—— ТЕХНОЛОГИЯ —

УЛК 537.525

# О ВЛИЯНИИ СОСТАВА СМЕСИ Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar НА КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ ХЛОРА И КИСЛОРОДА В ПЛАЗМЕ

© 2022 г. И. И. Амиров<sup>1, \*</sup>, М. О. Изюмов<sup>1</sup>, А. М. Ефремов<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup> ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, 21, Ярославль, Россия <sup>2</sup>ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический

университет", Шереметевский просп., 7, Иваново, Россия

\*E-mail: ildamirov@vandex.ru \*\*E-mail: amefremov@vandex.ru Поступила в редакцию 17.05.2022 г. После доработки 12.07.2022 г. Принята к публикации 12.07.2022 г.

Исследовано влияние начального состава смеси Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar на электрофизические параметры плазмы и стационарные концентрации атомарных частиц в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии. Показано, что варьирование соотношения  $O_2/Ar$  при постоянном содержании  $Cl_2$  в плазмообразующем газе не приводит к существенным возмущениям параметров электронной компоненты плазмы, при этом слабое изменение концентрации атомов хлора предположительно определяется кинетикой гетерогенных и объемных атомно-молекулярных процессов. Напротив, замещение Cl<sub>2</sub> на Ar при постоянном содержании O<sub>2</sub> сопровождается ростом эффективности процессов при электронном ударе, который обуславливает заметный рост концентрации атомов кислорода. Таким образом, второй режим смешения газов обеспечивает более широкие диапазоны регулирования, как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин.

Ключевые слова: плазма, травление, оптическая эмиссионная спектроскопия, смесь, кислород, хлор, аргон, концентрация, атомно-молекулярные процессы DOI: 10.31857/S054412692270017X

### 1. ВВЕЛЕНИЕ

Плазма галогенсодержащих газов активно используется в технологии микро- и нано-электроники для размерного травления (структурирования) функциональных слоев различной природы [1, 2]. В частности, в процессах реактивно-ионного травления соединений кремния традиционно применяется плазма фторсодержащих газов, при этом широкая номенклатура прекурсоров вида С<sub>к</sub>Н<sub>и</sub>F<sub>z</sub> позволяет эффективно оптимизировать скорость травления, анизотропию и селективность по отношению к маскирующему покрытию [2-4]. В то же время, общей проблемой таких процессов является близкий к изотропному профиль травления самого кремния из-за его спонтанного взаимодействия с атомами фтора [1, 4]. Решением этой проблемы может служить использование плазмообразующих сред на основе хлорсодержащих газов, в частности – смесей на основе Cl<sub>2</sub>. Анализ имеющихся работ по кинетике травления кремния в хлорсодержащей плазме [1, 3, 5-12] позволяет заключить, что:

- Гетерогенная реакция Si + xCl  $\rightarrow$  SiCl<sub>x</sub> протекает по ионно-стимулированному механизму, при этом продуктами взаимодействия являются ненасыщенные (x = 1, 2) хлориды, обладающие низкой летучестью. Поэтому характерные значения скоростей травления кремния (~50 нм/мин) заметно ниже по сравнению с фторсодержащей плазмой (~200 нм/мин).

- Добавка кислорода к Cl<sub>2</sub> приводит к снижению скорости травления и вероятности взаимодействия, но сопровождается увеличением анизотропии процесса. Предполагается, что изменение вероятности взаимодействия обусловлено а) конкурентной адсорбцией атомов кислорода, приводящей, в том числе, к окислению атомов кремния; и б) образованием низколетучих соединений вида SiCl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [9–11]. Соответственно, последние обладают хорошей маскирующей способностью по отношению к боковым стенкам формируемого рельефа.

Еще одной важной областью применения плазмы смесей хлора с кислородом является травление металлов, образующих летучие или легко распыляемые оксихлоридные соединения. В частности, к таким металлам относятся хром и рутений [13, 14]. Первый нашел широкое применение в качестве согласующих слоев при формировании межэлементных соединений и материала масок для проекционной литографии [13], а второй является перспективным материалом затвора и дорожек металлизации [14].

Очевидно, что достижение оптимального результата травления во всех рассмотренных случаях требует целенаправленного контроля баланса травление/окисление через концентрации соответствующих активных частиц - атомов хлора и кислорода. Это обуславливает необходимость теоретических и экспериментальных исследований соответствующих плазменных систем для установления взаимосвязей межлу внешними (залаваемыми) параметрами плазмы и ее стационарным составом. Ранее в работах [15, 16] было показано, что варьирование начального состава трехкомпонентных смесей  $CF_4 + O_2 + Ar$  и  $C_4F_8 + O_2 + Ar$  в различных режимах смешения газов (переменное соотношение пары компонентов при постоянном содержании третьего) обеспечивает широкие диапазоны регулирования электрофизических параметров плазмы и концентраций активных частиц. К сожалению, исследования такого рода для смеси Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar крайне малочисленны. Так, например, в работе [17] показано, что варьирование соотношения Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> при постоянном содержании аргона вызывает пропорциональное изменение концентраций соответствующих атомных компонентов, при этом хорошее согласие результатов эксперимента и моделирования плазмы имеет место лишь для атомов кислорода.

Целью данной работы являлось исследование влияния начального состава смеси  $Cl_2 + O_2 + Ar$ на концентрации атомов хлора и кислорода. Выбранные режимы смешения газов предусматривали варьирование соотношения молекулярного и атомарного компонентов при постоянном содержании второго молекулярного компонента. По нашему мнению, данные режимы способствует выявлению фундаментальных взаимосвязей между кинетикой атомов, обусловленных их совместным участием в объемных и гетерогенных плазмохимических реакциях.

### 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в двухкамерном плазмохимическом реакторе, конструкция которого подробно описана в работе [18]. Плазма индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда генерировалась в разрядной камере, расположенной над цилиндрической рабочей камерой диаметром 22 см и высотой 30 см. В нижней части рабочей камеры располагался плоский металлический электрод, допускающий подачу отрицательного смещения от независимого источника. В экспериментах по

травлению он выступает в качестве держателя образцов. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали общий расход плазмообразующего газа (q = 55 станд. см<sup>3</sup>/мин), его рабочее давление (p = 4.5 мтор, или 0.6 Па) и вкладываемая мощность (W = 800 Bt), что соответствовало удельной мощности  $W' \sim 0.08 \text{ Br/см}^3$ . Варьируемым параметром являлся начальный состав смеси  $Cl_2 + O_2 + Ar$ , который задавался переменными соотношениями концентраций двух компонентов при постоянном содержании третьего. Первая серия экспериментов была выполнена в условиях постоянно расхода хлора  $q_{\rm Cl_2} = 24$  станд. см<sup>3</sup>/мин, при этом расход аргона варьировали в диапазоне 2.8–19.3 станд. см<sup>3</sup>/мин за счет пропорционального снижения  $q_{0}$ . Соответственно, доля хлора в плазмообразующем газе  $y_{Cl_2} = q_{Cl_2}/q$  всегда составляла 43.6%, а увеличение содержания аргона  $y_{\rm Ar}$  в диапазоне 5–35% обеспечивалось за счет замещения кислорода в рамках  $y_{O_2} + y_{Ar} = 56.4\%$ . Во второй серии экспериментов на аналогичном постоянном уровне поддерживался расход (а, следовательно, и содержание) кислорода, при этом увеличение у<sub>Аг</sub> в диапазоне 5-35% сопровождалось пропорциональным снижением  $y_{Cl_2}$  при  $y_{Cl_2} + y_{Ar} = 56.4\%$ . Таким образом, оба исследованных режима смешения газов предусматривали постоянное содержание одного из молекулярных компонентов при нарастающем замещении второго на инертный газ в условиях p, q = const.

### 2.2. Оптико-спектральная диагностика плазмы

Спектры излучения плазмы контролировали при помощи акустооптического спектрометра "Кварц-2000" в области 740-820 нм с разрешением 0.07 нм. Отбор излучения проводился из зоны, находящейся на расстоянии 1.5 см от поверхности нижнего электрода. Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне длин волн спектр излучения плазмы смеси Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar характеризуется набором интенсивных атомарных линий (рис. 1), которые надежно идентифицируются по справочным данным [19]. Для получения информации по концентрациям атомов хлора и кислорода использовался метод внутренней (собственной) актинометрии [20]. Идея данного подхода заключается в том, что присутствие в смеси аргона с заведомо известной концентрацией позволяет отказаться от использования дополнительного газа-актинометра. В расчетах использовались интенсивности аналитических линий Ar I 750.4 нм, О I 777.2 нм и Cl I 754.7 нм (пороговые энергии возбуждения 13.5 эВ [19, 21], 10.7 эВ [19, 21] и 10.6 эВ [19, 22], соответственно), характеризующихся низкими временами жизни возбужденных состояний и пренебрежимо малым вкладом не излучатель-



**Рис. 1.** Спектр излучения плазмы смеси Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar в области 740–820 нм при 9.3% Ar и равных концентрациях молекулярных компонентов: 1 – Cl I 741.4 нм; 2 – Ar I 750.4 нм; 3 – Cl I 754.4 нм; 4 – Ar I 772.4 нм; 5 – Cl I 770.3 нм; 6 – Cl I 774.5 нм; 7 – O I 777.4 нм; 8 Cl I – 808.7 нм; 9 – Ar I 811.5 нм.

ных механизмов в суммарную скорость релаксации [20]. Обработка спектральных данных базировалась на следующих допущениях:

1) Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в условиях высоких степеней ионизации газа ( $n_+/N > 10^{-4}$  при W' ~ 0.1 Вт/см<sup>3</sup> [4, 17, 23], где  $n_+$  — суммарная концентрация положительных ионов, а  $N = p/k_B T_{gas}$  — общая концентрация частиц газа) формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость максвелловской ФРЭЭ при расчете констант скоростей возбуждения (рис. 1*a*) по известным сечениям процессов [22, 24].

2) Варьирование начального состава смеси  $Cl_2 + O_2 + Ar$  не оказывает принципиального влияния на среднюю энергию (температуру) электронов в плазме. Как следует из данных работ [17, 25–29], сочетание p < 1 Па и  $W' \sim 0.1$  Вт/см<sup>3</sup> в плазме  $Cl_2 + Ar$  и  $O_2 + Ar$  обеспечивает концентрации заряженных частиц  $n_+ \approx n_e > 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Такие условия способствуют достижению высоких степеней диссоциации молекул  $Cl_2$  и  $O_2$ , что обуславливает доминирование атомарных компонентов в газовой фазе [26–28]. Поэтому логично предположить, что замещение одного атомарного компонента на другой (Cl на Ar в условиях  $y_{O_2} =$  сопst или O на Ar в условиях  $y_{Cl_2} =$  const) не сопровождается заметной деформацией ФРЭЭ.

3) Высокие степени диссоциации молекул Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> позволяют пренебречь вкладом процессов диссоциативного возбуждения атомов в интегральные интенсивности излучения, измеряемые в эксперименте. Ранее в работах [29–31] отмечалось, что диссоциативное возбуждение по механизму R1: Cl<sub>2</sub> + е  $\rightarrow$  Cl + Cl<sup>\*</sup> + е является основной проблемой при реализации актинометрической методики с использованием линий атомарного хлора в области 700–800 нм. Тем не менее, очевидно, что при  $n_{\text{Cl}_2} \ll n_{\text{Cl}}$  (как это, например, следует из работ [25–27], выполненных при аналогичных или даже меньших уровнях удельной мощности, вкладываемой в плазму) основным каналом образования возбужденных атомов остается R2: Cl + е  $\rightarrow$  Cl<sup>\*</sup> + е. Подтверждением этому служит удовлетворительное согласие концентраций атомов хлора, измеренных методами актинометрии (с использованием аналитической пары Ar 750.4 нм/Cl 725.6 нм) и масс-спектроскопии [14].

Очевидно также, что при заведомо неизвестной температуре газа  $T_{\rm gas}$  оперирование абсолютными концентрациями атомов не имеет смысла из-за их высокой неопределенности. Поэтому для расчетов было использовано соотношение вида

$$\frac{n_X}{N} = y_{\rm Ar} C_{\rm Ar}^X \frac{I_X}{I_{\rm Ar}}$$

в котором левая часть представляет относительную концентрацию (мольную долю) атомов хлора (x = Cl) или кислорода (x = O). Актинометрический коэффициент  $C_{Ar}^{X}$  находили как отношение констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов, которые хорошо известны по литературным данным [20, 32]. При расчете констант скоростей использовали характерное значение температуры электронов  $T_e = 3$  эВ [23, 24]. Из рис. 2*a*, *б* можно видеть, что параметры  $k_{Ar}/k_O = f(T_e)$  и  $k_{Ar}/k_Cl = f(T_e)$  не яв-



**Рис. 2.** Параметры, отражающие влияние начального состава смеси  $Cl_2 + O_2 + Ar$  на условия возбуждения излучающих состояний атомов: (*a*) константы скоростей возбуждения Ar I 750.4 нм, O 777.4 нм и Cl I 750.4 нм; (*б*) отношения констант скоростей  $k_{Ar}/k_O$  и  $k_{Ar}/k_{Cl}$ , характеризующие зависимость актинометрического коэффициента  $C_{Ar}^X$  от температуры электронов; (*в*) интенсивность излучения линии Ar I 750.4 нм в условиях  $y_{Cl_2} = \text{const}(I)$  и  $y_{O_2} = \text{const}(2)$ ; (*c*) отношение  $I_{Ar}/y_{Ar}$ , характеризующее изменение функции возбуждения в условиях  $y_{Cl_2} = \text{const}(I)$  и  $y_{O_2} = \text{const}(2)$ .

ляются постоянными величинами, при этом погрешность определения как  $C_{Ar}^{X}$ , так и относительных концентраций атомов  $n_X/N$  при неопределенности температуры электронов ±1 эВ может достигать 20%. Таким образом, основной предмет обсуждения могут составлять лишь тенденции получаемых зависимостей, а также отношение концентраций  $n_{Cl}/n_0$  из-за одинаковой погрешности определения величин в числителе и знаменателе дроби.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что основными каналами образования активных частиц в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы являются процессы под действием электронного удара [4]. Поэтому необходимым этапом анализа кинетики плазмохимических процессов в многокомпонентных смесях является выявление эффектов начального состава смеси на параметры электронной компоненты плазмы.

По нашему мнению, в отсутствии данных зондовой диагностики плазмы, совокупный эффект изменения параметров ее электронной компоненты при варьировании начального состава смеси может быть оценен по характеру зависимости  $I_{\rm Ar} = f(y_{\rm Ar})$ . В частности, слабые изменения функции возбуждения в условиях постоянства температуры и концентрации электронов обеспечивают ситуацию, когда интенсивность излучения зависит только от концентрации излучающих частиц. Очевидно, что при этом должно выполняться условие  $I_{\rm Ar}/y_{\rm Ar} \approx$  const. В противном случае, характер зависимости  $I_{\rm Ar}/y_{\rm Ar} = f(y_{\rm Ar})$  однозначно указывает на непостоянство условий возбуждения и мо-

жет быть качественно ассоциирован с определенными изменениями электрофизических параметров плазмы. Эксперименты показали, что варьирование соотношения  $O_2/Ar$  при  $y_{Cl_2} = const$ приводит к линейному росту интенсивности излучения линии Ar 750 нм (рис. 2*в*), при этом зависимость отношения  $I_{\rm Ar}/y_{\rm Ar}$  от содержания аргона в смеси практически отсутствует (рис. 2г). Последний факт явно указывает на постоянство функции возбуждения, и, следовательно, на малые возмущения параметров электронной компоненты плазмы. Действительно, ранее в работах [17, 23, 29, 33] было показано, что абсолютные значения температуры электронов в плазме Ar и О2 достаточно близки, при этом различие соответствующих величин снижается с ростом отношения  $n_0/n_0$ . Таким образом, можно с достаточной степенью уверенности полагать, что высокие степени диссоциации молекул кислорода способствуют выполнению условия  $T_e \approx \text{const.}$  Аналогичный вывод может быть сделан и относительно концентрации электронов по причине малых изменений эффективной частоты ионизации при изменении типа доминирующих нейтральных частиц. Такой ситуации способствуют а) отсутствие принципиальных различий констант скоростей R3: O + e  $\rightarrow$  O<sup>+</sup> + 2e ( $k_3 \sim 2.1 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e =$ = 3 эВ) и R4: Ar + e  $\rightarrow$  Ar<sup>+</sup> + 2e ( $k_4 \sim 2.4 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e = 3 \text{ эВ}$ ) [17, 23]; и б) вклад со стороны метастабильных атомов кислорода по R5:  $O(^{1}D) + e \rightarrow$  $\rightarrow$  O<sup>+</sup> + 2e ( $k_5 \sim 4.1 \times 10^{-10} \, \mathrm{сm^3/c}$  при  $T_e = 3 \, \mathrm{эB}$ ), что в результате обеспечивает  $k_3 n_0 + k_5 n_{0(^1D)} \approx k_4 n_{Ar}$ . Напротив, варьирование соотношения Cl<sub>2</sub>/Ar при  $y_{O_2}$  = const сопровождается более быстрым ростом интенсивности излучения линии Ar 750 нм (рис. 2в), что приводит к увеличению отношения  $I_{\rm Ar}/y_{\rm Ar}$  в ~ 1.5 раза при 5–35% Ar (рис. 2*г*). Фактически это означает, что изменение параметров электронной компоненты плазмы при варьировании начального состава смеси способствует увеличению эффективности всех процессов под действием электронного удара. В условиях высоких степеней диссоциации молекул Cl<sub>2</sub> [25-27, 30] можно полагать, что наблюдаемый эффект в основном обеспечивается изменением концентрации электронов. В частности, растущие зависимости  $n_e = f(y_{Ar})$  регулярно наблюдались в работах по исследованию плазмы бинарных смесей Cl<sub>2</sub> + Ar [25, 27]. Причиной здесь является совместное действие двух факторов: а) увеличением суммарной частоты и скорости ионизации; и б) снижением эффективности объемной гибели электронов по R6:  $Cl_2 + e \rightarrow Cl + Cl^-$  [27]. Таким образом, можно ожидать, что для обоих режимов смешения газов будет справедливо условие  $C_{\rm Ar}^X \approx {\rm const.}$ 

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 51 № 6 2022

Кинетика плазмохимических процессов в смесях и  $Cl_2 + O_2$  и  $Cl_2 + O_2 + Ar$  подробно рассматривалась в работах [12, 17, 23, 28, 29] при комбинировании методов экспериментального исследования и моделирования плазмы. По результатам этих работ а) сформированы кинетические схемы, обеспечивающие адекватное описание электрофизических параметров и состава газовой фазы; б) выявлены ключевые реакции, определяющие кинетику атомов хлора и кислорода; и в) проведен анализ влияния состава смесей и условий возбуждения разряда на поведение концентраций активных частиц с точки зрения баланса скоростей процессов их образования и гибели. Соответственно, именно эти результаты и будут взяты за основу при интерпретации наших экспериментальных данных.

На рис. 3 представлены данные по влиянию начального состава смеси на интенсивности излучения и относительные концентрации (мольные доли) атомов хлора и кислорода. Можно видеть, что варьирование отношения  $O_2/Ar$  в сторону увеличения y<sub>Ar</sub> сопровождается более медленным снижением величины  $n_0/N$  (в ~1.8 раза при 5-35% Ar) и слабым ростом  $n_{Cl}/N$  (в ~1.1 раза при 5— 35% Ar) (рис. 36). Из рассмотренных выше данных ясно, что эти эффекты не связаны с кинетикой процессов под действием электронного удара, но могут являться следствием изменения баланса скоростей атомно-молекулярных газофазных процессов и/или гетерогенной рекомбинации атомов. Основываясь на данных работ [17, 23, 28], можно предположить, что замещение кислорода на аргон снижает эффективность реакции R7:  $Cl_2 + O/O(^1D) \rightarrow ClO + Cl$  $(k_7 \sim 3.0 \times 10^{-13} / 3.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с})$ , при этом возрастает вклад гетерогенного процесса R8:  $O + O \rightarrow$  $\rightarrow$ O<sub>2</sub> в общую скорость гибели атомов кислорода. Это приводит к тому, что величина n<sub>0</sub>, в плазме снижается медленнее по сравнению с *у*<sub>О</sub>, в плазмообразующем газе, при этом реакция  $R9: O_2 + e \rightarrow 2O + e$  трансформирует данный эффект на концентрацию атомов кислорода. Очевидно также, что еще одним последствием снижения эффективности R7 может служить рост концентрации молекул хлора в условиях  $y_{Cl_2} = \text{const.}$ Это приводит к росту скорости R10: Cl<sub>2</sub> + e  $\rightarrow$  2Cl + + е и, как следствие, к увеличению концентрации атомов хлора. Относительно слабое изменение величины  $n_{\rm Cl}/N$  ожидаемо следует из условия  $n_{\rm Cl} > n_{\rm Cl_2}$  [25, 27] но, вероятно, также обусловлено снижением скоростей R11: ClO +  $e \rightarrow Cl + O + e$  и R12: ClO + O  $\rightarrow$  Cl + O<sub>2</sub> ( $k_{12} \sim 7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{c}$ ).

Увеличение доли аргона в паре  $Cl_2/Ar$  сопровождается практически пропорциональным снижением концентрации атомов хлора (в ~2.1 раза



**Рис. 3.** Интенсивности излучения (*a*, *в*) и относительные концентрации (*б*, *г*) атомов хлора и кислорода в условиях  $y_{Cl_2} = \text{const}(a, \delta)$  и  $y_{O_2} = \text{const}(e, r)$ .

при 5-35% Аг) и оказывает заметный эффект на концентрацию атомов кислорода (рис. 3г). Из анализа данных работ [17, 28] однозначно следует, что изменение величины  $n_{\rm Cl}/N$  не может быть связано с кинетикой реакции R13:  $O_2 + Cl \rightarrow ClO + O$ , которая характеризуется крайне малым значением константы скорости при характерных температурах газа ( $k_{13} < 10^{-30}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_{gas} = 600$  К [34]). Поэтому чуть более медленное изменение  $n_{Cl}/N$ по сравнению с уСІ, является, скорее всего, следствием роста эффективности R10 из-за увеличения концентрации электронов. Очевидно, что аналогичный механизм работает и для R8, при этом имеет место снижение частоты гибели атомов кислорода в реакции R7. Оба этих фактора и обуславливают увеличение  $n_0/N$  в условиях  $y_{O_2}$  = const. Характерной особенностью данного режима смешения газов является более существенное различие концентрацией атомов хлора и кислорода в крайней точке исследованного диапазоне состава смеси, при 35% Ar. Таким образом, замещение хлора на аргон обеспечивает более широкий диапазон регулирования как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин. Отметим, что представленные данные по относительным концентрациям атомов могут уверенно рассматриваться лишь в качественном аспекте из-за ряда допущений, использованных при реализации актинометрической методики (см. раздел. 2.2). В то же время, они обладают несомненной новизной по сравнению с результатами предшествующих исследований, а также допускают логичное объяснение с использованием известных особенностей кинетики плазмохимических процессов в смесях хлора с кислородом. Последнее является косвенным свидетельством того, что наблюдаемые изменения величин  $n_{\rm X}/N$  адекватно отражают реальную ситуацию в исследуемой плазмохимической системе. Очевидно, что дальнейшие развитие исследований в этом плане предполагает изучение эффектов начального состава смеси на электрофизические параметры плазмы (для корректной "привязки"

констант скоростей возбуждения и актинометрического коэффициента к конкретным условиям процесса), а также модельный анализ кинетики атомов, обеспечивающий сравнение результатов расчета с экспериментом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния начального состава смеси  $Cl_2 + O_2 + Ar$  на электрофизические параметры плазмы и стационарные концентрации атомарных частиц. Выбранные режимы смешения газов предусматривали варьирование соотношений  $O_2/Ar$  и  $Cl_2/Ar$  при постоянном содержании второго молекулярного компонента. Показано, что замещение O<sub>2</sub> на Ar в плазмообразующем газе не приволит к существенным возмущениям параметров электронной компоненты плазмы, при этом слабый рост концентрации атомов хлора предположительно связан с кинетикой гетерогенных и объемных атомно-молекулярных процессов. По нашему мнению, основным механизмом здесь является рост эффективной скорости генерации атомов за счет перераспределения вкладов  $Cl_2 + e \rightarrow 2Cl + e$  и  $ClO + e \rightarrow Cl + O + e$ . Напротив, замещение Cl<sub>2</sub> на Ar увеличивает эффективность процессов при электронном ударе (в основном, за счет изменения концентрации электронов) и сопровождается заметным ростом концентрации атомов кислорода за счет  $O_2 + e \rightarrow 2O + e$ . Установлено, что варьирование соотношения Cl<sub>2</sub>/Ar обеспечивает более широкие диапазоны регулирования, как абсолютных концентраций атомов, так и отношения этих величин.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ по теме № FFNN-2022-0017.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Nojiri K*. Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. p. 116.
- 2. Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader S.J. Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
- 3. *Rooth J.R.* Industrial plasma engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Bristol: IOP Publishing Ltd. 2001.
- 4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. p. 757.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 51 № 6 2022

- Vitale S., Chae H., Sawin H.H. Silicon etching yields in F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and HBr high density plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19(5). pp. 2197–2206.
- Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A. Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge. // Plasma Chem. Plasma Process. 1996. V. 16. pp. 99–118.
- Chuang M.C., Coburn J.W. Molecular-Beam Study of Gas-Surface Chemistry in the Ion-Assisted Etching of Silicon with Atomic and Molecular-Hydrogen and Chlorine // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8(3). pp. 1969–1976.
- Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H., Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl<sub>2</sub> + HBr etching of polysilicon // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. pp. 2106–2114.
- Tinck S., Boullart W., Bogaerts A. Modeling Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO<sub>2</sub> chamber wall coating // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. pp. 045012.
- Lee B.J., Efremov A., Kim J., Kim C., Kwon K.-H. Peculiarities of Si and SiO<sub>2</sub> Etching Kinetics in HBr + Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> Inductively Coupled Plasma, Plasma Chem. Plasma Process // 2019. V. 39(1). pp. 339–358.
- Lee B.J., Efremov A., Nam Y., and Kwon K.-H., On the Control of Plasma Chemistry and Silicon Etching Kinetics in Ternary HBr + Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> Gas System: Effects of HBr/O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixing Ratios // Sci. Advanced Mater. 2020. V. 12. pp. 628–640.
- Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. Comparative Study of Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> and HBr + O<sub>2</sub> Plasma Chemistries in Respect to Silicon Reactive-Ion Etching Process // Vacuum. 2021. V. 186. pp. 110043(1–10).
- Nakata H., Nishioka K., Abe H. Plasma etching characteristics of chromium film and its novel etching mode // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17, pp. 1351–1357.
- Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B. Etching of ruthenium coatings in O<sub>2</sub>- and Cl<sub>2</sub>-containing plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24(1). pp. 1–8.
- Efremov A.M., Kwon K.-H. Kinetics of Reactive Ion Etching of Si, SiO<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar Plasma: Effect of the C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> Mixing Ratio // Russian Microelectronics. 2021. V. 50 (2). pp. 92–101.
- Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Special Aspects of the Kinetics of Reactive Ion Etching of SiO<sub>2</sub> in Fluorine-, Chlorine-, and Bromine-Containing Plasma // Russian Microelectronics. 2020. V. 49 (4). pp. 233–244.
- 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). pp. 3272–3284.
- 18. Амиров И.И., Алов Н.В. Осаждение фторуглеродной полимерной пленки в низкотемпературной C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + SF<sub>6</sub> плазме ВЧИ разряда // Химия высоких энергий. 2006. Т. 36. № 4. с. 35–39.
- 19. NIST Atomic Spectra Database. https://www.nist.gov/ pml/atomic-spectra-database (15.04.2022).
- 20. *Lim N., Choi Y.S., Efremov A., Kwon K.-H.* Dry etching performance and gas-phase parameters of  $C_6F_{12}O + Ar$  plasma in comparison with  $CF_4 + Ar //$  Materials. 2021. V. 14. pp. 1595(1–15).

- Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T. Actinometry of O, N and F atoms // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
- Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В.И. Спектр излучения тлеющего разряда в хлоре // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. Вып. 3–4. с. 221–225.
- Lee C., Lieberman M.A. Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, and Ar/O<sub>2</sub> high-density plasma discharges // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. pp. 368–380.
- Ganas P.S. Electron impact excitation cross sections for chlorine // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. pp. 277–279.
- Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. pp. 39–48.
- 26. Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K. H., Kwon K.-H. Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl<sub>2</sub>/X (X = Ar, He, N<sub>2</sub>) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155(12). pp. D777–D782.
- Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I. On the applicability of self-consistent global model for the characterization of Cl<sub>2</sub>/Ar inductively

coupled plasma // Microelectr. Eng. 2007. V. 84(1). pp. 136–143.

- Efremov A.M., Kim D.-P., Kim C.-I. Inductively coupled Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma: experimental investigation and modeling // Vacuum, 2004, V. 75(3), pp. 237–246.
- Tinck S., Boullart W., Bogaerts A. Modeling Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO<sub>2</sub> chamber wall coating // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. pp. 045012.
- Hanish C.K., Grizzle J.W., Teny F.L. Estimating and controlling atomic chlorine concentration via actinometry. IEEE Trans. Semicond. Manufact. 1999. V. 12(3). pp. 323–331.
- Fuller N., Herman I., Donnelly V. Optical actinometry of Cl<sub>2</sub>, Cl, Cl<sup>+</sup>, and Ar<sup>+</sup> densities in inductively coupled Cl<sub>2</sub>-Ar plasmas // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. pp. 3182– 3191.
- 32. Handbook of chemistry and physics, Boca Raton: CRC press, 1998.
- Lee B.J., Lee B.J., Efremov A., Yang J.W., Kwon K.H. Etching Characteristics and Mechanisms of MoS<sub>2</sub> 2D Crystals in O<sub>2</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16(11). pp. 11201–11209.
- NIST Chemical Kinetics Database. https://kinetics. nist.gov/kinetics/index.jsp (15.04.2022)