

**ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ $CF_4 + O_2 + Ar$ И $CHF_3 + O_2 + Ar$
В ПРОЦЕССАХ РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ****А.М. Ефремов, А.М. Соболев, В. Б. Бетелин, К.-Н. Kwon**

Александр Михайлович Ефремов*, Александр Михайлович Соболев

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: efremov@isuct.ru *

Владимир Борисович Бетелин

Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, Нахимовский просп., 36, к.1, Москва, Российская Федерация, 117218

E-mail: betelin@niisi.msk.ru

Kwang-Ho Kwon

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

E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

Проведен сравнительный анализ плазменных систем CF_4+O_2+Ar и CHF_3+O_2+Ar в условиях, характерных для процессов реактивно-ионного травления кремния и его соединений. Данные по внутренним параметрам плазмы, кинетике плазмохимических процессов и стационарному составу газовой фазы были получены при анализе описания диагностики плазмы зондами Лангмюра и 0-мерной (глобальной) модели плазмы. Как описано в литературе, условия эксперимента и моделирования соответствовали постоянным значениям общего давления плазмообразующего газа, вкладываемой мощности и мощности смещения. В результате выполнения работы: 1) установлены механизмы влияния кислорода на стационарные концентрации активных частиц через кинетику процессов при электронном ударе и реакции атомно-молекулярного взаимодействия; 2) выявлены особенности кинетики атомов фтора и фторуглеродных радикалов, формирующих химическую активность и полимеризационную нагрузку плазмы на контактирующие с ней поверхности и 3) проведен модельный анализ кинетики гетерогенных процессов (травление, полимеризация, деструкция полимерной пленки), определяющих режим травления и его выходные характеристики. Установлено, что замещение аргона на кислород в обеих смесях: 1) приводит к монотонному росту концентрации атомов фтора; 2) сопровождается снижением полимеризационной нагрузки газовой фазы на контактирующие с ней поверхности и 3) вызывает резкое (до двух порядков величины при ~ 20% O_2) уменьшение толщины фторуглеродной полимерной пленки при сохранении более высоких значений для системы CHF_3+O_2+Ar .

Ключевые слова: реактивно-ионное травление, плазма, диссоциация, ионизация, полимеризация, кинетика, механизм

**PLASMA PARAMETERS AND COMPOSITION IN $CF_4 + O_2 + Ar$ AND $CHF_3 + O_2 + Ar$
IN REACTIVE ION ETCHING PROCESSES****A.M. Efremov, A.M. Sobolev, V. B. Betelin, K.-H. Kwon**

Alexander M. Efremov*, Alexander M. Sobolev

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: efremov@isuct.ru *

Vladimir B. Betelin

Scientific Research Institute of System Analysis of RAS, Nakhimovsky ave., 36, bld. 1, Moscow, 117218, Russia

E-mail: betelin@niisi.msk.ru

Kwang-Ho Kwon

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

E-mail: kwonkh@korea.ac.kr

The comparative analysis of both CF_4+O_2+Ar and CHF_3+O_2+Ar plasma systems under the typical conditions of reactive ion etching of silicon and silicon-based compounds was carried out. The data on internal plasma parameters, plasma chemistry as well as the steady-state plasma composition were obtained using a description of Langmuir probe diagnostics and 0-dimensional (global) plasma modeling. As presented in the literature, both experimental and modeling procedures were carried out at constant total gas pressure, input power, bias power. The obtained results allowed one 1) to figure out the influence of oxygen on steady-state densities of plasma active species through the kinetics of both electron-impact and atom-molecular reactions; 2) to understand the features of fluorine atoms and fluorocarbon radicals kinetics which determine chemical activity and polymerization ability of plasmas in respect to treated surfaces; 3) to perform the model-based analysis of heterogeneous process kinetics (etching, polymerization, polymer destruction) which determine the overall etching regime and output parameters. It was found that the substitution of argon for oxygen in both gas mixtures 1) results in monotonic increase in fluorine atom density; 2) is accompanied by decreasing polymerization ability of a gas phase and 3) causes the rapid (by about two orders of magnitude at ~ 20% O_2) decrease in fluorocarbon polymer film thickness with the higher values for CHF_3+O_2+Ar system.

Key words: reactive-ion etching, plasma, dissociation, ionization, polymerization, kinetics, mechanisms

Для цитирования:

Ефремов А.М., Соболев А.М., Бетелин В. Б., Kwon К.-Н. Параметры и состав плазмы $CF_4 + O_2 + Ar$ и $CHF_3 + O_2 + Ar$ в процессах реактивно-ионного травления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 108–118

For citation:

Efremov A.M., Sobolev A.M., Betelin V. B., Kwon K.-N. Plasma parameters and composition in $CF_4 + O_2 + Ar$ and $CHF_3 + O_2 + Ar$ in reactive ion etching processes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 108–118

ВВЕДЕНИЕ

Процессы реактивно-ионного травления с использованием фторуглеродных ($C_xH_yF_z$) плазмообразующих газов нашли широкое применение в технологии интегральной микро- и нано-электроники для размерного структурирования функциональных слоев кремния и его соединений [1-3]. Известно, что выходные характеристики процесса травления (скорость, анизотропия, селективность по отношению к материалу маски), определяющие структурные и электрические параметры готового изделия, в значительной степени зависят от соотношения числа атомов фтора к числу атомов углерода, F/C в исходной молекуле. Фактически величина F/C определяет баланс скоростей травления (газификации атомов поверхности) и полимеризации (высаживания фторуглеродной полимерной пленки на поверхностях, контактирующих с плазмой) через соотношение концентраций атомов фтора и ненасыщенных углеводородных радикалов в газовой фазе [4]. Большое распространение получили плазмообразующие смеси на основе CF_4 , который в силу F/C = 4 обеспечивает доминирование травления над полимеризацией [3, 4]. Это позволяет достигать высоких скоростей травления и степени чистоты обрабатываемой поверхности. Тем не менее, в работах [5-7] было показано, что трифторметан (CHF_3) существенно превосходит CF_4 по селективности травления в системе SiO_2/Si .

Это обуславливает высокий интерес к изучению физико-химических свойств плазмы CHF_3 и смесей на его основе, а также предопределяет необходимость сравнительного анализа параметров и состава плазмы различных фторуглеродных газов с целью оптимизации режимов процессов реактивно-ионного травления.

На протяжении последних лет опубликовано несколько детальных исследований электрофизических параметров и состава плазмы тетра- [8-11] и три- [11-14] фторметана. По их результатам определены механизмы процессов, формирующих стационарный состав плазмы, а также скомпонованы кинетические схемы (наборы процессов и соответствующих констант скоростей), обеспечивающие адекватное описание кинетики плазмохимических реакций. Кроме этого, в работах [11, 12] проведен сравнительный анализ параметров и состава плазмы в бескислородных системах на основе CF_4 и CHF_3 , результаты которого могут быть обобщены в виде следующих положений:

- Основной особенностью химии нейтральных частиц в плазме CHF_3 является эффективная реализация атомно-молекулярных процессов вида $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$, $CHF_x + H \rightarrow CHF_{x-1} + HF$ и $CF_x + H \rightarrow CF_{x-1} + HF$, которые обуславливают: а) доминирование HF над другими нейтральными частицами; б) высокие скорости гибели атомов фтора и в) высокие скорости генерации фторуглеродных радикалов.

- В диапазоне условий, характерном для процессов реактивно-ионного травления, плазма CHF_3 по сравнению с CF_4 характеризуется: а) низкой электроотрицательностью и высокой концентрацией электронов; б) меньшей концентрацией и плотностью потока атомов фтора; в) большей концентрацией и плотностью потока частиц вида CF_x ($x = 1-3$), формирующих фторуглеродную полимерную пленку на контактирующих с плазмой поверхностях. Сочетание последних двух свойств плазмы трифторметана приводит к более низким скоростям травления кремния, но обуславливает преимущество по селективности травления в паре SiO_2/Si [5, 7].

К сожалению, имеющиеся в литературе данные не обеспечивают возможности сравнительного анализа параметров и состава плазмы тетра- и трифторметана в кислородсодержащих смесях. В то же время известно, что добавка кислорода к фторуглеродному газу является действенным инструментом регулирования баланса травление/полимеризация за счет увеличения скорости генерации атомов фтора, связывания фторуглеродных радикалов в соединения вида CF_xO_y и травления полимерной пленки атомами кислорода [4]. В нашей работе [15] было показано, что варьирование соотношений различных компонентов в смеси $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ позволяет получать комбинации параметров плазмы и концентраций активных частиц, не доступные в бинарных смесях. Этот факт и определил цели данного исследования.

Целью данной работы являлся сравнительный анализ электрофизических параметров и состава плазмы смесей $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ в диапазоне условий, характерном для процессов реактивно-ионного травления. Основное внимание было направлено на 1) выявление механизмов влияния соотношения компонентов O_2/Ar на кинетику и концентрации активных частиц и 2) установление взаимосвязей параметров газовой фазы с гетерогенными характеристиками процесса травления.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и методики эксперимента

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13,56 МГц) разряда в смесях $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ в реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [16]. В качестве неизменных параметров процесса выступали общее давление ($p = 10$ мтор) и расход ($q = 40$ станд. см³/мин) плазмообразующего газа, вкладываемая мощность ($W = 700$ Вт) и мощность

смещения ($W_{dc} = 200$ Вт) на нижнем электроде, играющем роль держателя обрабатываемых пластин. В качестве варьируемого параметра использовалось соотношение начальных концентраций Ar/O_2 , которое устанавливалось изменением индивидуальных расходов этих газов при постоянных значениях $q(\text{CF}_4)$ или $q(\text{CHF}_3) = 20$ станд. см³/мин. Таким образом, содержание фторуглеродного компонента в обеих смесях всегда составляло 50%, при этом изменение $q(\text{O}_2)$ в диапазоне 0-20 станд. см³/мин ($y(\text{O}_2) = q(\text{O}_2)/q = 0-0,5$, или 0-50%) соответствовало полному замещению аргона на кислород.

Величина отрицательного смещения на нижнем электроде $-U_{dc}$ при $W_{dc} = \text{const}$ измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (Plasmart Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) базировалась на известных положениях теории двойного зонда [17, 18] с использованием максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Результатом обработки выступали данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Суммарная концентрация положительных ионов (n_+) определялась из соотношения $J_+ = 0,61en_+v_B$, где $v_B = f(T_e, m_i)$ – скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда без учета отрицательных ионов [11, 15]. Допустимость такого подхода показана в наших работах [19, 20]. Эффективная масса ионов m_i оценивалась в предположении, что мольная доля каждого типа положительного иона пропорциональна $k_{iz}y_x/(1/m_x)^{1/2}$, где k_{iz} и y_x – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы массой m_x .

Для минимизации погрешности измерений зондовых ВАХ из-за полимеробразования на зондах применялась система импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. Предварительные эксперименты показали отсутствие значимых искажений ВАХ, последовательно измеряемых в системах 50% $\text{CF}_4 + 50\%$ Ar и 50% $\text{CHF}_3 + 50\%$ Ar в течение ~ 5 мин после зажигания разряда. Было установлено также, что варьирование W_{dc} в пределах 0-200 Вт не оказывает влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Для получения данных по стационарному составу плазмы использовалась кинетическая 0-мерная модель, оперирующая усредненными по

объему реактора величинами [19, 20]. Кинетическая схема для нейтральных частиц (набор реакций и соответствующих констант скоростей, см. табл. 1) была сформирована по результатам предшествующих модельных исследований плазменных систем на основе CF_4 [8, 9, 15] и CHF_3 [13, 14, 21]. Корректность используемых кинетических схем в обеих системах подтверждается принципиальным согласием расчетных и измеренных параметров плазмы и концентраций частиц [9, 13]. В работах [15, 21] было отмечено также, что стационарный состав плазмы в смесях CF_4+O_2 и CHF_3+O_2 в значительной степени определяется процессами ступенчатой диссоциации вида $\text{CF}_x + \text{O}/\text{O}(\text{D}) \rightarrow \text{COF}_{x-1} + \text{F}$ и $\text{CHF}_x + \text{O}/\text{O}(\text{D}) \rightarrow \text{COF}_x + \text{H}$. Для более точного учета эффекта таких процессов кинетическая схема была дополнена реакциями образования и гибели атомов O и $\text{O}(\text{D})$ с участием метастабильных молекул $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta)$ и $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma)$. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с учетом следующих допущений:

1) Энергетическое распределение электронов в условиях высоких степеней ионизации газа ($n_+/N \sim 10^{-4}$, где $N = p/k_B T_{\text{gas}}$ – общая концентрация частиц при температуре T_{gas}) формируется при существенном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Таким образом, константы скоростей процессов R1–R34 могут быть найдены по соотношениям вида $k = AT_e^B \exp(-C/T_e)$ [9, 13], полученным при интегрировании сечений соответствующих процессов с Максвелловской ФРЭЭ.

2) Варьирование начального состава смеси $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ в условиях $p, W = \text{const}$ не сопровождается существенными изменениями температуры газа. Это позволяет пренебречь влиянием соотношения Ar/O_2 на константы скоростей объемных атомно-молекулярных процессов R35–R84. Значения последних брали из открытой базы данных [22] для $T_{\text{gas}} = 600 \text{ K}$.

3) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов подчиняется механизму Или-Ридила. Соответственно, константы скоростей процессов R85–R92 могут быть определены как $k \approx \gamma v_T / 2r$, где $v_T = (8k_B T_{\text{gas}} / \pi m)^{1/2}$ и γ вероятность рекомбинации [9, 13, 15].

Концентрация электронов оценивалась по измеренному значению n_+ с использованием соотношения

$$n_e \approx \frac{k_{ii} n_+^2}{v_{da} + k_{ii} n_+},$$

полученного при совместном решении кинетического уравнения для отрицательных ионов и уравнения квазинейтральности плазмы [11]. Константы

скоростей ион-ионной рекомбинации k_{ii} принимались равными для всех типов положительных ионов [11, 15]. При расчете суммарной частоты диссоциативного прилипания $v_{da} = N(y_1 k_{da,1} + y_2 k_{da,2} + \dots)$ (где y – мольная доля частицы, характеризующейся константой скорости диссоциативного прилипания k_{da}) принимались во внимание HF , CHF_x ($x = 1-3$), CF_x ($x = 1-3$), O_2 , CO_2 и CF_2O .

Подходы к анализу кинетики гетерогенных процессов

При проведении процессов реактивно-ионного травления в плазме фторуглеродных газов, характер зависимости скорости травления от внешних параметров плазмы (давление, вкладываемая мощность, начальный состав плазмообразующей смеси) определяется не только плотностью потока атомов фтора, но зависит от ряда факторов, влияющих на эффективную вероятность взаимодействия атомов с обрабатываемой поверхностью [4]. В условиях постоянства температуры поверхности к таким факторам относят процессы, затрудняющие доступ атомов фтора к поверхностным активным центрам: образование труднолетучих продуктов взаимодействия и маскирование поверхности фторуглеродной полимерной пленкой. Имеющиеся данные по механизмам реактивно-ионных процессов во фторуглеродной плазме (например, [23-28]) могут быть обобщены в виде следующих положений:

- Любой канал физического взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью (распыление основного материала, низколетучих продуктов химических реакций или фторуглеродной полимерной пленки под действием ионной бомбардировки) характеризуется скоростью $Y_S \Gamma_+$ [27, 28], где Y_S – выход процесса (атом/ион) и Γ_+ – плотность потока ионов. В диапазоне $\epsilon_i < 500 \text{ эВ}$ можно полагать, что $Y_S \sim (m_i \epsilon_i)^{1/2}$ или $(M_i \epsilon_i)^{1/2}$ [11, 15], где $\epsilon_i = -e(U_{dc} + U_f)$ – энергия бомбардирующих ионов, $-U_f \approx 0.5 T_e \ln(m_e / 2.3 m_+)$ – плавающий потенциал, $-U_{dc}$ – отрицательное смещение на подложкодержателе при $W_{dc} = \text{const}$, и M_i – эффективная молярная масса ионов. Таким образом, изменение скорости любого ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром $(M_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ [11].

- Любой канал химического взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью (образование фторуглеродной полимерной пленки, травление пленки атомами кислорода, травление основного материала атомами фтора) характеризуется скоростью $\gamma_X \Gamma_X$, где γ_X – эффективная вероятность взаимодействия, а Γ_X – плотность потока соответствующих нейтральных частиц.

- Образование полимерной пленки обеспечивается CH_xF_y радикалами с $x + y \leq 2$, при этом вероятность полимеризации γ_{pol} увеличивается при снижении концентрации атомов фтора [23, 24]. Поэтому, в предположении $\gamma_{\text{pol}} \sim 1/\Gamma_{\text{F}}$, изменение скорости связывания радикалов с поверхностью может быть отслежено отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$, где Γ_{pol} – суммарная плотность потока полимеробразующих

радикалов. Соответственно, относительное изменение толщины пленки h_{pol} за счет действия физического и химического факторов характеризуется параметрами $\Gamma_{\text{pol}}/(M_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_{\text{F}}$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}} \Gamma_{\text{F}}$, где Γ_{O} – плотность потока атомов кислорода. При постоянной температуре поверхности можно полагать, что в области $h_{\text{pol}} < 2$ нм для эффективной вероятности взаимодействия атомов фтора с обрабатываемой поверхностью справедливо соотношение $\gamma_{\text{R}} \sim 1/h_{\text{pol}}$ [23].

Таблица 1

Реакции с участием нейтральных частиц в плазме смесей $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$

Table 1. Reactions with a participation of neutral species in $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ and $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ mixture plasmas

Реакция		k, см ³ /с	Реакция		k, см ³ /с	
1	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{F} + \text{CHF}_2 + e$	$f(T_e)$	60	$\text{CF}_2 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CO} + 2\text{F}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	
2	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{H} + \text{CF}_3 + e$	$f(T_e)$	61	$\text{CF} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_2$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	
3	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2 + e$	$f(T_e)$	62	$\text{CF} + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{HF}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	
4	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{CHF} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	63	$\text{CF} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{F}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	
5	$\text{CHF}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{CF}_2 + e$	$f(T_e)$	64	$\text{CF} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CO} + \text{F}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	
6	$\text{CHF} + e \rightarrow \text{H} + \text{CF} + e$	$f(T_e)$	65	$\text{CF} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CFO} + \text{O}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	
7	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$	$f(T_e)$	66	$\text{CH} + \text{HF} \rightarrow \text{CF} + \text{H}_2$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	
8	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{F} + e$	$f(T_e)$	67	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	
9	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$	$f(T_e)$	68	$\text{CH} + \text{F} \rightarrow \text{C} + \text{HF}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	
10	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F} + e$	$f(T_e)$	69	$\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	
11	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	70	$\text{FO} + \text{O} \rightarrow \text{F} + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	
12	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{F} + e$	$f(T_e)$	71	$\text{FO} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{F} + \text{O}_2$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	
13	$\text{CF} + e \rightarrow \text{C} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	72	$\text{FO} + \text{FO} \rightarrow 2\text{F} + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	
14	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	73	$2\text{FO} \rightarrow \text{F}_2 + \text{O}_2$	$2,7 \cdot 10^{-16}$	
15	$\text{F}_2 + e \rightarrow 2\text{F} + e$	$f(T_e)$	74	$\text{CFO} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4 + \text{CO}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	
16	$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$	$f(T_e)$	75	$\text{CFO} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{CF}_2$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	
17	$\text{CH} + e \rightarrow \text{C} + \text{H} + e$	$f(T_e)$	76	$\text{CFO} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{CO}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	
18	$\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$f(T_e)$	77	$\text{CFO} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{CF}$	$3,1 \cdot 10^{-13}$	
19	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + e$	$f(T_e)$	78	$\text{CFO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	
20	$\text{O} + e \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + e$	$f(T_e)$	79	$\text{CFO} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	
21	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + e$	$f(T_e)$	80	$2\text{CFO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{CO}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	
22	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + e$	$f(T_e)$	81	$\text{CFO} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_2\text{O}$	$8,0 \cdot 10^{-11}$	
23	$\text{O}_2(\text{a}) + e \rightarrow \text{O}_2 + e$	$f(T_e)$	82	$\text{CF}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{F}_2 + \text{CO}_2$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	
24	$\text{O}_2(\text{a}) + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$f(T_e)$	83	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	
25	$\text{O}_2(\text{a}) + e \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + e$	$f(T_e)$	84	$\text{CO} + \text{F} \rightarrow \text{CFO}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	
26	$\text{O}_2(\text{a}) + e \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + e$	$f(T_e)$	85	$\text{F} \rightarrow \text{F}_{\text{ads}}$	$f(\gamma)$	
27	$\text{O}_2(\text{b}) + e \rightarrow \text{O}_2 + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{CHF}_x \rightarrow \text{CHF}_{x+1}$	$\gamma = 0,02$	
28	$\text{O}_2(\text{b}) + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$		
29	$\text{O}_2(\text{b}) + e \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$		
30	$\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{C} \rightarrow \text{CF}$		
31	$\text{CO} + e \rightarrow \text{C} + \text{O} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{O} \rightarrow \text{FO}$		
32	$\text{FO} + e \rightarrow \text{F} + \text{O} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}_{\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{HF}$		
33	$\text{CFO} + e \rightarrow \text{CO} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	86	$\text{H} \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$		$f(\gamma)$
34	$\text{CF}_2\text{O} + e \rightarrow \text{CFO} + \text{F} + e$	$f(T_e)$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{CF}_x \rightarrow \text{CHF}_x$	$\gamma = 0,05$	
35	$\text{CHF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_3$	$1,6 \cdot 10^{-13}$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$		
36	$\text{CHF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CF}_3$	$1,8 \cdot 10^{-19}$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{C} \rightarrow \text{CH}$		
37	$\text{CHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2$	$3,2 \cdot 10^{-11}$		$\text{H}_{\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$		
38	$\text{CHF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{CHF}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	87	$\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_{3\text{ads}}$		$f(\gamma)$
39	$\text{CHF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{H}_2$	$3,2 \cdot 10^{-14}$		$\text{CF}_{3\text{ads}} + \text{F} \rightarrow \text{CF}_4$	$\gamma = 0,05$	
40	$\text{CHF}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{CF}_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$		$\text{CF}_{3\text{ads}} + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_3$		
41	$\text{CHF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{H}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$		88		$\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_{2\text{ads}}$

Продолжение таблицы

Реакция		k, см ³ /с	Реакция		k, см ³ /с
42	CHF + F → HF + CF	3,3 · 10 ⁻¹¹		CF _{2ads} + F → CF ₃	γ = 0,1
43	CHF + H → HF + CH	3,1 · 10 ⁻¹⁰		CF _{2ads} + H → CHF ₂	
44	CHF + O → HF + CO	3,5 · 10 ⁻¹¹		CF _{2ads} + O → CF ₂ O	
45	F ₂ + CF ₃ → CF ₄ + F	6,3 · 10 ⁻¹⁴	89	CF → CF _{ads}	f(γ) γ = 0,1
46	F ₂ + CF ₂ → CF ₃ + F	7,9 · 10 ⁻¹⁴		CF _{ads} + F → CF ₂	
47	F ₂ + CF → CF ₂ + F	3,9 · 10 ⁻¹²		CF _{ads} + H → CHF	
48	F ₂ + H → HF + F	8,2 · 10 ⁻¹²		CF _{ads} + O → CFO	
49	F ₂ + O(¹ D) → FO + F	7,9 · 10 ⁻¹²	90,	C → C _{ads}	f(γ) γ = 1
50	F ₂ + CFO → CF ₂ O + F	5,1 · 10 ⁻¹⁴		C _{ads} + F → CF	
51	CF ₃ + F → CF ₄	1,0 · 10 ⁻¹²		C _{ads} + H → CH	
52	CF ₃ + H → CF ₂ + HF	7,9 · 10 ⁻¹¹		C _{ads} + O → CO	
53	CF ₃ + O → CF ₂ O + F	3,2 · 10 ⁻¹¹	91	O → O _{ads}	f(γ) γ = 0,1
54	CF ₃ + O(¹ D) → CF ₂ O + F	3,1 · 10 ⁻¹¹		O _{ads} + O → O ₂	
55	CF ₂ + F → CF ₃	4,2 · 10 ⁻¹³		O _{ads} + F → FO	
56	CF ₂ + H → HF + CF	3,2 · 10 ⁻¹¹		O _{ads} + C → CO	
57	CF ₂ + O → CFO + F	3,1 · 10 ⁻¹¹	92	O _{ads} + CF _x → CF _x O	f(γ) γ = 1
58	CF ₂ + O(¹ D) → CFO + F	3,2 · 10 ⁻¹¹		O(¹ D) → O	
59	CF ₂ + O → CO + 2F	4,0 · 10 ⁻¹²			

Примечание: O₂(a) = O₂(a¹Δ), O₂(b) = O₂(b¹Σ)
 Note: O₂(a) = O₂(a¹Δ), O₂(b) = O₂(b¹Σ)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешних условий процесса реактивно-ионного травления (вкладываемая мощность, давление и скорость потока газа) на электрофизические параметры плазмы CF₄ и CHF₃, а также их смесей с аргоном переменного состава ранее изучено в работах [8-14]. Поэтому остановимся лишь на ключевых моментах, имеющих принципиальное значение для сравнения свойств этих газов в кислородсодержащих смесях.

Из данных рис. 1 можно видеть, что для бескислородной системы 50% CHF₃ + 50% Ar характерны более высокие значения температуры (средней энергии) электронов (T_e = 4,8 эВ vs. 3,6 эВ в системе 50% CF₄ + 50% Ar), концентрации электронов (n_e = 6,2 · 10¹⁰ см⁻³ vs. 4,3 · 10¹⁰ см⁻³ в системе 50% CF₄ + 50% Ar) и суммарной концентрации положительных ионов (n₊ = 6,3 · 10¹⁰ см⁻³ vs. 4,9 · 10¹⁰ см⁻³ в системе 50% CF₄ + 50% Ar). Отмеченные различия T_e связаны с более высокими потерями энергии электронов на ионизацию молекул CF₄ по сравнению с HF, как основного компонента газовой фазы в системе 50% CHF₃ + 50% Ar после аргона. Такая ситуация обусловлена различиями констант скоростей ионизации k_{iz} (~ 1,2 · 10⁻¹⁰ см³/с для CF₄ и ~ 4,6 · 10⁻¹¹ см³/с для HF при T_e = 3 эВ) при близких пороговых энергиях этих процессов (ε_{iz} = 15,9 эВ для CF₄ и 16,1 эВ для HF). В то же время, эффективная частота ионизации ν_{iz} = N(y₁k_{iz,1} + y₂k_{iz,2} + ...) в смеси 50% CHF₃ + 50% Ar выше (~ 1,6 · 10⁵ с⁻¹ vs.

~ 4,2 · 10⁴ с⁻¹ в системе 50% CF₄ + 50% Ar) из-за более высоких концентраций легко ионизируемых компонентов вида CF_x (x = 2, 3) и CHF. Соответственно, это обеспечивает более высокие скорости образования и концентрации электронов и положительных ионов. Справедливость соотношения n_e ≈ n₊ в обеих системах (n_e/n₊ ~ 0,1 для 50% CF₄ + 50% Ar и ~ 0,004 для 50% CHF₃ + 50% Ar) согласуется с экспериментальными данными [9, 13]. Причиной низкой электроотрицательности плазмы в исследованном диапазоне условий является сочетание низких значений концентраций и констант скоростей диссоциативного прилипания для доминирующих нейтральных частиц.

Замещение Ar на O₂ в смеси в обеих смесях приводит к качественно подобным изменениям температуры электронов и концентраций заряженных частиц. Так, монотонное снижение T_e (3,6-3,3 эВ в смеси CF₄+O₂+Ar и 4,8-3,0 эВ в смеси CHF₃+O₂+Ar при 0-50% O₂, см. рис. 1) является следствием роста потерь энергии электронами в процессах низкопорогового (колебательного, электронного) возбуждения O₂ и молекулярных продуктов плазмохимических реакций. Падение концентраций положительных ионов (4,9 · 10¹⁰-3,2 · 10¹⁰ см⁻³ в смеси CF₄+O₂+Ar и 6,2 · 10¹⁰-3,0 · 10¹⁰ см⁻³ в смеси CHF₃+O₂+Ar при 0-50% O₂) и электронов (4,3 · 10¹⁰-2,2 · 10¹⁰ см⁻³ в смеси CF₄+O₂+Ar и 6,2 · 10¹⁰-2,5 · 10¹⁰ см⁻³ в смеси CHF₃+O₂+Ar при 0-50% O₂) обусловлено снижением эффективной частоты ионизации ν_{iz}. Причинами здесь являются 1) снижение констант скоростей ионизации нейтральных частиц из-за

снижения T_e (табл. 2) и 2) увеличение доли нейтральных частиц с низкими k_{iz} (табл. 2 и рис. 2). Отметим также, что замещение аргона на кислород в обеих смесях сопровождается увеличением как абсолютной ($n = 5,8 \cdot 10^9 - 9,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ в смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ и $2,3 \cdot 10^8 - 5,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ в смеси $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при 0-50% O_2), так и относительной ($n/n_e = 0,1 - 0,4$ в смеси $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ и $0,004 - 0,21$ в смеси $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при 0-50% O_2) концентрации отрицательных ионов. Оба эффекта обусловлены увеличением суммарной частоты и скорости диссоциативного прилипания из-за увеличения концентраций кислородсодержащих частиц.

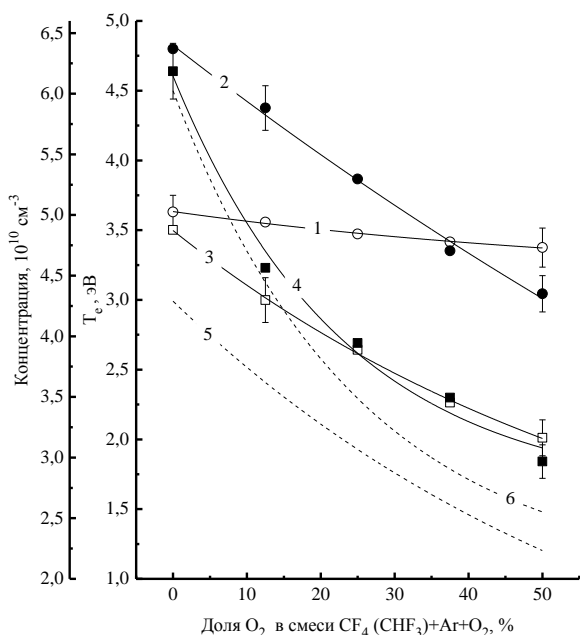


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы смесей $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ (1, 3, 5) и $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ (2, 4, 6): 1, 2 – температура электронов; 3, 4 – суммарная концентрация положительных ионов; 5, 6 – концентрация электронов

На рис. 2 представлены расчетные данные

по стационарным концентрациям нейтральных частиц. Расчеты показали, что основными продуктами плазмохимических реакций в системе 50% $\text{CF}_4 + 50\% \text{ Ar}$ являются атомы фтора и радикалы CF_x ($x = 1-3$). Справедливость соотношений $[\text{F}] \approx [\text{CF}_3]$ и $[\text{CF}_x] > [\text{CF}_{x-1}]$ подтверждается экспериментальными данными [8, 9] и является следствием 1) реализации ступенчатого механизма $\text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F}$ в составе R7, R10 и R11 и 2) увеличения вероятности гетерогенной гибели частиц в ряду $\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}$. Соответственно, доминирующими (~ 85 % от общей скорости) каналами образования атомов фтора в бескислородной системе 50% $\text{CF}_4 + 50\% \text{ Ar}$ выступают R7, R9 и R10. Основными компонентами газовой фазы в плазме 50% $\text{CHF}_3 + 50\% \text{ Ar}$ являются HF, CHF_x ($x = 1, 3$) и CF_x ($x = 1-4$). Высокие концентрации HF [12, 29, 30] обеспечиваются прямым образованием этих частиц из молекул CHF_3 по R3, а также эффективным протеканием объемных процессов вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ (R35, R37, R42), $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$ (R38, R43) и $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF}$ (R52, R56). Основными каналами образования атомов фтора являются процессы электронного удара с участием CF_x (R9–R11) и HF (R14) при определяющей (~ 50% от общей скорости) роли R14. Пренебрежимо малый вклад молекул CHF_3 через R1 обусловлен низким значением константы скорости данного процесса из-за высокой пороговой энергии [13]. Еще одной особенностью кинетики атомов фтора в данной системе является существенный вклад объемных процессов вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ (R35, R37, R42) в суммарную частоту гибели атомов. Фактически, это является основной причиной значительно более низких значений $[\text{F}]$ по сравнению с плазмой 50% $\text{CF}_4 + 50\% \text{ Ar}$.

Таблица 2

Константы скоростей ионизации ($k_{iz}, 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$) доминирующих нейтральных частиц в плазме смесей $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ и $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$

Table 2. Ionization rate coefficients ($k_{iz}, 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) for dominant neutral species in $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ and $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ mixture plasmas

y_{O_2}	CHF_3	CF_4	CF_3	CF_2	F_2	HF	F	Ar	O_2	CF_2O	CO_2
$\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$											
0%		3,39			0,46		1,38	7,17	3,92	2,78	5,57
50%		2,21			0,30		0,98	4,90	2,90	2,15	4,05
$\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$											
0%	5,64	13,4	21,8	20,1	1,84	3,96	4,18	25,2	10,4	6,30	16,9
50%	0,51	1,15	5,0	4,70	0,15	0,46	0,58	2,66	1,82	1,45	2,39

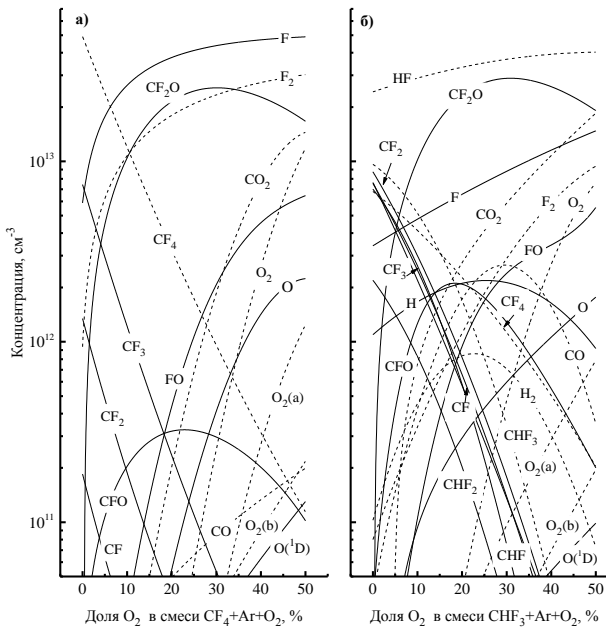


Рис. 2. Стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме смесей CF_4+O_2+Ar (а) и CHF_3+O_2+Ar (б)
 Fig. 2. Steady-state densities of neutral species in CF_4+O_2+Ar (a) and CHF_3+O_2+Ar (b) mixture plasmas

Переход к кислородсодержащим смесям сопровождается существенными изменениями состава плазмы, а именно 1) резким падением концентраций компонентов вида CF_x и CHF_x и 2) монотонным увеличением концентрации атомов фтора (рис. 2). Причины, обуславливающие проявление первого эффекта, являются общими для обеих систем и связаны с увеличением скоростей гибели радикалов CF_x ($x = 1-3$) в объемных процессах вида $CF_x + O \rightarrow CF_{x-1}O + F$ (R53, R57), $CF_x + O(^1D) \rightarrow CF_{x-1}O + F$ (R54, R58) и $CF_x + CFO \rightarrow CF_2O + CF_{x-1}$ (R75, R77). Дополнительным фактором в системе CHF_3+O_2+Ar является снижение скоростей образования CF_x по механизмам R35, R37 и R42 из-за аналогичного изменения концентраций CHF_2 и CHF . Очевидно, что последние также гибнут при взаимодействии с атомами кислорода по реакциям R41 и R44. Так как основными источниками молекул CF_4 в плазме являются реакции гетерогенной рекомбинации вида $F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$ (R85, R87), поведение концентрации CF_4 в обеих смесях следует изменением $[CF_3]$. Аналогичными причинами обусловлено снижение концентрации CHF_3 в смеси CHF_3+O_2+Ar . Напротив, из анализа кинетики плазмохимических процессов следует, что причины роста концентрации атомов фтора являются индивидуальными для каждой из систем. Так, хотя увеличение доли кислорода в смеси CF_4+O_2+Ar подавляет генерацию атомов F в группе R7–R13 из-за уменьшения концентраций CF_x ($x = 1-4$), данный

эффект практически полностью нивелируется ростом скоростей атомно-молекулярных процессов R53, R54, R57 и R58 с участием атомов кислорода. Более того, при переходе к смесям с $y(O_2) > y(Ar)$ появляются новые эффективные каналы образования атомов фтора, а именно 1) диссоциация F_2 , FO , CFO и CF_2O по механизмам R15 и R32–R34; и 2) образование атомов в атомно-молекулярных процессах R49, R70–R72 и R78 с участием F_2 , FO и CFO . Обеспечивающими факторами здесь являются высокие скорости генерации молекул F_2 в реакциях R82 и R85, молекул FO в R49, R85 и R91, а также частиц вида CF_xO ($x=1, 2$) в R53, R54, R57 и R58. Так как все перечисленные процессы инициируются атомами кислорода, их скорости увеличиваются с ростом y_{O_2} из-за роста скоростей образования O и $O(^1D)$ по R18–R20. Совместное действие всех перечисленных механизмов приводит к монотонному увеличению суммарной скорости образования (рис. 3) и концентрации (рис. 2(а)) атомов фтора.

Увеличение доли кислорода в смеси CHF_3+O_2+Ar также подавляет генерацию атомов F в группе R7–R13 из-за уменьшения концентраций частиц вида CF_x ($x = 1-4$) и приводит к медленному снижению скорости доминирующего процесса R14. Причиной последнего эффекта является то, что незначительный рост концентрации HF ($2,4 \cdot 10^{13} - 4,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, или в $\sim 1,7$ раз при 0-50% O_2 , см. рис. 2(б)), обусловленный их образованием по R44, с избытком компенсируется снижением параметра $k_{14}n_e$ ($88,5 - 8,3 \text{ с}^{-1}$ при 0-50% O_2) из-за одновременного снижения температуры и концентрации электронов. Таким образом, суммарная скорость генерации атомов фтора в процессах R7–R14 монотонно снижается ($4,2 \cdot 10^{15} - 3,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$, или в ~ 13 раз при 0-50% O_2), при этом величина снижения не компенсируется появлением дополнительных механизмов генерации атомов с участием молекул F_2 (R15) и кислородсодержащих частиц (R32, R34, R70). Так, скорости R15 и R34 в кислородсодержащей плазме фактически лимитируются образованием CF_2O в объемных (R81) и гетерогенных (R89, R90 и R91) процессах. Расчеты показали, что суммарная скорость образования и концентрация CF_2O имеют максимальные значения в области 20-30% O_2 из-за противоположного изменения концентраций обеспечивающих частиц - CF_x и CHF_x с одной стороны и O и $O(^1D)$ с другой. Аналогично, невысокая эффективность генерации атомов фтора по R32 и R70 является следствием лимитирования образования FO скоростями гетерогенных процессов R85 и R91. Последние, в свою очередь, ограничиваются низкими концентрациями атомов кислорода, которые активно гибнут в объеме плазмы при

взаимодействии с CHF_x (R41, R44) и CF_x (R53, R57, R59). Все это приводит к уменьшению суммарной скорости генерации атомов фтора ($4,5 \cdot 10^{15}$ – $2,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, или в $\sim 2,3$ раза при 0–50% O_2 , см. рис. 3). В то же время, снижение концентраций CHF_x и CF_x обуславливает еще более резкое падение частот гибели атомов фтора в объемных (R35, R37, R42) и гетерогенных (R87–R90) процессах (рис. 3). Данный эффект и является причиной роста концентрации атомов F, отмеченного на рис. 2(б).

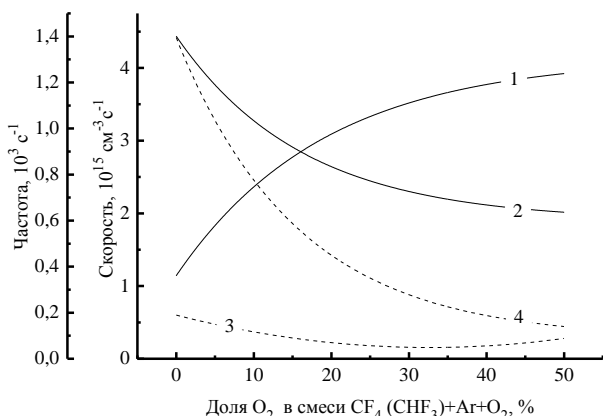


Рис. 3. Суммарные скорости образования (1, 2) и частоты гибели (3, 4) атомов фтора в плазме смесей $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (1, 3) и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (2, 4)

Fig. 3. Total formation rates (1, 2) and decay frequencies (3,4) for fluorine atoms in $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (1, 3) and $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (2, 4) plasmas

Из представленных данных можно заключить, что системы $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ характеризуются близкими (особенно области $y(\text{O}_2) > 15\%$) концентрациями положительных ионов, но существенно различаются по концентрациям атомов фтора и полимеробразующих радикалов. Оценим характер и степень влияния этих различий на эффективность различных каналов гетерогенного взаимодействия в процессе реактивно-ионного травления. Из данных рис. 4 можно видеть, что бескислородная система 50% $\text{CHF}_3 + 50\%$ Ar характеризуется более высокими плотностями потока полимеробразующих радикалов Γ_{pol} ($3,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, как сумма CF_2 , CF и CHF vs. $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, как сумма CF_2 и CF для 50% $\text{CF}_4 + 50\%$ Ar), обусловленными различиями концентраций соответствующих частиц в газовой фазе. Замещение Ar на O_2 в рассматриваемых смесях вызывает резкое снижение как величины Γ_{pol} , так и параметра $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$ (в ~ 2000 раз для $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и в ~ 8000 раз для $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ при 0–50% O_2 , см. рис. 4). Последний факт однозначно свидетельствует о снижении полимеризационной нагрузки газовой фазы на контактирующие с ней поверхности, при этом величина такой нагрузки в системе $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ остается стабильно выше.

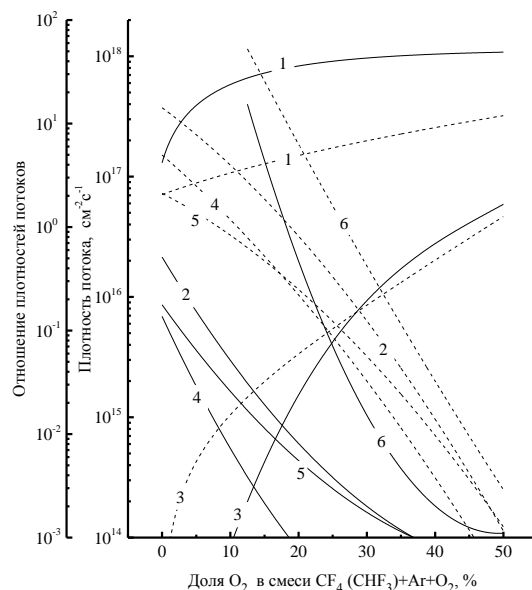


Рис. 4. Плотности потоков (1–3) и отношения плотностей потоков (4–6) активных частиц в плазме смесей $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (сплошные линии) и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (пунктир): 1 – Γ_{F} ; 2 – Γ_{pol} ; 3 – Γ_{O} ; 4 – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$; 5 – $\Gamma_{\text{pol}}/(\text{M}_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$; 7 – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}}$

Fig. 4. Fluxes (1–3) and flux-to-flux ratios (4–6) of active species in $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (solid lines) and $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (dashed lines) plasmas: 1 – Γ_{F} ; 2 – Γ_{pol} ; 3 – Γ_{O} ; 4 – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$; 5 – $\Gamma_{\text{pol}}/(\text{M}_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$; 7 – $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{O}}$

Еще одним общим эффектом для обеих систем является то, что падение плотности потока ионов с ростом $y(\text{O}_2)$ не компенсируется ростом отрицательного смещения на нижнем электроде ($-U_{\text{dc}} = 215\text{--}250 \text{ В}$ для $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ и $190\text{--}254 \text{ В}$ для $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ при 0–50% O_2 , см. рис. 1(б)) и приводит к монотонному снижению параметра $(\text{M}_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ (рис. 5).

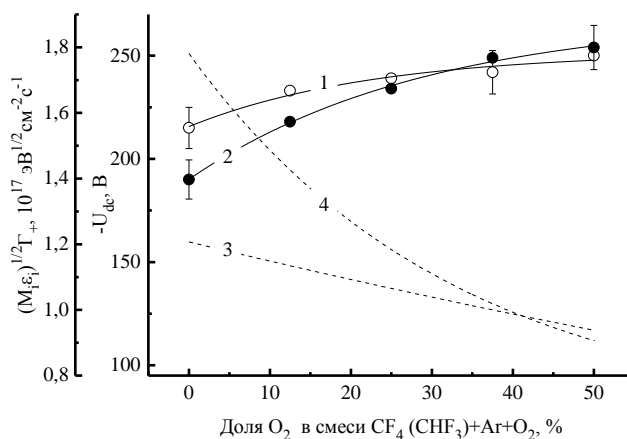


Рис. 5. Отрицательное смещение на нижнем электроде (1, 2) и параметр $(\text{M}_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ (3, 4), характеризующий плотность потока энергии ионов, в плазме смесей $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (1, 3) и $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (2, 4)

Fig. 5. Negative dc bias on bottom electrode (1, 2) and the parameter $(\text{M}_i \epsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ (3, 4), characterizing ion energy flux in $\text{CF}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ (1, 3) and $\text{CHF}_3+\text{O}_2+\text{Ar}$ (2, 4) plasmas

Тем не менее, снижение эффективности взаимодействия ионов с поверхностью не означает роста толщины полимерной пленки. Во-первых, снижение $(M_i \varepsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ с избытком компенсируется еще более резким падением полимеризационной активности газовой фазы, при этом характер изменения отношений $\Gamma_{pol}/(M_i \varepsilon_i)^{1/2} \Gamma_+$ (рис. 4) и $\Gamma_{pol}/(M_i \varepsilon_i)^{1/2} \Gamma_+ \Gamma_F$ ($9,3 \cdot 10^{-19} - 6,0 \cdot 10^{-22}$ эВ $^{-1/2}$ см 2 с для $CF_4 + O_2 + Ar$ и $2,2 \cdot 10^{-17} - 5,3 \cdot 10^{-21}$ эВ $^{-1/2}$ см 2 с для $CHF_3 + O_2 + Ar$ при 0-50% O_2) однозначно свидетельствует о смещении баланса скоростей процессов осаждения и распыления полимерной пленки в направлении уменьшения h_{pol} . И, во-вторых, рост плотности потока атомов кислорода обеспечивает увеличение скорости химической деструкции полимера, что подтверждается соответствующим изменением параметров Γ_{pol}/Γ_O (рис. 4) и $\Gamma_{pol}/\Gamma_O \Gamma_F$ ($2,5 \cdot 10^{-17} - 1,1 \cdot 10^{-21}$ см 2 с для $CF_4 + O_2 + Ar$ и $4,0 \cdot 10^{-16} - 1,2 \cdot 10^{-20}$ см 2 с для $CHF_3 + O_2 + Ar$ при 13-50% O_2). На основании вышесказанного можно достаточно надежно полагать, что 1) замещение Ag на O_2 в обеих смесях сопровождается снижением h_{pol} ; и 2) во всем исследованном диапазоне $y(O_2)$ система $CHF_3 + O_2 + Ar$ сохраняет более высокую полимеризационную способность. Предположение о пропорциональном характере изменения величин $\Gamma_{pol}/(M_i \varepsilon_i)^{1/2} \Gamma_+ \Gamma_F$ и $\Gamma_{pol}/\Gamma_O \Gamma_F$ с одной стороны и h_{pol} с другой, позволяет говорить о снижении толщины полимерной пленки до двух порядков величины при $y_{O_2} \sim 20\%$. Такая ситуация способствует протеканию процесса травления в кинетическом режиме при отсутствии определяющего влияния h_{pol} на эффективную вероятность взаимодействия атомов фтора. Очевидно, что система $CF_4 + O_2 + Ar$ способна обеспечить более высокие скорости травления в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц, который характерен для образования летучих продуктов взаимодействия.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, кинетики плазмохимических процессов и стационарного состава газовой фазы в системах $CF_4 + O_2 + Ar$ и $CHF_3 + O_2 + Ar$ с переменным соотношением компонентов O_2/Ar в условиях индукционного ВЧ (13,56 МГц) разряда. Показано, что замещение аргона на кислород в обеих смесях: 1) вызывает однотипные изменения температуры электронов и концентраций заряженных частиц; 2) сопровождается резким снижением концентраций компонентов вида CHF_x и CF_x из-за их диссоциации при взаимодействии с атомами O и $O(^1D)$ и 3) приводит к

монотонному росту концентрации атомов фтора. Основным механизмом последнего эффекта в системе $CF_4 + O_2 + Ar$ является рост суммарной скорости образования атомов фтора за счет реакций вида $CF_x + O \rightarrow CF_{x-1}O + F$ и $CF_x + O(^1D) \rightarrow CF_{x-1}O + F$ с последующим высвобождением фтора при диссоциации продуктов в процессах электронного удара. Напротив, увеличение концентрации атомов фтора в смеси $CHF_3 + O_2 + Ar$ обусловлено резким снижением частоты их гибели в объемных процессах $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$ из-за снижения концентрации CHF_x . При модельном анализе кинетики гетерогенных процессов установлено, что увеличение доли кислорода в обеих смесях: 1) приводит к снижению полимеризационной нагрузки газовой фазы на контактирующие с ней поверхности и 2) вызывает резкое (до двух порядков величины при $\sim 20\%$ O_2) уменьшение толщины фторуглеродной полимерной пленки при сохранении более высоких значений для системы $CHF_3 + O_2 + Ar$.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (проведение фундаментальных научных исследований) по теме № 0065-2019-0006 «Фундаментальные и прикладные исследования в области субволновой голографической литографии, физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ».

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Wolf S., Tauber R.N.** Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Process Technology. New York: Lattice Press. 2000. 416 p.
2. Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc. 2008. 479 p.
3. **Nojiri K.** Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer Internat. Publ. 2015. 116 p.
4. **Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc. 2005. 730 p.
5. **Gatzert C., Blakers A.W., Deenapanray P. N. K., Macdonald D., Auret F.D.** Investigation of reactive ion etching of dielectrics and Si in CHF_3/O_2 or CHF_3/Ar for photovoltaic applications. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2006. V. 24. P. 1857-1865. DOI: 10.1116/1.2333571.
6. **Root J.R.** Industrial Plasma Engineering. Philadelphia: IOP Publishing LTD. 2001. 658 p.
7. **Gaboriau F., Cartry G., Peignon M.-C., Cardinaud Ch.** Selective and deep plasma etching of SiO_2 : Comparison between different fluorocarbon gases (CF_4 , C_2F_6 , CHF_3) mixed with CH_4 or H_2 and influence of the residence time. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2002. V. 20. P. 1514-1521. DOI: 10.1116/1.1495502.
8. **Kimura T., Ohe K.** Model and probe measurements of inductively coupled CF_4 discharges. *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. P. 1780-1787. DOI: 10.1063/1.1491023.

9. **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. 10. P. 8340-8347. DOI: 10.1166/jnn.2015.11256.
10. **Efremov A. M., Kim D.-P., Kim C.-I.** Effect of gas mixing ratio on gas-phase composition and etch rate in an inductively coupled CF₄/Ar plasma. *Vacuum.* 2004. V. 75. P. 133-142. DOI: 10.1016/j.vacuum.2004.01.077.
11. **Ефремов А. М., Мурын Д. Б., Кwon К.-Н.** Параметры плазмы и кинетика активных частиц в смесях CF₄ (CHF₃) + Ar переменного начального состава. *Микроэлектроника.* 2018. Т. 47. № 6. С. 414-423. DOI: 10.31857/S054412690002767-0. **Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.** Plasma parameters and kinetics of active particles in CF₄ (CHF₃) + Ar mixtures of variable initial composition. *Mikroelektronika.* 2018. V. 47. N 6. P. 414-423. (in Russian). DOI: 10.31857/S054412690002767-0.
12. **Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T.** Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF₄ and Ar/CHF₃ CCP discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 075005. DOI: 10.1088/1361-6595/aa72c9.
13. **Ho P., Johannes J.E., Buss R.J.** Modeling the plasma chemistry of C₂F₆ and CHF₃ etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2344-2367. DOI: 10.1116/1.1387048.
14. **Bose D., Rao M.V.V.S., Govindan T.R., Meyyappan M.** Uncertainty and sensitivity analysis of gas-phase chemistry in a CHF₃ plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 225-234. DOI: 10.1088/0963-0252/12/2/314.
15. **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 Proc.* 2017. V. 37. P. 1445-1462. DOI: 10.1007/s11090-017-9820-z.
16. **Son J., Efremov A., Yun S.J., Yeom G.Y., Kwon K.-H.** Etching characteristics and mechanism of SiN_x films for Nano-Devices in CH₂F₂/O₂/Ar inductively coupled plasma: Effect of O₂ mixing ratio. *J. Nanosci. Nanotech.* 2014. V. 14. P. 9534-9540. DOI: 10.1166/jnn.2014.10182.
17. **Singh S.B., Chand N., Patil D.S.** Langmuir probe diagnostics of microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasma. *Vacuum.* 2008. V. 83. P. 372-377. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.05.030.
18. **Shun'ko E.V.** Langmuir probe in theory and practice. Boca Raton: Universal Publishers. 2008. 245 p.
19. **Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K.** A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X=Ar, He, N₂) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. H574-H579. DOI: 10.1149/1.3362943.
20. **Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K.H., Kwon K.-H.** Model-based analysis of plasma parameters and active species kinetics in Cl₂/X (X=Ar, He, N₂) inductively coupled plasmas. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. D777-D782. DOI: 10.1149/1.2993160.
21. **Lim N., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H.** On the etching characteristics and mechanisms of HfO₂ thin films in CF₄/O₂/Ar and CHF₃/O₂/Ar Plasma for Nano-Devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. N 12. P. 9670-9679. DOI: 10.1166/jnn.2014.10171.
22. NIST Chemical Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/welcome.jsp> (25.03.2019).
23. **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. Doi: 10.1116/1.1626642.
24. **Biederman H.** Plasma polymer films. London: Imperial College Press. 2004. 373 p.
25. **Kay E., Coburn J., Dilks A.** Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry. Ed. by S. Veprek, M. Venugopalan. V. 94. Berlin, Heidelberg: Springer. 2006. P. 1-44.
26. **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. DOI: 10.1088/0960-1317/6/1/002.
27. **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. DOI: 10.1116/1.586925.
28. **Efremov A.M., Kim D.P., Kim C.I.** Simple model for ion-assisted etching using Cl₂-Ar inductively coupled plasma: effect of gas mixing ratio. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. V. 32. P. 1344-1351. DOI: 10.1109/TPS.2004.828413.
29. **Turban G., Grolleau B., Launay P., Briaud P.** A mass spectrometric diagnostic of C₂F₆ and CHF₃ plasmas during etching of SiO₂ and Si. *Revue Phys. Appl.* 1985. V. 20. P. 609-620. DOI: 10.1051/rphysap:01985002008060900.
30. **Takahashi K., Hori M., Goto T.** Characteristics of fluorocarbon radicals and CHF₃ molecule in CHF₃ electron cyclotron resonance downstream plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. P. 4745-4758. DOI: 10.1143/JJAP.33.4745.

Поступила в редакцию 04.03.2019
Принята к опубликованию 21.10.2019

Received 04.03.2019
Accepted 21.10.2019