

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ Si/SiO₂ В СМЕСЯХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ГАЗОВ С АРГОНОМ И ГЕЛИЕМ

© 2024 г. А. М. Ефремов^{1,*}, В. Б. Бетелин², К.-Н. Kwon³

¹НИИМЭ, Зеленоград, Москва, Россия

²ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Москва, Россия

³Korea University, Sejong 339-700, South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора, а также кинетики реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в смесях CF₄ + Ar/He, CHF₃ + Ar/He и C₄F₈ + Ar/He переменного (0–45% He) начального состава. Установлено, что замещение Ar на He при постоянном содержании фторуглеродного компонента а) возмущает характеристики электронной компоненты плазмы; б) практически не влияет на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) приводит к снижению скоростей травления Si и SiO₂ на фоне аналогичного изменения концентрации атомов фтора. Показано, что доминирующим механизмом травления всегда является гетерогенная химическая реакция, эффективная вероятность которой увеличивается (в плазме CF₄) или сохраняет неизменное значение (в плазме CHF₃ и C₄F₈) с ростом доли гелия в плазмообразующем газе. Сделаны предположения о механизмах процессов, обуславливающих эти эффекты.

Ключевые слова: фторуглеродные газы, плазма, атомы фтора, травление, полимеризация, кинетика, механизм

DOI: 10.31857/S0544126924060087

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы с общей формулой C_xH_yF_z широко используются в технологии интегральной микроэлектроники для очистки и создания технологического рельефа на поверхности кремния и его соединений [1–3]. Основным инструментом при проведении таких операций является реактивно-ионное травление (РИТ) в реакторах индуктивно-связанной плазмы, допускающих независимое регулирование концентраций активных частиц и энергии ионной бомбардировки [4, 5]. Это обуславливает широкие возможности адаптации выходных параметров РИТ (скорости, селективности по отношению к материалу маски, анизотропии профиля травления) под требования конкретного процесса. Известно также, что выходные параметры РИТ зависят от полимеризационной способности фторуглеродного газа, определяемой отношением z/x в его молекуле [5–7]. В частности, низкая полимеризационная способность плазмы CF₄ ($z/x = 4$) обуславливает высокие скорости процесса (из-за малой толщины или островковой

структуры полимерной пленки на подвергаемой травлению поверхности), но существенно ограничивает возможности РИТ в плане анизотропии травления и селективности в паре SiO₂/Si [5, 6]. Напротив, в плазме C₄F₈ ($z/x = 2$) формируется толстая сплошная полимерная пленка, которая приводит к снижению потока атомов фтора на границе полимер/обрабатываемая поверхность. Результатом являются низкие скорости травления, но высокие значения анизотропии процесса (из-за маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа) [4–6] и селективности в паре SiO₂/Si (из-за меньшей толщины полимерной пленки на поверхности диоксида кремния) [7–9]. Таким образом, выбор фторуглеродного газа для целей конкретного процесса зависит от того, какой из выходных параметров РИТ является наиболее критичным.

Характерной чертой современной технологии РИТ является использование бинарных плазмообразующих смесей, комбинирующих фторуглеродный газ с инертной добавкой, например — с аргоном. Роль последнего заключается

в стабилизации плазмы, а также в усилении ионной составляющей РИТ за счет увлечения интенсивности ионной бомбардировки. Так как в отсутствии кислорода именно ионная бомбардировка обеспечивает разрушение фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности, начальный состав смеси является действенным инструментом регулирования полимеризационной способности плазмы [10, 11] и выходных параметров РИТ. По этой причине имеется достаточное количество работ, посвящённых исследованию физико-химических свойств плазмы в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ [10–16]. По результатам этих работ а) выявлены механизмы влияния аргона на параметры электронной и ионной компонент плазмы; б) определены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации активных частиц; и в) установлены взаимосвязи между начальным составом смеси и кинетикой РИТ различных материалов. В качестве важного результата этих работ можно отметить также создание системы отслеживающих параметров, позволяющих прогнозировать изменение баланса «травление/полимеризация» основываясь только на характеристиках газовой фазы.

В последнее время появилось несколько работ, наглядно показывающих, что замещение аргона на гелий в смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ при одновременном увеличении энергии ионной бомбардировки способствует существенному увеличению анизотропии травления SiO_2 [17, 18]. Очевидно, что природа этого эффекта может быть связана с несколько иным (по сравнению с аргоном) влиянием гелия как на концентрации активных частиц (через электрофизические параметры плазмы и скорости реакций под действием электронного удара), так и на кинетику процесса травления (через изменение полимеризационной способности плазмы и/или отношения плотностей потоков нейтральных и заряженных частиц). К сожалению, немногочисленные исследования смесей фторуглеродных газов с гелием касаются лишь тетрафторметана [19–21], при этом сравнение наблюдаемых эффектов с аналогичными свойствами смесей с аргоном отсутствует. Соответственно, отсутствует и понимание механизмов процессов, определяющих особенности применения He-содержащих смесей в технологии РИТ.

С учетом вышесказанного, целью данной работы являлось сравнительное исследование плазмы смесей $\text{CF}_4 + \text{Ar/He}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar/He}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar/He}$, начальный состав которых варьировался за счет измерения соотношения концентраций инертных газов. Основное внимание было уделено а) диагностике плазмы для получения данных по концентрациям и плотностям потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность; и б) анализу кинетики и механизмов РИТ кремния в приближении

эффективной вероятности взаимодействия. Данная величина представляет собой отношение химической составляющей скорости РИТ к плотности потока атомов фтора, при этом характер ее зависимости от условий возбуждения плазмы при постоянной температуре поверхности позволяет эффективно выявлять сторонние факторы, влияющие на кинетику гетерогенной химической реакции [15, 16].

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [15, 16]. В качестве постоянных входных параметров выступали общий расход плазмообразующего газа ($q = 40$ станд. см³/мин), его рабочее давление ($p = 6$ мтор), вкладываемая мощность ($W = 700$ Вт, что соответствовало плотности мощности ~ 0.7 Вт/см³) и мощность смещения ($W_{dc} = 200$ Вт). Варьируемым параметром являлось соотношение концентраций инертных газов в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ при постоянном содержании фторуглеродных компонентов. В частности, парциальные расходы CF_4 , CHF_3 или C_4F_8 всегда составляли 20 станд. см³/мин, что отвечало постоянной доле этих газов, равной 50%. Соответственно, варьирование q_{He} в диапазоне 0–18 станд. см³/мин обеспечивало увеличение доли гелия $y_{\text{He}} = q_{\text{He}} / q$ до 48% за счет пропорционального снижения y_{Ar} до 2%. Остаточный аргон был необходим для измерения концентрации атомов фтора оптико-спектральным методом.

Для получения информации по влиянию состава плазмообразующего газа на параметры электронной и ионной компонент плазмы был задействован двойной зонд Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления в предположениях о Максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и бесстолкновительном пробеге ионов в пределах двойного электрического слоя у поверхности зонда [5, 21]. В результате обработки ВАХ получали данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока на зонд (J_+). Для минимизации погрешности измерений из-за полимеробразования на зондах были задействованы а) импульсная очистка рабочей поверхности зондов ионной бомбардировкой; и б) кондиционирование зондов в плазме 50% Ar + 50% O₂ в течение ~ 2 мин перед каждым измерением. Эффективность очистки подтверждалась отсутствием принципиальных различий зондовых ВАХ, измеряемых

в независимых экспериментах при идентичных условиях возбуждения плазмы.

Для получения информации по влиянию состава плазмообразующего газа на концентрацию атомов фтора в плазме использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии в варианте актинометрии. В экспериментах использовалась известная аналитическая пара F 703.8 нм/Ag 750.4 нм, которая характеризуется а) отсутствием ступенчатых и/или диссоциативных механизмов заселения возбужденных состояний; и б) низкими временами жизни возбужденных атомов, что позволяет пренебречь процессами не излучательной релаксации [22]. Расчеты концентраций атомов фтора проводили по соотношению

$$n_F = y_{Ar} N_0 C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}}, \quad (1)$$

где I — интенсивности излучения, измеренные с помощью спектрометра AvaSpec-3648 (JinYoung Tech, Korea); $N_0 = p / k_B T_{gas}$ — общая концентрация частиц в реакторе при данной температуре газа, T_{gas} ; и C_{Ar}^F — актинометрический коэффициент, определяемый отношением констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов [22, 23]. В работе [22] было показано также, что $C_{Ar}^F \approx 2$ в диапазоне $T_e = 2-6$ эВ, при этом концентрации атомов фтора, найденные по ур. (1), хорошо согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты окисленных и не окисленных пластин Si(100) размером $\sim 2 \times 2$ см, поверхность которых была частично маскирована фоторезистом толщиной ~ 1.5 мкм. Образцы располагались в центральной части нижнего электрода, температура которого стабилизировалась на уровне 20 ± 3 °C с помощью системы водяного охлаждения. Величину отрицательного смещения на нижнем электроде, $-U_{dc}$, измеряли высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Высоту ступеньки травления h определяли с помощью профилометра Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В предварительных экспериментах было найдено, что а) время травления $\tau < 2$ мин всегда обеспечивает квазистационарный процесс, характеризующийся линейной зависимостью $\Delta h = f(\tau)$; и б) увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) не приводит к снижению скорости травления $\Delta R = h/\tau$ и не сопровождается заметными возмущениями электрофизических параметров плазмы. Таким образом, реализуемый в наших условиях режим травления однозначно отражает кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на параметры газовой фазы.

Анализ кинетики травления базировался результатах многочисленных (в том числе — наших) работ по исследованию механизмов реактивно-ионных процессов в плазме фторуглеродных газов [7–9, 15, 16, 24]. В частности, полагалось, что

1) Наблюдаемая скорость травления R_{Si} или R_{SiO_2} может быть представлена как сумма скоростей физического распыления (R_{phys}) и ионно-стимулированной химической реакции (R_{chem}).

2) Скорость физического распыления $R_{phys} = Y_s \Gamma_+$, где $Y_s = f(\varepsilon_i)$ — коэффициент распыления (атом/ион) [5, 24, 25], $\varepsilon_i \approx e|U_{dc}|$ — энергия бомбардирующих ионов, а $\Gamma_+ \approx J_+/e$ — плотность их потока на обрабатываемую поверхность. Относительное изменение R_{phys} (равно как и скорости любого другого ионно-стимулированного процесса) при варьировании условий возбуждения плазмы может быть отслежено параметром $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$, где M_i — эффективная масса ионов [14–16].

3) Скорость ионно-стимулированной химической реакции $R_{chem} = \gamma_R \Gamma_F$, где γ_R — эффективная вероятность взаимодействия, а $\Gamma_F \approx 0.25 n_F \sqrt{8RT_{gas} / \pi M_F}$ — плотность потока атомов фтора. В условиях постоянства температуры образца (что в полной мере соответствует условиям наших экспериментов) величина γ_R представляет совокупный эффект сторонних факторов, ускоряющих или ингибирующих реакцию. Одним из таких факторов, влияющим на γ_R в плазме фторуглеродных газов, является толщина полимерной пленки h_{pol} . Так, сплошная толстая пленка затрудняет доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности, при этом выполняются условия $\Gamma_F' \ll \Gamma_F$ и $\Gamma_F' = f(h_{pol})$, где Γ_F' — плотность потока атомов фтора на границе пленка/Si.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам предшествующих работ [4, 5, 26, 27] можно заключить, что совокупность выходных параметров РИТ для данной комбинации «материал поверхности/активный газ» формируется действием нескольких факторов, а именно а) концентрациями активных частиц в объеме плазмы; б) кинетическими характеристиками их взаимодействия с материалом поверхности; и в) дополнительными механизмами, активирующими или ингибирующими целевой гетерогенный процесс через влияние на его вероятность, константу скорости и т. д. Так как эти эффекты также инициируются потоками активных частиц, приходящими из объема плазмы, анализ кинетики и понимание механизма травления требуют выявления взаимосвязей между условиями проведения РИТ и физико-химическими

параметрами плазмы, определяющими ее стационарный состав.

В серии предшествующих работ [10, 11, 15, 16, 28] мы провели сравнительные исследования электрофизических параметров и состава плазмы CF_4 , CHF_3 и C_4F_8 в смесях с аргоном. Было показано, что добавка аргона а) влияет на кинетику процессов при электронном ударе через изменение электрофизических параметров плазмы (температуры и концентрации электронов); б) увеличивает интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) снижает толщину фторуглеродной полимерной пленки, что приводит к росту вероятности гетерогенного взаимодействия атомов фтора. В сочетании со снижением концентрации атомов фтора, последний эффект часто приводит к немонотонной (с максимумом) зависимости скорости травления от состава смеси [15]. Еще одним важным выводом, имеющим принципиальное

значение для данной работы, является отсутствие общности механизмов, определяющих стационарные концентрации атомов фтора. Так, основными каналами генерации атомов фтора в плазме CF_4 являются реакции R1: $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$ и R2: $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1}^+ + \text{F} + 2e$, при этом гибель атомов обеспечивается гетерогенными процессами R3: $\text{CF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_{x+1}$ и R4: $2\text{F} \rightarrow \text{F}_2$. Так как константы скоростей (вероятности) R3 и R4 практически не зависят от состава смеси и условий возбуждения плазмы, поведение концентрации атомов фтора полностью определяется кинетикой R1 ($x = 4, 3$) и R2 ($x = 4$). Напротив, гибель атомов фтора в плазме CHF_3 происходит преимущественно в объеме, в реакциях вида R5: $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$. Соответственно, совокупный эффект от R5 и R6: $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$ обеспечивает высокие степени диссоциации трифторметана и доминирование HF над другими компонентами

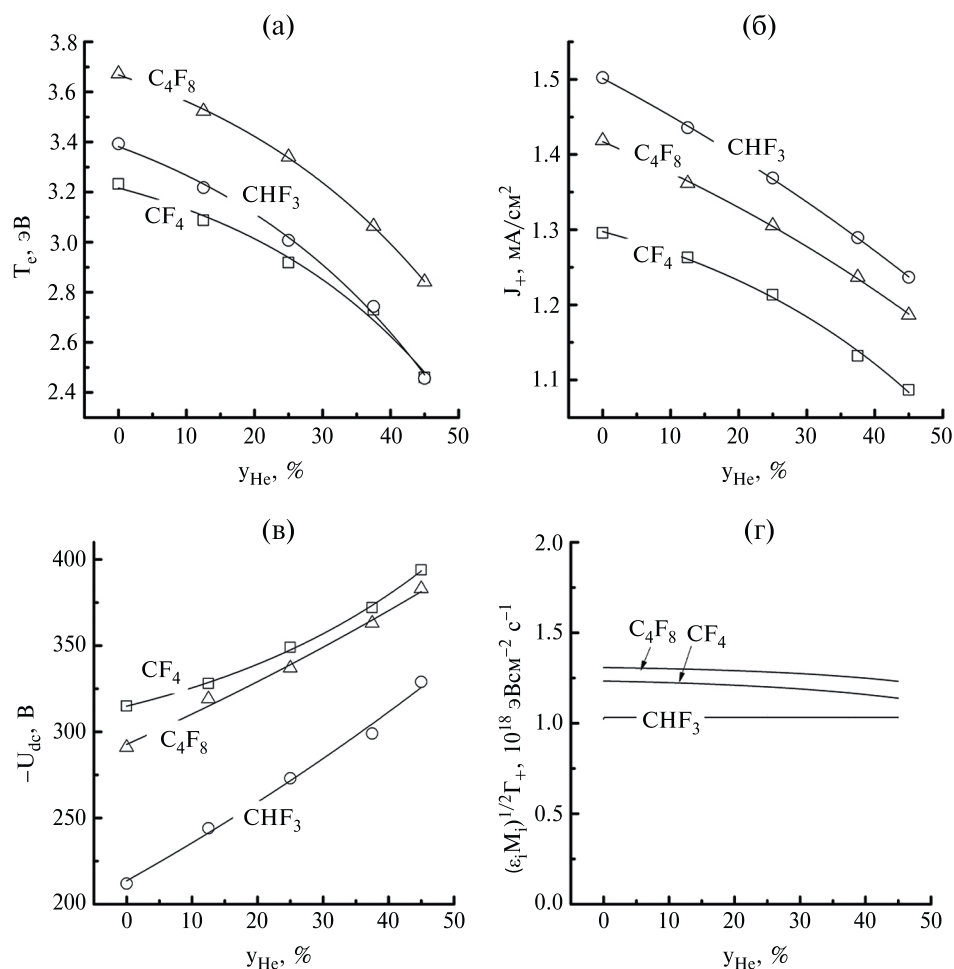


Рис. 1. Температура электронов (а), плотность ионного тока (б), отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности (в) и параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отслеживающий изменение интенсивности ионной бомбардировки (г), в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar/He}$, $\text{CHF}_3 + \text{Ar/He}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar/He}$ в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе.

газовой фазы. Аналогичная ситуация имеет место и в плазме C_4F_8 , где скорость гибели атомов фтора в объемном процессе R7: $F + C_2F_4 \rightarrow CF_2 + CF_3$ превышает сумму скоростей R3 и R4. Поэтому смеси $CHF_3 + Ar$ и $C_4F_8 + Ar$ отличаются более низкими, по сравнению с $CF_4 + Ar$, концентрациями атомов фтора при сравнимых скоростях образования этих частиц в процессах электронного удара.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие изменение параметров электронной и ионной компонент плазмы при замещении аргона на гелий. Эти результаты могут быть обобщены в виде следующих заключений:

– Температура электронов (рис. 1(а)) и плотность ионного тока (рис. 1(б)) монотонно снижаются с ростом гелия в смеси, при этом характер изменения этих величин качественно близок для всех трех смесей. Очевидной общей причиной здесь является высокая пороговая энергия и низкая константа скорости реакции R8: $He + e \rightarrow He^+ + 2e$ (19.1 эВ и 2.7×10^{-12} см³/с при $T_e = 3$ эВ) по сравнению с аналогичными значениями для R9: $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$ (≈ 15.8 эВ и 2.5×10^{-10} см³/с при $T_e = 3$ эВ). Таким образом, замещение аргона на гелий

обогащает газовую фазу трудноионизуемыми частицами и уменьшает эффективность ионизации, что приводит к снижению концентраций электронов и положительных ионов. Данный факт подтверждается изменением величины J_+ , которое является более резким по сравнению с $\sqrt{T_e}$. Логично предположить также, что следствием снижения концентрации электронов является уменьшение степеней диссоциации молекулярных компонентов плазмы, приводящее к росту доли крупных многоатомных частиц среди продуктов плазмохимических реакций. Соответственно, имеет место увеличение интегральных потерь энергии электронов в процессах упругого и неупругого взаимодействия с частицами газа, приводящее к снижению средней энергии (температуры) электронов.

– Величина отрицательного смещения (рис. 1(с)) заметно возрастает с ростом доли гелия в смеси, что соответствует аналогичному изменению энергии ионной бомбардировки в условиях $W_{dc} = \text{const}$. Причиной этого является снижение потока положительных ионов, частично компенсирующего избыточный отрицательный заряд на нижнем

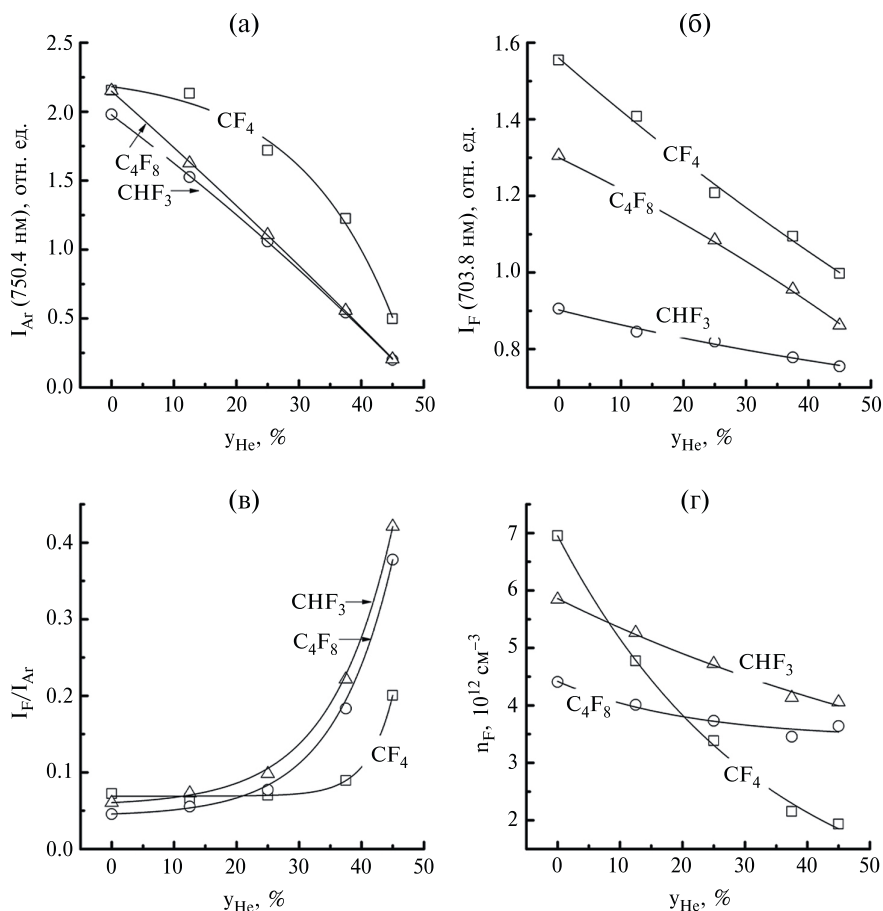


Рис. 2. Интенсивности излучения аналитических линий (а, б, в) и концентрации атомов фтора (г) в смесях $CF_4 + Ar/He$, $CHF_3 + Ar/He$ и $C_4F_8 + Ar/He$ в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе.

электроде. Кроме этого, увеличение y_{He} не приводит к пропорциональному росту доли He^+ в составе ионной компоненты плазмы в силу $k_8 \ll k_2$. В результате, как можно видеть из рис. 1(г), противоположные изменения энергии и плотности потока ионов на фоне $M_i \approx const$ обуславливают $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+ \approx const$. Фактически это означает, что замещение аргона на гелий не оказывает заметного

влияния на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности.

На рис. 2(а, б) показано влияние начального состава смесей на интенсивности излучения линий Ag 750.4 нм и F 703.8 нм. Очевидно, что характер зависимостей $I = f(y_{He})$ не отражает поведения концентраций соответствующих частиц по причине непостоянства параметров электронной

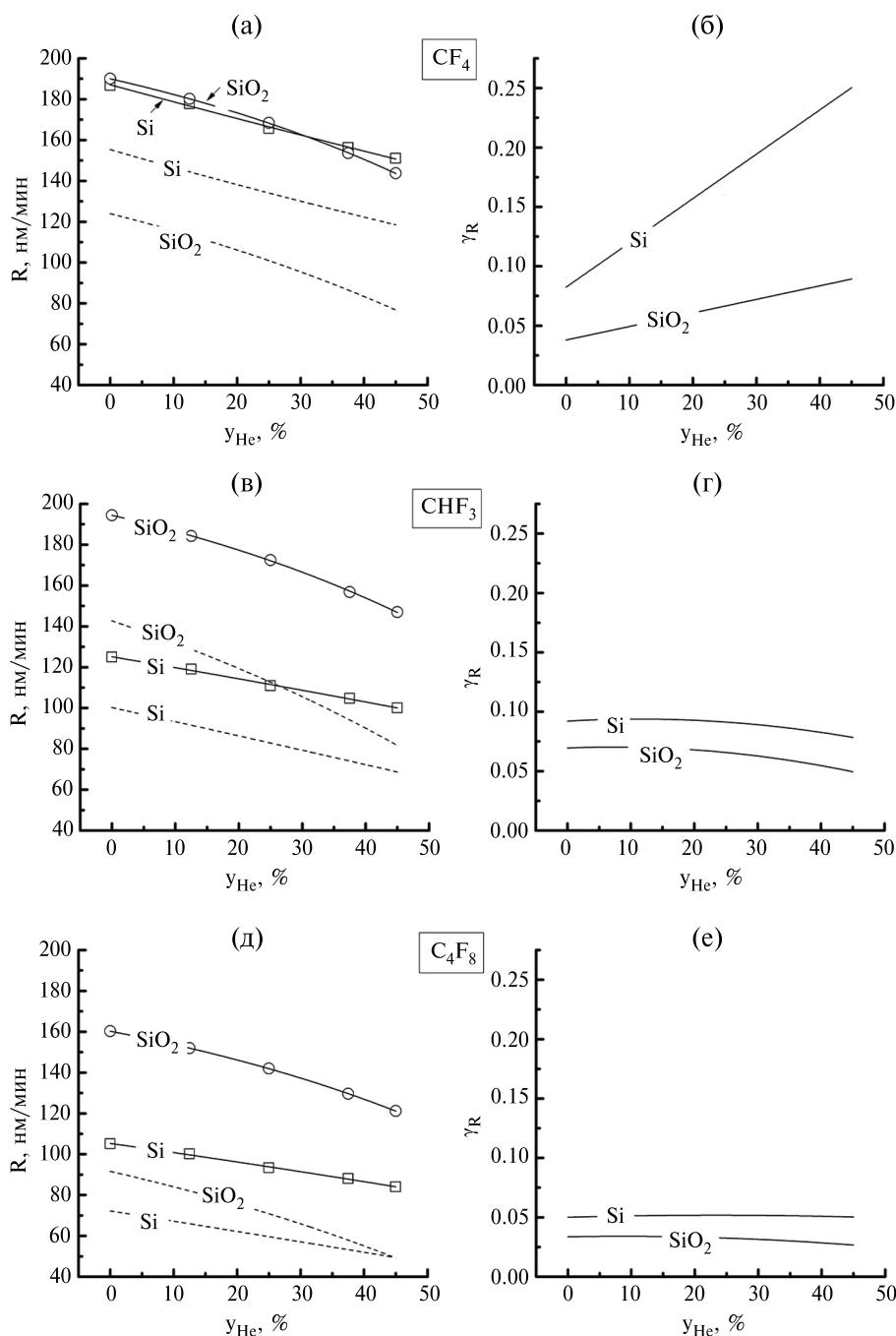


Рис. 3. Скорость травления (а, в, д) и эффективная вероятность гетерогенной химической реакции (б, г, е) в смесях CF₄ + Ar/He, CHF₃ + Ar/He и C₄F₈ + Ar/He в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе. Пунктирные линии на рис. а), в) и д) представляют химическую составляющую скорости травления.

компоненты плазмы. Отношения интенсивностей излучения (рис. 2(в)), а также результаты расчета абсолютных концентраций по ур. (1) (рис. 2(г)) позволяют заключить, что а) кинетика атомов фтора в смеси на основе CF_4 заметно отличается от таковой в двух других смесях; и б) увеличение y_{He} всегда вызывает снижение концентрации атомов фтора. По нашему мнению, резкая зависимость $n_F = f(y_{\text{He}})$ в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$ (в 3.6 раза при 0–48% He) отражает аналогичное изменение скорости образования атомов в реакциях R1 и R2, обусловленное одновременным снижением констант скоростей и концентрации электронов. Хотя аналогичный эффект характерен и для двух других смесей, его действие частично нивелируется изменением кинетики гибели атомов. Так, особенностью плазмы CHF_3 является то, что константы скоростей реакций в группе R5 уменьшаются более чем на порядок величины в ряду $\text{CHF} - \text{CHF}_2 - \text{CHF}_3$ [30]. Поэтому снижение степени диссоциации исходных молекул с ростом y_{He} сопровождается снижением и эффективной частоты гибели атомов. Можно предположить, что в смеси на основе C_4F_8 подобный эффект может быть связан с изменением частоты гибели атомов фтора в R7. Косвенным подтверждением этого могут служить результаты моделирования плазмы C_4F_8 , показывающие уменьшение концентрации C_2F_4 при одновременном снижении температуры и концентрации электронов [31].

На рис. 3 (а, в, д) показано как содержание гелия в смеси влияет на скорости травления Si и SiO_2 в условиях постоянства давления газа и вкладываемой мощности. Можно видеть, что максимальная скорость и минимальная селективность травления ожидаемо наблюдаются в смеси на основе тетрафторметана, которая отличается а) максимальной концентрацией атомов фтора (рис. 2(д)); и б) минимальной полимеризационной способностью в силу максимального значения z/x . Последний факт неоднократно подтверждался в работах по экспериментальному исследованию и моделированию плазмы различных фторуглеродных газов [8–10]. Монотонное снижение скоростей травления с ростом y_{He} во всех трех смесях не согласуется с постоянством интенсивности ионной бомбардировки (рис. 1(г)), но качественно отслеживает изменение концентрации (рис. 2(г)) и плотности потока атомов фтора. Данный факт косвенно свидетельствует о протекании процесса травления в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц. Для получения дополнительной информации по механизму травления мы провели оценку скоростей физического распыления R_{phys} ($Y_S \approx 0.18\text{--}0.39$ атом/ион для Si и $0.20\text{--}0.43$ атом/ион для SiO_2 при $E_i = 200\text{--}400$ эВ) и определили химическую составляющую скорости для каждого из материалов как $R_{\text{chem}} = R - R_{\text{phys}}$.

На основании полученных данных можно заключить, что а) величина R_{chem} всегда составляет не менее 50% от наблюдаемой скорости травления и формирует характер ее зависимости от начального состава смеси; б) замещение аргона на гелий снижает как абсолютную величину R_{chem} , так и ее вклад в суммарную скорость травления, что в условиях $R_{\text{phys}} \approx \text{const}$ полностью согласуется с изменением плотности потока атомов фтора; и в) правило $R_{\text{chem, Si}} > R_{\text{chem, SiO}_2}$ справедливо лишь для плазмы тетрафторметана. Последний факт адекватно отражает различия в скоростях спонтанной и ионно-стимулированной химической реакции в условиях тонкой сплошной или дискретной полимерной пленки, которая даже при $h_{\text{pol, Si}} > h_{\text{pol, SiO}_2}$ обеспечивает практически одинаковый доступ атомов фтора к поверхности Si и SiO_2 . Расчеты эффективной вероятности гетерогенной химической реакции $\gamma_R = R_{\text{chem}} / \Gamma_F$ показали, что данная величина заметно возрастает в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$ (рис. 3(б)), но сохраняет близкие к постоянным значения при замещении аргона на гелий в системах $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$ (Рис. 3(г)) и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ (рис. 3(е)). Анализ этих различий на основе простейшего механизма, включающего стадии адсорбции атомов фтора на поверхности кремния R10: $\text{F} \rightarrow \text{F(s)}$, собственно химической реакции R11: $\text{Si(s)} + x\text{F(s)} \rightarrow \text{SiF}_x\text{(s)}$ и десорбции продуктов в газовую фазу R12: $\text{SiF}_x\text{(s)} \rightarrow \text{SiF}_x$, приводит к следующим заключениям:

– Монотонный рост γ_R в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$ определенно не может быть вызван ионной и/или термической активацией R11 и R12. Причинами этого являются а) постоянство температуры образца и интенсивности ионной бомбардировки его поверхности; б) беспороговый характер R11; и в) высокая летучесть SiF_4 (как основного продукта R11), обеспечивающая доминирование спонтанного характера R12 над ионно-стимулированным. По нашему мнению, наиболее реалистичным механизмом здесь является ингибирование скорости высаживания и снижение количества остаточного полимера, вызванное аналогичным изменением концентрации полимеробразующих радикалов CF_x ($x = 1, 2$) в объеме плазмы. Как уже отмечалось выше, этому способствует снижение степени диссоциации исходных молекул тетрафторметана из-за одновременного снижения температуры и концентрации электронов. В результате, имеет место интенсификация R11 за счет перехода к дискретной (островковой) структуре пленки и увеличения доли “чистой” (свободной от полимера) поверхности, способной хемосорбировать атомы фтора.

– Близкие к постоянным значения γ_R в плазме $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$ и $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ обусловлены, вероятно, наличием толстой сплошной пленки, лимитирующей транспорт атомов фтора к обрабатываемой поверхности в режиме насыщения [8, 9].

Особенностью последнего является то, что изменение h_{pol} как в большую, так и в меньшую (в определенных пределах) сторону не влияет на величину соотношения Γ_F / Γ_F' . Таким образом, снижение скорости полимеризации, ожидаемое по аналогии с плазмой тетрафторметана, не оказывает влияния на интегральную эффективность R10 и R11.

Косвенным подтверждением предложенных механизмов является тот факт, что во всех трех смесях замещения аргона на гелий не приводит к заметным изменениям селективности травления в паре SiO₂/Si. Очевидно, что причиной этого является отсутствие различий величин Γ_F / Γ_F' на поверхности Si и SiO₂, обусловленное либо практически полным отсутствием полимерной пленки (в плазме CF₄ + Ar + He), либо ее большой толщиной (в плазме CHF₃ + Ar + He и C₄F₈ + Ar + He). В то же время, окончательное выяснение данного вопроса требует, как минимум, прямых измерений толщин полимерных пленок, а также выявления корреляции между величиной h_{pol} и содержанием гелия в смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние соотношения инертных газов в смесях CF₄ + Ar/He, CHF₃ + Ar/He и C₄F₈ + Ar/He на параметры плазмы и кинетику реактивно-ионного травления Si и SiO₂ в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании методов зондовой и оптико-спектральной диагностики плазмы установлено, что замещение Ar на He а) снижает концентрацию и температуру электронов (за счет аналогичного изменения суммарной скорости ионизации и роста потерь энергии в столкновениях с молекулярными частицами); б) уменьшает концентрацию атомов фтора (за счет уменьшения эффективности диссоциации фторуглеродных частиц электронным ударом); и с) практически не влияет на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности (из-за противоположных изменений плотности потока ионов и их энергии при постоянной мощности смещения). Показано, что доминирующим механизмом травления Si и SiO₂ во всех трех смесях является гетерогенная химическая реакция, скорость которой следует изменению концентрации атомов фтора. Эффективная вероятность этой реакции γ_R при любом фиксированном составе смесей а) всегда выше для Si; и б) демонстрирует сближение значений для Si и SiO₂ в ряду CF₄ — CHF₃ — C₄F₈. Последний эффект закономерно отражает известные особенности кинетики реактивно-ионного травления в фторуглеродной плазме. Установлено, что увеличение доли гелия в плазмообразующей смеси приводит к росту γ_R в плазме CF₄, но сопровождается $\gamma_R \approx \text{const}$ в смесях на основе CHF₃ и C₄F₈. Такие

различия формально согласуются с изменениями скорости осаждения и толщины полимерной пленки, ожидаемыми по результатам диагностики плазмы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме “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 –60С до +300С). (FNEF-2024–0004)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R. N., Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
2. Roosmalen J., Baggerman J. A. G., and H. Brader S. J., Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
3. Красников Г. Я. Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия, 2020, т. 13, № S5–1(102), с. 13–19.
4. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
5. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
6. 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, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
7. Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K., Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95.
8. 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, vol. 22, pp. 53–60.
9. Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M., Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂-to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37.
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, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.
11. Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H., Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ and $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$ Plasma Mixtures, Russian Microelectronics, 2019, vol. 48, No. 2, pp. 119–127.
 12. Kimura T., Ohe K., Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF_4 discharges, Plasma Sources Sci. Technol., 1999, vol. 8, p. 553–561.
 13. Rauf S., Ventzek P. L., Model for an inductively coupled $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ plasma discharge, J. Vac. Sci. Technol. A., 2002, vol. 20, pp. 14–23.
 14. Proshina O., Rakhimova T. V., Zotovich A., Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Rakhimov A. T., Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF_4 and Ar/CHF_3 CCP discharges. Plasma Sources Sci. Technol., 2017, vol. 26, p. 075005(1–18).
 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, vol. 14, pp. 1432(1–27).
 16. Efremov A., Son H. J., Choi G., Kwon K.-H., On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures, Vacuum, 2022, vol. 206, p. 111518(1–10).
 17. Choi G., Efremov A., Son H. J., Kwon K.-H., Noble gas effect on ACL etching selectivity to SiO_2 films, Plasma Processes and Polymers, 2023, vol. 20, No. 8, p. e2300026 (1–9).
 18. Choi G., Efremov A., Lee D.-K., Cho C.-H., Kwon K.-H., On Mechanisms to Control SiO_2 Etching Kinetics In Low-Power Reactive-Ion Etching Process Using $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ Plasma, Vacuum, 2023, vol. 216, p. 112484(1–10).
 19. Mutsukura N., Shimada M., Plasma diagnostics and processings in CF_4/He radio frequency discharge, J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, vol. 15, p. 1828–1831.
 20. Iwase K., Selvin P. C., Sato G., Fujii T., Mass spectrometric studies of ionic products in CF_4/He and $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{He}$ microwave discharge plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys., 2002, vol. 35, p. 1934–1945.
 21. Shun'ko E. V., Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
 22. Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimov A. T., Actinometry of O, N and F atoms, J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, vol. 50, p. 075202(1–17).
 23. Gottscho R. A., Miller T. A., Optical techniques in plasma diagnostics, Pure Appl. Chem., 1984, vol. 56, No. 2, p. 189–208.
 24. 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, vol. 11, p. 1243–1257.
 25. Seah M. P., Nunnery T. S., Sputtering yields of compounds using argon ions, J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, vol. 43, No. 25, pp. 253001(1–24).
 26. Coburn J. W., Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
 27. Donnelly V. M., Kornblit A., Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow, J. Vac. Sci. Technol. A, 2013, vol. 31, No. 5, p. 050825(1–48).
 28. Efremov A. M., Betelin V. B., Kwon K.-H., On the Mechanisms Regulating the Plasma Composition and Kinetics of Heterogeneous Processes in a $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$ Mixture, Russian Microelectronics, 2022, Vol. 51, No. 5, p. 302–310.
 29. Ефремов А. М., Бетелин В. Б., Медников К. А., Кwon К.-Н., Параметры газовой фазы и режимы реактивно-ионного травления Si и SiO_2 в бинарных смесях $\text{Ar} + \text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$, Известия вузов. Химия и хим. технология, 2021, т. 64, No. 6, с. 25–34.
 30. 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. B, 2001, vol. 19, p. 2344–2363.
 31. Vasenkov A. V., Li X., Oehlein G. S., Kushner M. J., Properties of $\text{c-C}_4\text{F}_8$ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ discharges, J. Vac. Sci. Technol A, 2004, vol. 22, p. 511–530.

Plasma Parameters and Si/SiO₂ Etching Kinetics in Mixtures of Fluorocarbon Gases with Argon and Helium

A. M. Efremov^{a,*}, V. B. Betelin^b, K. H. Kwon^c

^a*Molecular Electronics Research Institute (MERI), Zelenograd, Moscow, Russia*

^b*SRISA RAS, Moscow, Russia*

^c*Korea University, Chochiwon, South Korea*

*e-mail: amefremov@mail.ru

The comparative study of plasma electro-physical parameters, fluorine atom densities as well as Si and SiO₂ etching kinetics in CF₄ + Ar/He, CHF₃ + Ar/He and C₄F₈ + Ar/He gas mixtures with variable (0–45% He) initial compositions was carried out. It was found that the substitution of Ar by He at constant fraction of fluorocarbon component a) disturbs electrons-related plasma characteristics; b) exhibits the very weak effect in the ion bombardment intensity; and c) causes a decrease in both Si and SiO₂ etching rates together with the fluorine atom density. It was shown that the dominant etching mechanism is the heterogeneous chemical reaction while the effective reaction probability either increases (in CF₄ plasma) or keeps the nearly constant value (in CHF₃ and C₄F₈ plasmas) with increasing fraction of He in a feed gas. The mechanism providing above effects were suggested.

Keywords: fluorocarbon gases, plasma, fluorine atoms, etching, polymerization, kinetics, mechanism

REFERENCES

1. Wolf S., Tauber R. N., Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000. ISBN0961672161, 9780961672164
2. Roosmalen J., Baggerman J. A. G., and H. Brader S. J., Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991. ISBN978-0-306-43835-6
3. Krasnikov G. Ya. Vozmozhnosti mikroelektronnyh tehnologii s topologicheskimi razmerami menee 5 nm // Nanoindustriya, 2020, V. 13, No. S5-1(102), pp. 13–19.
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.5s.13.19>
4. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. ISBN978-3-319-10294-8
5. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. ISBN9780471720010
6. 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, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
<https://doi.org/10.1007/BFb0048585>
7. Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K., Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95.
<https://doi.org/10.1116/1.581016>
8. 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, vol. 22, pp. 53–60.
<https://doi.org/10.1116/1.1626642>
9. Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M., Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂-to-Si mechanism // J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37.
<https://doi.org/10.1116/1.582108>
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, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.
<https://doi.org/10.1134/S1063739720020031>
11. Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H., Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in CHF₃ + Ar and C₄F₈ + Ar Plasma Mixtures, Russian Microelectronics, 2019, vol. 48, No. 2, pp. 119–127.
<https://doi.org/10.1134/S1063739719020070>
12. Kimura T., Ohe K., Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF₄ discharges // Plasma Sources Sci. Technol., 1999, vol. 8, p. 553–561.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/4/305>
13. Rauf S., Ventzek P. L., Model for an inductively coupled Ar/c-C₄F₈ plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A., 2002, vol. 20, pp. 14–23.
<http://dx.doi.org/10.1116/1.1417538>
14. 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, vol. 26, p. 075005(1–18).
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6595/aa72c9>
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, vol. 14, pp. 1432(1–27).
<http://dx.doi.org/10.3390/ma14061432>
 16. Efremov A., Son H. J., Choi G., Kwon K.-H., On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures // *Vacuum*, 2022, vol. 206, p. 111518(1–10).
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111518>
 17. Choi G., Efremov A., Son H. J., Kwon K.-H., Noble gas effect on ACL etching selectivity to SiO_2 films // *Plasma Processes and Polymers*, 2023, vol. 20, No. 8, p. e2300026 (1–9).
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.202300026>
 18. Choi G., Efremov A., Lee D.-K., Cho C.-H., Kwon K.-H., On Mechanisms to Control SiO_2 Etching Kinetics In Low-Power Reactive-Ion Etching Process Using $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ Plasma // *Vacuum*, 2023, vol. 216, p. 112484(1–10).
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112484>
 19. Mutsukura N., Shimada M., Plasma diagnostics and processings in CF_4/He radio frequency discharge // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, vol. 15, p. 1828–1831.
<https://doi.org/10.1116/1.580799>
 20. Iwase K., Selvin P. C., Sato G., Fujii T., Mass spectrometric studies of ionic products in CF_4/He and $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{He}$ microwave discharge plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, vol. 35, p. 1934–1945.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/16/306>
 21. Shun'ko E. V., Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008. ISBN1599429357, 9781599429359
 22. Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotov A. I., Rakhimov A. T. Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/7/075202>
 23. Gottscho R. A., Miller T. A., Optical techniques in plasma diagnostics // *Pure Appl. Chem.*, 1984, vol. 56, No.2, p. 189–208.
<https://doi.org/10.1364/OAM.1989.WY1>
 24. 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, vol. 11, p. 1243–1257.
<https://doi.org/10.1116/1.586925>
 25. Seah M. P., Nunney T. S., Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, vol. 43, No. 25, pp. 253001(1–24).
 26. Coburn J.W., Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001>
 27. Donnelly V. M., Kornblit A., Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2013, vol. 31, No. 5, p. 050825(1–48).
<https://doi.org/10.1116/1.4819316>
 28. Efremov A. M., Betelin V. B., Kwon K.-H., On the Mechanisms Regulating the Plasma Composition and Kinetics of Heterogeneous Processes in a $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$ Mixture // *Russian Microelectronics*, 2022, Vol. 51, No. 5, p. 302–310.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722050055>
 29. Efremov A. M., Betelin V. B., Mednikov K. A., Kwon K.-H., Gas-phase parameters and reactive-ion etching regimes for Si AND SiO_2 in binary $\text{Ar} + \text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ mixtures // *ChemChemTech*, 2021, V. 64, No. 6, pp. 25–34.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6377>
 30. 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. B*, 2001, vol. 19, p. 2344–2363.
<https://doi.org/10.1116/1.1387048>
 31. Vasenkov A. V., Li X., Oehlein G. S., Kushner M. J., Properties of c- C_4F_8 inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2004, vol. 22, p. 511–530.
<https://doi.org/10.1116/1.1697483>