# \_\_ ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 537.525

# ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В СМЕСИ СНF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar

© 2020 г. А. М. Ефремов<sup>а, \*</sup> Д. Б. Мурин<sup>а</sup>, К.-Н. Кwon<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Шереметевский проспект, 7, г. Иваново, Россия

<sup>b</sup>Korea University, Department of Control and Instrumentation Engineering, Sejong, 339-700 South Korea

\**E-mail: efremov@isuct.ru* Поступила в редакцию 01.11.2019 г. После доработки 01.11.2019 г. Принята к публикации 02.12.2019 г.

Изучено влияние соотношения компонентов  $O_2/Ar$  в смеси CHF<sub>3</sub> +  $O_2$  + Ar на электрофизические параметры плазмы, кинетику активных и их стационарные концентрации в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании методов диагностики и моделирования плазмы: 1) выявлены особенности состава плазмы в бескислородной системе CHF<sub>3</sub> + Ar; 2) установлены механизмы влияния кислорода на стационарные концентрации активных частиц через кинетику процессов при электронном ударе и реакции атомно-молекулярного взаимодействия; и 3) проведен модельный анализ кинетики гетерогенных процессов (травление, полимеризация, деструкция полимерной пленки), определяющих режим травления и его выходные характеристики.

DOI: 10.31857/S0544126920030035

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы вида  $C_x H_v F_z$  активно используются в технологии интегральной микро- и наноэлектроники, электроники при проведении процессов реактивно-ионного травления кремния и его соединений [1-3]. Выходные характеристики процесса травления в плазме таких газов в значительной степени зависят от соотношения числа атомов фтора к числу атомов углерода в исходной молекуле, которое определяет соотношение концентраций F/CF<sub>x</sub> в газовой фазе и, как следствие, баланс скоростей процессов травления и поверхностной полимеризации. Широкое применение, в частности, получили плазмообразующие смеси на основе CF<sub>4</sub>, который в силу высокого значения F/C = 4 обеспечивает доминирование травления над полимеризацией [3, 4]. Это позволяет высокие скорости травления и чистоту обрабатываемой поверхности. Тем не менее, в работах [5-7] было показано, что трифторметан (CHF<sub>3</sub>) существенно превосходит CF<sub>4</sub> по селективности травления в системе SiO<sub>2</sub>/Si. Это обуславливает высокий интерес к практическому использованию и, как следствие, к изучению физико-химических свойств плазменных систем на основе CHF<sub>3</sub>.

На протяжении последних лет было опубликовано несколько работ, посвященных исследованию электрофизических параметров и состава плазмы CHF<sub>3</sub> [8–12]. По их результатам: 1) определены механизмы процессов, формирующих стационарный состав плазмы; 2) выявлены зависимости концентраций нейтральных и заряженных частиц от условий возбуждения разряда; и 3) скомпонованы кинетические схемы (наборы процессов и соответствующих констант скоростей), обеспечивающие адекватное описание кинетики плазмохимических реакций. К сожалению, все эти данные относятся либо к плазме чистого CHF<sub>3</sub>, либо к смесям CHF<sub>3</sub> + Ar фиксированного или переменного состава. В то же время, хорошо известно, что добавка кислорода к фторуглеродному газу является эффективным инструментом регулирования кинетики травления и полимеризации за счет увеличения скорости генерации атомов фтора, связывания фторуглеродных радикалов в соединения вида CF<sub>x</sub>O<sub>v</sub> и травление пленки атомами кислорода [4]. Так, например, в работе [13] было показано, что варьирование соотношений различных компонентов в смеси  $CF_4 + O_2 + Ar$  позволяет получать комбинации параметров плазмы и концентраций активных частиц, не доступные в соответствующих бинарных смесях. Этот факт и определил направление исследований в данной работе.

Целью данной работы являлось исследование электрофизических параметров и состава плазмы индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в смеси  $CHF_3 + O_2 + Ar$ . Основное внимание было направлено на 1) выявление механизмов влияния соотношения компонентов  $O_2/Ar$  на кинетику и концентрации активных частиц; и 2) установление взаимосвязей между параметрами газовой фазы и гетерогенными характеристиками процесса травления.

#### 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Оборудование и методики эксперимента

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в смеси  $CHF_3 + O_2 + Ar$  в реакторе планарного типа сцилиндрической (r = 13 см, l = 16 см) рабочей камерой из анодированного алюминия [14]. В качестве неизменных параметров процесса выступали общее давление и расход плазмообразующего газа  $(p = 10 \text{ мторр}, q = 40 \text{ станд. см}^3/мин), вкладыва$ емая мощность (W = 700 Br) и мощность смещения ( $W_{dc} = 200$  Вт). В качестве варьируемого параметра использовалось соотношение начальных концентраций Ar/O2, которое устанавливалось изменением индивидуальных расходов этих компонентов при постоянном  $q_{CHF_3} = 20$  станд. см<sup>3</sup>/мин. Таким образом, содержание CHF<sub>3</sub> в смеси всегда составляло 50%, при этом изменение  $q_{0_2} = 0 -$ 40 станд. см<sup>3</sup>/мин ( $y_{O_2} = q_{O_2}/q = 0-0.5$ , или 0-50%) соответствовало полному замещению аргона на кислород.

Диагностика плазмы осуществлялась двойным зондом Лангмюра DLP2000 (Plasmart Inc., Korea). Для минимизации погрешности измерений зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) изза полимеробразования на зондах применялась система импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. Предварительные эксперименты показали отсутствие значимых искажений ВАХ, последовательно измеряемых в системах 50% CHF<sub>3</sub> + 50% Ar и 50% CHF<sub>3</sub> + 50% O<sub>2</sub> в течение ~5 мин после зажигания разряда. Обработка зондовых ВАХ базировалась на известных положениях теории двойного зонда [15-17] с использованием максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Результатом обработки выступали данные по температуре электронов  $(T_{e})$  и плотности ионного тока  $(J_{+})$ . Суммарная концентрация положительных ионов  $(n_{+})$  определялась из соотношения  $J_{+} \approx 0.61 en_{+} v_{B}$ [16, 17], где  $v_B \approx \sqrt{eT_e/m_i}$  — скорость ионов на внешней границе двойного электрического слоя у поверхности зонда без учета отрицательных ионов. Допустимость такого подхода показана в наших работах [18, 19]. Эффективная масса ионов  $(m_i)$  оценивалась по соотношению  $m_i = (\sum y_{X_i^+} / m_{X_i^+})^{-1}$ , где  $y_{X_i^+}$  и  $m_{X_i^+}$  – парциальные мольные доли и массы ионов. Для каждого типа положительного иона полагалось, что  $y_{X^+} \sim k_{iz} y_X / \sqrt{1/m_{X^+}}$ , где  $k_{iz}$  и  $y_X$  – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы.

Величина отрицательного смещения на нижнем электроде  $-U_{dc}$  при  $W_{dc}$  = const измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (YoungsinEng, Korea). В предварительных экспериментах было установлено, что варьирование  $W_{dc}$  в пределах 0–200 Вт не оказывает влияния на вид зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда.

#### 2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по стационарному составу плазмы использовалась кинетическая 0-мерная модель, оперирующая усредненными по объему реактора величинами [18, 19]. Кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей) для нейтральных частиц, представленная в табл. 1, была сформирована по результатам предшествующих исследований систем CHF<sub>3</sub> + Ar [8, 11], О<sub>2</sub> + Ar [20, 21] и СНF<sub>3</sub> + О<sub>2</sub> + Ar [22]. В последней работе было отмечено, что стационарные концентрации нейтральных частиц при комбинировании CHF<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> в одной смесив значительной степени определяются процессами ступенчатой диссоциации вида  $CHF_x + O \rightarrow COF_x + H$  и  $CF_x +$  $+ O \rightarrow COF_{x-1} + F$ . На основании этого кинетическая схема была дополнена реакциями образования и гибели атомов О и O(1D) с участием метастабильных молекул  $O_2(a^1\Delta)$  и  $O_2(b^1\Sigma)$ . Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц с учетом следующих допушений:

1) Энергетическое распределение электронов в условиях высоких степеней ионизации газа  $(n_+/N \sim 10^{-4}, \text{где } N = p/k_B T_{gas} - \text{общая концен-трация частиц при температуре } T_{gas}$ ) формируется при существенном вкладе равновесныхэлектронэлектронных соударений. Таким образом, константы скоростей процессов R1–R34 могут быть найдены по соотношениям вида  $k = AT_e^B \exp(-C/T_e)$  [8, 9, 20], полученным при интегрировании сечений соответствующих процессов с Максвелловской ФРЭЭ.

2) Варьирование начального состава смеси  $CHF_3 + O_2 + Ar в условиях <math>p, W = const не conpo-вождается существенными изменениями темпе-$ 

# ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

Реакция		<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с		Реакция	<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с	
1.	$CHF_3 + e \rightarrow F + CHF_2 + e$	$f(T_e)$	60.	$CF_2 + O(^1D) \rightarrow CO + 2F$	$3.98 \times 10^{-12}$	
2.	$CHF_3 + e \rightarrow H + CF_3 + e$	$f(T_e)$	61.	$CF + F \rightarrow CF_2$	$5.01 \times 10^{-15}$	
3.	$CHF_3 + e \rightarrow HF + CF_2 + e$	$f(T_e)$	62.	$CF + H \rightarrow C + HF$	$1.20 \times 10^{-11}$	
4.	$CHF_2 + e \rightarrow CHF + F + e$	$f(T_e)$	63.	$CF + O \rightarrow CO + F$	$6.31 \times 10^{-11}$	
5.	$CHF_2 + e \rightarrow H + CF_2 + e$	$f(T_e)$	64.	$CF + O(^{1}D) \rightarrow CO + F$	$2.00 \times 10^{-11}$	
6.	$CHF + e \rightarrow H + CF + e$	$f(T_e)$	65.	$CF + O_2 \rightarrow CFO + O$	$3.16 \times 10^{-11}$	
7.	$CF_4 + e \rightarrow CF_3 + F + e$	$f(T_e)$	66.	$\rm CH + \rm HF {\rightarrow} \rm CF + \rm H_2$	$3.23 \times 10^{-11}$	
8.	$CF_4 + e \rightarrow CF_2 + 2F + e$	$f(T_e)$	67.	$CH + O \rightarrow CO + H$	$1.06 \times 10^{-10}$	
9.	$CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F + 2e$	$f(T_e)$	68.	$CH + F \rightarrow C + HF$	$1.02 \times 10^{-12}$	
10.	$CF_3 + e \rightarrow CF_2 + F + e$	$f(T_e)$	69.	$H_2 + F \rightarrow HF + H$	$1.60 \times 10^{-11}$	
11.	$CF_2 + e \rightarrow CF + F + e$	$f(T_e)$	70.	$FO + O \rightarrow F + O_2$	$2.51 \times 10^{-11}$	
12.	$CF_2 + e \rightarrow C + 2F + e$	$f(T_e)$	71.	$FO + O(^{1}D) \rightarrow F + O_{2}$	$5.01 \times 10^{-11}$	
13.	$CF + e \rightarrow C + F + e$	$f(T_e)$	72.	$FO + FO \rightarrow 2F + O_2$	$2.51 \times 10^{-12}$	
14.	$HF + e \rightarrow H + F + e$	$f(T_e)$	73.	$2FO \rightarrow F_2 + O_2$	$2.51 \times 10^{-16}$	
15.	$F_2 + e \rightarrow 2F + e$	$f(T_e)$	74.	$CFO + CF_3 \rightarrow CF_4 + CO$	$1.00 \times 10^{-11}$	
16.	$H_2 + e \rightarrow 2H + e$	$f(T_e)$	75.	$CFO + CF_3 \rightarrow CF_2O + CF_2$	$1.00 \times 10^{-11}$	
17.	$CH + e \rightarrow C + H + e$	$f(T_e)$	76.	$CFO + CF_2 \rightarrow CF_3 + CO$	$3.16 \times 10^{-13}$	
18.	$O_2 + e \rightarrow 2O + e$	$f(T_e)$	77.	$CFO + CF_2 \rightarrow CF_2O + CF$	$3.16 \times 10^{-13}$	
19.	$O_2 + e \rightarrow O + O(^1D) + e$	$f(T_e)$	78.	$CFO + O \rightarrow CO_2 + F$	$1.00 \times 10^{-10}$	
20.	$O + e \rightarrow O(^1D) + e$	$f(T_e)$	79.	$CFO + O(^{1}D) \rightarrow CO_{2} + F$	$1.00 \times 10^{-10}$	
21.	$O_2 + e \rightarrow O_2(a) + e$	$f(T_e)$	80.	$2CFO \rightarrow CF_2O + CO$	$1.00 \times 10^{-11}$	
22.	$O_2 + e \rightarrow O_2(b) + e$	$f(T_e)$	81.	$CFO + F \rightarrow CF_2O$	$7.94 \times 10^{-11}$	
23.	$O_2(a) + e \rightarrow O_2 + e$	$f(T_e)$	82.	$CF_2O + O(^1D) \rightarrow F_2 + CO_2$	$2.00 \times 10^{-11}$	
24.	$O_2(a) + e \rightarrow 2O + e$	$f(T_e)$	83.	$C + O_2 \rightarrow CO + O$	$1.58 \times 10^{-11}$	
25.	$O_2(a) + e \rightarrow O + O(^1D) + e$	$f(T_e)$	84.	$CO + F \rightarrow CFO$	$1.29 \times 10^{-11}$	
26.	$O_2(a) + e \rightarrow O_2(b) + e$	$f(T_e)$	85.	$F \rightarrow F_{ads}$	$f(\gamma)$	
27.	$O_2(b) + e \rightarrow O_2 + e$	$f(T_e)$		$F_{ads} + CHF_x \rightarrow CHF_{x+1}$	$\gamma = 0.02$	
28.	$O_2(b) + e \rightarrow 2O + e$	$f(T_e)$		$F_{ads} + CF_x \rightarrow CF_{x+1}$		
29.	$O_2(b) + e \rightarrow O + O(^1D) + e$	$f(T_e)$		$F_{ads} + F \rightarrow F_2$		
30.	$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$	$f(T_e)$		$F_{ads} + C \rightarrow CF$		
31.	$CO + e \rightarrow C + O + e$	$f(T_e)$	]	$F_{ads} + O \rightarrow FO$		
32.	$FO + e \rightarrow F + O + e$	$f(T_e)$	1	$F_{ads} + H \rightarrow HF$		
33.	$CFO + e \rightarrow CO + F + e$	$f(T_e)$	86.	$H \rightarrow H_{ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$	
34.	$CF_2O + e \rightarrow CFO + F + e$	$f(T_e)$	1	$H_{ads} + CF_x \rightarrow CHF_x$	$\gamma = 0.05$	

Таблица 1. Реакции с участием нейтральных частиц в плазме смеси CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar

Реакция		<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с	Реакция		<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с
35.	$CHF_3 + F \rightarrow HF + CF_3$	$1.58 \times 10^{-13}$		$H_{ads} + F \rightarrow HF$	
36.	$CHF_3 + H \rightarrow H_2 + CF_3$	$1.60 \times 10^{-19}$		$H_{ads} + C \rightarrow CH$	
37.	$CHF_2 + F \rightarrow HF + CF_2$	$3.16 \times 10^{-11}$		$H_{ads} + H \rightarrow H_2$	
38.	$CHF_2 + H \rightarrow HF + CHF$	$3.22 \times 10^{-10}$	87.	$CF_3 \rightarrow CF_{3ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$
39.	$CHF_2 + H \rightarrow CF_2 + H_2$	$3.20 \times 10^{-14}$		$CF_{3ads} + F \rightarrow CF_4$	$\gamma = 0.05$
40.	$CHF_2 + CF_3 \rightarrow CHF_3 + CF_2$	$1.58 \times 10^{-12}$		$CF_{3ads} + H \rightarrow CHF_3$	
41.	$CHF_2 + O \rightarrow CF_2O + H$	$1.05 \times 10^{-11}$	88.	$CF_2 \rightarrow CF_{2ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$
42.	$CHF + F \rightarrow HF + CF$	$3.25 \times 10^{-11}$		$CF_{2ads} + F \rightarrow CF_3$	$\gamma = 0.1$
43.	$CHF + H \rightarrow HF + CH$	$3.10 \times 10^{-10}$		$CF_{2ads} + H \rightarrow CHF_2$	
44.	$CHF + O \rightarrow HF + CO$	$3.25 \times 10^{-11}$		$CF_{2ads} + O \rightarrow CF_2O$	
45.	$F_2 + CF_3 \rightarrow CF_4 + F$	$6.31 \times 10^{-14}$	89.	$CF \rightarrow CF_{ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$
46.	$F_2 + CF_2 \rightarrow CF_3 + F$	$7.94 \times 10^{-14}$		$CF_{ads} + F \rightarrow CF_2$	$\gamma = 0.1$
47.	$F_2 + CF \rightarrow CF_2 + F$	$3.98 \times 10^{-12}$		$CF_{ads} + H \rightarrow CHF$	
48.	$F_2 + H \rightarrow HF + F$	$8.20 \times 10^{-12}$		$CF_{ads} + O \rightarrow CFO$	
49.	$F_2 + O(^1D) \rightarrow FO + F$	$7.94 \times 10^{-12}$	90.	$C \rightarrow C_{ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$
50.	$F_2 + CFO \rightarrow CF_2O + F$	$5.01 \times 10^{-14}$		$C_{ads} + F \rightarrow CF$	$\gamma = 1$
51.	$CF_3 + F \rightarrow CF_4$	$1.00 \times 10^{-12}$		$C_{ads} + H \rightarrow CH$	
52.	$CF_3 + H \rightarrow CF_2 + HF$	$7.94 \times 10^{-11}$		$C_{ads} + O \rightarrow CO$	
53.	$CF_3 + O \rightarrow CF_2O + F$	$3.16 \times 10^{-11}$	91.	$O \rightarrow O_{ads}$	$f(\mathbf{\gamma})$
54.	$CF_3 + O(^1D) \rightarrow CF_2O + F$	$3.16 \times 10^{-11}$		$O_{ads} + O \rightarrow O_2$	$\gamma = 0.1$
55.	$CF_2 + F \rightarrow CF_3$	$4.17 \times 10^{-13}$		$O_{ads} + F \rightarrow FO$	
56.	$CF_2 + H \rightarrow HF + CF$	$3.20 \times 10^{-11}$		$O_{ads} + C \rightarrow CO$	
57.	$CF_2 + O \rightarrow CFO + F$	$3.16 \times 10^{-11}$		$O_{ads} + CF_x \rightarrow CF_x O$	
58.	$CF_2 + O(^1D) \rightarrow CFO + F$	$3.16 \times 10^{-11}$	92.	$O(^{1}D) \rightarrow O$	$f\left( \gamma ight)$
59.	$CF_2 + O \rightarrow CO + 2F$	$3.98 \times 10^{-12}$			$\gamma = 1$

Таблица 1. Окончание

Примечание:  $O_2(a) = O_2(a^1 \Delta), O_2(b) = O_2(b^1 \Sigma).$ 

ратуры газа. Это позволяет пренебречь влиянием соотношения  $Ar/O_2$  на константы скоростей объемных атомно-молекулярных процессов R35–R84. Значения последних брали из открытой базы данных [23] для  $T_{gas} = 600$  К.

3) Гетерогенная рекомбинация атомов и радикалов подчиняется механизму Или-Ридила. Соответственно, константы скоростей процессов R85–R92 могут быть определены как  $k \approx \gamma v_T/2r$ , где r – радиус рабочей камеры реактора,  $v_T = (8k_B T_{gas}/\pi m)^{1/2}$  и  $\gamma$  вероятность рекомбинации [8, 9, 22]. Концентрация электронов оценивалась по измеренному значению  $n_+$  с использованием соотношения

$$n_e \approx \frac{k_{ii} n_+^2}{v_{da} + k_{ii} n_+}$$

полученного при совместном решении кинетического уравнения для отрицательных ионов и уравнения квазинейтральности плазмы [11]. Константы скоростей ион-ионной рекомбинации  $k_{ii}$ принимались равными для всех типов положительных ионов [11, 13]. При расчете суммарной частоты диссоциативного прилипания  $v_{da} = N \sum y k_{da}$  (где

$y_{O_2}$	CHF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	HF	F	Ar	O <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
0%	5.64	13.4	21.8	20.1	1.84	3.96	4.18	25.2	10.4	6.30	16.9
50%	0.51	1.15	5.0	4.70	0.15	0.46	0.58	2.66	1.82	1.45	2.39

**Таблица 2.** Константы скоростей ионизации ( $k_{iz}$ ,  $10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с) основных нейтральных частиц в плазме смеси СНF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar

у — мольная доля частицы, характеризующейся константой скорости диссоциативного прилипания  $k_{da}$ ) принимались во внимание HF, CHF<sub>x</sub> (x = 1-3), CF<sub>x</sub> (x = 1-3), O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub>O.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рис. 1а можно видеть, что замещение Ar на O<sub>2</sub> в смеси CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar при  $y_{CHF_3}$  = = const вызывает монотонное снижение средней энергии (температуры) электронов в диапазоне 4.8-3.0 эВ при 0-50% О2. Причиной данного эффекта является увеличение потерь энергии электронами в процессах низкопорогового (колебательного, электронного) возбуждения О<sub>2</sub> и молекулярных продуктов плазмохимических реакций. Действительно, первый потенциал возбуждения атомов Ar составляет ~11.6 эВ, в то время как кислород, например, характеризуется непрерывным спектром не упругого рассеяния электронов, начиная с ~0.2 эВ [24]. Последнее обеспечивается колебательным возбуждением молекул  $O_2$  ( $\varepsilon_{th}$  = = 0.16 эВ, где  $\varepsilon_{th}$  – пороговая энергия возбуждения), а также образованием метастабильных электронно-возбужденных состояний  $O_2(a^1\Delta)$  с  $\varepsilon_{th} = 0.98 \ ЭB$  и  $O_2(b^1\Sigma) \ c\varepsilon_{th} = 1.64 \ ЭB$  [24]. Результаты диагностики плазмы показали также, что замещение аргона на кислород приводит к снижению суммарной концентрации положительных ионов ( $n_{+} = 6.2 \times 10^{10} - 3.0 \times 10^{10} \,\mathrm{cm}^{-3}$  при 0-50% O<sub>2</sub>, см. рис. 1*a*) и плотности ионного тока ( $J_+$  = = 1.94-0.86 мА/см<sup>2</sup> при 0-50% О<sub>2</sub>, см. рис. 1б). Расчетное значение  $n_e$  следует поведению  $n_+$  и изменяется в диапазоне  $6.2 \times 10^{10} - 2.5 \times 10^{10} \,\mathrm{cm^{-3}}$  при 0-50% О<sub>2</sub>. Такое изменение концентраций заряженных частиц обусловлено уменьшением скоростей их генерации из-за снижения эффективной частоты ионизации  $v_{iz} = N \sum y k_{iz}$  (1.6 × 10<sup>5</sup>-1.2 × × 10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>, или в ~1.3 раза при 0–50% О<sub>2</sub>) и скорости ионизации  $v_{iz}n_e$  (9.6 × 10<sup>15</sup>—2.9 × 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, или в  $\sim 3.3$  раза при 0–50% О<sub>2</sub>). Причинами здесь являются 1) снижение констант скоростей ионизации нейтральных частиц,  $k_{iz}$ , из-за снижения  $T_e$ (табл. 2); и 2) увеличение доли нейтральных частиц с низкими k<sub>iz</sub> (рис. 2 и табл. 2). Было найдено

также, что замещение аргона на кислород сопровождается увеличением абсолютной ( $n_{-} = 2.3 \times 10^8 - 5.2 \times 10^9$  при 0–50% О<sub>2</sub>) и относительной ( $n_{-}/n_e = 0.04 - 0.21$  при 0–50% О<sub>2</sub>) концентрации отрицательных ионов. Оба эффекта связаны с ростом суммарной частоты и скорости диссоциативного прилипания из-за увеличения концентраций электроотрицательных кислородсодержащих частиц. Отметим, что выполнение условия  $n_{-}/n_e \ll 1$  подтверждает применимость допущения  $n_e \approx n_+$ , использованного в работе [12] при моделировании плазмы в смеси CHF<sub>3</sub> + Ar.

Расчеты показали, что основными компонентами газовой фазы в плазме 50% CHF<sub>3</sub> + 50% Ar являются HF, CHF<sub>x</sub> (x = 1, 3) и CF<sub>x</sub> (x = 1-4) (рис. 2). Доминирование HF над другими типами частиц (что не противоречит экспериментальным данным [25, 26]) обеспечивается 1) прямым образование HF из исходных молекул CHF<sub>3</sub> по R3; и 2) высокими скоростями объемных процессов  $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$  (R35, R37, R42),  $CHF_x +$  $+ H \rightarrow CHF_{x-1} + HF$  (R38, R43) и  $CF_x + H \rightarrow$  $\rightarrow$  CF<sub>x-1</sub>+ HF (R52, R56). Отметим также, что эффективная генерация радикалов  $CF_x$  (x = 1-3) по реакциям R35, R37 и R42 в сочетании с гетерогенными процессами вида  $CF_x + F \rightarrow CF_{x+1}$  (R85, R88 и 89) обуславливает выполнение условия *n*<sub>CF</sub> > *n*<sub>CHF</sub> для суммарных концентраций этих частиц. Основными каналами образования атомов фтора являются процессы электронного удара с участием  $CF_x$  (R9–R11) и HF (R14) при определяющей (~50% от общей скорости, в силу  $n_{\rm HF} > n_{\rm CF}$ ) роли R14 (рис. 3*a*). Пренебрежимо малый (менее 1% от общей скорости) вклад молекул СНF<sub>3</sub> через R1 обусловлен низким значением константы скорости данного процесса ( $3.4 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ vs.  $4.9 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с для R10 и  $1.4 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с для R14) из-за высокой пороговой энергии (~13.0 эВ vs. ~3.8 эВ для R10 и ~5.9 эВ для R14). Характерной особенностью кинетики гибели атомов фтора в исследованном диапазоне условий является заметный (~25% от общей скорости) вклад объемных процессов R35, R37, R42 (рис. 36). Последний эффект является основной причиной значительно более низких концентраций атомов фтора



**Рис. 1.** Экспериментальные (точки + сплошные линии) и расчетные (пунктир) параметры плазмы в смеси  $CHF_3 + O_2 + Ar$ : 1 - температура электронов; 2 - суммарная концентрация положительных ионов; 3 - концентрация электронов; 4 плотность ионного тока; 5 - отрицательное смещение на нижнем электроде в условиях  $W_{dc} =$  const.

по сравнению с плазмой CF<sub>4</sub> в аналогичном диапазоне условий [11].

Замещение Ar на  $O_2$  в смеси CHF<sub>3</sub> +  $O_2$  + Ar сопровождается существенными изменениями концентраций (рис. 2) и кинетики (рис. 3) нейтральных частиц, наиболее значимыми из которых являются снижение эффективности процессов при электронном ударе, резкое падение концентраций компонентов вида CF<sub>x</sub> и CHF<sub>x</sub>, а также увеличение концентрации атомов фтора. Резкое падение  $n_{\rm CF_2}$  (6.3 × 10<sup>12</sup>-7.0 × 10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup>, или в ~900 раз при 0–50% O<sub>2</sub>) и  $n_{\rm CF_2}$  (7.3 × 10<sup>12</sup>–5.3 × 10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup>, или в ~1400 раз при 0–50% O<sub>2</sub>) обусловлено сочетанием двух факторов, а именно: 1) ростом скоростей гибели этих частиц за счет процессов вида  $CF_x + O \rightarrow CF_{x-1}O + F$  (R53, R57) и  $CF_x + O(^1D) \rightarrow$  $\rightarrow$  CF<sub>x-1</sub>O + F (R54, R58); и 2) снижением скоростей их образования по механизмам R35, R37 и R42 из-за аналогичного изменения концентраций CHF<sub>x</sub>. Причиной последнего эффекта также являются объемные процессы с участием атомов кислорода R41 и R44. Поэтому, принимая во внимание снижение частот диссоциирующих столкновений электронов (например,  $k_{11}n_e = 148 - 17 \text{ c}^{-1}$ при 0-50%  $O_2$ ), увеличение  $y_{O_2}$  эффективно подавляет образование атомов фтора по механизмам R9-R11 (рис. 3a). Отметим, что высокая скорость генерации молекул HF по R44 вызывает незначительный рост концентрации этих частиц  $(2.4 \times 10^{13} - 4.0 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , или в ~1.7 раз при 0-50% О<sub>2</sub>, см. рис. 2) и обуславливает более медленное снижение R14 сравнению с R9-R11. Тем не менее, суммарная скорость генерации атомов фтора в процессах R9-R11 и R14 монотонно снижается ( $4.2 \times 10^{15}$ - $3.3 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, или в ~13 раз при 0-50% O<sub>2</sub>), при этом величина снижения не компенсируется появлением дополнительных механизмов генерации атомов с участием молекул  $F_2$  (R15) и кислородсодержащих частиц (R32, R34, R70). Причиной резкого роста скорости R15 является аналогичное изменение  $n_{\rm F_2}$  (8.2 × 10<sup>10</sup>—  $9.3 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, или в ~115 раз при 0–50% О<sub>2</sub>, см. рис. 2) обусловленное эффективным образованием этих молекул по R82 с участием CF<sub>2</sub>O. Поэтому скорости R15 и R34 в кислородсодержащей плазме фактически лимитируются скоростью об-



Рис. 2. Стационарные концентрации нейтральных компонентов газовой фазы в плазме смеси  $CHF_3 + O_2 + Ar$ .

разования CF<sub>2</sub>O в объемных (R81) и гетерогенных (R89, R90 и R91) процессах. Расчеты показали, что суммарная скорость образования и концентрация CF<sub>2</sub>O имеют максимальные значения в области 20–30% O<sub>2</sub> из-за противоположного изменения концентраций обеспечивающих частиц – CF<sub>x</sub> и CHF<sub>x</sub> с одной стороны и O и O(<sup>1</sup>D) с другой. Аналогично, невысокая эффективность генерации атомов фтора по R32 и R70 является следствием лимитирования образования FO скоростями гетерогенных процессов R85 и R91. Последние, в свою очередь, ограничиваются низкими концентрациями атомов кислорода, которые активно гибнут в объеме плазмы при взаимодействии с CHF<sub>x</sub> (R41, R44) и CF<sub>x</sub> (R53, R57, R59). Таким об-

разом, замещение Ar на O<sub>2</sub> в условиях  $y_{CHF_3}$  = const приводит к уменьшению суммарной скорости генерации атомов фтора (4.5 × 10<sup>15</sup>-2.0 × 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, или в ~2.3 раза при 0–50% O<sub>2</sub>, см. рис. 3*a*). В то же время, снижение концентраций CHF<sub>x</sub> и CF<sub>x</sub> обуславливает еще более резкое падение частот гибели атомов фтора в объемных (R35, R37, R42) и гетерогенных (R87–R90) процессах (рис. 3*б*). Данный эффект и является причиной роста концентрации атомов F, отмеченного на рис. 2. Аналогичным образом изменяется и плотность потока атомов на обрабатываемую поверхность  $\Gamma_F$ (рис. 4).

Известно, что при проведении процессов травления в плазме галогенсодержащих газов, ха-



**Рис. 3.** Кинетика атомов фтора в плазме смеси CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar: *a* – скорости процессов образования атомов фтора и суммарная скорость образования; *б* – частоты процессов гибели атомов фтора и суммарная частота гибели. Цифры на кривых соответствуют номерам реакций в табл. 1. Пунктиром показаны гетерогенные процессы.

рактер зависимости скорости травления от условий обработки определяется не только плотностью потока атомов галогенов, но зависит от ряда факторов, влияющих на эффективную вероятность взаимодействия атомов с обрабатываемой поверхностью [4]. Кроме температуры поверхности, во фторуглеродной плазме к таким и факторам относят процессы, затрудняющие доступ атомов фтора к поверхностным активным центрам: образование труднолетучих продуктов взаимодействия и маскирование поверхности фторуглеродной полимерной пленкой. Предшествующие исследования механизмов ионно-стимулированной химической реакции в полимеробразующей фторсодержащей плазме (например — [27—32]) могут быть обобщены в виде следующих положений:

1) Процессы взаимодействия ионов с поверхностью характеризуется скоростью  $Y_S\Gamma_+$  [31, 32], где  $Y_S$  – выход процесса (атом/ион) и  $\Gamma_+$  – плотность потока ионов. В диапазоне  $\varepsilon_i < 500$  эВ можно полагать, что  $Y_S \sim \sqrt{m_i}\varepsilon_i$  или  $\sqrt{M_i}\varepsilon_i$  [11–13], где  $\varepsilon_i = e \left| -U_f - U_{dc} \right|$  – энергия бомбардирующих ионов,  $-U_f \approx 0.5T_e \ln(m_e/2.3m_i)$  – плавающий потенциал,  $-U_{dc}$  – отрицательное смещение на под-



**Рис. 4.** Плотности потоков (сплошные линии) и отношения плотностей потоков (пунктир) активных частиц в плазме смеси CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar:  $I - \Gamma_+$ ;  $2 - \Gamma_F$ ;  $3 - \Gamma_{pol} = \Gamma_{CF_2} + \Gamma_{CF} + \Gamma_{CHF}$ ;  $4 - \Gamma_0$ ;  $5 - \Gamma_{pol}/\Gamma_F$ ;  $6 - \Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  (×10<sup>-17</sup>);  $7 - \Gamma_{pol}/\Gamma_F \Gamma_0$  (×10<sup>-17</sup>).

ложкодержателе при  $W_{dc} = \text{const}$ , и  $M_i$  эффективная молярная масса ионов, определяемая аналогично  $m_i$ . Таким образом, изменение скорости любого ионного процесса при варьировании условий обработки отслеживается параметром  $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$  [12, 13].

2) Образование полимерной пленки обеспечивается  $CH_xF_y$  радикалами с  $x + y \le 2$ , при этом вероятность полимеризации увеличивается при снижении концентрации атомов фтора [27, 28]. Поэтому изменение скорости связывания радикалов с поверхностью отслеживается отношением  $\Gamma_{pol}/\Gamma_F$ , где  $\Gamma_{pol}$  – суммарная плотность потока полимеробразующих радикалов. Деструкция полимерной пленки происходит за счет ионного распыления и травления атомами кислорода [4, 30]. Таким образом, относительное изменение толщины пленки  $h_{pol}$  за счет действия физического и химического факторов характеризуется параметрами  $\Gamma_{pol}/\sqrt{\varepsilon_i}\Gamma_+\Gamma_F$  и  $\Gamma_{pol}/\Gamma_0\Gamma_F$  соответственно, где  $\Gamma_0$  – плотность потока атомов кислорода.

3) Скорость взаимодействия атомов фтора с обрабатываемой поверхностью определяется соотношением  $\gamma_R \Gamma_F$ , где  $\gamma_R - эффективная$  вероятность взаимодействия. При постоянной температуре поверхности можно полагать, что в области  $h_{pol} \le 2$  нм справедливо соотношение  $\gamma_R \sim 1/h_{pol}$  [27].

Расчеты показали, что замещение Ar на O<sub>2</sub> в смеси CHF<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + Ar вызывает резкое снижение как плотности потока полимеробразующих радикалов  $\Gamma_{pol} = \Gamma_{CF_2} + \Gamma_{CF} + \Gamma_{CHF} (3.1 \times 10^{17} - 1.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ c}^{-1}$ , или в ~2000 раз при 0–50% O<sub>2</sub>) изза аналогичного изменения концентраций соответствующих частиц, так и параметра  $\Gamma_{pol}/\Gamma_F$  (4.1–0.0005, или в ~8000 раз при 0–50% O<sub>2</sub>) (рис. 4). Данный факт однозначно свидетельствует о снижении полимеризационной нагрузки газовой фазы на контактирующие с ней поверхности. Существенное падение плотности потока ионов с ростом  $y_{O_2}$  не компенсируется ростом их энергии ( $-U_{dc} = 190-254$  В и  $\varepsilon_i = 219-272$  эВ при 0–50% O<sub>2</sub>, см. рис. 16), что обуславливает монотонное снижение параметра  $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$  (1.8 × 10<sup>17</sup>–8.8 ×

 $\times 10^{16}$  эВ<sup>1/2</sup> см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, или в ~2 раза при 0–50% О<sub>2</sub>). Тем не менее, формальное снижение эффективности деструкции полимерной пленки по физическому механизму не означает роста толщины пленки на обрабатываемой поверхности. Во-первых, снижение  $\sqrt{M_i} \varepsilon_i \Gamma_+$  (фактически — плотности потока энергииионов) с избытком компенсируется еще более резким падением полимеризационной активности газовой фазы. Соответственно, характер изменения отношения  $\Gamma_{pol} / \sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$ (2.2 × 10<sup>-17</sup>-5.3 × 10<sup>-21</sup> эВ<sup>-1/2</sup> см<sup>2</sup> с при 0-50% О<sub>2</sub>. см. рис. 4) однозначно свидетельствует о смещении баланса скоростей процессов осаждения и распыления полимерной пленки в направлении уменьшения ее толщины. И, во-вторых, рост плотности потока атомов кислорола обеспечивает увеличение скорости химической деструкции полимера, что также способствует снижению  $h_{nol}$ . Это подтверждается соответствующим изменением параметра  $\Gamma_{nol}/\Gamma_0\Gamma_F$  (рис. 4).

На основании выше сказанного можно с достаточной степенью уверенности полагать, что замещение Ar на  $O_2$  в смеси CHF<sub>3</sub> +  $O_2$  + Ar сопровождается снижением *h*<sub>pol</sub>. Предположение о пропорциональном характере изменения величин  $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  и  $\Gamma_{pol}/\Gamma_0 \Gamma_F$  с одной стороны и толщины полимерной пленки с другой, позволяет говорить о снижении  $h_{pol}$  до двух порядков величины при  $y_{0_2} \sim 20\%$ . Очевидно, что такая ситуация способствует протеканию процесса травления в кинетическом режиме при отсутствии определяющего влияния *h*<sub>pol</sub> на эффективную вероятность взаимодействия атомов фтора. Фактически, это соответствует "классическому" режиму ионно-стимулированной химической реакции, в котором характер зависимости скорости травления от условий обработки формируется только изменениями  $\Gamma_{\rm F}$  и  $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+$ . На наш взгляд, использование более богатых кислородом смесей может вызвать ухудшение выходных характеристик процесса травления из-за увеличения отношения  $\Gamma_{\rm F}/\sqrt{M_i\varepsilon_i}\Gamma_+$  (0.43–3.6 эВ<sup>-1/2</sup> при 0–50% О<sub>2</sub>), отражающего вклады спонтанного и ионно-стимулированного химического взаимолействия в обшую скорость процесса. Согласно многочисленным экспериментальным данным [2, 3], более высокие значения параметра  $\Gamma_{\rm F}/\sqrt{M_i\varepsilon_i}\Gamma_+$ отвечают низкой анизотропии травления и высокой шероховатости обработанных поверхностей.

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы, кинетики плазмохимиче-

ских процессов и стационарного состава газовой фазы в системе  $CHF_3 + O_2 + Ar$  с переменным соотношением компонентов О2/Аг в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Показано, что в бескислородной системе CHF<sub>3</sub> + Ar выполняется условие  $n_{\rm HF}$  >  $n_{\rm CF_x}$  >  $n_{\rm CHF_x}$ , которое обеспечивается эффективным протеканием про-цессов вида  $CHF_x + F \rightarrow CF_x + HF$ ,  $CHF_x + H \rightarrow$  $\rightarrow CHF_{x-1} + HF$  и  $CF_x + H \rightarrow CF_{x-1} + HF$ . Установлено, что замещение аргона на кислород сопровождается резким снижением концентраций компонентов СНF<sub>x</sub> и CF<sub>x</sub> из-за их диссоциации при взаимодействии с атомами кислорода, а также ростом концентрации атомов фтора по причине снижения частоты гибели этих частиц в объемных процессах. При модельном анализе кинетики гетерогенных процессов подтверждено, что увеличение доли кислорода в плазмообразующей смеси приводит к снижению полимеризационной нагрузки газовой фазы на контактирующие с ней поверхности, а также вызывает резкое (до двух порядков величины при ~20% О<sub>2</sub>) уменьшение толщины фторуглеродной полимерный пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-07-00804А.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, New-York, 2000. 416 p.
- 2. *Rooth J.R.* Industrial Plasma Engineering. IOP Publishing LTD. Philadelphia. 2001. 658 p.
- 3. Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H. Dry etching for VLSI. Plenum Press, New-York, 1991. 490 p.
- Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons Inc., New-York, 1994. 757 p.
- Yeom G.Y., Kushner M.J. Si/SiO<sub>2</sub> etch properties using CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub> in radio frequency cylindrical magnetron discharges // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 857–859.
- 6. *Rossnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D.* (Eds.). Handbook of plasma processing technology. Noyes Publications, ParkRidge, 1990. 338 p.
- Cartry F.G., Peignon M.-C., Cardinaud Ch. Selective and deep plasma etching of SiO<sub>2</sub>: Comparison between different fluorocarbon gases (CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>) mixed with CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub> and influence of the residence time // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1514–1521.
- Ho P, Johannes J.E., Buss R.J. Modeling the plasma chemistry of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and CHF<sub>3</sub> etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001.V. 19. P. 2344–2367.
- Bose D., Rao M.V.V.S., Govindan T.R., Meyyappan M. Uncertainty and sensitivity analysis of gas-phase chemistry in a CHF<sub>3</sub> plasma // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 225–234.

- Proshina O., Rakhimova T.V., Zotovich A., Lopaev D.V., Zyryanov S.M., Rakhimov A.T. Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF<sub>4</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> CCP discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 075005.
- Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Кwon К.-Н. Параметры плазмы и кинетика активных частиц в смесях CF<sub>4</sub> (CHF<sub>3</sub>) + Аг переменного начального состава // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 6. С. 414–423.
- 12. Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Кwon К.-Н.Особенности кинетики объемных и гетерогенных процессов в плазме смесей CHF<sub>3</sub> + Ar и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar // Микро-электроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 125–133.
- Efremov A., Lee J., Kim J. On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar gas mixture by CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/Ar mixing ratios // Plasma Chem. PlasmaProcess. 2017. V. 37. P. 1445–1462.
- 14. Son J., Efremov A., Yun S.J., Yeom G.Y., Kwon K.-H. Etching characteristics and mechanism of SiNxfilms for Nano-Devices in CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma: Effect of O<sub>2</sub> mixing ratio // J. Nanosci. Nanotech. 2014. V. 14. P. 9534–9540.
- Johnson E.O., Malter L. A floating double probe method for measurements in gas discharges // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 58–70.
- 16. *Shun'ko V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
- Caneses J.F., Blackwell B. RF compensation of double Langmuir probes: modelling and experiment. Plasma Sources Sci. Technol. 2015. V. 24. P. 035024.
- Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K. A model-based analysis of plasma parameters and composition in HBr/X (X = Ar, He, N<sub>2</sub>) inductively coupled plasmas // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. H574–H579.
- Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K.H., Kwon K.-H. Model-based analysis of plasma parameters and active species kinetics in Cl<sub>2</sub>/X (X = Ar, He, N<sub>2</sub>) inductively coupled plasmas // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. D777–D782.
- Hsu C.C., Nierode M.A., Coburn J.W., Graves D.B. Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas // J. Phys. D. Appl. Phys. 2006. V. 39. № 15. P. 3272–3284.
- Lee B.J., Efremov A., Yang J.W., Kwon K.-H. Etching characteristics and mechanisms of MoS<sub>2</sub> 2D Crystals in

O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. № 11. P. 11201–11209.

- Lim N., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H. On the etching characteristics and mechanisms of HfO<sub>2</sub> thin films in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar and CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Plasma for Nano-Devices // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 12. P. 9670–9679.
- 23. NIST Chemical Kinetics Database. https://kinetics. nist.gov/kinetics/welcome.jsp
- 24. *Chistophorou L.G., Olthoff J.K.* Fundamental electron interactions with plasma processing gases. Springer Science + Business Media. New York. 2004. 780 p.
- 25. *Turban G., Grolleau B., Launay P., Briaud P.* A mass spectrometric diagnostic of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and CHF<sub>3</sub> plasmas during etching of SiO<sub>2</sub> and Si // Revue Phys. Appl. 1985. V. 20. P. 609–620.
- Takahashi K., Hori M., Goto T. Characteristics of fluorocarbon radicals and CHF<sub>3</sub> molecule in CHF<sub>3</sub> electron cyclotron resonance downstream plasma // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 4745–4758.
- Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S. 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.
- 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.
- Kay E., Coburn J., Dilks A. Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry. V. 94. Springer, Berlin, Heidelberg. 1980.
- Jansen M., Gardeniers H., de Boer M., Elwenspoek M., Fluitman J. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology // J. Micromech. Microeng. 1996. V. 6. P. 14–28.
- Gray D.C., Tepermeister I., Sawin H.H. Phenomenological modeling of ion enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma etching // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. P. 1243–1257.
- Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A. Role of etch products in polysilicon etching in a high-density chlorine discharge // Plasma Chem. Plasma Proc. 1996. V. 16. P. 99–118.