

## СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И КИНЕТИКА АТОМОВ ФТОРА В ПЛАЗМЕ SF<sub>6</sub>

© 2024 г. А. В. Мяконьких<sup>1, \*</sup>, В. О. Кузьменко<sup>1</sup>, А. М. Ефремов<sup>1, 2</sup>, К. В. Руденко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Физико-технологический институт им. К. А. Валиева РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «НИИ Молекулярной электроники», Зеленоград, Россия

\*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Проведено модельное исследование состава нейтральной и заряженной компонент плазмы SF<sub>6</sub> в широком диапазоне концентраций электронов. Выявлены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации атомов фтора в условиях плазмы низкой и высокой плотности. Показано, что оптимизированные (сокращенные за счет не эффективных реакций) кинетические схемы обеспечивают удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментальными данными из литературных источников.

*Ключевые слова:* SF<sub>6</sub>, плазма, моделирование, кинетическая схема, диссоциация, ионизация

DOI: 10.31857/S0544126924060019

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие газы находят широкое применение в технологии микро- и нано-электроники при проведении процессов «сухого» травления кремния, материалов кремниевой группы (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC), а также ряда металлов и их оксидов [1–6]. Исторически, основную нишу здесь занимают соединения вида C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, общей особенностью которых является высаживание фторуглеродной полимерной пленки на контактирующих с плазмой поверхностях [7–9]. Кроме очевидного загрязнения обрабатываемой поверхности, толстая сплошная пленка снижает плотность потока атомов фтора на границе полимер/поверхность, что приводит к значительному уменьшению скорости травления [7, 8]. Положительными эффектами полимеризации являются высокие значения анизотропии процесса (из-за маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа) [3, 9, 10] и селективности в паре SiO<sub>2</sub>/Si (из-за меньшей толщины полимерной пленки на поверхности диоксида кремния) [10, 11]. В то же время, существует достаточно широкий круг задач, в которых в качестве источника атомов фтора предпочтительно использование неполимеробразующего газа. Так, например, гексафторид серы (SF<sub>6</sub>) находит применение в Bosch-процессах (совместно с C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) и процессах криогенного (совместно с O<sub>2</sub>)

травления, обеспечивающих глубокое анизотропное структурирование кремния при изготовлении микро-электро-механических систем (МЭМС) [7, 12, 13]. Кроме этого, плазмообразующие смеси на основе SF<sub>6</sub> используются и в обычных процессах реактивно-ионного травления (РИТ) при комнатной температуре, сочетающих высокие требования к скорости травления и чистоте поверхности, но низкие – к анизотропии [14]. Таким образом, исследование взаимосвязей между условиями проведения РИТ, физико-химическими свойствами плазмы SF<sub>6</sub> и кинетикой целевых гетерогенных процессов является важной задачей, обеспечивающей понимание механизма травления и, следовательно, эффективную оптимизацию его выходных характеристик. Принимая во внимание сложный состав нейтральной и ионной компонент плазмы SF<sub>6</sub>, одним из действенных методов исследования является сочетание методов диагностики плазмы и моделирования кинетики плазмохимических процессов.

В настоящее время имеется несколько работ, посвященных исследованию электрофизических параметров и состава плазмы SF<sub>6</sub> [15–17], SF<sub>6</sub> + Ar [16–18] и SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> [19, 20] в характерном диапазоне условий РИТ (давление  $p < 20$  мтор, удельная мощность  $w > 0.01$  Вт/см<sup>3</sup>). По результатам этих работ а) выявлены механизмы и сформированы реакционные схемы, формирующие стационарные

концентрации нейтральных и заряженных частиц в объеме плазмы; б) проведены модельные исследования влияния условий возбуждения плазмы (давление, вкладываемая и доля газа-добавки) на ее состав; и в) проведена верификация моделей при сравнении расчетных концентраций атомов фтора с результатами независимого эксперимента. Особенностью ситуации здесь является то, что все авторы использовали практически идентичный набор реакций, при этом расчет констант скоростей процессов под действием электронного удара проводился с использованием единого источника по их сечениям [21]. Соответственно, в упомянутых работах практически отсутствуют (с учетом различий в исследованных диапазонах условий) различия, как по типам доминирующих частиц, так и по характеру зависимостей их концентраций от давления и вкладываемой мощности. В то же время, анализ имеющихся данных позволяет выделить несколько недостатков, определяющих направления для дальнейших исследований. Во-первых, каждый из расчетов «привязан» к реактору конкретной конфигурации, при этом исследованные диапазоны входных параметров соответствуют изменению концентрации электронов менее чем на порядок величины. Таким образом, нет понимания того, как изменяется состав газовой фазы и какие концентрации активных частиц в принципе достижимы при переходе от плазмы низкой ( $N_e < 10^9 \text{ см}^{-3}$ ) к плазме высокой ( $N_e > 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) плотности. Фактически, такая ситуация не обеспечивает условий для выбора оптимальной системы и/или условий возбуждения плазмы для целей конкретного процесса. И, во-вторых, все авторы используют заведомо избыточные кинетические схемы, включающие высокопороговые ( $\epsilon_{th} > 15 \text{ эВ}$ ) процессы с пренебрежимо малым влиянием как на химический состав, так и на параметры электронной компоненты плазмы в типичном диапазоне условий РИТ. К таким процессам, в частности, относятся реакции диссоциации и диссоциативной ионизации молекул  $\text{SF}_x$  с изменением параметра «х» на две единицы и более. И хотя на точности расчетов такая ситуация явно не отражается, работа с более простыми (сокращенными за счет исключения неэффективных процессов) кинетическими схемами, на наш взгляд, облегчает понимание взаимосвязей между условиями возбуждения плазмы и концентрациями активных частиц.

С учетом вышесказанного, целью настоящей работы являлся модельный анализ состава нейтральной и заряженной компонент плазмы  $\text{SF}_6$  в широком диапазоне концентрации электронов. Основное внимание было уделено а) выявлению процессов, не оказывающих принципиального влияния на кинетику и концентрации отдельных групп частиц (исходные молекулы, нейтральные продукты плазмохимических реакций, положительные и отрицательные ионы); б) определению

типов доминирующих нейтральных и заряженных частиц в условиях плазмы низкой и высокой плотности; и в) анализу кинетики атомов фтора, как основного типа химически активных частиц в процессах РИТ.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения информации по составу газовой фазы и анализа кинетики плазмохимических процессов использовалась 0-мерная модель, оперирующая величинами, усредненными по объему плазмы. Кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей, см. Табл. 1 и 2) была сформирована на основе предшествующих работ по моделированию плазмы  $\text{SF}_6$  и  $\text{SF}_6 + \text{Ar}$  [15–17]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики для нейтральных ( $\text{SF}_x$  при  $x = 0-6$ , F и  $\text{F}_2$ ) и заряженных ( $\text{SF}_x^+$  при  $x = 0-5$ ,  $\text{SF}_x^-$  при  $x = 2-6$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{F}_2^+$  и  $\text{F}_2^-$ ) частиц в квазистационарном приближении при задаваемых параметрах электронной компоненты плазмы. В качестве последних выступали температура электронов ( $T_e = 3 \text{ эВ}$ ) и их концентрация ( $N_e = 10^9-10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Абсолютные значения и диапазоны изменения данных величин являются характерными для плазмы индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда низкого ( $p < 20 \text{ мтор}$ ) давления, возбуждаемой в типовых реакторах реактивно-ионного травления кремния и его соединений [2, 3, 7]. Общепринятая система допущений при создании простейших моделей плазмы в таких условиях [7, 15, 17] предполагает, что:

1) Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при высоких степенях ионизации плазмообразующего газа формируется при значительном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость Максвелловской ФРЭЭ для расчета констант скоростей процессов R1–R6 и R13–R28.

2) Рекомбинация атомов и радикалов на стенках разрядной камеры (R9–R12) протекает по первому кинетическому порядку с постоянной вероятностью  $\gamma$ . Константы скоростей рекомбинации могут быть найдены как  $k \approx \gamma v_T (r + l) / 2rl$  [22], где  $v_T = (8k_B T_{gas} / \pi m)^{1/2}$ . В наших расчетах величина  $T_{gas}$  полагалась постоянной и равной 400 К.

3) Суммарная концентрация положительных ионов  $N_+$  при заданном значении  $N_e$  определяется условием квазинейтральности плазмы и кинетическим уравнением отрицательных ионов, устанавливающим равенство суммарных скоростей диссоциативного прилипания (R21–R28) и ион-ионной рекомбинации (R29–R34). Определение  $N_+$  при этом сводится к нахождению положительного корня квадратного уравнения  $k_{ii} N_+^2 - k_{ii} N_e N_+ - v_{da} N_e = 0$ , где

Таблица 1. Кинетическая схема процессов с участием нейтральных частиц

Reaction		x	$\epsilon_{th}$ , eV	A, cm <sup>3</sup> /s	B	C
R1	SF <sub>x</sub> + e → SF <sub>x-1</sub> + F + e	6	9.6	1.50 × 10 <sup>-7</sup>	0	8.10
		5	5.0	1.46 × 10 <sup>-7</sup>	0	9.00
		4	8.5	6.20 × 10 <sup>-8</sup>	0	9.00
		3	5.0	8.60 × 10 <sup>-8</sup>	0	9.08
		2	8.2	4.54 × 10 <sup>-8</sup>	0	9.00
		1	7.9	6.20 × 10 <sup>-8</sup>	0	5.00
R2	SF <sub>x</sub> + e → SF <sub>x-2</sub> + 2F + e	6	12.4	9.00 × 10 <sup>-9</sup>	0	13.40
R3	SF <sub>x</sub> + e → SF <sub>x-3</sub> + 3F + e	6	16.0	2.50 × 10 <sup>-8</sup>	0	33.50
R4	SF <sub>x</sub> + e → SF <sub>x-4</sub> + F <sub>2</sub> + 2F + e	6	18.6	2.30 × 10 <sup>-8</sup>	0	23.90
R5	SF <sub>x</sub> + e → SF <sub>x-5</sub> + F <sub>2</sub> + 3F + e	6	22.7	1.50 × 10 <sup>-9</sup>	0	26.00
R6	F <sub>2</sub> + e → 2F + e	—	4.3	1.18 × 10 <sup>-8</sup>	0	5.77
R7	SF <sub>x</sub> + F → SF <sub>x+1</sub>	0	—	2.00 × 10 <sup>-16</sup>	0	0
		1	—	2.90 × 10 <sup>-14</sup>	0	0
		2	—	2.60 × 10 <sup>-12</sup>	0	0
		3	—	1.60 × 10 <sup>-11</sup>	0	0
		4	—	1.70 × 10 <sup>-12</sup>	0	0
		5	—	1.00 × 10 <sup>-11</sup>	0	0
R8	SF <sub>x</sub> + SF <sub>x</sub> → SF <sub>x-1</sub> + SF <sub>x+1</sub>	1	—	2.50 × 10 <sup>-11</sup>	0	0
		3	—	2.50 × 10 <sup>-11</sup>	0	0
		5	—	2.50 × 10 <sup>-11</sup>	0	0
R9	F → F(s.) F(s.) + F → F <sub>2</sub> F(s.) + SF <sub>x</sub> → SF <sub>x+1</sub>	—	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.20$		
		—	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.50$		
		0–5	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 1.00$		
R10	SF <sub>x</sub> → SF <sub>x</sub> (s.)	0	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 1.00$		
		1–5	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.08$		
R11	SF <sub>x</sub> (s.) + F → SF <sub>x+1</sub> (s.)	0	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 1.00$		
		1	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.70$		
		2	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.60$		
		3	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.50$		
		4	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.20$		
		5	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 0.03$		
R12	SF <sub>x</sub> (s.) + F → SF <sub>x+1</sub>	0–5	—	$f(\gamma, T_{gas}), \gamma = 1.00$		

(Примечание: серым цветом выделены неэффективные процессы, не оказывающие принципиального влияния на стационарные концентрации исходных и результирующих частиц)

$k_{ii}$  — усредненная по группе процессов R29–R34 константа скорости ион-ионной рекомбинации, а  $\nu_{da}$  — частота прилипания, как сумма произведений констант скоростей R21–R28 на концентрации соответствующих частиц.

Использование концентрации электронов в качестве свободного параметра модели мотивировано следующими причинами. Во-первых, широкий диапазон варьирования  $N_e$  позволяет отследить особенности состава газовой фазы в плазме низкой

Таблица 2. Кинетическая схема процессов с участием заряженных частиц

	Reaction	x	$\epsilon_{th}$ , eV	A, cm <sup>3</sup> /s	B	C
R13	$SF_x + e \rightarrow SF_x^+ + 2e$	5	11.0	$1.00 \times 10^{-7}$	0	17.80
		4	13.0	$4.77 \times 10^{-8}$	0	16.35
		3	11.0	$1.00 \times 10^{-7}$	0	18.90
		2	10.8	$1.96 \times 10^{-7}$	0	18.90
		1	10.3	$1.93 \times 10^{-7}$	0	18.20
		0	10.0	$1.40 \times 10^{-7}$	0	9.00
R14	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-1}^+ + F + 2e$	6	16.0	$1.19 \times 10^{-7}$	0	18.10
		5	15.0	$9.40 \times 10^{-8}$	0	22.20
		4	14.5	$5.31 \times 10^{-8}$	0	17.67
R15	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-2}^+ + 2F + 2e$	6	20.0	$8.40 \times 10^{-9}$	0	19.90
R16	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-3}^+ + 3F + 2e$	6	20.5	$3.20 \times 10^{-8}$	0	26.00
R17	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-4}^+ + F_2 + 2F + 2e$	6	28.0	$7.60 \times 10^{-9}$	0	24.40
R18	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-5}^+ + F_2 + 3F + 2e$	6	37.5	$1.20 \times 10^{-8}$	0	26.00
R19	$F_2 + e \rightarrow F_2^+ + 2e$	—	15.7	$3.37 \times 10^{-8}$	0	21.17
R20	$F + e \rightarrow F^+ + 2e$	—	17.4	$1.30 \times 10^{-8}$	0	16.50
R21	$F_2 + e \rightarrow F + F^-$	—	0	$3.05 \times 10^{-9}$	0.87	0
R22	$SF_x + e \rightarrow SF_x^-$	6	0	$2.45 \times 10^{-10}$	1.49	0
R23	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-1}^- + F$	6	0	$2.02 \times 10^{-11}$	1.46	0
R24	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-2}^- + 2F$	6	5.4	$3.90 \times 10^{-12}$	0.45	0.04
R25	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-3}^- + 3F$	6	11.2	$1.20 \times 10^{-13}$	0.70	0.05
R26	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-4}^- + 4F$	6	12.0	$5.40 \times 10^{-15}$	0.77	0.05
R27	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-2} + F + F^-$	6	5.4	$3.40 \times 10^{-11}$	0.46	0.04
R28	$SF_x + e \rightarrow SF_{x-2} + F_2^-$	6	5.4	$2.20 \times 10^{-13}$	0.71	0.05
R29	$SF_x^+ + SF_x^- \rightarrow SF_x + SF_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R30	$SF_x^+ + F^- \rightarrow SF_x + F_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R31	$SF_x^+ + F_2^- \rightarrow SF_x + F_2$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R32	$F^+ + SF_x^- \rightarrow SF_x + SF_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R33	$F^+ + F^- \rightarrow 2F$	—	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R34	$F^+ + F_2^- \rightarrow F + F_2$	—	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R35	$SF_x^+ \rightarrow SF_x$	0–5	—	$f(m_i, T_e)$		
R36	$F^+ \rightarrow F$	—	—	$f(m_i, T_e)$		
R37	$F_2^+ \rightarrow F_2$	—	—	$f(m_i, T_e)$		

(Примечание: серым цветом выделены неэффективные процессы, не оказывающие принципиального влияния на стационарные концентрации исходных и результирующих частиц)

и высокой плотности, характерной, соответственно, для разрядов емкостного и индукционного типов. По нашему мнению, наличие такой информации позволяет более осознанно подойти к выбору системы травления и условий возбуждения плазмы для целей конкретного процесса. И, во-вторых, величина  $N_e$  однозначно связана с уровнем удельной электрической мощности, рассеиваемой в плазме [7, 15, 16]. Таким образом, с достаточной степенью уверенности можно полагать, что полученные зависимости адекватно отражают изменение состава плазмы при варьировании вкладываемой мощности в условиях  $p = \text{const}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены расчетные данные по влиянию температуры электронов на константы скоростей процессов, приводящих к распаду молекул  $\text{SF}_6$ . В предшествующих работах [15, 16] было показано, что характерные значения  $T_e$  в плазме  $\text{SF}_6$  в условиях индукционного (13.56 МГц) разряда при  $p < 20$  мтор не выходят за границы диапазона 2–4 эВ. На основании этого можно сделать следующие выводы о механизмах диссоциации  $\text{SF}_6$  в рассматриваемом диапазоне условий:

1) Основным механизмом распада молекул  $\text{SF}_6$  на нейтральные фрагменты является реакция R1 ( $k_1 \sim 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e = 3$  эВ), при этом вклад ближайшего «конкурента» R2 ( $k_2 \sim 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e = 3$  эВ) не превышает нескольких процентов

(рис. 1(а)). Константы скоростей реакций R3–R5 ниже по сравнению с  $k_1$  на три и более порядка величины ( $k_1/k_3 \sim 28600$ ,  $k_1/k_4 \sim 1270$  и  $k_1/k_5 \sim 39100$  при  $T_e = 3$  эВ) из-за высоких пороговых энергий, определяемых разрывом нескольких химических связей в элементарном акте процесса. Поэтому даже их совокупный эффект не оказывает заметного влияния на кинетику диссоциации  $\text{SF}_6$ .

2) В группе процессов диссоциативной ионизации R14–R18 (рис. 1(б)) наиболее эффективной является реакция R14, которая характеризуется минимальной пороговой энергией  $\sim 16$  эВ. В то же время, сравнение констант скоростей R1 и R14 показывает, что вклад последней в общую скорость диссоциации  $\text{SF}_6$  не превышает 3% при  $T_e = 3$  эВ и достигает лишь 10% при  $T_e = 5$  эВ. Константы скоростей R15–R18 ниже по сравнению с  $k_{14}$  как минимум на порядок величины и лежат в диапазоне  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с. Фактически это означает, что процессы диссоциативной ионизации не оказывают принципиального влияния на формирование стационарных концентраций нейтральных продуктов плазмохимических реакций.

3) В группе процессов диссоциативного прилипания R23–R28 (рис. 1(б)) наиболее эффективными являются R24 ( $k_{24} \sim 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e = 3$  эВ) и R27 ( $k_{27} \sim 9 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при  $T_e = 3$  эВ), при этом соответствующие константы скорости более чем в 100 раз ниже по сравнению с  $k_1$ . Таким образом, фрагментация молекул  $\text{SF}_6$  по этим механизмам также не составляет конкуренции R1. Отметим, что аналогичная ситуация является характерной для многих электроотрицательных газов, например для  $\text{Cl}_2$  [23, 24],  $\text{O}_2$  [23, 25] и  $\text{CF}_4$  [26, 27]. Универсальной причиной здесь является низкая абсолютная величина сечений прилипания в области максимума ФРЭЭ.

Резюмируя вышесказанное можно заключить, что особенностью плазмы  $\text{SF}_6$  в рассматриваемом диапазоне условий являются слабые, фактически отсутствующие, обратные связи между подсистемами ионной и нейтральной компонент плазмы. Это позволяет оперировать локальными (с существенно сокращенным набором процессов) моделями, описывающими только кинетику нейтральных частиц, а также реализовывать простейшие алгоритмы расчета, основанные на последовательной схеме «ФРЭЭ – нейтральные частицы – ионы».

Расчеты состава нейтральной компоненты плазмы показали, что увеличение плотности плазмы вызывает рост степени диссоциации исходных молекул (16–77% при  $N_e = 10^9$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>) и сопровождается сменой доминирующего типа частиц с  $\text{SF}_6$  на F и  $\text{SF}_4$  (рис. 2(а)). Аналогичные результаты для области  $N_e > 10^{10}$  см<sup>-3</sup> были получены в работе [15] при варьировании вкладываемой мощности при постоянном давлении газа. Относительно

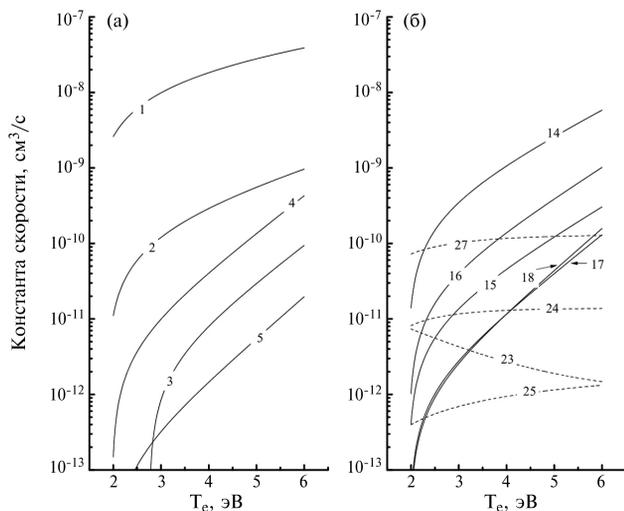
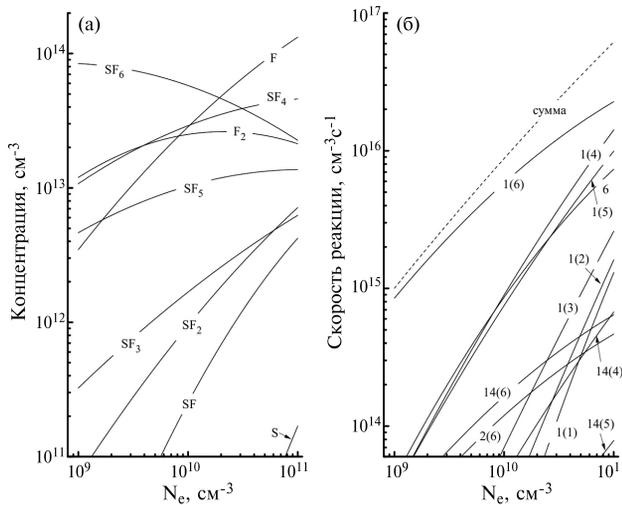
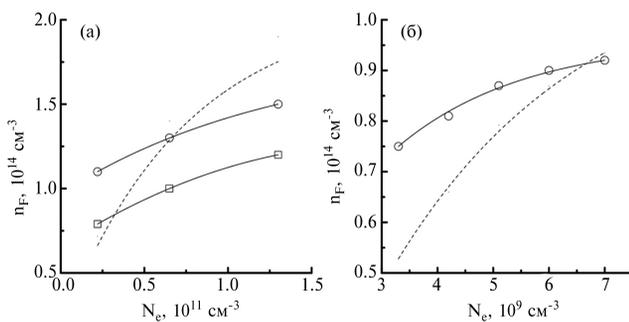


Рис. 1. Константы скоростей реакций под действием электронного удара с участием молекул  $\text{SF}_6$ , приводящие к образованию нейтральных (а) и заряженных (б) продуктов. На рис. б): сплошные линии – ионизация, пунктир – прилипание. Числовые метки на сплошных кривых соответствуют номеру реакции в табл. 1 и 2.



**Рис. 2.** Концентрации нейтральных частиц (а) и кинетика образования атомов фтора (б) при  $T_e = 3$  эВ. Числовые метки на сплошных кривых рис. б) соответствуют номеру реакции в табл. 1 и 2, при этом число в скобках отражает значение параметра «х» в формуле  $SF_x$ . Пунктирная линия показывает суммарную скорость образования атомов.



**Рис. 3.** Сравнение расчетных (пунктир) и экспериментальных (сплошная линия + символы) концентраций атомов фтора из работ [15] (а) и [16] (б). Обе экспериментальные кривые на рис. а) соответствуют одинаковым условиям возбуждения плазмы, но получены при различных значениях актинометрического коэффициента.

высокие концентрации молекул  $F_2$  также согласуются с данными других авторов [15–17] и обусловлены эффективным образованием этих частиц по R9, при рекомбинации атомов фтора на стенках разрядной камеры. Соответственно, наличие максимума на зависимости  $n_{F_2} = f(N_e)$  является следствием опережающего, по сравнению с R9, роста скорости диссоциации  $F_2$  по R6. При анализе кинетики атомов фтора было найдено, что основной (более 85%) вклад в суммарную скорость их образования у нижней границы исследованного диапазона  $N_e$  вносит диссоциация  $SF_6$  по механизму

R1 (рис. 2(б)). Увеличение концентрации электронов приводит к более медленному (в  $\sim 27$  раз при  $N_e = 10^9\text{--}10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ ) росту скорости R1 для  $x = 6$  из-за снижения концентрации  $SF_6$ , но ускоряет аналогичные процессы для основных молекулярных продуктов диссоциации –  $SF_4$  и  $SF_5$ . Совместно с ростом скорости диссоциации молекул  $F_2$ , совокупный эффект от R1 ( $x = 4, 5$ ) и R6 увеличивается до  $\sim 30\%$  от общей скорости образования атомов при  $N_e = 10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$  и достигает  $\sim 50\%$  при  $N_e = 10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ . Напротив, из рис. 2(б) можно видеть, что суммарный вклад диссоциации  $SF_x$  с изменением параметра «х» более чем на единицу (R2–R5) и диссоциативной ионизации (R14–R18) не превышает нескольких процентов во всем исследованном диапазоне  $N_e$ . Поэтому исключение этих реакций при моделировании плазмы  $SF_6$  в типичном диапазоне условий РИТ не приведет к значимым погрешностям расчетных данных по составу плазмы. Фактически это означает, что набор процессов из табл. 1 без учета R2–R5 является достаточным для описания кинетики нейтральных частиц при известных (например, по результатам зондовой диагностики) параметрах электронной компоненты плазмы. Косвенным подтверждением этого предположения служит рис. 3, на котором представлены расчетные концентрации атомов фтора, определенные с использованием температуры и концентрации электронов из работ [15, 16], в сравнении с экспериментальными данными из этих же работ, полученными методом оптической актинометрии. Хотя формально согласие расчета с экспериментом не является идеальным, такая ситуация может быть объективно обусловлена суперпозицией погрешностей входных параметров модели и метода измерения. Во-первых, использованные нами значения  $T_e$  и  $N_e$  также являются расчетными, определенными авторами работ [15, 16] при решении уравнений баланса вкладываемой мощности и образования/гибели заряженных частиц. Таким образом, наши концентрации атомов фтора несут на себе совокупную погрешность таких расчетов, обусловленную, как минимум, неопределенностью данных по сечениям упругих и неупругих процессов для всех компонентов плазмы. И, во-вторых, количественная интерпретация актинометрического эксперимента зависит от актинометрического коэффициента, определяемого отношением констант скоростей возбуждения использованных аналитических линий [28], в нашем случае – F 703.8 нм и Ag 750.4 нм. В работе [29] отмечается, что многовариантность данных по сечениям возбуждения приводит к практически равновероятному нахождению актинометрического коэффициента в диапазоне 0.6–2.0. С учетом вышесказанного, качество оптимизированной (упрощенной за счет неэффективных реакций) модели химии нейтральных частиц представляется нам вполне приемлемым.

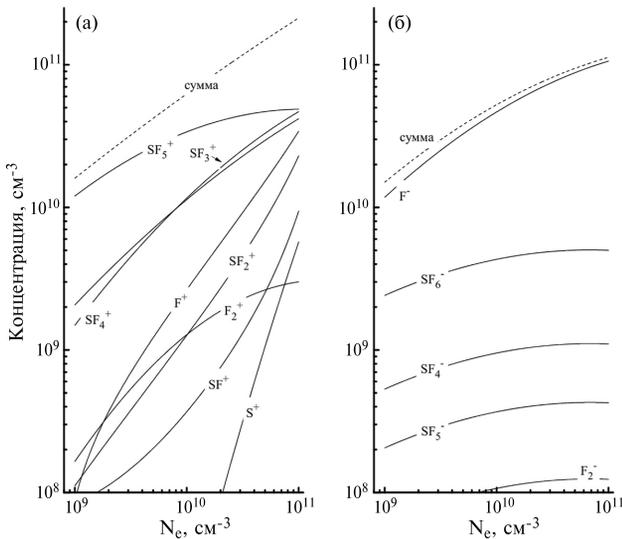


Рис. 4. Концентрации положительных (а) и отрицательных (б) ионов при  $T_e = 3$  эВ. Пунктирная линия показывает суммарную концентрацию.

На рис. 4 представлены расчетные данные по составу ионной компоненты плазмы. Из данных рис. 4(а) можно заключить, что распределение концентраций положительных ионов в группе  $SF_x^+$  характеризуется снижением параметра « $x$ » на единицу относительно нейтральных частиц, что отвечает доминированию (или, как минимум, существенному вкладу) диссоциативного механизма ионизации. Так, максимальная концентрация  $SF_5^+$  обусловлена образованием этого иона по R14 ( $x = 6$ ), при этом участок насыщения в области  $N_e > 10^{10}$  см $^{-3}$  отражает снижение концентрации  $SF_6$ , отмеченное на рис. 2(а). Хотя конкурирующий процесс прямой ионизации R13 ( $x = 5$ ) имеет близкую константу скорости, его вклад в суммарную скорость генерации  $SF_5^+$  не превышает 15% при  $N_e = 10^{10}$  см $^{-3}$  и 35% при  $N_e = 10^{11}$  см $^{-3}$  из-за  $n_{CF_5} \ll n_{CF_6}$ . Аналогичная ситуация имеет место и для  $SF_3^+$ , образование которого в области  $10^{10} < N_e < 10^{11}$  см $^{-3}$  более чем на 70% обеспечивается процессом R14 ( $x = 5$ ). У нижней границы исследованного диапазона  $N_e$  примерно равный вклад вносит R16 ( $x = 6$ ), низкая константа скорости которого компенсируется условием  $n_{CF_4} \ll n_{CF_6}$ . Напротив, стационарная концентрация  $SF_4^+$  более чем на 70% формируется за счет прямого процесса R13 ( $x = 4$ ) за счет существенного преимущества как в константе скорости, так и в концентрации исходных частиц. Отметим, что тенденция к росту фракций более легких ионов приводит к заметному изменению их эффективной (усредненной по типам частиц) массы, которая снижается в диапазоне 11–34. Последнее означает снижение интенсивности ионной бомбардировки (а, следовательно, и эффективности

ионно-стимулированных гетерогенных процессов) даже в условиях постоянного потенциала смещения на подвергаемой травлению поверхности.

В группе отрицательных ионов (рис. 4(б)) доминирующей частицей является  $F^-$  (78–94% в составе  $N_-$ ) по причине максимальных констант скоростей и скоростей образования этих частиц в реакциях R21 и R27 ( $x = 6$ ). Заметный, 16%, вклад  $SF_6^-$  в области низких концентраций электронов обусловлен эффективным протеканием беспорогового недиссоциативного процесса R22. Аналогичные диссоциативные механизмы R23–R26, продуктами которых являются  $SF_x^-$  ( $x = 5–2$ ), характеризуются высоким пороговыми энергиями и меньшими, на порядок величины и более, константами скоростей по сравнению с  $k_{22}$ . Поэтому исключение этих процессов и соответствующих ионов из баланса заряженных частиц не приводит к заметным различиям при определении как суммарной абсолютной ( $N_-$ ), так и относительной ( $\alpha = N_- / N_e$ ) концентрации отрицательных ионов. В частности, расчеты с использованием сокращенной кинетической схемы показали, что относительная концентрация отрицательных ионов снижается в диапазоне 15.5–1.1 при  $N_e = 10^9–10^{11}$  см $^{-3}$ , что соответствует переходу от сильно- к умеренно-электроотрицательной плазме. Аналогичные результаты были получены в работах [15] ( $\alpha \sim 5$  при  $N_e = 2 \times 10^{10}$  см $^{-3}$  и  $\sim 1$  при  $N_e = 10^{11}$  см $^{-3}$ ) и [17] ( $\alpha \sim 12$  при  $N_e = 10^9$  см $^{-3}$  и  $\sim 6$  при  $N_e = 10^{10}$  см $^{-3}$ ) на основе полной кинетической схемы, учитывающей указанные выше неэффективные процессы. Таким образом, предложенная в данной работе сокращенная кинетическая схема обеспечивает адекватное описание стационарного состава плазмы  $SF_6$  в типичном диапазоне условий РИТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведены расчеты состава нейтральной и заряженной компонент плазмы  $SF_6$  в диапазоне концентраций электронов  $10^9–10^{11}$  см $^{-3}$  с использованием кинетической схемы (набора реакций и констант скоростей), скомпилированной по результатам предшествующих работ. Определены доминирующие компоненты газовой фазы и ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации атомов фтора в условиях плазмы низкой и высокой плотности при характерном значении температуры электронов 3 эВ. Показано, что в области  $N_e < 10^{10}$  см $^{-3}$  единственно значимый вклад в суммарную скорость образования атомов вносит реакция  $SF_x + e \rightarrow SF_{x-1} + F + e$  ( $x = 6$ ), при этом диссоциация с изменением параметра « $x$ » более чем на единицу и диссоциативная ионизация не «работают» вплоть до верхней границы исследованного диапазона  $N_e$ . В то же время, диссоциативная ионизация  $SF_x$  ( $x = 4, 6$ ) составляет реальную конкуренцию процессам вида

$SF_x + e \rightarrow SF_x^+ + 2e$  по вкладу в суммарную скорость ионизации. Установлено, что сокращенные за счет не эффективных реакций кинетические схемы обеспечивают а) однозначную качественную корреляцию с расчетными данными других авторов по типам доминирующих нейтральных частиц и ионов; и б) удовлетворительное количественное согласие с имеющимися в литературе экспериментальными данными по концентрации атомов фтора.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда No 24–69–00039, <https://rscf.ru/project/24–69–00039/>

### 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. *Красников Г.Я.* Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия, 2020, т. 13, № S5–1(102), с. 13–19.
4. *Seidman L. A.*, Formation of three-dimensional structures in the silicon carbide substrates by plasma-chemical etching, Russian Microelectronics, 2016, Vol. 45, pp. 545–558.
5. *Osipov A. A., Aleksandrov S. E., Solov'ev Yu. V., Uvarov A. A., Osipov A. A.*, Etching of SiC in Low Power Inductively-Coupled Plasma, Russian Microelectronics, 2018, Vol. 47, No 6, pp. 427–433.
6. *Rudenko K. V., Myakon'kikh A. V., Orlikovsky A. A.*, Plasma etching of poly-Si/SiO<sub>2</sub>/Si structures: Langmuir-probe and optical-emission-spectroscopy monitoring, Russian Microelectronics, 2007, Vol. 36, No 3, pp. 179–192.
7. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
8. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
9. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95.
10. *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, vol. 22, pp. 53–60.
11. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37.
12. *Oehrlein G. S. et al.*, Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities, J. Vac. Sci. Technol. B., 2024, vol. 42, pp. 041501(1–53).
13. *Dussart R., Tillocher T., Lefauchaux P., Boufnichel M.*, Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies, J. Phys. D: Appl. Phys., 2014, vol. 47, pp. 123001(1–27).
14. *Rudenko M. K., Myakon'kikh A. V., Lukichev V. F.*, Monte Carlo Simulation of Defects of a Trench Profile in the Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon, Russian Microelectronics, 2019, Vol. 48, No 3, pp. 157–166.
15. *Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.*, A global model for SF<sub>6</sub> plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls, J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, vol. 42, pp. 055209(1–15).
16. *Lallement L., Rhallabi A., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M. C., Alves L. L.*, Global model and diagnostic of a low-pressure SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasma, Plasma Sources Sci. Technol., 2009, vol. 18, pp. 025001 (1–10).
17. *Mao M., Wang Y. N., Bogaerts A.*, Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar plasmas used for deep silicon etching applications, J. Phys. D: Appl. Phys., 2011, vol. 44, pp. 435202(1–15).
18. *Yang W., Zhao S.-X., Wen D.-Q., Liu W., Liu Y.-X., Li X.-C., Wang Y.-N.* F-atom kinetics in SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasmas, J. Vac. Sci. Technol. A., 2016, vol. 34, pp. 031305(1–12).
19. *Ryan K. R., Plumb I. C.*, A model for the etching of silicon in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas, Plasma Chem. Plasma Proc., 1990, vol. 10(2), pp. 207–229.
20. *Pateau A., Rhallabi A., Fernandez M.-C., Boufnichel M., Roqueta F.*, Modeling of inductively coupled plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasma discharge: Effect of O<sub>2</sub> on the plasma kinetic properties, J. Vac. Sci. Technol. A., 2014, vol. 32, pp. 021303(1–10).
21. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.*, Electron interactions with SF<sub>6</sub>, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2000, vol. 29(3), pp. 267–330.
22. *Chantry P. J.*, A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, J. Appl. Phys., 1987, vol. 62, pp. 1141–1148.
23. *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, vol. 39(15), pp. 3272–3284.
24. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching:

- effects of SiO<sub>2</sub> chamber wall coating, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, vol. 20, pp. 045012(1–13).
25. *Lee C., Lieberman M. A.*, Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, and Ar/O<sub>2</sub> high-density plasma discharges, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1995, vol. 13, pp. 368–380.
  26. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.*, A comparative study of CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications, *Thin Solid Films*, 2017, vol. 629, pp. 39–48.
  27. *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, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.
  28. *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotov A. I., Rakhimov A. T.*, Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
  29. *Donnelly V. M.*, Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2017, vol. 35, pp. 05C202(1–9).

## Gas Phase Composition and Fluorine Atom Kinetics in SF<sub>6</sub> Plasma

A. V. Myakonkikh<sup>a,\*</sup>, V. O. Kuzmenko<sup>a</sup>, A. M. Efremov<sup>a,b</sup>, K. V. Rudenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Molecular Electronics Research Institute (MERI), Zelenograd, Moscow, Russia

\*e-mail: miakonkikh@ftian.ru

The model-based study of SF<sub>6</sub> plasma composition in respect to both neutral and charged components in a wide range of electron density was carried out. The key plasma chemical processes determining steady-state densities of fluorine atoms under conditions of low- and high-density plasmas were figured out. It was shown that optimized (reduced by the exclusion of non-effective reactions) kinetic schemes provide the satisfactory agreement between modeling results and experimental data from literature sources.

*Keywords:* SF<sub>6</sub>, plasma, modeling, kinetic scheme, dissociation, ionization

### REFERENCES

1. *Wolf S., Tauber R. N.*, Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Latice Press, 2000. ISBN0961672161, 9780961672164
2. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. ISBN978–3–319–10294–8
3. *Krasnikov G. Ya.* Vozmozhnosti mikroelektronnyh tehnologii s topologicheskimi razmerami menee 5 nm // *Nanoindustriya*, 2020, V. 13, No. S5–1(102), pp. 13–19. <https://doi.org/10.22184/1993–8578.2020.13.5s.13.19>
4. *Seidman L. A.*, Formation of three-dimensional structures in the silicon carbide substrates by plasma-chemical etching // *Russian Microelectronics*, 2016, Vol. 45, pp. 545–558. <https://doi.org/10.1134/S1063739716080138>
5. *Osipov A. A., Aleksandrov S. E., Solov'ev Yu. V., Uvarov A. A., Osipov A. A.* // Etching of SiC in Low Power Inductively-Coupled Plasma, *Russian Microelectronics*, 2018, Vol. 47, No. 6, pp. 427–433. <https://doi.org/10.1134/S1063739719010074>
6. *Rudenko K. V., Myakon'kikh A. V., Orlikovsky A. A.*, Plasma etching of poly-Si/SiO<sub>2</sub>/Si structures: Langmuir-probe and optical-emission-spectroscopy monitoring // *Russian Microelectronics*, 2007, Vol. 36, No 3, pp. 179–192. <https://doi.org/10.1134/S1063739707030079>
7. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. ISBN9780471720010
8. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization // In: *Veprek S., Venugopalan M.* (eds) *Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry*, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980. <https://doi.org/10.1007/BFb0048585>
9. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Tech. A.*, 1998, vol. 16, pp. 87–95. <https://doi.org/10.1116/1.581016>
10. *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, vol. 22, pp. 53–60. <https://doi.org/10.1116/1.1626642>
11. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison

- with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1999, vol. 17, pp. 26–37.  
<https://doi.org/10.1116/1.582108>
12. *Oehrlein G. S. et al.*, Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2024, vol. 42, pp. 041501(1–53).  
<https://doi.org/10.1116/6.0003579>
  13. *Dussart R., Tillocher T., Lefauchaux P., Boufnichel M.*, Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, pp. 123001(1–27).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/12/123001>
  14. *Rudenko M. K., Myakon'kikh A. V., Lukichev V. F.*, Monte Carlo Simulation of Defects of a Trench Profile in the Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon // *Russian Microelectronics*, 2019, Vol. 48, No. 3, pp. 157–166.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739719030090>
  15. *Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.*, A global model for SF<sub>6</sub> plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, vol. 42, pp. 055209(1–15).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055209>
  16. *Lallement L., Rhallabi A., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M. C., Alves L. L.*, Global model and diagnostic of a low-pressure SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2009, vol. 18, pp. 025001 (1–10).  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/2/025001>
  17. *Mao M., Wang Y. N., Bogaerts A.* Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar plasmas used for deep silicon etching applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, pp. 435202(1–15).  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/43/435202>
  18. *Yang W., Zhao S.-X., Wen D.-Q., Liu W., Liu Y.-X., Li X.-C., Wang Y.-N.* F-atom kinetics in SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2016, vol. 34, pp. 031305(1–12).  
<https://doi.org/10.1116/1.4945003>
  19. *Ryan K. R., Plumb I. C.*, A model for the etching of silicon in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas // *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1990, vol. 10(2), pp. 207–229.  
<https://doi.org/10.1007/BF01447127>
  20. *Pateau A., Rhallabi A., Fernandez M.-C., Boufnichel M., Roqueta F.*, Modeling of inductively coupled plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasma discharge: Effect of O<sub>2</sub> on the plasma kinetic properties // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2014, vol. 32, pp. 021303(1–10).  
<https://doi.org/10.1116/1.4853675>
  21. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.*, Electron interactions with SF<sub>6</sub>, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, vol. 29(3), pp. 267–330.  
<https://doi.org/10.1063/1.1288407>
  22. *Chantry P. J.*, A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density // *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, pp. 1141–1148.  
<https://doi.org/10.1063/1.339662>
  23. *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, vol. 39(15), pp. 3272–3284.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/15/009>
  24. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of SiO<sub>2</sub> chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, vol. 20, pp. 045012(1–13).  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/4/045012>
  25. *Lee C., Lieberman M. A.*, Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, and Ar/O<sub>2</sub> high-density plasma discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1995, vol. 13, pp. 368–380.  
<https://doi.org/10.1116/1.579366>
  26. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.*, A comparative study of CF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films*, 2017, vol. 629, pp. 39–48.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.035>
  27. *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, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739720020031>
  28. *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. pp. 075202 (1–17).  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/7/075202>
  29. *Donnelly V. M.*, Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2017, vol. 35, pp. 05C202(1–9).  
<https://doi.org/10.1116/1.4983922>