

УДК 537.525

КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ Si, SiO₂ И Si₃N₄ В ПЛАЗМЕ C₄F₈ + O₂ + Ar: ЭФФЕКТ СООТНОШЕНИЯ C₄F₈/O₂

© 2021 г. А. М. Ефремов^{а, *}, К.-Н. Kwon^б^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский проспект, 7, г. Иваново, Россия^бKorea University, Department of Control and Instrumentation Engineering, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 14.05.2020 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ в смеси C₄F₈ + O₂ + Ar с переменными соотношением C₄F₈/O₂ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При использовании методов диагностики и моделирования плазмы получены данные по влиянию начального состава смеси на а) параметры электронной и ионной компонент плазмы; и б) концентрации и плотности потоков нейтральных частиц. Установлено, что немонотонные (с максимумом при ~15% O₂) изменения скоростей травления для всех трех материалов с ростом доли O₂ в смеси обеспечиваются увеличением плотности потока атомов фтора при снижении эффективной вероятности гетерогенной химической реакции с их участием. Показано, что поведение последнего параметра не отражает изменений кинетики полимеризации обрабатываемой поверхности, но может быть обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

DOI: 10.31857/S0544126921020058

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремниевая электроника сохраняет лидирующие позиции в мировом производстве изделий электронной техники. Базовые материалы кремниевой электроники – Si, SiO₂ и Si₃N₄ – находят широкое применение в качестве подложек интегральных микросхем, функциональных слоев активных элементов, пассивирующих покрытий и неорганических масок, обладающих высокой стойкостью к химическим травителям [1–3]. Все эти применения требуют прецизионного структурирования предварительно сформированного сплошного слоя, основным инструментом которого являются процессы реактивно-ионного травления в плазме фторуглеродных газов [2–4]. Газификация атомов поверхности в таких процессах обеспечивается физическим распылением и химическим взаимодействием с атомами фтора, при этом в случае SiO₂ и Si₃N₄ гетерогенная химическая реакция протекает по ионно-стимулированному механизму [5]. Причиной этого является высокий энергетический порог реакции, требующий разрыва оксидных и нитридных связей ионной бомбардировкой. Из литературы известно, что перспективными травителями для кремния и его соединений являются фторуглеродные газы с высокой полимериза-

ционной способностью, в частности – C₄F₈ [1, 2]. Комбинирование этого газа в смесях с аргоном и/или кислородом обеспечивает гибкое регулирование кинетики травления и поверхностной полимеризации, в результате чего достигаются а) анизотропное травление кремния за счет пассивации фторуглеродным полимером боковых стенок формируемого рельефа [4, 5]; и б) высокая селективность травления SiO₂/Si и SiO₂/Si₃N₄ из-за различной толщины фторуглеродной полимерной пленки на кислородсодержащей и без кислородной поверхностях [3–5].

Очевидно, что эффективная реализация и оптимизация процессов реактивно-ионного травления с использованием плазмы C₄F₈ невозможны без понимания взаимосвязей между условиями обработки, параметрами газовой фазы и кинетикой гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности. В настоящее время существует ряд экспериментальных и теоретических работ [6–11], результаты которых позволили а) определить ключевые физико-химические процессы, формирующие стационарные электрофизические параметры и состав плазмы в смесях C₄F₈ с аргоном и/или кислородом; б) выявить зависимости концентраций активных частиц и кинетики поверхностной полимеризации от условий возбуждения разряда;

и в) сформировать реакционные схемы (наборы реакций и соответствующих констант скоростей) для моделирования плазмы в смесях C₄F₈ с различными газами-добавками. Кроме этого в работах [12–17] было проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ в плазме бинарных смесей C₄F₈ + Ar и C₄F₈ + O₂ переменного начального состава. Установлено, что для системы C₄F₈ + Ar кинетические характеристики гетерогенного взаимодействия (эффективная вероятность, выход травления) всех трех материалов определяются толщиной фторуглеродной полимерной пленки [12–14], при этом стационарная толщина пленки снижается в ряду Si–Si₃N₄–SiO₂ [18]. Было найдено также, что увеличение доли кислорода в смеси C₄F₈ + O₂ сопровождается а) снижением концентрации радикалов CF и CF₂ при одновременном увеличении концентрации CF₂O; б) изменением кинетики поверхностной полимеризации, вызывающем уменьшение толщины фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности; и в) немонотонными (с максимумом) изменениями скоростей травления Si и SiO₂ при одновременном снижении селективности процесса [15–17]. К сожалению, имеющиеся данные не обеспечивают достоверных выводов о причинах и механизмах последнего эффекта из-за неясности взаимосвязей кинетики процессов на обрабатываемой поверхности с электрофизическими параметрами и составом плазмы. Очевидно, что такая ситуация затрудняет соотношение макроскопических (наблюдаемых) эффектов травления с вызывающими их причинами и не обеспечивает эффективного целенаправленного воздействия на результат процесса варьированием условий обработки. Отметим также, что проведение аналогий с хорошо изученными системами CF₄ + O₂ [19–21] и CF₄ + O₂ + Ar [11, 22, 23] не представляется целесообразным из-за существенных различий в кинетике нейтральных частиц. В частности, в нашей работе [11] было показано, что варьирование соотношения O₂/Ar в смесях CF₄ + O₂ + Ar и C₄F₈ + O₂ + Ar оказывает качественно различный эффект на баланс скоростей процессов образования и гибели атомов фтора, что отражается на противоположных зависимостях их концентрации от содержания кислорода в смеси. Таким образом, существует необходимость дополнительных исследований системы C₄F₈ + O₂ + Ar, направленных на выявление механизмов влияния начального состава смеси на параметры газовой фазы и кинетику гетерогенных процессов. Еще одним проблемным моментом является отсутствие возможности прямого (в одинаковых условиях, в одном плазмохимическом реакторе) сравнения кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ в смесях C₄F₈ с кислородом. Такая ситуация затрудняет понима-

ние особенностей механизмов травления для каждого из материалов и, как следствие, не способствует выявлению оптимальных режимов обработки комбинированных структур.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления основных материалов кремниевой электроники – Si, SiO₂ и Si₃N₄ – в плазме смеси C₄F₈ + O₂ + Ar с переменным соотношением компонентов C₄F₈/O₂. Основное внимание было направлено на 1) анализ макроскопической кинетики травления, определяемой его режимом и лимитирующей стадией; 2) изучение влияния начального состава смеси на электрофизические параметры плазмы и концентрации активных частиц; и 3) установление взаимосвязей между характеристиками газовой фазы и кинетическими характеристиками гетерогенного взаимодействия.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и методика эксперимента

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе планарного типа, конструкция которого подробно описана в наших работах [10, 11, 13, 14]. Плазма возбуждалась на частоте 13.56 МГц с помощью спирального индуктора, расположенного в верхней части разрядной камеры. В качестве неизменных параметров эксперимента выступали давление плазмообразующего газа ($p = 10$ мтор), его расход ($q = 40$ см³/мин при станд. усл.), вкладываемая мощность ($W = 700$ Вт) и мощность смещения на нижнем электроде ($W_{dc} = 200$ Вт), источником которой являлся независимый ВЧ (12.56 МГц) генератор. Величина напряжения смещения $-U_{dc}$, определяющая энергию ионов ϵ_i на выходе из двойного электрического слоя на границе “плазма-поверхность”, измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng., Korea). В качестве варьируемого параметра выступал начальный состав смеси C₄F₈ + O₂ + Ar, задаваемый соотношением парциальных расходов первых двух компонентов при постоянном значении $q_{Ar} = 20$ см³/мин. Таким образом, содержание Ar в смеси всегда составляло 50%, при этом варьирование q_{O_2} в диапазоне 0–15 см³/мин обеспечивало увеличение доли O₂ ($y_{O_2} = q_{O_2}/q$) до 38% за счет пропорционального снижения $u_{C_4F_8}$.

Для диагностики плазмы применялся двойной зонд Лангмюра (DLP2000, Plasmart Inc., Korea) со встроенной системой импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. В дополнение к этому, перед каждым измерением проводилось кондиционирование разрядной камеры плазмой 50% Ar + 50% O₂ в течение ~2 мин. Эффективность использованных приемов подтверждается

удовлетворительной воспроизводимостью зондовых вольтамперных характеристик (ВАХ), последовательно измеряемых в независимых экспериментах в течении ~ 5 мин с момента зажигания разряда. Обработка зондовых ВАХ с использованием известных положений теории двойного зонда [5, 24] обеспечивала данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+).

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты пластин Si(100), в том числе – покрытые слоями SiO₂ и Si₃N₄ толщиной ~ 500 нм. Средний размер образца составлял ~ 4 см². Температура образцов в процессе обработки поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения, встроенной в нижний электрод. Высота ступеньки травления Δh на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности измерялась профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался позитивный фоторезист AZ1512 толщиной ~ 1.5 мкм. В предварительных экспериментах было найдено, что при временах обработки $\tau \leq 5$ мин характер зависимостей $\Delta h = f(\tau)$ для любой комбинации входных параметров близок линейному. Данный факт свидетельствует о стационарном процессе, протекающем с постоянной скоростью $R = \Delta h/\tau$. Было установлено также, что увеличение числа одновременно загружаемых образцов для каждого из исследованных материалов не сопровождается заметными изменениями как скорости травления, так и электрофизических параметров плазмы, извлекаемых из зондовых ВАХ. Это позволяет во всех случаях говорить о кинетическом режиме травления, отличающемся пренебрежимо малым влиянием продуктов гетерогенного взаимодействия на параметры газовой фазы.

2.2. Анализ состава плазмы и кинетики гетерогенных процессов

Для получения данных по составу плазмы в системе C₄F₈ + O₂ + Ag использовалась 0-мерная кинетическая модель с маквэлловской аппроксимацией функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) [10, 11]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Принципы создания таких моделей и вопросы их применимости для описания плазмы низкого ($p < 50$ мторр) давления в газах-компонентах исследуемой смеси подробно рассмотрены в предшествующих работах [6–9]. Кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей) была заимствована из нашей работы [11] и дополнена реакциями с участием метастабильных молекул O₂(a¹Δ) и O₂(b¹Σ) [25].

Входными параметрами служили экспериментальные данные по T_e и J_+ . В качестве выходных параметров выступали средние по объему плазмы концентрации нейтральных и заряженных частиц, а также плотности их потоков на поверхность обрабатываемого материала.

Анализ кинетики гетерогенного взаимодействия базировался на известных фактах по механизмам реактивно-ионных процессов для Si, SiO₂ и Si₃N₄ в плазме фторуглеродных газов и смесей на их основе [5, 18, 26–28]. С учетом обобщений этих данных, проведенных ранее в наших работах [6, 11, 13, 14], основные предпосылки для такого анализа могут быть сформулированы в виде следующих положений:

– Наблюдаемая скорость реактивно-ионного процесса может быть представлена как $R = R_{\text{phys}} + R_{\text{chem}}$. Слагаемое R_{phys} представляет скорость распыления химически не модифицированных атомов поверхности ионной бомбардировкой, численно равную $Y_S \Gamma_+$, где Y_S – выход распыления (атом/ион), а $\Gamma_+ \approx J_+/e$ – плотность потока ионов. Слагаемое R_{chem} – это скорость ионно-стимулированной химической реакции, скорость которой определяется как $\gamma_R \Gamma_F$, где γ_R – эффективная вероятность взаимодействия, и Γ_F – плотность потока атомов фтора. В условиях постоянства температуры обрабатываемой поверхности γ_R зависит условий обработки через а) баланс процессов образования, заполнения и очистки центров адсорбции для атомов фтора, определяющих долю свободных центров; и б) баланс процессов высаживания и деструкции фторуглеродной полимерной пленки, определяющих ее толщину h_{pol} .

– Скорость любого канала физического взаимодействия плазмы с поверхностью (распыление атомов поверхности, ионно-стимулированная десорбция продуктов гетерогенных химических реакций, деструкция фторуглеродной полимерной пленки) отслеживается параметром $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, где M_i – эффективная молярная масса ионов, $\epsilon_i = e|-U_f - U_{dc}|$, и U_f – плавающий потенциал.

– Скорость высаживания фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности отслеживается параметром $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$, где Γ_{pol} – суммарная плотность потока полимер образующих радикалов CF_x ($x = 1, 2$). Соответственно, относительное изменение h_{pol} за счет влияния условий обработки (в том числе – начального состава плазмообразующей смеси) на эффективности физического и химического механизмов деструкции полимерной пленки характеризуется параметрами $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$ и $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_O \Gamma_F$, где Γ_O – плотность потока атомов кислорода.

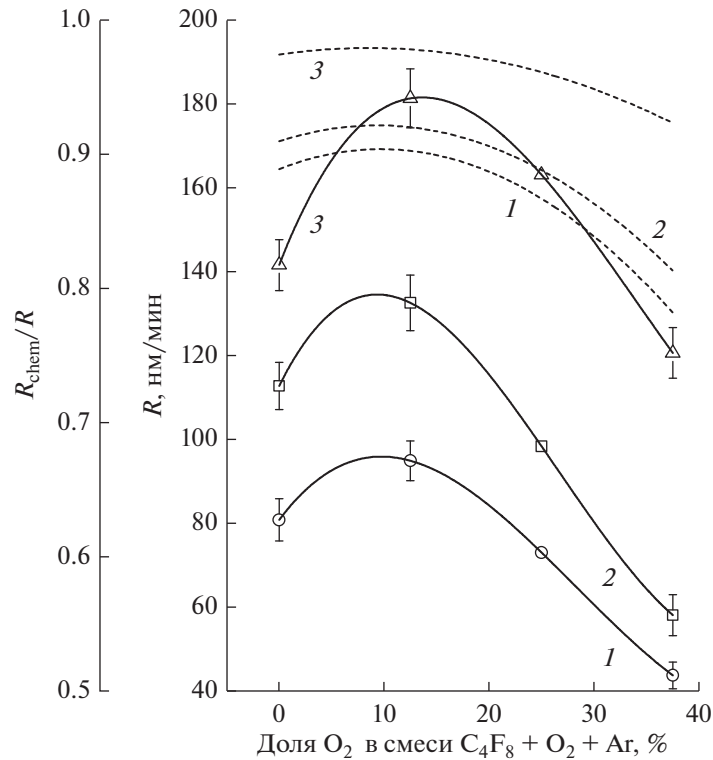


Рис. 1. Скорость травления (сплошные линии) и доля химической составляющей в общей скорости процесса (пунктир) для Si (1), SiO₂ (2) и Si₃N₄ (3) в зависимости от содержания кислорода в смеси C₄F₈ + O₂ + 50% Ar.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию начального состава смеси на скорости травления Si, SiO₂ и Si₃N₄. Можно видеть, что все три материала характеризуются однотипными немонотонными зависимостями $R = f(y_{O_2})$, при этом абсолютные значения скоростей травления при любом фиксированном составе смеси возрастают в ряду Si–SiO₂–Si₃N₄. Последний факт хорошо согласуется с литературными данными [14, 29]. Отметим также, что дальнейшее увеличение y_{O_2} сопровождается монотонным снижением скоростей травления, которые достигают минимальных значений (~9 нм/мин для Si, ~10 нм/мин для SiO₂ и ~3.5 нм/мин для Si₃N₄) при полном замещении фторуглеродного компонента кислородом. Полученные результаты позволяют формулировать несколько предположений об особенностях кинетики травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ в исследованном диапазоне условий:

– Ненулевые скорости травления в плазме 50% O₂ + 50% Ar не могут быть обусловлены химическим механизмом и представляют собой R_{phys} . Корректировка этих величин с учетом изменения параметра $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ (рис. 2) и последующий расчет $R_{chem} = R - R_{phys}$ позволяет заключить, что в ис-

следованном диапазоне y_{O_2} выполняется условие $R_{chem}/R > 0.8$ (рис. 1). Таким образом, доминирующим механизмом травления во всех случаях является ионно-стимулированная химическая реакция.

– Качественно подобные зависимости с $R = f(y_{O_2})$ указывают на то, что для всех трех материалов реализуется одинаковый режим ионно-стимулированной химической реакции, определяемый типом основных активных частиц и лимитирующей стадией процесса. Принимая во внимания существенные различия в механизмах травления Si и SiO₂ атомами фтора [5, 27, 28], можно полагать, что в условиях наших экспериментов деструкция Si–O связей ионной бомбардировкой не является лимитирующей стадией травления SiO₂. Это указывает на протекание ионно-стимулированной химической реакции в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц, когда макроскопическая (наблюдаемая) кинетика процесса определяется скоростью гетерогенного взаимодействия $Si + xF \rightarrow SiF_x$.

– Немонотонная зависимость скорости химической реакции $Si + xF \rightarrow SiF_x$ от содержания кислорода в смеси может быть обусловлена двумя факторами, а именно: а) аналогичной зависимостью $\Gamma_F = f(y_{O_2})$, как это неоднократно отмеча-

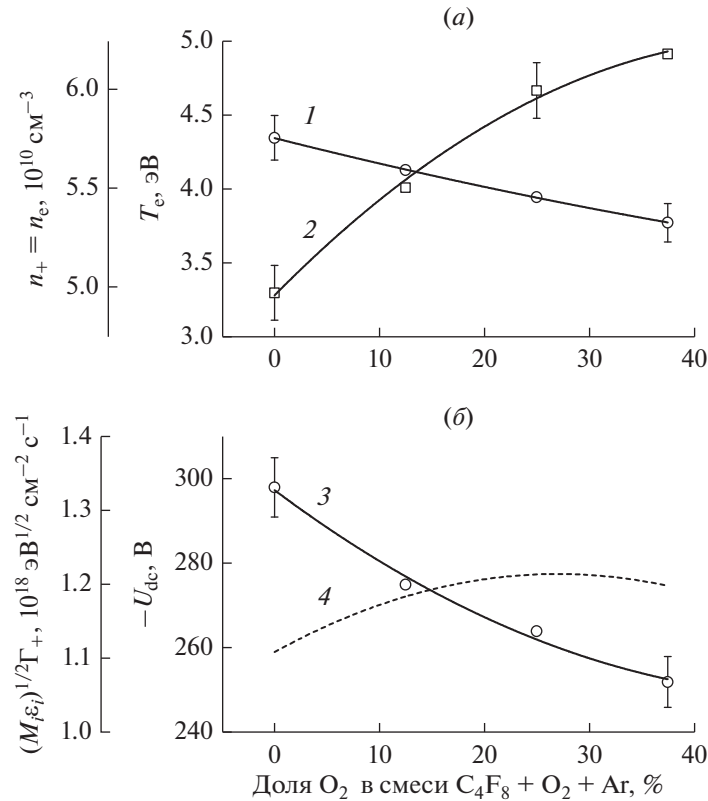


Рис. 2. Электрофизические параметры плазмы в зависимости от содержания кислорода в смеси C₄F₈ + O₂ + 50% Ar: 1 – температура электронов; 2 – концентрации заряженных частиц; 3 – отрицательное смещение на нижнем электроде; 4 – параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующий эффективность ионной бомбардировки.

лось ранее для систем CF₄ + O₂ [19] и CF₄ + O₂ + Ag [23]; и б) монотонными, но противоположными тенденциями изменения плотности потока атомов фтора и эффективной вероятности гетерогенного взаимодействия. Очевидно, что выяснение этих вопросов требует анализа влияния начального состава смеси на электрофизические параметры и состав плазмы.

При диагностике плазмы было найдено, что увеличение y_{O_2} сопровождается снижением температуры электронов ($T_e = 4.3\text{--}3.8$ эВ при 0–38% O₂), но увеличением концентрации заряженных частиц ($n_+ \approx n_e = 5.0 \times 10^{10}\text{--}6.2 \times 10^{10}$ см⁻³ при 0–38% O₂) (рис. 2а). Причиной снижения T_e является более широкий диапазон потерь энергии электронов при столкновениях с молекулами O₂ за счет процессов низкого порога возбуждения R1: O₂ + e → O₂(a¹Δ) + e ($\epsilon_{th} \sim 1.0$ эВ) и R2: O₂ + e → O₂(b¹Σ) + e ($\epsilon_{th} \sim 1.6$ эВ). Поэтому результатом замещения C₄F₈ на O₂ является деформация ФРЭЭ, приводящая к уменьшению доли “быстрых” электронов. Рост концентраций заряженных частиц определяется изменением частот гетерогенной гибели (снижением коэффициента диффузии элект-

тронов и скорости ионов на внешней границе двойного электрического слоя у стенок реактора из-за соответствующего изменения T_e) на фоне малых изменений суммарной скорости ионизации. Постоянство последней обеспечивается близкими значениями констант скоростей ионизации для доминирующих нейтральных частиц и заметным вкладом процессов R3: O₂(a¹Δ) + e → O₂⁺ + 2e, R4: O₂(b¹Σ) + e → O₂⁺ + 2e и R5: O(¹D) + e → O⁺ + 2e в области $y_{O_2} > 25\%$. Изменение плотности потока ионов ($\Gamma_+ = 8.5 \times 10^{15}\text{--}1.2 \times 10^{16}$ см⁻² с⁻¹ при 0–38% O₂) с ростом доли кислорода в смеси следует поведению n_+ , но сопровождается снижением $-U_{dc}$ (298–252 В при 0–38% O₂, см. рис. 2б) и энергии ионной бомбардировки. В результате, параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отражающий эффективность ионно-стимулированных стадий процесса травления, сохраняет практически постоянное значение $\sim 1.2 \times 10^{17}$ эВ^{1/2} см⁻² с⁻¹ (рис. 2б).

Анализ кинетики нейтральных частиц показал, что для исследованного диапазона условий характерны все основные особенности, отмеченные по результатам предшествующих исследований [6, 10, 11]. В частности, было найдено, что:

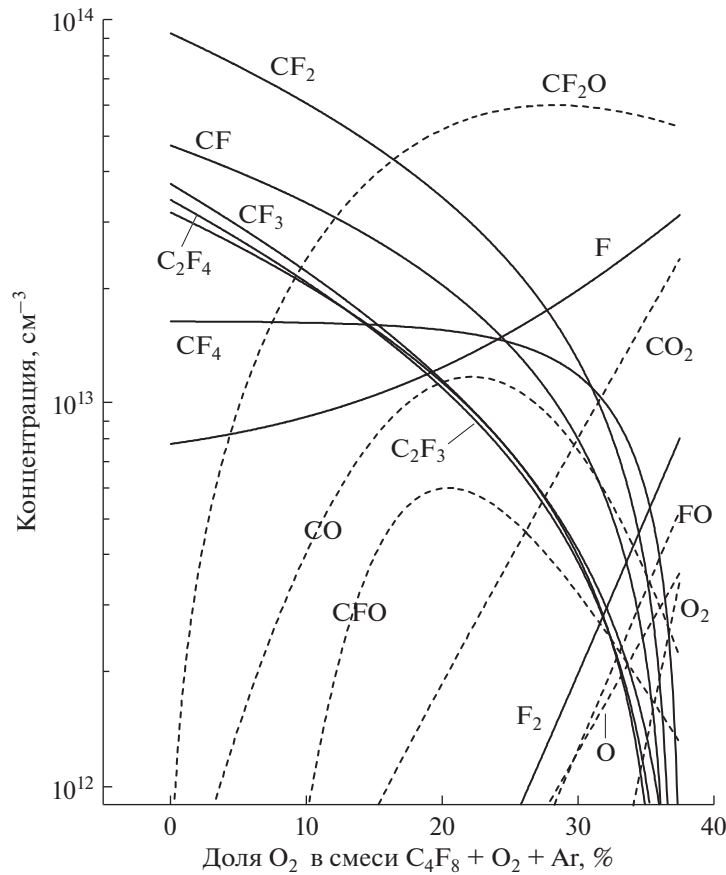


Рис. 3. Стационарные концентрации нейтральных частиц в зависимости от содержания кислорода в смеси C₄F₈ + O₂ + 50% Ar.

1) Доминирующими компонентами газовой фазы в отсутствие кислорода являются радикалы C₂F_x (x = 3, 4) и CF_x (x = 1, 2, 3), при этом концентрация атомов фтора ниже на порядок величины (рис. 3). Продуктами прямой диссоциации исходных молекул являются C₂F₄ и CF₂, образующиеся по механизмам R6: C₄F₈ + e → 2C₂F₄ + e (k₆ ~ 5.0 × 10⁻⁹ см³/с при T_e = 3 эВ) и R7: C₄F₈ + e → C₃F₆ + CF₂ + e (k₇ ~ 5.5 × 10⁻¹⁰ см³/с при T_e = 3 эВ). Выполнение соотношения n_{CF₂} > n_{C₂F₄} в условиях k₆ < k₇ обеспечивается за счет R8: C₂F₄ + e → 2CF₂ + e и R9: C₂F₄ + F → CF₂ + CF₃.

2) Основным источником атомов фтора является группа процессов R10: CF_x + e → CF_{x-1} + F + e (x = 1–3), при этом вклад R11: F₂ + e → 2F + e в общую скорость образования атомов не превышает 1% из-за n_{CF_x} ≫ n_{F₂}. Основным каналом гибели атомов фтора является R9, скорость которой превышает суммарный эффект гетерогенных процессов вида R12: CF_x + F → CF_{x+1}. Последняя особенность и обеспечивает выполнение условия n_{CF_x} > n_F (рис. 3).

3) Добавление кислорода приводит к появлению новых газофазных механизмов разрушения радикалов CF_x и образования атомов фтора. Наиболее эффективными реакционными схемами здесь являются R13: CF_x + O/O(¹D) → CF_{x-1}O + F, R14: CFO + O/O(¹D) → CO₂ + F, R15: FO + O/O(¹D) → O₂ + F и R16: CF_xO + e → CF_{x-1}O + F + e. В то же время, максимальный вклад R13–R16 в общую скорость генерации атомов F лимитируется а) скоростями образования O и O(¹D) по R17: O₂ + e → 2O + e, R18: O₂ + e → O + O(¹D) + e и R19: O + e → O(¹D) + e, в том числе – из-за гибели молекул O₂ в реакциях R20: CF + O₂ → CFO + O и R21: C + O₂ → CO + O; и б) потерями атомарного кислорода в объемных и гетерогенных процессах вида R22: CF_x + O → CF_xO.

Из рис. 3 можно видеть, что увеличение доли кислорода в смеси при y_{Ar} = const сопровождается резким снижением концентраций радикалов CF_x (в ~450 раз для CF₃, в ~1200 раз для CF₂ в ~520 раз для CF при 0–38% O₂), которое обеспечивается эффектом разбавления (снижением содержания фторуглеродного компонента в плазмообразую-

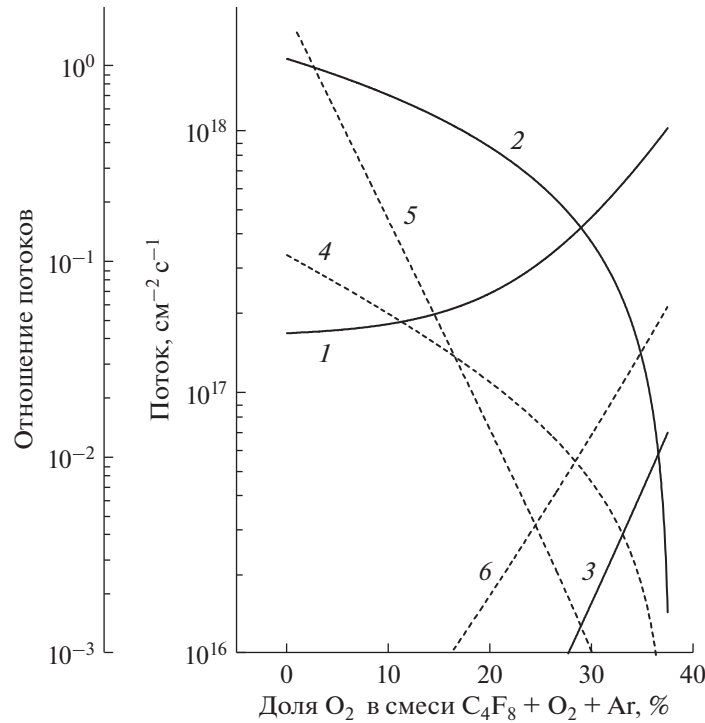
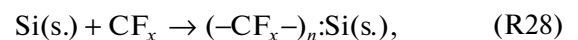
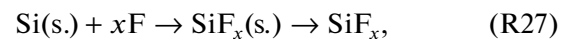


Рис. 4. Потоки (1–3) и отношения потоков (4–6) активных частиц в зависимости от содержания кислорода в смеси $C_4F_8 + O_2 + 50\% Ar$: 1 – атомы фтора; 2 – полимер образующие радикалы ($CF + CF_2$); 3 – атомы кислорода; 4 – $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F (\times 10^{-16})$; 5 – $\Gamma_{pol}/\Gamma_O \Gamma_F (\times 10^{-13})$; 6 – $\Gamma_O/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$.

шем газе), но обусловлено действием R13. Эффективность последнего канала является результатом с быстрого нарастания концентраций O и $O(^1D)$ из-за снижения скоростей гибели молекул O_2 в R20 и R21. Образующиеся в R10 и R13 атомы фтора в присутствии кислорода активно трансформируются в CFO и CF_2O по R22, однако молекулы CFO быстро разрушаются при взаимодействии с атомами кислорода по механизму R14. В результате уже при 20% O_2 основным компонентом газовой фазы становится CF_2O , при этом вклад R16 в общую скорость образования атомов фтора становится сравнимым с R10. В то же время, переход к смесям с более высоким содержанием O_2 увеличивает скорость связывания атомарного кислорода в CO и CO_2 по механизмам R14, R21 и R23: $C + O \rightarrow CO$. Так как константы скоростей R24: $CO + e \rightarrow C + O + e$ и R25: $CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$ существенно (в пределах порядка величины) ниже по сравнению с R17 и R18, рост концентраций CO и CO_2 с ростом y_{O_2} приводит к дефициту атомов кислорода в процессах R13–R15 и R22. В результате, суммарный эффект R13–R16 лишь компенсирует снижение скорости R10, обеспечивая $R_{i0} + \sum_{i=13}^{16} R_i \approx const$ в исследованном диапазоне состава смеси. Параллельно с

этим, резкое уменьшение концентрации C_2F_4 (более чем на три порядка величины из-за R26: $C_2F_4 + O/O(^1D) \rightarrow CF_2O + CF_2$) подавляет эффективность доминирующего канала гибели атомов фтора, что приводит к уменьшению эффективной частоты гибели $k_{12} + k_9 n_{C_2F_4}$ ($1500-60 \text{ с}^{-1}$, или в ~ 25 раз при 0–38% O_2). В результате, концентрация атомов фтора (рис. 3) и плотность их потока на обрабатываемую поверхность (рис. 4) монотонно возрастают в диапазоне 0–38% O_2 .

Очевидно, что отсутствие корреляции между изменениями R_{chem} и Γ_F для каждого их исследованных материалов позволяет однозначно отнести немонотонное поведение скорости травления к изменению эффективной вероятности взаимодействия $\gamma_R = R_{chem}/\Gamma_F$ (рис. 5a). По нашему мнению, такая зависимость $\gamma_R = f(y_{O_2})$ не может быть объяснена в рамках ионно-стимулированной химической реакции, включающей только стадии травления кремния атомами фтора (R27), высаживания фторуглеродной полимерной пленки (R28) и ее разрушения под действием физического (R29) и химического (R30) факторов:



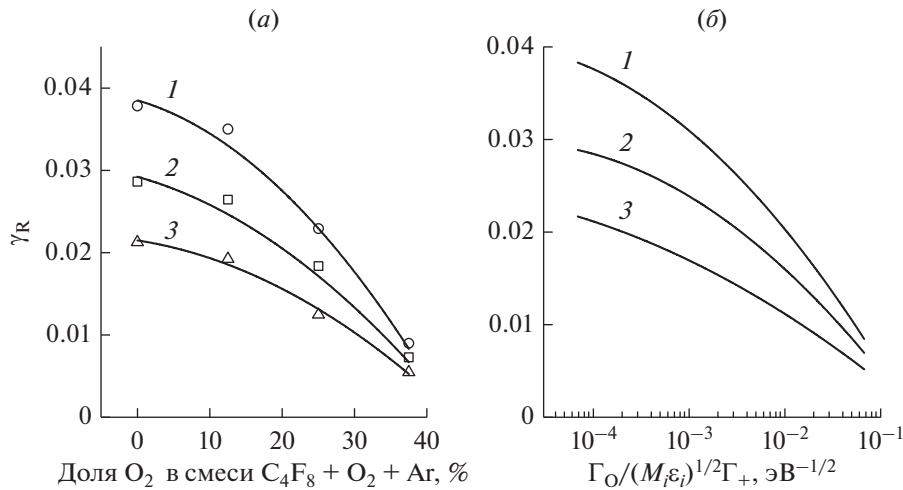
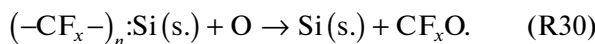
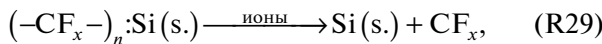


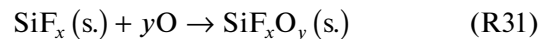
Рис. 5. Эффективная вероятность взаимодействия атомов фтора для Si (1), SiO₂ (2) и Si₃N₄ (3) в зависимости от содержания кислорода в смеси C₄F₈ + O₂ + 50% Ar (а) и параметра $\Gamma_O / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ (б).



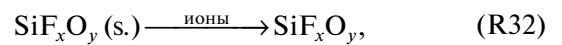
Действительно, данные рис. 4 однозначно свидетельствуют о том, что увеличение доли кислорода в смеси подавляет образование полимерной пленки по R28 (из-за снижения плотности потока полимеробразующих радикалов и отношения Γ_{pol} / Γ_F), но сопровождается ростом скоростей R29 и R30, как это следует из изменений отслеживающих параметров $\Gamma_{pol} / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$ и $\Gamma_{pol} / \Gamma_O \Gamma_F$. Это должно способствовать снижению h_{pol} , облегчению доступа атомов фтора к обрабатываемой поверхности (фактически, к поверхностным атомам кремния Si(s.), которые выступают в качестве центров адсорбции) и, как следствие, росту γ_R . Отметим, что корреляции вида “чем меньше толщина пленки, тем выше вероятность взаимодействия и выход травления” неоднократно отмечались в литературе при экспериментальном исследовании процессов травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ во фторуглеродной плазме [18, 26, 27]. Поэтому можно предположить, что в исследованном диапазоне условий существуют дополнительные каналы гетерогенного взаимодействия, приводящие к снижению γ_R , но не связанные ни с полимеризационными процессами, ни с ионной бомбардировкой. По нашему мнению, в качестве таких каналов могут выступать:

1) Изменение состава продуктов травления, приводящее к снижению их эффективной летучести. Известно, в частности, что окси-хлориды и окси-бромиды кремния отличаются значительно меньшей летучестью по сравнению со своими бескислородными аналогами [30, 31]. Таким об-

разом, если подобное правило действует и для фторидов кремния, гетерогенный процесс вида

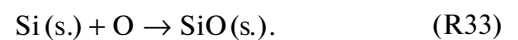


неизбежно приводит к появлению стадии ионно-стимулированной десорбции продуктов реакции

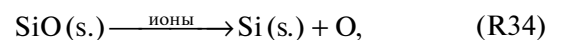


снижению суммарной скорости очистки поверхности и уменьшению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора.

2) Конкурентная адсорбция атомов кислорода, приводящая к уменьшению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора за счет образования оксидных связей:



Очевидно, что восстановление центров адсорбции возможно только в ионно-стимулированном процессе



что формально соответствует увеличению пороговой энергии химической реакции и ингибированию скорости процесса в целом.

В простейшем случае можно предположить, что степень влияния предложенных механизмов на величину γ_R для каждого из исследованных материалов прямо пропорциональна плотности потока атомов кислорода и обратно пропорциональна интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Таким образом, изменение суммарного эффекта R31–R34 при варьировании начального состава смеси может быть отслежено отношением $\Gamma_O / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$. Расчеты показали, что увеличение y_{O_2} приводит к монотонно-

му росту параметра $\Gamma_0/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ (6.9×10^{-5} – 6.7×10^{-2} эВ^{-1/2}, или в ~ 1000 раз при 1–38% O₂, см. рис. 5), при этом имеет место однозначная корреляция соответствующей зависимости с изменением γ_R (рис. 5б). На наш взгляд, последний факт является подтверждением адекватности предложенных механизмов. Таким образом, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что а) немонотонные зависимости скоростей травления Si, SiO₂ и Si₃N₄ от содержания кислорода в смеси являются результатом снижения эффективной вероятности взаимодействия на фоне роста плотности потока атомов фтора; и б) изменение эффективной вероятности взаимодействия обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние соотношения C₄F₈/O₂ в смеси C₄F₈ + O₂ + 50% Ar на электрофизические параметры плазмы, концентрации активных частиц и кинетику реактивно-ионного травления основных материалов кремниевой электроники (Si, SiO₂ и Si₃N₄) в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Показано, что варьирование начального состава смеси в диапазоне 0–38% O₂ а) не оказывает принципиального влияния на эффективность ионной бомбардировки из-за противоположных изменений концентрации и энергии ионов; и б) вызывает монотонный рост концентрации атомов фтора. Причиной последнего эффекта является резкое снижение частоты объемной гибели атомов на фоне малых изменений суммарной скорости их образования. При исследовании кинетики травления установлено, что а) абсолютные значения скоростей травления возрастают в ряду Si–SiO₂–Si₃N₄ при любом постоянном составе смеси; и б) немонотонные зависимости скоростей травления от доли O₂ в смеси обусловлены снижением эффективной вероятности взаимодействия атомов фтора. Предположено, что снижение эффективной вероятности взаимодействия не связано с изменением кинетики поверхностной полимеризации, но может быть объяснено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода. В качестве таких процессов следует рассматривать изменение состава продуктов травления и/или конкурентное заполнение кислородом центров адсорбции атомов фтора, приводящее, в том числе, к увеличению энергетического порога химической реакции за счет формирования связей Si–O.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-07-00804А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, New York, 2000. 416 p.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing, Tokyo. 2015. 116 p.
3. Donnelly V.M., Kornblit A. Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // J. Vac. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 050825–48.
4. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc., New York. 2008. 479 p.
5. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York, John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
6. Ефремов А.М., Мурун Д.Б., Кwon К.-Н. Особенности кинетики объемных и гетерогенных процессов в плазме смесей CHF₃ + Ar и C₄F₈ + Ar // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 125–133.
7. Rauf S., Ventzek P.L.G. Model for an inductively coupled Ar/c-C₄F₈ plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14–23.
8. Kokkoris G., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E. A global model for C₄F₈ plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195211.
9. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., Kushner M.J. Properties of c-C₄F₈ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C₄F₈/O₂ discharges // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511–530.
10. Lee J., Efremov A., Yeom G.Y., Lim N., Kwon K.-H. Application of Si and SiO₂ Etching Mechanisms in CF₄/C₄F₈/Ar Inductively Coupled Plasmas for Nanoscale Patterns // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 8340–8347.
11. Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H. A comparative study of CF₄/O₂/Ar and C₄F₈/O₂/Ar plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2015. V. 579. P. 136–148.
12. Li X., Ling L., Hua X., Oehrlein G.S., Wang Y., Anderson H.M. Characteristics of C₄F₈ plasmas with Ar, Ne, and He additives for SiO₂ etching in an inductively coupled plasma (ICP) reactor // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 1955–1963.
13. Efremov A., Murin D., Kwon K.-H. Plasma parameters, densities of active species and etching kinetics in C₄F₈ + Ar gas mixture // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2019. V. 62. № 2. P. 31–37.
14. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. Gas-phase chemistry and etching mechanism of SiN_x thin films in C₄F₈ + Ar inductively coupled plasma // Thin Solid Films. 2019. V. 685. P. 97–107.
15. Shankaran A., Kushner M.J. Etching of porous and solid SiO₂ in Ar/c-C₄F₈, O₂/c-C₄F₈ and Ar/O₂/c-C₄F₈ plasmas // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023307 (1–10).
16. Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M. Effects of Ar and O₂ additives on SiO₂ etching in C₄F₈-based plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 284–293.
17. Krastev V., Reid I., Galassi C., Hughes G., Mcglynn E. Influence of C₄F₈/Ar/O₂ plasma etching on SiO₂ sur-

- face chemistry // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2005. V. 16. P. 541–547.
18. *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.
 19. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled CF₄/O₂ discharges // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303 (1–9).
 20. *Venkatesan S.P., Trachtenberg I., Edgar T.F.* Modeling of silicon etching CF₄/O₂ and CF₄/H₂ plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 7. P. 2280–2290.
 21. *Schoenborn P., Patrick R., Baltes H.P.* Numerical simulation of a CF₄/O₂ plasma and correlation with spectroscopic and etch rate data // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. № 1. P. 199–205.
 22. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO₂ Etching Mechanism in CF₄/Ar/O₂ Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. V. 34. P. 239–257.
 23. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF₄ + O₂ + Ar gas mixture by CF₄/O₂ and O₂/Ar mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
 24. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
 25. *Hsu C.C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B.* Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O₂ and Ar/O₂/Cl₂ inductively coupled plasmas // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2006. V. 39. № 15. P. 3272–3284.
 26. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1998. V. 16. P. 87–95.
 27. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C₄F₈-Ar-O₂ plasma for SiO₂ selective etching over Si and Si₃N₄ // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
 28. *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.
 29. *Lee K.H., Chung K.S., Yu J.* Selective etching of thick Si₃N₄, SiO₂ and Si by using CF₄/O₂ and C₂F₆ gases with or without O₂ and Ar addition // *J. Korean Phys. Soc.* 2009. V. 54. № 5. P. 1816–1823.
 30. *Cunge G., Kogelschat Z.M., Joubert O., Sadeghi N.* Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl₂/O₂ plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. № 2. P. S42–S51.
 31. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl₂/O₂/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO₂ chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 045012 (1–10).