

## ОТЗЫВ

официального оппонента,  
доктора технических наук  
Путри Михаила Георгиевича,  
на диссертацию Мяконьких Андрея Валерьевича  
«Фундаментальные основы плазменных технологий  
структурирования для нанoeлектроники»,  
представленную на соискание ученой степени доктора физико-  
математических наук по паспорту специальности 2.2.2 — «Электронная  
компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств»

### **Актуальность темы**

Интерес к исследованию плазменных процессов для получения наноструктур в микроэлектронике не угасает, несмотря на долгую историю изучения и активное применение, как для травления, так и для осаждения пленок, а также для легирования и имплантации, тримминга и удаления резиста, и других операций. Разнообразие применений этих технологий, а также всё повышающиеся требования к результатам процессов структурирования по мере уменьшения критических размеров интегральных схем диктуют необходимость эволюции качественных свойств имеющихся технологий с применением низкотемпературной плазмы, - от новых типов реакторов до оптимизации параметров плазмы, состава газов, энергии ионной бомбардировки поверхности в зависимости от требуемых параметров структур, а также создания технологий на новых физических принципах. Имеющиеся на настоящий момент теоретические знания и методы моделирования не позволяют в полной мере предсказывать результаты технологических процессов. Это связано как со сложностями в определении различных констант, так и с многофакторностью взаимодействия плазмы с образцом и элементами реактора, значительно усложняющего теоретическое описание. Вместе с тем, многообразие применяемых направлений плазменной обработки в микроэлектронной технологии делает затруднительным и всеобъемлющее экспериментальное исследование таких процессов, особенно при стремительном масштабировании микроэлектроники в нанoeлектронику, электронику интегральных схем с суб-100 нм критическими размерами.

Вышесказанное определяет актуальность представленного в диссертации исследования физических основ и закономерностей ключевых плазменных процессов, применяемых в технологии СБИС, ориентированного, в первую очередь, на изучение явлений взаимодействия низкотемпературной плазмы с

материалами, входящими в состав приборных структур наноэлектроники, и, на основе полученных результатов, формирования элементов таких структур.

### **Научная новизна работы**

Анализ представленной диссертации показывает, что полученные результаты обладают, несомненно, научной новизной, просматривающейся во всех главах, содержащих оригинальные исследования, и сформулированных в положениях, выносимых на защиту. Хотелось бы выделить следующее:

1. Исследованы механизмы и изучены закономерности формирования управляемого наклонного профиля травления структур кремния при травлении в плазме смеси  $SF_6/C_4F_8$  низкого давления. Это позволило сформировать массивы плавниковых суб-10 нм наноструктур с управляемым *in situ* профилем и аспектным отношением до 1:10, демонстрирующие перспективность предложенного подхода для технологии нанотранзисторов конструкции FinFET.
2. Впервые изучено влияние дефектов в кремнии, вызванных бомбардировкой поверхности ионами плазмы, на транспортные свойства кремниевых наноразмерных структур, предложены методы удаления поверхностного дефектного слоя.
3. Впервые предложен процесс глубокого криогенного травления кремния с переменным, в ходе плазменного травления, составом плазмообразующего газа, динамически изменяющим относительные потоки химически активных частиц и ионов плазмы с ростом аспектного отношения формируемой структуры. Получены структуры с шероховатостью боковой стенки менее 10 нм и уходом боковой стенки от вертикали не более 30 нм на глубине 15 мкм.
4. Изучено явление самоформирования наноструктур «черного кремния» и установлены условия его возникновения, исследована эволюция их морфологии при взаимодействии поверхности с плазмой  $SF_6/O_2$ , показана возможность снижения коэффициента отражения за счет применения двухслойных конформных покрытий, что перспективно для оптических и оптоэлектронных применений.
5. Впервые предложены новые циклические физико-химические процессы «окисление-травление» и «нитридизация-травление» в низкотемпературной плазме низкого давления и исследованы их физические основы. Показаны возможности глубокого травления кремния, не сопровождающиеся, в отличие от Бош-процесса, полимерным загрязнением стенок формируемых микроструктур.
6. На основе исследования физико-химической природы гетерогенных процессов, протекающих на поверхности, впервые предложено высокоселективное травление тонких подзатворных диэлектриков с высокой

диэлектрической проницаемостью ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в атомно-слоевом режиме при циклическом двухшаговом процессе: адсорбция слоя активного полимера из плазмы  $\text{CF}_4+\text{H}_2+\text{Ar}$  / активация реакции с монослоем диэлектрика ионами плазмы  $\text{Ar}$ ; впервые продемонстрирован процесс атомно-слоевого травления  $\text{AlN}$ .

7. Впервые предложено и исследовано малоповреждающее криогенное травление слоев пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в бромфторуглеродной плазме. Выявлены механизмы деградации диэлектрической проницаемости пленок диэлектриков, а также факторы, снижающие степень такой деградации. Построены кинетические модели индуктивно связанной ИСР плазмы газов бромфторуглеродов  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ , объясняющие полученный результат.

8. Впервые предложены и исследованы атомно-слоевые процессы формирования термостабильных сегнетоэлектрических слоев и наноламинатов для гетероструктур «кремний-на-сегнетоэлектрике». Установлены условия, при которых метастабильная сегнетоэлектрическая фаза пленки на основе оксида гафния сохраняет термическую стабильность при отжигах до 900-950 °С.

### **Практическая значимость**

1. В работе исследуются физические и физико-химические процессы, лежащие в основе технологий создания микроструктур интегральных схем с проектными нормами 45 нм и менее. Исследование фундаментальных основ технологических применений плазмостимулированных процессов позволило предложить новые подходы к методам формирования приборных наноструктур.
2. Эксперименты по диагностике плазмы и плазмостимулированные процессы травления и осаждения проводились на серийных научно-технологических установках. Все вновь предложенные на основе проведенных исследований процессы апробированы на кремниевых пластинах диаметром 100 мм или 200 мм. Таким образом, работа представляет собой основу для разработки ряда промышленных плазменных технологических операций изготовления приборов нанoeлектроники.
3. Технические решения глубокого травления кремния без использования полимеробразующей плазмы, методов атомно-слоевого осаждения покрытий на  $\text{AlGaIn}$ -гетероструктуры, предложенные модификации конструкций источников плазмы защищены патентами РФ (перечень приведен в списке публикаций автора).

## Структура работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Каждая из глав завершается разделом «Выводы», в котором кратко излагаются полученные в ней результаты. Общие выводы по работе, являющиеся одновременно положениями, выносимыми на защиту, приведены в Заключении. Содержание диссертации изложено на 237 страницах. Рукопись содержит 106 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 190 ссылок.

Во введении достаточно полно обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы, а также формулируются положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации содержится обзор современных применений плазменных технологий формирования субмикронных и наноразмерных структур в микро- и нанoeлектронике, требования, предъявляемые к плазменным реакторам, и диагностические средства, предназначенные для характеристики плазмохимического оборудования и мониторинга технологических процессов. В главе кратко рассмотрены плазмостимулированные технологии травления и осаждения для материалов микроэлектроники. В ряду диагностических методов рассматриваются подходы, развитые автором и использованные в работе: метод динамического зонда Ленгмюра (ДЗЛ), позволяющий проводить корректные измерения в пленкообразующей плазме. Также описаны общие методы характеристики, примененные для формируемых структур.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию механизмов непрерывного процесса анизотропного травления кремния в плазме смеси газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$  (mix-процесс) с управляемым углом наклона профиля. При помощи моделирования показано, что в ходе плазменного травления, бомбардировка ионами из плазмы боковых стенок наноразмерных fin-структур приводит к образованию сильно дефектного слоя толщиной до 3 нм, резко снижающих транспорт носителей заряда. Показано, что удаление дефектного слоя Si толщиной 2-3 нм приводит к увеличению тока через структуры более чем на 5 порядков. Исследованы предельные возможности прецизионного плазмохимического травления кремния в mix-процессе с критическим размером до 7-9 нм и аспектным отношением структур до 1:10; показаны методы уменьшения дефектности кремния в формируемых плазмохимическими методами fin-структурах; проведена оптимизация процесса для высокой селективности травления (до 1:22 по отношению к

резисту HSQ). Исследованные закономерности могут быть основой технологий транзисторов FinFET и других элементов приборов нанoeлектроники.

В третьей главе приведены результаты исследований потенциальных возможностей криогенного глубокого травления кремния для создания высокоаспектных структур с повышенными требованиями к шероховатости стенок и отсутствием полимерных загрязнений из плазмы. Криогенный процесс травления кремния реализован во фторсодержащей плазме с добавкой кислорода ( $SF_6/O_2$ ) и характеризуется сильной зависимостью результатов процесса (шероховатость стенок, их наклон, степень анизотропии) от состава плазмообразующего газа, вкладываемой мощности и других параметров, и, соответственно, узким технологическим окном процесса. Рекордные результаты травления по шероховатости стенок получены при термостатировании пластины на столе при  $T \leq -100^\circ C$ .

Кроме того, в рамках работы теоретически решалась задача определения скорости травления структур сложной топологии в зависимости от глубины и глубины в зависимости от времени. Для длинных тренчей и цилиндрических отверстий такие зависимости были получены экспериментально и позволили получить оценку коэффициента прилипания радикалов фтора, используемую в дальнейших расчетах по модели.

Код программы был дополнен возможностью задания потоков химически активных частиц на границе плазма – ленгмюровский слой, как функции достигнутого аспектного отношения формируемой микроструктуры, что позволяет управлять ходом процесса криогенного травления с помощью динамически изменяющихся внешних параметров процесса (давление, потоки газов, ВЧ-мощность). Это дает возможность отражать в результатах расчетов изменение внешних параметров технологического процесса при травлении, что позволяет предсказывать профили травления высокоаспектных структур, в том числе избегать образования дефектов, если условия баланса частиц травления и пассивации изменяются за счет разных транспортных характеристик активных частиц фтора и кислорода.

В четвертой главе исследуются впервые предложенные автором циклические процессы «окисление-травление» и «нитридизация-травление» для кремния. Основой для идеи предложенного процесса послужило выполненное исследование плазменного окисления кремния при низких давлениях, было показано, что окисление на глубину до 2 нм протекает за время около 3 - 6 с, при этом характер кинетики окисления заметно отличается от известной кинетики Дила-Гроува. Проведенный анализ позволил автору заключить, что определяющую роль в механизме плазменного окисления кремния играют ионы кислорода. Процесс «нитридизация-травление» исследован с целью

предложить альтернативную технологию с более высокой селективностью к фоторезисту. Показаны оптимальные результаты, полученные при использовании для шага пассивации стенок плазмы смеси азота и кислорода (80/20), которые по селективности значительно превосходят результаты технологии без использования азота: селективность увеличилась с 4 до 10, а уход латерального размера снизился с 20 нм/цикл до 4 нм/цикл.

В пятой главе продемонстрированы результаты исследований физико-химических основ технологий плазмохимического травления затворного стека планарного нанотранзистора со структурой NkMG с критическими размерами 32-28 нм и методов атомно-слоевого травления High-K диэлектриков для снижения эффектов потери кремния («silicon recess») в области стока/истока транзисторов, который приводит к снижению тока открытого транзистора. Физико-химические процессы исследовались как в классическом непрерывном режиме плазменного травления, так и в режиме атомно-слоевого двухшагового травления, в котором на первом шаге используют плазму фторуглеродного газа (как и в гл. 2) для осаждения на поверхность ультратонкого слоя фторсодержащей полимерной пленки, с последующей активацией реакции травления кремния на втором шаге при помощи бомбардировки  $Ar^+$ . Скоростью формирования и составом образующихся полимерных пленок можно управлять за счет изменения состава плазмы. В работе показано, что наименее чувствительные к внешним возмущениям результаты получаются при использовании плазмы смеси  $CF_4$  и  $H_2$  с аргоном в которой доля водорода в смеси определяет способность к полимеризации. Для проверки этих предположений было выполнено математическое моделирование кинетики активных частиц плазмы на основе кинетической схемы включающей реакции диссоциации и ионизации электронным ударом, а также реакции объемной и гетерогенной рекомбинации.

Шестая глава посвящена исследованию процессов плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения для формирования приборных структур наноэлектроники. Атомно-слоевое осаждение использовалось в рамках данной работы при формировании слоев для NkMG планарных транзисторов с проектными нормами 32/28 нм на пластинах диаметром до 200 мм. Были исследованы технологические ALD-процессы для последовательного осаждения слоев (кроме слоя поликремния) структуры: polySi/TaN/HfN(cap)/HfO<sub>2</sub>/IL/Si. Органичной частью работы являлось исследование технологий ALD для формирования подзатворных диэлектриков на основе легированного HfO<sub>2</sub>, обладающего сегнетоэлектрическими свойствами. Сегнетоэлектрические (или ферроэлектрические) свойства легированных оксидов гафния, циркония,

гафния-циркония и наноламинатов на их основе активно изучаются последние 15 лет, и имеют целью создание, на их основе, новой элементной базы - ферроэлектрических полевых транзисторов (FeFET), сочетающих элементы памяти и логики в одном приборе. В диссертационной работе представлены исследования механизмов термодинамической стабильности сегнетоэлектрической фазы слоев на основе  $\text{HfO}_2$ , сформированные методом атомно-слоевого осаждения, которые можно использовать для создания планарных вариантов FeFET, а также для перспективных гетероструктур – пластин «кремний на сегнетоэлектрике» или SOF, изготовленных методом водородного переноса слоя кремния. Такие пластины позволяют в технологических маршрутах для планарных FD SOI-FET транзисторов формировать двухзатворные FeFET, используя в качестве дополнительного затвор вида Backgate.

В седьмой главе впервые предложено проводить плазменное травление пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в плазме бромосодержащих фторуглеродов ( $\text{CBrF}_3$  и  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ ) для снижения деградации диэлектрических свойств слоев Low-k диэлектриков в операциях Damascene технологии многоуровневой металлизации СБИС. Проведено сравнительное исследование воздействия индуктивно связанной низкотемпературной плазмы  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CBrF}_3$  и  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$  в типичных условиях реактора плазменного травления при умеренно-низких температурах пластины на свойства пленок Low-k диэлектриков. Методы исследования включали диагностику плазмы - методом зонда Ленгмюра, оптической эмиссионной спектроскопией и 0-мерное (глобальное) моделирование плазмы  $\text{CF}_4$  и бромсодержащей плазмы, а также исследования свойств пористых Low-k диэлектриков после взаимодействия плазмы с их поверхностью в режиме анизотропного травления.

Основное внимание уделялось характеристикам плазмы, связанным с электронами и ионами, а также плотности атомов F и Br, которые действуют как химические травители для органосиликатных диэлектриков. В случае с плазмой  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$  бромсодержащих примесей в пленках после травления обнаружено не было, не наблюдалось и значимого увеличения пика, соответствующего связям Si-OH, что свидетельствует о сохранении гидрофобных свойств пленок, а степень деградации достигала минимума при температуре пластины в реакторе ниже - 80 °С.

### **Основные результаты работы**

1. Процессы травления наноструктур кремния в плазме низкого давления смеси газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$  определяются протеканием конкурирующих гетерогенных реакций травления кремния и образования фторуглеродных полимеров на его поверхности, при этом достигнуты следующие параметры

формируемых наноструктур: критический размер 7-9 нм, точность переноса топологии 1 нм, аспектное отношение до 1:10, баланс частиц в плазме обеспечивает управляемый *in situ* угол наклона стенок.

2. При глубоком криогенном травлении кремния баланс потоков активных частиц изменяется с ростом аспектного отношения формируемой структуры, что приводит к образованию специфических дефектов на стенках при травлении высокоаспектных структур. На основе модели, объясняющей природу этих геометрических дефектов, разработан подход, позволяющий избежать этих явлений путем вариации состава плазмообразующего газа в ходе процесса травления.

3. Стохастические эффекты самоорганизации, а не микромаскирование, при травлении кремния являются причиной самоформирования наноструктур «черного кремния» при плазменном травлении в смеси газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{O}_2$  в диапазоне температур от  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Предложены и изучены циклические плазмостимулированные физико-химические процессы «окисление-травление» и «нитридизация-травление», обеспечивающие анизотропное глубокое плазменное травление кремния без полимерных загрязнений микроструктур.

5. Процесс плазмохимического травления High-K диэлектриков при последовательном воздействии на их поверхность плазмы  $\text{CF}_4+\text{H}_2+\text{Ar}$  и плазмы  $\text{Ar}$  имеет характеристики, свойственные атомно-слоевому режиму – независимость дискретной толщины удаляемого слоя за цикл для установленного диапазона внешних параметров, корреляция этой толщины с характерной толщиной монослоя диэлектриков, линейность скорости по числу циклов, полирующий характер послойного травления.

6. Сегнетоэлектрические свойства пленок на основе легированного оксида гафния и его наноламинатов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных плазмостимулированным атомно-слоевым осаждением на поверхности кремния, деградируют при высокотемпературной термической обработке при  $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$  вследствие фазовых превращений сегнетоэлектрической фазы  $\text{HfO}_2$  с орторомбической кристаллической структурой в моноклинную фазу. Эта же сегнетоэлектрическая фаза  $\text{HfO}_2$  является более термически стабильной при температурах до  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ , в составе внутреннего диэлектрического слоя в структурах «кремний-на-сегнетоэлектрике».

7. Управляемая предварительная конденсация плазмообразующего газа  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$  в порах в процессе криогенного анизотропного плазмохимического травления пористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью при  $T < -80\text{ }^\circ\text{C}$  является доминирующим механизмом защиты от деградации свойств Low-k диэлектриков для систем металлизации ИС с проектными нормами 45 нм и менее.



### **Достоверность результатов диссертации**

Достоверность результатов диссертации подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, применением теоретически обоснованных физических моделей, верификацией результатов независимыми методиками, сравнением с экспериментом как качественных характеристик профилей травления, так и количественных характеристик. Плазмохимические эксперименты, и эксперименты по характеристике полученных образцов реализованы на современном научно-технологическом и исследовательском оборудовании.

По материалам и основному содержанию диссертации опубликовано 88 публикаций, индексированных в системе цитирования Scopus (51 статья в рецензируемых журналах и 37 статей по докладам на международных научных конференциях). Из них 20 статей в российских журналах из списка ВАК. Кроме того, по теме работы получено 5 патентов РФ, зарегистрирована одна программа для ЭВМ.

### **Замечания по диссертации**

1. В главе 3 приведены результаты оптимизации емкости тренчевых интегральных конденсаторов, изготовленных на основе микроструктур глубокого травления в кремнии, однако достигнутые расчетные значения удельной емкости не приведены.
2. Неясно почему, исследование формирования черного кремния изучалось при травлении в плазме смеси газов  $SF_6$  и  $O_2$  в диапазоне температур от  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ , хотя эти результаты излагаются в главе 3, заглавие которой указывает исключительно на криогенные условия плазмохимического травления.
3. Механизм снижения коэффициента оптического отражения черного кремния при использовании ультратонких однослойных и многослойных покрытий диэлектриками никак не описан.
4. В работе (глава 4) приведена зависимость толщины окисленного слоя кремния от длительности процесса плазменного окисления в плазме кислорода. Было бы полезно привести такой график для плазмы азота и для разных по составу смесей кислород-азот.
5. В главе 7 не приведены результаты электрофизических измерений диэлектрических констант пленок пористых диэлектриков, травление которых осуществлялось в разных режимах.
6. В работе встречаются опечатки и грамматически несогласованные предложения, что затрудняет ее чтение (например, на стр. 109, 180).

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости работы и не ставят под сомнение сформулированные автором научные положения, выносимые на защиту.

## Общая оценка диссертации

Диссертация Мяконьких А.В. имеет ясную логическую структуру, содержит рисунки, таблицы и графики, поясняющие суть проведенного исследования, приведены многочисленные изображения изготовленных микроструктур, полученные на растровом электронном микроскопе.

В автореферате диссертации изложены основные идеи и выводы диссертации, показан вклад автора в проведенное исследование, степень новизны и практическая значимость приведенных результатов исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Мяконьких А.В. является научно-квалификационной работой, которую можно квалифицировать как научное достижение, соответствует паспорту специальности Специальность 2.2.2 — «Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств», а также требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ. Автор диссертации Мяконьких А.В. заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по паспорту специальности 2.2.2 — «Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств»

Официальный оппонент

Путря Михаил Георгиевич

« \_\_\_ » декабря 2024 г.

Профессор Института интегральной электроники (ИнЭл) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», д.т.н., профессор (научная специальность - 05.27.01 - «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»)

Почтовый адрес: 124498, Москва, Зеленоград, площадь Шокина, д. 1

Тел. 8-499-710-19-65

e-mail: [mishapmg@gmail.com](mailto:mishapmg@gmail.com)

Подпись Путри М.Г.

УДОСТОВЕРЯЮ

Ученый секретарь УС НИУ МИЭТ



Козлов А.В.