

ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПЛАЗМЫ В СМЕСИ $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$: ЭФФЕКТ СООТНОШЕНИЯ CF_4/H_2

© 2024 г. А. В. Мяконьких^а, *, В. О. Кузьменко^а, А. М. Ефремов^б, К. В. Руденко^а

^аФГБУН Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

^бФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 05.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы и кинетики плазмохимических процессов в смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при варьировании соотношения CF_4/H_2 . При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы установлено, что замещение тетрафторметана на водород: а) приводит к снижению плотности и росту электроотрицательности плазмы; б) вызывает непропорционально резкое падение концентрации атомов фтора. Причиной последнего эффекта является увеличение частоты гибели атомов в реакциях вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, инициируемых гетерогенной рекомбинацией по механизму $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$. Одновременное увеличение концентрации полимеробразующих радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$) свидетельствует от росте полимеризационной нагрузки плазмы на контактирующие с ней поверхности.

Ключевые слова: тетрафторметан, водород, плазма, диагностика, моделирование, ионизация, диссоциация, полимеризация

DOI: 10.31857/S0544126924010104

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы семейства $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ нашли широкое применение в технологии интегральной микроэлектроники для структурирования поверхностей кремния и его соединений [1, 2]. Основным инструментом здесь являются процессы реактивно-ионного травления (РИТ), реализуемые в индукционных разрядах пониженного давления и сочетающие физические (ионное распыление) и химические (гетерогенные реакции нейтральных частиц) эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью [3]. Известно также, что выходные характеристики РИТ (скорость, анизотропия, селективность по отношению к материалу маски и нижележащего слоя) в значительной степени зависят от полимеризационной способности плазмообразующего газа, определяющей скорость осаждения и толщину фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности [2, 3]. В частности, толстая сплошная полимерная пленка снижает скорость травления кремния (из-за уменьшения потока атомов фтора на границе полимер/поверхность), но увеличивает анизотропию процесса и селективность в системе SiO_2/Si [3–6]. Последние два эффекта обусловлены ингибированием химических реакций на боковых

стенках формируемого рельефа и меньшей толщиной пленки на кислородсодержащей поверхности [5, 6]. Таким образом, оптимизация выходных характеристик РИТ под задачи конкретного процесса требует целенаправленного регулирования концентраций различных типов активных частиц плазмы, определяющих кинетику травления и полимеризации.

Отличительной особенностью современной технологии РИТ является использование плазмообразующих смесей, комбинирующих фторуглеродный газ с одним или несколькими дополнительными компонентами. Так, по результатам предшествующих исследований [7–12] было установлено, что добавка O_2 приводит к росту концентрации атомов фтора, снижает концентрацию полимеробразующих радикалов, а также вызывает окислительную деструкцию уже осажденной фторуглеродной полимерной пленки. Фактически, это обуславливает возможность применения газов с высокой полимеризационной способностью (например, C_4F_8 или CHF_3) в процессах, требующих высоких скоростей травления и минимального загрязнения поверхности фторуглеродным полимером. Логично предположить, что расширение области применения возможно и для газов с низкой полимеризационной

способностью (например, для CF_4) за счет введения в плазмообразующую смесь компонента, стимулирующего полимеризацию. В частности, в работах по смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ [13–15] 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 протеканием 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 того, явными недостатками модельных работ [14, 15] являются постулирование постоянной концентрации электронов (что в принципе не согласуется с существенными изменениями состава плазмы) и отсутствие сравнения расчетных концентраций частиц с экспериментальными данными. Такая ситуация не позволяет сделать однозначного вывода об адекватности кинетических схем, предлагаемых авторами для объяснения наблюдаемых эффектов.

В последнее время актуальность исследования полимеризации в плазме определяется интересом к процессу атомно-слоевого травления — перспективному методу прецизионного плазмохимического травления, обладающему достаточной точностью и селективностью для формирования перспективных приборов нанoeлектроники [16]. Один из наиболее распространенных подходов к реализации процесса состоит в последовательном циклическом формировании тонкого модифицированного слоя на поверхности материала, например за счет осаждения тонких фторуглеродных пленок из плазмы, и последующей активации реакции между материалом, подвергаемом травлению, и фторуглеродной пленкой за счет бомбардировки ионами из плазмы химически нейтрального газа. Подходы к реализации атомно-слоевого травления с использованием осаждения фторуглеродных пленок были исследованы для полимерообразующих плазм C_4F_8 , CHF_3 [17], CF_3I [18]. К процессу при этом предъявляются противоречивые требования: отсутствие спонтанного травления и при этом формирование достаточно тонкой пленки, реакция которой с поверхности может быть активирована ионной бомбардировкой без существенного распыления атомов поверхности. По этой причине исследование скорости формирования полимерной пленки и ее элементного состава становится важным условием разработки процессов атомно-слоевого травления. Идея прецизионного контроля пленкообразования за счет выбора соотношения потоков газов плазмообразующей смеси $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{H}_2$ для целей атомно-слоевого травления была предложена в работе [19]. Было установлено, что, изменяя состав смеси $\text{Ar}/\text{CF}_4/\text{H}_2$, можно регулировать баланс конкурирующих процессов травления и пленкообразования,

а равновесие определяется составом поверхности, подвергающейся травлению. Предложенный подход позволил оптимизировать селективность травления Al_2O_3 , HfO_2 , AlN по отношению к другим материалам.

В наших предшествующих работах было проведено детальное изучение физико-химических свойств плазмы в смесях $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ [20, 21], $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ [11, 12] и $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{O}_2$ [11, 22] в условиях, типичных для РИТ кремния и его соединений. Совместное использование методов диагностики и моделирования плазмы позволило: а) установить взаимосвязи между начальным составом смесей и кинетикой плазмохимических процессов, определяющих стационарные концентрации активных частиц; б) провести верификацию кинетических схем, предпосылок и алгоритмов моделирования при сравнении расчетных и измеренных концентраций атомов фтора. Идея данной работы заключается в использовании аналогичного подхода для исследования смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при варьировании соотношения CF_4/H_2 . Соответственно, основное внимание было направлено: а) на формирование кинетической схемы, обеспечивающей адекватное описание кинетики плазмохимических процессов в присутствии водорода; б) выявление влияния добавок водорода на параметры электронного и ионного компонентов плазмы; в) идентификацию механизмов, определяющих влияние водорода на химическую активность и полимеризационную способность плазмы.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились в условиях индукционного ВЧ (2.0 МГц) разряда, в реакторе PlasmaLab 100 (OIPТ, UK). В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали скорость потока газа ($q = 60$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$), давление газа ($p = 10$ мтор) и вкладываемая мощность ($W = 1500$ Вт), что соответствовало плотности мощности примерно 0.03 Вт/ см^3). Варьируемым параметром являлся начальный состав плазмообразующей смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$, задаваемый соотношением индивидуальных расходов ее компонентов. В частности, неизменное значение $q_{\text{Ar}} = 50$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ обуславливало постоянную долю аргона $y_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}} / q$ на уровне 83%, при этом варьирование q_{H_2} в диапазоне 2–8 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ соответствовало $y_{\text{H}_2} = 3–13\%$ за счет пропорционального снижения содержания тетрафторметана.

2.2. Диагностика плазмы

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью одиночного зонда Ленгмюра (Espion, Hiden Analytical, UK). Для минимизации искажений зондовых вольт-амперных

характеристик (ВАХ) из-за пленкообразования на зондах проводилась их очистка в плазме 50% Ar + 50% O₂ в течение примерно 2 мин перед и после каждого измерения. Эффективность данной процедуры подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью результатов в серии последовательных измерений при неизменных условиях возбуждения плазмы. Неизменность размеров зонда до и после проведения диагностики свидетельствует об отсутствии травления его материала активными частицами плазмы. Обработка измеренных ВАХ базировалась на известных положениях зондовой теории для разрядов низкого давления [23]. Результатом обработки являлись данные по температуре электронов (T_e), суммарной концентрации положительных ионов (n_+) и концентрации электронов (n_e).

Спектры излучения измеряли с помощью Ocean Insight HR4Pro в диапазоне длин волн 200–900 нм с оптическим разрешением 0.7 нм. При определении интенсивностей линий была учтена спектральная функция пропускания волокна. Стационарные концентрации атомов фтора и водорода определяли методом оптической актинометрии. В первом случае использовалась аналитическая пара F 703.8 нм/Ar 750.4 нм, в которой для обоих возбужденных состояний доминирует заселение прямым электронным ударом [24, 21]. Расчеты концентраций атомов фтора проводили на основе измеренных интенсивностей излучения I_F и I_{Ar} по соотношению

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

где $n_{Ar} = y_{Ar} N$ — концентрация аргона, $N = p / k_B T_{gas}$ — общая концентрация частиц в реакторе при температуре газа T_{gas} ; $C_{Ar}^F = \lambda_F Q_{Ar} k_{e,Ar} / \lambda_{Ar} Q_F k_{e,F}$ — актинометрический коэффициент, определяемый отношением соответствующих длин волн λ , констант возбуждения k_e и вероятностей оптических переходов Q [25].

Сечения возбуждения и параметры оптических переходов для атомов фтора и аргона хорошо известны по литературным данным [25–27]. В работе [25] было показано также, что определенные таким образом концентрации атомов фтора удовлетворительно согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

Что касается атомов водорода, использование аналогичного подхода может быть осложнено диссоциативным возбуждением молекул H₂ + e → H + H* + e (k_{de,H_2}), которое составляет конкуренцию прямому процессу H + e → H* + e ($k_{e,H}$) [28–30]. Отношение измеренных интенсивностей излучения атомов водорода и аргона в данном случае формально может быть записано как

$$\frac{I_H}{I_{Ar}} = \frac{Q_H}{Q_{Ar}} \frac{\lambda_{Ar}}{\lambda_H} \frac{(k_{de,H_2} n_{H_2} + k_{e,H} n_H)}{k_{e,Ar} y_{Ar} N}, \quad (2)$$

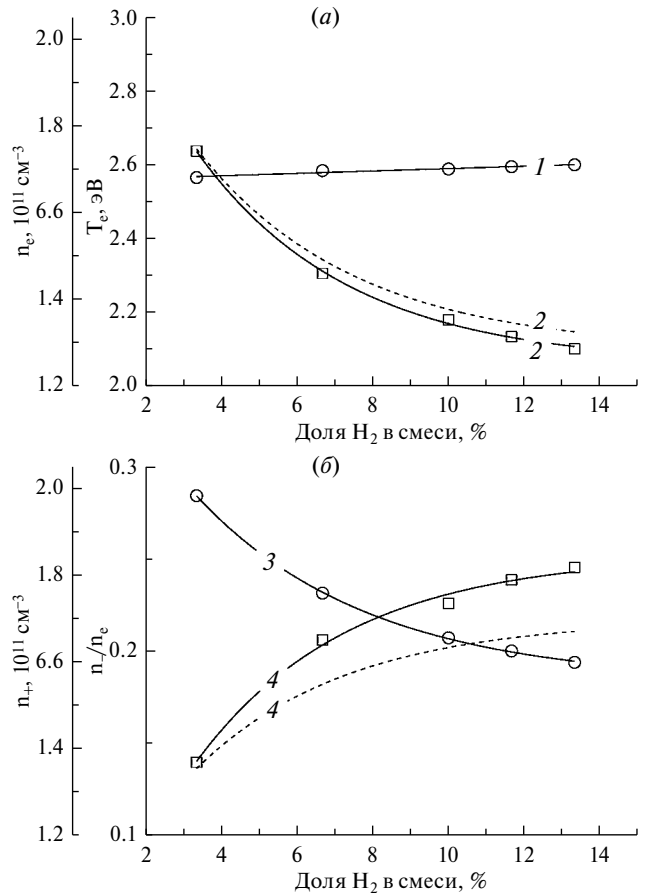


Рис. 1. Электрофизические параметры плазмы в смеси CF₄ + H₂ + Ar при $p = 10$ мтор и $W = 1500$ Вт: 1 — температура электронов; 2 — концентрация электронов; 3 — суммарная концентрация положительных ионов; 4 — относительная концентрация отрицательных ионов. Пунктирные линии представляют значения, полученные при моделировании плазмы.

при этом переход к виду уравнения (1) требует $k_{de,H_2} n_{H_2} \ll k_{e,H} n_H$. Расчеты констант скоростей с использованием известных сечений соответствующих процессов [31] показали, что $k_{de,H_2} \ll k_{e,H} n_H$ (например, $k_{de,H_2} \sim 5.3 \times 10^{-13}$ см³/с и $k_{e,H} \sim 4.1 \times 10^{-11}$ см³/с при $T_e = 3$ эВ для линии H 656.4 нм) в силу высокой пороговой энергии диссоциативного возбуждения. Поэтому заметный вклад диссоциативного возбуждения в экспериментально определяемую величину I_H можно ожидать лишь при малых (менее 5%) степенях диссоциации молекул H₂, обеспечивающих $n_H / n_{H_2} < 0.01$. В то же время из имеющихся работ [29, 30] можно заключить, что характерные значения степени диссоциации H₂ в индукционных разрядах низкого давления при сопоставимых с нашими значениями плотности вкладываемой мощности и концентрации электронов превышают 10%, что соответствует $n_H / n_{H_2} > 0.2$. Таким образом, определение концентрации атомов водорода соотношению вида уравнения (1) в исследуемом нами диапазоне условий

является правомерным. Из данных работы [28] можно заключить также, что концентрации атомов водорода, определенные с помощью актинометрических пар $\text{H } 486.3 \text{ нм/Ag } 750.4 \text{ нм}$ и $\text{H } 656.4 \text{ нм/Ag } 750.4 \text{ нм}$, неодинаково согласуются с результатами независимых измерений. В частности, в первом случае лучшие результаты наблюдаются для области очень низких степеней диссоциации H_2 , а во втором — при степенях диссоциации более 5–8%. Поэтому для целей нашего исследования была выбрана пара $\text{H } 656.4 \text{ нм/Ag } 750.4 \text{ нм}$. Во всех расчетах использовалось значение $T_{\text{gas}} = 600 \text{ К}$. Данная величина отражает результаты экспериментальных измерений данного параметра в плазме Ar [32], CF_4 [33] и H_2 [29], приведенные к актуальным значениям давления, плотности мощности и соотношения компонентов в плазмообразующей смеси.

2.3. Моделирование плазмы

Расчеты состава плазмы $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ проводились на основе кинетической схемы, которая ранее неоднократно использовалась для моделирования плазмы $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$ (табл. 1) [20, 34, 35]. Допустимость такого подхода обусловлена тем, что газовая фаза в обоих случаях представлена идентичным набором частиц. Отметим, что особенностями данной схемы являются: а) вынужденное игнорирование фторуглеродных компонентов

вида CH_xF_y с $x > 1$ (из-за высокой неопределенности данных по механизмам и сечениям их диссоциации в плазме); б) связанное с этим отсутствие реакций частиц семейства метана, инициируемых образованием радикалов CH по R11. Тем не менее даже в рамках таких упрощений имеет место удовлетворительное согласие расчетных параметров и состава плазмы CHF_3 с данными независимых экспериментов [35, 36]. Очевидным объяснением этого факта служат незначительные концентрации компонентов вида CH_xF_y с $x > 1$ и CH_x , обуславливающие их пренебрежимо малое влияние на энергетическое распределение электронов и кинетику плазмохимических процессов. Что касается плазмы $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$, то по первому пункту ситуация представляется еще более благоприятной. Причиной этого служит большее, по сравнению с плазмой CHF_3 , число промежуточных процессов, необходимых для образования “проблемных” частиц. Для оценки принципиальности второго пункта кинетическая схема была дополнена набором реакций для CH_x ($x = 1-4$) из работ по моделированию плазмы метана [37–39]. Предварительные расчеты показали, что учет этих процессов не приводит к значимым (т.е. превышающим величины погрешностей входных параметров модели) изменениям концентраций основных типов активных частиц, определяющих физические и химические

Таблица 1. Основные процессы, определяющие состав плазмы в смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$

№ п/п	Реакция	k	№ п/п	Реакция	k
1	$\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	21	$\text{F}_2 + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1} + \text{F}$	$f(T_{\text{gas}})$
2	$\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1}^+ + \text{F} + 2e$	$f(T_e)$	22	$\text{CF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_{x+1}$	$f(T_{\text{gas}})$
3	$\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F}^-$	$f(T_e)$	23	$\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CHF}_{x+1}$	$f(T_{\text{gas}})$
4	$\text{F}_2 + e \rightarrow 2\text{F} + e$	$f(T_e)$	24	$\text{F}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HF} + \text{F}$	$f(T_{\text{gas}})$
5	$\text{F}_2 + e \rightarrow \text{F}_2^+ + 2e$	$f(T_e)$	25	$\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	$f(T_{\text{gas}})$
6	$\text{F}_2 + e \rightarrow \text{F} + \text{F}^-$	$f(T_e)$	26	$\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF}$	$f(T_{\text{gas}})$
7	$\text{F} + e \rightarrow \text{F}^+ + 2e$	$f(T_e)$	27	$\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$	$f(T_{\text{gas}})$
8	$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$	$f(T_e)$	28	$\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$	$f(T_{\text{gas}})$
9	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e$	$f(T_e)$	29	$\text{F}^- + \text{X}^+ \rightarrow \text{F} + \text{X}$	—
10	$\text{H} + e \rightarrow \text{H}^+ + 2e$	$f(T_e)$	30	$\text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_x(\text{s})$	$f(g)$
11	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{F} + e$	$f(T_e)$		$\text{CF}_x(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{CF}_{x+1}$	
12	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CHF}_{x-1}^+ + \text{F} + 2e$	$f(T_e)$		$\text{CF}_x(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$	
13	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CF}_x + \text{H} + e$	$f(T_e)$	31	$\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{s})$	$f(g)$
14	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CF}_x^+ + \text{H} + 2e$	$f(T_e)$		$\text{F}(\text{s}) + \text{CF}_x \rightarrow \text{CF}_{x+1}$	
15	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{HF} + e$	$f(T_e)$		$\text{F}(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$	
16	$\text{CHF}_x + e \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{F}^-$	$f(T_e)$		$\text{F}(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{HF}$	
17	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F} + e$	$f(T_e)$	32	$\text{H} \rightarrow \text{H}(\text{s})$	$f(g)$
18	$\text{HF} + e \rightarrow \text{HF}^+ + 2e$	$f(T_e)$		$\text{H}(\text{s}) + \text{CF}_x \rightarrow \text{CHF}_x$	
19	$\text{HF} + e \rightarrow \text{H} + \text{F}^-$	$f(T_e)$		$\text{H}(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	
20	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$f(T_e)$		$\text{H}(\text{s}) + \text{F} \rightarrow \text{HF}$	

Примечание: X^+ в R29 — любой положительный ион.

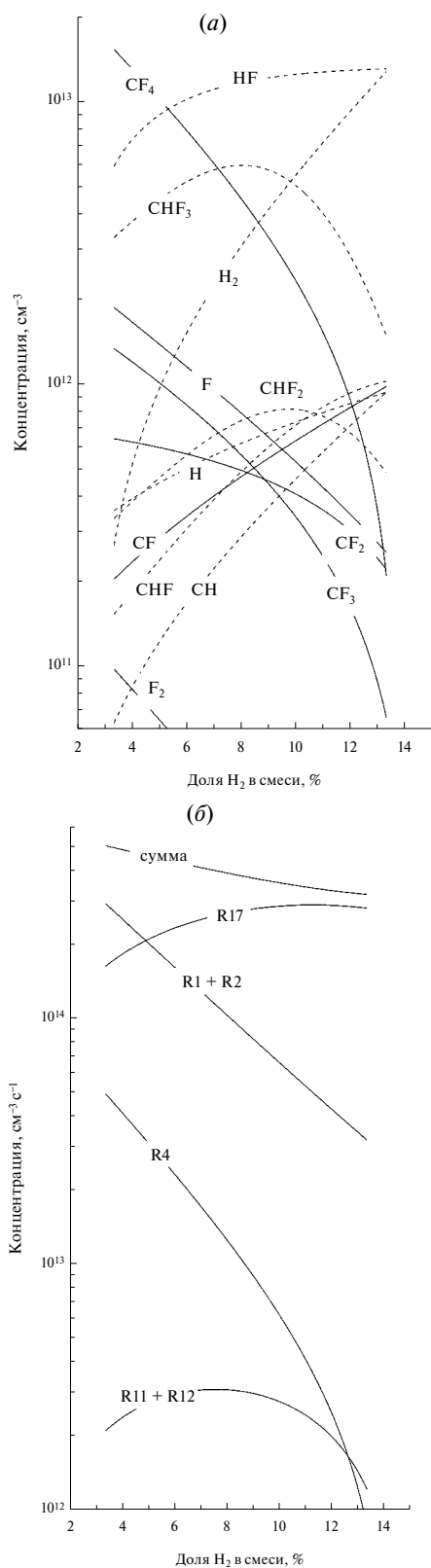


Рис. 2. Концентрации нейтральных частиц (а) и скорости образования атомов фтора (б) в плазме смеси $CF_4 + H_2 + Ar$. Пунктирными линиями на рис. а показаны, которые выделяют водородсодержащие частицы. Условия возбуждения плазмы соответствуют рис. 1.

эффекты взаимодействия плазмы с поверхностью кремния и его соединений. Поэтому в табл. 1 соответствующие реакции не представлены.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на системе типовых допущений, используемых при описании физики и химии индукционных ВЧ-разрядов низкого ($p < 20$ мтор) давления [3, 21, 22]. В качестве основных предпосылок модели с учетом специфики исследуемой системы выступали следующие.

Высокая степень ионизации газа ($n_+ / N > 10^{-4}$) определяет существенный вклад равновесных электрон-электронных соударений в формирование функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Такая ситуация допускает использование максвелловской ФРЭЭ для описания кинетики процессов под действием электронного удара (R1–R20), при этом константы скоростей могут быть найдены по параметрическим соотношениям вида $k = AT_e^B \exp(-C / T_e)$ [30, 35].

1. Уравнение квазинейтральности электроотрицательной плазмы имеет вид $n_e + n_- = n_+$, где n_- — концентрация отрицательных ионов, определяемая балансом скоростей диссоциативного прилипания и ион-ионной рекомбинации. Таким образом, концентрация электронов связана с концентраций положительных ионов соотношением

$$n_e \approx \frac{k_{29} n_+^2}{v_{da} + k_{29} n_+}, \quad (3)$$

где $k_{29} \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [8, 35] — эффективная (принимаяемая условно равной для всех типов положительных ионов) константа скорости ион-ионной рекомбинации; $v_{da} = \sum k_3 n_{CF_x} + \sum k_{16} n_{CHF_x} + k_6 n_{F_2} + k_{19} n_{HF}$ — суммарная частота диссоциативного прилипания, формируемая соответствующими процессами для CF_x (R2), F_2 (R6), CHF_x (R16) и HF (R19).

Константы скоростей для R3, R6 и R16 известны по литературным данным в виде параметрических функций температуры электронов [8, 30, 35]. Константа скорости R19 доступна только по результатам единичных измерений и/или оценок [26, 27, 40, 41], при этом единственным (т.е. не обеспечивающим возможности сравнения с аналогичными данными других авторов) источником сечения этого процесса является расчетная работа [42]. Тем не менее значение $k_{19} \sim 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 2-4 \text{ эВ}$, полученное при интегрировании данного сечения с максвелловской ФРЭЭ, адекватно отражает уменьшение эффективности прилипания электронов к молекулам галогеноводородов в ряду $HI-HBr-HCl-HF$ [40, 41].

2. Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов происходит по первому кинетическому порядку относительно их концентрации в газовой фазе (механизм Или—Ридила). Справедливость данной предпосылки обусловлена тем, что стенки металлической разрядной камеры в условиях низких

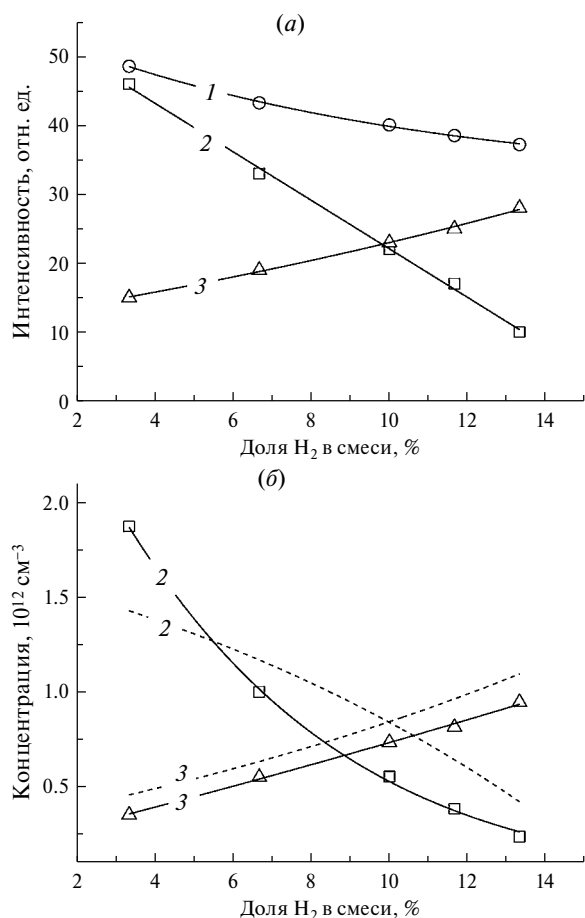


Рис. 3. Интенсивности излучения (а) и концентрации атомов (б) в плазме смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$. На рис. а: 1 — Ag 750.4 нм; 2 — F 703.4 нм; 3 — H 656.4 нм. На рис. б: 2 — атомы фтора; 3 — атомы водорода. Пунктирные линии на рис. б представляют значения, полученные при моделировании плазмы.

давлений газа (высоких длин свободного пробега частиц) характеризуются высокими степенями насыщения адсорбированными частицами. Соответственно, константа скорости рекомбинации для частицы молярной массы M и характеризующейся вероятностью рекомбинации γ [30, 34–38] может быть найдена как $k \approx (r+l)v_T\gamma/2rl$ [43], где $v_T = (8RT_{\text{gas}}/\pi M)^{1/2}$ — скорость хаотического теплового движения.

Выходными параметрами модели служили скорости процессов образования и гибели частиц, их концентрации и плотности потоков на обрабатываемую поверхность.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные и расчетные данные по влиянию содержания водорода на параметры электронного и ионного компонентов плазмы. Анализ этих результатов позволяет

выделить ряд значимых свойств исследуемой системы, определяющих кинетику плазмохимических процессов и стационарный состав плазмы:

1. Температура электронов (рис. 1, а) практически не зависит от содержания H_2 в плазмообразующем газе, демонстрируя слабую (в пределах погрешности эксперимента) тенденцию к росту в смесях, богатых водородом. Очевидно, что причиной этого является неизменность доминирующих каналов потерь энергии электронами и незначительная деформация ФРЭЭ в условиях, когда основными компонентами газовой фазы являются молекулярные частицы (рис. 2, а).

2. Концентрация электронов (см. рис. 1, а) монотонно снижается с ростом доли водорода в смеси (в ~ 1.4 раза при 3–13% H_2) на фоне практически постоянной суммарной частоты ионизации ν_{iz} (1.2×10^4 – 1.3×10^4 с⁻¹ при 3–13% H_2). Последнее обусловлено тем, что основной вклад в ν_{iz} вносит реакция R20, протекающая при неизменной концентрации исходного компонента. Таким образом, определяющим фактором для зависимости $n_e = f(y_{\text{H}_2})$ является рост частоты гибели электронов в процессах диссоциативного прилипания ν_{da} (1.4×10^3 – 1.8×10^3 с⁻¹ при 3–13% H_2) по причине $k_{19} > k_3$ и $n_{\text{HF}} > n_{\text{CF}_x}$ при $y_{\text{H}_2} > 5$ –6% (см. рис. 2, а). Хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений n_e свидетельствует о корректном описании кинетики этих частиц в рамках предложенной кинетической схемы.

3. Концентрация положительных ионов (рис. 1, б) также снижается с ростом доли водорода в смеси, следуя изменению суммарной скорости ионизации $\nu_{iz}n_e$. Чуть более медленная тенденция $n_+ = f(y_{\text{H}_2})$ по сравнению с аналогичной зависимостью концентрации электронов обусловлена увеличением абсолютной n_- (2.4×10^{10} – 3.2×10^{10} см⁻³ при 3–13% H_2) и относительной n_-/n_e (0.14–0.25 при 3–13% H_2) концентрации отрицательных ионов по причине роста ν_{da} .

Из представленных выше данных можно заключить, что особенностью рассматриваемой системы является рост электроотрицательности и снижение плотности плазмы при увеличении содержания электроположительного компонента в плазмообразующей смеси. Это формальное противоречие обусловлено изменениями кинетики нейтральных частиц, приводящими к образованию и доминированию более электроотрицательных продуктов плазмохимических реакций. Рассмотрим соответствующие вопросы более детально.

Анализ кинетики нейтральных частиц показал, что основные свойства плазмы $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ в условиях $y_{\text{H}_2} < 3\%$ аналогичны свойствам бинарной смеси $\text{CF}_4 + \text{Ar}$, известным по результатам предшествующих работ [20–22]. В частности, основными фторсодержащими компонентами газовой фазы являются исходные молекулы CF_4 , радикалы

CF_3 и атомы F, при этом выполняются условия $n_F > n_{CF_3}$ и $n_{CF_3} > n_{CF_{x-1}}$ (см. рис. 2, а). Такая ситуация обеспечивается: а) ступенчатым характером образования фторуглеродных радикалов по R1, каждый элементарный акт которой приводит к высвобождению атома фтора; б) более высокими значениями вероятностей и констант скоростей гетерогенной рекомбинации для менее насыщенных радикалов ($k_{30} \sim 125 \text{ с}^{-1}$ для CF_3 и $\sim 315 \text{ с}^{-1}$ для CF). Основной (около 80%) вклад в суммарную скорость образования атомов фтора вносит диссоциация CF_x ($x = 3, 4$) по механизмам R1 и R2, при этом примерно 10% обеспечивается реакцией R4 (рис. 2, б). Заметная роль R4 обусловлена высокой константой скорости этого процесса ($k_4 \sim 1.4 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e = 2.5 \text{ эВ}$, по сравнению с $k_1 \sim 2.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_2 \sim 3.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 4$) и значительной концентрацией молекул F_2 в плазме из-за их эффективного образования по R31. Соответственно, совокупность гетерогенных процессов $F + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$ и $F + F \rightarrow F_2$ в составе R30 и R31 более чем на 90% формирует суммарную скорость гибели атомарного фтора.

Увеличение доли H_2 в смеси обогащает газовую фазу атомами водорода (за счет роста скорости диссоциации молекул H_2 по R8, примерно в 35 раз при 3–13% H_2), что приводит к перераспределению параллельных каналов рекомбинации в составе R30 и R31 в пользу $CF_x + H \rightarrow CHF_x$. Так как основным фторуглеродным радикалом при отсутствии водорода в смеси является CF_3 , в качестве доминирующего продукта R30 и R31 ожидаемо выступает CHF_3 (см. рис. 2, а). Немонотонное (с максимумом при 6–8% H_2) поведение концентрации этих частиц обусловлено аналогичным изменением скорости их образования по причине нарастающего дефицита CF_3 . Причиной этого является не только замедление генерации CF_3 по R1 из-за снижения содержания тетрафторметана в плазмообразующем газе, но и рост частоты гибели этих частиц при взаимодействии с атомами водорода по R26. Кроме того, группа атомно-молекулярных процессов R24–R28 обеспечивает эффективную конверсию F_2 , CF_x ($x = 1-3$) и CHF_x ($x = 1-3$) в молекулы HF. Это приводит к выполнению условия $n_{HF} > n_{CF_4}$ и доминированию молекул HF уже при содержаниях водорода в смеси более 5–6%. Отметим также, что константы скоростей R27 и R28 увеличиваются примерно на порядок величины при переходе от более насыщенных к менее насыщенным исходным частицам (например, $k_{27} \sim 3.0 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 3$ vs. $\sim 3.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ для $x = 2$ и 1). Таким образом, преимущественная генерация радикалов с низкими x существенно замедляет снижение концентрации CF_2 (примерно в два раза при 3–13% H_2) по сравнению с CF_3 (примерно в 20 раз при 3–13% H_2) и приводит к росту концентрации CF. Еще одним важным моментом является тот факт, что частота гибели атомов фтора в паре R25 + R27 превышает совокупный эффект от группы гетерогенных

процессов R30–R32. Поэтому добавка водорода приводит к резкому росту частоты гибели атомов F и снижению их концентрации (примерно в 8 раз при 3–13% H_2 , см. рис. 2, а) на фоне слабого изменения скорости образования этих частиц в процессах электронного удара (см. рис. 2, б). Последний эффект обусловлен тем, что снижение суммарной скорости R1 + R2 почти полностью компенсируется R17, в том числе за счет $k_{17} > k_1 + k_2$. Концентрация атомов водорода ожидаемо увеличивается с ростом доли H_2 в смеси, однако характер этого изменения является более слабым по сравнению с y_{H_2} (см. рис. 2, а). Причинами здесь являются снижение эффективности образования атомов по R8 из-за аналогичного измерения концентрации электронов, а также их расходование в атомно-молекулярных процессах R24, R26 и R28. Последние составляют реальную конкуренцию гетерогенной рекомбинации атомарного водорода по “классическому” механизму $H + H \rightarrow H_2$ в составе R32.

По результатам оптико-спектральных измерений было найдено, что замещение CF_4 на H_2 при $y_{Ar} = \text{const}$ вызывает монотонное снижение интенсивности линии Ar 750.4 нм (примерно в 1.3 раза при 3–13% H_2 , рис. 3, а). Очевидной причиной этого является аналогичное изменение функции возбуждения $k_{e,Ar} n_e$ ($2.1-1.5 \text{ с}^{-1}$ при 3–13% H_2), обусловленное снижением концентрации электронов (см. рис. 1, а). Таким образом, результаты зондовой и спектральной диагностики плазмы находятся в согласии друг с другом. Из рис. 3, б можно видеть также, что имеет место хорошее согласие расчетных концентраций атомов фтора и водорода с результатами их актинометрического определения. Данный факт подтверждает адекватность кинетической схемы, использованной для моделирования плазмы, а также свидетельствует о корректности расчетных данных по составу газовой фазы.

Еще одним важным эффектом увеличения доли водорода в смеси является рост суммарной концентрации (примерно в 2.8 раз при 3–13% H_2 , см. рис. 2, а) и плотности потока ($\Gamma_{pol} = 1.6 \times 10^{16} - 5.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, или примерно в 3.6 раз при 3–13% H_2) полимеробразующих радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$). Противоположные тенденции изменения последнего параметра и плотности потока атомов фтора Γ_F обеспечивают резкий рост отношения Γ_{pol} / Γ_F (0.4–11.8, или примерно в 25 раз при 3–13% H_2), отслеживающего изменение полимеризационной способности плазмы [20, 22, 34]. Ранее в работе [34] было показано, что аналогичные по абсолютной величине изменения отношения Γ_{pol} / Γ_F достигаются в смесях $CF_4 + CHF_3 + Ar$ и $CF_4 + C_4F_8 + Ar$ при более чем половинном замещении тетрафторметана на второй фторуглеродный компонент. Таким образом, комбинирование тетрафторметана с водородом обеспечивает более широкие диапазоны

регулирования полимеризационной способности плазмы при меньшей концентрации газа-добавки. Данная особенность потенциально расширяет возможности плазмы CF_4 в процессах РИТ, требующих высокой селективности травления в паре SiO_2/Si .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров и состава плазмы в смеси $\text{CF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ в условиях индукционного ВЧ (2 МГц) разряда. Установлено, что замещение тетрафторметана на водород при постоянном содержании аргона не приводит к существенным изменениям температуры электронов и суммарной частоты ионизации, но сопровождается снижением плотности и ростом электроотрицательности плазмы. Причиной последнего эффекта является рост суммарной частоты прилипания, обусловленный эффективным образованием молекул HF . При анализе кинетики нейтральных частиц найдено, что снижение концентрации атомов фтора с ростом доли водорода в смеси является значительно более резким по сравнению с изменением скорости их образования в плазме. Такая ситуация обусловлена увеличением частоты гибели атомов в реакциях вида $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, протекание которых обеспечивается гетерогенной рекомбинацией по механизму $\text{CF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_x$. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных по концентрациям атомов фтора и водорода свидетельствует об адекватности кинетической схемы, использованной для моделирования плазмы. Еще одним важным эффектом увеличения содержания водорода в плазмообразующем газе является рост концентрации радикалов CH_xF_y ($x + y < 3$). Это свидетельствует о росте полимеризационной нагрузки плазмы на контактирующие с ней поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-0077 1, <https://rscf.ru/project/23-29-00771/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
3. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J., Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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).
9. Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H. Features of plasma composition and fluorine atom kinetics in $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ gas mixture, Chem. Chem. Tech. 2023. P. 66. No. 1. P. 48–55.
10. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., M.J. Kushner. Properties of $\text{c-C}_4\text{F}_8$ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ discharges, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511–530.
11. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. A comparison of CF_4 , CHF_3 and $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{O}_2$ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications. Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1671–1689.
12. Baek S.Y., Efremov A.M., Bobylev A.V., Choi G., Kwon K.-H. On relationships between plasma chemistry and surface reaction kinetics providing the etching of silicon in CF_4 , CHF_3 , and C_4F_8 gases mixed with oxygen, Materials. 2023. V. 16. P. 5043 (1–18).
13. Marra D.C., Aydil E.S. Effect of H_2 addition on surface reactions during CF_4/H_2 plasma etching of silicon and silicon dioxide films, J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15. P. 2508–2517.
14. Knizikevicius R. Real dimensional simulation of SiO_2 etching in $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ plasma, Appl. Surface Sci. 2004. V. 222. P. 275–285.
15. Gorobchuk A. Numerical modeling of silicon processing technology in CF_4/H_2 plasma, Proceedings of 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). Omsk, Russia, 2015. P. 1–4.
16. Kim D.S., Kim J.B., Ahn D.W., Choe J.H., Kim J.S., Jung E.S., Pyo S.G. Atomic Layer Etching Applications in Nano-Semiconductor Device Fabrication, Electron. Mater. Lett. 2023. V. 19. P. 424–441.
17. Kim Y., Kang H., Ha H., Kim C., Cho S., Chae H. Plasma atomic layer etching of molybdenum with surface fluorination, Applied Surface Science. 2023. V. 627. P. 157309.
18. Kim S.Y., Park I.-S., Ahn J. Atomic layer etching of SiO_2 using trifluoriodomethane, Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 153045.
19. Kuzmenko V., Lebedinskij Y., Miakonkikh A., Rudenko K.V. Selective atomic layer etching of Al_2O_3 , AlN_x and HfO_2

- in conventional ICP etching tool, *Vacuum*. 2023. V. 207. P. 111585.
20. 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. No. 3. P. 157–165.
 21. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF₄, Cl₂ and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications. *Thin Solid Films*. 2017. V. 629. P. 39–48.
 22. 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).
 23. Shun'ko E.V. *Langmuir Probe in Theory and Practice*. Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
 24. Herman I.P. *Optical diagnostics for thin film processing*. San Diego: Academic Press, 1996.
 25. 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).
 26. Christophorou L.G., Olthoff J.K. *Fundamental electron interactions with plasma processing gases*. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
 27. Raju G.G. *Gaseous electronics. Tables, atoms and molecules*. Boca Raton: CRC Press, 2017.
 28. Skoro N., Puac N., Lazovi S., Cvelbar U., Kokkoris G., Gogolides E. Characterization and global modelling of low-pressure hydrogen-based RF plasmas suitable for surface cleaning processes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. P. 475206 (1–13).
 29. Jordanova S., Koleva I., Paunskas T. Hydrogen degree of dissociation in a low pressure tandem plasma source, *Spectroscopy Letters*. 2011. V. 44. P. 8–16.
 30. Kimura T., Kasugai H. Properties of inductively coupled rf Ar/H₂ plasmas: Experiment and global model, *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 083308 (1–9).
 31. Lavrov B.P., Pipa A.V. Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma, *Optics and Spectroscopy*. 2002. V. 92. No. 5. P. 647–657.
 32. Celik Y., Aramaki M., Luggenholscher D., Czarnetzka U. Determination of electron densities by diode-laser absorption spectroscopy in a pulsed ICP, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 015022 (1–12).
 33. 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. No. 3. P. 471–478.
 34. 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).
 35. 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. 2344–2367.
 36. Proshina O.V., Rakhimova T.V., Zotovich A.I., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T. Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF₄ and Ar/CHF₃ CCP discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 075005 (1–26).
 37. Gogolides D., Mary D., Rhallabi A., Turban G. RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 261–270.
 38. Herrebout D., Bogaerts A., Yan M. et al. One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 570–579.
 39. Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Svetsov V.I. Kinetics and concentration of active particles in nonequilibrium low temperature methane plasma. *High Temperature*. 2014. V. 52. No. 3. P. 348–355.
 40. Adams N.G., Smith D. Dissociative attachment reactions of electrons with strong acid molecules, *J. Chem. Phys.* 1986. V. 86. P. 6728–6731.
 41. Abouaf R., Teillet-Billy D. Fine structure in the dissociative attachment cross sections for HBr and HF, *Chem. Phys. Letters*. 1980. V. 73. No. 1. P. 106–109.
 42. Xu Y., Gallup G. A., Fabrikant I. I. Dissociative electron attachment to vibrationally and rotationally excited H₂ and HF molecules, *Phys. Rev. A*. 2000. V. 61. P. 052705 (1–7).
 43. Chantry P.J. A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 1141–1148.

PARAMETERS AND COMPOSITION OF PLASMA IN A MIXTURE OF CF₄ + H₂ + Ar: EFFECT OF THE CF₄/H₂ RATIO

A. V. Miakonkikh^a, V. O. Kuzmenko^a, A. M. Efremov^b, K. V. Rudenko^a

^aValiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

A study of the electrophysical parameters of plasma and the kinetics of plasma-chemical processes in CF₄ + H₂ + Ar mixture by varying the CF₄/H₂ ratio were carried out. Using diagnostic methods and plasma modeling together, it was found that replacing tetrafluoromethane with hydrogen a) leads to a decrease in plasma density and an increase in electronegativity; and b) causes a disproportionately sharp drop in the concentration of fluorine atoms. The reason for the latter effect is an increase in the frequency of death of atoms in reactions of the form CHF_x + F → CF_x + HF, initiated by heterogeneous recombination according to the CF_x + H →

CHF_x mechanism. A simultaneous increase in the concentration of polymer-forming radicals CH_xF_y ($x + y < 3$) indicates an increase in the polymerization load of the plasma on the surfaces in contact with it.

Keywords: tetrafluoromethane, hydrogen, plasma, diagnostics, modeling, ionization, dissociation, polymerization

REFERENCES

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press, 2000.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
3. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
4. Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K. Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 87–95.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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).
9. Efremov A.M., Bashmakova D.E., Kwon K.-H. Features of plasma composition and fluorine atom kinetics in CHF₃ + O₂ gas mixture, Chem. Chem. Tech. 2023. V. 66. No. 1. P. 48–55.
10. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein G.S., M.J. Kushner. Properties of c-C₄F₈ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C₄F₈/O₂ discharges, J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 511–530.
11. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. A comparison of CF₄, CHF₃ and C₄F₈ + Ar/O₂ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications. Plasma Chem. Plasma Process. 2021. V. 41. P. 1671–1689.
12. Baek S.Y., Efremov A.M., Bobylev A.V., Choi G., Kwon K.-H. On relationships between plasma chemistry and surface reaction kinetics providing the etching of silicon in CF₄, CHF₃, and C₄F₈ gases mixed with oxygen, Materials. 2023. V. 16. P. 5043 (1–18).
13. 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.
14. Knizikevicius R. Real dimensional simulation of SiO₂ etching in CF₄ + H₂ plasma, Appl. Surface Sci. 2004. V. 222. P. 275–285.
15. Gorobchuk A. Numerical modeling of silicon processing technology in CF₄/H₂ plasma, Proceedings of 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). Omsk, Russia, 2015. P. 1–4.
16. Kim D.S., Kim J.B., Ahn D.W. et al. Atomic Layer Etching Applications in Nano-Semiconductor Device Fabrication, Electron. Mater. Lett. 2023. V. 19. P. 424–441.
17. Kim Y., Kang H., Ha H., Kim C., Cho S., Chae H. Plasma atomic layer etching of molybdenum with surface fluorination, Applied Surface Science. 2023. V. 627. P. 157309.
18. Kim S.Y., Park I.-S., Ahn J. Atomic layer etching of SiO₂ using trifluoriodomethane, Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 153045.
19. Kuzmenko V., Lebedinskij Y., Miakonkikh A. et al. Selective atomic layer etching of Al₂O₃, AlN_x and HfO₂ in conventional ICP etching tool, Vacuum. 2023. V. 207. P. 111585.
20. 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. No. 3. P. 157–165.
21. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF₄, Cl₂ and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications. Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39–48.
22. 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 Si₃N₄) in multi-component fluorocarbon gas mixtures. Materials, 2021. V. 14. P. 1432 (1–27).
23. Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice. Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
24. Herman I.P. Optical diagnostics for thin film processing. San Diego: Academic Press, 1996.
25. 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).
26. Christophorou L.G., Olthoff J. K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
27. Raju G.G. Gaseous electronics. Tables, atoms and molecules. Boca Raton: CRC Press, 2017.
28. Skoro N., Puac N., Lazovi S., Cvelbar U., Kokkoris G., Gogolides E. Characterization and global modelling of low-pressure hydrogen-based RF plasmas suitable for surface cleaning processes, J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 475206 (1–13).
29. Jordanova S., Koleva I., Paunskan T. Hydrogen degree of dissociation in a low pressure tandem plasma source, Spectroscopy Letters. 2011. V. 44. P. 8–16.
30. Kimura T., Kasugai H. Properties of inductively coupled rf Ar/H₂ plasmas: Experiment and global model, J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 083308 (1–9).

31. *Lavrov B.P., Pipa A.V.* Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma, *Optics and Spectroscopy*. 2002. V. 92. No. 5. P. 647–657.
32. *Celik Y., Aramaki M., Luggenholscher D., Czarnetzka U.* Determination of electron densities by diode-laser absorption spectroscopy in a pulsed ICP, *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 015022 (1–12).
33. *Cunge G., Ramos R., Vempaire D., Touzeau M., Neijbauer M., Sadeghi N.* Gas temperature measurement in CF_4 , SF_6 , O_2 , Cl_2 , and HBr inductively coupled plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2009. V. 27. No. 3. P. 471–478.
34. *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).
35. *Ho P., Johannes J.E., Buss R.J.* Modeling the plasma chemistry of C_2F_6 and CHF_3 etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2001. V. 19. P. 2344–2367.
36. *Proshina O.V., Rakhimova T.V., Zotovich A.I., 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 (1–26).
37. *Gogolides D., Mary D., Rhallabi A., Turban G.* RF Plasmas in Methane: Prediction of Plasma Properties and Neutral Radical Densities with Combined Gas-Phase Physics and Chemistry Model, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 261–270.
38. *Herrebout D., Bogaerts A., Yan M. et al.* One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers, *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 570–579.
39. *Semenova O.A., Efremov A.M., Barinov S.M., Svetsov V.I.* Kinetics and concentration of active particles in nonequilibrium low temperature methane plasma, *High Temperature*. 2014. V. 52. No. 3. P. 348–355.
40. *Adams N.G., Smith D.* Dissociative attachment reactions of electrons with strong acid molecules, *J. Chem. Phys.* 1986. V. 86. P. 6728–6731.
41. *Abouaf R., Teillet-Billy D.* Fine structure in the dissociative attachment cross sections for HBr and HF , *Chem. Phys. Letters*. 1980. V. 73. No. 1. P. 106–109.
42. *Xu Y., Gallup G.A., Fabrikant I.I.* Dissociative electron attachment to vibrationally and rotationally excited H_2 and HF molecules, *Phys. Rev. A*. 2000. V. 61. P. 052705 (1–7).
43. *Chantry P.J.* A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. P. 1141–1148.