

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Барсуков Юрий Владимирович

Плазменное травление нитрида кремния

Направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Направленность 03.06.01_06 – Физика плазмы

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Барсуков Юрий
Владимирович

Научный руководитель: профессор,
д.ф.-м.н., Смирнов Александр
Сергеевич

Санкт-Петербург 2021

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей инженерно-физической школе Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ:

Журихина Валентина Владимировна

доктор физико-математических наук, доцент

Научный руководитель:

Смирнов Александр Сергеевич

доктор физико-математических наук, профессор

Рецензент:

Кобелев Антон Андреевич

кандидат физико-математических наук, физик
исследователь ООО «Коддан Текнолоджис»

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последнее время широкое распространение в полупроводниковой промышленности получили методы «сухого» изотропного травления на FEOL (Front end of line) этапе производства ТМОС транзисторов. «Сухое» травление происходит при взаимодействии материала с газовой средой, которая формируется из нейтральных реагентов, получаемых в удаленной низкотемпературной плазме газового высокочастотного (ВЧ) разряда. Установки для такого типа травления (DFE или defect free etcher) конструируются таким образом, что источник плазмы газового разряда (RPS или remote plasma source) находится в существенном удалении от травящегося образца, чтобы исключить негативное воздействие ионов и УФ излучения на структуру поверхности. Такого рода травление должно полностью вытеснить жидкостное травление, которое применяется при изготовлении 3D-NAND флэш памяти [1]. На одном из этапов производства такой памяти из многослойной структуры, состоящей из поочередно меняющихся слоев нитрида и оксида кремния, необходимо удалить нитрид кремния с высокой селективностью относительно оксида кремния [2]. Под $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность травления понимается отношение скорости травления (ER или etch rate) нитрида кремния к скорости травления оксида кремния $\text{ER}(\text{Si}_3\text{N}_4)/\text{ER}(\text{SiO}_2)$.

Цели и задачи исследования

Основная цель данной работы – определить оптимальные параметры газового разряда для травления нитрида кремния с высокой селективностью относительно оксида кремния. А также определить химически активные продукты распада смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ в ВЧ разряде, способствующие травлению нитрида кремния без травления оксида кремния.

Были поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведение ряда экспериментов по травлению Si_3N_4 и SiO_2 удаленным источником плазмы газового разряда смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ для определения условий, в которых нитрид кремния травится с высокой селективностью относительно оксида кремния.
2. Для определения потоков концентрация продуктов распада смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ газового ВЧ разряда провести измерения относительных концентрация частиц в камере травления при помощи моделирования плазмохимии разрядов, а также с помощью масс- и оптической эмиссионной спектроскопии.
3. С помощью квантовохимического моделирования определить возможные реагенты для травления Si_3N_4 , разработать механизм травления и рассчитать константы скоростей поверхностных реакций.
4. Разработать аналитическую модель травления на основании предложенного механизма, описывающую взаимосвязь концентраций газофазных реагентов, получаемых в плазме газового разряда смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, и скорости травления Si_3N_4 .
5. Воспроизвести полученные экспериментальные данные с помощью аналитической модели травления.
6. На основании экспериментальных данных и данных моделирования определить оптимальные условия разряда и наиболее эффективные реагенты для высокоселективного травления Si_3N_4 относительно SiO_2 .

Научная новизна

1. Было показано, что окись азота (NO), реагируя с поверхностной связью F-N, ускоряет травление нитрида кремния только в присутствии атомарного фтора.
2. Предложена аналитическая модель, которая количественно описывает скорость травления Si_3N_4 , SiO_2 и Si от потоков реагентов F и NO.

3. Впервые показано, что колебательное возбуждение HF(v) молекулы может инициировать травление на нитриде кремния, не реагируя с оксидом кремния. Таким образом, травление Si₃N₄ молекулой HF может быть инициировано не только с помощью катализатора, но и за счет колебательной энергии молекулы фтороводорода.
4. Впервые показано, что молекула HF(v) инициирует травление на нитриде кремния с очень высокой селективностью относительно оксида кремния.
5. Оптимальные условия для высокоселективного травления нитрида кремния достигаются в том случае, когда концентрации атомарного фтора (продукт распада газа NF₃) и молекулярного водорода примерно совпадают.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в определении роли колебательно-возбужденных молекул в плазменном травлении. Впервые было показано, что колебательно-возбужденные молекулы фтороводорода инициируют травление нитрида кремния и не реагируют с поверхностью оксида кремния.

Практическая значимость работы заключается в разработке нового метода травления нитрида кремния, который в будущем должен заменить жидкостное травление.

Достоверность

Обеспечивается применением современного оборудования и методов измерений, воспроизводимостью экспериментальных результатов, полученных в разных установках. Результаты находятся в соответствии с теоретической моделью, не противоречат ранее известным литературным данным, неоднократно апробированы на международных и российских конференциях, научных семинарах.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывали и обсуждались на семинарах кафедры оптики СПбГУ, лаборатории квантовой химии ПИЯФ, кафедре физики плазмы ИФНиТ СПбПУ, кафедре атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники МГУ им. Ломоносова, в компании ООО «Коддан Технолоджис», компании “Corial” (Grenoble (France)), LLC “Samsung Electronics” (Hwasung-City (South Korea)), в лаборатории PPPL Принстонского университета (Princeton Plasma Physics Lab).

По материалам работы представлены доклады на 3 конференциях:

- 24th International Symposium on Plasma Chemistry (Naples (Italy), June 9-14 2019)

- Nature – “Advances and Applications in Plasma Physics” (Saint-Petersburg (Russia), September 18-20 2019).

- International Conference PhysicA.SPb Saint-Petersburg (Russia), 2020.

Публикации

По результатам диссертационного исследования опубликован один патент и 3 работы в реферируемых изданиях, входящих в список ВАК. Список публикаций приведен в конце работы.

Защищаемые положения

1. Скорость травления нитрида кремния удаленным источником газового разряда смеси NF_3/O_2 определяется главным образом потоками атомарного фтора и окиси азота на поверхность, а скорость травления оксида кремния зависит главным образом только от потока атомарного фтора. При этом, атомарный фтор является как агентом фторирования поверхности, так и агентом травления. Окись азота, взаимодействуя со фторированной поверхностью нитрида кремния, ускоряет травление. В связи с этим, роль NO в травлении нитрида кремния смесью NF_3/O_2 проявляется только в присутствии атомарного фтора, поэтому $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$

- селективность травления для такой химии ограничена потоком атомарного фтора.
2. Высокоселективное $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ травление удаленным источником разряда смеси $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ может быть получено при выборе таких условий процесса, когда концентрации атомарного фтора и водорода в реакционной смеси примерно равны $[\text{F}] \approx [\text{H}_2]$. Основными реагентами в таких условиях травления являются F , $\text{HF}(v=0)$, $\text{HF}(v=1)$ и H_2O .
 3. Колебательно-возбужденные молекулы $\text{HF}(v)$ способны селективно относительно оксида кремния инициировать травление нитрида кремния без катализатора.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично или при его прямом участии. Автор принимал решающее участие в проведение всех описанных экспериментальных измерениях, обработки экспериментальных данных, им было проведено квантовохимическое моделирование, разработан механизм и аналитическая модель травления.

Все результаты исследовательской работы, представленной в диссертации, были получены в компании Samsung Electronics и кафедре физики плазмы ИФНиТ СПбПУ.

Содержание диссертационной работы

Во введении рассмотрены актуальность, цели и задачи исследования в рамках диссертационной работы. Приведены результаты, представляющие научную новизну, практическую ценность, обоснована достоверность научных результатов и представлены положения, выносимые на защиту. Приведен список семинаров и конференций, на которых были представлены результаты исследования. Представлен список публикаций автора диссертации в рецензируемых научных изданиях.

В первой главе представлен обзор литературы по механизмам травления материалов на основе кремния, таких как нитрид кремния, оксид кремния и чистый кремний с разной долей n и p допирования. Особое внимание отведено рассмотрению экспериментальных данных по травлению нитрида кремния удаленным от травящегося образца разрядами смесей NF_3/O_2 и CF_4/O_2 , и роли окиси азота (NO) в таком травлении. Рассмотрен механизм травления оксида кремния газообразным фтороводородом и каталитическая ролью аммиака и воды.

Вторая глава посвящена механизму травления нитрида кремния удаленным от травящегося образца газовым разрядом смеси NF_3/O_2 . Описана схема экспериментальной установки DFE (defect free etcher) с удаленным источником разряда RPS (remote plasma source), которая была разработана в компании Samsung Electronics. DFE состоит из рабочей камеры (process chamber), душа (showerhead), зоны смешения газов (mixing volume), двух коллекторов (manifold) и двух удаленных источников емкостного разряда RPS (remote plasma source), как и рисунки 1. Установка снабжена двумя прозрачными окнами (OES Window) для измерения оптических спектров OES (optical emission spectrum), а также масс-спектрометром RGA (residual gas analyzer). В качестве RPS используется плазменный источник с емкостным разрядом, разработанной в компании Samsung Electronics, работающий на частоте 60 МГц. Использование двух RPS обеспечивает независимый контроль для производства реагентов, иными словами, генерация разных реагентов может быть оптимизирована отдельно.

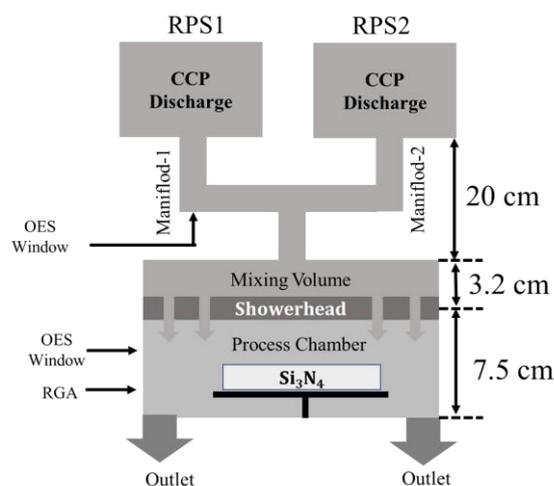


Рисунок 1. Схематическое устройство камеры травления DFE с двумя удаленными источниками разряда (RPS).

С помощью данной установки проводилась диагностика плазмы разряда и травление тонких пленок нитрида, оксида кремния и чистого кремния. При проведении экспериментов снимались оптические спектры в диапазоне от 200 нм до 800 нм. Концентрация атомарного фтора и кислорода измерялись методом актинометрии [3–5], поэтому к смеси, которая использовалась при травлении, в качестве актинометра был добавлен аргон. Так как не все концентрации могут быть определены экспериментально, помимо диагностики с помощью программного пакета Global Kin [6,7] проводилось моделирование разряда $NF_3/O_2/Ar$ прежде всего для определения концентраций атомарного фтора и окиси азота. На рисунке 2 представлены измеренные и рассчитанные концентрации атомарного фтора и окиси азота.

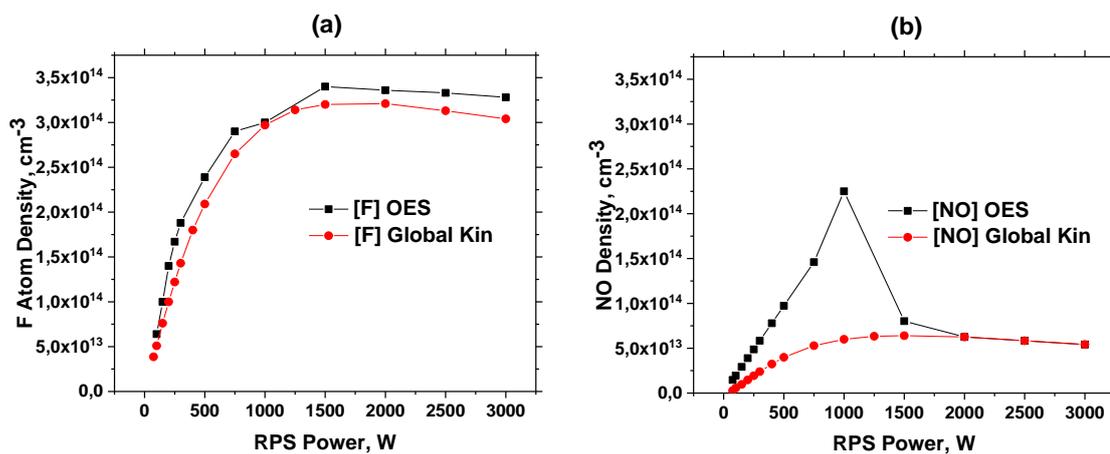


Рисунок 2. Зависимость концентрации (рассчитанной и измеренной) атомарного фтора [F] (a) и окиси азота [NO] (b) от вкладываемой мощности в RPS1.

Расчет очень точно воспроизводит концентрацию атомарного фтора в RPS1 и занижает концентрацию NO при низких мощностях (меньше 2000 Вт). Более того, расчет показывает монотонный рост концентрации NO с увеличением мощности, в то время как данные оптических спектров показывают резкий пик при 1000 Вт. Следует отметить, что в аналитической модели травления нитрида кремния будут использоваться концентрации NO, основанные на экспериментальных данных.

С помощью квантовохимических расчетов предложен механизм «ускоренного» травления Si₃N₄ атомарным фтором, где в качестве «ускорителей» травления могут использоваться окись азота (NO). Согласно предложенному механизму, NO способствуют миграции атома фтора с поверхностного атома азота на соседний атом кремния. Другими словами, эти реагенты снижают барьер миграции фтора и способствуют травлению нитрида кремния. При этом для описания механизма ускоренного травления нитрида кремния были сделаны следующие предположения (см. рисунок 3):

1. Фторирование поверхности Si₃N₄ является быстрым процессом и не оказывает существенного влияния на кинетику травления.

2. Фторированная поверхность содержит связи F-N и может моделироваться кластером $\text{SiF}_3\text{-NF-SiF}_2\text{-NF-SiF}_3$.
3. Роль частиц, усиливающих травление, проявляется в реакциях с фторированной поверхностью нитрида кремния, а именно со связями F-N на этой поверхности, поэтому скорость травления Si_3N_4 зависит от энергий активации этих реакций.



Рисунок 3. Механизм травления Si_3N_4 атомарным фтором и NO.

На основании данных квантовохимического расчета была предложена аналитическая модель травления нитрида кремния атомарным фтором и NO. Список реакций, используемы в модели, представлен в таблице 1, где θ_1 – это начальный участок поверхности, мы предполагаем, что он уже сильно фторированный, θ_2 – участок поверхности с вакансией на атоме азота, θ_3 – поверхность с F-N связью.

Таблица 1. Список реакций и их вероятности, используемые в аналитической модели травления нитрида кремния.

R_i	Поверхностная реакция	γ_i
R1	$\text{F} + \theta_1 \rightarrow \text{SiF}_4 + \theta_2$	1.5×10^{-3}
R2	$\text{F} + \theta_2 \rightarrow \theta_3$	1.0
R3	$\text{F} + \theta_3 + \text{bulk} \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{N}_2 + \theta_1$	1.2×10^{-4}
R4	$\text{NO} + \theta_3 + \text{bulk} \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{N}_2\text{O} + \theta_1$	1.8×10^{-4}

Предполагается, что поверхность находится в стационарном режиме и ее состав не зависит от времени, тогда скорость травления нитрида может быть выражена следующим уравнением:

$$ER(Si_3N_4) = \frac{J_F \gamma_1 \gamma_2 (\gamma_3 J_F + \gamma_4 J_{NO})}{J_F (\gamma_2 \gamma_3 + \gamma_1 \gamma_3 + \gamma_1 \gamma_2) + J_{NO} (\gamma_2 \gamma_4 + \gamma_1 \gamma_4)} \frac{M(Si_3N_4)}{\rho(Si_3N_4) N_A}, \quad (1)$$

где $M(Si_3N_4)$ – молярная масса, $\rho(Si_3N_4)$ – объемная плотность, N_A – число Авогадро, а γ_i – вероятности реакций из таблицы 1. Следует отметить, что γ_i вероятности – это подгоночные параметры в модели, они не рассчитывались из ab-initio расчетов.

Как было показано ранее [8], NO существенным образом не влияет травление SiO_2 , поэтому скорости травления SiO_2 просто пропорциональны потоку атома F:

$$ER(SiO_2) = \gamma_{SiO_2} J_F \frac{\rho_s M(SiO_2)}{\rho(SiO_2)}. \quad (2)$$

Результат аналитической модели и ее согласие с экспериментом представлены на рисунке 4. Модель травления нитрида кремния предполагает, что травление останавливается при нулевом потоке атома фтора. Другими словами, NO может лишь усиливать травление, но он не может травить нитрид кремния в отсутствие атомарного фтора.

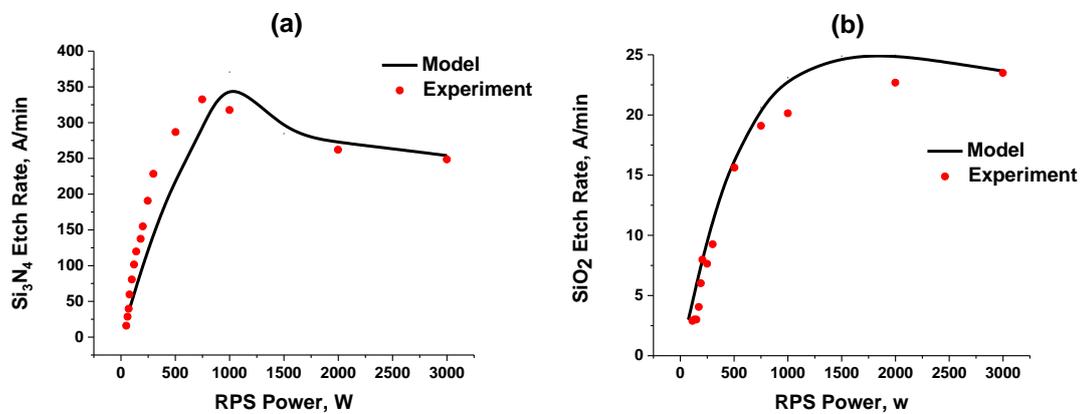


Рисунок 4. Скорость травления нитрида (a) и оксида (b) кремния в зависимости от вкладываемой мощности в разряд смеси NF_3/O_2 .

Таким образом, предложен механизм травления нитрида кремния удаленным источником плазмы разряда NF_3/O_2 , согласно которому *основными реагентами химического травления являются атомарный фтор и NO*. Так как из ранних работ известно [8,9], что NO ускоряет травление нитрида кремния. Этот механизм частично основан на результатах квантово-химического моделирования поверхностных реакций. Согласно предложенному механизму F-атом разрывает связь Si-N и образует вакансию на поверхностном атоме азота. После этого атом F реагирует с этой вакансией и образует новую связь F-N на поверхности Si_3N_4 . Затем NO-радикал реагирует со связью F-N, образуя N_2O , при этом фтор мигрирует с F-N на соседний атом кремния. Важно отметить, что продуктами миграции атома F являются газообразные частицы, такие как SiF_4 , N_2 и N_2O , что подразумевает травление нитрида кремния. Следовательно, роль NO в травлении нитрида кремния заключается в том, что он усиливает поверхностную миграцию атома F и увеличивает скорость травления Si_3N_4 . Из выше сказанного следует, что наличие атомарного фтора является необходимым условием для обеспечения травления нитрида кремния в присутствии NO, тем самым $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность не может быть очень высокой, так как фтор травит и оксид кремния. Присутствие атомарного фтора сильно снижает $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность, поэтому было сделано предположение, что добавление H_2 в реакционную смесь позволит постепенно снижать концентрацию атомарного фтора за счет реакции $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ и увеличивать $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность травления.

Третья глава посвящена селективному травлению нитрида кремния относительно оксида кремния удаленным разрядом смеси $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, где показано, что $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность резко возрастает в точке, где концентрация атомарного фтора примерно равна концентрации молекулярного водорода. При этом концентрации атомарного фтора и водорода связаны друг с другом реакцией



Установка была оборудована диагностикой для измерения оптических эмиссионных спектров (OES). Спектрометр получает оптическое излучение от световода, соединенного со смотровым окном рабочей камеры (process chamber), через оптическое волокно (см. рис.1). При нормальных условиях работы в рабочей камере не было плазмы, на что указывает отсутствие оптического излучения. Чтобы обеспечить возбуждение (и, таким образом, оптическое излучение) частиц в рабочей камере, получали плазму низкой плотности, задавая напряжение автосмещения на нижнем электроде (≤ 30 Вт) при 13,56 МГц, на котором находится подложка с травящимся образцом. Результирующая эмиссия позволила, например, измерить плотность атома F на уровне травящегося образца, используя метод актинометрии. При этом понижая мощность разряда в рабочей камере концентрация атомарного фтора не менялась заметным образом. Таким образом, при проведении эксперимента мы удостоверились, что плазма разряда низкой плотности в рабочей камере вносит лишь небольшой вклад в генерацию F-атомов и что основным источником F-атомов на уровне образца является удаленный источник RPS. В дополнение к диагностике OES, был подключен анализатор масс-спектрометров остаточных газов (RGA) для измерения плотности H_2 в рабочей камере. Результаты измерений и моделирования показаны на рисунке 5.

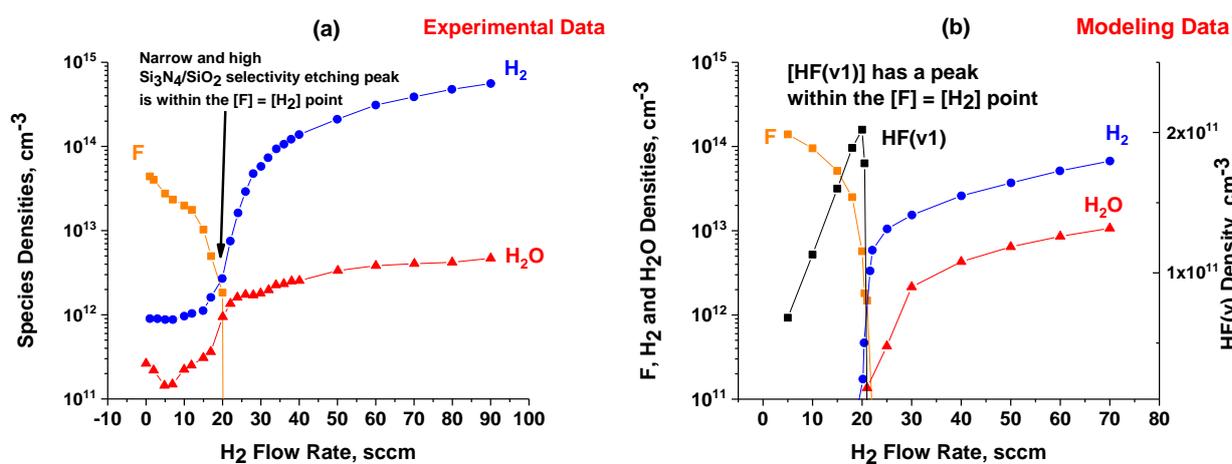


Рисунок 5. Измеренные (a) и рассчитанные (b) концентрации $[F]$, $[H_2]$, $[H_2O]$ и $[HF(v1)]$ в рабочей камере в зависимости от потока H_2 .

Как показано на рис. 5, концентрация атомов F и H₂ имеют сильную зависимость от потока H₂. При низком значении потока H₂ концентрация атомов F имеет монотонное уменьшение с увеличением H₂ потока. Однако при потоке H₂ выше 20 sсст падение концентрации F сильно ускоряется, и его концентрация становится ниже чувствительности измерений OES ($\approx 10^{10}$ см⁻³). Затем концентрация атомарного фтора [F] остается на этом низком уровне для всех более высоких значений потока H₂ (22 - 90 sсст или см³/мин). В то же время плотность H₂, измеренная с помощью масс-спектрометра, имеет противоположную тенденцию. При низком значении потока водорода (0 - 20 sсст) концентрация [H₂] имеет небольшое увеличение, за которым следует более резкое увеличение при потоке выше 20 sсст. Резкое уменьшение [F] и резкое увеличение [H₂] происходят при почти одинаковых значениях потока H₂, иными словами, концентрации F-атомов и H₂ в рабочей камере сильно связаны. Так как измерения оптических спектров проводились в диапазоне от 200 до 800 нм, который не покрывает излучения HF(v) в инфракрасном диапазоне (~ 2.5 мкм), поэтому значения [HF(v1)] были получены с помощью моделирования. Как показано на рисунке 5(b) рассчитанные концентрации атомарного фтора, молекулярного водорода и воды хорошо согласуются с измеренными значениями на рисунке 5(a). При этом концентрация молекулы HF(v1) в первом колебательно-возбужденном состоянии имеет резкий пик как раз в той области, где наблюдается резкий пик селективности Si₃N₄/SiO₂, а именно где [F] \approx [H₂]. Согласно данным расчета концентрация HF(v1) в своем пике имеет значение $\sim 2 \times 10^{11}$ см⁻³, которой достаточно, согласно результатам аналитического моделирования, приведенного ниже, чтобы травление нитрида кремния вблизи точки, где [F] \approx [H₂], оставалось на заметно высоком уровне. Одновременно с этим травление оксида кремния вблизи этой точки имеет минимум, так как концентрации атомарного фтора и воды имеют достаточно низкие значения. Действительно, реагентами, которые приводят к травлению оксида кремния в данной смеси являются атомарный фтор и HF с H₂O. Известно, что газообразный HF в отсутствие паров воды начинает

травить оксид кремния только при $T > 1000$ К [10], вода выполняет роль катализатора [11] и ее присутствие является обязательным. Иными словами, в точке, где скорость травления SiO_2 достигает минимума, Si_3N_4 продолжает травиться колебательно возбужденными молекулами $\text{HF}(v)$, что приводит к резкому росту селективности травления.

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью программного пакета Gaussian 09 [12], в которого были посчитаны константы поверхностных реакций. Поверхность нитрида и оксида моделировалась кластерами $\text{Si}_7\text{N}_8\text{H}_7\text{F}_{11}$ и $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_3\text{F}_{11}$ (рис. 6). В моделировании рассматривалась сильно фторированная поверхность, на которой образуются конечный продукт травления SiF_4 . Связи N–H и O–H образуются в результате реакции HF со связями Si–N и Si–O соответственно, поэтому вакансии на концевых N- и O-атомах в кластерах закрыты атомами водорода. В расчетах применялся метод DFT с гибридный функционал B3LYP и 6–31+G(d,p) базисом.

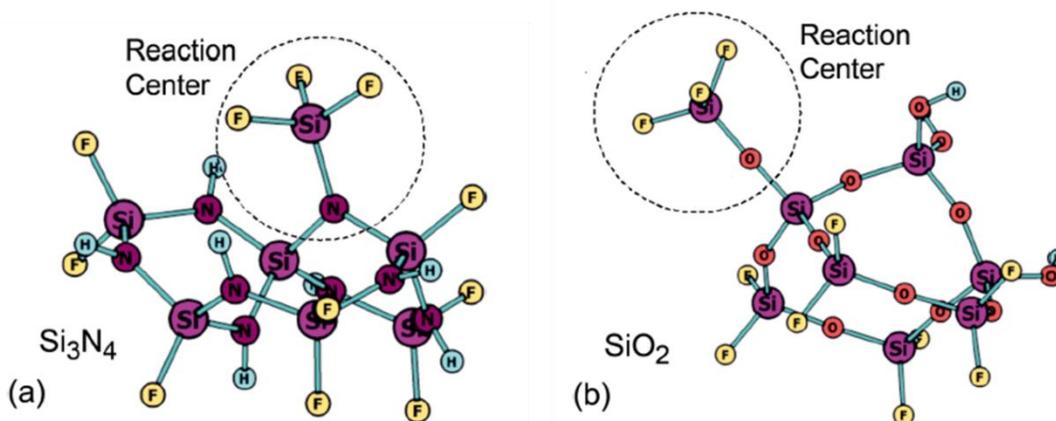


Рисунок 6. Кластеры, которые использовались при моделировании поверхностных реакций: (a) $\text{Si}_7\text{N}_8\text{H}_7\text{F}_{11}$ и (b) $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_3\text{F}_{11}$.

Поверхностные реакции, рассмотренные в предложенном механизме травления нитрида и оксида кремния, приведены в Таблице 2, в которых использовались следующие поверхностные сайты:

- (1) θ_1 – начальный чистый поверхностный сайт Si_3N_4 или SiO_2 ,

- (2) θ_2 – сайт с адсорбированной HF($v=0$) молекулой,
 (3) θ_3 – сайт с двумя адсорбированными HF($v=0$) + HF($v=1$) молекулами,
 (4) θ_4 – сайт с адсорбированными HF($v=0$) + H₂O молекулами.

При разработке модели мы предполагали, что поверхность в процессе травления находится в квазистационарном равновесии и плотности поверхностных сайтов не зависят от времени, а также, что поверхностные реакции не влияют существенным образом на потоки реагентов на поверхность. Реагенты, образующиеся в удаленном источнике плазмы, адсорбируются на θ_1 поверхностные сайты Si₃N₄ или SiO₂, в результате чего образуются сайты θ_2 , θ_3 или θ_4 (реакции R1, R2 и R5 в Таблице 2). Десорбция приводит к образованию θ_1 сайтов (реакции R3 и R4 в Таблице 2). Реакции травления приводят к образованию газообразных продуктов травления (SiF₄, NH₃, HF или H₂O), которые обозначены как EP (реакции R6, R7 и R8). В механизме травления рассматривается роль молекул HF($v=1$) в первом колебательно-возбужденном состоянии. Эти молекулы адсорбируются на сайт θ_2 (R2 реакция), и в результате R7 реакции происходит травление, двумя адсорбированными молекулами HF, одна из которых находится в колебательно-возбужденном состоянии.

Таблица 2. Список реакций с их скоростями, используемые в аналитической модели травления нитрида и оксида кремния для смеси, содержащей F, HF, H₂O и HF($v=1$) реагенты.

	Поверхностные реакции	γ		A (1/s)		E _a /R (K)	
		Si ₃ N ₄	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiO ₂
R1	HF + $\theta_1 \rightarrow \theta_2$	1	1	-	-	-	-
R2	HF($v=1$) + $\theta_2 \rightarrow \theta_3$	1	1	-	-	-	-
R3	$\theta_2 \rightarrow \text{HF} + \theta_1$	-	-	5.00×10^7	9.00×10^9	2044	1996
R4	$\theta_3 \rightarrow 2\text{HF} + \theta_1$	-	-	2.10×10^9	8.00×10^{10}	3612	0
R5	H ₂ O + $\theta_2 \rightarrow \theta_4$	1	1	-	-	-	-
R6	$\theta_4 \rightarrow \text{EP} + \theta_1$	-	-	1.18×10^{10}	1.46×10^{13}	7862	7399
R7	$\theta_3 \rightarrow \text{EP} + \theta_1$	-	-	4.02×10^{11}	6.55×10^8	1756	8061

R8	$F + \theta_1 \rightarrow EP + \theta_1$	0.00001	0.0000195	-	-	-	-
-----------	------------------------------------------	---------	-----------	---	---	---	---

Константы скоростей реакций R3, R4, R6 и R7 представлены в аррениусовской форме:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right). \quad (3)$$

Значения энергии активации (E_a) были рассчитаны как разности энергий между реагентом и переходным состоянием. Метод статистической механики [13] использовалось для расчета пред-экспоненциального коэффициента A_i для реакций R6 и R7,

$$A_i = \frac{k_B T}{h} \times \left(\frac{Z_{vib}^{TS}}{Z_{vib}^{Re}}\right), \quad (4)$$

где k_B и h – это постоянные Больцмана и Планка, Z_{vib}^{TS} и Z_{vib}^{Re} – колебательные статистические суммы переходного состояния и реагента, которые были получены с помощью программного пакета Gaussian 16.

Реагентами в реакциях R6 и R7 являются адсорбированные молекулы HF + H₂O и HF + HF(v=1) соответственно. Молекула HF реагирует с Si₃N₄ и SiO₂ при комнатной температуре только в присутствие воды. Колебательная энергия HF(v=1) может уменьшить энергию активации реакции травления. Предположительно, этот эффект наблюдается только на поверхности Si₃N₄. Известно, что колебательные кванты связей O-H и H-F связей близки друг к другу, поэтому HF(v=1) может квази-резонансно переносить свой колебательный квант на группу OH поверхности оксида. Таким образом, время жизни колебательно возбужденной молекулы на поверхности определяется характерным временем реакции травления и тушения. В виду того, что передача колебательного кванта с молекулы HF(v=1) на поверхность оксида – квазирезонансной процесс, молекула HF(v=1) эффективно тушится, не успевая инициировать травление оксида кремния.

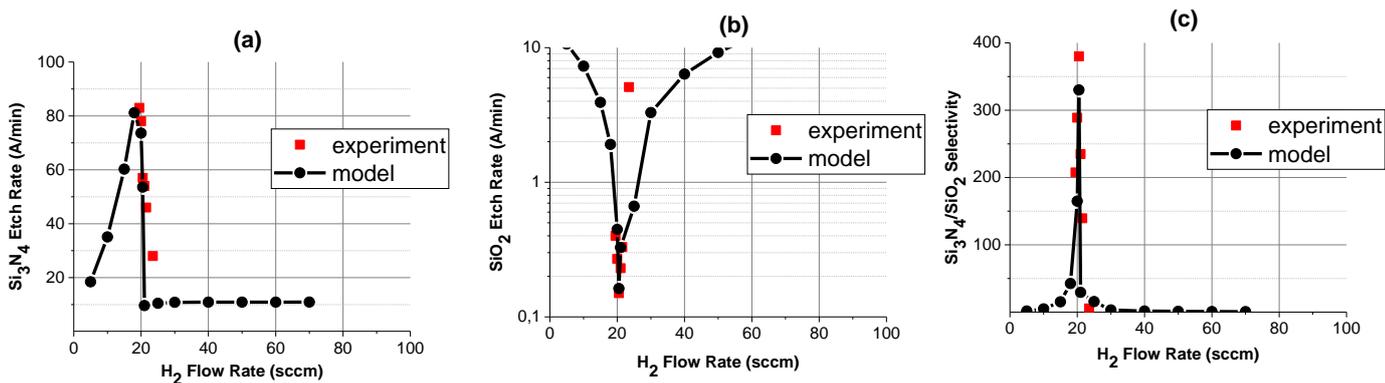


Рисунок 7. Экспериментальные и полученные аналитической моделью скорости травления Si_3N_4 , SiO_2 и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность в зависимости от потока H_2 : (a) скорость травления Si_3N_4 , (b) скорость травления SiO_2 и (c) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективность.

Данные, полученные с помощью аналитической модели, и экспериментальные данные для скоростей травления Si_3N_4 и SiO_2 и селективности травления показаны на Рис 7. Модель достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные в исследуемом диапазоне. Скорость травления Si_3N_4 имеет максимум в точке, когда поток H_2 равен 20 sccm, при этом скорость травления SiO_2 в этой точке имеет минимум. В результате появляется резкий пик селективности травления $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.

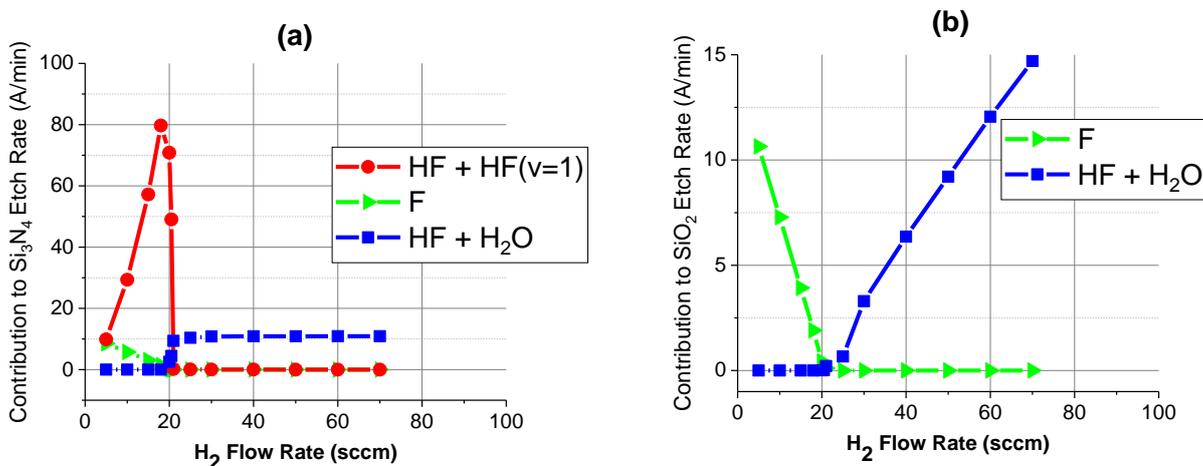


Рисунок 8. Вклад реакций травления в общую скорость травления: (a) Si_3N_4 и (b) SiO_2 .

Вклад каждой реакции травления реагентами F, HF + H₂O и HF + HF(v=1) в общую скорость травления Si₃N₄ и SiO₂ в зависимости от потока H₂ показан на Рис. 9. Тенденция к уменьшению травления атомарным фтором (R8 в Таблице 2) при увеличении потока H₂, объясняется уменьшением потока атомов F на травящуюся поверхность. Вклады в травление Si₃N₄ реагентом HF + HF(v=1) (R7 в Таблице 2) определяется потоком HF(v=1). Поток HF (v=1) имеет максимальное значение около, где концентрации [F] и [H₂] примерно равны. Образование H₂O происходит достаточно медленно при [H₂] < [F], и быстро увеличивается в случае [H₂] > [F]. В связи с этим, травление по механизму HF + H₂O (R6 в Таблице 2) возрастает, когда поток H₂ больше 20 сссм. Таким образом, скорость травления нитрида кремния, в отличие от оксида кремния, не имеет минимума из-за того, что HF(v=1) вносит свой вклад в общую скорость травления Si₃N₄, в результате появляется пик селективности. Высокий пик селективности достигается при низкой концентрации F и H₂O и высокой относительно концентрации HF(v=1). Таким образом, согласно предложенному нами механизму, колебательно-возбужденные молекулы фтороводорода способны травить нитрид кремния, заметно не реагируя с оксидом кремния, даже в отсутствие атомарного фтора и катализаторов.

Заключение

Основной целью данной работы было определить основные реагенты, которые можно получить в газовом разряде для травления нитрида кремния с высокой селективностью относительно оксида кремния. Предполагалось проведение экспериментов с травлением пленок Si₃N₄ и SiO₂ газовыми разрядами смесей NF₃/O₂ и NF₃/O₂/N₂/H₂. При этом источник этих разрядов существенно удалялся от травящихся образцов, чтобы исключить влияние плазмы разряда на поверхность. В процессе травления использовалась такая диагностика, как оптическая эмиссионная спектроскопия и масс-спектроскопия. Механизмы реакций реагентов с поверхностью, получаемых в газовом разряде, исследовались методами квантовой химии. На основании

полученных данных были предложены аналитические модели, описывающие скорости травления нитрида и оксида от концентраций реагентов, получаемых в разрядах смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$. Концентрации реагентов либо измерялись экспериментально (актинометрией или масс-спектрометрией), либо рассчитывались при моделировании плазмохимии. Предложенные модели достаточно хорошо описывают экспериментальные данные по травлению нитрида и оксида кремния. Так пик травления Si_3N_4 в смеси NF_3/O_2 коррелирует с пиком концентрации NO . А высокий и узкий пик $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ селективности, характерный для смеси $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, может быть объяснен высоким и узким пиком концентрации $\text{HF}(v=1)$.

Результаты исследований показывают, что основная поставленная цель достигнута. Среди отдельных основных результатов можно выделить:

1. Получены экспериментальные данные по травлению нитрида кремния с достаточно высокими селективностями относительно оксида кремния. Максимальная селективно травления $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, полученная в смеси $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, является одной из самых высоких среди опубликованных данных.
2. Разработаны плазмохимические модели для смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$. Расчетные концентрации реагентов, полученные этими моделями, хорошо согласуются с экспериментально измеренными.
3. Предложены аналитические модели, описывающие травление Si_3N_4 и SiO_2 удаленными источниками плазмы газового разряда смесей NF_3/O_2 и $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, для разного диапазона условий, которые с достаточно высокой точностью воспроизводят экспериментальные данные.
4. Впервые было показано, что колебательно-возбужденные молекулы $\text{HF}(v)$ при низкой концентрации атомарного фтора инициируют травление Si_3N_4 , не влияя на скорость травления SiO_2 .

Можно заключить, таким образом, что указанные результаты обоснованы и отвечают целям работы, сформулированным в Главе 1. В дальнейшем данные

этой работы могут быть использованы, для разработки технологических карт процессов травления в промышленности.

Следует отметить, что селективность $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ травления колебательно-возбужденными молекулами $\text{HF}(v)$ может быть и более высокой, чем полученная в данной работе, если использовать другие химические смеси или методы получения $\text{HF}(v)$. Однако, это требует дополнительных исследования и экспериментов.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

[1] Yu. Barsukov, V. Volynets, S. Lee, G. Kim, B. Lee, S.K. Nam, and K. Han. Role of NO in highly selective SiN/SiO_2 and SiN/Si etching with NF_3/O_2 remote plasma: Experiment and simulation // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017, V. 35, P. 061310. DOI: 10.1116/1.5004546.

[2] V. Volynets, Yu. Barsukov, G.J. Kim, J.E. Jung, S.K. Nam, K. Han, S. Huang, and M.J. Kushner. Highly selective $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ etching using an $\text{NF}_3/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2$ remote plasma. I. Plasma source and critical fluxes // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020, V. 38, P. 023007. DOI: 10.1116/1.5125568.

[3] J.E. Jung, Yu. Barsukov, V. Volynets, G. Kim, S.K. Nam, K. Han, S. Huang, and M.J. Kushner. Highly selective $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ etching using an $\text{NF}_3/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2$ remote plasma. II. Surface reaction mechanism // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020, V. 38, P. 023008. DOI: 10.1116/1.5125569.

Патент по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

[1] G.J. Kim, Yu. Barsukov, V. Volynets, D. Liu, S.J. An, B.J. Lee, S. and Patel. Etching method using remote plasma source, and method of fabricating semiconductor device including the etching method // US Patent. 2018, 0374709 A1.

Список цитируемой литературы

[1] Bassett D, Printz W and Furukawa T 2015 Etching of Silicon Nitride in 3D

- [2] Bassett D W and Rotondaro A L P 2016 Silica formation during Etching of Silicon Nitride in phosphoric acid *Solid State Phenom.* **255** 285–90
- [3] Coburn J W and Chen M 1980 Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density *J. Appl. Phys.* **51** 3134–6
- [4] Gottscho R A and Donnelly V M 1984 Optical emission actinometry and spectral line shapes in rf glow discharges *J. Appl. Phys.* **56** 245–50
- [5] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*
- [6] Dorai R and Kushner M J 2003 A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 666–85
- [7] Lietz A M and Kushner M J 2016 Air plasma treatment of liquid covered tissue: long timescale chemistry *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 425204
- [8] Blain M G, Meisenheimer T L and Stevens J E 1996 Role of nitrogen in the downstream etching of silicon nitride *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2151–7
- [9] Blain M G 1999 Mechanism of nitrogen removal from silicon nitride by nitric oxide *J. Vac. Sci. Technol. A* **665** 1998–2000
- [10] Habuka H and Otsuka T 1998 Reaction of Hydrogen Fluoride Gas at High Temperatures with Silicon Oxide Film and Silicon Surface *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 6123–7
- [11] Kang J K and Musgrave C B 2002 The mechanism of HF/H₂O chemical etching of SiO₂ *J. Chem. Phys.* **116** 275–80
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, Li X,

Caricato M, Marenich A V, Bloino J, Janesko B G, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian H P, Ortiz J V, Izmaylov A F, Sonnenberg J L, Williams, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski V G, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr. J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M J, Heyd J J, Brothers E N, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T A, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A P, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Millam J M, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Farkas O, Foresman J B and Fox D J 2016 Gaussian 16 Rev. A.03

- [13] Eyring H 1935 The Activated Complex in Chemical Reactions *J. Chem. Phys.* **3** 107–15

Аспирант _____/Барсуков Ю.В./