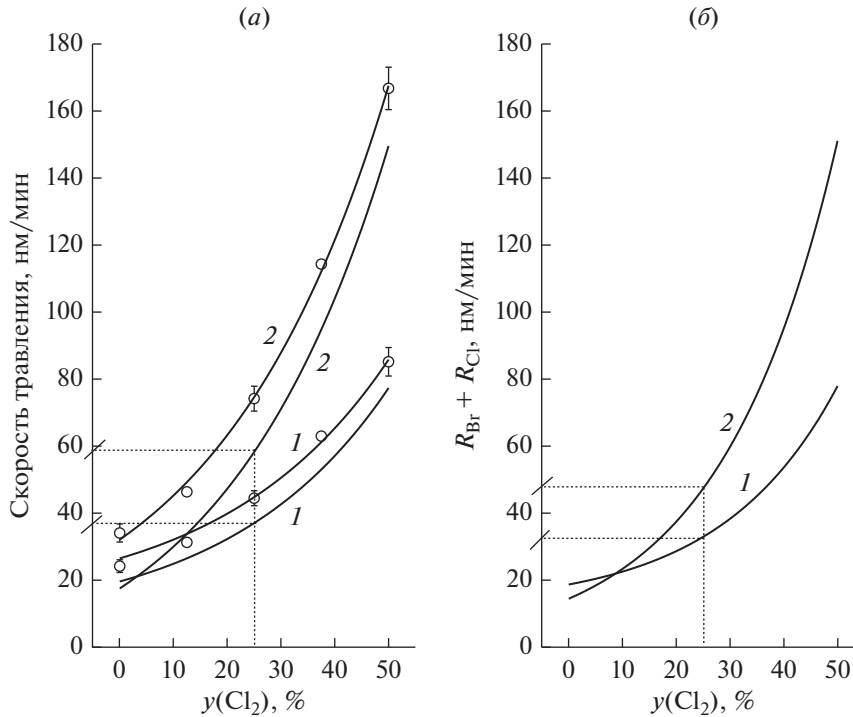


Рис. 3. Кинетика травления SiO_2 (1) и Si_3N_4 (2) в плазме $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. На рис. (а): измеренная скорость травления (R , линия + символы) и скорость ионно-стимулированной химической реакции (R_{chem} , линия), определенная как $R - R_{\text{phys}}$, где R_{phys} – скорость физического распыления. На рис. (б): скорость ионно-стимулированной химической реакции, определенная как сумма скоростей взаимодействия атомов брома (R_{Br}) и хлора (R_{Cl}).

$\gamma_{R,\text{Br}} = R_{\text{chem}}/\Gamma_{\text{Br}}$ (~ 0.0025 для SiO_2 и ~ 0.0019 для Si_3N_4 при $y_{\text{Cl}_2} = 0$) и $\gamma_{R,\text{Cl}} = R_{\text{chem}}/\Gamma_{\text{Cl}}$ (~ 0.0022 для SiO_2 и ~ 0.0023 для Si_3N_4 при $y_{\text{Cl}_2} = 50\%$). Близкие значения $\gamma_{R,\text{Br}}$ и $\gamma_{R,\text{Cl}}$ для каждого из исследуемых материалов хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований для кремния [6–8]. По нашему мнению, это подтверждает сделанное выше предположение о том, что наблюдаемая кинетика травления в обоих случаях отражает изменение совокупной скорости гетерогенных реакций $\text{Si} + x\text{Br} \rightarrow \text{SiBr}_x$ (R_{Br}) и $\text{Si} + x\text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_x$ (R_{Cl}). В то же время, расчеты суммарной скорости химического взаимодействия $R_{\text{Br}} + R_{\text{Cl}} = \gamma_{R,\text{Br}}\Gamma_{\text{Br}} + \gamma_{R,\text{Cl}}\Gamma_{\text{Cl}}$ (рис. 3б) показали, что для смесей, в которых присутствуют оба активных компонента, получаемые значения заметно ниже по сравнению с R_{chem} . Несколько улучшает, но не меняет принципиально ситуацию и предположение о том, что эффективные вероятности взаимодействия, найденные в индивидуальных газах-компонентах смеси, возрастают пропорционально параметру $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$. Таким образом, можно предположить существование дополнительного канала химического взаимодействия, вклад которого близок к максимальному в условиях $y_{\text{Cl}_2} \approx y_{\text{HBr}}$. По нашему мнению, в качестве такого канала может выступать взаимодействие с молекулами HCl , возможность

которого неоднократно отмечалась в работах по газовому (без возбуждения плазмы) травлению кремния [27, 28]. Однако точное выяснение данного вопроса требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияния соотношения HBr/Cl_2 на параметры газовой фазы и кинетику реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в плазме $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. Найдено, что замещение HBr на Cl_2 в условиях $p, W = \text{const}$ сопровождается увеличением а) температуры электронов (из-за снижения потерь энергии на колебательное и электронное возбуждение); б) плотности плазмы (из-за роста скорости ионизации и снижения электроотрицательности); в) интенсивности ионной бомбардировки (из-за роста плотности потока ионов) и г) суммарной концентрации атомов галогенов (из-за высоких степеней диссоциации молекул Cl_2 , обеспечивающих $n_{\text{Cl}} \gg n_{\text{Br}}$ при $y_{\text{Cl}_2} > 25\%$). Установлено, что вклад физического распыления в общую скорость травления SiO_2 и Si_3N_4 не превышает ~ 25 и $\sim 40\%$, соответственно, при этом основным механизмом процесса является ионно-стимулированная химическая реакция. Показано, что удовлетворительное модельное описание кинетики такой реакции обеспечивается предпо-

сылками об аддитивном эффекте атомов брома и хлора, а также прямо-пропорциональных зависимостях соответствующих вероятностей взаимодействия от интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Предполагается, что максимальное расхождение экспериментальной и расчетной скоростей в области 20–40% Cl_2 может быть обусловлено химической активностью молекул HCl .

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме НИР “11021060909091-4-1.2.1 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°C) (FNEF-2022-0006)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc., 2008. 479 p.
- Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press, 2000. 416 p.
- Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015. 116 p.
- Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005. 730 p.
- Roosmalen J., Baggerman J.A.G., H. Brader S.J. Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991. 345 p.
- Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H. Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl_2 + HBr etching of polysilicon // J. Vac. Sci. Technol. 2002. V. 20. P. 2106–2114.
- Vitale S.A., Chae H., Sawin H.H. Silicon etching yields in F_2 , Cl_2 , Br_2 , and HBr high density plasmas // J. Vac. Sci. Technol. 2001. V. 19. P. 2197–2206.
- Cheng C.C., Guinn K.V., Herman I.P., Donnelly V.M. Competitive halogenation of silicon surfaces in HBr/ Cl_2 plasmas studied with xray photoelectron spectroscopy and in situ, realtime, pulsed laserinduced thermal desorption // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1970–1976.
- Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. Comparative Study of Cl_2 + O_2 and HBr + O_2 Plasma Chemistries in Respect to Silicon Reactive-Ion Etching Process // Vacuum. 2021. V. 186. P. 110043(1–10).
- Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.-H. Kinetics and Mechanisms of Reactive-Ion Etching of Si and SiO_2 in a Plasma of a Mixture of HBr + O_2 // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 6. P. 403–408.
- Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF_4 , Cl_2 and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39–48.
- Efremov A.M., Murin D.B., Betelin V.B., Kwon K.-H. Special Aspects of the Kinetics of Reactive Ion Etching of SiO_2 in Fluorine-, Chlorine-, and Bromine-Containing Plasma // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 2. P. 94–102.
- Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008. 230 p.
- Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H. On Relationships Between Gas-Phase Chemistry and Reactive-Ion Etching Kinetics for Silicon-Based Thin Films (SiC , SiO_2 and Si_xN_y) in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures // Materials. 2021. V. 14. P. 1432(1–27).
- Efremov A., Kim Y., Lee H.W., Kwon K.H. A comparative study of HBr-Ar and HBr- Cl_2 plasma chemistries for dry etch applications // Plasma Chem. Plasma Proc. 2011. V. 31. № 2. P. 259–271.
- 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.
- Kota G.P., Coburn J.W., Graves D.B. The recombination of chlorine atoms at surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. № 1. P. 270–277.
- Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I. On the applicability of self-consistent global model for the characterization of Cl_2/Ar inductively coupled plasma // Microelectron. Eng. 2007. V. 84. P. 136–143.
- 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. P. 48–55.
- NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/> (20.11.2022)
- 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_2) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 5. P. H574–H579.
- Smirnov A.A., Efremov A.M., Svetsov V.I. Effect of Additions of Ar and He on the Parameters and Composition of the HBr Plasma // Russian Microelectronics. 2010. V. 39. № 5. P. 366–375.
- Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K.H., Kwon K.-H. Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl_2/X (X=Ar, He, N_2) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. D777–D782.
- Malyshev M.V., Donnelly V.M., Kornblit A., Ciampa N.A. Percent dissociation of Cl_2 in inductively coupled chlorine-containing plasmas // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 137–141.
- 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. № 4. P. 1243–1257.
- Seah M.P., Nunney T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 25. P. 253001(1–24).
- Dominguez C., Pastor G., Dominguez E. Low pressure chemical etching of silicon by HCl/Cl_2 gas mixture // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 143. № 1. P. 199–202.
- Isheden C., Hellstrom P.-E., Radamson H.H., Zhang S.-L., Ostling M. Selective Si Etching Using HCl Vapor // Physica Scripta. 2004. V. T114. P. 107–109.