

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 537.525

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОБЪЕМНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ И $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$

© 2019 г. Д. Б. Мурин¹, А. М. Ефремов^{1, *}, К.-Н. Kwon²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 “Ивановский государственный химико-технологический университет”
 Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

²Korea University, 208 Seochang-Dong, Chochiwon, 339-800 Korea

*E-mail: efremov@isuct.ru

Поступила в редакцию 03.07.2018 г.

Проведено сравнительное исследование кинетики плазмохимических процессов и состава плазмы в смесях $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы: а) выявлены общие черты и различия электрофизических параметров плазмы в исследуемых системах; б) установлены ключевые объемные процессы, определяющие стационарные концентрации нейтральных частиц; в) показано, что система $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ в диапазоне 0–75% Ar характеризуется более низкими значениями плотностей потоков атомов фтора и полимер образующих радикалов. При модельном анализе кинетики гетерогенных процессов (травление, полимеризация, деструкция полимерной пленки) подтверждено преимущество системы $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ по анизотропии травления кремния и селективности травления в системе SiO_2/Si .

DOI: 10.1134/S0544126919020078

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмообразующие смеси на основе фторуглеродных (C_xF_y) и гидрофторуглеродных ($\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$) газов традиционно используются в технологии кремниевой микро- и нанoeлектроники при проведении размерного структурирования поверхностей моно- и поли-Si, SiO_2 и Si_3N_4 [1–3]. Характерной особенностью плазмы таких газов является одновременное протекание процессов травления (газификации атомов обрабатываемого материала) и поверхностной полимеризации (высаживания фторуглеродной полимерной пленки на любой поверхности, контактирующей с плазмой). Поэтому конечный результат обработки зависит от отношения F/C в исходной молекуле, которое определяет соотношение концентраций атомов фтора и ненасыщенных фторуглеродных радикалов в газовой фазе. В частности, газы с высокой полимеризационной способностью (с низким значением F/C, например – C_4F_8 , C_2F_4 , CHF_3 и CH_2F_2) часто выступают в качестве основного или дополнительного компонента плазмообразующих смесей, обеспечивающих получение анизотропного профиля травления и максимальной селективности травления в системе SiO_2/Si . Высокая анизотропия травления здесь достигается за счет низких значений отношений потоков атомов фтора и положительных ионов, а также мас-

кирования фторуглеродным полимером боковых стенок формируемого рельефа [3, 4]. Преимуществу по селективности травления в системе SiO_2/Si также способствует комбинация двух факторов, а именно:

1) лимит скоростей травления Si и SiO_2 транспортом атомов фтора через сплошную толстую ($h_{\text{pol}} > 100$ нм) полимерную пленку [4, 5];

2) меньшая величина h_{pol} на SiO_2 из-за деструкции полимера атомами кислорода [5, 6].

Высокая востребованность плазменных систем на основе CHF_3 и C_4F_8 в технологических процессах обуславливает большой интерес к изучению их физико-химических свойств. Имеющиеся на настоящий момент времени исследования электрофизических параметров и состава плазмы CHF_3 [7–9] и C_4F_8 [10–12] содержат экспериментальные и расчетные данные по зависимостям концентраций нейтральных и заряженных частиц от внешних параметров плазмы, а также представляют кинетические схемы (наборы реакций и кинетических коэффициентов), обеспечивающие адекватное описание кинетики плазмохимических процессов при моделировании плазмы. Кроме этого, существует ряд экспериментальных работ по изучению закономерностей и взаимосвязей кинетики травления и поверх-

ностной полимеризации в данных системах [5, 13, 14]. В то же время, анализ опубликованных работ показывает необходимость дальнейших исследований по ряду направлений. В частности, имеющиеся данные не предоставляют возможности прямого сравнения параметров и состава плазмы CHF_3 и C_4F_8 из-за различий в исследованных диапазонах условий, типах и геометрии плазмохимических реакторов. Очевидно, что отсутствие информации по особенностям кинетики плазмохимических процессов в данных системах при одинаковых внешних параметрах разряда ограничивает возможность осознанного выбора плазмообразующего газа для целей того или иного процесса. Кроме этого, недостаточное внимание было уделено исследованию взаимосвязей между параметрами газовой фазы и кинетикой гетерогенных плазмохимических процессов. Такая ситуация ограничивает возможность оптимизации режимов процессов травления в соответствии с требуемым результатом.

Целью настоящего исследования являлось сравнение кинетики плазмохимических процессов и состава плазмы в смесях $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Основное внимание было направлено на:

- 1) выявление общих черт и различий объемных процессов, определяющих стационарные концентрации нейтральных частиц;
- 2) анализ взаимосвязей между параметрами газовой фазы и кинетикой гетерогенных плазмохимических процессов (травление, полимеризация, деструкция полимерной пленки).

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Диагностика плазмы

Эксперименты проводились в реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда [9, 12]. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали вкладываемая мощность $W = 700$ Вт, мощность смещения $W_{dc} = 200$ Вт, давление газа $p = 6$ мТорр и общий расход плазмообразующего газа $q = 40$ станд. см³/мин. Начальный состав смесей $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ устанавливали варьированием индивидуальных расходов компонентов в рамках $q = \text{const}$. Максимальное значение $q_{\text{Ar}} = 30$ станд. см³/мин соответствовало содержанию аргона в плазмообразующей смеси y_{Ar} в количестве 75%.

Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Для минимизации погрешности измерений из-за полимер образования на зондах была задействована система импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. Предварительные эксперимен-

ты показали отсутствие принципиальных искажений зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ), последовательно измеряемых в чистых CHF_3 и C_4F_8 в течении ~5 мин после зажигания разряда. Кроме этого, перед каждым измерением зондовая головка дополнительно очищалась в плазме 50% Ar + 50% O₂ в течении ~2 мин. Обработка зондовых ВАХ базировалась на известных положениях теории двойного зонда [15, 16] с использованием максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Результатом обработки выступали экспериментальные данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Суммарная концентрация положительных ионов (n_+) определялась по соотношению $J_+ \approx 0.61en_+v_B$ [16], где $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ — скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда (скорость Бома). Ранее в наших работах [17, 18] было показано, что такой подход обеспечивает удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных (полученных при моделировании плазмы с учетом состава ионной компоненты и длин свободного пробега ионов) значений J_+ . Эффективная масса ионов (m_i) оценивалась по закону Бланка в предположении, что доля ионов данного сорта пропорциональна произведению мольной доли соответствующей нейтральной частицы на константу скорости ионизации электронным ударом.

Величина отрицательного смещения на нижнем электроде ($-U_{dc}$) измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). В предварительных экспериментах было установлено, что варьирование W_{dc} в пределах 0–200 Вт оказывает пренебрежимо малое влияние на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по составу плазмы и анализа кинетики плазмохимических процессов, протекающих в газовой фазе, использовалась глобальная (0-мерная) кинетическая модель. Наборы реакций и их кинетических характеристик (констант скоростей объемных процессов, вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов) для смесей $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ были заимствованы из наших работ [9, 12]. Корректность используемых кинетических схем в обеих системах подтверждается удовлетворительным согласием расчетных и измеренных параметров плазмы и концентраций частиц [7, 11]. Алгоритм моделирования базировался на следующих предположениях:

- 1) Максвелла ФРЭЭ обеспечивает адекватное описание кинетики процессов под действием

электронного удара [7, 11]. Соответственно, для определения констант скоростей таких процессов могут быть использованы функциональные соотношения вида $k = f(T_e)$, известные по литературным данным [7–12].

2) Температура газа в условиях $p, W = \text{const}$ не зависит от начального состава исследуемых смесей. Фактически, это предполагает постоянство констант скоростей объемных атомно-молекулярных процессов и транспортных коэффициентов нейтральных частиц. В расчетах использовалась величина $T_{\text{gas}} = 600 \text{ K}$, как характерное значение для данного типа реакторов в исследуемом диапазоне условий [12, 17, 18].

3) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов подчиняется механизму Или–Ридила. Соответственно, константы скоростей рекомбинации могут быть определены как $k \approx \gamma v_T / 2r$, где r – радиус рабочей камеры реактора, $v_T = (8k_B T_{\text{gas}} / \pi m)^{1/2}$ и γ вероятность рекомбинации [7, 8, 10].

4) Низкая электроотрицательность плазмы чистых CHF_3 и C_4F_8 в области $p < 10$ мТорр дает возможность полагать $n_- / n_e \ll 1$ [7, 10], где n_- и n_e – концентрации отрицательных ионов и электронов, соответственно. Таким образом, условие квази нейтральности плазмы в виде $n_e \approx n_+$ позволяет игнорировать взаимосвязи подсистем заряженных и нейтральных частиц через кинетику процессов диссоциативного прилипания.

В качестве входных параметров модели использовались экспериментальные данные по T_e и n_+ . Выходными параметрами служили усредненные по объему реактора скорости процессов образования и гибели нейтральных частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешних условий процесса (вкладываемая мощность, давление и скорость потока газа) на электрофизические параметры плазмы CHF_3 и C_4F_8 , а также их смесей с аргоном фиксированного состава ранее изучено в работах [7–11]. Поэтому остановимся лишь на ключевых моментах, имеющих принципиальное значение для сравнения свойств этих систем:

– Температура электронов в плазме C_4F_8 (~4.7 эВ) ниже значения для плазмы CHF_3 (~5.2 эВ) при одинаковых условиях возбуждения разряда (рис. 1а). Причиной этого – комбинация двух факторов:

– а) меньшие потери энергии электронов на ионизацию доминирующих нейтральных частиц в плазме CHF_3 ;

– б) большая плотность газа в плазме C_4F_8 при одинаковом начальном давлении, что обуславливает большую частоту столкновений электронов с “тяжелыми” частицами. Действие первого фактора определяется условием:

$$\epsilon_1 k_1 \ll \epsilon_2 k_2, \text{ где R1: } \text{HF} + e \rightarrow \text{HF}^+ + 2e \quad (\epsilon_1 = 16.1 \text{ эВ}, \quad k_1 = 4.6 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с} \text{ при } T_e = 5 \text{ эВ})$$

и

$$\text{R2: } \text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + 2e \quad (\epsilon_2 = 10.0 \text{ эВ}, \quad k_2 = 2.1 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с} \text{ при } T_e = 5 \text{ эВ}).$$

– Наличие второго фактора обусловлено тем, что исходные молекулы C_4F_8 не воспроизводятся при рекомбинации продуктов их диссоциации в плазме. Таким образом, реальное давление газа в реакторе выше начального [10]. Увеличение доли

аргона в обеих смесях приводит к снижению потерь энергии электронов на колебательное и электронное возбуждение, которое с избытком компенсируется ростом потерь энергии на ионизацию за счет R3:

$$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e \quad (\epsilon_3 = 15.6 \text{ эВ}, \quad k_3 = 3.0 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с} \text{ при } T_e = 5 \text{ эВ}).$$

– В результате имеет место снижение

– T_e (5.2–4.7 эВ для $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и 4.7–3.8 эВ для $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ при 0–75% Ar)

– и констант скоростей процессов под действие электронного удара.

– Концентрации положительных ионов (а, следовательно, и электронов в предположении $n_e \approx n_+$) в плазме C_4F_8 и CHF_3 в условиях $p, W = \text{const}$ достаточно близки ($\sim 3.9 \times 10^{10}$ и $\sim 3.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ соответ-

ственно, см. рис. 1а), что обусловлено близкими значениями суммарных частот ионизации. Более заметные различия в плотностях ионных токов, найденные по результатам диагностики плазмы ($\sim 1.6 \text{ мА/см}^2$ в CHF_3 и $\sim 1.1 \text{ мА/см}^2$ в C_4F_8), связаны с различиями транспортных коэффициентов и масс доминирующих ионов. Увеличение доли аргона в обеих смесях сопровождается ростом суммарных частот ионизации (в силу $k_3 > k_1$ и k_2),

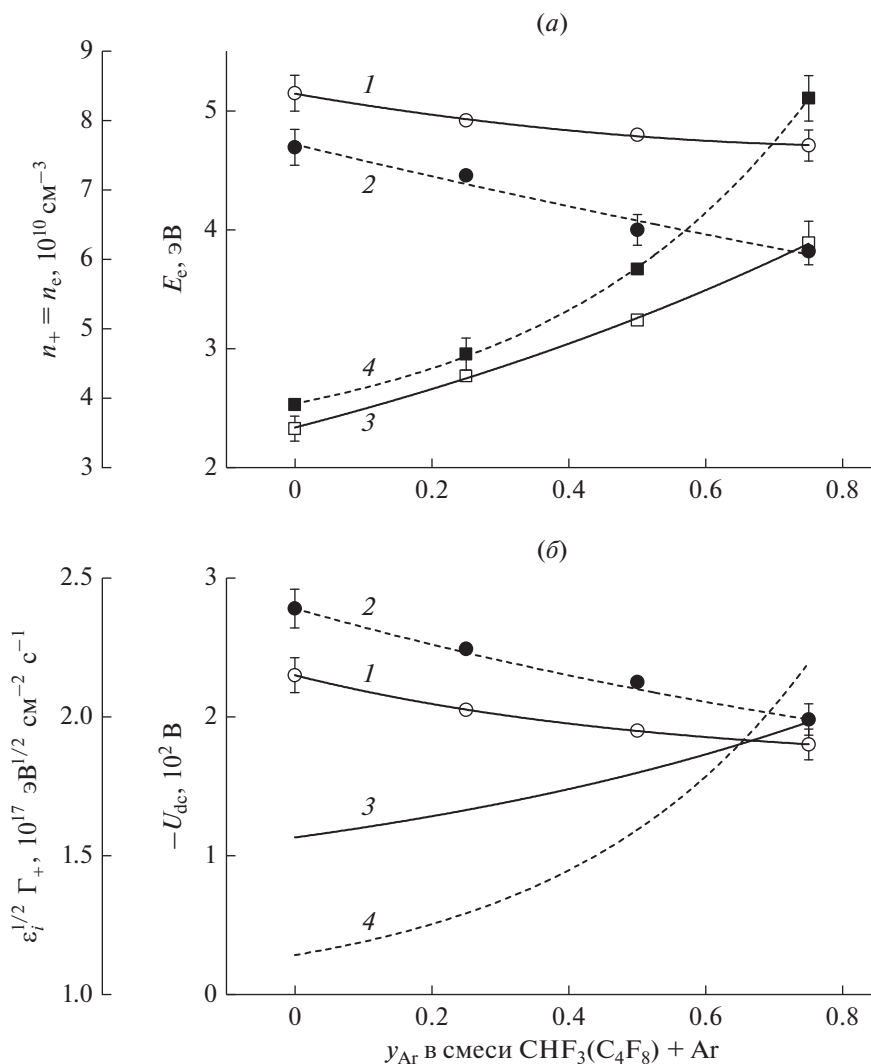


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы в смесях $CHF_3 + Ar$ (1, 3) и $C_4F_8 + Ar$ (2, 4): а – 1, 2 – температура электронов (T_e); 3, 4 – концентрация электронов (n_e) и суммарная концентрация положительных ионов (n_+); б – 1, 2 – отрицательное смещение на подложкодержателе ($-U_{dc}$); 3, 4 – плотность потока энергии ионов ($\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$). Условия процесса: $p = 6$ мТорр, $W = 700$ Вт, $W_{dc} = 200$ Вт.

а также снижением частот гибели ионов из-за изменения T_e . Все это ожидаемо приводит к росту n_+ ($3.6 \times 10^{10} - 6.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $CHF_3 + Ar$ и $3.9 \times 10^{10} - 8.3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $C_4F_8 + Ar$, что соответствует $j_+ = 1.6 - 2.2$ и $1.1 - 2.4 \text{ мА/см}^2$ при 0–75% Ar).

– Величина отрицательного смещения на нижнем электроде при $W_{dc} = \text{const}$ в плазме CHF_3

(~230 В) заметно ниже, чем в плазме C_4F_8 (~278 В) (рис. 1б), что согласуется с отмеченными различиями j_+ . Увеличение доли аргона в обеих смесях сопровождается снижением параметра $-U_{dc}$ (230–180 В для $CHF_3 + Ar$ и 278–198 В для $C_4F_8 + Ar$ при 0–75% Ar) и приводит к аналогичным изменениям энергий ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность

$$\epsilon_i = e| -U_{dc} - U_f | (260 - 208 \text{ эВ для } CHF_3 + Ar \text{ и } 307 - 221 \text{ эВ для } C_4F_8 + Ar \text{ при } 0 - 75\% A),$$

– где $-U_f \approx 0.5 T_e \ln(m_e / 2.3 m_i)$ – плавающий потенциал.

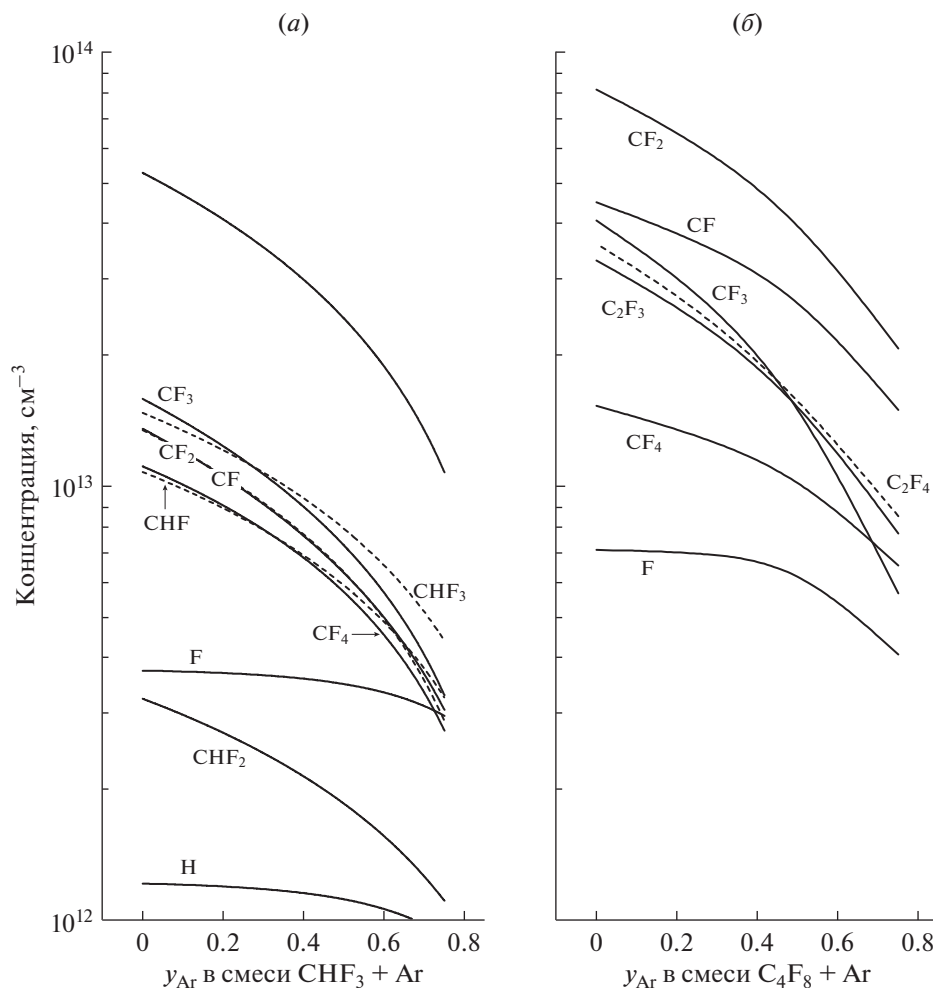
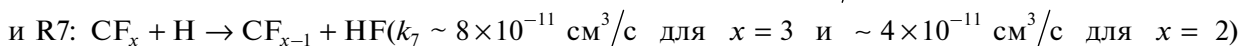
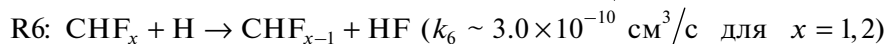
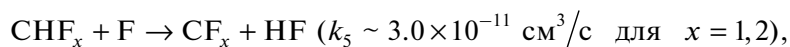


Рис. 2. Концентрации нейтральных части в плазме смесей $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (а) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (б). Условия процесса соответствуют рис. 1.

Расчеты показали, что основными компонентами газовой фазы в плазме $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ являются HF , CHF_3 и CF_x ($x = 1-3$) (рис. 2а). Преобладание HF над другими типами частиц (и, в частности, справедливость соотношения $n_{\text{HF}}/n_{\text{CF}_x} > 1$) в плазме трифторметана хорошо согласуется с результатами предшествующих исследований [19, 20].

Так, в работе [20] было показано, что в условиях $p < 10$ мТорр и $n_e > 10^{11} \text{ см}^{-3}$ доля HF в суммарной концентрации нейтральных частиц может превышать 80%. На наш взгляд, такая ситуация обусловлена 1) прямым образованием HF из исходных молекул CHF_3 по R4: $\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2 + e$; и 2) высокими скоростями объемных процессов R5:



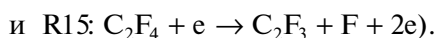
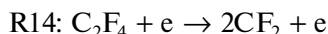
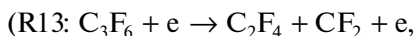
с участием продуктов диссоциации CHF_3 первой и второй ступеней. Основными источниками атомов фтора в плазме трифторметана служат процессы диссоциации доминирующих фторсодержащих частиц по реакциям R8: $\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$ и R9:

$\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$ ($x = 2, 3$). Отметим, что вклад R10: $\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{F} + \text{CHF}_2 + e$ в общую скорость генерации атомов фтора является пренебрежимо малыми из-за условия $k_{10} \ll k_8$ и k_9 . Увеличение доли аргона в смеси сопровождается

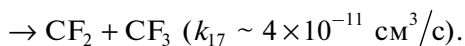
пропорциональным (в ~ 4.3 раза при 0–75% Ar) снижением суммарной скорости R8 + R9, но значительно более медленным падением n_F (в ~ 1.3 раза при 0–75% Ar). Причиной этого является снижение скорости R5, абсолютная величина которой превышает скорость гетерогенной рекомбинации атомов. Отметим также, что высокая скорость гибели атомов фтора по R5 является основной причиной их низкой концентрации в плазме.



либо в процессах с участием продуктов диссоциации первой ступени



Высокая концентрация CF обеспечивается высокой скоростью их образования по R9 из CF₂ и R16: C₂F₃ + e → CF₂ + CF + e. Высокая концентрация CF₃ поддерживается за счет гетерогенной рекомбинации



Основными источниками атомов фтора в плазме C₄F₈ служит R9 с участием CF_x (x = 1, 2, 3), при этом гибель атомов, кроме гетерогенной рекомбинации, происходит при практически равноценном вкладе R17. Соответственно, эффективная конверсия F → CF₂/CF₃ по R17 приводит к выполнению условия $n_F \ll n_{CF_2}, n_{CF_3}$. Увеличение доли аргона в смеси приводит к снижению скоростей R11–R15 и, как следствие, концентраций всех фторуглеродных частиц. Более быстрое изменение для n_{CF_3} (в ~ 7.2 раза при 0–75% Ar) и более медленное для n_F (в ~ 1.7 раза при 0–75% Ar) обусловлены с кинетикой R17. Действительно, если первый реагент в R17 образуется непосредственно из исходных молекул по R11, то снижение содержания C₄F₈ в поступающем газе одновременно снижает скорость образования CF₃ и скорость гибели F. Полученные данные позволяют выделить две принципиальные особенности кинетики основных нейтральных частиц в исследуемых системах. Во-первых, плазма в смеси CHF₃ + Ar в диапазоне 0–75% Ar характеризуется систематически более низкими (на порядок величины и более, что согласуется с экспериментальными данными [22]) концентрациями фторугле-

Основными компонентами газовой фазы в плазме C₄F₈ + Ar являются фторуглеродные частицы вида CF_x (x = 1, 2, 3) и C₂F_x (x = 3, 4) (рис. 2б). Качественно аналогичные результаты были получены ранее в работах [11, 21] при экспериментальном исследовании и моделировании плазмы C₄F₈. Большинство из этих частиц, а именно C₂F₄, C₂F₃ и CF₂, образуются либо при распаде исходных молекул

родных радикалов CF_x (x = 1, 2, 3). Причиной этого являются: а) более низкие скорости образования радикалов из исходных молекул из-за $k_4 < k_{12}$; и б) эффективная конверсия CF_x (x = 1, 2, 3) в HF по реакции R7. И, во-вторых, плазма в смеси C₄F₈ + Ar в диапазоне 0–75% Ar характеризуется систематически более высокими концентрациями атомов фтора. Такая ситуация обеспечивается: а) более высокими скоростями генерации атомов по R9 из-за более высоких концентраций CF_x (x = 1, 2, 3); и б) условием $k_8 < k_9$, ограничивающего скорость образования атомов фтора в системе CHF₃ + Ar.

Для анализа кинетики гетерогенных процессов в плазме смесей CHF₃ + Ar и C₄F₈ + Ar воспользуемся рядом положений, отражающих специфику ионно-стимулированной химической реакции в полимеробразующей плазме:

1) Скорость взаимодействия атомов фтора с обрабатываемой поверхностью (фактически – скорость травления) определяется соотношением $\gamma_R \Gamma_F$, где γ_R – эффективная вероятность взаимодействия и Γ_F – плотность потока атомов фтора [12, 23]. Характер зависимости γ_R от условий процесса при постоянной температуре поверхности определяется: а) кинетикой десорбции продуктов травления и/или деструкции связей между поверхностными атомами под действием ионной бомбардировки; и б) кинетикой формирования и/или деструкции фторуглеродной полимерной пленки, определяющей ее толщину h_{pol} [4, 5].

2) Любой процесс взаимодействия ионов с поверхностью (распыление поверхностных атомов, ионно-стимулированная десорбция продуктов химических реакций, деструкция фторуглеродной полимерной пленки) характеризуется скоростью $Y_S \Gamma_+$ [5, 12], где Y_S – выход процесса (атом/ион) и Γ_+ – плотность потока ионов. Характер зависимости Y_S от внешних параметров плазмы определяется измене-

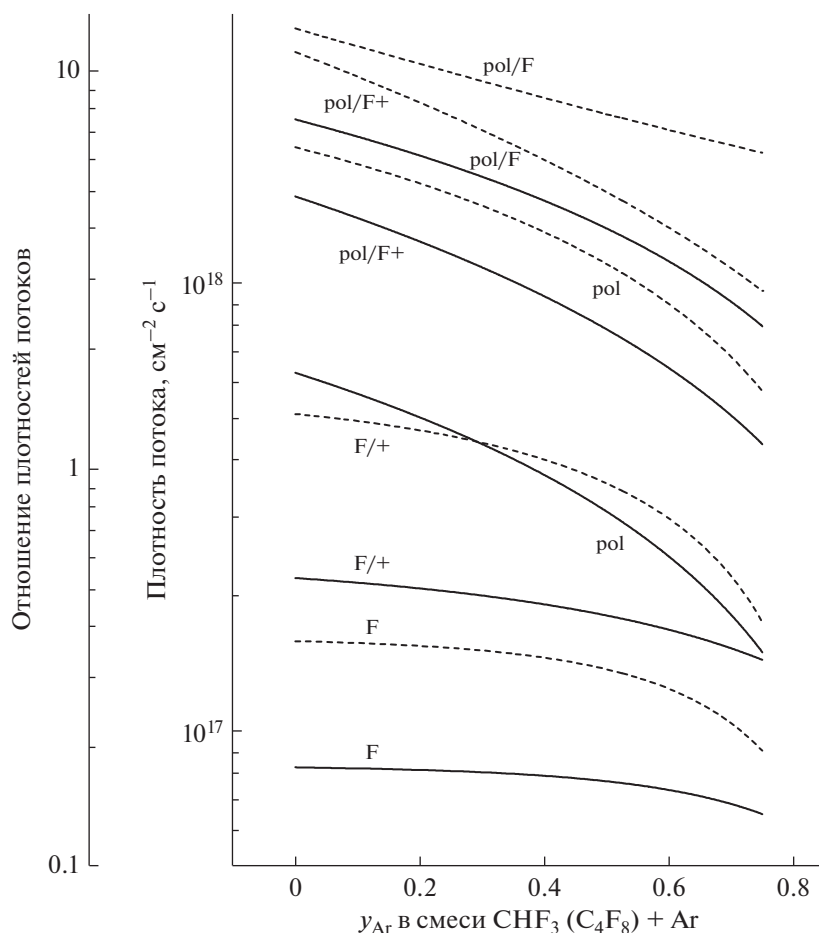


Рис. 3. Плотности потоков нейтральных частиц и отношения плотностей потоков в плазме смесей $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (сплошные линии) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (пунктирные линии). Обозначения на кривых: F — атомы фтора (Γ_F), pol — полимеробразующие радикалы (Γ_{pol}), $\text{pol}/F - \Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, $\text{pol}/F+ - \Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i \Gamma_+ \Gamma_F}$, $F/+ - \Gamma_F/\sqrt{\epsilon_i \Gamma_+}$. Условия процесса соответствуют рис. 1.

нием энергии ионов, при этом в диапазоне $\epsilon_i < 500$ эВ можно полагать $Y_S \sim \sqrt{\epsilon_i}$ [24]. Таким образом, относительное изменение скорости любого ионного процесса отслеживается параметром $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$ [12].

3) В образовании полимерной пленки на обрабатываемой поверхности принимают участие фторуглеродные радикалы с двумя и более свободными связями, при этом вероятность полимеризации снижается с ростом концентрации атомов фтора [5, 6, 25]. Поэтому относительное изменение скорости связывания радикалов с поверхностью отслеживается отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, а скорость роста полимерной пленки в бескислородной плазме (а, следовательно, и величина h_{pol} при фиксированном времени процесса) однозначно определяются параметром $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i \Gamma_+ \Gamma_F}$.

Данные рис. 1б показывают, что параметр $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$ в исследуемых системах имеет близкие как

абсолютные значения, так и характер изменения при увеличении доли аргона в плазмообразующей смеси. В то же время, из рис. 3 можно видеть, что суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов в системе

$$\begin{aligned} \text{CHF}_3 + \text{Ar} (\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma_{\text{CF}_2} + \Gamma_{\text{CF}} + \Gamma_{\text{CHF}} = \\ = 6.3 \times 10^{17} - 1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ при } 0-75\% \text{ Ar}) \end{aligned}$$

ожидаемо ниже значения этого параметра в плазме

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} (\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma_{\text{CF}_2} + \Gamma_{\text{CF}} = \\ = 2.0 \times 10^{18} - 5.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ при } 0-75\% \text{ Ar}) \end{aligned}$$

из-за отмеченных выше особенностей кинетики соответствующих частиц. Аналогичные различия имеют место и для отношений

$$\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}} (7.6-2.3 \text{ в } \text{CHF}_3 + \text{Arvs. } 12.8-6.3 \text{ в } \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar при } 0-75\% \text{ Ar})$$

$$\text{и } \Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_{\text{F}} (4.8 \times 10^{-17} - 1.2 \times 10^{-17} \text{ эВ}^{-1/2} \text{ см}^2 \text{ с}$$

$$\text{в } \text{CHF}_3 + \text{Arvs. } 1.1 \times 10^{-16} - 2.9 \times 10^{-17} \text{ эВ}^{-1/2} \text{ см}^2 \text{ с в } \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar при } 0-75\% \text{ Ar}).$$

Таким образом, плазма смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ является более полимеробразующей системой, что обеспечивает ей очевидные преимущества в анизотропии травления кремния (за счет лучшего маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа) и селективности травления в системе SiO_2/Si . Вывод о более высокой способности полимеризации системы $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ хорошо согласуется с экспериментальными данными стандарта [5], полученными в близком к нашему диапазоне условий. В частности, авторы данной работы сообщают, что характерные значения h_{pol} на Si , SiO_2 и Si_3N_4 после обработки в плазме C_4F_8 в среднем в 1.5–2 раза выше, чем в плазме CHF_3 . Близкую величину (~ 2.2 , см. рис. 3) дает и отношение параметров $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_{\text{F}}$ для чистых C_4F_8 и CHF_3 . Из данных работы [5] можно видеть также, что преимущество по селективности травления SiO_2/Si достигается за счет более высоких скоростей травления SiO_2 (~ 400 нм/мин в CHF_3 vs. ~ 520 нм/мин в C_4F_8) при близких (~ 100 нм/мин в CHF_3 vs. ~ 120 нм/мин в C_4F_8) скоростях травления кремния. С учетом наших данных, механизм этого эффекта может быть интерпретирован следующим образом. Более толстая полимерная пленка на поверхности Si приводит к тому, что процесс травления в обеих исследуемых системах лимитируется диффузией атомов фтора в слое полимера [4, 5], при этом в первом приближении можно полагать $\gamma_R \sim 1/h_{\text{pol}}$. Соответственно, более высокое значение Γ_{F} на внешней границе полимерной пленки в плазме C_4F_8 практически полностью компенсируется низкой γ_R . В то же время, более тонкая полимерная пленка на поверхности SiO_2 не лимитирует доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности. Поэтому кинетика травления SiO_2 близка к кинетике классической ионно-стимулированной химической реакции, для которой $\gamma_R \sim \sqrt{\epsilon_i}\Gamma_{\text{F}}$. Действительно, отношение скоростей травления SiO_2 в чистых C_4F_8 и CHF_3 (~ 1.3) хорошо согласуется с отношением параметра $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_{\text{F}}$ в этих системах (~ 1.4 , см. рис. 3). Таким образом, анализ кинетики процессов травления и полимеризации в плазме смесей $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ с использованием расчетных отношений плотностей потоков частиц показывает хорошее согласие с экспериментальными данными и обеспечивает адекватное понимание особенностей этих систем. Такая ситуация открывает перспективу для априор-

ной (без проведения натурального эксперимента) оптимизации режимов процессов плазменного травления в среде фторуглеродных газов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров, кинетики плазмохимических процессов и концентраций активных частиц в смесях $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы выявлены ключевые объемные процессы, определяющие стационарный состав плазмы. Установлено, что принципиальными особенностями системы $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ в диапазоне 0–75% Ar являются:

а) доминирование молекул HF над фторуглеродными радикалами CF_x ($x = 1-3$);

б) более низкая концентрация плотности потоков фторуглеродных радикалов CF_x ($x = 1-3$) и атомов фтора. При модельном анализе кинетики гетерогенных процессов с использованием расчетных отношений плотностей потоков частиц показана более высокая способность полимеризации системы $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$, а также подтверждено преимущество данной системы по анизотропии травления кремния и селективности травления SiO_2/Si .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-37-00064 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rossmagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.* (Eds.). Handbook of plasma processing technology. Noyes Publications, Park Ridge, 1990. 338 p.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, New York, 2000. 416 p.
3. *Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.* Dry etching for VLSI. Plenum Press, New-York, 1991. 490 p.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994. 757 p.
5. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 53–60.

6. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Tech. A.* 1998. V. 16. P. 87–95.
7. *Ho P., Johannes J.E., Buss R.J.* Modeling the plasma chemistry of C_2F_6 and CHF_3 etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2344–2367.
8. *Bose D., Rao M.V.V.S., Govindan T.R., Meyyappan M.* Uncertainty and sensitivity analysis of gas-phase chemistry in a CHF_3 plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 225–234.
9. *Lim N., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the etching characteristics and mechanisms of HfO_2 thin films in $CF_4/O_2/Ar$ and $CHF_3/O_2/Ar$ plasma for nano-devices // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. P. 9670–9679.
10. *Kokkoris G., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.* A global model for C_4F_8 plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 195211.
11. *Rauf S., Ventzek P.L.G.* Model for an inductively coupled $Ar/c-C_4F_8$ plasma discharge // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2002. V. 20. P. 14–23.
12. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of $CF_4/O_2/Ar$ and $C_4F_8/O_2/Ar$ plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136–148.
13. *Yeom G.Y., Kushner M.J.* Si/ SiO_2 etch properties using CF_4 and CHF_3 in radio frequency cylindrical magnetron discharges // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. P. 857–859.
14. *Lele C., Liang Z., Linda X., Dongxia L., Hui C., Tod P.* Role of CF_2 in the etching of SiO_2 , Si_3N_4 and Si in fluorocarbon plasma // *J. Semicond.* 2009. V. 30. P. 033005–1.
15. *Johnson E.O., Malter L.* A floating double probe method for measurements in gas discharges // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58–70.
16. *Sugavara M.* Plasma etching: Fundamentals and applications. Oxford University Press, New York, 1998. 469 p.
17. *Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K.H., Kwon K.-H.* Model-based analysis of plasma parameters and active species kinetics in Cl_2/X ($X = Ar, He, N_2$) inductively coupled plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. D777–D782.
18. *Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.* A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X ($X = Ar, He, N_2$) inductively coupled plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. H574–H579.
19. *Turban G., Grolleau B., Launay P., Briaud P.* A mass spectrometric diagnostic of C_2F_6 and CHF_3 plasmas during etching of SiO_2 and Si // *Revue Phys. Appl.* 1985. V. 20. P. 609–620.
20. *Takahashi K., Hori M., Goto T.* Characteristics of fluorocarbon radicals and CHF_3 molecule in CHF_3 electron cyclotron resonance downstream plasma // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. P. 4745–4758.
21. *Font G.I., Morgan W.L., Mennenga G.* Cross-section set and chemistry model for the simulation of $c-C_4F_8$ plasma discharges // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 3530–3538.
22. *Ho P., Johannes J.E., Buss R.J., Meeks E.* Chemical reaction mechanisms for modeling the fluorocarbon plasma etch of silicon oxide and related materials // Sandia report SAND2001-1292. 2001. 114 p.
23. *Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H.* Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11. P. 1243–1257.
24. *Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A.* Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1996. V. 16. P. 99–118.
25. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in $C_4F_8-Ar-O_2$ plasma for SiO_2 selective etching over Si and Si_3N_4 // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.