

О МЕХАНИЗМАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА ПЛАЗМЫ
И КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СМЕСИ $CF_4 + CHF_3 + Ar$ © 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 15.03.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследовано влияние начального состава смеси $CF_4 + CHF_3 + Ar$ и мощности смещения на электрофизические параметры плазмы, состав газовой фазы и кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Установлено, что варьирование соотношения CF_4/CHF_3 не приводит к существенным возмущениям параметров электронной и ионной компонент плазмы, но значительно изменяет концентрации атомов фтора и полимеробразующих радикалов. Напротив, увеличение мощности смещения при фиксированном начальном составе смеси практически не влияет на концентрации активных частиц, но характеризуется пропорциональным изменением энергии бомбардирующих ионов. При модельном анализе кинетики гетерогенных процессов показано, что соотношение CF_4/CHF_3 обеспечивает более широкие диапазоны регулирования скорости травления основного материала, скорости осаждения фторуглеродной полимерной пленки и ее толщины.

Ключевые слова: плазма, тетрафторметан, трифторметан, диссоциация, концентрация, кинетика, механизм, травление, полимеризация

DOI: 10.31857/S0544126922050052

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы семейства $C_xH_yF_z$ широко используются в технологии реактивно-ионного травления (РИТ) кремния и его соединений при производстве изделий интегральной микро- и нано-электроники [1–3]. Принципиальным достоинством процессов РИТ в реакторах индуктивно-связанной плазмы является управляемое сочетание физического и химического механизмов травления, что обеспечивает широкие диапазоны регулирования выходных характеристик процесса [3, 4]. Известно также, что важнейшие выходные характеристики РИТ (скорость, селективность по отношению к материалу маски, форма профиля травления) зависят от соотношения z/x в молекуле фторуглеродного газа [4–6]. В частности, плазма тетрафторметана (CF_4 , $z/x = 4$) обеспечивает высокие скорости травления и чистоту обрабатываемой поверхности, но формирует изотропный профиль и отличается низкой селективностью в системе SiO_2/Si [3, 4]. Причиной этого являются высокие концентрации атомов фтора и низкие – фторуглеродных радикалов, что приводит к доминирова-

нию скорости травления над скоростью поверхностной полимеризации. Напротив, в плазме таких газов как CHF_3 ($z/x = 3$) и C_4F_8 ($z/x = 2$) имеет место обратная ситуация по концентрациям упомянутых частиц. Как следствие, компенсацией за низкие скорости травления являются высокая анизотропия процесса (за счет маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [6–8]) и селективность SiO_2/Si (за счет большей скорости травления SiO_2 из-за меньшей толщины полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [8, 9]). Таким образом, любое целенаправленное воздействие на кинетику процессов травления и полимеризации является эффективным инструментом оптимизации РИТ под цели конкретной технологической операции.

В настоящее время, традиционными способами регулирования баланса “травление/полимеризация” является комбинирование фторуглеродного газа с аргоном и/или кислородом. Результаты многочисленных исследований параметров и состава плазмы в бинарных смесях на основе CF_4 ,

CHF_3 и C_4F_8 (см., например [10–16]) позволяют сделать следующие выводы:

1) Добавка аргона к фторуглеродному газу вызывает деформацию ФРЭЭ и изменение суммарной скорости ионизации за счет высоких констант скоростей процессов $\text{Ar}/\text{Ar}^* + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$, где Ar^* – метастабильные атомы аргона в состоянии $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,1,2})$. В результате, имеет место увеличение температуры (средней энергии) электронов, концентраций заряженных частиц и плотности потока ионов на обрабатываемую поверхность [12, 14–16]. Последний эффект активирует ионные стадии гетерогенного взаимодействия, но относительно слабо влияет на толщину фторуглеродной полимерной пленки вплоть до 70–80% Ar в смеси [17]. Такая ситуация обусловлена ростом эффективности генерации полимеробразующих радикалов в объеме плазмы, что частично компенсирует увеличение скорости деструкции полимера ионной бомбардировкой.

2) Добавка кислорода к фторуглеродному газу значительно слабее возмущает параметры электронной и ионной компонент плазмы [13, 15], но инициирует объемные процессы вида $\text{CF}_x + \text{O}/\text{O}^* \rightarrow \text{CF}_{x-1}\text{O} + \text{F}$ [15, 18], где O^* – метастабильные атомы аргона в состоянии $\text{O}(^1\text{D})$. Это приводит к резкому снижению концентраций полимеробразующих частиц уже при 10–20% O_2 в смеси [17–19], что в сочетании с эффективной окислительной деструкцией полимера обеспечивает значительное снижение его толщины.

Логично предположить, что еще одним действенным способом регулирования кинетики травления и полимеризации может являться комбинирование в одной смеси двух фторуглеродных газов с различными параметрами z/x , например – CF_4 и CHF_3 . Ранее в наших работах [10, 15] было показано, что системы $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ и $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ при одинаковых условиях возбуждения разряда существенно различаются по ключевым параметрам, переделывающим реакционную и полимеризационную способность плазмы. К сожалению, эти данные не обеспечивают полноценного анализа кинетики плазмохимических процессов и состава плазмы в смеси $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$ с переменным соотношением CF_4/CHF_3 . Причиной этого является то, что каждый из фторуглеродных компонентов является не только индивидуальным источником активных частиц, но влияет на их кинетику за счет появления новых каналов химического взаимодействия и изменения параметров электронной компоненты плазмы. Таким образом, исследование физико-химических свойств плазмы в многокомпонентных смесях фторуглеродных газов является актуальной задачей, обеспечивающей теоретическую базу для оптимизации выходных характеристик РИТ.

Целью данной работы являлось исследование возможностей и выявление механизмов управления кинетикой процессов травления и полимеризации в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$ при варьировании соотношения CF_4/CHF_3 . Соответственно, основное внимание было уделено вопросам влияния начального состава смеси на а) параметры электронной и ионной компонент плазмы, определяющие эффективность процессов при электронном ударе и ионной бомбардировке обрабатываемой поверхности; б) кинетику и концентрации атомов фтора и полимеробразующих радикалов; и в) закономерности протекания гетерогенных процессов с участием этих частиц. В качестве дополнительного варьируемого параметра мы использовали мощность смещения, определяющую величину отрицательного потенциала на обрабатываемой поверхности и, следовательно, энергию бомбардирующих ионов. Так как данный параметр представляет классический пример “физического” воздействия на кинетику гетерогенных процессов, представляет интерес сопоставление диапазонов достигаемых при этом эффектов с аналогичным действием “химического” фактора.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [15, 16, 18, 19]. В качестве постоянных входных параметров выступали общее давление плазмообразующего газа ($p = 6$ мтор или 0.8 Па), его расход ($q = 40$ станд. см³/мин) и вкладываемая мощность ($W = 700$ Вт), что соответствовало удельной мощности ~ 0.7 Вт/см³. Варьируемыми параметрами являлись мощность смещения на нижнем электроде ($W_{dc} = 100$ –400 Вт) и начальный состав плазмообразующей смеси, задаваемый индивидуальными расходами CF_4 и CHF_3 в рамках $q_{\text{CF}_4} + q_{\text{CHF}_3} = 20$ станд. см³/мин. Таким образом, доля аргона в смеси $y_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}}/q$ всегда составляла 50%, а увеличение q_{CHF_3} в диапазоне 0–20 станд. см³/мин ($y_{\text{CHF}_3} = 0$ –50%) соответствовало полному замещению тетрафторметана на трифторметан.

Диагностика плазмы проводилась с помощью двойного зонда Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Когеа), расположенного на оси рабочей камеры. Для минимизации возмущений зондовых вольтамперных характеристик (ВАХ) из-за полимеробразования на зондах была задействована система импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. Кроме этого, перед каждым измерением зонды дополнительно обрабатывались в плазме

50% Ar + 50% O₂ в течение ~2 мин. Соответственно, предварительные эксперименты показали отсутствие значимых (то есть превышающих величину случайной погрешности) отличий ВАХ, последовательно измеряемых в течении ~ 5 мин после зажигания разряда в системах 50% CF₄ + 50% Ar и 50% CHF₃ + 50% Ar. Обработка ВАХ базировалась на известных положениях теории двойного зонда для разрядов низкого давления [4, 20]. Результатом обработки являлись данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Величина отрицательного смещения на нижнем электроде $-U_{dc}$ при $W_{dc} = \text{const}$ измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea).

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по составу плазмы использовалась 0-мерная (глобальная) кинетическая модель, подробно описанная в наших работах [15, 16]. Алгоритм расчета базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Типовые допущения таких моделей для области давлений $p < 20$ мтор могут быть сформулированы в виде следующих положений [10, 15, 16, 18]:

1) Низкая электроотрицательность плазмы определяет справедливость условия $n_e \approx n_+$, где n_e – концентрация электронов, $n_+ \approx J_+/0.61ev_B$ – общая концентрация положительных ионов, а $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$ – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда. Эффективная (усредненная по типам частиц) масса ионов может быть найдена как $m_i = (\sum y_{X_i^+}/m_{X_i^+})^{-1}$, где $y_{X_i^+}$ и $m_{X_i^+}$ – мольные доли и индивидуальные массы частиц, составляющих n_+ . Доминирование гетерогенной гибели положительных ионов над аналогичными объемными процессами позволяет полагать $y_{X^+} \sim k_{iz}y_X/\sqrt{1/m_{X^+}}$, где $k_{iz} = f(T_e)$ и y_X – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы.

2) Высокая степень ионизации газа ($n_+/N > 10^{-4}$, где $N = p/k_B T_{\text{gas}}$ – общая концентрация частиц при температуре T_{gas}) приводит к тому, что энергетическое распределение электронов формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость максвелловской аппроксимации для функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

3) Рекомбинация атомов и радикалов на стенках разрядной камеры описывается кинетическим

уравнением первого порядка по концентрации частиц в газовой фазе (механизм Или-Ридила). Соответствующие константы скоростей могут быть определены как $k \approx (r+l)v_T\gamma/2rl$, где $v_T = (8k_B T_{\text{gas}}/\pi m)^{1/2}$, а γ – вероятность рекомбинации [11, 16]. Величина T_{gas} в первом приближении может быть охарактеризована постоянным значением ~600–700 К [15, 16].

Набор химических процессов и их кинетических характеристик (табл. 1) был сформирован по данным работ, посвященных моделированию бинарных систем CF₄ + Ar [14, 16, 21] и CHF₃ + Ar [12, 21, 22]. Выходными параметрами модели служили усредненные по объему реактора скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

2.3. Подходы к анализу гетерогенной кинетики

Подход к описанию различных каналов гетерогенного взаимодействия на обрабатываемой поверхности базировался на литературных данных по механизмам реактивно-ионных процессов в полимеробразующей плазме [4, 5, 7–9]. Основные положения для анализа гетерогенной кинетики, основывающегося на характеристиках газовой фазы, были предложены в наших работах [15, 16, 18]:

1) Процессы физического взаимодействия плазмы с поверхностью (распыление атомов основного материала, ионно-стимулированная десорбция труднолетучих продуктов химических реакций, деструкция фторуглеродной полимерной пленки) характеризуется скоростью $Y_S\Gamma_+$ [4, 23, 24], 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 $\sqrt{M_i\epsilon_i}\Gamma_+$, где $M_i = m_i N_A$ – эффективная молярная масса ионов, $\epsilon_i = e|-U_f - U_{dc}|$ – энергия бомбардирующих ионов, U_f – плавающий потенциал.

2) Процессы химического взаимодействия плазмы с поверхностью (газификация атомов основного материала, формирование и/или окислительная деструкция фторуглеродной полимерной пленки) характеризуются скоростью $\gamma_{R,X}\Gamma_X$ [23, 24], где $\gamma_{R,X}$ – эффективная вероятность взаимодействия, а Γ_X – плотность потока соответствующих нейтральных частиц. Изменение скорости химического процесса на границе плазма/поверхность в условиях малых изменений температуры поверхности может быть отслежено параметром Γ_X в силу $\gamma_{R,X} \approx \text{const}$. В то же время, эффективность химической реакции на границе полимер/поверхность может зависеть от толщины пленки h_{pol} , лимити-

Таблица 1. Кинетическая схема для нейтральных частиц в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$

Реакция		$k, \text{см}^3/\text{с}$	Реакция		$k, \text{см}^3/\text{с}$
1.	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{F} + \text{CHF}_2 + e$	$f(T_e)$	25.	$\text{F}_2 + \text{CF} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}$	3.98×10^{-12}
2.	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{H} + \text{CF}_3 + e$	$f(T_e)$	26.	$\text{F}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{F}$	8.20×10^{-12}
3.	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2 + e$	$f(T_e)$	27.	$\text{CF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{CF}_4$	1.00×10^{-12}
4.	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	28.	$\text{CF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$	7.94×10^{-11}
5.	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{CF}_2 + e$	$f(T_e)$	29.	$\text{CF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{CF}_3$	4.17×10^{-13}
6.	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{H} + \text{CF} + e$	$f(T_e)$	30.	$\text{CF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}$	3.20×10^{-11}
7.	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$	$f(T_e)$	31.	$\text{CF} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_2$	5.01×10^{-15}
8.	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F} + e$	$f(T_e)$	32.	$\text{CF} + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{HF}$	1.20×10^{-11}
9.	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$	$f(T_e)$	33.	$\text{CH} + \text{HF} \rightarrow \text{CF} + \text{H}_2$	3.23×10^{-11}
10.	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	$f(T_e)$	34.	$\text{CH} + \text{F} \rightarrow \text{C} + \text{HF}$	1.02×10^{-12}
11.	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	35.	$\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	1.60×10^{-11}
12.	$\text{CF} + e \rightarrow \text{C} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	36.	$\text{CF}_3^+ \rightarrow \text{CF}_3$	$f(T_e, m_i)$
13.	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	37.	$\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{s})$	$f(\gamma)$, где $\gamma = 0.02$
14.	$\text{F}_2 + e \rightarrow 2\text{F} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}(\text{s}) + \text{CHF}_x \rightarrow \text{CHF}_{x+1}$	
15.	$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}(\text{s}) + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$	
16.	$\text{CHF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$	1.58×10^{-13}		$\text{F}(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$	
17.	$\text{CHF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CF}_3$	1.60×10^{-19}		$\text{F}(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{HF}$	
18.	$\text{CHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2$	3.16×10^{-11}	38.	$\text{H} \rightarrow \text{H}(\text{s})$	$f(\gamma)$, где $\gamma = 0.05$
19.	$\text{CHF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{CHF}$	3.22×10^{-10}		$\text{H}(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{HF}$	
20.	$\text{CHF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{H}_2$	3.20×10^{-14}		$\text{H}(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	
21.	$\text{CHF}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{CF}_2$	1.58×10^{-12}		$\text{H}(\text{s}) + \text{CF}_x \rightarrow \text{CHF}_x$	
22.	$\text{CHF} + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}$	3.25×10^{-11}	39.	$\text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_x(\text{s})$	$f(\gamma)$, где $\gamma = f(x)$
23.	$\text{F}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4 + \text{F}$	6.31×10^{-14}		$\text{CF}_x(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{CF}_{x+1}$	
24.	$\text{F}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	7.94×10^{-14}		$\text{CF}_x(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$	

рующей скорость доставки реагирующих частиц из газовой фазы. В частности, для области $h_{\text{pol}} < 2$ нм справедливо соотношение $\gamma_{R,X} \sim 1/h_{\text{pol}}$.

3) Формирование фторуглеродной полимерной пленки обеспечивается радикалами CH_yF_z с $y + z \leq 2$, при этом вероятность полимеризации возрастает в условиях дефицита атомов фтора. Поэтому изменение скорости осаждения полимера может быть отслежено отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, где Γ_{pol} – суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов. Соответственно, относительное изменение толщины пленки при отсутствии каналов химической деструкции характеризуется параметром $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \varepsilon_i \Gamma_F}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам зондовой диагностики плазмы было найдено, что замещение CF_4 на CHF_3 при постоянных условиях возбуждения разряда сопровождается ростом температуры электронов (3.6–4.8 эВ при 0–50% CHF_3 , рис. 1а) и увеличением плотности ионного тока (1.25–1.95 мА/см² при 0–50% CHF_3), которому соответствует значительно более слабое изменение концентраций заряженных частиц (рис. 1б). Очевидно, что наблюдаемое изменение T_e в условиях $W = \text{const}$ обусловлено снижением потерь энергии электронов в процессах электронного удара, в частности – на возбуждение колебательных и элект-

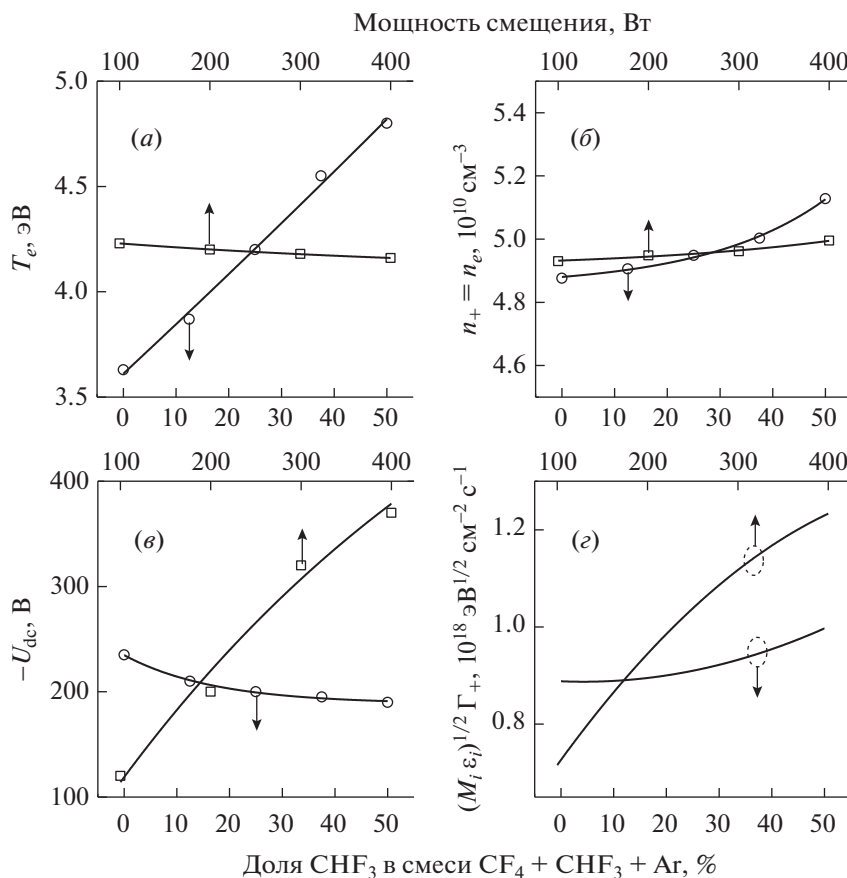


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы в зависимости от соотношения CF_4/CHF_3 (при $W_{dc} = 200$ Вт) и мощности смещения (при $CF_4/CHF_3 = 1/1$): (а) температура электронов; (б) концентрация электронов и положительных ионов; (в) отрицательный потенциал смещения; (г) параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующий интенсивность ионной бомбардировки.

тронных состояний нейтральных частиц. Действительно, из рис. 2а можно видеть, что с ростом доли CHF_3 в исходной смеси происходит смена доминирующих компонентов с CF_x ($x = 3, 4$) на молекулы HF. Последние отличаются как меньшим числом каналов возбуждения (из-за меньшего числа атомов в молекуле), так и относительно низкими абсолютными сечениями соответствующих процессов (из-за меньшего размера молекулы). Причиной более резкого изменения J_+ по сравнению с n_+ (фактически – роста J_+ в условиях $n_+ \approx \text{const}$) является увеличение скорости ионов на границе двойного электрического слоя из-за одновременного увеличения T_e и снижения эффективной массы ионов. Близкие к постоянным значения n_+ и n_e являются следствием практически симбатного роста суммарной скорости ионизации и частот гетерогенной гибели соответствующих частиц. Оба этих параметра зависят от температуры электронов через константы скоростей ионизации и рекомбинации, соответственно.

Таким образом, влияние соотношения CF_4/CHF_3 на параметры электронной компоненты плазмы и кинетику процессов при электронном ударе проявляется лишь через изменение температуры электронов и соответствующих констант скоростей. Из рис. 1в можно видеть также, что величина отрицательного потенциала на нижнем электроде в условиях $W_{dc} = \text{const}$ не является постоянной и изменяется противоположно J_+ . Причиной данного эффекта является частичная нейтрализация наведенного отрицательного заряда положительными ионами, приходящими из объема плазмы. Одновременное снижение энергии ионной бомбардировки ($\epsilon_i = 257\text{--}218$ эВ при 0–50% CHF_3) и эффективной массы ионов обуславливают лишь слабый, в пределах 10%, рост параметра $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ (рис. 1г). Это позволяет заключить, что варьирование соотношения CF_4/CHF_3 не приводит к существенным изменениям характеристик ионной компоненты плазмы, определяющих эффективность ионно-стимулируемых гетерогенных процес-

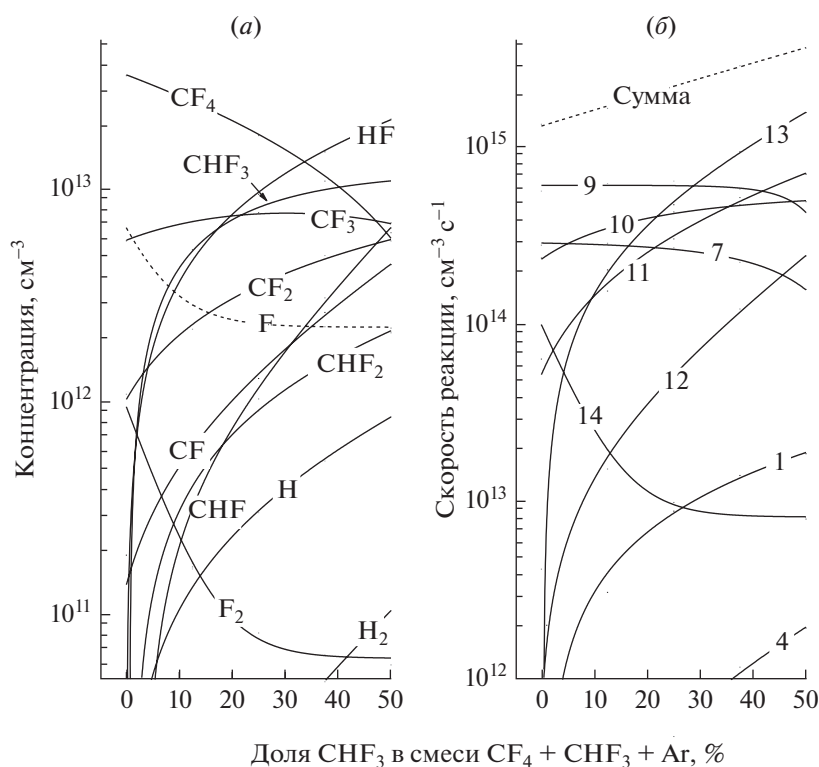


Рис. 2. Концентрации нейтральных частиц (а) и кинетика образования атомов фтора (б) в зависимости от соотношения CF_4/CHF_3 при $W_{\text{dc}} = 200$ Вт. Метки на кривых рис. (б) соответствуют номерам реакций в табл. 1.

сов. Напротив, варьирование мощности смещения не возмущает параметры электронной компоненты плазмы (рис. 1а, б), но вызывает пропорциональное изменение величины $-U_{\text{dc}}$ и энергии ионной бомбардировки ($\epsilon_i = 145\text{--}395$ эВ при $W_{\text{dc}} = 100\text{--}400$ Вт и 25% CHF_3). Поэтому увеличение смещения сопровождается ростом интенсивности ионной бомбардировки (рис. 1г) при неизменном составе плазмы. Такая ситуация соответствует активации ионно-стимулируемых гетерогенных процессов только по “физическому” механизму, без изменения вкладов химически активных частиц.

При анализе кинетики нейтральных частиц было найдено, что основными компонентами газовой фазы в плазме 50% $\text{CF}_4 + 50\%$ Ag являются исходные молекулы CF_4 , радикалы CF_3 и атомы фтора (рис. 2а). Основной (~80%) вклад в образование атомов фтора вносит диссоциация компонентов вида CF_x ($x = 3, 4$) по механизмам R7, R9 и R10, при этом порядка 10% от общей скорости обеспечивается реакцией R14 (рис. 2б). Это обусловлено как высокой константой скорости последнего процесса ($k_{14} = 1.8 \times 10^{-9}$ $\text{см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3$ эВ, по сравнению с $\sim 1.1 \times 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{с}$ для k_9 и $\sim 5.3 \times 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{с}$ для k_{10}), так и относительно вы-

сокой концентраций молекул F_2 из-за эффективного образования при гетерогенной рекомбинации атомов по R37. Соответственно, гетерогенная рекомбинация атомов фтора по механизмам $\text{F} \rightarrow \text{F}_2$ (R37) и $\text{F} \rightarrow \text{CF}_x$ (R37, R39) обеспечивает основной канал гибели этих частиц. Варьирование мощности смещения при любом фиксированном составе смеси (в том числе, в присутствии CHF_3) не приводит к заметным изменениям состава газовой фазы из-за постоянства характеристик электронной компоненты плазмы. Поэтому наибольший интерес для обсуждения приставляют эффекты, достигаемые при изменении соотношения CF_4/CHF_3 . Из рис. 2а можно видеть, что замещение CF_4 на CHF_3 приводит к существенным изменениям состава плазмы, при этом наиболее значимыми эффектами являются а) увеличение концентраций радикалов CF_x при сохранении условия $n_{\text{CF}_x} > n_{\text{CHF}_x}$; б) резкий рост концентрации молекул HF , приводящий к доминированию этих частиц над другими нейтральными компонентами при $y_{\text{CHF}_3} > 30\%$; и в) снижение концентрации атомов фтора. Основной причиной первого эффекта является неравнозначность механизмов диссоциации вида $\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{F} + e$ (R1, R4) и $\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CF}_x + \text{H} + e$ (R2, R5), обусловленная различиями энергий разрыва связей C–F (~553 КДж/моль) и C–H

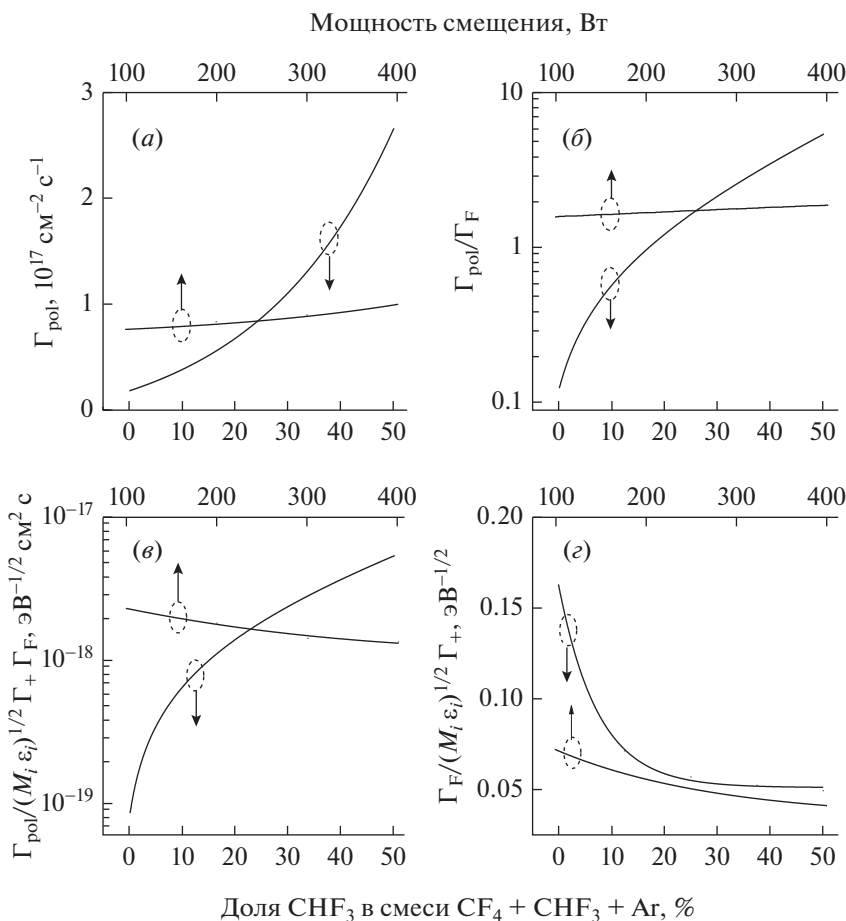


Рис. 3. Параметры, характеризующие кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности в зависимости от соотношения CF_4/CHF_3 (при $W_{dc} = 200$ Вт) и мощности смещения (при $\text{CF}_4/\text{CHF}_3 = 1/1$): (а) суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов; (б) отношение Γ_{pol}/Γ_F , отслеживающее скорость осаждения полимера; (г) отношение $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$, отслеживающие толщину полимерной пленки; (з) отношение $\Gamma_F/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отслеживающее изменение анизотропии травления.

(~334 КДж/моль) [25]. В результате, константа скорости R2 ($\sim 5.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3$ эВ) более чем на порядок величины превышает аналогичное значение для R1 ($\sim 4.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{c}$). Резкий рост концентрации молекул HF обеспечивается совместным действием двух механизмов, а именно а) прямым образованием этих частиц из исходных молекул CHF_3 по R3; и б) высокой эффективностью объемных атомно-молекулярных процессов вида $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF}$ (R28, R30, R32), $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{CHF}_{x-1}$ (R19) и $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_x$ (R16, R18, R22). Очевидно, что последняя группа реакций дополнительно способствует увеличению разрыва между концентрациями радикалов CHF_x и CF_x . Расчеты показали также, что основным каналом образования атомов фтора в условиях $y_{\text{CHF}_3} > 30\%$ становится диссоциация молекул HF по механизму R13, при этом сни-

жение концентрации атомов не коррелирует с поведением суммарной скорости их образования в процессах электронного удара (рис. 2б). Действительно, замещение CF_4 на CHF_3 вызывает увеличение скорости образования атомов фтора, которое обусловлено как более высокой константой скорости R13 ($\sim 3.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3$ эВ) по сравнению с R7 ($\sim 6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{c}$) и R9 ($\sim 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$), так и ростом констант скоростей всех упомянутых процессов из-за изменения температуры электронов. Поэтому противоположная тенденция параметра n_F является следствием еще более резкого роста частоты гибели атомов за счет нарастающего вклада объемных процессов R16, R18 и R22. В частности, суммарный эффект эти каналов становится соизмеримым со скоростью гетерогенной рекомбинации по R37–R39 уже при $y_{\text{CHF}_3} \sim 20\%$. Соответственно, при боль-

ших содержаниях CHF_3 в плазмообразующей смеси на кривой $n_F = f(y_{\text{CHF}_3})$ наблюдается участок насыщения. Концентрация молекул фтора следует изменению концентрации атомов, но демонстрирует более резкое снижение с ростом величины y_{CHF_3} . Причиной этого является увеличение частоты гибели F_2 в R26. Резюмируя представленные данные, можно заключить, что наиболее значимыми эффектами замещения CF_4 на CHF_3 являются снижение концентрации атомов фтора (как основных химически реагирующих частиц при травлении кремния и его соединений) и увеличение концентраций полимеробразующих радикалов CH_2F_z .

На рис. 3 представлены характеристики газовой фазы, определяющие кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности. Можно видеть, что увеличение доли CHF_3 в плазмообразующей смеси вызывает монотонный рост как плотности потока полимеробразующих радикалов (рис. 3а), так и параметра $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, характеризующего скорость высаживания полимера на поверхность (рис. 3б). Во втором случае эффект является более резким за счет одновременного снижения величины Γ_F , отслеживающей изменение концентрации атомов фтора в газовой фазе. Аналогичная тенденция имеет место и для стационарной толщины полимерной пленки, характеризуемой параметром $\Gamma_F/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ (рис. 3в). Диапазон изменений последнего при варьировании соотношения CF_4/CHF_3 (в ~ 40 раз при $y_{\text{CHF}_3} = 0-50\%$) существенно шире по сравнению с аналогичным эффектом мощности смещения (в ~ 1.7 раза при $W_{\text{dc}} = 100-400$ Вт), который проявляется только через скорость деструкции полимера ионной бомбардировкой. Таким образом, соотношение CF_4/CHF_3 представляет более действенный инструмент регулирования полимеризационной нагрузки плазмы на контактирующие с ней поверхности. Из рис. 3г можно видеть также, что оба варьируемых параметра аналогичным образом влияют на отношение $\Gamma_F/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отражающего соотношение вкладов химической (хаотической) и ионной (ориентированной) составляющих в процесс травления. Спадающий характер обеих кривых указывает на увеличение ионной составляющей, что в большинстве случаев соответствует росту анизотропии травления. Таким образом, наибольший диапазон регулирования анизотропии также достигается с помощью соотношения CF_4/CHF_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние соотношения фторуглеродных компонентов и мощности смещения

на электрофизические параметры плазмы, концентрации активных частиц и кинетику гетерогенных реактивно-ионных процессов в смеси $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы показано, что замещение CF_4 на CHF_3 а) не вызывает существенных возмущений характеристик электронной и ионной компонент плазмы; б) приводит к снижению концентрации атомов фтора (за счет резкого увеличения частоты гибели на фоне более слабого роста скорости генерации); и в) увеличивает концентрации полимеробразующих радикалов. Напротив, варьирование мощности смещения при фиксированном составе плазмообразующего газа практически не влияет на концентрации активных частиц, но вызывает пропорциональное изменение энергии бомбардирующих ионов. Таким образом, варьируемые параметры являются инструментами “химического” и “физического” управления кинетикой гетерогенных процессов. Анализ гетерогенной кинетики с использованием набора отслеживающих параметров (плотностей потоков активных частиц и/или их комбинаций) показал, что соотношение CF_4/CHF_3 обеспечивает более широкие диапазоны регулирования скорости травления основного материала, скорости осаждения фторуглеродной полимерной пленки и ее стационарной толщины.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме НИР “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°C до $+300^\circ\text{C}$) (FNEF-2022-0006)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rooth J.R.* Industrial plasma engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Bristol: IOP Publishing Ltd., 2001.
2. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.* Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
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. *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.

6. Coburn J.W. Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
7. Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S., Dalton T.J. 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. pp. 53–60.
8. Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K. Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. pp. 87–95.
9. Matsui M., Tatsumi T., Sekine M. Relationship of etch reaction and reactive species flux in C_4F_8 -Ar- O_2 plasma for SiO_2 selective etching over Si and Si_3N_4 // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. pp. 2089–2096.
10. Efremov A.M., Murin D.B., 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. pp. 157–165.
11. Rauf S., Ventzek P.L.G. Model for an inductively coupled Ar/c- C_4F_8 plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14–23.
12. Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in CHF_3 + Ar and C_4F_8 + Ar Plasma Mixtures // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 2. pp. 119–127.
13. Kimura T., Noto M. Experimental study and global model of inductively coupled CF_4/O_2 discharges // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. pp. 063303(1–9).
14. Kimura T., Ohe K. Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/ CF_4 discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. pp. 553–560.
15. Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H. On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films (SiC , SiO_2 and Si_xN_y) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // Materials. 2021. V. 14. pp. 1432(1–27).
16. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF_4 , Cl_2 and HBr + Ar Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. pp. 39–48.
17. Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M. Effects of Ar and O_2 additives on SiO_2 etching in C_4F_8 -based plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. pp. 284–293.
18. Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H. A comparative study of $CF_4/O_2/Ar$ and $C_4F_8/O_2/Ar$ plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2015. V. 579. pp. 136–148.
19. Efremov A., Lee J., Kim J. On the control of plasma parameters and active species kinetics in $CF_4 + O_2 + Ar$ gas mixture by CF_4/O_2 and O_2/Ar mixing ratios // Plasma Chem. Plasma Process, 2017. V. 37. pp. 1445–1462.
20. Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
21. Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. Parameters of plasma and kinetics of active particles in $CF_4(CHF_3) + Ar$ mixtures of a variable initial composition // Russian Microelectronics. 2018. V. 47. № 6. pp. 414–423.
22. 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. pp. 2344–2367.
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. pp. 1243–1257.
24. Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A. Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge // Plasma Chem. Plasma Process. 1996. V. 16. pp. 99–118.
25. Handbook of chemistry and physics, Boca Raton: CRC press, 1998.