УДК 537.525

0D МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ ГЕКСАФТОРЭТАНА В РЕАКТОРЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Корякова Е.Е.[1,2], Ефремов А.М.[1]

[1]Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, Москва, Россия,
ekoryakova@niime.ru

[2]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

Аннотация: проведено комплексное (теоретическое и экспериментальное) исследование физико-химических свойств низкотемпературной плазмы гексафторэтана (C_2F_6), применяемой в процессах высокоселективного плазмохимического травления диэлектрических слоев. Разработана нульмерная (0D) самосогласованная кинетическая модель плазмы, учитывающая балансы концентраций нейтральных и заряженных частиц, баланс энергии электронов и тепловой баланс нейтрального газа. По сравнению с предшествующими работами модель дополнена блоком реакций многоканальной рекомбинации атомов и радикалов на стенках реактора. Продемонстрировано лучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными по концентрациям электронов, атомов F и радикалов CF_2 в диапазоне давлений 5–35 мтор и вкладываемой мощности 100–350 Вт.

Ключевые слова: плазмохимическое травление, C_2F_6, гексафторэтан, 0D модель, кинетика плазмы, гетерогенная рекомбинация.

I. ВВЕДЕНИЕ

Современная микро- и наноэлектроника характеризуется непрерывным масштабированием элементов и переходом к пространственным архитекторикам с проектными нормами менее 7 нм [1]. Определяющим этапом формирования таких структур является плазмохимическое травление (ПХТ) в высокоплотной плазме индуктивно-связанного разряда (ИСР). Одной из наиболее ответственных операций ПХТ является формирование глубоких каналов и переходных отверстий в слоях диоксида кремния (SiO_2) относительно кремния (Si) и маскирующих слоев.

Для обеспечения высокой селективности процесса SiO_2/Si традиционно используются фторуглеродные газы (CF_4, C_2F_6, C_4F_8) [2]. Механизм селективности основан на конкурирующих процессах осаждения фторуглеродной полимерной пленки $(CF_x)_n$ и ионно-стимулированного травления подложки. На бескислородной поверхности (Si) полимерная пленка имеет большую толщину, эффективно блокируя доступ травящих агентов (атомов фтора F), в то время как на кислородсодержащей поверхности (SiO_2) кислород подложки вступает в реакцию с радикалами CF_x, образуя летучие продукты CO, CO_2, COF_2, что приводит к истончению пленки и поддержанию высокой скорости травления.

Полимеризационная способность плазмы и, как следствие, селективность процесса напрямую зависят от соотношения плотностей потоков активных частиц: фторуглеродных радикалов (CF_x, x=1-3), атомарного фтора (F) и положительных ионов. В отличие от хорошо изученных газов CF_4 и C_4F_8, гексафторэтан (C_2F_6) обладает промежуточным соотношением атомов фтора и углерода (F/C=3), что делает его перспективной плазмообразующей средой для прецизионного регулирования (поддержания оптимального баланса между скоростью и селективностью) результата травления. В то же время, физико-химические механизмы, определяющие стационарный состав плазмы C_2F_6 в условиях индукционного разряда низкого давления (1–20 мтор) изучены недостаточно. Такая ситуация затрудняет оптимизацию существующих и разработку новых технологий ПХТ с участием гексафторэтана.

В настоящее время одним из эффективных методов исследования физико-химических свойств низкотемпературной плазмы является комплексный подход, сочетающий диагностику и математическое моделирование. Это позволяет не только устанавливать эмпирические корреляции между условиями проведения ПХТ и его результатом, но и отслеживать механизмы процессов, обеспечивающих тот или иной эффект. Целью настоящей работы являлось а) создание и экспериментальная верификация самосогласованной 0D модели плазмы C_2F_6, учитывающей как объемные, так и гетерогенные (происходящие на стенках разрядной камеры) процессы; и б) установление фундаментальных взаимосвязей между условиями возбуждения плазмы (давление, вкладываемая мощность) и ее внутренними характеристиками (температура электронов, плотности радикалов и ионов).

II. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для описания физико-химических процессов в реакторе индуктивно-связанной плазмы (ИСП) была разработана нульмерная (0D, иначе – глобальная) самосогласованная модель, оперирующая параметрами, усреднёнными по объему реактора. Модель основана на совместном численном решении системы уравнений, включающей а) уравнения непрерывности плотности потока частиц (комбинацию уравнений химической кинетики и транспорта) для всех компонентов плазмы; б) уравнения баланса энергии электронов; и в) уравнения теплового баланса нейтрального газа.

Уравнения непрерывности плотности потока частиц, определяющие изменение концентрации k-го сорта частиц N_k во времени, записывались в виде

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_j R_{gen,kj} - \sum_j R_{loss,kj} + R_{surf,k} + \frac{Q_0}{V}\delta_k - \frac{N_k}{\tau_g},$$

где $R_{gen,kj}$ и $R_{loss,kj}$ – скорости образования и гибели частиц k-го сорта в j-й объемной реакции; $R_{surf,k}$ – скорость гетерогенного образования/гибели на стенках реактора; Q_0 – поток напуска исходного газа; V – объем реактора; δ_k – дельта-символ Кронекера (равен 1 для исходных молекул C_2F_6 и 0 для остальных); τ_g – среднее время пребывания газа в реакторе. В расчете учитывались 14 типов частиц, а именно а) нейтральные компоненты, включающие исходный газ C_2F_6 и продукты плазмохимических реакций - CF_3, CF_2, CF, F, F_2, C_2F_5, C_2F_4; б) положительные ионы CF_3^+, CF_2^+, CF^+, F^+; в) отрицательные ионы F^-; и г) электроны. Базовая кинетическая схема в виде набора объемных реакций под действием электронного удара (упругое рассеяние, возбуждение внутренних степеней свободы, диссоциацию, ионизацию, диссоциативную ионизацию и диссоциативное прилипание электронов) и взаимодействия между «тяжелыми» частицами (перезарядка, ион-ионная рекомбинация) была заимствована из работы [3]. Константы скоростей реакций под действием электронного удара рассчитывались по формализованным уравнениям вида k = f(Te), полученным при интегрировании сечений процессов с максвелловской функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Допустимость применения маквэлловыской ФРЭЭ для индукционных разрядов низкого давления экспериментально подтверждена в предшествующих работах.

Так как особенностью плазмы низкого (1–20 мтор) давления является увеличение средней длины свободного пробега частиц до величин, сопоставимых с характерными размерами реактора, доминирующим каналом гибели ионов, атомов и радикалов становится гетерогенная рекомбинация на стенках разрядной камеры [5]. В результате стенка становится источником продуктов рекомбинации, которые возвращаются в объем плазмы и влияют на ее состав. Так как в кинетической схеме из работы [3] такие процессы изначально отсутствовали, мы дополнили ее тремя реакционными механизмами, которые обычно учитывают при моделировании плазмы фторуглеродных газов: F + wall $\rightarrow$ 1/2F_2, CF_2 + wall $\rightarrow$ polymer/CF_2(ads.) и CF_3 + F + wall $\rightarrow$ C_2F_6/CF_4. В предположении, что все процессы гетерогенной рекомбинации протекают по механизму Или-Ридила (взаимодействие частицы из газовой фазы со стенкой, насыщенной адсорбированными частицами), советующие константы скорости $k_{wall,k}$ могут быть определены как

$$k_{wall,k} = \left(\frac{\Lambda^2}{D_k} + \frac{2V(2-\gamma_k)}{Av_{th,k}\gamma_k}\right)^{-1}$$

где Λ – диффузионная длина реактора; D_k – коэффициент диффузии; A – площадь внутренней поверхности реактора; $v_{th,k} = \sqrt{8k_BT_g/(\pi m_k)}$ – тепловая скорость частиц; γ_k – вероятности рекомбинации. Значения γ_F обычно принимают равными 0.02–0.05, а $\gamma_{CFx} \sim 0.01{-}0.1$, в зависимости от состояния поверхности.

Уравнение баланса энергии электронов [4], определяющее их среднюю энергию (температуру) имело вид

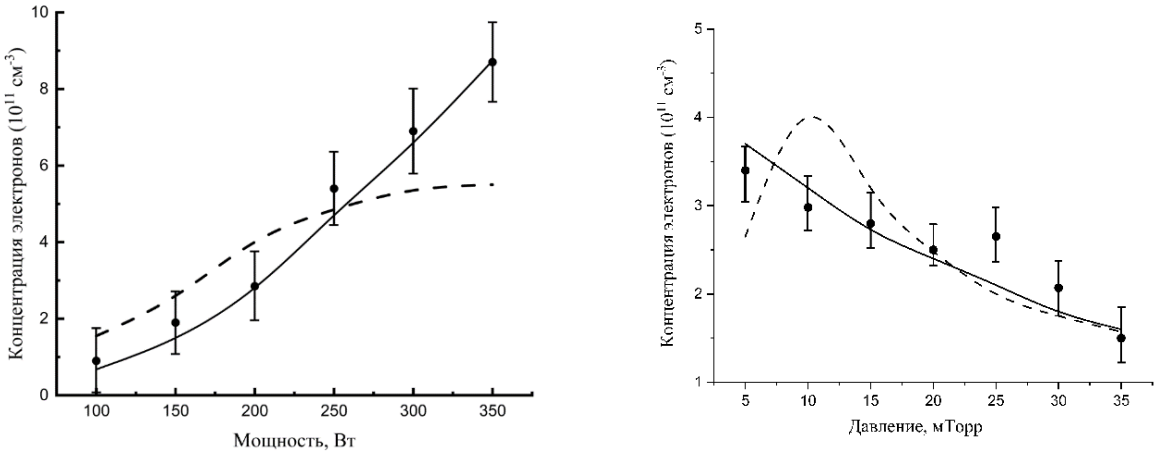
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{3}{2}en_eT_e\right) = \frac{P_{abs}}{V} - P_{coll} - P_{wall},$$

где P_{abs} – поглощенная ВЧ мощность; n_e – концентрация электронов; P_{coll} – удельные потери мощности на упругие и неупругие столкновения электронов с тяжелыми частицами в объеме плазмы; P_{wall} – потери энергии электронов при уходе на стенки реактора с учетом амбиполярного механизма их диффузии и наличия плавающего потенциала в области контакта плазма/поверхность.

III. ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ

Верификация модели проводилась путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными методом зондовой и оптико-спектральной диагностики плазмы в индуктивно-связанном реакторе типа GEC Reference Cell [3]. Реактор имел цилиндрическую камеру (V ≈ 422 см^3, A ≈ 368 см^2) с кварцевым окном и плоской ВЧ-антенной. В качестве рабочего газа выступал чистый гексафторэтан (C_2F_6) с расходом Q=10 см^3/мин. Рабочие диапазоны давлений (p) и вкладываемой мощности (W) составляли 5–35 мтор и 100–350 Вт, соответственно.

На рисунке 1 представлено сравнение расчетных и экспериментальных значений концентрации электронов. Можно видеть, что проведенная нами корректировка кинетической схемы обеспечила значительно лучшее, по сравнению с результатами работы [3] согласие расчета с экспериментом, что свидетельствует о явном прогрессе адекватности модели. Что касается характера зависимостей, наблюдаемые тенденции имеют логичное объяснение с точки зрения законов плазмохимии и результатов, полученных ранее для других фторуглеродных газов. Так, увеличение n_e с ростом вкладываемой мощности отражает интенсификацию ионизационных процессов из-за роста средней энергии (температуры) электронов. Последний параметр однозначно определяет изменения констант скоростей ионизации. Снижение концентрации электронов с ростом давления является типичным эффектом для всех электроотрицательных газов и связано с изменением баланса скоростей ионизации и диссоциативного прилипания. В частности, рост давления всегда сопровождается снижением температуры электронов и, соответственно, констант скоростей ионизации, что подавляет образование электронов в объеме плазмы. В то же время константы скоростей диссоциативного прилипания не чувствительны к снижению T_e в силу низких пороговых энергий соответствующих процессов. Поэтому имеет место увеличение частоты гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания из-за увеличения концентраций электроотрицательных фторсодержащих частиц.



а) б)

Рисунок 1. Зависимость концентрации электронов от вкладываемой мощности (а, при p = 10 мтор) и давления (б, при W = 200 Вт). Точки – эксперимент из работы [3]; пунктирная линия – расчет из из работы [3]; сплошная линия – наш расчет

В таблице 1 приведено сопоставление расчетных концентраций атомов F и радикалов CF_2 с результатами измерений методом оптической эмиссионной спектроскопии. Представленные данные также свидетельствуют о целесообразности проведённой корректировки кинетической схемы и улучшении качества модели. Для полного подтверждения данного вывода необходимы систематические экспериментальные данные по концентрациям нейтральных частиц в широком диапазоне условий возбуждения плазмы.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций нейтральных частиц при P = 10 мтор и W = 300 Вт

Параметр	Модель [3]	Эксперимент [3]	Наша модель
Концентрация F, $см^{-3}$	$6{,}25 \cdot 10^{10}$	$10{,}75 \cdot 10^{10}$	$10{,}1 \cdot 10^{10}$
Концентрация CF_2, $см^{-3}$	$0{,}87 \cdot 10^{13}$	$1{,}76 \cdot 10^{13}$	$1{,}54 \cdot 10^{13}$

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена самосогласованная нульмерная (0D) кинетическая модель плазмы C_2F_6, описывающая объемные и гетерогенные (протекающие на стенке разрядной камеры) физико-химические процессы. Модель не учитывает травление материала подложки, но характеризует плазму как источник активных частиц.

Проведена верификация модели по экспериментальным (зондовым и оптико-спектральным) данным, полученным на ИСП-реакторе GEC Reference Cell. Продемонстрировано лучшее, по сравнению с предшествующей работой [3], качественное и количественное согласие результатов моделирования с экспериментом по концентрациям электронов, атомов F и радикалов CF_2 в диапазоне давлений 5–35 мтор и мощностей 100–350 Вт.

Установлено, что гетерогенная рекомбинация атомов F на стенках разрядной камеры является ключевым процессом, определяющим состав нейтральной компоненты плазмы C_2F_6 при низких давлениях. Верифицированная кинетическая схема может быть использована как элемент более сложных пространственно-разрешенных моделей ИСП-реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Красников Г. Я., Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия Т. 13. No. S5-1(102) (2020), 13-19.

[2] van Dijk, Jan & Kroesen, [et al.], Plasma modelling and numerical simulation. Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. 42. 190301. 10.1088/0022-3727/42/19/190301.

[3] Ho P. [et al.]. Modeling the plasma chemistry of C2F6 and CHF3 etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19(5). P. 2344–2357.

[4] Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley, 2005.

[5] Kolasinski, Kurt. Surface science: foundations of catalysis and nanoscience. 2019.

0D MODELING OF INDUCTIVELY-COUPLED HEXAFLUOROETHANE PLASMA IN PLASMA CHEMICAL ETCHING REACTOR

E.E. Koryakova[1,2], A.M. Efremov[1]

[1]MERI, Moscow, Russia, ekoryakova@niime.ru

[2]MIPT, Dolgoprudny, Russia

Abstract: a comprehensive theoretical and experimental study of the characteristics of low-temperature hexafluoroethane (C_2F_6) plasma used in the processes of highly selective plasmochemical etching of dielectric layers has been carried out. A zero-dimensional (0D) self-consistent kinetic model has been developed that takes into account the density balances of neutral and charged particles, the energy balance of electrons, and the thermal balance of a neutral gas. The model is complemented by a block of heterogeneous reactions of recombination of radicals and atoms on the reactor walls. A satisfactory agreement between model-predicted and experimental data was demonstrated for gas pressures of 5-35 mtorr and input powers of 100-350 W.

Keywords: plasma chemical etching, C_2F_6, hexafluoroethane, 0D model, plasma kinetics, heterogeneous recombination.