

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

C₄F₈/O₂/Ar 等离子体发射光谱在线分析的碰撞辐射模型*

张展凌¹⁾ 朱悉铭^{1)2)†} 王璐¹⁾ 赵宇¹⁾²⁾ 杨熙鸿¹⁾

1) (哈尔滨工业大学能源学院, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学物理学院, 哈尔滨 150001)

(2025年8月31日收到; 2025年11月10日收到修改稿)

以 C₄F₈ 为代表的碳氟等离子体因其可精细调控的 F/C 比、高活性自由基密度及优异的材料选择性, 已成为纳米级半导体刻蚀与沉积工艺的核心介质. 高深宽比刻蚀中, 发射光谱诊断将影响形貌的活性粒子密度与光谱特征关联实现原位监测, 为精度与良率协同优化提供有效途径. 其中, 兼具动力学模拟与光谱分析的等离子体模型是必不可少的. 本文建立了一种适用于发射光谱在线分析的 C₄F₈/O₂/Ar 等离子体模型. 通过 C₄F₈ 分解路径与碳氟自由基氧化机制分析, 精炼了化学反应全集. 在此基础上, 加入了 F, CF, CF₂, CO 以及 Ar 与 O 的激发态能级的碰撞辐射过程, 与光谱特征建立了关联. 分析了典型感应耦合放电条件下活性粒子演化规律, 并与实验数据进行了验证. 结合动力学溯源, 阐明了碳氟自由基与离子的产生损失机制, 并讨论了可能存在的误差来源. 该模型具有在实际刻蚀工艺场景中发射光谱在线监测的应用前景.

关键词: 碳氟等离子体, 碰撞辐射模型, 发射光谱诊断**PACS:** 52.65.-y, 52.20.-j, 52.50.Dg, 52.80.Pi**DOI:** 10.7498/aps.74.20251182**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251182

1 引言

在微电子制造中的材料加工过程中, C₄F₈ 等离子体常用于刻蚀 Si/SiO₂ 和去除反应器表面沉积的薄膜^[1-5]. 工业实践中, C₄F₈ 通常与 Ar 和 O₂ 等辅助气体混合放电, 通过调节中性粒子与离子通量的比值, 或是控制表面聚合物的沉积厚度, 从而实现材料特性和刻蚀选择性的精确调控^[6-8]. 随着半导体器件尺寸缩小和性能愈发严苛的要求, 传统试错法因高成本低效益不再适用. 在此背景下, 基于等离子体化学机制建立的化学反应模型有助于确定合适的气体配比与参数, 对工艺优化和刻蚀结果的预测具有重要指导作用^[9,10].

C₄F₈ 混气体系模型可被用于研究原料气体分解路径与放电机制、等离子体气相化学组分、及其与器壁表面的相互作用. Kazumi 等^[11] 最早使用从头算分子轨道理论确定了 C₄F₈, C₄F₇ 和 C₂F₄ 的解离路径及其阈值能量. 基于此的一维模拟预测了微波放电下 C₄F₈ 等离子体中 CF_x 自由基的密度, 发现其与刻蚀选择性之间存在强相关性. 为研究反应腔室等离子体输运过程, Font 等^[12] 使用轴对称几何的二维流体模型计算了 C₄F₈ 解离物种的空间密度分布, 通过与实验对比, 提出添加混气 (He) 以改善刻蚀的径向均匀性. Vasenkov 等^[13] 开发了一套完整的 Ar/C₄F₈/O₂/CO 混合气体等离子体反应机理, 通过二维混合模拟实现了气相化学组分与等离子体反应器参数 (射频功率、压力及磁场约束)

* 国家自然科学基金 (批准号: U22B2094) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuximing@hit.edu.cn

的定量关联机制. 与二维模型相比, 零维模型忽略等离子体空间分布, 聚焦宏观参数, 凭借计算高效特性, 适用于复杂气体放电的快速模拟. Kokkoris 等^[14]在 C_4F_8 零维全局模型中引入表面物质平衡方程, 以量化中性分子通过有效黏附系数对表面覆盖度演变的损耗, 以及离子轰击引发的表面活化效应. Chun 等^[15]采用零维中性模型对比了 CF_4 与 C_4F_8 在 O_2/Ar 比例变化下的等离子体行为差异, 结果表明 C_4F_8 体系的 CF_x 自由基密度比 CF_4 体系高 1—2 个数量级, 聚合倾向更强, 并通过聚合物分解间接影响蚀刻.

C_4F_8 混合气体体系模型所需的全部输入参数及其计算结果的可靠性验证, 均可由一套涵盖探针、光谱多方测量的基准实验提供. Le-Dain 等^[16]利用 Langmuir 探针测量了 C_4F_8 感应耦合等离子体 (ICP) 电子温度 T_e 和电子密度 n_e 随功率与气压的演变. 实验结果与模型预测在低气压下出现偏差, 归因于表面参数与电子能量分布函数 (EEDF) 的不确定性. 相较于电学探针, 发射光谱 (OES) 诊断具备非侵入式优势^[17–20], 并能直接由特征谱线解析 C_4F_8 解离过程中各类自由基的生成信息. Kimura 和 Hanaki^[21]基于 $Ar/C_4F_8/O_2$ 的 ICP 放电实验的光谱结果表明: 随着氧气比例增大, CF_2 自由基密度骤降, 而 F 原子密度先降后升. 该趋势可由 CF_2 的氧化消耗速率与表面沉积速率对氧气浓度的依赖关系的差异解释. Woojin 等^[22]利用发射光谱-氩光度法, 在感应耦合 $C_4F_8/Ar/N_2$ 等离子体中测定了各活性物种的相对发射强度, 成功捕获 CN 与 C_2 的发射信号, 且 F 原子密度随 N_2 增大, 表明 N_2 促进 C_4F_8 解离, 释放更多 F 原子, 从而将等离子体由聚合主导切换为刻蚀主导. 结果显示, 随 N_2 流量增大, F 原子密度显著上升, 表明 N_2 有效促进 C_4F_8 解离并释放更多 F 原子, 使等离子体由聚合主导转变为刻蚀主导.

尽管以上各类 C_4F_8 混气的数值模拟模型能够获取等离子体中各种粒子基态密度及分布, 或是电子温度、密度等状态参数, 却普遍缺乏用于光谱分析的激发态能级信息和与谱线发射强度对应的自发辐射过程, 无法与实验发射光谱特征峰建立起动力学关联. 面向实际工艺场景下实时在线的 OES 监测需求^[23–26], 本文构建了一种适于快速分析的 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型, 并引入关键活性粒子的激发态碰撞-辐射机制, 结合氩光学标定法与实

验发射光谱实现双向检验. 本文的章节安排如下: 第 2 节阐述文中所采用的 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体碰撞辐射模型和光谱诊断方法; 第 3 节展示典型 ICP 放电条件下模型的计算结果, 并与实验数据进行对比; 第 4 节分析了碳氟自由基及离子的生成与损失动力学机制, 并结合潜在误差来源评估光谱诊断的不确定性; 第 5 节对全文进行总结.

2 方法

本节研究方法由等离子体模型构建 (2.1 节) 与光谱诊断分析 (2.1 节) 两部分组成, 其整体流程如图 1 所示, 具体可细分为以下 5 个步骤. 首先, 基于 $C_4F_8/O_2/Ar$ 体系反应动力学构建等离子体模型, 以 ICP 放电工况中的气压 p 与原料气体流量配比 μ 作为模型输入参数, 通过理想气体分压定律得到原料气体物种的初始浓度. 此外, 模型的输入参数还包含电子温度 T_e 和电子密度 n_e , 相较于能量守恒方程的复杂求解, 本文直接由第 2 步的灵敏度分析获得. 结合模型谱线比-电子温度/密度灵敏度 S , 从实验光谱中获取等离子体状态参数. 第 3 步则进行光谱一致度分析, 根据模型-实验光谱存在的偏差 E 对反应速率系数及等离子体参数进行细致调整. 接着, 验证模型的有效性, 将模型计算的活性粒子密度 n_{model} 与实验光学标定密度 n_{exp} 间的相对误差 δ 作为评估的依据. 最后, 改变放电工况重复上述流程, 迭代优化模型使其预测趋势符合实验规律.

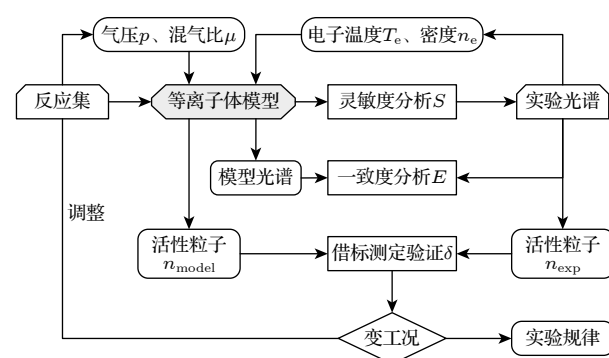


图 1 本文方法流程图

Fig. 1. Principle of the method developed in this work.

2.1 等离子体模型

对于本文考虑的低气压的 ICP 放电 (气压 $p < 30$ mTorr (1 Torr = 133 Pa)) 而言, 电子和中性

表 1 等离子体模型中涉及到的公式
Table 1. Equations mentioned in the model.

编号	公式	注释
E1	$\frac{dn_k}{dt} = \sum_V R_V^+(k) - \sum_V R_V^-(k) + \sum_S R_S^+(k) - \sum_S R_S^-(k) = 0$	n_k : 物质 k 密度; $R_V^+(k)$: 物质 k 气相生成速率; $R_V^-(k)$: 物质 k 气相损失速率; $R_S^+(k)$: 物质 k 表面生成速率; $R_S^-(k)$: 物质 k 表面损失速率
E2	$R_V = K_V \sum_v n_v; R_V^{\text{rad}} = A n_v$	K_V : 气相反应速率系数; n_v : 气相反应物密度; R_V^{rad} : 气相自发辐射速率; A : 爱因斯坦系数
E3	$K_V^{\text{exc}} = \int_0^\infty \sigma(E_e) \sqrt{\frac{2E_e}{m_e}} f(E_e) dE_e$	T_e : 电子温度; a, b, c : Arrhenius公式参数; K_V^{exc} : 气相激发反应速率系数; E_e : 电子能量; m_e : 电子质量; $\sigma(E_e)$: 激发截面; $f(E_e)$: 电子能量分布
E4	$R_S = K_S n_s$	n_s : 表面损失物质密度
E5	$K_S^n = \left[\frac{A^2}{D_n} + \frac{2V(2-\gamma)}{S u_n \gamma} \right]^{-1}$	K_S^n : 中性粒子表面损失系数; D_n : 扩散系数; γ : 表面黏附系数; u_n : 平均热速度; V, S : 反应腔室体积和表面积
E6	$A^{-2} = (\pi/l)^2 + (2.405/r)^2$	A : 有效扩散长度; l, r : 反应腔室高度和半径
E7	$K_S^+ = 2u_B (h_l/l + h_r/r)$	K_S^+ : 离子表面损失系数; u_B : 玻姆速度;
E8	$h_l = 0.86[3.0 + l/(2\lambda)]^{-1/2}$	h_l : 轴向边界-中心离子密度比; λ : 平均自由程
E9	$h_r = 0.80(4.0 + r/\lambda)^{-1/2}$	h_r : 径向边界-中心离子密度比

粒子的平均自由程相对较长, 电子的能量分布和空间分布相对均匀, 故引入了一个半径为 r 、长度为 l 的圆柱形腔体的零维模型来描述 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体放电行为. 该模型通过求解速率平衡方程获取活性粒子的密度, 并以电子温度和电子密度的实验数据作为输入参数. 表 1 给出了速率平衡方程的数学表达式.

物质 k 的粒子数密度变化速率方程如 E1 式所示. 当放电达到稳态后, 物质 k 在等离子体主体区域气相和表面鞘层附近的产生和损失速率相等, 粒子数密度恒定. 气相反应速率项 R_V 由 E2 式给出, 其值为速率系数 K_V 与各反应物数密度 n_v 的乘积. K_V 一般采取 E3 式中 Arrhenius 公式的形式以实现快速收敛, 其值取决于电子温度 T_e 和麦克斯韦电子能量分布下的拟合参数 a, b, c . 对于粒子激发态, 气相反应为电子碰撞激发过程, 速率系数 K_V^{exc} 须由 E3 式中的各电子能量下的截面 $\sigma(E_e)$ 积分计算, 且电子能量分布 $f(E_e)$ 采用麦克斯韦形式, 与前述一致; 除碰撞反应外, 其向基态或低能级的自发辐射亦须纳入气相过程中, 反应速率 R_V^{rad} 由 E2 式给出, 其中爱因斯坦系数 A 决定了辐射强度. 表面反应速率项 R_S 由 E4 式给出, 其值为损失系数 K_S 与表面损失物质数密度 n_s 的乘积. 对于中性粒子和离子来说, 表面损失系数有所不同, 以下进行分

开讨论. 对于中性粒子而言, 器壁表面以 γ (黏附系数) 的损失概率将其吸收, 其大小通常与多种过程参数 [27,28] 有关, 如气体压力、温度、解离度等. 损失系数 K_S^n 通常由 E5 式和 E6 式表示. 尽管模型假设各粒子组分空间分布均匀, 然而在等离子体鞘层边界附近, 正离子密度会出现显著下降 [29,30]. 这一问题可通过 E8 式和 E9 式计算轴/径向边界-中心离子密度比 h_l/h_r 解决. 在此基础上, 损失系数 K_S^+ 由 E7 式给出. E1 式—E9 式中用到的过程参数 D_n, u_n, u_B 以及 λ , 计算方式与文献 [31,32] 中一致.

$C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型考虑了 20 种基本物质, 包括 16 种中性粒子和 4 种正离子, 详细组分见表 2. 负离子如 F 或 O 并没有加入到以上体系, 因为在低气压 ICP 的放电条件下 (气压 $p < 30$ mTorr) Ar 基混合气体中电负性较低 [33,34], 满足 $n^- \ll n_e \approx n^+$ 的近似条件. 基于以上要素构建了附表 A1 所示的气相反应集. 如前所述, 反应速率

表 2 模型中考虑的基本物种
Table 2. Different species taken into account in the model.

类别	物种
离子	$CF_3^+, CF_2^+, CF^+, Ar^+$
自由基	$CF_3, CF_2, CF, COF, F, C, O$
中性产物	$C_2F_4, CF_4, F_2, COF_2, CO, CO_2$
原料气体	C_4F_8, O_2, Ar

系数以 Arrhenius 参数的形式给出, 电子碰撞反应的文献来源主要来自 Font 等^[12]的计算结果, 重粒子反应则是基于 Kushner 等^[13]的 HPEM(hybrid plasma equipment model) 反应集, 并结合截面综述^[35-41]补充了部分反应的速率系数参数缺失项.

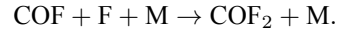
相较于 HPEM 全面复杂的多维架构, 本模型只考虑最为关键的过程, 约化了 C_4F_8 分解路径, 如图 2 所示. C_4F_8 分解主要生成多碳氟分子 C_xF_y ($x \geq 2$) 及其对应离子, 对于工业级环状的 $c-C_4F_8$, C_4F_8 到 C_2F_4 的中性分解路径具有最低阈能, 其贡献率可超过 90%, 因此可忽略 C_3F_6 和 C_2F_5 等其他重粒子碎片^[42,43]. C_2F_4 作为 CF_2 自由基生成的中间产物, 不作为主要研究对象, 其与其他粒子的碰撞和电离过程均被忽略. 碳氟自由基 CF_x ($x \leq 3$) 及其离子之间的作用机制也得到了简化. 对于每种 CF_x , 分别考虑了中性分解、分解电离与直接电离 3 种电子碰撞反应过程, CF_{x-1}/CF_{x-1}^+ 被视为分解/解离的唯一路径产物, 因为产生更小分子碎片的截面比其小约 1 个数量级^[44]. CF_x 的重粒子碰撞反应过程包括电荷交换反应与重组反应. 电荷交换反应发生在 CF_x 离子-中性粒子之间, 导致彼此电性和成分的转换. 此外, 与 Ar^+ 的电荷交换也被发现是 CF_x^+ 的重要源项. 重组反应则是通过 F/F_2 的加成促进了 CF_x 自由基的进一步氟化, 实现了其解离-重组的自洽循环.

加入 O_2 会引入 CF_x 自由基的氧化机制, 如图 3 所示. CF , CF_2 与 CF_3 分别被氧化为 CO , COF 和 COF_2 , 其中不饱和的 COF 自由基可进一步氧化为 CO_2 . 这些氧化产物之间通过电子碰撞反应分解或 CF_x 自由基的二次作用实现相互转化. 上述反应机制主要考虑了中性粒子的作用, 而未计入氧离子 O^+ 以及 CO^+ 等含氧离子的影响, 因为在 Ar 基低 O_2 含量下, 这些离子对 CF_x 自由基的氧化贡献可以忽略:

表 3 激发态物种集

Table 3. Excited state species taken into account in the model.

类别	物种
Ar^*	$Ar(1s_5)-Ar(1s_2)$, $Ar(2p_{10})-Ar(2p_1)$
O^*	$O(2p.^1D)$, $O(2p.^1S)$, $O(3s.^3S^o)$, $O(3s.^5S^o)$, $O(3p.^3P)$, $O(3p.^5P)$, $O(3p.^3D^o)$, $O(3p.^5D^o)$
F^*	$F(3s.^2P)$, $F(3s.^4P)$, $F(3s.^2D)$, $F(3p.^2S^o)$, $F(3p.^4S^o)$, $F(3p.^2P^o)$, $F(3p.^4P^o)$, $F(3p.^2D^o)$, $F(3p.^4D^o)$
CF^*	$CF(a^4\Sigma^-)$, $CF(A^2\Sigma)$, $CF(b^4\Pi)$, $CF(B^2\Delta)$, $CF(C^2\Sigma^-)$
CF_2^*	$CF_2(A^1B_1)$, $CF_2(X^1A_2)$, $CF_2(X^3A_2)$, $CF_2(X^3B_1)$, $CF_2(X^3B_2)$
CO^*	$CO(a^3\Pi)$, $CO(A^1\Pi)$, $CO(b^3\Sigma)$, $CO(B^1\Sigma)$



上式等三体反应^[45]仅在高压条件下显著, 因此本模型基于简化考虑未予纳入.

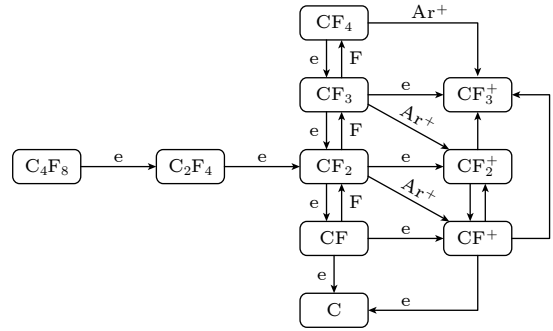


图 2 C_4F_8 分解机制图

Fig. 2. Reaction pathway diagram of C_4F_8 dissociation.

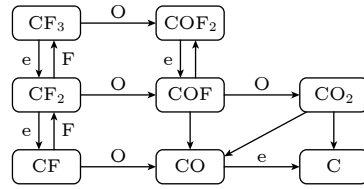


图 3 CF_x 氧化机制图

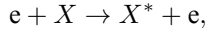
Fig. 3. Oxidation mechanism diagram of CF_x .

表面反应过程如附表 A2 所示, 主要涉及扩散主导的表面反应机制. 其中, O 和 F 原子通过表面扩散复合形成 O_2 和 F_2 分子并脱附返回气相, 而 Ar^+ 和 CF_x^+ 则通过扩散实现电荷中和. O 和 F 原子扩散采用的黏附系数 γ 与 Kimura 和 Noto^[36] 一致, 分别为 0.4 和 0.02. 此外, 为简化建模, 碳氟化合物的壁面损失由总包反应 R50—R52 等效表征:

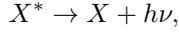


其速率系数与相似重组反应处于同一量级, 既保证了化学计量守恒, 又免去了对表面位点^[46-48]的额外约束. $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型纳入了在内的核心原子/分子激发态能级, 如表 3 所示.

上述能级由基态电子碰撞激发跃迁生成, 如下式所示:



X^* 表示活性粒子 X 的激发态, 其密度较基态低 2 个数量级以上; 对于 O 激发态, O_2 的分解激发^[49]也是生成的主要途径之一; 激发态经自发辐射回落:



释放出的光子能量 $h\nu$ 对应了光谱中的特征频率. 表 3 所列全部能级的符号与缩写, 均可在美国国家标准 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库^[50]中检索到完整的谱项构型.

2.2 光谱诊断

光谱诊断包含两方面: 一方面通过电子温度与密度的测量为模型提供输入, 另一方面借助活性粒子密度的实验光学标定验证计算结果. 二者均以 Ar 激发态能级灵敏度分析与对应光谱一致度检验为基础实现.

灵敏度分析旨在实验可及范围内, 挑选仅对电子温度或电子密度具有单调依赖性的谱线比, 用以诊断等离子体放电状态. 因此, 灵敏度的定义为谱线比对电子温度或电子密度相对变化的偏导数, 如下式所示:

$$S_p = \left| \frac{\Delta R/R}{\Delta p/p} \right|.$$

谱线比 R 为 $Ar(2p_{10})-Ar(2p_1)$ 中任意能级辐射光谱强度的比值, 其波长可在 NIST 数据库中进行辨识. p 为等离子体状态参数即 T_e 与 n_e , 取值范围与典型 ICP 放电相符 (电子温度 1—5 eV, 电子密度 $10^{10}-10^{12} \text{ cm}^{-3}$). 从等离子体模型中分别提取出灵敏度 S_T 与 S_n 最大的谱线比, 与其实验测量值拟合, 即可确定 ICP 放电中的电子温度/电子密度.

一致度检验本质上是比对整段光谱的模型理论值与实验测量值, 以评估上述诊断结果合理性. 为此, 可以构造误差函数定量描述二者之间的相对偏差:

$$E = \sum_i \left(\frac{R_i^{\text{model}} - R_i^{\text{exp}}}{R_i^{\text{exp}}} \right)^2,$$

式中, R_i 是 $Ar(2p_{10})-Ar(2p_1)$ 能级谱线归一化后的相对强度, E 表征理论-实验光谱的一致度, 进而反映了电子温度、密度的拟合优度.

活性粒子密度的光学标定采用以 Ar 为内标的 Actinometry 方法^[51], 其原理如下式所示:

$$n_X = n_{Ar} \frac{I_X}{I_{Ar}} C_{Ar,X}.$$

该方法要求 Ar 与待测自由基 X 的谱线 (I_{Ar} 与 I_X) 满足“基态激发速率与辐射谱线强度近似相等”的能级匹配条件. 在 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体中, 取 I_{Ar} 来自 $Ar(2p_1)$ 辐射的 750.4 nm 谱线^[52], I_O 来自 $O(3p,^3P)$ 辐射的 844.6 nm 谱线^[52], I_F 来自 $F(3p,^2P^o)$ 辐射的 703.7 nm 谱线^[52], I_{CF} 来自 $CF(B^2\Delta)$ 辐射的 202.4 nm 附近谱带^[53], I_{CF_2} 来自 $CF_2(A^1B_1)$ 辐射的 251.9 nm 附近谱带^[53], 而 I_{CO} 则来自 $CO(b^3\Sigma)$ 辐射的 296 nm 附近谱带^[54]. $C_{Ar,X}$ 是 Ar 与自由基 X 选定能级的基态激发速率系数之比, 为电子温度和激发截面的函数^[55], 并可借助选定谱线理论-实验的一致度检验予以修正. Ar 原子密度 n_{Ar} 可从总气压与供气流量中直接推算. 活性粒子的光学标定密度 n_X 与模型计算密度之间的偏差 δ 越小, 模型可信度越高.

3 结果

本文建立的 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体碰撞辐射模型能够满足诸多低气压刻蚀工艺场景的诊断需求. 选取其中的典型, 对比 Kimura 和 Hanaki^[21] 报道的 ICP 实验光谱测量结果, 验证模型的适用性, 且保持模型输入与实验放电条件完全一致. 实验在直径 160 mm, 高 80 mm 的圆柱形 ICP 放电腔室中进行, 探针和光谱的探测端口位于腔体中心, 具体布置见附录图 A1. 通入 $C_4F_8/O_2/Ar$ 混气的总流量为 40 sccm (1 sccm = 1 mL/min, 标准大气压), 维持 30 mTorr 的总压, 同时固定 Ar 比例分数在 80%, O_2 与 C_4F_8 含量连续反向变化. 实验中, 电子温度、密度作为模型的输入量由 Kimura 和 Hanaki^[21] 的朗缪尔探针测量结果提供, 而发射光谱则用于活性粒子密度的光学标定或趋势判断, 选取的谱线与模型方法中介绍一致. 由于未能对激发态能级建立起完整的动力学过程, Kimura 和 Hanaki^[21] 依据经验的速率系数比 $C_{Ar,F}$ 给出了 F 原子密度的估计值, 而 O, CO 等其他粒子仅进行了与 Ar 之间光谱强度比变化的定性讨论. 为进一步量化分析, O 和 CO 密度光学标定所缺失的速率系数通过本文的光谱诊断方法进行补充, 由 E3 式所示的电子温度与相关激发截面的积分直接获得.

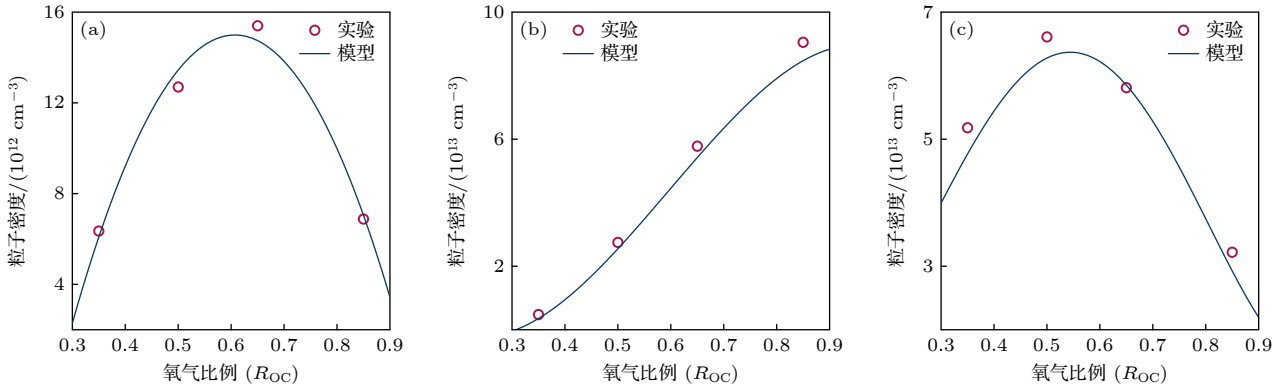


图 4 F, O 和 CO 密度实验-模型验证 (a) F; (b) O; (c) CO

Fig. 4. F, O, and CO density experiment-model validation: (a) F; (b) O; (c) CO.

图 4 给出了经上述光谱测量完善后的 F, O 和 CO 在不同 O_2 含量下的密度估计值. 同时, 图 4 也展示了对应工况下, $C_4F_8/O_2/Ar$ 模型对 3 种活性粒子的理论预测. 定义 R_{OC} 为 O_2 在其与 C_4F_8 流量总和中的体积分数占比, 当 $R_{OC} = 0.35, 0.5, 0.65, 0.85$ 时, 模型计算结果与光学标定密度呈现较好地吻合, 理论预测趋势与实验演化规律一致. 随着 R_{OC} 的增大, F 原子密度先增后减, 这是因为 O_2 的加入会对 CF_x 自由基产生附录表 A1 中反应 $CF_x + O \rightarrow COF_{x-1} + F$ (R29—R31) 的氧化, 这一过程会伴随着 F 的生成. 而随着 O_2 占比的持续提高, C_4F_8 受到过度稀释, 能够产生 F 原子的总量也随之下降. O 原子密度与 R_{OC} 正相关, 主要归因于反应 $e + O_2 \rightarrow 2O + e$, $e + CO_x \rightarrow CO_{x-1} + O + e$ (R9—R11) 中 O_2 和氧化产物向 O 的分解, 其反应速率随 O_2 含量升高. 当 R_{OC} 低于 0.5 时, 由于反应 R31 中 CF 的氧化作用, CO 分子密度逐渐增大. 当 R_{OC} 高于 0.5 时, 一方面 CF 自由基逐渐耗尽, CO 的产生量减少; 另一方面如反应 $COF + O \rightarrow CO_2 + F$ (R32) 中氧化产物的进一步氧化为 CO_2 , CO 的消耗量增大; 二者共同导致了 CO 分子密度的回落.

模型中计算的其他中性粒子与带电粒子的密度随 R_{OC} 分布如图 5 和图 6 所示, 其可靠性已由活性粒子 F, O 及 CO 的实验-模型匹配间接证明. 与先前描述一致, 自由基 CF, CF_2 与 CF_3 随 R_{OC} 的增加快速氧化; 三者之间分解与重组形成密度关系 $CF_2 > CF_3 > CF$. CF_4 被预测为 C_4F_8 分解产物中的优势物种, 由于缺少直接的氧化过程, 其密度损失在 R_{OC} 较低时并不明显, 之后才随 C_4F_8 一并迅速减小. 氧化产物 COF 和 COF_2 与 CO 随 R_{OC} 的变化趋势类似: 在上升段, 二者逐渐取代对应

CF_x 自由基; 在下降段, CO_2 得到补充, 最终占据主导地位. 相同 R_{OC} 下, 离子密度普遍比中性粒子小 2 个数量级. 其中, 碳氟离子 CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ 密度呈现与自由基类似的下降趋势, 相对大小关系依次递减. 而对于 Ar^+ , 其与碳氟分子的电荷交换反应 $Ar^+ + CF_x \rightarrow CF_{x-1}^+ + F + Ar$ (R26—R28) 速率降低; 此外, 电子温度、密度随 R_{OC} 升高使得作为 Ar^+

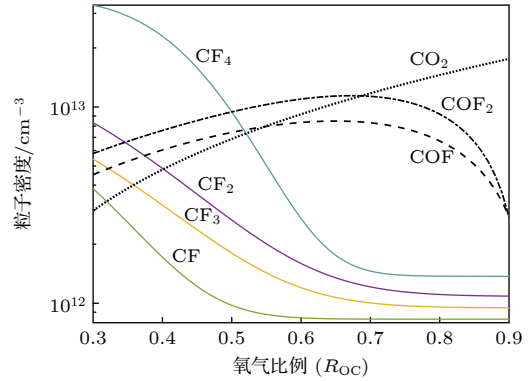


图 5 中性粒子密度计算结果

Fig. 5. Calculation result of neutral particle density.

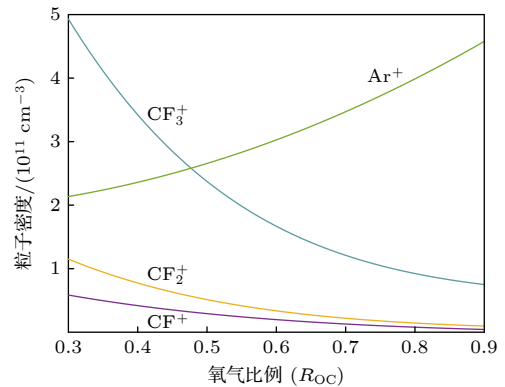


图 6 离子密度计算结果

Fig. 6. Calculation result of ion density.

唯一来源的电离反应 $e+\text{Ar}\rightarrow\text{Ar}^++2e$ (R21) 速率增大. 二者共同导致了 Ar^+ 密度呈现上升趋势. 各项粒子密度随 O_2 含量变化的类似趋势也可在 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体模型的前期研究中证实^[56], 具体比对结果见附录 B.

4 讨论

经反应集约化后, 图 2 与图 3 中大部分粒子的产生损失机制单一且直接, 已在结果部分体现. 其中, 碳氟自由基与离子之间的转化关系最为复杂. 以 CF_2^+ 为例, 进一步探讨其与 CF_x 的动力学过程占比: CF_x 对应于表 1 中 E1 式的速率平衡方程中各项产生/消耗速率占总产生/消耗速率的百分比. 图 7(a) 展示了 $R_{\text{OC}} = 0.1$ 时, $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体碰撞辐射模型计算的对 CF_2^+ 产生 (+) 或消耗 (-) 贡献占比最大的三种反应. CF_2^+ 可以通过反应 R19 的 CF_2 直接电离 ($e+\text{CF}_2\rightarrow\text{CF}_2^++2e$)、反应 R13 的 CF_3 分解电离 ($e+\text{CF}_3\rightarrow\text{CF}_2^++\text{F}+2e$) 与反应 R27 的 Ar^+-CF_3 电荷交换 ($\text{Ar}^++\text{CF}_3\rightarrow\text{CF}_2^++\text{F}+\text{Ar}$) 生成, 且电荷交换反应的贡献远大于其余二者. 动力学过程占比与反应的速率系数及反应物浓度相关: 对比反应速率, R27 的速率系数与电子碰撞反应 R13, R19 相当; 对比参与反应物, Ar^+ 比电子密度大一个数量级. 因此电荷交换反应 R27 为 CF_2^+ 产生的最主要过程. CF_2^+ 的消耗过程包括: 反应 R16 的分解电离 ($e+\text{CF}_2^+\rightarrow\text{CF}+\text{F}$)、反应 R22 的电荷交换 ($\text{CF}_2^++\text{CF}\rightarrow\text{CF}_3^++\text{C}$), 以及反应 R47 的表面扩散 ($\text{CF}_2^+\rightarrow\text{CF}_2$). 向自由基 CF_2 的扩散反应的损失贡献占比最大说明表面沉积正向着表面刻蚀模式转换, 由于本文不涉及表面聚合物的键位平衡, 无法建立这一行为的更具体描述. 在其他 R_{OC} 下, 得到的动力学过程占比几乎一致. 考虑到 CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ 三种碳氟离子的反应类型、变化趋势近似, 经验证电荷交换和表面扩散为碳氟自由基与离子间的主要转化路径.

本项工作提出的 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ 等离子体模型独具快速 OES 诊断分析的优势, 有望在实际 ICP/CCP 刻蚀机台的活性粒子在线监测中应用. 值得注意的是, Actinometry 方法标定的活性粒子密度仍带有一定的不确定度, 主要源于动力学机制假设偏差、电子温度诊断误差以及光谱信噪比限制. 下面以 O 原子密度的光学标定为例, 具体说明上述

三类因素的影响. 当 R_{OC} 为 0.1 时, 844.6 nm 谱线上能级 $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 的动力学过程占比如图 7(b) 所示. $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 主要经由基态 O 原子电子碰撞激发, 并通过向激发态 $\text{O}(3s.^3\text{S}^o)$ 的辐射跃迁耗散. 不容忽视的是, O_2 分子的分解激发对 $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 的生成贡献也达到了 10%.

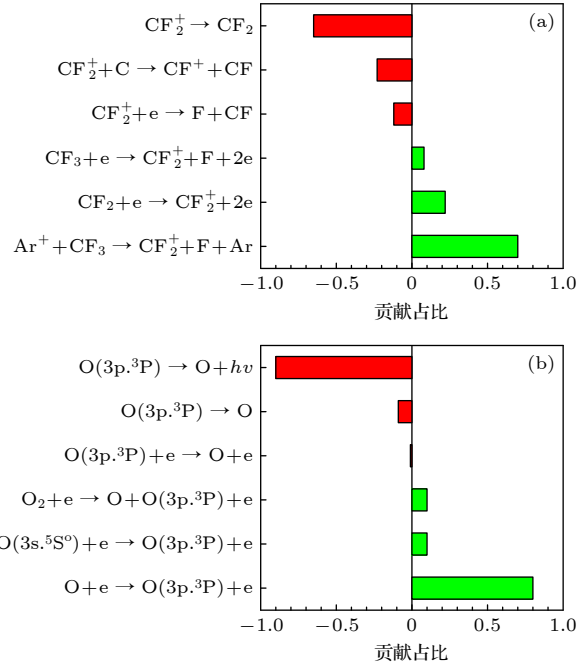


图 7 (a) CF_2^+ 与 (b) $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 动力学过程占比分析结果
Fig. 7. Analysis results of the proportion of (a) CF_2^+ and (b) $\text{O}(3p.^3\text{P})$ kinetic processes.

在此情形下, Actinometry 标定关系须按

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Ar}} \frac{I_{\text{O}}(844.6 \text{ nm})}{I_{\text{Ar}}(750.4 \text{ nm})} C_{\text{Ar},\text{O}} - n_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2,\text{O}}$$

不确定度等效于 O_2 分解激发对 $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 生成的贡献占比. 如图 8(a) 所示, 在各氧气比例下, 采用上式光学标定修正的 O 原子密度与模型计算值间的相对误差得到有效减小, 最大降幅达到 10%.

如前所述, 激发速率系数之比 $C_{\text{Ar},\text{O}}$ 与 $C_{\text{O}_2,\text{O}}$ 取决于模型给定的电子温度, 由于激发速率系数与电子温度呈指数依赖 (Arrhenius 形式), 电子温度的微小扰动即可通过速率系数放大. 如图 8(b) 所示, 与 $C_{\text{O}_2,\text{O}}$ 相关的 $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 基态与分解激发的速率系数随电子温度变化幅度大, 电子温度 1—2 eV, 二者速率系数变化超过一个数量级; 速率系数随电子温度变化程度不同, 电子温度大于 2 eV 时, $\text{O}(3p.^3\text{P})$ 基态激发速率系数与分解激发的差距扩大, $C_{\text{O}_2,\text{O}}$ 变化幅度随之增大. 电子温度的准确性

可以通过理论-实验光谱一致度进行验证, 由此引入的光学标定不确定度在量级上与光谱一致度误差 E 相当. 在 O_2 含量较低的工况下, $I_O(844.6 \text{ nm})$ 谱线强度微弱, 信号提取易受本底噪声污染, 导致 O 原子光学标定密度的不确定度与光谱噪信比近似.

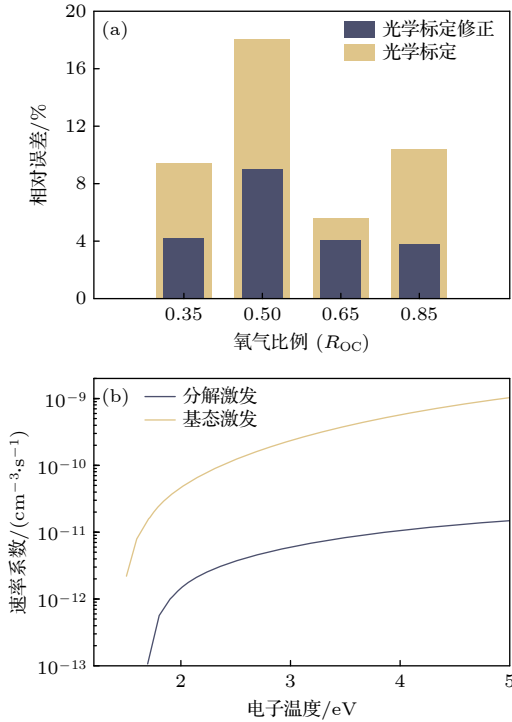


图 8 (a) O 原子密度光学标定/修正与模型的相对误差; (b) O(3p,3P) 基态/分解激发的速率系数
Fig. 8. (a) Relative error between optical calibration/correction of O atom density and model; (b) rate coefficient of O(3p,3P) ground state/decomposition excitation.

本文完成了 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体碰撞辐射模型的建立与验证, 由于缺乏 Kimura 和 Hanaki^[21] ICP 放电实验的发射光谱数据, 没有进行 OES 诊断. 在 N 和 Ar/Kr 等离子体中^[57,58], 谱线比灵敏度分析和光谱一致度验证的 OES 诊断方法已得到应用. 对本模型具有的发射光谱在线分析能力应

用, 将会在后续的研究工作中通过一系列的发射光谱测量实验来实现.

5 结 论

本文建立了一种引入关键粒子激发态能级的 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体碰撞辐射模型. 凝练 C_4F_8 分解及氧化反应动力学, 快速模拟、预测粒子密度变化趋势. 采用 Ar、多种自由基激发态对应的谱线比灵敏度分析与光谱一致性检验方法, 诊断等离子体状态参数和光学标定系数. 通过对比典型 ICP 实验工况下理论预测与活性粒子光学标定的结果, 验证了模型计算结果与诊断方法的可靠性. 着重分析了部分粒子与特殊激发态能级产生-损失机制占比, 以解释气相等离子体相互作用与放电行为. 讨论了 Actinometry 方法实验测量可能存在的误差, 并对其带来的不确定度进行评估. 基于上述优势, 本模型有望进一步在真实刻蚀工艺场景中实现发射光谱的在线监测.

附录 A

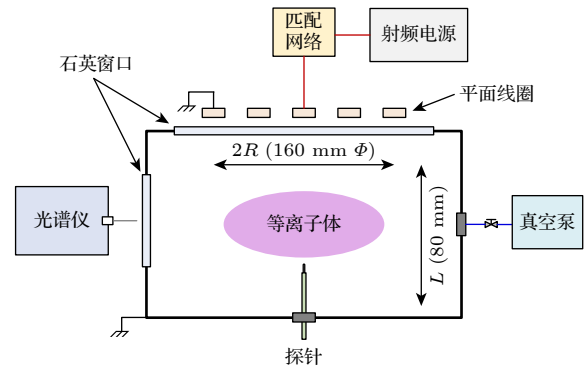


图 A1 实验装置和诊断系统示意图
Fig. A1. Schematic diagram of experimental setup and diagnostic system.

表 A1 气相反应集
Table A1. The set of gas phase reactions.

反应编号	反应式	速率系数/ $(cm^3\cdot s^{-1})$			参考文献
		a	b	c	
电子碰撞反应					
R1	$e + C_4F_8 \rightarrow 2C_2F_4 + e$	9.58×10^{-8}	0.042	8.572	[12]
R2	$e + C_2F_4 \rightarrow 2CF_2 + e$	1.32×10^{-8}	0.412	6.329	[12]
R3	$e + CF_4 \rightarrow CF_3 + F + e$	2.10×10^{-9}	0.936	12.004	[35]
R4	$e + CF_3 \rightarrow CF_2 + F + e$	7.94×10^{-8}	-0.452	12.100	[12]
R5	$e + CF_2 \rightarrow CF + F + e$	1.16×10^{-8}	-0.380	-14.350	[12]

表 A1 (续) 气相反应集
Table A1 (continued). The set of gas phase reactions.

反应编号	反应式	速率系数/($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)			参考文献
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
R6	$e + \text{CF} \rightarrow \text{C} + \text{F} + e$	4.51×10^{-8}	-0.110	8.941	[12]
R7	$e + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{F} + e$	1.08×10^{-8}	-0.296	4.464	[12]
R8	$e + \text{COF}_2 \rightarrow \text{COF} + \text{F} + e$	3.20×10^{-9}	0.013	10.300	[36]
R9	$e + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$	2.90×10^{-9}	0.302	12.100	[37]
R10	$e + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O} + e$	1.54×10^{-8}	0.270	14.600	[38]
R11	$e + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + e$	1.71×10^{-8}	-1.270	7.310	[39]
R12	$e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$	2.29×10^{-8}	0.680	18.304	[35]
R13	$e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F} + 2e$	7.02×10^{-9}	0.430	16.280	[12]
R14	$e + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}^+ + \text{F} + 2e$	5.43×10^{-9}	0.561	14.290	[12]
R15	$e + \text{CF}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}$	6.54×10^{-8}	-0.500	0.025	[13]
R16	$e + \text{CF}_2^+ \rightarrow \text{CF} + \text{F}$	6.54×10^{-8}	-0.500	0.025	[13]
R17	$e + \text{CF}^+ \rightarrow \text{C} + \text{F}$	6.54×10^{-8}	-0.500	0.025	[13]
R18	$e + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+ + 2e$	1.36×10^{-9}	0.796	9.057	[12]
R19	$e + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^+ + 2e$	1.10×10^{-8}	0.393	11.370	[12]
R20	$e + \text{CF} \rightarrow \text{CF}^+ + 2e$	5.48×10^{-9}	0.556	9.723	[12]
R21	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	7.35×10^{-8}	0.208	19.100	[40]
电荷交换反应					
R22	$\text{CF}_2^+ + \text{CF} \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{C}$	2.06×10^{-9}	0	0	[13]
R23	$\text{CF}_2^+ + \text{C} \rightarrow \text{CF}^+ + \text{CF}$	1.04×10^{-9}	0	0	[13]
R24	$\text{CF}^+ + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}$	1.71×10^{-9}	0	0	[13]
R25	$\text{CF}^+ + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{CF}$	1.00×10^{-9}	0	0	[13]
R26	$\text{Ar}^+ + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + \text{Ar}$	4.80×10^{-10}	0	0	[13]
R27	$\text{Ar}^+ + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F} + \text{Ar}$	5.00×10^{-10}	0	0	[13]
R28	$\text{Ar}^+ + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}^+ + \text{F} + \text{Ar}$	5.00×10^{-10}	0	0	[13]
氧化反应					
R29	$\text{CF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{COF}_2 + \text{F}$	3.30×10^{-11}	0	0	[13]
R30	$\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{COF} + \text{F}$	3.10×10^{-11}	0	0	[13]
R31	$\text{CF} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{F}$	6.60×10^{-11}	0	0	[13]
R32	$\text{COF} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$	9.30×10^{-11}	0	0	[13]
R33	$\text{COF} + \text{COF} \rightarrow \text{COF}_2 + \text{CO}$	1.00×10^{-11}	0	0	[13]
R34	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	1.00×10^{-15}	0	0	[41]
R35	$\text{COF} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{COF}_2 + \text{CF}_2$	1.00×10^{-11}	0	0	[13]
R36	$\text{COF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{COF}_2 + \text{CF}$	3.00×10^{-13}	0	0	[13]
R37	$\text{COF} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CF}_4$	1.00×10^{-11}	0	0	[13]
R38	$\text{COF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CF}_3$	3.00×10^{-13}	0	0	[13]
重组反应					
R39	$\text{F} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4$	2.00×10^{-11}	0	0	[13]
R40	$\text{F} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3$	1.80×10^{-11}	0	0	[13]
R41	$\text{F} + \text{CF} \rightarrow \text{CF}_2$	9.96×10^{-11}	0	0	[13]
R42	$\text{F}_2 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_4 + \text{F}$	1.90×10^{-14}	0	0	[13]
R43	$\text{F}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	8.30×10^{-14}	0	0	[13]

表 A2 表面反应集

Table A2. The set of surface reactions.

反应编号	反应式	速率系数
原子扩散		
R44	$O \rightarrow \frac{1}{2} O_2$	$4.20 \times 10^3 s^{-1}$
R45	$F \rightarrow \frac{1}{2} F_2$	$3.2 \times 10^2 s^{-1}$
离子扩散		
R46	$CF_3^+ \rightarrow CF_3$	$6.73 \times 10^3 s^{-1}$
R47	$CF_2^+ \rightarrow CF_2$	$7.91 \times 10^3 s^{-1}$
R48	$CF^+ \rightarrow CF$	$1.00 \times 10^4 s^{-1}$
R49	$Ar^+ \rightarrow Ar$	$8.85 \times 10^3 s^{-1}$
等效表面反应		
R50	$C_2F_4 + C_2F_4 \rightarrow C_4F_8$	$1.00 \times 10^{-11} cm^3/s$
R51	$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$	$1.00 \times 10^{-11} cm^3/s$
R52	$C + F \rightarrow CF$	$1.00 \times 10^{-11} cm^3/s$

附录 B

为了进一步验证本文 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型的通用性, 在此应用前期 $C_4F_8/O_2/Ar$ 模拟的研究工作进行分析说明. 以 Lee 等^[56] 报道的变 O_2 混气比条件下的模拟为代表, 最适合与本文计算结果作对比讨论.

本文 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型中各项粒子密度随 O_2 含量变化的变化趋势 (图 5) 和重要反应过程与 Lee 等^[56] 模拟类似: 随着 O_2 含量的增大, CF_x 粒子由于氧化作用和原料气体 C_4F_8 的稀释, 呈下降趋势; O 和 CO_2 粒子由于原料气体 O_2 的补充和分解, 呈上升趋势; COF_x 粒子由于 CF_x 粒子的氧化作用以及高 O_2 含量时进一步氧化为 CO_2 , 呈先上升后下降的趋势. 本文结果与 Lee 等^[56] 模拟的差异在于部分粒子的相对浓度大小不同, 如在低 O_2 含量时, 本文中 CF_4 粒子为优势物种, 在 Lee 等^[56] 模拟中则为 CF_2 .

对比本文与 Lee 等^[56] $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型的输入参数, 如表 B1 所示. 造成本文与 Lee 等^[56] 计算结果差异的原因主要包括 ICP 腔室尺寸和放电气压. Lee 等^[56] ICP 腔室尺寸体积几乎是本文 (Kimura 和 Hanaki^[21]) 模拟腔室的 2 倍, 二者等离子体鞘层边界的正离子密度与扩散反应速率存在较大的区别. Lee 等^[56] 模拟中放电气压为 10 mTorr (1 Torr = 133 Pa), 而本文模拟中采用了 30 mTorr, 此时等离子体参数区别较大, 对各项粒子产生/损失的主导动力学过程造成影响.

考虑到上述参数影响, 将模型输入设置与 Lee 等模拟中一致, 在 15% O_2 含量下作对比讨论. 计算结果表明在 10 mTorr 气压和 15% O_2 含量的相同尺寸 ICP 放电腔室下, 本文模拟中各粒子密度与 Lee 等^[56] 文献值符合较好,

如图 B1 所示. 由于本文模型精炼了 C_4F_8 分解路径, 计算出的 CF_x 粒子密度较保留其他分解路径的 Lee 等^[56] 文献值略少, 但优势物种为 CF_2 , 与 Lee 等一致.

对 CF_4 粒子的动力学过程进行分析, 其主要生成和损失过程分别是 R39: $F+CF_3 \rightarrow CF_4$ 和 R3: $e+CF_4 \rightarrow e+CF_3+F$, 前者为常数形式的反应速率, 受电子温度影响较小, 后者反应速率受分解截面影响, 随电子温度的变化较大.

表 B1 本文 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型输入参数与 Lee 等^[56] 文献对比表

Table B1. Comparison of $C_4F_8/O_2/Ar$ plasma model input parameters of this work with Lee et al.^[56].

参数	Kimura和Noto	Lee等 ^[56]
ICP腔室尺寸		
半径/mm	80	80
高度/mm	80	130
放电工况		
气压/mTorr	30	10
功率/W	140	700
气流/sccm	40	40
等离子体参数		
电子温度/eV	2.93—3.05	3.60—4.25
电子密度/ cm^{-3}	5.48×10^{10} — 1.00×10^{11}	5.00×10^{10} — 6.20×10^{10}

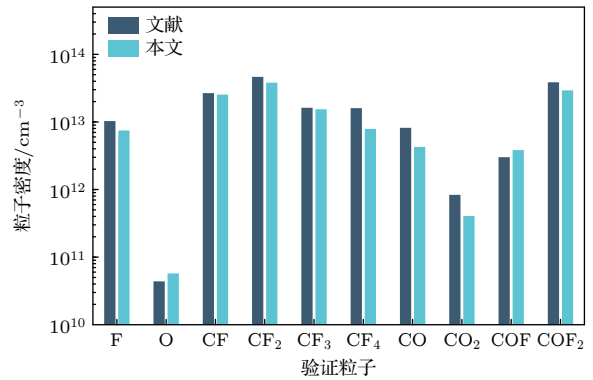


图 B1 本文 $C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体模型各粒子密度计算结果与 Lee 等^[56] 文献值 (15% O_2) 比较

Fig. B1. Comparison of $C_4F_8/O_2/Ar$ plasma particle densities of this work with Lee et al. (15% O_2)^[56].

ICP 等离子体中, 电子温度随气压呈下降趋势^[18]. 本文模拟采用的气压为 30 mTorr, 相较于 Lee 等^[56] 的 10 mTorr, 等离子体中的电子温度更低 (<3.05 eV). 事实上, Lee 等^[56] 模拟结果在 O_2 含量较高时, CF_4 粒子浓度也要大于 CF_2 . Lee 等^[56] 报道的电子温度显示随氧气含量呈下降趋势: 由 5% O_2 含量的 4.25 eV 下降到 38% O_2 含量的 3.6 eV. 由此带来的结果为 R3 的反应速率降低, 导致 CF_4 粒子稳定生成的同时消耗量较少.

此外,与 CF_4 相比, CF_2 粒子除了电子碰撞解离的消耗路径外,还包含 $\text{R30: CF}_2+\text{O}\rightarrow\text{COF}+\text{F}$ 的氧化消耗。这些反应均为常系数形式的反应速率,受电子温度影响不大。因此在电子温度较低时会导致 CF_2 的消耗远大于 CF_4 , CF_4 粒子浓度也要大于 CF_2 。

参考文献

- [1] Imamura T, Sakai I, Hayashi H, Sekine M, Hori M 2021 *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 036001
- [2] Antoun G, Tillocher T, Lefauchaux P, Faguet J, Maekawa K, Dussart R 2021 *Sci. Rep.* **11** 357
- [3] Nonaka T, Takahashi K, Uchida A, Tsuji O 2024 *J. Micromech. Microeng.* **34** 085014
- [4] You S, Lee Y J, Chae H, Kim C K 2022 *Coatings* **12** 679
- [5] Nunomura S, Tsutsumi T, Hori M 2025 *Appl. Surface Sci.* **713** 164180
- [6] Huang S, Huard C, Shim S, Nam S K, Song I C, Lu S, Kushner M J 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 031304
- [7] Lee B J, Efremov A, Nam Y, Kwon K H 2020 *Plasma Chem. Plasma Process.* **40** 1365
- [8] Li X, Ling L, Hua X, Fukasawa M, Oehrlein G S, Barela M, Anderson H M 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 284
- [9] Chen J F, Zhu L F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 095201 (in Chinese) [陈锦峰, 朱林繁 2024 物理学报 **73** 095201]
- [10] Kambara M, Kawaguchi S, Lee H J, Ikuse K, Hamaguchi S, Ohmori T, Ishikawa K 2023 *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SA0803
- [11] Kazumi H, Hamasaki R, Tago K 1996 *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** 200
- [12] Font G I, Morgan W L, Mennenga G 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3530
- [13] Vasenkov A V, Li X, Oehrlein G S, Kushner M J 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 511
- [14] Kokkoris G, Goodyear A, Cooke M, Gogolides E 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 195211
- [15] Chun I, Efremov A, Yeom G Y, Kwon K H 2015 *Thin Solid Films* **579** 136
- [16] Le-Dain G, Rhallabi A, Girard A, Cardinaud C, Roqueta F, Boufnichel M 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 085002
- [17] Wang Y F, Zhu X M, Zhang M Z, Meng S F, Jia J W, Chai H, Wang Y, Ning Z X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 095211 (in Chinese) [王彦飞, 朱悉铭, 张明智, 孟圣峰, 贾军伟, 柴昊, 王旻, 宁中喜 2021 物理学报 **70** 095211]
- [18] Zhu X M, Pu Y K 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 403001
- [19] Du Y Q, Liu W Y, Zhu A M, Li X S, Zhao T L, Liu Y X, Gao F, Xu Y, Wang Y N 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 205208 (in Chinese) [杜永权, 刘文耀, 朱爱民, 李小松, 赵天亮, 刘永新, 高飞, 徐勇, 王友年 2013 物理学报 **62** 205208]
- [20] Zhang Z F, Gao J, Lei P, Zhou S S, Wang X B, Zuo D L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 145202 (in Chinese) [张秩凡, 高俊, 雷鹏, 周素素, 王新兵, 左都罗 2018 物理学报 **67** 145202]
- [21] Kimura T, Hanaki K 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 096004
- [22] Park W, Han J, Park S, Moon S Y 2023 *Vacuum* **216** 112466
- [23] Kim B, Im S, Yoo G 2020 *Electronics* **10** 49
- [24] Qi L, Chang X, Mao J, Lin X, Wang X 2025 *IEEE Trans. Semiconduct. Manuf.* **38** 717
- [25] Osipov A A, Iankevich G A, Speshilova A B, Gagaeva A E, Osipov A A, Enns Y B, Kazakin A N, Endiiarova E V, Belyanov I A, Ivanov V I, Alexandrov S E 2022 *Sci. Rep.* **12** 5287
- [26] Kuboi N 2024 *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** 080801
- [27] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M, Gudmundsson J T 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 025007
- [28] Cunge G, Vempaire D, Ramos R, Touzeau M, Joubert O, Bodard P, Sadeghi N 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 034017
- [29] Franklin R N 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R309
- [30] Dai Z L, Wang Y N 2006 *Front. Phys. China* **1** 178
- [31] Zhang Y R, Gao F, Wang Y N 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 095206 (in Chinese) [张钰如, 高飞, 王友年 2021 物理学报 **70** 095206]
- [32] Perrin J, Leroy O, Bordage M C 1996 *Contrib. Plasma Phys.* **36** 3
- [33] Efremov A M, Kim D P, Kim C I 2004 *Vacuum* **75** 133
- [34] Rauf S, Ventzek P L G 2002 *J. Vac. Sci. Technol.* **20** 14
- [35] Christophorou L G, Olthoff J K 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 967
- [36] Kimura T, Noto M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063303
- [37] Lowke J J, Phelps A V, Irwin B W 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4664
- [38] Itikawa Y 2015 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44** 013105
- [39] Rauf S, Kushner M J 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2805
- [40] Tachibana K 1986 *Phys. Rev. A* **34** 1007
- [41] Levko D, Shukla C, Upadhyay R R, Raja L L 2021 *J. Vac. Sci. Technol. B* **39** 042202
- [42] Bose D, Rauf S, Hash D B, Govindan T R, Meyyappan M 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 2290
- [43] Hayashi T, Ishikawa K, Iwayama H, Sekine M, Hori M 2022 *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** 106006
- [44] Christophorou L G, Olthoff J K, Rao M V V S 1996 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25** 1341
- [45] Plumb I C, Ryan K R 1986 *Plasma Chem. Plasma Process.* **6** 205
- [46] Donnelly V M, Guha J, Stafford L 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 010801
- [47] You H S, Yook Y G, Chang W S, Park J H, Oh M J, Kwon D C, Yoon J S, Yu D H, Kwon H C, Park S K, Im Y H 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 385207
- [48] Zhang D, Kushner M J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1060
- [49] Walkup R E, Saenger K L, Selwyn G S 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2668
- [50] Kramida A 2011 *7th International Conference on Atomic and Molecular Data and Their Applications Vilnius (Lithuania)*, 2011 pp81–95
- [51] Kunze H J 2009 *Introduction to Plasma Spectroscopy* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) p183
- [52] Lopaev D V, Volynets A V, Zyryanov S M, Zotovich A I, Rakhimov A T 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 075202
- [53] Kiss L D B, Nicolai J P, Conner W T, Sawin H H 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 3186
- [54] Karakas E, Kaler S, Lou Q, Donnelly V M, Economou D J 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 085203
- [55] Boffard J B, Lin C C, DeJoseph Jr C A 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R143
- [56] Lee B J, Efremov A, Kwon K 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** 2000249
- [57] Zhu X M, Wang L, Wang Y F, Wang Y, Yu D R, Bartschat K 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 055006
- [58] Zhu X M, Pu Y K, Celik Y, Siepa S, Schitngel E, Luggenhölscher D, Czarnetzki U 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 024003

SPECIAL TOPIC—Non-equilibrium transport and active control strategy in low-temperature plasmas

Collisional-radiative model for on-line analysis of $C_4F_8/O_2/Ar$ plasma optical emission spectroscopy*

ZHANG Zhanling¹⁾ ZHU Ximing^{1)2)†} WANG Lu¹⁾

ZHAO Yu¹⁾²⁾ YANG Xihong¹⁾

1) (*School of Energy, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 31 August 2025; revised manuscript received 10 November 2025)

Abstract

Octafluorocyclobutane (C_4F_8)-based fluorocarbon plasmas have become a cornerstone of nanometre-scale etching and deposition in advanced semiconductor manufacturing, owing to their tunable fluorine-to-carbon (F/C) ratio, high density of reactive radicals, and superior material selectivity. In high-aspect-ratio pattern transfer, optical emission spectroscopy (OES) enables in-situ monitoring by correlating the density of morphology-determining radicals with their characteristic spectral signatures, thereby providing a viable pathway for the simultaneously optimizing pattern fidelity and process yield. A predictive plasma model that integrates kinetic simulation with spectroscopic analysis is therefore indispensable. In this study, a $C_4F_8/O_2/Ar$ plasma model tailored for on-line emission-spectroscopy analysis is established. First, the comprehensive reaction mechanism is refined through a systematic investigation of C_4F_8 dissociation pathways and the oxidation kinetics of fluorocarbon radicals. Subsequently, the radiative-collisional processes for the excited states of F, CF, CF_2 , CO, Ar and O are incorporated, establishing an explicit linkage between spectral features and radical densities. Under representative inductively coupled plasma (ICP) discharge conditions, the spatiotemporal evolution of the aforementioned active species is analyzed and validated against experimental data. Kinetic back-tracking is employed to elucidate the formation and loss mechanisms of fluorocarbon radicals and ions, and potential sources of modelling uncertainty are discussed. This model has promising potential for application in real-time OES monitoring during actual etching processes.

Keywords: fluorocarbon plasma, collisional-radiative model, optical emission spectroscopy

PACS: 52.65.-y, 52.20.-j, 52.50.Dg, 52.80.Pi

DOI: 10.7498/aps.74.20251182

CSTR: 32037.14.aps.74.20251182

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U22B2094).

† Corresponding author. E-mail: zhuximing@hit.edu.cn

$C_4F_8/O_2/Ar$ 等离子体发射光谱在线分析的碰撞辐射模型

张展凌 朱悉铭 王璐 赵宇 杨熙鸿

Collisional–radiative model for on–line analysis of $C_4F_8/O_2/Ar$ plasma optical emission spectroscopy

ZHANG Zhanling ZHU Ximing WANG Lu ZHAO Yu YANG Xihong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 235206 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251182

CSTR: 32037.14.aps.74.20251182

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251182>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于前馈神经网络的等离子体光谱诊断方法

Plasma optical emission spectroscopy based on feedforward neural network

物理学报. 2021, 70(9): 095211 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202248>

激光诱导放电等离子体极紫外辐射的模拟

Simulation of extreme ultraviolet radiation of laser induced discharge plasma

物理学报. 2024, 73(1): 015203 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231158>

电子回旋共振激发氘负离子数密度的光发射谱诊断

Diagnosis of number density of negative deuterium ions excited by electron cyclotron resonance by optical emission spectroscopy

物理学报. 2025, 74(8): 085201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241605>

电四极跃迁对电子束离子阱等离子体中离子能级布居的影响

Effects of electric quadrupole transitions on ion energy–level populations of in electron beam ion trap plasma

物理学报. 2022, 71(19): 195201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220489>

射频容性耦合Ar/O₂等离子体的轴向诊断

Axial diagnosis of radio–frequency capacitively coupled Ar/O₂ plasma

物理学报. 2021, 70(11): 115204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202113>

一个快速模拟热稠密非平衡等离子体的碰撞辐射模型

A general model for rapid simulation of hot dense plasmas under non–local thermal equilibrium conditions

物理学报. 2021, 70(11): 115202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201946>