

О ВЛИЯНИИ ВИДА ФТОРУГЛЕРОДНОГО ГАЗА НА ВЫХОДНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ© 2020 г. А. М. Ефремов^a, *, Д. Б. Мурин^a, К.-Н. Kwon^b^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный химико-технологический университет”, кафедра технологии приборов
и материалов электронной техники, Шереметевский просп., 7, г. Иваново, Россия^bKorea University, Department of Control and Instrumentation Engineering, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: efremov@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.06.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

Выполнено сравнительное исследование параметров, стационарного состава и эффектов гетерогенного взаимодействия в плазме фтор-углеродных газов $C_xH_yF_z$ с различными соотношениями z/x в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. В качестве объектов исследования использовались бинарные системы $C_xH_yF_z + Ag$ на основе CF_4 ($z/x = 4$), CHF_3 ($z/x = 3$) и C_4F_8 ($z/x = 2$). При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы выявлены: а) причины различий электрофизических (температура и концентрация электронов, энергия ионной бомбардировки) параметров плазмы в исследуемых системах; б) особенности кинетики плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации атомов фтора и полимеробразующих радикалов; и в) особенности кинетики гетерогенных процессов, формирующих выходные параметры (скорость, селективность, анизотропия) реактивно-ионного травления Si и SiO_2 .

DOI: 10.31857/S0544126920020039

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы вида $C_xH_yF_z$ и смеси на их основе широко используются в технологии интегральной микро- и нанoeлектроники при проведении размерного травления (структурирования) поверхности кремния и его соединений в реактивно-ионных процессах [1–3]. Известно, что выходные характеристики таких процессов (скорость, селективность, анизотропия) в значительной степени зависят от соотношения z/x в молекуле фторуглеродного газа. Фактически, значение z/x задает соотношение концентраций атомов фтора (n_F) и полимеробразующих радикалов CH_yF_z с $y + z \leq 2(n_{pol})$ в газовой фазе [4] и, таким образом, предопределяет ключевые особенности кинетики травления (газификации атомов обрабатываемого материала) и поверхностной полимеризации (высаживания фторуглеродной полимерной пленки на контактирующих с плазмой поверхностях) для данного газа [2, 4]. Так, например, в плазме CF_4 ($z/x = 4$) выполняется условие $n_F \gg n_{pol}$ [5], что способствует доминированию скорости травления над скоростью полимеризации [4, 6]. Такая система характеризуется высокими скоростями травления и чистотой обрабатываемой поверхно-

сти, но формирует изотропный профиль травления и отличается низкой селективностью в системе SiO_2/Si . Напротив, в плазме таких газов как CHF_3 ($z/x = 3$) и C_4F_8 ($z/x = 2$) справедливо соотношение $n_F \ll n_{pol}$ [7, 8], что обуславливает низкие скорости травления, но высокую анизотропию процесса (за счет маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [1, 2]) и селективность в системе SiO_2/Si (за счет меньшей толщины полимерной пленки на поверхности SiO_2 [6, 9]). Очевидно, что выбор оптимального плазмообразующего газа для целей конкретного процесса требует понимания сути физико-химических явлений, формирующих стационарный состав плазмы и определяющих ключевые особенности различных фторуглеродных систем в плане выходных характеристик реактивно-ионного травления. На протяжении последних лет было выполнено достаточное количество исследований фторуглеродных плазменных систем, в том числе и систем на основе CF_4 [5, 10–12], CHF_3 [7, 12–14] и C_4F_8 [8, 11, 15]. По результатам этих работ: 1) определены механизмы процессов образования и гибели нейтральных и заряженных частиц; 2) выявлены зависимости концентраций атомов фтора и полимеробразую-

щих радикалов от внешних параметров плазмы; и 3) сформированы кинетические схемы (наборы процессов и соответствующих констант скоростей), обеспечивающие адекватное описание кинетики плазмохимических процессов. Кроме этого, опубликован ряд работ по изучению взаимосвязей кинетики травления и полимеризации на поверхностях различных материалов [6, 16, 17]. В то же время, анализ имеющихся работ открывает ряд направлений, по которым необходимы дополнительные исследования. Во-первых, полученные ранее результаты не обеспечивают возможности детального сравнения различных фторуглеродных плазменных систем из-за различий в исследованных диапазонах внешних параметров плазмы, типах и геометрии плазмохимических реакторов. Поэтому, в большинстве случаев, нет четкого понимания того, как и почему изменяются электрофизические параметры и состав плазмы в ряду газов с одинаковыми или различными значениями z/x при одинаковых условиях возбуждения разряда. И, во-вторых, недостаточное внимание уделялось исследованию взаимосвязей между параметрами газовой фазы и кинетикой гетерогенных плазмохимических процессов. Такая ситуация затрудняет интерпретацию экспериментальных данных по выходным параметрам реактивно-ионных процессов в различных газах и, таким образом, ограничивает возможность выбора оптимального плазмообразующего газа для целей того или иного процесса.

Цель данной работы – сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, состава плазмы и кинетики гетерогенных процессов, определяющих выходные характеристики реактивно-ионного травления (скорость, селективность, анизотропия), во фторуглеродных газах $C_xH_yF_z$ с различными соотношениями z/x . В качестве объектов исследования были выбраны плазменные системы вида $C_xH_yF_z + Ar$ на основе CF_4 ($z/x = 4$), CHF_3 ($z/x = 3$) и C_4F_8 ($z/x = 2$). Основное внимание было направлено на 1) выявление различий электрофизических параметров плазмы (температура и концентрация электронов, энергия ионной бомбардировки), определяющих кинетику процессов при электронном ударе и взаимодействия ионов с поверхностью; 2) анализ кинетики плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации атомов фтора и полимеробразующих радикалов; и 3) установление взаимосвязей между параметрами газовой фазы и гетерогенными характеристиками процесса травления.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Экспериментальные методики и оборудование

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в смесях $CF_4 + Ar$, $CHF_3 + Ar$ и $C_4F_8 + Ar$ в реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [18]. В качестве неизменных входных параметров плазмы выступали общее давление плазмообразующего газа $p = 6$ мторр (~ 0.8 Па), вкладываемая мощность $W = 700$ Вт и мощность смещения $W_{dc} = 200$ Вт. В качестве варьируемого параметра использовался начальный состав плазмообразующей смеси, который устанавливался изменением индивидуальных расходов соответствующих газов при постоянном общем расходе $q = 40$ станд. см³/мин. Максимальное значение $q_{Ar} = 30$ станд. см³/мин соответствовало доле аргона в смеси $y_{Ar} = 75\%$.

Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Для минимизации погрешности измерений зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) из-за полимеробразования на зондах применялась система импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. Предварительные эксперименты показали отсутствие принципиальных искажений ВАХ, последовательно измеряемых в чистых CF_4 , CHF_3 и C_4F_8 в течение ~ 5 мин после зажигания разряда. Обработка ВАХ базировалась на известных положениях теории двойного зонда [19] с использованием максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Результатом обработки выступали данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Суммарная концентрация положительных ионов (n_+) определялась из соотношения $J_+ \approx 0.61en_+v_B$ [20], где $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда [4]. Эффективная масса ионов m_i оценивалась в предположении, что мольная доля каждого типа положительного иона пропорциональна $k_{iz}y_x/\sqrt{1/m_x}$, где k_{iz} и y_x – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы массой m_x .

Величина отрицательного смещения на нижнем электроде $-U_{dc}$ при $W_{dc} = \text{const}$ измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). В предварительных экспериментах было найдено, что варьирование W_{dc} в пределах 0–200 Вт не оказывает влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по составу плазмы использовалась 0-мерная кинетическая модель, базирующаяся на типовых предпосылках для разрядов низкого ($p < 20$ мторр) давления во фторуглеродных газах [10–15]: 1) максвелловская ФРЭЭ обеспечивает адекватное описание кинетики процессов под действием электронного удара; 2) температура газа $T_{\text{gas}} \approx \text{const}$ в условиях $p, W = \text{const}$; 3) гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов подчиняется механизму Или-Ридила; и 4) низкая электроотрицательность плазмы CF_4 , CHF_3 и C_4F_8 дает возможность полагать $n_-/n_e \ll 1$ и $n_e \approx n_+$. Наборы реакций и их кинетических характеристик (констант скоростей объемных процессов, вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов) в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ были заимствованы из работ [5, 8, 11–15]. Корректность используемых кинетических схем в этих системах подтверждается удовлетворительным согласием расчетных и измеренных параметров плазмы и концентраций частиц [10, 11, 13]. В качестве входных параметров модели использовались экспериментальные данные по T_e и n_+ . Выходными параметрами служили средние по объему реактора скорости процессов образования и гибели нейтральных частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

2.3. Анализ кинетики процессов травления/полимеризации

Для анализа взаимосвязей кинетики объемных и гетерогенных процессов использовались известные положения по механизмам реактивно-ионных процессов во фторуглеродной плазме [4, 6, 21–25]:

– Любой канал физического взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью (ионное распыление основного материала и/или фторуглеродной полимерной пленки, ионностимулированная десорбция продуктов химических реакций) характеризуется скоростью $Y_S \Gamma_+$, где Y_S – выход процесса (атом/ион) и $\Gamma_+ \approx J_+/e$ – плотность потока ионов. Полагая $Y_S \sim \sqrt{M_i \epsilon_i}$, где $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$ – энергия бомбардирующих ионов, $-U_f \approx 0.5 T_e \ln(m_e/2.3 m_i)$ – плавающий потенциал, M_i – эффективная молярная масса ионов, изменение скорости любого ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$.

– Образование фторуглеродной полимерной пленки характеризуется скоростью $\gamma_{\text{pol}} \Gamma_{\text{pol}}$, где γ_{pol} – эффективная вероятность полимеризации

и Γ_{pol} – плотность потока полимеробразующих радикалов CH_yF_z с $y + z \leq 2$. Известно, что в условиях постоянства температуры поверхности величина γ_{pol} возрастает при снижении концентрации атомов фтора в газовой фазе. Поэтому, полагая $\gamma_{\text{pol}} \sim 1/\Gamma_F$, изменение скорости связывания радикалов с поверхностью может быть отслежено отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, а толщина пленки $h_{\text{pol}} \sim \Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$.

– Взаимодействие атомов фтора с обрабатываемой поверхностью характеризуется скоростью $\gamma_R \Gamma_F$, где γ_R – эффективная вероятность взаимодействия. Основным фактором, определяющим γ_R в условиях постоянства температуры поверхности и образования летучих продуктов взаимодействия является затруднение доступа атомов фтора к поверхностным активным центрам за счет маскирования поверхности фторуглеродной полимерной пленкой. Для области $h_{\text{pol}} < 2$ нм справедливо соотношение $\gamma_R \sim 1/h_{\text{pol}}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешних параметров процесса реактивно-ионного травления (давление и скорость потока плазмообразующего газа, вкладываемая мощность, мощность смещения) на электрофизические параметры плазмы CF_4 , CHF_3 и C_4F_8 изучалось ранее в работах [5, 12, 13, 15]. Поэтому остановимся лишь на ключевых моментах, имеющих принципиальное значение для сравнения свойств этих систем в условиях $p, W = \text{const}$:

– Температура электронов возрастает в ряду $\text{CF}_4 - \text{C}_4\text{F}_8 - \text{CHF}_3$, при этом характер зависимостей $T_e = f(y_{\text{Ar}})$ в соответствующих смесях не является одинаковым (рис. 1). Максимальное значение T_e в плазме CHF_3 является следствием низких потерь энергии на ионизацию HF (как доминирующих нейтральных частиц) по сравнению с фторуглеродными компонентами вида CF_x ($x = 4$ для плазмы CF_4 и $x = 2$ для плазмы C_4F_8). Данный вывод однозначно следует из сравнения констант скоростей и пороговых энергий для R1: $\text{HF} + e \rightarrow \text{HF}^+ + 2e$ ($\epsilon_1 = 16.1$ эВ, $k_1 = 4.6 \times 10^{-10}$ см³/с при $T_e = 5$ эВ), R2: $\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$ ($\epsilon_2 = 15.9$ эВ, $k_2 = 1.6 \times 10^{-9}$ см³/с при $T_e = 3$ эВ) и R3: $\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF}_2^+ + 2e$ ($\epsilon_3 = 10.0$ эВ, $k_3 = 2.1 \times 10^{-9}$ см³/с при $T_e = 3$ эВ). Выполнение условия $T_e(\text{CF}_4) < T_e(\text{C}_4\text{F}_8)$ обусловлено более высокими потерями энергии на колебательное возбуждение CF_4 по сравнению с CF_2 . Увеличение доли аргона в смеси $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ сопровождается практически пропорциональным снижением потерь энергии на

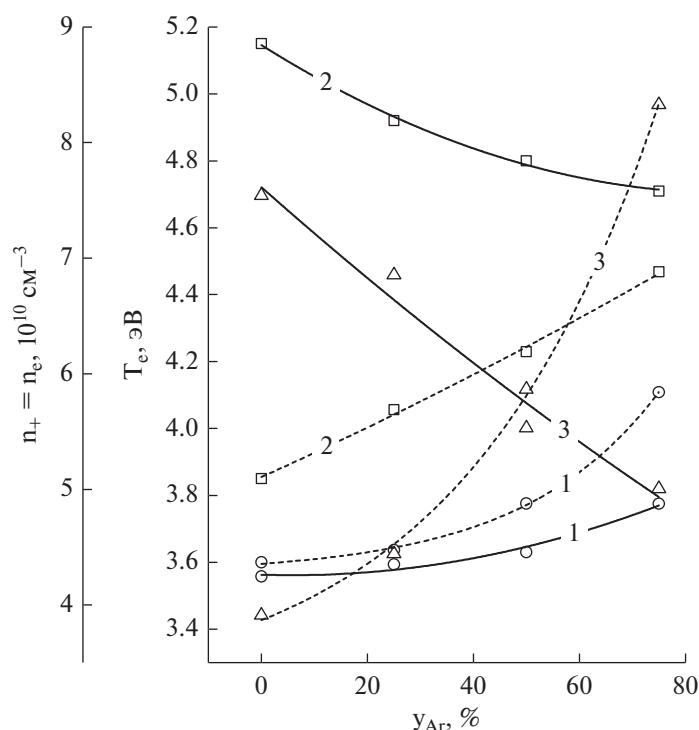


Рис. 1. Температура электронов (сплошные линии) и концентрации заряженных частиц (пунктир) в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ (1), $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (2) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (3) переменного начального состава.

электронное и колебательное возбуждение компонентов вида CF_x и ростом потерь энергии на ионизацию за счет R4: $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$ ($\epsilon_4 = 15.6 \text{ эВ}$, $k_3 = 3.0 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 5 \text{ эВ}$). Поэтому варьирование начального состава смеси $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ приводит к $T_e \approx \text{const}$. В то же время, увеличение y_{Ar} в системах $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ сопровождается более резким (в силу $\epsilon_1 k_1 \ll \epsilon_2 k_2$ и $\epsilon_3 k_3$) ростом потерь энергии на ионизацию, которое приводит к снижению T_e .

— Концентрации заряженных частиц возрастают в ряду $\text{C}_4\text{F}_8 - \text{CF}_4 - \text{CHF}_3$ (рис. 1), что согласуется с различиями суммарных частот в данных системах. Однотипные зависимости величин n_+ и n_e от содержания аргона в смеси обусловлены ростом суммарных частот ионизации ($2.7 \times 10^4 - 6.5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ для $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $1.2 \times 10^5 - 1.7 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ для $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $9.5 \times 10^4 - 2.1 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ для $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ при 0–75% Ar) в силу 1) $k_4 > k_1$, k_2 и k_3 ; и 2) увеличения эффективности ионизации за счет R5: $\text{Ar}^m + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$ с участием метастабильных атомов аргона $\text{Ar}^m = \text{Ar}(^3\text{P}_{0,1,2})$. Аналогичные различия имеют место и для плотностей ионных токов J_+ ($0.95 - 1.63 \text{ мА/см}^2$ для $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $1.55 - 2.20 \text{ мА/см}^2$ для $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $1.05 - 2.36 \text{ мА/см}^2$ для $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ при 0–75% Ar), определяющих потоки ионов на обрабатываемую

поверхность. Выполнение условия $J_{+, \text{C}_4\text{F}_8} > J_{+, \text{CF}_4}$ в области малых y_{Ar} (что формально противоречит $n_{+, \text{C}_4\text{F}_8} < n_{+, \text{CF}_4}$) связано с различиями транспортных коэффициентов и масс доминирующих ионов.

— Отрицательное смещение на нижнем электроде в условиях $W_{dc} = \text{const}$ увеличивается в ряду $\text{CHF}_3 - \text{CF}_4 - \text{C}_4\text{F}_8$, при этом рост y_{Ar} сопровождается снижением параметра $-U_{dc}$ (рис. 2). Это приводит к аналогичным изменениям энергий ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность (285–211 эВ для $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, 261–208 эВ для $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и 307–221 эВ для $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ при 0–75% Ar). Достаточно близкие значения $\sqrt{M_i \epsilon_i}$ обуславливают тот факт, что эффективность ионной бомбардировки поверхности в исследуемых смесях определяется, в основном, различиями в плотностях потоков ионов. Из данных рис. 2 можно видеть, что в области $y_{Ar} < 60\%$ параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ имеет максимальную величину для системы $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и минимальную — для $\text{CF}_4 + \text{Ar}$. При более высоких содержаниях аргона ситуация изменяется по причине резкого роста Γ_+ в смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ из-за аналогичного изменения концентрации ионов.

Расчеты показали, что доминирующими нейтральными частицами в плазме тетрафторетана

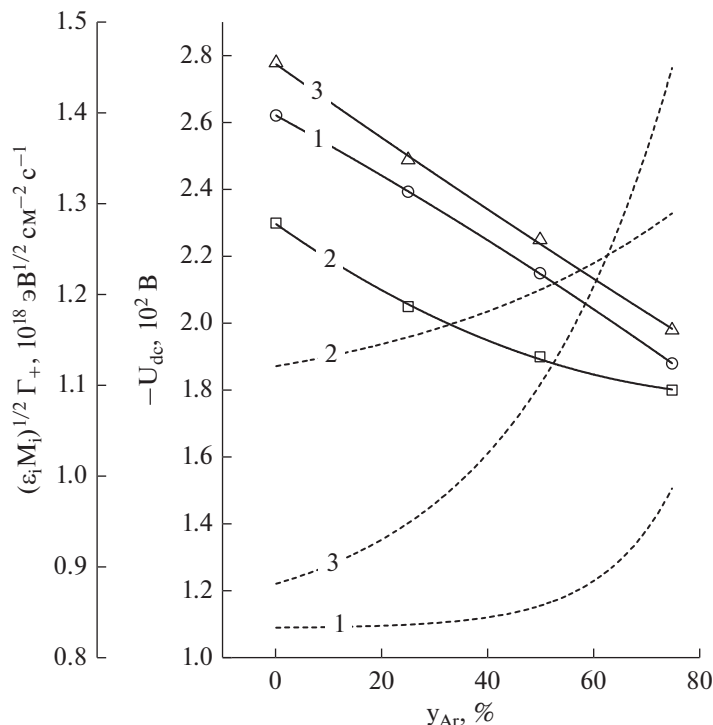


Рис. 2. Отрицательное смещение при $W_{dc} = \text{const}$ (сплошные линии) и параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующий плотность потока энергии ионов (пунктир) в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ (1), $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (2) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (3) переменного начального состава.

являются молекулы CF_4 и атомы F (рис. 3а). Снижение концентраций компонентов вида CF_x с уменьшением параметра x обусловлено 1) ступенчатым образованием этих частиц по механизму R6: $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$; и 2) более высокими вероятностями гетерогенной гибели для менее насыщенных радикалов. Наиболее значимыми (~80% от общей скорости образования) источниками атомов фтора являются R6 с участием CF_x ($x = 3, 4$) и диссоциативная ионизация R7: $\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$. Гибель атомов фтора происходит гетерогенно в процессах вида R8: $\text{F} + \text{F(s)} \rightarrow \text{F}_2$ и R9: $\text{F} + \text{CF}_x(\text{s}) \rightarrow \text{CF}_{x+1}$, где индекс “(s)” соответствует адсорбированному состоянию частицы. Основными компонентами газовой фазы в плазме $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ являются HF, CHF_3 и CF_x ($x = 1-3$) (рис. 3б). Доминирование HF является следствием двух факторов, а именно 1) прямого образования этих частиц из исходных молекул по R10: $\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2 + e$; и 2) высокой эффективности объемных реакций вида R11: $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ ($k_{11} \sim 3.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 1, 2$), R12: $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$ ($k_{12} \sim 3.0 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 1, 2$) и R13: $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF}$ ($k_{13} \sim 8 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 3$ и $\sim 4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 2$). Соответственно, определяющими каналами

генерации атомов фтора являются R14: $\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$ и R6 с участием CF_x ($x = 2, 3$). Отметим также, что вклад R11 в суммарную скорость гибели атомов фтора является более значимым по сравнению с R8 и R9. Газовая фаза плазмы $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ представлена, в основном, фторуглеродными компонентами вида CF_x ($x = 1, 2, 3$) и C_2F_x ($x = 3, 4$) (рис. 3в). Эти частицы образуются как при диссоциации исходных молекул в процессах электронного удара R13: $\text{C}_4\text{F}_8 + e \rightarrow 2\text{C}_2\text{F}_4 + e$ и R14: $\text{C}_4\text{F}_8 + e \rightarrow \text{C}_3\text{F}_6 + \text{CF}_2 + e$, так и в последующих превращениях продуктов распада по R6 (для $x = 2$), R15: $\text{C}_3\text{F}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{CF}_2 + e$, R16: $\text{C}_2\text{F}_4 + e \rightarrow 2\text{CF}_2 + e$ и R17: $\text{C}_2\text{F}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3 + \text{F} + 2e$. Основным источником атомов фтора в системе $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ служит R6 с участием CF_x ($x = 1, 2, 3$), при этом суммарная скорость гибели атомов формируется при заметном участии объемной реакции R18: $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_3$ ($k_{18} \sim 4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$).

Полученные данные по кинетике нейтральных частиц и составу плазмы позволяют сформулировать ряд заключений, имеющих принципиальное значение для оптимизации реактивно-ионных процессов в рассматриваемых системах:

– Суммарная концентрация полимеробразующих частиц n_{pol} ($n_{\text{CF}} + n_{\text{CF}_2}$ в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ и

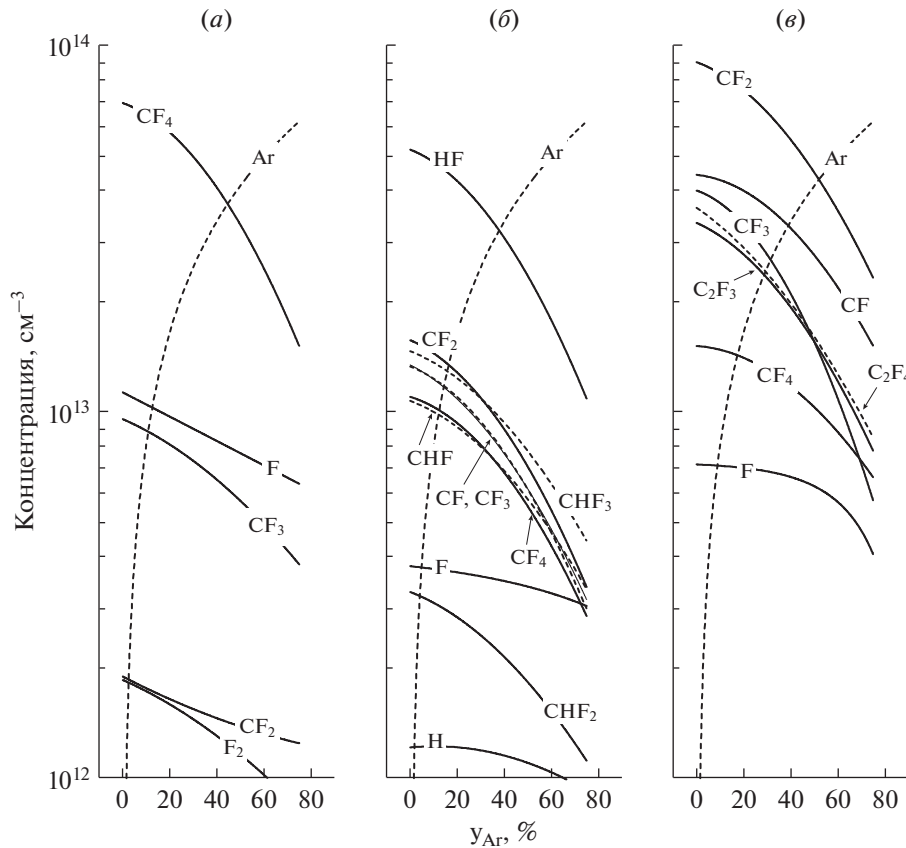


Рис. 3. Стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ (а), $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (б) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (в) переменного начального состава.

$\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$, $n_{\text{CF}} + n_{\text{CF}_2} + n_{\text{CHF}}$ в смеси $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$) возрастает в ряду $\text{CF}_4 - \text{CHF}_3 - \text{C}_4\text{F}_8$, при этом разрыв между первой и последней системами достигает двух порядков величины. Такая ситуация обусловлена высокими скоростями генерации CF_2 в плазме $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в реакциях R14, R16 и R18. Увеличение y_{Ar} сопровождается пропорциональным снижением n_{pol} в системах $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (в ~ 4.2 раза при 0–75% Ar) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (в ~ 3.8 раза при 0–75% Ar), но значительно более медленным изменением этой величины в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ (в ~ 1.4 раза при 0–75% Ar). Причиной последнего эффекта является увеличение частот диссоциации CF_4 по механизмам R6 и R7 ($16.2 - 34.4 \text{ с}^{-1}$ при 0–75% Ar), а также CF_3 ($28.8 - 51.0 \text{ с}^{-1}$ при 0–75% Ar) и CF_2 ($40.2 - 74.1 \text{ с}^{-1}$ при 0–75% Ar) по R6 из-за одновременного увеличения температуры и концентрации электронов. Аналогичные закономерности наблюдаются и для плотностей потоков полимеробразующих частиц на обрабатываемую поверхность.

– Концентрация (n_{F}) и плотность потока (Γ_{F}) атомов фтора уменьшается в ряду $\text{CF}_4 - \text{C}_4\text{F}_8 - \text{CHF}_3$, при этом величины обоих параметров в последней системе существенно ниже. Такая особен-

ность плазмы $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ обусловлена 1) низкими скоростями генерации атомов фтора по причине $k_{14} < k_6$; и 2) высокими скоростями конверсии $\text{F} \rightarrow \text{HF}$ по механизму R11. Менее значимые различия n_{F} и Γ_{F} в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ (что согласуется с данными работы [11]) связаны с более высокой скоростью гибели атомов в последней системе из-за R18. Увеличение y_{Ar} во всех смесях сопровождается более медленным снижением концентрации атомов фтора, чем это следует из изменения параметра $(1 - y_{\text{Ar}})$. В системе $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ ($n_{\text{F}} = 1.1 \times 10^{13} - 6.4 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, или в ~ 1.8 раза при 0–75% Ar) причиной данного эффекта является аналогичное изменение суммарной скорости генерации атомов в R6 и R7. Напротив, в смесях $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ ($n_{\text{F}} = 3.8 \times 10^{12} - 3.0 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, или в ~ 1.3 раза при 0–75% Ar) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ ($n_{\text{F}} = 7.1 \times 10^{12} - 4.1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, или в ~ 1.7 раза при 0–75% Ar) имеет место снижение суммарной частоты гибели атомов за счет объемных процессов R11 и R18.

Расчеты показали, что полимеризационная нагрузка плазмы на контактирующие с ней поверхности, определяемая отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$,

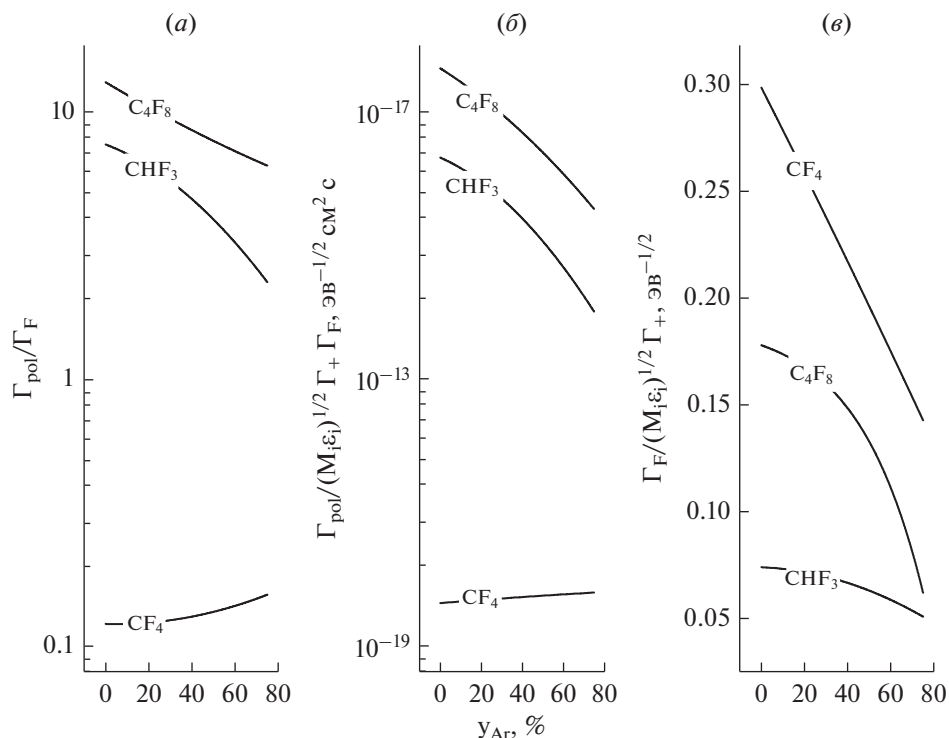


Рис. 4. Отношения плотностей потоков активных частиц, характеризующие эффекты гетерогенного взаимодействия плазмы с поверхностью.

максимальна в системе $C_4F_8 + Ag$ и минимальна в плазме смеси $CF_4 + Ag$ (рис. 4а). Аналогичным образом различаются и стационарные толщины фторуглеродных полимерных пленок (рис. 4б), что согласуется с изменением параметра z/x (или F/C) в молекуле $C_xH_yF_z$. Особенностью системы $CF_4 + Ag$ в условиях $y_{Ar} = 0-75\%$ являются близкие к постоянным значения параметров Γ_{pol}/Γ_F и $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$, что указывает на слабую зависимость скорости поверхностной полимеризации и остаточного количества полимера от начального состава плазмообразующей смеси. Этот вывод качественно согласуется с данными работы [6]. В то же время, увеличение доли аргона в смесях $CHF_3 + Ag$ и $C_4F_8 + Ag$ сопровождается близким к пропорциональному снижению h_{pol} (в ~ 3.3 раза и ~ 3.8 раза, соответственно, при $0-75\%$ Ag). Таким образом, варьирование параметра y_{Ar} в этих системах является эффективным инструментом регулирования толщины фторуглеродной полимерной пленки и связанных с этим выходных параметров реактивно-ионных процессов — скорости и анизотропии. Отметим также, что вывод о более высокой полимеризационной способности системы $C_4F_8 + Ag$ по сравнению с $CHF_3 + Ag$ имеет прямое экспериментальное подтверждение. В частности, в работе [6] было показано, что

значения h_{pol} на Si , SiO_2 и Si_3N_4 при обработке в плазме CHF_3 в 1.5–2 раза ниже, чем в плазме C_4F_8 . Близкое значение ~ 2.1 дает и отношение параметров $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$ для этих систем по данным рис. 4б.

Отмеченные различия систем $CF_4 + Ag$, $CHF_3 + Ag$ и $C_4F_8 + Ag$ по параметрам $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, h_{pol} и Γ_F позволяют интерпретировать экспериментальные данные по выходным характеристикам реактивно-ионного травления Si и SiO_2 [6, 26] с точки зрения механизмов гетерогенного взаимодействия. В частности, в работе [6] сообщается о близких скоростях травления кремния в плазме чистых CHF_3 и C_4F_8 в близком к нашему диапазону условий. Очевидно, что более толстая полимерная пленка, образующаяся на поверхности кремния в плазме C_4F_8 , обеспечивает низкие значения эффективной вероятности взаимодействия атомов фтора (в предположении $\gamma_R \sim 1/h_{pol}$) и, таким образом, сводит на нет преимущество данной системы по величине Γ_F . Это подтверждается близким значениями параметров $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F^2/\Gamma_{pol}$ по результатам наших расчетов. В то же время, существенные различия в скоростях травления SiO_2 (~ 400 нм/мин в плазме CHF_3 и ~ 520 нм/мин в плазме C_4F_8 [6]) указывают на протекание процесса травления в

режиме классической ионно-стимулированной реакции с $\gamma_R \sim \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ [4, 11, 24]. Соответственно, отношение скоростей травления SiO_2 в чистых C_4F_8 и CHF_3 (~ 1.3) хорошо согласуется с отношением параметров $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$ в этих системах (~ 1.4). Такая ситуация обеспечивается условием $h_{\text{pol}}(\text{SiO}_2) \ll h_{\text{pol}}(\text{Si})$ [6] и, как следствие, отсутствием лимита скорости травления SiO_2 диффузией атомов фтора в слое полимера. Можно ожидать также, что с увеличением доли аргона в плазмообразующей смеси преимущество системы $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ по селективности травления SiO_2/Si будет снижаться за счет относительного (по сравнению с $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$) роста скорости травления кремния. Причиной данного эффекта может служить снижение величины h_{pol} , способствующее переходу от диффузионно-лимитируемого к кинетическому режиму травления, скорость которого определяется скоростью спонтанной химической реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. Очевидно, что в такой ситуации соотношение скоростей травления кремния в системах $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в условиях одинаковой температуры поверхности будет определяться соотношением величин Γ_F . Аналогичные аргументы могут быть использованы и для объяснения различий скоростей травления Si и SiO_2 в плазме CF_4 и C_4F_8 по данным работы [26]. Так, близкие значения скорости травления SiO_2 (~ 320 нм/мин в плазме CF_4 и ~ 290 нм/мин в плазме C_4F_8) соответствуют близким значениям параметров $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$, определяющим скорость ионно-стимулированной химической реакции без учета влияния h_{pol} . Значительные различия в скоростях травления кремния (~ 250 нм/мин в плазме CF_4 и ~ 50 нм/мин в плазме C_4F_8) не могут быть связаны лишь с различием величин Γ_F ($\sim 2.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в плазме CF_4 и $\sim 1.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в плазме C_4F_8), но обусловлены $\gamma_R(\text{C}_4\text{F}_8) \ll \gamma_R(\text{CF}_4)$ по причине $h_{\text{pol}}(\text{C}_4\text{F}_8) \gg h_{\text{pol}}(\text{CF}_4)$ (рис. 4б). Таким образом, анализ кинетики процессов травления и полимеризации в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ 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.

В заключение отметим, что максимальная среди исследованных систем полимеризационная способность плазмы C_4F_8 (рис. 4б) обеспечивает ей очевидные преимущества в анизотропии травления кремния за счет лучшего маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [4]. При переходе к смесям с высоким содержанием аргона (и, как следствие, снижении количества и маскирующей способности высаживаемого полимера) определяющее влияние на

показатель анизотропии приобретает параметр $\Gamma_F / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отражающий соотношение скоростей спонтанной и ионно-стимулированной химической реакции. Можно видеть (см. рис. 4в), что в таких условиях системы $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ демонстрируют близкие характеристики и сохраняют очевидное преимущество по сравнению с $\text{CF}_4 + \text{Ar}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, кинетики активных частиц и стационарного состава газовой фазы в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. В качестве основных методов исследования выступали диагностика плазмы зондами Лангмюра и моделирование плазмы. При совместном анализе расчетных и экспериментальных данных: 1) выявлены механизмы процессов, формирующих стационарные электрофизические параметры плазмы (температура и концентрация электронов, энергия ионной бомбардировки) в исследуемых системах; 2) определены ключевые плазмохимические процессы, определяющие различие исследуемых систем по концентрациям и плотностям потоков атомов фтора и полимеробразующих радикалов; 3) показана возможность отслеживать выходных характеристик реактивно-ионных процессов (скорость, селективность, анизотропия) с помощью модельных параметров, характеризующих основные механизмы гетерогенного взаимодействия (взаимодействие атомов фтора с атомами поверхности, образование и деструкция фторуглеродной полимерной пленки). Установлено, что в исследованном ряду газов полимеризационная активность плазмы (скорость высаживания полимерной пленки и ее стационарная толщина) однозначно коррелируют с параметром z/x в молекуле $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$. В то же время, концентрация атомов фтора и параметры ионной компоненты плазмы (плотность потока ионов, энергия ионной бомбардировки) в значительной степени определяются индивидуальными особенностями кинетики плазмохимических процессов в рассматриваемых системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 19-07-00804А (А.М. Ефремов) и 18-37-00064мол_а (Д.Б. Мурин)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, N.Y., 2000. 416 p.

2. *Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.* Dry etching for VLSI. Plenum Press, N.Y., 1991. 490 p.
3. *Rossmagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.* (Eds.). Handbook of plasma processing technology. Noyes-Publications, ParkRidge, 1990. 338 p.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. JohnWiley & Sons Inc., N.Y., 1994. 757 p.
5. *Kimura T., Ohe K.* Model and probe measurements of inductively coupled CF_4 discharges // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. P. 1780–1787.
6. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlin G.S.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicondioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2004. V. 22. P. 53–60.
7. *Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T.* Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF_4 and Ar/CHF_3 CCP discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 075005.
8. *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.
9. *Lee H.K., Chung K.S., Yu J.S.* Selective Etching of Thick Si_3N_4 , SiO_2 and Si by Using CF_4/O_2 and C_2F_6 Gases with or without O_2 or Ar Addition // *J. Korean Phys. Soc.* 2009. V. 54. P. 1816–1824.
10. *Kimura T., Ohe K.* Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF_4 discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. P. 553–560.
11. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136–148.
12. *Ефремов А.М., Мулин Д.Б., Кwon К.-Н.* Параметры плазмы и кинетика активных частиц в смесях CF_4 (CHF_3) + Ar переменного начального состава // *Микроэлектроника.* 2018. Т. 47. № 6. С. 414–423.
13. *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.
14. *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.
15. *Rauf S., Ventzek P.L.G.* Model for an inductively coupled $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ plasma discharge // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2002. V. 20. P. 14–23.
16. *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.
17. *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.
18. *Son J., Efremov A., Yun S.J., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* Etching characteristics and mechanism of SiN_x films for Nano-Devices in $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ inductively coupled plasma: Effect of O_2 mixing ratio // *J. Nanosci. Nanotech.* 2014. V. 14. P. 9534–9540.
19. *Johnson E.O., Malter L.* A floating double probe method for measurements in gas discharges // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58–70.
20. *Sugavara M.* Plasma etching: Fundamentals and applications. Oxford University Press. N.Y., 1998. 469 p.
21. *Kay E., Coburn J., Dilks A.* Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) *Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry.* V. 94. Springer, Berlin, Heidelberg. 1980.
22. *Kay E., Dilks A.* Plasma polymerization of fluorocarbons in rfcapacitively coupled diode system // *J. Vac. Sci. Tech.* 1981. V. 18. P. 1–11.
23. *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.
24. *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.
25. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in $\text{C}_4\text{F}_8\text{--Ar--O}_2$ plasma for SiO_2 selective etching over Si and Si_3N_4 // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
26. *Doh H.-H., Kim J.-H., Lee S.-H., Whang K.-W.* Mechanism of selective SiO_2/Si etching with fluorocarbon gases (CF_4 , C_4F_8) and hydrogen mixture in electron cyclotron resonance plasma etching system // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1993. V. 14. P. 2827–2834.