

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАВЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ВО ВНЕЭЛЕКТРОДНОЙ ПЛАЗМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМОВОЙ МАСКИ

В.В. Подлипов<sup>1,2</sup>, В.А. Колпаков<sup>2</sup>, Н.Л. Казанский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт систем обработки изображений РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Самара, Россия,

<sup>2</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

### Аннотация

Представлены результаты травления структуры Cr-SiO<sub>2</sub> в потоке внеэлектродной плазмы высоковольтного газового разряда в среде CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> в соотношении 50:1 при токе разряда – I=80 мА, ускоряющем напряжении – U=1,2 кВ и длительности обработки в плазме – t=5 мин. Показано, что изменения интенсивности полос рамановских спектров в процессе травления соответствуют наноструктурным изменениям тонких пленок Cr-SiO<sub>2</sub> и хромовой маски. Особенность травления заключена в удалении оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при увеличении молекул азота в структуре пленки Cr. Обнаружено, что продукты распыления, осажденные внутри окон маски хрома при U=1,2 кВ и I=80 мА, согласно полученным рамановским спектрам, представляют соединение Cr<sub>2</sub>N.

**Ключевые слова:** диффузия, ионно-электронный поток частиц, отжиг, травление, переосаждение, микромаскирование.

**Цитирование:** Подлипов, В.В. Исследование травления диоксида кремния во внеэлектродной плазме с использованием хромовой маски / В.В. Подлипов, В.А. Колпаков, Н.Л. Казанский // Компьютерная оптика. – 2016. – Т 40, № 6. – С. 830-836. – DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-6-830-836.

### Введение

Плазменное травление широко применяется в технологических процессах микроэлектроники и дифракционной оптики при формировании микрорельефа на полупроводниковых и диэлектрических подложках, поскольку позволяет достигать высокого качества получаемых элементов [1]. Ранее авторами в работах [2–7] была показана перспективность исследования различных аспектов применения внеэлектродной плазмы высоковольтного газового разряда в технологических процессах формирования микрорельефа дифракционных оптических элементов (ДОЭ).

При формировании микрорельефа ДОЭ методами плазмохимического травления широкое распространение получили металлические маскирующие тонкие пленки [8–10]. Данные маски при травлении оптических материалов позволяют добиваться высокой селективности травления полупроводниковых и диэлектрических материалов по отношению к металлу. Также для ряда металлов существует возможность формирования заданной топологии методом прямой лазерной абляции без использования дополнительных литографических процессов, что удобно и в определенной степени снижает себестоимость изготовления широкоапертурных ДОЭ [11]. Исследования термохимической лазерной записи позволили значительно улучшить разрешающую способность при формировании маскирующих слоев [12–13]. Комбинирование перечисленных выше методов формирования маскирующих слоев и травления во внеэлектродной плазме может существенным образом снизить себестоимость и повысить скорость изготовления широкоапертурных ДОЭ. Однако исследованию особенностей травления диоксида кремния во внеэлектродной плазме с использованием металлических маскирующих тонких пленок, а также воздействия такой плазмы на свойства и структуру отмеченных пленок ранее не было уделено значительного внимания. В связи с чем в данной работе приводятся

результаты исследования влияния воздействия внеэлектродной плазмы на свойства и структуру маскирующих слоев хрома в зависимости от режимов работы газоразрядного прибора.

### 1. Методика проведения эксперимента

В качестве исходных подложек были выбраны подложки из плавленого кварца марки КВ диаметром 25 мм и толщиной 3 мм с исходной шероховатостью R<sub>a</sub> 3–5 нм. Перед напылением подложки подвергались химической очистке в концентрированном щелочном растворе КОН, затем в растворе бихромата калия и концентрированной серной кислоты при температуре 45–50 °С и промыванию в деионизованной воде с удельным сопротивлением не менее 18 МОм/см. Подложки помещались в вакуумную камеру установки магнетронного распыления импульсного тока на «Каролина Д-12А», где для дополнительной очистки поверхности от адсорбированных газов подвергались ионной очистке. На поверхность подложек наносили слой Cr толщиной 40–60 нм. Контроль толщины в процессе напыления проводился с помощью «свидетеля». Для улучшения адгезии температура подложки поддерживалась на уровне 200 °С. Используемая мощность магнетронной распылительной системы соответствовала 0,8 кВт в среде рабочего газа аргона класса чистоты о.с.ч. Поток газа в вакуумную систему поддерживался на уровне 3 л/ч. Для исключения влияния лазерного воздействия на свойства пленки хрома топология микрорельефа тестовых структур формировалась методом электронной литографии с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 25, оснащенного литографической приставкой Xenos Hedraw 2 [14]. На поверхность хрома центрифугированием наносился слой электронного резиста ЭРП-40 толщиной 500 нм. С целью создания тестовых структур для отработки процессов травления в резистивном слое были сформированы окна прямоугольной формы раз-

мером 30×70 мкм. С помощью указанной маски осуществлялось жидкостное травление слоя хрома в растворе сернокислого церия четырехводного. После удаления резистивной маски химическим методом на поверхности плавленого кварца была получена металлическая маска, представленная на рис. 1.

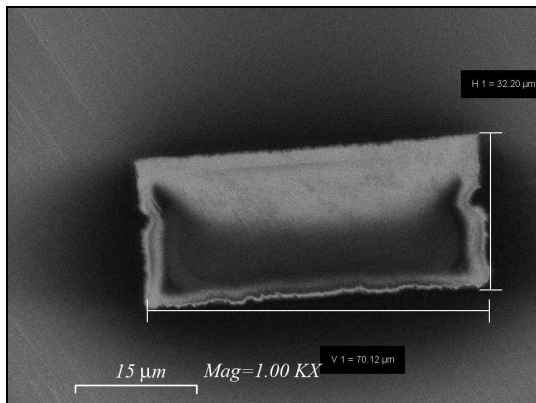


Рис. 1. Металлическая маска

С использованием отмеченной маски осуществлялось плазмохимическое травление диоксида кремния во внеэлектродной плазме в следующих режимах: I = 50 мА, U = 1200 В и I = 80 мА, U = 2000 В соответственно. Время обработки в обоих случаях составляло 5 минут. В качестве источника внеэлектродной плазмы использовался газоразрядный прибор, конструкция которого подробно описана в работе [15]. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.

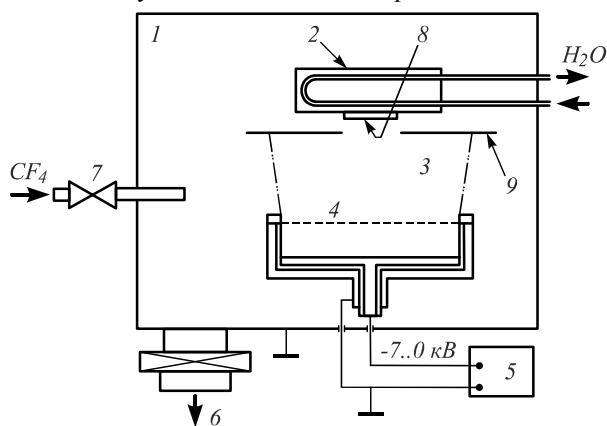


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для травления микроструктур: 1 – вакуумная камера, 2 – водоохлаждаемый подложкодержатель, 3 – область формирования низкотемпературной плазмы, 4 – широкоапертурный источник внеэлектродной плазмы, 5 – высоковольтный источник питания, 6 – система откачки, 7 – система напуска рабочего газа, 8 – подложка, 9 – экран

Исследуемые образцы 8 (рис. 2) помещались в вакуумную камеру 1 и закреплялись на водоохлаждаемом подложкодержателе 2, температура которого в процессе травления поддерживалась в пределах 23–26 °С. Вакуумная камера установки УВН-2М-1 откачивалась до исходных давлений 10<sup>-4</sup>–10<sup>-2</sup> торр, после чего осуществлялся напуск рабочего газа. При достижении давления 20–25 Па включался источник 4, формирующий направленный поток внеэлектродной

плазмы 3. Дополнительно для предотвращения перегрева подложкодержателя использовался экран 9 с размерами окна 35×35 мм. Такие размеры окна позволяют устранить краевые эффекты и получить в области подложки поток плазмы с равномерным распределением частиц по его сечению не хуже 98 %. В качестве рабочего газа использовалась смесь состава CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> в соотношении 50:1.

Измерение параметров сформированной структуры проводилось с помощью профиллометра KLA Tencor P16+ и сканирующего зондового микроскопа Nano-Ink. Исследование спектральных характеристик обрабатываемых материалов проводилось методом рамановской спектроскопии на спектрометре Ni-Mdt Ntegra Spectra с длиной волны лазерного излучения 532 нм.

## 2. Результаты и их обсуждение

В результате обработки во внеэлектродной плазме в режиме I = 80 мА и U = 2000 В на поверхности кварца был сформирован микрорельеф глубиной 380 нм, профиль травления которого представлен на рис. 3.

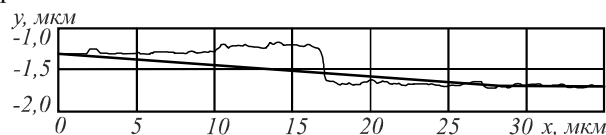


Рис. 3. Профиль микрорельефа, сформированного в диоксиде кремния в результате обработки структуры Cr-SiO<sub>2</sub> во внеэлектродной плазме

Анализ микропрофиля показывает, что боковые стенки обладают хорошей вертикальностью, т.к. их отклонение от вертикали не превышает 20°. Однако дно канавки имеет шероховатость, среднее значение максимального отклонения высоты которой составляет R<sub>z</sub> = 41 нм. Исследования оставшейся после обработки пленки хрома методом рамановской спектроскопии выявили изменение спектров комбинационного рассеяния света по сравнению со спектрами пленки хрома до облучения (рис. 4).

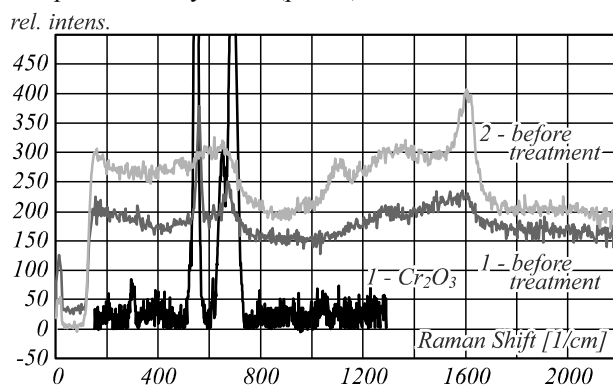


Рис. 4. Рамановские спектры тонкой пленки хрома: 1 – до облучения, 2 – после облучения, 3 – спектр Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным [16]

На спектре исходной пленки (рис. 4) можно выделить несколько широких полос с максимумами 150, 660, 1300, 1600 см<sup>-1</sup>, на фоне которых наблюдается интенсивный острый пик с максимумом 553 см<sup>-1</sup>.

Наличие широких полос спектра характеризует аморфное состояние исходной пленки, в которой имеются нанокристаллиты, характеризующиеся интенсивной узкой полосой с максимумом  $553\text{ см}^{-1}$ . По данным [16], указанный максимум можно отнести к соединениям хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Присутствие оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обусловлено окислением пленки хрома в процессе хранения и транспортировки образцов перед осуществлением литографии и травления.

На спектре обработанной пленки наблюдаются широкие полосы спектра с максимумами  $150, 660, 1050, 1350, 1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 4) и более слабые полосы с максимумами  $310, 460, 553\text{ см}^{-1}$ . В целом, интенсивность спектральных полос повышается после облуживания, дополнительно происходит небольшое смещение максимумов широких полос спектра в область более высоких значений волнового числа  $1350$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Данные изменения рамановского спектра характеризуют соответствующие структурные преобразования пленки, которые приводят к повышению степени кристалличности [17–19]. Однако значительное снижение интенсивности максимума  $553\text{ см}^{-1}$  на фоне общего повышения интенсивности спектральных полос свидетельствует об отсутствии соединений  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в обработанной пленке.

Кроме того, в спектрах обработанной пленки становится возможным выделить несколько дополнительных широких полос, максимумы которых соответствуют значениям волновых чисел  $310, 460, 1050\text{ см}^{-1}$ . Слабые максимумы в области волновых чисел  $310, 460, 660, 1050\text{ см}^{-1}$  (рис. 4) соответствуют колебаниям связей в кубической объемноцентрированной решетке хрома, которые, по данным работы [20], могут проявлять рамановский акустический резонанс для значений волновых чисел  $223, 330, 460, 660, 910, 1050\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый широкий пик  $1350\text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с широким пиком в области волнового числа  $1344\text{ см}^{-1}$ , который согласно [20] относится к соединениям вида  $\text{CrO}_x$ . Наличие полосы, имеющей максимум в области волнового числа  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 4), на основании технической документации рамановских спектров Horiba Jobin Yvon [21] подтверждает внедрение в структуру пленки молекулярного азота, имеющего алифатическую связь  $\text{N}=\text{N}$  с максимумом колебаний в диапазоне волновых чисел  $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ .

С научной и практической точек зрения важно также определить влияние режимов травления во внеэлектродной плазме на описываемые особенности изменения характеристик пленок хрома. В результате варьирования тока разряда характер изменения рамановских спектров обработанных пленок хрома существенно не изменяется. Было установлено, что изменение спектральных характеристик линейно зависит от тока разряда. Снижение ускоряющего напряжения до  $1,2\text{ кВ}$  выявило интересную особенность рассматриваемого процесса. Обнаружено осаждение продуктов плазмохимических реакций на поверхность диоксида кремния в области прямоугольных окон металлической маски (рис. 5).

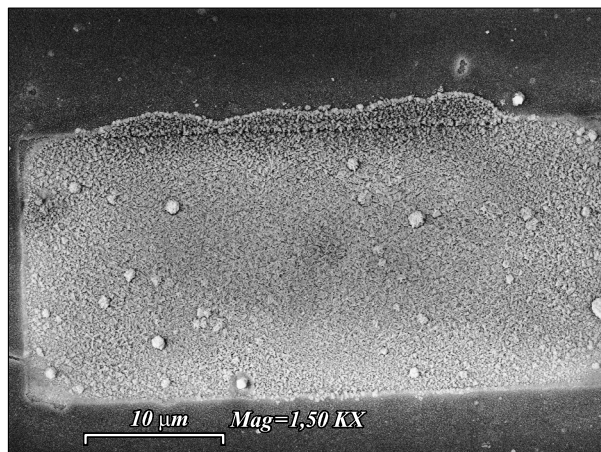


Рис. 5. Изображение продуктов плазмохимических реакций, осажженных на поверхности диоксида кремния

Отмеченные продукты реакций представляют собой плотноупакованные пирамидальные кристаллиты, вид которых показан на рис. 6.

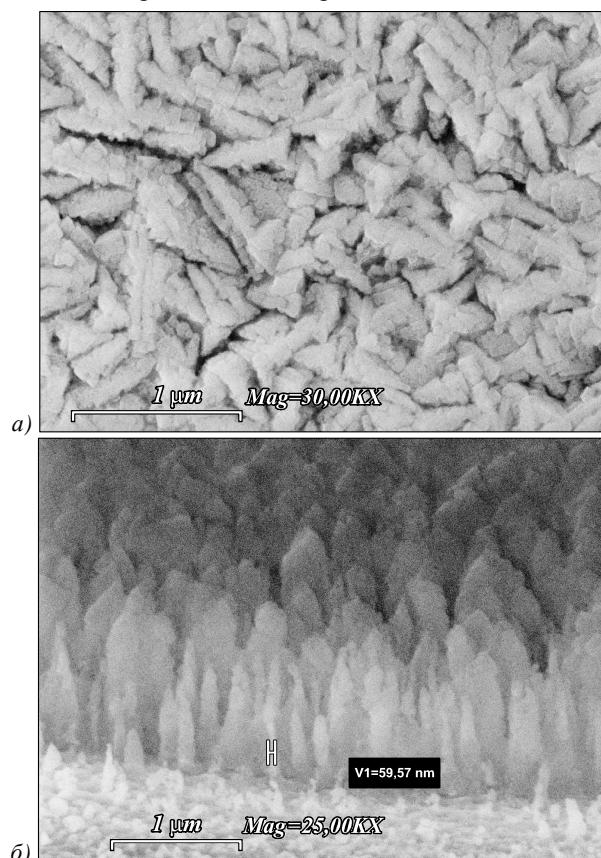


Рис. 6. Вид кристаллитов продуктов плазмохимических реакций, осажженных на поверхности диоксида кремния: а – вид сверху, б – вид сбоку

Кроме того, на изображении, представленном на рис. 5, видно, что осаждение происходит от центра открытой области диоксида кремния в направлении ее краев. На длинных сторонах открытой прямоугольной области происходит «наполнение» осажженных продуктов поверх маскирующего хрома, в то время как в углах рост кристаллитов значительно меньше. Данная конфигурация роста кристаллитов

может объясняться особенностями распределения электрического поля, формируемого в результате неравномерного стекания поверхностного отрицательного заряда, возникающего при облучении поверхности образца направленным потоком плазмы. Отрицательный поверхностный заряд в этом случае отталкивает и/или значительно снижает кинетическую энергию электроотрицательных компонент плазмы. Таким образом, интенсивность физического распыления в рассматриваемой области значительно снижается, не препятствуя осаждению нейтральных и положительных частиц плазмы при напряжении между электродами источника плазмы, равном 1,2 кВ.

При напряжении между электродами источника плазмы 2 кВ осаждения продуктов физического распыления хрома не наблюдается, происходит плазмохимическое травление. Однако высокое значение шероховатости дна протравленной структуры (рис. 2) косвенно подтверждает предположение об описанных механизмах осаждения продуктов плазмохимических реакций. Рамановский спектр данных продуктов представлен на рис. 7.

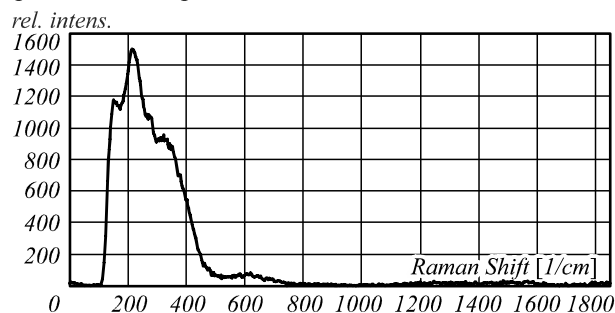


Рис. 7. Рамановский спектр продуктов плазмохимических реакций, осажденных на поверхности диоксида кремния

На данном спектре можно выделить характерные максимумы, соответствующие значениям волновых чисел 150, 225, 278, 343, 619  $\text{см}^{-1}$ .

Максимум 150  $\text{см}^{-1}$  соотносится с соответствующим пиком на спектре металлического хрома. Широкие полосы 225, 278 подтверждают присутствие в осаждаемых продуктах соединений  $\text{Cr}_2\text{N}$  [20].

Максимумы широких полос 619, 343  $\text{см}^{-1}$  соответствуют слабым максимумам 615 и 350  $\text{см}^{-1}$  соединения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [17].

В целом, форма и характер расположения спектральных максимумов позволяют утверждать, что в основе состава кристаллитов лежат соединения вида  $\text{Cr}_2\text{NO}_x$  [16–20]. Формирование на поверхности более крупных глобулярных структур (рис. 5) также характерно для гексагональной формы решетки нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ , способного коагулировать при высоких температурах.

Следует отметить, что осаждение продуктов распыления в некоторых случаях также происходит на краях маскирующих окон (рис. 8), где присутствует обработанная металлическая пленка. В этих случаях активными центрами роста кристаллитов выступают уже атомы хрома. Как видно (рис. 5), данный механизм также имеет место быть и в случае, когда про-

исходит «наполнение» на маску осаждаемых продуктов плазмохимических реакций. При этом направленность вершин и форма пирамидальных кристаллитов не изменяются (рис. 6б). Объяснением осаждения продуктов распыления вне маскирующих окон, по-видимому, является протекание плазменно стимулированных химических реакций непосредственно на поверхности пленки хрома под влиянием неоднородностей электрических полей, образующихся вблизи открытых участков диоксида кремния

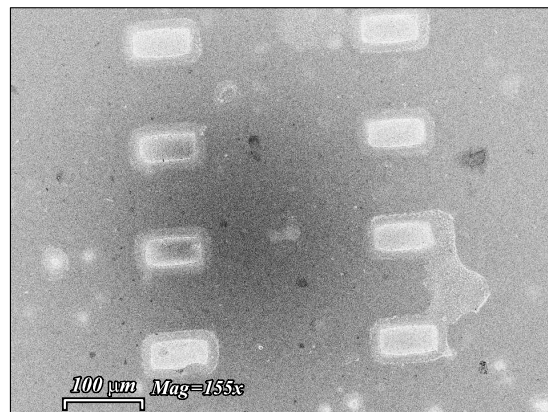


Рис. 8. Изображение продуктов распыления, осажденных на поверхность металлической маски

#### Заключение

Проведенные исследования выявили ряд особенностей при травлении диоксида кремния с использованием металлической маски хрома. В результате исследований установлено, что существенное влияние на условия травления структуры  $\text{Cr-SiO}_2$  оказывает величина ускоряющего напряжения. Снижение ускоряющего напряжения до значения 1,2 кВ приводит к значительному уменьшению скорости травления диоксида кремния, вызванного осаждением продуктов плазмохимических реакций на поверхность диоксида кремния. По данным спектров рамановского смещения, при облучении металлической маски эффективно удаляется поверхностная оксидная пленка, при этом внеэлектродная плазма не вносит радиационных дефектов в кристаллическую решетку, а напротив, способствует понижению аморфности металлической маски.

При ускоряющем напряжении  $U = 1,2$  кВ в окнах металлической маски происходит осаждение продуктов плазмохимических реакций. Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния света отмеченных продуктов подтверждают, что основным компонентом кристаллитов таких продуктов является соединение вида  $\text{Cr}_2\text{NO}_x$ . Кроме того, осаждение продуктов, описанных в данной работе, представляет значительный интерес, поскольку они являются чувствительными к составу газовых смесей [22]. При этом анализ изображений осажденных продуктов показывает, что они обладают высоким значением удельной свободной поверхности. Источником азота и кислорода для формирования данных соединений, возможно, могли служить адсорбированные газы на

поверхности маскирующей пленки хрома, а также на стенках вакуумной камеры и технологической оснастки.

Полученные результаты позволяют уточнить режимы травления диоксида кремния во внеэлектродной плазме с использованием металлических масок.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-5205.2016.9 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-07-00494 А).

### Литература

1. **Бобров, С.Т.** Оптика дифракционных элементов и систем / С.Т. Бобров, Г.И. Грейсх, Ю.Г. Туркевич. – Л.: Машиностроение, 1986. – 223 с.
2. **Казанский, Н.Л.** Газоразрядные приборы, формирующие направленные потоки внеэлектродной плазмы. Ч. 1. Анализ и конструктивные особенности приборов / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков, А.И. Колпаков, С.В. Кричевский // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, № 1. – С. 13-18.
3. Формирование оптического микрорельефа во внеэлектродной плазме высоковольтного газового разряда / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков. – М.: Радио и связь, 2009. – 220 с.
4. **Казанский, Н.Л.** Моделирование процесса очистки поверхности диэлектрических подложек в плазме газового разряда высоковольтного типа / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков, С.В. Кричевский // Компьютерная оптика. – 2005. – № 28. – С. 80-86.
5. **Казанский, Н.Л.** Исследование особенностей процесса анизотропного травления диоксида кремния в плазме газового разряда высоковольтного типа / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков, А.И. Колпаков // Микроэлектроника. – 2004. – Т. 33, № 3. – С. 209-224.
6. **Казанский, Н.Л.** Эффект объемной модификации полимеров в направленном потоке низкотемпературной плазмы / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, Вып. 9. – С. 41-46.
7. **Kazanskiy, N.L.** Gas discharge devices generating the directed fluxes of off-electrode plasma / N.L. Kazanskiy, V.A. Kolpakov, V.V. Podlipnov // Vacuum. – 2014. – Vol. 101. – P. 291-297. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.09.014.
8. **Волков, А.В.** Применение тонких плёнок молибдена для контактных масок при изготовлении микрорельефов элементов дифракционной оптики / А.В. Волков, О.Ю. Моисеев, С.Д. Полетаев, И.В. Чистяков // Компьютерная оптика. – 2014. – Т. 38, № 4. – С. 757-761.
9. **Протасов, Д.Ю.** Использование маски из хрома для плазмохимического травления слоев  $Al_xGa_{1-x}N$  / Д.Ю. Протасов, Н.Р. Вицина, Н.А. Валишева, Ф.Н. Дульцев, Т.В. Малин, К.С. Журавлев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 96-99.
10. **Волков, А.В.** Тонкопленочная медь как маскирующий слой в процессе плазмохимического травления кварца / А.В. Волков, Б.О. Володкин, С.В. Дмитриев, В.А. Ерополов, О.Ю. Моисеев, В.С. Павельев // Компьютерная оптика. – 2007. – Т. 31, № 4. – С. 52-54.
11. **Завьялов, П.С.** Формирование светового шаблона крупногабаритных объектов методами дифракционной оптики / П.С. Завьялов, Ю.В. Чугуй // Компьютерная оптика. – 2013. – Т. 37, № 4. – С. 419-425.
12. **Вейко, В.П.** Повышение разрешающей способности лазерной термохимической записи на тонких пленках хрома путем многократного воздействия / В.П. Вейко, Е.А. Шахно, Д.А. Синев // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2013. – Т. 56, № 12. – С. 57-61.
13. **Волков, А.В.** Термоокислительная деструкция пленок молибдена при лазерной абляции / А.В. Волков, Н.Л. Казанский, О.Ю. Моисеев, С.Д. Полетаев // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, № 2. – С. 107-111.
14. **Нестеренко, Д.В.** Создание криволинейных дифракционных решеток для ультрафиолетового диапазона / Д.В. Нестеренко, С.Д. Полетаев, О.Ю. Моисеев, Д.М. Якуненкова, А.В. Волков, Р.В. Скиданов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 66-71.
15. **Казанский, Н.Л.** Газоразрядные приборы, формирующие направленные потоки внеэлектродной плазмы. Ч. II. Результаты модификации. Новые приборы / Н.Л. Казанский, В.А. Колпаков, А.И. Колпаков, С.В. Кричевский, В.В. Подлипов // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22, № 2. – С. 44-50.
16. **He, J.** Characterization of  $CrO_x-Y_2O_3$  catalysts for fluorination of 2-chloro-1, 1, 1-trifluoroethane / J. He, J.Q. Lu, G.Q. Xie, L. Qian, K.F. Chen, X.L. Zhang, M.F. Luo // Indian journal of chemistry. Section A. Inorganic, bioinorganic, physical, theoretical & analytical chemistry. – 2009. – Vol. 48A. – P. 489-497.
17. **Barshilia, H.C.** Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings / H.C. Barshilia, K.S. Rajam // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19(11). – P. 3196-3205. – DOI: 10.1557/JMR.2004.0444.
18. **Гайслер, С.В.** Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния / С.В. Гайслер, Л.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 8. – С. 1484-1488.
19. **Barata, A.** Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques / A. Barata, L. Cunha, C. Moura // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 398(399). – P. 501-506. – DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01498-5.
20. База данных Проект RRUFF. Eskolaite. – Url: <http://rruff.info/chem=Cr/notchem=Crome/display=default/R060892> (дата обращения 15.11.2016 г.)
21. Raman data and analysis. Raman spectroscopy for analysis and monitoring. – Url: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>. (дата обращения 15.11.2016 г.)
22. **Buttà, N.** A Family of tin-oxide-based sensors with improved selectivity to methane / N. Buttà, L. Cinquegrani, E. Mugno, A. Tagliente, S. Pizzini // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1992. – Vol. 6(1-3). – P. 253-256. – DOI: 10.1016/0925-4005(92)80064-5.

**Сведения об авторах**

**Подлипов Владимир Владимирович**, инженер НИЛ-35 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет)», инженер лаборатории микро- и нанотехнологий Института систем обработки изображений РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук». Область научных интересов: электронно-лучевая литография и оптимизация технологических процессов травления в микроэлектронике, дифракционной оптике, технологии обработки и контроля поверхности. E-mail: [podlipnovvv@ya.ru](mailto:podlipnovvv@ya.ru).

**Колпаков Всеволод Анатольевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры конструирования и технологии электронных систем и устройств федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет). Область научных интересов: ионно-плазменные технологии обработки материалов, технологические процессы микро- и нанозлектроники, дифракционной оптики. E-mail: [kolpakov683@gmail.com](mailto:kolpakov683@gmail.com).

**Казанский Николай Львович**, 1958 года рождения. В 1981 году с отличием окончил Куйбышевский авиационный институт (КуАИ, ныне – Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева) по специальности «Прикладная математика». Доктор физико-математических наук (1996 год), профессор, работает руководителем Института систем обработки изображений РАН – филиала Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук (ИСОИ РАН), профессором кафедры технической кибернетики Самарского университета. Ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории прорывных технологий дистанционного зондирования Земли в Самарском университете, заведующий базовой (Самарского университета в ИСОИ РАН) кафедрой высокопроизводительных вычислений. Является членом международных научных обществ OSA, SPIE и IAPR. Н.Л. Казанский – специалист в области дифракционной оптики, математического моделирования, обработки изображений и нанофотоники. В списке научных работ Н.Л. Казанского 290 статей, 12 монографий, 53 авторских свидетельства и патент. Страница в интернете: <http://www.ipsi.smr.ru/staff/kazanskiy.htm>. E-mail: [kazanskiy@ssau.ru](mailto:kazanskiy@ssau.ru).

ГРПТИ: 29.27.43

Поступила в редакцию 28 ноября 2016 г. Окончательный вариант – 7 декабря 2016 г.

**ETCHING OF SILICON DIOXIDE IN OFF-ELECTRODE PLASMA USING A CHROME MASK**

V.V. Podlipnov<sup>1,2</sup>, V.A. Kolpakov<sup>2</sup>, N.L. Kazanskiy<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Image Processing Systems Institute of RAS, – Branch of the FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Samara, Russia,

<sup>2</sup>Samara National Research University, Samara, Russia

**Abstract**

We discuss results of etching a Cr-SiO<sub>2</sub> structure in a flow of off-electrode gas-discharge plasma in a CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> gas at a ratio of 50: 1, at the discharge current I = 80 mA, accelerating voltage U = 1.2 kV, and process duration t = 5 min. It was shown that changes in the intensity of Raman spectral bands in the course of etching correspond to nanoscale changes in the thin Cr-SiO<sub>2</sub> films and a chrome mask. The peculiarity of the etching process consists in the removal of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide with increasing amount of nitrogen molecules in the structure of the Cr film. It was found that spray products deposited inside the chrome mask windows at U = 1.2 kV and I = 80 mA are in the form of Cr<sub>2</sub>N, according to their Raman spectra.

**Keywords:** diffusion, ion-electron beam, etch, reprecipitation, micromasking.

**Citation:** Podlipnov VV, Kolpakov VA, Kazanskiy NL. Etching of silicon dioxide in off-electrode plasma using a chrome mask. *Computer Optics* 2016; 40(6): 830-836. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-6-830-836.

**Acknowledgment:** This work was financially supported by the grant of the President of the Russian Federation (project no. MD-5205.2016.9) and the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 16-07-00494 A).

**References**

- |   |   |
|---|---|
| <p>[1] Bobrov ST, Greisukh GI, Turkevich YuG. Optics of diffractive elements and systems [In Russian]. Leningrad: “Mashinostroenie” Publisher, 1986.</p> <p>[2] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Kolpakov AI, Krichevsky SV. Gas-discharge devices forming directed flows of the off-electrode plasma. Part I. Analysis and structural fea-</p> | <p>tures of devices [in Russian]. <i>Nauchnoe Priborostroenie</i> 2012; 22(1): 13-18.</p> <p>[3] Kazanskiy NL, Kolpakov VA. Study of optical microrelief formation in the plasma generated high-voltage gas discharge outside the electrode [In Russian]. Moscow: “Radio and Svyas” Publisher; 2009.</p> <p>[4] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Krichevsky SV. Simulation of cleaning the surface of the dielectric substrate in</p> |
|---|---|

- the process of plasma high-voltage gas discharge [In Russian]. *Computer Optics* 2005; 28: 80-86.
- [5] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Kolpakov AI. Anisotropic etching of SiO<sub>2</sub> in high-voltage gas-discharge plasmas. *Russian Microelectronics*; 2004; 33(3): 169-182. DOI: 10.1023/B:RUMI.0000026175.29416.eb.
- [6] Kazanskiy NL, Kolpakov VA. Effect of bulk modification of polymers in a directional low-temperature plasma flow. *Technical physics*; 2009; 54(9): 1284-1289. DOI: 10.1134/S1063784209090060.
- [7] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Podlipnov VV. Gas discharge devices generating the directed fluxes of off-electrode plasma. *Vacuum* 2014; 101: 291-297. DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.09.014.
- [8] Volkov AV, Moiseev OYu, Poletaev SD, Chistyakov IV. Application of thin molybdenum films in contact masks for manufacturing the micro-relief of diffractive optical elements. *Computer Optics* 2014; 38(4): 757-762.
- [9] Protasov DYU, Vitcina NR, Valicheva NA, Dulcev PhN, Malin TV, Zhuravlev KS. Chromium mask for plasma-chemical etching of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers. *Technical Physics*; 2014; 59(9): 1356-1359. DOI: 10.1134/S1063784214090242.
- [10] Volkov AV, Volodkin BO, Dmitriyev SV, Yeropolov VA, Moiseyev OYu, Pavelyev VS. Thin film copper layer as a mask during the plasma chemical etching quartz [In Russian]. *Computer Optics* 2007; 31(4): 52-54.
- [11] Zavyalov PS, Chugui YuV. The formation of light templates for large-sized objects using the diffraction optics. *Computer Optics* 2013; 37(4): 419-425.
- [12] Veiko VP, Shakhno EA, Sinev DA. Improvement of laser thermochemical recording on thin chromium films using repeated processing [In Russian]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Priborostroyeniye* 2013; 56(12): 57-61.
- [13] Volkov AV, Kazanskiy NL, Moiseev OY, Poletayev SD. Thermal oxidative degradation of molybdenum films under laser ablation. *Technical physics* 2015; 60(2): 265-269. DOI: 10.1134/S1063784215020255.
- [14] Nesterenko DV, Poletaev SD, Moiseev OY, Yakunenko DM, Volkov AV, Skidanov RV. The fabrication of the curved diffraction gratings for UV [In Russian]. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences* 2011; 13(4): 66-71.
- [15] Kazanskiy NL, Kolpakov VA, Kolpakov AI, Krichevsky SV, Podlipnov VV. Gas-discharge devices forming directed flows of the off-electrode plasma. Part II. Results of updating. New devices [In Russian]. *Nauchnoe Priborostroyeniye* 2012; 22(2): 44-50.
- [16] He J, Lu JQ, Xie GQ, Qian L, Chen KF, Zhang XL, Luo MF. Characterization of CrO<sub>x</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fluorination of 2-chloro-1, 1, 1-trifluoroethane. *Indian journal of chemistry. Section A* 2009; 48A: 489-497.
- [17] Barshilia HC, Rajam KS. Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings. *Journal of Materials Research* 2004; 19(11): 3196-3205. DOI: 10.1557/JMR.2004.0444.
- [18] Gaisler SV, Semenova LI, Sharafutdinov RG, Kolesov BA. Analysis of the Raman spectra of amorphous-nanocrystalline silicon films. *Physics of the solid state* 2004; 46(8): 1528-1532. DOI: 10.1134/1.1788789.
- [19] Barata A, Cunha L, Moura C. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques. *Thin Solid Films* 2001; 398(399): 501-506. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01498-5.
- [20] Data base Project RRUFF. Eskolaite. Source: <http://rruff.info/chem=Cr /notchem=Crome/display=default/R060892>.
- [21] Raman data and analysis. Raman spectroscopy for analysis and monitoring. Source: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>.
- [22] Buttà N, Cinquegrani L, Mugno E, Tagliente A, Pizzini S. A family of tin-oxide-based sensors with improved selectivity to methane. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1992; 6(1-3): 253-256.

#### Authors' information

**Vladimir Podlipnov**, an engineer at Samara National Research University's Lab-35, an engineer of the laboratory of Micro- and Nanotechnology of Image Processing Systems Institute of the RAS – Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences." His research interests: electron-beam lithography, optimization of etching procedures in microelectronics, diffractive optics, and techniques for surface processing and inspection. E-mail: [podlipnovvv@ya.ru](mailto:podlipnovvv@ya.ru).

**Vsevolod Anatolyevich Kolpakov**, doctor of Physics and Mathematics, associate professor of Samara National Research University. Areas of research: ion-plasma materials processing technologies, technological processes in micro- and nano-electronics, diffractive optics. E-mail: [kolpakov683@gmail.com](mailto:kolpakov683@gmail.com).

**Nikolay Lvovich Kazanskiy** (b. 1958), graduated with honors (1981) from S.P. Korolyov Kuibyshev Aviation Institute (presently, S.P. Korolyov Samara National Research University), majoring in Applied Mathematics. He received his Candidate in Physics & Maths (1988) and Doctor in Physics & Maths (1996) degrees from Samara University. He is the director of Image Processing Systems Institute of the Russian Academy of Sciences (IPSI RAS), also holding a part-time position of a professor at Technical Cybernetics sub-department of Samara University, a leading researcher at the laboratory of Advanced Technologies for Earth Remote Sensing at Samara University, holding the chair at the sub-department of High-Performance Computing at IPSI RAS. He is an OSA-, SPIE- and IAPR-member. He is co-author of 290 scientific papers, 12 monographs, 53 inventions and patents. His current research interests include diffractive optics, mathematical modeling, image processing, and nanophotonics. Website: <http://www.ipsi.smr.ru/staff/kazanskiy.htm>. E-mail: [kazanskiy@ssau.ru](mailto:kazanskiy@ssau.ru).

*Received November 28, 2016. The final version – December 7, 2016.*