

# 硅原子层刻蚀流程的速率优化

白胜波 陈志华<sup>‡</sup> 张焕好<sup>†</sup> 陈高捷 曹世程 张升博

(南京理工大学, 瞬态物理重点实验室, 南京 210094)

(2023年6月21日收到; 2023年8月11日收到修改稿)

随着半导体器件的关键尺寸缩减至纳米尺度, 原子层刻蚀成为实现单原子分辨率的重要技术. 由于原子层刻蚀通过解耦钝化与刻蚀两个自限性反应流程来实现对刻蚀材料的单层去除, 存在刻蚀速率低的问题. 基于此, 本文通过耦合感性耦合等离子体放电腔室模型、鞘层模型和刻蚀槽模型, 研究了在 Ar/Cl<sub>2</sub> 气体和 Ar 感性耦合等离子体放电条件下, 硅的单次原子层刻蚀流程的最优时间, 并与传统固定时间的原子层刻蚀沟槽进行了对比, 还研究了不同深宽比下原子层刻蚀循环的时间变化规律. 结果表明, 当钝化过程为表面 SiCl<sub>2</sub> 的比例最高时, 单次原子层刻蚀循环的时间最短, 且表面质量较好, 多原子层刻蚀循环的刻蚀效率有较大提升; 此外, 随着深宽比的增加, 原子层刻蚀中的钝化和刻蚀时间随之增加, 理想条件下呈线性关系.

**关键词:** 原子层刻蚀, 钝化和刻蚀时间, 钝化物组分, 深宽比**PACS:** 52.77.Bn, 52.65.-y, 81.65.Cf**DOI:** 10.7498/aps.72.20231022

## 1 引言

为了实现高集成度, 半导体器件的关键尺寸 (the critical dimension, CD) 逐渐减小至纳米尺度范围. 同时, 刻蚀槽的深宽比 (the aspect ratio, AR) 在不断增加<sup>[1-3]</sup>, 这要求等离子体刻蚀将图形从掩膜转移到刻蚀材料上时需保持非常高的精度, 传统的等离子体连续性刻蚀或脉冲刻蚀均难以满足要求<sup>[4]</sup>. 原子层刻蚀 (atomic layer etching, ALE) 通过两个自限性反应可实现对刻蚀材料原子层的逐层去除, 实现单原子的分辨率.

硅的 ALE 流程主要包含钝化和刻蚀两个自限性反应过程. 钝化过程中, 一般利用氯自由基 (chlorine radicals) 与表层 Si 原子钝化, 生成溅射能量较低的 SiCl<sub>x</sub> (0 < x < 4) 钝化层, 只有当表面完全被钝化后才停止. 然后, 通过控制氩离子 (Ar<sup>+</sup>) 能量来轰击去除 SiCl<sub>x</sub> 钝化层, 由于 Ar<sup>+</sup> 能量高于钝

化层溅射能量而低于下层 Si 原子层<sup>[5]</sup>, 因而只对钝化层进行刻蚀. ALE 的优势在于将钝化和刻蚀两个流程解耦, 从而实现更理想的刻蚀形貌、高选择性以及对刻蚀材料更低的损伤. 其缺点是刻蚀速率低, 因此, 如何判断钝化与刻蚀过程结束, 精确控制刻蚀钝化时间, 不仅可以提高刻蚀速率, 还可以更好地控制刻蚀后的表面质量, 对于优化原子层刻蚀过程具有重要意义.

已经进行了很多 Si 的 ALE 实验研究. 最早的工艺研究是在 1990 年由 Horiike 等<sup>[6]</sup> 利用 CF<sub>4</sub> 等离子体中的氟原子开展的, 通过在 Si 表面吸附氟原子和之后的 Ar 离子轰击, 实现了 Si 的 ALE. 之后, Matsuura 等<sup>[7]</sup> 首次报道了用氯反应物进行 Si 的 ALE, 并提出了 Si 的 ALE 自限性机理. 为避免离子轰击对晶圆造成的损伤, Imai 等<sup>[8]</sup> 提出了利用热解吸附方法进行 Si 的各向同性热 ALE 工艺, 证明氯化层可以用加热方法去除. Kim 等<sup>[9]</sup> 为减少离子轰击造成的损伤, 在 ALE 工艺过程中利用中

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhanghuanhao@njust.edu.cn<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: chenzh@njust.edu.cn

性粒子束去除高深宽比、接触孔底部受损伤的 Si 原子层, 通过 ALE 方法无损伤去除受损层. Song 等<sup>[10]</sup>提出了一种新的 Si 原子层刻蚀方法, 先用 O<sub>2</sub> 等离子体将 Si 表面进行氧化在表面生成 SiO<sub>2</sub>, 然后使 NF<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub> 气体作用于 SiO<sub>2</sub> 表面生成 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 薄膜, 最终通过 100 °C 的加热使表面 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 薄膜挥发掉, 实现单层原子分辨率的原子层刻蚀. 最近, Eliceiri 等<sup>[3]</sup>研究了激光诱导 Si 原子层刻蚀, 通过使用聚焦松散的纳秒脉冲 266 nm 激光以平行的配置照射在硅表面上, 使 Cl<sub>2</sub> 气体电离诱导氯化反应, 然后使用飞秒级脉冲辐照来去除氯化层, 其刻蚀速度远大于利用等离子体的刻蚀速度.

对原子层刻蚀后的表面质量控制同样开展了大量实验研究. Goodyear 和 Cooke<sup>[11]</sup>利用传统的等离子刻蚀设备对 Si 进行了原子层刻蚀. 在刻蚀过程中精细控制偏置功率以改善狭窄的离子能量窗口, 同时还观察到了氯气进行循环硅刻蚀时存在负载效应, 表明吸附效应并不完全自限. Yoon 等<sup>[12]</sup>利用 Ar/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 混合气体感性耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 放电对等离子体物理参数的测量, 优化了 ALE 的放电条件. Nakamura 等<sup>[13]</sup>研究了温度对 ALE 协同性的影响, 提出的高温 ALE 方法有望通过无损刻蚀 GaN 来实现垂直图案剖面.

近年来, 对于 Si 的原子层刻蚀机理和刻蚀质量进行了大量包括分子动力学和基于刻蚀槽模型的数值模拟. Ranjan 等<sup>[14]</sup>通过数值仿真和实验验证, 研究了阻碍实现 ALE 的非理想性因素, 包括离子与中性基的通量比和离子能量对刻蚀形貌的影响, 但并没有对钝化和刻蚀两个过程的最佳时间进行研究. Agarwal 和 Kushner<sup>[15]</sup>通过仿真验证了

使用传统的等离子刻蚀设备进行 ALE 的可行性. Ma 等<sup>[4]</sup>研究了偏置波形对 Ar/Cl<sub>2</sub> 感性耦合等离子体中硅的准原子层刻蚀的影响, 通过定制偏置的电压波形调制了离子能量角度分布 (ion energy and angular distributions, IEADs), 获得了较好的各向异性的沟槽轮廓. Huard 等<sup>[5]</sup>研究了非理想情况下的 Si 原子层刻蚀存在非自限性的钝化和刻蚀过程, 该非自限性过程导致了依赖于纵横比的刻蚀速率和表面粗糙, 通过控制 ALE 的时间以减少这些效应. 他们<sup>[16]</sup>还研究了 ICP 中晶圆尺度均匀性对 ALE 的影响, 发现 ALE 加工可以显著改善晶圆上刻蚀速率的均匀性, 但这种均匀性是以晶圆过度暴露于离子 (大离子流量) 中为代价. 贺平逆等<sup>[17]</sup>使用分子动力学模拟方法研究了不同能量 (0.3—10 eV) 的 Cl 原子对表面温度为 300 K 的 Si(100) 表面的刻蚀过程, 研究了入射 Cl 原子能量对刻蚀产物的影响. Vella 等<sup>[18]</sup>采用分子动力学研究了不同 Ar<sup>+</sup>能量轰击下的刻蚀产物的差异以及对刻蚀深度的影响. 目前, 基于刻蚀槽模型的 Si 原子层刻蚀计算仿真过程的模型与重点指标对比如表 1 所列.

综上所述, ALE 等离子体相关研究主要集中在放电参数和极板功率的优化, 而对 ALE 中钝化和刻蚀流程的时间控制与判断等研究相对较少. 基于此, 本文通过耦合 ICP 放电腔室模型、鞘层模型和刻蚀槽模型, 研究 Ar/Cl<sub>2</sub> 和 Ar 的 ICP 放电过程, 钝化和刻蚀过程中表面物质占比随时间的变化, 并与传统固定时间的原子层刻蚀沟槽进行了对比, 以及不同 AR 下的一次 ALE 中钝化过程和刻蚀过程的时间变化规律, 提出终止钝化过程的判断, 为提高 ALE 速率提供支撑.

表 1 Si 原子层刻蚀多尺度仿真模型对比  
Table 1. Summary of Si ALE multi-scale simulation.

	ICP 计算模型	IEADs 计算模型	ALE刻蚀 计算模型	研究目标	重点指标
国外	Huard等 <sup>[5,16]</sup>	PCMCM (1D)粒子网 格算法	元胞法耦合 蒙特卡罗法 (3D)	统计表面物质 占比; 计算ALE 协同率和每循 环刻蚀深度	非理想的通量和IEADs对ALE的影响; 离子分布不均匀性对ALE的影响
	Agarwal和 Kushner <sup>[15]</sup>		元胞法耦合 蒙特卡罗法 (2D)	分析二维刻蚀 剖面形貌	传统的等离子体刻蚀设备即非理想的离子通量对ALE形貌的影响
国内	Ma等 <sup>[4]</sup>	1D 流体模 型、蒙特卡 罗法	元胞法耦合 蒙特卡罗法 (2D)	对比IEADs和刻 蚀样貌	定制偏压波形对IEADs和刻蚀槽轮廓的影响
	本文		元胞法耦合蒙 特卡罗法(3D)	统计表面物质 占比	ALE最优的钝化和刻蚀时间以及该最优时间随AR的变化规律

## 2 计算模型

为模拟 Si 的原子层刻蚀过程, 需耦合 ICP 腔室模型、鞘层模型和刻蚀槽模型. 首先建立二维 ICP 反应腔室模型, 分别模拟原子层刻蚀中钝化过程的 Ar/Cl<sub>2</sub> 等离子放电和刻蚀过程中 Ar 等离子体放电, 得到钝化和刻蚀两过程中的离子数密度分布以及 IEADs, 最后将 IEADs 数据作为输入参数, 导入刻蚀槽模型计算得到 Si 的三维表面形貌演化. 其中二维 ICP 反应腔室模型通过商业求解器 CFD-ACE+ 利用有限元方法进行求解; 鞘层模型采用流体模型求得鞘层电势和鞘层厚度, 采用蒙特卡罗法求解 IEADs; 刻蚀模拟采用元胞法求解刻蚀表面形貌演化.

### 2.1 反应腔室模型

采用典型 ICP 放电腔室如图 1 所示, 腔室半径为 10 cm, 线圈位于晶圆上方 10 cm 的石英介质窗中, 线圈中射频电流频率为 13.56 MHz. 钝化阶段, 使用流量比例为 Ar/Cl<sub>2</sub> = 80/20 的混合气体, 总流量为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 腔室压力为 10 mTorr (1 mTorr = 0.133 Pa). 晶圆上施加了幅值为 3 V, 频率为 13.56 MHz, 直流偏置为 -6.5 V 的偏压. 刻蚀阶段, 使用流量为 100 sccm 的 Ar 气体, 腔室压力为 10 mTorr. 晶圆上施加了幅值为 20 V, 频率为 2 MHz 的偏压.

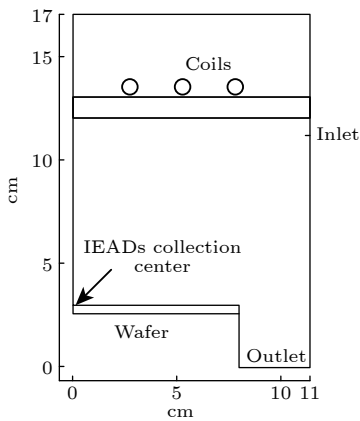


图 1 ICP 放电腔室模型

Fig. 1. ICP discharge chamber model.

CFD-ACE+ 中的等离子体模块耦合了化学反应、传热、流体、电和磁模块以实现等离子体放电的仿真<sup>[19]</sup>. 在 ICP 放电模型中, 等离子体模块求

解电子能量平衡方程, 并利用准中性条件计算电子密度和静电场. 离子和中性离子的通量、密度由化学模块中的物质输运方程得到.

电子密度  $n_e$  用准中性条件求得

$$n_e = - \left( \sum q_i n_i \right) / q_e, \quad (1)$$

其中  $n_i$  为离子数密度,  $q_i$  为离子电荷数,  $q_e$  为电子电荷数.

电子密度通量  $\Gamma_e$  由漂移扩散近似求得

$$\Gamma_e = \mu_e n_e \nabla \varphi - D_e \nabla n_e, \quad (2)$$

其中  $\mu_e$  为电子迁移率,  $D_e$  为扩散系数,  $\varphi$  为静电势.

电子温度  $T_e$  由电子能量平衡方程求得

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (n_e T_e) + \nabla \cdot \left( \frac{5}{2} T_e \Gamma_e - \chi \nabla T_e \right) = P - n_e \sum_r n_r k_r \varepsilon_r, \quad (3)$$

其中对流通量和热扩散导致能量传递,  $\chi = \frac{5}{2} n_e D_e$  为传递系数;  $P$  为功率密度, 表示电子吸收的热功率;  $n_r$  为反应气体密度;  $k_r$  为反应速率;  $\varepsilon_r$  为反应损失能量.

等离子体中重物质 (离子和中性粒子) 由输运方程求解. 不同粒子的质量通量  $J_i$  表示如下:

$$J_i = -\rho D_i \nabla Y_i + \rho U_{di} Y_i + J_i^c, \quad (4)$$

其中  $Y_i$  为粒子质量分数,  $\rho$  为粒子质量密度,  $D_i$  为扩散系数,  $U_{di}$  为漂移速度  $J_i^c$  为修正项以确保通量守恒. 右边第一项由浓度梯度引起, 第二项由漂移速度引起的.

低压鞘层中, 离子动量方程为

$$\frac{\partial n_i V_i}{\partial t} + \nabla \cdot n_i V_i V_i = -\frac{1}{m_i} \nabla (k_B n_i T_i) + \frac{q_i e}{m_i} E n_i - v_{im} n_i V_i, \quad (5)$$

其中离子碰撞频率  $v_{im}$  与离子迁移率  $\mu_i$  之间的关系为  $\mu_i = e / (m_i v_{im})$ ,  $e$  为电子所带电荷量,  $m_i$  为离子质量,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T_i$  为离子温度,  $V_i$  为离子速度,  $q_i$  为离子带电量. 漂移速度表示如下:

$$U_{di} = V_i - \sum_j V_j Y_j. \quad (6)$$

其中  $V_j$  为其他离子速度,  $Y_j$  为权重系数.

更准确地说, 离子的迁移率  $\mu_{ij}$  由 Langevin 公式计算出来:

$$\mu_{ij} = \frac{13.853 \times 10^{-4}}{\sqrt{\alpha_j m_r}}, \quad (7)$$

其中  $\alpha_j$  为极化率,  $m_r$  表示离子和中性粒子的折合质量 [4].

ICP 腔室中的化学反应包括气象反应和腔室壁面反应. 气象反应主要为带电粒子和中性粒子发生非弹性碰撞, 产生激发、电离、解离反应. 腔室壁面上主要发生带电粒子与中性粒子的复合、吸附、去激反应. 反应速率系数一种方法是通过碰撞截面计算得到. 另外一种方法是采用 Arrhenius 公式定义:

$$k_r = AT^n (p/P_{\text{atm}})^m e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (8)$$

其中  $A$  为指前因子,  $n$  为温度指数,  $m$  为压力指数;  $E_a/R$  为化学反应的活化能,  $p$  为气体压力,  $P_{\text{atm}}$  为标准大气压力,  $R$  为理想气体的气体常数,  $T$  为气体温度.

对于 ICP 腔室内壁表面的化学反应, 采用带黏附系数的 Arrhenius 公式:

$$k_f = AT^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (9)$$

其中  $A$  为腔室内壁面粘附系数. 本文在钝化过程中采用的  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  等离子体在腔室内部和内壁表面的化学反应与文献 [20] 一致, 刻蚀过程采用的  $\text{Ar}$  等离子体在腔室内部和内壁表面的化学反应与文献 [21] 一致.

## 2.2 鞘层模型

为计算 IEADs, 在 ICP 放电模型中耦合了一维无碰撞鞘层模型. 如图 2 所示. 图 2 中  $d_{\text{sh}}(t)$  为鞘层厚度. 鞘层模型耦合了流体模型和蒙特卡罗模型. 流体模型以解析鞘层结构, 求得鞘层电势和鞘层厚度, 蒙特卡罗模型用以随机生成离子入射极板的垂直速度.

鞘层中离子的热运动速度远小于其定向运动的速度, 因此忽略离子的热运动效应. 离子密度

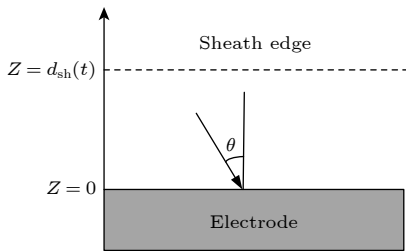


图 2 一维无碰撞鞘层模型示意图

Fig. 2. One-dimensional collisionless sheath model schematic diagram.

$n_i(z, t)$  和速度  $u_i(z, t)$  由冷离子连续方程和动量平衡方程描述 [22]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(n_i u_i) = 0, \quad (10)$$

$$m_i \frac{\partial u_i}{\partial t} + m_i u_i \frac{\partial u_i}{\partial z} = -e \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (11)$$

其中  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $u_i$  分别为离子质量、离子密度、离子速度;  $e$  为单位电荷量;  $V$  为鞘层电势.

鞘层电势由泊松方程求得

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_i - n_e), \quad (12)$$

式中  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $n_e$  为电子密度. 电子密度由 Maxwell-Boltzmann 分布给出:

$$n_e = n_0 \exp\left(\frac{eV}{k_B T_e}\right), \quad (13)$$

其中  $T_e$  和  $n_0$  分别为鞘层边界处的电子温度和密度;  $k_B$  为玻尔兹曼常数.

电极表面和鞘层边界处的边界条件是求解上述方程的关键. 在鞘层边界, 离子进入鞘层的速度由玻姆速度给出:

$$u_i = u_B = \sqrt{k_B T_e / m_i}. \quad (14)$$

鞘层边界处的离子密度  $n_i$  等于等离子体密度  $n_p$ :

$$n_i = n_p. \quad (15)$$

鞘层与等离子体边界电势和电极电势为外加电势值  $V_e(t)$  如下:

$$V = 0, \quad (16)$$

$$V = V_e(t). \quad (17)$$

离子能量可根据离子轰击电极的速度  $u_i(0, t)$  和密度  $n_i(0, t)$  求得. 离子能量分布 (ion energy distributions, IEDs) 的计算公式如下:

$$f(\epsilon) = \Delta N(\epsilon) / \Delta \epsilon, \quad (18)$$

其中  $\epsilon = m_i u_i^2(0, t) / 2$  为离子到达电极的能量,  $N$  为具有一定能量值的离子数.

离子的角度分布的计算采用了无碰撞的蒙特卡罗模型. 离子角度分布 (ion angle distributions, IADs) 的计算公式如下:

$$f(\theta) = \frac{\Delta N(\theta)}{\Delta \theta}, \quad (19)$$

其中  $\theta = \arctan(u_{\perp} / u_{\parallel})$  为离子的入射角,  $u_{\parallel}$  为平行电极的离子速度,  $u_{\perp}$  为垂直于电极方向的离子速度, 该速度从温度为  $T_i$  的麦克斯韦分布中随机选取:

$$f(u_{\perp}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T_i}} \exp\left(-\frac{m_i u_{\perp}^2}{2k_B T_i}\right). \quad (20)$$

### 2.3 刻蚀模拟

刻蚀模拟耦合了元胞移除法和蒙特卡罗方法. 利用 IEADs 的各离子、中性粒子的通量作为输入条件来计算 Si 原子层刻蚀的表面形貌演化.

计算域由正六面体网格划分, 网格尺寸为  $3 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$ , 单元体积大约等于硅晶格单元体积的八分之一, 因此每个计算单元占据与单个硅原子相似的体积<sup>[5]</sup>, 刻蚀沟槽宽为 30 nm, 掩膜厚度为 3 nm. 每个网格单元被标记为不同的材料, 包括 Si、掩膜和空单元, 如图 3 所示. 粒子从计算域顶部发射, 发射的粒子的类型根据各粒子的通量的比例随机选择, 粒子的能量和入射角度根据 IEADs 随机选择. 每个粒子在计算域中被追踪, 直到与非空网格碰撞, 此时采用蒙特卡罗方法从定义的气固化学反应机制中选择相应的化学反应, 包括改变单元格化学性质的化学反应、移除固体单元格的刻蚀反应、气象粒子沉积在固体表面的沉积反应以及未改变表面状态的反射<sup>[23,24]</sup>. 算法流程图如图 4 所示.

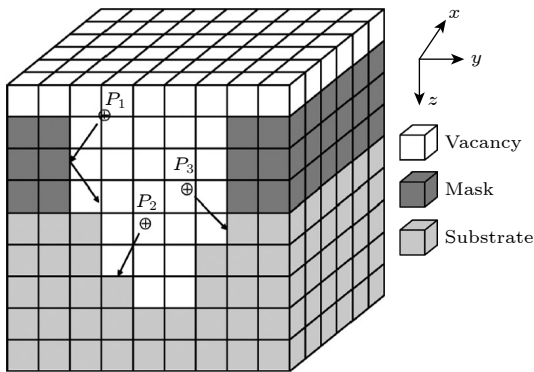


图 3 Si 原子层刻蚀计算域<sup>[25]</sup>  
Fig. 3. Calculation domain for Si atomic layer etching<sup>[25]</sup>.

此外, 为了简化计算, 参考文献 [22, 24] 对刻蚀模拟进行如下假设:

- 1) 由于刻蚀沟槽深宽比较小, 因此忽略了沟槽的充电效应;
- 2) 由于腔室气压较小, 粒子之间的平均自由程较大, 粒子间碰撞频率较低, 因此忽略了粒子间的碰撞;
- 3) 忽略掩膜与粒子间的溅射, 即将掩膜视为硬掩膜, 不与气体发生反应;
- 4) 假设钝化和刻蚀过程中只有表面 Si 与入射粒子发生反应.

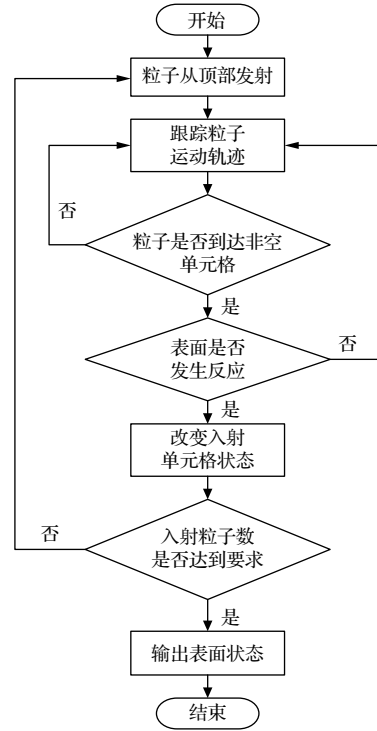


图 4 刻蚀算法流程图  
Fig. 4. Etching algorithm flowchart.

另外, 由于刻蚀过程中晶圆底座一般会有散热设计, 因而不考虑刻蚀过程中晶圆温度变化对刻蚀的影响, 以上假设已在文献 [22, 24] 中与实验进行对比, 与实验结果基本一致.

ALE 循环模拟时, 图 4 所述流程分别应用于钝化和刻蚀两个过程, 每个过程的 IEADs 和通量分别来自对应的 ICP 放电过程.

对于 ALE 过程, 准确模拟表面形貌演化的关键是精确计算模拟过程中的物理时间. 在刻蚀槽模型中, 每个入射粒子的时间间隔由以下公式计算<sup>[5]</sup>:

$$\Delta t = N_s / (\Gamma_i S), \quad (21)$$

其中  $N_s$  为网格中粒子数,  $\Gamma_i$  为入射粒子的总通量,  $S$  为粒子入射方向的计算域的面积.

由于本文中不考虑充电沟槽充电效应和粒子间碰撞, 每个粒子在计算域中做匀速直线运动:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_{i-1}, \quad \mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} + \mathbf{v}_i \Delta t, \quad (22)$$

其中  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{x}$  表示粒子的速度和位置, 下标表示粒子前一个或当前时间步;  $\Delta t$  为时间步长.

粒子撞击到沟槽表面后, 会与表面发生反射或者反应, 化学反应与文献 [26] 中描述一致. 反应的概率由如下公式计算:

$$p(E, \theta) = p_0 \left( \frac{E - E_{th}}{E_{ref} - E_{th}} \right)^{\frac{1}{2}} f(\theta), \quad (23)$$

其中  $E_{th}$  为反应的阈值能量,  $E_{ref}$  为参考能量,  $p_0$  为在  $E_{ref}$  下法向入射 (即  $\theta = 0$ ) 的反应概率,  $f(\theta)$  为入射角为  $\theta$  时的相对概率.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 钝化和刻蚀过程中腔室内粒子数密度分布和 IEADs

实际工艺过程中, Si 的原子层刻蚀主要包括四道工序. 首先是钝化步骤, 通过向 ICP 腔室通入 Ar/Cl<sub>2</sub> 混合气体并进行放电, 产生大量的活性粒子 Cl 自由基和少量 Ar<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>, Cl 自由基与表层 Si 原子反应, 形成 SiCl<sub>x</sub> ( $0 < x < 4$ ) 钝化层. 然后进行排气, 以去除反应剩余气体. 接下来为刻蚀步骤, 通过向 ICP 腔室通入 Ar 气体, 并利用放电产生的低能 Ar<sup>+</sup> 去除 SiCl<sub>x</sub> 钝化层. 由于 SiCl<sub>x</sub> 溅射能量较低, 因而通过控制 Ar<sup>+</sup> 能量, 可确保其只去除钝化层而对硅晶层不产生危害. 最后进行排气步骤, 以清除刻蚀产物, 完成一个循环. 由于本文主要研究 ALE 中的钝化以及刻蚀及其他对反应时间的控制, 因此忽略其中的排气过程.

钝化过程中 ICP 反应腔室内主要反应粒子 Ar<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup> 和 Cl 自由基的数密度分布如图 5 所示. 可知腔室内 Ar<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup> 数密度分布基本相似, 且在中心区域的离子密度最高, 这是因为在腔室中心区域电磁场强度最大, 高能电子受到电场力加速, 中心区域高能电子密度较大, 因此电离反应发生的频率较高, 离子的生成速率增加. 而离子密度随着腔室中心向边缘的移动逐渐减小, 这同样因为边缘区域电磁场强度小于中心区域, 导致高能电子的数量低于中心区域, 因而电离反应产生离子的生成速率小. 此外由于壁面反应的存在, 离子在边缘处的密度低于中心区域. 腔室内 Cl 自由基在靠近晶圆以及腔室出口处密度最大, 这是由于 Cl 自由基为中性粒子, 不受电磁场影响, 主要受腔室气压作用而被输运到晶圆表面以及腔室出口处.

图 6 为刻蚀过程中 ICP 反应腔室内 Ar<sup>+</sup> 的密度分布. 其数密度分布规律与钝化过程中离子的数密度分布相似, 在腔室中心区域最大, 腔室边缘处最小 并与文献 [27] 实验结果以及文献 [28] 的数值模拟结果相吻, 验证了本文计算结果的正确性.

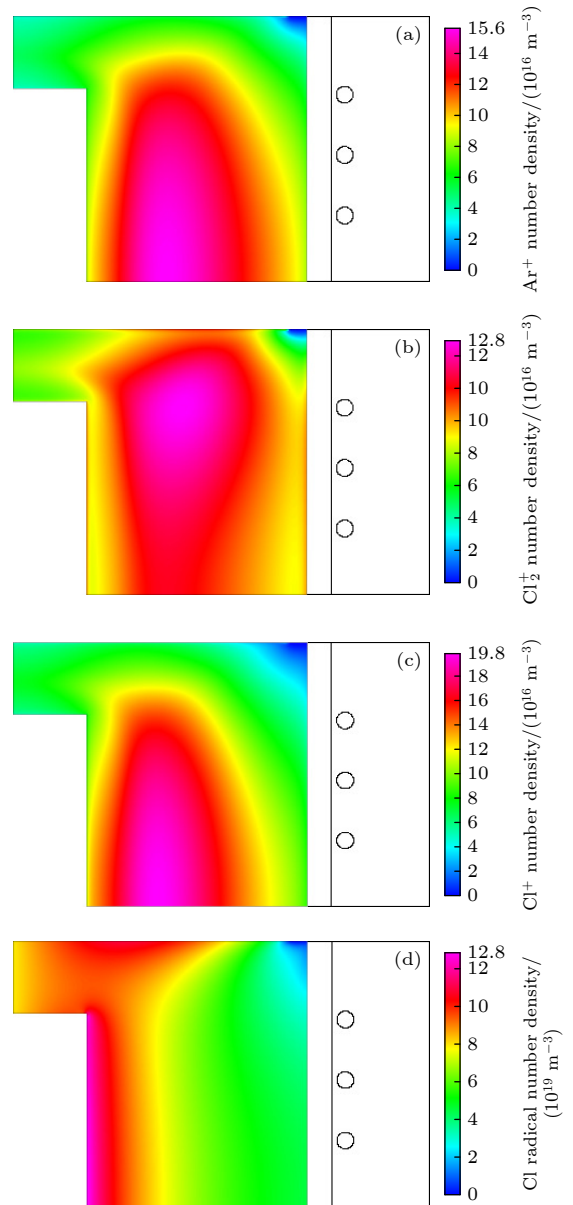


图 5 钝化过程中腔室内各粒子的数密度分布 (a) Ar<sup>+</sup>; (b) Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>; (c) Cl<sup>+</sup>; (d) Cl 自由基

Fig. 5. Number density distribution of particles in the chamber during passivation process: (a) Ar<sup>+</sup>; (b) Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>; (c) Cl<sup>+</sup>; (d) Cl radical.

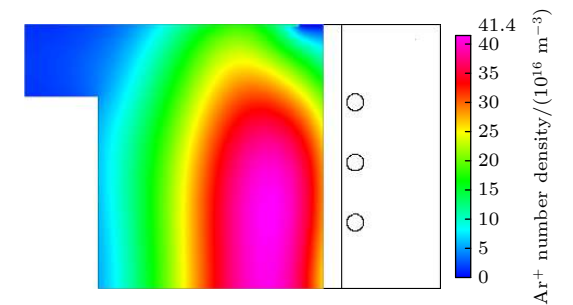


图 6 刻蚀过程中腔室内 Ar<sup>+</sup> 离子数密度分布

Fig. 6. Number density distribution of Ar<sup>+</sup> ions in the chamber during etching process.

图 7 为钝化阶段  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  的能量分布和角度分布曲线. 由图 7 可知, 钝化阶段, IEDs 呈现单峰特征. 这是由于极板射频功率较大, 离子对鞘层响应时间短, 从而离子能量主要受到极板平均偏压的影响. 此外  $\text{Cl}_2^+$  能量分布略窄于  $\text{Ar}^+$  和  $\text{Cl}^+$ , 这是因为  $\text{Cl}_2^+$  质量大于  $\text{Ar}^+$  和  $\text{Cl}^+$ , 因而受到电场的调制加速作用较小. 在 IADs 中, 鞘层模型采用无碰撞算法, 离子的垂直速度由蒙特卡罗方法从温度为  $T_i$  的麦克斯韦分布中随机选取, 因而三种离子的角度分布曲线十分相似. 由于极板施加偏压较小, 导致离子垂直于极板较小, 因此角度分布较宽, 但由于其能量较小, 因此在钝化过程中产生的刻蚀效果不明显.

图 8 为刻蚀阶段  $\text{Ar}^+$  的能量分布和角度分布曲线. 该能量、角度分布曲线取自晶圆中心处. 由图 8 可知, 刻蚀阶段的 IEDs 呈现典型的双峰特征, 由于极板偏压频率较小, 离子对鞘层响应时间长, 导致离子在进入鞘层后不仅受到极板平均偏压的作用, 而且还受其相位的影响. 所以能量分布存

在双峰, 两个峰值能量对应一个周期内的最高最低偏压值. 从 IADs 分布 (图 8(b)) 可知, 86% 的  $\text{Ar}^+$  入射极板的角小于  $10^\circ$  (与极板垂直时角度为零), 因此能较好地实现各向异性的刻蚀.

表 2 为钝化过程和刻蚀过程中离子和中性粒子的通量. 在钝化过程中, Cl 自由基的通量约为  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  三种离子总和的 13 倍, 因此, Cl 自由基与 Si 的钝化反应是钝化过程中的主要反应. 在刻蚀过程中, 仅有  $\text{Ar}^+$  参与对 Si 表面的轰击, 因此能实现较为理想的原子层刻蚀.

表 2 钝化过程和刻蚀过程中离子和中性基的通量  
Table 2. Ion and neutral fluxes during passivation and etching processes.

	Ion	Flux/( $10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Passivation	$\text{Ar}^+$	1.762
	$\text{Cl}_2^+$	1.614
	$\text{Cl}^+$	1.890
	Cl Radical	69.210
Etching	$\text{Ar}^+$	21.710

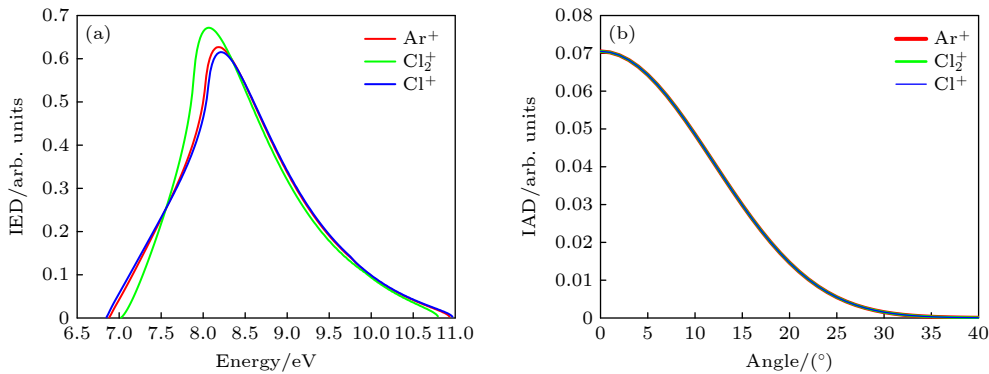


图 7 钝化过程中  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  能量分布和角度分布 (a) 能量分布; (b) 角度分布

Fig. 7. Energy distributions and angular distributions of  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$  and  $\text{Cl}^+$  during the passivation process: (a) Energy distributions; (b) angular distributions.

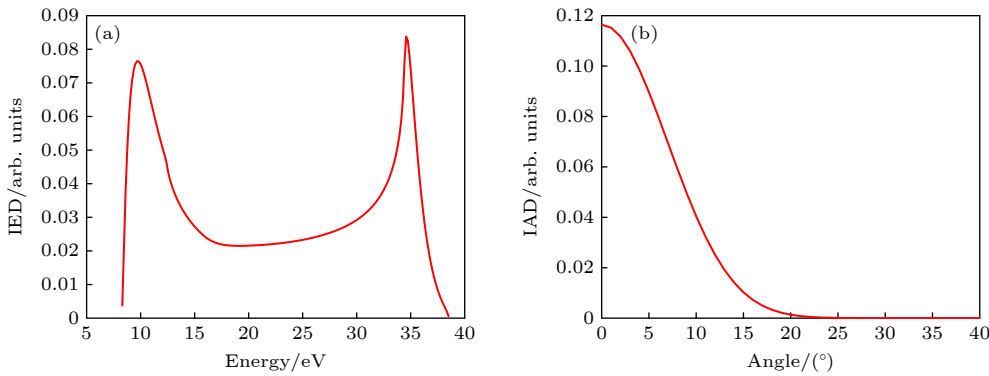


图 8 刻蚀过程中  $\text{Ar}^+$  能量分布和角度分布 (a) 能量分布; (b) 角度分布

Fig. 8. Energy distributions and angular distributions of  $\text{Ar}^+$  during the etching process: (a) Energy distributions; (b) angular distributions.

综上,在钝化和刻蚀过程中,由于腔室内离子数密度分布不均匀,离子数密度随着晶圆半径的增大而逐渐减小,因此导致离子通量随着晶圆半径的增大而减小. Cl 自由基沿晶圆径向的分布则较为均匀.

钝化过程中, Si 表层主要反应为 Cl 自由基的钝化反应,离子由于能量较小一般不会产生刻蚀,因此钝化过程的反应钝化速率不受晶圆直径的影响,钝化速度较为均匀. 刻蚀过程中,由于 Ar<sup>+</sup>在晶圆径向的不均匀,刻蚀速率随晶圆半径的增大而减小,导致晶圆边缘刻蚀完成时间延长,刻蚀速率降低<sup>[16]</sup>. 但由于 ALE 的自限性特点, Ar<sup>+</sup>能量低于 Si 的溅射能量,因此,晶圆中心完成对钝化物刻蚀后,并不会发生对硅的刻蚀,但会增加刻蚀完成的时间. 因此,如何在 ICP 腔室内生成通量与能量均匀可控的离子以提高 ALE 刻蚀速率则是 ALE 研究的另一重点方向.

### 3.2 ALE 单循环的最优时间

#### 3.2.1 硅 ALE 中的钝化过程与特性

ALE 的关键之处在于通过钝化和刻蚀过程的交替循环,实现对单原子层的刻蚀控制. 钝化过程目的是通过 Cl 自由基与表层 Si 原子反应生成溅射能量阈值更低的 SiCl<sub>x</sub> (0 < x < 4),钝化过程中的自限性反应机理能保证钝化层形成后,其深度不随时间变化. 然而,钝化反应过程中,所生成的各表层钝化物 SiCl<sub>x</sub> (0 < x < 4) 之间的质量组分比例会因各自反应概率的不同,而随时间不断变化. 因此研究表面钝化物的占比对优化 ALE 的时间具有重要意义. 图 9(a) 为 AR 为 1 的刻蚀沟槽,图 9(b) 为钝化过程中,四种钝化物各自生成占比分别为最大时的沟槽底部表面状态云图.

图 10 为刻蚀槽 AR 为 1 状态下,钝化过程中表面物质 Si, SiCl, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub> 占比随钝化反应时间的变化. 由图 10 可知, SiCl 的表面占比随反应时间的推移先增加后减小,在 t = 0.030 s 时达到了最大占比 53.00%,在 t = 0.4 s 后保持在最小值 0.65% 左右; SiCl<sub>2</sub> 的变化规律与 SiCl 类似,在 t = 0.106 s 时达到最大值 52.19%,在 t = 0.500 s 后保持在最小值 22.27% 左右; SiCl<sub>3</sub> 的表面占比随着时间的推移不断增加,在 t = 0.550 s 时最大值 75.91%,并保持在在该值附近. 这是由于 Cl 自由基与 Si 反应生成 SiCl 的概率最大, Cl 自由基与 Si 反应逐步生

成 SiCl, SiCl<sub>2</sub> 和 SiCl<sub>3</sub>. 因此在钝化反应开始时,表面钝化物的主要成分为 SiCl, 随着时间的推移, Cl 自由基逐渐与 SiCl 反应,表面 SiCl<sub>2</sub> 与 SiCl<sub>3</sub> 逐渐增多. 此外,由于 SiCl<sub>2</sub> 与 SiCl<sub>3</sub> 以及 SiCl 与 SiCl<sub>2</sub> 可以相互转化,但其转化的概率不同,所以在 t = 0.550 s 后表面三种物质占比基本维持不变,最终占比 Si:SiCl:SiCl<sub>2</sub>:SiCl<sub>3</sub> ≈ 1:1:22:76, 并与文

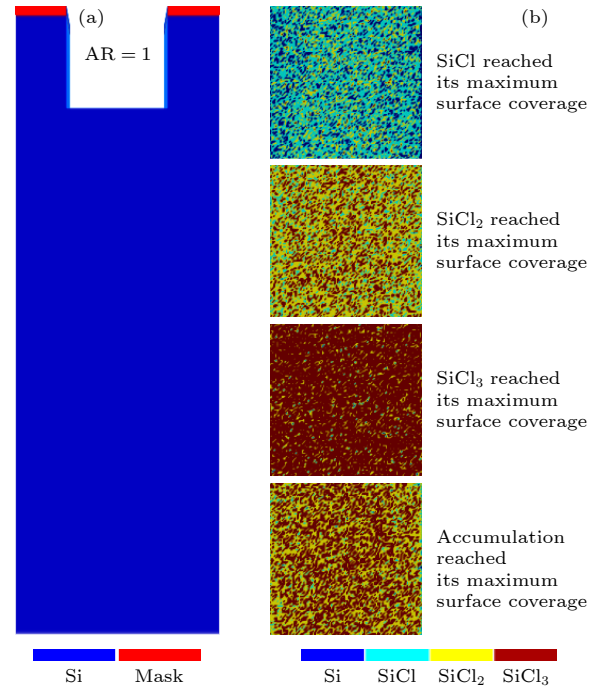


图 9 AR 为 1 的 ALE 刻蚀沟槽剖面与钝化物云图 (a) AR 为 1 的刻蚀沟槽; (b) 钝化过程中, 四种表面状态的沟槽底部云图

Fig. 9. ALE-etched trench with AR of 1 and images of passivated layer: (a) Trench profile with AR of 1; (b) images of the trench bottom showing four different surface states during passivation process.

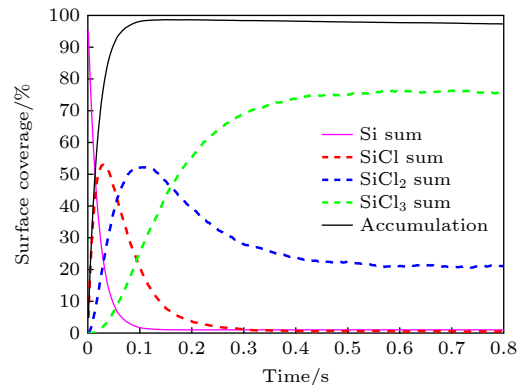


图 10 AR 为 1 状态下,钝化过程表面物质占比随时间的变化

Fig. 10. Time evolution of surface coverage during passivation process with AR of 1.

献 [5] 图 2(b) 中的结果相同, 同样验证了本文计算结果的正确性.

对于表面三种钝化物  $\text{SiCl}_x$  ( $0 < x < 4$ ) 的总和, 其表面占比随时间的推移不断增加, 在  $t = 0.148$  s 时达到最大值 98.66%, 随后缓慢减小, 并不是理想情况的 100% 钝化. 这是由于钝化过程中存在少量的低能  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$  与表层钝化物反应, 去除了表层钝化物. 另外, 虽然 Si 的表面占比随着时间推移迅速减小,  $t = 0.193$  s 时达到最小值 1.00%, 随后几乎保持不变, 由于并不是所有的 Cl 自由基都能垂直射入沟槽, 因此在沟槽直角处存在离子入射“盲区”, 所以表面存在少量 Si 原子未被钝化.

### 3.2.2 硅 ALE 的刻蚀启动时间

为了提高硅 ALE 速率, 理论上需在钝化完成后马上启动刻蚀, 而不同的表面状态下启动刻蚀对应的刻蚀时间并不相同. 因此如何判断刻蚀开启的最优时间非常重要, 以下分别对表面 SiCl 占比最多、 $\text{SiCl}_2$  占比最多、 $\text{SiCl}_3$  占比最多、三种钝化物

总和最多四种不同状态下启动刻蚀进行研究来说明. 图 11 为刻蚀槽 AR 为 1, 四种钝化状态下, 刻蚀过程中的表面物质占比随时间变化曲线. 由图 11(a) 可知, SiCl,  $\text{SiCl}_2$  和  $\text{SiCl}_3$  三种物质占比不断减小, SiCl 在  $t = 0.296$  s 时减少至 1.00%,  $\text{SiCl}_2$  在  $t = 0.110$  s 时减少至 1.00%,  $\text{SiCl}_3$  在  $t = 0.030$  s 减少至 1.00%. 三种钝化物减至最少的时间存在差异, 一方面由于三种物质在表面的占比不同, 其中 SiCl 占比最多,  $\text{SiCl}_2$  次之,  $\text{SiCl}_3$  最少; 另一方面由于三种物质与  $\text{Ar}^+$  的反应概率不同,  $\text{SiCl}_2$  与  $\text{SiCl}_3$  与  $\text{Ar}^+$  的反应概率均大于 SiCl 与  $\text{Ar}^+$  的反应概率.

同时, Si 的占比也在不断减小, 表明在刻蚀过程中 Si 与  $\text{Ar}^+$  发生了物理溅射. 而钝化物总和在  $t = 0.296$  s 时减少至 1.00%, 而此时表面还存在 17.34% 的 Si, 因此在表面 SiCl 占比最多的情况下表面并未完全钝化, 刻蚀的效果不理想.

图 11(b) 表明, 表面 SiCl,  $\text{SiCl}_2$  和  $\text{SiCl}_3$  三种物质占比分别在  $t = 0.168$  s,  $t = 0.105$  s 和  $t = 0.088$  s 减至 1.00%. 占比最大的  $\text{SiCl}_2$  减至 1.00%

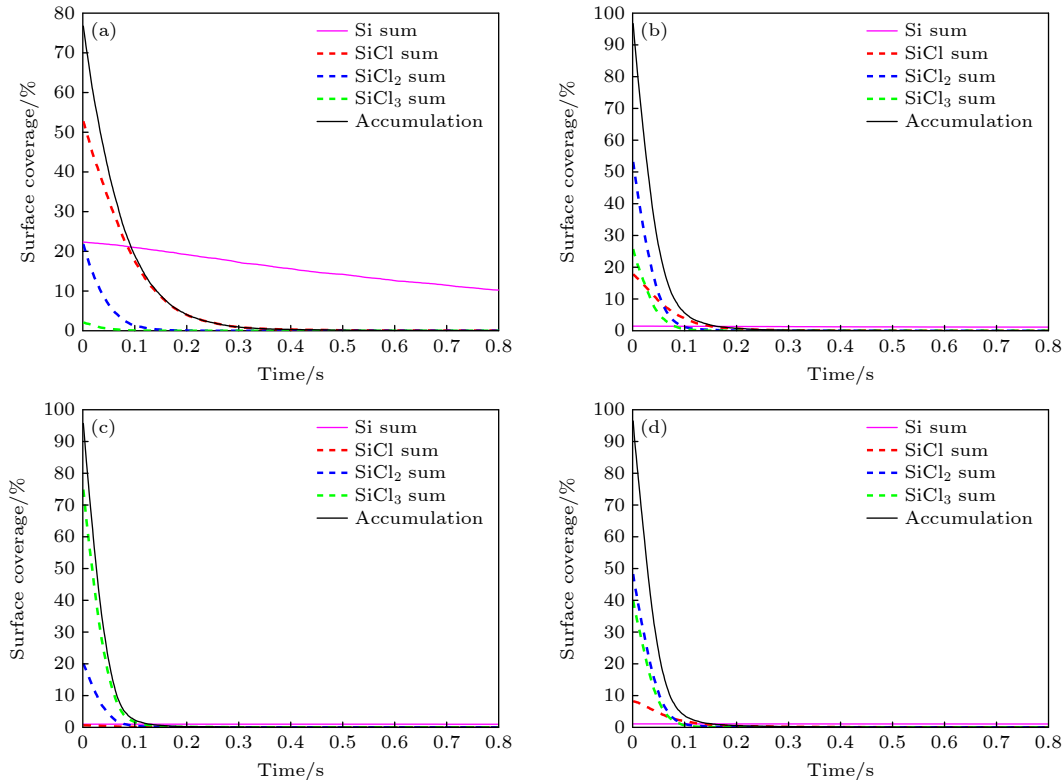


图 11 AR 为 1 状态下, 不同条件下启动刻蚀后的表面物质占比随时间的变化曲线 (a) SiCl 最多时启动; (b)  $\text{SiCl}_2$  最多时启动; (c)  $\text{SiCl}_3$  最多时启动; (d) 钝化物总和最多时启动

Fig. 11. Time evolution of surface composition during etching initiation under different conditions with AR of 1: (a) Initiation with maximum SiCl percentage; (b) initiation with maximum  $\text{SiCl}_2$  percentage; (c) initiation with maximum  $\text{SiCl}_3$  percentage; (d) initiation with maximum accumulated passivation species percentage.

的时间小于占比最小的 SiCl, 这是因为 SiCl<sub>2</sub> 生成概率大于 SiCl 生成反应概率. Si 则在 1.00% 左右, 呈现出减少十分缓慢的趋势. 这是因为 Ar<sup>+</sup> 很难运动到沟槽拐角处与其反应. 钝化物占比总和在  $t = 0.182$  s 时减少至 1.00%, 此时表面 Si 占比为 1.35%, 认为该状态下表层钝化物已被全部反应, 且 Si 残留较少, 完成了较为理想的一次 ALE 循环.

而对于图 11(c), 表面 SiCl 和 Si 占比始终小于 1.00%, 因此在该状态下钝化效果较为理想. SiCl<sub>2</sub> 和 SiCl<sub>3</sub> 分别在  $t = 0.081$  s 和  $t = 0.118$  s 减至 1.00%, 这是因为 SiCl<sub>3</sub> 占比大于 SiCl<sub>2</sub>. 表面钝化物总和在  $t = 0.128$  s 减至 1.00%, 这是因为表面钝化物占比总和受三种钝化物占比共同影响.

同样, 图 11(d) 显示表面 SiCl, SiCl<sub>2</sub> 和 SiCl<sub>3</sub> 三种物质占比分别在  $t = 0.135$  s,  $t = 0.102$  s 和  $t = 0.093$  s 减至 1.00%, 变化规律与图 11(b) 类似. 钝化物总和占比在  $t = 0.155$  s 时减少至 1.00%. 表面 Si 的变化规律与图 11(b) 类似.

表 3 为 AR 为 1 时, 不同刻蚀启动条件下, 完成 ALE 单循环所需的时间以及 Si 的残留占比. 前三行分别为不同刻蚀启动状态下的钝化时间、刻蚀时间和单循环总时间, 最后一行则为一次 ALE 循环结束后的表面 Si 残留占比. 由表 3 可知, 四种不同刻蚀启动状态中, 当 SiCl<sub>3</sub> 占比最多启动刻蚀时, 在单次 ALE 循环结束后表面 Si 残留最少, 即刻蚀效果最好, 但所需时间最长; 当 SiCl 占比最多时, 在一次 ALE 循环结束后表面 Si 残留占比最多, 刻蚀效果最差. 而当 SiCl<sub>2</sub> 占比最多时, 所需的 ALE 单循环时间最短, 其刻蚀效果相对较好, 因而硅的 ALE 过程中, 应当取 SiCl<sub>2</sub> 占比最多时开始刻蚀.

表 3 AR 为 1 状态下, 刻蚀启动条件不同时完成 ALE 单循环所需时间以及 Si 残留占比  
Table 3. Time required for completing a single ALE cycle and Si residual ratio under different etching initiation conditions with AR of 1.

Etching initiation condition (the largest percentage)	SiCl	SiCl <sub>2</sub>	SiCl <sub>3</sub>	Accumulation
Passivation time/s	0.030	0.106	0.550	0.148
Etching time/s	0.296	0.182	0.128	0.155
Total time/s	0.326	0.288	0.678	0.303
Si residual percent/%	17.34	1.35	1.00	1.09

### 3.2.3 ALE 多循环时间对比

为说明经过上述在 SiCl<sub>2</sub> 占比最多时启动刻蚀对 ALE 效率的优化效果, 从时间优化角度, 与 Ranjan 等<sup>[14]</sup> 的 ALE 结果进行对比. 图 12 给出了对 AR = 0.5, 宽度为 60 nm 的沟槽开展 ALE 与 Ranjan 等<sup>[14]</sup> 的 ALE 深度相同后的形貌对比. 图 12(a) 为刻蚀槽初始状态, 图 12(b) 为 100 个 ALE 循环后的刻蚀样貌. 图 12(b) 采用了前文所述的刻蚀条件, 在表面 SiCl<sub>2</sub> 占比最多时启动刻蚀, 在表面钝化物占比减少至 1% 时停止刻蚀, Ranjan 等<sup>[14]</sup> 采用了固定的钝化和刻蚀时间, 分别为 0.04 s 和 0.7 s. 钝化和刻蚀过程中采用的通量基本一致, 离子能量则大于本文中的离子能量, 因此其单循环刻蚀的深度较大, 所需 ALE 循环次数较少.

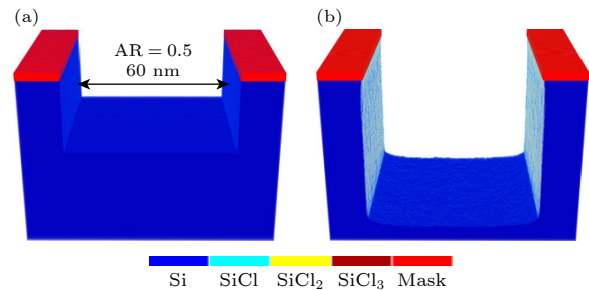


图 12 ALE 形貌 (初始 AR 为 0.5、槽宽 60 nm) (a) 初始沟槽; (b) 100 个循环后的三维 ALE 沟槽  
Fig. 12. ALE profile (initial AR of 0.5, trench width of 60 nm): (a) Initial trench; (b) 3D ALE trench after 100 cycles.

本文与 Ranjan 等<sup>[14]</sup> 在相同的槽宽和 AR 下刻蚀相同深度的 ALE 时间以及循环数如表 4 所列. 本文的每个 ALE 循环的平均钝化时间和刻蚀时间分别为 0.0239 s 和 0.245 s, 与 Ranjan 等<sup>[14]</sup> 相比单循环的钝化和刻蚀时间分别减少了 40.3% 和 65%, 总的 ALE 循环时间 (忽略了 ALE 循环之间的充排气过程) 减少了 33.89%. 因此, SiCl<sub>2</sub> 占比最多时启动刻蚀, 相比于传统的固定 ALE 过程时间, 能较好地提升 ALE 效率.

表 4 ALE 刻蚀相同深度的沟槽时间对比  
Table 4. Comparison of ALE time for trenches with the same depth.

	Total passivation time/s	Total etching time/s	Number of ALE cycles	Total ALE time/s
This paper	2.388	24.520	100	26.908
Ranjan et al. <sup>[14]</sup>	2.200	38.500	55	40.700

### 3.3 不同 AR 下的 ALE 时间变化

不同于连续性刻蚀, ALE 将钝化与刻蚀过程解耦, 在理想的离子能量角度分布下, ALE 的最终表面样貌与 AR 无关. 但钝化和刻蚀两个过程在不同的 AR 下所需的时间不同. 因而, 需研究钝化过程中, 在表面状态为  $\text{SiCl}_2$  占比最多条件下开始刻蚀时, AR 与钝化、刻蚀及其单循环所需时间的关系.

图 13 为不同刻蚀条件下的 AR 与原子层刻蚀时间的关系. 由图 13 可知, 随着 AR 的增大, ALE

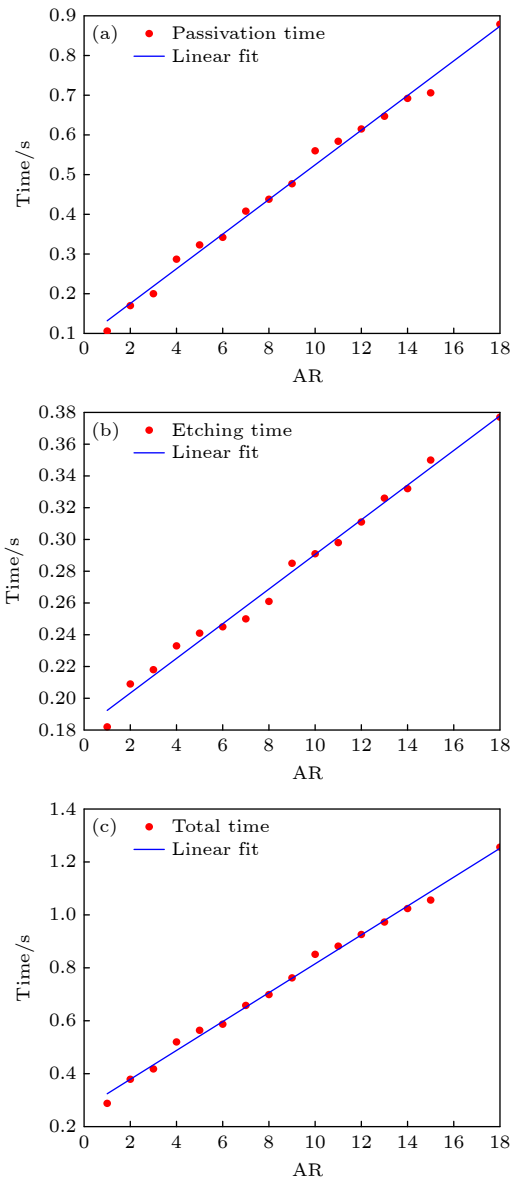


图 13  $\text{SiCl}_2$  占比最多时开始刻蚀所产生的 AR 与 (a) 原子层钝化时间、(b) 刻蚀时间和 (c) ALE 单循环时间的变化关系

Fig. 13. Evolution of AR with (a) passivation time, (b) etching time, (c) ALE cycle time in the case of  $\text{SiCl}_2$  dominant etching.

过程中关于钝化、刻蚀及其单循环所需时间均与 AR 基本呈线性关系.

表 5 为 AR 与原子层刻蚀时间线性拟合的 RMSE 和  $R^2$ . 钝化时间、刻蚀时间和总时间三者与 AR 线性拟合的均方根误差均小于 0.02, 决定系数均大于 0.99. 因而, ALE 钝化时间、刻蚀时间和总时间与 AR 的关系呈线性变化.

表 5 AR 与原子层刻蚀时间线性拟合的均方根误差 (root mean square error, RMSE) 和决定系数  
Table 5. Root mean square error (RMSE) and coefficient of determination for linear fitting of AR with atomic layer etching time.

Time	Passivation time	Etching time	Total time
RMSE	0.018079	0.0052829	0.019098
$R^2$	0.99271	0.99007	0.99478

这是因为钝化过程中, Cl 自由基角度为空间均匀分布, 随着沟槽深度的增加, 运动到沟槽底部的 Cl 自由基角度逐渐减小, 因此钝化时间随之增加; 另一方面, Cl 自由基运动速度基本不变, 随着 AR 增加, 它们到达沟槽底部的运动时间基本与其成线性关系而增大 (图 13(a)). 另外, 刻蚀过程中,  $\text{Ar}^+$  以一定的角度从沟槽顶部发射, 刻蚀槽深度随着 AR 的增加而增大, 入射到沟槽底部的  $\text{Ar}^+$  数量也随之减少, 因此刻蚀的时间不断增大, 且拟合结果表明两者基本呈线性关系. ALE 单循环的时间为钝化时间与刻蚀时间之和. 由于钝化时间和刻蚀时间与 AR 均呈现线性相关, 所以 ALE 循环时间同样与 AR 线性相关.

另外, 由图 13 还可知, 刻蚀过程中, 线性拟合曲线的斜率为 0.0111, 钝化过程中, 线性拟合曲线的斜率为 0.0436, 大于刻蚀时间斜率, 表明随着 AR 的增大, 钝化时间增加速度远大于刻蚀时间增加速度. 这是因为  $\text{Ar}^+$  的角度分布较为集中, 86% 的  $\text{Ar}^+$  角度小于  $10^\circ$ , 如图 8(b) 所示, 而 Cl 自由基不带电而在鞘层运动不受电磁场影响, 其角度分布为空间均匀分布, 所以在相同的 AR 下, 相同时间内运动到沟槽底部的  $\text{Ar}^+$  数大于 Cl 自由基数. 因此, 硅的 ALE 过程中, 钝化过程对原子层刻蚀速率的影响大于刻蚀过程的影响.

## 4 结 论

随着半导体器件关键尺寸的不断减小, 实现原

子级分辨率成为等离子体刻蚀的发展方向, ALE 是实现这一要求的关键技术. 本文研究了在 Ar/Cl<sub>2</sub> 和 Ar 感性耦合等离子体放电条件下, Si 的 ALE 流程中的刻蚀最优时间以及不同 AR 条件下的 ALE 单循环时间的变化规律. 结果表明:

在钝化阶段, 随着时间的增加, SiCl 和 SiCl<sub>2</sub> 占比先增加后减少, SiCl<sub>3</sub> 占比不断增加, 最后三种物质占比保持不变; 当表面状态 SiCl<sub>2</sub> 占比最多时启动刻蚀, 则刻蚀完成后的表面状态相对较好, 刻蚀时间相对较短; 多 ALE 循环后的刻蚀效率相较于固定 ALE 时间有较大提升, ALE 循环时间 (刻蚀速度) 与 AR 基本呈线性变化关系; 随着刻蚀深度的增加, 钝化过程对原子层刻蚀速率的影响大于刻蚀过程对原子层刻蚀速率的影响.

## 参考文献

- [1] Jung J, Kim K 2023 *Materials* **16** 3611
- [2] Hao Q, Kim P, Nam S K, Kang S Y, Donnelly V M 2023 *J. Vac. Sci. Technol., A* **41** 032605
- [3] Eliceiri M, Rho Y, Li R, Grigoropoulos C P 2023 *J. Vac. Sci. Technol., A* **41** 022602
- [4] Ma X, Zhang S, Dai Z, Wang Y 2017 *Plasma Sci. Technol.* **19** 085502
- [5] Huard C M, Zhang Y, Sriraman S, Paterson A, Kanarik K J, Kushner M J 2017 *J. Vac. Sci. Technol., A* **35** 031306
- [6] Horiike Y, Tanaka T, Nakano M, Iseda S, Sakaue H, Nagata A, Shindo H, Miyazaki S, Hirose M 1990 *J. Vac. Sci. Technol., A* **8** 1844
- [7] Matsuura T, Murota J, Sawada Y, Ohmi T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2803
- [8] Imai S, Haga T, Matsuzaki O, Hattori T, Matsumura M 1995 *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **34** 5049
- [9] Kim J K, Cho S I, Lee S H, Kim C K, Min K S, Kang S H, Yeom G Y 2013 *J. Vac. Sci. Technol., A* **31** 061310
- [10] Song E J, Kim J H, Kwon J D, Kwon S H, Ahn J H 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 106505
- [11] Goodyear A, Cooke M 2017 *J. Vac. Sci. Technol., A* **35** 01A105
- [12] Yoon M Y, Yeom H J, Kim J H, Chegal W, Cho Y J, Kwon D C, Jeong J R, Lee H C 2021 *Phys. Plasmas* **28** 063504
- [13] Nakamura S, Tanide A, Kimura T, Nadahara S, Ishikawa K, Oda O, Hori M 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 043302
- [14] Ranjan A, Wang M, Sherpa S D, Rastogi V, Koshiishi A, Ventzek P L G 2016 *J. Vac. Sci. Technol., A* **34** 031304
- [15] Agarwal A, Kushner M J 2009 *J. Vac. Sci. Technol., A* **27** 37
- [16] Huard C M, Lanham S J, Kushner M J 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 155201
- [17] He P N, Ning J P, Qin Y M, Zhao C L, Gou F J 2011 *Acta Phys.* **60** 045209 (in Chinese) [贺平逆, 宁建平, 秦尤敏, 赵成利, 苟富均 2011 物理学报 **60** 045209]
- [18] Vella J R, Humbird D, Graves D B 2022 *J. Vac. Sci. Technol., B* **40** 023205
- [19] Sui J, Zhang S, Liu Z, Yan J, Dai Z 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 666
- [20] Ge J 2014 *M. S. Thesis* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [葛婕 2014 硕士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [21] Brezmes A O, Bretkopf C 2015 *Vacuum* **116** 65
- [22] Liu Z L, Jing X B, Yao K L 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1899
- [23] Yang H J, Song Y X, Zheng S L, Jia P F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208201 (in Chinese) [杨宏军, 宋亦旭, 郑树琳, 贾培发 2013 物理学报 **62** 208201]
- [24] Gao Y F, Song Y X, Sun X M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048201 (in Chinese) [高扬福, 宋亦旭, 孙晓民 2014 物理学报 **63** 048201]
- [25] Zheng S L, Song Y X, Sun X M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108201 (in Chinese) [郑树琳, 宋亦旭, 孙晓民 2013 物理学报 **62** 108201]
- [26] Huard C M, Zhang Y, Sriraman S, Paterson A, Kushner M J 2017 *J. Vac. Sci. Technol., A* **35** 05C301
- [27] Han J, Pribyl P, Gekelman W, Paterson A, Lanham S J, Qu C, Kushner M J 2019 *Phys. Plasmas* **26** 103503
- [28] Kushner M J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194013

# Rate optimization of atomic layer etching process of silicon

Bai Sheng-Bo    Chen Zhi-Hua<sup>‡</sup>    Zhang Huan-Hao<sup>†</sup>    Chen Gao-Jie  
Cao Shi-Cheng    Zhang Sheng-Bo

(Key Laboratory of Transient Physics, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

( Received 21 June 2023; revised manuscript received 11 August 2023 )

## Abstract

With the shrink of critical dimensions of semiconductor devices to a few nanometers, atomic layer etching (ALE) has become an important technique to achieve single-atom resolution. The ALE can divide plasma etching into two self-limiting reaction processes: passivation process and etching process, allowing for the sequential removal of material atomic layer by layer. Therefore, it encounters the problem of low etch rate. In this work, the variation in surface substance coverage during the passivation process and the etching process are investigated numerically to optimize both the passivation duration and the etching duration. A coupled model integrating a two-dimensional inductively coupled plasma discharge chamber model, a one-dimensional sheath model, and a three-dimensional etching trench model is developed and used to investigate the optimal time for one single cycle ALE of silicon through the use of Ar/Cl<sub>2</sub> gases under the condition of Ar inductively coupled plasma discharge. The results indicate that during the passivation stage, the surface coverage of SiCl and SiCl<sub>2</sub> initially increase with time going by and then decrease, while the surface coverage of SiCl<sub>3</sub> continuously increases, and eventually, the surface coverage of these three species stabilize. When the surface is predominantly covered by SiCl<sub>2</sub>, it is the optimal time to trigger the etching process, which induces a relatively favorable surface state and a relatively short etching time. Comparing with typical ALE etching techniques, the time of our optimal ALE single cycle is shortened by about 33.89%. The ALE cycle time (etching rate) exhibits a linear relationship with the aspect ratio. Additionally, the duration of the passivation process and etching process increase linearly with the aspect ratio or etch depth increasing. Moreover, as the etch depth increases, the effect of the passivation process on the ALE rate becomes more significant than that of the etching process.

**Keywords:** atomic layer etching, passivation and etching time, the component of passivated layer, aspect ratio

**PACS:** 52.77.Bn, 52.65.-y, 81.65.Cf

**DOI:** [10.7498/aps.72.20231022](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231022)

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhanghuanhao@njust.edu.cn](mailto:zhanghuanhao@njust.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [chenzh@njust.edu.cn](mailto:chenzh@njust.edu.cn)



## 硅原子层刻蚀流程的速率优化

白胜波 陈志华 张焕好 陈高捷 曹世程 张升博

### Rate optimization of atomic layer etching process of silicon

Bai Sheng-Bo Chen Zhi-Hua Zhang Huan-Hao Chen Gao-Jie Cao Shi-Cheng Zhang Sheng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 215214 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231022

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231022>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 硅异质结太阳能电池中钝化层和发射层的优化设计

Design and optimization of passivation layers and emitter layers in silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2021, 70(18): 188401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210674>

#### 多孔材料的低温刻蚀技术

Cryogenic etching of porous material

物理学报. 2021, 70(9): 098104 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202245>

#### Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>钝化层对横向PNP双极晶体管电离辐射损伤的影响机理

Impact of nitride passivation layer on ionizing irradiation damage on LPNP bipolar transistors

物理学报. 2018, 67(16): 168501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172215>

#### 阳极磁屏蔽对阳极层霍尔推力器内磁极刻蚀的影响

Effect of anode magnetic shield on inner magnetic pole etched in anode layer Hall thruster

物理学报. 2019, 68(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190654>

#### 钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

#### U型槽刻蚀工艺对GaN垂直沟槽型金属-氧化物-半导体场效应晶体管电学特性的影响

Effect of U-shape trench etching process on electrical properties of GaN vertical trench metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2020, 69(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191850>