

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 50, номер 1, 2021

---

---

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Влияние условий нанесения и ионно-плазменной обработки тонких пленок кобальта на их электросопротивление	
<i>И. И. Амиров, Р. В. Селюков, В. В. Наумов, Е. С. Горлачев</i>	3
Металлизация переходных отверстий в кремниевых пластинах для создания трехмерных микроструктур	
<i>А. И. Воробьева, В. А. Лабунов, Е. А. Уткина, Д. В. Грапов</i>	10
Влияние растекания резиста при его сухом электронно-лучевом травлении на латеральное разрешение	
<i>А. Г. Исаев, Ф. А. Сидоров, А. Е. Рогожин</i>	21
Кинетика объемных и гетерогенных процессов в плазме смеси $C_4F_8 + O_2 + Ar$	
<i>А. М. Ефремов, Д. Б. Мурин, А. М. Соболев, К.-Н. Кwon</i>	27
Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы	
<i>С. Д. Бринкевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович</i>	36
Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы хлороводорода с хлором и гелием	
<i>С. А. Пивоваренок, Д. Б. Мурин, Д. В. Ситанов</i>	43

---

## МАТЕРИАЛЫ

Экспериментальное исследование влияния пористости тонкопленочных анодов на основе кремния на их зарядно-разрядные характеристики	
<i>Т. Л. Кулова, Л. А. Мазалецкий, А. А. Мироненко, А. С. Рудый, А. М. Скундин, Ю. С. Торцева, И. С. Федоров</i>	49

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование криогенного травления: модель с отложенной десорбцией	
<i>М. К. Руденко, А. В. Мяконьких, В. Ф. Лукичев</i>	58

---

## ПРИБОРЫ

Влияние технологических примесей на электрофизические параметры МОП-транзистора	
<i>В. Б. Оджаев, А. Н. Петлицкий, В. С. Просолович, В. А. Филипеня, В. Ю. Явид, Ю. Н. Янковский</i>	68
Прецессия доменной стенки в узком магнитном нанопроводе	
<i>О. С. Трушин, Н. И. Барабанова</i>	74
Вниманию авторов	80

---

---



**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ И ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ  
ОБРАБОТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА  
НА ИХ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ**© 2021 г. И. И. Амиров<sup>а, \*</sup>, Р. В. Селюков<sup>а</sup>, В. В. Наумов<sup>а</sup>, Е. С. Горлачев<sup>а</sup><sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской АН,  
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

\*E-mail: ldamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 16.07.2020 г.

Принята к публикации 16.07.2020 г.

Проведены исследования удельного электрического сопротивления  $\rho$  пленок кобальта толщиной 10–55 нм, полученных в разных режимах магнетронного нанесения на пластины  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и последующей их ионно-плазменной обработки. Пленки Co толщиной 42 нм с минимальным  $\rho$ , равным  $9.8 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ , были получены при температуре 600 К, что сравнимо с  $\rho$  объемного металла. Обработка поверхности пленок Co в плотной аргоновой плазме с энергией ионов около 20 эВ при комнатной температуре приводила к увеличению удельного сопротивления, в то время как при  $T \sim 500 \text{ К}$  наблюдалось как уменьшение, так и увеличение  $\rho$ . Такое изменение сопротивления обусловлено комплексным воздействием ионной бомбардировки и температуры. Обсуждается механизм влияния ионно-плазменной обработки на электропроводность пленки Co.

DOI: 10.31857/S0544126921010038

**ВВЕДЕНИЕ**

С переходом в суб-10 нм область технологии интегральных схем (ИС) становится необходимым использование в качестве материала металлизации Co, Ru [1–3], поскольку при таких размерах элементов удельное электрическое сопротивление  $\rho$  обычно используемой меди резко увеличивается из-за размерного эффекта, связанного со средней длиной свободного пробега электрона  $\lambda$ , равного для Cu 39 нм [3]. Значение  $\lambda$  для Co и Ru намного меньше (11.8 и 6.6 нм соответственно). Кроме того, замена меди на более тугоплавкий Co повысит надежность металлизации, что делает Co одним из наиболее перспективных металлов межсоединений элементов ИС [4–9]. Удельное сопротивление тонких пленок металлов зависит от способа их нанесения. Поэтому в настоящее время проводятся интенсивные исследования процессов осаждения тонких пленок металлов с минимальным удельным электрическим сопротивлением. Их наносят методами плазмохимического газофазного осаждения [3, 5, 6] магнетронного распыления [7, 10] и электрохимического осаждения [11–13]. Большой интерес представляет магнетронный метод нанесения пленок, который широко используется в технологии нанoeлектроники. Исследование электропроводности пленок Co, полученных импульсным магне-

тронным нанесением [10] показало, что удельное сопротивление пленок Co толщиной 6 и 40 нм равнялось 35 и 14  $\text{мкОм} \cdot \text{см}$  соответственно, т.е. было сравнимо с электропроводностью объемного Co ( $6.8 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ ). Одним из подходов к уменьшению сопротивления тонких металлических пленок является проведение их термического отжига в инертном газе или водороде [7, 14]. В результате такого отжига удаляется оксидная пленка металла, изменяются микроструктура и шероховатость, которые определяют сопротивление пленок [15–17]. Шероховатость поверхности пленки можно уменьшить также путем низкоэнергетического ее распыления в плазме инертного газа. Так, было показано, что при распылении пленки платины при энергии ионов  $\text{Ar}^+$  200 эВ ее шероховатость уменьшается [18]. Однако ионная бомбардировка может повлиять на проводимость пленки металла в результате привнесенной дефектности [19]. Целью данной работы – исследование условий получения тонких (10–55 нм) пленок Co методом магнетронного нанесения с минимальным удельным электрическим сопротивлением, а также исследование влияния на  $\rho$  пленки низкоэнергетической (20–150 эВ) ионной бомбардировки в плотной плазме ВЧИ разряда в Ar.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

При нанесении пленок Co на установке магнетронного распыления SCR-650 (Alcatel) использовали мишень Co чистотой 99.95% и Ag чистотой 99.995%. Остаточное давление составляло  $5 \times 10^{-5}$  Па, рабочее давление Ar –  $2 \times 10^{-3}$  Па. Мощность ВЧ магнетрона равнялась 300 Вт. Пленки Co толщиной  $h = 10–55$  нм осаждали на поверхность окисленных (толщина SiO<sub>2</sub> 980 нм) пластин Si КДБ-10 (100) диаметром 100 мм в четырех режимах. В режимах 1 и 2 нанесение Co проводили при температуре 600 К без подачи напряжения на подложку (пластина находилась на плавающем потенциале) (режим 1) и с подачей ВЧ смещения, при этом постоянная составляющая напряжения на подложке была –20 В относительно корпуса (режим 2). В режимах 3 и 4 осаждение пленки проводили при температуре 300 К также без смещения (режим 3) и со смещением (режим 4). Образцами служили пластинки Si/SiO<sub>2</sub> с нанесенными пленками Co разной толщины, размером 10 × 10 мм, которые вырезались из кремниевых пластин. Время осаждения 50 нм пленок было 680 с.

Анализ морфологии поверхности пленок проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Supra-40 (Carl Zeiss), а также с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) СММ-2000ВАК (ОАО “Завод ПРОТОН-МИЭТ”). Для АСМ измерений использовались кантилеверы CSG01 (НТ-МДТ). С помощью дифрактометра ДРОН-3М проводилась съемка  $\theta-2\theta$  дифрактограмм. Поверхностный состав пленок определяли методом Оже-электронной спектроскопии (РНИ-660, Perkin-Elmer). Поверхностное сопротивление  $R_s$  пленок Co определяли четырехзондовым методом с помощью вольтметра В7-21 и источника тока ПЗ21. Из измерений поверхностного сопротивления  $R_s$  и толщины  $h$  определяли удельное электрическое сопротивление  $\rho$  по формуле:

$$\rho = R_s h = \frac{\pi U}{\ln 2 I} h. \quad (1)$$

Погрешность определения  $\rho$  определялась, главным образом, погрешностью измерения толщины пленки. Толщину пленки измеряли профилометром TALYSTER, а также с помощью СЭМ на сколе пластины Si с нанесенной пленкой Co.

Обработку образцов проводили в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления ( $f = 13.56$  МГц, 1 кВт). Конструкция реактора подробно описана в [20]. Образец на Al держателе (пластина диаметром 150 мм, толщиной 2.2 мм) загрузался в реакционную камеру через шлюзовую камеру на электрод, на который подавали ВЧ смещение от отдельного ВЧ генератора ( $f = 13.56$  МГц, 600 Вт). При подаче ВЧ мощности смещения на

электроде устанавливался постоянный отрицательный потенциал самосмещения, который определял энергию падающих ионов [20]. В случае обработки поверхности без подачи ВЧ смещения, образец в плазме находился под плавающим потенциалом. При этом энергия бомбардирующих поверхность ионов была ~20 эВ. Ионно-плазменную обработку осуществляли при низкой (~300 К) и высокой температуре (~500 К). Образец нагревался плазмой до такой температуры в процессе обработки, если он лежал на держателе без обеспечения какого-либо теплоотвода. Низкую температуру образца поддерживали путем установления его на Al держателе на теплопроводящей вакуумной смазке. Охлаждение Al держателя осуществлялось путем подачи гелия в зазор между ним и охлаждаемым электродом под давлением около 10 Торр. Условия проведения эксперимента были следующими: рабочее давление было равно 0.08 Па, расход Ar был равен 10 ст. см<sup>3</sup>/мин, ВЧ мощность на индукторе составляла 800 Вт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения  $\rho$  пленок Co показали, что в зависимости от режима их нанесения оно изменялось в диапазоне 9.8–19.4 мкОм · см (табл. 1). Пленки с минимальным  $\rho$  были получены при температуре 600 К без смещения и со смещением (режимы 1 и 2). При нанесении пленки без смещения (режим 1)  $\rho$  пленки толщиной 42 нм равнялось 9.8 мкОм · см. Это не намного превышало  $\rho$  объемного Co и было меньше  $\rho$  пленки такой же толщины, полученной в высокоплотной плазме магнетронного разряда (14 мкОм · см) [10]. При высокой температуре подача постоянного смещения (режим 2) приводила к увеличению  $\rho$ . Сопротивление пленки Co, полученной при низкой температуре (режим 3) было почти в два раза больше  $\rho$  пленки, полученной при высокой температуре (режим 1). При  $T = 300$  К, подача ВЧ смещения, наоборот, приводила к уменьшению  $\rho$  (режим 4). Такое различие в электропроводности пленок могло быть обусловлено их разной микроструктурой и/или разной шероховатостью. Однако, как показано далее, шероховатость пленок Co в нашем эксперименте была приблизительно одинаковой.

Дифрактограммы не выявили кристаллической фазы в пленках, осажденных при 300 К, что характеризует такие пленки как рентгеноаморфные. На дифрактограммах пленок, осажденных при 600 К, наблюдался пик при  $2\theta \approx 44.5^\circ$ , который может соответствовать дифракционному максимуму (0002) hcp фазы или максимум (111) метастабильной fcc фазы Co [21]. Для режима 1 интегральная ширина пика  $\beta$  равна  $0.65^\circ$ , для режима 2 –  $0.7^\circ$ . Оценка среднего размера области когерентного рассеяния с помощью формулы Шеррера дает для режима 1 значение 15 нм, для

Таблица 1. Параметры осаждения и характеристики пленок Со

Режим	$T$ осаждения, К	Смещение на подложке, В	Скорость нанесения, нм/с	$h$ , нм	$\rho$ , мкОм · см	$I$ , отн. ед.	$\beta$ , град
1	600	Плавающий потенциал	0.06	42	$9.84 \pm 0.07$	148	0.65
2	600	–20	0.06	43	$12.77 \pm 0.04$	32	0.70
3	300	Плавающий потенциал	0.08	55	$19.36 \pm 0.11$	–	–
4	300	–20	0.07	49	$17.55 \pm 0.04$	–	–

режима 2 – 14 нм. Интегральная интенсивность дифракционного пика  $I$  для режима 1 оказалась в 4.5 раз выше, чем для режима 2, что свидетельствует о меньшей дефектности пленки, приготовленной в режиме 1. Таким образом, меньшее значение  $\rho$  для пленок, осажденных при 600 К, может быть обусловлено большим размером зерна по сравнению с пленками, осажденными при 300 К. Этой же причиной можно объяснить меньшее  $\rho$  для пленки, полученной в режиме 1 по сравнению с режимом 2.

Высокая электропроводность полученных в режиме 1 нанометровых пленок Со может свидетельствовать, что пленки имеют достаточно гладкую поверхность. Основной причиной увеличения  $\rho$  является рассеяние электронов на поверхности и границах зерен. Зависимость удельного сопротивления пленок от толщины описывается классическими моделями Фукса и Зондхеймера [3, 22] и Мэйадаса–Шатцкеса (МШ) [23]. В рамках упрощенной модели ФЗ удельное сопротивление пленки определяется уравнением (2) [3, 22].

$$\rho/\rho_0 = 1 + \frac{3\lambda(1-p)}{8h}, \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – удельное сопротивление объемного материала,  $p$  – параметр рассеяния, определяемый как среднее значение коэффициентов зеркального отражения от нижней и верхней поверхности пленки, изменяющийся в диапазоне от 0 до 1. В нашем случае выражение (2) неудовлетворительно аппроксимирует экспериментальные данные, так как оно не позволяет учесть микроструктуру пленки. В случае нанокристаллической пленки необходимо учитывать рассеяние электронов на границах зерен, что можно сделать с помощью модели МШ. В случае, когда длина свободного пробега меньше толщины пленки ( $\lambda < h$ ) удельное сопротивление пленки описывается выражением (3) [10, 23]:

$$\rho/\rho_0 = \frac{1}{1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + 1/\alpha)}. \quad (3)$$

Параметр  $\alpha$  в (3) определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} \frac{R}{1-R}, \quad (4)$$

где  $R$  – коэффициент отражения от границы зерна,  $d$  – средний латеральный размер зерна. Расчет зависимости удельного сопротивления пленки толщиной 17–48 нм ( $\lambda < h$ ) в рамках модели МШ позволил определить параметр  $\alpha$ . Было найдено, что для толщин пленок равных 17–30 нм параметр  $\alpha = 1.5$ , а для  $h = 48$  нм  $\alpha = 1.2$ . Уменьшение  $\alpha$  можно объяснить увеличением  $d$  при увеличении  $h$ . Если принять  $\lambda = 11.8$  нм, то для 42 нм пленки при  $d = 10$  нм, получаем значение  $R = 0.5$ . Для сравнения, в [10] для тонких пленок Со разной плотности было получено  $R = 0.33–0.75$ , причем, большие значения  $R$  характерны для более плотных пленок.

Необходимо отметить, что на поверхности Со всегда присутствует естественная окисная пленка нанометровой толщины [10]. Наличие такой пленки приводит к увеличению сопротивления пленки Со, например, нами было найдено, что измеренное  $\rho$  пленок кобальта толщиной менее 20 нм увеличивается на 9–24% при нахождении на атмосфере. Анализ состава исходных пленок Со методом оже-электронной спектроскопии, а также пленок после плазменной обработки показал, что атомарное содержание С, О, Со на их поверхности было, приблизительно, одинаково и составляло 42, 36 и 23% соответственно. Таким образом, окисление пленки в результате ионно-плазменной обработки можно исключить.

Таким образом, пленки Со с наименьшим  $\rho$  можно получить при ее нанесении в режиме 1 при высокой температуре, так как при низкой температуре (режим 3) их электропроводность была почти в два раза меньше. Однако на практике нанесение пленок предпочтительнее выполнять при низкой температуре, хотя при этом их электропроводность меньше (см. табл. 1). Поэтому влияние ионно-плазменной обработки Ag на электропроводность проводили для пленки толщиной 46 нм и  $\rho = 30$  мкОм · см, полученной при низкой температуре (режим 3). Эксперименты с ее утонением до 22–24 нм путем распыления ионами с энергией 50, 75, 100 и 150 эВ показали, что их удельное электрическое сопротивление было приблизительно одинаковым и равнялась 32–35 мкОм · см. Поэтому можно полагать, что бомбардировка поверхности ионами с энергией 50–150 эВ не приводит к изменению шероховатости пленки.

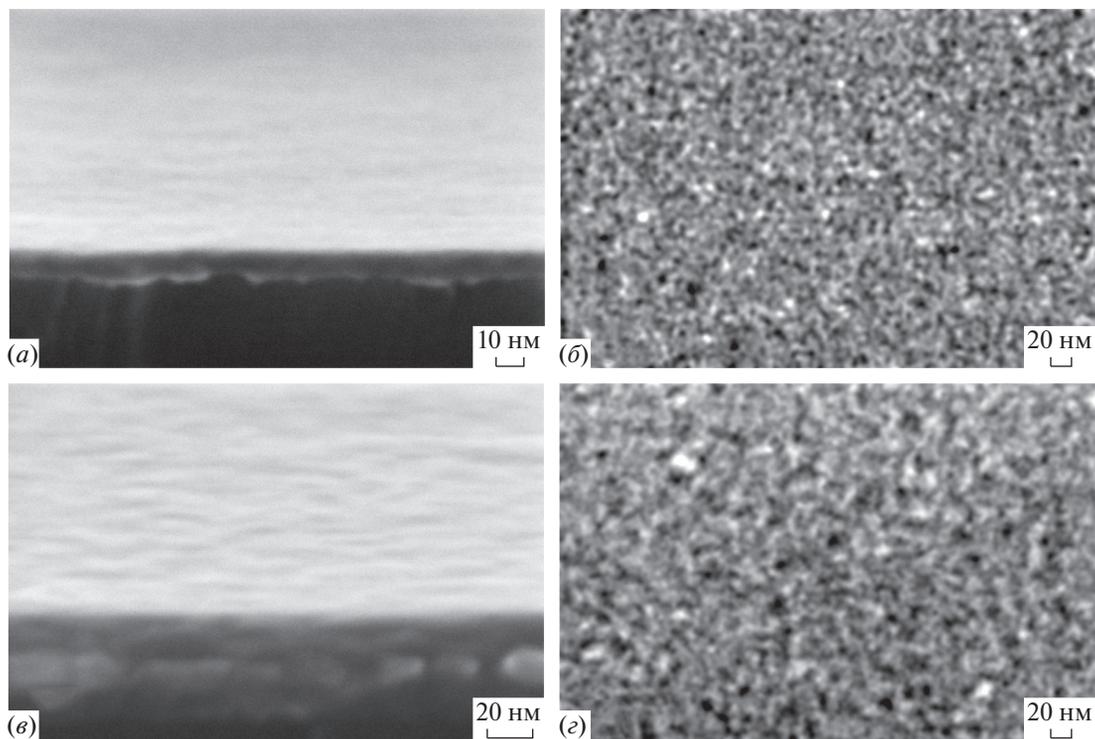


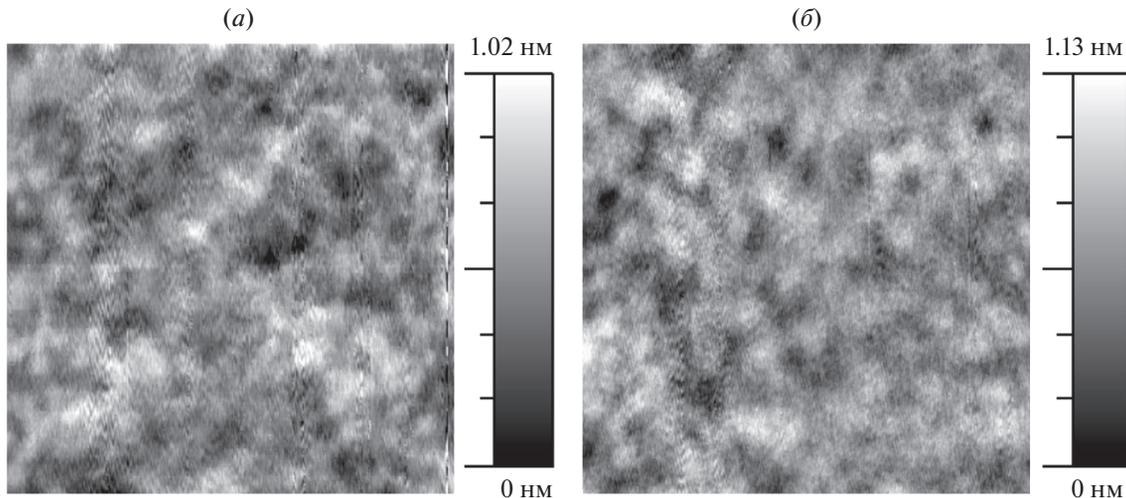
Рис. 1. СЭМ изображения пленки Co толщиной 10 нм (а, б) и 42 нм (в, г), осажденной в режиме 3.

Анализ морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных пленок показал, что в разных режимах нанесенные пленки Co толщиной 42–55 нм были гладкими. На рис. 1 приведены СЭМ изображения поверхности и скола пленки Co толщиной 10 и 42 нм, полученных в режиме 3. Из СЭМ данных для сколов было установлено, что пленка Co толщиной 42 нм была нанокристаллической с характерным размером зерна равным 10–20 нм. Размеры зерен пленки толщиной 10 нм были ~10 нм. Анализ морфологии поверхности методом АСМ показал, что шероховатость поверхности пленки Co толщиной 10 нм не превышала 0.3 нм (рис. 2а). Эти результаты подтверждали, что исходные нанокристаллические пленки Co были достаточно гладкими. Сравнение с литературными данными показало, что их шероховатость была сравнима с шероховатостью поверхности пленок Co, полученных при импульсном магнетронном напылении (0.2 нм) [11] и была намного меньше, чем при газофазном осаждении (1 нм) [8]. Средний латеральный размер зерна согласно АСМ измерениям был равен приблизительно 30 нм, что завышено по сравнению с данными СЭМ. Причиной данного расхождения может быть недостаточная разрешающая способность, достигнутая при АСМ измерениях.

Влияние ионной обработки на электросопротивление пленок определяли также из сравнения

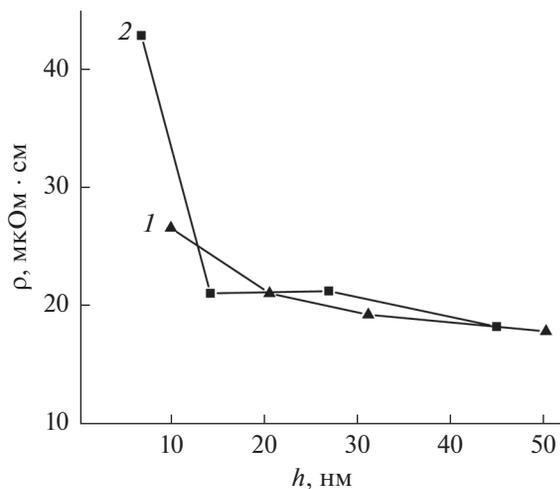
$\rho$  исходных пленок разной толщины (10, 20, 30 и 50 нм), полученных в режиме 3 с  $\rho$  этих пленок после разной длительности их плазменной обработки при энергии ионов ~20 эВ. При этом утонения пленки Co не происходило, так как энергия ионов была меньше порога распыления металла. Нанесение пленок Co различной расчетной толщиной (10, 20, 30 и 50 нм) в режиме 3 показало, что их удельное сопротивление слабо уменьшалось с увеличением толщины (рис. 3 зависимость 1). Серия кратковременных (по 26 с) распылений этих пленок при энергии 50 эВ, в процессе которых толщина пленок каждый раз уменьшалась на 3–6 нм, показало, что электросопротивление резко увеличилось при толщине пленки <10 нм (рис. 3, зависимость 2). При  $h > 15$  нм удельное сопротивление исходных пленок Co и пленок, полученных в результате распыления совпадали (рис. 3). Эти результаты свидетельствовали, что кратковременная низкоэнергетическая ионная бомбардировка не приводила к изменению их сопротивления.

Многочисленная обработка поверхности пленок Co толщиной 10, 20, 30 нм при  $T = 300$  К и энергии ионов 20 эВ с длительностью каждой обработки 360 с с последующим выносом образца на атмосферу между циклами обработки, показала, что  $\rho$  монотонно увеличивалось (рис. 4). Причем, чем меньше была толщина пленки, тем сильнее было увеличение  $\rho$  пленки. Однако при обработке образцов, температура которых в плазме уве-



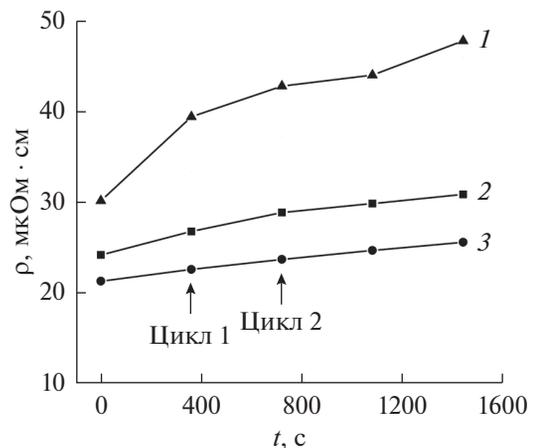
**Рис. 2.** АСМ изображения поверхности исходной (а) и подвергнутой серии ионно-плазменных обработок (б) пленки Со толщиной 10 нм. Размер кадров –  $500 \times 500$  нм.

личивалась до 500 К, наблюдался другой характер изменения  $\rho$  (рис. 5). Многократная обработка поверхности пленок разной толщины в плазме Ag в течение 30 мин с длительностью обработки 240 с на каждом цикле показала, что удельное сопротивление пленок толщиной 40, 50 и 55 нм после каждого цикла обработки могло и увеличиваться, и уменьшаться. Удельное сопротивление пленок Со после первых двух циклов обработки увеличилось, а затем резко уменьшилось. Далее сопротивление снова увеличивалось, затем падало. С увеличением числа обработок изменение  $\rho$  уменьшалось. При этом наблюдалась общая тенденция к увеличению  $\rho$ .

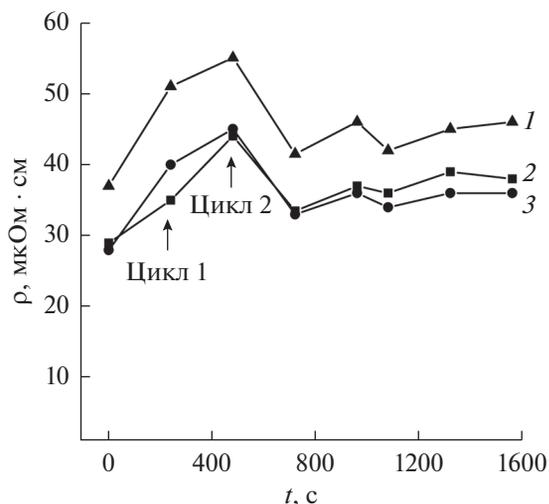


**Рис. 3.** Зависимость удельного сопротивления пленок Со от их толщины. 1 – исходные пленки, 2 – утоненные в результате ионно-плазменного распыления.

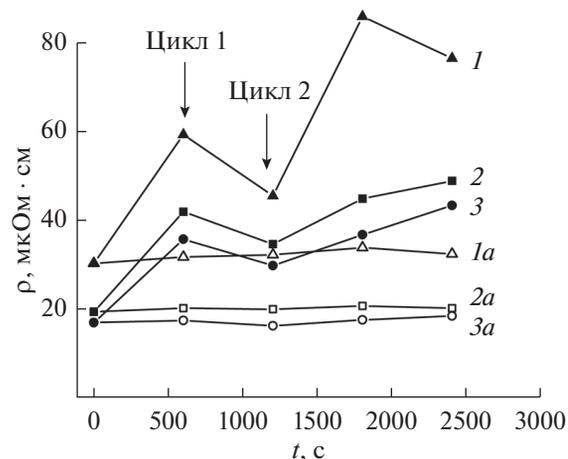
Обработка поверхности более тонких пленок Со в течение 40 мин с длительностью каждого цикла обработки 10 минут показала, что изменения  $\rho$  пленок толщиной 10, 20 и 30 нм от цикла к циклу были более сильными (рис. 6). В течение первых четырех циклов обработки наблюдалось периодическое увеличение и уменьшение  $\rho$  с общей тенденцией его возрастания. Наибольшее увеличение сопротивления наблюдалось для пленки 10 нм. Оно возрастало почти в три раза, в то время как для пленок толщиной 20 и 30 нм, приблизительно, в два раза. Такое увеличение  $\rho$  нельзя объяснить нагревом пленки, так как оно не изменялось, если образцы помещались на подложкодержателе перевернутыми (зависимости



**Рис. 4.** Зависимость удельного сопротивления пленок Со разной толщины от времени обработки в плазме Ag при комнатной температуре. 1 –  $h = 10$  нм, 2 –  $h = 20$  нм, 3 –  $h = 30$  нм.



**Рис. 5.** Изменение удельного сопротивления пленок Co толщиной: 1 – 40 нм, 2 – 50 нм, 3 – 55 нм от времени циклической обработки их в плазме Ag при энергии ионов 20 эВ при температуре ~500 К.



**Рис. 6.** Изменение удельного сопротивления пленок Co толщиной: 1, 1a – 10 нм, 2, 2a – 20 нм, 3, 3a – 30 нм от времени циклической обработки их в плазме Ag при температуре ~500 К. 1, 2, 3 – плазменный отжиг, 1a, 2a, 3a – термический отжиг.

1a-3a, рис. 6). В этом случае пленка также нагревалась в плазме (вакуумный отжиг) до температуры равной, приблизительно, 500 К, но не подвергалась ионной бомбардировке.

Монотонное увеличение  $\rho$  пленки Co с увеличением времени плазменной обработки (рис. 4) при комнатной температуре может быть обусловлено изменением кристаллической структуры пленки, уменьшением размеров зерен Co при ионной бомбардировке. Немонотонный характер изменения  $\rho$ , который возникает только при совместном воздействии двух факторов – ионной бомбардировки и температуры (рис. 5, 6) может объясняться релаксационными процессами в пленке, связанными с изменением микроструктуры в результате охлаждения образца при выносе его на атмосферу. Релаксационные процессы, возникающие после прекращения ионного воздействия, наблюдали, например, при исследовании внутренних напряжений в пленке Pt [24], а удельное электрическое сопротивление связано с напряжениями в пленке [16]. Увеличение  $\rho$  пленки не могло быть связано с внедрением Ag в пленку, так при энергии ионов ниже порога распыления они не могли проникнуть в пленку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния условий нанесения пленок Co толщиной 10–55 нм магнетронным методом на их электросопротивление, а также влияние ионно-плазменной обработки на  $\rho$  пленок показало следующее.

Во всех исследованных режимах нанесения пленок Co они были достаточно гладкими. Шероховатость поверхности была не более 0.3 нм.

Наименьшее  $\rho$  пленки Co толщиной ~40 нм, равное 9.8 мкОм·см было при ее нанесении при повышенной температуре (600 К). При  $T = 300$  К и слабой ионной бомбардировке оно было приблизительно в два раза больше.

Низкоэнергетическая ионная бомбардировка поверхности не влияла на шероховатость поверхности пленок Co. Обработка поверхности пленок Co в плотной плазме Ag с энергией ионов ниже порога распыления при  $T = 300$  К приводила к монотонному увеличению  $\rho$ .

Ионно-плазменная обработка пленок Co при  $T \approx 500$  К приводила как к уменьшению, так и увеличению  $\rho$  после каждого цикла обработки. Такое изменение удельного сопротивления обусловлено комплексным воздействием ионной бомбардировки и температуры, которое происходит в процессе плазменной обработки. Оно объясняется релаксационными процессами в пленке, связанными с перестройкой дефектов, границ зерен, уменьшением их размеров после каждого цикла обработки и выноса образца на атмосферу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-27017 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vyas A.A., Zhou C., Yang C.Y.* On-chip interconnect conductor materials for end-of-roadmap technology nodes // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2018. V. 17. № 1. P. 4–10.
2. *Gall D.* Metals for low-resistivity interconnects // Proceedings of the IEEE International Interconnect Tech-

- nology Conference (ИИТС). Santa Clara. 2018. P. 157–159.
3. Gall D. Electron mean free path in elemental metals // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. № 8. 085101.
  4. Van der Veen M.H., Vandersmissen K., Dictus D., Demuyneck S., Liu R., Bin X., Nalla P., Lesniewska A., Hall L., Croes K. Cobalt bottom-up contact and via prefill enabling advanced logic and DRAM technologies // *IEEE International Interconnect Technology Conference and IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (ИИТС/МММ)*. 2015. P. 25–28.
  5. Bekiaris N., Wu Z., Ren H., Naik M., Park J.H., Lee M., Ha T.H., Hou W., Bakke J.R., Gage M., Wang Y., Tang J. Cobalt Fill for Advanced Interconnects // *IEEE International Interconnect Technology Conference (ИИТС)*. 2017. P. 1–3.
  6. Dutta S., Beyne S., Gupta A., Kundu S., Van Elshocht S., Jamieson G., Bömmels J., Wilson C.J., Tökei Z., Adelman C. Sub-100 nm<sup>2</sup> Cobalt Interconnects // *IEEE Electron Device Letters*. 2018. V. 39, № 5. P. 731–734.
  7. Milosevic E., Kerdsonpanya S., McGahay M.E., Zangiabadi A., Barmak K., Gall D. Resistivity scaling and electron surface scattering in epitaxial Co(0001) layers // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. № 24. P. 245105.
  8. Wislicenus M., Liske R., Gerlich L., Vasilev B., Preusse A. Cobalt advanced barrier metallization: A resistivity composition analysis // *Microelectronic Engineering*. 2015. V. 137. P. 11–15.
  9. Pacco A., Akanishi Y., Le Q.T., Kesters E., Murdoch G., Holsteyns F. Controlled cobalt recess for advanced interconnect metallization // *Microelectronic Engineering*. 2019. V. 217. 111131.
  10. Jablonka L., Riekehr L., Zhang Z., Zhang S.-L., Kubart T. Highly conductive ultrathin Co films by high-power impulse magnetron sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 4. P. 043103.
  11. Hu Y., Huang Q. Effects of dimethylglyoxime and cyclohexane dioxime on the electrochemical nucleation and growth of cobalt // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. № 1. D3175–D3181.
  12. Kelly J., Kamineni V., Lin X., Pacquette A., Hopstaken M., Liang Y., Amanapu H., Peethala B., Jiang L., Demarest J., Shobha H., Raymond M., Haran B. Annealing and impurity effects in Co thin films for MOL Contact and BEOL metallization // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. № 1. D3100–D3109.
  13. Wu J., Wafula F., Branagan S., Suzuki H., van Eisdén J. Mechanism of cobalt bottom-up filling for advanced node interconnect metallization // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. № 1. D3136–D3141.
  14. Ezzat S.S., Mani P.D., Khaniya A., Kaden W., Gall D., Barmak K., Coffey K.R. Resistivity and surface scattering of (0001) single crystal ruthenium thin films // *J. Vac. Sci. Technol.* 2019. V. A. 37. № 3. 031516.
  15. Namba Y. Resistivity and temperature coefficient of thin metal films with rough surface // *Jap. J. Appl. Phys.* 1970. V. 9. № 11. P. 1326–1329.
  16. Чонра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. М. Мир. 1972. P. 434.
  17. Josell D., Brongersma S.H., Tokei Z. Size-dependent resistivity in nanoscale interconnects // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2009. V. 39. P. 231–254.
  18. Амиров И.И., Наумов В.В., Изюмов М.О., Селюков Р.С. Влияние энергии ионов на морфологию поверхности пленки платины при высокочастотном ионно-плазменном распылении // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. Вып. 2. С. 68–75.
  19. Chowdhury A., Bhattacharjee S. Experimental investigation of change in sheet resistance and Debye temperatures in metallic thin films due to low-energy ion beam irradiation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. № 43. 435304.
  20. Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В. Низкоэнергетическое, селективное травление пленок металлов в плотной аргоновой плазме с добавками кислорода // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2016. № 8. С. 82–86.
  21. Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. Влияние давления аргона и отжига на микрокристаллическую структуру текстурированных пленок Co, осаждаемых магнетронным распылением // *ЖТФ*. 2018. Т. 18. Вып. 11. С. 1734–1742.
  22. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // *Advances in physics*. 1952. V. 1. № 1. P. 1–42.
  23. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. № 4. P. 1382–1389.
  24. Chason E., Sheldon B.W., Freund L.B., Floro J.A., Hearne S.J. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 15. 156103.

## МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ОТВЕРСТИЙ В КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИНАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ МИКРОСТРУКТУР

© 2021 г. А. И. Воробьева<sup>а</sup>, \*, В. А. Лабунюв<sup>а</sup>, Е. А. Уткина<sup>а</sup>, \*\*, Д. В. Грапов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

\*E-mail: vorobjova@bsuir.by

\*\*E-mail: outkina@bsuir.by

Поступила в редакцию 14.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Исследованы процессы электрохимического осаждения меди в матрицу вертикальных отверстий разного диаметра (500–2000 нм) в подложках Si/SiO<sub>2</sub> с барьерным слоем TiN на дне отверстий. Морфологические исследования металла в отверстиях показали, что структура кластеров меди достаточно однородна и формируется из кристаллитов размером ~30–50 нм. Повторяемость и стабильность при однородной структуре и 100%-ной степени заполнения отверстий Cu определяют перспективу применения системы Si/SiO<sub>2</sub>/Cu в качестве базового элемента для создания трехмерных микро- и наноструктур, и для 3D сборки кристаллов ИМС.

*Ключевые слова:* электрохимическое осаждение, медь, барьерный слой, трехмерная сборка кристаллов, металлизация, морфологические характеристики

DOI: 10.31857/S0544126921010105

### ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении современных ИМС наиболее серьезные технологические проблемы связаны с формированием металлических межсоединений. Большое количество контактных площадок последнего уровня металлизации при их подсоединении к контактным площадкам корпусов ИС делает эту операцию дорогостоящей, что значительно увеличивает стоимость готового изделия и, кроме этого, снижает надежность такого устройства. Монтаж кремниевых кристаллов по принципу трехмерной сборки кристаллов (3D-технология) позволяет в значительной мере решить эти проблемы. Одним из основных направлений в развитии технологий 3D интеграции является метод “сквозных отверстий через кремний” (“Through Silicon Via”, TSV-технология). Такая вертикальная системная интеграция с формированием и последующей металлизацией отверстий в кремнии путем напыления, химического или гальванического осаждения металлов из растворов, позволяет осуществлять более высокую плотность монтажа при сопоставимых размерах пластины, достигать большей функциональности и лучших характеристик. Это технология обеспечивает не только повышение степени интеграции, но и снижает трудоемкость сборки, улучша-

ет быстродействие и энергопотребление систем [1–3].

Алюминий является малоприменимым материалом для 3D-технологий из-за деградационных процессов, обусловленных электромиграцией. Наиболее перспективным материалом межсоединений является медь благодаря ряду преимуществ перед алюминием, таких как более низкое сопротивление, стойкость к электромиграции, более высокие скорости переключения элементов ИМС [4, 5]. При выборе материала и способа его осаждения следует учитывать, что технологически создание металлизации и монтаж интегральных схем — сложный многостадийный процесс, включающий последовательное нанесение на кремниевые пластины пленок разнородных материалов (металлов), каждый из которых выполняет определенные функции. Требования к таким последовательно нанесенным слоям сложны и многообразны. К наиболее важным из них относятся хорошее сцепление с полированной поверхностью кремниевых пластин и между собой, мелкозернистость, беспористость, однородность, равномерная толщина.

Традиционно, при изготовлении трехмерных микро- и наноструктур металлы осаждают на кремниевую подложку методами химического осаждения из паровой фазы (CVD, chemical vapor

deposition) и физического осаждения из паровой фазы (PVD, physical vapor deposition); однако, данные методы дорогостоящи. Альтернативным становится метод электрохимического осаждения (ECD, electrochemical deposition), который может быть реализован как экономически эффективный низкотемпературный процесс, обладающий всеми преимуществами, характерными для электрохимических процессов: высокой скоростью, дешевизной реагентов, низкими энергозатратами, возможностью обработки больших подложек и сложных профилей [6, 7].

Независимо от способа получения пленок, непосредственное нанесение меди на кремний недопустимо из-за диффузии и электромиграции атомов меди в кремний. Кроме того, непосредственное электрохимическое осаждение на кремниевую подложку из традиционно используемых растворов – проблемная технологическая операция из-за плохой смачиваемости гладкой поверхности кремния. Оптимизация этого процесса позволила бы сократить число слоев на кремниевых пластинах, операций их получения и необходимых материалов, то есть, значительно упростила бы формирование трехмерных микроструктур Cu/Si/SiO<sub>2</sub> с переходными отверстиями.

Обычно, вначале на кремнии формируют барьерные слои из нитридов кремния, диоксида кремния, титана, нитрида титана, никеля или его соединений с фосфором и вольфрамом. Некоторые из них (никель или его соединения), выполняют также функции адгезива для упрочнения сцепления пленок металлов с чрезвычайно гладкой поверхностью подложки [8]. Ранее в технологии медной металлизации было предложено осаждать медь электрохимически на барьерный слой, предварительно покрытый затравочным тонким слоем меди (seed layer), который формируют методами PVD или CVD [9–11]. Однако, по мере того, как размеры канавок и отверстий уменьшаются, становится все труднее осаждать непрерывный и не содержащий дефектов затравочный слой. Кроме того, при уменьшении размеров ниже 100 нм затравочный слой становится значительной частью металлизации. В результате были предложены новые стратегии (варианты) непосредственного (прямого) осаждения меди на барьерный слой TiN без затравочного покрытия (seedless copper electrochemical deposition, SECD) [12–14].

Непосредственное электрохимическое осаждение меди (SECD) на поверхность диффузионного барьерного слоя TiN, Ta, TaN и др. без медного затравочного покрытия может стать технологией следующего поколения для устройств ультравысокого уровня интеграция (ULSI, ultra large-scale integration). Такой вариант снижает стоимость изготовления металлизации и повы-

шает качество заполнения контактных переходов и канавок (способность заполнять узкие каналы). В зависимости от химического состава электролита, особенно pH, условий осаждения (потенциал осаждения), осадки меди на диффузионных барьерах имеют различные варианты зародышеобразования и роста.

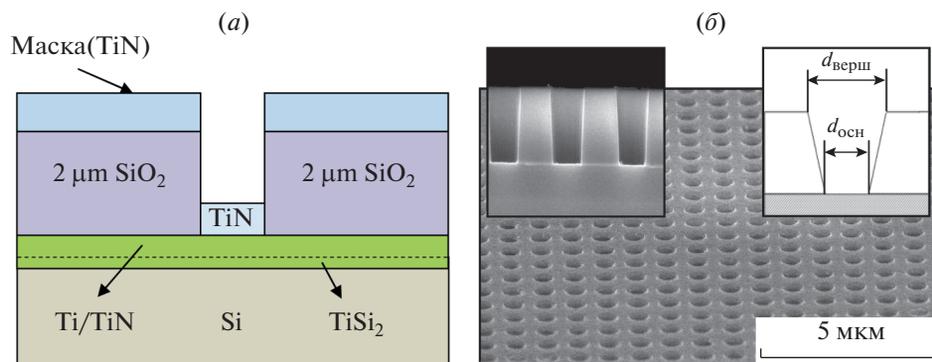
Кроме того, наличие узких отверстий в подложке с оксидным слоем Si/SiO<sub>2</sub> приводит к изменению условий диффузии при осаждении. Это связано с неоднородным распределением плотности тока, которая во много раз выше на кромках отверстий, чем в глубине. В результате, при осаждении (особенно при конформном заполнении) узкие глухие отверстия зарастают с образованием пустот, которые могут приводить к выходу из строя систем металлизации в процессе работы ИМС.

Цель данной работы – исследовать влияние способа подготовки (активации) поверхности подложки Si/SiO<sub>2</sub> с глухими отверстиями и условий непосредственного (прямого) электрохимического осаждения меди в отверстия с барьерным слоем TiN на дне отверстий на микроструктуру, характер границ раздела и поверхности в системе кремний – матрица столбиков меди. Такие исследования позволят упростить технологию формирования переходных отверстий в ИМС и разнообразить процессы формирования различных микроструктур и комбинированных нано-микроструктур на основе медных столбиков в подложке Si/SiO<sub>2</sub>.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных подложек использовались пластины монокристаллического кремния *n*-типа марки КЭФ-1.5 (100), легированные фосфором, с удельным сопротивлением 10.5 Ом · см. Последующее осаждение сплошных слоев Ti и TiN, формирование матрицы упорядоченных вертикальных отверстий в оксиде кремния, барьерного слоя на дне отверстий и маски на поверхности пластины (TiN) осуществляли на ОАО “Интеграл” в кластерной установке вакуумного типа “Endura 5500 PVD” фирмы “Applied Materials”, как описано в патенте [15].

Быстрая термическая обработка (БТО) для формирования силицида титана на границе раздела Si/Ti выполнялась на установке “Heatpulse 8108” фирмы “AG Associates”. В результате проведения отжига пленки Ti на Si в среде азота формировалась структура Si/TiSi<sub>2</sub>/Ti/TiN. Способ позволяет формировать пленки дисилицида титана модификации C54 с высокой электропроводностью. При этом исключается образование модификации типа C49 с низкой электропроводностью.



**Рис. 1.** Схематическое изображение (а), РЭМ фотографии поверхности (б) и поперечного сечения (вставка) фрагмента исходного экспериментального образца (модуль с диаметром отверстий 500 нм).

Такая технология обеспечивает формирование в слое  $\text{SiO}_2$  глухих отверстий разного диаметра (см. ниже) в виде усеченных конусов с барьерным слоем  $\text{TiN}$  на дне [15]. Пленки  $\text{TiN}$  имеют хорошую адгезию к кремнию и, кроме того, обладают высокой твердостью, химической инертностью и термодинамической стабильностью.

Схема и внешний вид фрагмента исходной тестовой структуры (экспериментального образца) с матрицей глухих отверстий показаны на рис. 1. На одной подложке расположено четыре модуля с матрицей отверстий разного диаметра: 500, 1000, 1500 и 2000 нм.

Контакт  $n\text{-Si/TiN}$  через тонкую прослойку  $\text{TiSi}_2$  является практически омическим, и такая структура обеспечивает хороший электрический контакт с тонким слоем  $\text{TiN}$ . Однако, чтобы избежать возможных ограничений в процессах электрохимического осаждения меди в узкие отверстия, связанных с наличием пленки  $\text{TiN}$  на дне отверстий, и для достижения более равномерного распределения потенциала по поверхности образца, в некоторых образцах дополнительно был изготовлен омический контакт с тыльной стороны кремниевой пластины. Пленку меди толщиной 0.5 мкм осаждали магнетронным распылением на обратную сторону подложки.

Перед электрохимическим осаждением меди кремниевые пластины с матрицей отверстий разного диаметра активировали, варьируя условия проведения этой стадии, в буферном растворе, содержащем в объемных соотношениях  $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.5 : 5$  при комнатной температуре. Такой раствор обычно используется для удаления естественного оксида с поверхности кремниевых пластин. В серии опытов пластины не подвергали обработке. Предполагалось, что такая операция необходима для изменения шероховатости поверхности пленки  $\text{TiN}$  — получения более развитой поверхности, и, кроме того, она влияет на

свойства поверхности стенок ( $\text{SiO}_2$ ) переходных отверстий.

Известно также, что при БТО в слое нитрида титана могут формироваться оксиды титана вследствие взаимодействия титана как с кислородом, находящимся в нитриде титана в виде твердого раствора, так и с кислородом, поступающим в нитрид титана из окружающей среды. Кроме того, на поверхности нитрида титана присутствуют органические загрязнения, сформировавшиеся в процессе получения матрицы отверстий [16]. Поэтому такая операция (активация) необходима для удаления оксидов и органики с поверхности барьерного слоя.

Далее, непосредственно после промывки в проточной и дистиллированной воде в течение 2–3 мин при  $22^\circ\text{C}$ , проводили электрохимическое осаждение меди непосредственно на барьерный слой в сульфатном электролите (№ 1) или в пиррофосфатном электролите (№ 2), состав которых приведен в табл. 1.

Использовали стандартную стеклянную двух-электродную ячейку. Рабочим электродом служила подложка  $n$ -кремния, которая жестко фиксировалась в специально разработанном держателе.

Металлизация обратной стороны подложки и конструкция держателя позволяют обеспечить равномерное распределение потенциала по всей поверхности образца. В качестве катода использовали пластину из чистого (марки х. ч.) пиролитического графита размером, превышающим площадь поверхности образца, контактирующую с электролитом. Использование инертного (нерастворимого) анода позволяет избежать изменения концентрации никеля в электролите, что дает возможность поддерживать выход металла по току на заданном уровне. Перемешивание электролита осуществлялось магнитной мешалкой.

Толщину и микроструктуру электрохимического осадка (меди) контролировали, изменяя потенциал электрода и время проведения процес-

**Таблица 1.** Параметры электролитов, используемых для электрохимического осаждения меди

Электролит	Состав	Концентрация, г/л
№ 1	Сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	180
	Серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	40
	Соляная кислота ( $\text{HCl}$ )	0.02
№ 2	Сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	225
	Пирофосфат калия ( $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )	15

са. Потенциал устанавливали в режиме линейной развертки постепенно от нуля до постоянного значения со скоростью 30 мВ/с, и далее поддерживали постоянным в течение определенного времени. Ток появляется не сразу, а при достижении определенного значения потенциала, которое зависит от состояния поверхности образца (времени обработки и электролита). Погрешность измерений потенциала составляла не более 1 мВ, тока – 30 нА.

Микроструктуру, морфологию поверхности и поперечного среза структур  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  (стенки отверстий) и  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$  (дно отверстий) изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на разных стадиях изготовления. Использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-7800H при нормальной ориентации пучка электронов, и при его направлении под углом к поверхности; увеличение достигало  $130\,000\times$ , с разрешающей способностью  $\sim 10$  нм. Особенности локализации металлической фазы в отверстиях  $\text{SiO}_2$  и ее выхода на поверхность  $\text{SiO}_2$  изучались на срезах образцов, полученных посредством их резки и полировки поверхности сфокусированным ионным пучком, на микроскопе LYRA 3 TESCAN, максимальное увеличение –  $150\,000\times$ . Химический анализ элементного состава экспериментальных образцов проводили на этом же приборе с приставкой для энергодисперсионного анализа

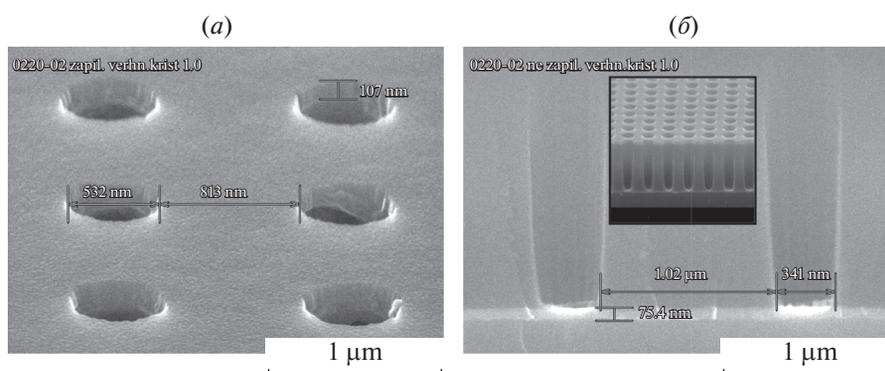
(EDX – energy-dispersive X-ray spectroscopy) при ускоряющем напряжении 10 кВ (система микроанализа для растровых электронных микроскопов QUANTAX 200, Zeiss A.G., Bruker). Глубина анализируемого слоя  $\sim 1.5$  мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Топологические особенности (морфология) матрицы отверстий*

Чтобы выяснить особенности процесса заполнения глубоких отверстий в диэлектрике и оценить полученные экспериментальные результаты, сначала были исследованы морфологические особенности исходной матрицы (шаблон из оксида кремния). На рис. 2 представлены РЭМ фотографии поверхности и поперечного сечения исходных кремниевых структур.

Как видно из фотографий, морфология (форма) отверстий, которая определяется рисунком фотолитографической маски, достаточно регулярная и однородная. Глубина отверстий составляет  $2000 \pm 50$  нм и определяется толщиной диэлектрического слоя  $\text{SiO}_2$ . Распределение диаметра отверстий по глубине трапецеидальное, стенки отверстий гладкие. Толщина маски из нитрида титана на поверхности образца равна  $110 \pm 10$  нм; барьерного слоя на дне отверстий  $\sim 80 \pm 10$  нм.



**Рис. 2.** РЭМ изображения поверхности (а) и скола (б) фрагмента исходной тестовой структуры образца с диаметром отверстий 500 нм и глубиной 2.0 мкм.

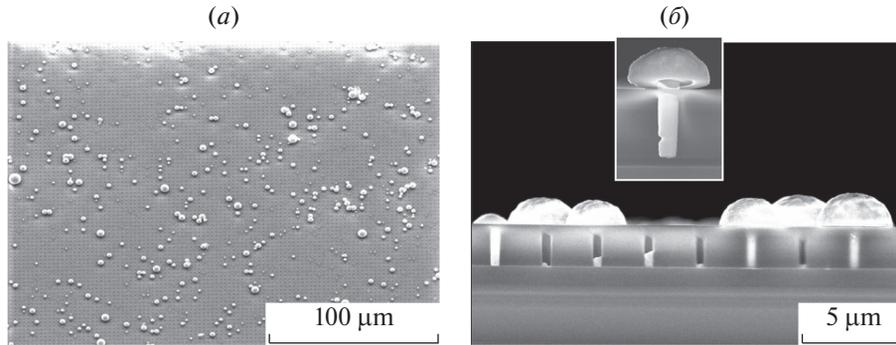


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности (а) и скола (б) структур  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  (стенки отверстий) и  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$  (дно отверстий).

#### Морфология структур $\text{SiO}_2/\text{Cu}$ и $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$

Предварительная оценка состояния поверхности структур  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  и  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ , после осаждения металла в отверстия без предварительной обработки проводилась методом оптической микроскопии. Результаты экспресс-анализа показали, что в результате электрохимического осаждения при потенциале  $-1.6$  В в течение 5 мин медь локализуется только в областях некоторых отверстий. Сплошная пленка меди на поверхности не образуется. Детальный анализ сколов таких же образцов методом РЭМ показал, что медь осаждается почти во все отверстия, но неравномерно (см. рис. 3).

Некоторые отверстия заполнены металлом с избытком (рис. 3), а в некоторых  $\text{Cu}$  визуально отсутствует (рис. 3а). Чтобы установить наличие или отсутствие осадка в таких отверстиях, проводился рентгеноспектральный анализ вдоль линии, проходящей над визуально незаполненными участками (рис. 4).

Рефлексы меди регистрируются не во всех отверстиях, а только в тех, которые на РЭМ изображении скола (рис. 3б) выглядят заполненными или полузаполненными. Частично это связано с тем, что глубина анализируемого слоя меньше  $1.5$  мкм, но есть и незаполненные отверстия. На РЭМ фотографии поверхности, рис. 3а, четко видны шапочки только над полностью заполненными отверстиями.

Анализ РЭМ фотографий сколов на нескольких участках длиной  $80$  мкм показывает, что на начальном этапе большинство отверстий заполняются. Возможно, в процессе осаждения некоторые из них блокируются пузырьками водорода. Другая причина неравномерного осаждения меди в отверстия, скорее всего, обусловлена особенностями электрохимического осаждения меди на гладкую поверхность плохо смачиваемого барьерного слоя  $\text{TiN}$ .

Результаты РЭМ исследования сколов обработанных образцов  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  и  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$  пока-

заны на рис. 5. Из фотографий видно, что при идентичных условиях осаждения (электролит № 2, потенциал  $-1.6$  В, время осаждения 5 мин) металл осаждается во все отверстия и выходит на поверхность. Над поверхностью маски происходит более интенсивное латеральное разрастание агломератов меди.

Образовавшиеся столбики меди имеют осевую симметрию, повторяя форму отверстий. Из фото-

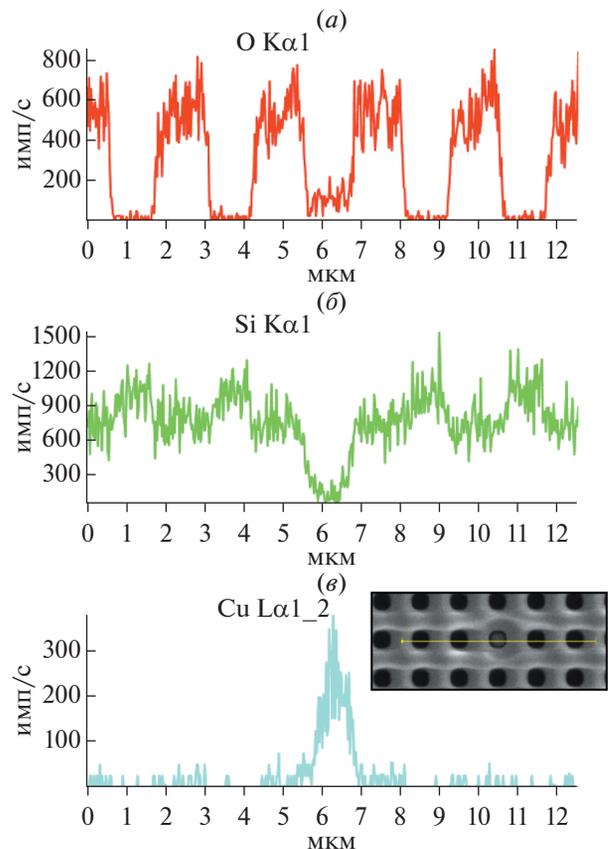
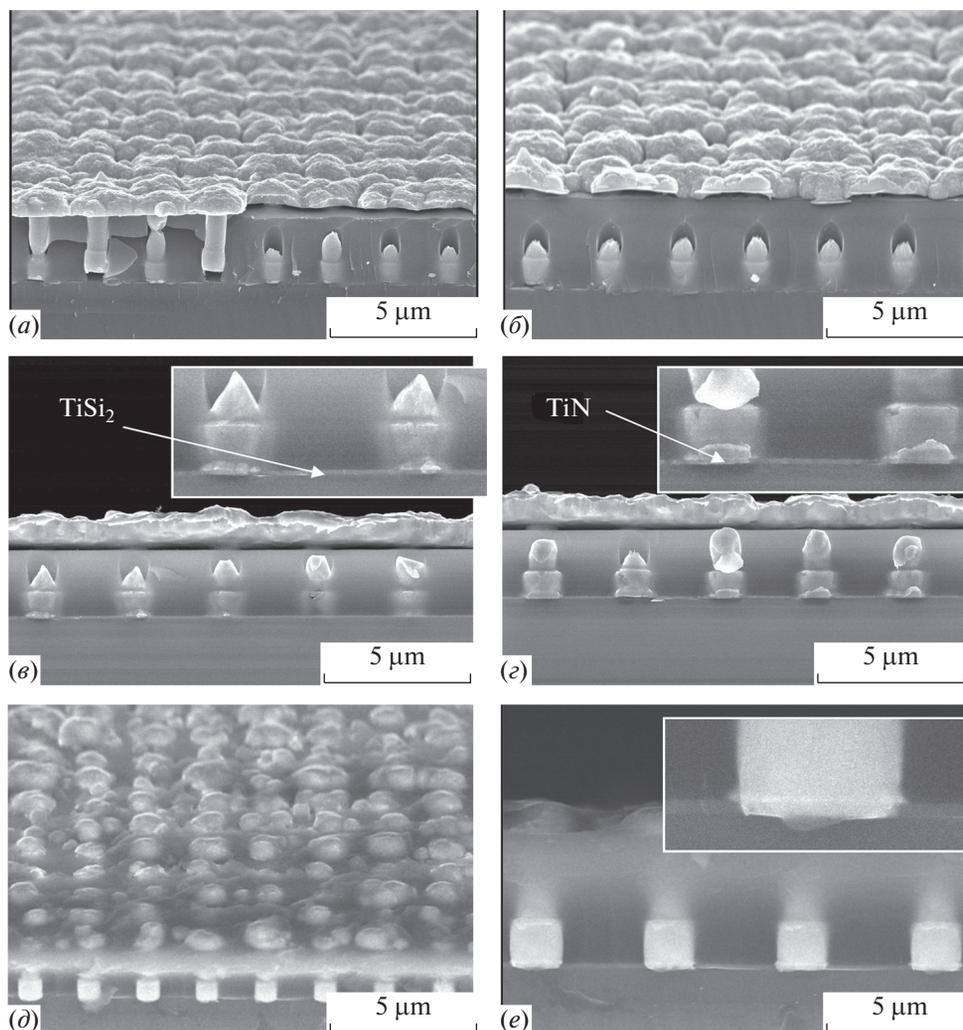


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального анализа структур  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  и  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$  вдоль обозначенной линии.



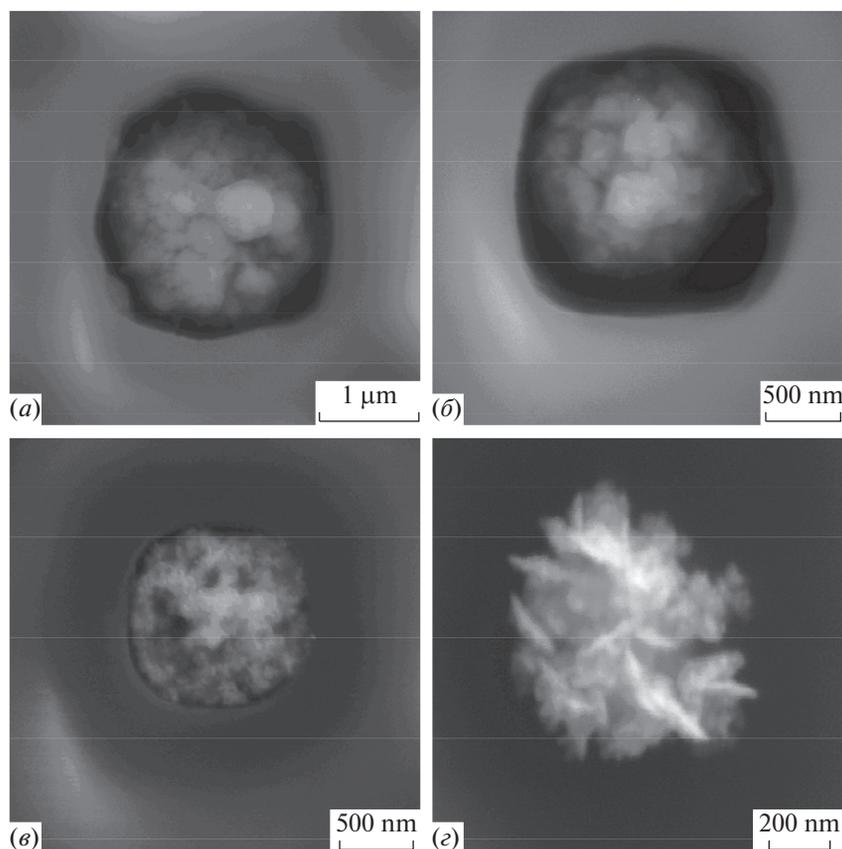
**Рис. 5.** РЭМ изображения сколов структур  $\text{SiO}_2/\text{Cu}$  и  $/\text{Si}//\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$  для трех одинаковых ( $0.5 \times 2.0$  мкм) образцов: *a, б* – время обработки 20 с; *в, г* – время обработки 30 с; *д, е* – время обработки 25 с.

графий видно, что в процессе химической обработки образцов происходит неравномерное травление стенок отверстий из оксида кремния. Донная область отверстий немного шире. Это связано с тем, что оксид кремния состоит из двух слоев: нижний слой – это оксид, полученный методом химического осаждения из паровой фазы (CVD), толщиной ( $0.6 \pm 0.05$ ) мкм. Верхний слой – оксид, полученный методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD), толщиной ( $1.4 \pm 0.07$ ) мкм. Термодинамическая неравновесность процессов разложения в газовом разряде при PECVD процессах позволяет проводить осаждение  $\text{SiO}_2$  и других диэлектриков при более низких температурах, чем в аналогичных процессах химического осаждения из газовой фазы с термическим разложением реакционного газа [17]. В результате, PECVD-оксид проявляет более высокую химиче-

скую стойкость в буферном растворе, который предназначен для обработки дна отверстий, а CVD-оксид подтравливается (растворяется).

Таким образом, морфология столбиков меди в переходных отверстиях определяется в большей степени процессом изготовления матрицы (в том числе на этапе активации), чем процессом электрохимического осаждения. В данном варианте с активацией поверхности барьерного слоя медь осаждается во все отверстия равномерно и до поверхности.

Важно отметить, что нитрид титана в используемом буферном растворе не травится. Его вообще сложно стравить химически, и обычно удаляют (или утоняют) ионным травлением. На вставках рис. 5 *в, г* отчетливо видно, что на дне отверстий остается слой нитрида титана (TiN), а также видна тонкая прослойка дисилицида титана ( $\text{TiSi}_2$ ) на сплошном слое TiN. Не исключено также об-



**Рис. 6.** РЭМ изображения структуры металлического осадка после 2 мин электрохимического осаждения меди в электролите № 2 в отверстия разного диаметра: *a* – 2.0 мкм, *б* – 1.5 мкм; *в* – 1.0 мкм; *г* – 0.5 мкм.

разование смачивающего слоя Cu, так как толщина прослойки на дне отверстий несколько больше толщины исходного слоя TiN.

При химической обработке пластин изменяется также поверхность маски, она становится более шероховатой. В результате, над поверхностью маски происходит более интенсивное латеральное разрастание агломератов меди, чем в первом случае.

Для изучения условий зарождения меди на поверхности барьерного слоя были изготовлены микроструктуры с частичным заполнением отверстий металлом при потенциале –1.6 В, но в течение более короткого времени (2 мин). На рис. 6 показаны РЭМ изображения кристаллитов меди на начальном этапе осаждения.

При большем увеличении видно, что поверхность частиц меди не является гладкой, так как они состоят из отдельных кластеров, прилегающих друг к другу. Кристаллы разной формы размером 100–200 нм (рис. 6*a*, 6*б*), при большем увеличении представляют собой цепочки кристаллитов размером ~30–50 нм (рис. 6*г*).

Известно, что только в исключительных случаях формируется кристалл, имеющий геометри-

чески правильную форму – правильного многогранника или полиэдра. Это происходит в тех случаях, когда внешние условия способствуют полному развитию кристалла (во всех направлениях). Фотографии иллюстрирует склонность меди к формированию осадка в виде неправильных многогранников разной формы в отверстиях диаметром 2.0 и 1.5 мкм. В условиях ограниченного пространства (особенно в отверстиях диаметром 1.0 и 0.5 мкм) формируются кристаллы неправильных очертаний, кристаллиты которых имеют ветвистую форму с незаполненными промежутками, напоминающую деревце (дендриты), рис. 6*в*, 6*г* [18]. Сравнение фотографий на рис. 6*б* и рис. 6*в* позволяет предположить, что, чем меньше диаметр отверстий, тем выше вероятность формирования дендритов. Далее происходит полное и равномерное заполнение обработанных отверстий медью с практически одинаковыми латеральными размерами. Скорость заполнения зависит от типа электролита, времени обработки и диаметра отверстий.

Таким образом, установлено, что активированный слой TiN, который после обработки не содержит оксидов, пригоден для беззатравного

осаждения Cu в отверстия диаметром (500–2000) нм. Осаждение на поверхность TiN с пониженным содержанием оксидов (и органических загрязнений) приводит к образованию смачивающего слоя Cu (рис. 5з) и к более быстрой коалесценции зародышей, а также к улучшению адгезии между Cu и TiN.

*Особенности процесса электрохимического осаждения меди в отверстия с барьерным слоем на дне*

В зависимости от состава электролита и режимов осаждения меди в отверстия с высоким аспектным отношением, могут наблюдаться два вида заполнения – конформное и снизу-вверх. Конформное и суперконформное заполнение (вдоль стенок отверстия), достигается введением специальных добавок, которые ингибируют осаждение на выступах и ускоряют рост меди в углублениях. В этом случае в межуровневых (переходных) отверстиях с высоким аспектным отношением (аспектное отношение, *а.о.* больше 5) могут образовываться полости, которые повышают сопротивление проводников и при высоких плотностях тока могут приводить к выходу из строя систем металлизации в процессе работы схем. Другой вариант заполнения без пустот – это заполнение снизу-вверх.

В нашем случае (*а.о.* равно 4 или меньше) использование сложных электролитов экономически и технологически нецелесообразно. Мы использовали второй вариант и два наиболее известных в гальванотехнике меди электролита.

Так как катодное осаждение может протекать только на проводящей поверхности, то при пропуске тока молекулы электролита сначала равномерно распределяются только на дне предварительно обработанного отверстия. В процессе роста снизу вверх в условиях ограниченного пространства площадь поверхности электрода внутри окна не изменяется, а диффузия ионов меди ускоряется (упрощается). Это приводит к увеличению скорости осаждения в центре окна. Ускоренный рост пленки в центре окна приводит к образованию выступа сначала над столбиком металла, а затем над отверстием (рис. 3). Такие же выступы образуются и при суперконформном заполнении [19].

Наличие выступа на поверхности электрода неизбежно приводит к неоднородному распределению напряженности электрического поля. В окрестности выступов с малым радиусом напряженность поля возрастает. Так как доставка ионов осуществляется совместно посредством электромиграции и диффузии, происходит развитие рельефа (быстрое растекание меди по поверхности образца).

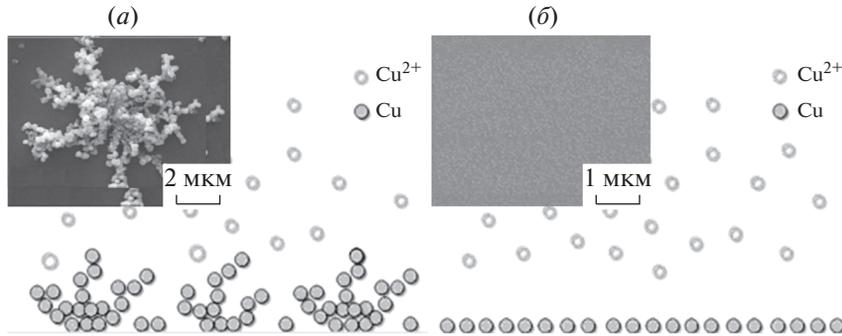
Минимизировать этот эффект позволяют добавки фонового электролита, содержащего катионы с высокой подвижностью [20]. При осаждении меди в качестве фонового электролита чаще всего используется серная кислота ( $H_2SO_4$ ). Подвижность ионов  $H^+$  значительно превышает подвижность ионов  $Cu^{2+}$ . Поэтому первые вносят основной вклад в дрейфовый ток, а вторые движутся к электроду в основном посредством диффузии.

Помимо фоновых добавок, электролиты осаждения меди содержат компоненты, которые за счет адсорбции на катоде влияют на характер реакции осаждения. Например, буферные добавки, обеспечивающие постоянство значения pH, содержат ионы  $Cl^-$ , которые активируют процесс образования плоскостей, ориентированных в направлении [100]. Это приводит к формированию характерного рельефа покрытия, состоящего из кристаллитов кубической формы или дендритов. Обе эти добавки присутствуют в электролите № 1.

Электрохимическое осаждение тонких пленок меди на плоскую поверхность подложки проводят, как правило, при постоянном потенциале, близком к равновесному потенциалу осаждения данного металла в данном электролите, который для меди близок к нулю. При электрохимическом осаждении в пористую матрицу (через длинные узкие каналы) на барьерный слой затрудняется подача свежего электролита (циркуляция электролита), и, кроме того, может происходить закупорка пор пузырьками выделяющегося водорода при больших потенциалах (больше равновесного).

Влияние различных промежуточных слоев на потенциал электрохимического осаждения меди обсуждается в ряде работ. В работе [21] исследовался возможный механизм роста пленок меди на поверхности стеклянной подложки с покрытием ИТО (оксид индия-олова) при различных потенциалах осаждения. Результаты этого исследования показали, что при более отрицательных потенциалах осаждения в трехэлектродной ячейке, образуются древовидные частицы, а не сплошная пленка, рис. 7.

В работе [22] были описаны оптимальные условия осаждения пленок меди на плоскую поверхность слоя TiN. Цель эксперимента заключалась в получении зародышей меди с высокой плотностью однородного размера и полусферической формы. Хороший результат был получен при потенциалах осаждения в диапазоне от  $-0.5$  до  $-1.0$  В относительно электрода сравнения Ag/AgCl (в трехэлектродной ячейке). Традиционно используемые потенциалы, близкие к нулю (для меди), привели к формированию иглоподобных (needle-like) кристаллов неоднородного размера ( $-0.15$  В) или к почковидным (nodular) сферoidalным частицам ( $-0.25$  В). И в том, и в другом



**Рис. 7.** Схематическое изображение (модель) формирования осадков меди в зависимости от потенциала осаждения [21]: *a* – при потенциале  $-0.5$  В vs. Ag|AgCl; *б* – при  $-0.25$  В vs. Ag|AgCl.

случае концентрация зародышей значительно ниже, чем при потенциале  $-1.0$  В. Аналогичных исследований о непосредственном осаждении меди в отверстия с барьерным слоем в открытой печати не обнаружено.

Руководствуясь опытом прикладной гальваники и анализом литературных данных [23–25], мы использовали два известных (типовых) электролита – сульфатный (№ 1) и пиррофосфатный (№ 2). В сульфатный электролит были введены ионы хлора ( $0.02$  г/л HCl). Процесс осаждения проводили в удобной для эксплуатации двухэлектродной ячейке при одинаковом постоянном потенциале в обоих электролитах. Режим осаждения (потенциал осаждения) определяли экспериментально для данных условий (двухэлектродная ячейка) и типа образцов – не плоская поверхность, как при планарном осаждении, а матрица с глухими, достаточно глубокими ( $2000$  нм) и узкими (диаметр  $500$  нм) отверстиями, на дне которых находится барьерный слой.

С учетом известных результатов [21, 22, 26, 27] и собственного опыта работы с двухэлектродной

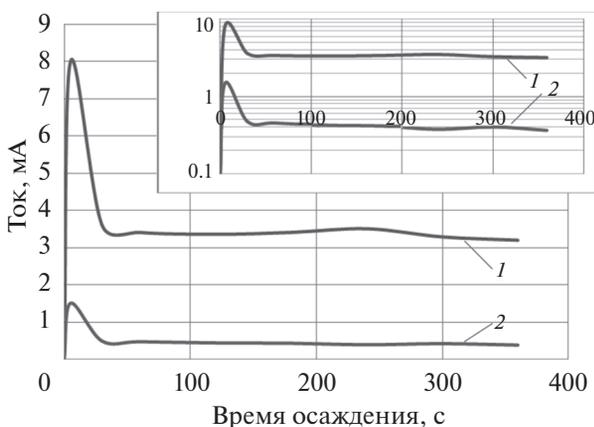
ячейкой, осаждение проводили при постоянном потенциале, близком к  $-1.6$  В ( $1.6 \pm 0.25$  В).

На рис. 8 показаны зависимости тока (плотности тока)<sup>1</sup> от времени осаждения и типа электролита после предварительной обработки образцов в течение  $20$  с. На рис. 9 показаны зависимости тока от времени осаждения в электролите № 2 при потенциале  $-1.6$  В до (4) и после (1, 2, 3) обработки образцов при разном времени осаждения.

Анализ этих зависимостей показывает, что скорость осаждения, пропорциональная плотности тока, зависит от типа электролита в большей степени, чем от времени обработки поверхности образца. И в первом электролите она значительно выше, чем в электролите № 2.

Резкого изменения тока при выходе столбиков металла наружу не фиксируется. На одной подложке расположено четыре модуля с матрицей отверстий разного диаметра. Отверстия диаметром больше  $500$  нм заполнялись медленнее и постепенно, и это затрудняло контроль процесса по току. Чем больше диаметр отверстия, тем медленнее оно заполняется, поэтому ток практически не изменялся по мере постепенного заполнения всех отверстий разного диаметра.

Это хорошо согласуется с предполагаемой моделью роста столбиков снизу вверх, обсуждаемой ранее (см. выше). Увеличение скорости осаждения при подходе к поверхности приводит к быстрому растеканию меди по всей поверхности образца. Это нежелательный эффект<sup>2</sup>, который невозможно проконтролировать своевременным отключением ячейки (остановкой процесса осаждения). Поэтому скорость осаждения, которая выше в первом электролите, не играет решающей роли в данном процессе. Основное требование – контролируемое равномерное осаждение во все отверстия без пустот, выполняется при меньшей



**Рис. 8.** Зависимость тока электрохимического осаждения от времени осаждения и типа электролита: 1 – электролит № 1, 2 – электролит № 2.

<sup>1</sup> Видимая площадь поверхности всех образцов одинаковая.

<sup>2</sup> Медь с поверхности обычно удаляют полировкой образца, а это дополнительная операция.

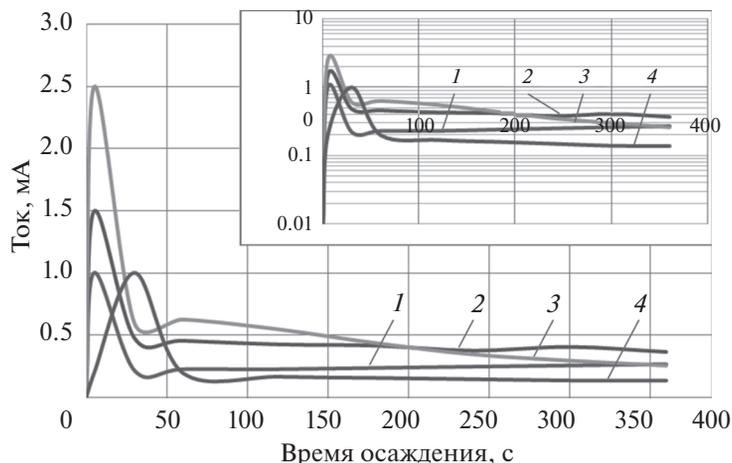


Рис. 9. Зависимость тока электрохимического осаждения от времени осаждения и от времени обработки образцов: 1 – 10 с, 2 – 20 с, 3 – 30 с, 4 – без обработки.

скорости заполнения, то есть в электролите № 2. Таким образом, полученные результаты показывают что, во-первых, достаточно 15–20 с обработки в используемом растворе, и, во-вторых, электрохимическое осаждение лучше проводить в пирофосфатном электролите № 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы морфологические особенности наноструктур  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ ,  $\text{Si}/\text{TiSi}_2/\text{TiN}/\text{Cu}$ , изготовленных локальным электрохимическим осаждением меди в обычных промышленно используемых электролитах меднения.

Установлено, что при определенных условиях активации кремниевых пластин, обработанных в используемом буферном растворе, образуются равномерные (без пустот) столбики меди с хорошей адгезией к барьерному слою.

Подобран режим непосредственного электрохимического осаждения меди на поверхность барьерного слоя в отверстия кремниевых пластин, который позволяет провести 100%-ное (во все отверстия) осаждение металла без внутренних пустот. При одном и том же потенциале электрохимического осаждения ( $-1.6$  В) в электролите № 2 происходит практически равномерное осаждение металла, что дает возможность контролировать степень заполнения путем изменения времени осаждения.

Были созданы структуры с частичным и полным (с шапками над поверхностью  $\text{SiO}_2$ ) заполнением отверстий. Морфологические исследования структур с частичным и полным заполнением отверстий показали, что кластеры меди состоят из древовидных кристаллитов размером  $\sim 30\text{--}50$  нм.

Изготовленные экспериментальные кремниевые кристаллы с глухими отверстиями упорядо-

ченной формы и изоляцией на поверхности этих отверстий соответствуют требованиям, предъявляемым к структурам, используемым для реализации на их основе трехмерных металлических межсоединений ИМС [28]. Кроме того массивы упорядоченных микроотверстий в кремнии могут быть использованы в электронике при изготовлении конденсаторов повышенной емкости [29], фотонных кристаллов [30], а также в качестве микроканальных пластин для электронных умножителей [31].

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы “Фотоника, опто- и микроэлектроника”, подпрограмма “Микро- и наноэлектроника” Министерства образования Республики Беларусь.

Авторы благодарны сотрудникам ОАО “Интеграл” за помощь при изготовлении экспериментальных образцов, оказанную в рамках совместного проекта данной ГНТП.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garrou P., Bower C., Ramm P.* Handbook of 3D Integration. Wiley-VCH. 2008. ISBN: 978-3-527-32034-9. <https://doi.org/10.1002/9783527623051>
2. *Ramm P., Klumpp A., Merkel R. et al.* 3D system integration technologies // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2003. V. 766. P. E5.6.1.
3. *Knickerbocker J.U., Andry P.S., Dang B. et al.* Three-dimensional silicon integration // IBM J. Res. Dev. 2008. V. 52. P. 553. <https://doi.org/10.1147/JRD.2008.5388564>
4. *Wolf M.J., Dretschkow T., Wunderle B. et al.* High Aspect Ratio TSV Copper Filling with different Seed Layers // in: ECTC: Electronic Components and Technology Conference, 27–30 May 2008, Lake Buena Vista, FL (IEEE, 2008). P. 563.

5. Radisic A., Lühn O., Philipsen H.G.G. et al. Copper plating for 3D interconnects // *Microelectron. Eng.* 2011. V. 88. P. 701.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.06.030>
6. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications* / Ed. by Mallory G.O., Hajdu J.B. Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
7. Toimil-Molares M.E., Buschmann V., Dobrev D. et al. Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track membranes // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 62.  
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7)
8. Lane M.W., Murray C.E., McFeely F.R. et al. Liner materials for direct electrodeposition of Cu // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 2330.  
<https://doi.org/10.1063/1.1610256>
9. Edelstein D., Heidenreich J., Goldblatt R. et al. Full Copper Wiring in a Sub-0.25 $\mu$ m CMOS ULSI Technology. Pages 773–776 // of: *Proc. of the IEEE Int. Electr. Dev. Meet.* 1997. New York: IEEE. P. 773.
10. Edelstein D.C., Sai-Halasz G.A., Mii Y.J. LSI on-chip interconnection performance simulations and measurements // *IBM J. Res. Dev.* 1995. V. 39. P. 383.  
<https://doi.org/10.1147/rd.394.0383>
11. Song C., Wang Z., Chen Q. et al. High aspect ratio copper through-silicon-vias for 3D integration // *Microelectron. Engin.* 2008. V. 85. P. 1952.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.05.017>
12. Radisic A., Cao Yang, Taephaisitphongse Premratn et al. Direct Copper Electrodeposition on TaN Barrier Layers // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150 № 5. P. C362.  
<https://doi.org/10.1149/1.1565137>
13. Moffat T.P., Walker M., Chen P.J. et al. Electrodeposition of Cu on Ru Barrier Layers for Damascene Processing // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153 № 1. P. C37.  
<https://doi.org/10.1149/1.2131826>
14. Park K.S., Kim S. Seedless Copper Electrodeposition onto Tungsten Diffusion Barrier // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. D609.  
<https://doi.org/10.1149/1.3491351>
15. Турцевич А.С., Колос В.В., Адашкевич С.В. и др. Способ формирования пленки дисилицида титана на кремниевой подложке. Пат. ВУ № 16839, С1. 2013.02.28.
16. Маркевич М.И., Чапланов А.М., Першукевич П.П. и др. Роль нитрида титана в технологии формирования силицидов титана // 12-я Межд. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”, 19–22 сентября 2017 г. Минск, Беларусь, С. 464.
17. Mikolajunas M., Kaliasasa R., Andruleviciusb M. et al. A study of stacked PECVD silicon nitride films used for surface micromachined membranes // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516 № 23. P. 8788.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.063>
18. Brene E.A., Mel'nikov V.I. Pattern selection in two-dimensional dendritic growth // *Adv. in Phys.* 1991. V. 40. P. 53.  
<https://doi.org/10.1080/00018739100101472>
19. Хмыль А.А., Кушне Л.К. Металлизация отверстий при создании межсоединений элементов в ИМС // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы конференции, Минск, 24–25 ноября 2016 г. / Белорусский государственный технологический университет. Минск: БГТУ. 2016. С. 10.
20. Власова Е.Г., Петрухин О.М., Кузнецова Л.Б. Аналитическая химия. Химические методы анализа. М: Бином. Лаборатория знаний. 2017. ISBN: 978-5-906828-19-4.
21. Chenhuinan Wei, Guoxing Wu, SanjunYang et al. Electrochemical deposition of layered copper thin films based on the diffusion limited aggregation // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/srep34779>
22. Oskam Gerko, Vereecken P.M., Searson P.C. Electrochemical Deposition of Copper on n-Si/TiN // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. № 4. P. 1436.  
<https://doi.org/10.1149/1.1391782>
23. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. V. 3. № 4. P. 356.
24. Nikolic N.D., Popov K.I., Pavlovic L.J., Pavlovic M.G. Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials // *Surf. and Coatings Technol.* 2006. V. 201. № 3–4. P. 560.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.004>
25. Shao W.B., Zangari G. Dendritic growth and morphology selection in copper electrodeposition from acidic sulfate solutions containing chlorides // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113(23). P. 10097.  
<https://doi.org/10.1021/jp8095456>
26. Han Y.J., Zhang X., Leach G.W. Shape control of electrodeposited copper films and nanostructures through additive effects // *Langmuir.* 2014. V. 30. P. 3589.  
<https://doi.org/10.1021/la500001j>
27. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K. et al. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO<sub>2</sub> template // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 9163.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-1926-x>
28. Defforge Thomas, Billoué Jérôme, Diatta Marianne et al. Copper-selective electrochemical filling of macropore arrays for through-silicon via applications // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V.7. P. 375. <http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/375>.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-375>
29. Vega Didac, Reina Jordi, Martí Ferran et al. Macroporous silicon for high-capacitance devices using metal electrodes // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9(473). P. 1.
30. Жарова Ю.А., Федулова Г.В., Гущина Е.В. и др. Технология получения одномерных фотонных кристаллов с помощью фотоэлектрохимического травления кремния // *ФТП.* 2010. Т. 44. Вып. 7. С. 986.
31. Dixit P., Miao J. High aspect ratio vertical through-vias for 3D MEMS packaging applications by optimized three-step deep RIE // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. H85.  
<https://doi.org/10.1149/1.2814081>

## ВЛИЯНИЕ РАСТЕКАНИЯ РЕЗИСТА ПРИ ЕГО СУХОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ТРАВЛЕНИИ НА ЛАТЕРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

© 2021 г. А. Г. Исаев<sup>a, b, \*</sup>, Ф. А. Сидоров<sup>a, \*\*</sup>, А. Е. Рогожин<sup>a, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук,  
Нахимовский проспект, 34, корп. 1, Москва, 117218 Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

\*E-mail: isaev.ag@phystech.edu

\*\*E-mail: fedor.sidorov@phystech.edu

\*\*\*E-mail: rogozhin@ftian.ru

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 29.06.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Дана оценка влияния процесса растекания резиста на снижение латерального разрешения при его сухом электронно-лучевом травлении. Показано, что реальная ширина линий не может быть объяснена рассеянием электронов в образцах. На основе профилей, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии, продемонстрировано, что процесс растекания может существенно влиять на изменение ширины линий. При помощи моделирования в программе Surface Evolver было показано, что процесс растекания в значительной степени, объясняет уширение тренчей, сформированных СЭЛТР.

*Ключевые слова:* литография, сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР), ПММА

DOI: 10.31857/S0544126921010063

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сухое электронно-лучевое травление резиста (СЭЛТР) – литографический метод, позволяющий получать синусоидальные и ступенчатые структуры [1–3]. В отличие от классической электронно-лучевой литографии метод СЭЛТР не требует стадии жидкостного проявления – формирование изображения происходит за счет деполимеризации молекул полиметилметакрилата (ПММА) и формирования летучих молекул мономеров при температурах выше 120°C. Метод СЭЛТР имеет целый ряд достоинств, таких как высокое разрешение по вертикали (2–5 нм при шероховатости 1 нм) [1], отсутствие необходимости в органических проявителях, и значительно меньшие дозы экспонирования по сравнению с классической электронно-лучевой литографией и, как следствие, меньшее время экспонирования. К недостаткам СЭЛТР можно отнести сравнительно низкое латеральное разрешение (порядка 100–150 нм), а также невысокую контрастность изображения (0.7–1.5). Среди возможных причин низкого латерального разрешения СЭЛТР рассеяние электронного пучка в ходе экспонирования

и растекание резиста при повышенной температуре.

Ранее, с помощью моделирования взаимодействия электронного пучка с веществом резиста на основе прямого Монте-Карло подхода, были рассчитаны пространственные распределения разрывов полимерных цепей, поглощенной резистом энергии и молекулярной массы резиста в слое ПММА [4]. В частности, оценивалось влияние рассеяния электронов в ходе экспонирования на разрешение СЭЛТР с учетом процесса деполимеризации в ходе экспонирования при повышенной температуре, но без учета растекания резиста. На рис. 1 приведены профили, полученные с помощью СЭЛТР и в результате моделирования. Как видно профиль линии, полученный экспериментально, существенно отличается от рассчитанного.

Таким образом, рассеяние электронного пучка в ходе экспонирования не может объяснить уширение линий в процессе СЭЛТР. Необходимо оценить влияние процесса растекания резиста на форму профиля линий.

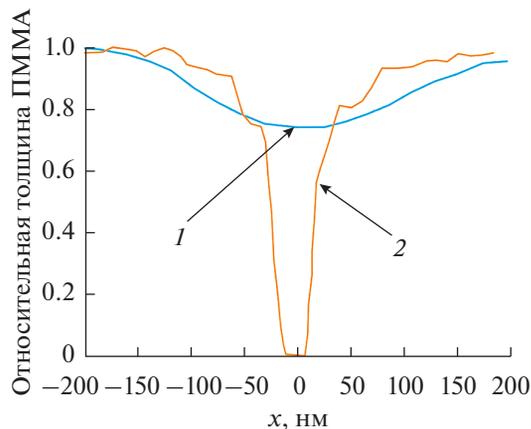


Рис. 1. Профили линий: 1 — полученные с помощью СЭЛТР; 2 — в результате моделирования СЭЛТР без учета растекания [4].

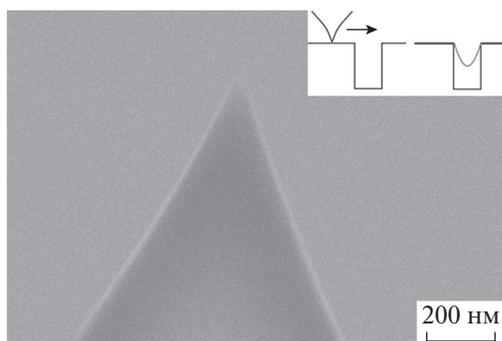


Рис. 2. РЭМ изображение нового зонда и искажение профиля линии из-за конечных размеров зонда (на вкладке).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

На кремниевую пластину методом центрифугирования при 1000 об./мин в течение 180 с наносился резист ПММА 950 К Microresist A2. Толщина резиста составила 80 нм. Затем образцы подвергались сушке при 180°C в течение 180 с. Экспонирование проводилось в электронном литографе Raith-150 при комнатной температуре. Энергия пучка — 10 кэВ, ток — 100–200 пА, диаметр пучка — 1.5–5 нм. На каждом образце были проэкспонированы линии с различными дозами (50–2500 пкКл/см) и контрольные линии шириной 1 мкм и дозой 150 мкКл/см<sup>2</sup>.

После этого некоторые образцы в течение 30 с проявлялись в смеси метил изобутил кетона и изопропилового спирта в соотношении 1 : 3. После этого образцы отжигались при температурах в диапазоне 100–150°C в течение 0–15 мин. Готовые образцы исследовались при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) модели Nanopics 2100 а также растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Ultra 50. Оба метода имеют суще-

ственные недостатки применительно к данному эксперименту. АСМ может искажать профили линий в следствие конечных размеров зонда, как показано на рис. 2. Несмотря на то, что радиус закругления новой иглы достаточно мал, в процессе использования он может достигать 100 нм. Основным недостатком РЭМ в том, что электронный пучок микроскопа может дополнительно экспонировать образец. В результате полученное изображение может не соответствовать исходной структуре.

## 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Теоретическое моделирование растекания резиста проводилось при помощи программы Surface Evolver (SE) [5–7]. При моделировании структурные свойства моделируемого 3D-объекта представляются свойствами 2D-поверхностей. Для этого вся поверхность объекта разбивается на триангулированные 2D-поверхности. Каждый поверхностный элемент (треугольник) является отдельной гранью и определяется тремя вершинами. Каждой грани присваивается значение определенной поверхностной энергии. В случае поверхности полимера, это поверхностное натяжение полимера при соответствующей температуре. Моделируемая структура представляется как бесконечно длинная. Практически это реализуется с помощью особых граничных условий (зеркальными плоскостями) на концах моделируемой области. При моделировании полная энергия системы  $E_{tot}$  — это поверхностная энергия свободной поверхности полимера  $E_p$  минус энергия, поверхности между полимером и подложкой  $E_{ps}$  и в зеркальных плоскостях  $E_m$ .

$$E_{tot} = E_p - (E_{ps} + E_m). \quad (1)$$

Физический смысл этого в том, что растекание уменьшает полную энергию системы путем уменьшения свободной поверхности полимера и увеличивать зоны контакта с поверхностями. Это согласуется с реальным поведением текучих веществ при смачивании.

Соответствующие энергии  $E_x$  рассчитываются как сумма энергий  $E_{x,i}$  всех  $n$  элементарных граней  $i$  в трех различных областях свободной поверхности полимера ( $x = p$ ), области контакта полимер–подложка ( $x = ps$ ) и зеркальных плоскостях ( $x = m$ ).

$$E_x = \sum_{i=0}^n E_{x,i}. \quad (2)$$

Энергии отдельных граней  $E_{x,i}$  вычисляются из поверхностного натяжения  $\gamma$  грани  $i$  и площади этой грани:

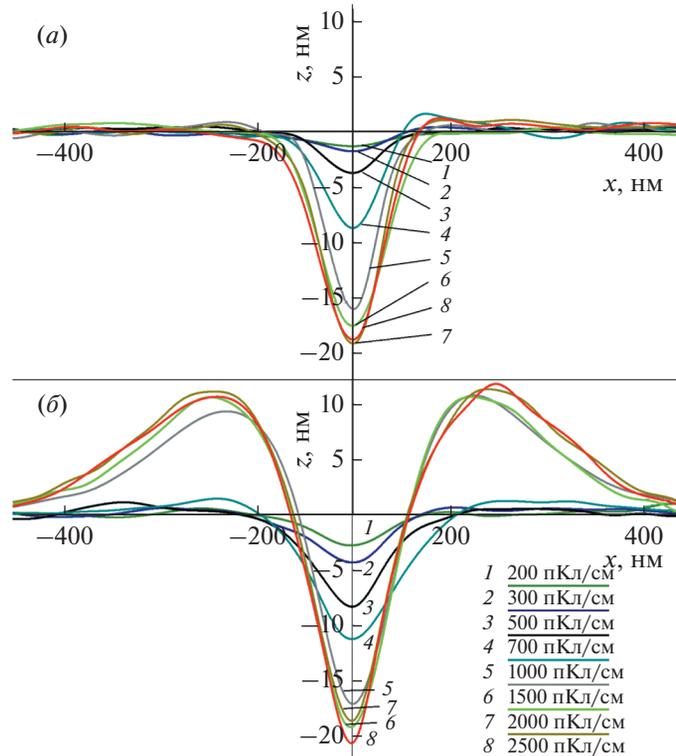


Рис. 3. Профили линий, полученных экспонированием с разными дозами: (а) на не отожженных образцах; (б) после отжига при температуре 130°С в течение 5 мин.

$$E_{x,i} = \frac{\gamma_i}{2} |\vec{e}_0 \times \vec{e}_i|, \quad (3)$$

где  $\vec{e}_{0,i}$  – вектора ребер грани.

Сила, действующая на каждую вершину, рассчитывается из градиента энергетического поля, определенного выше, и положения вершины в этом энергетическом поле. SE работает в режиме нормализации площади, где скорость вершины косвенно пропорциональна площади граней, окружающих эту вершину. Поскольку каждая грань  $i$  имеет три связанные с ней вершины, относительный вклад площади в силу для одной вершины равен 1/3 площади окружающих граней  $A$ . Сила  $F$ , приложенная к вершине, позволяет рассчитать скорость движения этой вершины в режиме нормализации площади как

$$\vec{v} = \frac{3}{A} \vec{F} \cdot m. \quad (4)$$

Для расчета вектора перемещения вершин  $\delta$  в SE используется параметр  $s$ , называемый масштабным коэффициентом (scale factor):

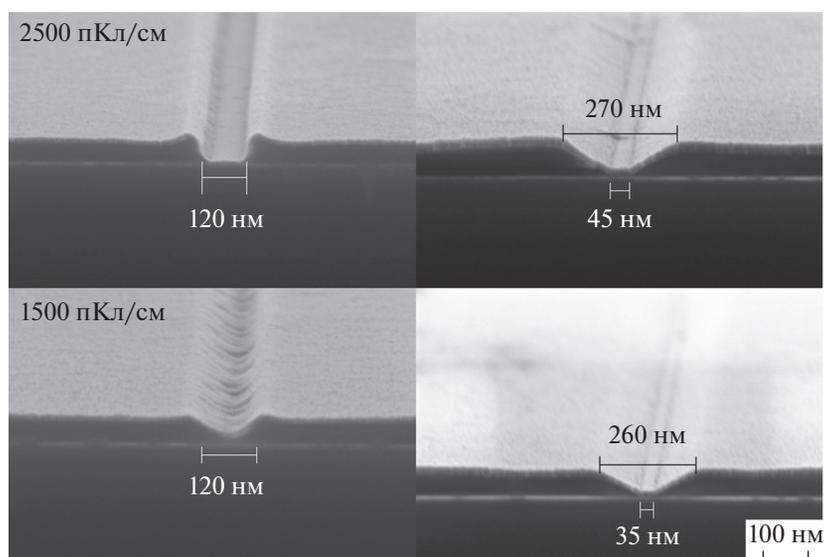
$$\vec{\delta} = \vec{v} \cdot s. \quad (5)$$

Масштабный коэффициент является физическим представлением времени. Общая сумма масштабных коэффициентов, используемых на

каждой итерации, соответствует общему времени моделируемого процесса. SE работает таким образом, чтобы оптимизировать масштабный коэффициент на каждой итерации для быстрой и плавной сходимости к конечной форме, соответствующей минимально энергии.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены профили линий на образце, отожженном при температуре 130°С в течение 5 мин в сравнении с профилями линий на не отожженном образце. Линии с дозой менее 1000 пКл/см стали заметно шире, что можно объяснить растеканием резиста. Вследствие увеличения ширины, увеличилась и глубина проникновения зонда, поэтому глубина тренчей оказалась больше после отжига. Вблизи линий с дозой более 1000 пКл/см по краям наблюдается увеличение толщины слоя ПММА. Можно предположить, что утолщение ПММА связано с процессом переосаждения мономера. С обеих сторон линии существуют проэкспонированные области, в которых молекулярная масса ПММА недостаточно мала для растворения в процессе проявления. При нагреве может происходить самопроявление этих областей, и образовавшиеся мономеры могут осажаться на поверхности вблизи канавки. Возможны и другие



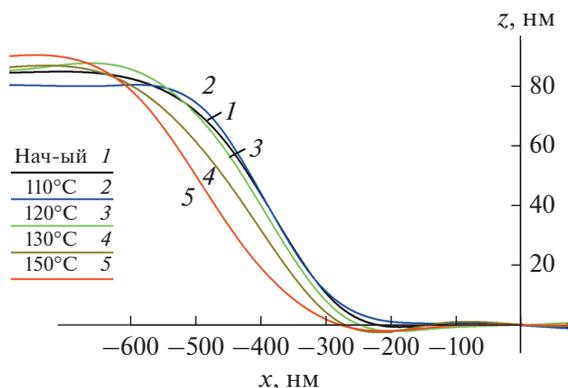
**Рис. 4.** РЭМ изображения профилей линий. Слева: не отожженные образцы; справа: после отжига при температуре 130°C в течение 5 мин.

объяснения данного явления, например, «разбухание» резиста при нагреве.

Изображения на РЭМ подтверждают полученные данные (рис. 4). Как видно, ширина тренчей увеличилась, а их края стали более пологими. Помимо этого наблюдается процесс проявления линий, который также вносит вклад в изменение профиля

При температуре отжига 100°C увеличение толщины резиста краям тренча не наблюдаются. Процесс растекания происходит медленно или отсутствует вовсе. Сколько-нибудь заметного изменения профилей линий не наблюдается.

Также были изучены профили растекания контрольных линий шириной 1 мкм (рис. 5). При 110°C процесс растекания происходит довольно



**Рис. 5.** АСМ профили линий шириной 1 мкм после отжига при различных температурах в течение 15 мин.

медленно (либо отсутствует вовсе), значительного изменения профиля не наблюдается. При 120°C наблюдается слабое увеличение ширины линии (20–30 нм на полувысоте). При 130°C происходит заметное изменение профиля линии (порядка 80 нм). В краевой области происходит описанное выше увеличение толщины слоя резиста. При 150°C этот процесс вносит еще больший вклад в изменение профиля. Ширина линии увеличилась более чем на 150 нм. Следовательно, при 150°C растекание может вызывать значительное уширение линий.

Таким образом, при температурах ниже 120°C заметного изменения профиля не наблюдается. При температурах близких к 120°C можно считать, что изменение профиля обусловлено только растеканием. При температурах выше 120°C процесс растекания также играет существенную роль, однако большой вклад в формирование профиля могут вносить различные неучтенные явления (проявление, переосаждение и др).

## 5. СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С МОДЕЛИРОВАНИЕМ В SURFACEEVOLVER

Было произведено моделирование растекания резиста при помощи программы Surface Evolver. Ширина канавки зависит от дозы экспонирования и определяется из полученных АСМ исходных профилей. Важным параметром моделирования является зависимость текучести резиста от температуры. Теоретический расчет данной зависимости довольно сложен. Поэтому масштабный коэффициент SE считался как функция и време-

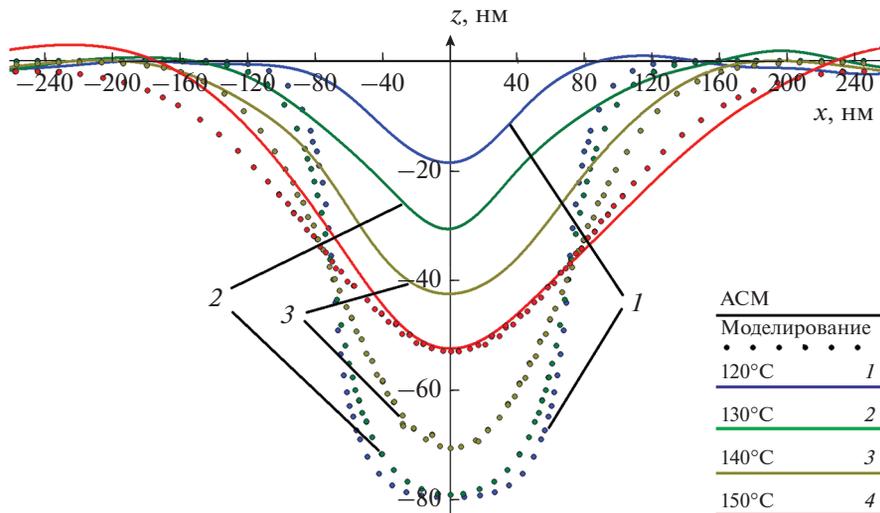


Рис. 6. Промоделированные и АСМ профили с дозой 2500 пКл/см после отжигов при различных температурах в течение 5 мин.

ни и температуры, причем зависимость от времени — линейная, а зависимость от температуры — неизвестна.

На рис. 6 приведены АСМ и промоделированные профили для дозы 2500 пКл/см и времени 5 мин при различных температурах. На основе результатов моделирования можно построить зависимость масштабного коэффициента от температуры и времени. Истинный характер данной зависимости не известен, однако в диапазоне температур 120–150°C она хорошо описывается законом Аррениуса:

$$S_{SE} = 8925t \cdot e^{\frac{0.135}{kT}}, \quad (6)$$

где  $k = 8.6 \times 10^{-5} \text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$  — постоянная Больцмана,  $t$  — время отжига.

На основе данной зависимости было промоделировано растекание контрольных линий. На рис. 7 приведено сравнение растекания в течение 15 мин при различных температурах промоделированных профилей с профилями АСМ для линий шириной 1 мкм.

Для температуры 120°C промоделированный профиль совпадает с профилем АСМ. При 130°C существует небольшое расхождение профилей, вызванное, по всей видимости, проявлением резиста в экспонированной области по краям тренча во время отжига. При 150°C проявление происходит значительно быстрее, что объясняет сильное расхождение в форме профилей. Однако полученная при моделировании ширина линии в верхней части тренча совпадает с реальной.

На рис. 8 приведены профили линии с дозой 2000 пКл/см, отожженной 5 мин при 130°C, полученные с помощью АСМ, РЭМ и моделирования.

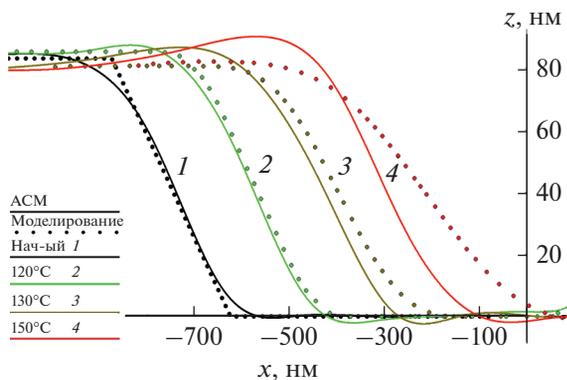


Рис. 7. Профили линий шириной 1 мкм, полученные с помощью моделирования и АСМ (профили после отжигов при различных температурах смещены вдоль оси абсцисс).

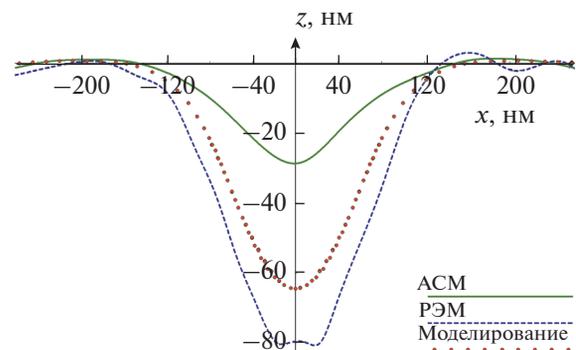


Рис. 8. Профили линии с дозой экспонирования 2000 пКл/см, отожженной 5 мин при 130°C, полученные с помощью АСМ, РЭМ и моделирования.

ченные тремя различными методами: АСМ, РЭМ и моделирование. Как видно, ширина линии, полученная всеми тремя методами, приблизительно одинакова и составляет около 250 нм. То есть имеет место двух-трех кратное увеличение ширины по сравнению с не отожженным образцом. При этом глубина полученных профилей отличается. В случае АСМ, это может быть связано с тем, что зонд не смог достичь дна тренча. Расхождение между РЭМ и моделированием можно объяснить проявлением резиста при отжиге, которое не учитывалось при моделировании. Возможно увеличение глубины профиля произошло вследствие экспонирования резиста электронным пучком РЭМ.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе профилей, полученных АСМ, РЭМ и моделированием, показано, что процесс растекания может существенно влиять на изменение формы линий. При высоких температурах (более 120°C) в изменение профиля могут вносить такие явления, как переосаждение и проявление во время отжига. Моделирование процесса растекания было произведено в программе Surface Evolver. Сравнение промоделированных профилей с полученными на АСМ и РЭМ показало, что процесс растекания может приводить к трехкратному снижению латерального разрешения СЭЛТР,

что, в значительной степени, объясняет уширение канавок, сформированных СЭЛТР.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brak M.A., Zhikharev E.N., Rogozhin A.E.* Formation of micro- and nanostructures with well-rounded profile by new e-beam lithography principle // *Microelectronic Engineering*. 2016. V. 155. P. 92–96.
2. *Brak M.A., Zhikharev E.N., Kalnov V.A.* A new method of formation of the masking image (relief) directly during the electron-beam exposure of the resist // *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. № 5. P. 261–269.
3. *Brak M.A., Zhikharev E.N., Streltsov D.R.* Some peculiarities of a new method of microrelief creation by the direct electron-beam etching of resist // *Computer Optics*. 2015. V. 39. № 2. P. 204–210.
4. *Rogozhin A.E., Sidorov F.A., Brak M.A.* Simulation of dry e-beam etching of resist and experimental evidence // *Proc. SPIE 11022*. 2018. P. 110221O.
5. *Kirchner R., Schiff H.* Mobility based 3D simulation of selective, viscoelastic polymer reflow using surface evolver // *J. Vac. Sci. Technol.* 2014. V. 32. P. 06F701-1-7.
6. *Kirchner R., Schiff H.* Thermal reflow of polymers for innovative and smart 3D structures: A review // *Semiconductor Processing*. 2019. V. 92. P. 58–72.
7. *Brakke K.A.* Surface Evolver Manual. Susquehanna University. 2013 // <http://facstaff.susqu.edu/b/brakke>.

## КИНЕТИКА ОБЪЕМНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ СМЕСИ $C_4F_8 + O_2 + Ar$

© 2021 г. А. М. Ефремов<sup>а, \*</sup>, Д. Б. Мурин<sup>а</sup>, А. М. Соболев<sup>а</sup>, К.-Н. Kwon<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники,  
Шереметевский проспект, 7, Иваново, Россия

<sup>б</sup>Korea University, Department of Control and Instrumentation Engineering,  
Sejong, 339-700 South Korea

\*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Проведено исследование взаимосвязей внешних и внутренних параметров плазмы в смеси  $C_4F_8 + O_2 + Ar$  в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании диагностики плазмы зондами Лангмюра и 0-мерного (глобального) моделирования плазмы: а) выявлены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные электрофизические параметры и состав газовой фазы; б) определены плотности потоков нейтральных и заряженных частиц на поверхность, контактирующую с плазмой; и в) проведен феноменологический (с использованием отслеживающих параметров в виде отношений плотностей потоков частиц) анализ кинетики гетерогенных процессов, имеющих место при травлении  $SiO_2$ . Сделаны предположения о механизмах влияния начального состава смеси и давления газа на скорость травления и эффективную вероятность взаимодействия в системе  $SiO_2 + F$ .

DOI: 10.31857/S0544126921010051

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы с высокой полимеризационной способностью (с низким отношением F/C в исходной молекуле, например –  $C_4F_8$ ) активно используются в технологии интегральной микроэлектроники при проведении процессов реактивно-ионного травления кремния и его соединений [1–5]. Основными преимуществами таких газов и смесей на их основе являются: а) анизотропное травление при формировании структур с высоким аспектным соотношением, достигаемое за счет пассивации боковых стенок фторуглеродным полимером [2, 4]; и б) высокая селективность травления в системе  $SiO_2/Si$  из-за значительно меньшей толщины фторуглеродной полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [3, 5].

Очевидно, что эти и другие возможные приложения плазмы  $C_4F_8$  требуют понимания взаимосвязей условий обработки с внутренними характеристиками плазмы (электрофизическими параметрами, составом газовой фазы) и кинетикой гетерогенных процессов в системе плазма-обрабатываемая поверхность. Такая ситуация закономерно обуславливает высокий интерес к экспери-

ментальному и теоретическому изучению физико-химических свойств плазменных систем на основе  $C_4F_8$ . В этом плане необходимо отметить несколько фундаментальных работ [6–10], результаты которых позволили: 1) выявить механизмы процессов, формирующих стационарный состав плазмы  $C_4F_8$  и  $C_4F_8 + Ar$ ; 2) определить зависимости концентраций нейтральных и заряженных частиц от условий возбуждения разряда; и 3) сформировать наборы реакций, обеспечивающие адекватное (обеспечивающее удовлетворительное согласие с экспериментом) описание кинетики плазмохимических процессов в данной системе. Значительно меньшее внимание было уделено кислородсодержащим смесям, где начальный состав смеси может являться эффективным инструментом оптимизации кинетики и выходных характеристик процесса травления за счет увеличения скорости генерации атомов фтора, связывания фторуглеродных радикалов в соединения вида  $CF_xO_y$  и деструкции фторуглеродной полимерной пленки при взаимодействии с атомами кислорода [4]. Кроме этого, имеет место неоднозначная интерпретация гетерогенных эффектов при травлении  $SiO_2$  в системах  $C_4F_8 + Ar$  и

$C_4F_8 + O_2$ . В частности, в работах [11, 12] отмечается, что зависимость скорости травления  $SiO_2$  от начального состава данных смесей характеризуется максимумом при ~50% газа-добавки. В качестве причины данного эффекта постулируется изменение толщины фторуглеродной полимерной пленки, которое не согласуется с монотонным изменением стационарной толщины пленки и максимумом на соответствующих зависимостях скоростей полимеризации [11]. Очевидно, что для устранения подобных противоречий необходим анализ взаимосвязей кинетики объемных и гетерогенных процессов в исследуемых системах.

Ранее, в нашей работе [13] было проведено сравнительное исследование электрофизических параметров и стационарного состава плазмы в смесях  $CF_4 + O_2 + Ar$  и  $C_4F_8 + O_2 + Ar$ . Тем не менее, объективный недостаток информации по последней системе обусловлен использованием лишь одного варьируемого параметра и отсутствием анализа взаимосвязей данных по составу плазмы с кинетикой гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности. Цель данной работы – исследование взаимосвязей внешних и внутренних параметров плазмы  $C_4F_8 + O_2 + Ar$ , а также кинетики гетерогенных процессов в системе плазма-обрабатываемая поверхность при варьировании соотношения  $O_2/Ar$  в исходной смеси и давления газа в условиях доминирования одного из газов-добавок. Основное внимание было направлено на 1) выявление механизмов влияния варьируемых параметров на кинетику и концентрации активных частиц; и 2) установление взаимосвязей между характеристиками газовой фазы и кинетикой реактивно-ионного травления  $SiO_2$ .

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Оборудование и техника эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе планарного типа [13, 14] в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали вкладываемая мощность  $W = 900$  Вт, мощность смещения  $W_{dc} = 200$  Вт и общий расход плазмообразующего газа  $q = 40$  станд. см<sup>3</sup>/мин. Варьируемыми параметрами являлись давление газа  $p = 4–10$  мторр (0.53–1.33 Па) и начальный состав плазмообразующей смеси, задаваемый соотношением компонентов  $O_2/Ar$  при неизменных 50%  $C_4F_8$ . Таким образом, увеличение доли  $O_2$  ( $y_{O_2} = q_{O_2}/q$ ) в диапазоне 0–50% соответствовало полному замещению  $Ar$  на  $O_2$  (переходу от системы 50%  $C_4F_8 + 50\%$   $Ar$  к 50%  $C_4F_8 + 50\%$   $O_2$ ). При исследовании эффекта давления газа объектами служили две смеси фиксированного состава, отвечающие условиям  $y_{O_2} < y_{Ar}$  (12%  $O_2 + 38\%$   $Ar$ ) и  $y_{O_2} > y_{Ar}$

(38%  $O_2 + 12\%$   $Ar$ ). Исследования эффекта соотношения  $O_2/Ar$  проводились при  $p = 6$  мторр. Предварительные эксперименты и расчеты показали, что изменения электрофизических параметров и состава плазмы в диапазоне  $p = 4–10$  мторр качественно подобны.

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью двойного зонда Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea), снабженного системой импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой для измерений в полимеробразующих газах. Кроме этого, для минимизации искажений зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ), перед каждым измерением зонды дополнительно очищались в плазме 50%  $Ar + 50\%$   $O_2$  в течение ~2 мин. Обработка зондовых ВАХ с использованием известных положений и приемов, изложенных в работах [4, 15], обеспечивала данные по температуре электронов ( $T_e$ ) и плотности ионного тока ( $J_+$ ). Отрицательное смещение на нижнем электроде ( $-U_{dc}$ ), задаваемое независимым ВЧ (12.56 МГц) генератором с постоянной мощностью смещения  $W_{dc}$ , измерялось высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Эксперименты показали, что варьирование  $W_{dc}$  в диапазоне 0–200 Вт не оказывает принципиального влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

В качестве объектов травления использовались фрагменты пластин  $Si(100)$ , покрытые слоем низкотемпературного  $SiO_2$  толщиной ~500 нм [16]. Температура подвергаемых травлению образцов поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения. Скорость травления  $SiO_2$  определяли как  $R = \Delta h/\tau$ , где  $\tau$  – время травления и  $\Delta h$  – высота ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности. В качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512. Величина  $\Delta h$  измерялась профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В предварительных экспериментах было найдено, что даже пятикратное увеличение площади обрабатываемой поверхности а) не приводит к снижению скорости травления  $SiO_2$ ; и б) не сопровождается заметными изменениями зондовых ВАХ. Это позволяет заключить, что в исследуемом диапазоне условий процесс травления  $SiO_2$  протекает в кинетическом режиме при пренебрежимо малом влиянии продуктов травления на параметры газовой фазы. Последний факт позволяет при анализе кинетики гетерогенных процессов рассматривать газовую фазу как стационарный источник активных частиц.

## 2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по кинетике плазмохимических процессов и составу плазмы  $C_4F_8 + O_2 + Ar$  использовалась 0-мерная кинетическая модель, подробно описанная в наших работах [13, 14]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с использованием типовых допущений для области давлений  $p < 20$  мторр [4, 6, 7, 13]:

1) Низкая электроотрицательность галоген- и кислород-содержащей плазмы низкого давления позволяет полагать  $n_e \approx n_+$ , где  $n_+ \approx J_+/0.61ev_B$  – суммарная концентрация положительных ионов, а  $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$  – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда. Эффективная масса ионов  $m_i = \left(\sum y_{X_i^+}/m_{X_i^+}\right)^{-1}$ , где  $y_{X_i^+}$  и  $m_{X_i^+}$  – мольные доли и массы для каждого типа положительного иона. Для каждого типа положительного иона  $y_{X^+} \sim k_{iz}y_X/\sqrt{1/m_{X^+}}$ , где  $k_{iz}$  и  $y_X$  – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы.

2) Функция распределения электронов по энергиям (**ФРЭЭ**) в условиях  $n_+/N \sim 10^{-4}$ , где  $N$  – общая концентрация частиц, формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Поэтому максвелловское приближение **ФРЭЭ** обеспечивает адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе.

3) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов описывается механизмом Или-Ридила. Соответственно, константы скоростей (частоты) рекомбинации могут быть определены как  $k \approx \gamma v_T/2r$ , где  $\gamma$  вероятность рекомбинации [6–8],  $r$  – радиус рабочей камеры реактора,  $v_T = (8k_B T_{gas}/\pi m)^{1/2}$  и  $T_{gas}$  – температура газ. Величина  $T_{gas}$  в первом приближении может быть охарактеризована постоянным значением ~600–700 К [13, 14].

Базовая кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей) для смеси  $C_4F_8 + O_2 + Ar$  была позаимствована из нашей работы [13]. Ранее неоднократно отмечалось, что стационарный состав плазмы в смесях фторуглеродных газов с кислородом в значительной степени определяется объемными процессами вида  $CF_x + O/O(^1D) \rightarrow COF_{x-1} + F$  [9, 16, 17]. Для более корректного учета таких процессов кинетическая схема была дополнена реакциями образования и гибели атомов O и O(<sup>1</sup>D) с участием метастабильных молекул O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) и O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ) [18]. Выходными параметрами модели служили усредненные по объему реактора скорости процессов образова-

ния и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

## 2.3. Анализ кинетики гетерогенных процессов

Анализ взаимосвязей параметров газовой фазы и кинетики гетерогенного взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью SiO<sub>2</sub> базировался на литературных данных по механизмам реактивно-ионных процессов в полимер образующей плазме [4, 19–22], которые были обобщены в наших работах [10, 17, 23]. В частности, полагаюсь, что:

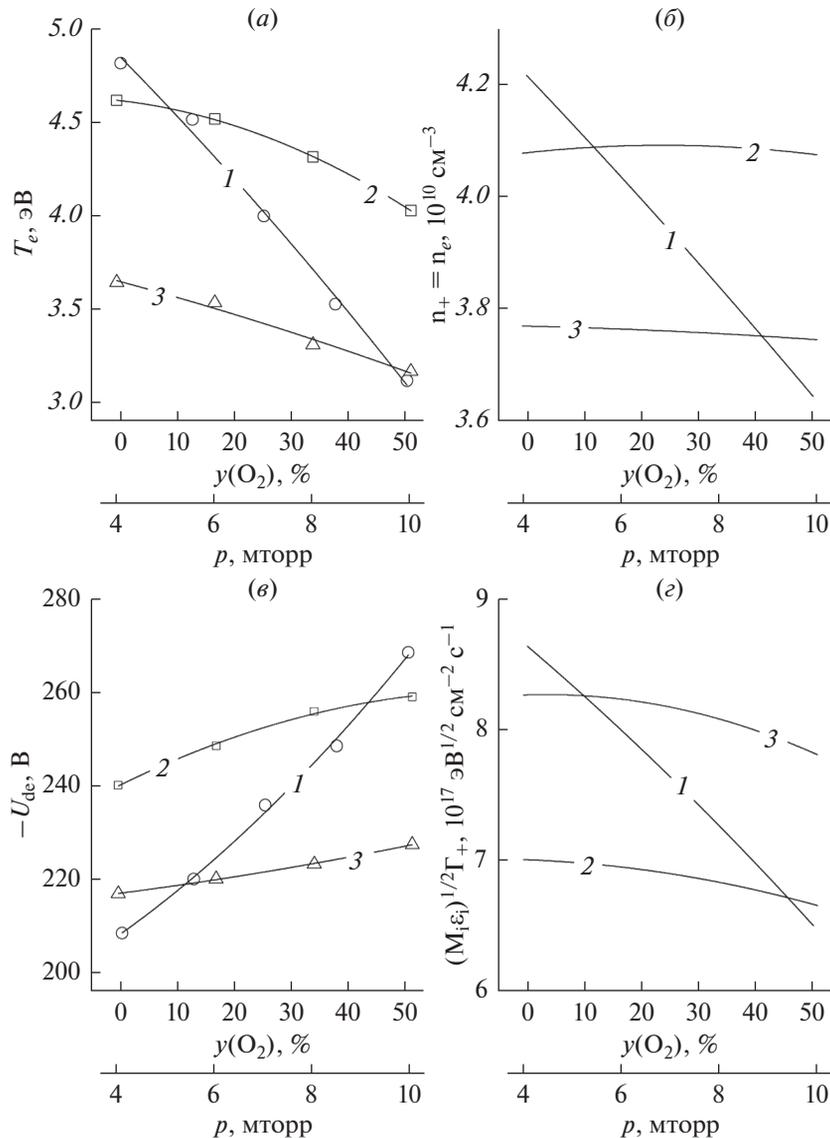
1) Процессы физического (под действием ионной бомбардировки) взаимодействия плазмы с поверхностью характеризуется скоростью  $Y_S \Gamma_+$ , где  $Y_S$  – выход процесса (атом/ион) и  $\Gamma_+ \approx J_+/e$  – плотность потока ионов. Изменение скорости ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , где  $M_i = m_i N_A$  эффективная молярная масса ионов,  $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$  – энергия бомбардирующих ионов,  $U_f$  – плавающий потенциал.

2) Процессы химического (под действием нейтральных активных частиц) взаимодействия плазмы с поверхностью характеризуется скоростью  $\gamma_X \Gamma_X$ , где  $\gamma_X$  – эффективная вероятность взаимодействия, а  $\Gamma_X$  – плотность потока соответствующих нейтральных частиц. Изменение скорости химического процесса при варьировании условий обработки в условиях малых изменений температуры поверхности может быть отслежено параметром  $\Gamma_X$ .

3) Образование фторуглеродной полимерной пленки обеспечивается радикалами CF<sub>x</sub> (x = 1, 2), при этом вероятность полимеризации увеличивается в условиях дефицита атомов фтора. Поэтому изменение скорости связывания радикалов с поверхностью может быть отслежено отношением  $\Gamma_{pol}/\Gamma_F$ , где  $\Gamma_{pol}$  – суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов, а относительное изменение толщины пленки за счет действия физического и химического факторов характеризуется параметрами  $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  и  $\Gamma_{pol}/\Gamma_O \Gamma_F$ , где  $\Gamma_O$  – плотность потока атомов кислорода.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные и расчетные данные по электрофизическим параметрам плазмы  $C_4F_8 + O_2 + Ar$ . Анализ этих результатов позволяет выделить следующие характерные свойства данной системы:

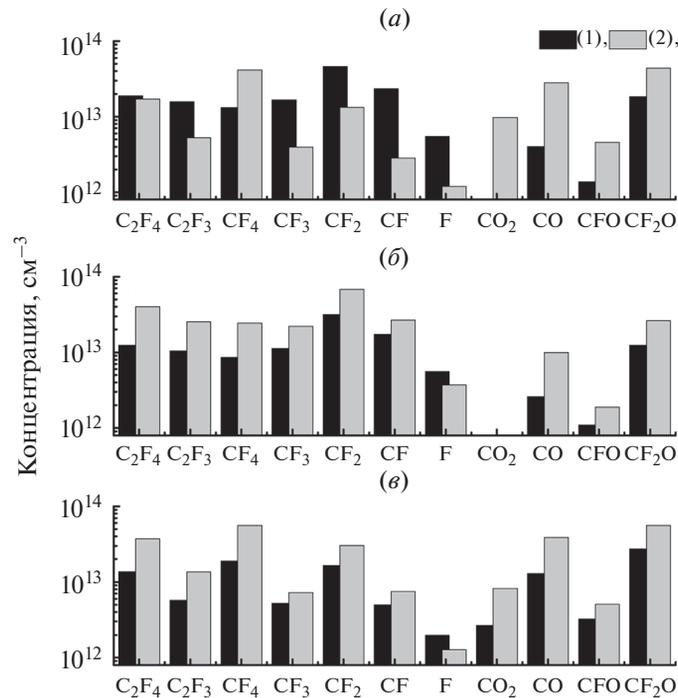


**Рис. 1.** Температура электронов – а; концентрации заряженных частиц – б; отрицательное смещение на нижнем электроде при  $W_{dc} = \text{const}$  в и параметр  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , характеризующий плотность потока энергии ионов г: 1 – от содержания кислорода в плазмообразующем газе при  $p = 6$  мторр; 2 – от давления при  $y_{\text{O}_2} = 12\%$ ; 3 – от давления при  $y_{\text{O}_2} = 38\%$ .

– Температура электронов (рис. 1а) монотонно снижается как с ростом давления газа в смесях фиксированного состава (4.6–4.0 эВ для  $y_{\text{O}_2} = 12\%$  и 3.6–3.2 эВ для  $y_{\text{O}_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), так и при увеличении содержания кислорода в плазмообразующей смеси (4.8–3.1 эВ при  $y_{\text{O}_2} = 0–50\%$ ). Очевидно, что причиной первого эффекта является рост потерь энергии электронов в неупругих процессах из-за увеличения частоты их столкновения с частицами газа. Аналогичное изменение потерь энергии электронов с ростом  $y_{\text{O}_2}$  в условиях  $p = \text{const}$  обусловлено, по-видимому, появлением низкороговых процессов колебательного

и электронного возбуждения как самих молекул  $\text{O}_2$  (например,  $\epsilon_{th} \sim 0.98$  эВ для  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  и  $\sim 1.64$  эВ для  $\text{O}_2(b^1\Sigma)$  [18]), так и молекулярных продуктов плазмохимических реакций –  $\text{CO}$ ,  $\text{CFO}$  и  $\text{CF}_2\text{O}$  (см. рис. 2).

– Концентрации электронов и положительных ионов (рис. 1б) остаются практически неизменными с ростом давления газа ( $\sim 4.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  для  $y_{\text{O}_2} = 12\%$  и  $\sim 3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  для  $y_{\text{O}_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), но заметно снижаются при замещении  $\text{Ar}$  на  $\text{O}_2$  ( $4.2 \times 10^{10}–3.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  при  $y_{\text{O}_2} = 0–50\%$ ). Расчеты показали, что эти эффекты определяются, в основном, изменениями кин-



**Рис. 2.** Стационарные концентрации нейтральных частиц: *a* – от содержания кислорода в плазмообразующем газе при  $p = 6$  мторр (1 –  $y_{O_2} = 12\%$  O<sub>2</sub>; 2 –  $y_{O_2} = 50\%$  O<sub>2</sub>); *b* – от давления при  $y_{O_2} = 12\%$  O<sub>2</sub> (1 –  $p = 4$  мторр; 2 –  $p = 10$  мторр); *v* – от давления при  $y_{O_2} = 38\%$  O<sub>2</sub> (1 –  $p = 4$  мторр; 2 –  $p = 10$  мторр).

тики процессов образования заряженных частиц. Так, в первом случае имеет место постоянство суммарных частот ионизации  $v_{iz} = N \sum k_{iz,i} y_i$  (где  $N = p/k_B T_{gas}$ , а  $k_{iz,i}$  – константа скорости ионизации нейтральной частицы с мольной долей  $y_i$ ) из-за формальной компенсации увеличения  $N$  и снижения  $k_{iz,i}$  (например,  $2.2 \times 10^{-9} - 1.1 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с для R1:  $Ag + e \rightarrow Ag^+ + 2e$  при  $y_{O_2} = 12\%$ ) при изменении  $T_e$ . Во втором случае, увеличение параметра  $y_{O_2}$  сопровождается снижением констант скоростей ионизации нейтральных частиц в условиях  $N \approx const$  и  $k_{iz,O_2} < k_{iz,Ag}$  [18]. Это приводит к монотонному снижению  $v_{iz}$ , обуславливающему аналогичное изменение эффективности образования электронов и положительных ионов в объеме плазмы.

– Отрицательное смещение на нижнем электроде при  $W_{dc} = const$  (рис. 1в) демонстрирует более слабый рост с давлением газа (220–230 В для  $y_{O_2} = 12\%$  и 242–260 В для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), но более резкий – с увеличением содержания O<sub>2</sub> в плазмообразующей смеси (212–270 В при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ). Тем не менее, этот рост полностью компенсируется противоположными изменениями плотностей потока ионов из-за одновремен-

ного снижения  $T_e$  и  $n_+$ . В результате, величина параметра  $\sqrt{M_i \epsilon_i \Gamma_+}$  (рис. 1з), характеризующего интенсивность ионной бомбардировки поверхности, монотонно снижается как с ростом давления газа ( $8.3 \times 10^{17} - 7.8 \times 10^{17}$  эВ<sup>1/2</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> для  $y_{O_2} = 12\%$  и  $7.1 \times 10^{17} - 6.7 \times 10^{17}$  эВ<sup>1/2</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), так и величины  $y_{O_2}$  ( $8.6 \times 10^{17} - 6.6 \times 10^{17}$  эВ<sup>1/2</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ).

Состав плазмы и кинетика плазмохимических процессов в смесях C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ag переменного начального состава подробно изучались в наших предшествующих работах [10, 24]. Расчеты показали, что исследуемом диапазоне условий система 50% C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + 50% Ag сохраняет все отмеченные ранее особенности. Так, основными компонентами газовой фазы при  $y_{O_2} = 0$  являются CF<sub>*x*</sub> ( $x = 1-3$ ) и C<sub>2</sub>F<sub>*x*</sub> ( $x = 3, 4$ ). В этой группе только CF<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> образуются в процессах диссоциации исходного фторуглеродного газа по механизмам R2: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + e → C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> + CF<sub>2</sub> + e и R3: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + e → 2C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + e, при этом условие  $n_{CF_2} > n_{C_2F_4}$  ( $\sim 5.5 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup> и  $\sim 1.9 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup> соответственно, при  $p = 6$  мторр) обеспечивается реакциями R4: C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + e → 2CF<sub>2</sub> + e, R5: C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + e → C<sub>2</sub>F<sub>3</sub> + F + e и R6: C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + F → CF<sub>2</sub> + CF<sub>3</sub>. Высокое значение  $n_{CF} \sim 1.7 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup> является следствием эффективной генерации этих

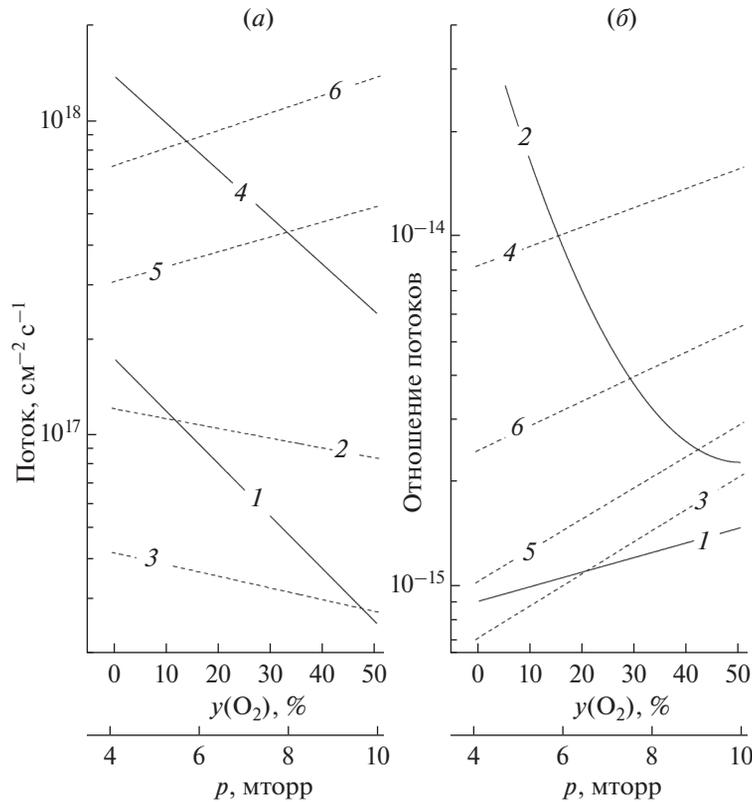
частиц в процессах ступенчатой (по отношению к  $C_4F_8$ ) диссоциации R7:  $CF_2 + e \rightarrow CF + F + e$  и R8:  $C_2F_3 + e \rightarrow CF_2 + CF + e$ . Немногим более низкое значение  $n_{CF_3} \sim 1.1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$  поддерживается за счет R6 и группы гетерогенных процессов R9:  $CF_x + F \rightarrow CF_{x+1}$  для  $x = 2$ . Соответственно, основным механизмом образования атомов фтора являются процессы вида R10:  $CF_x + e \rightarrow CF_{x-1} + F + e$  ( $x = 1-3$ ), при этом в качестве доминирующих каналов гибели этих частиц выступают R6 и R9. Значительный вклад R6 в общую скорость гибели атомов обеспечивает выполнение условия  $n_{CF_x} > n_F$ .

На рис. 2 представлены данные по стационарному составу плазмы в кислородсодержащих смесях. Расчеты показали, что замещение аргона на кислород при  $p = \text{const}$  приводит к снижению эффективности R10 (например,  $k_{10}n_e = 59-22 \text{ с}^{-1}$  для  $x = 3$  при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ) и инициирует новые механизмы превращений фторуглеродных частиц, основными из которых являются R11:  $CF_x + O \rightarrow CF_{x-1}O + F$ , R12:  $CF_x + O(^1D) \rightarrow CF_{x-1}O + F$  и R13:  $CF_xO + e \rightarrow CF_{x-1}O + F + e$ . В то же время, эффективная гибель молекул  $O_2$  в R14:  $CF + O_2 \rightarrow CFO + O$  и R15:  $C + O_2 \rightarrow CO + O$  ограничивает скорость образования атомов O и  $O(^1D)$  по R16:  $O_2 + e \rightarrow 2O + e$ , R17:  $O_2 + e \rightarrow O + O(^1D) + e$  и R18:  $O + e \rightarrow O(^1D) + e$ . Как следствие, недостаток атомов кислорода в газовой фазе обеспечивает выполнение условия  $R_{10} > R_{11} + R_{12} + R_{13}$  вплоть до  $y_{O_2} = 50\%$ . Поэтому с ростом  $y_{O_2}$  концентрации радикалов  $CF_x$  и атомов фтора монотонно снижаются при сохранении соотношения  $n_{CF_x}/n_F > 1$  (рис. 2а). Расчеты показали также, что изменения концентраций нейтральных частиц при варьировании давления газа являются качественно однотипными для систем с  $y_{Ar} > y_{O_2}$  и  $y_{Ar} < y_{O_2}$ . Так, переход в область высоких давлений и увеличение концентрации  $C_4F_8$  в исходной смеси способствуют росту концентраций фторуглеродных частиц в плазме (рис. 2б, 2в) из-за аналогичного поведения скоростей R2–R5. В то же время, увеличение концентрации  $C_2F_4$  (в  $\sim 3.2$  раза для  $y_{O_2} = 12\%$  и в  $\sim 2.8$  раза для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр) вызывает аналогичный рост частоты гибели атомов фтора по R6 ( $k_6 n_{C_2F_4} = 498-1610 \text{ с}^{-1}$  для  $y_{O_2} = 12\%$  и  $548-1490 \text{ с}^{-1}$  для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр). Данный эффект с избытком компенсирует увеличение скорости образования атомов по R10 и обуславливает слабое снижение величины  $n_F$ . Аналогичным образом изменяются и плотности потоков нейтральных частиц на обрабатываемую поверхность (рис. 3а). На основании данных рис. 3 можно заключить, что замещение аргона на кислород

в смеси  $C_4F_8 + O_2 + Ar$  характеризуется близким к постоянному значению скорости поверхностной полимеризации ( $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F = 7.4-8.7$  при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ), но сопровождается резким снижением толщины полимерной пленки из-за ее окислительной деструкции ( $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_O\Gamma_F = 2.0 \times 10^{-14}-2.1 \times 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}$  при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ). Напротив, рост давления газа способствует увеличению как скорости полимеризации ( $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F = 5.9-16.9$  для  $y_{O_2} = 12\%$  и  $7.2-19.3$  для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), так и толщины пленки. В пользу последнего заключения свидетельствует рост отношений  $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  и  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_O\Gamma_F$  (рис. 3б).

Эксперименты по травлению  $SiO_2$  показали, что зависимости скоростей травления от варьируемых параметров немонотонны и имеют вид кривых с максимумом (рис. 4а). Известно, что скорость реактивно-ионного процесса (т.е. процесса, протекающего в условиях, когда энергия ионной бомбардировки превышает пороговую энергию распыления материала) может быть представлена как  $R = R_{\text{phys}} + R_{\text{chem}}$ , где  $R_{\text{phys}}$  – скорость физического распыления, а  $R_{\text{chem}}$  – скорость ионно-стимулированной химической реакции [22–24]. Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне условий скорость травления  $SiO_2$  в плазме чистого Ar составляет  $\sim 5 \text{ нм/мин}$ . Это позволяет полагать  $R_{\text{phys}} \ll R_{\text{chem}}$  и  $R \approx R_{\text{chem}} = \gamma_R \Gamma_F$ , где  $\gamma_R$  – эффективная вероятность взаимодействия атомов фтора с поверхностью  $SiO_2$ . Из рис. 4б можно видеть, что величина  $\gamma_R$ , определенная как отношение измеренной скорости травления к расчетной плотности потока атомов фтора, монотонно увеличивается как с ростом давления газа (0.041–0.065 для  $y_{O_2} = 12\%$  и 0.11–0.19 для  $y_{O_2} = 38\%$  при 4–10 мторр), так и содержания кислорода в исходной смеси (0.026–0.16 при  $y_{O_2} = 0-50\%$ ). Таким образом, немонотонные зависимости скоростей травления в каждом случае являются следствием монотонных, но противоположных изменений плотности потока химически активных частиц и эффективной вероятности их гетерогенного взаимодействия.

Противоположный характер изменения параметров  $\gamma_R$  и  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$  позволяет заключить, что увеличение эффективной вероятности взаимодействия в системе  $SiO_2 + F$  однозначно не связано с интенсификацией ионно-активированных стадий процесса, таких как десорбция продуктов взаимодействия и/или деструкция оксидных связей, обеспечивающая образования центров хемосорбции для атомов фтора. Сравнение данных рис. 3б и 4б показывает, что при варьировании соотношения  $O_2/Ar$  в условиях  $p = \text{const}$  имеет ме-



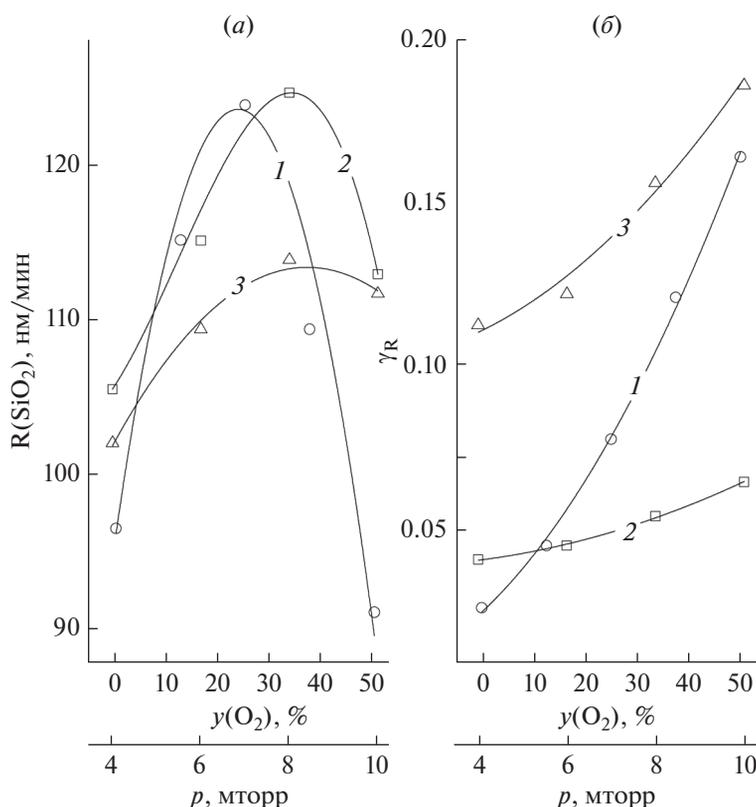
**Рис. 3.** Потоки активных частиц на обрабатываемую поверхность (а) и отношения потоков, характеризующие баланс процессов образования и деструкции фторуглеродной полимерной пленки (б) от содержания кислорода в плазмообразующем газе (сплошные линии) и давления (пунктир). На рис. а: атомы фтора (1–3) и полимер образующие радикалы  $\text{CF}_x$  (4–6) при  $p = 6$  мторр (1, 4),  $y_{\text{O}_2} = 12\% \text{ O}_2$  (2, 5) и  $y_{\text{O}_2} = 38\% \text{ O}_2$  (3, 6). На рис. б:  $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_{\text{F}}$  (1, 3, 5) и  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}} \Gamma_{\text{O}}$  (2, 4, 6) при  $p = 6$  мторр (1, 2),  $y_{\text{O}_2} = 12\% \text{ O}_2$  (3, 4) и  $y_{\text{O}_2} = 38\% \text{ O}_2$  (5, 6).

сто хорошее согласие изменений  $\gamma_R$  и параметра  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}}\Gamma_{\text{F}}$ , отслеживающего толщину фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности. Подобные корреляции (чем тоньше пленка, тем выше эффективная вероятность взаимодействия или выход травления) неоднократно отмечались ранее при экспериментальном исследовании кинетики реактивно-ионных процессов в полимеробразующей плазме [19, 21]. Таким образом, увеличение  $\gamma_R$  с ростом  $y_{\text{O}_2}$  можно уверенно отнести к снижению толщины пленки, способствующему облегчению доступа атомов фтора к обрабатываемой поверхности. Что касается влияния давления газа, ситуация здесь не однозначна. Формально, увеличение  $\gamma_R$  с ростом давления сопровождается снижением интенсивности ионной бомбардировки (рис. 1б) и незначительным ростом толщины пленки, как следует из изменения отношения  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}}\Gamma_{\text{F}}$  (рис. 3б). По нашему мнению, возможными причинами роста  $\gamma_R$  в таких условиях могут служить локальное увеличение температуры обрабатываемой поверхности

и изменение физико-химических свойств пленки, определяющих ее проницаемость для атомов фтора. Механизм увеличения температуры поверхности может быть связан с ростом температуры газа и/или интенсификацией рекомбинационного нагрева из-за практической двукратно увеличенной суммарной плотности потока ненасыщенных нейтральных частиц. Увеличение проницаемости пленки для атомов фтора с ростом давления газа может являться результатом изменения ее химической структуры из-за переменного соотношения С/Ф. Последнее, вероятно, обеспечивается тем, что формирование пленки идет в условиях противоположных изменений плотностей потоков атомов фтора и радикалов  $\text{CF}_x$ . Тем не менее, точное выяснение этих вопросов требует дальнейших исследований.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние давления газа и соотношения  $\text{O}_2/\text{Ar}$  в смеси  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$  на кинетику плазмохимических процессов и состав плазмы в



**Рис. 4.** Скорость травления  $\text{SiO}_2$  (а) и эффективная вероятность взаимодействия (б): 1 – от содержания кислорода в плазмообразующем газе при  $p = 6$  мторр; 2 – от давления при  $y_{\text{O}_2} = 12\% \text{ O}_2$ ; 3 – от давления при  $y_{\text{O}_2} = 38\% \text{ O}_2$ .

условиях, характерных для процессов реактивно-ионного травления. Установлено, что при замещении аргона на кислород и/или увеличении давления газа в смесях с доминированием как аргона, так и кислорода имеют место а) снижение плотностей потоков энергии ионов и атомов фтора; б) противоположные изменения плотностей потоков полимеробразующих радикалов; и в) немонотонные (с максимумом) зависимости для скоростей травления  $\text{SiO}_2$ , обусловленные ростом эффективной вероятности взаимодействия в системе  $\text{SiO}_2 + \text{F}$ . Показано, что при варьировании соотношения  $\text{O}_2/\text{Ar}$  в условиях  $p = \text{const}$  поведение эффективной вероятности взаимодействия согласуется с изменением параметров газовой фазы, отслеживающих толщину фторуглеродной полимерной пленки. Отсутствие подобной корреляции при варьировании давления может быть обусловлено изменением физико-химических свойств пленки, определяющих ее проницаемость для атомов фтора, и/или локальным увеличением температуры поверхности. В качестве причин последнего эффекта могут выступать увеличение температуры газа и рекомбинационный нагрев из-за увеличения суммарной плотности потока ненасыщенных частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-07-00804А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing, Tokyo, 2015. 116 p.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, New York, 2000. 416 p.
3. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc., New York, 2008. 479 p.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. New York, John Wiley & Sons Inc., 2005. 757 p.
5. *Donnelly V.M., Kornblit A.* Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // J. Vac. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 050825-48.
6. *Kokkoris G., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.* A global model for  $\text{C}_4\text{F}_8$  plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195211.
7. *Rauf S., Ventzek P.L.G.* Model for an inductively coupled Ar/c- $\text{C}_4\text{F}_8$  plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14-23.

8. *Font G.I., Morgan W.L., Mennenga G.* Cross-section set and chemistry model for the simulation of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma discharges // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 3530–3538.
9. *Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., Kushner M.J.* Properties of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2004. V. 22. P. 511–530.
10. *Ефремов А.М., Мурун Д.Б., Kwon K.-H.* Особенности кинетики объемных и гетерогенных процессов в плазме смесей CHF<sub>3</sub> + Ar и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar // *Микроэлектроника.* 2019. Т. 48. № 2. С. 125–133.
11. *Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Varela M., Anderson H.M.* Effects of Ar and O<sub>2</sub> additives on SiO<sub>2</sub> etching in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-based plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. V. 21. P. 284–293.
12. *Shankaran A., Kushner M.J.* Etching of porous and solid SiO<sub>2</sub> in Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 023307 (1–10).
13. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136–148.
14. *Lee J., Efremov A., Yeom G.Y., Lim N., Kwon K.-H.* Application of Si and SiO<sub>2</sub> Etching Mechanisms in CF<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar Inductively Coupled Plasmas for Nanoscale Patterns // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. P. 8340–8347.
15. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
16. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO<sub>2</sub> Etching Mechanism in CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. V. 34. P. 239–257.
17. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar gas mixture by CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/Ar mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
18. *Hsu C.C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.* Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2006. V. 39. № 15. P. 3272–3284.
19. *Standaert T.E. F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2004. V. 22. P. 53–60.
20. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Tech. A.* 1998. V. 16. P. 87–95.
21. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-Ar-O<sub>2</sub> plasma for SiO<sub>2</sub> selective etching over Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
22. *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.
23. *Ефремов А.М., Мурун Д.Б., Kwon K.-H.* О влиянии вида фторуглеродного газа на выходные характеристики процесса реактивно-ионного травления // *Микроэлектроника.* 2020. Т. 49. № 2. С. 1–9.
24. *Lim N., Efremov A., Kwon K.-H.* Gas-phase chemistry and etching mechanism of SiN<sub>x</sub> thin films in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar inductively coupled plasma // *Thin Solid Films.* 2019. V. 685. P. 97–107.

## МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ СУРЬМЫ

© 2021 г. С. Д. Бринкевич<sup>а</sup>, Д. И. Бринкевич<sup>а</sup>, \*, В. С. Просолович<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет, ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013 Беларусь

\*E-mail: Brinkevich@bsu.by

\*\*E-mail: prosolovich@bsu.by

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы радиационно-индуцированные процессы, протекающие при имплантации ионов сурьмы в пленки позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 на кремнии. Установлено, что ионная имплантация приводит к появлению в спектре НПВО полосы при  $2331\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Нарушение адгезии на границе раздела фоторезист/кремний проявляется в появлении полосы  $610\text{ см}^{-1}$ , связанной с решеточным поглощением Si. Обнаружено образование новых  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связей в результате эфирных сшивок кетена с ОН-группой новолачной смолы.

*Ключевые слова:* спектр нарушенного полного внутреннего отражения, диазохинон-новолачный фоторезист, имплантация, адгезия, кремний

**DOI:** 10.31857/S0544126920060022

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литография является одним из основных процессов в общем цикле изготовления широкого класса полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии широко используются диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1–4]. Одним из основных методов формирования легированных областей в современной электронике является ионная имплантация (ИИ). Она позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. Взаимодействие ДХН-резистов с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные ионным облучением, плохо изучены, несмотря на то, что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов [4–6].

Ранее показано, что при ионной имплантации полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами [5, 7–9]. Так в [5] было обнаружено радиационное упрочнение пленок диазохинон-новолачного резиста за слоем внедрения ионов сурьмы. Однако механизм радиационно-индуцированных процессов, ответ-

ственных за изменение физико-механических свойств ДХН-резистов за слоем внедрения ионов, не был установлен.

Для исследования тонких пленок широко применяется метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), позволяющий получать качественную и количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [10]. Отметим, что ранее метод НПВО для исследования пленок ДХН-фоторезистов на поверхности пластин монокристаллического кремния, не применялся. В настоящей работе с целью установления механизмов радиационно-индуцированной модификации физико-механических свойств пленок ДХН фоторезистов (ФР) при имплантации ионов сурьмы был использован метод ИК-Фурье спектрометрии НПВО.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Позитивный фоторезист ФП9120 представляет собой композит из светочувствительного *o*-нафтохинондиазида и фенол-формальдегидной смолы. Пленки ФР толщиной  $1.8\text{ мкм}$  наносились на поверхность пластин кремния *p*-типа ( $\rho = 10\text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) с ориентацией (111) методом центрифугирования

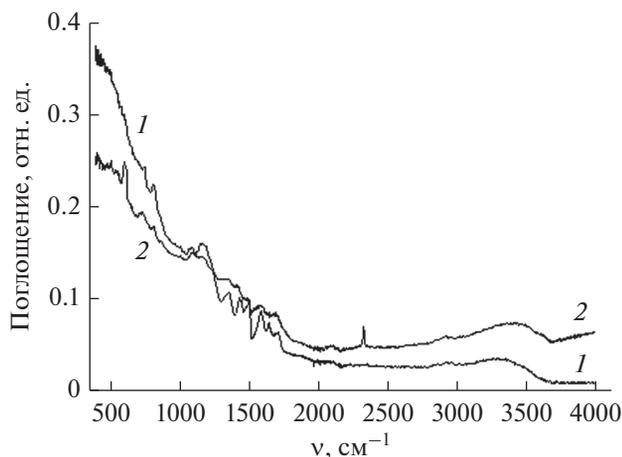


Рис. 1. Спектры НПВО исходных (1) и имплантированных  $Sb^+$  дозой  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (2) пленок ФП9120 на кремнии.

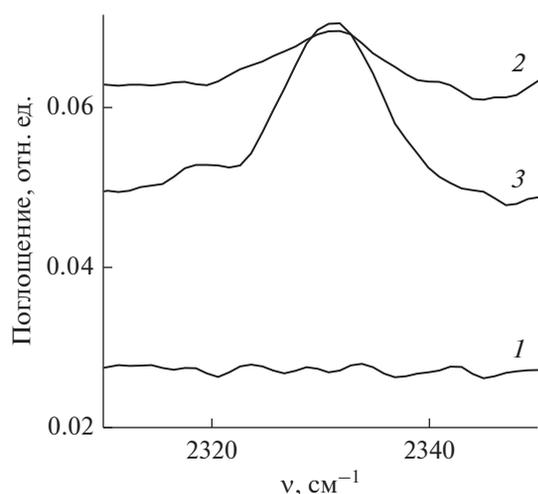


Рис. 2. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных  $Sb^+$  дозами  $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (2) и  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (3) пленок ФП9120 в области двойных кумулятивных связей.

при скорости вращения  $\nu = 2900 \text{ об./мин}$  [11]. Перед формированием пленки фоторезиста пластины кремния подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях и отмывке в деионизованной воде. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась ее сушка в течение 50–55 мин при температуре  $88^\circ\text{C}$ . Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью профилометра “Dectak”.

Имплантация ионами сурьмы  $Sb^+$  проводилась с энергией 60 кэВ в интервале доз  $\Phi = 1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при плотности ионного тока  $j = 4 \text{ мкА/см}^2$  в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  на ионно-лучевом ускорителе “Ве-

зувий-6”. Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне волновых чисел  $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение было не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры НПВО исходных и имплантированных пленок диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 на кремнии представлены на рис. 1. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать, что в процессе записи ИК-спектров НПВО глубина проникновения  $d_{\text{эф}}$  светового луча в образец зависит от длины волны  $\lambda$ , показателей преломления призмы  $n_2$  и образца  $n_1$ , угла падения  $\alpha$  и рассчитывается по формуле [10]:

$$d_{\text{эф}} = \frac{(n_1/n_2)^2 \frac{\lambda}{n_1} \cos \alpha}{\pi \left[ 1 - \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right] \left[ \sin^2 \alpha - \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (1)$$

В условиях нашего эксперимента – материал призмы – алмаз ( $n_2 = 2.42$ ) [12], угол падения –  $40^\circ$ , показатель преломления фоторезиста  $n_1 = 1.52$  [11]. Следовательно, согласно формуле (1) глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку составляет  $d_{\text{эф}} \sim 0.45 \lambda$ . Таким образом, эффективная глубина проникновения луча при волновых числах менее  $2000 \text{ см}^{-1}$  превышает геометрическую толщину исследуемых пленок. При этом излучение частично отражается от кремниевой подложки; это отражение от границы раздела резист/кремний необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов.

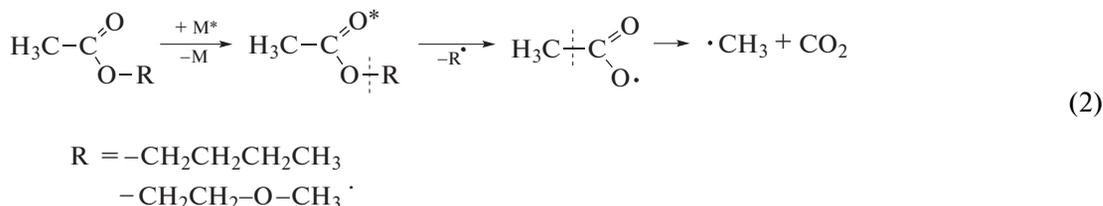
Было установлено, что ионная имплантация приводит к увеличению фонового поглощения в диапазоне волновых чисел свыше  $1800 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Это обусловлено, вероятнее всего, поглощением/рассеянием излучения на нарушениях, созданных ионной имплантацией в области пробега ионов. Кроме того, имплантация фоторезиста приводит к уменьшению коэффициента преломления  $n_1$  [11], что согласно формуле (1) должно приводить к увеличению  $d_{\text{эф}}$  и, соответственно, к росту интенсивности как фонового поглощения, так и полос поглощения.

После имплантации  $Sb^+$  дозой свыше  $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в спектрах НПВО появляется узкая симметричная полоса с максимумом при  $2331 \text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность растет пропорционально увеличению дозы имплантации (рис. 2). Этот диапазон волновых чисел характерен для валентных колеба-

ний кумулятивных двойных связей [13, 14]. Вероятнее всего, указанная полоса обусловлена асимметричными валентными колебаниями  $O=C=O$ . Так, колебания  $CO_2$  в газах дают очень сильную полосу поглощения с максимумом при  $2349\text{ см}^{-1}$ , используемую для градуировки спектрофотометров [13]. В жидких растворителях газообразный  $CO_2$  согласно [14] обуславливает поглощение в диапазоне волновых чисел  $2325\text{--}2335\text{ см}^{-1}$ .

Основной причиной появления в спектре имплантированных пленок резиста полосы  $2331\text{ см}^{-1}$ , вероятнее всего, является радиационно-индуцированное разложение остаточных растворителей, которые содержат ацетатный фрагмент, например, бутилацетата, 2-метоксиэтилацетата. Эти вещества входят в состав рецептур растворов ДХН-резистов. Поскольку их температуры кипения составляют  $126$  и  $145^\circ\text{C}$  соответственно, они полностью не удаляются из тонких пленок при сушке. Жесткая структура сетки фенол-формальдегидной смолы может удерживать небольшие количества растворителей даже при глубоком вакууме в процессе ионной имплантации.

Ранее было показано [8], что радиационно-индуцированные превращения в объеме ДХН-резиста происходят вследствие переноса энергии (в форме электронного возбуждения частиц) по



При облучении органических сложных эфиров, в том числе и ацетатов,  $CO_2$  является одним из основных продуктов радиолиза [15]. Тот факт, что мы регистрируем  $CO_2$  в качестве продукта радиолиза ДХН-резиста может быть связан как с малой скоростью диффузии этого газообразного соединения в объеме полимера, так и с формированием у поверхности пленки в области пробега ионов (вследствие термализации ионов  $Sb^+$ ) своеобразной “корки” из плотно сшитого полимерного компаунда, снижающего унос  $CO_2$  и других летучих продуктов из пленки в условиях глубокого вакуума при ИИ.

В низкоэнергетичной области после имплантации  $Sb^+$  в диапазоне волновых чисел  $590\text{--}610\text{ см}^{-1}$  появляется широкая структурированная полоса с несколькими слабо выраженными максимумами, а также низкоинтенсивная полоса при  $\sim 510\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Интенсивность этих полос с увеличением дозы имплантации существенным

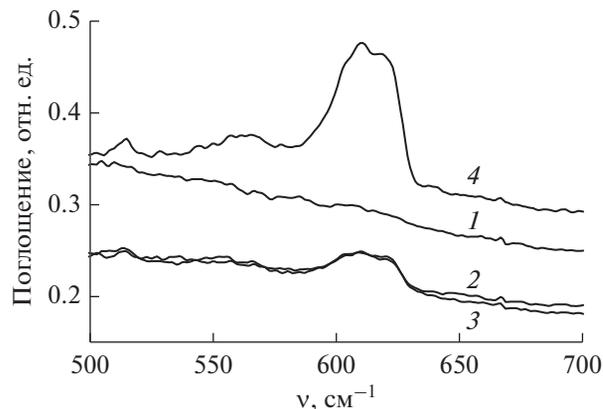
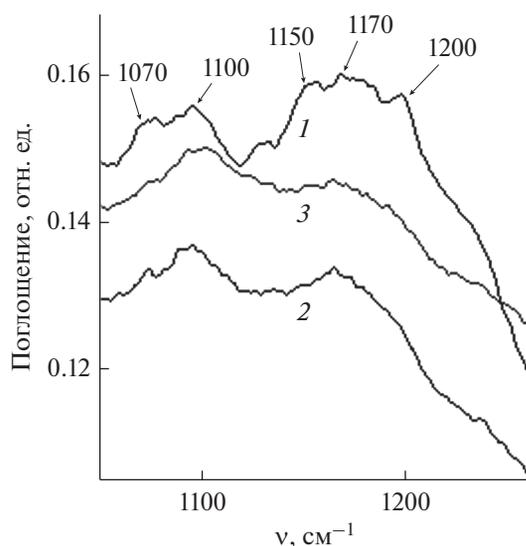


Рис. 3. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных  $Sb^+$  дозами  $1 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$  (2) и  $5 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$  (3) пленок ФП9120 и кремниевой подложки (4).

макромолекулам полимера из области термализации ионов. Растворители, будучи алифатическими соединениями, обладают значительно меньшей стойкостью к процессам деструкции по сравнению с фенол-формальдегидной смолой. Одним из механизмов распада этих ацетатов будет деструкция связи  $-C-O-$  с последующим быстрым отщеплением  $CO_2$  по следующей схеме:

образом не изменялась (кривые 2, 3 рис. 3). Аналогичные полосы с существенно большей интенсивностью наблюдаются в спектре НПВО кремниевой подложки (кривая 4 рис. 3) и связаны с решеточным поглощением Si [16].

Появление в спектре НПВО полосы в диапазоне волновых чисел  $590\text{--}610\text{ см}^{-1}$  и низкоинтенсивной полосы при  $\sim 510\text{ см}^{-1}$  обусловлено следующими обстоятельствами. Как отмечалось выше, эффективная глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку составляет  $d_{\text{эф}} \sim 0.45\lambda$ . В диапазоне волновых чисел  $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$   $d_{\text{эф}} \sim 16\text{ мкм}$ , что почти на порядок величины превосходит толщину фоторезистивной пленки. Таким образом, в указанном диапазоне имеет место отражение излучения от границы раздела резист/кремний, что и обуславливает появление в спектре НПВО фоторезистивной пленки полосы в диапазоне волновых чисел  $590\text{--}610\text{ см}^{-1}$ . Ее проявление после внедрения ионов  $Sb^+$  связано с



**Рис. 4.** Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных  $Sb^+$  дозами  $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (2) и  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (3) пленок ФП9120 в области валентных колебаний Si–O–C и C–O связей.

ухудшением адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Резкое снижение адгезии (вплоть до отслоения) после имплантации  $Sb^+$  в фоторезистивную пленку ФП9120 на кремнии отмечалось ранее в работе [5]. С другой стороны, в работе [17] обнаружено усиление отражения в имплантированных сурьмой пленках диазохинон-новолачного резиста на кремнии. Эти экспериментальные данные подтверждают высказанное выше предположение, что полосы в диапазоне волновых чисел  $590\text{--}610 \text{ см}^{-1}$  и при  $\sim 510 \text{ см}^{-1}$  обусловлены отражением излучения от кремния. Отметим, что усиление отражения от границы раздела резист/кремний при имплантации  $Sb^+$  обуславливает также снижение фонового поглощения на  $15\text{--}20\%$  по сравнению с необлученной пленкой в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

Об ухудшении адгезии пленки ФР к кремнию свидетельствует также исчезновение после имплантации максимума полосы НПВО при  $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшегося в исходных образцах на низкоэнергетичном крыле полосы с максимумом при  $1100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). При дозе  $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  его интенсивность снижается, а при  $\Phi \geq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  он не проявляется вообще. Отметим, что полоса с максимумом при  $1070 \text{ см}^{-1}$  является наиболее интенсивной полосой ИК поглощения в тетраэтоксисилане и обусловлена валентными асимметричными колебаниями Si–O–C группы [18]. Согласно [8] эта группа обеспечивает адгезию пленки ФП9120 к кремнию.

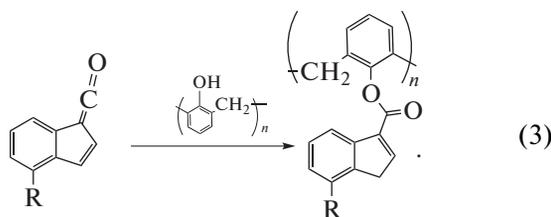
По нашему мнению, к снижению адгезии ДХН-резиста к кремниевой пластине может при-

водить целый ряд факторов, включая изменение плотности полимера вследствие сшивания макромолекул в объеме, деформация пленки из-за формирования компаунда в зоне термализации ионов  $Sb^+$ , а также накопление газообразных и легколетучих продуктов радиолиза на границе раздела фаз полимер-кремний.

Интенсивность полосы в диапазоне волновых чисел  $1150\text{--}1230 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями C–O связей в феноксильной группе (СОН) снижается при имплантации ионов  $Sb^+$  (рис. 4). В исходных образцах это широкая структурированная полоса с 3-мя выраженными максимумами: при  $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ ;  $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность выше интенсивности полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$ . В процессе имплантации сначала при  $\Phi = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  пропадает максимум при  $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ , а затем при  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы в диапазоне волновых чисел  $1150\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  становится ниже интенсивности полосы при  $1100 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2 рис. 4). Полоса теряет структуру и при  $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  проявляется в спектрах как перегиб на высокоэнергетичном плече полосы при  $1100 \text{ см}^{-1}$ .

Такое поведение полос НПВО в диапазоне волновых чисел  $1050\text{--}1230 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о взаимодействии в процессе имплантации кетена с ОН-группой смолы с образованием эфирных сшивок по реакции (3). С другой стороны, аналогичный эффект может давать также окисление фенолов до хинонов, в результате которого группа C–ОН превращается в C=O. Однако последний механизм маловероятен, поскольку после имплантации существенного усиления поглощения в области  $\sim 1715\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного колебаниями C=O в ароматических соединениях [13, 14], не наблюдалось (рис. 1).

Отметим, что кетен образуется при ионной имплантации из фоточувствительного компонента резиста – *орто*-нафтохинондиазида [8]. Образование эфирных сшивок по реакции (3) должно приводить к увеличению микротвердости и хрупкости резистивной пленки, что и наблюдалось в работе [5]. В результате эфирных сшивок образуются C–O–C связи, валентные колебания которых обуславливают полосу с максимумом при  $1100 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, C–O–C связи могут образоваться и при рекомбинации радикалов на фенолформальдегидном полимере [8]. Все это приводит к доминированию полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  по отношению к обусловленной колебаниями C–O связей полосе  $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$ .



О протекании реакции (3) свидетельствует также снижение при имплантации  $\text{Sb}^+$  интенсивности полосы в диапазоне волновых чисел  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связанных  $\text{O}\text{--}\text{H}$  групп, смещение ее максимума в высокоэнергетичную область и появление на ее высокоэнергетичном плече перегиба при  $\sim 3600\text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

При имплантации наблюдалось удаление из пленки формальдегида  $\text{CH}_2=\text{O}$ , не прореагировавшего с фенолом при синтезе полимерной основы резиста, что проявлялось как исчезновение полосы с максимумом  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$  (рис. 6), обусловленной валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  связей, и слабой полосы при  $\sim 1130\text{ см}^{-1}$  (рис. 4), связанной с деформационными плоскостными колебаниями. Обе эти полосы наблюдаются в спектрах формальдегида [13, 19]. Удаление  $\text{CH}_2=\text{O}$  обусловлено его высокой реакционной способностью по отношению к электронам, атомом водорода и большинству органических радикалов, образующихся при ИИ в полимере.

В спектрах НПВО полимеров в диапазоне волновых чисел  $1475\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями углеродного скелета ароматического кольца [13, 14]. На них накладываются валентные симметричные ( $1475\text{--}1525\text{ см}^{-1}$  [13]) и ассиметричные ( $1620\text{--}1760\text{ см}^{-1}$  [13, 20]) колебания  $\text{C}=\text{O}$  связей. В этой же области наблюдаются колебания двойных  $\text{C}=\text{C}$  связей [14]. На положение полос  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  влияют ряд факторов, среди которых основными являются: электронные эффекты ближайших заместителей; сопряжение с кратными связями и ароматическими кольцами; наличие меж- и внутримолекулярных связей [13, 21, 22].

Имплантация ионов  $\text{Sb}^+$  приводит к увеличению интенсивности интегрального поглощения в рассматриваемом диапазоне волновых чисел при одновременном уширении полос поглощения и сглаживании (вплоть до исчезновения) локальных максимумов (рис. 6). Это может быть обусловлено несколькими процессами, протекающими при взаимодействии компонентов фоторезиста во время имплантации ионов  $\text{Sb}^+$ . В частности, могут наблюдаться трансформация (изменение состава) ближайших заместителей ароматических колец и связей  $\text{C}=\text{O}$ , усиление меж- и внутримолекулярных связей (сшивка) [5], увеличение количества сопряженных кратных связей [23]. Как отмеча-

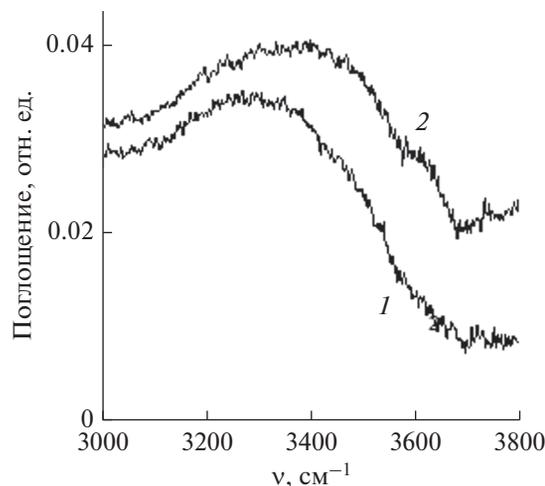


Рис. 5. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированной  $\text{Sb}^+$  дозой  $5 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$  (2) пленок ФП9120 в области валентных колебаний связанных  $\text{O}\text{--}\text{H}$  групп.

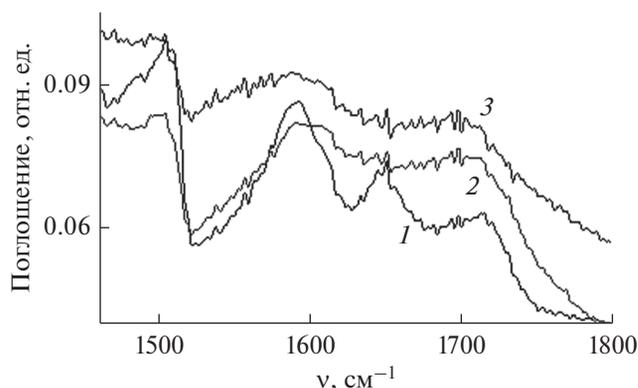


Рис. 6. Спектры НПВО исходной (1) и имплантированных  $\text{Sb}^+$  дозами  $1 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$  (2) и  $5 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$  (3) пленок ФП9120 в области валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  связей.

лось выше, каждый из этих факторов приводит к изменению частоты колебаний скелета ароматического кольца и двойных связей. Так полоса валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  связей в ароматических соединениях, в частности в бензальдегиде [20, 21] и *o*-нафтинондиазиде, наблюдается при  $1700\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ . При сопряжении с  $\text{C}=\text{C}$  связями максимум полосы этих колебаний смещается в диапазон волновых чисел  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  [14]. Участие  $\text{C}=\text{O}$  группы в межмолекулярных водородных связях также приводит к снижению частоты ее валентных колебаний на  $40\text{--}60\text{ см}^{-1}$  [20, 22]. В сложных ароматических эфирах напротив максимум полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  группы смещается к  $1715\text{--}1735\text{ см}^{-1}$  [14]. Согласно [23] при имплантации фоторезиста ФП9120 формируются хиноидные структуры, для которых макси-

мум полосы поглощения должен находиться в диапазоне 1645–1690  $\text{см}^{-1}$  [14] в зависимости от наличия сопряженных связей. Суммарное действие перечисленных факторов должно приводить к уширению полос колебаний и сглаживанию их максимумов, что и наблюдалось экспериментально.

Аналогичные заключения можно сделать и относительно полос с максимумами при  $\sim 1500$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями углеродного скелета ароматического кольца.

Отметим, что в процессе имплантации наблюдается перераспределение интенсивности полос при  $2960 \text{ см}^{-1}$  (метильная  $-\text{CH}_3$  группа) и  $2930 \text{ см}^{-1}$  (метиленовая  $-\text{CH}_2-$  группа) в пользу последней. Причем полоса  $2930 \text{ см}^{-1}$  становится доминирующей. Такое перераспределение интенсивности полос, вероятнее всего, связано с отщеплением атома водорода от концевых метильных групп фенол-формальдегидной смолы в процессе радиолитического разложения с образованием термодинамически устойчивых углеродцентрированных радикалов толуильного типа  $\text{Ag}-\text{CH}_2\cdot$ . Их последующая рекомбинация с образованием новых  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  связей приводит к увеличению интенсивности полосы, ответственной за колебания метиленовых групп.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что имплантация  $\text{Sb}^+$  приводит к появлению в спектре НПВО пленок позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 полосы при  $2331 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Нарушение адгезии на границе раздела фоторезист/кремний способствует появлению полосы при  $610 \text{ см}^{-1}$ , связанной с решеточным поглощением Si. Обнаружено образование  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связей в результате эфирных сшивок кетена с  $\text{OH}$ -группой новолачной смолы. При имплантации наблюдалось также удаление непрореагировавшего формальдегида. Взаимодействие компонентов фоторезиста при имплантации  $\text{Sb}^+$  приводит к изменению частот колебаний скелета ароматического кольца и двойных ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ) связей, которое в спектре НПВО проявляется как увеличение интенсивности интегрального поглощения в диапазоне волновых чисел  $1475-1700 \text{ см}^{-1}$  при одновременном уширении и сглаживании локальных максимумов в этом диапазоне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martins J.S., Borges D.G.A.L., Machado R.C., Carpanez A.G., Grazul R.M., Zappa F., Melo W.S., Rocco M.L.M., Pinho R.R., Lima C.R.A.* Evaluation of chemical kinetics in positive photoresists using laser de-

sorption ionization // *European Polymer J.* 2014. V. 59. P. 1–7.

2. *Debmalya Roy, Gandhi A., Basu P.K., Eswaran S.V., Raghunathan P.* Optimization of monomer content and degree of linearity in lithographically interesting novolac copolymers using NMR spectroscopy // *Microelectronic Engineering.* 2003. V. 70. № 1. P. 58–72.
3. *Лебедев В.И., Котомина В.Е., Зеленцов С.В., Леонов Е.С., Сидоренко К.В.* Влияние межмолекулярных водородных связей на качество фоторезистивных масок // *Вестник Нижегородского университета. Химия.* 2014. № 4(1). С. 178–182.
4. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1990. 632 с. (*Moreau W.M.* Semiconductor lithography. Principles, practices and materials. N.Y., London: Plenum Press.)
5. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаяев В.Б., Просолович В.С.* Ионная имплантация позитивных фоторезистов // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. № 3. С. 193–199.
6. *Василевич В.П., Кисель А.М., Медведева А.Б., Плеванович В.И., Родионов Ю.А.* Химическая обработка в технологии ИМС. Полоцк: Изд. ПГУ, 2001. 259 с.
7. *Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаяев В.Б.* Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2015. № 1. С. 94–99.
8. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора // *Химия высоких энергий.* 2020. Т. 54. № 1. С. 54–59.
9. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаяев В.Б., Валеев В.Ф., Нуздин В.И., Хайбуллин Р.И.* Радиационно-стимулированная модификация спектров отражения за область пробега ионов в пленках полиимида // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2017. № 8. С. 25–30.
10. *Беккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. (*Vocker J.* Spektroskopie. Vogel Industrie Medien GmbH & Co KG. Wurzburg (Germany). 1997.)
11. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаяев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н.* Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора // *Микроэлектроника.* 2019. Т. 48. № 3. С. 235–239.
12. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ.* Справочник. М.: Наука; 1979. С. 13.
13. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012.
14. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, Бинном, 2006.
15. *Лицаев А.К.* Современная радиационная химия: Радиолитиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 360 с.
16. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 458 с.

17. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Бринкевич С.Д., Оджаяев В.Б., Янковский Ю.Н. Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 14–18.
18. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Свердлов Р.Л., Просолович В.С., Петлицкий А.Н. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87. № 4. С. 589–594.
19. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 99. P. 2016–2028.
20. Бельков М.В., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Скорняков И.В., Толсторожнев Г.Б., Шадыро О.И. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот // Журн. прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78. № 6. С. 851–858.
21. Толсторожнев Г.Б., Скорняков И.В., Бельков М.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н. Инфракрасные спектры бензальдегида и его производных в разных агрегатных состояниях // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. № 2. С. 202–207.
22. Толсторожнев Г.Б., Скорняков И.В., Бельков М.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н. Водородные связи и противовирусная активность производных бензальдегида // Журн. прикладной спектроскопии. 2011. Т. 79. № 4. С. 658–663.
23. Олешкевич А.Н., Лапчук Н.М., Оджаяев В.Б., Карпович И.А., Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. Электронная проводимость в имплантированном ионами  $P^+$  позитивном фоторезисте // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. С. 58–65.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ХЛОРОВОДОРОДА С ХЛОРОМ И ГЕЛИЕМ

© 2021 г. С. А. Пивоваренок<sup>а</sup>, \*, Д. Б. Мурина<sup>а</sup>, \*\*, Д. В. Ситанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000 Россия

\*E-mail: sap@isuct.ru

\*\*E-mail: dim86@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 24.03.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Проведен анализ влияния состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы HCl/Cl<sub>2</sub> и HCl/He в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Получены данные по температуре газа и приведенной напряженности электрического поля. Установлено, что приведенная напряженность электрического поля в плазме HCl/Cl<sub>2</sub> линейно возрастает с увеличением доли второго газа в смеси, а в плазме HCl/He – уменьшается. Показано, что в плазме переменного состава HCl/Cl<sub>2</sub> концентрация атомарного хлора остается практически неизменной, тогда как в плазме HCl/He монотонно уменьшается.

*Ключевые слова:* плазма, электрофизические параметры, спектры, хлороводород, хлор, гелий

**DOI:** 10.31857/S0544126920060095

### ВВЕДЕНИЕ

Методы жидкостного травления в электронной промышленности вытесняются процессами “сухой” обработки металлических и полупроводниковых слоев посредством неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы вследствие того, что происходит снижение физических размеров элементов (увеличивается плотность упаковки, степень интеграции элементов интегральных микросхем).

В технологии интегральной электроники изначально использовались фторсодержащие газы (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>) в качестве плазмообразующих сред. Однако это ограничивало применение в технологии большинство полупроводниковых материалов (GaAs, InP и др.) и металлов (Cu, Al, Cr и др.), так как во фторуглеродной плазме образуются труднотлетучие продукты реакции, а также происходит высаживание полимерной пленки на поверхности, контактирующих с плазмой.

Альтернативой может служить низкотемпературная плазма галогеноводородов. В частности, используя хлористый водород (HCl) в качестве плазмообразующего газа, за счет химических реакций с участием атомов водорода можно добиться лучшей равномерности и чистоты процесса травления. Также, вследствие низких степеней

диссоциации молекул хлороводорода можно достигнуть более высокой степени анизотропии и селективности процесса.

Однако в технологии наибольшее распространение получили бинарные газовые смеси. Суть в том, что присутствие газа-добавки может повлиять на электрофизические параметры плазмы и, как следствие, на поведение скоростей травления материала. Тем самым, варьируя начальный состав смеси, имеется возможность управлять конечным результатом обработки. Например, в работе [1] было показано, что при увеличении доли водорода в смеси HCl/H<sub>2</sub> происходит медленное снижение относительной концентрации атомов и молекул хлора (основных химически активных частиц), причем это снижение не согласуется с эффектом концентрационного разбавления.

Цель данной работы – исследование влияния добавки хлора и гелия на электрофизические параметры разряда (приведенную напряженность электрического поля E/N и температуру газа T) и спектры излучения в хлороводороде.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в плазмохимической установке с цилиндрическим (радиус  $r = 1.4$  см,

длина зоны разряда  $l = 36$  см) реактором проточного типа, изготовленного из молибденового стекла С-49. Электроды располагались в боковых отростках и имели вид полых цилиндров из анодированного алюминия. Глеющий разряд постоянного тока возбуждался от высоковольтного трансформатора НОМ 6000/100, первичная обмотка которого питалась от ЛАТРа, что позволяло плавно изменять выходное напряжение. Выход высоковольтного трансформатора соединен с выпрямительным устройством (диодным мостом) и конденсатором (10 мкФ) для сглаживания пульсации напряжения, питающего разряд. Сила тока в цепи разряда измерялась миллиамперметром М340 электромагнитной системы. Откачка системы осуществлялась вращательно-масляным форвакуумным насосом ВН-461 (предельное остаточное давление  $\sim 2 \times 10^{-2}$  Па). Контроль давления остаточных газов осуществлялся с помощью манометрического термопарного датчика ПМТ-2, соединенного с вакуумметром ВТ-2. Измерение давления и расхода газа проводили U-образным масляным манометром и капиллярным реометром, соответственно.

Хлористый водород был получен химическим методом, основанным на реакции между хлористым натрием и концентрированной серной кислотой [2]. Для получения хлора был использован метод термического разложения хлорной меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в вакууме. Хлорная медь марки “ч. д. а.” содержала не менее 99.9% основного вещества и не более 0.01% нерастворимых веществ, 0.05% щелочных и щелочноземельных металлов, 0.03% Fe, 0.002% As и 0.005%  $\text{SO}_4$ . Первоначально производили процесс обезвоживания  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в сушильном шкафу при атмосферном давлении и температуре порядка 100–120°C в течение 6–8 ч. Далее обезвоженную соль насыпали в сухую стеклянную ампулу, которую присоединяли к вакуумной системе экспериментальной установки и подвергали процедуре финального обезгаживания. На этом этапе соль выдерживали при температуре 200–250°C и непрерывной откачке до тех пор, пока давление в системе не достигало предельного минимума (обычно для этого требовалось порядка 3 ч). Для получения хлора ампулу с обезгаженной солью нагревали до температуры порядка 300–350°C, инициируя тем самым реакцию  $2\text{CuCl}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{CuCl}$ . Первые порции газа откачивали, а последующие использовались для проведения экспериментов. Гелий набирался в предварительно откачанную хлорвиниловую емкость из баллона с маркой “чистый” (МРТУ 51-77-66) с содержанием основного газа не менее 99.985%. Газовые смеси готовились непосредственно в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Начальный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных

давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

Контроль примесей компонентов атмосферного воздуха в основном газе осуществлялся качественно, по наличию или отсутствию полос излучения  $\text{N}_2$ , OH и CO в спектрах излучения. Во всех случаях, режимы набора газов и конструкции соответствующих установок оптимизировались таким образом, чтобы интенсивности излучения полос указанных примесей были минимальными.

В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ( $i = 10\text{--}35$  мА), давление газа ( $p = 40\text{--}200$  Па) и расход газа ( $q = 2$  см<sup>3</sup>/с при нормальных условиях).

Для определения температуры нейтральных частиц ( $T$ ) был использован расчетный метод, основанный на решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения [3]. Расчеты основывались на двух основных предпосылках: 1) основным механизмом передачи тепла из объема газа к стенкам реактора является конвекционный теплообмен (теплопроводность) и 2) потери вкладываемой мощности за счет теплопроводности  $W_T$  значительно выше потерь мощности с излучением разряда  $W_e$ . С учетом вышесказанного, уравнение теплового баланса разрядной трубки может быть представлено в виде  $W = iE \approx W_T$ , при этом для определения температуры газа достаточно провести измерение температуры наружной стенки реактора ( $T_{\text{out}}$ ).

Предполагая, что профили распределения температуры в стенке реактора и в газе вблизи стенки близки к линейным, расчет температуры газа может быть произведен по следующим соотношениям:

$$T_{\text{in}} = T_{\text{out}} + \frac{iE \ln(r_{\text{out}}/r_{\text{in}})}{2\pi\eta_{\text{wall}}},$$

$$T_{0.5r} = T_{\text{in}} + \frac{iE \ln(2)}{2\pi\eta_{\text{gas}}},$$

где  $T_{\text{out}}$  – температура наружной стенки реактора,  $T_{\text{in}}$  – температура внутренней стенки реактора,  $T_{0.5r}$  – температура газа в точке, соответствующей половине радиуса реактора,  $\eta_{\text{wall}} = 0.795 \times 10^{-2}$  Вт/(см · К) – коэффициент теплопроводности стекла и  $\eta_{\text{gas}}$  – коэффициент теплопроводности газа. Температура наружной стенки реактора ( $T_{\text{out}}$ ) измерялась с помощью предварительно откачанной хромель-копелевой термопары.

Измерения осевой напряженности электрического поля ( $E$ , с погрешностью 10%) в плазме осуществлялось двухзондовым методом с использованием компенсационной методики. Разность потенциалов между двумя остеклованными зон-

дами (вольфрам,  $\varnothing 0.05$  мм), которые вводились в зону разряда на оси разрядной трубки, компенсировалась с помощью универсального источника питания УИП-1. При помощи нуль-индикатора (миллиамперметр М906) регистрировалось отсутствие тока в цепи зондов, а напряжение компенсации определялось с помощью цифрового мультиметра True RMS Fluke 289. Величина напряженности электрического поля на оси разряда  $E$  определялась по соотношению:  $E = U/l$  (где  $U$  – напряжение компенсации зондового тока, а  $l = 7.7$  см – расстояние между зондами).

При определении приведенной напряженности электрического поля  $E/N$ , (где  $N = p/k_B T$  – общая концентрация частиц в реакторе) использовалась величина  $T_{0.5r}$ . Допустимость такого подхода была показана в работе [4], а в его основе лежит компенсация радиального падения температуры, констант скоростей пороговых процессов и концентрации электронов и роста концентраций нейтральных частиц. Это позволяет определять не максимальные (осевые), а средние по объему плазмы скорости процессов и концентрации частиц.

Запись спектров излучения плазмы  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}/\text{He}$  осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части реактора. При расшифровке спектров излучения использовались справочники [5, 6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерес к варьированию параметрами плазмохимических процессов связан в первую очередь с необходимостью прецизионной обработки материалов в газовом разряде. Несмотря на общую тенденцию преимущественного использования разрядов атмосферного давления, плазма пониженного давления остается востребованной в ряде практических применений. В первую очередь, когда необходимо использовать в качестве плазмообразующих сред токсичные и высоко реакционно-способные газы, такие как бром, хлор, хлороводород и т.д. Востребованность последних оказывается достаточно высокой ввиду того, что они хорошо взаимодействуют с медью, которая по своим электрофизическим свойствам, а также технологической совместимости является более предпочтительным материалом (по сравнению с такими материалами как Al, Au, Ag) для создания межэлементных соединений в ИМС на основе кремния. Также, в этих газах отсутствуют такие эффекты как полимеризация и/или высаживание

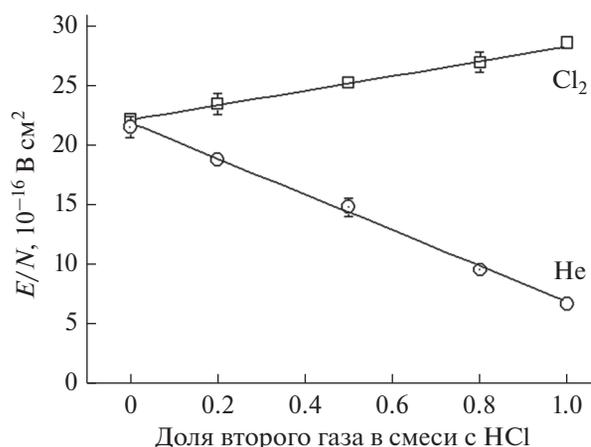


Рис. 1. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от доли второго газа в исходной смеси ( $p = 100$  Па,  $i = 15$  мА).

на внутренней поверхности реактора и обрабатываемого материала ненасыщенных продуктов реакций, которые свойственны углеродсодержащим плазмообразующим газам. С другой стороны, для лучшего контроля процесса травления малых структур (на уровне десятков или сотен нанометров) необходимо иметь возможность влиять на скорость целевого процесса не только за счет концентрационного параметра (уменьшения или увеличения концентрации травителя), но и за счет изменения электрофизических параметров плазмы.

Хлороводород сам по себе достаточно широко используемый в технологии плазмообразующий газ [7–9]. Наличие в нем двух диаметрально противоположных составляющих – хлора и водорода, роднит этот газ с часто используемой плазмообразующей смесью  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$ . В обоих случаях в газовом разряде образуются как атомы хлора, так и водорода, следовательно, в этой плазме могут не только травиться материалы, но и может наблюдаться очистка поверхности от возможных окислов, за счет их взаимодействия с водородом [10].

Если к хлороводороду дополнительно добавлять другие газы, подобрав их по свойствам диаметрально противоположными, то в результате можно ожидать изменение свойств плазмы на основе такой плазмообразующей смеси и соответственно изменение ее электрофизических параметров. На рис. 1 показано изменение приведенной напряженности электрического поля в плазме смеси хлороводорода с хлором и гелием переменного состава. Результат оказался предсказуемым.

Приведенное поле в смеси  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  растет с увеличением доли хлора в смеси. Ток разряда в этом случае поддерживался на постоянном уровне и составлял 15 мА. Такой результат объясняет

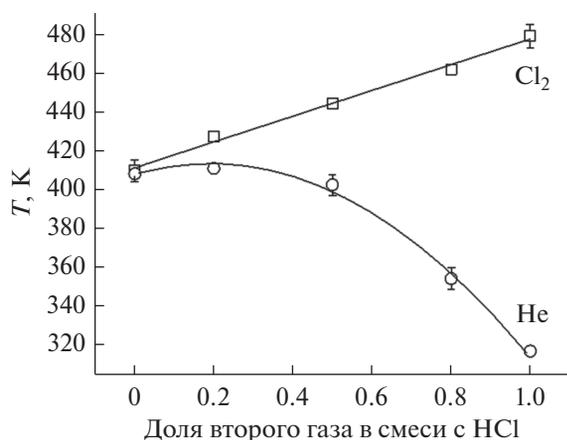


Рис. 2. Зависимость температуры газа от доли второго газа в исходной смеси ( $p = 100$  Па,  $i = 15$  мА).

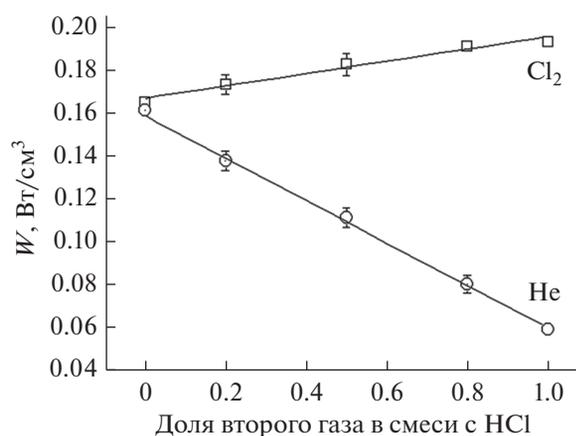


Рис. 3. Зависимость удельной мощности, вкладываемой в разряд, от доли второго газа в исходной смеси ( $p = 100$  Па,  $i = 15$  мА).

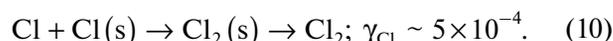
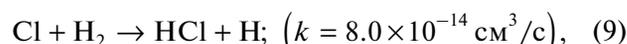
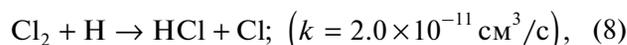
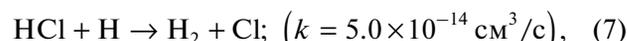
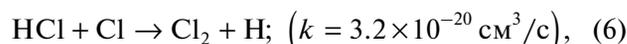
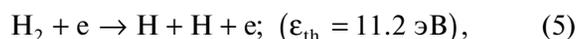
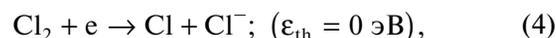
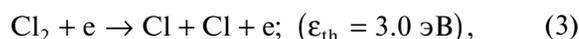
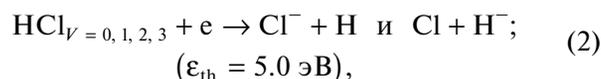
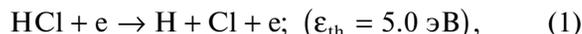
ся относительно высокими полями в чистом хлоре, при этом степень диссоциации  $\text{Cl}_2$  не превышала 30% в исследованном диапазоне условий возбуждения разряда [11].

Гелий достаточно легкий газ, хорошо ионизируется в плазме, ионы которого обладают высокими подвижностями, не создавая при этом изменение импеданса разрядного промежутка. Поэтому поля в плазме смеси  $\text{HCl}/\text{He}$  падают по мере увеличения доли гелия в смеси. Сказанное подтверждается данными рис. 2.

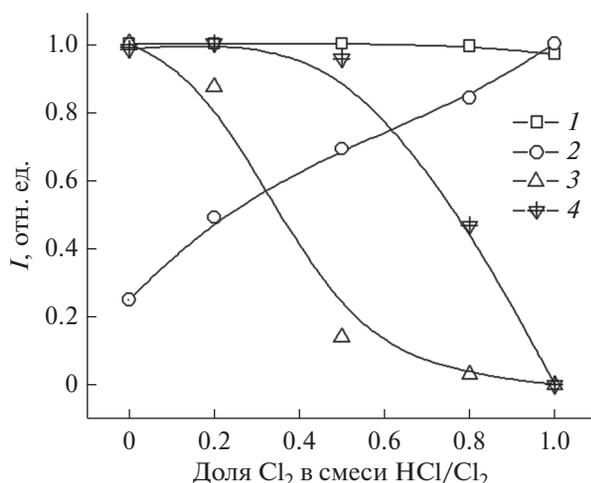
Ход температурных зависимостей практически совпадает с ходом приведенной напряженности электрического поля для разрядов в смесях рассматриваемых газов. Тепловыделения растут (409–479 К) при увеличении концентрации хлора в смеси  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  и уменьшаются (408–317 К) при увеличении концентрации гелия в смеси  $\text{HCl}/\text{He}$  (рис. 2). Аналогичным образом выглядят и зави-

симости удельной мощности, вкладываемой в разряд, для поддержания заявленных в работе токов (рис. 3).

Для практического использования плазмы смесей  $\text{HCl}$  с молекулярным хлором и гелием важно знать концентрации частиц в плазме, а для целей математического моделирования ее электрофизические характеристики. Интересно также сравнить электрофизические параметры плазмы с ходом концентраций основных частиц в плазме. В плазме смеси  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  молекулярный хлор выступает в качестве второго (добавляемого) газа к плазмообразующей смеси. Относительную концентрацию частиц в плазме можно определить спектрально, отслеживая интенсивности излучения их возбужденных состояний:  $\text{Cl}$  725.7 нм ( $4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 10.6$  эВ),  $\text{Cl}_2$  256.4 нм ( $2^3\Pi_g^- \rightarrow 1^3\Pi_u$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 8.2$  эВ),  $\text{H}_\alpha$  656.4 нм ( $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 12.09$  эВ),  $\text{H}_2$  602.3 нм ( $a^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u^-$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 13.9$  эВ),  $\text{He}$  587.7 нм ( $3d^3D \rightarrow 2p^3P^0$ ,  $\epsilon_{\text{th}} = 23.07$  эВ). Правомочность такого подхода была показана в ряде работ [9, 10, 12]. Таким образом, в дальнейшем мы будем ассоциировать спектральные данные с ходом концентраций соответствующих частиц. Основные каналы образования частиц в плазме чистого  $\text{HCl}$  ( $\epsilon_{\text{th}}$  – пороговая энергия процесса,  $k$  – константа скорости процесса,  $\gamma$  – вероятность рекомбинации на стенке):



Данные рис. 4 показывают, что наблюдается увеличение концентрации  $\text{Cl}_2$  в плазме смеси хлороводорода с хлором по мере увеличения доли молекулярного хлора в составе плазмообразующего газа. Однако при высокой доле молекулярного хлора происходит небольшой спад концентрации  $\text{Cl}_2$ , что говорит о различных каналах образования и гибели  $\text{Cl}_2$  в плазме переменного

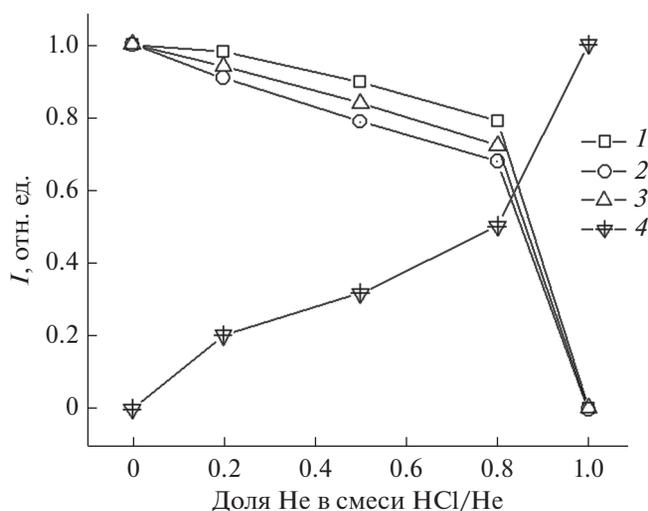


**Рис. 4.** Зависимость интенсивностей излучения плазмы смеси HCl/Cl<sub>2</sub> от доли хлора в исходной смеси ( $p = 100$  Па,  $i = 15$  мА): 1 – Cl (725.7 нм), 2 – Cl<sub>2</sub> (256.4 нм), 3 – H <sub>$\alpha$</sub>  (656.4 нм), 4 – H<sub>2</sub> (602.3 нм).

состава (процессы 3, 4, 6, 8 и 10), а не только за счет рекомбинации продуктов диссоциации HCl электронным ударом (процесс 10). Некоторое уменьшение темпов роста Cl<sub>2</sub> при высоких процентных содержаниях молекулярного хлора в составе плазмообразующего газа объясняется более эффективной диссоциацией Cl<sub>2</sub> (процессы 3 и 4), а также эффективной гибелью данных частиц в процессе (8) в условиях возрастания мощности, вкладываемой в разряд (рис. 3), и увеличения приведенной напряженности электрического поля (рис. 1). Вклад процесса (7) в общий баланс процессов образования и гибели частиц в плазме объясняет нелинейный спад концентрации моле-

кулярного водорода, образующегося как результат нескольких плазмохимических процессов (1, 2, 5, 6, 7 и 9). Однако, каналы образования атомов водорода в процессах (5) и (6) менее эффективны по сравнению с процессами (1) и (2). На протекание процессов (7) и (8) также указывает быстрое уменьшение концентрации атомарного водорода. При преимущественном вкладе диссоциации HCl при электронном ударе (процессы 1 и 2) спад концентрации молекулярного водорода должен бы быть более равномерным. При доле молекулярного хлора в смеси более 0.5 наблюдается резкий спад концентрации молекулярного водорода, что объясняется эффективной гибелью как атомов водорода в процессе (8), так и молекулярного водорода в процессе (9) с учетом неизменной концентрации атомарного хлора. В результате протекания процессов (7) и (8) и форсированной диссоциации Cl<sub>2</sub> (процессы 3 и 4) в плазме переменного состава при высокой концентрации последних в составе плазмообразующего газа концентрация атомарного хлора остается практически неизменной для всех составов газовых смесей. Основным объяснением данного факта может служить увеличение степени диссоциации хлороводорода в плазме смеси HCl/Cl<sub>2</sub> за счет изменения электрофизических параметров плазмы (увеличения приведенной напряженности электрического поля) при высоких концентрациях молекулярного хлора в составе плазмообразующего газа. Данный факт может быть полезным для интенсификации процесса плазмохимического травления полупроводников, где в качестве основного плазмообразующего газа используется хлороводород.

Напротив, плазма смеси хлороводорода с гелием может быть предложена для снижения де-



**Рис. 5.** Зависимость интенсивностей излучения плазмы смеси HCl/He от доли гелия в исходной смеси ( $p = 100$  Па,  $i = 15$  мА): 1 – Cl (725.7 нм), 2 – Cl<sub>2</sub> (256.4 нм), 3 – H <sub>$\alpha$</sub>  (656.4 нм), 4 – He (587.7 нм).

структивного действия разряда на обрабатываемые образцы. Основные процессы генерации активных частиц в этом разряде аналогичны ранее рассмотренным, однако в условиях снижения приведенной напряженности электрического поля при увеличении концентрации гелия в составе плазмообразующей смеси основной вклад в схему формирования активных частиц вносят процессы диссоциации HCl электронным ударом (процессы 1 и 2). Так из рис. 5 видно, что концентрации всех активных частиц плазмы уменьшаются при увеличении доли гелия в составе плазмообразующего газа. Одновременно с уменьшением мощности, вкладываемой в разряд (рис. 3), и уменьшением приведенной напряженности электрического поля (рис. 1) этот факт можно рекомендовать в технологических целях для подбора относительно мягких режимов плазмохимического травления сверхмалых структур, где высокие скорости процессов обработки не всегда технологически оправданы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях тлеющего разряда постоянного тока проведены измерения электрофизических параметров плазмы переменного состава смесей HCl/Cl<sub>2</sub> и HCl/He. В системе HCl/Cl<sub>2</sub> при увеличении доли второго газа в смеси происходит увеличение приведенной напряженности электрического поля в плазме, температуры газа и удельной мощности, вкладываемой в разряд, при этом в системе HCl/He данные параметры уменьшаются.

В плазме смеси HCl/Cl<sub>2</sub> при высоких концентрациях второго компонента (Cl<sub>2</sub>) в составе плазмообразующего газа наблюдается постоянство концентрации атомарного хлора за счет того, что происходит изменение электрофизических параметров плазмы. В плазме смеси хлороводорода с гелием концентрации атомарного хлора монотонно уменьшаются.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0007.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Годнев Е.М. Интенсивности излучения и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смесях HCl–H<sub>2</sub> и HCl–O<sub>2</sub> // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41–44.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
3. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света. 2-е изд.; перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
4. Лебедев Ю.А., Иванов Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981. 142 с.
5. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4th. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1976. 407 p.
6. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. 899 с.
7. Ефремов А.М., Пивоваренок С.А., Светцов В.И. Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163–175.
8. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде // Нанотехника. 2011. № 1. Вып. 25. С. 69–71.
9. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. Электрофизические параметры и эмиссионные спектры плазмы тлеющего разряда в хлористом водороде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 48–52.
10. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. Спектральное исследование травления арсенида галлия в плазме HCl // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 413–417.
11. Ситанов Д.В., Светцов В.И., Ефремов А.М. Диссоциация молекул хлора в плазме тлеющего разряда в смесях с аргоном, кислородом, азотом // ХВЭ. 1999. Т. 32. № 2. С. 148–151.
12. Пивоваренок С.А. Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ar и CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/He // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 4. С. 290–294.

УДК 621.315.592.3; 621.315.592.4; 539.216.2

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АНОДОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ НА ИХ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2021 г. Т. Л. Кулова<sup>а</sup>, Л. А. Мазалецкий<sup>б</sup>, А. А. Мироненко<sup>с</sup>, А. С. Рудый<sup>с, \*</sup>,  
А. М. Скундин<sup>а, б</sup>, Ю. С. Торцева<sup>б</sup>, И. С. Федоров<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, г. Москва, 119071 Россия

<sup>б</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000 Россия

<sup>с</sup>Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской АН,  
ул. Университетская, 21, г. Ярославль, 150007 Россия

\*E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 29.04.2020 г.

Исследуется влияние пористости на зарядно-разрядные характеристики тонких пленок на основе нанокompозита Si–O–Al с двумя типами структуры – однородной и столбчатой. Дополнительное увеличение пористости тонких пленок Si–O–Al, достигается удалением фазы SiO<sub>x</sub>, где  $1 < x \leq 2$ , при травлении в растворе плавиковой кислоты. Зарядно-разрядные характеристики пленок исследовались в макетах полуэлементов в гальваностатическом режиме. Показано, что обработка пленок, имеющих столбчатую структуру, приводит к увеличению их удельной емкости и стойкости при экстремальных режимах заряда-разряда.

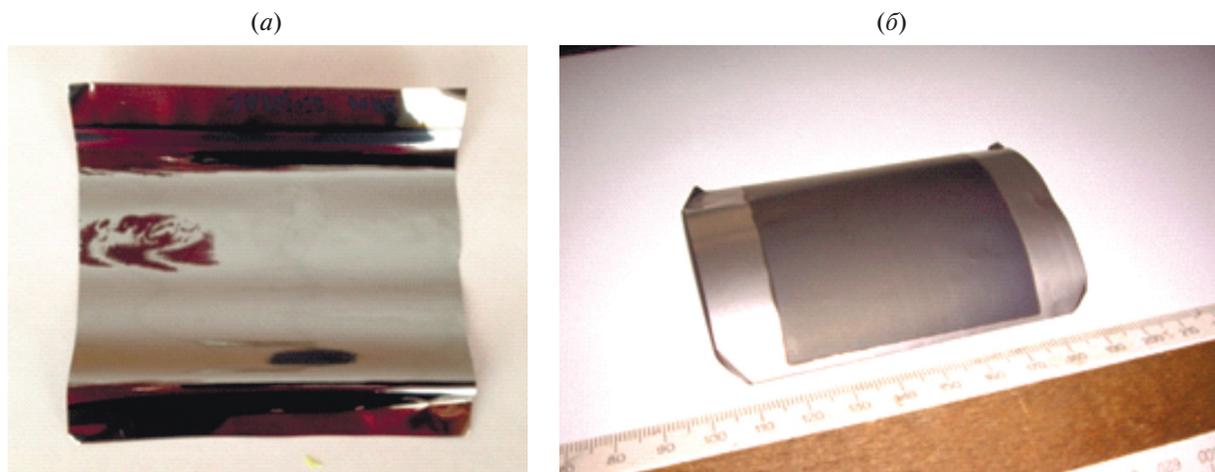
DOI: 10.31857/S0544126920060071

### ВВЕДЕНИЕ

Обладая рекордными емкостными характеристиками, кремний имеет тот же недостаток, что и все высокоёмкие электродные материалы – он разрушается в результате механических напряжений, возникающих при интеркаляции лития. Чтобы повысить стабильность кремниевого электрода можно использовать более стабильный аморфный кремний. Описание особенностей литирования аморфного кремния и его кристаллизации с образованием метастабильной фазы Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> можно найти в работах [1–3]. Изготовить тонкопленочный электрод на основе аморфного кремния можно, подобрав соответствующий режим PVD-нанесения. Однако такой способ получения аморфного кремния, как правило, не дает положительного эффекта, так как пленки получаются плотными и непроницаемыми для электролита. К тому же они имеют высокое удельное сопротивление, что не позволяет инициировать процесс литирования. Для снижения удельного сопротивления пленок в их состав вводятся от 6 до 10% алюминия [4, 5]. При этом часть атомов алюминия диффундирует в кремний, что существенно увеличивает подвижность ионов лития. Как показано в работе [6], примесь алюминия

ускоряет диффузию лития в кремнии при  $T = 300$  К примерно в 4 раза. Более подробно процессы диффузии лития в нанокompозите Si–O–Al рассмотрены в работе [7].

Второй способ стабилизации кремниевого электрода состоит в частичном окислении кремния, которое достигается путем контролируемого напуска кислорода в процессе магнетронного распыления кремниевой и алюминиевой мишеней. В результате образуется нанокompозит состава Si–O–Al, представляющий собой перемешанные на наноуровне области Si, SiO<sub>x</sub>, Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и Al. Многочисленные эксперименты [4, 7, 8] подтвердили, что удельная емкость такой пленки снижается относительно теоретической емкости чистого кремния, но при этом в разы превышает емкость всех материалов, используемых в качестве положительного электрода. Одновременно со снижением емкости возрастает стабильность пленки, а ее циклируемость в электролите LP-71 достигает 1000 циклов заряд-разряд. Хотя при этом электрод может терять до 90% первоначальной емкости, это происходит в основном за счет образования SEI (solid-electrolyte interface) толщиной до 15 мкм (при толщине пленки нанокompозита).



**Рис. 1.** Экспериментальные образцы тонкопленочных электродов состава Si–O–Al: *a* – электрод, изготовленный на установке МАГНА ТМР. На высокую плотность пленки и высокое содержание кремния указывает ее характерный металлический блеск; *б* – электрод, нанесенный на установке Оратория 22. Для пористой пленки с меньшим содержанием кремния характерна матовая поверхность.

позита 3–4 мкм), и лишь частично за счет разрушения самого нанокompозита.

При описанном выше способе стабилизации пленки образуются диэлектрические кластеры  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x \leq 2$ , выполняющие роль балласта, поскольку остаются электронейтральными при введении лития. При циклировании пленок Si–O–Al оксиды кремния частично восстанавливаются, особенно интенсивно на первых циклах заряда-разряда, что проявляется в виде роста разрядной емкости пленки. Затем начинается постепенное снижение емкости электрода – отчасти в результате образования метастабильной фазы  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  и деградации электролита, а отчасти за счет роста пленки SEI.

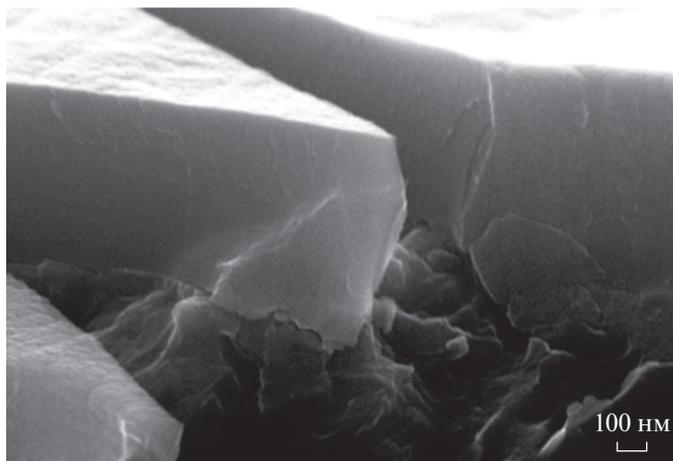
Очевидно, что удаление диэлектрических кластеров должно приводить к повышению удельной емкости электрода состава Si–O–Al. При этом образование дополнительных пор в объеме и развитие поверхности пленки должны способствовать процессам литирования и делитирования кремния. В итоге та же глубина литирования и, соответственно, уровень заряда могут достигаться за более короткое время. С целью проверки этих предположений были исследованы две партии тонкопленочных электродов состава Si–O–Al, изготовленных на разных установках магнетронного нанесения. Пленки этих партий, отличавшиеся в основном пористостью, были обработаны раствором плавиковой кислоты в течение различных промежутков времени и исследованы методами электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа и гальваностатической потенциометрии.

## 1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ПЛОТНЫХ ПЛЕНОК Si–O–Al

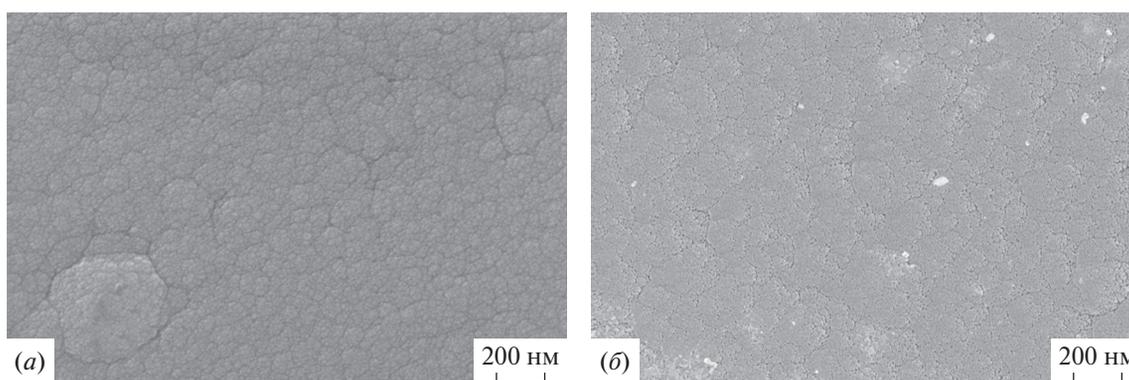
Первая партия экспериментальных образцов была изготовлена из пленок, нанесенных на титановую фольгу на установке МАГНА ТМР разработки АО “НИИ Точного машиностроения”. Эти пленки наносились с композитной мишени 90% Si и 10% Al при постоянном напуске кислорода и на макро-уровне были однородны по своему химическому составу. Особенность этих образцов в том, что в силу используемого технологического регламента, пленки получаются очень плотными и имеют характерный металлический блеск (рис. 1). У них практически отсутствуют поры (рис. 2) из-за чего пленки литируются только после специальной обработки. Наряду с аморфной фазой эти пленки содержат кристаллиты кремния размером от 1.8 до 2.6 нм. При этом они демонстрируют характерную для данного состава емкость только при скорости литирования C/10 и ниже.

Обычно для электродов Si–O–Al в течение первых циклов (от 5 до 15-и) наблюдается рост удельной емкости пленки. Это объясняется тем, что литий восстанавливает оксиды кремния до элементарного состояния. У плотных пленок этот участок роста отсутствует, что указывает на пренебрежимо малое содержание диоксида кремния. Поскольку работает в основном только верхний слой пленки, для эксперимента использовались пленки небольшой толщины – около 600 нм.

Первая партия из шести образцов электродов Si–O–Al была обработана в водном растворе смеси плавиковой кислоты и фторида аммония. Раствор готовился следующим образом: к 100 мл 48%-ной HF добавили 340 г  $\text{NH}_4\text{F}$  и, добавляя



**Рис. 2.** СЭМ-изображение (Supra 40) разрыва титановой фольги с нанесенной пленкой Si–O–Al. Видно, что у пленки практически отсутствуют поры.



**Рис. 3.** Сравнение морфологии поверхности пленок состава Si–O–Al: *a* – исходная пленка; *б* – после травления в растворе HF : NH<sub>4</sub>F : H<sub>2</sub>O в течение 30-и мин.

H<sub>2</sub>O, довели объем раствора до 1 л, что соответствует соотношению HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 12. Время обработки составляло 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мин для образцов с 1-го по 6-й соответственно.

Полученные экспериментальные образцы исследовались методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Supra 40. Поверхности пленок до и после травления показаны на рис. 3. Исследование элементного состава методом энергодисперсионного анализа было выполнено на приставке к СЭМ Supra 40INCAx-act (табл. 1).

Характерно, что в результате травления концентрации кремния, кислорода, и алюминия в пленке не претерпевают существенных изменений. Практически не изменяется и отношение концентраций кремния и кислорода. Этот результат свидетельствует о том, что с плавиковой кислотой реагирует лишь незначительная доля диоксида кремния на поверхности, в то время как

энергодисперсионный анализ дает значение концентрации, усредненное по толщине пленки. О том же говорят и микрофотографии, приведенные на рис. 3, согласно которым сколь-нибудь существенного развития пористой структуры при травлении не происходит.

Экспериментальные образцы электродов, подвергнутых травлению в растворе плавиковой кислоты, испытывались в составе макетов полупроводников с электролитом LP-71, которые собирались по методике, описанной в [4, 7, 8]. Измерение зарядно-разрядных характеристик проводилось в гальваностатическом режиме на зарядно-разрядном комплексе АЗРИВК – 0.05А-5В. Результаты циклирования экспериментальных образцов представлены на рис. 4.

Несмотря на малозаметные изменения в морфологии и элементном составе пленок в результате травления, их зарядно-разрядные характеристики отличаются от характеристик исходных пленок. Во-первых, начальная емкость модифи-

**Таблица 1.** Результаты исследования элементного состава пленок Si–O–Al на установке энергодисперсионного анализа INCAx-act. Приведены значения концентрации кислорода, алюминия и кремния для пленок с различным временем травления в растворе плавиковой кислоты

№	Время травления, мин	Элемент	Условная концентр.	Интенсивность	Весовой %	Атомный %
0	0	O K	12.01	1.7471	6.87	10.85
		Al K	10.91	1.3459	8.10	7.58
		Si K	109.16	1.2033	90.73	81.57
		Итого:			105.71*	100
1	5	O K	11.28	1.7461	6.46	10.41
		Al K	11.29	1.3465	8.39	8.01
		Si K	106.91	1.2027	88.90	81.58
		Итого:			103.75*	100
2	10	O K	11.85	1.7474	6.78	10.77
		Al K	11.22	1.3458	8.33	7.85
		Si K	108.18	1.2026	89.96	81.38
		Итого:			105.08*	100
3	15	O K	11.69	1.7468	6.69	10.61
		Al K	11.35	1.3461	8.43	7.93
		Si K	108.46	1.2026	90.19	81.46
		Итого:			105.31*	100
4	20	O K	11.14	1.7445	6.39	10.12
		Al K	11.33	1.3473	8.41	7.90
		Si K	109.28	1.2034	90.82	81.98
		Итого:			105.62*	100
5	25	O K	11.11	1.7444	6.37	10.30
		Al K	10.59	1.3474	7.86	7.54
		Si K	107.36	1.2042	89.16	82.16
		Итого:			103.39*	100
6	30	O K	11.47	1.7456	6.57	10.46
		Al K	11.03	1.3467	8.19	7.73
		Si K	108.60	1.2034	90.25	81.81
		Итого:			105.01*	100

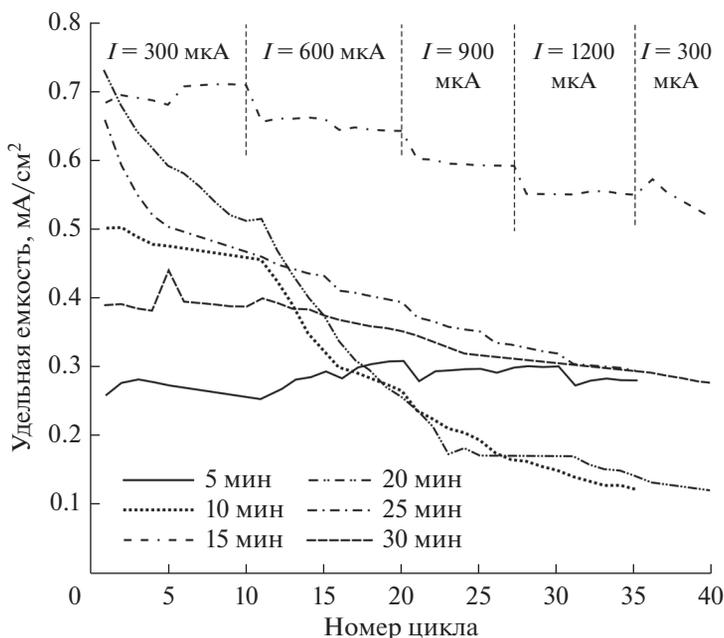
\* Отличие суммы весовых процентов от 100% связано с погрешностью измерений. Атомный процент (включая погрешность) нормирован на 100%.

цированных пленок существенно выше исходных. Если у ряда исходных образцов вообще не удавалось инициировать процесс литирования из-за их высокого сопротивления, а у тех, что литировались, емкость была порядка емкости образца 1 (5 мин травления) и ниже, то у образца 3 (15 мин травления) она выше в 2.4 раза. Во-вторых, выросли предельные значения плотности тока, т.е. плотности тока, при которых пленка может заряжаться без существенного снижения разрядной емкости. Все образцы циклировались в гальваностатическом режиме при плотностях тока 133, 267, 400 и 533 мкА/см<sup>2</sup>, что для образца 3 (пятнадцать минут травления) приблизительно

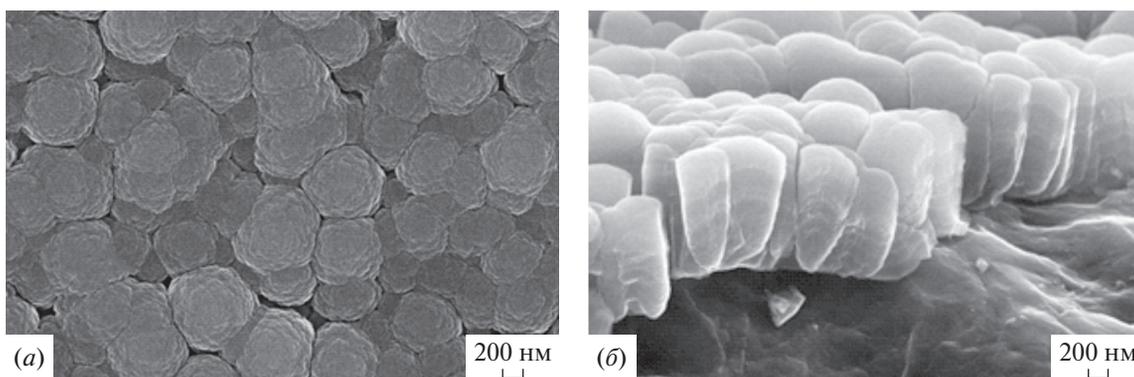
соответствует режимам C/5, C/3, C/2 и C. При этом при переходе к более высоким значениям тока разрядная емкость образцов не претерпевала существенных изменений.

## 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК Si–O–Al

Вторая партия электродов Si–O–Al, состоявшая из двух серий образцов, также наносилась на титановую фольгу толщиной 10 мкм. Перед нанесением фольга обрабатывалась в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HF : H<sub>2</sub>O в течение 35 с для развития по-



**Рис. 4.** Результаты циклирования пленок Si–O–Al модифицированных травлением в растворе HF : NH<sub>4</sub>F : H<sub>2</sub>O. Время травления указано в левой нижней части графика. Пленки испытывались в составе макетов полупроводников с электролитом LP-71 при токах, указанных на верхней части графика.



**Рис. 5.** СЭМ-изображение (Supra 40) нанокomпозитной многослойной пленки Si–O–Al: *a* – поверхность пленки; *б* – скол пленки в области разрыва титановой фольги. В нижней части виден рельеф фольги, полученный травлением в растворе серной и плавиковой кислоты. Для этого мощность на кремниевом магнетроне поддерживалась постоянной, а обогащение и обеднение композитной пленки алюминием осуществлялось циклическим изменением мощности на магнетроне с алюминиевой мишенью. В каждом де-

сятиминутном цикле первые 2 мин мощности магнетронов составляли 330 Вт для кремния и 307 Вт для алюминия, остальные 8 мин мощности Si и Al магнетронов составляли 330 и 111 Вт соответственно. Первая серия пленок толщиной 1.14 мкм состояла из 6-и слоев, а вторая серия пленок толщиной 1.45 мкм – из 8 слоев. СЭМ изображение поверхности и скола пленки из первой серии приведено на рис. 5.

Элементный состав композитных пленок оценивался с помощью энергодисперсионной приставки INCAx-act к электронному микроскопу Supra 40. Ускоряющее напряжение во время

**Таблица 2.** Параметры композитной многослойной пленки Si–O–Al

Параметры пленки/Время травления, с	0	2	5
Толщина пленки, мкм	1.34	1.34	1.34
Удельное сопротивление, Ом · см	0.74	–	–
Концентрация С, ат. %	4.94	8.27	8.99
Концентрация О, ат. %	31.91	28.27	25.37
Концентрация Al, ат. %	8.76	9.62	10.20
Концентрация Si, ат. %	53.88	53.27	53.88
Концентрация Ti, ат. %	0.51	0.57	1.56
Всего, ат. %	100	100	100

энергодисперсионного анализа составляло 10 кВ. Результаты элементного анализа, измерения толщины слоев и удельного сопротивления пленок приведены в табл. 2. По сравнению с пленками, нанесенными на установку МАГНА ТМР, содержание кислорода в образцах приблизительно в три раза выше, а содержание кремния в 1.8 раза ниже. Содержание алюминия существенно не изменилось. Кроме того в пленках содержится значительное количество углерода, так как в установке Оратория 22 используется масляный диффузионный насос. В спектрах энергодисперсионного анализа присутствует также линия титана, поскольку электронный пучок с энергией 10 кэВ в столбчатой структуре достигает титановой фольги. То, что пленка имеет вертикальную столбчатую пористую структуру, облегчающую доступ электролита к нижним слоям пленки, хорошо видно на рис. 5.

После нанесения Si–O–Al фольга закрывалась фоторезистом со всех сторон. Методом фотолитографии в фоторезисте вскрывалось окно с размером, приблизительно равным половине площади пленки, через которое проводился процесс травления в жидкостном растворе, содержащем HF. Образцы первой серии пленок обрабатывались в водном растворе смеси плавиковой кислоты и фторида аммония, состав которого был приведен выше. Время обработки образцов первой серии составляло 2 и 5 мин, второй серии – 3 и 7.5 мин. Так как пленки были изначально пористыми, то время их обработки было существенно меньше, чем у первой серии.

Элементный состав пленок первой серии до и после травления указан в табл. 2. Поскольку плавиковая кислота разрушает те области нанокompозита, где наиболее высока концентрация кислорода (диоксид кремния), то сильнее всего в резуль-

тате травления изменяется именно концентрация кислорода. Концентрация кремния практически не изменилась, т.к. он очевидно остается на пленке в виде продуктов реакции плавиковой кислоты с композитом. Наблюдаемое увеличение концентрации титана возможно происходит за счет повышения пористости пленки и ее “прозрачности” для электронного пучка.

На рис. 6 показаны сколы пленки и ее поверхность после пятиминутного травления. Как видно на рисунке, существенные изменения претерпевают только верхние слои пленки. Белый налет на поверхности пленки, вероятнее всего, состоит из твердых продуктов взаимодействия плавиковой кислоты с композитом, о которых речь шла выше. Характерно, что процесс травления модифицирует только поверхность столбиков, формируя на них дендритную наноструктуру. Поскольку области  $\text{SiO}_x$  где  $x \approx 2$  образуют более тонкую структуру, то при ее вытравливании формируются дендриты нанометрового масштаба. При этом сколь-нибудь заметного развития уже имеющейся столбчатой субмикронной структуры не происходит.

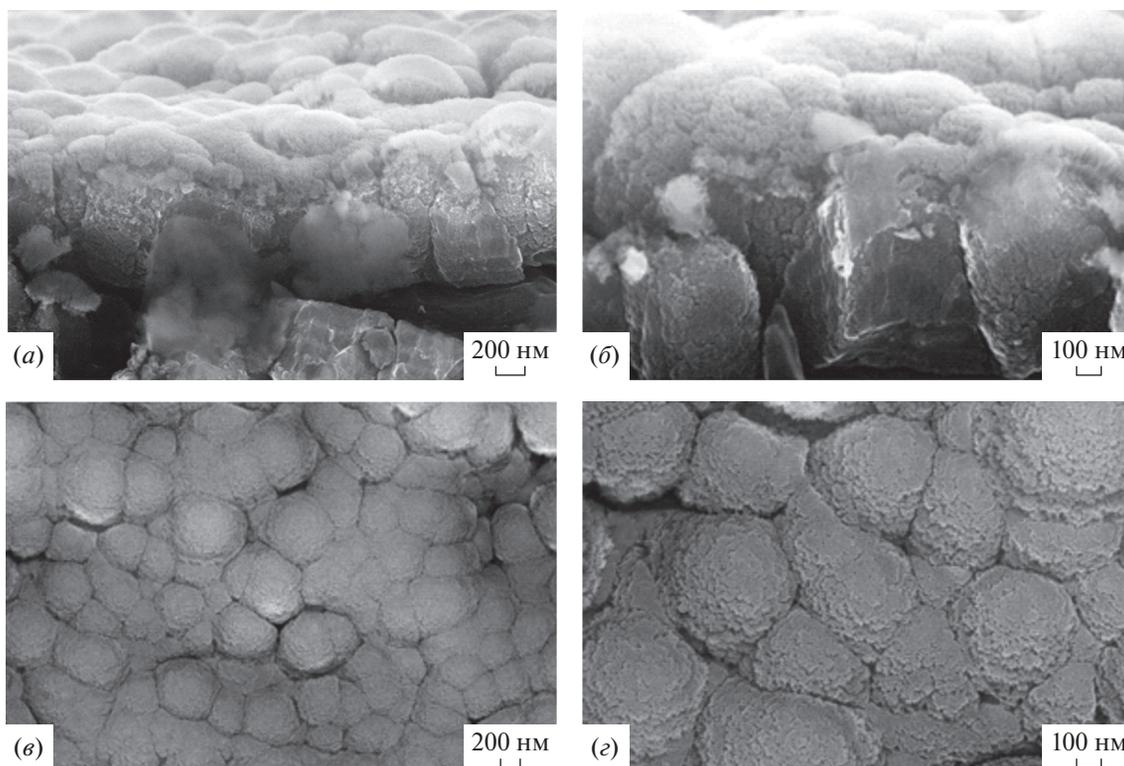
Измерение зарядно-разрядных характеристик модифицированных пленок проводилось в гальваностатическом режиме на зарядно-разрядном комплексе АЗРИВК – 0.05А-5В. Результаты испытаний экспериментальных образцов в режимах С/4 ( $I = 0.1 \text{ мА/см}^2$ ) и С/2 ( $I = 0.2 \text{ мА/см}^2$ ) представлены на рис. 7.

В отличие от предыдущих экспериментов, у пленок первой серии разрядные емкости до и после травления не отличаются. С ростом номера цикла емкость модифицированных образцов снижается так же, как у исходных пленок. Вероятнее всего это связано с несколькими причинами:

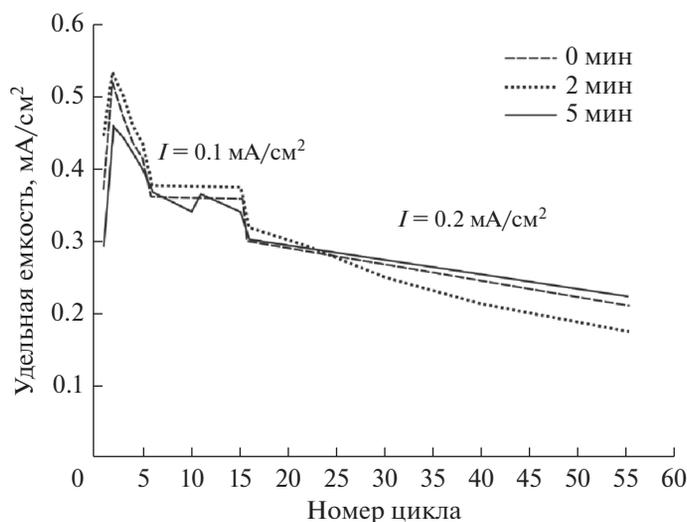
- образованием кластеров кристаллической фазы и их последующим разрушением;
- многоэтапным механизмом деградации электролита с образованием  $\text{PF}_3\text{O}$  и  $\text{HF}$ , а также продуктов реакции плавиковой кислоты с нанокompозитом;
- образованием SEI состава  $\text{Li}_x\text{SiF}_y$  в результате взаимодействия электролита  $\text{LiPF}_6$  с кремнием.

Модификация травлением второй серии образцов (3 и 7.5 мин травления) отличалась более тщательной отмывкой пленок после травления деионизованной водой для удаления продуктов реакции остатков травителя. СЭМ изображения поверхностей этих образцов приведены на рис. 8. Результаты циклирования пленок представлены на рис. 9.

Необходимо отметить увеличение удельной емкости модифицированных пленок по сравнению с исходной. В ходе эксперимента режимы заряда-разряда изменялись от С/10 до 10 С, но при



**Рис. 6.** СЭМ-изображение (Supra 40) поверхности и “скола” пленки Si–O–Al после травления в растворе плавиковой кислоты в течение 5-и мин: *a* – разрыв фольги с нанесенной пленкой; *б* – дендритная наноструктура на поверхности столбиков субмикронного размера; *в* – поверхность пленки с остатками продуктов травления; *г* – характерные размеры и форма пор, образованных столбчатой структурой.

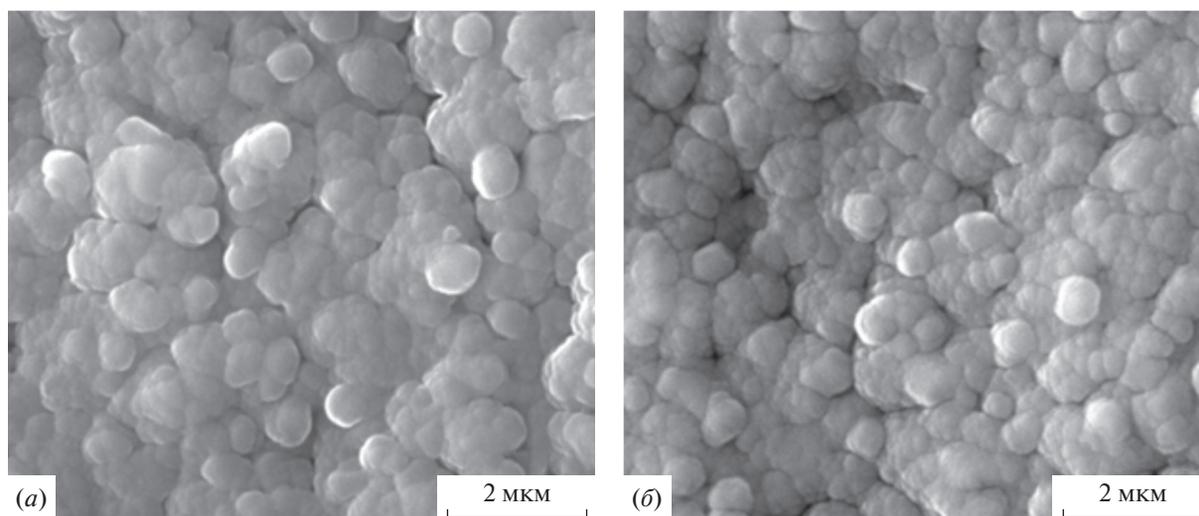


**Рис. 7.** Изменение зарядной емкости образцов Si–O–Al с временем травления: 0 мин, 2 мин и 5 мин.

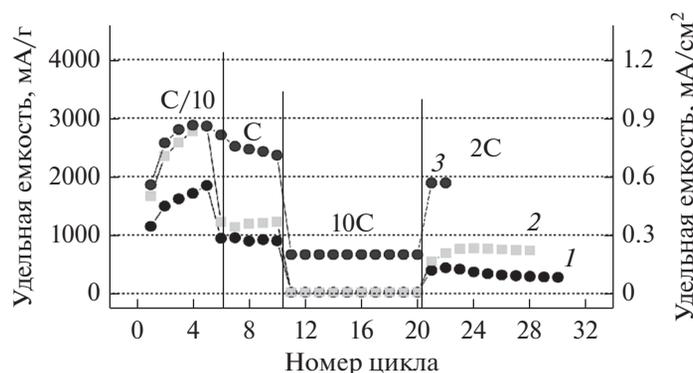
этом модифицированные пленки продолжали циклироваться, в отличие от пленки 1, не подвергавшейся обработке раствором плавиковой кислоты (рис. 9). Такое различие в емкости пленок первой и второй серии является результатом бо-

лее тщательной очистки поверхности пленки от продуктов травления плавиковой кислотой.

Для всех электродов на основе кремния, нанесенных на установку Оратория 22 и не обработавшихся в растворе плавиковой кислоты, харак-



**Рис. 8.** СЭМ-изображение (Quanta 3D 200i) поверхности пленки Si–O–Al: *a* – до травления; *б* – после травления в течение 7.5 мин глобулярная структура пленки становится более рельефной.



**Рис. 9.** Изменение зарядной емкости образцов Si–O–Al с временем травления: *1* – 0 мин, *2* – 3 мин, *3* – 7.5 мин. При расчетах значение плотности нанокompозита принималось равным  $2.1 \text{ г/см}^3$ .

терен рост удельной емкости на первых циклах заряда-разряда. Обычно он занимает до пятнадцати первых циклов. Этот рост связан с восстановлением кремния из оксидов и увеличением емкости электрода. Как и следовало ожидать, у модифицированных пленок Si–O–Al (рис. 4, 7, 9) этот участок практически отсутствует. Это означает, что поверхность пленки после обработки раствором плавиковой кислоты образована в основном атомами кремния, концентрация которого на поверхности тем выше, чем больше время травления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация пористых пленок Si–O–Al обработкой в растворе плавиковой кислоты состава  $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O}$  ожидаемо приводит к увеличению их удельной емкости. При этом увеличивает-

ся и стабильность пленок, которые после 10 циклов заряда-разряда в режиме 10C восстанавливают первоначальное значение емкости. Очевидно, что увеличение емкости происходит за счет развития поверхности в результате вытравливания диэлектрических кластеров  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x \leq 2$ . Этот результат может найти применение при разработке полностью твердотельных аккумуляторов, один из недостатков которых – малая площадь интерфейса электрод-электролит. Обработка поверхности раствором плавиковой кислоты позволит существенно увеличить площадь интерфейса. В случае плотных пленок Si–O–Al, имеющих высокое удельное сопротивление, их обработка травлением позволит не только инициировать процесс литирования пленки, но и повысить ее емкость.

Еще одним положительным результатом модификации пленки является расширение диапа-

зона режимов заряда-разряда за счет увеличения коэффициента диффузии лития. При диффузии лития в многослойной пленке в поперечном направлении частице приходится не только двигаться в изотропной среде в пределах каждого слоя, но и преодолевать межфазные границы. При травлении пленки происходит разрушение верхних слоев упорядоченной слоистой структуры, при этом композит остается бинарной фазовой системой, где диффузия лития может происходить как по объему кремниевой и алюминиевой фаз, так и по межфазным границам. Такая пограничная диффузия протекает, как правило, быстрее, чем в объеме, что приводит к росту эффективного коэффициента диффузии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯргУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evshchik E., Novikov D., Levchenko A., Nefedkin S., Shikhovtseva A.V., Bushkova O.V., Dobrovolsky Yu.A.* Magnetron Sputtering Silicon Thin Film Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 2860–2874.
2. *Obrovac M.N.* Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction / *M.N. Obrovacz, L. Christensen* // *Electrochemical Solid-State Letters*. 2004. V. 7. P. A93–A96.
3. *Gu M.* Electronic Origin for the Phase Transition from Amorphous Li x Si to Crystalline Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> / *M. Gu, Z. Wang, J.G. Connell, D.E. Perea, L.J. Lauhon*, F. Gao, C. Wang // *ACS Nano*. 2013. V. 7. Iss. 7. P. 6303–6309.
4. *Айрапетов А.А., Васильев С.В., Кулова Т.Л., Лебедев М.Е., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Никольская Н.Ф., Одинокое В.В., Павлов Г.Я., Пухов Д.Э., Рудый А.С., Скундин А.М., Сологуб В.А., Федоров И.С., Чурилов А.Б.* Тонкопленочный отрицательный электрод на основе композита кремния для литий-ионных аккумуляторов // *Микроэлектроника*. 2016. Т. 45. № 4. С. 305–312.
5. *Гусев В.Н., Мироненко А.А., Герашенко В.Н., Бердников А.Е., Скундин А.М., Кулова Т.Л., Метлицкая А.В.* Способ изготовления тонкопленочного анода литий-ионных аккумуляторов на основе пленок наноструктурированного кремния, покрытого двуокисью кремния // Патент РФ № 2474011 от 27.01.2013.
6. *Попов З.И., Федоров А.С., Кузубов А.А., Кожевникова Т.А.* Влияние атомов примеси на скорость диффузии лития в кристаллическом кремнии // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. акад. М.Ф. Решетнева*. 2011. С. 146–150.
7. *Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н., Грызлов Д.Ю., Мироненко А.А., Рудый А.С., Гусев В.Н., Наумов В.В.* Исследование тонкопленочных кремний-алюминиевых электродов, синтезированных в присутствии кислорода, методом циклической вольт-амперометрии // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1298–1302.
8. *Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н., Грызлов Д.Ю., Мироненко А.А., Рудый А.С., Гусев В.Н., Наумов В.В.* Исследование тонкопленочных электродов системы кремний–алюминий–кислород для литий-ионного аккумулятора // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13. С. 136.

УДК 544.558

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИОГЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ: МОДЕЛЬ С ОТЛОЖЕННОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ

© 2021 г. М. К. Руденко<sup>а, \*</sup>, А. В. Мяконьких<sup>а</sup>, В. Ф. Лукичев<sup>а, \*\*</sup><sup>а</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,  
Нахимовский проспект, 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

\*E-mail: mike.rudenko@gmail.com

\*\*E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 13.08.2020 г.

После доработки 13.08.2020 г.

Принята к публикации 13.08.2020 г.

Предложена численная модель эволюции профиля канавки при криогенном травлении в плазме  $SF_6/O_2$ , основанная на ячеечном представлении состояния поверхности, методе Монте-Карло для расчетов потоков частиц и схеме отложенной десорбции продуктов реакции. Подобное описание совмещает достоинства метода ячеек (возможность описания явлений, имеющих стохастическую природу) и метода струны (параметризация модели в терминах физически наблюдаемых величин). Продемонстрирована состоятельность модели для травления кремния и оксида кремния во фторсодержащей плазме, а так же травления в смеси  $SF_6/O_2$  при различных температурах. Проведено моделирование спонтанного травления кремния под действием радикалов фтора, ионно-стимулированного травления, пассивации поверхности в плазме, содержащей радикалы кислорода, предложена модель, описывающая температурную зависимость характера травления.

*Ключевые слова:* математическое моделирование, плазмохимическое травление, глубокое травление кремния, криогенное травление, ионно-стимулированное травление

DOI: 10.31857/S0544126921010087

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимическое криогенное травление — один из основных видов глубокого анизотропного травления кремния во фторсодержащей плазме. Процесс отличается тем, что подавление спонтанного боковых стенок структур радикалами фтора достигается за счет их пассивации слоем  $SiO_xF_y$ , образующимся на поверхности в плазме  $SF_6/O_2$  при криогенных температурах образца, в результате чего становится возможным анизотропное травление [1]. В отличие от других процессов, последующее удаление пассивирующего слоя не требуется, так как он десорбируется при повышении температуры до комнатной.

Важным преимуществом криогенного травления является возможность получения глубоких и узких вертикальных тренчей, с высоким аспектным отношением и низкой шероховатостью стенок, что обуславливает активное практическое применение данного метода. Например, для создания памяти с произвольным доступом (DRAM) необходимы конденсаторы большой емкости. Для экономии площади чипа, приходится изготавливать 3D структуры глубиной до 50 мкм [2]. В микроэлектромеханических системах плазмохимическое

криогенное травление используется для получения канавок глубиной от нескольких микрометров до 0.5 мм [3]. Еще одним перспективным применением криогенного травления является создание структур рентгеновской оптики, требовательных к точному соблюдению угла наклона стенок и их гладкости [4].

Выбор параметров процесса глубокого травления кремния определяется областью применения получаемых микроструктур и требованиями, предъявляемыми к профилю травления: отклонению стенок от вертикальности, шероховатости, уходу от литографического размера (подтрав), аспектной зависимости травления и т.д.

Компьютерное моделирование является важным методом исследования процессов плазмохимического травления. С одной стороны, оно позволяет прояснить природу физических процессов в плазме и на поверхности и их влияние на профиль травления. С другой стороны, построенные математические модели обладают предсказательной силой и помогают оптимизировать процессы травления для достижения заданных свойств, существенно сократив объем необходимых экспериментальных исследований.

Существующие математические модели плазмохимического травления описывают этот процесс на одном или нескольких уровнях детализации: уровне реактора, уровне приповерхностного слоя и уровне профиля травления. Уровни модели связаны иерархически. На уровне реактора рассчитываются концентрации и температуры компонентов плазмы во всем ее объеме. Эти данные являются входными для модели приповерхностного слоя объемного положительного заряда, которая путем решения нестационарной самосогласованной задачи транспорта ионов позволяет определить энергетическую и угловую функции распределения ионов на поверхности структуры. Модель уровня профиля травления, в свою очередь, рассчитывает результирующий профиль травления на основе потоков и распределений частиц плазмы и характера их взаимодействия с поверхностью. Примеры построения таких многомасштабных моделей можно найти в работах [5, 6]. Большинство авторов, однако, ограничиваются рассмотрением модели уровня профиля, считая информацию о потоках частиц на поверхности входными данными. Иерархическая структура многомасштабной модели допускает использование такого подхода, хотя непосредственно сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными становится затруднительным. Настоящая работа посвящена именно построению модели уровня профиля.

Существует множество подходов к построению моделей уровня профиля (далее просто моделей), различающихся представлением эволюции поверхности и схемой расчета локальных потоков частиц внутри профиля [7]. Среди получивших распространение в моделировании криогенного травления, следует отметить метод струны и метод ячеек. В методе струны поперечное сечение поверхности канавки представляется как ломаная линия (“струна”), на которой заданы коэффициенты заполнения поверхности адсорбирующимися частицами, для расчета локальных потоков частиц с учетом переотражений внутри профиля и состояния его поверхности численно решаются интегральные уравнения переноса частиц, а взаимодействие частиц с поверхностью описывается системой уравнений поверхностной кинетики [8, 9]. В этом методе модели параметризуются такими величинами, как коэффициенты прилипания частиц, скорости спонтанного и ионно-стимулированного травления, коэффициенты преимущественного распыления. К достоинствам метода следует отнести вычислительную эффективность и ясный физический смысл параметров модели. Тем не менее, метод струны не позволяет строить модели, учитывающие эффекты стохастичности потока частиц (образование шероховатости поверхности, “черного кремния”), пространственные неоднородности состава поверхности (например

травление маски одновременно с кремнием). Также затруднено обобщение данного метода на случай трех измерений. Такими недостатками не обладает метод ячеек [10–13]. В построенных с его помощью моделях область моделирования разбивается на множество ячеек (как правило квадратной или кубической формы), причем каждая ячейка, кроме координат, имеет атрибуты состояния, отражающие, например, атомный состав. Профиль травления в модели определяется как граница множеств заполненных и пустых ячеек, а потоки частиц рассчитываются с помощью метода Монте-Карло. Взаимодействие частиц с поверхностью определяется таблицей вероятностей различных реакций, зависящих от состава поверхности и типа частицы. Будучи лишенным недостатков метода струны, метод частиц обладает собственными, такими как высокая вычислительная ресурсоемкость, необходимость контроля артефактов, порождаемых отсутствием гладкого профиля травления, а также сложностями в соотношении коэффициентов таблицы реакций с экспериментально наблюдаемыми величинами.

В целом, за последние 15 лет был достигнут значительный прогресс в изучении механизмов и компьютерном моделировании плазмохимического травления, в том числе и криогенного процесса травления кремния. Для криогенного процесса при оптимальной рабочей температуре с помощью методов струны и ячеек были построены модели, дающие удовлетворительное количественное соответствие профиля травления с экспериментальными результатами [6, 14]. Однако, такая важная особенность криогенного процесса, как сильная температурная зависимость профиля травления, не нашла отражения в существующих моделях, параметры которых фактически оптимизированы исключительно для соответствия фиксированным условиям процесса.

В настоящей работе предложен класс усовершенствованных ячейчных моделей (событийные ячейчные модели), предоставляющих новый инструментарий для исследования температурной зависимости процесса криогенного травления и схожих с ним процессов. В части 2 описывается используемый метод и конструирование модели. Часть 3 посвящена анализу результатов численных экспериментов. В ней демонстрируется корректность предположений, использованных при построении модели, а также рассматриваются различные факторы, влияющие на формирование профиля канавки при криогенном травлении: величина потока ионов, температура и поток кислорода. В части 4 приведены заключительные выводы.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

### 2.1. Физические предпосылки модели

Механизмы плазмохимического травления кремния стали предметом активного изучения в 1970-х годах. В 1979 году была опубликована работа [15], в которой впервые был описан эффект ионно-стимулированного травления кремния, что позволило объединить лучшие качества существовавших к тому времени химического и физического плазменного травления (селективность, скорость и анизотропию) и создало основания для развития процессов глубокого анизотропного травления. В таких процессах высокая скорость травления достигается за счет ионно-стимулированного травления на дне профиля, а анизотропия (отсутствие травления в горизонтальном направлении) – благодаря пассивации вертикальных стенок профиля осаждающимися из плазмы пленками, такими как полимер  $(CF_2)_n$  [16].

Поверхностная реакция кремния и радикалов фтора состоит из 5 стадий: транспорт радикала фтора к поверхности, его адсорбция, образование продукта реакции, его десорбция и транспорт от поверхности. При этом на поверхности кремния образуется фторированный слой  $SiF_x$ , толщина которого варьируется в пределах 1–3 нм в зависимости от температуры образца и потока радикалов из плазмы [17]. В [18] проведено исследование скорости травления кремния и оксида кремния в потоке радикалов фтора в зависимости от температуры образца, и предложена Аррениусовская зависимость с энергией активации  $E_a = 0.108$  эВ, хорошо описывающая экспериментальные данные. Следует отметить, что в условиях реального эксперимента по криогенному травлению в ICP-плазме  $SF_6/O_2$ , наблюдаемые скорости травления могут существенно отличаться (например, в [19] скорость горизонтального травления существенно превышает предсказываемую моделью [18]). Среди возможных объяснений – влияние на скорость травления ионов и фрагментов  $SF_6$ , отсутствующих в вышеупомянутом модельном эксперименте. Резюмируя, можно вслед за [17] сказать, что адекватность простой Аррениусовской модели реакции травления кремния радикалами F, является скорее следствием удачного стечения условий экспериментов, чем точного описания механизма поверхностной реакции.

В 1987 году при исследовании ионно-стимулированного травления кремния в плазме  $SF_6$  при криогенных температурах [20] было установлено, что в диапазоне  $-130...-100^\circ C$  наблюдается быстрое (до 1 мкм/мин) селективное анизотропное травление с минимальным боковым уходом профиля. Авторы делают вывод, что подобные результаты достигаются за счет снижения скорости спонтанного травления при низких температу-

рах. В дальнейшем выяснилось, что настоящей причиной было поступление в плазму кислорода, выделяемого материалом вакуумной камеры экспериментальной установки. Исследования [21, 22] показали, что существует температурно-зависимое пороговое значение потока кислорода в реактор, а следовательно и радикалов  $O^*$  на поверхность образца, при превышении которого скорость спонтанного травления резко падает. При этом величина порога снижается при уменьшении температуры образца. *In situ* изучение образцов и химического состава плазмы в реакторе методами масс-спектрометрии [23] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [24] показало, что механизмом, приводящим к снижению скорости спонтанного травления, является образование на поверхности кремния пассивирующего слоя  $SiO_xF_y$ , устойчивого при криогенных температурах и десорбирующегося при нагревании.

Таким образом, для адекватного описания криогенного травления модель должна отражать следующие процессы: травление Si/SiO<sub>2</sub> радикалами фтора при различных температурах, образование и десорбция слоя  $SiO_xF_y$ , ионно-стимулированное травление и физическое распыление Si/SiO<sub>2</sub> ионами.

### 2.2. Алгоритм моделирования

В работе рассматривается задача эволюции профиля травления канавки для геометрии с трансляционной симметрией вдоль одной из осей (ось  $z$ ), которая сводится к 2.5D задаче (двухмерные координаты и трехмерные скорости частиц) путем интегрирования потоков частиц вдоль оси  $z$ . При этом  $z$ -компонента скорости не может быть отброшена, так как она влияет на угол падения частиц и, как следствие, на коэффициенты ионно-стимулированных процессов. Расчетная область модели (подложка, маска и их непосредственная окрестность) представлена на рис. 1.

Область моделирования разбита на квадратные ячейки одинакового размера. Каждая из ячеек может находиться в одном из следующих состояний: пустая (вакуумная), заполненная и граничная (поглощающая или отражающая). Заполненные ячейки характеризуются количественным составом: числом атомов кремния, кислорода и фтора в ячейке ( $n_{Si}$ ,  $n_O$ ,  $n_F$ ), причем число атомов кремния должно быть положительным. Если это условие нарушается в ходе работы модели, ячейка преобразуется в пустую. Изначально для заполненных ячеек подложки  $n_O = n_F = 0$ , а для ячеек оксидной маски  $n_O = 2 \cdot n_{Si}$ ,  $n_F = 0$ . В случае металлической маски она представляется отражающими граничными клетками.

Рассматриваемые в модели частицы плазмы делятся на две категории: нейтральные радикалы

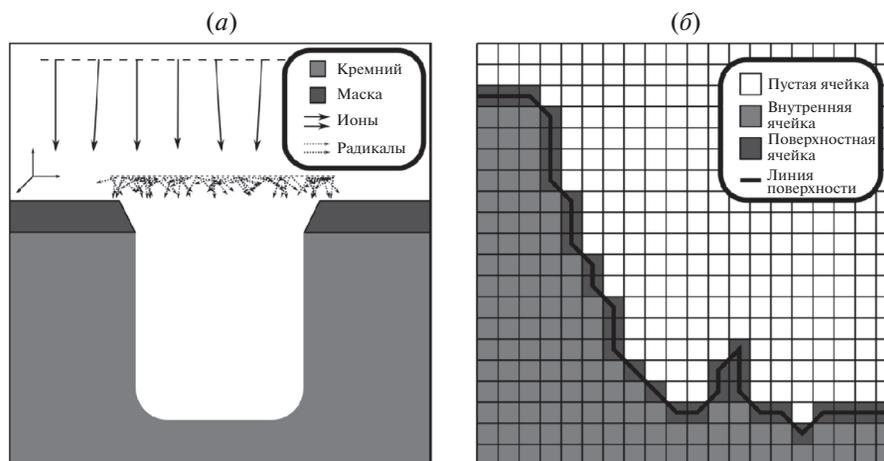


Рис. 1. Область моделирования (а) и представление профиля травления (б).

( $O^*$ ,  $F^*$ ) и положительно заряженные ионы ( $F^+$ ). Они порождаются в верхней части области моделирования (ионы) или непосредственно над поверхностью структуры (радикалы) с вероятностями, пропорциональными плотностям потоков частиц соответствующего вида частиц на поверхность. Ионы считаются моноэнергетическими, с нормальным распределением полярного угла вектора скорости относительно оси  $z$ . Скорости радикалов распределены по косинусному закону, соответствующему эффузии идеального газа в вакуум.

Так как в рассматриваемом диапазоне давлений (1–10 Па) длина свободного пробега ионов и радикалов ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  м) значительно превосходит характерные размеры моделируемых структур и толщину плазменного слоя, модель не учитывает взаимодействие частиц плазмы друг с другом, и частицы порождаются последовательно.

Основной отличительной особенностью предложенной модели является *отложенная десорбция* продуктов реакции. Благодаря этому становится возможным описывать температурно-зависимые процессы травления в терминах времен десорбции, что делает модель более адекватной изучаемым физическим процессам. Эта особенность диктует особенное устройство алгоритма моделирования (рис. 2). Его основной структурной единицей является *событие*, то есть изменение состояния модели в определенный момент модельного времени. События принадлежат к одному из двух классов: события генератора частиц и события ячеек. Первые соответствуют возникновению в системе частицы плазмы и ее взаимодействию с ячейками, а вторые – актам спонтанного травления. В результате могут изменяться состав и тип ячеек, а также порождаются отложенные события ячеек.

Все события в модели хранятся в общей очереди событий, упорядоченные по времени наступ-

ления. В ходе работы алгоритма ближайшее по времени событие извлекается из очереди и реализуется соответствующим его типу обработчиком. Все порождаемые при этом события помещаются в очередь. Для каждого источника событий (генератор частиц и каждая из ячеек) хранится только последнее помещенное в очередь событие.

Описанная схема достаточно универсальна, и может использоваться для построения моделей различных процессов взаимодействия плазма-поверхность. В дальнейшем будет описано, как эта схема используется для моделирования процесса криогенного травления.

### 2.3. Спонтанное травление

Основными стадиями реакции спонтанного травления кремния радикалами фтора являются транспорт радикалов к поверхности, адсорбция радикалов, реакция с образованием продукта реакции (с представленной модели это  $SiF_4$ ), десорбция продукта реакции и его транспорт от поверхности. Этим стадиям соответствуют следующие элементы модели: трассировка траектории радикалов в области моделирования с учетом диффузного характера отражения, химическая или физическая адсорбция с вероятностью, определяемой коэффициентом прилипания соответствующего типа радикалов ( $S_O$ ,  $S_F$ ), отложенная десорбция продуктов реакции. Так как  $SiF_4$  в рассматриваемом диапазоне температур является газообразным, в модели не рассматривается возможность переосаждения продукта реакции и процесс его удаления из структуры.

Каждая поверхностная ячейка соответствует элементу слоя травления. Она содержит  $n_{Si}$  атомов кремния,  $n_O$  атомов кислорода и  $n_F$  атомов фтора. При этом атомы фтора могут находиться в

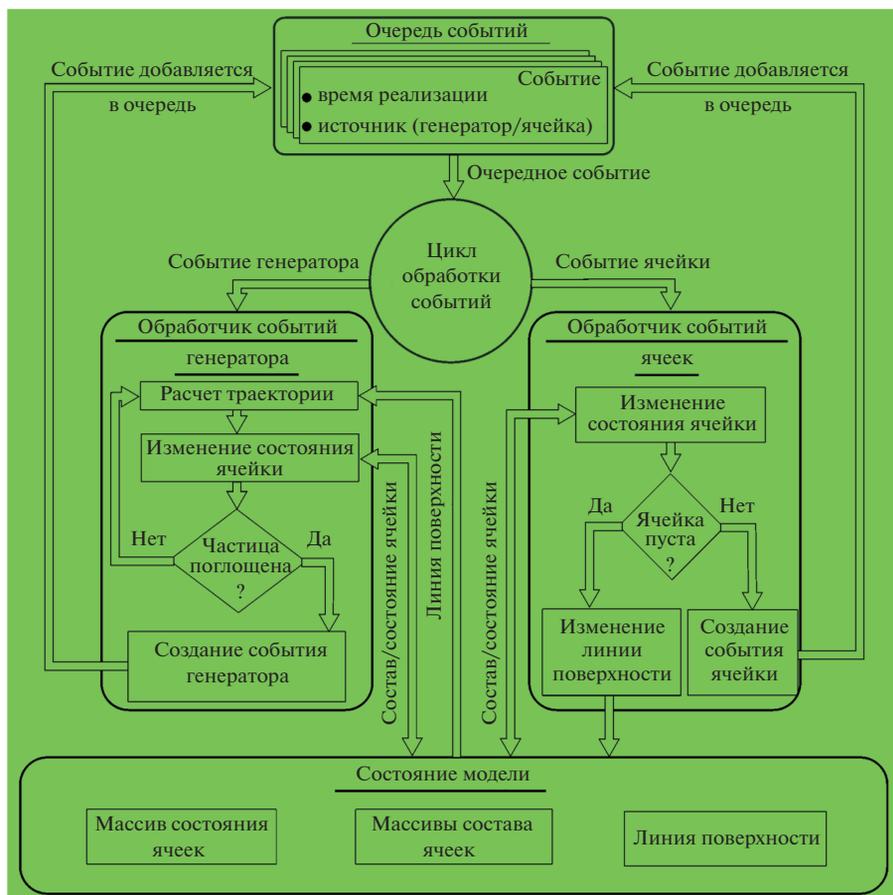


Рис. 2. Общая схема алгоритма моделирования.

хемосорбированном и физисорбированном состоянии, а атомы кислорода — только в физисорбированном. Каждый атом кремния может хемосорбировать 4 атома фтора или два атома кислорода, а также физисорбировать 4 атома фтора. Для удобства дальнейшего изложения введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \theta_O &= \frac{n_O}{2n_{Si}}, \quad \theta_F = \frac{n_F}{4n_{Si}}, \\ \theta_{Fc} &= \min\{\theta_F, 1 - \theta_O\}, \\ \theta_{Fp} &= \max\{0, \theta_F + \theta_O - 1\}, \quad \theta = \theta_O + \theta_F, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\theta_O$  и  $\theta_F$  — коэффициенты покрытия поверхности атомами кислорода и фтора, а  $\theta_{Fc}$  и  $\theta_{Fp}$  — доли хемосорбированного и физисорбированного фтора.

Вероятность поглощения ячейкой радикала фтора равна  $S_F$  при  $\theta < 2.0$  и нулю в обратном случае. Для кислорода соответствующая вероятность равна  $S_O$ , а условие принимает вид  $\theta < 1.0$ . Различие объясняется наличием возможности физисорбции фтора. В случае поглощения радикала фтора, соответствующий счетчик увеличивается на 1, и происходит проверка  $n_F > 4$ . При

выполнении этого условия в очередь событий поступает событие отложенной десорбции для данной ячейки. Время до наступления события определяется выражением

$$\tau = \frac{1}{\frac{\theta_{Fc}}{\tau_{Si}} + \frac{\theta_{Fp}}{\tau_{Ox}}}. \quad (2)$$

Здесь  $\tau_{Si}$  и  $\tau_{Ox}$  — времена десорбции, соответствующие случаям травления чистого кремния и оксида кремния при  $\theta_{Fc}$  и  $\theta_{Fp}$  стремящихся к 1. При наступлении события десорбции из ячейки удаляются 1 атом кремния и 4 атома фтора, а также 2 атома кислорода при их наличии. Если после этого в ячейке остается как минимум 1 атом кремния и 4 атома фтора, в очередь ставится следующее событие десорбции для данной клетки.

Геометрия изотропного профиля травления, получаемого в расчетах по предложенной модели, определяется величинами  $\tau_{Si}$ ,  $\tau_{Ox}$ ,  $S_O$  и  $S_F$ , которые играют роль подгоночных параметров, и могут быть определены из эксперимента.

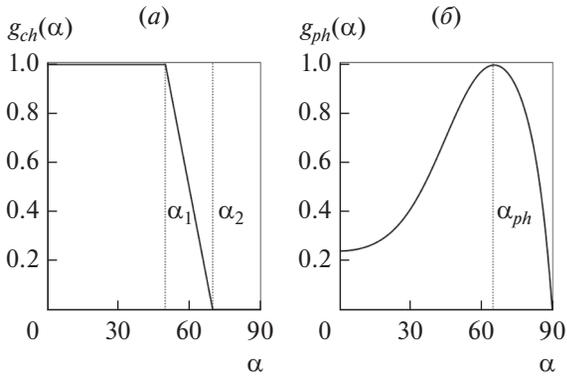


Рис. 3. Угловые зависимости эффективности химического (а) и физического (б) распыления.

2.4. Пассивационный слой SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>

В построенной в разделе 2.3 модели атомы кислорода конкурировали с атомами фтора за возможность быть хемосорбированными атомами кремния. Так реализовывалась пассивирующая роль кислорода в модели. Однако, подобный характер пассивации, как это будет показано в части 3, не соответствует описанному в литературе температурнозависимому пороговому изменению скорости травления при повышении содержания кислорода в плазме. Для отражения этого эффекта в модель был добавлен механизм подавления травления хемосорбированным фтором при достижении определенного количества кислорода в слое. Обозначив  $\mu = \frac{\theta_O}{\theta_O + \theta_{Fc}}$ , мы модифицируем (2) следующим образом:

$$\tau = \frac{1}{\frac{\theta_{Fc} H(\mu_0 - \mu)}{\tau_{Si}} + \frac{\theta_{Fp}}{\tau_{Ox}}}, \tag{3}$$

где  $H(x)$  – функция единичного скачка Хевисайда, а  $\mu_0$  – пороговая доля кислорода в реакционном слое, при превышении которого скорость травления резко снижается.

2.5. Ионно-стимулированное травление

В модели рассматриваются два механизма взаимодействия ионов с поверхностью: ионно-стимулированное травление и физическое распыление. Основным количественным показателем этих процессов является коэффициент распыления, характеризующий количество атомов кремния, выбиваемых одним ионом. Он зависит от энергии иона, угла падения и состояния поверхности. Общий коэффициент распыления рассчитывается по формуле

$$Y(\alpha, E) = Y^{ph}(\alpha, E) + \theta_F Y^{ch}(\alpha, E),$$

$$Y^{ph, ch}(\alpha, E) = Y_0^{ph, ch} \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E_0^{ph, ch}}}{\sqrt{100} - \sqrt{E_0^{ph, ch}}} g_{ph, ch}(\alpha),$$

$$g_{ch}(\alpha) = \max \left\{ 0, \min \left\{ 1, 1, 0 - \frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \right\} \right\}, \tag{4}$$

$$g_{ph}(\alpha) = 0.4(18.7c - 64.7c^2 + 145.2c^3 - 206c^4 + 147.3c^5 - 39.9c^6), \quad c = \cos\alpha,$$

где  $Y_0^{ph, ch}$  – коэффициенты физического и химического распыления при энергии иона равной 100 эВ,  $E_0^{ph, ch}$  – пороговые энергии, а  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – угловые параметры ионно-стимулированного травления (см. рис. 3). Вид зависимости  $g_{ph}(\alpha)$  был предложен в [25] и является аппроксимацией экспериментальных данных.

При попадании иона в ячейку рассчитывается полный коэффициент распыления и округляется до целого числа. Если округленный коэффициент распыления оказывается равным нулю, ион отражается, теряя энергию, пропорциональную  $\cos\alpha$ . В противном случае из ячейки удаляется соответствующее количество атомов кремния с помощью процедуры, описанной выше для десорбции. Если в ходе расчета энергия иона после отражения оказывается ниже  $\min\{E_0^{ph}, E_0^{ch}\}$ , отслеживание его траектории завершается.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спонтанное травление

Для проверки корректности построенной модели были проведены расчеты скорости травления в нескольких тестовых задачах. В этих расчетах использовались единичные коэффициенты прилипания кислорода и фтора, безразмерные потоки радикалов, приведенные к размеру ячейки  $F_F$  и  $F_O$  и безразмерная скорость травления, выражающаяся в числе десорбированных атомов, отнесенному к одной ячейке в единицу времени.

На рис. 4 приведены зависимости скорости травления открытой поверхности (нулевое аспектное отношение) кремния и оксида кремния от потока радикалов фтора при различных временах десорбции продуктов  $\tau_{Si}$  и  $\tau_{Ox}$ . На графиках можно выделить три участка: линейный ( $F_F \ll \frac{1}{\tau}$ ), насыщения ( $F_F \gg \frac{1}{\tau}$ ) и промежуточный. На линейном участке скорость травления определяется потоком радикалов и слабо зависит от  $\tau$ , так как характерное время десорбции продуктов в этом режиме существенно меньше среднего времени между поступлением радикалов в ячейку. В режи-

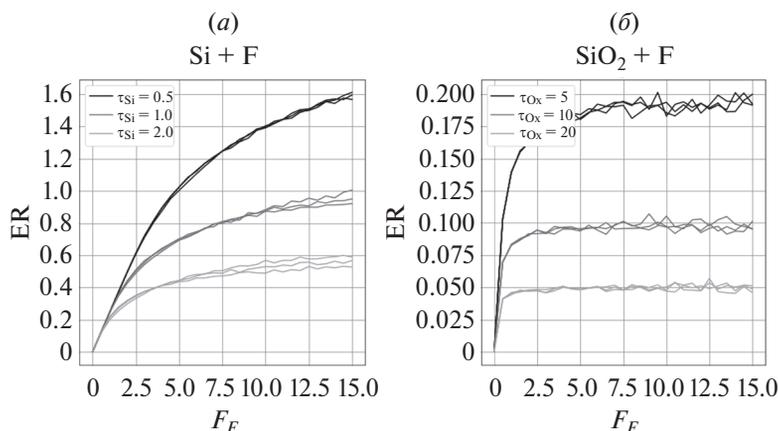


Рис. 4. Скорость спонтанного травления открытой поверхности (а) кремния и (б) оксида кремния. Кривые в каждой группе соответствуют различным значениям (а)  $\tau_{Ox}$  и (б)  $\tau_{Si}$ .

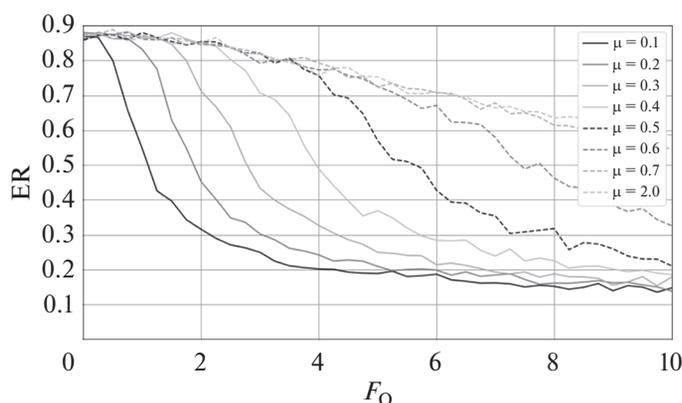


Рис. 5. Пассивация кислородом спонтанного травления кремния фтором.

ме насыщения коэффициенты покрытия поверхности фтором  $\theta_{Fc}$  (для кремния) и  $\theta_{Fp}$  (для оксида кремния) стремятся к единице, а скорость травления к максимальному значению, лимитированному временем десорбции. Эти результаты согласуются с поведением, предсказываемым кинетикой поверхностных реакций. Также следует отметить, что скорости травления Si и SiO<sub>2</sub> определяются соответствующими параметрами ( $\tau_{Si}$  и  $\tau_{Ox}$ ) и слабо зависят от параметров, относящихся к другому случаю (т.е.  $\tau_{Ox}$  и  $\tau_{Si}$ ), что также указывает на корректность построенной модели.

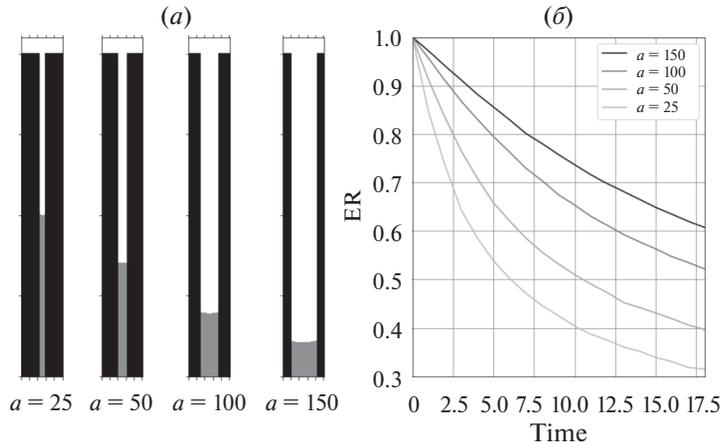
Моделирование режима пассивации кислородом спонтанного травления осуществлялось при следующих значениях параметров:  $F_F = 10$ ,  $\tau_{Si} = 1.0$ ,  $\tau_{Ox} = 10$ , при поток кислорода  $F_O$  и порог пассивации  $\mu$  варьировались. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Случай  $\mu = 2$  соответствует фактическому отсутствию порога пассивации, т.е. режиму, когда скорость травления снижается только за счет конкуренции O\* и F\* за

возможность хемосорбции на поверхности кремния. Для всех остальных  $\mu$  можно видеть, что при определенной величине  $F_O$  скорость травления резко снижается и стремится к скорости травления SiO<sub>2</sub> ( $1/\tau_{Ox}$ ). Это хорошо согласуется с экспериментом [22] и [21], причем снижение температуры в этих экспериментах соответствует снижению величины  $\mu$  в модели.

Корректность транспорта радикалов в модели была проверена с помощью расчета аспектно-зависимого травления кремния в вертикальных каналах, образованных устойчивым к травлению материалом (рис. 6). В этом случае скорость травления описывается зависимостью [26]:

$$\frac{R(z/d)}{R(0)} = \frac{K}{K + S - KS}, \quad (5)$$

где  $z/d$  – аспектное отношение,  $K$  – коэффициент Клаузинга, численно равный вероятности достижения дна структуры частицей, попавшей в апертуру маски,  $S$  – эффективный коэффициент



**Рис. 6.** Аспектно-зависимое травление: (а) профили, указана ширина канала в ячейках, (б) зависимость нормированной скорости травления от времени.

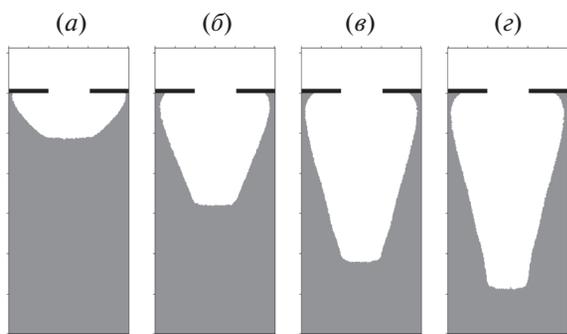
прилипания. Анализ результатов расчетов показал, что при  $F_F = 10, S_F = 1.0$  кривые скорости травления совпадают с теоретическими с  $S = 0.25$ .

### 3.2. Ионно-стимулированное травление

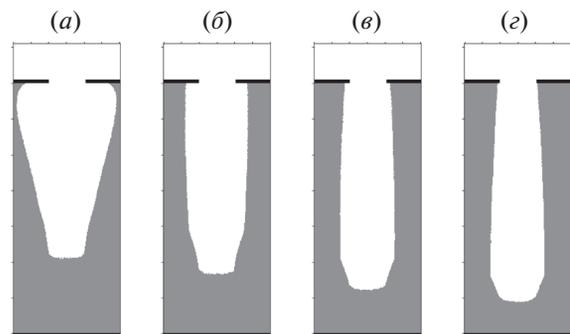
Результаты моделирования ионно-стимулированного травления без пассивации при фиксированной температуре приведены на рис. 7. Для расчетов использовались следующие параметры:  $F_F = 10, F_O = 0, \tau_{Si} = 3.0, \tau_{Ox} = 30, \alpha_1 = 60, \alpha_2 = 85, Y_0^{ch} = 25, E_i = 65$  эВ,  $E_0^{ch} = 4$  эВ. При равном нулю потоке ионов наблюдается профиль, соответствующий изотропному травлению, с гладким дном и ярко выраженным подтравом под маску. Уже при потоке ионов  $F_i = 0.1$  профиль травления существенно изменяется: возрастает вертикальная скорость травления и несколько уменьшается подтрав. Второе обстоятельство

объясняется снижением потока отраженных от дна структуры радикалов  $F^*$  по мере увеличения вертикальной скорости травления и смещения дна вглубь структуры. При дальнейшем увеличении потока ионов эти тенденции сохраняются с постепенным выходом на насыщение. Это связано с ограничением скорости ионно-стимулированного травления потоком радикалов фтора на дно структуры.

Рассмотрим эволюцию профиля анизотропного травления при повышении времени десорбции продуктов спонтанного травления  $\tau_{Si}$ , что отражает понижение температуры. Результаты такой серии расчетов показаны на рис. 8, причем условия, соответствующие рис. 8а, аналогичны условиям эксперимента 7г. Можно отметить наличие трех тенденций. Во-первых, с понижением температуры уменьшается вплоть до полного исчезновения подтрав под маску, вызванный спонтанным травлением. Во-вторых, угол наклона стенки профиля изменяется от выражено поло-



**Рис. 7.** Ионно-стимулированное травление без пассивации для разных потоков ионов:  $F_i = 0$  (а),  $F_i = 0.1$  (б),  $F_i = 4$  (е),  $F_i = 10$  (з).



**Рис. 8.** Ионно-стимулированное травление при пониженной температуре:  $\tau_{Si} = 3$  (а),  $\tau_{Si} = 10$  (б),  $\tau_{Si} = 30$  (е),  $\tau_{Si} = 50$  (з).

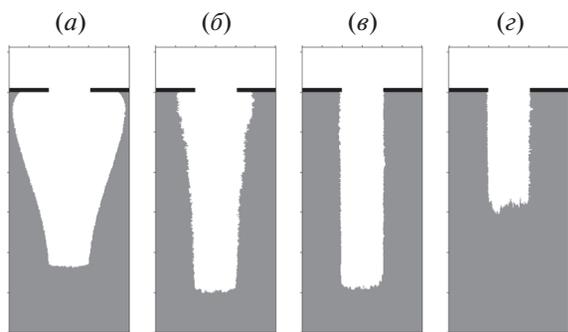


Рис. 9. Ионно-стимулированное травление с пассивацией для разных потоков кислорода:  $F_O = 0$  (а),  $F_O = 1.25$  (б),  $F_O = 2.5$  (в),  $F_O = 3.75$  (г).

жительного к умеренно отрицательному. Отрицательный наклон вызван расходимостью ионного пучка, и проявляется при достаточно низких температурах, когда ионно-стимулированный механизм травления стенок начинает доминировать над спонтанным. В-третьих, вследствие повышения эффективного коэффициента отражения радикалов фтора от стенок, повышается коэффициент покрытия фтором дна структуры, что приводит к увеличению вертикальной скорости травления.

Тем не менее, одним только понижением температуры не удастся добиться одновременно отсутствия подтравки и вертикальности стенок профиля. Для достижения этой цели используется криогенный процесс с кислородной пассивацией боковых стенок. В предложенной модели этому соответствуют ненулевые значения потоков всех трех типов частиц ( $F^*$ ,  $O^*$  и  $F^+$ ). На рис. 9 можно видеть результаты соответствующих численных экспериментов. В этих расчетах использовались значения  $\mu = 0.2$ ,  $F_i = 4.0$ ,  $F_F = 10$ . Значению  $F_O = 1.25$  соответствует режим недопассивации боковых стенок: скорость травления боковых стенок снижается, но при этом возникает шероховатость. При дальнейшем повышении потока кислорода ( $F_O = 0.25$ ) подтравка маски полностью исчезает, шероховатость стенок уменьшается, угол наклона приближается к оптимальному ( $90^\circ$ ), достигается наибольшая вертикальная скорость травления. После этого повышение потока кислорода приводит к снижению скорости вертикального травления и повышению шероховатости в области дна профиля, т.е. режиму перепассивации.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была предложена численная модель эволюции профиля криогенного травления в плазме  $SF_6/O_2$  для геометрии канавки с трансляционной симметрией, основанная на ячеечном представлении

состоянии поверхности, методе Монте-Карло для расчетов потоков частиц и схеме отложенной десорбции продуктов реакции. Подобное описание совмещает достоинства метода ячеек (возможность описания явлений, имеющих стохастическую природу) и метода струны. Была продемонстрирована состоятельность модели для травления кремния и оксида кремния во фторосодержащей плазме, а так же травления в смеси  $SF_6/O_2$  при различных температурах. Были изучены различные механизмы формирования анизотропного профиля травления при криогенных температурах и раскрыты процессы их образования.

Изучено влияние величины потока ионов на характер ионно-стимулированного травления двухмерной канавки, в частности величину подтравки маски и вертикальной скорости травления, а также продемонстрирован эффект насыщения скорости ионно стимулированного травления при ограниченном транспорте радикалов фтора к области дна профиля. Исследована зависимость профиля травления в плазме  $SF_6$  от температуры, выявлено изменение знака угла наклона боковой стенки и заметное повышение вертикальной скорости травления при снижении температуры. Была показана принципиальная необходимость использования смешанного потока ( $F^*$ ,  $O^*$  и  $F^+$ ) для формирования наблюдаемого в эксперименте профиля травления с вертикальными стенками, отсутствием подтравки и минимальной шероховатостью.

Дальнейшее развитие модели на основе построенной схемы поверхностной кинетики позволит перейти к полностью 3D моделям травления, позволяющим изучать цилиндрическую геометрию и продольную шероховатость профиля травления (LER). Другим важным направлением исследований является калибровка параметров модели на имеющихся экспериментальных данных.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004, частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований №18-07-01190 А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dussart R. et al.* Plasma Cryogenic Etching of Silicon: From the Early Days To Today's Advanced Technologies // *J. Physics D: Applied Physics*. 2014. V. 47. № 12. P. 123001.
2. *Ngo H.-D. et al.* Plasma Etching of Tapered Features in Silicon for MEMS and Wafer Level Packaging Applications // *J. Physics: Conference Series*. 2006. V. 34. P. 271–276.
3. *Rueger N.R. et al.* Patterning and etch challenges for future DRAM and other high aspect ratio memory device fabrication // *Advanced Etch Technology for Nanopatt-*

- terning II / Ed. Zhang Y., Oehrlein G.S., Lin Q. International Society for Optics; Photonics; SPIE, 2013. V. 8685. P. 79–93.
4. *Miakonkikh A.V. et al.* Elements for hard X-ray optics produced by cryogenic plasma etching of silicon // International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016 / Ed. Lukichev V.F., Rudenko K.V. International Society for Optics; Photonics; SPIE, 2016. V. 10224. P. 505–509.
  5. *Huard C.M. et al.* Role of Neutral Transport in Aspect Ratio Dependent Plasma Etching of Three-Dimensional Features // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2017. V. 35. № 5. P. 05C301.
  6. *Haidar Y. et al.* Simulation of Cryogenic Silicon Etching Under SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Plasma Discharge // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2016. V. 34. № 6. P. 06I306.
  7. *Guo W., Sawin H.H.* Review of Profile and Roughening Simulation in Microelectronics Plasma Etching // J. Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. № 19. P. 194014.
  8. *Lukichev V.F., Yunkin V.A.* Scaling of Silicon Trench Etch Rates and Profiles in Plasma Etching // Microelectronic Engineering. 1999. V. 46. № 1–4. P. 315–318.
  9. *Ishchuk V. et al.* Profile Simulation Model for Sub-50 Nm Cryogenic Etching of Silicon Using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Inductively Coupled Plasma // J. Applied Physics. 2015. V. 118. № 5. P. 053302.
  10. *Blauw M.A. et al.* Modeling of Fluorine-Based High-Density Plasma Etching of Anisotropic Silicon Trenches With Oxygen Sidewall Passivation // J. Applied Physics. 2003. V. 94. № 10. P. 6311–6318.
  11. *Marcos G., Rhallabi A., Ranson P.* Monte Carlo Simulation Method for Etching of Deep Trenches in Si By a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasma Mixture // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2003. V. 21. № 1. P. 87–95.
  12. *Marcos G., Rhallabi A., Ranson P.* Topographic and Kinetic Effects of the SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Rate During a Cryogenic Etching Process of Silicon // J. Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2004. V. 22. № 4. P. 1912.
  13. *Marcos G., Rhallabi A., Ranson P.* Properties of Deep Etched Trenches in Silicon: Role of the Angular Dependence of the Sputtering Yield and the Etched Species Redeposition // Applied Surface Science. 2008. V. 254. № 11. P. 3576–3584.
  14. *Rangelow I.W. et al.* Pattern-Generation and Pattern-Transfer for Single-Digit Nano Devices // J. Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2016. V. 34. № 6. P. 06K202.
  15. *Coburn J.W., Winters H.F.* Ion- and Electron-assisted Gas-surface Chemistry—An Important Effect in Plasma Etching // J. Applied Physics. 1979. V. 50. № 5. P. 3189–3196.
  16. *Winters H.F., Coburn J.W.* Surface Science Aspects of Etching Reactions // Surface Science Reports. 1992. V. 14. № 4-6. P. 162–269.
  17. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
  18. *Flamm D.L., Donnelly V.M., Mucha J.A.* The Reaction of Fluorine Atoms With Silicon // J. Applied Physics. 1981. V. 52. № 5. P. 3633–3639.
  19. *Belen R.J. et al.* Feature-Scale Model of Si Etching in SF<sub>6</sub> Plasma and Comparison With Experiments // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2005. V. 23. № 1. P. 99–113.
  20. *Tachi S., Tsujimoto K., Okudaira S.* Low-temperature Reactive Ion Etching and Microwave Plasma Etching of Silicon // Applied Physics Letters. 1988. V. 52. № 8. P. 616–618.
  21. *Jansen H.V. et al.* Black Silicon Method: X. a Review on High Speed and Selective Plasma Etching of Silicon With Profile Control: an In-Depth Comparison Between Bosch and Cryostat DRIE Processes As a Roadmap To Next Generation Equipment // J. Micromechanics and Microengineering. 2009. V. 19. № 3. P. 033001.
  22. *Tillocher T. et al.* Oxidation Threshold in Silicon Etching At Cryogenic Temperatures // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2006. V. 24. № 4. P. 1073–1082.
  23. *Mellhaoui X. et al.* SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> Passivation Layer in Silicon Cryoetching // J. Applied Physics. 2005. V. 98. № 10. P. 104901.
  24. *Pereira J. et al.* In Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> Passivation Layer Obtained in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Cryoetching Process // Applied Physics Letters. 2009. V. 94. № 7. P. 071501.
  25. *Mahorowala A.P., Sawin H.H.* Etching of polysilicon in inductively coupled Cl<sub>2</sub> and HBr discharges. II. Simulation of profile evolution using cellular representation of feature composition and Monte Carlo computation of flux and surface kinetics // J. Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2002. V. 20. № 3. P. 1064.
  26. *Coburn J.W., Winters H.F.* Conductance Considerations in the Reactive Ion Etching of High Aspect Ratio Features // Applied Physics Letters. 1989. V. 55. № 26. P. 2730–2732.

УДК 621.382

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОП-ТРАНЗИСТОРА

© 2021 г. В. Б. Оджаев<sup>а</sup>, А. Н. Петлицкий<sup>б</sup>, В. С. Просолович<sup>а, \*</sup>,  
В. А. Филипена<sup>б</sup>, В. Ю. Явид<sup>а</sup>, Ю. Н. Янковский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Республика Беларусь

<sup>б</sup>Открытое акционерное общество “ИНТЕГРАЛ”-управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”,  
ул. Казинца И.П., 121А, Минск, 220108 Республика Беларусь

\*E-mail: prosolovich@bsu.by

Поступила в редакцию 08.05.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 02.07.2020 г.

Установлено, что электрофизические характеристики МОП-транзисторов существенным образом зависят от качества подзатворного диэлектрика. Наличие дополнительного встроенного заряда в диэлектрике, а также быстрых поверхностных состояний на границе раздела SiO<sub>2</sub>/Si приводит как к увеличению порогового напряжения, так и к снижению тока и напряжения насыщения, крутизны характеристики МОП-транзистора в линейной области и в области насыщения, проводимости структуры в линейной области. Возрастают также токи утечки затвора. Показано, что вид и форма вольт-фарадных характеристик определяются величиной дополнительного положительного заряда в объеме диэлектрика и плотностью быстрых поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Данные значения коррелируют с профилем распределения поверхностной концентрации технологических примесей, адсорбированных на поверхности пластин в процессе изготовления приборов, что позволяет сделать заключение о качестве используемых материалов, соблюдении технологических режимов, а также, при необходимости, производить их своевременную соответствующую корректировку.

*Ключевые слова:* МОП-транзистор, диэлектрик, поверхностные состояния, ток утечки, граница раздела

**DOI:** 10.31857/S0544126920060083

### ВВЕДЕНИЕ

При производстве КМОП-структур требуется большое число технологических операций, особенно при использовании МДП-технологии [1–3]. Производственный контроль качества является составной частью типового технологического процесса и сводится к определению двух составляющих: явных дефектов, характеризующих процент выхода годных приборов, и скрытых дефектов, снижающих их надежность. Целью производственного контроля является не только получение требуемого качества приборов, но и своевременная отбраковка дефектных изделий на различных этапах производства приборов.

Весьма важным является выбор химических реактивов и назначение такой последовательности различных технологических, особенно высокотемпературных, операций, которые в максимально возможной степени исключали бы попадание в полупроводниковую структуру неконтролируемых (технологических) примесей. Изменения параметров техпроцесса, которые происходят с уменьшением проектных норм транзистора, не должны снижать процент выхода годных приборов.

В связи с вышесказанным актуальным является выявление причин лабильной воспроизводимости основных характеристик МОП-транзисторов с целью установления факторов, определяющих надежность и стабильность эксплуатационных параметров интегральных микросхем. Одной из причин ухудшения электрофизических параметров МОП-транзисторов является загрязнение кремниевой подложки технологическими примесями во время производственного процесса. Для проверки этих предположений были проведены исследования МОП-структур с помощью метода вольт-амперных (ВАХ) и высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ), а также измерения концентрации технологических примесей как на поверхности пластин кремния, так и в объеме.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На измерителе параметров полупроводниковых приборов *Agilent B1500A* с применением зондовой станции *Cascide Summit11000* проводились измерения ВАХ и ВФХ двух серий (далее по тексту серия *A* и *B*) *n*-канальных МОП-транзисторов, изготовленных по аналогичным технологи-

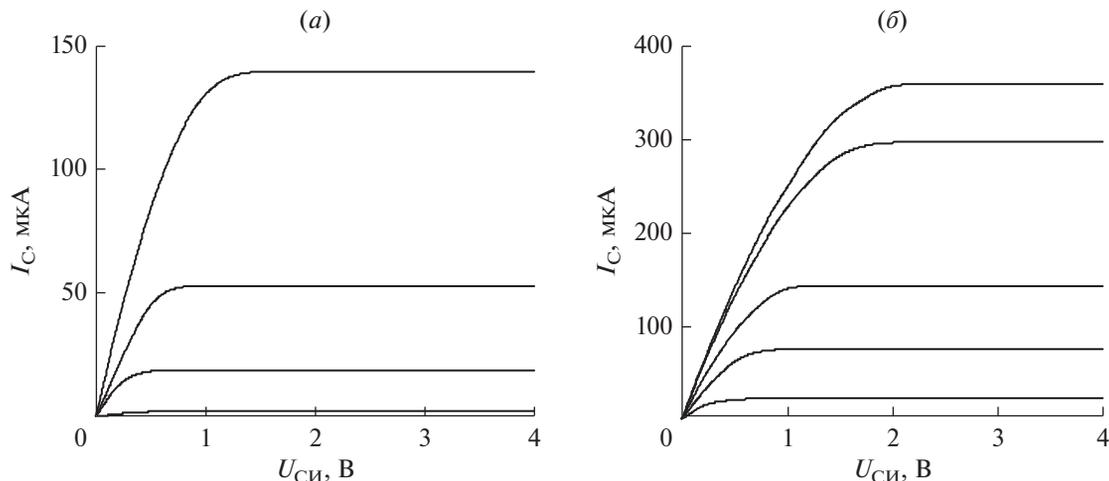


Рис. 1. Выходные характеристики МОП-структур с каналом  $n$ -типа серии  $A$  (а) и  $B$  (б) при  $U_3 = 0-6$  В, шаг 1 В.

ческим маршрутам, при идентичных используемых технологических материалах, но в разное время. Карманы МОП-транзисторов размером  $70 \times 70$  мкм создавались на пластинах кремния  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  ионным легированием бором ( $\text{BF}_2$ ) для  $p$ -кармана, фосфором и мышьяком для  $n$ -кармана. Размеры поликремниевого затвора транзистора, легированного до вырождения, составляли  $10 \times 10$  мкм. Толщина подзатворного диэлектрика ( $\text{SiO}_2$ ) – 7 нм. Измерения ВФХ проводились на частоте  $f = 1.0$  МГц с разверткой по напряжению ( $U$ ) от  $-5$  до  $+3$  В с шагом 50 мВ для тестов на  $p$ -кармане, при напряжении  $\pm 3$  В с тем же шагом для тестов на  $n$ -кармане. Содержание металлических примесей на поверхности пластин исследовалось методом полного внешнего отражения рентгеновского излучения на установке [4, 5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение выходных ВАХ МОП-структур (рис. 1) показало, что транзисторы серии  $B$  обладают, как более высокими значениями тока стока  $I_C$  в режиме насыщения, так и более высокими напряжениями отсечки  $U_{\text{отс}}$ .

Так при напряжении на затворе  $U_3 = 3.3$  В и ток стока  $I_C = 0.3$  мА для приборов серии  $B$ , аналогичная величина для приборов серии  $A$  имеет значение 0.14 мА. Напряжение отсечки  $U_{\text{отс}}$  составляет соответственно 2.1 и 1.4 В.

Если подвижность электронов  $\mu_n$  не зависит от напряженности электрического поля, то ток насыщения  $I_{\text{Снас}}$  в канале шириной  $W$  полевого транзистора с изолированным затвором будет определяться следующим образом [6]:

$$I_{\text{Снас}} = \frac{1}{2} \mu_n \frac{W}{L} C_D (U_3 - U_{\text{пор}})^2, \quad (1)$$

где  $C_D$  – удельная емкость диэлектрика;  $U_{\text{пор}}$  – пороговое напряжение, начиная с которого индуцированный затвором заряд в полупроводнике определяется подвижными носителями заряда и, следовательно, в приповерхностном слое полупроводника появляется проводящий канал (характерная толщина этого канала  $\sim 100 \text{ \AA}$ ).

При постоянном  $U_3$  согласно (1) и постоянстве отношения ширины канала  $W$  к его длине  $L$  наблюдаемые различия величины  $I_C$ , в первую очередь, можно связать с изменением напряжения отсечки  $U_{\text{отс}} = U_3 - U_{\text{пор}}$ . Поскольку отношения экспериментальных значений

$$I_C^B / I_C^A = 0.30 \text{ мА} / 0.14 \text{ мА} = 2.14$$

и

$$(U_{\text{отс}}^B / U_{\text{отс}}^A)^2 = (1.7 \text{ В} / 1.2 \text{ В})^2 = 2.01$$

( $U_3 = 3.3$  В) для приборов серии  $A$  и серии  $B$  хорошо коррелируют между собой и согласуются с (1), то можно сделать вывод, что различия величин  $I_C$  и  $U_{\text{отс}}$  для приборов серии  $A$  от соответствующих значений серии  $B$  обусловлены одной и той же причиной, которая, по-видимому, определяет величину порогового напряжения  $U_{\text{пор}}$

$$U_{\text{пор}} = 2\psi_B + \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\psi_B)}}{C_D}, \quad (2)$$

где  $\psi_B$  – разность между уровнем Ферми в используемом материале и в собственном полупроводнике,  $N_A$  – концентрация легирующей примеси  $p$ -подложки. Из (2) следует, что причиной изменения  $U_{\text{пор}}$  (при условии однородного легирования подложки) является изменение  $C_D$ , связанное с неконтролируемым зарядом, локализованным в области МОП-конденсатора (затвора). Из анализа ВАХ был определен также ряд других важных параметров МОП-структуры: ток насыщения, ток стока, проводимость МОП-транзистора в ли-

**Таблица 1.** Параметры МОП-транзисторов, определенные из анализа вольт-амперных и стоковых характеристик

Параметры МОП-транзистора	Серия А	Серия В
Ток насыщения $I_{\text{Снас}}$ при $U_3 = 3.3$ В, мкА	138	280
Напряжение насыщения $U_{\text{СИнас}}$ , В	1.20	1.90
Пороговое напряжение $U_{\text{пор}}$ , В	1.25	0.76
Крутизна характеристики МОП-транзистора в линейной области при $U_{\text{СИ}} = 0.2$ В, мкА/В	19	22.1
Крутизна характеристики МОП-транзистора в области насыщения при $U_{\text{СИ}} = 2.9$ В	100.3	175
Проводимость МОП-транзистора в линейной области при $U_{3И} = 0.2$ В, мкА/В	174	274

нейной области ВАХ, крутизна характеристики МОП-транзистора в линейной области. крутизна характеристики МОП-транзистора в области насыщения (табл. 1).

Для транзисторов серии А значение тока и напряжения насыщения, крутизна в линейной области и в области насыщения, проводимость в линейной области меньше, чем у транзисторов из В. А значение порогового напряжения у транзисторов из серии А выше, чем из серии В. Это свидетельствует о том, что МОП-транзисторы серии В обладают более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с транзисторами из серии А.

Одна из возможных причин различия в параметрах двух серий МОП-транзисторов, вероятно также связана с величиной емкости подзатворного диэлектрика и его качеством, обусловленными наличием встроенного заряда. Для проверки данного предположения проведено сравнение отношения емкостей подзатворного диэлектрика МОП-транзисторов из различных серий ( $C_{iA}/C_{iB}$ ), определенных в соответствии с [7, 8] на различных участках ВАХ исходя из: проводимости в линейной области, крутизны характеристики в линейной области, величины тока насыщения, крутизны в области насыщения (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что вне зависимости от метода оценки отношения  $C_{iA}/C_{iB}$  емкость  $C_{iB}$  выше емкости  $C_{iA}$  приблизительно на 20%, что однозначно свидетельствует о дополнительном заряде [2, 6, 7, 9] встроенном в слой окисла подзатворного диэлектрика МОП транзисторов серии А. Это обусловлено тем, что на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>, полученной термическим окислением кремния, всегда присутствуют четыре различных по своей природе источника заряда: заряд быстрых поверхностных состояний в полупроводнике, постоянный заряд в окисле, заряд на ловушках в слое окисла и заряд подвижных ионов.

Энергетическая плотность быстрых поверхностных состояний, расположенных непосредственно на границе Si–SiO<sub>2</sub>, сильно зависит от режима получения окисла. Величина постоянного заряда в окисле зависит от режима окисления,

условий отжига и вида преокислительных обработок кремниевых пластин и загрязнения системы Si/SiO<sub>2</sub> катионными примесями. Заряд на ловушках в слое окисла представляет собой объемный заряд, захваченный на энергетические уровни дефектов в SiO<sub>2</sub>. Этот тип заряда ассоциируется с медленными поверхностными состояниями. Заряд подвижных ионов связан с присутствием в окисле ионов щелочных (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) и тяжелых металлов, проникающими в окисел из окружающей среды и материалов, используемых в технологическом процессе. Другими составляющими заряда могут быть протоны и ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ионы, адсорбированные на поверхности, кислородные вакансии, ловушки в окисле, полярные молекулы, попадающие в окисел из окружающей среды и материалов, используемых в технологическом процессе. Поверхностная плотность этих зарядов обычно лежит в пределах 10<sup>10</sup>–10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>.

Исследованиями зависимости тока утечки подзатворного диэлектрика от напряжения на затворе установлено, что ток через подзатворный диэлектрик для структур серии В ниже соответствующего тока для структур из серии А примерно в 5 раз (рис. 2). Данный эксперимент свидетельствует о том, что электрическое сопротивление пленок подзатворного диэлектрика у структур серии В выше, чем у аналогичных структур серии А. Причиной наблюдаемых различий тока утечки через диэлектрик для приборов серий А и В, вероятно,

**Таблица 2.** Отношение удельных емкостей подзатворного диэлектрика транзисторов в сериях А и В

Метод определения	Напряжение на затворе и стоке	$C_{iA}/C_{iB}$
По проводимости	$U_{\text{СИ}} = 0.2$ В, $U_{3И} = 3.3$ В	0.79
По крутизне в линейной области	$U_{\text{СИ}} = 0.2$ В	0.86
По току насыщения	$U_{3И} = 3.3$ В	0.76
По крутизне в области насыщения	$U_{\text{СИ}} = 3.5$ В, $U_{3И} = 2.9$ В	0.75

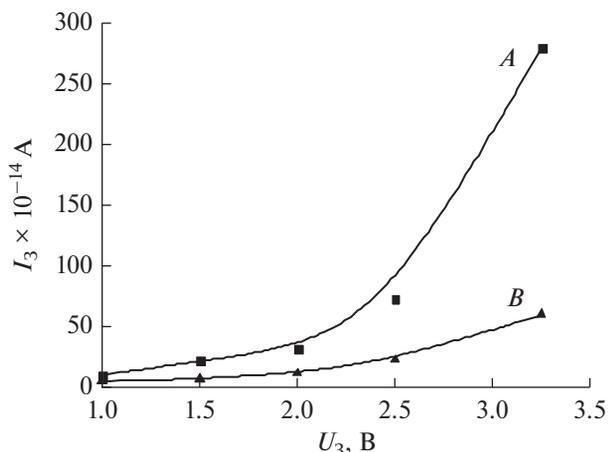


Рис. 2. Зависимость тока утечки затвора МОП-структуры от напряжения на затворе.

также является существенное загрязнение подзатворного диэлектрика приборов серии *A* технологическими примесями в процессе изготовления приборов.

Дополнительные данные о качестве подзатворного диэлектрика были получены из анализа вольт-фарадных характеристик МОП-структур (рис. 3). Для приборов серии *A* в случае измерений на *n*-кармане наблюдается сдвиг характеристик вдоль оси напряжений в сторону более отрицательных значений. Данный факт свидетельствует о наличии в диэлектрике для приборов этой серии дополнительного положительного эффективного неподвижного заряда, зарядовые состояния которого располагаются в объеме диэлектрика и не могут быть перезаряжены в течение эксперимента вследствие малой электронной проводимости диэлектрика. Кроме того, на кривых на вольт-фарадных характеристиках для приборов как серии *A*, так и *B*, наблюдается пик, характерный для низкочастотных ВФХ (рис. 3а).

Это обусловлено тем, что поверхностные состояния, расположенные вблизи середины запрещенной зоны, имеют времена релаксации  $\sim 1.0\text{--}10$  мкс, а поверхностные состояния, находящиеся вблизи разрешенных зон (зона проводимости и валентная зона)  $\sim 0.01\text{--}1.0$  мкс, и частотная зависимость ВФХ для них смещается в область более высоких частот. Различие в наклонах кривых обеих серий приборов обусловлено различиями в емкости и напряжении плоских зон, которые имели соответственно значения: 19.72 пФ и 0.174 В для приборов серии *B*, 21.08 пФ и 0.213 В для серии *A*.

Емкость и напряжения плоских зон при измерениях на *p*-кармане приборов серии *B* имеют соответственно значения 21.78 пФ и  $-1.05$  В, для приборов серии *A* получены значения 21.72 пФ и  $-1.22$  В. Существенного смещения кривых ВФХ по оси напряжений при данном режиме измерений не наблюдалось (рис. 3б). Сдвиг относительно теоретической кривой для обоих видов приборов был примерно одинаковым, что свидетельствует о примерном равенстве величин неподвижного дополнительного заряда в диэлектрике. Различие в наклонах кривых для приборов различных серий *B* обусловлено, как и в случае исследований на *n*-кармане, различием в плотности быстрых поверхностных состояний. Наибольшее несоответствие для ВФХ, измеренных на *p*-кармане, между приборами серий *A* и *B* наблюдается в области инверсии (рис. 3б), а в области обогащения кривые практически совпадают. Это позволяет сделать заключение о том, что разница в плотности быстрых поверхностных состояний наибольшая для центров, имеющих энергетические уровни в верхней половине запрещенной зоны. Исходя из того, что поверхностные состояния расположены вверху запрещенной зоны и имеют донорный характер следует, что они нейтральны, когда заполнены электронами и заряжены, когда пусты. Кроме того, для ряда МОП-структур при измерениях

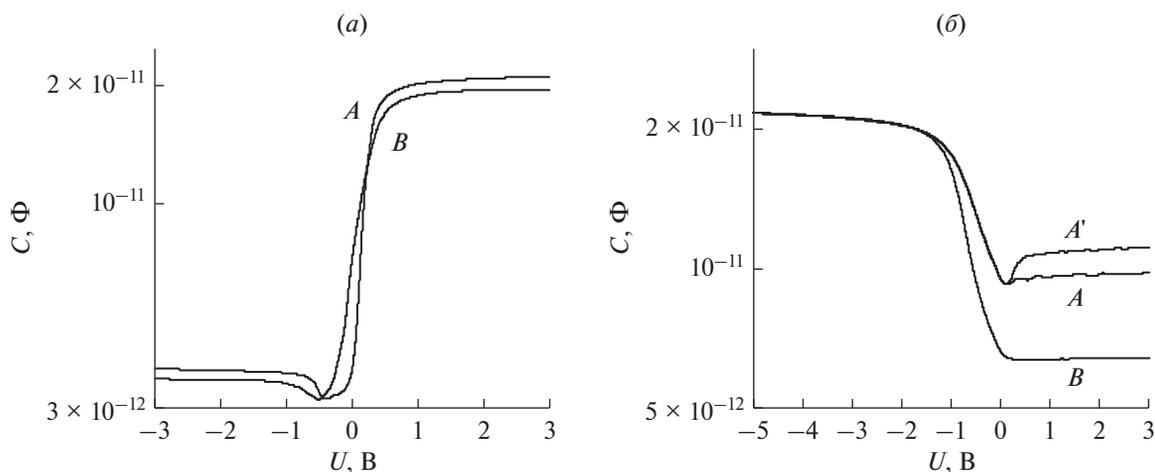


Рис. 3. ВФХ МОП-транзисторов, измеренные на *n*-кармане (а) и *p*-кармане (б).

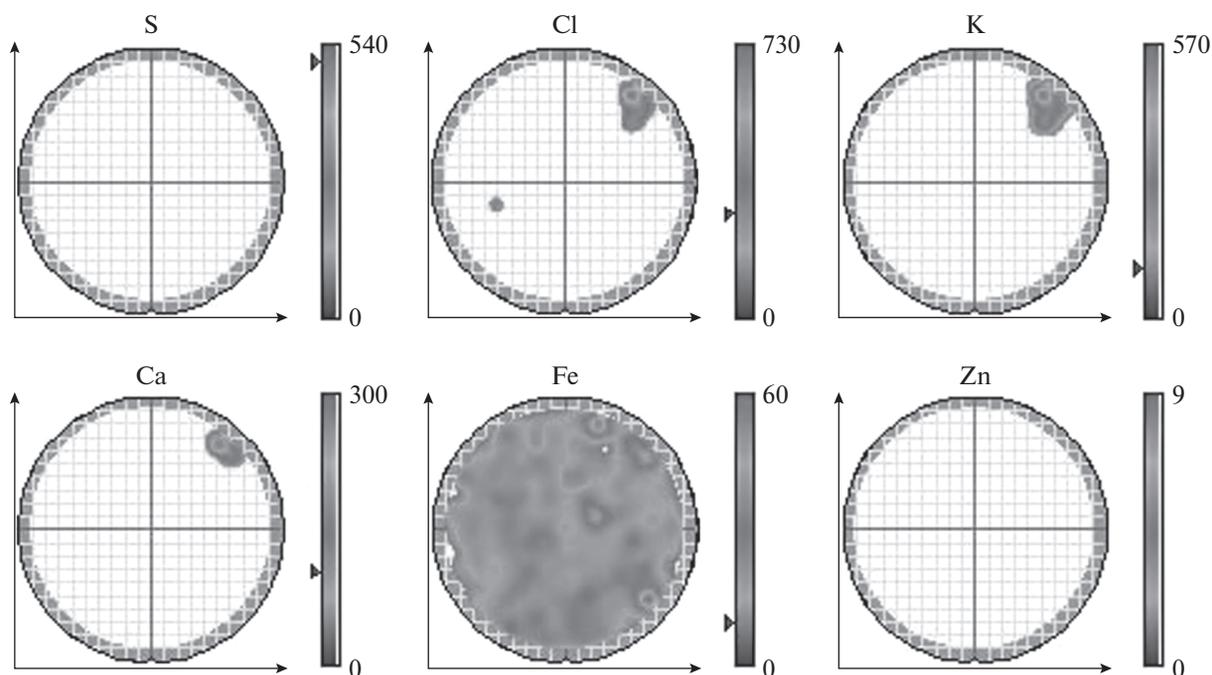


Рис. 4. Распределение технологических примесей по поверхности исходных кремниевых пластин, на которых были изготовлены приборы серии А.

на  $p$ -кармане для приборов серии В наблюдается пик, характерный для низкочастотных ВФХ (кривая А'). Это свидетельствует о том, что у приборов данной серии, в отличие от приборов серии В, наблюдаются быстрые поверхностные состояния со временами релаксации менее 1 мкс, вследствие чего генерация неосновных носителей и заполнение поверхностных состояний успевают следовать за изменениями внешнего напряжения. Отметим, что наличие пика на кривых ВФХ наблюдалось не для всех приборов серии А (рис. 3б), кривые А и А', эксперименты проводились более чем по 20 точкам (по поверхности пластины), что свидетельствует о неоднородном распределении быстрых поверхностных состояний по поверхности пластины.

Учитывая, что данные состояния могут быть связаны с присутствием в окисле ионов щелочных ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) и тяжелых металлов, а также ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ионами, адсорбированными на поверхности, кислородными вакансиями, ловушками в окисел, полярными молекулами, попадающими в окисел из окружающей среды и материалов, используемых в технологическом процессе, было проведено исследование распределения по поверхности пластин различных технологических примесей.

Топограммы распределения технологических примесей по поверхности пластин, на которых были изготовлены приборы серии А показаны на рис. 4.

Наблюдаются локальные области, содержащие Cl ( $1.2 \times 10^{12}$  ат./см<sup>2</sup>), К ( $1.6 \times 10^{11}$  ат./см<sup>2</sup>), Са

( $7.4 \times 10^{10}$  ат./см<sup>2</sup>), а также Ti, Cr, Cu, Zn и других примесей. Вся поверхность пластины покрыта Fe со средней концентрацией  $2.0 \cdot 10^{11}$  ат./см<sup>2</sup>, причем по поверхности пластины данная примесь распределена существенно неравномерно. Типичные распределения технологической примеси железа по пластине показаны на рис. 5. Следует отметить, что данная технологическая примесь оказывает весьма негативное влияние на напряжение пробоя подзатворного диоксида кремния толщиной 3–10 нм. Так, при концентрации железа в объеме более  $5 \times 10^{11}$  ат./см<sup>3</sup> происходит резкое уменьшение напряженности поля пробоя подзатворного диоксида кремния [10].

На топограммах пластин, на которых были изготовлены приборы серии В, наблюдаются только локальные области с повышенным содержанием Cl по периферии пластины. Содержание всех остальных примесей было ниже предела обнаружения ( $\text{Fe} < 4.0 \times 10^9$  ат./см<sup>2</sup>). Количество частиц, захваченных поверхностью при данной температуре, определяется их физико-химическими свойствами и концентрацией на исходной поверхности. Увеличение числа адсорбированных частиц приводит, как правило, к возрастанию их концентрации в окисленных образцах и, как следствие, к изменению энергетической плотности быстрых поверхностных состояний, величины постоянного заряда в окисле, заряда на ловушках в слое диэлектрика и заряда подвижных ионов.

При термическом окислении кремния и других высокотемпературных технологических опе-

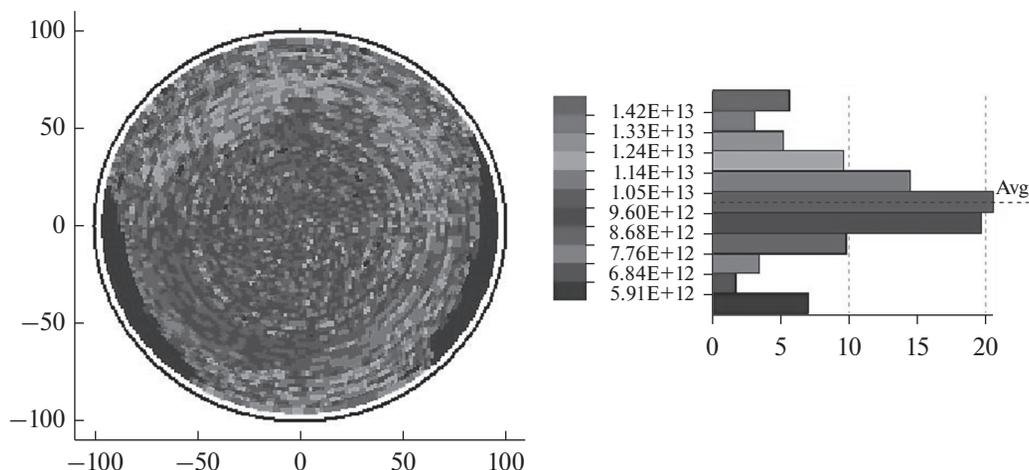


Рис. 5. Распределение концентрации железа по площади пластины для приборов серии А.

рациях, используемых при изготовлении приборов, многие неконтролируемые примеси, адсорбированные на его поверхности, частично десорбируются, а частично переходят в систему кремний – двуокись кремния, изменяя ее электрофизические свойства. При этом в слое диэлектрика образуется дополнительный положительный заряд, а на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>, возрастает плотность быстрых поверхностных состояний, которые распределены по поверхности пластины неравномерно. Их плотность коррелирует с поверхностной концентрацией технологических примесей, адсорбированных на поверхности пластин в процессе изготовления приборов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что дополнительный неконтролируемый заряд, локализованный в области затвора МОП-транзистора, в значительной мере обусловлен присутствием технологических (фоновых) примесей, попадающими в полупроводниковую структуру в процессе проведения технологических операций или присутствующие в определенном количестве в исходном полупроводниковом кристалле. Наличие дополнительного встроенного заряда в диэлектрике, а также быстрых поверхностных состояний на границе раздела SiO<sub>2</sub>/Si приводит как к увеличению порогового напряжения, так и к снижению тока и напряжения насыщения, крутизны характеристики МОП-транзистора в линейной области и в области насыщения, проводимости структуры в линейной области. Возрастает также ток утечки затвора. Показано, что измерения вольт-фарадных характеристик МОП-структур позволяют проводить диагностику качества подзатворного диэлектрика. Вид и форма измеренных характеристик определяются величиной дополнительно-

го положительного заряда в объеме диэлектрика и плотностью быстрых поверхностных состояний на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Данные значения коррелирует с профилем распределения поверхностной концентрации технологических примесей, адсорбированных на поверхности пластин в процессе изготовления приборов, что позволяет сделать заключение о качестве используемых материалов, соблюдении технологических режимов, а также (при необходимости) производить их своевременную соответствующую корректировку.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии. Под ред. Турцевича А.С. В 3 т. Минск: Интегралполиграф, 2013. 704 с.
2. Лебедев А.И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Изд-во физ.-мат. литература. 2008. С. 239–294.
3. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. М.: Высшая школа. 1986. С. 20–39.
4. SEMI M33-0988.
5. Berneike W., Knoth J., Schwenke H., Weisbrod U. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 333. P. 524–526.
6. Sze S.M. Semiconductor Devices: Physics and Technology / S.M. Sze, M.K. Lee 3rd ed. John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited, 2012. 582 p.
7. Денисенко В.В. Новые физические эффекты в нанометровых МОП-транзисторах // Компоненты и технологии. 2009. № 12.
8. Бочаров Л.Н. Полевые транзисторы. М.: Изд-во радио и связь, 1984. 103 с.
9. Зу С.М. Технология СБИС. В 2-х книгах. М.: Мир, 1986. 127 с.
10. Choi B.D., Schroder D.K. Degradation of ultrathin oxides by iron contamination // Applied Physics Letters. 2001. V. 79. № 16.

УДК 537.624:537.611.2

## ПРЕЦЕССИЯ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ В УЗКОМ МАГНИТНОМ НАНОПРОВОДЕ

© 2021 г. О. С. Трушин<sup>а</sup>, \*, Н. И. Барабанова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской АН,  
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

\*E-mail: otrushin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 28.08.2020 г.

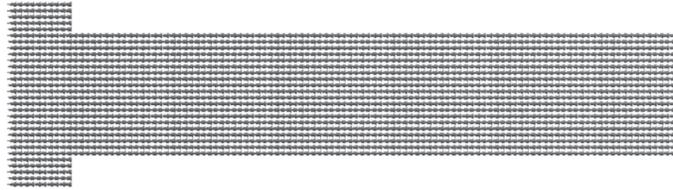
Методом микромагнитного моделирования исследована динамика поперечной доменной стенки в узком магнитном нанопроводе из пермаллоя во внешнем поле. Установлено, что в пределе очень малой ширины нанопровода (менее 40 нм) наблюдается прецессия доменной стенки, сопровождаемая изменением ее киральности. Показано, что частота прецессии возрастает с ростом внешнего поля и при увеличении величины константы демпфирования и уменьшается с ростом ширины нанопровода. Данный эффект накладывает ограничения на возможности уменьшения ширины нанопровода, используемого для создания трековой памяти.

DOI: 10.31857/S0544126921010099

### ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нанопровода (МН) в последние годы привлекли значительный интерес благодаря богатой физике процессов зарождения и перемещения доменных стенок (ДС) в них. Такие системы представляют собой хорошую модель для изучения магнитных явлений в наномасштабе [1]. С другой стороны МН представляют собой перспективное направление для развития нового поколения устройств спинтроники. Одним из таких возможных направлений является разработка трековой памяти, широко обсуждаемой в последние годы [2]. Другое интересное направление прикладных исследований в этой области связано с развитием различных типов магнито-логических устройств, основанных на перемещениях доменных стенок в нанопроводах [3]. Быстрый прогресс в технологии нанолитографии позволил создавать экспериментально МН с латеральными размерами в нанометровом диапазоне. Кроме того, в настоящее время появилось множество экспериментальных методик, позволяющих исследовать микромагнитные состояния в таких системах с высоким пространственным разрешением. В последние годы значительное число работ было посвящено исследованиям энергетики и динамики ДС в нанопроводах. Однако, в силу ограничений технологии, проводились эксперименты только для достаточно широких нанопроводов (более 100 нм) и поведение ДС в очень узких проводах мало изучено. Целью настоящей работы была по-

пытка заполнить этот пробел и выяснить пределы миниатюризации в рамках концепции трековой памяти. Основная физика зарождения и перемещения ДС может быть описана в рамках современной микромагнитной теории. В рамках данной теории были изучены условия существования ДС в магнитных нанопроводах, определены различные возможные виды ДС и построена фазовая диаграмма их существования [4, 5]. В данной работе нами будут рассмотрены только нанопровода с намагниченностью в плоскости. Это, как правило, всегда выполнено в случае тонких магнитных пленок. В настоящее время хорошо известно, что в однослойных нанопроводах (на основе тонких магнитных пленок) могут существовать два основных типа ДС: поперечные ДС (ПДС) и вихревые ДС (ВДС) в зависимости от геометрии системы [4, 5]. ПДС являются преобладающими для узких и тонких МН, тогда как ВДС доминируют в случае широких и толстых МН. С точки зрения возможных применений наибольший интерес представляют узкие нанопровода, так как они обеспечивают более высокие плотности записи информации. Поэтому основное рассмотрение мы посвятим только узким МН, где доминируют ПДС. В работе приводятся описание микромагнитной модели и методики численного эксперимента, а также основные результаты и выводы работы.



**Рис. 1.** Общий вид модели. Здесь конусы обозначают локальные векторы намагничивания, расположенные в узлах пространственной сетки.

### МОДЕЛЬ

Рассматриваемая модельная система состояла из однослойного нанопровода из пермаллоя прямоугольной формы с прямоугольным уширением с левого конца (затравочная часть). Данное уширение необходимо для нарушения симметрии системы и облегчения процесса зарождения доменной стенки. Общий вид модели показан на рис. 1.

Нанопровод имел следующие размеры: длина от 200 до 1600 нм, ширина от 20 до 40 нм, и толщина от 5 до 10 нм.

Основная физика зарождения и перемещения ДС может быть описана в рамках современной микромагнитной теории. Данная модель предполагает феноменологическое описание магнитной системы как сплошной среды. При этом намагниченность является непрерывной функцией координат. В рамках этой модели предполагается, что магнетик является однородным и намагниченность насыщения постоянная величина (феноменологический параметр). Тогда полная энергия магнетика является функционалом намагниченности. В ферромагнитных материалах полная энергия системы может быть рассчитана в виде суммы четырех слагаемых:

$$E_{tot} = E_e + E_a + E_z + E_d, \quad (1)$$

где  $E_e$  – энергия квантового обменного взаимодействия,  $E_a$  – энергия магнито-кристаллической анизотропии,  $E_z$  – энергия взаимодействия с внешним полем (энергия Зеемана),  $E_d$  – энергия дальнедействующего магнитостатического взаимодействия (энергия размагничивающего поля (demagnetizing field)). Конкуренция вкладов в полную энергию этих четырех слагаемых обуславливает все разнообразие магнитных явлений,

в том числе образование магнитных доменов и магнитный гистерезис. В частицах малого размера обменная энергия преобладает и, как следствие, минимум полной энергии соответствует однородной намагниченности (однодоменное состояние). С ростом размера системы вклад в полную энергию магнитостатического взаимодействия возрастает, что приводит к возникновению доменной структуры. Таким образом, каждое магнитное состояние системы является локальным минимумом функционала. Отсюда задача микромагнитного моделирования состоит в нахождении такого распределения намагниченности в образце, которое обеспечивает минимизацию полной энергии (1). Для решения этой задачи используют методы численного моделирования с использованием мощных вычислительных комплексов. Численная реализация данной модели использует пространственную дискретизацию всего объема системы с помощью мелкой сетки. При этом весь объем образца разбивается на микроячейки, с помощью трехмерной сетки. Локальные магнитные моменты ячеек задаются в узлах сетки, и полная энергия системы может быть вычислена, как сумма по ячейкам. Размеры ячеек должны быть достаточно малы, чтобы корректно описывать все виды взаимодействий. В частности, наиболее чувствительна к размеру сетки – величина магнитостатической энергии. Минимизация полной энергии такой системы проводится разными методами. Для статических задач используют метод сопряженных градиентов или метод Монте-Карло. Для решения динамических задач (исследования временной динамики перемагничивания) используют уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта (2).

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{-\gamma}{1 + \alpha^2} \vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \frac{\gamma\alpha}{(1 + \alpha^2) M_s} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}). \quad (2)$$

Здесь  $\vec{M}$  – магнитный момент единицы объема,  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\alpha$  – коэффициент демпфирования,  $\vec{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E}{\partial \vec{M}}$  – эффективное поле, действующее на магнитный момент.

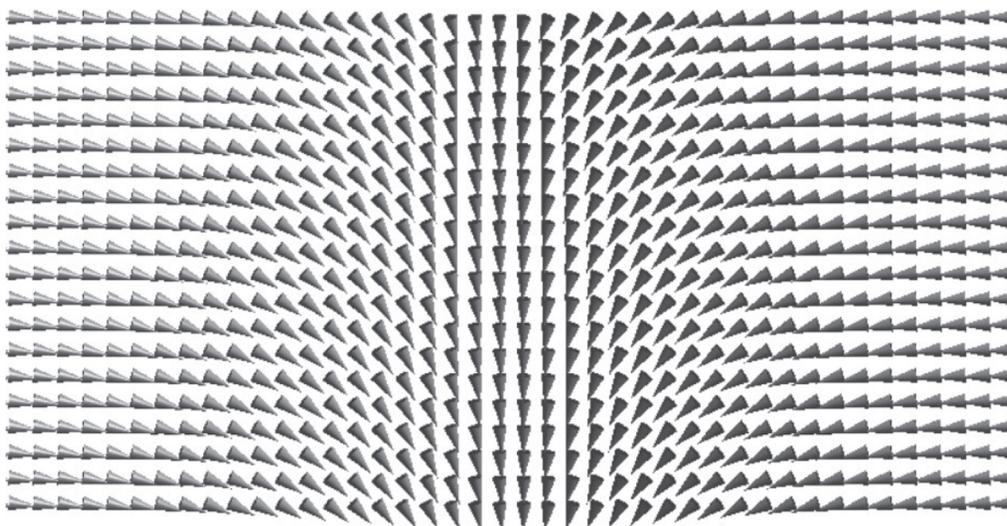


Рис. 2. Распределение намагничивания в области поперечной 180-градусной доменной стенки (голова-голова).

В настоящее время метод микромагнитного моделирования стал весьма популярным инструментом теоретических исследований микро и наноразмерных магнитных структур. Для упрощения анализа в расчетах полностью пренебрегали магнитокристаллической анизотропией, положив  $K_1 = 0.0$ . Для описания слоя пермаллоя были использованы следующие феноменологические параметры: константа обменного взаимодействия  $A = 13.0 \times 10^{-12}$  Дж/м, константа одноосной анизотропии  $K_1 = 0$  Дж/м<sup>3</sup>, намагниченность насыщения  $M_s = 8.0 \times 10^5$  А/м, константа демпфирования  $\alpha = 0.5$ . Размер пространственной сетки составлял  $2 \times 2 \times 5$  нм. Для обеспечения надежности получаемых результатов расчеты были выполнены с использованием двух независимых программ микромагнитного моделирования: 1) комплекса собственной разработки MICROMAG [6], 2) широко известного пакета MUMAX3 [7].

#### МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В начальный момент времени система была намагничена до насыщения, так что все вектора намагниченности направлены влево. На рис. 1 показан общий вид модели в начальном состоянии. Затем включается внешнее магнитное поле противоположного направления величиной около 0.1 Т. При этом производится выдача конфигурации системы каждые 100 фемтосекунд. Полученные данные анализировали с использованием программ визуализации полей намагничивания. При переключении поля наблюдается первичное зарождение домена противоположного направления в левой части нанопровода, в затравочной части. Далее в нанопроводе формировалась попе-

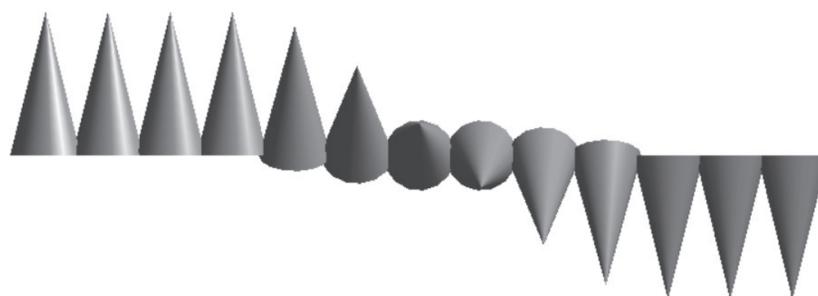
речная доменная стенка характерного вида, представленная на рис. 2.

Поперечная доменная стенка характеризуется определенной киральностью, которая определяет направление поворота вектора намагниченности при пересечении центра стенки. Например, на рис. 2 вектор намагниченности поворачивается против часовой стрелки при пересечении стенки.

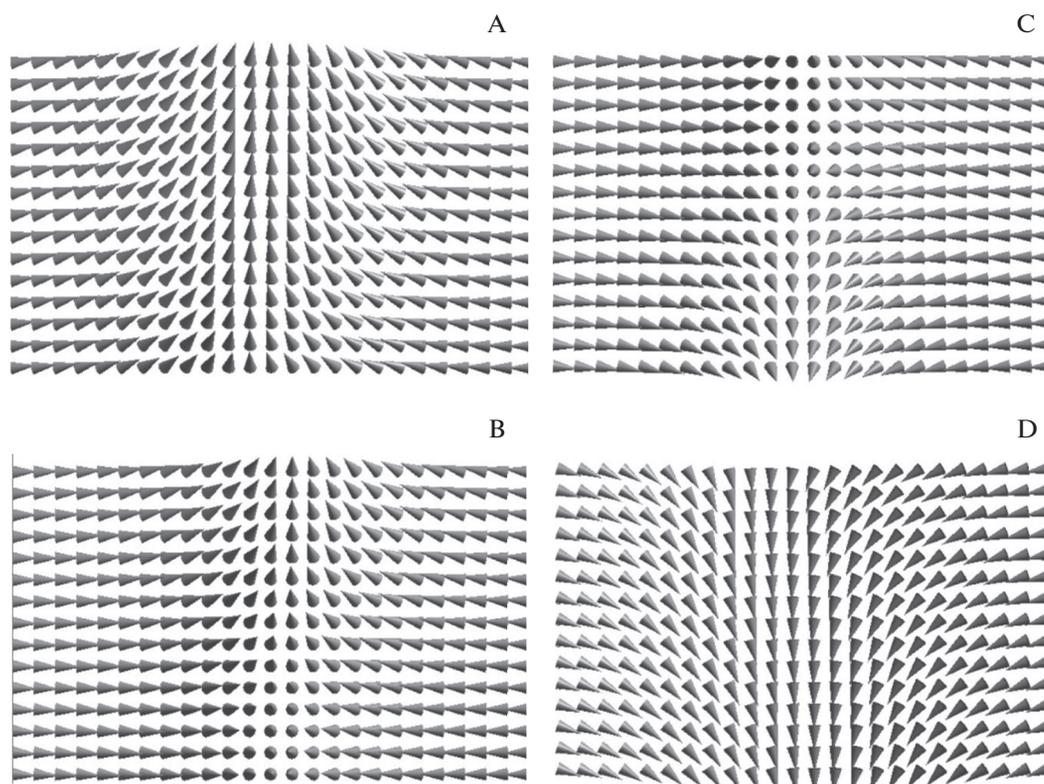
Как известно, ПДС наблюдаются в относительно узких (менее 100 нм) и тонких (менее 20 нм) нанопроводах. При этом под воздействием внешнего поля переключения такая ДС движется путем параллельного переноса. Однако при переходе в область очень узких (менее 40 нм) нанопроводов нами обнаружен новый механизм перемещения ПДС. Этот механизм характеризуется сочетанием участков параллельного переноса с периодическим переворотом (прецессией) доменной стенки. В процессе такого переворота меняется киральность доменной стенки. Схематически этот механизм представлен на рис. 3.

Более детальная информация о механизме такого переворота была получена путем визуализации полей намагничивания записываемых с меньшим интервалом времени. На рис. 4 представлена последовательность снимков системы в процессе переворота стенки.

Анализ рисунков показывает, что переворот доменной стенки происходит при постепенном повороте части векторов в центре доменной стенки сначала в вертикальное положение, а затем в противоположное направление. Таким образом, данный процесс нельзя свести к концертному вращению спинов, когда все они поворачиваются синхронно.



**Рис. 3.** Схематическое представление механизма прецессии ПДС. Здесь конусы обозначают позицию и ориентацию в пространстве вектора намагниченности в центре поперечной доменной стенки. При этом участки параллельного переноса сменяются зонами переворота доменной стенки.



**Рис. 4.** Последовательность снимков (A → B → C → D) области доменной стенки в процессе ее переворота.

Важный параметр, характеризующий такой процесс, это интервал времени между последовательными переворотами. Этот интервал времени можно назвать периодом прецессии доменной стенки. Он зависит от толщины провода, его ширины, величины внешнего поля и от величины константы демпфирования в уравнении Ландау–Лифшица–Гильберта. Далее обсудим каждую такую зависимость отдельно.

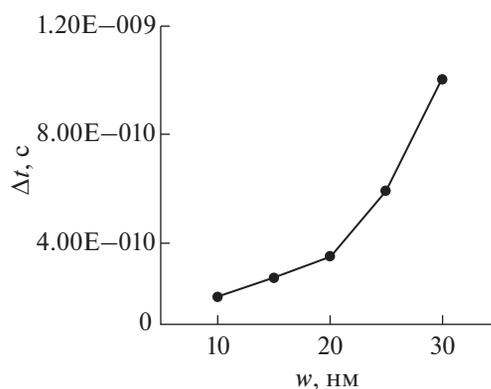
### РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим зависимость периода прецессии доменной стенки от основных параметров зада-

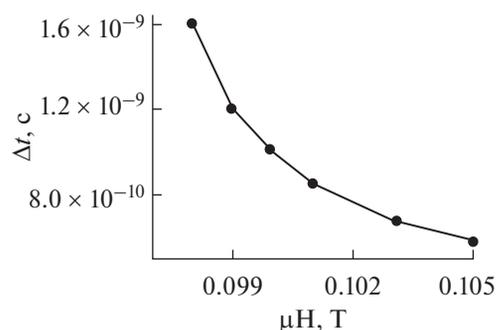
чи. При получении данных результатов каждый раз изменялся только один параметр, все остальные были фиксированы.

#### *Зависимость от ширины*

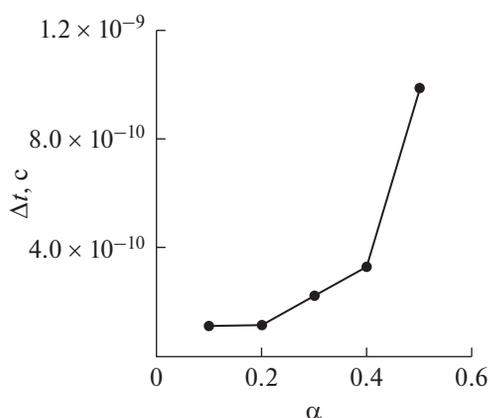
Ширина нанопровода сильно влияет на поведение доменной стенки. В широком нанопроводе (более 100 нм) преобладающим видом доменной стенки является вихревая. В данной работе мы ограничились рассмотрением только поперечных доменных стенок (ПДС) и соответственно проводили моделирование только для узких нанопроводов. Согласно расчетам чем уже нано-



**Рис. 5.** Зависимость периода прецессии от ширины нанопровода при одинаковых прочих параметрах (длина 1600 нм, толщина 10 нм, величина внешнего поля 0.1 Т, константа демпфирования 0.5).



**Рис. 6.** Зависимость периода прецессии от величины внешнего магнитного поля при одинаковых прочих параметрах (длина 1600 нм, ширина 30 нм, толщина 10 нм, константа демпфирования 0.5).



**Рис. 7.** Зависимость периода прецессии от константы демпфирования при одинаковых прочих параметрах (длина 1600 нм, ширина 30 нм, толщина 10 нм, величина внешнего поля 0.1 Т).

провод, тем меньше период прецессии. В достаточно широком нанопроводе ДС движется в основном путем параллельного переноса и лишь изредко совершает поворот. И, наоборот, в очень узких нанопроводах ДС непрерывно прецессирует. Соответствующая зависимость представлена на рис. 5.

Анализ данного рисунка показывает, что с увеличением ширины нанопровода интервал прецессии также растет. При получении данной зависимости все остальные параметры были фиксированы: величина внешнего поля 0.1 Т, константа демпфирования 0.5.

#### *Зависимость от внешнего поля*

Величина внешнего поля переключения является решающим фактором, определяющим динамику ДС в нанопроводе. Зависимость периода прецессии от этого параметра представлена на рис. 6. При получении данной зависимости все остальные параметры были фиксированы: ширина нанопровода 30 нм, константа демпфирования 0.5.

Данная зависимость (см. рис. 6) имеет типичный вид обратной пропорции. Данный вид зависимости характерен для Ларморовой прецессии (частота пропорциональна полю). Однако необходимо отметить существенную разницу. В широких нанопроводах характер движения ДС сильно отличается от обычной прецессии. При этом отмечается наличие протяженных участков параллельного переноса, чередуемых поворотами.

#### *Зависимость от константы демпфирования*

Другой важный параметр, который влияет на характер движения доменной стенки в нанопроводе — это величина константы демпфирования  $\alpha$ . Этот параметр определяет динамику вектора намагничивания и входит во второе слагаемое в уравнении Ландау—Лифшица—Гильберта (2). Это феноменологический параметр, который определяет время релаксации в системе и характеризует скорость диссипации энергии за счет контакта с тепловым резервуаром. На рис. 7 представлена зависимость периода прецессии от константы демпфирования.

При получении данной зависимости все остальные параметры были фиксированы: внешнее поле 0.1 Т, ширина нанопровода 30 нм. Анализ этого рисунка показывает, что период прецессии растет с ростом константы демпфирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом микромагнитного моделирования исследована динамика движения поперечной доменной стенки в узком нанопроводе под действием внешнего магнитного поля

переключения. Обнаружен факт регулярной прецессии доменной стенки. Показано, что переворот доменной стенки происходит постепенно за счет последовательного коллективного вращения спинов в области ее центра. Установлено, что период прецессии растет с увеличением ширины нанопровода и уменьшается с ростом величины внешнего поля. Кроме того, этот параметр растет с увеличением константы демпфирования.

Наблюдаемый эффект прецессии доменной стенки в узких нанопроводах должен проявлять себя и при пропускании тока в них. Это обусловлено тем, что эффект передачи углового момента (spin torque transfer) также сводится к созданию эффективного внешнего поля, действующего на доменную стенку. Поэтому этот эффект также должен вызывать ее перевороты. Данная информация может быть полезна при разработке и создании концепции трековой памяти.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003 “Фундаментальные и прикладные исследования в области создания перспективных приборных наноструктур для хранения информации на новых физических принципах 2019”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klauri M., Vaz C.A.F.* Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. V. 2. ed. Kronmuller H. and Parkin S. (JohnWiley & Sons). 2007. P. 851–886.
2. *Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L.* Magnetic domain wall racetrack memory // *Science*. 2008. V. 320. P. 190–194.
3. *Allwood D.A. et al.* Magnetic Domain-Wall Logic // *Science* 2005. V. 309. P. 1688–1692.
4. *McMichael R.D., Donahue M.J.* Head to head domain wall structures in thin magnetic strips // *IEEE Trans. on Magnetics*. 1997. V. 33(5). P. 4167–4169.
5. *Nakatani Y., Thiaville A.* Miltat J. Head-to-head domain walls in soft nano-strips: a refined phase diagram // *J. Magn. and Magn. Materials*. 2005. V. 290–291. P. 750–753.
6. *Trushin O.S., Barabanova N.I.* Micromagnetic Software Package MICROMAG and Its Applications to Study Elements of Spintronics // *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. P. 218–226.
7. *Vansteenkiste A., Lellaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., van Waeyenberge B.* The design and verification of MuMAX3 // *AIP Advances* 2014. V. 4. P. 107133.

## ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

### *Уважаемые авторы и читатели!*

**Журнал “МИКРОЭЛЕКТРОНИКА” публикуется на русском языке и распространяется в бумажной и электронной формах. Статьи, направленные для публикации в русской версии Журнала, подлежат переводу и опубликованию в английской версии Журнала.**

При подготовке рукописи статьи к отправке в редакцию, автору (соавторам) следует руководствоваться изложенными требованиями и условиями. При этом обращаем внимание на то, что редакция не принимает статью к рассмотрению если:

- статья оформлена (представлена) с нарушением требований, изложенных в данных Правилах;
- статья не соответствует тематике Журнала;
- автором (соавторами, правообладателями) не переданы Издательству необходимые авторские права на использование произведения (статьи);
- отсутствует разрешение организации-работодателя, если статья является произведением, созданным в порядке выполнения автором (соавторами) служебного задания (обязанностей).

Статья не принимается к публикации, если имеется решение редколлегии Журнала о том, что она отклонена. Редколлегия Журнала принадлежит исключительное право приема и отклонения статьи, направленной в Журнал с целью ее опубликования.

Решение редколлегии является окончательным.

Статья может быть рецензирована по решению редколлегии Журнала и/или отправлена автору (соавторам) на доработку, а также отклонена как по формальным, так и по научным соображениям. **В этих случаях редколлегия в полемику с авторами не вступает.** Решение редколлегии о принятии статьи к публикации, доработке или ее отклонении доводится редакцией до сведения автора. Статьи (рукописи) и дискеты редакцией не возвращаются. Редакция вступает в переписку с авторами (соавторами) только в том случае, если статья принята к публикации. Верстка статьи, принятой к публикации, направляется автору (соавторам) для согласования (проверки) и визирования и должна быть возвращена в редакцию в срок, указанный редакцией. **Автору высылают отписки в электронном виде на его электронную почту.** Возвращение редакцией рукописи статьи на доработку не означает, что статья принята к публикации. Доработанный вариант направляется в редакцию вместе с начальной версией.

**Автор (соавторы) несут всю ответственность за научное содержание, достоверность сведений, используемых в статье, а также за сохранение государственной и коммерческой тайны.**

**СТАТЬЯ ДОЛЖНА БЫТЬ ПРЕДСТАВЛЕНА С ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИЕЙ И ДОГОВОРОМ О ПЕРЕДАЧЕ АВТОРСКОГО ПРАВА. ПРИ РАБОТЕ С КОРРЕКТУРОЙ ЗАМЕНА РИСУНКОВ, ПЕРЕПИСЫВАНИЕ И РЕДАКТИРОВАНИЕ СТАТЬИ К РАССМОТРЕНИЮ НЕ ПРИНИМАЮТСЯ.**