

УДК 537.525

## КОНЦЕНТРАЦИЯ АТОМОВ ФТОРА И КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В СМЕСЯХ $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ , $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ И $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$

© 2023 г. А. М. Ефремов<sup>а, б</sup>, А. В. Бобылев<sup>а</sup>, К.-Н. Кwon<sup>с</sup><sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия<sup>б</sup>ЯрФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, 21, Ярославль, Россия<sup>с</sup>Korea University, Sejong, 339-700 South Korea

\*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2023 г.

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора и кинетики реактивно-ионного травления кремния в смесях  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  переменного (0–75%  $\text{O}_2$ ) начального состава. Показано, что доминирующим механизмом травления всегда является ионно-стимулированная химическая реакция  $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$ , скорость которой имеет максимум в области 20–50%  $\text{O}_2$ . По результатам диагностики плазмы установлено, что аналогичное поведение концентрации атомов фтора характерно только для смесей  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  и  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ , при этом в смеси  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  имеет место немонотонное изменение вероятности взаимодействия. Предположено, что причиной последнего эффекта является конкуренция процессов снижения толщины фторуглеродной полимерной пленки и окисления поверхности кремния атомами кислорода.

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

**DOI:** 10.31857/S0544126923700424, **EDN:** GAQIOI

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Газы семейства фреонов ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ) нашли повсеместное применение в технологии изделий микро- и нано-электроники микроэлектроники при проведении процессов реактивно-ионного травления (РИТ) кремния и его соединений в реакторах индуктивно-связанной плазмы [1–3]. Такие системы допускают независимое регулирование концентраций активных частиц и энергии ионной бомбардировки, что обеспечивает широкие возможности оптимизации скорости РИТ, анизотропии и селективности по отношению к выше- и нижележащим слоям [3, 4]. Известно также, что конечный результат РИТ в значительной степени зависит от полимеризационной способности плазмообразующего газа, которая определяется отношением  $z/x$  в исходной молекуле. Так, например, плазма  $\text{CF}_4$  ( $z/x = 4$ ) характеризуется низкой полимеризационной способностью, обеспечивающей высаживание фторуглеродной полимерной пленки малой толщины (менее 1–2 нм [4–6]) и/или островковой структуры. Лимитирующей стадией травления здесь является гетеро-

генное взаимодействие атомов фтора, при этом достигаются высокие скорости травления при минимальном остаточном загрязнении поверхности. В то же время, обратной стороной медали являются близкий к изотропному профиль травления кремния и низкая селективность в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [6, 7]. Напротив, плазма  $\text{C}_4\text{F}_8$  ( $z/x = 2$ ) представляет систему с высокой полимеризационной способностью [7, 8]. Наличие толстой сплошной полимерной пленки на контактирующей с плазмой поверхности обуславливает низкие скорости травления (из-за лимитирования потока атомов фтора), но обеспечивает высокую анизотропию процесса (из-за маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [7, 8]) и селективность в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (из-за меньшей толщины полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [6, 8]). Таким образом, выбор фторуглеродного газа для достижения целей конкретного процесса требует понимания сути физико-химических явлений, определяющих кинетику процессов травления и полимеризации.

Характерной особенностью современной технологии РИТ является использование бинарных

плазмообразующих смесей, комбинирующих фторуглеродный газ с кислородом. Известно, что последний всегда способствует подавлению полимеризации за счет окисления полимеробразующих радикалов  $CF_x$  ( $x = 1, 2$ ) в соединения вида  $CF_xO$  ( $x = 1, 2$ ),  $CO$  и  $CO_2$  в объеме плазмы, а также окислительной деструкции (газификации) уже осажденной фторуглеродной полимерной пленки [3, 4]. Это существенно расширяет области применения фреонов с низкими  $z/x$  (например,  $C_4F_8$  или  $CHF_3$ ), при этом начальный состав смеси является дополнительным инструментом оптимизации выходных характеристик РИТ. В настоящее время, наиболее изученной в теоретическом плане является система  $CF_4 + O_2$ , для которой а) выявлены механизмы влияния кислорода на параметры электронной и ионной компонент плазмы; б) определены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарный состав газовой фазы; и в) установлена прямая причинно-следственная связь между немонотонным (с максимумом) изменением скорости травления кремния и концентрацией атомов фтора в плазме при варьировании начального состава смеси [9–12]. На этом фоне аналогичные данные для  $C_4F_8$  и  $CHF_3$  крайне малочисленны, при этом имеющиеся работы касаются, в основном, смесей с аргоном или кислородом фиксированного состава [13–18]. Наибольшую ценность, на наш взгляд, здесь имеет работа [18], в которой для смеси  $C_4F_8 + O_2$  изучено влияние содержания кислорода на состав плазмы, кинетику полимеризации и селективность травления в системе  $SiO_2/Si$ . В то же время, обсуждение результатов ограничивается лишь констатацией фактов и не обеспечивает понимания взаимосвязей между пара мерами газовой фазы и процессами на обрабатываемой поверхности. Кроме этого, данные различных авторов не согласуются по диапазонам исследованных условий, типам реакторов и способам возбуждения плазмы. Очевидно, что такая ситуация не обеспечивает возможностей адекватного сравнения эффекта кислорода на физико-химические свойства различных плазменных систем.

В нашей предшествующей работе [19] было проведено сравнительное исследование состава плазмы и кинетики РИТ кремния в смесях  $CF_4 + Ar + O_2$ ,  $CHF_3 + Ar + O_2$  и  $C_4F_8 + Ar + O_2$  при варьировании соотношения  $Ar/O_2$  и постоянном 50%-м содержании фторуглеродного компонента. Очевидно, что полученные результаты отражают лишь совокупный эффект плазмохимических процессов, протекающих в условиях недостатка кислорода. Кроме этого, анализ кинетики травления проводился с использованием расчетных концентраций атомов фтора, которые не были подтверждены экспериментом. С учетом вышесказанного, целью данной работы являлось

сравнительное исследование бинарных смесей  $CF_4 + O_2$ ,  $CHF_3 + O_2$  и  $C_4F_8 + O_2$ , начальный состав которых заведомо перекрывает режимы как недостатка, так и избытка кислорода. Основное внимание было уделено вопросам а) диагностики плазмы для получения данных по концентрациям плотностям потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность; и б) анализа кинетики и механизмов РИТ кремния в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Ранее в наших работах [19–21] было показано, что характер изменения данного параметра при постоянной температуре обрабатываемой поверхности позволяет достаточно надежно идентифицировать сторонние (за исключением концентрации реагирующих частиц) факторы, влияющие на эффективность гетерогенной химической реакции.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе планарного типа с цилиндрической ( $r = 13$  см,  $l = 16$  см) рабочей камерой из анодированного алюминия [20] при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Неизменными входными параметрами служили общий расход плазмообразующего газа ( $q = 40$  станд. см<sup>3</sup>/мин), его рабочее давление ( $p = 6$  мтор), мощность смещения ( $W_{dc} = 200$  Вт) и вкладываемая мощность ( $W = 700$  Вт), что соответствовало удельной мощности  $\sim 0.7$  Вт/см<sup>3</sup>. В качестве единственного варьируемого параметра выступал начальный состав плазмообразующей смеси, задаваемый парциальными расходами ее компонентов. Соответственно, увеличение  $q_{O_2}$  до 30 станд. см<sup>3</sup>/мин при пропорциональном снижении расхода фторуглеродного газа обеспечивало долю кислорода в смеси  $y_{O_2} = q_{O_2}/q$  в диапазоне 0–75%.

Подвергаемые травлению образцы в виде фрагментов пластин Si(100) размером  $\sim 2 \times 2$  см размещались в центральной части нижнего электрода. Последний был оборудован встроенной системой водяного охлаждения, позволяющей стабилизировать его температуру,  $T_S$ , за счет автоматического регулирования потока хладагента. Поверхность образцов была частично маскирована фоторезистом с толщиной слоя  $\sim 1.5$  мкм. Высоту ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей  $\Delta h$  измеряли профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). Значение времени травления  $\tau \sim 2$  мин выбиралось в пределах квазилинейного участка кинетической зависимости  $\Delta h = f(\tau)$ , отвечающего стационарному режиму процесса. В предварительных экспериментах было найдено также, что увеличение числа одновременно загружаемых образцов не при-

водит к снижению скорости травления  $R = \Delta h/\tau$  и не сопровождается заметными возмущениями электрофизических параметров плазмы. Таким образом, исследуемый нами режим травления однозначно отражает кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на кинетику плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации и активных частиц.

## 2.2. Диагностика плазмы

Для получения информации по влиянию начального состава смесей на параметры электронной и ионной компонент плазмы использовался двойной зонд Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась на основе известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления [22]. Результатами обработки являлись данные по температуре электронов ( $T_e$ ) и плотности ионного тока ( $J_+$ ). Для минимизации искажений ВАХ из-за полимеробразования на зондах была задействована система импульсной очистки рабочей поверхности зондов ионной бомбардировкой. Кроме этого, перед каждым измерением зонды дополнительно обрабатывались в плазме 50% Ag + 50% O<sub>2</sub> в течение ~2 мин. Эффективность процедуры очистки подтверждалась отсутствием принципиальных различий зондовых ВАХ, измеряемых последовательно в течение 5 мин после зажигания плазмы.

Величину отрицательного смещения на нижнем электроде,  $-U_{dc}$ , измеряли высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea).

Стационарные концентрации атомов фтора в объеме плазмы,  $n_F$ , определяли с использованием оптической эмиссионной спектроскопии в варианте актинометрии. Для этих целей в плазмообразующую смесь вводили 2 станд. см<sup>3</sup>/мин аргона, что соответствовало постоянному значению  $y_{Ar} = 4.8\%$ . В экспериментах использовалась аналитическая пара F 703.8 нм/Ag 750.4 нм, которая характеризуется отсутствием ступенчатых механизмов заселения возбужденных состояний, а также низкими временами их жизни, что позволяет пренебречь процессами не излучательной релаксации [23]. 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), а  $N_0 = p/k_B T_{gas}$  – общая концентрация частиц в реакторе при данной температуре га-

за,  $T_{gas}$ . В расчетах по ур. (1) использовалось постоянное значение  $T_{gas} = 600$  К, которое адекватно отражает реальную ситуацию в плазме CF<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>, возбуждаемой в реакторе подобной геометрии и при аналогичном уровне удельной мощности [24].

Актинометрический коэффициент  $C_{Ar}^F$  находили как отношение констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов, которые хорошо известны по литературным данным [23]. В работе [23] было показано также, что концентрации атомов фтора, найденные по описанной выше процедуре, удовлетворительно согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

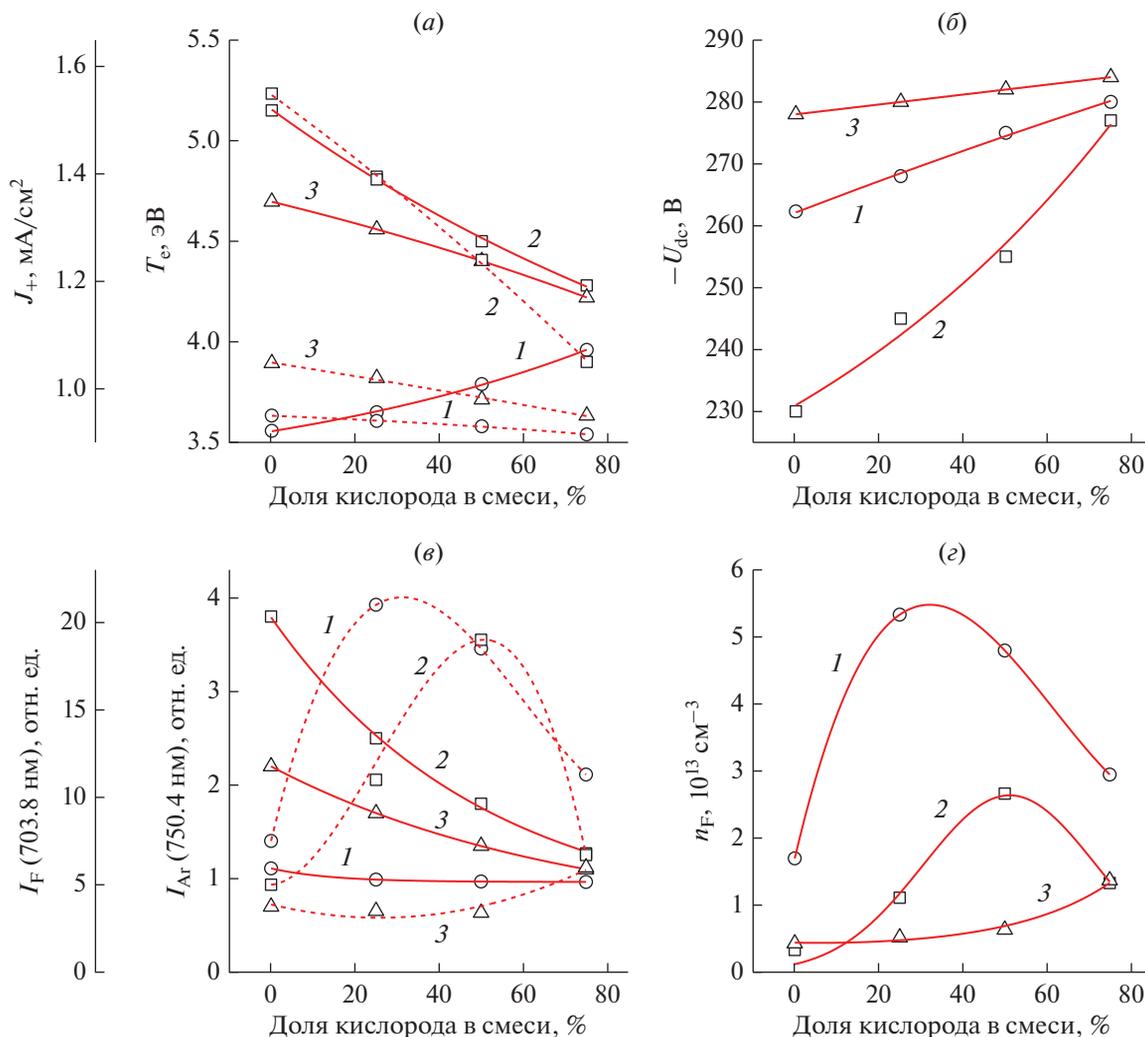
## 2.3. Анализ кинетики травления

Анализ кинетики травления кремния базировался на имеющихся данных по механизмам реактивно-ионных процессов в плазме фторуглеродных газов [6–8, 25–27]. С учетом обобщений, сделанных в наших работах [13, 19, 20, 28], можно полагать следующее:

1) В условиях, когда энергия ионной бомбардировки  $\varepsilon_i = e|-U_f - U_{dc}|$  (где  $U_f$  – плавающий потенциал [4]) превышает пороговую энергию распыления кремния (~30–40 эВ [4, 29]), наблюдаемая скорость травления может быть представлена суперпозицией физической ( $R_{phys}$ ) и химической ( $R_{chem}$ ) составляющих.

2) Скорость физического распыления кремния  $R_{phys} = Y_S \Gamma_+$ , где  $Y_S = f(\varepsilon_i)$  – коэффициент распыления (атом/ион) [29], и  $\Gamma_+ \approx J_+/e$  – плотность потока ионов.

3) Скорость химического взаимодействия кремния с атомами фтора  $R_{chem} = \gamma_R \Gamma_F$ , где  $\gamma_R$  – эффективная вероятность взаимодействия, и  $\Gamma_F \approx 0.25 n_F \sqrt{8RT_{gas}/\pi M_F}$  – плотность потока атомов фтора. В общем случае характер изменения  $\gamma_R$  при  $T_S \approx \text{const}$  зависит от кинетики адсорбционно-десорбционных процессов с участием активных частиц и продуктов взаимодействия. Так, например, симбатное изменение параметров  $\gamma_R$  и  $\sqrt{\varepsilon_i} \Gamma_+$  обычно указывает на ионную активацию химической реакции через очистку и/или образование активных центров, способных адсорбировать атомы фтора. Напротив, снижение  $\gamma_R$  при увеличении интенсивности ионной бомбардировки может свидетельствовать об ионно-стимулированной десорбции самих активных частиц, которые, таким образом, “исключаются” из химической реакции. Кроме этого, в условиях полимеробразующей плазмы, существенное влияние на  $\gamma_R$  оказывает толщина фторуглеродной поли-



**Рис. 1.** Параметры плазмы, определяющие потоки активных частиц на подвергаемую травлению поверхность в смесях  $CF_4 + O_2$  (1),  $CNF_3 + O_2$  (2) и  $C_4F_8 + O_2$  (3). На рис. а: температура электронов (сплошная линия + символы) и плотность ионного тока (пунктир + символы). На рис. б: отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности. На рис. в: интенсивности излучения линий Ag 750.4 нм (сплошная линия + символы) и F 703.8 нм (пунктир + символы). На рис. г: концентрация атомов фтора.

мерной пленки, которая затрудняет доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности. В результате реальная величина  $\Gamma_F$  на границе пленка/поверхность может быть ниже значения, определяемого концентрацией этих частиц в газовой фазе.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что интегральный эффект РИТ любого материала формируется как потоками активных частиц, приходящими из объема плазмы, так и кинетическими коэффициентами (выходами распыления), вероятностями химического взаимодействия, характеризующими гетерогенное взаимодействие этих частиц с атомами поверхности [2–4]. Поэтому для анализа кинетики травления с целью выявления доминирующих каналов

гетерогенного взаимодействия и их элементарных механизмов необходимы данные по электрофизическим параметрам и составу плазмы.

Сравнительный анализ электрофизических параметров и состава плазмы  $CF_4$ ,  $CNF_3$  и  $C_4F_8$  в отсутствии кислорода (в бинарных смесях с аргоном [13, 14, 20], либо в многокомпонентных системах, комбинирующих аргон и два фторуглеродных газа [20, 28]) являлся предметом детального рассмотрения в наших предшествующих работах. Поэтому ниже мы остановимся лишь на специфических эффектах, обусловленных физико-химическими процессами с участием кислорода. На рис. 1а, б представлены экспериментальные данные по влиянию доли кислорода на параметры электронной и ионной компонент плазмы. Эти результаты могут быть обобщены в виде следующих положений:

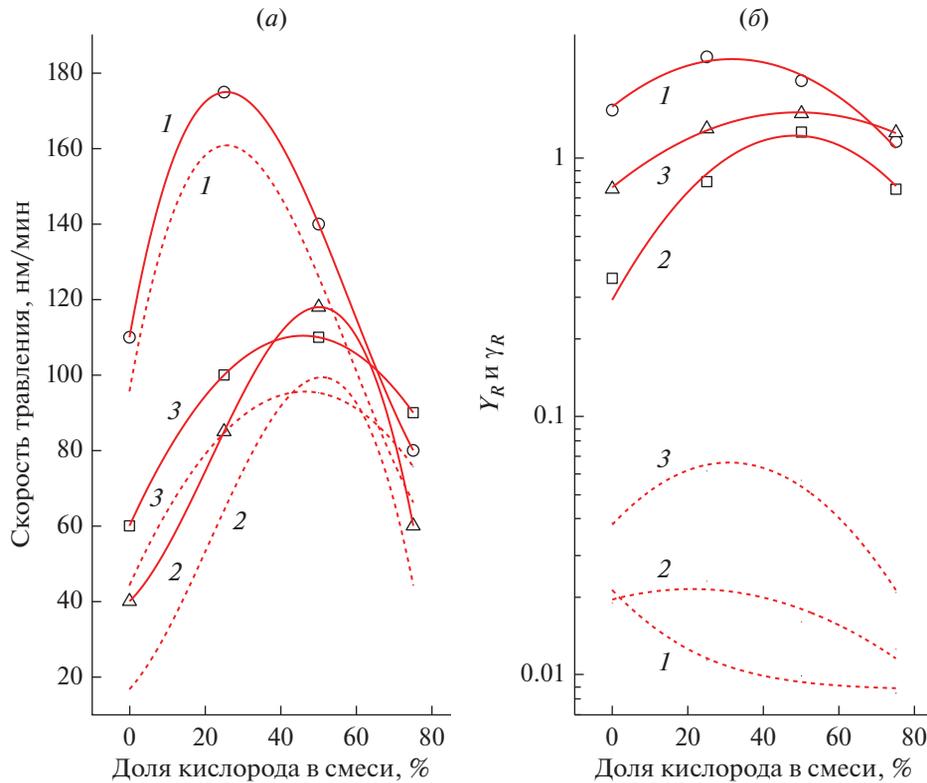
– Температура электронов (рис. 1а) демонстрирует незначительный рост в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  (3.6–4.0 эВ при 0–75%  $\text{O}_2$ ), но снижается в системах  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  (5.2–4.3 эВ при 0–75%  $\text{O}_2$ ) и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  (4.7–4.2 эВ при 0–75%  $\text{O}_2$ ). Последние два эффекта качественно подобны наблюдаемым ранее в смесях  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$  при варьировании соотношения  $\text{Ar}/\text{O}_2$  [19] и, по-видимому, имеют аналогичное объяснение. Причина здесь заключается в том, что рост  $y_{\text{O}_2}$  приводит к смене доминирующих нейтральных частиц ( $\text{HF}$  в плазме  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CF}_2$  в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8$  [13, 14, 28]) на более крупные молекулярные продукты плазмохимических реакций –  $\text{CFO}$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Очевидно, такая ситуация способствует увеличению интегральных потерь энергии электронами в процессах вращательного, колебательного и низкочастотного электронного возбуждения частиц газа. Растущая зависимость  $T_e = f(y_{\text{O}_2})$  объяснима лишь в том случае, если доминирующими (или, по крайней мере, значительно более существенными) компонентами плазмы с ростом  $y_{\text{O}_2}$  становятся атомы фтора. Это неизбежно приведет к снижению потерь энергии электронов из-за “энергетической прозрачности” атомарных частиц до первого потенциала электронного возбуждения.

– Плотность ионного тока (рис. 1а) монотонно снижается с ростом доли кислорода в смеси, демонстрируя менее резкую зависимость для смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  (0.95–0.92  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , что соответствует  $n_+ \sim 4.4 \times 10^{10}$ – $2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ) и более резкую для  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  (1.55–1.05  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , что соответствует  $n_+ \sim 5.1 \times 10^{10}$ – $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ). Аналогичным образом изменяется и плотность потока ионов на подвергаемую травлению поверхность ( $\Gamma_+ = 5.9 \times 10^{15}$ – $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ,  $9.7 \times 10^{15}$ – $6.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $6.6 \times 10^{15}$ – $5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ). По нашему мнению, универсальной причиной здесь является снижение суммарной частоты ионизации, которое имеет место либо из-за значительно более низкой константы скорости ионизации для доминирующих нейтральных частиц в условиях  $y_{\text{O}_2} > 0$  (например, для атомов фтора по сравнению с  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_3$  в плазме  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ) либо по причине снижения констант скоростей ионизации всех нейтральных компонентов из-за соответствующего изменения  $T_e$  (для систем  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$ ). Отметим также, что совокупный эффект от изменения температуры электронов и плотности плазмы в смесях  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  приводит к снижению частот процессов под действием электронного удара.

– Отрицательное смещение на нижнем электроде (рис. 1б) (а, следовательно, и на подвергаемой

травлению поверхности) в условиях  $W_{dc} = \text{const}$  всегда изменяется противоположно  $J_+$ . Причина этого заключается в том, что приходящие из объема плазмы ионы частично компенсируют избыточный отрицательный заряд, наведенный источником постоянной мощности. Соответственно, аналогичным образом изменяется и энергия ионов, бомбардирующих поверхность ( $\epsilon_i = 285$ – $303$  эВ для  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ,  $262$ – $302$  эВ для  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $307$ – $309$  эВ для  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ). В смесях  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  эффект изменения величины  $\sqrt{\epsilon_i}$  в количественном плане близок к аналогичному для  $\Gamma_+$ . Такая ситуация обуславливает близкое к постоянному значение параметра  $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+$  ( $1.0 \times 10^{17}$ – $9.9 \times 10^{17} \text{ эВ}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  и  $1.2 \times 10^{17}$ – $1.0 \times 10^{17} \text{ эВ}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  для  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ), характеризующего интенсивность ионной бомбардировки поверхности образца. Для смеси  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  ( $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+ = 1.6 \times 10^{17}$ – $1.1 \times 10^{17} \text{ эВ}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ) можно говорить о незначительном снижении интенсивности ионной бомбардировки с ростом содержания кислорода.

На рис. 1в показано влияние начального состава смесей на интенсивности излучения линий  $\text{Ar}$  750.4 и  $\text{F}$  703.8 нм. Очевидно, что характер зависимости  $I_{\text{Ar}} = f(y_{\text{O}_2})$  в условиях  $n_{\text{Ar}} = \text{const}$  определяется лишь изменением параметров электронной компоненты плазмы через функцию возбуждения  $k_{\text{Ar}}n_e$ , где  $k_{\text{Ar}}$  – константа скорости возбуждения. Из сравнения рис. 1а и 1в можно заключить, что результаты оптико-спектральной и зондовой диагностики плазмы находятся в полном согласии. Так, противоположные тенденции изменения температуры и концентрации электронов в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  обеспечивают  $k_{\text{Ar}}n_e \approx \text{const}$  (2.2–1.9  $\text{c}^{-1}$  при 0–75%  $\text{O}_2$ , в предположении  $n_e \approx n_+$ ), при этом величина  $I_{\text{Ar}}$  также изменяется крайне незначительно. Напротив, плазма  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  характеризуется максимальными изменениями условий возбуждения, что обеспечивает резкое снижение  $k_{\text{Ar}}n_e$  (8.1–2.7  $\text{c}^{-1}$  при 0–75%  $\text{O}_2$ ) и  $I_{\text{Ar}}$  при неизменной концентрации аргона в смеси. Резко немонотонный характер зависимостей  $I_{\text{F}} = f(y_{\text{O}_2})$  в смесях  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  и  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  отслеживает аналогичные изменения концентрации атомов фтора (рис. 1з). Ранее в наших работах [19, 20, 30] было показано, что рост  $n_{\text{F}}$  при увеличении содержания кислорода в этих системах является следствием различных реакционных механизмов. В частности, в смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  имеет место увеличение скорости генерации атомов фтора в объеме плазмы за счет протекающих процессов вида  $\text{CF}_x + \text{O}/\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CF}_{x-1}\text{O} + \text{F}$  и  $\text{CF}_x\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{CF}_{x-1}\text{O} + \text{F}$ . Напротив, система



**Рис. 2.** Кинетика реактивно-ионного травления кремния в смесях  $CF_4 + O_2$  (1),  $CHF_3 + O_2$  (2) и  $C_4F_8 + O_2$  (3). На рис. а: измеренные скорости травления (сплошная линия + символы) и расчетная скорость ионно-стимулированной химической реакции (пунктир). На рис. б: выход травления (сплошная линия + символы) и эффективная вероятность ионно-стимулированной химической реакции (пунктир).

$CHF_3 + O_2$  характеризуется резким снижением суммарной частоты гибели атомов по доминирующему механизму  $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$  [30]. Что касается смеси  $C_4F_8 + O_2$ , максимум концентрации атомов фтора достигается, по нашим оценкам, в области 80–85%  $O_2$ . Основываясь на данных работ [20, 28], можно предположить, что основной причиной здесь также является изменение кинетики гибели атомов из-за снижения скорости реакции  $C_2F_4 + F \rightarrow CF_2 + CF_3$ . Таким образом, объекты наших исследований существенно различаются по характеру зависимости  $n_F = f(y_{O_2})$  – как в количественно плане ( $CF_4 + O_2$  по сравнению с  $CHF_3 + O_2$ ), так и качественно ( $C_4F_8 + O_2$  по сравнению с двумя остальными).

На рис. 2а показано влияние начального состава смесей на скорость травления кремния в условиях постоянства давления газа и вкладываемой мощности. Максимальная скорость травления в отсутствие кислорода ожидаемо наблюдается в плазме тетрафторметана, которая, по сравнению с двумя другими объектами исследований, отличается а) минимальной полимеризационной способностью (в силу максимального значения  $F/C$ ); и б) максимальной концентрацией атомов фтора. Последний факт следует не только из дан-

ных рис. 1г, но имеет множественные подтверждения в работах по моделированию плазмы [19, 20, 28]. Можно видеть также, что во всех трех случаях зависимости  $R_{Si} = f(y_{O_2})$  имеют немонотонный (с максимумом) характер, при этом для смеси  $C_4F_8 + O_2$  отсутствует даже формальное согласие с изменением концентрации атомов фтора в объеме плазмы. Расчеты выхода травления  $Y_R = R_{Si}/\Gamma_+$  (рис. 2б) показали, что данная величина принимает не характерно высокие для чисто физического процесса значения при  $\epsilon_i \sim 300$  эВ, а также не коррелирует с изменением энергии ионной бомбардировки. Таким образом, в данном случае можно говорить о так называемом “химическом распылении”, когда объектом распыления служат частично или полностью фторированные атомы кремния. Высокие абсолютные значения  $Y_R$  здесь обеспечиваются снижением пороговой энергии распыления, при этом немонотонность изменения  $Y_R$  является следствием зависимости от скорости фторирования. Все это косвенно свидетельствует о том, что основным механизмом травления является химическое взаимодействие кремния с атомами фтора.

Для уточнения механизма травления мы провели оценку скорости физического распыления

кремния  $R_{\text{phys}} = Y_S \Gamma_+$  ( $Y_S \approx 0.18-0.29$  атом/ион при 200–300 эВ [29]), а затем определили химическую составляющую скорости как  $R_{\text{chem}} = R_{\text{Si}} - R_{\text{phys}}$ . На основании данных рис. 2а можно заключить, что а) величина  $R_{\text{chem}}$  всегда составляет не менее 70% от наблюдаемой скорости травления (за исключением  $\sim 45\%$  в плазме чистого  $\text{CHF}_3$ ); б) именно  $R_{\text{chem}}$  определяет немонотонные изменения наблюдаемых скоростей травления во всех трех смесях; и в) отсутствие согласия между характером зависимости  $R_{\text{chem}} = f(y_{\text{O}_2})$  и монотонным изменением концентрации (а, следовательно, и плотности потока) атомов фтора в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  может обеспечиваться только непостоянством эффективной вероятности взаимодействия  $\gamma_R$ . В реальности величина  $\gamma_R$  не является постоянной во всех трех смесях (рис. 2б), что указывает на наличие сторонних факторов, влияющих на кинетику гетерогенной химической реакции. Анализ этих факторов на основе простейшего механизма, включающего стадии адсорбции атомов фтора на поверхности кремния R1:  $\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{s.})$ , собственно химической реакции R2:  $\text{Si}(\text{s.}) + x\text{F}(\text{s.}) \rightarrow \text{SiF}_x(\text{s.})$  и десорбции продуктов в газовую фазу R3:  $\text{SiF}_x(\text{s.}) \rightarrow \text{SiF}_x$ , приводит к следующим заключениям:

– Монотонное снижение  $\gamma_R$  в плазме  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  определенно не может быть вызвано ни ионным “торможением” R1 из-за инициирования обратного процесса R4:  $\text{F}(\text{s.}) \rightarrow \text{F}$ , ни эффектами, связанными с изменением толщины фторуглеродной полимерной пленки. Помимо упомянутого выше условия  $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+ \approx \text{const}$ , причинами этого являются а) низкая полимеризационная способность тетрафторметана в условиях  $\epsilon_i > 200$  эВ, которая не обеспечивает толщин пленок, достаточных для лимитирования потока атомов фтора [4–6]; и б) снижение концентраций полимеробразующих радикалов  $\text{CF}_x$  ( $x = 1, 2$ ) [9–11], что в совокупности с увеличением плотности потока атомов кислорода неизбежно уменьшает количество остаточного полимера на обрабатываемой поверхности. Очевидно, что результатом этих процессов должно быть увеличение, а не снижение эффективной вероятности взаимодействия. По нашему мнению, наиболее реалистичным механизмом здесь является конкурентная адсорбция атомов кислорода R5:  $\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{s.})$  с последующим развитием в виде R6:  $\text{Si}(\text{s.}) + x\text{O}(\text{s.}) \rightarrow \text{SiO}_x(\text{s.})$ . Известно, что химическая реакция между окисленным кремнием и атомами фтора обеспечивается реакцией R2, что требует ионного инициирования в виде R7:  $\text{SiO}_x(\text{s.}) \rightarrow \text{Si}(\text{s.}) + x\text{O}$  [4]. Таким образом, комбинация растущей скорости R6 и постоянной R7 приводит к увеличению степени окисления поверхности и снижению свободных центров ад-

сорбции для атомов фтора. Это снижает вероятность как R1, так и всей цепочки химических превращений, приводящих к газификации атомов кремния. К аналогичным выводам пришли и авторы работ [31, 32] при экспериментальном и теоретическом исследовании механизма травления кремния в плазме смеси  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ .

– Немонотонное (с максимумом при 30–40%  $\text{O}_2$ ) изменение  $\gamma_R$  в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2$  является, по-видимому, следствием высокой полимеризационной способности данной системы. Логично предположить, что при  $y_{\text{O}_2} < 30\%$  на поверхности кремния формируется толстая сплошная полимерная пленка, затрудняющая доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности. С ростом доли кислорода в смеси толщина пленки снижается (что имеет экспериментальное подтверждение по данным работы [18]), а вероятность R1 увеличивается за счет более быстрого роста плотности потока атомов фтора на границе полимер/кремний по сравнению с  $\Gamma_F$ . В условиях  $y_{\text{O}_2} > 40\%$  тонкая пленка теряет свои маскирующие свойства, при этом плотность потока атомов кислорода становится сравнимой с аналогичной величиной для атомов фтора. Это интенсифицирует рассмотренные выше механизмы, связанные с окислением поверхности кремния и приводящие к снижению  $\gamma_R$ . Таким образом, наличие максимума на зависимости  $\gamma_R = f(y_{\text{O}_2})$  фактически обусловлено конкуренцией различных гетерогенных процессов, оказывающих противоположный эффект на  $\gamma_R$ .

– Относительно слабые изменения  $\gamma_R$  в плазме  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  в целом не противоречат предложенному выше конкурентному механизму. Так, участок слабого роста  $\gamma_R$  при  $y_{\text{O}_2} < 20\%$  явно отражает меньшую полимеризационную способность трифторметана по сравнению с  $\text{C}_4\text{F}_8$  [7, 8, 13], при этом близкие абсолютные значения  $\gamma_R$  в системах  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  и  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  при  $y_{\text{O}_2} \sim 75\%$  согласуются с близкими концентрациями и плотностями потоков атомов кислорода [19, 20].

Очевидно, что предложенные выше механизмы гетерогенного взаимодействия не имеют прямо экспериментального подтверждения и, таким образом, могут рассматриваться лишь как один из возможных вариантов. В то же время, они адекватно объясняют экспериментальные данные по кинетике травления, а также по ряду косвенных признаков согласуются с результатами предшествующих работ по моделированию плазмы [19, 20]. В частности, на основании расчетных данных по составу плазмы из работы [20] можно заключить, что в смесях с высоким содержанием кислорода (т.е. в условиях, когда влиянием полимерной пленки на кинетику R1 можно пренебречь) выполняется правило “чем больше концентрация

атомов кислорода, тем меньше  $\gamma_R$ ". По нашему мнению, это свидетельствует в пользу "окислительного" механизма снижения эффективной вероятности химической реакции кремния с атомами фтора. Тем не менее, окончательное выяснение данного вопроса требует исследований химического состава поверхности для подтверждения корреляции между содержанием кислорода в смеси и концентрацией окисленных форм кремния.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора и кинетики реактивно-ионного травления кремния в смесях  $CF_4 + O_2$ ,  $CHF_3 + O_2$  и  $C_4F_8 + O_2$  при варьировании содержания кислорода в диапазоне 0–75%. По результатам диагностики плазмы установлено, что а) добавка кислорода всегда сопровождается изменениями характеристик ионной компоненты плазмы, приводящими к снижению интенсивности ионной бомбардировки; и б) немонотонное (с максимумом) поведение концентрации атомов фтора имеет место лишь в смесях  $CF_4 + O_2$  и  $CHF_3 + O_2$ . Показано, что доминирующим механизмом травления кремния во всех трех смесях является химическая реакция  $Si + xF \rightarrow SiF_x$ , скорость которой имеет максимум в области ~20%  $O_2$  для плазмы  $CF_4 + O_2$  и ~50%  $O_2$  для систем  $CHF_3 + O_2$  и  $C_4F_8 + O_2$ . Наличие такого эффекта для смеси  $C_4F_8 + O_2$  не согласуется с поведением плотности потока атомов фтора, но обусловлено немонотонным изменением вероятности взаимодействия. Наиболее вероятной причиной здесь является конкуренция процессов снижения толщины фторуглеродной полимерной пленки (что интенсифицирует реакцию травления за счет облегчения доступа атомов фтора к поверхности кремния) и окисления поверхности атомами кислорода (что ингибирует реакцию травления из-за снижения доли доступных центров адсорбции для атомов фтора).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00216, <https://rscf.ru/project/22-29-00216/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., H. Brader S.J.* Dry etching for VLSI. N.Y.: Plenum Press, 1991.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Process Technology. N.Y.: Lattice Press, 2000.
3. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Techn. A. 1998. V. 16. P. 87–95.
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. V. 94. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
7. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S., Dalton T.J.* Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 53–60.
8. *Schaepkens M., Standaert T.E.F.M., Rueger N.R., Sebel P.G.M., Oehrlein G.S., Cook J.M.* Study of the  $SiO_2$ -to- $Si_3N_4$  etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the  $SiO_2$ -to-Si mechanism // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 26–37.
9. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled  $CF_4/O_2$  discharges // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 063303 (1–9).
10. *Plumb I.C., Ryan K.R.* A model of the chemical processes occurring in  $CF_4/O_2$  discharges used in plasma etching // Plasma Chem. Plasma Process. 1986. V. 6. P. 205–230.
11. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the Control of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in  $CF_4 + O_2 + Ar$  Gas Mixture by  $CF_4/O_2$  and  $O_2/Ar$  Mixing Ratios // Plasma Chem. Plasma Process. 2017. V. 37. P. 1445–1462.
12. *Mogab C., Adams A., Flamm D.* Plasma Etching of Si and  $SiO_2$  – The Effect of Oxygen Additions to  $CF_4$  Plasmas // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3796–3803.
13. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 3. P. 157–165.
14. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in  $CHF_3 + Ar$  and  $C_4F_8 + Ar$  Plasma Mixtures // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 2. P. 119–127.
15. *Kokkoris G., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.* A global model for  $C_4F_8$  plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195211 (1–12).
16. *Rauf S., Ventzek P.L.* Model for an inductively coupled  $Ar/c-C_4F_8$  plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14–23.
17. *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. V. 26. P. 075005.
18. *Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M.* Effects of Ar and  $O_2$  additives on  $SiO_2$  etching in  $C_4F_8$ -based plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 284–293.
19. *Lim N., Efremov A., Kwon K.-H.* A comparison of  $CF_4$ ,  $CHF_3$  and  $C_4F_8 + Ar/O_2$  Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications // Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1671–1689.
20. *Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H.* On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching ki-

- netics for silicon-based thin films ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // *Materials*. 2021. V. 14. P. 1432(1–27).
21. Lee B.J., Efremov A., Nam Y., Kwon K.-H. Plasma parameters and silicon etching kinetics in  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{O}_2 + \text{Ar}$  gas mixture: Effect of component mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2020. V. 40. P. 1365–1380.
  22. Shun'ko E.V. *Langmuir Probe in Theory and Practice*, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
  23. Lopaev D.V., Volynets A.V., Zyryanov S.M., Zotovich A.I., Rakhimov A.T. Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 075202(1–17).
  24. Cunge G., Ramos R., Vempaire D., Touzeau M., Neijbauer M., Sadeghi N. Gas temperature measurement in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , and  $\text{HBr}$  inductively coupled plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2009. V. 27. №. 3. P. 471–478.
  25. Coburn J.W. *Plasma etching and reactive ion etching*. N.Y.: AVS Monograph Series, 1982.
  26. Derkach V.P., Bagrii I.P., Chechko G.A. Modeling of plasma etching in microelectronics // *Cybern. Syst. Anal.* 1990. V. 26. P. 653–663.
  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.
  28. Efremov A., Son H.J., Choi G., Kwon K.-H. On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures // *Vacuum*. 2022. V. 206. P. 111518(1–10).
  29. Seah M.P., Nunney T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. № 25. P. 253001(1–24).
  30. Efremov A., Bashmakova D., Kwon K.-H. Features of plasma composition and fluorine atom kinetics in  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$  gas mixture // *ChemChemTech*. 2023. V. 66. № 1. P. 48–55.
  31. d'Agostino R., Flamm D.L. Plasma etching of Si and  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SF}_6\text{--O}_2$  mixtures // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. P. 162–167.
  32. Knizikevicius R. Simulations of Si and  $\text{SiO}_2$  Etching in  $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  Plasma // *Acta Physica Polonica A*. 2010. V. 117. № 3. P. 478–483.