

УДК 537.525

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 В ПЛАЗМЕ $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{He}$

© 2023 г. А. М. Ефремов¹ *, К.-Н. Kwon²¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия²Korea University, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора и кинетики реактивно-ионных гетерогенных процессов в смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ при варьировании соотношения Ar/He и мощности смещения в условиях индукционного ВЧ 13.56 МГц разряда. Схема исследования включала диагностику плазмы с помощью зондов Лангмюра и оптической эмиссионной спектроскопии, а также измерение скоростей и анализ механизмов травления SiO_2 в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Установлено, что замещение аргона на гелий оказывает заметное влияние на кинетику и концентрацию атомов фтора через параметры электронной компоненты плазмы. Напротив, увеличение мощности смещения практически не отражается на составе газовой фазы, но сопровождается пропорциональным изменением энергии ионной бомбардировки. Найдено, что в исследованном диапазоне условий процесс травления SiO_2 характеризуется отсутствием ионно-лимитируемых стадий, при этом поведение его скорости определяется кинетикой гетерогенной реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. Переменное значение эффективной вероятности данной реакции отслеживает изменение доли свободных активных центров, определяемой скоростями высаживания и деструкции фторуглеродной полимерной пленки.

Ключевые слова: плазма, тетрафторметан, октафторциклобутан, кинетика, механизм, травление, полимеризация

DOI: 10.31857/S0544126922700041, EDN: CXQZWN

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы семейства C_xF_y традиционно используются в технологии интегральной микроэлектроники при проведении процессов реактивно-ионного травления (РИТ) кремния и его соединений в реакторах индуктивно-связанной плазмы [1–3]. Основным достоинством таких процессов является возможность независимого регулирования физической и химической составляющей скорости травления, что обеспечивает широкие возможности оптимизации анизотропии травления и селективности по отношению к материалу маски [3, 4]. Известно также, что выходные характеристики РИТ в значительной степени зависят от отношения y/x , которое предопределяет соотношение концентраций атомов фтора и полимеробразующих радикалов в газовой фазе [4–6]. В частности, плазма тетрафторметана (CF_4 , $y/x = 4$) представляет систему с низкой полимеризационной способно-

стью, в которой газификация атомов обрабатываемого материала доминирует над поверхностной полимеризацией [4, 7, 8]. Такая ситуация способствует достижению высоких скоростей травления и чистоты обрабатываемой поверхности, но формирует изотропный профиль травления и низкую селективность в системе SiO_2/Si [6, 7]. Напротив, плазма октофторциклобутана (C_4F_8 , $y/x = 2$) относится к системам с высокой полимеризационной способностью [4, 5]. Это обуславливает низкие скорости травления, но высокую анизотропию процесса (за счет маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа [4–6]) и селективность в системе SiO_2/Si (за счет меньшей толщины полимерной пленки на кислородсодержащей поверхности [9]).

Одной из тенденций развития современной технологии РИТ является использование многокомпонентных плазмообразующих смесей, комбинирующих один или несколько фторуглеродных компонентов с инертными и/или молекуляр-

ными газами. Очевидно, что начальный состав таких смесей является дополнительным инструментом регулирования концентраций активных частиц и кинетики гетерогенных процессов, определяющих конечный результат обработки. Так, например, соотношение фторуглеродных компонентов с различными параметрами y/x позволяет управлять концентрациями атомов фтора и полимеробразующих радикалов без существенных изменений характеристик ионной и электронной компонент плазмы [10–12]. В то же время, замещение фторуглеродного компонента на аргон сопровождается усилением ионной составляющей процесса травления за счет увеличения плотности потока ионов [13–15]. Очевидно, что выбор оптимального состава смеси для целей конкретного процесса требует понимания сути физико-химических явлений, формирующих электрофизические параметры плазмы и концентрации активных частиц. Сложность ситуации здесь обусловлена тем, что каждый из компонентов является не только индивидуальным активным газом, но изменяет кинетику плазмохимических процессов с участием других компонентов и/или продуктов их диссоциации за счет появления новых каналов химического взаимодействия и изменения параметров электронной компоненты плазмы. Таким образом, исследования физико-химических свойств плазмы в многокомпонентных смесях фторуглеродных газов являются актуальной задачей, обеспечивающей оптимизацию выходных характеристик РИТ и, в конечном итоге, повышение функциональности конечных изделий.

Целью данной работы являлось а) исследование электрофизических параметров и состава плазмы индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в смеси $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ при варьировании соотношения Ar/He и мощности смещения; и б) анализ кинетики и механизмов РИТ SiO_2 в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Ранее в наших работах [16, 17] было показано, что характер изменения данного параметра при постоянной температуре обрабатываемой поверхности позволяет достаточно надежно идентифицировать сторонние (за исключением концентрации реагирующих частиц) факторы, влияющие на эффективность гетерогенной химической реакции. Выбор варьируемых параметров продиктован тем, что оба их них представляют “физический” механизм воздействия на кинетику РИТ, реализуемый либо через параметры газовой фазы, либо напрямую, через изменение энергии бомбардирующих ионов. Поэтому представляет интерес сравнение масштабов достигаемых эффектов и возможностей их регулирования в реальном технологическом процессе.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и условия эксперимента

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [15–17]. Набор постоянных параметров включал общий расход плазмообразующего газа ($q = 114$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$), его рабочее давление ($p = 10$ мтор) и вкладываемую мощность ($W = 50$ Вт), что соответствовало удельной мощности ~ 0.05 Вт/ см^3 . В качестве варьируемых величин выступали мощность смещения ($W_{dc} = 200\text{--}500$ Вт) и начальный состав плазмообразующей смеси. Последний задавался парциальными расходами аргона и гелия (суммарно 100 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$) при постоянных значениях $q_{\text{CF}_4} = 3$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ и $q_{\text{C}_4\text{F}_8} = 11$ станд. $\text{см}^3/\text{мин}$. Соответственно, варьирование параметра q_{He} в диапазоне 0–97 станд. $\text{см}^3/\text{мин}$ обеспечивало увеличение доли этого газа $y_{\text{He}} = q_{\text{He}}/q$ до 85% за счет пропорционального снижения содержания аргона.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты термически окисленных пластин Si(100) размером $\sim 2 \times 2$ см, размещаемые в центральной части нижнего электрода. Для стабилизации температуры электрода после зажигания плазмы использовалась встроенная система водяного охлаждения с автоматическим регулированием потока хладагента. Поверхность образцов была частично маскирована фоторезистом AZ1512 с толщиной слоя ~ 1.5 мкм. Высоту ступеньки травления на границе маскированной и немаскированной областей Δh измеряли профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). Значение времени травления τ выбиралось в пределах квазилинейного участка кинетической зависимости $\Delta h = f(\tau)$, соответствующего стационарному процессу. Наличие стационарной области в пределах $\tau < 5$ мин обеспечивается, по нашему мнению, постоянством температуры образца и отсутствием эффекта лимитирования скорости травления диффузией атомов фтора в слое фторуглеродного полимера. Согласно данным работ [8, 9], последнее условие допускает существование тонкой сплошной (менее 1 нм) или дискретной полимерной пленки, не приводящей к заметному снижению плотности потока атомов фтора на границе полимер/SiO₂ по сравнению со значением данного параметра на границе плазма/полимер. Эксперименты показали также, что увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) не приводит к снижению скорости травления $R = \Delta h/\tau$ и не сопровождается заметными возмущениями электрофизических параметров плазмы, определяе-

мых по результатам зондовых измерений. Это позволяет заключить, что процесс травления протекает в кинетическом режиме и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на характеристики газовой фазы.

2.2. Зондовая диагностика плазмы

Для получения информации по электрофизическим параметрам плазмы использовался двойной зонд Лангмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Зондовая головка вводилась в реактор через вакуум-плотный порт на боковой стенке рабочей камеры и была отцентрирована в радиальном направлении. Обработка измеренных вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась на основе известных положений зондовой теории для рядов низкого давления [4, 18]. Результатами обработки являлись данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Для минимизации искажений зондовых ВАХ из-за полимеробразования на зондах была задействована система импульсной очистки рабочей поверхности зондов ионной бомбардировкой. Кроме этого, перед каждым измерением зонды дополнительно обрабатывались в плазме 50% Ar + 50% O₂ в течение ~2 мин. Эффективность процедуры очистки подтверждалась отсутствием принципиальных различий зондовых ВАХ, измеряемых последовательно в течение 5 мин после зажигания плазмы. Величину отрицательного смещения на нижнем электроде $-U_{dc}$ контролировали высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea).

2.3. Оптико-спектральная диагностика плазмы

Для получения информации по стационарным концентрациям атомов F использовалась оптическая эмиссионная спектроскопия в варианте внутренней актинометрии. Идея данного подхода заключается в том, что присутствие в смеси аргона, как основного компонента с заведомо известной концентрацией, позволяет отказаться от использования дополнительного газа-актинометра. В экспериментах использовалась аналитическая пара F 703.8 нм–Ar 750.4 нм, эмиссионные линии которой характеризуются а) заселением соответствующих излучающих состояний в процессах электронного удара; и б) низкими временами жизни возбужденных состояний (высокими вероятностями оптических переходов), что позволяет пренебречь процессами не излучательной релаксации [19]. Расчеты концентраций атомов фтора n_F проводили по соотношению

$$\frac{n_F}{n_{Ar}} = C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}},$$

где I – интенсивности излучения, измеренные с помощью спектрометра AvaSpec-3648 (JinYoung Tech, Korea), а n_{Ar} – концентрация аргона, определяемая его содержанием в плазмообразующей смеси. Актинометрический коэффициент C_{Ar}^F находили как отношение констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов, которые хорошо известны по литературным данным [19, 20]. В работе [19] было показано, что $C_{Ar}^F \approx \text{const}$ в диапазоне $T_e = 3-4$ эВ, при этом результаты оптико-спектрального определения концентраций атомов фтора хорошо согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные по электрофизическим параметрам плазмы CF₄ + C₄F₈ + Ar + He. Анализ этих результатов позволяет выделить ряд значимых свойств исследуемой системы, имеющих принципиальное значение для понимания путей оптимизации процессов РИТ:

– Замещение Ar на He сопровождается заметным снижением температуры электронов (рис. 1а) и концентраций заряженных частиц. Последний вывод однозначно следует из резкого снижения плотности ионного тока $J_+ \approx 0.61n_+v_B$ [4, 13–15] (в ~2 раза при 0–85% He, см. рис. 1б) на фоне малых изменений $v_B = \sqrt{eT_e/m_i}$ (скорости ионов на границе двойного электрического слоя у поверхности зонда [4, 18]) из-за симбатного поведения T_e и эффективной массы ионов m_i . Физической причиной снижения n_+ (а, следовательно, и концентрации электронов n_e в предположении $n_e \approx n_+$) является низкая эффективность ионизации гелия, обусловленная высокой пороговой энергией процесса (~24.6 эВ, по сравнению с ~15.8 эВ для аргона [21, 22]). В результате, константа скорости R1: Ar + e → Ar⁺ + 2e (~2.5 × 10⁻¹⁰ см³/с при $T_e = 3$ эВ) на два порядка величины превышает аналогичное значение для R2: He + e → He⁺ + 2e (~1.2 × 10⁻¹² см³/с при $T_e = 3$ эВ). Спадающий характер зависимости $T_e = f(y_{He})$, отмеченный на рис. 1а, связан, по-видимому, с уменьшением скоростей процессов вида R3: CF_x + e → CF_{x-1} + F + e из-за изменения концентрации электронов. Это обогащает газовую фазу более насыщенными и крупными фторуглеродными радикалами, что приводит к росту потерь энергии электронов в процессах колебательного и электронного возбуждения. Незначительный рост величины $-U_{dc}$ в условиях $W_{dc} = \text{const}$ (рис. 1в) обусловлен изменением плотности потока ионов $\Gamma_+ \approx J_+/e$, который частично компенсирует наведенный отрицательный заряд.

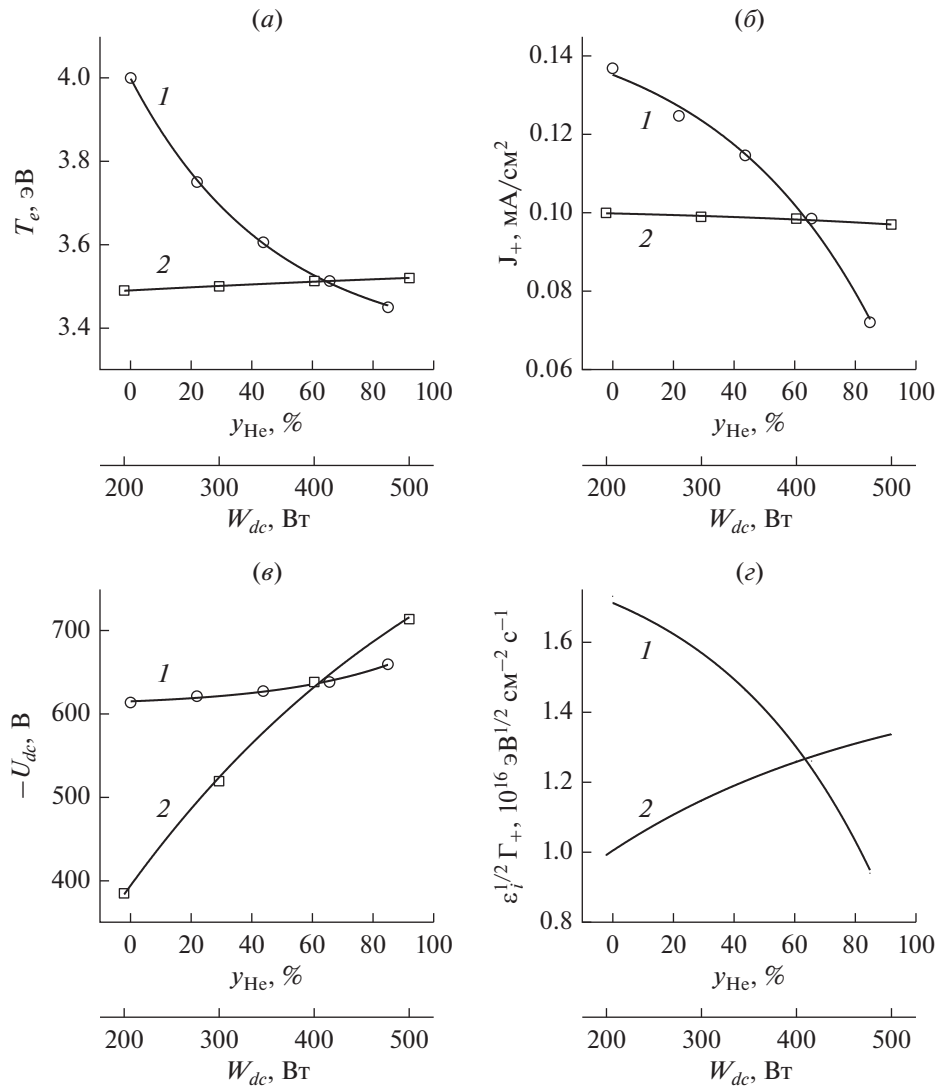


Рис. 1. Параметры электронной и ионной компонент плазмы при варьировании содержания He (1) и мощности смещения (2): (а) температура электронов; (б) плотность ионного тока; (в) потенциал смещения; и (г) расчетный параметр $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, характеризующий интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности.

Однако соответствующий этому рост энергии бомбардирующих ионов ($\epsilon_i \approx 640\text{--}680$ эВ при 0–85% He) полностью перекрывается противоположной тенденцией Γ_+ . Это приводит к монотонному снижению параметра $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$, отслеживающему интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности (рис. 1г). Таким образом, увеличение доли гелия в плазмообразующей смеси снижает эффективность гетерогенных процессов, инициируемых ионами.

– Увеличение мощности смещения практически не возмущает параметры электронной компоненты плазмы (рис. 1а) и, таким образом, не оказывает влияния на кинетику процессов при

электронном ударе. Такая ситуация обеспечивает постоянство суммарной скорости ионизации, концентраций заряженных частиц и плотности ионного тока, как показано на рис. 1б. В то же время пропорциональное изменение величины $-U_{dc}$ (рис. 1в) приводит к росту как энергии ионной бомбардировки ($\epsilon_i \approx 406\text{--}736$ эВ при 200–500 Вт), так и параметра $\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_+$ (рис. 1г), определяющего ее интенсивность. Фактически это означает, что имеет место активация ионно-стимулированных гетерогенных процессов без изменения характеристик газовой фазы. Отметим, что такая ситуация является характерной для реакторов индуктивно-связанной плазмы, основное достоинство которых заключается в независимой регули-

ровке потока и энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность [4–6].

При исследовании спектров излучения плазмы было найдено, что интенсивности излучения атомных линий F 703.8 нм и Ag 750.4 нм остаются практически неизменными при варьировании W_{dc} , но заметно снижаются с ростом y_{He} (рис. 2а). Очевидно, что первый эффект является следствием постоянства концентраций соответствующих частиц (в том числе – атомов фтора, по причине неизменности скорости R3) и скоростей их возбуждения. Это подтверждается выполнением условия $I_F/I_{Ag} \approx \text{const}$, которое однозначно указывает на $n_F \approx \text{const}$. Напротив, вид зависимостей $I_F, I_{Ag} = f(y_{He})$ формируется как суперпозиция изменений концентраций частиц и функций их возбуждения $k_{ex}n_e$, где k_{ex} – константа скорости возбуждения (рис. 2б). Реальная концентрация атомов фтора, определенная по результатам актинометрии, монотонно снижается с ростом доли гелия в плазмообразующей смеси (рис. 2в), следуя изменению скорости генерации этих частиц по R3. Таким образом, варьирование соотношения Ag/He не меняет схемы плазмохимических процессов, но влияет на концентрации нейтральных частиц через электрофизические параметры плазмы и кинетику реакций под действием электронного удара. Анализ литературных данных [3–5] позволяет заключить, что характер этого влияния аналогичен эффекту вкладываемой мощности. Отметим также, что оба варьируемых параметра оказывают качественно одинаковое влияние на отношение $\Gamma_F/\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+$, где $\Gamma_F \approx 0.25n_F\sqrt{8RT_{\text{gas}}/\pi M_F}$ – плотность потока атомов фтора (рис. 2г). Из литературы [4–6] известно, что минимизация этого отношения улучшает анизотропию травления за счет снижения вклада “хаотической” составляющей, обусловленной действием нейтральных частиц. Следовательно, изменение соотношения Ag/He обеспечивает больший диапазон регулирования анизотропии травления по сравнению с мощностью смещения, которая традиционно используется для этих целей в технологии РИТ.

В экспериментах по травлению SiO_2 было найдено, что скорость травления монотонно возрастает с увеличением как мощности смещения, так и доли гелия в плазмообразующей смеси (рис. 3а). Оценка скоростей распыления $R_{\text{phys}} = Y_S\Gamma_+$ с использованием литературных данных по зависимости коэффициента распыления Y_S от энергии ионов (~ 0.4 атом/ион при $y_{He} = 0–85\%$ и $0.3–0.45$ атом/ион при $W_{dc} = 200–500$ Вт [23]) показала, что основной вклад в общую скорость взаимодействия вносит химическая составляющая. Так, из рис. 3б можно видеть, что в исследован-

ном диапазоне условий отношение R_{chem}/R , где $R_{\text{chem}} = R - R_{\text{phys}}$, а R – измеренная скорость травления, не опускается ниже 50% и достигает 90% при предельных значениях варьируемых параметров. Из анализа литературных данных следует [4–6, 24], что величина R_{chem} (17–37 нм/мин при $y_{He} = 4–35\%$ нм/мин при $W_{dc} = 200–500$ Вт) представляет собой скорость ионно-стимулированной химической реакции, в которой роль ионов включает образование центров адсорбции для атомов фтора R4: $\text{SiO}_x(\text{s.}) \rightarrow \text{Si}(\text{s.}) + x\text{O}$. В то же время, отсутствие корреляции между параметрами R_{chem} и $\sqrt{\epsilon_i}\Gamma_+$ при варьировании соотношения Ag/He позволяет заключить, что образование центров адсорбции по R4 не лимитирует скорость химической реакции R5: $\text{Si}(\text{s.}) + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. По нашему мнению, такой ситуации способствуют высокая интенсивность ионной бомбардировки и низкие концентрации фторуглеродных компонентов в исходном газе, что обеспечивает протекание R5 в условиях дефицита атомов фтора. Еще одним принципиальным эффектом является то, что увеличение R_{chem} от доли гелия в плазмообразующей смеси происходит на фоне снижения Γ_F , что означает увеличение эффективной вероятности взаимодействия $\gamma_R = R_{\text{chem}}/\Gamma_F$ (рис. 3в). Результаты предшествующих исследований и модельного анализа кинетики реактивно-ионных процессов в плазме фторуглеродных газов [10–12, 24] позволяют заключить, что а) величина γ_R в условиях термостатирования обрабатываемой поверхности отслеживает долю свободных активных центров, способных адсорбировать атомы фтора из газовой фазы; б) величина этой доли определяется соотношением скоростей процессов заполнения поверхности нереагирующими частицами (в том числе – фторуглеродным полимером) и ее очистки ионной бомбардировкой. Принимая во внимание снижение интенсивности ионной бомбардировки с ростом y_{He} (рис. 1г), мы полагаем, что основной причиной роста доли свободных центров адсорбции для атомов фтора и величины γ_R является снижение скорости высаживания фторуглеродного полимера из-за снижения плотности потока полимеробразующих частиц. Действительно, в рамках общепринятого радикального механизма полимеризации считается, что в формировании полимерной пленки участвуют радикалы CF_x с $x \leq 2$ [7–9]. Поэтому снижением скоростей образования этих частиц по R3 закономерно приводит к снижению их концентрации в газовой фазе. Очевидно также, что увеличение γ_R с ростом мощности смещения (рис. 3в) происходит на фоне постоянства плазмы и плотности потока полимеробразующих частиц. В то же время, имеет место рост интенсивности ионной бомбар-

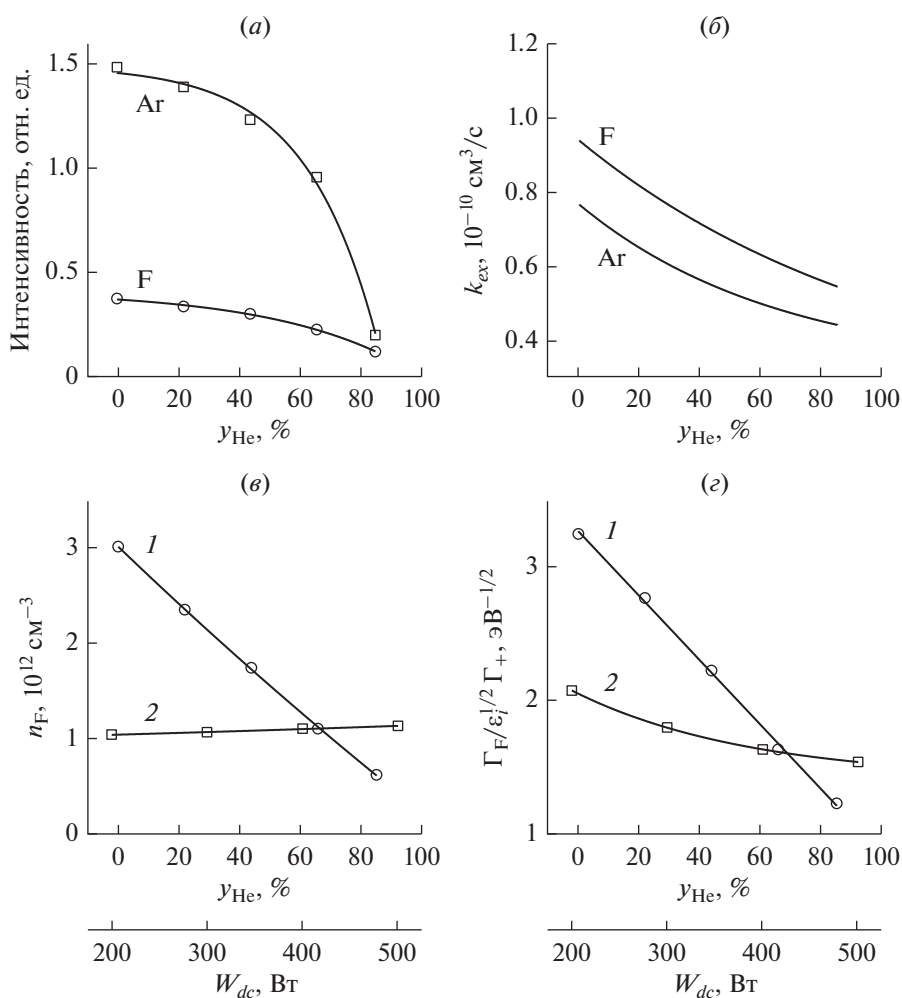


Рис. 2. Интенсивность излучения и концентрация атомов фтора при варьировании содержания He (1) и мощности смещения (2): (а) измеренные интенсивности излучения линий F 703.4 нм и Ag 750.4 нм; (б) константы скоростей возбуждения соответствующих излучающих состояний; (в) концентрация атомов фтора; и (г) параметр $\Gamma_F/\sqrt{\epsilon_i} \Gamma_{+}$, характеризующий анизотропию травления.

дировки обрабатываемой поверхности (рис. 1г), что обуславливает аналогичное изменение доли свободных центров адсорбции за счет увеличения скорости их очистки. Таким образом, оба эффекта, отмеченных на рис. 3в, находят логичное объяснение в рамках единой модели процесса.

В заключение отметим, что существует и альтернативный подход к анализу механизма РИТ, который рассматривает данный процесс как химически-стимулированное распыление. Основной кинетической характеристикой гетерогенных стадий такого процесса является выход травления Y_R , определяемый как отношение измеренной скорости травления к плотности потока ионов [4, 9]. Из рис. 3г можно видеть, что абсолютные значения Y_R значительно выше классических коэффици-

ентов распыления в химически не реагирующих системах, при этом диапазон изменения Y_R превышает аналогичную тенденцию параметра $\sqrt{\epsilon_i}$. Это позволяет заключить, что а) основным объектом распыления является не чистая поверхность SiO_2 , а частично фторированные атомы кремния с ослабленными поверхностными связями (фактически — с низким порогом распыления); и б) эффективность распыления увеличивает с ростом эффективности фторирования поверхности. Это явно следует из симбатного характера изменений параметров Y_R и γ_R . Таким образом, оба рассмотренных подхода формируют, по сути, единое представление об особенностях протекания гетерогенных стадий травления SiO_2 в исследованном диапазоне условий.

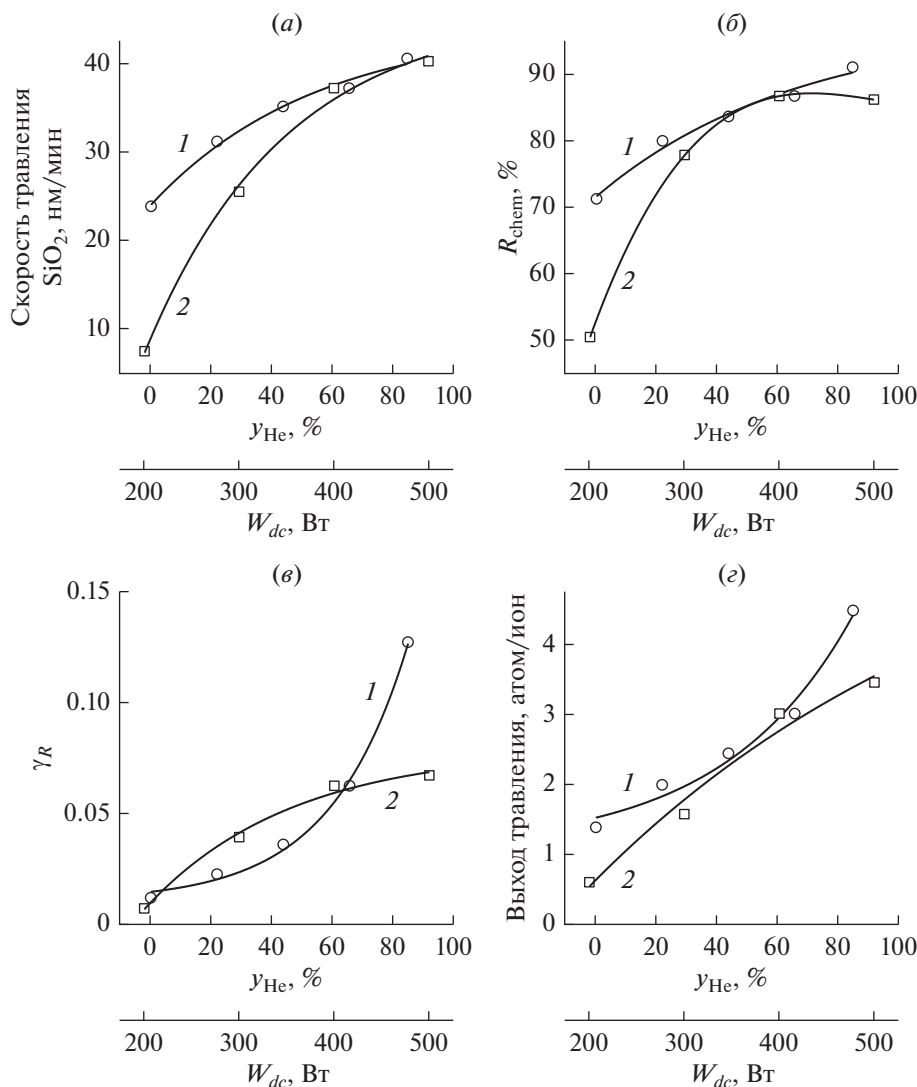


Рис. 3. Кинетика реактивно-ионного травления диоксида кремния при варьировании содержания He (1) и мощности смещения (2): (а) измеренные скорости травления; (б) относительный вклад химической составляющей в общую скорость травления; (в) эффективная вероятность ионно-стимулированной реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$; (г) выход травления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены взаимосвязи электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора и кинетики реактивно-ионного травления SiO_2 в плазме $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$. В качестве варьируемых условий процесса выступали соотношение Ar/He в исходной смеси и мощность смещения. При исследовании характеристик газовой фазы методами зондов Лангмюра и оптической эмиссионной спектроскопии показано, что замещение аргона на гелий оказывает заметное влияние на кинетику активных частиц через параметры электронной компоненты плазмы. Наиболее значимыми эффектами здесь являются снижение плотностей потоков атомов фтора, фторуглеродных радикалов и положительных ионов на фоне слабых

изменений энергии ионной бомбардировки. Напротив, увеличение мощности смещения характеризуется пропорциональным изменением энергии бомбардирующих ионов при малых возмущениях состава плазмы, что советует активации только гетерогенных стадий процесса травления. Установлено, что в исследованном диапазоне условий основной вклад в скорость травления вносит химическая составляющая, при этом ионно-индуцированный процесс $\text{SiO}_x(\text{s.}) \rightarrow \text{Si}(\text{s.}) + x\text{O}$ образования центров адсорбции для атомов фтора не лимитирует скорость химической реакции $\text{Si}(\text{s.}) + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$. Найдено, что эффективная вероятность взаимодействия не является постоянной величиной даже в условиях термостатирования обрабатываемой поверхности. По нашему мнению, это связано с изменением доли свобод-

ных центров адсорбции, которая формируется балансом процессов высаживания и ионного травления фторуглеродной полимерной пленки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00216, <https://rscf.ru/project/22-29-00216/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
2. *Wolf S., Tauber R.N.* Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
3. *Roosmalen J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.* Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
4. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. *Coburn J.W.* Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
6. *Rooth J.R.* Industrial plasma engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processin, Bristol: IOP Publishing Ltd., 2001.
7. *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. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
8. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Tech. A. 1998. V. 16. pp. 87–95.
9. *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. pp. 53–60.
10. *Lee J., Kwon K.-H., Efremov A.* On the Relationships Between Plasma Chemistry, Etching Kinetics and Etching Residues in $CF_4 + C_4F_8 + Ar$ and $CF_4 + CH_2F_2 + Ar$ Plasmas with Various CF_4/C_4F_8 and CF_4/CH_2F_2 Mixing Ratios // Vacuum / 2018. V. 148. pp. 214–223.
11. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.H.* Plasma parameters and active species kinetics in $CF_4 + C_4F_8 + Ar$ gas mixture // Chem. Chem. Tech. 2018. V. 61. № 4–5. pp. 31–36.
12. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* On the effect of the ratio of concentrations of fluorocarbon components in a $CF_4 + C_4F_8 + Ar$ mixture on the parameters of plasma and SiO_2/Si etching selectivity // Russian Microelectronics. 2018. V. 47. № 4. pp. 239–246.
13. *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. № 3. pp. 157–165.
14. *Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H.* Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in $CHF_3 + Ar$ and $C_4F_8 + Ar$ Plasma Mixtures // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. №. 2. pp. 119–127.
15. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.* A comparative study of CF_4 , Cl_2 and $HBr + Ar$ Inductively Coupled Plasmas for Dry Etching Applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. pp. 39–48.
16. *Lee B.J., Efremov A., Nam Y., Kwon K.-H.* Plasma parameters and silicon etching kinetics in $C_4F_8 + O_2 + Ar$ gas mixture: Effect of component mixing ratios // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. pp. 1365–1380.
17. *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 , SiO_2 and Si_xN_y) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // Materials. 2021. V. 14. pp. 1432(1–27).
18. *Shun'ko E.V.* Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
19. *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).
20. Handbook of chemistry and physics, Boca Raton: CRC press, 1998.
21. *Christophorou L.G., Olthoff J.K.* Fundamental electron interactions with plasma processing gases, New York: Springer Science + Business Media LLC, 2004.
22. *Raju G.G.* Gaseous electronics. Tables, atoms and molecules, Boca Raton: CRC Press, 2012.
23. *Seah M.P., Nunney T.S.* Sputtering yields of compounds using argon ions // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 25. pp. 253001(1–24).
24. *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. pp. 1243–1257.