

УДК 537.525

О ВЛИЯНИИ МАЛЫХ ДОБАВОК F_2 , H_2 И HF НА КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ТЕТРАФТОРМЕТАНА

© 2023 г. А. М. Ефремов^{1, 2, *}, С. А. Смирнов^{1, 2}, В. Б. Бетелин²¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия²ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Проведено сравнительное исследование эффекта малых (до 20%) замещающих добавок F_2 , H_2 и HF на кинетику и стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме 50% CF_4 + 50% Ar в условиях, типичных для процессов реактивно-ионного травления кремния и его соединений. Показано, что варьирование соотношений CF_4/F_2 и CF_4/H_2 приводит к противоположным, взаимосвязанным и неаддитивным изменениям концентраций атомов фтора и фторуглеродных радикалов. Это обеспечивает широкие диапазоны регулирования скорости травления и полимеризационной способности при минимальном возмущении параметров электронной и ионной компоненты плазмы. Напротив, соотношение CF_4/HF отличается минимальным влиянием на скорость поверхностной полимеризации, но заметно изменяет концентрацию атомов фтора. Таким образом, имеет место селективное воздействие на скорость гетерогенной химической реакции.

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

DOI: 10.31857/S0544126923700540, **EDN:** QCCCCRC

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы различной природы нашли широкое применение в процессах реактивно-ионного травления (РИТ) кремния и его соединений при производстве изделий микро- и нанoeлектроники [1–3]. По результатам многочисленных исследований было установлено, что выходные характеристики РИТ (скорость, анизотропия, селективность по отношению к выше- и нижележащим слоям формируемой структуры) в значительной степени зависят от полимеризационной способности плазмообразующего газа, которая определяется отношением числа атомов фтора к числу атомов углерода (F/C) в исходной молекуле [4–8]. Газы с низкой полимеризационной способностью (высокими значениями F/C , например – CF_4) не обеспечивают формирования толстой сплошной полимерной пленки, лимитирующей доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности. Поэтому соответствующие процессы РИТ характеризуются минимальными остаточными загрязнениями поверхности и высокими скоростями, но отличаются низкой селективностью в системе SiO_2/Si и формируют близкий к изотропному профиль травления кремния [4, 6].

Напротив, высокая полимеризационная способность (низкие значения F/C) ограничивает скорость РИТ (из-за снижения плотности потока атомов фтора на границе полимер/обрабатываемая поверхность), но обеспечивает анизотропное травление и высокую селективность в системе SiO_2/Si . Причинами последних эффектов являются маскирование боковых стенок формируемого рельефа [1, 5–7] и меньшая толщина полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [6–8]. Таким образом, достижение желаемых выходных характеристик РИТ в различных процессах требует либо осознанного выбора различных фторуглеродных газов, либо возможности регулирования полимеризационной способности для данного фторуглеродного газа. Вторая задача обычно решается использованием многокомпонентных газовых смесей, в которых основной фторуглеродный компонент комбинируется с аргоном, кислородом или другим фторуглеродным газом, отличающимся по параметру F/C . Очевидно, что необходимыми условием здесь является понимание сути физико-химических явлений, определяющих кинетику процессов травления и полимеризации.

Ранее в наших работах было проведено детальное изучение физико-химических свойств плазмы в смесях CF_4 с аргоном и другими фторуглеродными газами, отличающимися от тетрафторметана по параметру F/C [9–11]. Совместное использование методов диагностики и моделирования плазмы позволило а) установить взаимосвязи между условиями возбуждения плазмы (давление газа, вкладываемая мощность) и кинетикой плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации активных частиц при фиксированном соотношении компонентов смеси; б) выявить механизмы влияния начального состава смеси на концентрации атомов фтора и полимеробразующих радикалов; и в) провести анализ кинетики реактивно-ионного травления в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Принципиальным результатом этих исследований является вывод о том, что начальный состав смеси является действенным инструментом регулирования баланса травления/полимеризации и существенно влияет на выходные характеристики РИТ. В то же время, из анализа литературных данных можно заключить, что не все плазмообразующие смеси на основе CF_4 получили достаточно внимания и/или исследованы в степени, достаточной для понимания механизмов наблюдаемых эффектов. В частности, в работах по смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ [12–14] было показано, что увеличение доли водорода приводит к снижению концентрации атомов фтора, увеличивает концентрацию фторуглеродных радикалов и молекул HF , а также влияет на кинетику травления Si и SiO_2 через изменение толщины и химического состава осаждаемой полимерной пленки. Хотя на качественном уровне многое объясняется иницированием процессов вида $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$ и $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, полноценный кинетический анализ до сих пор отсутствует. Кроме этого, совершенно не изученными являются смеси $\text{CF}_4 + \text{F}_2$ и $\text{CF}_4 + \text{HF}$. Логично предположить, что первая из них способна, как минимум, обеспечить эффективное регулирование концентрации атомов фтора, а вторая будет характеризоваться такой же совокупностью процессов, как и система $\text{CF}_4 + \text{H}_2$. Очевидно, что выявление потенциала и областей применения этих смесей для целей РИТ требует дополнительных исследований.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование влияния малых (до 20%) замещающих добавок F_2 , H_2 и HF на кинетику и концентрации нейтральных частиц (атомов фтора, фторуглеродных радикалов) в плазме 50% $\text{CF}_4 + 50\%$ Ar. Основное внимание было уделено вопросам а) идентификации механизмов процессов, определяющих химическую активность и полимеризационную способность плазмы; и б) выявления диапазонов регулирования данных параметров в

условиях постоянства давления газа и вкладываемой мощности. Акцент на малые добавки обусловлен желанием минимизировать (в предельном случае — исключить) влияние начального состава смеси на параметры электронной и ионной компонент плазмы. По нашему мнению, это позволит корректировать результат РИТ только за счет химической составляющей, без критического возмущения существующих технологических режимов.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения данных по составу плазмы использовалась 0-мерная (глобальная) кинетическая модель, оперирующая величинами, усредненными по объему реактора [9–11]. Кинетическая схема (набор реакций и констант скоростей) была заимствована из предшествующих работ по моделированию плазмы тетра- и трифторметана [11, 15–17]. Сокращенный вариант с использованием обобщенных уравнений реакций приведен в табл. 1. В качестве исходных предпосылок мы полагали, что малые (до 20%) замещающие добавки молекулярных газов к тетрафторметану не возмущают теплового баланса реактора, не оказывают принципиального влияния на кинетику процессов образования и гибели заряженных частиц, а также не изменяют доминирующих каналов потерь энергии электронов. Поэтому в качестве входных параметров модели использовались постоянные значения температуры электронов (T_e), плотности ионного тока (J_+), температуры газа (T_g) и эффективной (усредненной по типам частиц) молярной массы ионов (M_i). Соответствующие данные были взяты из нашей работы [11] для плазмы смеси 50% $\text{CF}_4 + 50\%$ Ar, возбуждаемой в цилиндрическом ($r = 13$ см, $l = 16$ см) реакторе индукционного типа от источника 13.56 МГц при давлении $p = 6$ мтор и вкладываемой мощности $W = 700$ Вт (~ 0.7 Вт/см³). В частности, величины $T_e = 3.6$ эВ и $J_+ = 1.25$ мА/см² получены при диагностике плазмы двойным зондом Лангмюра и последующей обработке измеренных вольт-амперных характеристик на основе известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления [4, 18]. Значение $T_g = 600$ К отражает результаты экспериментальных измерений данного параметра в плазме чистого CF_4 [19], приведенные к актуальным значениям давления и плотности мощности. И, наконец, $M_i \approx 52$ является результатом оценки по соотношению $M_i \approx (y_{\text{CF}_3^+}/M_{\text{CF}_3^+} + y_{\text{Ar}^+}/M_{\text{Ar}^+})^{-1}$, где M_{X^+} и y_{X^+} — молярные массы и доли доминирующих ионов газов-компонентов смеси внутри суммарной концентрации n_+ . Преобладание гетерогенной рекомбинации ионов позволяет пола-

Таблица 1. Набор процессов для моделирования кинетики нейтральных частиц в плазме смесей CF₄ + F₂, CF₄ + H₂ и CF₄ + HF

Реакция			Реакция		
		k			k
1.	CF _x + e → CF _{x-1} + F + e	$f(T_e)$	20.	CH + F → C + HF	$f(T_g)$
2.	CF _x + e → CF _{x-1} ⁺ + F + 2e	$f(T_e)$	21.	CH + F → CF + H	$f(T_g)$
3.	F ₂ + e → 2F + e	$f(T_e)$	22.	CH + H → C + H ₂	$f(T_g)$
4.	CHF _x + e → CF _{x-1} + F + e	$f(T_e)$	23.	C → C(s)	$f(\gamma)$
5.	CHF _x + e → CF _{x-1} ⁺ + F + 2e	$f(T_e)$		C(s) + F → CF	
6.	CHF _x + e → CF _x + H + e	$f(T_e)$		C(s) + H → CH	
7.	CHF _x + e → CF _x ⁺ + H + 2e	$f(T_e)$	24.	CF _x → CF _x (s)	$f(\gamma)$
8.	CHF _x + e → CF _{x-1} + HF + e	$f(T_e)$		CF _x (s) + F → CF _{x+1}	
9.	CH + e → C + H + e	$f(T_e)$		CF _x (s) + H → CHF _x	
10.	H ₂ + e → 2H + e	$f(T_e)$	25.	F → F(s)	$f(\gamma)$
11.	HF + e → H + F + e	$f(T_e)$		F(s) + CF _x → CF _{x+1}	
12.	F ₂ + CF _x → CF _{x+1} + F	$f(T_g)$		F(s) + F → F ₂	
13.	CF _x + F → CF _{x+1}	$f(T_g)$		F(s) + H → HF	
14.	F ₂ + H → HF + F	$f(T_g)$	26.	CH → CH(s)	
15.	H ₂ + F → HF + H	$f(T_g)$		CH(s) + F → CHF	
16.	CF _x + H → CF _{x-1} + HF	$f(T_g)$	27.	H → H(s)	$f(\gamma)$
17.	CHF _x + F → CF _x + HF	$f(T_g)$		H(s) + CF _x → CHF _x	
18.	CHF _x + H → CHF _{x-1} + HF	$f(T_g)$		H(s) + H → H ₂	
19.	CH + HF → CF + H ₂	$f(T_g)$		H(s) + F → HF	

гать $y_{X^+} \sim k_{iz} y_X / \sqrt{1/M_{X^+}}$, где y_X — доля соответствующего газа в плазмообразующей смеси, а $k_{iz} = f(T_e)$ — константа скорости ионизации его частиц электронным ударом. В качестве переменного входного параметра выступала доля F₂, H₂ или HF в плазмообразующей смеси y , увеличение которой в условиях $p = \text{const}$ предусматривало пропорциональное снижение содержания CF₄.

Алгоритм моделирования кинетики нейтральных частиц базировался на системе типовых допущений, используемых при описании физики и химии индукционных ВЧ-разрядов низкого ($p < 20$ мтор) давления [11, 16, 17]. В частности, полагалось, что:

1) Низкая электроотрицательность плазмы обеспечивает условие квазинейтральности в виде $n_e \approx n_+$, где n_e — концентрация электронов. Согласно данных работ [10, 11], величина n_+ связана с измеренной плотностью ионного тока как

$$n_+ \approx \frac{J_+}{0.61e\sqrt{eT_e/m_i}}, \quad (1)$$

где $m_i = M_i/N_A$ и $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ — число Авогадро.

2) Высокая степень ионизации газа ($n_+/N > 10^{-4}$, где $N = p/k_B T_g$ — общая концентрация частиц при температуре T_g) обуславливает существенный вклад равновесных электрон-электронных соударений в формирование функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Такая ситуация допускает использование максвелловской аппроксимации ФРЭЭ для описания кинетики процессов под действием электронного удара (R1–R11), при этом константы скоростей могут быть найдены по соотношениям вида $k = AT_e^B \exp(-C/T_e)$ [16, 17].

3) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов описывается кинетическим уравнением первого порядка по концентрации частиц в газовой фазе. Соответственно, константы скоростей процессов R23–R27 для частиц молярной массы M и характеризующихся вероятностью рекомбинации γ [16, 20, 21] могут быть определены как $k \approx (r + l) v_T \gamma / 2rl$, где $v_T = (8RT_g/\pi M)^{1/2}$ — скорость хаотического теплового движения.

Выходными параметрами модели служили скорости процессов образования и гибели частиц, их

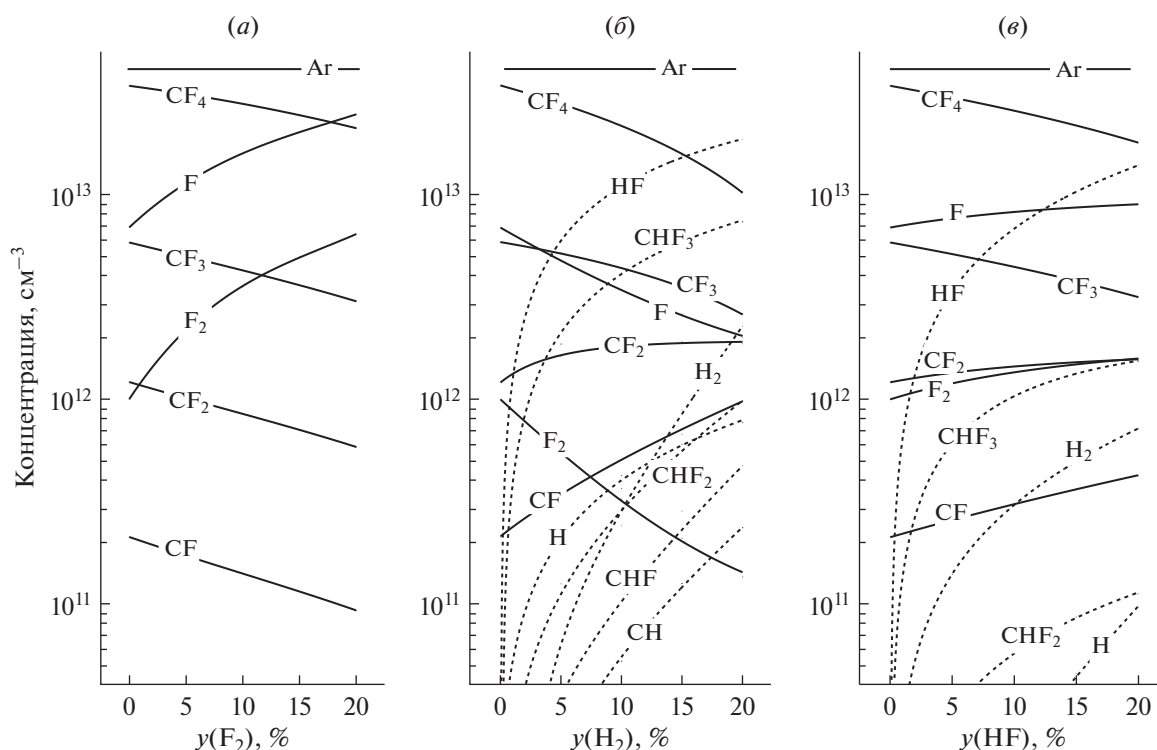


Рис. 1. Состав плазмы в смесях $\text{CF}_4 + \text{F}_2$ (а), $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ (б) и $\text{CF}_4 + \text{HF}$ (в) при варьировании содержания второго газа. Пунктирные линии на рис. б) и в) выделяют водородсодержащие частицы.

концентрации и плотности потоков на обрабатываемую поверхность. Анализ влияния начального состава смесей на кинетику поверхностной полимеризации основывался на имеющихся данных по механизмам реактивно-ионных процессов в полимеробразующей плазме [5, 6, 22–24]. В частности, полагалось, что формирование фторуглеродной полимерной пленки обеспечивается радикалами CH_yF_z с $y + z \leq 2$, при этом вероятность полимеризации возрастает в условиях дефицита атомов фтора. Поэтому изменение скорости осаждения полимера (и его толщины, в условиях постоянства интенсивности ионной бомбардировки) может быть отслежено отношением $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_{\text{F}}$, где Γ_{pol} — суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов. Ранее в наших работах [9–11] было показано, что данный подход обеспечивает адекватное описание общих черт и особенностей физико-химических свойств плазмы различных фторуглеродных газов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе кинетики нейтральных частиц в плазме $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ были подтверждены все особенности данной системы, известные по результатам предшествующих работ [9, 11, 16]. В частности, было найдено, что основными фторсодержащи-

ми компонентами газовой фазы являются исходные молекулы CF_4 , радикалы CF_3 и атомы F, при этом ступенчатый характер R1 обеспечивает выполнение условия $n_{\text{CF}_x} > n_{\text{CF}_{x-1}}$ (рис. 1). Определяющий (~80%) вклад в скорость образования атомов фтора вносит диссоциация CF_x ($x = 3, 4$) по механизмам R1 и R2, при этом ~10% обеспечивается реакцией R14. Причиной последнего эффекта являются высокая константа скорости R14 ($\sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$, по сравнению с $\sim 6.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для R1 и $\sim 1.1 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ для R2 при $x = 4$) и значительная концентрация молекул F_2 из-за их эффективного образования при гетерогенной рекомбинации атомов. Соответственно, совокупность гетерогенных процессов $2\text{F} \rightarrow \text{F}_2$ (R25) и $\text{F} + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$ (R24, R25) является доминирующим каналом гибели атомарного фтора.

Замещение CF_4 на F_2 сопровождается пропорциональным снижением концентрации молекул CF_4 (в ~1.6 раза при 0–20% F_2), но вызывает неаддитивные изменения концентраций атомов фтора и радикалов CF_x (рис. 1а). Более резкое (по сравнению с эффектом разбавления) снижение n_{CF_x} (в ~1.9 раза для CF_3 и в ~2.3 раза для CF) связано с увеличением скоростей их гибели по R12, при этом наблюдаемые количественные эффекты не согласуются с более значимыми различиями соответ-

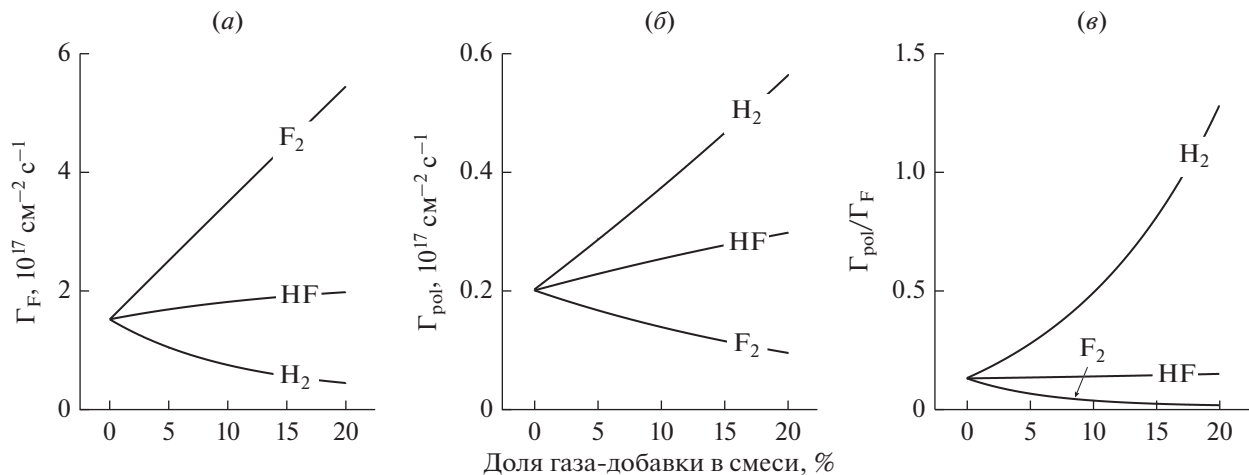


Рис. 2. Плотности потока атомов фтора (а), полимеробразующих радикалов (б) и их отношение (в), характеризующее скорость осаждения и толщину фторуглеродной полимерной пленки, в плазме смесей CF₄ + F₂, CF₄ + H₂ и CF₄ + HF при варьировании содержания второго газа.

ствующих значений k_{12} (6.3×10^{-14} см³/с для $x = 3$ и 4.0×10^{-12} см³/с для $x = 1$). Причина здесь заключается в том, что менее насыщенные радикалы характеризуются более высокими вероятностями гетерогенной рекомбинации [16, 17, 20] и, как следствие, отличаются меньшей чувствительностью суммарной частоты гибели к изменению кинетики R12. Резкий рост концентрации атомов фтора (в ~ 3.6 раза при 0–20% F₂) является следствием двух факторов, а именно а) увеличения суммарной частоты образования в процессах электронного удара ($k_1 + k_2$) $n_{CF_x} + 2k_{14}n_{F_2}$ (2.7×10^4 – 4.1×10^4 с⁻¹ при 0–20% F₂) по причине $k_{14} \gg k_1 + k_2$; и б) снижения скорости гибели по доминирующим каналам $F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$ (R24, R25). Аналогичное изменение плотности потока атомов фтора (рис. 2а) означает рост химической активности плазмы по отношению к гетерогенным стадиям процесса травления, при этом уменьшение величины $\Gamma_{pol} = \Gamma_{CF} + \Gamma_{CF_2}$ (в ~ 2.1 раза при 0–20% F₂, см. рис. 2б) обеспечивает резкое снижение скорости полимеризации (рис. 2в). На основании данных работ [10, 25–27] можно заключить, что описанные выше эффекты изменения состава плазмы и плотностей потоков частиц являются характерными для смесей тетрафторметана с кислородом. В частности, общеизвестным является тот факт, что добавка O₂ также способствует росту концентрации атомов фтора [25, 26], снижает концентрацию фторуглеродных радикалов [25, 27] и подавляет полимеризацию, в том числе — за счет химического травления (окислительной деструкции) осажденного полимера [25]. В то же время, использование бескислородных систем имеет ряд технологических преимуществ. Наиболее очевидными, на наш взгляд, являются

а) увеличение стойкости фоторезистивных масок; и б) отсутствие окисления поверхности, которое в ряде случаев приводит к ингибированию процесса травления. Так, в работах [10, 28] было показано, что добавка кислорода к CF₄ и SF₆ снижает эффективную вероятность взаимодействия атомов фтора с кремнием.

Замещение CF₄ на H₂ привносит в газовую фазу атомы водорода (как продукт диссоциации молекул H₂ по R10) и инициирует дополнительные каналы вида $CF_x + H \rightarrow CHF_x$ внутри R24 и R27, приводящие к образованию радикалов CHF_x. Так как в отсутствии H₂ основным фторуглеродным радикалом является CF₃, в качестве доминирующего продукта R24 и R27 ожидаемо выступает CHF₃ (рис. 1б). Кроме этого, группа атомно-молекулярных процессов R14–R18 обеспечивает эффективную конверсию F₂, CF_x ($x = 1$ –3) и CHF_x ($x = 1$ –3) в молекулы HF, что приводит к выполнению условия $n_{HF} > n_{CF_4}$ при содержании водорода в смеси более 15%. Необходимо отметить, что константы скоростей R17 и R18 увеличиваются примерно на порядок величины при переходе от более насыщенных к менее насыщенным исходным частицам (например, $k_{17} \sim 3.0 \times 10^{-12}$ см³/с для $x = 3$ vs. $\sim 3.2 \times 10^{-11}$ см³/с для $x = 2$ и 1). Таким образом, преимущественная генерация радикалов с низкими x увеличивает концентрации CF и CF₂, но не изменяет тенденции к снижению для n_{CF_3} . Последняя величина следует изменению суммарной скорости образования CF₃ по R1 и R2, определяемой уменьшением содержания тетрафторметана в плазмообразующей смеси. В результате имеет место увеличение суммарной концентрации полимеробразующих частиц и плотности их потока на

обрабатываемую поверхность (рис. 2б). Еще одним принципиальным моментом является тот факт, что частота гибели атомов фтора в паре R15 + R17 превышает совокупный эффект от группы гетерогенных процессов R23—R27. Поэтому добавка водорода приводит к резкому росту частоты гибели атомов F и снижению их концентрации (в ~ 3.5 раза при 0—20% H_2 , см. рис. 1б) на фоне более слабого увеличения скорости образования в процессах электронного удара. Последний эффект обеспечивается, в основном, за счет $k_{11} > k_1 + k_2$. Ранее было показано, что аналогичные процессы определяют поведение концентрации атомов фтора в плазме трифторметана [10, 11]. Из рис. 2 можно видеть также, что противоположные тенденции изменения Γ_F и Γ_{pol} обеспечивают резкий рост параметра Γ_{pol}/Γ_F (в ~ 10 раз при 0—20% H_2 , см. рис. 2в), отслеживающего изменение полимеризационной способности плазмы. Анализ литературных данных [11] показывает, что аналогичные по абсолютной величине эффекты достигаются в смесях $CF_4 + CHF_3 + Ar$ и $CF_4 + C_4F_8 + Ar$ при половинном замещении тетрафторметана на второй фторуглеродный компонент, за счет снижения суммарного F/C. Таким образом, малые добавки водорода существенно расширяют возможности использования плазмы CF_4 в процессах РИТ, требующих высокой селективности травления в паре SiO_2/Si .

Замещение CF_4 на HF инициирует аналогичные гетерогенные и объемные процессы, но не приводит к аналогичному результату по составу плазмы (рис. 1в). Основное отличие здесь заключается в том, что молекулы HF являются худшим, по сравнению с H_2 , источником атомов водорода в силу $2k_{10} \gg k_{11}$ ($k_{10} \sim 4.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ vs. $k_{11} \sim 3.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$). Это ограничивает скорости образования CHF_x по R24 и R27, а также снижает эффективность объемных процессов R14—R18 в части генерации молекул HF и гибели атомов фтора. В частности, низкие скорости образования молекул HF приводят к тому, что их концентрация в плазме фактически определяется составом плазмообразующего газа, при этом вплоть до максимального значения u_{HF} выполняется условие $n_{HF} < n_{CF_4}$. Кроме этого, реакции R15 и R17 не оказывают принципиального влияния на суммарную частоту гибели атомов фтора, которая сохраняет близкое к постоянному значение в диапазоне 0—20% HF. Соответственно, монотонный рост величины n_F (в ~ 1.3 раза при 0—20% HF) полностью обеспечивается изменением суммарной скорости генерации атомов из-за более высокой константы R11 по сравнению с R1 и R2 для $x = 4$ и 3. Концентрации CF и CF_2 также возрастают по причине эффективной конверсии более насыщенных частиц в менее насыщенные по меха-

низму R16. Это приводит к однотипным изменениям плотностей потоков атомов фтора и полимеробразующих радикалов, что обеспечивает $\Gamma_{pol}/\Gamma_F \approx \text{const}$ (рис. 2в). Таким образом, варьирование начального состава смеси оказывает селективное воздействие на кинетику гетерогенных процессов с участием атомов фтора на фоне пренебрежимо малых изменений полимеризационной способности плазмы. Еще одним принципиальным моментом является то, что молекулы HF можно рассматривать как независимые активные частицы, допускающие простое управление их концентрацией в плазме. Ранее в работе [29] была показана возможность газового (без возбуждения плазмы) травления TiN, TiO_2 и SiO_2 в среде HF. Поэтому логично предположить, что варьирование начального состава смеси $CF_4 + HF$ может выступать дополнительным инструментом регулирования скорости травления данных материалов в плазменном процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние малых (до 20%) замещающих добавок F_2 , H_2 и HF на кинетику и концентрации нейтральных частиц в плазме 50% $CF_4 + 50\% Ar$. Основным инструментом исследований являлось математическое моделирование кинетики плазмохимических процессов в предположении о незначительных возмущениях параметров электронной и ионной компонент плазмы. Установлено, что добавка F_2 приводит к росту концентрации атомов фтора, а также подавляет полимеризационную способность плазмы из-за неадекватного снижения концентраций радикалов CF_x . Основными причинами здесь являются изменение кинетики образования атомов электронным ударом и перераспределение эффективности существующих каналов гетерогенной рекомбинации. Добавка H_2 дополняет гетерогенную рекомбинацию процессами вида $CF_x + H \rightarrow CHF_x$, а также инициирует объемные атомно-молекулярные реакции $CF_x + H \rightarrow CF_{x-1} + HF$ и $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$. Это приводит к заметному росту полимеризационной способности плазмы за счет одновременного снижения концентрации атомов фтора и роста концентраций менее насыщенных фторуглеродных радикалов. И, наконец, добавка HF сопровождается симбатным увеличением концентраций F и CF_x , что фактически означает постоянство полимеризационной способности плазмы. Такая ситуация а) обеспечивает селективное воздействие на кинетику гетерогенных процессов с участием атомов фтора; и б) позволяет рассматривать молекулы HF как независимые химически активные частицы. Показано, что исследованные режимы смешения газов существенно расширяют диапазоны регулирования скорости травления и полимеризации.

зационной способности плазмы CF₄ по сравнению с “классическими” управляющими параметрами — вкладываемой мощностью, давлением газа и потенциалом смещения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме НИР “11021060909091-4-1.2.1 Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от –60 до +300°C) (FNEF-2022-0006)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
3. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., H. Brader S.J.* Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. P. 87–95.
6. *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.
7. *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. V. 17. P. 26–37.
8. *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.
9. *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.
10. *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, SiO₂ and Si_xN_y) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // Materials. 2021. V. 14. P. 1432(1–27).
11. *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).
12. *Knizikevicius R.* Real dimensional simulation of SiO₂ etching in CF₄ + H₂ plasma // Appl. Surface Sci. 2004. V. 222. P. 275–285.
13. *Gorobchuk A.* Numerical modeling of silicon processing technology in CF₄/H₂ plasma, 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON), Omsk, Russia, 2015. P. 1–4.
14. *Marra D.C., Aydil E. S.* Effect of H₂ addition on surface reactions during CF₄/H₂ plasma etching of silicon and silicon dioxide films // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. P. 2508–2517.
15. *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. V. 48. № 2. P. 119–127.
16. *Kimura T., Ohe K.* Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF₄ discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. P. 553–561.
17. *Ho P., Johannes J.E., Buss R.J.* Modeling the plasma chemistry of C₂F₆ and CHF₃ etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. P. 2344–2352.
18. *Shun'ko E.V.* Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
19. *Cunge G., Ramos R., Vempaire D., Touzeau M., Neijbauer M., Sadeghi N.* Gas temperature measurement in CF₄, SF₆, O₂, Cl₂, and HBr inductively coupled plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. № 3. P. 471–478.
20. *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 (1–12).
21. *Rauf S., Ventzek P.L.* Model for an inductively coupled Ar/c-C₄F₈ plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14–23.
22. *Coburn J.W.* Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
23. *Derkach V.P., Bagrii I.P., Chechko G.A.* Modeling of plasma etching in microelectronics // Cybern. Syst. Anal. 1990. V. 26. P. 653–663.
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. V. 11. P. 1243–1257.
25. *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).
26. *Plumb I.C., Ryan K.R.* A model of the chemical processes occurring in CF₄/O₂ discharges used in plasma etching // Plasma Chem. Plasma Process. 1986. V. 6. P. 205–230.
27. *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.
28. *d'Agostino R., Flamm D.L.* Plasma etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ mixtures // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 162–167.
29. *Jung J.H., Oh H., Shong B.* Fluorination of TiN, TiO₂, and SiO₂ surfaces by HF toward selective atomic layer etching (ALE) // Coatings. 2023. V. 13. P. 387(1–11).