

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ Si И SiO₂ В СМЕСИ CF₄ + O₂ В РЕЖИМЕ МАЛОЙ ВКЛАДЫВАЕМОЙ МОЩНОСТИ© 2021 г. А. М. Ефремов^а*, В. Б. Бетелин^б, К.-Н. Kwon^с^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия^бФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, Россия^сKorea University, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме индукционно-го ВЧ (13.56 МГц) разряда в смеси CF₄ + O₂ в диапазоне вкладываемой мощности 200–600 Вт (0.02–0.06 Вт/см³). При совместном использовании диагностики плазмы зондами Лангмюра и 0-мерного (глобального) моделирования плазмы а) выявлены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные электрофизические параметры и состав газовой фазы; и б) определены плотности потоков нейтральных и заряженных частиц на обрабатываемую поверхность. Установлено, что доминирующим механизмом травления обоих материалов является ионно-стимулированная химическая реакция, протекающая в кинетическом режиме и лимитируемая потоком атомов фтора. Показано, что снижение эффективной вероятности взаимодействия в системах Si/SiO₂ + F с ростом вкладываемой мощности и давления газа может быть обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

DOI: 10.31857/S0544126921040050

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремний и диоксид кремния традиционно используются в технологии микро- и нано-электроники в качестве подложек и функциональных слоев различного назначения, формирующих основу интегральных микросхем (ИМС) [1, 2]. Большинство применений этих материалов в структуре ИМС требуют формирования прецизионного топографического рельефа на предварительно сформированных сплошных поверхностях, которое достигается методами сухого (плазменного) травления в среде фторуглеродных газов [2, 3]. Таким образом, исследование кинетики и выявление механизмов взаимодействия активных частиц плазмы с обрабатываемой поверхностью является неотъемлемым условием оптимизации существующих и разработки новых технологических плазмохимических процессов для Si и SiO₂.

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных работ, посвященных различным аспектам взаимодействия фторуглеродной плазмы с поверхностью Si и SiO₂ [4–12]. Результаты этих работ могут быть кратко обобщены в виде следующих положений:

1) Структурирование поверхностей Si и SiO₂ преимущественно обеспечивается реактивно-ионными процессами в газах семейства C_xF_y (на пример – CF₄, C₂F₆, C₃F₆ и C₄F₈). Типичными условиями проведения таких процессов являются давления газа $p < 10$ мтор и вкладываемые мощности $W > 0.1$ Вт/см³, что обеспечивает плотность плазмы (стационарные концентрации заряженных частиц) на уровне 10¹⁰–10¹¹ см⁻³ [4, 5]. Использование смесей фторуглеродных газов с Ar и/или O₂, а также комбинирование двух фторуглеродных компонентов в одной смеси дает возможность гибкого регулирования кинетики и профиля травления через изменение плотности потока атомов фтора и толщины фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности [4, 7–9].

2) Гетерогенная реакция Si + xF → SiF имеет беспороговый характер и протекает самопроизвольно с образованием летучего тетрафторида кремния [4]. В условиях малой полимеризационной нагрузки плазмы на обрабатываемую поверхность, кинетика травления кремния однозначно определяется плотностью потока атомов фтора, при этом отличительными особенностями процес-

са являются а) слабо выраженный активирующий эффект со стороны ионной бомбардировки; б) экспоненциальная зависимость скорости от температуры поверхности для кинетического режима процесса; и в) близкий к изотропному профиль травления [4, 13].

3) Гетерогенная реакция $\text{SiO}_y + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x + y\text{O}$ характеризуется высокой пороговой энергией (как это следует из сравнения энергии связей $\text{Si}-\text{O} \sim 799$ кДж/моль и $\text{Si}-\text{F} \sim 552$ кДж/моль [14]) и не может протекать самопроизвольно при характерных температурах процесса [8–11]. Соответственно, основным механизмом травления SiO_2 является ионно-стимулированная химическая реакция, в которой ионная бомбардировка обеспечивает образование центров хемосорбции для атомов фтора и очистку поверхности от труднелетучих ненасыщенных фторидов кремния. При энергиях бомбардирующих ионов $\sim 150\text{--}200$ эВ происходит смена режима травления от лимитирования потоком ионов к лимитированию потоком атомов фтора. Признаками последнего являются а) немонотонная (с максимумом) зависимость скорости травления от доли кислорода в смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ [6, 15]; и б) увеличение скорости травления с ростом давления газа [16].

Одной из насущных задач современной технологии реактивно-ионного травления (РИТ) является формирование структур с высоким аспектным соотношением для щелевой изоляции элементов ИМС. Необходимая при этом высокая анизотропия травления достигается за счет пассивирования боковых стенок фторуглеродным полимером (Бош-процесс) или нелетучими продуктами травления (криогенный процесс). Исследования последних лет показали, что существенное увеличение показателя анизотропии может быть достигнуто в обычном РИТ процессе в условиях низкой (менее 0.1 Вт/см³) вкладываемой мощности [17–19]. Другими достоинствами таких процессов являются низкая шероховатость обработанной поверхности [18] и минимальные радиационные повреждения кристаллических структур [19]. Очевидно, что практическое использование таких процессов требует знания особенностей состава плазмы и кинетики гетерогенного взаимодействия в системе “плазма–твердое тело” в нехарактерном для большинства существующих РИТ технологий диапазоне условий. Поэтому в качестве целей данной работы выступали: 1) исследование электрофизических параметров и стационарного состава плазмы $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ в условиях малой ($0.02\text{--}0.06$ Вт/см³) вкладываемой мощности при различных давлениях газа; и 2) изучение кинетических закономерностей и выявление механизмов травления для Si и SiO_2 , как основных материалов кремниевой электроники.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и техника эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе планарного типа (с верхним расположением плоского спиралевидного индуктора) [12, 16]. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали общий расход плазмообразующего газа ($q = 40$ станд. см³/мин), мощность смещения на нижнем электроде ($W_{dc} = 200$ Вт) и начальный состав плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$. Последний задавался равными парциальными расходами тетрафторметана и кислорода, что соответствовало $50\% \text{CF}_4 + 50\% \text{O}_2$. Варьируемыми параметрами являлись вкладываемая мощность ($W = 200\text{--}600$ Вт или $0.02\text{--}0.06$ Вт/см³) и давление газа ($p = 4$ и 12 мторр).

Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (PlasmartInc., Korea), снабженного системой импульсной очистки ионной бомбардировкой для измерений в полимеробразующих газах. В дополнение к этому, перед каждым измерением зонды очищались в плазме $50\% \text{Ar} + 50\% \text{O}_2$ в течение ~ 2 мин. Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) обеспечивала данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+) [20, 21]. Отрицательное смещение на нижнем электроде $-U_{dc}$ контролировали с помощью высоковольтного зонда AMN-CTR (YoungsinEng, Korea). В предварительных экспериментах было найдено, что варьирование W_{dc} в диапазоне $0\text{--}200$ Вт не оказывает принципиального влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

В качестве объектов травления использовались фрагменты ($\sim 2 \times 2$ см) не окисленных и термически окисленных пластин Si(100), которые располагались в центральной части нижнего электрода. Температура образцов поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения. Скорости травления определяли как $R = \Delta h / \tau$, где τ – время травления и Δh – высота ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности, измеряемая с помощью профилометра Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512 толщиной ~ 2 мкм. Предварительные эксперименты показали, что 1) кинетические кривые травления $\Delta h = f(\tau)$ для обоих материалов являются квазилинейными; 2) увеличение площади обрабатываемой поверхности не приводит к снижению скоростей травления; и 3) присутствие образца в реакторе не приводит к заметным искажениям зондовых ВАХ по сравнению с “чистой” плазмой. Это позволяет заключить, что в данном диапазоне условий процесс травления Si

и SiO_2 протекает в кинетическом режиме при пренебрежимо малом влиянии продуктов травления на параметры газовой фазы.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по стационарному составу плазмы использовалась 0-мерная кинетическая модель, оперирующая усредненными по объему реактора параметрами. Алгоритм расчета базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с использованием типовых допущений для области давлений $p < 20$ мторр [4, 12, 22–24]. В частности, полагалось, что:

1) Максвелловское приближение функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) обеспечивает адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе.

2) Низкая электроотрицательность плазмы низкого давления позволяет полагать $n_e \approx n_+$, где $n_+ \approx J_+/0.61e\nu_B$ – суммарная концентрация положительных ионов, $\nu_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда и m_i – эффективная масса ионов, определяемая составом ионной компоненты плазмы. Последний может быть оценен в предположении, что $y_{X^+} \sim k_{iz}y_X/\sqrt{1/m_{X^+}}$, где y_{X^+} – мольная доля иона с массой m_{X^+} , а k_{iz} и y_X – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы.

3) Температура нейтральных частиц T_{gas} слабо зависит от давления газа, но является линейной функцией вкладываемой мощности. Принимая для данного реактора близким к истине значение $T_{\text{gas}} \sim 700$ К при $W = 900$ Вт [22, 24], диапазону 200–600 Вт отвечает $T_{\text{gas}} \sim 350$ –550 К.

4) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов описывается механизмом Или-Ридила. Константы скоростей соответствующих процессов могут быть определены как $k \approx \gamma\nu_T/2r$, где γ – вероятность рекомбинации [22, 23], r – радиус рабочей камеры реактора и $\nu_T = (8k_B T_{\text{gas}}/\pi m)^{1/2}$.

Кинетическая схема (набор реакций и констант скоростей) для смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ была позаимствована из нашей работы [22]. Выходными параметрами модели служили скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

2.3. Анализ кинетики травления

Анализ кинетики травления Si и SiO_2 базировался на литературных данных по механизмам ре-

активно-ионных процессов в фторуглеродной плазме [4, 7–9, 25, 26], которые были обобщены в наших работах [12, 16, 24]. В частности, полагалось, что:

1) Процессы физического взаимодействия плазмы с поверхностью (распыление основной поверхности, деструкция полимерной пленки и ионно-стимулированная десорбция продуктов взаимодействия) характеризуется скоростью $Y_S\Gamma_+$, где Y_S – выход процесса (атом/ион) и $\Gamma_+ \approx J_+/e$ – плотность потока ионов. Изменение скорости ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+$, где $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$ – энергия бомбардирующих ионов, U_f – плавающий потенциал.

2) Процессы химического взаимодействия плазмы с поверхностью (травление основной поверхности атомами фтора, деструкция полимерной пленки атомами кислорода) характеризуется скоростью $\gamma_X\Gamma_X$, где γ_X – эффективная вероятность взаимодействия, а Γ_X – плотность потока атомов. Изменение скорости химического процесса в условиях малых изменений температуры поверхности может быть отслежено параметром Γ_X .

3) Формирование фторуглеродной полимерной пленки обеспечивается радикалами CF_x ($x = 1, 2$), при этом изменение скорости связывания радикалов с поверхностью характеризуется отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, где $\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma_{\text{CF}} + \Gamma_{\text{CF}_2}$. Соответственно, относительное изменение толщины пленки за счет действия физического и химического механизмов травления отслеживается параметрами $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+\Gamma_F$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_0\Gamma_F$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости скоростей травления Si и SiO_2 от давления газа и вкладываемой мощности. Анализ этих данных с учетом предшествующих работ [12, 16, 27, 28] позволяет сформулировать предварительные выводы по кинетике и механизмам травления. Во-первых, качественно однотипные изменения скоростей травления обоих материалов от переменных параметров процесса фактически означают идентичные режимы травления, определяемые механизмами гетерогенного взаимодействия и типами активных частиц. Во-вторых, оценка скоростей физического распыления по известным коэффициентам распыления Si и SiO_2 (~ 0.5 атом/ион при 500 эВ [29, 30]) и плотностям потоков ионов $\Gamma_+ \approx J_+/e$ (4.6×10^{14} – 3.6×10^{15} см $^{-2}$ с $^{-1}$ для $p = 4$ мторр и 4.6×10^{14} – 3.6×10^{15} см $^{-2}$ с $^{-1}$ для $p = 12$ мторр при $W = 200$ –600 Вт) позволяет заключить, что максимальный вклад R_{phys} в наблюдаемую скорость травления R не превышает 20% (рис. 1). Справедливость соот-

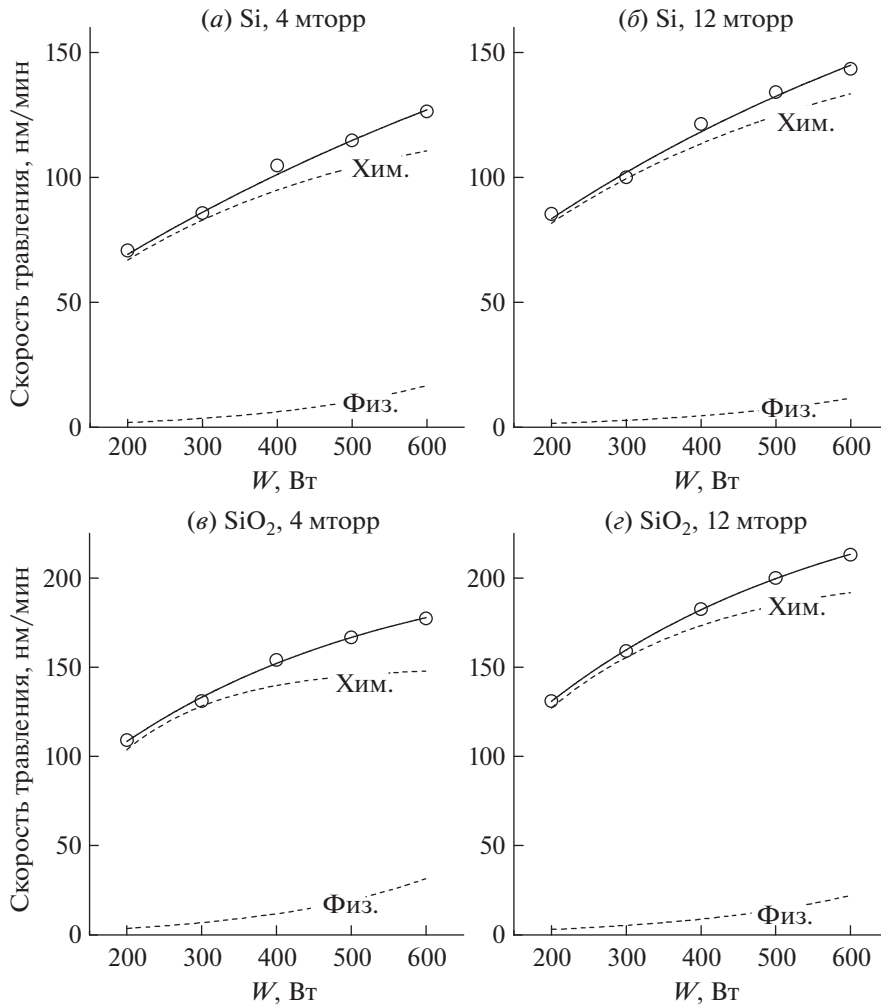


Рис. 1. Скорости реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂. Пунктирные кривые с индексами “физ.” и “хим.” иллюстрируют вклады физического распыления и ионно-стимулированной химической реакции соответственно.

ношений $R_{\text{phys}} \ll R_{\text{chem}}$ и $R \approx R_{\text{chem}}$ указывает на то, что основным механизмом травления для обоих материалов в исследованном диапазоне условий является ионно-стимулированная химическая реакция. И, в-третьих, увеличение скорости травления с ростом вкладываемой мощности (например, 71–126 нм/мин для Si и 109–177 нм/мин для SiO₂ при $W = 200\text{--}600$ Вт и $p = 4$ мторр) и давления газа (например, 105–121 нм/мин для Si и 154–183 нм/мин для SiO₂ при $p = 4\text{--}12$ Вт и $W = 400$ Вт) является характерным для ионно-стимулированной химической реакции, протекающей в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц (в данном случае – атомов фтора). Поэтому можно предположить, что наблюдаемая кинетика травления Si и SiO₂ отражает кинетику гетерогенной реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. В случае SiO₂ это означает также, что деструкция оксидных связей ионной бомбардировкой не является лимитирующей стадией процесса. В пользу по-

следнего предположения говорят и близкие абсолютные значения скоростей травления Si и SiO₂.

Для получения дополнительной информации по кинетике ионно-стимулированной химической реакции в рассматриваемых условиях необходимы данные о параметрах плазмы, определяющих плотности потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность. Результаты диагностики плазмы, приведенные в табл. 1, могут быть кратко обобщены в виде следующих положений:

1) Температура электронов (T_e) слабо чувствительна к варьированию вкладываемой мощности при $p = \text{const}$, но заметно снижается с ростом давления газа в условиях $W = \text{const}$. Последний эффект определенно связан с увеличением потерь энергии электронами за счет увеличения частоты их столкновений с частицами газа.

2) Плотность ионного тока (J_+) следует изменению кинетики образования и концентрации ионов

Таблица 1. Электрофизические параметры плазмы смеси 50% CF₄ + 50% O₂

W, Вт	T _e , эВ		J ₊ , мА/см ²		-U _{dc} , В		$\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, 10 ¹⁶ эВ ^{1/2} см ⁻² с ⁻¹	
	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр	4 мторр	12 мторр
200	5.9	4.2	0.07	0.05	440	458	0.9	0.7
400	5.8	4.1	0.18	0.13	412	433	2.4	1.7
600	5.7	4.1	0.58	0.41	356	369	7.1	5.0

в газовой фазе. Так, увеличение W при $p = \text{const}$ сопровождается ростом скорости ионизации нейтральных частиц и величины n_e ($2.2 \times 10^9 - 1.8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $p = 4$ мторр и $1.9 \times 10^9 - 1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $p = 12$ мторр при $W = 200 - 600$ Вт) из-за аналогичного изменения концентрации электронов. Однозначная зависимость $n_e = f(W)$ устанавливается уравнением баланса вкладываемой мощности [4]. Напротив, рост давления газа в условиях $W = \text{const}$ подавляет ионизацию из-за снижения T_e и констант скоростей ионизации. Это приводит к уменьшению концентраций заряженных частиц.

3) Отрицательное смещение на нижнем электроде ($-U_{dc}$) в условиях $W_{dc} = \text{const}$ является переменной величиной и зависит от плотности потока ионов. Обратный характер соответствующих зависимостей обусловлен частичной компенсацией наведенного отрицательного заряда в двойном электрическом слое на границе “плазма-поверхность” ионами, приходящими из газовой фазы. Малые изменения энергии ионов (474–389 эВ для $p = 4$ мторр и 482–393 эВ для $p = 12$ мторр при $W = 200 - 600$ Вт) не нарушают корреляции между плотностью потока ионов и параметром $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующим интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Величина последнего ожидаемо возрастает с ростом вкладываемой мощности, но снижается при увеличении давления газа.

В целом, можно заключить, что характер зависимостей электрофизических параметров плазмы от варьируемых условий процесса соответствует аналогичным зависимостям, наблюдаемым в условиях классического РИТ. Основной особенностью режима малой вкладываемой мощности являются низкие (на порядок величины и более) абсолютные значения концентраций заряженных частиц, которые отражаются как на характеристиках ионной компоненты плазмы (через концентрацию и плотность потока ионов), так и кинетике нейтральных частиц (через концентрацию электронов). Так, из рис. 2(а) можно видеть, что область $W < 500$ Вт ($0.02 - 0.05 \text{ Вт/см}^3$) характеризуется доминированием стабильных молекулярных продуктов плазмохимических реакций – F₂, CF₂O, CO и CO₂, что является нетипичной ситуацией для условий классического РИТ [23, 24, 31]. Высокие концентрации CF₂O, CO и CO₂ в данном

случае обеспечиваются их эффективным образованием в реакциях R1: CF_x + O → CF_{x-1}O + F, R2: CF_xO + O/O(¹D) → CO₂ + xF и R3: CF_x + CFO → CO + CF_{x+1} в сочетании с низкими скоростями диссоциации электронным ударом. Соответственно, высокая концентрация молекул фтора является следствием R4: CF₂O + O(¹D) → F₂ + CO₂ и гетерогенной рекомбинации R5: F + F → F₂, которая преобладает над параллельными механизмами R6: F + O → FO и R7: F + CF_x → CF_{x+1}. Причиной последнего эффекта являются низкие концентрации O и CF_x из-за их быстрого расходования в реакциях R1–R3. Увеличение вкладываемой мощности при $p = \text{const}$ ожидаемо сопровождается ростом концентраций атомов и менее насыщенных радикалов, что обеспечивает аналогичные изменения плотностей потоков этих частиц (рис. 2(б)). Увеличение давления в условиях $W = \text{const}$ приводит к росту концентрации атомов фтора (из-за увеличения скоростей процессов R1, R2, R8: F₂ + e → 2F + e и R9: CF_xO + e → CF_{x-1}O + F + e), но вызывает снижение концентраций CF_x (из-за увеличения скорости их гибели в R1). Поэтому область высоких давлений отличается большими плотностями потоков атомов фтора, но меньшими – полимеробразующих радикалов (рис. 2(б)). Сочетание этих свойств приводит к тому, что увеличение давления при постоянной вкладываемой мощности снижает как скорость высаживания полимерной пленки (как это следует из сравнения величин $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$ по данным рис. 3(а)), так и ее толщину. Последний вывод иллюстрируется значительно более низкими значениями параметров $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}} \Gamma_{\text{F}}$ для $p = 12$ мторр по сравнению с $p = 4$ мторр. Из рис. 3(а) можно видеть также, что увеличение W при $p = \text{const}$ также сопровождается снижением толщины полимерной пленки, которое обеспечивается ростом скоростей ее деструкции по физическому и химическому механизмам. Это следует из резкого роста плотностей потока энергии ионов (табл. 1) и атомов кислорода (рис. 2(б)). Таким образом, увеличение как вкладываемой мощности, так и давления газа способствует подавлению поверхностной полимеризации и снижению пассивирующего эффекта на боковых стенках формируемого рельефа. Данный вывод согласуется с экспери-

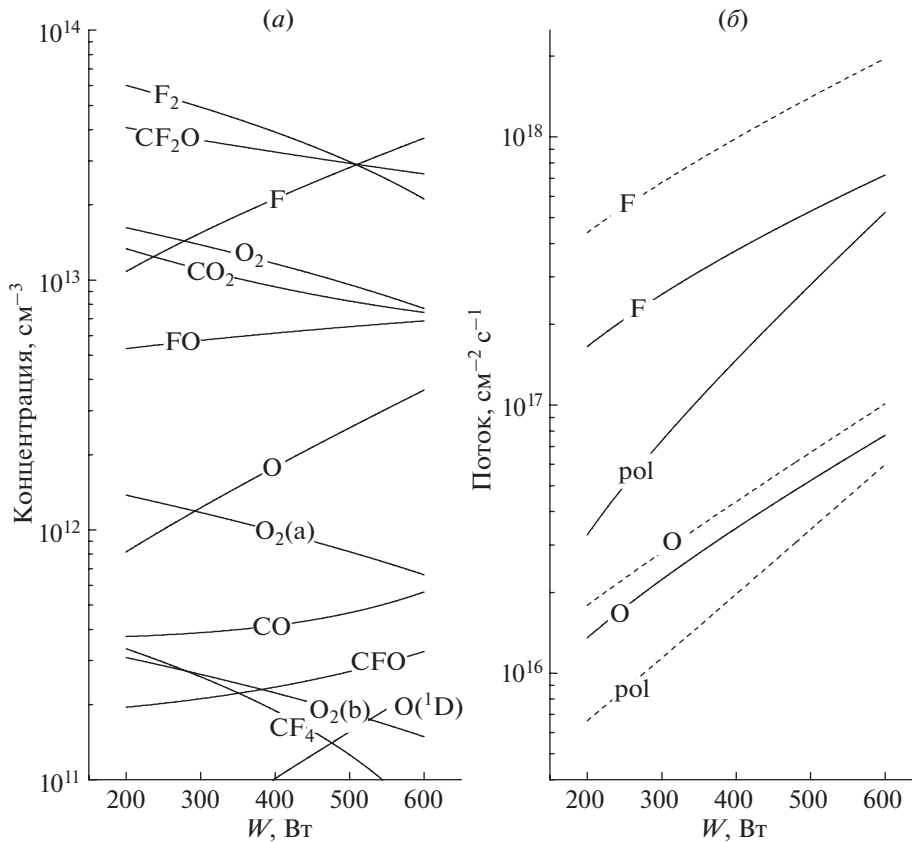


Рис. 2. Концентрации (а) и потоки (б) нейтральных частиц в плазме смеси 50% CF_4 + 50% O_2 . Сплошные и пунктирные кривые относятся к $p = 4$ и 12 мторр соответственно. Кривые с индексом “pol”: б) отражают суммарный поток полимеробразующих радикалов CF_x ($x = 1, 2$).

ментально наблюдаемым эффектом увеличения анизотропии травления в режиме малой вкладываемой мощности [17, 18].

На рис. 3(б) представлены эффективные вероятности взаимодействия атомов фтора с Si и SiO_2 , определенные как $\gamma_R = R_{\text{chem}}/\Gamma_{\text{F}}$. Можно видеть, что величина γ_R для обоих материалов монотонно снижается при увеличении как вкладываемой мощности (например, 0.029–0.013 для Si и 0.024–0.009 для SiO_2 при $p = 4$ мторр и $W = 200$ –600 Вт), так и давления газа (например, 0.023–0.011 для Si и 0.018–0.008 для SiO_2 при $W = 400$ Вт и $p = 4$ –12 мторр). Сравнение данных рис. 3 позволяет заключить, что спадающий характер зависимости $\gamma_R = f(W)$ не согласуется с изменениями как толщины фторуглеродной полимерной пленки, так и параметра $\sqrt{\varepsilon_i} \Gamma_+$, характеризующего скорости процессов ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и дефторирования полимера (генерации дополнительных атомов фтора в слое полимера при прохождении через него ионов). По нашему мнению, отмеченный ингибирующий эффект может быть связан с гетерогенными реакциями атомов кислорода, результа-

том которых является уменьшение числа центров адсорбции для атомов фтора. Наиболее вероятными механизмами здесь являются: 1) окисление фторидов кремния в менее летучие соединения вида SiO_xF_y , что обуславливает снижение усредненной (эффективной) летучести продуктов травления; 2) конкурентная адсорбция атомов кислорода, приводящая к образованию (в случае Si) или восстановлению (в случае SiO_2) связей Si–O с поверхностными атомами кремния. Естественно предположить, что скорости обоих процессов следуют изменению плотности потока атомов кислорода, который увеличивается с ростом W при $p = \text{const}$ и p при $W = \text{const}$ (рис. 2(б)). Отметим, что хотя первый из предложенных механизмов не имеет прямого экспериментального подтверждения для фторуглеродной плазмы, аналогичные процессы протекают при травлении Si и SiO_2 атомами хлора и брома в присутствии кислорода [32, 33]. Возможность второго механизма убедительно показана в работе [34] при травлении SiO_2 в плазме смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$. Тем не менее, однозначная интерпретация взаимосвязей вкладываемой мощности и давления газа с эффективной вероятностью взаимодействия требу-

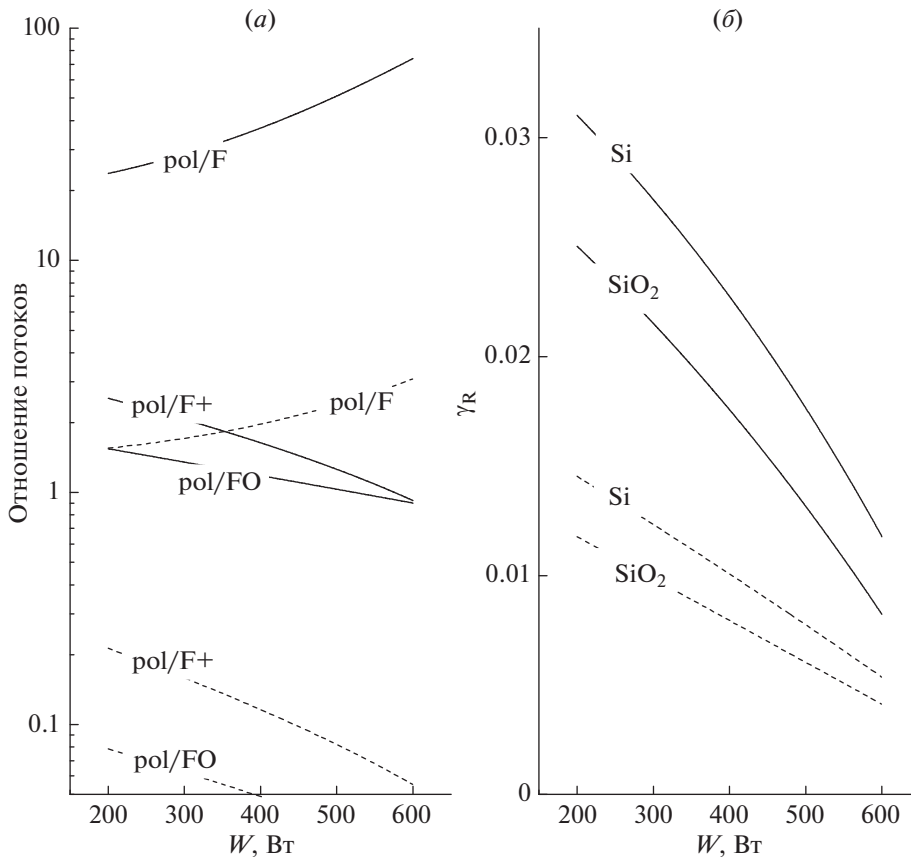


Рис. 3. Отношения потоков (а) и эффективные вероятности взаимодействия атомов фтора с Si и SiO₂ (б) в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂. Сплошные и пунктирные кривые относятся к $p = 4$ и 12 мторр соответственно. Обозначения кривых: а) “pol/F” – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$; “pol/F+” – $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{\epsilon_i \Gamma_{\text{F}} \Gamma_{\text{F}}}$; “pol/FO” – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}} \Gamma_{\text{F}}$.

ет исследований химического состава обработанных поверхностей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в плазме смеси 50% CF₄ + 50% O₂ в условиях малой (0.02–0.06 Вт/см³) вкладываемой мощности. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы получены данные по влиянию вкладываемой мощности и давления газа на стационарные электрофизические параметры и состав газовой фазы. Установлено, что особенностями состава газовой фазы в исследованном диапазоне условий являются: а) низкая концентрация электронов; б) доминирование стабильных молекулярных продуктов плазмохимических реакций – F₂, CF₂O, CO и CO₂; и в) эффективное подавление радикалов CF_x объемными и гетерогенными процессами вида CF_x + O → CF_{x-1}O + F и CF_x + O → CF_xO. Установлено, что наблюдаемые в эксперименте скорости травления Si и SiO₂ обеспечиваются ионно-сти-

мулированной химической реакцией, протекающей в режиме лимитирования потоком атомов фтора. Показано, что снижение эффективной вероятности взаимодействия в системах Si/SiO₂ + F с ростом вкладываемой мощности и давления газа не объясняется изменением толщины фторуглеродной полимерной пленки, но в обоих случаях отражает увеличение плотности потока атомов кислорода. Соответственно, основными механизмами данного явления могут служить окисление поверхности и/или снижение летучести продуктов взаимодействия за счет образования соединений вида SiO_xF_y.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (проведение фундаментальных научных исследований) по теме № 0580-2021-0006 “Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от –60 до +300°C)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. V.1. Process Technology. Lattice Press. N.Y. 2000. 416 p.
2. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 2008. 479 p.
3. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing. Tokyo. 2015. 116 p.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. N.Y., John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
5. *Jansen H., Gardeniers H., Boer M. de, Elwenspoek M., Fluitman J.* A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology // *J. Micromech. Microeng.* 1995. V. 6. P. 14–28.
6. *Mogab C.J., Adams A.C., Flamm D.L.* Plasma Etching of Si and SiO₂ – The Effect of Oxygen Additions to CF₄ Plasmas // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 3796–3803.
7. *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.
8. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C₄F₈–Ar–O₂ plasma for SiO₂ selective etching over Si and Si₃N₄ // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
9. *Schaepkens M., Standaert T.E.F.M., Rueger N.R., Sebel P.G.M., Oehrlein G.S., Cook J.M.* Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂-to-Si mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. V. 17. P. 26–37.
10. *Kastenmeier B.E.E., Matsuo P.J., Oehrlein G.S.* Highly selective etching of silicon nitride over silicon and silicon dioxide // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. V. 17. P. 3179–3184.
11. *Lele C., Liang Z., Linda X., Dongxia L., Hui C., Tod P.* Role of CF₂ in the etching of SiO₂, Si₃N₄ and Si in fluorocarbon plasma // *J. Semicond.* 2009. V. 30. P. 033005(1–10).
12. *Lee J., Efremov A., Yeom G.Y., Lim N., Kwon K.-H.* Application of Si and SiO₂ etching mechanisms in CF₄/C₄F₈/Ar inductively coupled plasmas for nanoscale patterns // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. P. 8340–8347.
13. *Enomoto T., Denda M., Yasuoka A., Nakata H.* Loading effect and temperature dependence of etch rate in CF₄ plasma // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1979. V. 18. P. 155–167.
14. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. N.Y. 1998.
15. *Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M.* Effects of Ar and O₂ additives on SiO₂ etching in C₄F₈-based plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. V. 21. P. 284–293.
16. *Lim N., Efremov A., Kwon K.-H.* Gas-phase chemistry and etching mechanism of SiN_x thin films in C₄F₈ + Ar inductively coupled plasma // *Thin Solid Films.* 2019. V. 685. P. 97–107.
17. *Veselov D.S., Bakun A.D., Voronov Yu.A.* Reactive ion etching of silicon using low-power plasma etcher // *J. Phys.: Conf. Series.* 2016. V. 748. P. 012017(1–4).
18. *Ashraf M., Sundararajan S.V., Grenc G.* Low-power, low-pressure reactive-ion etching process for silicon etching with vertical and smooth walls for mechanobiology application // *J. Micro/Nanolith. MEMSMOEMS.* 2017. V. 16. P. 034501(1–8).
19. *Osipov A.A., Aleksandrov S.E., Solov'ev Yu.V., Uvarov A.A., Osipov A.A.* Etching of SiC in low power inductively-coupled plasma // *Russian Microelectronics.* 2018. V. 47. № 6. P. 427–433.
20. *Johnson E.O., Malter L.* A floating double probe method for measurements in gas discharges // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 58–70.
21. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
22. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF₄ + O₂ + Ar gas mixture by CF₄/O₂ and O₂/Ar mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
23. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled CF₄/O₂ discharges // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303(1–9).
24. *Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* A comparative study of CF₄/O₂/Ar and C₄F₈/O₂/Ar plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films.* 2015. V. 579. P. 136–148.
25. *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.
26. *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.
27. *Lee J., Kwon K.-H., Efremov A.* On the relationships between plasma chemistry, etching kinetics and etching residues in CF₄ + C₄F₈ + Ar and CF₄ + CH₂F₂ + Ar plasmas with various CF₄/C₄F₈ and CF₄/CH₂F₂ mixing ratios // *Vacuum* 148. 2018. P. 214–223.
28. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO₂ Etching Mechanism in CF₄/Ar/O₂ Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. V. 34. P. 239–257.
29. *Seah M.P., Nunney T.S.* Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 253001(1–24).
30. *Chapman B.* Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching. John Wiley & Sons Inc. N.Y. 1980. 432 p.
31. *Zhang Y.-R., Tinck S., Schepper P.D., Wang Y.-N., Bogaerts A.* Modeling and experimental investigation of the plasma uniformity in CF₄/O₂ capacitively coupled plasmas, operating in single frequency and dual frequency regime // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2015. V. 33. P. 021310(1–15).
32. *Cunge G., Kogelschatz M., Joubert O., Sadeghi N.* Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl₂/O₂ plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. № 2. P. S42–S51.
33. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl₂/O₂/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO₂ chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 045012(1–10).
34. *Krastev V., Reid I., Galassi C., Hughes G., McGlynn E.* Influence of C₄F₈/Ar/O₂ plasma etching on SiO₂ surface chemistry // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2005. V. 16. P. 541–547.