

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО
ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В СМЕСИ $C_6F_{12}O + Ar$ © 2022 г. А. М. Ефремов^а*, В. Б. Бетелин^б, К.-Н. Кwon^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 18.01.2022 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Изучены характеристики газовой фазы и кинетика реактивно-ионного травления кремния в плазме 50% $C_6F_{12}O + 50\% Ar$. Схема исследования включала диагностику плазмы с помощью зондов Ленгмюра и оптической эмиссионной спектроскопии, а также измерение скоростей травления при варьировании вкладываемой мощности (200–600 Вт) и давления газа (4–12 мтор). Показано, что а) характер изменения параметров электронной и ионной компонент плазмы в целом соответствует закономерностям, известным для других фторуглеродных газов; и б) кинетика образования атомов фтора испытывает заметное влияние со стороны объемных процессов вида $CF_x + O \rightarrow COF_{x-1} + F$. Установлено, что изменение скорости травления кремния определяется кинетикой гетерогенной реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$, протекающей в режиме лимитирования потоком атомов фтора. Предположено, что эффективная вероятность этой реакции в условиях постоянной температуры определяется процессами конкурентной адсорбции атомов кислорода и/или окисления поверхности.

Ключевые слова: плазма, диагностика плазмы, активные частицы, кинетика, гетерогенное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0544126922040044

1. ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная газоразрядная плазма фторуглеродных ($C_xH_yF_z$) газов исторически играет важную роль в технологии приборов интегральной микро- и нано-электроники при проведении процессов структурирования поверхности кремниевых пластин и функциональных слоев различной природы [1, 2]. Основным инструментом здесь являются процессы реактивно-ионного травления (РИТ), сочетающие эффекты физического и химического воздействия на обрабатываемую поверхность. Регулирование физических и химических факторов при варьировании условий обработки (состав плазмообразующего газа, его давление, вкладываемая мощность и мощность смещения на обрабатываемой поверхности) позволяют эффективно оптимизировать скорость травления, анизотропию профиля и селективность по отношению к материалу маски [3, 4].

Очевидно, что оптимизация выходных характеристик РИТ невозможна без понимания механизмов физико-химических явлений, обеспечивающих газификацию атомов обрабатываемой по-

верхности. Это, в свою очередь, требует выявления взаимосвязей между параметрами газовой фазы (электрофизическими характеристиками и составом плазмы) и кинетикой ионно-стимулированных гетерогенных процессов. Многочисленные исследования соответствующих вопросов для плазмы «традиционных» фторуглеродных газов – CF_4 , CHF_3 , C_4F_8 и др. – изложены в обзорных статьях [5–8] и обобщены в монографиях [1–4]. В целом, для каждого из таких газов а) разработаны кинетические схемы, адекватно описывающие кинетику плазмохимических процессов и состав газовой фазы; б) установлены типы доминирующих частиц и определены их роли в процессе травления; в) проведен анализ факторов, определяющих полимеризационную нагрузку плазмы на контактирующие с ней поверхности, состав и стационарную толщину фторуглеродной полимерной пленки; и г) разработаны способы регулирования баланса травление/полимеризация варьированием внешних параметров и газов-добавок.

Исследования последних лет показали, что значимым недостатком «традиционных» фторуглерод-

ных газов является высокий потенциал глобального потепления (ПГП) [9, 10]. Так, например, значение индекса ПГП (параметра, показывающего во сколько раз вклад данного газа в формирование парникового эффекта превышает аналогичное действие CO_2) составляет более 5000 для тетрафторметана и более 7000 для трифторметана [10, 11]. Таким образом, актуальной задачей является поиск новых плазмообразующих газов, которые, с одной стороны, отличаются меньшим негативным воздействием на окружающую среду, а с другой — удовлетворяют требованиям технологии. По результатам работ [11, 12] можно заключить, что одним из возможных кандидатов здесь может являться $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$, который имеет единичный индекс ПГП и сохраняет жидкое состояние при температурах ниже 50°C . Последнее свойство значительно облегчает экстракцию непрореагировавшего фторуглеродного компонента из отходящих газов плазмохимических реакторов. В то же время, свойства плазмы $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ и возможности ее технологических приложений изучены крайне слабо. Основными причинами такой ситуации являются недостаток экспериментальных данных по кинетике процессов РИТ в данном газе, а также объективные сложности анализа электрофизических параметров и состава плазмы на фоне неопределенной кинетической схемы. Разработка последней существенно затруднена отсутствием достоверной информации по механизмам и кинетическим характеристикам (сечениям, константам скоростей) диссоциации как самого $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$, так и продуктов его распада.

Ранее в работе [13] было проведено сравнительное исследование параметров плазмы и кинетики РИТ Si и SiO_2 в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ag}$ и $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ag}$. Было найдено, что при идентичных условиях возбуждения разряда обе плазменные системы а) характеризуются близкими концентрациями заряженных частиц; и б) демонстрируют отсутствие принципиальных различий состава и толщины осаждаемой фторуглеродной полимерной пленки. Отличительной особенностью плазмы $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ag}$ при этом являются более низкие скорости травления Si и SiO_2 , что согласуется с различиями в концентрациях атомов фтора. В то же время, очевидным недостатком этой работы служит отсутствие данных по абсолютным концентрациям атомов. Это ограничивает возможности анализа кинетики нейтральных частиц в объеме плазмы и гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности. Основная идея настоящего исследования заключалась в дальнейшем развитии экспериментального и теоретического подходов для изучения свойств плазмы $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ag}$ в условиях, характерных для процессов РИТ кремния и его соединений. Соответственно, целями работы являлись 1) получение данных по абсолютным концентрациям атомов фтора и кислорода при варьировании вкладываемой мощности

и давления газа; и 2) анализ механизма травления кремния в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Как было показано ранее в наших работах [14–16], характер изменения этого параметра в условиях термостатирования обрабатываемого материала позволяет выявлять сторонние факторы, влияющие на кинетику гетерогенной химической реакции.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и методика эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда, в реакторе планарного типа с рабочей камерой из анодированного алюминия [14–16]. В качестве варьируемых величин выступали давление газа ($p = 4\text{--}12$ мтор) и вкладываемая мощность ($W = 200\text{--}600$ Вт), что соответствовало диапазону удельной мощности $\sim 0.2\text{--}0.6$ Вт/см³. Набор постоянных параметров включал общий расход плазмообразующего газа ($q = 40$ станд. см³/мин), начальный состав смеси $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ag}$, задаваемый равными парциальными расходами ее компонентов, и мощность смещения на нижнем электроде ($W_{dc} = 200$ Вт). Последнее условие соответствовало переменному значению напряжению смещения $-U_{dc}$, которое отслеживает изменение плотности потока положительных ионов.

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью двойного зонда Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Для минимизации искажений зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) из-за полимеробразования на зондах использовалась системой импульсной очистки ионной бомбардировкой. Кроме этого, перед каждым измерением зонды дополнительно обрабатывались в плазме 50% Ag + 50% O_2 в течении ~ 2 мин. Анализ измеренных ВАХ с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления [4, 17] обеспечивал данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Суммарную концентрацию положительных ионов оценивали по соотношению $n_+ \approx J_+/0.61ev_B$ [4], где $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ — скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда, а m_i — эффективная масса иона [15, 16]. При определении m_i мы полагали, что доминирующим ионом в плазме $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ является CF_3^+ . Косвенными подтверждениями этого факта являются а) отсутствие принципиальных различий в абсолютных значениях J_+ , измеренных в $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ и CF_4 при одинаковых условиях возбуждения разряда [13]; и б) доминирование CF_4 среди стабильных продуктов термического разложения $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$, в том числе — в

условиях искрового пробоя газового промежутка [18, 19]. Величину $-U_{dc}$ контролировали высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea).

Стационарные концентрации атомов F и O определяли методом оптической актинометрии с использованием аналитических пар F 703.8 нм/Ag 750.4 нм и O 777.2 нм/Ag 750.4 нм [20, 21]. Для всех указанных спектральных линий характерны а) возбуждение прямым электронным ударом; и б) низкое время жизни возбужденного состояния, что позволяет пренебречь процессами не излучательной релаксации [21]. Расчеты концентраций атомов проводили из соотношения

$$\frac{n_X}{n_{Ar}} = C_{Ar}^X \frac{I_X}{I_{Ar}},$$

где I_X и n_X – интенсивность излучение и концентрация определяемой частицы X ($X = F$ или O), а C_{Ar}^X – актинометрический коэффициент, определяемый отношением констант возбуждения и вероятностей оптических переходов. Сечения возбуждения и параметры оптических переходов хорошо известны по литературным данным [21, 22]. В частности, в работе [21] показано, что параметры C_{Ar}^X являются постоянными в диапазоне температур электронов 3–4 эВ (~ 2 для пары F 703.8 нм/Ag 750.4 нм и ~ 1.6 для пары O 777.2 нм/Ag 750.4 нм), при этом результаты актинометрического определения концентраций атомов имеют хорошее согласие с результатами масс-спектральных измерений.

Подвергаемые травлению образцы располагались в центральной части нижнего электрода и представляли собой фрагменты пластин Si(100) размером $\sim 2 \times 2$ см. Встроенная система водяного охлаждения обеспечивала поддержание постоянной температуры электрода после зажигания плазмы. Скорость травления определяли как $R = h/\tau$, где h – высота ступеньки на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности и τ – время травления. Величина h измерялась профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA), при этом в качестве маскирующего покрытия использовался фоторезист AZ1512 толщиной ~ 1.5 мкм. Значение времени травления выбиралось в пределах квазилинейного участка кинетической зависимости $h = f(\tau)$, соответствующего стационарному режиму травления. Очевидно, что существование такого режима обеспечивается постоянством температуры образца и отсутствием эффекта маскирования обрабатываемой поверхности фторуглеродным полимером. По результатам предварительных экспериментов было установлено также, что увеличение площади обрабатываемой поверхности не приводит к снижению скорости травления и не сопровождается заметными изменениями зондо-

вых ВАХ. Это позволяет заключить, что процесс травления протекает в кинетическом режиме и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на параметры газовой фазы.

2.2. Подходы к анализу кинетики травления

Анализ взаимосвязей параметров газовой фазы и кинетики гетерогенного взаимодействия базировался на литературных данных по механизмам реактивно-ионных процессов в плазме фторуглеродных газов [4–7, 14, 23]. Для типичных условий РИТ (давление газа < 20 мтор, энергия ионной бомбардировки 200–600 эВ) эти данные могут быть обобщены в виде следующих положений:

1) Наблюдаемая скорость РИТ может быть представлена как $R_{phys} + R_{chem}$, где слагаемые представляют собой скорости физического распыления и химического травления целевого материала.

2) Физическая составляющая процесса травления (как R_{phys} , так любой ионно-стимулированный процесс, например десорбция продуктов взаимодействия или деструкция фторуглеродной полимерной пленки) характеризуется скоростью $Y_S \Gamma_+$, где Y_S – выход процесса (атом/ион) и $\Gamma_+ \approx J_+/e$ – плотность потока ионов. Изменение параметра Y_S при варьировании условий РИТ пропорционально $\sqrt{\epsilon_i}$, где $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$ – энергия бомбардирующих ионов, U_f – плавающий потенциал.

3) Химическая составляющая процесса травления (как R_{chem} , так любая гетерогенная реакции с участием нейтральных активных частиц, например формирование фторуглеродной полимерной пленки или ее травление атомами кислорода) характеризуется скоростью $\gamma_X \Gamma_X$, где γ_X – эффективная вероятность взаимодействия, а Γ_X – плотность потока соответствующих нейтральных частиц. Изменение параметра γ_X для целевого материала при варьировании условий РИТ определяется кинетикой процессов заполнения и очистки активных центров. Ключевыми факторами здесь являются температура поверхности, летучесть продуктов взаимодействия и наличие процессов, приводящих к ингибированию или маскированию активных центров. В качестве первого механизма обычно рассматривается конкурентная адсорбция нереагирующих частиц, а в качестве второго – высаживание фторуглеродной полимерной пленки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам зондовой диагностики плазмы $C_6F_{12}O + Ag$ было найдено, что характер изменения параметров электронной и ионной компонент плазмы соответствует закономерностям, известным для других фторуглеродных газов. Так, из

Таблица 1. Параметры электронной и ионной компонент плазмы $C_6F_{12}O + Ar$

p , мтор	4	12	4	12	4	12	4	12
W , Вт	T_e , эВ		J_+ , мА/см ²		n_+ , 10^{10} см ⁻³		$-U_{dc}$, В	
200	3.6	3.5	0.20	0.16	0.91	0.74	414	441
400	3.8	3.7	0.46	0.39	2.03	1.79	368	409
600	4.0	3.8	0.64	0.59	2.79	2.61	336	365

Примечание: T_e – температура электронов; J_+ – плотность ионного тока; n_+ – суммарная концентрация положительных ионов; $-U_{dc}$ – отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности.

табл. 1 можно видеть, что температура электронов и плотность ионного тока увеличиваются с ростом складываемой мощности при $p = const$, но снижаются с ростом давления газа в условиях $W = const$. Характер зависимости $T_e = f(W)$ обусловлен ростом степеней диссоциации молекулярных компонент плазмы, что приводит к обогащению газовой фазы атомными частицами и менее насыщенными радикалами CF_x . Поэтому имеет место снижение потерь энергии электронов в низкороговых процессах колебательного и электронного возбуждения. Соответственно, падение T_e с ростом давления газа отражает противоположное изменение потерь энергии электронов по причине увеличения частоты их столкновений с “тяжелыми” частицами. Можно видеть также, что зависимости $J_+ = f(p, W)$ всегда являются более резкими по сравнению с величиной $\sqrt{T_e}$, которая отслеживает поведение скорости ионов на границе двойного электрического слоя у поверхности зонда. Таким образом, наблюдаемые отклики плотности ионного тока на изменение условий возбуждения разряда в целом формируются аналогичными зависимостями суммарной концентрации положительных ионов n_+ и, следовательно, скорости ионизации. Рост вкладываемой мощности при $p = const$ увеличивает суммарную скорость ионизации из-за аналогичного изменения концентрации электронов в плазме. Однозначная зависимость $n_e = f(W)$ следует из уравнения баланса вкладываемой мощности, анализ которого приводится в работах [4, 24]. Напротив, рост давления газа в условиях $W = const$ подавляет ионизацию за счет снижения T_e и констант скоростей соответствующих процессов k_{iz} . Характерные значения пороговых энергий процессов вида $CF_x + e \rightarrow CF_x^+ + 2e$ (и, тем более, для ионизации атомарных частиц) превышают среднюю энергию электронов в плазме $\epsilon \approx 3/2T_e$. Поэтому даже малые изменения температуры электронов сопровождаются резкими зависимостями $k_{iz} = f(T_e)$. Еще одним фактором, снижающим эффективность образования положительных ионов с ростом давления газа, может служить падение концентрации

электронов из-за роста электроотрицательности плазмы. Причина этого может быть связана, в том числе, с увеличением концентраций молекул F_2 и O_2 , образующихся при рекомбинации атомов фтора и кислорода. Отметим также, что величина отрицательного смещения в условиях $W_{dc} = const$ всегда изменяется противоположно J_+ . Это обусловлено частичной компенсацией наведенного отрицательного заряда за счет гетерогенной электрон-ионной рекомбинации.

При исследовании спектров излучения плазмы было найдено, что интенсивности излучения атомных линий F 703.8 нм, O 777.2 нм и Ar 750.4 нм резко увеличиваются с ростом вкладываемой мощности, но слабо снижаются при увеличении давления газа (рис. 1а). Очевидно, что оба эффекта представляют собой суперпозицию изменений концентраций этих частиц и функций возбуждения $k_{ex}n_e$, где $k_{ex} = f(T_e)$ – константа скорости возбуждения. Реальные концентрации атомов F и O, определенные по результатам актинометрических измерений (рис. 1б), имеют менее выраженную зависимость от величины W , но возрастают при увеличении давления газа. Причиной противоположного эффекта давления на интенсивность излучения и концентрацию атомов является более резкое снижение соответствующих функций возбуждения.

Анализ данных рис. 1б позволяет предположить некоторые особенности кинетики атомов фтора и кислорода в плазме $C_6F_{12}O + Ar$. Во-первых, эффект вкладываемой мощности на концентрацию атомов фтора всегда проявляется значительно сильнее, чем для атомов кислорода. При низких давлениях это выражается в различных тенденциях роста концентраций соответствующих частиц (в ~ 2.5 раза для n_F и в ~ 1.5 раза для n_O при $p = 4$ мтор и $W = 200-600$ Вт), а при высоких – в еще более резком росте n_F при $n_O \approx const$. По нашему мнению, такая ситуация означает, что существенный вклад в образование атомов фтора вносят объемные процессы вида R1: $CF_x + O \rightarrow COF_{x-1} + F$ ($k_1 \sim 3 \times 10^{-11}$ см³/с для $x = 3, 2$ и $\sim 6 \times 10^{-11}$ см³/с для $x = 1$ [25, 26]). Соответствен-

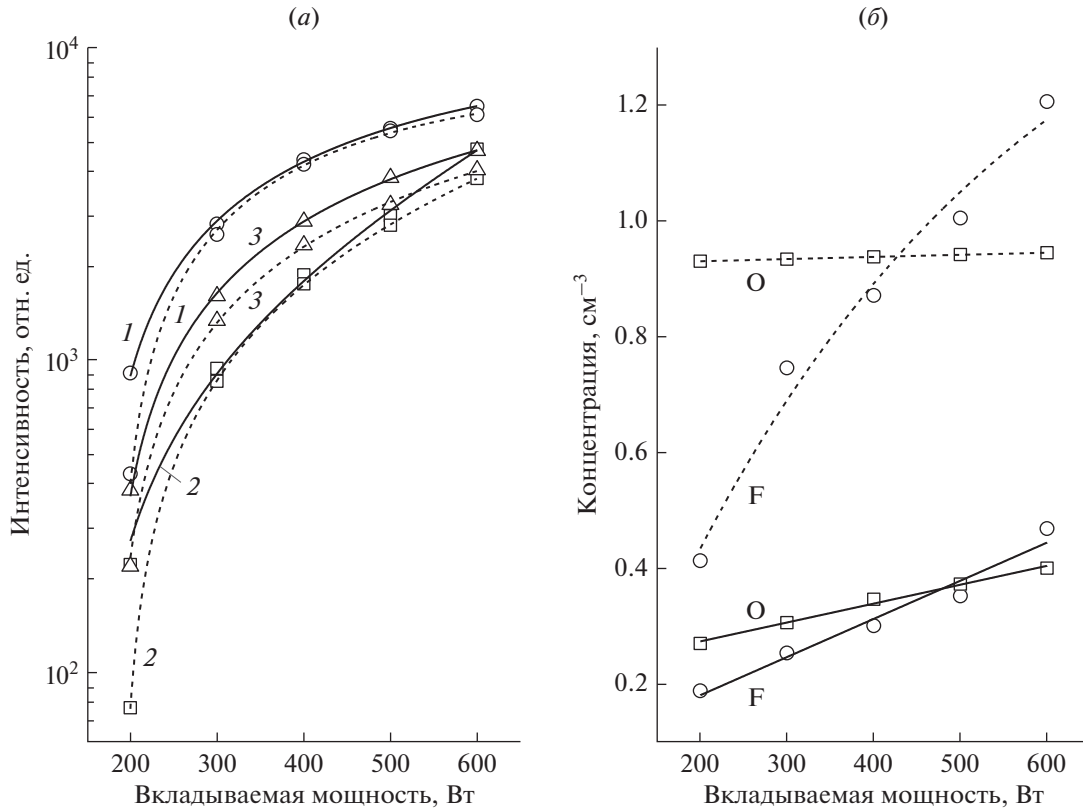


Рис. 1. Интенсивности излучения аналитических линий (а) и концентрации атомов (б) в плазме смеси 50% $C_6F_{12}O$ + 50% Ag. На рис. (а) 1 – Ag 750.4 нм (уменьшена в 10 раз); 2 – F 703.8 нм; 3 – O 777.2 нм. Сплошные линии соответствуют давлению газа 4 мтор, пунктирные – 12 мтор.

но, переход в область высоких давлений увеличивает скорость расходования кислорода из-за роста концентраций радикалов CF_x . Во-вторых, обращает на себя внимание тот факт, что в области $W < 450-500$ Вт всегда выполняется условие $n_O > n_F$. Логично предположить, что диссоциация исходной молекулы $C_6F_{12}O$ преимущественно идет с разрывом наиболее слабых связей C–C (~610 КДж/моль или 6.4 эВ) и C–F (~552 КДж/моль или 5.8 эВ) [22], при этом сильная двойная связь C=O (~1060 КДж/моль или 11 эВ) обеспечивает образование молекул CO в качестве одного из стабильных продуктов диссоциации. Таким образом, более высокие концентрации атомов кислорода могут быть обусловлены связыванием фтора в объемных процессах R2: $CO + F \rightarrow CFO$ ($k_2 \sim 3 \times 10^{-11}$ см³/с) и R3: $CFO + F \rightarrow CF_2O$ ($k_3 \sim 8 \times 10^{-11}$ см³/с) [26, 27]. Очевидно, что рост вкладываемой мощности снижает эффективность этих каналов из-за увеличения скоростей диссоциации CO электронным ударом.

На рис. 2 представлены данные, иллюстрирующие влияние условий возбуждения разряда на кинетику травления кремния. Измеренные скорости травления R_{Si} монотонно возрастают как с ростом

вкладываемой мощности, так и давления газа, что противоречит характеру изменения плотности потока ионов (табл. 2). Таким образом, в исследованном диапазоне условий процесс травления не имеет ионно-лимитируемых стадий и определяется кинетикой гетерогенной реакции R4: $Si + xF \rightarrow SiF_x$. Последний вывод подтверждается оценками скоростей распыления R_{phys} с использованием литературных данных по зависимости коэффициента распыления от энергии ионов [28] (табл. 2). Расчеты эффективной вероятности гетерогенного взаимодействия $\gamma = R_{chem}/\Gamma_F$, где $R_{chem} = R_{Si} - R_{phys}$ – химическая составляющая скорости травления и $\Gamma_F \approx 0.25n_F(8RT_{gas}/\pi M_F)^{1/2}$ – плотность потока атомов фтора, показали зависимость данного параметра от условий возбуждения разряда даже в условиях термостатирования образца в реакторе (рис. 2б). Ранее в работе [13] было установлено, что полимеризационная способность плазмы $C_6F_{12}O + Ag$ не имеет принципиальных отличий от аналогичных характеристик системы $CF_4 + Ag$. Так как свойства последней хорошо известны, можно с достаточной степенью уверенности полагать, что условие $\epsilon_i > 200$ эВ обеспечивает существование тонкой или даже не сплошной полимерной пленки,

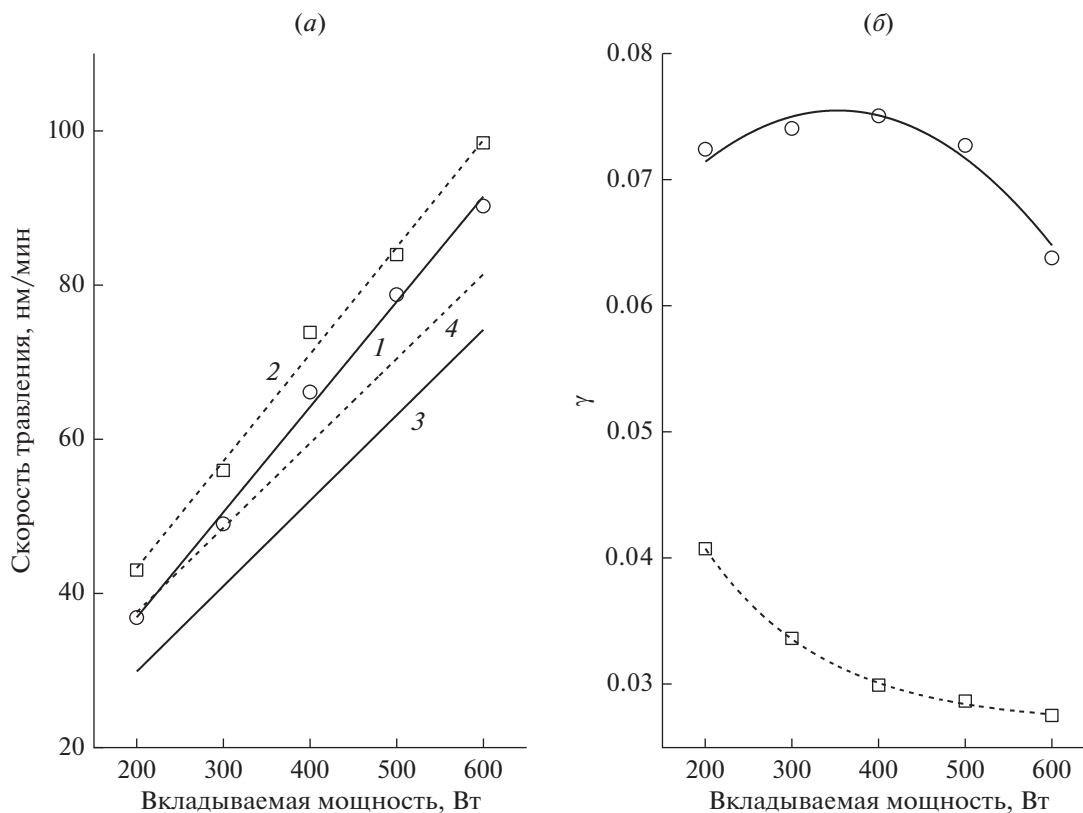


Рис. 2. Скорости травления кремния (а) и эффективная вероятность гетерогенной реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$ (б) в плазме смеси 50% $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + 50\%$ Ar . На рис. (а) 1, 2 – измеренные скорости травления R ; 3, 4 – химическая составляющая скорости травления R_{chem} , определенная как $R_{Si} - R_{phys}$. Сплошные линии соответствуют давлению газа 4 мтор, пунктирные – 12 мтор.

которая не лимитирует доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности [4]. По нашему мнению, причиной снижения параметра γ при увеличении вкладываемой мощности и давления газа является конкурентная адсорбция атомов кислорода, приводящая к снижению доли свободных активных центров. Кроме этого, логично предположить протекание химических процессов с участием кислорода, снижающих реакцию по отношению к атомам фтора. В качестве таких процессов можно рассматривать а) окисление самой поверхности, приводящее к образованию связей $\text{Si}-\text{O}$, что формально соответствует увеличению пороговой энергии R_4 ; и б) окисление продуктов R_4 в менее летучие соединения вида SiF_xO_y , что приводит к снижению доли активных центров, способных адсорбировать атомы фтора. Отметим, что подобные гетерогенные эффекты обсуждались ранее для смесей “традиционных” фторуглеродных газов с кислородом. Так, в работе [29] наблюдалась похожая корреляция между концентрацией атомов кислорода и вероятностью взаимодействия при травлении SiO_2 в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при варьировании со-

отношения O_2/Ar . Аналогичная ситуация сообщалась также для Si и SiO_2 в смеси $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ в условиях, когда скорость травления не лимитируется диффузией атомов фтора в слое полимера [15, 30]. В свете вышесказанного, незначительный рост эффективной вероятности взаимодействия в области низких давлений при $W = 200-400$ Вт (рис. 2б) предположительно является результатом ионной активации процесса через очистку активных центров и разрыв оксидных связей. В области высоких давлений этому препятствует сочетание низкой плотности потока ионов и высокой – атомов кислорода. По этой же причине имеет место снижение параметра γ с ростом давления газа в условиях $W = \text{const}$.

В заключении отметим, что сделанные в данной работе выводы о механизмах газозависимых и гетерогенных процессов в плазме $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O} + \text{Ar}$ носят, скорее, предположительный характер из-за отсутствия прямых экспериментальных подтверждений. В то же время, они в целом согласуются с результатами исследований других фторуглеродных газов и, по-видимому, адекватно отражают специфику исследуемой системы.

Таблица 2. Параметры физической (ионной) составляющей травления Si в плазме $C_6F_{12}O + Ar$

p , мтор	4	12	4	12	4	12	4	12
W , Вт	Γ_+ , $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$		ϵ_i , эВ		Y_s , атом/ион		R_{phys} , нм/мин	
200	1.3	1.0	437	441	0.42	0.44	6.3	5.3
400	2.9	2.5	392	409	0.38	0.42	13.0	12.5
600	4.0	3.7	361	365	0.35	0.38	16.8	16.6

Примечание: Γ_+ – плотность потока ионов; ϵ_i – энергия ионной бомбардировки; Y_s – коэффициент распыления [28]; R_{phys} – физическая составляющая скорости травления (скорость распыления).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомных компонентов и кинетики реактивно-ионного травления кремния в смеси $C_6F_{12}O + Ar$. Интерес к $C_6F_{12}O$ обусловлен перспективами замещения “традиционных” фторуглеродных газов, характеризующихся высокими потенциалами глобального потепления. При экспериментальном исследовании газовой фазы методами зондов Лангмюра и оптической эмиссионной спектроскопии было найдено, что а) характер изменения параметров электронной и ионной компонент плазмы соответствует закономерностям, известным для других фторуглеродных газов; б) концентрация атомов фтора монотонно возрастает при увеличении вкладываемой мощности и давления газа; и в) объемные процессы вида $CF_x + O \rightarrow COF_{x-1} + F$ оказывают влияние на кинетику образования атомов фтора. Показано, что доминирующий вклад в процесс травления кремния вносит химическая составляющая, при этом кинетика гетерогенной реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$ характеризуется не постоянной эффективной вероятностью взаимодействия. Предположено, что снижение эффективной вероятности с ростом давления газа обусловлено ингибирующим действием атомов кислорода через процессы конкурентной адсорбции и/или окисления поверхности.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (проведение фундаментальных научных исследований) по теме НИР № FNEF-2022-0006 “11021060909091-4-1.2.1 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 $+300^\circ\text{C}$)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader H.S.J.* Dry etching for VLSI. New-York: Plenum Press, 1991.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
3. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. *Jansen H., Gardeniers H., de Boer M., Elwenspoek M., Fluitman J.* A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology // J. Micromech. Microeng. 1996. V. 6. P. 14–28.
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. *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. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
8. *Donnelly V.M., Kornblit A.* Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // J. Vac. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 050825–48.
9. *Muhle J., Ganesan A.L., Miller B.R. et al.* Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 5145–5164.
10. *Tran-Quinn T., Lakritz M.* Unsaturated fluorocarbons in the etching process, environmental benefit, technical hurdles // Proceedings of 2008 IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, Cambridge, USA, 5–7 May 2008, P. 37–42.
11. *Mocella M.T.* PFC emission control options for plasma processing tools: A current Assessment // MRS Online Proceedings Library. 1996. V. 447. P. 29–34.
12. *Krishnan N., Smati R., Raoux S., Dornfeld D.* Alternatives to reduce perfluorinated compound (PFC) emissions from semiconductor dielectric etch processes: Meeting environmental commitments while minimizing costs // Proceedings of IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, Boston, USA, 19–22 May, 2003, P. 19–24.
13. *Lim N., Cho Y.S., Efremov A., Kwon K.-H.* Dry Etching Performance and Gas-Phase Parameters of $C_6F_{12}O + Ar$

- Plasma in Comparison with $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ // *Materials*. 2021. V. 14. P. 1595 (1–16).
14. *Efremov A., Murin D., Kwon K.-H.* Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process // *Russian Microelectronics*. 2020. V. 49, № 3. P. 157–165.
 15. *Lee B.J., Efremov A., Nam Y., Kwon K.-H.* Plasma Parameters and Silicon Etching Kinetics in $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ Gas Mixture: Effect of Component Mixing Ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2020. V. 40. P. 1365–1380.
 16. *Efremov A., Murin D., Kwon K.-H.* Plasma parameters, densities of active species and etching kinetics in $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ gas mixture // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. № 2. P. 31–37.
 17. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
 18. *Li Y., Zhang X., Tian S., Xiao S., Li Y., Chen D.* Insight into the decomposition mechanism of $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}-\text{CO}_2$ gas mixture // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 360. P. 929–940.
 19. *Zhang X., Tian S., Xiao S., Deng Z., Li Y., Tang J.* Insulation Strength and Decomposition Characteristics of a $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ and N_2 Gas Mixture // *Energies*. 2017. V. 10. P. 1170(1–11).
 20. *Booth J.P., Sadeghi N.* Oxygen and fluorine atom kinetics in electron cyclotron resonance plasmas by time-resolved actinometry // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 611–620.
 21. *Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T.* Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 075202 (1–17).
 22. *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC press, 1998.
 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. *Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I.* Applicability of self-consistent global model for characterization of inductively coupled Cl_2 plasma // *Vacuum*. 2007. V. 81. № 5. P. 669–675.
 25. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled CF_4/O_2 discharges // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303(1–9).
 26. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the Control of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ Gas Mixture by CF_4/O_2 and O_2/Ar Mixing Ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
 27. *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. 136–143.
 28. A Simple Sputter Yield Calculator. <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield> (20.01.2022).
 29. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO_2 Etching Mechanism in $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$ Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. P. 239–257.
 30. *Lee B.J., Efremov A., Kwon K.-H.* Gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based materials in $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ plasma // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. V. 18. № 7. P. e2000249 (1–17).