

半导体制程设备铝合金涂层 腐蚀失效行为研究进展

赵阳, 王宇航, 张涛, 王福会
(东北大学 数字钢铁全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 在半导体制程设备中,在高温、真空、强腐蚀性气体及其等离子体耦合作用下,铝合金涂层极易发生失效。在氯基等离子体中,阳极氧化涂层极易被刻蚀去除, Y_2O_3 涂层的刻蚀速率约为阳极氧化涂层的 1/50; 在氟基等离子体中,阳极氧化涂层和 Y_2O_3 涂层均存在氟化物层剥落导致的颗粒问题。通过调节电解液的成分/温度、制备纯铝层可提高阳极氧化涂层的耐蚀性能,提高 Y_2O_3 涂层的致密性同样可降低涂层的刻蚀速率,结合远程等离子体清洗技术,避免带电粒子轰击腔室材料,可显著减少反应腔室中颗粒的产生。在刻蚀和薄膜沉积过程中,腔室表面成分发生变化,进而改变等离子体状态,将引发多种工艺缺陷。

关键词: 半导体制程设备; 阳极氧化涂层; Y_2O_3 涂层; 腐蚀失效行为; 卤素气体; 等离子体
中图分类号: TG 178 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2025)03-0028-18

Research Progress on the Corrosion Failure Behavior of Coatings on Aluminum Alloy for Semiconductor Fabrication Equipment

ZHAO Yang, WANG Yu-hang, ZHANG Tao, WANG Fu-hui

(State Key Laboratory of Digital Steel, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Tao, E-mail: zhangtao@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In the semiconductor fabrication equipment, the coatings on aluminum alloy often fail due to the coupling effect of high-temperature, vacuum and aggressive gases, including their plasma. In the chlorine-based plasma, the anodized coating has a high etching rate, leading to rapid removal, while the etching rate of Y_2O_3 coatings is approximately one in 50 of that of the anodized coating. In the fluorine-based plasma, both the anodized coating and Y_2O_3 coatings experience particle contamination due to the fluoride layer peeling. The corrosion resistance of the anodized coating can be significantly enhanced by adjusting the composition and temperature of the electrolyte or depositing a pure aluminum layer on the aluminum alloy surface. Additionally, improving the density of Y_2O_3 coatings can reduce their etching rate. Combining these strategies with remote plasma cleaning techniques can minimize the impact of charged particles on chamber materials, significantly reducing particle contamination in the reaction chamber. During the etching and thin film deposition processes, changes in the chamber surface composition can alter the plasma state, leading to various process defects.

Key words: semiconductor fabrication equipment; anodized coating; Y_2O_3 coating; corrosion fatigue behavior; halogen gas; plasma

半导体芯片不仅是传统消费电子产品的核心,更是人工智能、超级计算机等新兴技术发展的基石^[1]。近年来集成电路制造产业的设备支出持续增加,而光刻、等离子体刻蚀和薄膜沉积设

收稿日期: 2024-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52371055)。

作者简介: 赵阳(1989—),男,辽宁鞍山人,东北大学副教授,博士生导师;张涛(1977—),男,辽宁阜新人,东北大学教授,博士生导师。

备约占设备总支出的80%^[2-3].由于各行业对计算能力的需求急剧增加,集成电路的晶体管密度不断提高,晶体管特征尺寸已缩减至5 nm以下.典型的集成电路制造工艺流程如图1所示^[4],包括薄膜沉积、涂布光刻胶、曝光、显影、等离子体刻蚀和去除光刻胶等步骤,其中薄膜沉积、等离子体刻蚀等工艺中广泛使用等离子体,而薄膜沉积的均匀性和等离子体刻蚀的加工精度对制造高性能、高良品率的半导体芯片至关重要.因此,先进等离子体加工设备作为信息与通讯技术发展突破的重要基础,其国产化势在必行^[5-7].

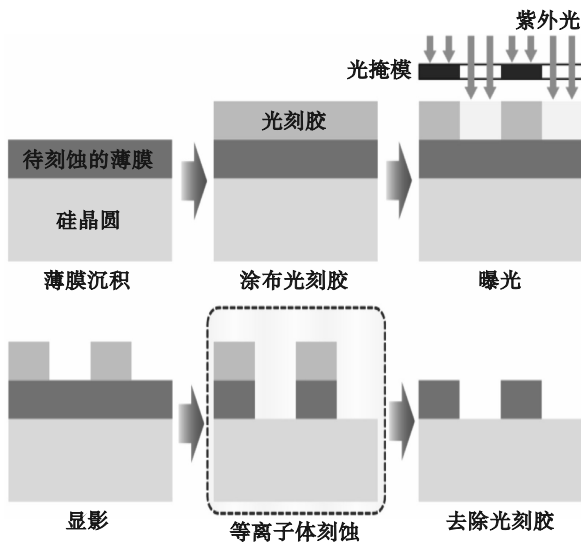


图1 集成电路制造工艺流程图^[4]

Fig. 1 Flow chart of the integrated circuit fabrication process^[4]

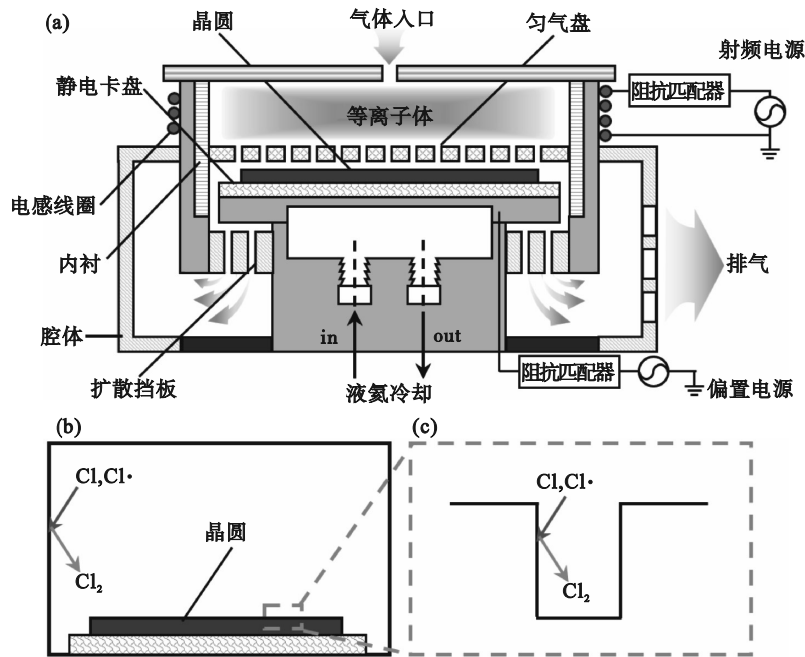
1 半导体制程设备部件材料的服役环境特点

等离子体增强薄膜沉积和等离子体刻蚀设备的构造相似,而等离子体刻蚀使用的卤素气体侵蚀性强、射频源功率大,反应腔室内的腐蚀环境更为严苛.等离子体刻蚀作为集成电路制造流程中最复杂的工艺,利用卤素气体及其等离子体选择性去除晶圆表层的薄膜(包括Al, W, SiO₂, SiN, AlN, GaN等),将光刻胶表面的图形转印至晶圆表面.在等离子体刻蚀过程中,反应腔室内的部件同样会遭受卤素气体及其等离子体的侵蚀.

图2为电感耦合等离子体刻蚀腔室的剖面示意图^[8],在等离子体刻蚀过程中,反应腔室上部的电子被电感线圈加速,高速撞击卤素气体分子使其电离形成离子和自由基(Cl·, BCl·, F·, CF₃·).

卤素气体及其等离子体通过匀气盘后均匀分散至晶圆表面,并经过扩散挡板流入下游腔室.当卤素原子/离子吸附至反应腔室和晶圆表面时,表面催化复合反应可在数毫秒之内完成,故流入扩散挡板和下游腔室的气相物质主要为卤素气体^[9-11].因此,反应腔室内不同位置的腐蚀介质类型有明显差异,匀气盘、腔室内衬和静电卡盘等部件会遭受等离子体轰击,而与挡板和腔体接触的主要为未电离气体(HCl, Cl₂, HBr, NF₃等)^[12-13].此外,当反应腔室内的部件发生腐蚀后,需使用酸性溶液清洗部件表面累积的腐蚀产物,其详细操作流程如表1所示^[14].因此,半导体制程设备用铝合金涂层所处的服役环境,其特点包括:①高温(60~200 °C)将导致涂层中存在较大的热应力,并且增大腐蚀产物的饱和蒸气压;②在低压(5~600 Pa)环境中,当腐蚀产物饱和蒸气压达到腔室压力后,腐蚀产物将剧烈气化,导致涂层表面无腐蚀产物保护;③卤素气体及其等离子体与酸性溶液的腐蚀^[17-19].

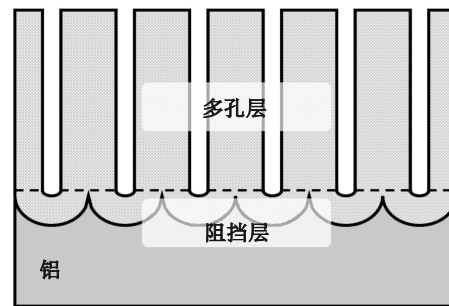
近年来,AA6061-T6铝合金因其强度适中、易于加工且耐蚀性能优良,被广泛用于制造等离子体加工设备的反应腔室部件^[13].等离子体刻蚀利用卤素气体及其等离子体从晶圆表面去除材料,形成具有特定深度和形状的结构.然而,在刻蚀过程中反应腔室内的部件同样会遭受卤素气体及其等离子体的腐蚀,当部件表面发生腐蚀后,累积的腐蚀产物部分剥落形成颗粒,吸附至晶圆表面的大颗粒将导致相邻的电路短路,进而降低芯片的良品率^[14,20].先进制程芯片的特征尺寸(5 nm以下)不断缩小,对等离子体加工设备的精度和腔室洁净度要求极高,由腔室材料腐蚀引发的颗粒污染、刻蚀偏移等问题逐渐引起了大家的关注^[21-22].虽然湿法化学清洗可去除反应腔室内的腐蚀产物,但需将设备停机并拆卸部件后进行清洗,清洗耗时约0.5 d,频繁进行湿法化学清洗将大幅增加设备停机时间,降低芯片产量,并且半导体制造厂中有数量庞大的设备,进行湿法清洗将带来巨额开支^[23-24].因此,具备优异耐蚀性能的腔室材料对提高芯片良品率和产量至关重要^[25].为延长反应腔室部件的使用寿命,并提高芯片良品率及产量,通常需要在铝合金表面制备保护性涂层,如阳极氧化、大气等离子体喷涂/气溶胶沉积Y₂O₃等^[26-29].

图2 电感耦合等离子体刻蚀腔室示意图^[8]Fig. 2 Schematic of the inductively-coupled plasma etching chamber^[8]

(a)—腔室结构剖面；(b)—反应腔室的原子复合过程；(c)—晶圆表面的原子复合过程。

表 1 湿法擦拭/清洗步骤^[14-16]Table 1 Wet wiping/cleaning procedures^[14-16]

湿法擦拭流程	湿法清洗流程
1. 启动腔室清洁	1. 启动腔室清洁
2. 冷却腔室	2. 冷却腔室
3. 泄压开腔	3. 泄压开腔
4. 湿洁净布擦拭面板	4. 拆卸腔室部件
5. 使用N ₂ 干燥面板	5. 在清洗溶液中浸泡腔室部件
6. 关闭腔室	6. 烘干腔室部件
7. 加热腔室	7. 更换腔室部件
8. 腔室检漏	8. 关闭腔室
9. 刻蚀/沉积工艺验证	9. 加热腔室
10. 恢复运行	10. 腔室检漏
	11. 刻蚀/沉积工艺验证
	12. 恢复运行

挡层,上层多孔层由空心柱形的小单元组成^[17].图3 多孔阳极氧化铝的截面示意图^[17]Fig. 3 Cross-sectional schematic of the porous anodized aluminum^[17]

2 半导体制程设备用铝合金阳极氧化涂层

2.1 等离子体环境中阳极氧化涂层的腐蚀

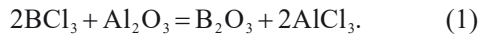
阳极氧化涂层具有耐蚀/耐磨损性能好、结合力强、生产便捷、成本较低、适用于不同尺寸部件等优点,常被用作等离子体加工设备中零部件的防护涂层,如真空腔室、气体分配板、聚焦环等^[13,18].如图3所示,阳极氧化铝是一种自有序的多孔材料,其靠近铝合金基体的部分为致密的阻

在晶圆刻蚀/薄膜沉积等加工过程中大量使用Cl₂,BCl₃,SF₆,NF₃,HBr等侵蚀性气体,因而在实际服役过程中,腔室及腔室内各部件表面的阳极氧化涂层要经受侵蚀性气体的化学腐蚀、带电粒子的物理轰击,并且在刻蚀、清洗等流程中各部件的工作温度较高,如在等离子体刻蚀时,阳极氧化气体分配板的表面温度可达200℃,腔室侧壁的温度达120℃以上^[16],因此,加工设备每次开启/关闭等离子体,腔室及腔室内各部件均进行了1次升降温循环^[17].在等离子体加工过程中,阳极氧化涂层需经受化学腐蚀、物理轰击及升降温循环,其失效将导致芯片产量的损失,需进一步提高阳极氧化涂层的综合性能,以满足随晶体

管特征尺寸缩减而日益增长的性能需求。

2.1.1 氯基等离子体环境下阳极氧化涂层的腐蚀

在金属铝的等离子体刻蚀过程中,阳极氧化涂层会发生严重的腐蚀,在刻蚀设备中处理1800片晶圆后,腔室内表面的阳极氧化涂层便被完全去除(图4)。在进行金属铝刻蚀后,阳极氧化涂层发生了严重的均匀腐蚀。刻蚀金属铝通常使用Cl₂/BCl₃等离子体,其中BCl₃可与Al₂O₃发生化学反应,其反应方程式如下:



式(1)主要用于去除铝表面的原生氧化铝膜层,以提高金属铝的刻蚀速率^[30-32]。如图5所示,在Cl₂等离子体中,阳极氧化涂层的刻蚀速率几乎为0,通入BCl₃后,其刻蚀速率随BCl₃流量的增大而明显增加。由于视窗镜/晶圆处的等离子体密度较大,在BCl₃气体和等离子体轰击的协同作用下,所在位置的阳极氧化涂层刻蚀速率明显高于腔室侧壁处^[18,33-35]。

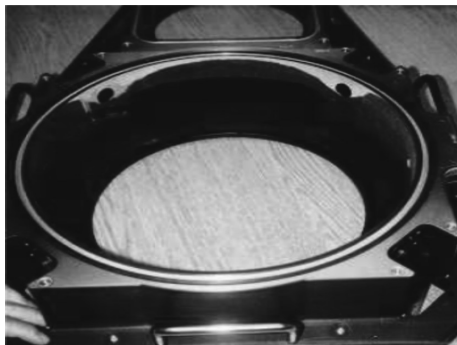


图4 加工1800片晶圆后金属铝刻蚀腔室的宏观形貌^[18]
Fig. 4 Macro-morphology of the aluminum etching chamber after 1800 wafer fabrications^[18]

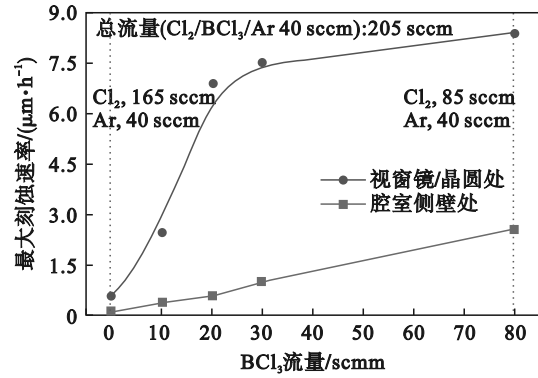


图5 不同位置阳极氧化涂层的刻蚀速率随BCl₃流量的变化^[18]

Fig. 5 Variations of the etching rate for the anodized coating with BCl₃ gas flow at different positions^[18]

2.1.2 氟基等离子体环境下阳极氧化涂层的腐蚀

CF₄, C₂F₆, C₄F₈, NF₃, SF₆等气体广泛用于Si和石英的等离子体刻蚀^[36-37]、刻蚀腔室中Si刻蚀副产物(SiO_xCl_y)的清洗^[38]、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)腔室表面沉积副产物(SiO₂, Si₃N₄)的清洗^[39]。在氟基等离子体刻蚀过程中,腔室表面的阳极氧化涂层腐蚀速率较慢,但其与氟化物气体/氟自由基发生反应,形成难以气化的腐蚀产物层(AIF_x/AlOF)^[18]。图6a为洁净的阳极氧化涂层腔室,图6b为经历300h生产后的阳极氧化涂层腔室,可见腔室内表面生成了大量的AIF_x腐蚀产物^[17]。随腐蚀产物层厚度增加,膜层内应力、膜层与腔壁界面处的应力逐渐增大,将导致部分腐蚀产物剥离形成颗粒并污染晶圆,因此需对腔室进行维护,以清除表面附着着的AIF_x腐蚀产物层。

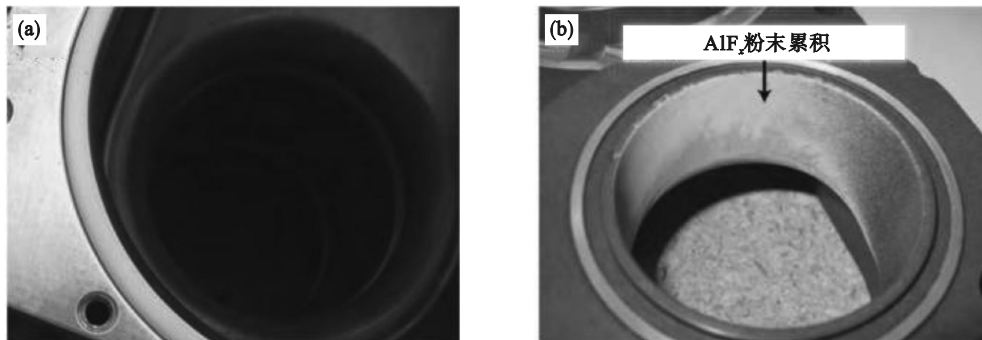


图6 阳极氧化涂层腔室的宏观形貌

Fig. 6 Macro-morphology of the anodized coating chamber^[17]

(a)—洁净的阳极氧化涂层腔室;(b)—被AIF_x腐蚀产物覆盖的阳极氧化涂层腔室^[17]。

在晶圆刻蚀/薄膜沉积过程中,每次开启等离子体加工晶圆时,腔室及腔室内的部件均会被加

热,加工完成关闭等离子体后又会降温,因此每次开启/关闭等离子体均对腔室及腔室内的部件

进行了 1 次升降温循环,而铝合金的热膨胀系数 ($23.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 与氧化铝的热膨胀系数 ($6.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 差异极大,加热温度过高产生的热应力足以使阳极氧化涂层开裂,暴露出底部的铝合金,如图 7 所示^[17,40].将阳极氧化涂层试样加热至 120, 160, 200 $^\circ\text{C}$ 并保温 10 min,随后空冷至室温放置 10 min,此为 1 次升降温循环,对试样进行 50 次升降温循环后观察涂层的形貌.图 8 为阳极氧化涂层在不同温度下经历 50 次升降温循环后的表面形貌,在 120, 160 $^\circ\text{C}$ 进行升降温循环时,涂层表面的裂纹相对较小,但裂纹似乎已贯穿多孔层并扩展至阻挡层,在 200 $^\circ\text{C}$ 时,阳极氧化涂层表面形成了大量相互连接的裂纹.

阳极氧化涂层中致密的阻挡层可有效阻挡等离子体,保护底部的铝合金基体,然而阻挡层的缺陷可能成为阳极氧化涂层失效的诱因.如图 9 所示,当腔室中的阳极氧化涂层自身存在缺陷或因热应力、粒子轰击开裂时,F 自由基可穿过涂层与铝合金接触并发生反应. NF_3 等离子体刻蚀过程中阳极氧化涂层的失效过程如下:①经历多

次升降温循环后,阳极氧化涂层表面形成大量裂纹(图 10a);②F 自由基通过裂纹穿透阳极氧化涂层与铝合金基体接触,反应生成 AlF_x 腐蚀产物(图 10b);③随刻蚀过程持续进行,F 自由基持续与铝合金发生反应,生成大量的 AlF_x 腐蚀产物堆积在涂层表面,形成较厚的腐蚀产物层(图 10c),此时需对腔室进行清理,以避免腐蚀产物剥离形成颗粒^[17].

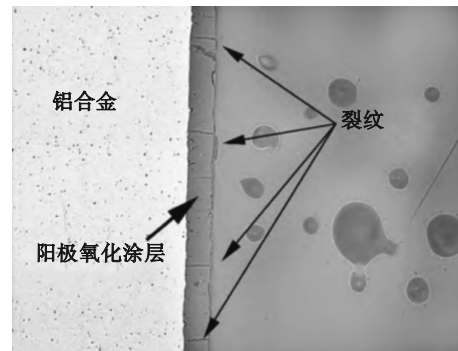


图 7 阳极氧化涂层开裂的截面形貌^[17]
Fig. 7 Cross-sectional morphology of the cracked anodized coating^[17]

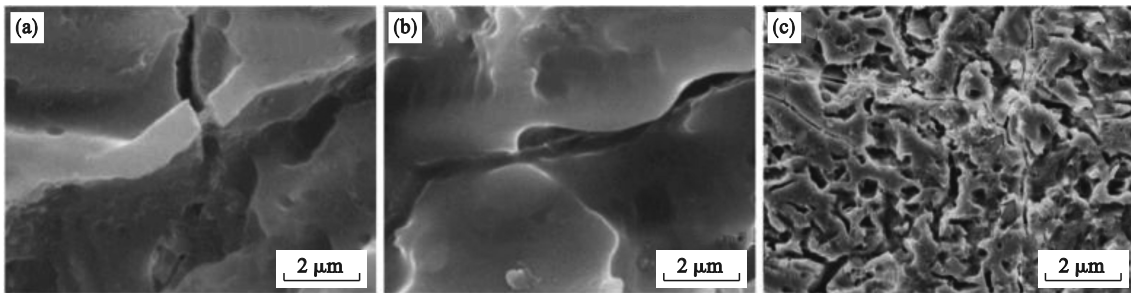


图 8 阳极氧化涂层在不同温度下经历热循环测试后的表面形貌^[16]

Fig. 8 Surface morphology of the anodized coating treated by thermal cycling tests at various temperatures^[16]
(a)—120 $^\circ\text{C}$; (b)—160 $^\circ\text{C}$; (c)—200 $^\circ\text{C}$.

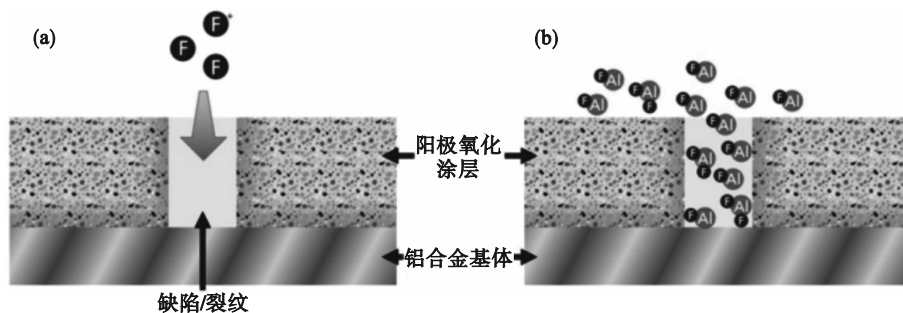


图 9 F 自由基通过阳极氧化涂层的缺陷/裂纹与铝合金基体反应的截面示意图^[17]

Fig. 9 Cross-sectional schematic illustrating fluorine radicals penetrating the defects/cracks in the anodized aluminum and reacting with the aluminum substrate^[17]

(a)—F 自由基穿过涂层; (b)—F 自由基与基体反应生成氟化铝.

2.2 干法等离子体清洗阳极氧化涂层表面的氟化产物

由于氟基等离子体清洗腔室后,腔室侧壁、

视窗镜及花洒等部件表面均被 AlF_x 覆盖,腔室仍然存在刻蚀偏移、膜层沉积不均、颗粒剥落及金属污染等问题,因此需对腔室进一步清洗,去除

或减少腔室内的 AlF_x . 为降低腔室部件的湿法化学清洗频率, 众多设备厂商尝试使用干法等离子体定期清洗腔室. 为减少氟基等离子体清洗过程中 AlF_x 腐蚀产物的生成, 设备供应商尝试提高 SF_6 等离子体清洗时的腔室压力, 以降低带电粒子轰击腔室的能量. 如图 11 所示, 将 SF_6 等离子体清洗时的腔室压力从 2.66 Pa 提高至 11.31 Pa 后,

腔室表面的 AlF_x 累积速率并无明显变化, 并且纯 Cl_2 等离子体无法有效清洗 AlF_x (图 11 步骤 (d)). Outka 等^[41] 尝试使用含 BCl_3 等离子体清洗腔室中的 AlF_x , 为了保证在等离子体环境中 BCl_3 不发生解离, 以 BCl_3 分子的形式与 AlF_x 发生化学反应, 在清洗气体中加入了大量的 Cl_2/Ar , 以抑制 BCl_3 分子的解离.

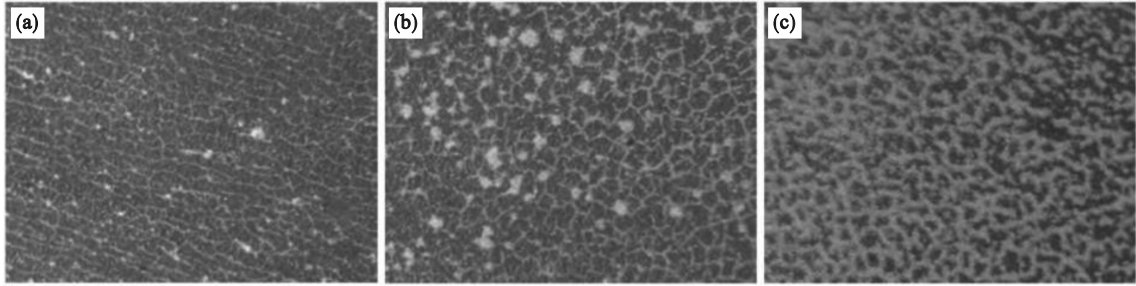
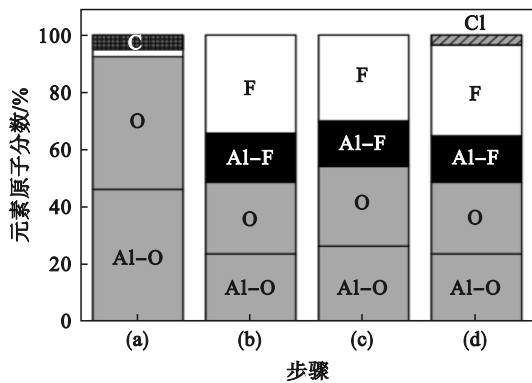


图 10 阳极氧化涂层的失效过程^[17]

Fig. 10 Failure processes of the anodized coating^[17]

(a) — 裂纹萌生; (b) — 裂纹处生成 AlF_x 腐蚀产物; (c) — AlF_x 腐蚀产物大量堆积.



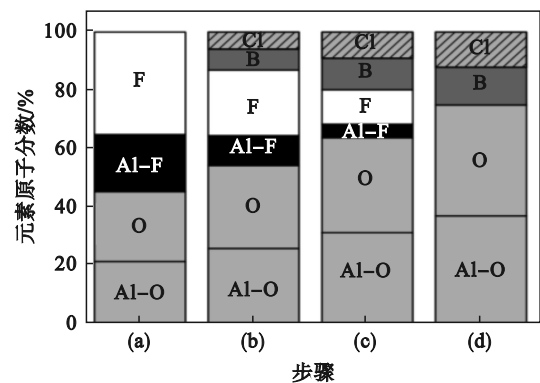
注: (a) 为清洗前的 Al_2O_3 试样; (b) 为 SF_6/O_2 等离子体清洗, 腔室压力为 2.66 Pa; (c) 为腔室压力为 11.31 Pa; (d) 为纯 Cl_2 等离子体清洗, 腔室压力为 1.33 Pa、射频源功率为 450 W.

图 11 Al_2O_3 试样化学成分的变化^[42]

Fig. 11 Chemical composition changes of the Al_2O_3 sample^[42]

如图 12 所示, 首先利用 SF_6/O_2 等离子体 (12.66 Pa, 800 W) 对试样进行处理, 将表面形成 AlF_x 的试样暴露于 BCl_3/Ar 等离子体中 10, 20, 40 s. 随 BCl_3/Ar 等离子体处理时间延长, Al-F 的占比明显减少, 当时间延长至 40 s 时, Al-F 完全消失, 表明含 BCl_3 等离子体可以有效刻蚀 AlF_x 膜层. 然而, 由于以下几个问题, 含 BCl_3 等离子体不适合用作阳极氧化涂层腔室及 Al_2O_3 视窗镜的清洗: ①经 BCl_3/Ar 等离子体处理后, 试样表面出现了 B_2O_3 膜层, 且膜层的厚度随等离子体处理时间延长而增大, 因此在进行晶圆加工之前需除去腔室中的硼化物, 若添加一道无氟等离子体清洗工

序来除去腔室中的硼化物, 将使腔室的清洗流程复杂化, 同时增加了清洗腔室的成本; ② BCl_3 气体易在腔室表面发生沉积, 形成 BCl_x 膜层, 使用时需添加 Cl_2/Ar 等气体进行稀释, 然而稀释后的含 BCl_3 等离子体刻蚀速率相对较慢; ③在金属铝刻蚀过程中, BCl_3 被用作去除铝表面的原生氧化铝膜层, 因此, 腔室侧壁的阳极氧化涂层和 Al_2O_3 视窗镜将被刻蚀^[30,32,43].



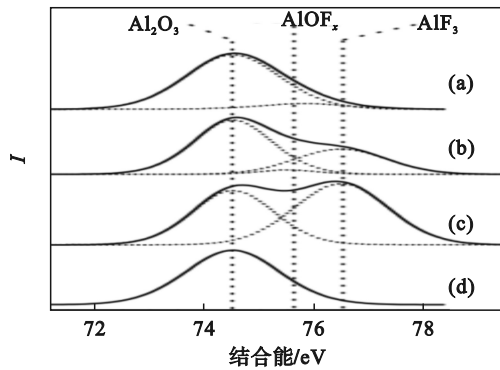
注: (a) 为 SF_6/O_2 等离子体清洗; (b)(c)(d) 分别为 BCl_3/Ar 等离子体清洗 10, 20, 40 s.

图 12 Al_2O_3 试样化学成分的变化^[42]

Fig. 12 Chemical composition changes of the Al_2O_3 sample^[42]

如图 13 中的 Al 2p 数据所示, 经 $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 等离子体 (1.33 Pa, 600 W) 清洗 20 s 后, Al_2O_3 试样表面覆盖的 AlF_x 被完全去除^[42]. 与 BCl_3 性质相似, 纯 SiCl_4 气体解离后形成的等离子体含有大量黏性的自由基及离子, 使用纯 SiCl_4 等离子体清洗

腔室会在 AlF_x 表面生成 SiCl_x 膜层,而非刻蚀 AlF_x ^[44].因此,使用 SiCl_4 清洗腔室同样需要添加 Cl_2 稀释,当 Cl_2 含量足够高时,腔室表面沉积的 Si 将与 Cl 结合形成 SiCl_2 , SiCl_4 气体,有效阻碍 SiCl_x 膜层沉积,并促进 AlF_x 刻蚀.与 BCl_3 不同的是, SiCl_4 刻蚀 AlF_x 后产生的腐蚀产物 (SiF_4 , AlCl_3 / Al_2Cl_6) 均极易气化,因而 $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 等离子体刻蚀 AlF_x 具有较高的速率.

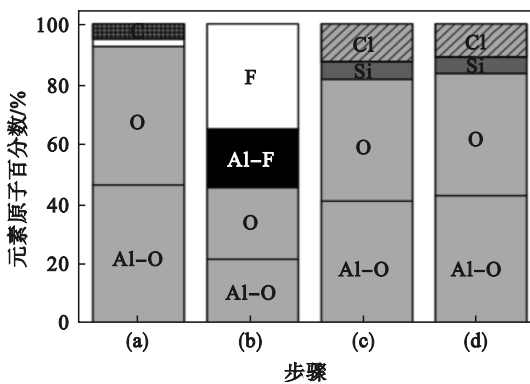


注:(a)为清洗前的 Al_2O_3 试样;(b)(c)分别为 SF_6/O_2 等离子体清洗 60, 300 s;(d) $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 等离子体清洗 20 s.

图 13 Al_2O_3 试样的 Al 2p XPS 谱^[42]

Fig. 13 Al 2p XPS spectra of the Al_2O_3 sample^[42]

图 11d 的实验结果表明,纯 Cl_2 等离子体无法有效清洗 AlF_x ,为验证 SiCl_4 在清洗 AlF_x 过程中的作用,在腔室中放置了 1 片晶圆(偏置射频功率 120 W),纯 Cl_2 等离子体刻蚀晶圆后将产生 SiCl_x ,其效果与 $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 体积比为 1:4 的混合气体相当.如图 14 步骤(c)所示,清洗 15 s 后,试样表面的 AlF_x 被完全去除,虽然清洗后试样表面生成了少量 SiCl 膜层,但其成分和厚度并不随清洗时间延长而变化(图 14 步骤(d)),因而可以保证晶圆加工过程中腔室环境的一致性.



注:(a)为清洗前的 Al_2O_3 试样;(b)为 SF_6/O_2 等离子体清洗;(c)(d)分别为 $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ 等离子体清洗 15 s, 120 s.

图 14 Al_2O_3 试样化学成分的变化^[42]

Fig. 14 Chemical composition changes of the Al_2O_3 sample^[42]

2.3 降低阳极氧化涂层表面的氟化产物生成速率

2.3.1 远程等离子体清洗

原位等离子体和远程等离子体清洗均利用自由基清洗腔室内的沉积副产物,由于原位等离子体清洗时,带电粒子直接在沉积腔室中产生,经电场加速后将轰击腔室内的部件.而远程等离子体清洗时,沉积腔室中几乎不存在带电粒子,依靠化学反应清洗腔室,避免了带电粒子轰击对腔室内的部件造成损伤^[45].图 15 为远程等离子体源清洗腔室的示意图,其中主体反应腔室为薄膜沉积用 PECVD 腔室,沉积用气体经过花洒进入腔室内部.在腔室清洗过程中,腔室与沉积气体连接管路中的阀门被关闭,远程等离子体源与腔室间的阀门开启,此时远程等离子体源中的自由基从花洒和腔室侧面进入下游的沉积腔室^[46].

远程等离子体源清洗时, O 原子常用于剥离光阻, H 原子用于晶圆清洗, F 原子用于清理 PECVD 腔室表面的沉积副产物^[47]. CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 等氟碳气体和 NF_3 常用于远程等离子体源中生成 F 原子,氟碳气体因其无毒且价格低廉,成为早期干法清洗腔室的主要气体,而由于以下几点原因, NF_3 逐渐替代氟碳气体用于远程等离子体清洗^[48-49]: ① NF_3 中 N—F 的键能 (246.86 kJ/mol) 小于氟碳气体 (C_2F_6) 中 C—F 的键能 (531.37 kJ/mol), NF_3 更易发生解离,并且使用 NF_3 清洗腔室释放的温室气体更少; ② 使用 NF_3 清洗腔室的效率更高; ③ 当远程等离子体源使用氟碳气体清理腔室时, PECVD 腔室中无带电粒子轰击,氟碳气体的清洗效率较低,且会在腔室表面沉积氟碳膜,需额外进行湿法清洗除去氟碳膜.

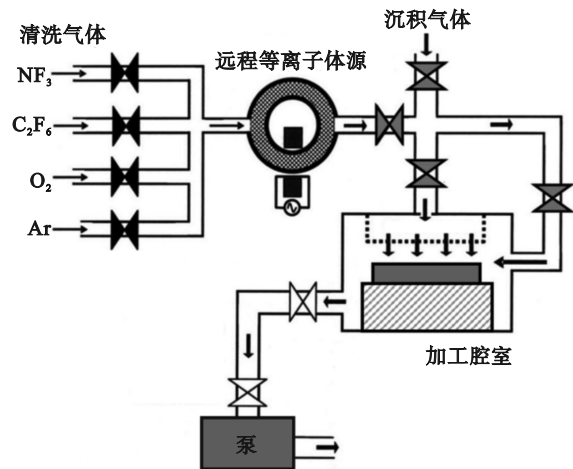


图 15 远程等离子体源清洗腔室的示意图^[50]

Fig. 15 Schematic of using remote plasma source for chamber cleaning^[50]

在氟基等离子体清洗 PECVD 腔室过程中,腔室及腔室内部件的阳极氧化涂层、氧化铝陶瓷表面将被氟化,生成 AlF_x 表面. 利用 X 射线光电子能谱(XPS)仪对远程微波 (microwave, MW)/原位射频 (in situ radio frequency, RF) 氟基等离子体清洗过程中铝合金表面的化学成分转变进行测试,其结果如图 16 所示^[51]. XPS 结果表明,在氟基等离子体清洗之前,试样表面存在原生氧化铝膜层,并有碳氢化合物污染 (图 16a, 图 16b 和图 16d). 从 Al(2p) 和 O(1s) 的数据分析发现 (图 16a 和图 16c), 经氟基等离子体处理后,原生氧化铝

膜层的厚度均有所降低,原位射频等离子体对氧化铝膜层的刻蚀速率最大,远程微波 $\text{C}_2\text{F}_6/20\% \text{O}_2$ 等离子体对氧化铝膜层的刻蚀速率最小,并且经远程微波等离子体处理后试样表面产生了薄层的氟碳膜,其可对氧化铝膜层产生保护作用,降低刻蚀速率. 从 Al(2p) 和 F(1s) 数据中对比 NF_3 , $\text{C}_2\text{F}_6/20\% \text{O}_2$ 两种远程微波等离子体, NF_3 等离子体对氧化铝的刻蚀速率明显更高,试样表面形成了更多的 AlF_x , 其表面生成的氟碳膜层可能是由于 NF_3 等离子体与碳氢化合物反应生成.

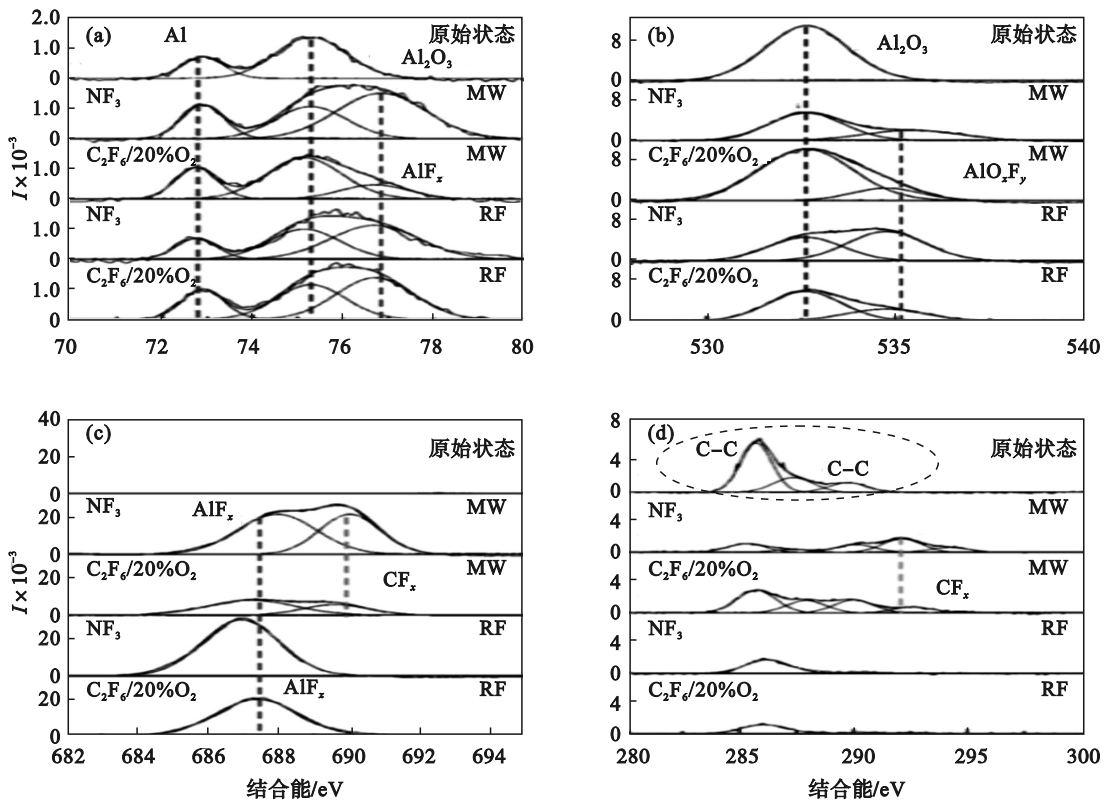


图 16 等离子体清洗过程中铝合金样品的化学成分转变^[51]

Fig. 16 Chemical composition changes of the aluminum alloy sample during plasma cleaning^[51]

(a)—Al(2p); (b)—F(1s); (c)—O(1s); (d)—C(1s).

图 17 为经 150 h 原位 NF_3 等离子体清洗后, PECVD 腔室部件截面的 SEM 图像,腔室表面生成了约 $60 \mu\text{m}$ 厚的 $\alpha\text{-AlF}_3$ 腐蚀产物层,并且产物层与基体间结合不牢固 (图 17a); 而经过同样时间的远程 NF_3 等离子体清洗后,腔室表面仅生成了少量结合紧密的氟化产物层 (图 17b)^[45].

2.3.2 提高阳极氧化涂层的耐蚀性能

阳极氧化技术是通过将铝合金浸入电解液中,施加阳极电压使其电解,从而在铝合金表面形成多孔氧化膜,因而在阳极氧化过程中,铝合

金成分、电解液的成分、温度和电流密度是决定氧化膜性能的重要因素.

1) 添加 Ce 离子对阳极氧化涂层性能的影响. 使用硫酸(H_2SO_4)进行阳极氧化成本较低,且能够快速制备较厚的阳极氧化涂层,具有优异的物理性能. 在硫酸中加入 Ce 离子进行阳极氧化,发现与 Non-Ce 阳极氧化相比,当添加 3 mM Ce 离子时,阳极氧化涂层的生长速率增加了约 20%,且随着 Ce^{4+} 离子浓度的增加, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量明显增加. 如图 18 所示,添加 3 mM Ce 离子后,阳极氧化涂层释放的颗粒数大幅降低^[52].

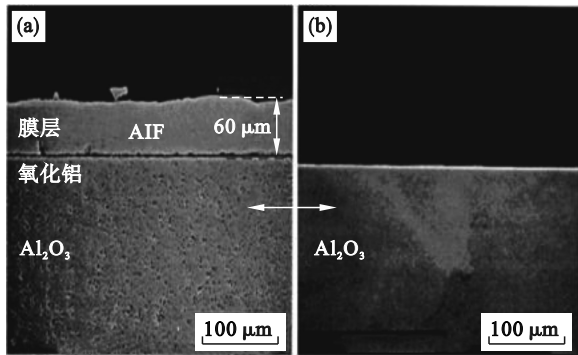


图 17 经历 150 h NF_3 等离子体清洗后氧化铝视窗镜的截面形貌^[45]

Fig. 17 Cross-sectional morphology of the Al_2O_3 window after 150 h cleaning by NF_3 plasma^[45]
(a)—原位清洗; (b)—远程微波清洗.

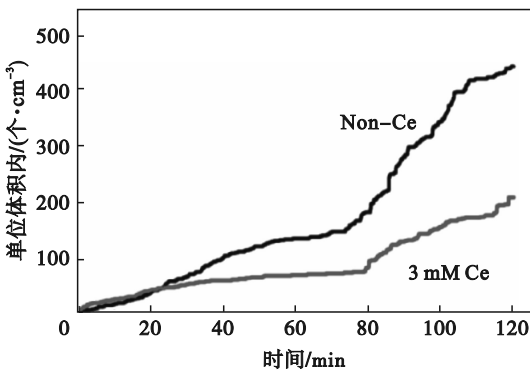
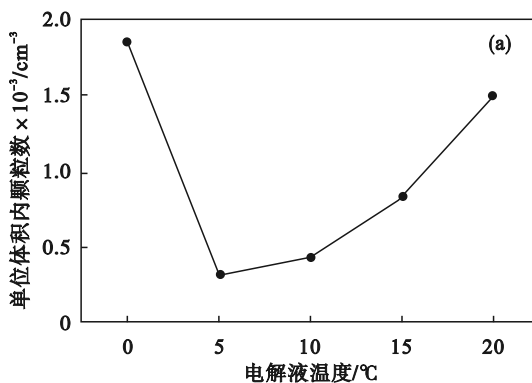


图 18 Non-Ce 试样和 3 mM Ce 试样释放颗粒的差异^[52]

Fig. 18 Variations in the generated particles between Non-Ce and 3 mM Ce samples^[52]

2) 电解液温度对阳极氧化涂层性能的影响. 在温度为 0, 5, 10, 15 和 20 °C 时, 1.5 M 的硫酸(H_2SO_4)电解液中对 6061 铝合金进行阳极氧化



处理^[53]. 通过测量击穿电压来评价涂层的绝缘性能, 随着电解液温度从 0 °C 升高到 15 °C, 击穿电压先升高后降低(图 19). 在暴露于 $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体中时, 涂层在 0 °C 时击穿电压下降至 0.41 kV, 而在 20 °C 时击穿电压下降至 0.83 kV. 当暴露于 $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体时, 涂层在 0 °C 时击穿电压下降至 0.38 kV, 在 20 °C 时击穿电压显著下降至 0.77 kV. 在较低温度下生长缓慢的阳极氧化涂层样品中, 击穿电压的下降幅度较小. 在 20 °C 时击穿电压下降速率最高, 表明在该温度下制备的阳极氧化涂层易受到氟等离子体的侵蚀.

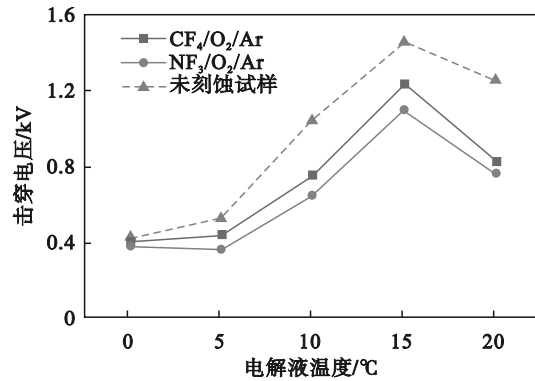


图 19 暴露于等离子体前后, 阳极氧化涂层的击穿电压变化^[53]

Fig. 19 Breakdown voltage changes of the anodized coating before and after plasma exposure^[53]

根据 $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 和 $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体中颗粒的实时测量结果, 涂层产生的颗粒数量在 5 °C 时较低, 在 0 °C 时较高. 在整个温度范围内, 暴露于 $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体产生的颗粒数量约为暴露于 $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体的 5 倍(图 20).

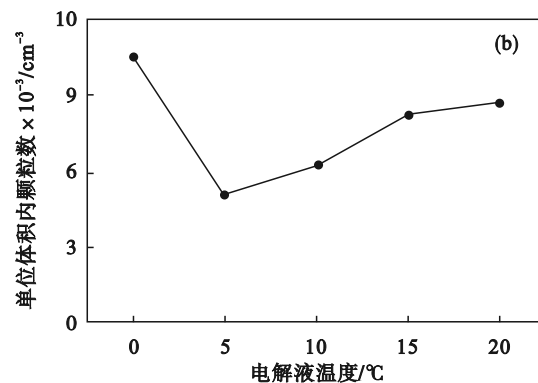


图 20 等离子体刻蚀过程中的颗粒原位监测^[53]

Fig. 20 In-situ particle monitoring during plasma etching^[53]

(a)— $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体; (b)— $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体.

3) 纯铝中间层对阳极氧化涂层性能的影响. 铝合金对硅晶圆电路的污染较小, 其经过阳

极氧化之后形成的阳极氧化铝涂层耐蚀/耐磨性能好、化学性质稳定且杂质元素含量进一步降

低,是制作集成电路制程设备的首选材料.然而随着集成电路特征尺寸的持续减小,使用铝合金带来的金属污染问题日益突出,Fe, Mn, Cr, Cu, Zn, Ni等杂质元素的含量需严格控制,其中6061-T6铝合金中的Fe元素是等离子体反应腔室中金属污染的主要来源,晶圆表面的Fe污染需降低至 1×10^8 atoms/cm²[13,54].在铝合金表面制备均匀的纯铝涂层,随后进行阳极氧化,可有效提高阳极氧化涂层的质量,显著降低合金元素和杂质带来的污染问题.

纯铝镀层的制备方法可分为湿法镀铝和干法镀铝两大类.湿法镀铝主要包括热浸镀、电镀等;干法镀铝主要包括磁控溅射、热喷涂、冷喷涂等.

① 热浸镀.将材料或零件进行表面净化后,浸没到熔融铝液中,进而在表面形成冶金结合的铝镀层.此方法简单高效,但需在高温下进行,浸镀过程中,铝液易与保护气体中残存的氧气和水发生反应,在铝镀层和基体界面形成氧化铝颗粒,导致镀层产生缺陷,并且热浸镀制备的铝镀层表面厚度不均.

② 电镀.铝的标准电极电位为-1.67 V(相对标准氢电极),在水溶液中进行电镀时,电极表面在铝还原之前将发生析氢反应,因此电镀铝需要在非水电解质中进行,电镀铝使用的非水电解质主要包括以下3种:有机溶剂,无机熔融盐,离子液体.由于有机溶剂体系中的有机物挥发性强、易燃且有剧毒性,因此很快被无机熔融盐体系所替代.

无机熔融盐具有高电导率、高导热性、热容量大、化学性质稳定等特性,根据其特点,可分为高温熔融盐和低温熔融盐体系.高温熔融盐电镀铝主要使用NaCl-KCl熔融盐体系,其使用温度一般为900 °C,由于熔融盐温度过高导致的高能耗、基体选择性限制了高温熔融盐体系的应用.低温熔融盐体系主要包括AlCl₃-NaCl二元体系和AlCl₃-NaCl-KCl三元体系,2种熔融盐体系的熔点分别为108, 98 °C,均可在较低温度下沉积铝镀层.

在AlCl₃-NaCl-KCl三元体系中,使用纯度为99.99%的铝阳极,在316L不锈钢表面制备纯铝镀层,实验温度为(170 ± 2) °C,沉积时间为40 min.当电镀铝的电流密度由1 A/dm²增加到10 A/dm²时,均可得到光亮、平滑的纯铝镀层,然而其微观形貌有明显不同.当电流密度为1 A/dm²时,纯铝镀层大部分由不均匀的片状组织

构成,而当电流密度由2 A/dm²增加到10 A/dm²时,镀层中的片状组织占比急剧减少,镀层几乎全由粒状组织构成,并且粒状组织的粒径随电流密度增大而逐渐减小[55].

离子液体熔点低、化学性质稳定、导电性高、不易燃、不易挥发,可实现室温电镀铝,是有机溶剂和无机熔融盐等非水电解质的有效替代品[56].氯化铝与1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(1-ethyl-3-methylimidazolium chlorid, EMIC)组成的二元离子液体体系是最常用的室温离子液体体系.如果2种成分的物质量为1:1时,混合离子液体的熔点为8 °C;而2种成分的物质量为2:1时,混合离子液体的熔点为-98 °C[57-58].在AlCl₃和EMIC物质的量为3:2的离子液体中进行恒电位电镀,使用的铝阳极纯度为99.99%,阴极材料为低合金钢,实验温度为常温.当恒电位电镀的过电位从-400 mV降低至-700 mV(相对Al)时,铝镀层的致密性增大、颗粒的粒径显著减小,过电位为-600 mV时,铝镀层的颗粒粒径约为200 nm;当过电位进一步增大时,SEM已不足以分辨颗粒的粒径[59].

Lam Research, Alumiplate等公司[13,54]利用冷喷涂、电镀等方法在6061-T6铝合金表面制备了99.99%的纯铝镀层,并在纯铝镀层基础上制备阳极氧化涂层,以提高阳极氧化涂层的耐蚀性能.辉光放电质谱的测试结果表明,纯铝层可达到99.99%的超高纯度,其中含量最高的杂质元素为Fe,且所有的杂质元素含量与6061-T6铝合金相差数个数量级.利用SEM观察6061-T6铝合金和高纯铝表面的阳极氧化涂层截面形貌,其结果如图21所示.铝合金和纯铝表面的涂层厚度均匀,但铝合金表面的涂层中存在大量孔洞,尺寸可达数微米,而高纯铝表面的涂层则具有良好的蜂窝状结构,并未发现膜层中有孔洞、夹杂物等缺陷.

盐酸气泡实验是Huang等[18]提出的铝合金涂层筛选方法,现已被用作集成电路产业阳极氧化涂层的标准测试方法.其测试原理如下:当稀释后的盐酸穿过阳极氧化涂层的裂缝、孔隙等缺陷,直接与铝合金基体接触时,盐酸与铝合金反应将生成大量氢气,因而可在涂层表面观察到连续生成的气泡(每2 s生成的气泡数>1个),此时即认为涂层失效并记录失效时间.在6061-T6铝合金表面制备99.99%的铝镀层后,进行阳极氧化处理,其盐酸气泡实验测得的失效时间有明显提

升,平均失效时间超过 5 h,而在 6061-T6 铝合金表面直接进行阳极氧化处理制得的涂层失效时

间约为 10 min^[13].

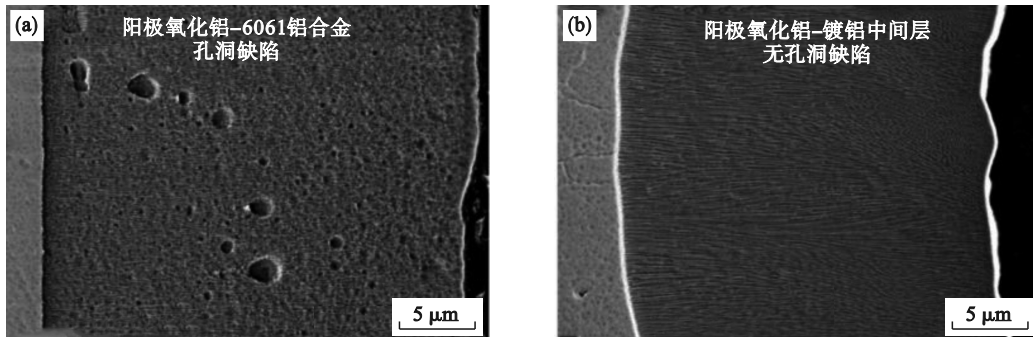


图 21 阳极氧化涂层截面形貌^[13,54]

Fig. 21 Cross-sectional morphology of the anodized coating^[13,54]

(a)—6061 铝合金; (b)—纯铝.

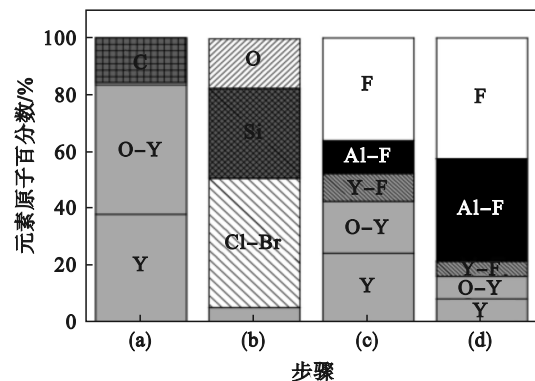
3 氧化钇涂层

3.1 等离子体环境中氧化钇涂层的腐蚀行为

与阳极氧化涂层、 Al_2O_3 陶瓷相比,钇基材料在等离子体环境中化学性质更加稳定、刻蚀速率更低,如在体积配比为 $85\text{Cl}_2/80\text{BCl}_3/40\text{Ar}$ 的等离子体 (1.60 Pa, 1 600 W) 中进行刻蚀速率测试, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 的刻蚀速率约为 $0.035 \mu\text{m}/\text{h}$, Al_2O_3 的刻蚀速率为 $1.78 \mu\text{m}/\text{h}$, 两者的刻蚀速率相差约 50 倍,因此 Y_2O_3 被等离子体设备公司视为优异的腔室材料之一^[18]. 与阳极氧化涂层、 Al_2O_3 陶瓷相似的是,在氟基等离子体中, Y_2O_3 表面同样会生成 YF_x 腐蚀产物层,因而当 Y_2O_3 被用作腔室材料时,经氟基等离子体清洗/刻蚀后,同样存在因氟化产物层剥离导致的颗粒问题^[60]. 图 22 为模拟硅晶圆刻蚀后,氟基等离子体干法清洗 Y_2O_3 涂层腔室的测试结果, SF_6/O_2 等离子体可快速清洗掉 Y_2O_3 表面沉积的硅刻蚀副产物,但清洗 80 s 后可观察到表面生成了 YF_x 腐蚀产物层. 图 22 步骤 (c) 和步骤 (d) 的测试结果中, SF_6/O_2 等离子体清洗后, Y_2O_3 表面不仅生成了 YF_x 腐蚀产物,还有大量的 AlF_x 腐蚀产物. 这是由于测试设备陶瓷盖板成分为 Al_2O_3 , 而腔室顶部等离子体密度较大, Al_2O_3 陶瓷刻蚀速率较大,生成了大量 AlF_x 腐蚀产物,沉积到试样表面导致 Y_2O_3 试样表面被 AlF_x 覆盖^[15].

Y_2O_3 涂层在氟基等离子体环境中腐蚀后表面生成氟化物层,其部分剥离后形成颗粒吸附在晶圆表面,将引起短路/断路^[29]. 图 23a 为 Y_2O_3 涂层表面脱落的颗粒,颗粒由 Y, O, F 3 种元素组成 (图 23b), 表明颗粒为 Y_2O_3 涂层表面与 F 自由基

发生反应形成了腐蚀产物^[61]. Miwa 等和 Song 等^[62-63] 在电容耦合等离子体 (CCP) 刻蚀设备真空腔室的排气口处设置了铜网,铜网收集到的颗粒尺寸较大,约为 500 nm. 真空腔室排气口处收集到的颗粒可能发生了团聚,其颗粒的形状不规则但仍具有晶体结构,如图 23c 和图 23d 所示.



注: (a) 为清洗前的 Y_2O_3 试样; (b) 为使用 $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ 等离子体刻蚀硅晶圆后; (c) 为 SF_6/O_2 等离子体清洗 80 s; (d) 为 SF_6/O_2 等离子体清洗 1 200 s.

图 22 Y_2O_3 试样化学成分的变化^[15]

Fig. 22 Chemical composition changes of the Y_2O_3 sample^[15]

3.2 制备工艺对氧化钇涂层组织及性能的影响

常用的氧化钇涂层制备技术如下: ① 大气等离子体喷涂 (APS). 等离子体喷涂是热喷涂技术的一种,其用于加热、加速颗粒材料的热源为气体放电形式的等离子体,由于等离子体射流能量集中,其高温可熔化现有大多数难熔材料,并且对颗粒材料加热充分,使得涂层的致密度高、结合力强,大气等离子体喷涂在大气环境中进行,操作便捷^[64]. ② 离子镀 (IP). 离子镀是在真空

环境下利用阴极靶材为蒸发源,通过强电流将阴极靶材蒸发为气体或熔融液体,并被高密度等离子体区高度离化为等离子体,高速冲击基体材料表面形成涂层,离子镀沉积速率极高且获得的涂

层均匀致密^[65].③气溶胶沉积(AD).利用气流将亚微米级的陶瓷颗粒材料加速至每秒数百米,使其高速撞击基体,在室温下形成均匀致密的硬质陶瓷涂层^[66].

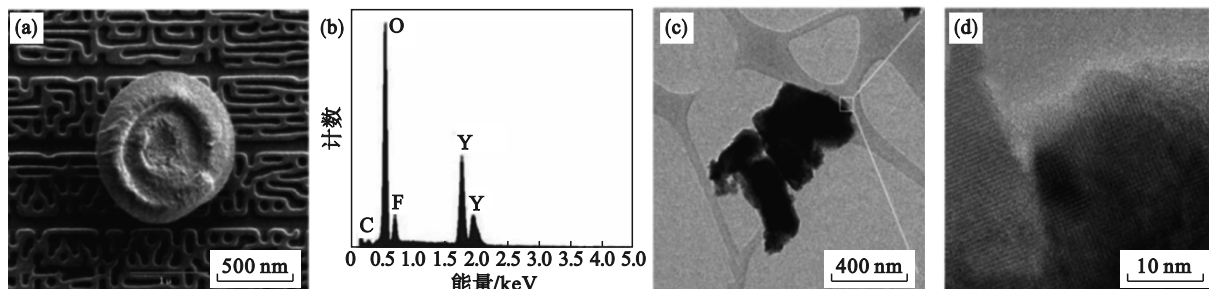


图23 Y₂O₃涂层表面剥落颗粒的TEM图像及元素分析^[63].

Fig. 23 TEM images and elemental analysis of particles flaked from the Y₂O₃ coatings ^[63]

(a)一颗粒形貌;(b)一颗粒成分;(c)一颗粒形貌;(d)一高分辨图像.

大气等离子体喷涂和离子镀技术在制备涂层过程中温度极高,高温氧化物涂层在冷却凝固过程中将产生极大的残余应力,因而制备的涂层中易产生裂纹或孔隙等缺陷.在气溶胶沉积技术制备涂层过程中,颗粒材料仅依靠高动能引发的塑性变形及碎裂来形成晶粒细小、结构致密的膜

层^[67].如图24所示,离子镀制备的涂层由垂直于基体的柱状晶体构成,并且柱状结构之间存在垂直于基体、贯穿涂层的孔隙;大气等离子体喷涂制备的涂层具有明显的层片状结构,层片状结构之间存在大量孔隙,尺寸可达10 μm;气溶胶沉积制备的涂层均匀致密、无孔隙^[68].

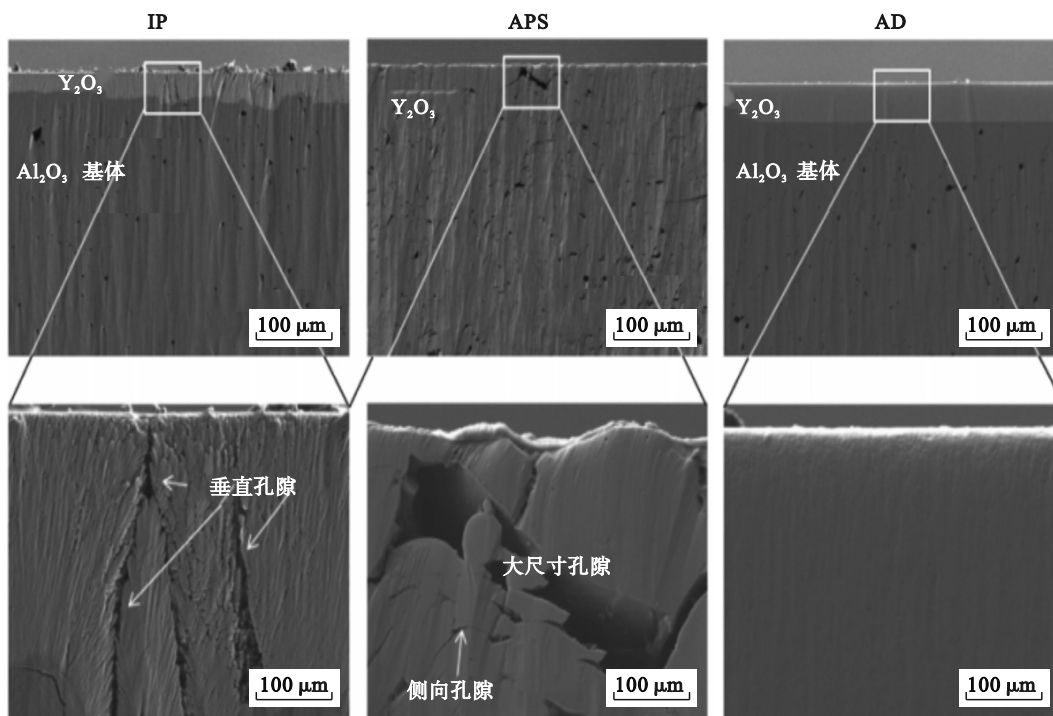


图24 不同沉积方法制备的Y₂O₃涂层的截面形貌^[68]

Fig. 24 Cross-sectional morphology of the Y₂O₃ coatings prepared by various deposition methods^[68]

等离子体刻蚀60 min后,离子镀Y₂O₃的刻蚀深度约为1.4 μm,柱状结构之间贯穿孔隙所在位置的腐蚀较为严重,明显增大了试样的表面粗糙度.大气等离子体喷涂Y₂O₃和气溶胶沉积Y₂O₃的

刻蚀深度均为0.7 μm,腐蚀后大气等离子体喷涂Y₂O₃表面出现了较大尺寸的腐蚀坑,而气溶胶沉积Y₂O₃表面仍较为平整.由于离子镀Y₂O₃的柱状结构之间存在大量孔隙,F原子可沿离子镀Y₂O₃

表面向涂层内部渗透,渗透深度约为3~8 μm .大气等离子体喷涂 Y_2O_3 ,在刻蚀后涂层内部并未发现F原子,F原子仅存在于涂层表面大量分布的腐蚀坑中,而气溶胶沉积 Y_2O_3 表面并未发现F原子存在.

3种工艺制备的 Y_2O_3 涂层均为体心立方结构, $2\theta = 48.5^\circ$ 所在位置的衍射峰表明,其择优取向均为(440).经氟基等离子体刻蚀后,离子镀 Y_2O_3 涂层的衍射峰发生了偏移, $2\theta = 47.8^\circ$ 所在位置的衍射峰对应YOF的(110)晶面,这表明刻蚀后离子镀 Y_2O_3 涂层表面形成了氟化层.刻蚀前后,大气等离子体喷涂 Y_2O_3 和气溶胶沉积 Y_2O_3 的XRD图谱并未发生任何变化.氩离子刻蚀时间为0,50 s时,3种涂层表面均有高含量的C,F原子,表明经等离子体刻蚀后,涂层表面沉积了氟碳膜层^[26].氩离子刻蚀2 500 s后,离子镀 Y_2O_3 的表面仍有较高含量的F原子,而大气等离子体喷涂 Y_2O_3 和气溶胶沉积 Y_2O_3 经过氩离子刻蚀500 s后,表面基本全为Y,O原子,这表明经过同样时间的氟基等离子体刻蚀,离子镀 Y_2O_3 涂层中F原子的渗透深度远高于大气等离子体喷涂 Y_2O_3 和气溶胶沉积 Y_2O_3 .

4 腔室材料的表面状态对刻蚀/薄膜沉积的影响

在等离子体腔室中,气相中的粒子会在腔室表面发生异相复合反应(图2b),这一反应过程与腔室材料的表面状态密切相关,并将影响等离

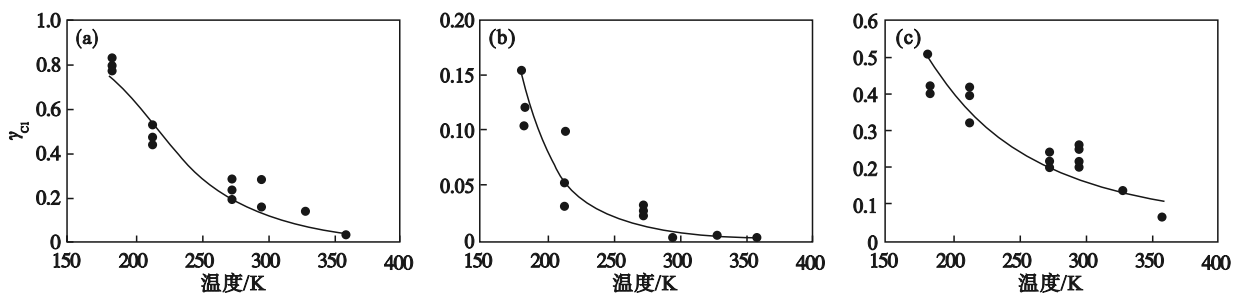


图25 不同材料Cl原子的表面复合系数随温度的变化^[72]

Fig. 25 Cl atomic surface recombination coefficient as a function of surface temperatures for various materials^[72]

(a)—阳极氧化铝;(b)—石英;(c)—多晶硅.

4.2 腔室材料的表面状态对刻蚀/薄膜沉积的影响

在使用 Cl_2/O_2 等离子体刻蚀硅晶圆或沉积 SiO_2 , Si_3N_4 薄膜后,等离子体反应腔室表面将沉积一层 $\text{SiO}_x\text{Cl}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜层,为避免膜层剥离形成颗粒,在加工若干片晶圆后,将使用氟基等

离子体中各粒子的数量,因此等离子体腔室的表面状态对等离子体刻蚀和PECVD过程有着重要影响^[69-70].铝合金反应腔室通常会制备阳极氧化铝、氧化钇涂层,而在刻蚀/薄膜沉积/清洗时,涂层将被刻蚀产物、沉积副产物等覆盖,此时异相复合反应过程发生变化,改变了等离子体中带电粒子和中性粒子的种类及占比,进而导致刻蚀速率、均匀性、选择比、侧墙角度和薄膜沉积均匀性发生变化^[9,71].

4.1 等离子体-表面的交互作用

Kota等^[72-73]自行搭建了高真空等离子体束设备,将阳极氧化铝、石英、多晶硅等试样放置在腔室中央,将腔室压力抽至 10^{-6} Pa,并使用氩离子束清洗试样,随后利用四极质谱仪测量试样表面反射/产生的粒子,卤素原子的表面复合系数 γ_{Cl} 可由式(2)计算.

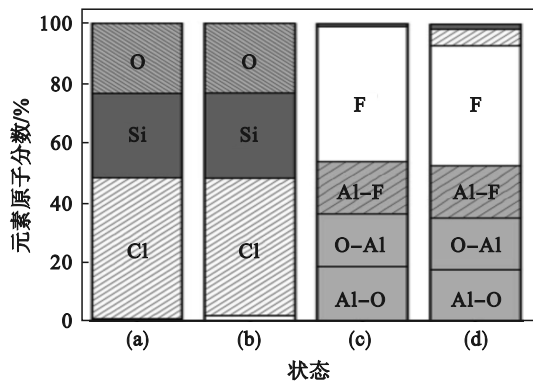
$$\gamma_{\text{Cl}} = \frac{\left[(F_{\text{Cl,on}})_{\text{inc}} - (F_{\text{Cl,on}})_{\text{ref}} \right]}{(F_{\text{Cl,on}})_{\text{inc}}} \quad (2)$$

式中: γ_{Cl} 为Cl原子复合系数; $(F_{\text{Cl,on}})_{\text{inc}}$ 为入射Cl原子的通量; $(F_{\text{Cl,on}})_{\text{ref}}$ 为试样反射后Cl原子的通量.

如图25所示,3种材料表面的Cl原子复合系数均随温度升高而降低,对比室温下3种材料表面的Cl原子复合系数,阳极氧化铝的 γ_{Cl} 约为0.2,石英表面的 γ_{Cl} 约为0.03,多晶硅的 γ_{Cl} 约为0.2,阳极氧化铝和多晶硅表面的Cl原子复合系数相近,均比石英表面的Cl原子复合系数大1个数量级,因此当反应腔室表面材料发生改变时,等离子体中的Cl原子和 Cl_2 分子数量会发生明显改变.

离子体对反应腔室进行清洗,在除去 $\text{SiO}_x\text{Cl}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜层的同时,腔室表面的阳极氧化铝/ Y_2O_3 涂层将与氟基等离子体反应,形成氟化物膜层,因此等离子体反应腔室在实际使用过程中,其表面成分的大致变化过程为:阳极氧化铝/ $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_x\text{Cl}_y/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{AlF}_x/\text{YF}_x$ (AlOF/YOF).

Cunge 等^[15,74-75]设置了4种表面状态的反应腔室,测量不同腔室表面状态下Cl₂等离子体中Cl原子与Cl₂分子的占比差异:①SiO_xCl_y涂层腔室,使用Cl₂/O₂等离子体刻蚀硅晶圆在腔室表面生成SiO_xCl_y涂层(图26(a)和图26(b));②AlF₃涂层腔室,使用SF₆等离子体清洗腔室生成AlF₃涂层(图26(c)和图26(d)).图26(b)和图26(d)为Cl₂等离子体刻蚀后,SiO_xCl_y涂层、AlF₃涂层的化学成分,刻蚀后未发生变化表明测试过程中,反应腔室的表面状态不会发生变化.



注:(a~b)为SiO_xCl_y涂层腔室;(c~d)为AlF₃涂层腔室.

图26 不同表面状态的反应腔室的化学成分^[74-75]

Fig. 26 Chemical composition of the reactor walls at various surface conditions^[74-75]

当AlF₃涂层腔室达到稳态时,Cl₂分子的密度为1.19×10¹⁵个/cm³,Cl原子的密度为0.45×10¹⁵个/cm³.当SiO_xCl_y涂层腔室达到稳态时,Cl₂分子的密度为0.3×10¹⁵个/cm³,Cl原子的密度为1.5×10¹⁵个/cm³.

由于在AlF₃涂层表面Cl原子复合系数远大于SiO_xCl_y涂层^[10],SiO_xCl_y涂层腔室中Cl原子摩尔分数远高于AlF₃涂层腔室,这导致了AlF₃涂层腔室中多晶硅的刻蚀速率远低于SiO_xCl_y涂层腔室^[76].

如上述结果所示,当反应腔室的表面状态发生变化时,腔室内Cl₂等离子体的组成发生了明显的变化,并导致反应腔室中多晶硅刻蚀速率的改变,然而腔室中的AlF₃涂层还会导致多晶硅的刻蚀偏移.如图27所示,AlF₃涂层腔室中的硅晶圆刻蚀轮廓与SiO_xCl_y腔室中明显不同,出现了明显的钻刻,这是由于等离子体刻蚀过程中,AlF₃涂层中释放的F原子可扩散至SiO_xCl_y膜层内部,并与其发生反应生成Cl原子,促进硅的各向同性刻蚀^[15].



与等离子体刻蚀设备相似,PECVD设备沉积薄膜的质量同样受腔室表面状态的影响,如图28所示.

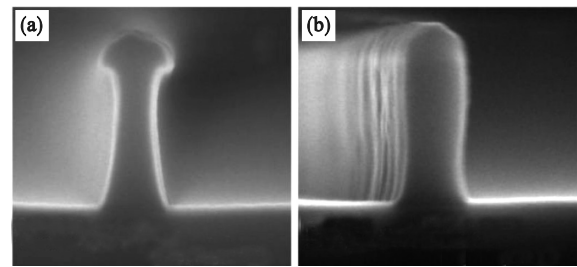


图27 硅的刻蚀轮廓^[15]

Fig. 27 Etching profile of the silicon gates^[15]

(a)—AlF₃涂层腔室;(b)—SiO_xCl_y涂层腔室.

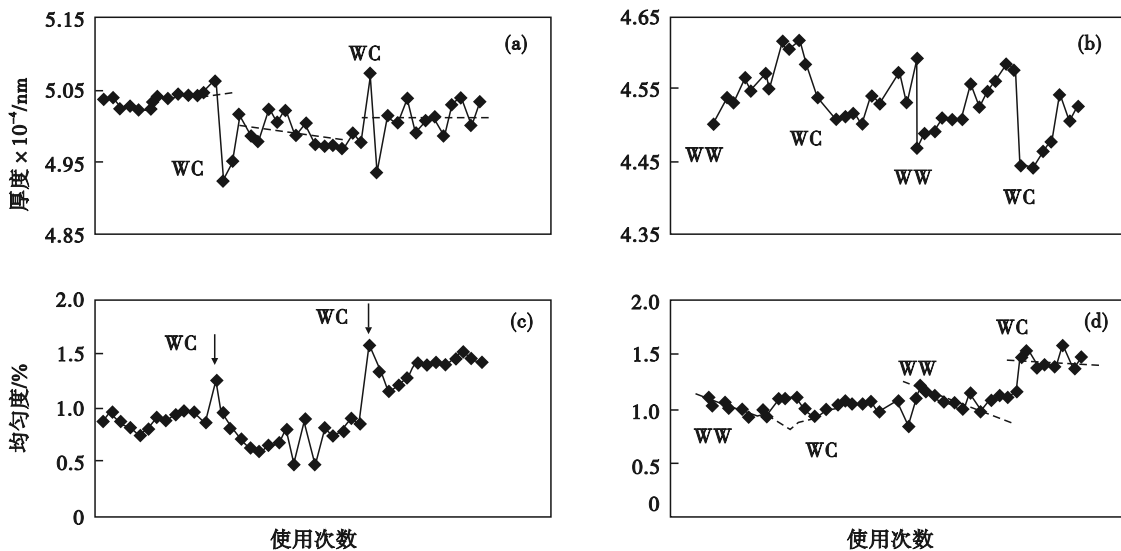


图28 沉积的Si₃N₄, SiO₂膜层厚度、均匀性随腔室使用次数的变化^[14]

Fig. 28 Variation in Si₃N₄ and SiO₂ thickness, thickness uniformity with number of chamber use^[14]

(a)—Si₃N₄膜层厚度;(b)—SiO₂膜层厚度;(c)—Si₃N₄膜层均匀性;(d)—SiO₂膜层均匀性.

由图 28 可见,随着腔室使用时间的延长, Si_3N_4 、 SiO_2 薄膜的厚度逐渐偏离原始设定值,对腔室进行湿法清洗或湿法擦拭去除腔室部件表面的 AlF_3 后,膜层厚度即与初始状态相当.沉积膜层均匀性的变化趋势与膜层厚度相似,晶圆表面沉积的膜层厚度差明显增大时,对腔室进行清洗,可有效减小厚度差异^[14]. SiO_2 膜层厚度、均匀性均随腔室使用时间变化.干法等离子体清洗腔室内的沉积副产物时,匀气盘的阳极氧化铝表面生成了分布不均的 AlF_3 膜层,其平均厚度约为 $10\ \mu\text{m}$. AlF_3 作为一种介电材料,其在花洒表面不断累积将降低射频电源的有效功率,进而减低反应腔室内的等离子体密度,因此花洒表面分布不均匀的 AlF_3 膜层会改变沉积薄膜的厚度,并导致晶圆表面的薄膜厚度不均.

5 当前问题和相关研究展望

在等离子体加工设备腔室中,高温、真空、强腐蚀气体及其等离子体耦合作用下,铝合金涂层极易发生失效.腔体、真空管道、阀等部件自身具备加热功能,以维持表面温度,避免刻蚀副产物在其表面凝华,并且极板在射频放电激发等离子体时同样会加热腔室内的部件.因此,伴随着加工过程中射频电源的开启/关闭,腔室内各部件在频繁经历升降温循环,而阳极氧化、 Y_2O_3 等氧化物涂层与铝合金基体的热膨胀系数差异较大,升降温循环导致的热应力易使涂层开裂,导致卤素气体及其等离子体与铝合金基体接触发生腐蚀.随温度升高, AlCl_3 等刻蚀副产物的饱和蒸汽压增大,而真空腔室中环境气压极低,当刻蚀副产物的饱和蒸汽压大于环境气压时,刻蚀产物将剧烈气化.因此,阳极氧化涂层在 BCl_3/Cl_2 等离子体刻蚀过程中,涂层反应生成 AlCl_3 后,迅速气化被抽出腔室,腐蚀速率极高.而在 NF_3 等离子体中,由于 AlF_3 、 YF_3 的饱和蒸汽压较低难以气化,阳极氧化涂层和 Y_2O_3 涂层的使用寿命均较长,但氟化产物累积后剥落形成颗粒,将导致晶体管短路或断路,且腔体材料表面的氟化产物层将改变自由基的异相复合反应速率,使等离子体成分及密度发生改变,进而造成刻蚀/薄膜沉积工艺的重复性下降.

由于阳极氧化涂层具有多孔结构,在使用前需进行封孔后处理,而封孔处理形成的水合氧化铝更易与氟基等离子体反应,导致封孔产物被快

速腐蚀清除,后续应当从封孔产物与氟基等离子体的反应倾向、金属氯化物的气化难易程度等方面入手,设计专用封孔工艺,提高氟基等离子体中阳极氧化涂层的耐蚀性能.在氟基等离子体中,氧化物涂层表面生成的氟化产物层膜质比较大,膜层内部的生长应力将导致涂层开裂剥落,因此若求得等离子体在加工过程中氟化产物膜层的生长动力学曲线,并推算弹性应变能随加工时间的变化,可求得氟化产物脱落形成颗粒的尺寸. Y_2O_3 涂层作为先进制程等离子体加工设备的腔体材料,其在氟基等离子体刻蚀后,表面氟化产物层对腔室中等离子体的成分密度的影响需进一步探究,以保证其工艺的可靠性.

6 结 论

1) 阳极氧化涂层具有生产便捷、适用于不同尺寸和形状的部件、耐蚀性能好等优点,被广泛用作等离子体加工设备腔室部件的防护涂层.然而,在金属铝刻蚀过程中,由于 BCl_3 和 Al_2O_3 可发生化学反应,且 AlCl_3 极易气化,阳极氧化涂层会发生严重的腐蚀;在 Si 晶圆和石英的刻蚀过程中,阳极氧化涂层表面的腐蚀产物层 (AlF_3/AlOF)难以气化,因而氟基等离子体对其的刻蚀速率较慢,但氟化产物层积累后易剥落形成颗粒,造成电路失效,降低芯片良品率.

2) 通过远程等离子体清洗避免等离子体轰击腔室部件,或调节电解液的成分/温度、在铝合金表面制备纯铝层提高阳极氧化涂层的耐蚀性能,均可有效降低涂层表面氟化产物层的生长速度,减少颗粒的产生.

3) Y_2O_3 作为最优异的腔室防护材料之一,其在氟基等离子体中的刻蚀速率约为阳极氧化涂层的五分之一.然而,与阳极氧化涂层相似的是,在氟基等离子体中 Y_2O_3 表面同样会生成 YF_x 腐蚀产物层,因此当 Y_2O_3 被用作腔室材料时,同样会发生氟化产物层剥离导致的颗粒问题.

4) 与大气等离子体喷涂或离子镀制备的 Y_2O_3 涂层相比,气溶胶沉积制备的 Y_2O_3 涂层均匀致密、无孔隙,在氟基等离子体中刻蚀速率较小,且刻蚀后表面仍较为平整,无块状剥落现象.

5) 由于气相中的粒子会在腔室材料表面发生异相反应,等离子体加工设备的腔室表面状态对刻蚀和薄膜沉积过程有着重要影响.在刻蚀/薄膜沉积/清洗后,腔室材料表面被刻蚀产物、沉积

副产物覆盖,此时等离子体中带电粒子和中性粒子的种类及占比将发生改变,进而引发硅栅极钻刻、薄膜沉积厚度不均等工艺缺陷。

6) 应当从封孔产物与氟基等离子体的反应倾向、金属氯化物的气化难易程度等方面入手,设计专用封孔工艺,提高氟基等离子体中阳极氧化涂层的耐蚀性能。在氟基等离子体中,铝合金涂层在腐蚀后均存在颗粒污染问题,需根据氟化产物层的生长动力学等数据,推测大尺寸颗粒的形成时间,设置适当的清洗维护周期,保证芯片良品率;进一步探究 Y_2O_3 涂层表面氟化产物层对等离子体成分及密度的影响,保证工艺可靠性。

参考文献:

- [1] SIA State of industry report 2023[R/OL]. Washington, D C (2023). <https://www.semiconductors.org/2023-state-of-the-u-s-semiconductor-industry/>.
- [2] Winter R, Korzec D, Engemann J. Remote and direct cleaning by use of microwave plasma source SLAN II: comparative study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 91(1/2): 101-106.
- [3] Manos D M, Flamm D L. Plasma etching: an introduction[M]. Boston: Academic Press, 1989.
- [4] Rasgon S A. Origin, evolution, and control of sidewall line edge roughness transfer during plasma etching[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [5] Donnelly V M, Kornblit A. Plasma etching: yesterday, today, and tomorrow[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2013, 31(5): 050825-050873.
- [6] Hamedani Y, Macha P, Bunning T J, et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition: where we are and the outlook for the future[M]//Chemical Vapor Deposition-Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices. London: InTech, 2016.
- [7] Armacost M, Hoh P D, Wise R, et al. Plasma-etching processes for ULSI semiconductor circuits[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1999, 43: 39-72.
- [8] Wang Y H, Zhao Y, Wang S G, et al. Thermodynamics-based sealing method for anodized aluminum used in semiconductor processing apparatuses[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 216: 241-259.
- [9] Ullal S J, Godfrey A R, Edelberg E, et al. Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl_2 concentrations in an inductively coupled plasma reactor[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2002, 20(1): 43-52.
- [10] Kota G P. Experimental beam studies of plasma-surface interactions[D]. Berkeley: University of California, Berkeley, 1998.
- [11] Vempaire D, Cunge G. Probing radical kinetics in the afterglow of pulsed discharges by absorption spectroscopy with light emitting diodes: application to BCl radical[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 021504.
- [12] Hong S, Lin X, John M K, et al. Dense oxide coated component of a plasma processing chamber and method of manufacture thereof; US9123651B2[P/OL]. 2015 [2024-07-10]. <https://patents.google.com/patent/US9123651B2/en?q=US9123651B2>.
- [13] Daugherty J, Shih H, Xu L, et al. Corrosion resistant aluminum coating on plasma chamber components: US9337002B2[P/OL]. 2016 [2024-07-10]. <https://patents.google.com/patent/US9337002B2/en?q=US9337002B2>.
- [14] Smith B C, Young A. Optimizing chamber cleans for better film deposition performance optimizing chamber cleans for better film deposition performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): C721-C727.
- [15] Hong S. Corrosion resistance[M]. London: IntechOpen, 2012.
- [16] Bourget L, Brucker G, Feaver M, et al. MKS instrument handbook: semiconductor devices and process technology. 2nd ed.[M]. Andover: MKS Instruments, 2023.
- [17] Cunge G, Pelissier B, Joubert O, et al. New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2005, 14(3): 599-609.
- [18] Huang Y L, Shih H, Daugherty J, et al. Evaluation of the properties of anodized aluminum 6061 subjected to thermal cycling treatment using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2493-2501.
- [19] Advanced Energy Industries I. Remote plasma source chamber anodization[R/OL]. 2018 [2024-07-10]. <https://www.advancedenergy.com/en-us/design-resources/technical-content/#/>.
- [20] Raoux S, Cheung D, Fodor M, et al. Growth, trapping and abatement of dielectric particles in PECVD systems[J]. *Plasma Sources Science Technology*, 1997, 6(3): 405-414.
- [21] Tanaka J, Shiraiishi K. Evaluation of growth and cleaning rates of chamber-wall deposition during silicon gate etching[J]. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2013, 11: 1-7.
- [22] Kim M S, Lee J W. Effect of seasoning-layer stress on fluorine diffusion[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(8): 1-8.
- [23] Vos M F J. Development and understanding of advanced atomic layer deposition process: AlF_3 , Co and Ru[D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2019.
- [24] Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. 1st ed.[M]. Tokyo: Springer Cham, 2015: 8-12.
- [25] Younesy S, Petit-Etienne C, Barnola S, et al. Cleaning chamber walls after ITO plasma etching process[C]//Advanced Etch Technology for Nanopatterning IX. San Jose, 2020: 85-91.
- [26] Miwa K, Takada N, Sasaki K. Fluorination mechanisms of Al_2O_3 and Y_2O_3 surfaces irradiated by high-density CF_4/O_2 and SF_6/O_2 plasmas[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2009, 27(4): 831-835.
- [27] Padron-Wells G, Vanoverloop M, Yeo J, et al. Fluorine saturated yttrium (YF) based coatings for advanced semiconductor ULSI manufacturing[C]//2019 30th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC). Saratoga Springs, 2019: 1-6.
- [28] Lee S S, Kim M J, Chung C W, et al. Degradation test for an anodic aluminum oxide film in plasma etching[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2019, 74(11): 1046-1051.
- [29] Kim D M, Oh Y S, Kim S, et al. The erosion behaviors of Y_2O_3 and YF₃ coatings under fluorocarbon plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(20): 6698-6702.
- [30] Lutze J W, Perera A H, Krusius J P. Anisotropic reactive

- ion etching of aluminum using Cl_2 , BCl_3 , and CH_4 gases [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(1): 249–252.
- [31] Frank W E. Approaches for patterning of aluminum [J]. *Microelectronic Engineering*, 1997, 33(1/2/3/4): 85–100.
- [32] Tokunaga K, Redeker F C, Danner D A, et al. Comparison of aluminum etch rates in carbon tetrachloride and boron trichloride plasmas [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, 128(4): 851–855.
- [33] Keaton A L, Hess D W. Aluminum etching in boron tribromide plasmas [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, 3(3): 962–966.
- [34] Jeong C H, Kim D W, Lee H Y, et al. Sapphire etching with $\text{BCl}_3/\text{HBr}/\text{Ar}$ plasma [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 171(1/2/3): 280–284.
- [35] Jeong C H, Kim D W, Bae J W, et al. Dry etching of sapphire substrate for device separation in chlorine-based inductively coupled plasmas [J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2002, 93(1/2/3): 60–63.
- [36] Fukumoto H, Fujikake I, Takao Y, et al. Plasma chemical behaviour of reactants and reaction products during inductively coupled CF_4 plasma etching of SiO_2 [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2009, 18(4): 045027–045044.
- [37] Singh V K, Shaqfeh E S G, McVittie J P. Study of silicon etching in CF_4/O_2 plasmas to establish surface re-emission as the dominant transport mechanism [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1994, 12(5): 2952–2962.
- [38] Cunge G, Vempaire D, Ramos R, et al. Radical surface interactions in industrial silicon plasma etch reactors [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19(3): 034017–034028.
- [39] Hsueh H P, McGrath R T, Ji B, et al. Ion energy distributions and optical emission spectra in NF_3 -based process chamber cleaning plasmas [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2001, 19(4): 1346.
- [40] Juvonen P. Effects of non-metallic inclusions on fatigue properties of calcium treated steels [D]. Helsinki: Helsinki University of Technology, 2004.
- [41] Outka D, Kim Y, Chen A, et al. Method of reducing aluminum fluoride deposits in plasma etch reactor: US6770214B2 [P/OL]. 2004 [2024–07–15]. <https://patents.google.com/patent/US6770214B2/en?q=US6770214B2>.
- [42] Ramos R, Cunge G, Pelissier B, et al. Cleaning aluminum fluoride coatings from plasma reactor walls in $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ plasmas [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2007, 16(4): 711–715.
- [43] Smith D L, Bruce R H. Si and Al etching and product detection in a plasma beam under ultrahigh vacuum [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1982, 129: 2045–2051.
- [44] Cunge G, Kogelschatz M, Sadeghi N. Production and loss mechanisms of SiCl_x etch products during silicon etching in a high density $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ plasma [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(8): 4578–4587.
- [45] Raoux S, Tanaka T, Bhan M, et al. Remote microwave plasma source for cleaning chemical vapor deposition chambers; technology for reducing global warming gas emissions [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1999, 17(2): 477–485.
- [46] Bai B. An experimental study and modeling of transformer coupled toroidal plasma processing of materials [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [47] Kim S B, Seo H, Kim Y, et al. Remote RF oxygen plasma cleaning of the photoresist residue and RIE-related fluorocarbon films [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2002, 41(2): 247–250.
- [48] Ningel K P, Theirich D, Engemann J. Characterizing the remote plasma polymerization of octafluorocyclobutane induced by RF-driven hollow-cathode discharge [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 98(1/2/3): 1142–1147.
- [49] Theirich D, Ningel K P, Engemann J. A novel remote technique for high rate plasma polymerization with radio frequency plasmas [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 87: 628–633.
- [50] Wei G. Kinetics modeling and 3-dimensional simulation of surface roughness during plasma etching [D]. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- [51] Li X, Hua X F, Ling L, et al. Surface chemical changes of aluminum during NF_3 -based plasma processing used for in situ chamber cleaning [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2004, 22(1): 158–164.
- [52] So J, Choi E, Kim J T, et al. Improvement of plasma resistance of anodic aluminum-oxide film in sulfuric acid containing cerium(IV) ion [J]. *Coatings*, 2020, 10(2): 1–10.
- [53] Shin J S, Kim M, Song J B, et al. Fluorine plasma corrosion resistance of anodic oxide film depending on electrolyte temperature [J]. *Applied Science and Convergence Technology*, 2018, 27(1): 9–13.
- [54] Vallejo G R, Dayton D D. Ultra high purity electroplated aluminum coatings for critical components in dry etch and process chamber environments [R/OL]. 2015 [2024–07–15]. <https://www.alumiplate.com/wp-content/uploads/2016/05/AlumiPlate-High-Purity-Aluminum-Coating-Whitepaper.pdf>.
- [55] Wang Y J, Ma X X, Guo G W. Electrodeposition of aluminum on 316L stainless steel from molten salts based on chlorides [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 373/374: 273–276.
- [56] Maniam K K, Paul S. A review on the electrodeposition of aluminum and aluminum alloys in ionic liquids [J]. *Coatings*, 2021, 11(1): 1–36.
- [57] Zhang M M, Kamavarum V, Reddy R G. New electrolytes for aluminum production: ionic liquids [J]. *JOM*, 2003, 55(11): 54–57.
- [58] Liu Q X, Zein El Abedin S, Endres F. Electrodeposition of nanocrystalline aluminum: breakdown of imidazolium cations modifies the crystal size [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(5): D357.
- [59] Bakkar A, Neubert V. Electrodeposition and corrosion characterisation of micro- and nano-crystalline aluminium from $\text{AlCl}_3/\text{1-ethyl-3-methylimidazolium chloride}$ ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 103: 211–218.
- [60] O’Donnell R J, Daugherty J E. Productivity enhancing thermal sprayed yttria-containing coating for plasma reactor: US20050150866A1 [P/OL]. 2005 [2024–07–15]. <https://patents.google.com/patent/US20050150866A1/en?q=US20050150866A1>.
- [61] Lin T K, Wang W K, Huang S Y, et al. Comparison of erosion behavior and particle contamination in mass-production CF_4/O_2 plasma chambers using Y_2O_3 and YF_3

- protective coatings[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(7): 183–192.
- [62] Miwa K, Sawai T, Aoyama M, et al. Particle reduction using Y_2O_3 material in an etching tool [C]//IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference Proceedings. Piscataway: IEEE, 2007: 479–482.
- [63] Song J B, Kim J T, Oh S G, et al. Contamination particles and plasma etching behavior of atmospheric plasma sprayed Y_2O_3 and YF_3 coatings under NF_3 plasma [J]. *Coatings*, 2019, 9(2): 102–110.
- [64] Ashizawa H, Yoshida K. Plasma-resistance evaluation of yttrium oxyfluoride coating prepared by aerosol deposition method [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19: 375–382.
- [65] Tai C N, Koh E S, Akari K. Macroparticles on TiN films prepared by the arc ion plating process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 43: 324–335.
- [66] Jun A. Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 1834–1839.
- [67] Jun A. Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(2): 181–198.
- [68] Ashizawa H, Yoshida K. Investigation of fluoride layer of yttria coatings prepared by aerosol deposition method [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, 129(1): 46–53.
- [69] Le Gouil A, Pargon E, Cunge G, et al. Chemical analysis of deposits formed on the reactor walls during silicon and metal gate etching processes[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2006, 24(5): 2191–2197.
- [70] Cunge G, Mori M, Kogelschatz M, et al. Time-resolved measurements of Cl_2 density in high-density plasmas and application[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 051501–051503.
- [71] Kim T W, Aydil E S, Soc J E, et al. Effects of chamber wall conditions on Cl concentration and Si etch rate uniformity in plasma etching reactors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(7): G418–G427.
- [72] Kota G P, Coburn J W, Graves D B. The recombination of chlorine atoms at surfaces[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1998, 16(1): 270–277.
- [73] Kota G P, Coburn J W, Graves D B. Heterogeneous recombination of atomic bromine and fluorine [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1999, 17(1): 282–290.
- [74] Cunge G, Sadeghi N, Ramos R. Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas: II. during silicon etching [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(9): 1–12.
- [75] Cunge G, Sadeghi N, Ramos R. Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas: I. without silicon etching [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(9): 093304–093312.
- [76] Xu S, Sun Z, Qian X, et al. Characteristics and mechanism of etch process sensitivity to chamber surface condition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2001, 19(1): 166–171.