

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

На правах рукописи

Кропоткин Андрей Никитич

**Физические процессы в плазме индукционных разрядов в
реакторах для обработки материалов микроэлектроники**

Специальность 1.3.9. Физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., в.н.с.
Волошин Дмитрий Григорьевич

Москва — 2026

Оглавление

Введение.....	4
Обзор литературы.....	13
Глава 1. Модель индукционного разряда в аргоне с учетом неоднородности температуры и протока газа	39
1.1 Описание математической модели.....	39
1.2 Влияние параметров нейтрального газа на разряд в аргоне в двухкамерном реакторе	47
1.3 Влияние дополнительного ВЧ напряжения на нижнем электроде на разряд в аргоне в двухкамерном реакторе	60
Выводы.....	67
Глава 2. Влияние инерции и подвижности ионов на результаты расчетов в диффузионно-дрейфовых моделях.....	69
2.1 Расчет разряда в аргоне с полным уравнением сохранения импульса ионов	69
2.2 Способы задания подвижности ионов в гидродинамических моделях	76
Выводы.....	81
Глава 3. Индукционные разряды в Cl_2 и O_2 содержащих смесях.....	83
3.1 Расчет разряда в кислороде и смеси кислород/аргон.....	83
3.2 Учет полной схемы колебательной кинетики молекул O_2	94
3.3 Расчет разряда в хлоре и смеси хлор/аргон	97

3.4 Расчет разряда в смеси кислород/хлор/аргон	104
Выводы.....	114
Глава 4. Индукционные разряды во фторуглеродных газах.....	117
4.1 Расчет разряда в C_4F_8 и его смесях	117
4.2 Построение схемы реакций для разряда в C_3F_8	130
4.3 Расчет разряда в C_3F_8	140
Выводы.....	148
Заключение	150
Благодарность.....	154
Список публикаций автора	155
Список литературы	157

Введение

Актуальность темы диссертационной работы определяется сочетанием фундаментальных проблем физики плазмы и практических задач, возникающих в современных технологиях при плазменной обработке различных материалов. Индукционно-связанные плазменные источники (Inductively Coupled Plasma - ICP) представляют собой один из ключевых классов газовых разрядов, обеспечивающих высокую плотность плазмы при низком давлении (порядка единиц и десятков мТорр) и относительно высокой степени ионизации ($\sim 10^{-3}$), что делает их особо перспективными для технологических приложений в микроэлектронном производстве, нанотехнологиях, включая плазмохимическое травление металлов и диэлектриков, в частности атомно-слоевое травление (АСТ), напыление тонких пленок из газовой фазы, к примеру, атомно-слоевое осаждение (АСО) и обработку поверхностей различных материалов. Высокая плотность и относительная однородность плазмы, достигаемые в ICP-реакторах, являются критически важными параметрами для процессов травления и осаждения тонких пленок, влияющими на масштабируемость и качество продуктов полупроводникового производства. ICP-источники активно используются для обработки сложных структур с нанометровыми топологическими размерами, где точный контроль над химическими и физическими свойствами плазмы определяет конечное качество изделий.

Наряду с этим, развитие вычислительных методов и моделирования плазмы позволило существенно расширить возможности анализа и оптимизации плазменных процессов без проведения большого числа дорогостоящих экспериментов. Численные модели плазмы становятся неотъемлемым инструментом при проектировании и совершенствовании плазменных реакторов, поскольку

они позволяют получить пространственно-временное распределение ключевых параметров плазмы (концентраций и температур частиц) и энергетических спектров ионов для широкого диапазона управляющих параметров и конструктивных особенностей. При этом сложность совокупного самосогласованного описания электромагнитных, термодинамических и кинетических процессов в индукционных разрядах требует разработки новых численных моделей, способных адекватно описывать плазменные характеристики, в том числе с учетом неоднородности температуры и потока нейтрального газа в экспериментальных и промышленных реакторах.

Разработка кинетических схем реакций и проведение расчетов на их основе особенно актуальны для разрядов, содержащих молекулярные и электроотрицательные газы, где до сих пор остается множество нерешенных вопросов как с технологической точки зрения, так и с фундаментальной. Современные исследования показывают, что моделирование плазменных реакторов может служить не только для анализа текущих конфигураций, но и для оптимизации геометрии реактора и режимов работы, что снижает число эмпирических испытаний и ускоряет разработку технологических процессов и новых установок.

Таким образом, разработка самосогласованных численных моделей индукционных разрядов, сочетающих гидродинамическое описание плазмы с кинетическими расчетами энергетических характеристик ионов, является актуальной задачей как с точки зрения фундаментального понимания физических процессов, так и с точки зрения практических приложений в плазменной обработке материалов. Решение этой задачи способствует расширению области применимости моделей на широкий класс газов и газовых смесей, используемых в технологических плазменных реакторах, а также предоставляет важные инструменты для анализа и оптимизации плазменных процессов, что в совокупности отвечает современным требованиям научно-технического развития и промышленной практики.

Целью данной диссертационной работы является разработка и приме-

нение самосогласованной численной модели индукционного разряда, основанной на гидродинамическом описании плазмы с учетом неоднородности температуры и протока нейтрального газа, а также кинетического расчета энергетических характеристик ионов. Это необходимо для детального анализа физических и плазмохимических процессов в индукционных реакторах обработки материалов микроэлектроники и получения на этой основе количественных зависимостей характеристик плазмы от параметров разряда, состава газовой смеси и конструкции реактора. **Задачей** исследования являлось проведение численных расчетов для разрядов в инертных, биатомных и фторуглеродных газах и их смесях, для выявления механизмов, определяющих распределения плотностей и температур частиц, электроотрицательности и ионных потоков. Также одной из задач являлось проведение оценок применимости и ограничений используемых модельных приближений при моделировании индукционных разрядов, применяемых в технологиях обработки материалов микроэлектроники с нанометровой топологией.

Объектом исследования в данной работе являются индукционные разряды, различные конфигурации которых используются для обработки материалов микроэлектроники, например разряды в инертных, биатомных и фторуглеродных газах и их смесях. **Предметом исследования** выступают закономерности формирования пространственно-временных распределений основных характеристик плазмы — концентраций и температур заряженных и нейтральных частиц, электроотрицательности, электрического поля, а также энергетических спектров и потоков на обрабатываемую поверхность ионов — в зависимости от параметров разряда, состава газовой смеси и конструктивных особенностей реактора. При этом учитывается взаимосвязанное влияние электромагнитных, газодинамических и плазмохимических процессов, описываемых в рамках самосогласованной гидродинамической модели.

Содержание диссертационной работы изложено на 170 страницах и включает в себя введение, обзор литературы, четыре главы, заключение и список

литературы. Работа содержит 64 рисунка и 18 таблиц. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Первая глава посвящена разработке самосогласованной гидродинамической модели индукционного разряда в аргоне с учетом неоднородности температуры и потока нейтрального газа; приведено описание математической модели, а также проанализировано влияние параметров нейтрального газа и дополнительного ВЧ напряжения на нижнем электроде на характеристики плазмы в двухкамерном реакторе. Во второй главе рассмотрено влияние инерции и подвижности ионов на результаты расчетов в диффузионно-дрейфовых гидродинамических моделях индукционного разряда. Проведено сравнение расчетов с использованием полного уравнения сохранения импульса ионов и диффузионно-дрейфового приближения, а также различных способов задания их подвижности, определены области применимости соответствующих приближений. Третья глава посвящена моделированию индукционных разрядов в молекулярных газах Cl_2 , O_2 и их смесях с аргоном; представлены результаты самосогласованных расчетов характеристик плазмы, включая результаты с учетом полной схемы колебательной кинетики молекул кислорода, а также анализ особенностей и характеристик разряда в тройной смеси $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. В четвертой главе рассмотрены процессы в плазме индукционных разрядов во фторуглеродных газах C_4F_8 и C_3F_8 и их смесях с аргоном; приведены результаты построения и валидации плазмохимических схем реакций для этих газов, а также набора сечений для C_3F_8 , и представлены результаты численного моделирования разрядов в указанных газах. В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, показано их соответствие поставленной цели, а также обозначены возможные направления дальнейших исследований и практического использования полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке и реализации самосогласованного численного подхода к моделированию индук-

ционных разрядов в реакторах обработки поверхностей, объединяющего гидродинамическое описание плазмы с учетом неоднородности температуры и потока нейтрального газа и кинетический расчет энергетических характеристик ионов в электрическом поле. Отдельным новым научным результатом работы является описание индукционного разряда в двухкамерной конфигурации реактора, в рамках которого показано существование и количественно проанализированы большие пространственные неоднородности плотности плазмы, температуры электронов и электрического потенциала между камерами, характерные для широко используемых в промышленности двухкамерных систем, что ранее не рассматривалось в моделях для однокамерных реакторов. Получены новые результаты по моделированию индукционных разрядов в молекулярных электроотрицательных газах Cl_2 и O_2 и их смесях с аргоном с учетом расширенной плазмохимической кинетики, включая учет колебательных состояний молекул кислорода, а также в тройной смеси $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$, включая учет образования радикалов на стенках реактора. Для фторуглеродных газов C_3F_8 и C_4F_8 получены схемы кинетических реакций с учетом наборов сечений электронных процессов, что позволило уточнить описание состава плазмы и электроотрицательности в индукционных разрядах данного типа в широком диапазоне входных параметров. Для газа C_3F_8 это сделано впервые.

Практическая значимость полученных результатов в ходе выполнения данной диссертации заключается в возможности использования разработанной самосогласованной численной модели индукционного разряда для анализа и оптимизации режимов работы плазменных экспериментальных и промышленных реакторов, применяемых в технологических процессах обработки поверхностей различных материалов в инертных, биатомных и фторуглеродных газах и их смесях. Полученные зависимости характеристик плазмы и энергетических спектров и потоков заряженных и активных нейтральных частиц от давления, мощности, состава газа и конструктивных особенностей реактора могут быть использованы при проектировании и модернизации плазменных установок, вы-

боре технологических режимов и интерпретации экспериментальных данных, а также при построении и уточнении плазмохимических схем реакций и транспортных коэффициентов, что позволяет сократить объем экспериментальных исследований и повысить воспроизводимость и управляемость технологических процессов плазменной обработки поверхностей с наноструктурными элементами.

Результаты, приведенные в данной работе, использовались при выполнении ряда грантов РНФ и РФФИ, в том числе в гранте РНФ по разработке процессов атомно-слоевого травления в рамках стратегических инициатив Президента Российской Федерации в научно-технологической сфере в области производства интегральных схем.

Методологической основой работы является численное решение методом конечных элементов самосогласованной системы гидродинамических уравнений для заряженных и нейтральных частиц вместе с электромагнитными уравнениями Максвелла, термодинамическим уравнением и уравнениями Навье-Стокса для нейтрального газа. Для получения функции распределения по энергиям в работе также используется численное решение уравнения Больцмана в двучленном приближении и кинетическим методом Монте-Карло. Верификация модели проводится через сопоставление расчетных данных с экспериментальными зондовыми и спектроскопическими измерениями параметров плазмы.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Пространственные распределения плотности плазмы, температуры электронов и плазменного потенциала в двухкамерном индукционном реакторе в аргоне существенно отличаются между камерами, различия значений этих величин достигают до двух порядков при давлениях порядка 10–50 мТорр и мощностях разряда 100–1000 Вт, что определяет существенное перераспределение потоков заряженных частиц на обрабатываемую поверхность.

2. Учет нагрева и протока нейтрального газа приводит к снижению плотности плазмы в области обработки поверхности материала по сравнению с изотермическими моделями, причем различие в расчетных значениях концентрации электронов достигает нескольких раз при увеличении температуры нейтрального газа до 600–1000 К.
3. Вклад инерционных членов в уравнение движения ионов становится существенным при давлениях ниже 50–100 мТорр, вследствие чего использование диффузионно-дрейфового приближения приводит к отклонению в расчетах плазменных характеристик до величин порядка десятков процентов по сравнению с решением полного уравнения сохранения импульса.
4. Доминирующий нейтральный радикал в разряде в тройной смеси $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ при росте доли O_2 и фиксированной доли Ar изменяется от атомарного хлора к атомарному кислороду в области 60–70% O_2 , а максимум скорости травления рутения достигается при содержании кислорода около 80%, что соответствует переходу от хлорсодержащего к кислородсодержащему ионно-радикальному режиму плазмы.
5. При увеличении вкладываемой в индукционный разряд мощности во фторуглеродных газах октафторциклобутана и октафторпропана реализуется смена режима разряда к более равномерному горению во всей области реактора, при котором максимум плотности плазмы смещается из области верхней камеры ближе к области обработки материала, что сопровождается увеличением степени диссоциации исходного газа, увеличением концентрации легких фторсодержащих радикалов и уменьшением доли тяжелых нейтральных и ионных компонент, что в совокупности определяет полимеризующие свойства плазмы.

Достоверность полученных результатов определяется хорошим согласием результатов математического моделирования с экспериментальными дан-

ными, а также согласием с результатами, полученными другими авторами в рамках различных теоретических подходов, где такие данные имеются.

Личный вклад автора заключается в следующем. Приведенные в диссертационной работе результаты получены лично автором или совместно с сотрудниками отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ. При этом все представленные результаты численного моделирования получены автором лично. Автором самостоятельно разработана и реализована самосогласованная численная модель индукционного разряда, проведены расчеты, анализ и интерпретация полученных результатов. При непосредственном участии автора проводились постановка задач, выбор и реализация численных методов и подготовка публикаций по материалам диссертационной работы.

Основное содержание и результаты диссертации **опубликованы** в 9 печатных работах, из них 7 публикаций в научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационных советах МГУ по специальности и отрасли наук - [A1–A7], 2 статьи в других рецензируемых научных журналах, индексируемых РИНЦ - [A8,A9].

Апробация полученных результатов была проведена в процессе докладов на 6 международных конференциях:

1. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия, 10–11 апреля 2018 г. [10]
2. 9th Radio-Frequency Discharge Workshop, Дублин, Ирландия, 24–25 июня 2019 г.
3. XLVII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, Звенигород, Россия, 16–20 марта 2020 г. [11]
4. IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, Россия, 13–17 сентября 2021 г. [12]

5. 16th International Conference "Gas Discharge Plasma and Their Applications
Уфа, Россия, 18–22 сентября 2023
6. 32nd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized
Gases (SPIG 2024), Белград, Сербия, 26–30 августа 2024 г. [13]

Обзор литературы

Численное моделирование газовых индукционных разрядов

Разработка самосогласованных численных моделей газовых разрядов является комплексной задачей. Эти модели включают в себя кинетические уравнения для заряженных и нейтральных частиц, электромагнитные уравнения Максвелла, уравнения Навье-Стокса, если необходимо учесть проток газа, уравнение теплового баланса для нейтральных частиц, чтобы учесть нагрев газа, а также большое число объемных и поверхностных химических реакций. Моделирование разрядов активно используется для изучения фундаментальных задач физики плазмы и помогает в создании новых плазменных установок, в том числе и промышленных.

Кинетическое моделирование на основе метода "частиц в ячейке" позволяет учитывать нелокальную кинетику частиц без дополнительных упрощающих предположений, однако требует значительных вычислительных ресурсов. Поэтому в случае моделирования индукционных разрядов чистое кинетическое моделирование проводилось для режимов с низкой плотностью плазмы [14], или с использованием сложных численных моделей [15], позволяющих ускорить расчет для больших плотностей плазмы. В большинстве случаев в зависимости от задач выбирается приближение, которое помогает упростить модель [16–18], и снизить объем необходимых вычислений. Подходы активно развиваются на протяжении последних десятилетий и на данный момент ведутся активные исследования низкотемпературной плазмы с помощью моделирования [19,20].

В настоящей работе рассматривается построение самосогласованной гидродинамической модели индукционного разряда. В данном подходе из кинети-

ческого уравнения Больцмана для заряженных частиц получают систему гидродинамических уравнений, или так называемые моменты функции распределения электронов по энергии: уравнения непрерывности для плотности, сохранения импульса и сохранения энергии [21–26]. Уравнения непрерывности также записываются и для нейтральных частиц. Далее эти уравнения решаются самосогласованно с уравнениями Максвелла, теплового баланса и Навье-Стокса для потока газа. В зависимости от условий разряда может быть сделано предположение о максвелловском виде функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) или вид ФРЭЭ может находиться из уравнения Больцмана в двучленном приближении [27,28]. Одним из недостатков такой гидродинамической модели является отсутствие данных о функции распределения ионов по энергиям (ФРИЭ). В данной работе для преодоления этого недостатка модель индукционного разряда была дополнена кинетической моделью для расчета ФРИЭ в заданном электрическом поле, полученном из гидродинамической модели, с учетом столкновений с нейтральными частицами методом Монте-Карло.

Таким образом, представленная в данной работе модель отличается от многих моделей индукционного разряда, которые не включают в себя отдельных уравнений для температуры и протока газа, как, например, [26,29]. А также от моделей с учетом неоднородности температуры и протока газа, но без возможности кинетического расчета ФРИЭ [23,30].

Экспериментальные зондовые исследования показывают, что во многих случаях ФРЭЭ в индукционных разрядах близка по форме к максвелловской функции [31–33]. Это позволяет получать точные результаты при использовании гидродинамических моделей в предположении максвелловской ФРЭЭ [23,26,29], которые требуют значительно меньше времени для достижения стационарного решения, чем кинетические подходы, особенно когда моделируется реактор, геометрию которого нельзя свести к одномерной (что типично для индукционных реакторов). Однако в случаях, когда приближение максвелловской функции не применимо, в модель можно включить расчет ФРЭЭ в двучлен-

ном приближении в заданном электрическом поле [24]. В таком случае энергия электронов, полученная при решении закона сохранения энергии, сопоставляется с приведенным электрическим полем, которое, в свою очередь, является входным параметром для решателя пространственно-однородного уравнения Больцмана в двучленном приближении. Полученные в ходе решения транспортные характеристики электронов и скорости электронных реакций передаются на следующий шаг решения гидродинамических уравнений, и система уравнений замыкается [24]. Недостаток такого подхода заключается в том, что пространственно-однородное уравнение Больцмана не учитывает нелокальные кинетические эффекты ФРЭЭ. Такие эффекты могут наблюдаться в индукционных разрядах при низких давлениях ($p \ll 10$ мТорр).

Для того чтобы лучше контролировать энергию ионов, налетающих на подложку, в индукционных разрядах используют дополнительное ВЧ напряжение на электроде. Для описания подобных систем было разработано множество различных подходов. Гибридная модель с кинетическим описанием электронов использовалась в [34], полностью кинетическая модель использовалась в [35] для описания эффектов, связанных с амплитудой и частотой прикладываемого напряжения при давлении газа 5 мТорр. Глобальная модель вместе с моделью столкновительного слоя (столкновения методом Монте-Карло) рассматривается в [36], где также приведено сравнение с экспериментальными данными. Гидродинамический подход также активно используется для описания подобных систем. Расчет в GEC ячейке (Gaseous Electronic Conference reference cell [37]) с приложенным ВЧ напряжением и отдельной моделью кинетики частиц (ионов) проводился в [29]. Данная геометрия представляет собой стандартизированную систему для сравнения экспериментальных измерений и численных расчетов емкостных и индукционных разрядов, сделанных разными методами и разными научными группами в одинаковых условиях. Импульсный ICP разряд с дополнительным ВЧ напряжением в гидродинамическом приближении моделировался в [38]. Разряд в цилиндрической камере с различными частотами

дополнительного ВЧ напряжения, но без расчета спектра ионов рассмотрен в [39].

Описание построенной самосогласованной гидродинамической модели разряда и результаты расчетов в аргоне приведены в настоящей работе в первой Главе.

Описание движения ионов в плазме газовых разрядов

При зажигании индукционного разряда в реакторе образуется низкотемпературная неравновесная плазма. Это означает, что на характеристики такой плазмы влияют не только процессы, связанные с электронами, но и процессы, связанные с ионами. Часто диффузионно-дрейфовое приближение используют как для электронов, так и для ионов [26,29]. Для электронов такое приближение верно в широком диапазоне параметров [24], однако ионы намного тяжелее электронов и критерии применимости диффузионно-дрейфового приближения для них в плазме индукционных разрядов могут не выполняться из-за значительной роли инерционных членов. Так, в работе [40] было показано, что при расчетах с использованием одномерной модели индукционного разряда при давлениях меньше 100 мТорр инерция ионов оказывает заметное влияние на результаты расчетов. В таком случае для учета инерционных эффектов для ионов может решаться полное уравнение закона сохранения импульса [24]. При решении полного набора гидродинамических уравнений с уравнением закона сохранения импульса для ионов, квадратично-нелинейный член требует гораздо больше вычислительных ресурсов, дополнительного аккуратного задания сетки, специальных техник стабилизации. Поэтому диффузионно-дрейфовое приближение часто используется, несмотря на погрешности при малых давлениях газа [23,24,26,29]. Работоспособность гидродинамических диффузионно-дрейфовых моделей неоднократно проверялась, например, для емкостных разрядов в [41,42] в сравнении с кинетическими моделями “частиц-в-ячейке”. Результаты этих исследований подтверждают адекватность использования гид-

родинамических диффузионно-дрейфовых моделей в определенных заданных условиях, а также определяют критерии, при которых необходимо решать полное уравнения закона сохранения импульса.

Как в случае диффузионно-дрейфового приближения, так и при решении полного уравнения закона сохранения импульса, важным входным параметром является подвижность ионов в электрическом поле. В случае равновесного максвелловского распределения ионов по энергиям подвижность и коэффициент диффузии связаны соотношением Эйнштейна:

$$D_i = \mu_i k_B T_i \quad (1)$$

где D_i , μ_i , - это коэффициент диффузии и подвижность ионов соответственно, k_B - постоянная Больцмана, T_i - равновесная температура ионов. Таким образом, задавая подвижность, мы полностью определяем транспортные коэффициенты для ионов. Подвижность ионов можно определить экспериментально в пучковых экспериментах [43–46] или рассчитать в различных приближениях [45–50]. Для расчетов необходимы сечения столкновений с нейтральным газом. Наборы таких сечений для ограниченного количества ионов можно найти в литературе [51] или рассчитать, используя квантовомеханические алгоритмы [46]. Экспериментальные данные по ионным подвижностям можно также найти в литературе [52,53]. Также встречаются отдельные исследования по расчетам и измерениям транспортных коэффициентов для различных ионов в собственных и несобственных газах [48,54–59]. Тем не менее, данных о подвижностях и сечениях столкновений различных ионов, в том числе молекулярных, в различных газах и смесях газов крайне мало. Так, для атомарных и молекулярных ионов хлора (Cl^+ , Cl^- , Cl_2^+ , Cl_2^-) данные о подвижности в собственном газе в зависимости от приведенного поля отсутствуют. Единственные данные, которые упоминаются — это либо значения сечений рассеяния, либо подвижности, но для нескольких заданных давлений и мощностей разряда [60–63]. Для отрицательного атомарного иона хлора рассчитаны транспортные сечения и сечения

отлипания с помощью простой полуаналитической теории, а также подвижности и диффузии с помощью кинетических расчетов в инертных газах в работе [48]. Результаты хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями в работах [64–66].

Для расчетов сечений рассеяния и подвижностей в различных приближениях требуются экспериментально определенные или квантовомеханически рассчитанные значения поляризации или потенциалы взаимодействия. Для многих ионов эти физические величины отсутствуют в литературе, а также их использование дополнительно добавляет ошибку в расчеты подвижности, по сравнению с прямыми экспериментальными измерениями. В работе [50] получают хорошие результаты расчетов в приближении двухтемпературной теории [47,49] с помощью разработанного алгоритма IMoS. Однако результаты представлены для подвижностей небольших (по сравнению с ионами органических молекул) ионов в легком газе — гелии. В случае, например, когда рассчитывается разряд во фторуглеродных газах, такой алгоритм расчета подвижности ионов требует дополнительных доработок. Более того, для подобных расчетов требуются хорошо известные параметры потенциала Леннарда-Джонса, которые зачастую неизвестны для больших молекул, например для C_2F_3 , C_3F_5 и так далее.

В большинстве исследований, посвященных изучению плазмы индукционных разрядов, не уделяется должного внимания влиянию подвижности ионов на результаты расчетов. Однако в сложных смесях молекулярных газов значения подвижностей ионов могут сильно меняться от состава смесей, давления газа, мощности, вкладываемой в разряд, и от конструкции разрядной камеры.

Исследование влияния инерции ионов и подвижности ионов на результаты расчетов в гидродинамической модели описано в настоящей работе во второй Главе.

Исследование процессов в плазме индукционных разрядов Cl_2 и O_2 содержащих смесей

В многочисленных процессах плазменной обработки активно применяются молекулярные газы и их смеси. Важным примером является электроотрицательный хлор и его смеси с кислородом и аргоном, которые применяются для травления металлов [67,68], кремния [69]. Чистый хлор активно используется для травления кремния и поликристаллического кремния [62,70,71]. Исследования плазмы индукционных разрядов в хлоре, кислороде и их смесях широко проводятся в последние десятилетия как экспериментально, так и при помощи моделирования.

Группой Heбner et al в серии работ приводятся измерения различных параметров электроотрицательной плазмы хлорного индукционного разряда. Так, с помощью двухфотонной лазерной флуоресценции (Laser Induced Fluorescence — LIF) в ячейке GEC (Gaseous Electronic Conference reference cell [37]) были определены относительные концентрации атомов хлора для широкого диапазона давлений и вкладываемых в разряд мощностей [72]. В результате по полученным зависимостям был сделан вывод, что для определения степени диссоциации необходимо аккуратное измерение газовой температуры, которая в разрядах молекулярных газов может подниматься до 1100 К. Степень диссоциации — важный параметр разрядов в молекулярных газах, который влияет на характеристики плазмы. В хлорной плазме степень диссоциации может достигать 70–90% [73]. Измерения газовой температуры, а также температуры атомарных ионов и их дрейфовой скорости с помощью LIF были проведены в другой работе [74]. Температура ионов в хлорной плазме согласно результатам исследования может достигать 5500 К в зависимости от параметров разряда. Также с помощью лазерного фотоотлипания были измерены концентрации отрицательных ионов и с помощью зонда Ленгмюра концентрации электронов в широких диапазонах плазменных параметров [75]. Электроотрицательность

(отношение концентраций отрицательных ионов и электронов) по результатам исследований достигала значения 2.

Другая серия экспериментальных работ в плазме хлорного разряда была проведена группой Malyshev&Donnelly. В ее рамках были также измерены температура нейтрального газа [76], концентрации электронов и положительных ионов [63] и степень диссоциации [73]. Эксперименты проводились в простой цилиндрической камере с трансформаторным (плоским) расположением катушки (transformer-coupled plasma — TCP). Температура нейтрального газа измерялась при помощи эмиссионной спектроскопии с добавлением небольшого количества азота. Аналогично работам Nebner et al., измерения показали, что в хлорной плазме температура нейтрального газа может подниматься свыше 1000 К в зависимости от параметров разряда. Концентрации электронов также измерялись с помощью зонда Ленгмюра, а концентрации положительных ионов — с помощью новой на тот момент методики эмиссионной спектроскопии с добавлением аргона. В этой работе также наблюдалась высокая степень электроотрицательности при давлениях 1–20 мТорр, однако с увеличением вкладываемой в разряд мощности отношение N_i^+/n_e стремилось к единице. И, наконец, степень диссоциации измерялась с помощью оптической эмиссионной актинометрии с добавлением инертных газов. Как уже упоминалось выше, по результатам этой работы было определено, что степень диссоциации в хлорной плазме может достигать 70–90%.

Серия работ, посвященных индукционным разрядам в хлоре, кислороде и их смесях с аргоном, проводилась в группе профессора Грейвса [23,77,78]. В частности, в работе [78] рассматриваются результаты моделирования и эксперимента в плазменном разряде в чистом хлоре. При различных давлениях и мощностях разряда были измерены концентрации электронов и атомарного хлора, а также электроотрицательность при помощи зонда Ленгмюра, LIF и лазерного фотоотлипания соответственно. Экспериментальные результаты сравнивались с результатами расчетов в рамках двумерной гидродинамической

модели, разработанной авторами и используемой во всей серии работ. Модель позволяет рассчитывать моменты уравнения Больцмана для электронов, ионов и нейтральных частиц в диффузионно-дрейфовом приближении. В рассматриваемой работе по результатам измерений концентраций атомарного хлора была определена его константа рекомбинации на стенках. Дальнейшие результаты расчетов концентраций электронов и электроотрицательности сравнивались с экспериментальными данными уже с использованием этой константы. По сравнению с экспериментальными данными расчеты в 5–10 раз завышали концентрацию ионов. При этом качественно зависимости от давления и мощности разряда описывались, а электроотрицательность согласовалась и количественно. Таким образом, авторы получали завышение как n_e , так и N_i^- в 5–10 раз. В качестве причин указываются как недостатки модели (диффузионно-дрейфовое приближение, ограниченные данные по плазмохимическим реакциям в хлоре), так и сложность интерпретирования результатов измерений зондом Ленгмюра в электроотрицательной плазме.

Другие работы по моделированию плазменных разрядов в хлоре включают в себя глобальные (нульмерные) модели [62,79–82]. В рамках таких моделей решаются уравнения для энергии и баланса рождения-гибели частиц. Особенностью данного подхода является возможность быстро оценить критические характеристики плазменного разряда даже для громоздких наборов химических реакций, однако при этом делается большое количество упрощений, применимых только для отдельно взятых случаев. Так, в работе [79] было получено хорошее согласие между глобальной моделью в приближении максвелловской ФРЭЭ и измерениями зондом Ленгмюра для концентрации и температуры электронов в диапазоне давлений и мощностей, вкладываемых в разряд. Далее на основе полученных данных о концентрациях и потоках заряженных и активных нейтральных частиц было проведено исследование скоростей и механизмов травления металлов. Несмотря на хорошее согласие полученных данных с экспериментом, авторы указывают, что в силу сделанных упрощений такой подход

дает только общую картину механизмов травления. В работе [62] проводилось исследование большого количества плазменных характеристик, таких как степень диссоциации, электроотрицательность, концентрация и температура электронов, концентрации ионов и радикалов в зависимости от давления и вкладываемой мощности. На основе полученных данных исследованы механизмы диссоциации и прилипания в хлорной плазме. Как было упомянуто выше, такой подход сильно чувствителен к условиям разряда, поэтому полученные в работе результаты хорошо согласовывались с одними экспериментальными данными и лишь качественно описывали другие. Было показано, что во всем диапазоне изучаемых авторами параметров степень диссоциации молекулы хлора оставалась высокой, а основной вклад около 60% дает реакция диссоциации электронным ударом. Электроотрицательность увеличивалась с ростом давления и уменьшением вкладываемой мощности. Основным источником отрицательных ионов была определена реакция диссоциативного прилипания на молекуле хлора, а гибель происходила в реакциях ион-ионной нейтрализации на ионах Cl_2^+ и Cl^+ . В работах [81,82] помимо исследования зависимостей от давления и вкладываемой мощности был сделан акцент на коэффициентах рекомбинации атомов хлора на стенках реактора и на влиянии V-V обмена и V-T релаксации колебательных возбужденных состояний молекулы хлора на характеристики разряда. Было показано, что увеличение коэффициента рекомбинации атомов хлора на стенках реактора снижает степень диссоциации и увеличивает электроотрицательность и температуру электронов. Колебательные состояния молекулы хлора, как и процессы V-V обмена и V-T релаксации в целом слабо влияют на ключевые механизмы в хлорной плазме в исследуемых условиях.

На основе приведенных исследований, можно сделать вывод, что изучение процессов в хлорной плазме актуально и востребовано как с точки зрения эксперимента, так и моделирования. Основными направлениями для изучения можно выделить механизмы диссоциации молекулы хлора, формирования отрицательно заряженных ионов (электроотрицательность) и коэффициенты рекомбина-

ции атомов хлора на поверхностях. Также важную роль в процессах хлорного разряда играют температуры нейтрального газа и ионов и их пространственные градиенты.

Кислород, так же как и хлор, активно используется в чистом виде и в смесях с другими газами в различных процессах микротехнологического производства, включая травление, очистку поверхности и послойное напыление материалов. Одно из таких применений кислородной плазмы в смеси с аргоном и хлором — травление рутения (Ru) и его оксида (RuO_2), а также других металлов. На эту тему опубликовано множество экспериментальных работ [67,83–85]. Кислород образует летучие продукты с рутением (RuO_4), а добавление хлора позволяет значительно ускорить процесс травления [67]. Однако механизм этого эффекта до конца все еще не изучен. Множество как экспериментальных, так и теоретических исследований, посвященных кислородному индукционному разряду, было сделано за последние несколько десятилетий.

Работа по определению ФРЭЭ в индукционных разрядах различных молекулярных газов, включая кислород, в диапазоне давлений 1–100 мТорр была проделана в группе Грейвса [86]. Измерения проводились с помощью зонда Ленгмюра, помещенного в центр индукционной камеры. При низких давлениях (1–3 мТорр) наблюдалось большое число низкоэнергетических электронов из-за того, что быстрые электроны относительно беспрепятственно преодолевали слабостолкновительный плазменный слой и гибли на стенках камеры. Однако уже при давлении 10 мТорр в молекулярных газах ФРЭЭ становится практически максвелловской. Максвеллизация в молекулярных газах происходит за счет наличия неупругих процессов с порогами, меньшими порога ионизации (колебательные возбуждения (десятые доли эВ и выше), диссоциация (порядка единиц эВ)). Однако при давлениях 50 мТорр и выше ФРЭЭ снова приобретает вид, отличный от распределения Максвелла. Это обусловлено тем, что упомянутые неупругие процессы начинают играть большую роль с ростом давления и изменяют ФРЭЭ в области энергий, соответствующих максимальным значениям своих

сечений. По результатам исследования, делается вывод, что в диапазоне от 10 до 30 мТорр приближение максвелловской ФРЭЭ хорошо работает для большого количества молекулярных газов. Для более низких или, наоборот, более высоких давлений ФРЭЭ отличается от распределения Максвелла и при моделировании плазменного разряда может потребоваться решения уравнения Больцмана для получения более реалистичной формы ФРЭЭ и характеристик плазмы. Также в работе приводится пиковая наблюдаемая температура нейтрального газа для разряда в чистом кислороде — 600 К.

Вышеупомянутая серия работ в группе Грейвса, включает исследование плазмы индукционного разряда в чистом кислороде [77]. Аналогично экспериментам в хлоре были проведены измерения ФРЭЭ, температуры и концентрации электронов с помощью зонда Ленгмюра в кислородной плазме. Также с помощью квадрупольных ионного и нейтрального масс-спектрометров были получены степень диссоциации и электроотрицательность плазмы. Калибровка проводилась с помощью аргона для получения абсолютных величин концентраций. Оптическая эмиссионная спектроскопия использовалась для измерения температуры вращательных степеней свободы нейтрального газа, которую авторы считают равной температуре поступательных степеней свободы. Ошибка такого метода по данным статьи составляет ± 200 К. Измерения проводились в диапазоне давлений 3–100 мТорр и диапазоне вкладываемой мощности 100–500 Вт. Также в работе приведены результаты расчетов с помощью упомянутой выше модели, разработанной авторами. Авторы отмечают, что в камере присутствуют градиенты измеряемых величин и, следовательно, при сравнении результатов с моделью необходимо учитывать месторасположение зондов и других измерительных устройств. Полученные из расчета результаты лишь качественно описывали экспериментальные данные. Поэтому модель использовалась для изучения механизмов, влияющих на плазменные характеристики. Один из этих механизмов — это баланс между объемной диссоциацией молекулярного кислорода и поверхностной рекомбинацией атомарного кислорода. Этот механизм

является важнейшим не только в формировании степени диссоциации, но также расходует значительную часть вложенной индуктивной мощности и формирует распределения нейтральных частиц.

Помимо выше рассмотренной работы в литературе широко представлены глобальные (нульмерные) [87–89], а также гибридные гидродинамические [90] модели газового разряда в кислороде. В работе [87] изучаются концентрации отрицательных ионов и радикалов в кислородной плазме, а также механизмы их образования, в широком диапазоне давлений (1–100 мТорр) и мощностей, вложенных в разряд (150–1200 Вт). Было показано, что основным отрицательным ионом является O^- , а основными каналами его образования реакции диссоциативного прилипания к молекулам основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и метастабильно возбужденного $O_2(a^1\Delta_g)$. При низком давлении (< 5 мТорр) основным каналом ухода ионов O^- является рекомбинация с ионом O^+ . При более высоком давлении основным каналом ухода ионов O^- становится реакция отлипания на атоме O в основном состоянии. Приведенная в работе модель дает хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными в индукционном разряде, из работы [91], которые включают в себя измерение концентраций основных состояний молекул и атомов кислорода, а также возбужденных состояний атомов $O(^1D)$. Измерения проводились с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии и актинометрии при давлении 10 мТорр и в широком диапазоне мощностей, вложенных в разряд (2–1000 Вт). В работах [88,89] делается упор на изучение колебательной кинетики в индукционной кислородной плазме. В [88] нульмерная модель нормируется на экспериментальные данные по плотности электронов, отрицательных ионов и температуре электронов в зависимости от давления и мощности доступные в литературе. Показывается чувствительность модели по отношению к колебательной кинетике, реакциям на стенках камеры, исследуется импульсный режим горения разряда, получено хорошее согласие с несколькими наборами экспериментальных данных в индукционных и несимметричных емкостных разрядах. В работе [89] результаты нульмерно-

го моделирования дают хорошее согласие с проведенным экспериментом по измерению колебательной функции распределения (КФР) молекулы O_2 . Для каждого колебательного уровня ($v=4-18$) измерялась концентрация с помощью спектроскопии поглощения полос Шумана-Рунге. В качестве результата работы обсуждаются механизмы образования формы КФР на высоких колебательных уровнях, имеющую форму, аналогичную распределению Тринора-Гордиеца. Утверждается, что причиной являются процессы электронных столкновений $e-V$, а не накачка $V-V$, в отличие от многих других молекулярных газов, например азота. Релаксация колебательных уровней происходит главным образом за счет переноса энергии в $V-T$ столкновениях с атомами O и за счет диссоциации электронным ударом колебательно-возбужденных молекул.

Такие нульмерные модели могут быть полезны для отладки химических механизмов в наборе реакций для размерных моделей, а также способны описывать экспериментальные данные в определенных условиях горения индукционных разрядов.

По сравнению с обычными гидродинамическими моделями, следующим шагом для более подробного описания физических процессов в индукционных разрядах является создание гибридных моделей. В таких моделях тяжелые частицы (нейтральные компоненты, ионы и радикалы) описываются обычными гидродинамическими уравнениями, в то время как электроны описываются методом Монте-Карло. Общеизвестным примером такой модели является разработанная Кушниром Hybrid Plasma Equipment Model (HPEM) [92]. С помощью этой модели в работе [90] рассчитывались параметры кислородного индукционного разряда в реакторе вниз по потоку. Целью этой работы являлось исследование основных свойств плазмы, таких как концентрация частиц и потоки частиц на подложку в зависимости от мощности и давления, которые трудно измерить экспериментально. Кроме того, особое внимание уделялось рекомбинации атомарного кислорода на разных материалах стенок реактора. Из этой работы можно сделать вывод, что свойства плазмы существенно неоднородны по

пространству в подобных конфигурациях реакторов. Плотность плазмы вблизи катушки высока, а вблизи подложки она спадает. Потоки ионов и возбужденных частиц на подложку оказались очень низкими, по сравнению с однокамерными реакторами с подложкой в зоне горения разряда.

После рассмотрения индукционных разрядов в чистых молекулярных газах Cl_2 и O_2 , следующим шагом является моделирование их смесей с аргоном. В подробно рассматриваемой в данной диссертации серии работ из группы профессора Грейвса, в статье [78] присутствуют расчеты для смеси Cl_2/Ar . Аналогично чистому Cl_2 , для смеси Ar/Cl_2 измерялись концентрации электронов и атомарного хлора, а также электроотрицательность при помощи зонда Ленгмюра, LIF и лазерного фотоотлипания соответственно. Используемая модель аналогично дает завышение в концентрациях заряженных частиц n_e и Cl^- , при этом качественно описывая экспериментальные зависимости. В статье [23] приведены сравнения с экспериментальными данными для концентрации атомов O и потока ионов на стенку реактора. Подробнее данная работа будет рассмотрена при обзоре моделирования смеси $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$.

Помимо этого, для смеси O_2/Ar были рассмотрены работы других групп. Исследования поведения ФРЭЭ в зависимости от соотношения Ar/O_2 были проведены в работах [93,94]. В обеих работах ФРЭЭ измерялась с помощью зонда Ленгмюра. При 3 мТорр в работе [94] ФРЭЭ изменялась от би-максвелловского вида в чистом аргоне до практически максвелловского вида с добавлением кислорода. Авторы объясняют такой эффект за счет эффективного нагрева низкоэнергетических электронов как за счет увеличения толщины скин-слоя, так и за счет упругих столкновений с нерамзауэровским газом O_2 . В работе [93] наблюдалась ФРЭЭ, близкая к максвелловской, при давлениях 15–50 мТорр и содержании O_2 до 30%. Также концентрация электронов резко снижалась при добавлении 5–10% кислорода, а затем оставалась практически постоянной. Экспериментальные данные были дополнены расчетами с помощью глобальной (нульмерной) модели, которая в приближении максвелловской ФРЭЭ показала

достаточно хорошее согласие. Результаты этих работ еще раз подтверждают, что при наличии молекулярных газов в индукционном разряде можно использовать приближение максвелловской ФРЭЭ в диапазоне давлений 10–50 мТорр. В работе [95] использовалась глобальная (нульмерная) модель для описания зависимостей от давления (1–100 мТорр) и соотношения Ar/O_2 (0–100%) концентрации электронов и электроотрицательности, а также концентраций ионов и радикалов в смеси O_2/Ar . Согласно результатам этой работы, концентрация электронов и степень диссоциации молекулы кислорода возрастают по мере роста содержания аргона в разряде. Такой эффект авторы связывают с тем, что скорость диссоциации молекулы кислорода под действием электронного удара повышается вследствие роста температуры электронов. При этом повышение температуры электронов обусловлено более высоким потенциалом ионизации аргона по сравнению с молекулярным и атомарным кислородом. Полученные результаты расчетов на качественном уровне описывают экспериментальные данные по абсолютной концентрации атомов кислорода из работ [23,96]. И наконец, в работе [97] использовалась гидродинамическая модель для исследования зависимостей параметров плазмы от экспериментальных условий — давления, мощности и соотношения Ar/O_2 . Расчеты нормировались на экспериментально полученные данные по аксиальным профилям концентрации и температуры электронов при различных соотношениях Ar/O_2 и давлениях (10 и 80 мТорр). Мощность, вкладываемая в разряд, при этом фиксировалась на значении 300 Вт. Получено хорошее согласие с экспериментальными аксиальными профилями. Авторы показывают, что ВЧ мощность, вкладываемая в разряд, оказывает существенное влияние на абсолютную величину плотности плазмы, а не на ее пространственное распределение. И наоборот, давление и соотношение Ar/O_2 влияют не только на амплитуду плотности плазмы, но и на пространственную однородность.

И наконец, для получения потоков заряженных и активных нейтральных частиц на подложку для развития в дальнейшем модели травления металлов,

в частности рутения, необходимо объединить кинетические схемы, рассмотренные выше (Cl_2/Ar и O_2/Ar). Для этого были рассмотрены работы по моделированию разрядов в бинарной смеси Cl_2+O_2 с целью нормировки и отладки схемы реакций, связанной с образованием радикала ClO [98,99]. Далее были рассмотрены работы по тройной смеси, включая исследования группы Грейвса с использованием гидродинамической модели [23] и недавние работы с использованием глобальной модели [100,101].

В работе [98] исследовались зависимости плазменных характеристик от давления (1–100 мТорр), мощности (50–800 Вт) и соотношения Cl_2/O_2 (0–100%) с помощью глобальной (нульмерной) модели. Было обнаружено, что электроотрицательность сильно возрастает с увеличением давления в смеси, богатой хлором, тогда как в смеси, богатой кислородом, она почти не зависит от давления. Степень диссоциации хлора увеличивалась с увеличением доли кислорода в смеси. Авторы исследовали роль молекулы ClO в разряде и, по их расчетам, оказалось, что молекула ClO образуется в основном за счет рекомбинации атомов Cl и O на стенке камеры. Это значительно увеличивает гибель атомов Cl в смесях с большим содержанием кислорода. Поэтому авторами была аппроксимирована экспериментальная зависимость коэффициента рекомбинации ClO на стенке камеры от состава смеси из работы [102], что является важным параметром, в том числе и в размерных моделях. Наиболее важным процессом гибели ClO авторы выделяют объемную реакцию диссоциации электронным ударом. Молекулярный ион ClO^+ в основном образуется за счет перезарядки при содержании кислорода ниже 67%, а затем основным каналом образования становится ионизация электронным ударом.

В работе [99] исследовалось влияние соотношения смеси Cl_2/O_2 на различные параметры индукционного разряда как теоретически с помощью нульмерной модели, так и экспериментально. Авторами было установлено, что изменение состава газовой смеси от чистого Cl_2 к чистому O_2 приводит к увеличению концентрации и температуры электронов. Увеличение кислорода в смеси влияет

на скорости диссоциации электронным ударом, а также может добавлять канал диссоциации молекул хлора за счет их взаимодействия с атомами кислорода (с образованием ClO). В результате в такой плазме возможно немонотонное поведение концентрации атомов Cl. Эксперименты проводились в простой цилиндрической камере с трансформаторным (плоским) расположением катушки (Transformer Coupled Plasma — TCP). Параметры горения разряда были зафиксированы: давление 10 мТорр, проток газа 40 см³/мин при стандартных условиях (ст. см³/мин), мощность 700 Вт и только состав смеси изменялся в ходе эксперимента. Концентрация и температура электронов измерялась с помощью зонда Ленгмюра, а относительная концентрация атомов хлора — с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии. В данной работе не проводилось прямого сравнения результатов эксперимента и расчетов нульмерной модели по концентрации и температуре электронов, однако присутствуют данные по ионному току, которые находятся в хорошем согласии расчета и эксперимента.

Аналогично остальным работам из группы Грейвса, в [23] помимо двумерного моделирования проводилось комплексное экспериментальное исследование разряда в тройной смеси Cl₂/O₂/Ar. Плазменная камера оставалась неизменной во всех рассмотренных работах этой группы. Концентрация электронов и ФРЭЭ измерялись с помощью зонда Ленгмюра, ионный масс-спектрометр использовался для измерения состава ионного потока на стенку реактора и масс-спектрометр по порогу появления использовался для измерения абсолютных концентраций радикалов у стенки. В работе приведены результаты для абсолютных концентраций радикалов (O, Cl, ClO) и компонентного состава ионов (Ar⁺, Cl⁺, O⁺, Cl₂⁺, O₂⁺ и ClO⁺) в зависимости от состава смеси при фиксированном количестве аргона (27%), давлении 10 мТорр и мощности разряда 150 Вт. Получено хорошее согласие расчета с экспериментом для кислородных компонент (O, O⁺, O₂⁺) и иона аргона, однако остальные результаты показывают значительное расхождение с экспериментальными данными. Так, модель на порядок завышает концентрацию ClO и дает практически нулевую концентрацию

ClO^+ при любом соотношении Cl_2/O_2 , тогда как экспериментально наблюдается максимум концентрации ClO^+ на $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 0.5$ порядка 0.4 от общего количества ионов. При высоком содержании кислорода в смеси модель хорошо описывает поведение хлорных компонент (Cl , Cl^+ , Cl_2^+), однако с уменьшением доли кислорода, начинает значительно завышать их концентрации, вплоть до 2 раз в смеси Cl_2/Ar . Авторы связывают такое поведение модели с несовершенством набора кинетических реакций и отсутствием данных по коэффициентам гибели атомов и рекомбинации молекул на стенках камеры в широком диапазоне условий, подбор которых позволил бы существенно улучшить относительное и абсолютное согласие результатов моделирования с экспериментальными данными.

Работы [100,101] посвящены исследованию влияния соотношений Cl_2/Ar и O_2/Ar на характеристики плазмы в системе $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Моделирование было проведено с помощью глобальной (нульмерной) модели. Экспериментальные измерения проводились в индукционном реакторе, где исследовались параметры плазмы и кинетика активных частиц. Для измерений были использованы зонд Ленгмюра и оптическая эмиссионная спектроскопия для определения параметров плазмы и кинетических констант реакций. Измерения показали, что состав смеси влияет на параметры плазмы, такие как электронная температура и концентрация электронов. В режиме смешивания газов с высоким содержанием Ar ($\text{Cl}_2/\text{Ar} = 0.1$) наблюдались более высокие концентрации электронов и ионов, а также более низкие температуры электронов. В режиме смешивания с высоким содержанием Cl_2 ($\text{O}_2/\text{Ar} = 0.1$) были получены более низкие концентрации электронов и ионов, а также более высокие температуры электронов. Таким образом, авторами было показано, что использование различных режимов смешивания газов позволяет более точно контролировать параметры плазмы и концентрации заряженных и активных нейтральных частиц.

Проведенный анализ литературных источников показал, что задача двумерного гидродинамического моделирования индукционного разряда в тройной

смеси $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ активно исследуется на протяжении последних десятилетий. Результаты этих исследований показывают, что существующие наборы кинетических реакций как в чистых газах Cl_2 , O_2 , так и в бинарных и в тройной смеси с аргоном нуждаются в доработке. Также необходимы дополнительные экспериментальные исследования концентраций радикалов и заряженных частиц с учетом пространственных градиентов в таких разрядах, а также коэффициенты гибели/рекомбинации на стенках реакторов в широком диапазоне условий. На основе этих данных возможно создавать модели, адекватно описывающие имеющиеся экспериментальные данные и позволяющие получить величины, которые трудно или невозможно измерить (например, потоки нейтральных частиц). Работа по созданию такой самосогласованной модели в гидродинамическом приближении была проведена в ходе подготовки данной диссертации и ее результаты приведены в третьей Главе.

Исследование процессов в плазме индукционных разрядов фторуглеродных газов

Газы, относящиеся к группе перфторуглеводородов, в состав которой входят крайне стабильные соединения с уникальными физическими и химическими свойствами, активно используются на некоторых этапах высокотехнологичных производств микроэлектроники. Перфторуглеводороды, такие как CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 и C_4F_8 , широко используются при травлении диэлектриков, таких как диоксид кремния (SiO_2) и нитрид кремния (Si_3N_4) [103–105]. Эти газы позволяют достичь необходимую селективность травления по отношению к кремнию или слоям маски (к слоям аморфного углерода и фоторезиста) за счет формирования на них фторуглеродного полимера достаточной толщины для бездефектного селективного травления. Основной упор в данном исследовании делался на моделировании индукционного разряда в октафторпропане (C_3F_8), однако экспериментальных и расчетных данных по этому газу крайне мало в литературе.

В связи с этим при создании плазмохимической схемы реакций в октафторпропане использовались некоторые данные для октафторциклобутана (C_4F_8). Он и его смеси являются одними из наиболее часто используемых среди перфторуглеродов [106–109]. Это связано с линейным во времени ростом полимерной пленки в плазме данного газа, а также ее хорошими химическими свойствами. C_3F_8 не обладает преимуществом линейного роста пленки. Однако качественный состав пленки, полученной при использовании этого газа, очень похож на C_4F_8 . Так, его широко используют при травлении стекла, оксида кремния (SiO_2) и нитрида кремния (Si_3N_4) [110]. Кроме того, C_3F_8 считается менее опасным парниковым газом, поскольку он имеет относительно небольшое время жизни в атмосфере [104] и значительно более высокую степень утилизации, то есть процент C_3F_8 , который разрушается в плазме больше, чем у других аналогичных газов [111]. Кроме того, C_3F_8 обладает хорошей термической и химической стабильностью, низкой токсичностью и относительно высоким давлением насыщенных паров. Его применяют для постобработки тонких пленок, полученных с помощью атомно-слоевого осаждения (АСО), например, Al_2O_3 для увеличения гидрофобности [112], и как источник фтора для очистки камер осаждения пленок [111]. C_3F_8 также используется в качестве полимеробразующего газа при атомно-слоевом травлении (АСТ).

Несмотря на его широкое применение в высокотехнологичной промышленности, опубликованные экспериментальные и теоретические данные по ВЧ-разрядам в этом газе весьма ограничены. Помимо классических данных Христофору о сечениях электронных процессов в C_3F_8 [113], приведенных, например, в книге «Gaseous Electronics: Tables, Atoms, and Molecules» [114], в литературе имеются более новые работы, посвященные этой теме. Так, например, в работе [115] приведен набор сечений, нормированных на дрейфовую скорость из пучковых экспериментов в C_3F_8 в смеси с аргоном. Авторы работы [115] добавили три колебательных сечения с заданными порогами по аналогии с C_2F_6 , так как аналогичные данные для C_3F_8 отсутствуют. Это позволило достичь хорошего

согласия между расчетами и экспериментом. В последующей работе [116] авторы, взяв за основу этот набор, добавили два сечения неупругого возбуждения для описания собственных пучковых экспериментов как в чистом C_3F_8 , так и в смеси с аргоном. В обеих работах для расчета дрейфовой скорости использовался решатель уравнения Больцмана в многочленном приближении. Далее в работе [117] этот набор был еще раз модифицирован, путем выделения сечения диссоциации на нейтральные компоненты из сечения полной диссоциации, в которую также входят и сечения диссоциативной ионизации. Это было сделано на основе работ [118,119]. В [118] для сечения диссоциации на нейтральные компоненты была проведена аппроксимация между последней экспериментальной точкой (22 эВ) и порогом (10 эВ). Эта аппроксимация была валидирована путем сравнения экспериментальных параметров электронного пучка с рассчитанными в двухчленном приближении решения уравнения Больцмана. В работе [119] экспериментально измерены сечения диссоциации (отдельно полной и отдельно на нейтральные компоненты) и полной ионизации (для этой молекулы все каналы ионизации диссоциативные). В [117], расчеты, выполненные в двухчленном приближении, сравнивались с пучковыми экспериментами в чистом C_3F_8 и в смесях с N_2 и CO_2 . Получено хорошее согласие с экспериментом. Набор сечений, представленный в данной работе, является наиболее актуальным в опубликованной литературе. Также имеются недавние данные о сечении ионизации [120], основанные на расчетах с использованием метода binary-encounter Bethe (BEB).

Для построения схемы электронных и химических реакций в C_3F_8 , помимо электронных сечений были использованы реакции между радикалами и ионами, взятые из наборов в нульмерных и гидродинамических моделях в C_4F_8 [121–127] в качестве основы. Для определения того, какие радикалы могут присутствовать в схеме реакций, были использованы данные о диссоциативных каналах ионизации [128,129]. Реакции диссоциации самих радикалов также были взяты из работ по C_4F_8 . Информация о каналах [130,131] и сечениях [131,132] диссоциативно-

го прилипания также использовалась для выделения сечения диссоциативного прилипания из полного сечения прилипания и определения основного канала диссоциативного прилипания.

В ходе обзора литературы не удалось найти никаких данных о характеристиках плазмы (концентрация и температура электронов, электроотрицательность, концентрация радикалов) в индукционном разряде в C_3F_8 . Единственные данные о концентрации электронов и отрицательных ионов в характерном диапазоне давлений и мощностей были получены для емкостного разряда [133]. В данной работе концентрации электронов и отрицательных ионов (методом лазерного фотоотлипания) измерялась при давлениях 30–120 мТорр и мощностях 7–35 Вт с использованием неинвазивного метода резонансной спектроскопии в микроволновом резонаторе.

В отличие от C_3F_8 , в литературе имеется большое количество исследований, связанных с разрядами в C_4F_8 . Наиболее обширный набор кинетических реакций приводится в работе [124]. Из экспериментальных данных в чистом C_4F_8 в этой работе приведен только ток ионного насыщения, измеренный с помощью зонда Ленгмюра. Несмотря на то что модель дает хорошее согласие с экспериментальными данными по току ионного насыщения, в кинетической схеме реакций содержатся фактические ошибки. Например, одни и те же реакции полимеризации записаны в двух видах, трехтельные и упрощенные двухтельные для определенного давления газа, взятые из [134]. Такая же ошибка прослеживается в работах [126,127]. Поэтому можно сделать вывод, что лучше опираться на более ранние работы [121–123], в которых количество реакций меньше, но нет фактических ошибок. В этих работах результаты двумерной гидродинамической модели нормировались на экспериментальные данные по концентрации электронов и отрицательных ионов, а также некоторых радикалов. Данные были взяты из работы [135], а также из диссертации [136]. Согласно описанию, в данной диссертации использовалась лазерная абсорбционная спектроскопия для измерения концентраций C_2F_4 , CF_2 и CF при различных давлениях и мощно-

стях разряда, а также зонд Ленгмюра для измерения концентрации электронов и потенциала плазмы. В работе [135] концентрация электронов измерялась с помощью микроволнового интерферометра, а абсолютная концентрация отрицательных ионов в центре разряда определялась с помощью лазерного фотоотлипания. Концентрация CF_2 определялась с помощью LIF. Кроме того, в работе [137] имеются данные по измерениям концентрации таких продуктов диссоциации в разряде C_4F_8 как: CF_4 , C_2F_4 , CF_3 , CF_2 , F. Измерения проводились с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) для всех частиц, кроме атома фтора, концентрация которого измерялась с помощью оптической эмиссионной актинометрии. В работах [121–123] достигнуто хорошее согласие с экспериментами по основным плазменным характеристикам (концентрация электронов и радикалов) в диапазонах по давлению 5–30 мТорр и по мощности разряда 100–500 Вт. Наибольшие отличия наблюдаются в [121] в концентрации электронов при маленьких давлениях (превышает эксперимент примерно в 2.5 раза) и в [122] в концентрации радикалов при больших давлениях (превышает эксперимент примерно в 2 раза). Здесь стоит отметить, что данные по концентрациям CF_2 выглядят неубедительно во всех рассмотренных работах, кроме [137]. Простые оценки показывают, что при таких концентрациях CF_2 , как в работе [121], давление в камере должно быть минимум в два раза больше, чем указано на рисунках, с учетом приведенной рассчитанной температуры газа. Более того, зависимость концентрации CF_2 от давления сравнивается с экспериментальными точками, которые указаны в условных единицах. В работе [138], на которую ссылаются авторы, измерения проводились с помощью LIF для относительных величин концентраций радикалов CF и CF_2 . Те же оценки и выводы касаются работ [122,123]. Для диссертации [136] простые оценки показывают, что при указанном давлении и концентрациях радикалов CF и CF_2 , исходная молекула C_4F_8 должна продиссоциировать полностью, как и продукты ее прямой диссоциации C_2F_4 . Единственная работа, где оценки показывают адекватную степень диссоциации — это работа [137]. Самая свежая работа по

расчетам индукционного разряда в C_4F_8 [139] также опирается на эти "отнормированные" данные по концентрациям CF_2 , вводя новый механизм реакций с акцентом на процессы с молекулой CF_4 для того, чтобы концентрации CF_2 соответствовали этим данным.

В работах [125,127] представлены глобальные (нульмерные) модели и сравнения с собственными экспериментами. В [125] измерялись абсолютные концентрации радикалов F, CF, CF_2 методом актинометрической оптико-эмиссионной спектроскопии при больших мощностях разряда (1–3 кВт). Модель дает разумное согласие с экспериментом для CF и CF_2 и расходится по значениям концентрации F примерно в 2 раза. Рассчитанные концентрации CF и CF_2 ведут себя немонотонно (резкий рост и далее плавное уменьшение) при маленьких мощностях разряда, однако экспериментальные точки не покрывают данный диапазон. В то же время рассчитанная концентрация F растет монотонно, но заметно быстрее, чем наблюдается в эксперименте. В [127] эксперименты проводились в индукционной камере сложной специфической конфигурации с внешней петлевой антенной и дополнительной катушкой, создающей слабое магнитное поле. Концентрация и температура электронов измерялись с помощью зонда Ленгмюра для двух давлений (5 и 20 мТорр) и в диапазоне мощностей разряда (300–1500 Вт). При 5 мТорр результаты моделирования концентрации электронов на порядок отличаются от экспериментальных, тогда как при 20 мТорр различие составляет 2–4 раза. Также в этих работах разработаны подробные механизмы поверхностных реакций, которые могут быть полезны при составлении схем кинетических реакций для разрядов во фторуглеродных газах. Однако в целом результаты нульмерных моделей для описания индукционных разрядов в C_4F_8 выглядят неудовлетворительными, как минимум потому, что в них отсутствуют пространственные распределения плазменных величин, поэтому требуется разработка размерных моделей с комплексным подходом к составлению кинетической схемы реакций.

Несмотря на широкое применение в промышленности, характеристики

плазмы перфторуглеродов (в особенности C_3F_8) нуждаются в дальнейшем изучении. Экспериментальные данные практически отсутствуют для C_3F_8 , а для C_4F_8 требуется более подробные измерения концентраций радикалов в широком диапазоне параметров разряда, а также коэффициентов гибели и рекомбинации на стенках. Несмотря на это, построение адекватных численных моделей и плазмохимических схем необходимо для дальнейшего изучения данного направления.

Результаты исследования плазмохимических разрядов во фторуглеродных газах приведены в настоящей работе в четвертой Главе.

Глава 1. Модель индукционного разряда в аргоне с учетом неоднородности температуры и протока газа

1.1 Описание математической модели

В общем случае для описания движения частиц в газах используется уравнение Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{u}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c. \quad (1.1)$$

Это уравнение в шестимерном фазовом пространстве $(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ + время t , где $\mathbf{r}$ пространственный вектор частицы, $\mathbf{u}$ вектор ее скорости, а $\frac{\mathbf{F}}{m}$ — ускорение, где для заряженных частиц $\mathbf{F}$ — сила Лоренца $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B})$. Здесь m — масса частицы, q — заряд частицы, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$ — вектора электрической напряженности и магнитной индукции соответственно. Справа стоит интеграл столкновений, который учитывает изменение скорости при упругих и неупругих столкновениях с другими частицами. Функция распределения по скоростям $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{u})$ описывает количество частиц dN в момент времени t в интервале скоростей от $\mathbf{u}$ до $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ в объеме $d\mathbf{r} = dxdydz$ вокруг точки $\mathbf{r}$. Таким образом $dN = f d\mathbf{u} d\mathbf{r}$, а интеграл от f по всем скоростям равен плотности частиц $N(t, \mathbf{r})$.

В общем случае решение уравнения Больцмана является трудоемкой задачей, так как это уравнение в 6+1 мерном пространстве (6 координат и время) в котором присутствуют как интегральные, так и дифференциальные члены. Одним из распространенных подходов для упрощения решения является сведение уравнения Больцмана к системе гидродинамических уравнений (моментов

уравнения Больцмана).

Если помножить уравнение (1.1) на некоторую функцию $\phi(\mathbf{u})$, а затем проинтегрировать полученное выражение по пространству скоростей, то мы получим уравнение для усредненной по скоростям функции $\phi(\mathbf{u})$. Такие уравнения называются моментами уравнения Больцмана или законами сохранения (количества частиц (ЗСКЧ), импульса (ЗСИ), энергии (ЗСЭ) в зависимости от вида функции $\phi(\mathbf{u})$). Когда $\phi(\mathbf{u}) = 1$, мы получаем нулевой момент уравнения Больцмана:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n, \mathbf{v}) = \Sigma_j R_j, \quad (1.2)$$

где n — концентрация и $\mathbf{v}$ — вектор направленной скорости частиц. Справа стоит сумма скоростей рождения и гибели частиц в результате j -ой реакции столкновения. Таким образом, мы получаем уравнения непрерывности (или ЗСКЧ) для концентраций частиц (в случае плазмы — электронов, ионов и нейтральных частиц).

Если $\phi(\mathbf{u}) = m\mathbf{u}$, то мы получим первый момент уравнения Больцмана (или ЗСИ):

$$\frac{\partial}{\partial t}(nm\mathbf{v}) + \nabla(nm\mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla P + n\mathbf{F} - nm\mathbf{v}\nu_m, \quad (1.3)$$

где ν_m — эффективная частота столкновений ($\nu_{m,e}$ — для электронов, $\nu_{m,i}$ — для ионов), P — парциальное давление, $\mathbf{F}$ — внешняя сила, действующая на частицы. Если распределение частиц можно считать соответствующим или близким к распределению Максвелла, то давление полагают изотропным: $P = nkT$, где k — постоянная Больцмана, а T — температура частиц.

Если рассматриваемые частицы — электроны, то в большинстве случаев можно пренебречь инерционными членами в уравнении (1.3), стоящими слева [22]. Таким образом, после несложных преобразований получается так называемое диффузионно-дрейфовое приближение первого момента уравнения Больцмана:

$$\mathbf{J} = \mu n_e \mathbf{E} - D \nabla n_e, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{J} = n_e \mathbf{v}$ — поток электронов, $\mu = q/m_e v_{m,e}$ — подвижность электронов, и $D = \kappa T_e / m_e v_{m,e}$ — коэффициент диффузии.

Если рассматриваемые частицы — ионы, то диффузионно-дрейфовое приближение не всегда применимо. В таком случае для ионов вместо выражения (1.4) оставляется полное уравнения закона сохранения импульса. Путем несложных преобразований из уравнения (1.3) можно получить:

$$m_i n_i \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right) + \mathbf{v} m_i S_i = -\nabla P + n_i \mathbf{F} - n_i m_i \mathbf{v} v_{m,i}, \quad (1.5)$$

где $S_i = \Sigma_j R_j$ — скорость рождения ионов из уравнения (1.2).

Для потока электронов записываются граничные условия:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} v_{th} n_e, \quad (1.6)$$

где v_{th} — тепловая скорость электронов, $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к поверхности границы. Для скорости ионов и нейтральных компонент задаются граничные условия равенства потоков, которые определяются реакциями на стенках и их коэффициентами $\gamma_{w,i}$.

Второй момент уравнения Больцмана получается, если положить $\phi(\mathbf{u}) = m \mathbf{u}^2 / 2 = \epsilon$, где ϵ — полная (кинетическая + тепловая) энергия частицы. После преобразований получим закон сохранения энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} n \epsilon + \nabla (n \mathbf{v} \epsilon) = -\nabla P \cdot \mathbf{v} + n \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} + \nabla K \cdot \nabla T - \Sigma_j R_j H_j, \quad (1.7)$$

где K — коэффициент теплопроводности, H_j — потеря энергии в j -ой реакции соударения. Учитывая, что для распределения Максвелла тепловая энергия $\epsilon = 3/2 \kappa T$, а также предположения, сделанные при выводе диффузионно-дрейфового приближения (1.4), можно умножить векторно на $\mathbf{v}$ уравнение (1.3) и вычесть результат из уравнения (1.7), таким образом получив уравнение для

температуры частиц. Обычно второй момент уравнения Больцмана решается только для электронов:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_e \kappa T_e \right) + \nabla \mathbf{q} + e \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + 3 \frac{m_e}{M} n_e \kappa T_e \nu_{m,e} + \sum_j R_j H_j, \quad (1.8)$$

где $\mathbf{q} = -K \nabla T_e + 5/2 \kappa T_e \mathbf{J}$ — поток тепла, M — масса частиц нейтрального газа.

Граничные условия для закона сохранения энергии для электронов [22]:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \frac{5}{6} \nu_{th} n_e T_e. \quad (1.9)$$

В случае ионов ЗСЭ обычно не включается в систему гидродинамических уравнений [21–24, 26, 140]. Таким образом, ионы либо полагают находящимися в тепловом равновесии с нейтральным газом [24], либо задают постоянную и однородную температуру [23, 26], либо рассчитывают температуру в некотором приближении [22]. Согласно [141] температура ионов в центре разряда обычно не превышает 0.1 эВ. В первом приближении можно задавать температуру ионов постоянной и однородной во всем объеме камеры. Однако из экспериментальных данных [74] видно, что около стенок температура ионов может достигать 0.5 эВ и выше. Поэтому в описываемой модели есть возможность рассчитать температуру ионов в приближении локального поля [142]:

$$T_i = T + \left(\frac{m_i + M}{5m_i + 3M} \right) \frac{M}{\kappa} \mu^2 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}). \quad (1.10)$$

В правых частях уравнений (1.2) и (1.7), (1.8) присутствуют скорости электронных реакций, которые рассчитываются через константы скоростей:

$$k_j = \int_0^\infty \sigma_j(\varepsilon) u_e(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.11)$$

где σ_j — сечения рассеяния для j -ой реакции, ε — энергия электронов, $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), а $u_e = \sqrt{2\varepsilon/m_e}$

— модуль скорости электронов. Существует два основных подхода для расчета констант реакций (1.11). В первом ФРЭЭ полагают равной распределению Максвелла или распределению Дрювестейна и по известному набору сечений рассчитывают k_j как функции средней энергии. Во втором подходе используют отдельный решатель уравнения Больцмана в постоянном поле в двучленном приближении для расчета ФРЭЭ, а затем находят k_j как функции от приведенного поля E/N . Средняя энергия ε , в свою очередь, также находится как функция приведенного электрического поля E/N , а затем k_j выражается как функция ε . В описываемой модели для разряда в аргоне ФРЭЭ предполагается максвелловской. Результаты экспериментальных измерений [31,32] показывают справедливость такого предположения в исследуемом диапазоне давлений (10–100 мТорр) для плазмы Ar. Случаи разрядов в других газах подробно рассмотрены в следующих главах.

Распределение электромагнитных полей находится из решения уравнений Максвелла. В данной модели используются двумерные аксиально симметричные геометрии, и в таких условиях уравнения Максвелла можно свести к уравнениям [143]:

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V) = -e(Z_i n_i - n_e), \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{\mu_0 \mu_r} \nabla^2 \mathbf{A} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \omega_{RF}^2 \mathbf{A} = -\mathbf{J}_s. \quad (1.13)$$

Следуя стандартным обозначениям, $\varepsilon_0, \varepsilon_r, \mu_0, \mu_r$ — это электрическая постоянная, относительная диэлектрическая проницаемость, магнитная постоянная и относительная магнитная проницаемость соответственно. V и $\mathbf{A}$ — скалярный и векторный электрические потенциалы соответственно, ω_{RF} — частота электромагнитного поля, а $\mathbf{J}_s$ — плотность электрического тока в катушке. Этот член уравнения задается через входной параметр модели, вкладываемую в индуктор мощность, следующим образом:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\sigma}{2\pi r} V_{coil} \boldsymbol{\varphi}, \quad (1.14)$$

где σ — проводимость материала катушки.

V_{coil} рассчитывается таким образом, чтобы заданная в модель мощность соответствовала мощности индуктора $P_{coil} = V_{coil} I_{coil}^*/2$, где:

$$I_{coil} = \int (\mathbf{J}_s \cdot \boldsymbol{\varphi}) dS. \quad (1.15)$$

Металлические стенки камеры считаются заземленными, за исключением электрода и кварцевых поверхностей (более подробное описание будет приведено при рассмотрении каждой реакторной камеры), для которых:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = \rho_s, \quad \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_e. \quad (1.16)$$

Здесь $\mathbf{D}$ — это вектор электрической индукции, ρ_s — поверхностная плотность заряда. В случае когда на электрод подается дополнительное высокочастотное (ВЧ) напряжение, граничное условие становится: $V = V_0 \cos(\omega_b t) + V_{dc}$, где V_0 и ω_b — это амплитуда и частота приложенного ВЧ напряжения, а V_{dc} — напряжение смещения. Граничные условия для векторного потенциала на всех внешних границах расчетного объема:

$$\mathbf{n} \times \mathbf{A} = 0, \quad (1.17)$$

что означает магнитную изоляцию.

Зачастую в моделях плазменных разрядов температуру нейтрального газа полагают однородной и постоянной [26,29]. Однако в реальных условиях это не так и в зависимости от давления и вкладываемой в разряд мощности, температура нейтрального газа может достигать 1000–1200 К [76]. Помимо внешних источников тепла (например, омический нагрев катушки), в самой плазме происходят экзо- и эндотермические химические реакции. Особенно важен учет нагрева газа в разрядах молекулярных газов и смесей газов [72], речь о кото-

рых пойдет в последующих главах. Исходя из этого в модель было добавлено уравнение теплового баланса для нейтрального газа:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{q} = -K \nabla T, \quad (1.19)$$

где ρ — плотность нейтрального газа, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, $\mathbf{u}$ — вектор скорости нейтрального газа, $\mathbf{q}$ — поток тепла, K — коэффициент теплопроводности, Q — источники тепла. В случае химических реакций:

$$Q = \sum_j Q_j = -\sum_j H_j R_j, \quad (1.20)$$

где Q_j — тепло от отдельной реакции, R_j — скорость реакции, а $H_j = \sum_i \nu_{ij} h_{ij}$ — энтальпия реакции. Здесь ν_{ij} — это стехиометрический коэффициент, а энтальпия реакции h_j записывается через термохимические полиномиальные коэффициенты [144]:

$$h_{ij} = R(a_1 T + a_2 \frac{T^2}{2} + a_3 \frac{T^3}{3} + a_4 \frac{T^4}{4} + a_5 \frac{T^5}{5} + a_6), \quad (1.21)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Индекс i обозначает различные частицы, участвующие в реакции, причем для ионов и возбужденных компонент коэффициенты могут отличаться от основного состояния. Данные по полиномиальным коэффициентам были использованы из баз данных NASA и Burkat's Database [145,146].

Граничные условия для температуры нейтрального газа могут быть заданы в виде фиксированной температуры, равенства нулю теплового потока (теплоизоляция стенки), либо в виде заданного потока тепла:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = h(T_{ext} - T), \quad (1.22)$$

где h — коэффициент теплопередачи, T_{ext} — температура с внешней стороны стенки на некотором расстоянии. В описываемой модели это расстояние полагалось равным 0.1 м.

В промышленных и экспериментальных установках, в реакторе присутствует проток газа. Так как на поверхности обрабатываемого материала и в объеме реактора идут химические реакции, то обычно обеспечивают постоянный проток газа для удаления продуктов реакций и для поддержания концентрации реагентов. Для учета протока в модель включены уравнения Навье-Стокса для нейтрального газа. В предположении несжимаемой жидкости, отсутствия турбулентности и объемных сил они записываются в виде:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \nabla(\mu(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\eta(\nabla \mathbf{u})\mathbf{I}), \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (1.24)$$

где η — коэффициент динамической вязкости, верхний индекс T в правой части обозначает транспонирование, $\mathbf{I}$ — единичная матрица, $\mathbf{u} = 0$ — граничное условие для скорости нейтрального газа на стенках камеры.

Полученная таким образом система дифференциальных уравнений решалась методом конечных элементов с помощью пакета COMSOL [147].

При описании взаимодействия плазмы с поверхностью важным параметром является распределение приходящих на поверхность частиц по энергии. Для расчета ФРИЭ гидродинамическая модель разряда была дополнена кинетической моделью движения ионов в заданном электрическом поле с учетом столкновений с нейтральными частицами методом Монте-Карло. Заданное электрическое поле бралось из стационарного решения диффузионно-дрейфовой модели разряда. Динамика ионов рассчитывалась с учетом процессов упругого рассеяния и резонансной перезарядки на атомах Ar. В модели для расчета ФРИЭ в плазме разрядов аргона использовались сечения столкновений ионов Ar^+ с

атомами Ar из работы [148]. В процессе моделирования отслеживались траектории движения 10^5 частиц. После столкновения иона с нижним электродом его энергия записывалась в общий спектр.

1.2 Влияние параметров нейтрального газа на разряд в аргоне в двухкамерном реакторе

Для того чтобы использовать модель в качестве инструмента для расчета плазменных характеристик, необходимо протестировать ее на разряде в простом инертном газе на имеющихся в литературе экспериментальных и расчетных данных. В данной работе тестирование проводилось для разряда в аргоне (Ar) в разных геометриях экспериментальных установок. Для этого использовалась простая стандартная схема электронных и химических реакций, представленная в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Схема реакций для разряда в аргоне. Электронные соударения и нейтральная химия

№	Реакция	Процесс	Порог (эВ), скорость (см ³ /с)	Ссылка
R1	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar} + e$	Упругое рассеяние	-	[149]
R2	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$	Возбуждение	11.56	[149]
R3	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + e$	Ионизация	15.8	[149]
R4	$\text{Ar}^* + e \rightarrow \text{Ar}^+ + e$	Ступенчатая ионизация	4.4	[150]
R5	$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + e + \text{Ar}$	Хим. ионизация	1.2×10^{-9}	[151]
R6	$\text{Ar}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	Тушение возбуждения	3×10^{-15}	[25]
R7	$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$	Гибель на стенке	$\gamma = 1$	
R8	$\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}$	Гибель на стенке	$\gamma = 0.8$	[152]

На первом этапе было проведено моделирование индукционного разряда в простой цилиндрической камере при следующих условиях: частота индуктора 6.78 МГц, давление газа 10 мТорр, мощность, вкладываемая в катушки индуктора 100 Вт, температура газа постоянная и равная 500 К. Цилиндрическая камера разряда имела радиус 10 см и высоту 10.75 см. Антенна индуктора представляла собой плоскую катушку из пяти витков, отделенную от камеры кварцевым

стеклом толщиной 1.27 см. После проведения расчета были получены результаты, хорошо согласующиеся как с экспериментальными измерениями в данной геометрии [153], так и результатами моделирования из работы [26]. Сравнение основных характеристик разряда – аксиальных профилей плотности плазмы и температуры электронов, полученных в данной модели с экспериментальными результатами [153], представлено на рисунке 1.1. Согласие расчетных и экспериментальных данных одновременно по плотности плазмы и температуре электронов говорит о возможности использования максвелловской формы ФРЭЭ в модели. При немаксвелловской форме ФРЭЭ необходимую плотность плазмы возможно получить только с отличной от экспериментальной температурой электронов.

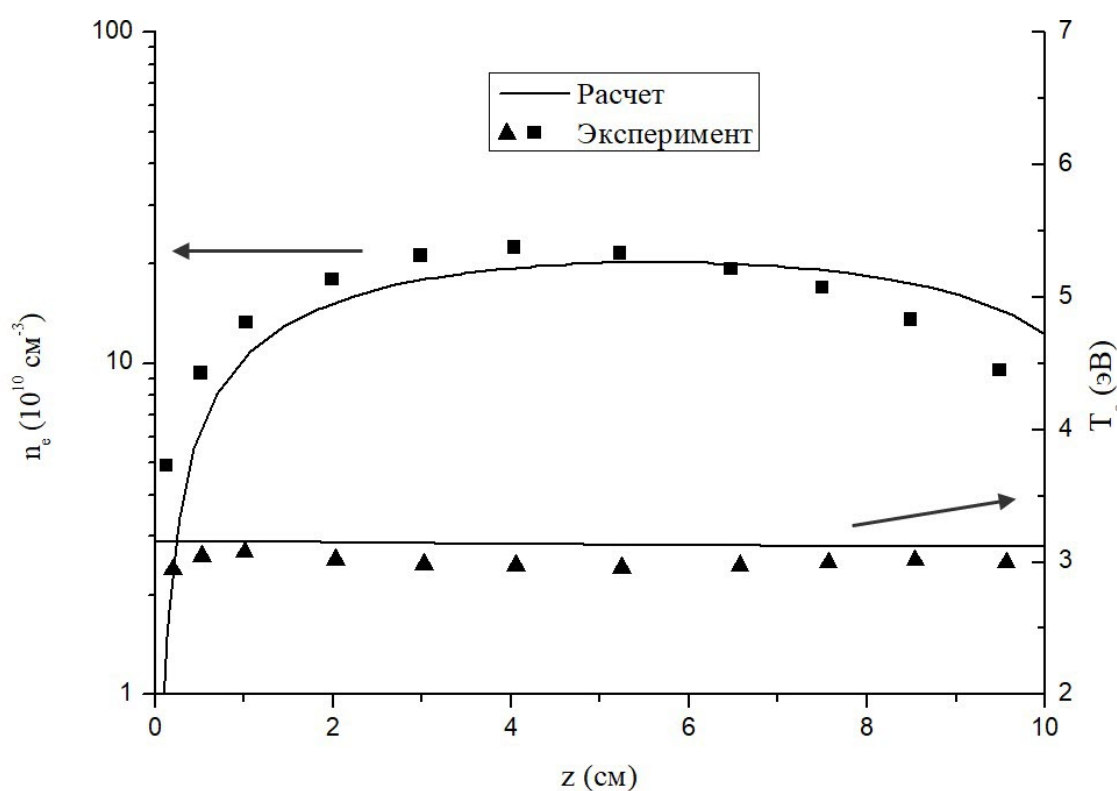


Рисунок 1.1 – Сравнение аксиальных распределений плотности плазмы и температуры электронов в расчете и эксперименте

Также был проведен расчет для индукционного разряда в геометрии GEC (Gaseous Electronics Conference [37]). Данная геометрия представляет собой стандартизированную систему для сравнения экспериментальных измерений и численных расчетов емкостных и индукционных разрядов, сделанных разными методами и разными научными группами в одинаковых условиях. Расчет индукционного

разряда проводился для следующих параметров: разряд в аргоне на частоте 13.56 МГц при давлении 10 мТорр и постоянной температуре газа 500 К. Вложенная в разряд мощность составляла 77, 159 и 245 Вт в соответствии со значениями из [154]. Сравнение концентрации N и потенциала плазмы V_{pl} в центре разряда в зависимости от мощности представлено в таблице 1.2. Видно хорошее согласие расчетных данных с экспериментом. Таким образом, построенная модель была успешно протестирована на имеющихся экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 1.2 – Сравнение параметров разряда с экспериментальными данными в ГЕС реакторе

Р, Вт	$N, 10^{11} \text{ см}^{-3}$, эксп.	$N, 10^{11} \text{ см}^{-3}$, расч.	V_{pl} , В, эксп.	V_{pl} , В, расч.
77	3.2	2.6	20	19.6
159	5.7	5.5	20.5	18.8
245	7.6	7.8	20.6	18.4

В индустрии и экспериментальных лабораториях часто используются установки с плазмой вниз по потоку ("down stream plasma") Типичная установка такого типа представляет собой плазменный реактор, состоящий из двух частей: верхней камеры, в которой создается плазма индукционного разряда, и нижней камеры с дополнительным электродом, в которой образуется плазма вниз по потоку. Пример использования и подробное описание такой установки приведены в работе нашего отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ [155]. Схема данной установки приведена на рисунке 1.2. Верхняя камера представляет собой кварцевый цилиндр диаметром 8 см и длиной 25 см. Снаружи посередине цилиндра размещается катушка из четырех витков медной проволоки. Плазма возбуждается на частоте 13.56 МГц. Нижняя камера представляет собой цилиндр из нержавеющей стали 35 см в диаметре и 10 см в высоту. Газ входит в камеру сверху кварцевой трубы и выходит снизу нижней камеры. Такая двухкамерная конфигурация разряда позволяет, при необходимости, отсекаать плазму с помощью сетки и проводить исследования влияния как отдельных компонент из плазмы (радикалов, потока ВУФ (вакуумный ультрафиолет) фотонов), так и их совместного воздействия с ионами на образцы, располагаемые на электроде в нижней камере. Данная установка

успешно использована для изучения механизмов воздействия плазмы на материалы с низкой диэлектрической проницаемостью [155,156]. Однако для дальнейшего развития моделей взаимодействия плазмы с различными материалами необходимо описание состава и потоков частиц, прилетающих из плазмы, в том числе в сложных газовых смесях.

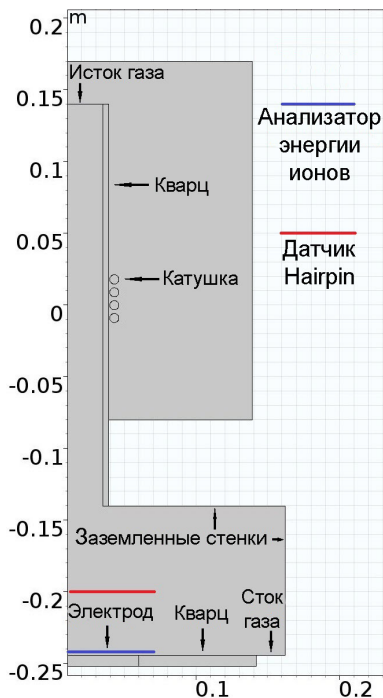


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение установки

В данной работе полученные расчетные результаты в разряде в аргоне сравнивались с экспериментальными данными, приведенными в работе [155]. В эксперименте плотность плазмы измерялась зондом hairpin, и поток ионов измерялся с помощью анализатора энергии ионов (расположение показано на рисунке 1.2). Согласно условиям, приведенным в работе [155], расчет проводился в Ar на частоте 13.56 МГц, при давлении в камере 10 мТорр и вкладываемой мощности в катушки индуктора 100 Вт. Схема разбиения моделируемого объема на ячейки для расчета методом конечных элементов приведена на рисунке 1.3.

Пространственные распределения плотности плазмы, температуры электронов и потенциала электрического поля, полученные при моделировании, показаны на рисунках 1.4–1.6 соответственно. Из распределения плотности плазмы видно, что область плотной плазмы располагается непосредственно около катушек с мак-

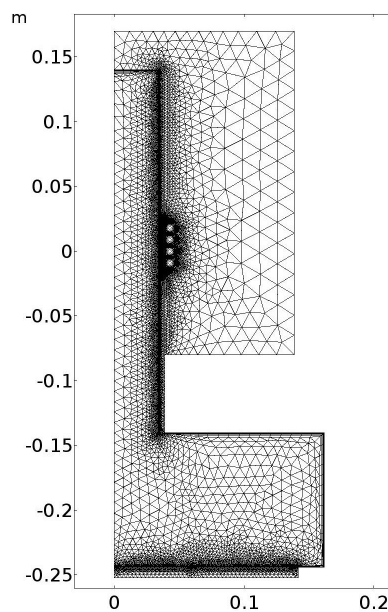


Рисунок 1.3 – Схема разбиения моделируемого объема на ячейки

симумом в районе $3.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и падает на два порядка в нижней камере до уровня порядка 10^9 см^{-3} около нижнего электрода.

Вследствие такого градиента плазмы, на рисунке 1.4 верхняя и нижние камеры имеют отдельные обозначения (шкалы) для большей наглядности результатов. Температура электронов имеет максимум порядка 3.3 эВ в верхней камере в районе катушки и спадает до величины порядка 2 эВ в нижней камере. Температура газа рассчитывалась исходя из уравнения теплового баланса (1.18) (см. Раздел 1.1), ее распределение приведено на рисунке 1.7. Распределение газовой температуры сильно зависит от граничных условий на стенках камеры. Подробное обсуждение возможных вариантов граничных условий приведено далее в тексте. На рисунке 1.7 предполагается заданная температура стенок в нижней камере $T_{\text{wall}} = 405 \text{ К}$, соответствующая экспериментальным наблюдениям, и поток тепла (1.22) в верхней камере.

Таблица 1.3 – Сравнение значений концентрации электронов и потока ионов с экспериментальными данными из работы [155]. а) Без протока, $T_{\text{gas}} = 500\text{К}$, б) без протока, расчет T_{gas} , в) с протоком, $T_{\text{gas}} = 500\text{К}$, г) с протоком, расчет T_{gas}

	а)	б)	в)	г)	Эксперимент
$n_e, 10^9 \text{ см}^{-3}$	0.95	3.3	4.63	2.18	1.54
$F_i, 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$	1.18	3.86	0.56	2.36	1.78

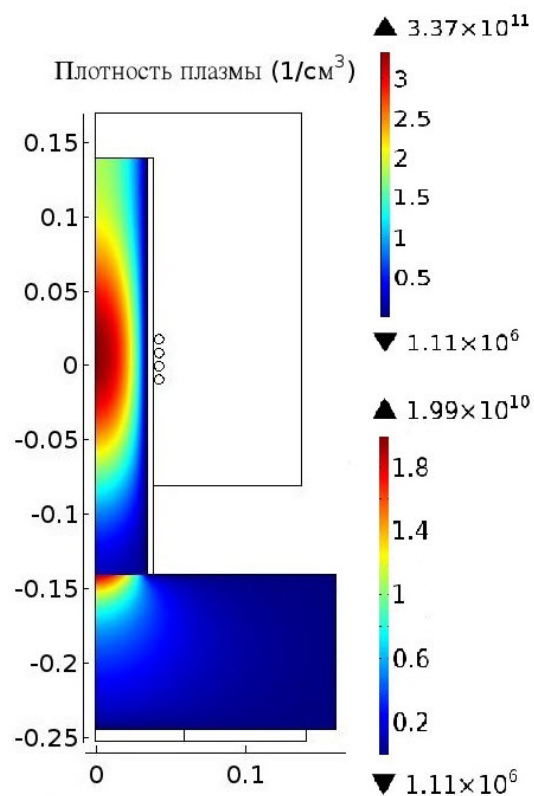


Рисунок 1.4 – Распределение плотности плазмы. Ar, 13.56 МГц, 10 мТорр, 100 Вт. Верхняя и нижняя камеры имеют раздельную шкалу

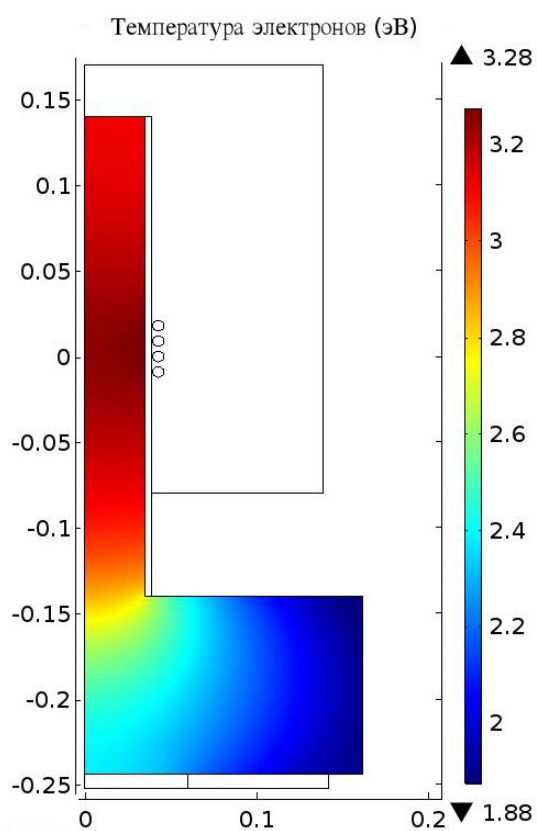


Рисунок 1.5 – Распределение температуры электронов. Ar, 13.56 МГц, 10 мТорр, 100 Вт

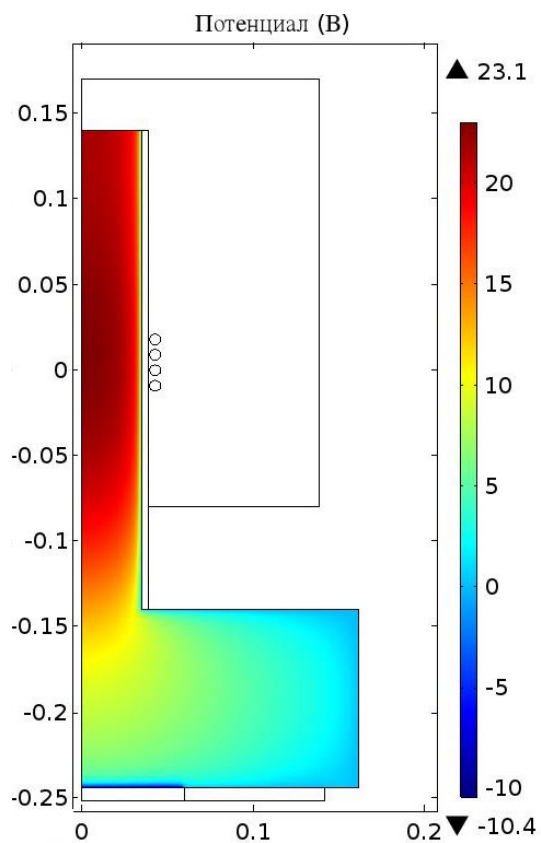


Рисунок 1.6 – Распределение потенциала электрического поля. Ar, 13.56 МГц, 10 мТорр, 100 Вт

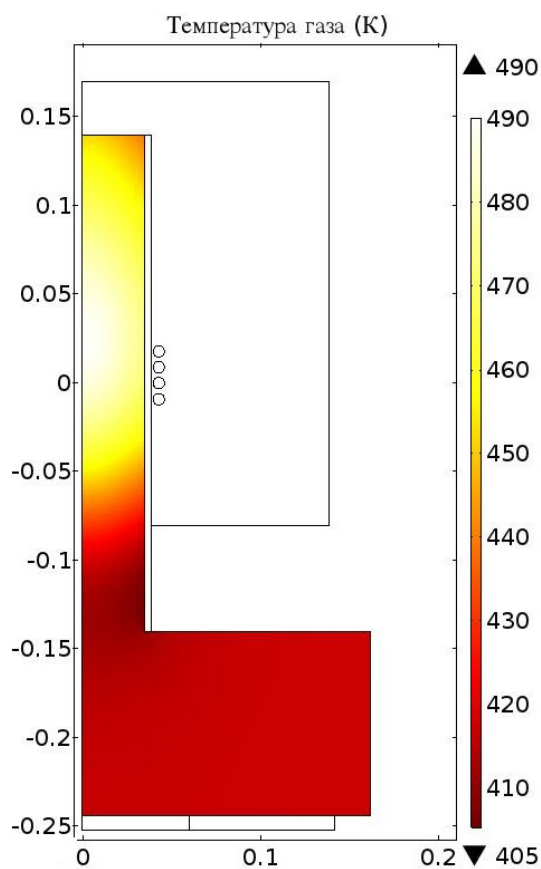


Рисунок 1.7 – Распределение температуры нейтрального газа. Ar, 13.56 МГц, 10 мТорр, 100 Вт.

В таблице 1.3 приведены результаты по плотности плазмы в нижней камере в точке соответствующей расположению датчика Nairpin на рисунке 1.2 ($z = -0.2$, $r = 0$), потоку ионов на нижний электрод в эксперименте и в различных вариантах расчета: а) без учета протока и с фиксированным значением температуры газа во всей камере, б) без учета протока с расчетом распределения температуры газа T_{gas} , в) с учетом протока и фиксированной температурой $T_{\text{gas}} = 500$ К, г) с учетом протока нейтрального газа и расчетом T_{gas} (полная модель). Массовый расход газа был задан в соответствии с экспериментальным значением в работе [155] – 3 кубических сантиметра в минуту при стандартных условиях (ст. см³/мин). На рисунке 1.8 приведено распределение скорости нейтрального газа. Из приведенных в таблице 1.3 значений видно, что результаты расчетов в полной модели и экспериментальные данные согласуются (с учетом экспериментальной погрешности 30–50% для измерения плотности плазмы порядка 10^9 с помощью Nairpin зонда).

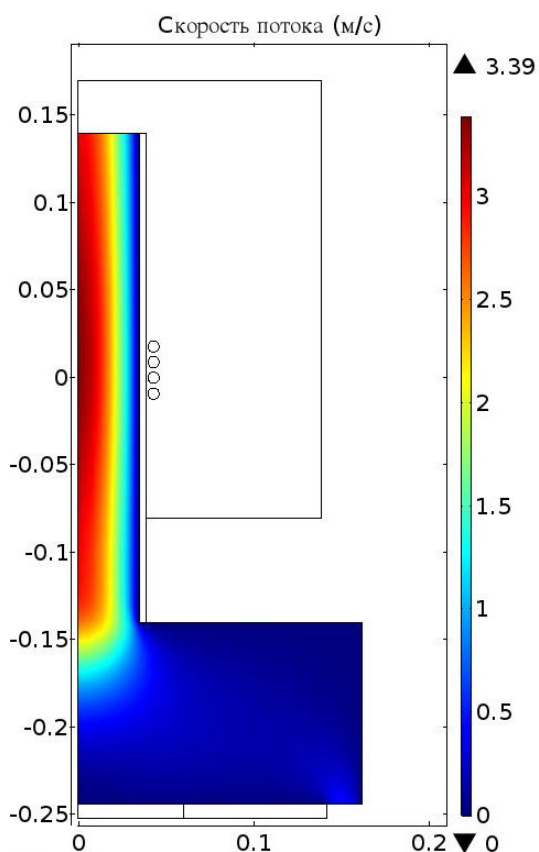


Рисунок 1.8 – Распределение скорости при массовом расходе газа 3 ст. см³/мин. Ar, 13.56 МГц, 10 мТорр, 100 Вт

При этом величина плотности плазмы и поток ионов в нижней камере зави-

сят от используемого приближения для температуры и протока газа. При одинаковом подходе к расчету T_{gas} учет протока уменьшает значение плотности плазмы в нижней камере. Зависимость параметров плазмы от протока газа будет рассмотрена более подробно далее. Расчет температуры газа по сравнению с приближением постоянной температуры с учетом разогрева $T_{\text{gas}} = 500 \text{ К}$ увеличивает значение плотности плазмы в нижней камере. Это связано как с более плавными градиентами плотности плазмы в случае расчета температуры, так и с увеличением роли процессов ионизации (R4), (R5). В случае сценариев расчетов б), г) их вклад в суммарную скорость ионизации в центре нижней камеры повышается до 16% (по сравнению с 7% в сценариях а) и в)).

Рассмотрим энергетический спектр ионов на нижнем электроде. При отключенном ВЧ-напряжении данный электрод становится так называемым плавающим (“floating electrode”) – случай контакта проводящей незаземленной поверхности с плазмой. Около такой поверхности формируется электрическое поле, обеспечивающее равенство потоков электронов и ионов на поверхность. Соответствующую разность потенциалов между плавающим электродом и плазмой можно оценить, как [157]:

$$V_{pl} - V_{fl} \cong \frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{e} \ln\left(\frac{\pi M_i}{2m_e}\right). \quad (1.25)$$

В случае плазмы аргона $M_i = 40 \text{ а.е.м}$ и $V_{fl} \cong 5.8 k_B T_e / e$, где T_e – температура электронов в области около приэлектродного слоя. Распределение потенциала около нижнего электрода показано на рисунке 1.9. Из рисунка видно, что данное распределение соответствует случаю плавающего электрода с разностью потенциала порядка 14 В (с учетом значения температуры электронов 2.4 эВ около электрода).

Расчетный энергетический спектр ионов Ar^+ представлен на рисунке 1.10. Спектр имеет максимум на энергии, соответствующей разности потенциалов между плазмой и плавающим электродом. На рисунке виден вклад низкоэнергетических ионов в спектр, так как, несмотря на маленькое давление газа 10 мТорр, ширина слоя около электрода составляет порядка 2.4 см. Ионы испытывают со-

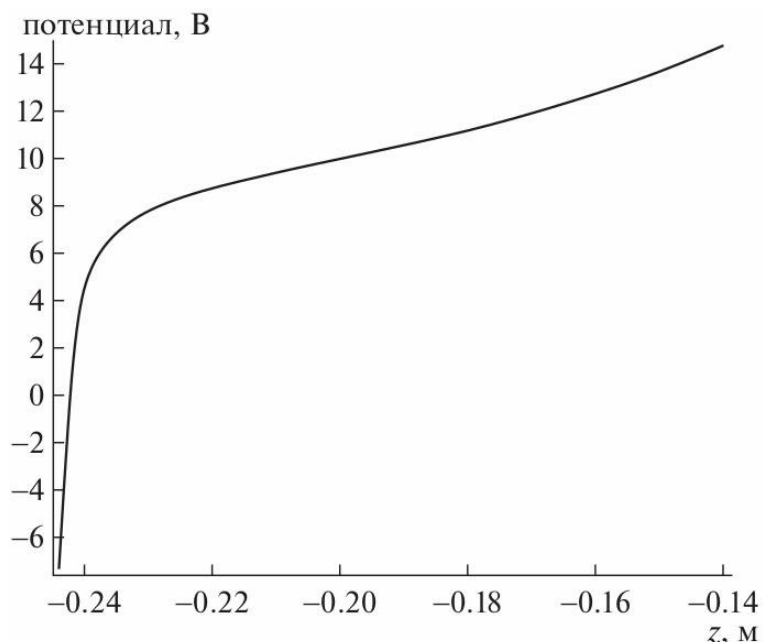


Рисунок 1.9 – Распределение потенциала электрического поля на оси разряда около электрода

ударения во время движения к электроду.

Для контроля энергетического спектра в экспериментальной системе на нижний электрод может подаваться также дополнительное переменное напряжение. Для описания такой системы фактически необходимо моделировать емкостный разряд в нижней камере. Такое моделирование требует хорошего разрешения по периоду приложенного ВЧ-напряжения. Стационарное решение может достигаться за тысячи периодов поля, и процесс решения требует гораздо большего времени (часы и даже дни, в зависимости от размеров моделируемой системы). Результаты расчетов в случае дополнительного ВЧ-напряжения на нижнем электроде приведены в следующем разделе данной главы.

Многие модели индукционного разряда не включают в себя отдельных уравнений для температуры и протока газа: температура предполагается постоянной, а проток не учитывается, как, например, в [26,29]. Тестовые расчеты, приведенные выше, показали, что даже в таком приближении можно получить результаты, согласующиеся с экспериментальными данными. Однако включение в модель разряда уравнений для температуры и скорости газа позволяет аккуратно учесть влияние разогрева газа и времени пребывания газа в разряде на скорости химических реак-

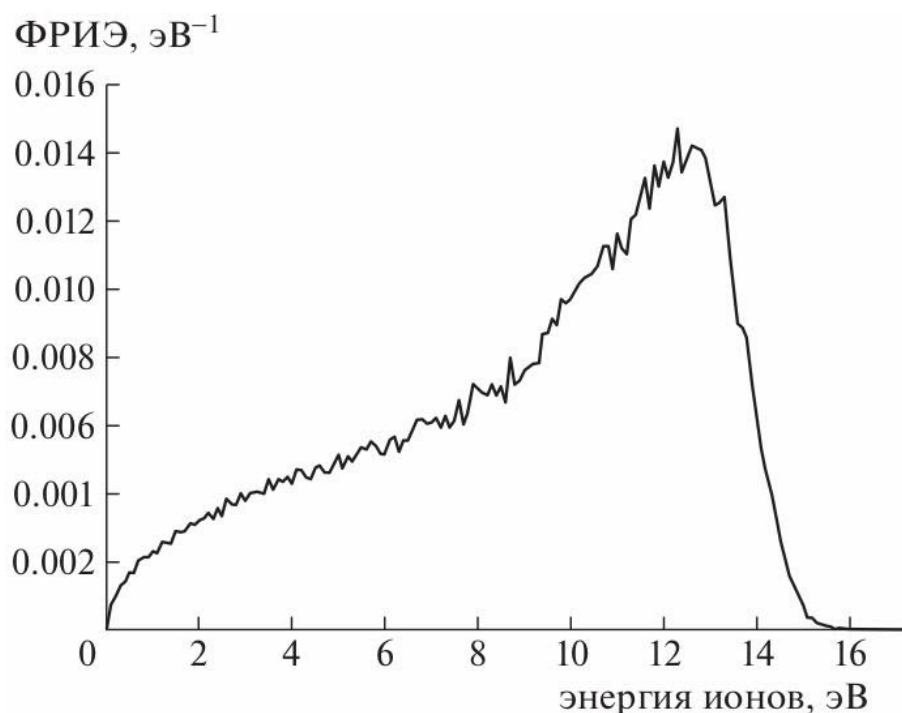


Рисунок 1.10 – Функция распределения ионов по энергии на плавающем электроде ций и параметры разряда. Это особенно важно при переходе от описания разрядов в инертном газе (в данной работе в аргоне) к описанию разрядов в смеси с молекулярными газами, такими как, например, кислород и хлор, активно используемыми в индукционных реакторах [158].

Далее представлены результаты по расчетам температуры газа в зависимости от вкладываемой мощности и зависимость параметров плазмы от величины расхода газа. Все расчеты проводились в геометрии установки [155], рассмотренной в ранее. Существуют различные варианты граничного условия для температуры: фиксированная температура стенки, теплоизолированная стенка (равенство нулю теплового потока), заданная температура (например, комнатная) на определенном расстоянии от внешней границы камеры. Выбор конкретного варианта зависит от экспериментальных условий. В работе [155] температура стенки не была зафиксирована, стенка также не была теплоизолирована. В таких условиях для точного сравнения с экспериментом необходимы экспериментальные данные по измерению температуры, например, стенок камеры. Приблизительные измерения показывают, что нижняя камера нагревается до температуры порядка 400 К. Поэтому сравнение в таблице 1.3 приведено для распределения температуры

в нижней камере, которое соответствует температуре 405 К на стенках (смотри рисунок 1.7).

После сравнения с имеющимися экспериментальными данными, которое показывает применимость модели для описания данной экспериментальной установки, было также изучено изменение параметров разряда при увеличении вкладываемой в разряд мощности. Зависимость температуры газа в центре разряда под катушкой от вложенной мощности в диапазоне от 100 до 1000 Вт представлена на рисунке 1.11.

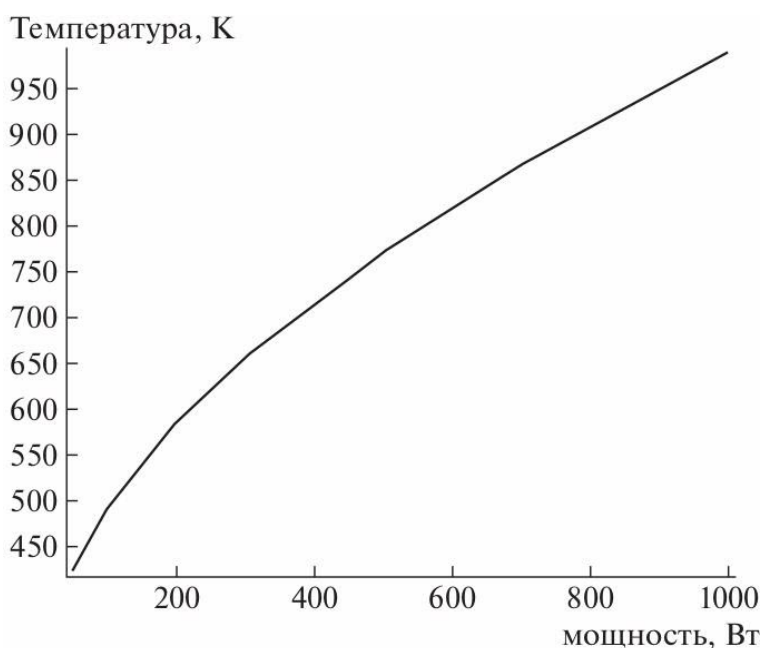


Рисунок 1.11 – Зависимость температуры газа в центре разряда от вложенной мощности

Из рисунка видно, что при увеличении мощности возможен значительный разогрев газа: до температуры порядка 1000 К при вложенной мощности 1000 Вт. При этом в условиях заданного давления соответственным образом уменьшается плотность нейтрального газа, а при расчете в разряде аргона с молекулярными добавками возможно изменение роли химических процессов, зависящих от температуры. Также были проведены расчеты с различными значениями расхода газа: от значения 3 ст. см³/мин, использованного в экспериментальных условиях [155], до 20 ст. см³/мин. При добавлении протока газа в модель давление в камере перестает быть постоянным в пространстве. Фактически значение давления задается

в месте, где газ выходит из камеры, а в остальном объеме рассчитывается исходя из системы уравнений. При этом появляется градиент давления в верхней камере. Для расхода 3 ст. см³/мин увеличение давления в верхней части камеры составляет до 10% от базового уровня. Изменение профиля концентрации плазмы на оси разряда в зависимости от величины расхода газа $Q = 0, 3, 20$ ст. см³/мин приведено на рисунке 1.12.

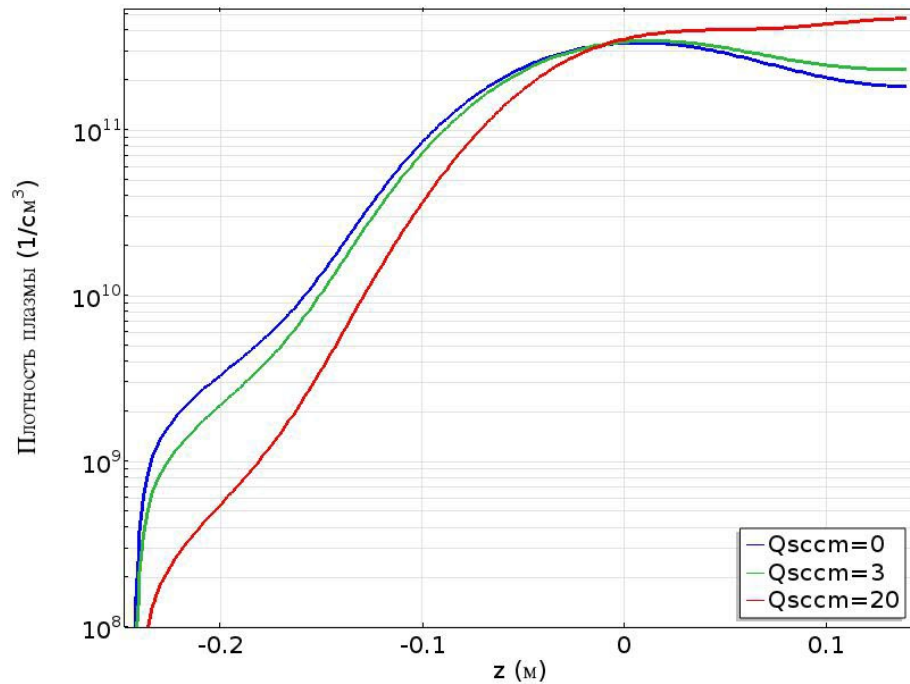


Рисунок 1.12 – Профиль концентрации электронов на оси ($r = 0$) в зависимости от величины расхода газа $Q = 0, 3, 20$ ст. см³/мин

С ростом расхода плотность плазмы становится больше в верхней части камеры вследствие увеличения давления и плотности нейтрального газа. При этом в нижней камере плотность плазмы уменьшается, так как расчеты производятся при одной фиксированной мощности. Изменение других параметров плазмы: температуры электронов T_e , потенциала плазмы V_{pl} , температуры газа T_{gas} , и плотности нейтрального газа N показано на рисунке 1.13.

Изменение данных параметров коррелирует с описанным выше градиентом давления. Учет протока газа особенно важен в случае моделирования разряда в смеси газов со сложной кинетикой нейтральных компонент (например, $Ar/O_2/Cl_2$), так как проток определяет время пребывания газа в разрядной области. Полученные результаты будут активно использованы при расчетах разрядов в Главах 3 и

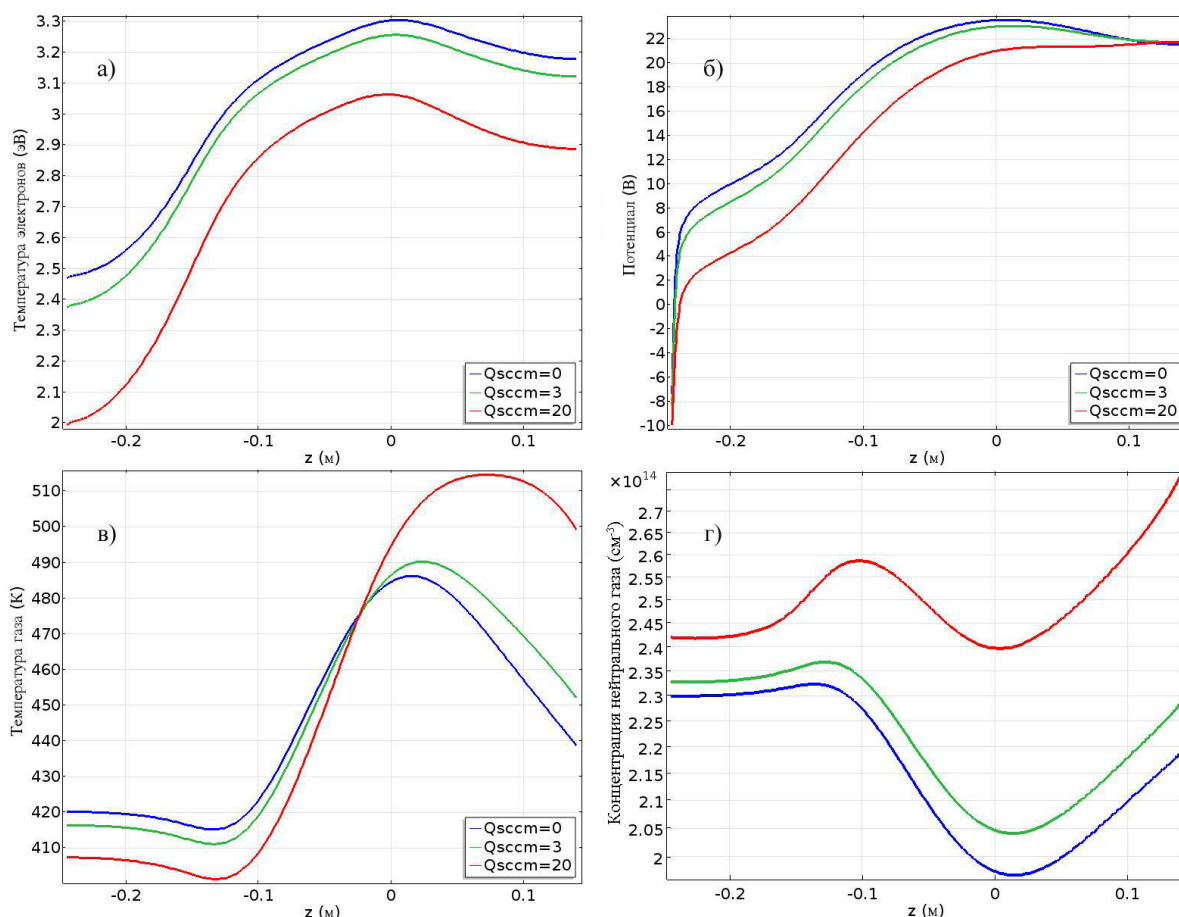


Рисунок 1.13 – Профили: температуры электронов (а), потенциала плазмы V_{pl} (б), температуры газа T_{gas} (в) и концентрации нейтрального газа N (г) на оси ($r = 0$) в зависимости от величины расхода газа $Q = 0, 3, 20$ ст. см³/мин

4.

1.3 Влияние дополнительного ВЧ напряжения на нижнем электроде на разряд в аргоне в двухкамерном реакторе

В данном разделе будет рассмотрено дальнейшее развитие гидродинамической модели индуктивно-связанного разряда в аргоне, а именно включение дополнительного ВЧ напряжения смещения на электроде в нижней камере. Все особенности предыдущих расчетов, такие как неоднородность температуры нейтрального газа и расчет потока нейтрального газа, также учтены при приведенных ниже расчетах. Для получения функции распределения энергии ионов (ФРИЭ) также использовалась кинетическая модель движения ионов в заданном электрическом поле с учетом столкновений ионов с нейтральными частицами методом

Монте-Карло.

Ниже будут приведены результаты моделирования индуктивно-связанного разряда в двухкамерной геометрии с ВЧ частотой смещения 12 МГц и амплитудой напряжения от 20 до 215 В. Камера, в геометрии которой проводились расчеты, описана в разделе 1.2 и использовалась в работе [155]. Давление в камере было задано 10 мТорр, а мощность, вложенная в разряд через катушки индуктора, была установлена на уровне 100 Вт.

Для добавления в расчет дополнительного ВЧ смещения на электрод в нижней камере, были проделаны следующие шаги. Сначала проводилось моделирование индукционного разряда без ВЧ смещения до достижения стационарного решения. Это занимает относительно небольшое количество реального времени (менее 10 минут на настольном ПК с Intel Core i7–8700). Затем на нижнем электроде включается ВЧ напряжение, и дальнейший расчет как емкостного, так и индукционного разрядов выполняются в течение примерно 200 периодов ВЧ, пока не будет достигнуто общее стационарное решение. Этот шаг занимает гораздо больше реального времени (около 6 часов).

В экспериментальных условиях работы [155] электрод в нижней камере был подключен к источнику ВЧ через внешнюю цепь с блокировочным конденсатором. При моделировании разряда внешний блокировочный конденсатор позволяет самосогласованно получать постоянное напряжение самосмещения V_{dc} на электроде, на который подается напряжение. V_{dc} формируется для достижения баланса потоков ионов на маленький по площади нагруженный электрод и на большой заземленный электрод (то есть на заземленные стенки нижней камеры). Следует отметить, что индукционный разряд с дополнительным ВЧ-смещением изучался без внешней цепи в работе [29], но тонкий диэлектрик, размещенный над электродом, работал как эффективный конденсатор. Также возможно получить постоянное напряжение самосмещения на нагруженном электроде из условия равенства потоков ионов к электродам, вручную изменяя V_{dc} во время моделирования, как это было сделано для асимметричного емкостного разряда в работе [36].

Результаты расчета отрицательного постоянного напряжения самосмеще-

ния V_{dc} , плотности плазмы n_e вблизи нижнего электрода и ширины плазменного слоя s_m в зависимости от ВЧ напряжения смещения, показаны в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Параметры индукционного разряда с дополнительным ВЧ смещением на нижнем электроде

V_{rf} , В	V_{dc} , В	n_e , 10^9 см^{-3}	s_m , см
23	-19.6	1.58	0.83
55.5	-47.2	1.65	1.41
86.7	-73.1	1.82	1.54
117	-98.8	2.09	1.67
162.6	-137	2.65	1.88
215	-180	3.6	2.11

Граница слоя определялась как точка в пространстве, где условие квазинейтральности ($n_i = n_e$) нарушается более чем на 5%.

В описанной геометрии реактора отношение площадей нагруженного и заземленного электродов в нижней камере равно 0.092. В этом случае на нагруженном электроде появится отрицательное V_{dc} , чтобы уравновесить потоки ионов. Энергия ионов на электроде (положение пика ФРИЭ на шкале энергий) определяется суммой V_{dc} и среднего за период ВЧ значения плазменного потенциала V_{pl} . Значение V_{dc} равно 0.83 от V_{rf} в случае теории Чайлда-Ленгмюра [36]. В наших условиях при моделировании отношение V_{dc}/V_{rf} варьируется от 0.85 при самом низком V_{rf} до 0.837 при $V_{rf} = 215$ В.

Концентрация электронов и электрический потенциал, усредненные по частоте смещения ВЧ для $V_{rf} = 215$ В, показаны на рисунках 1.14 и 1.15 соответственно.

Двумерные картинки показывают только часть нижней камеры таким образом, чтобы высокий градиент плотности плазмы из верхней камеры не размывал распределение вблизи нижнего электрода. Из картинок можно видеть область плазменного слоя вблизи нижнего электрода и градиенты плотности плазмы в нижней камере.

Распределения концентрации электронов, усредненные по периоду ВЧ, показаны на рисунке 1.16 как функция амплитуды смещения ВЧ. На этом рисунке

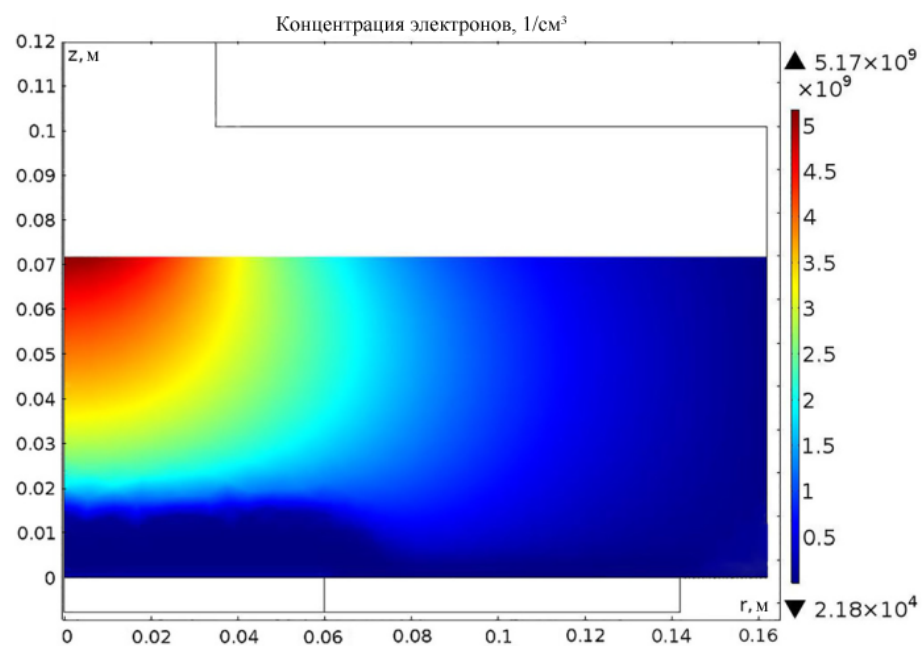


Рисунок 1.14 – Распределение концентрации электронов при $V_{\text{rf}}=215 \text{ В}$

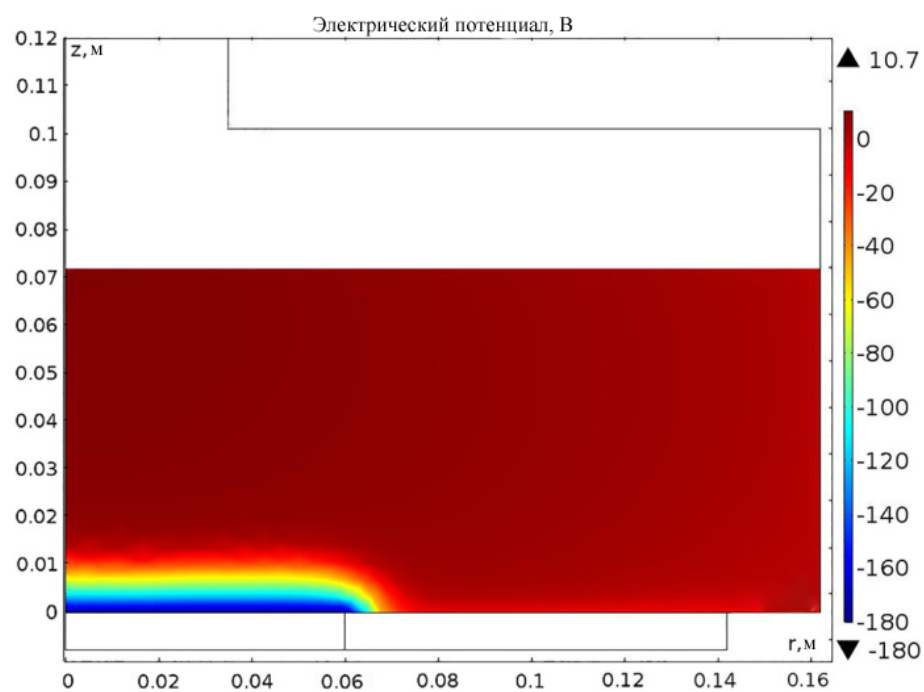


Рисунок 1.15 – Распределение электрического потенциала при $V_{\text{rf}}=215 \text{ В}$

показаны аксиальные профили плотности плазмы для двух радиальных расстояний: на оси разряда ($r = 0$) и при $r = 5.5$ см, где плазма касается нагруженного электрода с одной стороны и стенки заземленной камеры с другой стороны.

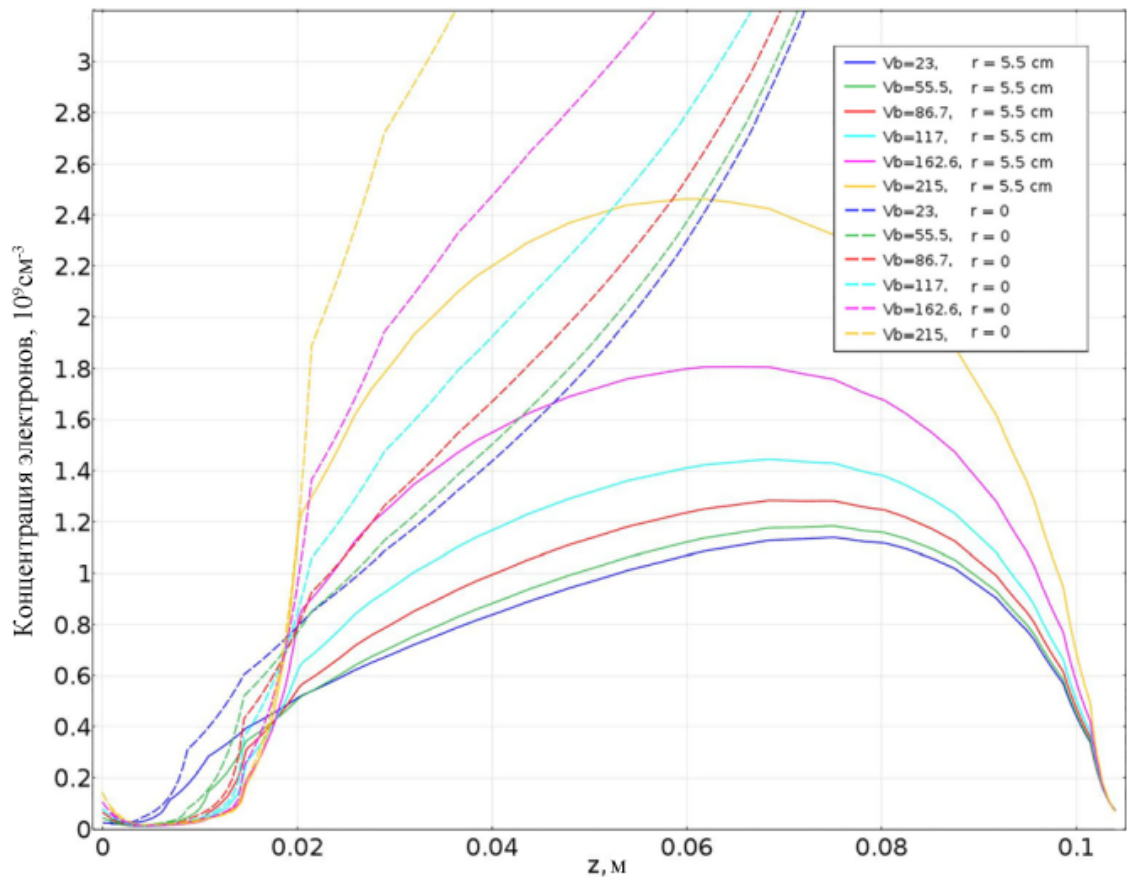


Рисунок 1.16 – Распределение электронной концентрации как функция амплитуды ВЧ смещения для $p = 10$ мТорр и мощности индуктора 100 Вт

Отдельно ВЧ-напряжение на нижнем электроде (без индукционного разряда в верхней камере) не создает плазму даже при 215 В. Емкостно связанная плазма не поджигается при давлении 10 мТорр и частоте 12 МГц. Однако, как видно из рисунка 1.16, когда плазма от индукционного разряда присутствует в нижней камере, создается дополнительная плотность плазмы при приложенном ВЧ смещении (порядка 10^9 см^{-3} для $V_{rf} = 215$ В). Эта дополнительная плотность плазмы размывается градиентом большой плотности плазмы из верхней камеры на оси разряда $r = 0$, но отчетливо видна при $r = 5,5$ см. Толщина плазменного слоя на заземленном и ВЧ нагруженном электродах не сильно отличается. Похожий результат был получен в работе [159]: даже в случае соотношения площадей нагруженного и заземленного электродов 0,05 отношение толщин плазменных слоев

было меньше 2.

На рисунке 1.17 показано сравнение численной и экспериментально измеренной [155] концентрации электронов в нижней камере в зависимости от амплитуды ВЧ смещения. Экспериментальные измерения и численные результаты сравнивались в точке на 4 см выше электрода на оси разряда, где в работе [155] располагался hairpin-зонд.

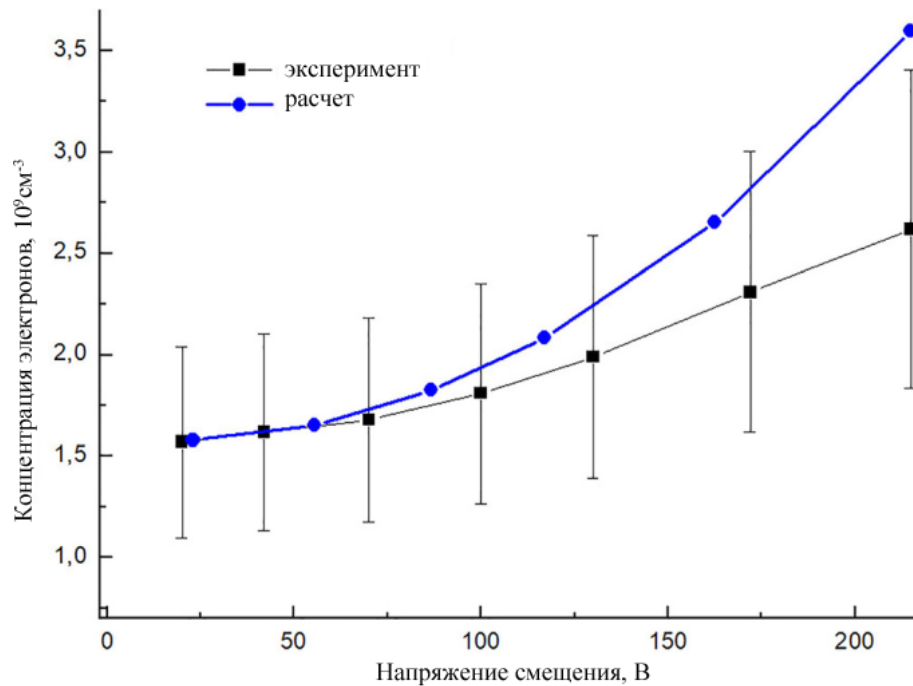


Рисунок 1.17 – Концентрация электронов в нижней камере (4 см над электродом) как функция амплитуды ВЧ смещения для $p = 10$ мТорр и входной мощности катушек 100 Вт. Сравнение численной модели и экспериментальных измерений hairpin-зондом

Из рисунка можно видеть хорошее согласие данных, хотя численно рассчитанная плотность плазмы немного быстрее увеличивается с амплитудой напряжения ВЧ смещения. Значения амплитуды ВЧ смещения для моделирования были выбраны таким образом, чтобы полученные значения V_{dc} соответствовали экспериментально измеренным в работе [155]. Важно отметить, что экспериментальные значения амплитуды напряжения ВЧ смещения, представленные в работе [155], отличаются из-за ошибок в процедуре измерения. Эта информация была получена непосредственно от авторов эксперимента из отдела ОМЭ НИИЯФ. Эти значения не соответствуют результатам работы [155], поскольку использовались

прямые измерения ФРИЭ, и в дальнейших работах оборудование для измерения напряжения ВЧ электрода было заменено на более точное.

Когда в нижней камере используется дополнительное ВЧ смещение, энергия ионов смещается в сторону более высоких значений пропорционально V_{rf} . Функции распределения ионов по энергиям в зависимости от напряжения ВЧ смещения показаны на рисунке 1.18.

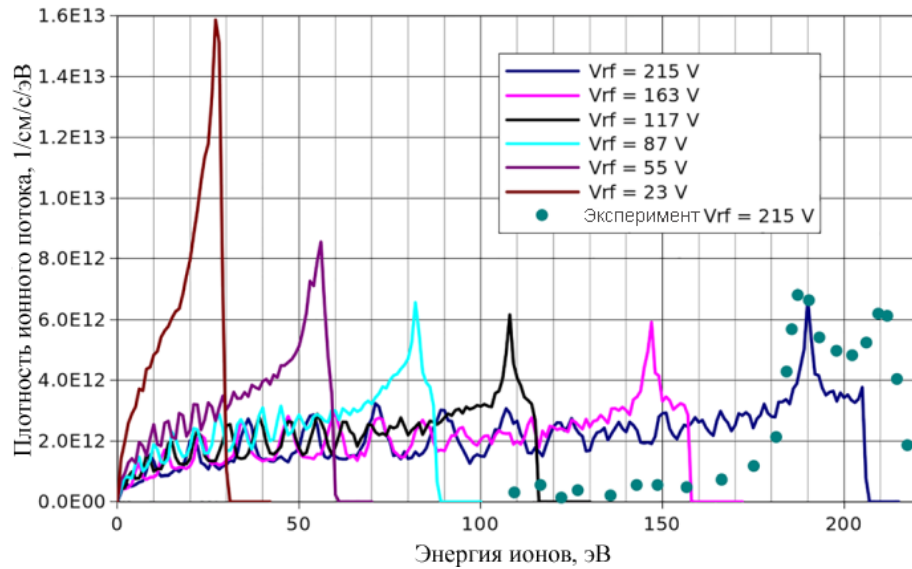


Рисунок 1.18 – ФРИЭ на нижнем электроде как функция амплитуды ВЧ смещения

Функции ФРИЭ нормированы на общий поток ионов на электрод. Экспериментальные измерения из работы [155] также показаны на этом рисунке для $V_{rf} = 215$ В. Из рисунка видно хорошее согласие между рассчитанными и измеренными значениями ФРИЭ при высоких значениях V_{rf} . При более низких напряжениях ВЧ смещения наблюдался небольшой сдвиг между экспериментальными и рассчитанными энергетическими спектрами. Этот сдвиг может быть вызван относительными ошибками в экспериментальном анализаторе энергии и разницей в рассчитанном и экспериментальном потенциалах плазмы.

Центр пика ФРИЭ определяется суммой V_{dc} и V_{pl} . Также наблюдается расщепление этого пика из-за модуляции ВЧ на частоте 12 МГц, что лучше видно при высоких значениях V_{rf} . В случае отсутствия напряжения смещения ФРИЭ на плавающем электроде имеет форму единичного пика (см. Раздел 1.2 и работу [1]). Пик расположен при значении $(V_{pl} - V_{fl})$, где V_{fl} — плавающий потенциал на

электроде. Это значение составляет около $V_{\text{fl}} \cong 5.8T_e$ для разряда в аргоне.

Низкоэнергетические ионы, образующиеся в результате столкновений, наблюдаются в расчетной ФРИЭ, как и в экспериментальных измерениях в работе [160] в той же геометрии. Длина свободного пробега ионов аргона составляет порядка 0.3 см при давлении 10 мТорр. Если учесть расчетную толщину слоя, то ионы должны претерпеть несколько столкновений с перезарядкой, прежде чем достигнуть электрода. Столкновения с перезарядкой отвечают за выраженные пики в ФРИЭ.

Выводы

В результате работы была построена и протестирована модель индукционного плазменного разряда в диффузионно-дрейфовом приближении. Проведены расчеты для разряда в аргоне для трех различных геометрий плазменных установок: простой цилиндрической геометрии [153], геометрии ГЕС [37] и геометрии с двумя камерами [155]. Результаты данных расчетов согласуются как с экспериментальными значениями, так и с другими численными моделями. В представленную в работе модель включены также уравнения для температуры и скорости нейтрального газа. Было показано, что учет этих физических процессов приближает результаты расчетов к экспериментально измеренным значениям в условиях сложной геометрии реактора [155]. Получены пространственные распределения плотности плазмы, температуры электронов и потенциала электрического поля. Проведен расчет температуры газа в зависимости от вложенной мощности. Приведено изменение параметров плазмы в зависимости от расхода газа. Модель индукционного разряда дополнена кинетической моделью движения ионов в заданном электрическом поле с учетом столкновений с нейтральными частицами методом Монте-Карло. Показан энергетический спектр ионов Ar^+ на плавающем электроде. Индукционный разряд вниз по потоку с дополнительным ВЧ-смещением был рассчитан для диапазона напряжений ВЧ-смещения 12 МГц. Показана роль ВЧ-смещения: изменяется не только энергия ионов на электро-

де, но немного увеличивается плотность плазмы в нижней камере. Расчетные значения плотности плазмы хорошо согласуются с экспериментальными измерениями при тех же условиях. На электроде с ВЧ смещением с помощью кинетической модели была получена ФРИЭ с использованием пространственно-временного распределения электрического поля из модели индукционного разряда и метода Монте-Карло для обработки столкновений ионов с атомами (как упругих, так и с перезарядкой). Пик ФРИЭ определяется в основном постоянным напряжением самосмещения, особенно при высоких напряжениях ВЧ-смещения, где получено хорошее согласие с экспериментально измеренными энергетическими спектрами. Построенная диффузионно-дрейфовая модель адекватно описывает плазменные характеристики в разрядах в аргоне и будет использована в последующих главах при дальнейшем исследовании плазмы индукционного разряда в молекулярных газах для вычисления потоков интересующих компонент плазмы на подложку.

Результаты, представленные в этой Главе, опубликованы в работах [A1,A2].

Глава 2. Влияние инерции и подвижности ионов на результаты расчетов в диффузионно-дрейфовых моделях

2.1 Расчет разряда в аргоне с полным уравнением сохранения импульса ионов

В данном Разделе описанная в предыдущей Главе 1 модель используется для описания разряда ICP с учетом полного уравнения сохранения импульса ионов в двух различных геометриях.

Первая — это цилиндрическая геометрия разряда с плоской катушкой наверху камеры, аналогичная описанной в работах [29,36,89]. Разрядная камера представляет из себя цилиндр радиусом 16.2 см и высотой 10.4 см. Антенна в форме плоской четырехвитковой катушки отделяется от камеры кварцевым стеклом толщиной 1.5 см. На рисунке 2.1 показана принципиальная схема этой установки.

Вторая модельная геометрия — это двухкамерный разряд ICP с плазмой вниз по потоку, использованная в работах [155,156,160]. Плазменный реактор состоит из двух частей: верхней камеры, в которой создается плазма индуктивного разряда, и нижней камеры с дополнительным электродом. Подробно эта установка рассмотрена в Главе 1, Разделах 1.2 и 1.3.

Частота, используемая для возбуждения индукционного разряда в обеих установках, составляет 13.56 МГц.

В уравнении закона сохранения импульса (ЗСИ) для ионов (1.5) левая часть состоит из слагаемых, связанных с инерцией. Если эти слагаемые приравнять к нулю, правая часть уравнения даст диффузионно-дрейфовое приближение (анало-



Рисунок 2.1 – Схема простой цилиндрической установки индукционного разряда

гично уравнению (1.4) для электронов). Из соотношения инерционных и неинерционных слагаемых в (1.5) можно получить критерий применимости диффузионно-дрейфового приближения. Мы можем записать это соотношение как в работе [40]:

$$\frac{v_{Bohm}}{v_{m,ion}L} \ll 1, \quad (2.1)$$

где $v_{Bohm} = \sqrt{eT_e/M_i}$ — скорость Бома для ионов, $v_{m,ion}$ — частота упругих соударений для ионов, а L — характерный размер разрядной области. Или в терминах давления нейтрального газа это можно записать следующим образом:

$$p \gg \sqrt{\frac{\pi T_i T_e}{9}} \frac{1}{L \sigma_{ion,N}}, \quad (2.2)$$

где $\sigma_{ion,N}$ — это столкновительное сечение процесса, который определяет транспортную частоту (сечение резонансной перезарядки в случае ионов Ar^+).

При $L = 10$ см мы получаем оценку $p > 100$ мТорр для возможности корректного использования диффузионно-дрейфового приближения.

В работе [1] диффузионно-дрейфовое приближение использовалось как для электронов, так и для ионов. Это приближение позволяет сэкономить значитель-

ное количество вычислительных ресурсов и сокращает время вычислений и при этом дает удовлетворительные результаты расчетов в определенных диапазонах параметров разряда. Однако в некоторых случаях инерционные слагаемые в уравнении ЗСИ для ионов могут играть значительно влиять на параметры плазмы. Например, оценки в работе [40] показывают, что в одномерной численной модели индукционного разряда с давлением газа ниже 100 мТорр инерция ионов играет существенную роль.

Гидродинамическая модель с полным уравнением ЗСИ для ионов тестировалась в сравнении с моделью емкостного разряда с использованием метода частиц в ячейках [41,42]. Исходя из результатов, приведенных в этих работах, расчеты хорошо согласуются друг с другом. При решении системы гидродинамических уравнений с полным уравнением ЗСИ для ионов квадратичный нелинейный член $\nabla (nmv)$ в уравнении импульса (1.5) требует гораздо большего времени вычислений, аккуратного задания сетки и дополнительных методов стабилизации. Поэтому для потока ионов чаще используется диффузионно-дрейфовое приближение.

Сначала проводились расчеты в цилиндрической геометрии (рисунок 2.1) с входной мощностью 500 Вт.

Результаты обоих расчетов в диффузионно-дрейфовом приближении и с полным уравнением ЗСИ для ионов показаны на рисунках 2.2–2.4. На рисунке 2.2 показаны профили концентрации ионов на оси симметрии (при $r = 0$). На рисунке 2.3 показаны профили электронной температуры, также на оси симметрии.

Концентрация ионов равна концентрации электронов (плазма квазинейтральна) везде, за исключением пристеночных и приэлектродных плазменных слоев.

На рисунке 2.4 показана относительная разность концентраций ионов в двух сценариях расчета для двух значений давления: 10 мТорр и 100 мТорр.

Эта относительная разность определяется как $(N_i^{i.m.} - N_i^{d.d.})/N_i^{d.d.}$, где $N_i^{i.m.}$ — концентрация ионов из модели с полным уравнением ЗСИ для ионов, а $N_i^{d.d.}$ — концентрация ионов из модели с диффузионно-дрейфовым приближением.

Видно, что в случае полного уравнения ЗСИ для ионов плотность плазмы

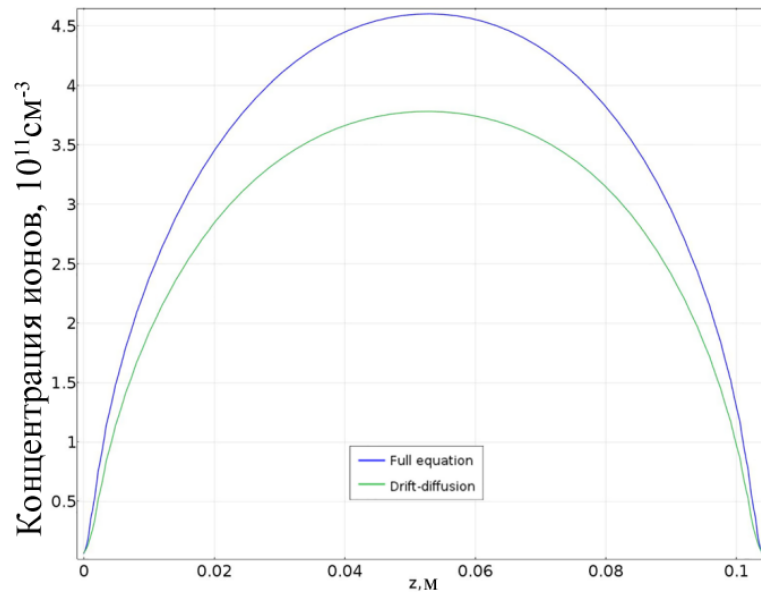


Рисунок 2.2 – Распределение концентрации ионов при $r = 0$ для $p = 10$ мТорр и входной мощности 500 Вт. Цилиндрическая геометрия

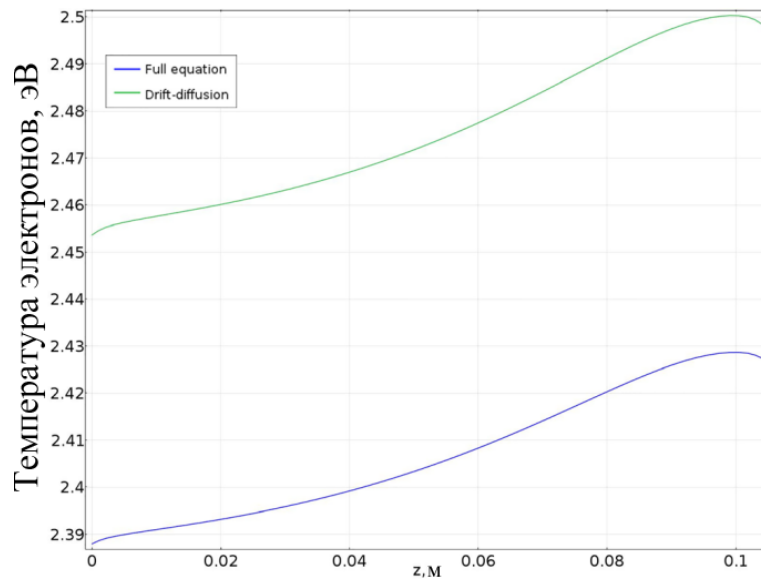


Рисунок 2.3 – Распределение температуры электронов при $r = 0$ для $p = 10$ мТорр и входной мощности 500 Вт. Цилиндрическая геометрия

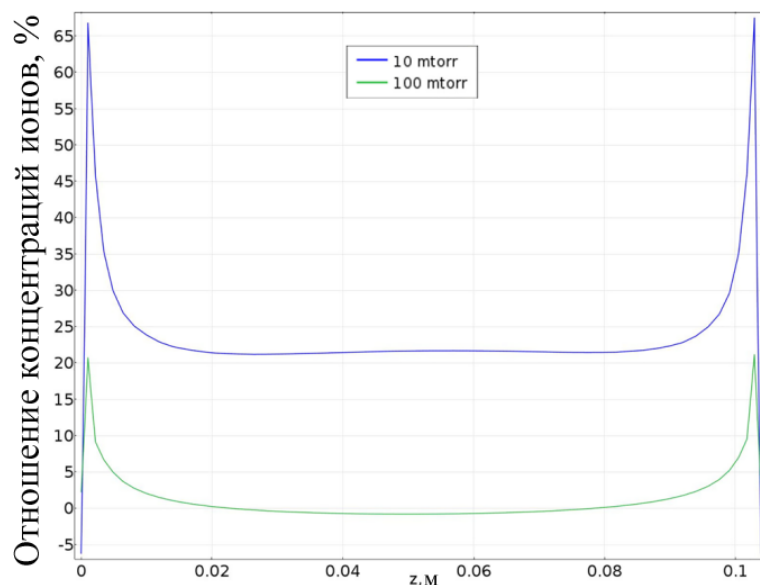


Рисунок 2.4 – Относительная разность концентрации ионов на оси симметрии для двух значений давления 10 и 100 мТорр и входной мощности 500 Вт. Цилиндрическая геометрия

увеличивается за счет ионной инерции, то есть ионы медленнее движутся к стенкам, и потери ионов на стенках в этом случае меньше. Увеличение плотности плазмы составляет около 22% в центре разряда и до 60% вблизи стенок разряда. Также температура электронов немного уменьшается в полной модели по сравнению с диффузионно-дрейфовым приближением. На рисунке 2.4 показано влияние инерции ионов с ростом давления. В соответствии с оценками (2.2) разница между диффузионно-дрейфовым приближением и моделью с полным уравнением ЗСИ для ионов при давлении газа 100 мТорр в центре разряда незначительна.

Далее был реализован подход расчета полного уравнения ЗСИ для ионов в двухкамерной геометрии (см. Главу 1, Раздел 1.2), и также были проведены расчеты и сравнение с диффузионно-дрейфовым приближением для входной мощности 100 Вт и давлений 10 и 100 мТорр.

Результаты для такой конфигурации с плазмой вниз по потоку показаны на рисунках 2.5–2.7. На рисунке 2.5 показан профиль аксиальной концентрации ионов при $r = 0$, а на рисунке 2.6 показан соответствующий профиль для электронной температуры.

В такой двухкамерной конфигурации существует большой градиент основных плазменных характеристик между верхней и нижней камерами. Максимум

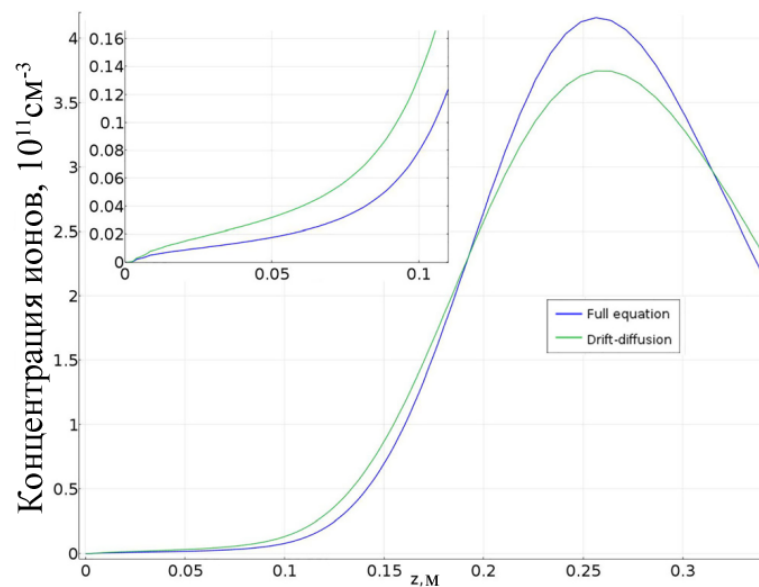


Рисунок 2.5 – Распределение концентрации ионов при $r = 0$ для $p = 10$ мТорр и входной мощности 100 Вт. Двухкамерная геометрия

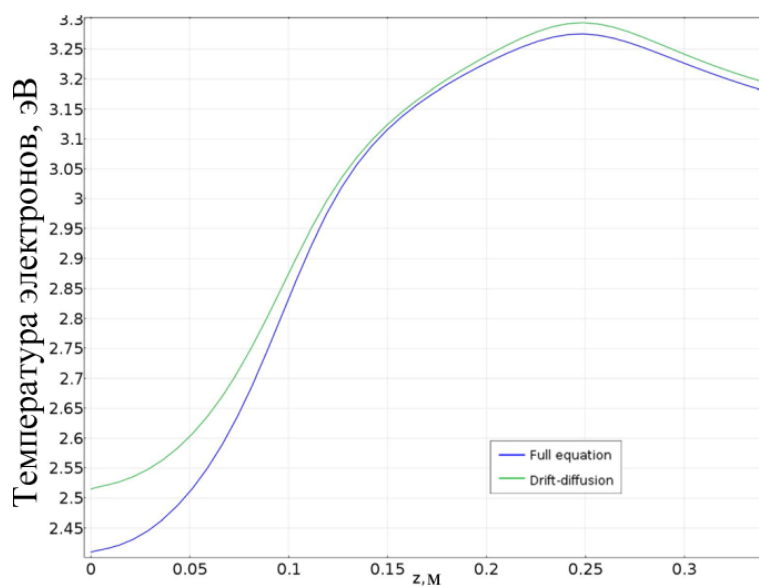


Рисунок 2.6 – Распределение температуры электронов при $r = 0$ для $p = 10$ мТорр и входной мощности 100 Вт. Двухкамерная геометрия

плотности плазмы находится на оси вблизи ВЧ-индуктора и составляет около $4 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Плотность плазмы уменьшается на два порядка (до 10^9 см^{-3}) вблизи электрода в нижней камере.

В предыдущем случае простой цилиндрической геометрии потоки ионов на стенке/электроде определяются максимумом (около $4.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$) в центре камеры. В двухкамерной геометрии потоки к электроду в нижней камере определяются плотностью плазмы порядка 10^9 см^{-3} . Это может быть полезно для аккуратной обработки образца или, наоборот, неприемлемо, если время необходимой обработки поверхности плазмой становится слишком большим. Поэтому в последнем случае предпочтительнее использовать цилиндрическую плоскую геометрию. При моделировании для получения потоков частиц в двухкамерной геометрии необходимо аккуратно описать профиль плотности плазмы с уменьшением на два порядка между двумя камерами.

Как видно из рисунка 2.5, добавление ионной инерции увеличивает плотность плазмы в области под катушками, как и в предыдущем случае в простой цилиндрической геометрии, но уменьшает ее в нижней камере. Ионы производятся в основном в верхней камере вблизи катушек. Их движение в нижнюю камеру происходит медленнее из-за инерционных членов, таким образом, концентрация ионов уменьшается в нижней камере. Температура электронов немного изменяется в соответствии с изменениями плотности плазмы.

На рисунке 2.7 показан аксиальный профиль относительной разности концентраций ионов для двух значений давления нейтрального газа 10 и 100 мТорр. Как и в простой цилиндрической геометрии, инерция ионов не играет существенной роли при давлении 100 мТорр. Однако при 10 мТорр относительная разность в плотности плазмы достигает более 10% в верхней камере и до 45% в нижней.

Моделирование с диффузионно-дрейфовым приближением широко используется в литературе. Моделирование с полным уравнением ЗСИ для ионов требует тщательной настройки вычислительной сетки, и получаемое в расчете решение менее стабильно из-за квадратично-нелинейного члена. Однако относительная погрешность из-за использования диффузионно-дрейфового приближения более

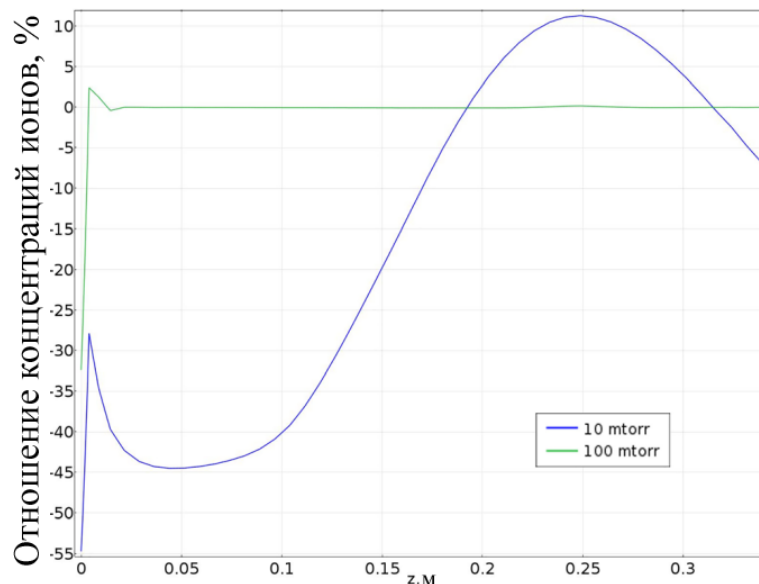


Рисунок 2.7 – Относительная разность концентрации ионов на оси симметрии для двух значений давления 10 и 100 мТорр и входной мощности 100 Вт. Двухкамерная геометрия

50%, показанная на рисунках 2.4 и 2.7 для часто используемого в индукционных разрядах давления 10 мТорр, указывает на необходимость решения полного уравнения ЗСИ для ионов с целью получения аккуратных значений потоков ионов при давлениях ниже 10 мТорр.

2.2 Способы задания подвижности ионов в гидродинамических моделях

При расчете плазменных разрядов с использованием гидродинамических моделей существует несколько способов задания подвижности ионов.

Первая из них — это задание функции приведенной подвижности $\mu_{i,N} = \mu_i N$ от приведенного электрического поля ($\mu_{i,N} = \mu_{i,N}(E/N)$). Такие функции возможно аппроксимировать из экспериментальных данных по дрейфовым скоростям или же при наличии сечений столкновений рассчитать кинетическим методом со столкновениями Монте-Карло. Это является наиболее предпочтительным способом, однако данные по дрейфовым экспериментам и сечениям столкновений для ионов зачастую отсутствуют в литературе для моделируемых газов, а тем более для их смесей.

Второй способ это — использовать приближение Dalgarno [161,162], который заключается в том, что потенциал взаимодействия считается поляризационным, а интегралы столкновений оцениваются приближенно. Тогда приведенные подвижности ионов можно рассчитывать через поляризуемость по формуле:

$$\mu_{i,N} = \frac{0.0438}{\sqrt{\alpha m_r}} \frac{2.69 \times 10^{25}}{n_N}, \quad (2.3)$$

где α — это поляризуемость иона, m_r — приведенная масса иона и нейтрального газа, n_N — концентрация нейтрального газа. Это часто используемое приближение, однако данных по поляризуемости ионов также крайне мало в литературе, например, для крупных фторуглеродных ионов таких данных найти не удалось.

По умолчанию в пакете COMSOL используется третий вариант с расчетом коэффициентов усредненной диффузии [147], а затем расчетом подвижности ионов через соотношение Эйнштейна. Такой подход требует знания параметров потенциалов Леннарда-Джонса для родительских молекул, однако они и так необходимы для расчета коэффициентов диффузии нейтральных компонент. И даже если они отсутствуют в литературе, то необходимо брать аналогичные для наиболее близких по смыслу молекул.

И четвертый доступный вариант — это задание постоянной величины неприведенной подвижности ионов во всем рассчитываемом объеме. Очень грубое приближение, которое может быть использовано только в крайних случаях.

Несмотря на критическую важность динамических характеристик ионов при расчете разрядов, в современных статьях практически не уделяется внимание способам задания подвижностей ионов. Даже в статьях по моделированию разрядов в аргоне зачастую этого не упоминается. В случае моделирования разрядов во фторуглеродных газах или в кислород-хлор содержащих смесях становится непонятно, как были получены результаты без этих данных, что затрудняет верификацию и повторяемость результатов.

Для показательного примера в данной диссертации была рассмотрена подвижность иона аргона в аргоне и влияние способов ее задания на результаты

расчетов. В более сложных случаях появляются ионы в несобственных газах, что делает невозможным задание функции приведенной подвижности от приведенного электрического поля из-за отсутствия экспериментальных данных. Данных по поляризуемости тоже крайне мало, так что остается только один вариант — расчет через коэффициенты усредненной диффузии. В случае аргона возможно реализовать все 3 варианта с хорошо изученными экспериментальными величинами.

В качестве функции от E/N были взяты экспериментальные точки [52] или, что то же самое, аппроксимация по формуле из [163]. Поляризуемость для иона Ar^+ была взята $1.1 \text{ \AA}^3$ [164]. Расчеты проводились в плоской геометрии, подробно описанной ранее, при типичных для индукционных разрядов условиях — 100 Вт и 10 мТорр.

На рисунке 2.8 приведены рассчитанные подвижности ионов вдоль оси z для трех случаев их задания: как функция от приведенного поля E/N , из коэффициента диффузии через соотношение Эйнштейна и с помощью формулы приближения Dalgarno.

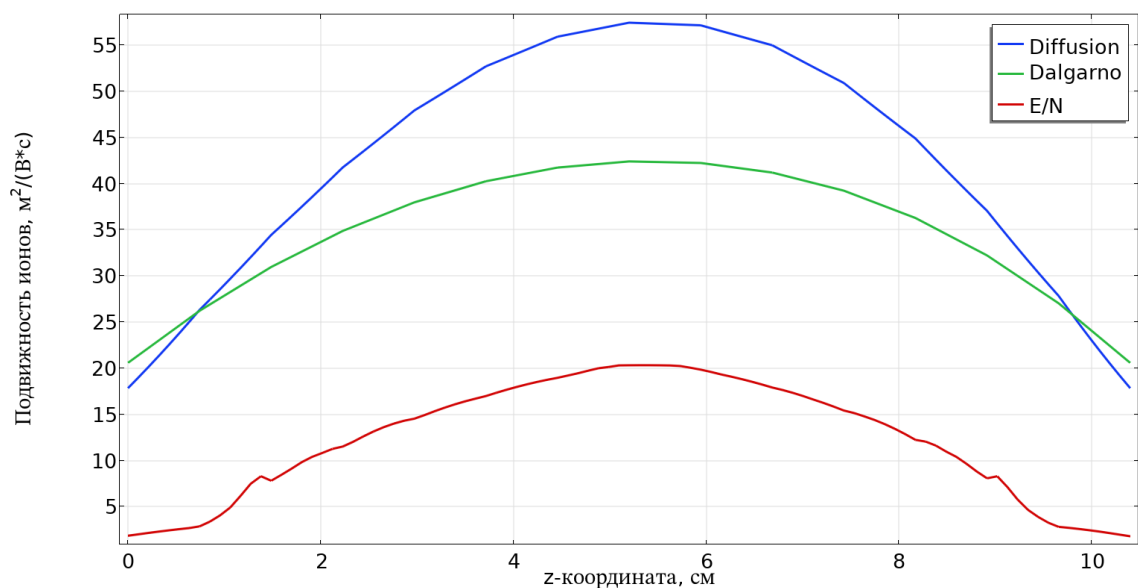


Рисунок 2.8 – Рассчитанные подвижности ионов вдоль оси z для трех случаев

Как видно из рисунка, значения в центре разряда отличаются в разы. Также есть отличия в градиентах у границ камеры. Это все влияет на распределения заряженных частиц (в случае с аргоном, $n_e = N_i^+$), что показано на рисунке 2.9.

Общий тренд заключается в том, что чем меньше подвижность, тем выше

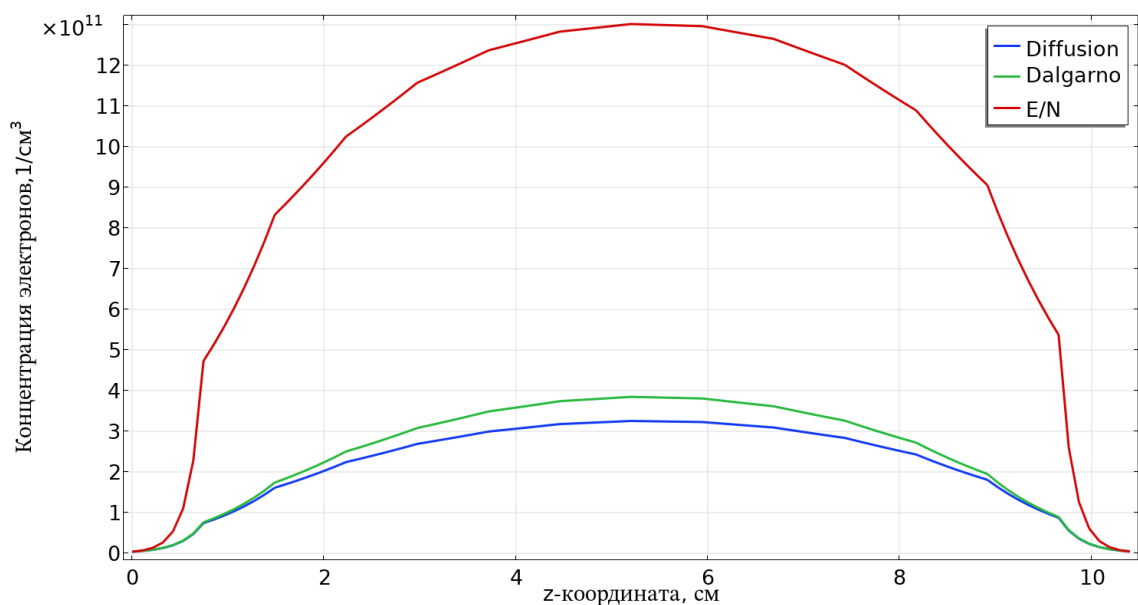


Рисунок 2.9 – Рассчитанные концентрации электронов вдоль оси z для трех случаев задания подвижности ионов

плотность плазмы. Самые высокие значения в центре разряда достигаются при задании подвижности ионов как функции от приведенного электрического поля E/N — $1.3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, что соответствует подвижности $20 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Это можно объяснить тем, что с маленькой подвижностью ионы медленнее уходят на стенки и, соответственно, рекомбинируют. Самое маленькое значение соответствует самой большой подвижности, заданной из коэффициента диффузии через соотношение Эйнштейна, которая обеспечивает быстрый уход и рекомбинацию на стенках. соответствующим образом изменяется и температура электронов, что показано на рисунке 2.10.

Так как в случаях задания подвижности ионов из коэффициента диффузии через соотношение Эйнштейна и с помощью формулы приближения Dalgarno концентрации электронов близки по значению друг к другу, то из температуры практически одинаковые. В случае задания как функции от приведенного поля E/N , концентрация электронов выше примерно в 3 раза, соответственно, изменяется и температура электронов, уменьшаясь 2.2–2.3 эВ.

Стоит отметить, что в случае с двухкамерными реакторами влияние подвижности ионов может оказаться еще больше. В верхней камере под катушками будет наблюдаться похожая картина, как описано выше, а в нижней камере наоборот,

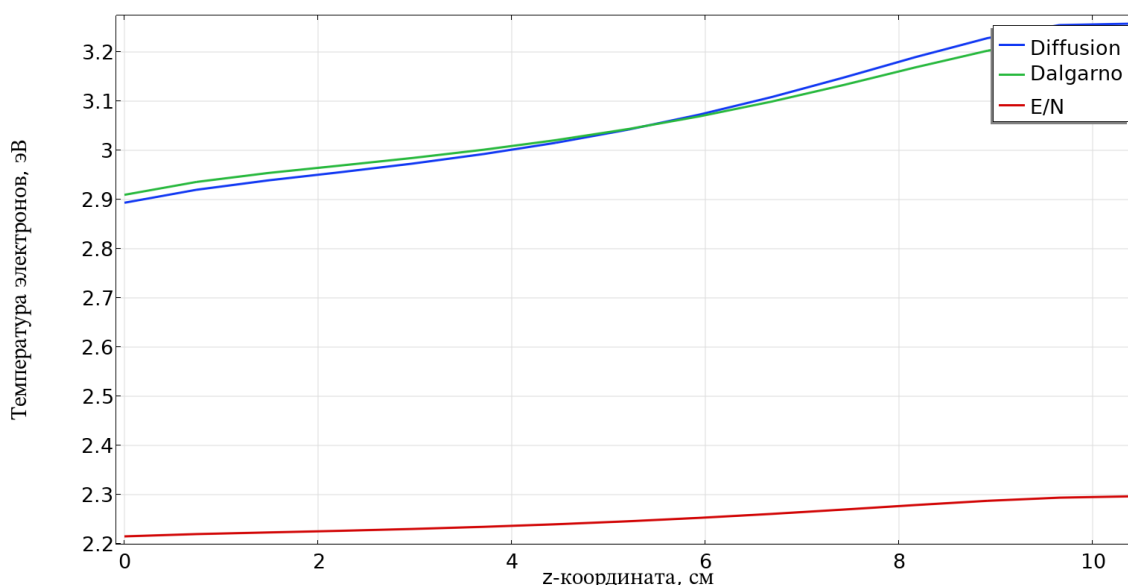


Рисунок 2.10 – Рассчитанные температуры электронов вдоль оси z для трех случаев задания подвижности ионов

чем меньше подвижность ионов, тем будет меньше плотность плазмы. Чем меньше подвижность, тем плазма хуже "выдавливается" из верхней камеры с катушкой.

Таким образом, данное исследование показало, что в настоящий момент не существует универсального способа задания подвижности ионов для моделирования индукционных разрядов. Несмотря на то что эта проблема затрагивает гораздо более широкий спектр задач по моделированию различных разрядов, она крайне мало освещается в современной научной литературе. За неимением выбора, далее в данной работе при моделировании смесей молекулярных газов использовался подход через расчет диффузии и соотношение Эйнштейна. Однако это означает, что в каждом конкретном случае, будь то новый экспериментальный или промышленный реактор, или отличающиеся входные параметры (давление, мощность индуктора), за счет изменения подвижности ионов в разумном диапазоне, можно получать результаты по плазменным характеристикам (в первую очередь концентрациям заряженных частиц) отличающиеся в разы. Все это требует дальнейшего изучения данной области, в том числе способов расчета подвижности ионов с помощью квантово-механических подходов, а также постановки надежных экспериментов для измерения подвижности ионов в зависимости от состава смеси газа.

Выводы

В рамках данной Главы были представлены результаты расчетов с использованием модели индукционного разряда, описанной в Главе 1, но с учетом полного уравнения ЗСИ для ионов. Показано сравнение с часто используемым диффузионно-дрейфовым приближением для различных геометрий установок и давлений газа. Моделирование с диффузионно-дрейфовым приближением широко используется в литературе. Моделирование с полным уравнением ЗСИ для ионов требует тщательной настройки вычислительной сетки, и получаемое в расчете решение менее стабильно из-за квадратично-нелинейного члена. Однако относительная разница в плотности плазмы для давления 10 мТорр может достигать 22% в центре разряда и до 65% вблизи стенки. Это указывает на необходимость решения полного уравнения ЗСИ для ионов с целью получения аккуратных значений потоков ионов при давлениях ниже 10 мТорр, при этом в диапазоне 10–100 мТорр диффузионно-дрейфовое приближение дает приемлемые результаты, что было показано в предыдущей Главе.

В данной Главе также продемонстрировано, что способ задания подвижности ионов является одним из ключевых факторов, определяющих результаты гидродинамического моделирования индукционных плазменных разрядов. На примере разряда в аргоне показано, что использование различных подходов приводит к кратным различиям в рассчитанных подвижностях и, как следствие, в распределениях концентраций заряженных частиц. Установлено, что меньшая подвижность ионов приводит к увеличению плотности плазмы за счёт замедленного ухода ионов на стенки, тогда как завышенные значения подвижности приводят к заниженным концентрациям заряженных частиц. Полученные результаты подчёркивают существующую проблему способа задания подвижностей ионов, особенно в случае молекулярных газов и газовых смесей, для которых экспериментальные данные по дрейфовым скоростям и поляризуемостям ионов практически отсутствуют. Показано, что даже в относительно простой системе, такой как аргон, выбор метода задания подвижности существенно влияет на итоговые плазмен-

ные параметры, а в более сложных двухкамерных реакторах это влияние может быть ещё более выраженным. В дальнейшем моделировании был использован подход задания подвижности ионов через коэффициенты диффузии и соотношение Эйнштейна, и полученные результаты следует рассматривать с учётом неопределённости, связанной с подвижностями ионов. Это указывает на необходимость дальнейших фундаментальных и экспериментальных исследований, направленных на получение надёжных данных по подвижности ионов и развитие более обоснованных методов их расчёта.

Результаты, приведенные в данной Главе, частично опубликованы в работах [A2,A4].

Глава 3. Индукционные разряды в Cl_2 и O_2 содержащих смесях

Целью данной Главы является построение и верификация набора электронных и химических реакций в тройной смеси $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$. Такая смесь активно используется в индустрии и исследованиях, например, для травления рутения (Ru). Было показано [23], что травление в смеси, в которой присутствует хлор, проходит на порядок быстрее, чем в бинарной смеси аргон + кислород. Однако до сих пор отсутствует подробное описание механизма, из-за которого получается такое различие в скорости травления. Для описания ключевых процессов данного явления была разработана двумерная модель индукционной плазмы в смеси $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$. Однако построение вышеупомянутой схемы реакций проводилось постепенно, начиная с чистых газов и бинарных смесей. В разделе 3.1 описаны результаты моделирования в чистом кислороде и его смеси с аргоном. В следующем разделе 3.2 — в чистом хлоре и его смеси с аргоном и, наконец, в разделе 3.3 — в тройной смеси. В ходе работы модели и схемы верифицировались как на экспериментальные данные из литературы, так и на данные, полученные в нашем отделе. Наиболее важные результаты верификации приведены в данной Главе.

3.1 Расчет разряда в кислороде и смеси кислород/аргон

Для моделирования разряда в чистом кислороде и его смеси с аргоном была использована полная гидродинамическая модель, описанная в Главе 1. Схема электронных реакций была взята из набора сечений Фелпса [165], а схема химических реакций была разработана ранее в ОМЭ [166]. Электронные реакции приведены в таблице 3.1, химические реакции — в таблице 3.2. Данная кинетическая схема для

молекулы O_2 включает в себя нейтральные частицы, такие как невозбужденная молекула и атом кислорода (O_2 , O), электронные возбуждения молекулы кислорода ($O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(H)$) и атома ($O(^1S)$, $O(^1D)$), и заряженные частицы, такие как положительные и отрицательные ионы молекулы кислорода и атома (O_2^+ , O_2^- , O^+ , O^-). $O_2(H)$ обозначает сумму электронных возбуждений более высоких уровней (состояния Герцберга) молекулы O_2 - $O_2(c^1\Sigma_u^-)$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$). Для краткости далее применены обозначения $O_2(a1d)$ и $O_2(b1s)$ для возбужденных состояний молекулы кислорода.

Таблица 3.1 – Список электронных реакций для разряда в кислороде

№	Реакция	Энергетический порог (эВ)	Ссылка
R1	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2$	Упругое	[165]
R2	$e + O_2 \Rightarrow O^- + O$	-	[165]
R3	$e + O_2 \Rightarrow e + O_2$	Вращат. уровни 0.02	[165]
R4	$e + O_2 \rightleftharpoons e + O_2(a1d)$	0.977	[165]
R5	$e + O_2 \rightleftharpoons e + O_2(b1s)$	1.627	[165]
R6	$e + O_2 \rightleftharpoons e + O_2(H)$	4.5	[165]
R7	$e + O_2 \Rightarrow e + O + O$	6	[165]
R8	$e + O_2 \Rightarrow e + O + O(^1D)$	8.4	[165]
R9	$e + O_2 \Rightarrow e + O + O(^1S)$	9.97	[165]
R10	$e + O_2 \Rightarrow 2e + O_2^+$	12.06	[165]
R11	$e + O_2(a1d) \Rightarrow e + O_2(b1s)$	0.5	[167]
R12	$e + O_2(a1d) \Rightarrow e + 2O$	5	[165]
R13	$e + O_2(a1d) \Rightarrow e + O + O(^1D)$	7.4	[165]
R14	$e + O_2(b1s) \Rightarrow e + 2O$	4.08	[165]
R15	$e + O_2(b1s) \Rightarrow e + O + O(^1D)$	6.94	[165]
R16	$e + O_2(a1d) \Rightarrow O + O^-$	-	[168]
R17	$e + O_2(b1s) \Rightarrow O + O^-$	-	[168]
R18	$e + O_2(H) \Rightarrow O + O^-$	-	[165]

Продолжение таблицы 3.1

№	Реакция	Энергетический порог (эВ)	Ссылка
R19	$e + O(^1D) \Rightarrow 2e + O^+$	11.65	[165]
R20	$e + O_2(a1d) \Rightarrow 2e + O_2^+$	11.08	[169]
R21	$e + O_2(b1s) \Rightarrow 2e + O_2^+$	10.43	[169]
R22	$e + O_2 \Rightarrow 2e + O + O^+$	21	[170]
R23	$e + O \Rightarrow e + O$	Упругое	[165]
R24	$e + O \rightleftharpoons e + O(^1D)$	1.968	[165]
R25	$e + O \rightleftharpoons e + O(^1S)$	4.192	[165]
R26	$e + O \Rightarrow 2e + O^+$	13.618	[165]
R27	$e + O^- \Rightarrow 2e + O$	5.5	[169]

Таблица 3.2 – Список химических реакций для разряда в кислороде. T_e – температура электронов в эВ, T_g , T_i – температуры газа и ионов в К

№	Реакция	Скорость (m^3/c или m^6/c)	Ссылка
R1	$e + O_2 + O_2 \Rightarrow O_2^- + O_2$	$1.4 \times 10^{-41} (300/T_e) e^{-600/T_e}$	[171]
R2	$e + O_2^+ \Rightarrow O + O$	$2 \times 10^{-13} (300/T_e)$	[171]
R3	$e + O_2^+ \Rightarrow O + O(^1D)$	$1.95 \times 10^{-13} (300/T_e)^{0.7}$	[172]
R4	$O_2(a1d) + O_2 \Rightarrow 2O_2$	$2.2 \times 10^{-24} (T_g/300)^{0.8}$	[171]
R5	$O_2(a1d) + O \Rightarrow O_2 + O$	7×10^{-22}	[171]
R6	$O_2(b1s) + O_2 \Rightarrow 2O_2$	$7.4 \times 10^{-23} T_g^{0.5} e^{-1104/T_g}$	[173]
R7	$O_2(b1s) + O \Rightarrow O_2 + O$	8×10^{-20}	[174]
R8	$O_2(H) + O_2 \Rightarrow 2O_2$	2×10^{-19}	[95]
R9	$O(^1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2$	$6.4 \times 10^{-18} e^{67/T_g}$	[175]
R10	$O(^1D) + O \Rightarrow 2O$	8×10^{-18}	[176]
R11	$O(^1S) + O_2 \Rightarrow O + O_2$	$4.3 \times 10^{-18} e^{-850/T_g}$	[171]
R12	$O(^1S) + O \Rightarrow 2O$	$5 \times 10^{-17} e^{-300/T_g}$	[174]
R13	$O + O + O_2 \Rightarrow 2O_2$	$3.34 \times 10^{-42} T_g^{-1} e^{-170/T_g}$	[172]
R14	$O + O + O \Rightarrow O + O_2$	$3.6 \times 10^{-44} T_g^{-0.63}$	[176]

Продолжение таблицы 3.2

№	Реакция	Скорость (м ³ /с или м ⁶ /с)	Ссылка
R15	$O^+ + O_2 \Rightarrow O + O_2^+$	$2 \times 10^{-17} (T_g/300)^{-0.5}$	[176]
R16	$O^- + O \Rightarrow O_2 + e$	1.9×10^{-16}	[177]
R17	$O^- + O_2 \Rightarrow O + O_2^-$	2.5×10^{-20}	[178]
R18	$O^- + O^+ \Rightarrow 2O$	2.7×10^{-13}	[179]
R19	$O^- + O_2^+ \Rightarrow 3O$	$2.6 \times 10^{-14} (T_i/300)^{-0.44}$	[95]
R20	$O_2^- + O_2^+ \Rightarrow 2O_2$	$4 \times 10^{-13} (T_i/300)^{-0.5}$	[95]
R21	$O_2^- + O^+ \Rightarrow O_2 + O$	$4 \times 10^{-13} (T_i/300)^{-0.5}$	[95]
R22	$O_2^+ + O^- \Rightarrow O_2 + O$	$9.6 \times 10^{-14} (T_i/300)^{-0.5}$	[172]
R23	$O_2(a1d) + O^- \Rightarrow O_2 + O + e$	1.5×10^{-16}	[172]
R24	$O_2(b1s) + O^- \Rightarrow O_2 + O + e$	6.9×10^{-16}	[172]
R25	$O(^1S) + O \Rightarrow O(^1D) + O$	$5 \times 10^{-17} e^{-300/T_g}$	[174]
R26	$O(^1D) + O_2 \Rightarrow O_2(b1s) + O$	$2.56 \times 10^{-17} e^{-67/T_g}$	[180]
R27	$O(^1D) + O_2 \Rightarrow O_2(a1d) + O$	1×10^{-18}	[172]
R28	$O(^1S) + O_2(a1d) \Rightarrow O_2(b1s) + O(^1D)$	2.9×10^{-17}	[176]
R29	$O(^1S) + O_2(a1d) \Rightarrow O_2(H) + O$	1.1×10^{-16}	[176]
R30	$O(^1S) + O_2(a1d) \Rightarrow 3O$	3.2×10^{-17}	[176]

Основываясь на данных, указанных в работе [77] и согласно экспериментальным исследованиям [86], функцию распределения электронов по энергиям в исследуемых диапазонах давления (50 мТорр) и вкладываемой в разряд мощности (100–500 Вт) можно приближенно считать максвелловской. Таким образом, скорости приведенных в таблице 3.1 электронных реакций получались путем свертки сечений с максвелловским распределением. Для тестирования модели на имеющиеся в литературе данные были проведены расчеты в простой цилиндрической геометрии, используемой в работе [77]. Верхняя антенна представляет собой плоскую катушку, изготовленную из медной трубки диаметром 6 мм, которая лежит на кварцевом окне толщиной 21 мм (диаметром 200 мм). Нижний электрод диа-

метром 200 мм и вакуумная камера из нержавеющей стали были заземлены. Зазор между кварцевым окном и нижним электродом составлял 85 мм. В работе [77] приведены экспериментальные и расчетные данные по температуре нейтрального газа, а также указана скорость протока – 40 ст. см³/мин. На рисунке 3.1 приведено сравнение результатов расчета с данными из [77].

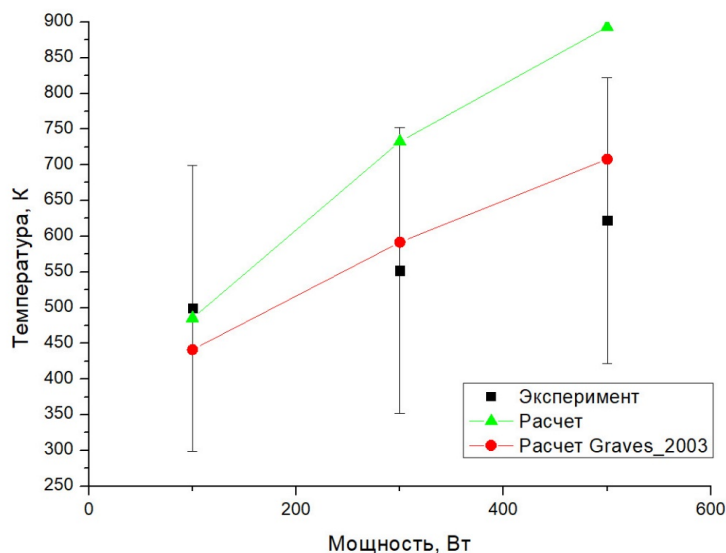


Рисунок 3.1 – Температура нейтрального газа в зависимости от мощности при давлении 50 мТорр

Важным параметром, определяющим степень диссоциации, является коэффициент рекомбинации атомов О на стенках. Эта величина зависит от давления газа, температуры и материала поверхности. В работе [90] проведен подробный обзор значений коэффициентов рекомбинации, встречающихся в литературе в различных интервалах по давлению. На основании этого обзора были выбраны значения 0.5 на стальных поверхностях и 0.05 на кварце.

Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными и расчетными данными из [77]. На рисунках 3.2 и 3.3 приведены отношения концентраций O_2^+ / O^+ и O_2 / O в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд для давления 50 мТорр.

Из рисунка 3.2 видно качественное согласие с экспериментальными данными и хорошее согласие с расчетом. Степень диссоциации на рисунке 3.3 хорошо согласуется с экспериментом, особенно при больших мощностях.

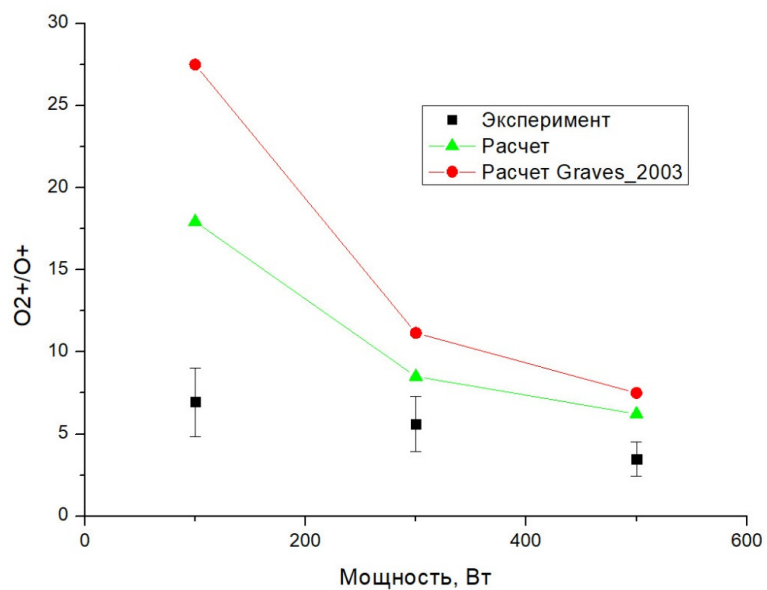


Рисунок 3.2 – Отношение O_2^+/O^+ в зависимости от мощности при давлении 50 мТорр

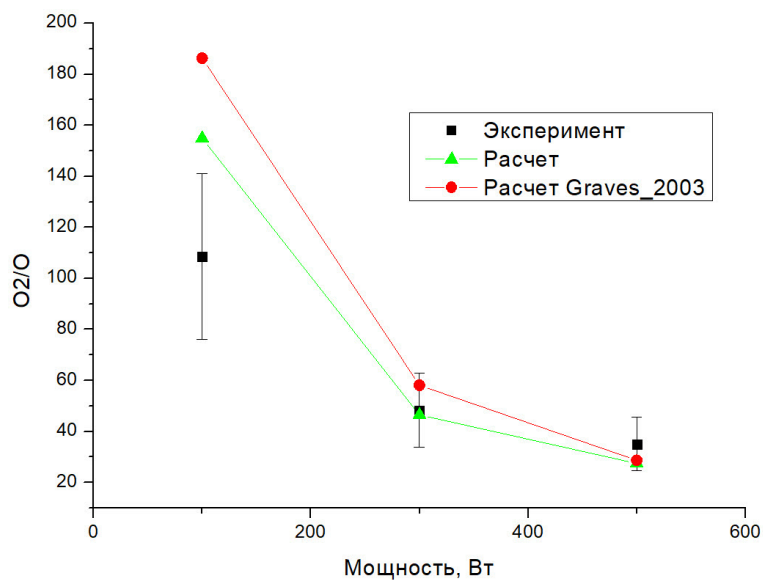


Рисунок 3.3 – Отношение O_2/O в зависимости от мощности при давлении 50 мТорр

На рисунках 3.4 и 3.5 изображены концентрация и температура электронов в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд для давления 50 мТорр. Расчет этих параметров хорошо согласуется с экспериментом.

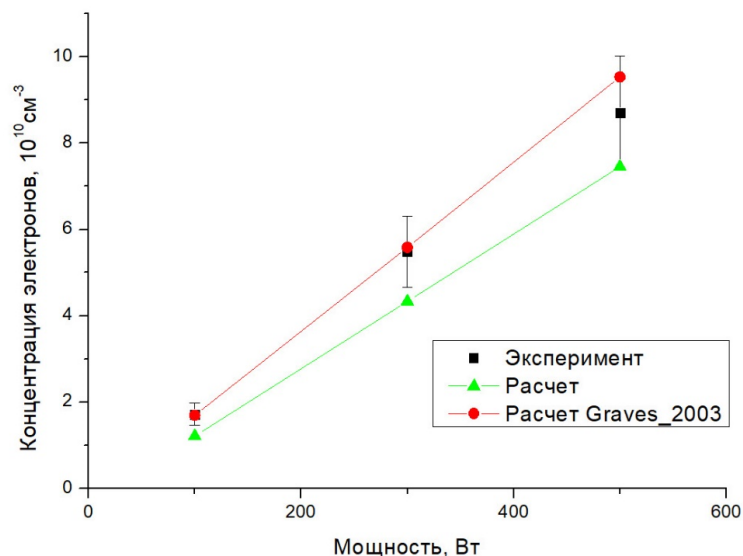


Рисунок 3.4 – Концентрация электронов в зависимости от мощности при давлении 50 мТорр

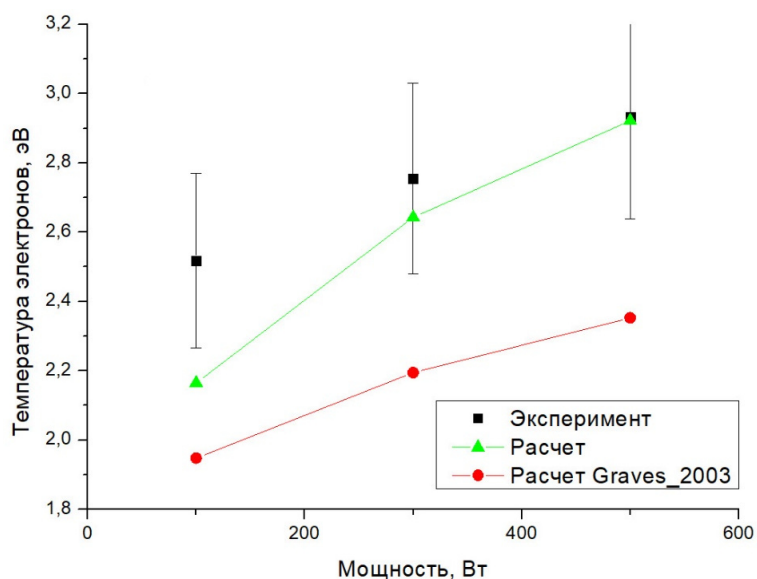


Рисунок 3.5 – Температура электронов в зависимости от мощности при давлении 50 мТорр

Таким образом, построенная модель адекватно описывает индукционный разряд в кислороде в исследуемых диапазонах параметров.

Далее были проведены расчеты в смеси с аргоном. Для этого в кинетическую схему, помимо реакций для аргона и кислорода, были добавлены реакции

между двумя различными элементами (Ar и O). Дополнительная схема приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Список дополнительных реакций для разряда в смеси O₂/Ar

№	Реакция	Скорость (м ³ /с или м ⁶ /с)	Ссылка
R1	$O_2 + Ar^+ \Rightarrow Ar + O_2^+$	1.1×10^{-16}	[181]
R2	$O_2(a1d) + Ar^+ \Rightarrow Ar + O_2^+$	1.1×10^{-16}	[23]
R3	$O_2(b1s) + Ar^+ \Rightarrow Ar + O_2^+$	1.1×10^{-16}	[23]
R4	$O + Ar^+ \Rightarrow Ar + O^+$	5×10^{-16}	[23]
R5	$O(^1D) + Ar^+ \Rightarrow Ar + O^+$	1.1×10^{-16}	[23]
R6	$O(^1S) + Ar^+ \Rightarrow Ar + O^+$	1.1×10^{-16}	[23]
R7	$O^- + Ar^+ \Rightarrow Ar + O$	2.7×10^{-13}	[182]
R8	$O_2^- + Ar^+ \Rightarrow Ar + O_2$	1×10^{-13}	[183]
R9	$O_2^- + Ar^+ \Rightarrow Ar + O + O$	1×10^{-13}	[183]
R10	$O(^1S) + Ar^* \Rightarrow e + Ar + O^+$	1.2×10^{-15}	[173]
R11	$O_2 + Ar^* \Rightarrow Ar + O + O$	5.8×10^{-17}	[184]
R12	$O + O + Ar \Rightarrow Ar + O_2$	9.26×10^{-46}	[177]
R13	$O_2 + Ar^* \Rightarrow Ar + O_2$	1.12×10^{-15}	[184]
R14	$O + Ar^* \Rightarrow O + Ar$	8.1×10^{-18}	[184]

В качестве тестовых результатов в смеси O₂/Ar были выбраны работы из группы профессора Грейвса [23,185]. В работах представлены зависимости плазменных величин от давления, и ионный поток на стенку камеры в трех составах смеси Ar/O₂.

Ионный поток на обрабатываемую поверхность является важнейшей величиной, определяющей скорость протекающих процессов. Ионы активируют процессы, которым необходима энергия для преодоления порога, также чрезмерно энергетические ионы могут вносить дефекты на поверхности и в толще обрабатываемой пленки или подложки. Поэтому ионный поток необходимо аккуратно контролировать как по величине, так и по энергетическому спектру. Отнорми-

рованная на полный ионный поток модель плазменного разряда может помочь определить элементный состав ионов в сложных газах и смесях, что, в свою очередь, необходимо для выявления механизмов, протекающих на поверхности во время обработки материала.

В работе [185] приведены данные для полного ионного потока на стенку камеры в зависимости от состава смеси, измеренные с помощью зонда ионного тока. Моделирование проводилось согласно условиям, указанным в статье (давление 10 мТорр, мощность 70 Вт) в стандартной геометрии камеры группы профессора Грейвса, описанной ранее в данном разделе. Результаты моделирования в сравнении с экспериментальными данными приведены на рисунке 3.6.

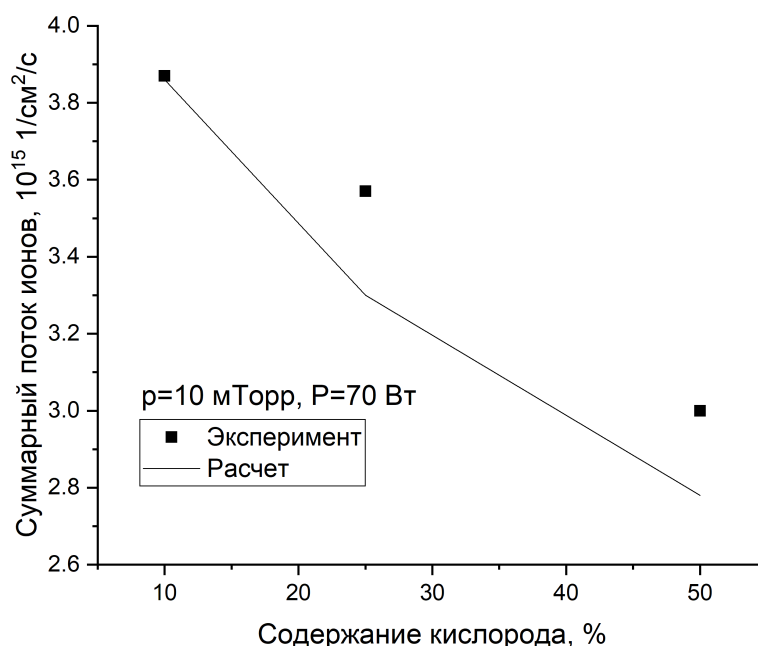


Рисунок 3.6 – Ионный поток на стенку камеры в зависимости от состава смеси. Моделирование и эксперимент

В статье приведены данные только для смесей с содержанием кислорода до 50%. В этом диапазоне моделирование дает хорошее согласие с экспериментом. В статье [23] приведены данные для полного ионного потока на стенку для смеси 37% O_2 и 63% Ar в зависимости от давления. Результаты моделирования для этих экспериментальных измерений приведены на рисунке 3.7.

В зависимости от давления также наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными. На рисунке изображены результаты моделирования,

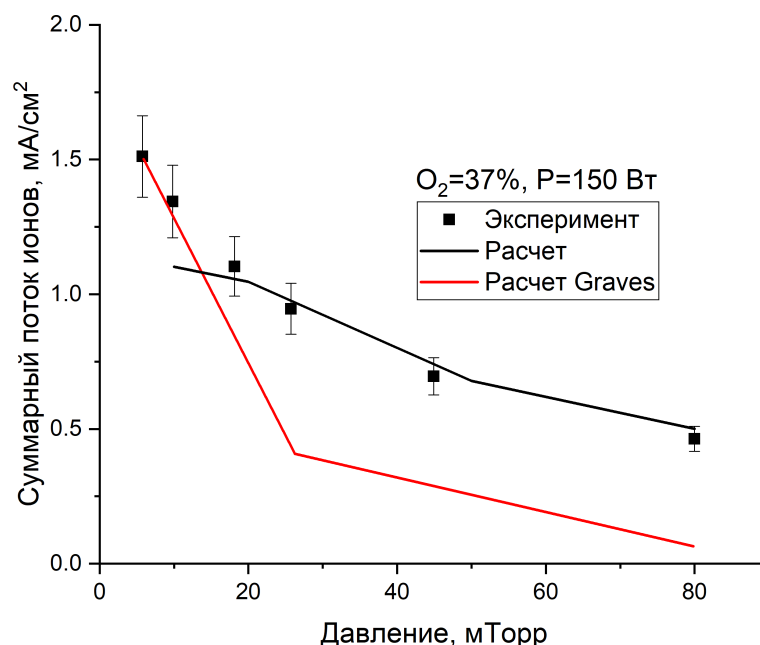


Рисунок 3.7 – Ионный поток на стенку камеры в зависимости от давления. Моделирование и эксперимент

приведенные в статье [23], которые качественно тоже согласуются с экспериментом. Однако моделирование, проведенное в рамках данной работы, количественно дает ионный поток, более близкий к экспериментальному при давлении больше 20 мТорр. В оригинальной статье эти данные приведены в другом масштабе оси ординат, однако отличие для давления порядка 20 мТорр составляет более двух раз. Это отличие можно объяснить более отлаженной схемой электронных и химических реакций в кислороде, которая была собрана в отделе ОМЭ.

Приблизительно такая же картина наблюдается на рисунке 3.8 при сравнении результатов моделирования и эксперимента по абсолютной концентрации атомов кислорода, измеренной с помощью масс-спектрометра по энергии появления.

Моделирование, проведенное в рамках данной работы, дает лучшее согласие с экспериментальными данными при давлениях до 45 мТорр, а количественное отличие данных из работы [23] достигает более двух раз. Здесь, однако, стоит отметить, что при моделировании концентрация атомов кислорода у стенки очень чувствительна к коэффициенту гибели на стенке (далее для краткости γ_O). Следуя работе [86] авторы задают для стальных стенок (большая часть моделируемой

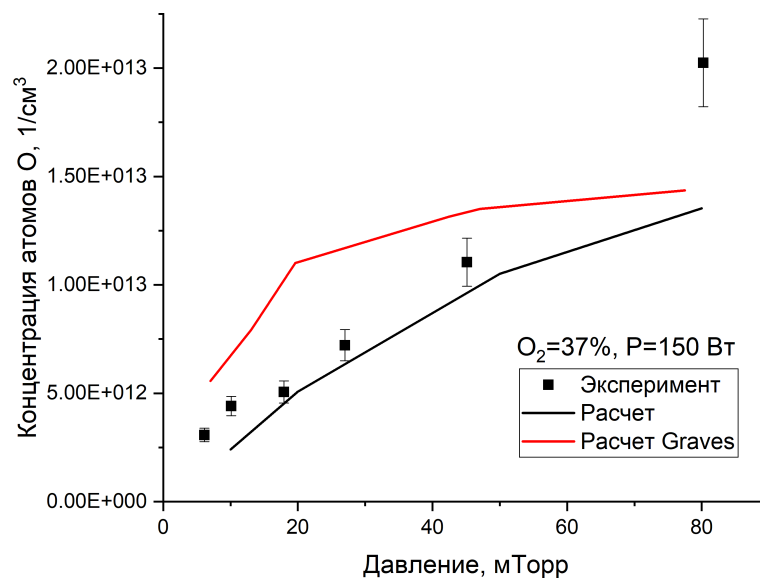


Рисунок 3.8 – Абсолютная концентрация атомов кислорода в зависимости от давления. Моделирование и эксперимент

поверхности) $\gamma_O=0.3$, однако для тройной смеси изменяют его до 0.6. В данной работе на основании данных из [90] гамма была задана усредненно 0.5, что должно эффективно снижать концентрацию атомов кислорода у стенки по сравнению с моделированием из работы [23]. Также авторы упоминают, что использовали сечения электронной диссоциации молекулы кислорода из работы Cosby [186], вместо сечений Phelps [165], которые были использованы в настоящей работе. Утверждается, что это дает более хороший результат, однако, как видно из рисунка 3.8, используя сечения Phelps, адекватную гамма и отлаженную схему реакций, можно добиться лучшего согласия с экспериментом.

Таким образом, приведенные в данном разделе результаты моделирования в чистом кислороде и его смесях с аргоном показывают, что модель позволяет получать адекватные плазменные характеристики в определенном диапазоне входных параметров (давление, мощность), рассмотренном выше. При наличии хотя бы нескольких измеренных ключевых плазменных характеристик, таких как плотность плазмы, температура электронов, ионные потоки, степень диссоциации и электроотрицательность, модель может быть на них отнормирована и использована для получения недостающих, неизмеримых или трудноизмеримых плазменных характеристик. Например, для изучения и выявления механизмов на поверхности

при плазменной обработке материалов необходимо знать потоки активных радикальных частиц и доминирующие сорта ионов в общем ионном потоке. Получение этих величин невозможно без отлаженной и отнормированной на экспериментальных данных модели плазменного разряда.

3.2 Учет полной схемы колебательной кинетики молекул O_2

В предыдущем разделе данной Главы была описана двумерная модель индукционного плазменного разряда в кислороде. Модель была протестирована на теоретических и экспериментальных данных в простой цилиндрической камере. Далее была поставлена задача по описанию колебательной функции распределения (КФР) в кислородной индукционной плазме. Для этого модель была расширена с учетом полной схемы колебательной кинетики молекулы кислорода.

Колебательная кинетика молекулы кислорода обычно не рассматривалась в моделях плазменных разрядов. Чаще всего учитывались колебательно- поступательный (VT) и колебательно-колебательный (VV) энергообмены и рассчитывались соответствующие коэффициенты скоростей реакции. При этом учет процессов взаимодействия электронов с колебательными состояниями молекулы кислорода ограничивался только первыми четырьмя уровнями. Был сделан вывод [77], что КФР не была значительно заселена и поэтому игнорировалась в последующих публикациях, например, [23,95]. Однако эта сложившаяся картина была опровергнута экспериментальными данными в индукционном разряде чистого кислорода при низком давлении в промышленном реакторе плазменного травления [187,188] и расчетами сечений колебательного возбуждения электронным ударом [189,190]. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования в этой области и требуются самосогласованные модели, включающие колебательную кинетику молекул кислорода в условиях различных камер с индуктивно-связанной плазмой.

После успешной проверки модели без учета колебательной кинетики, проведенной в разделе 3.1, следующей целью данной работы стала интеграция набора реакций, связанных VV/VT переносом. Схема реакций разряда в чистом кислоро-

де, представленная в предыдущем разделе данной Главы в таблицах 3.1 и 3.2 была расширена с добавлением 34-х колебательных уровней молекулы O_2 . Для краткости добавленные реакции схематично представлены в таблице 3.4. ε_v в таблице обозначает порог колебательного перехода.

Таблица 3.4 – Реакции колебательно-возбужденных молекул O_2

№	Реакция	Скорость (m^3/c)	Ссылка
R1	$e + O_2(v) \rightleftharpoons e + O_2(w), (\Delta v=v-w=1-30)$	ε_v	[189]
R2	$O_2(v) + O \rightleftharpoons O_2(w) + O, (\Delta v=v-w=1-30)$	$k_{v,w}^{(2)}$	[191]
R3	$O_2(v) + O_2 \rightleftharpoons O_2(v-1) + O_2$	$k_{v,v-1}^{(3)}$	[192,193]
R4	$O_2(v) + O_2(w-1) \rightleftharpoons O_2(v-1) + O_2(w)$	$k_{v,v-1,w,w-1}^{(4)}$	[193]

$O_2(v=34)$ включает в себя колебательные возбуждения более высоких уровней молекулы O_2 . Необходимо отметить, что электронные сечения колебательных возбуждений были нормированы на полное колебательное сечение [114] для получения самосогласованного набора. Всего в модель с полной колебательной кинетикой было включено около 2000 реакций.

После этих изменений в модели необходимо было убедиться, что плазменные характеристики не изменились кардинально. Как видно из рисунка 3.9, концентрация электронов практически не изменилась (красный пунктир) по сравнению с оригинальным результатом (зеленая линия), изменение значений не превышает 10%.

Таким образом, добавление полного набора колебательной кинетики не повлияло на описание моделью основных плазменных характеристик.

Следующей задачей данной работы было получение колебательной функции распределения (КФР). Для этого был проведен ряд расчетов в условиях и геометрии реактора из работы [89]. Моделировалась кислородная плазма в цилиндрической камере радиусом 27,5 см и высотой 10 см, на частоте 13,56 МГц (до 500 Вт) через четырехвитковую плоскую спиральную антенну, размещенную на верхнем окне из Al_2O_3 . Все остальные поверхности представляли собой твердый анодированный алюминий. Измерения проводились при давлениях 10, 20 мТорр в центре реактора. Результаты из [89] и расчеты из данной работы представлены на

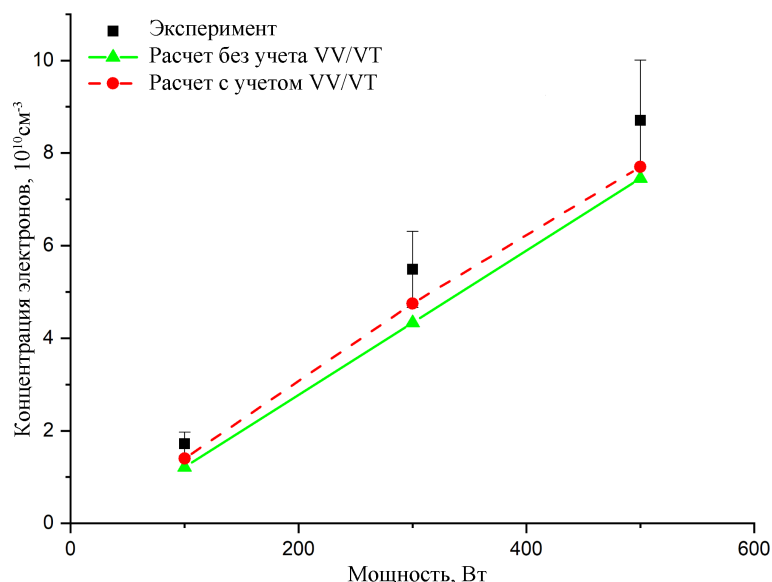


Рисунок 3.9 – Концентрация электронов в зависимости от мощности разряда, рассчитанная по упрощенной кинетической схеме и с учетом колебательной кинетики, в сравнении с экспериментом

рисунке 3.10.

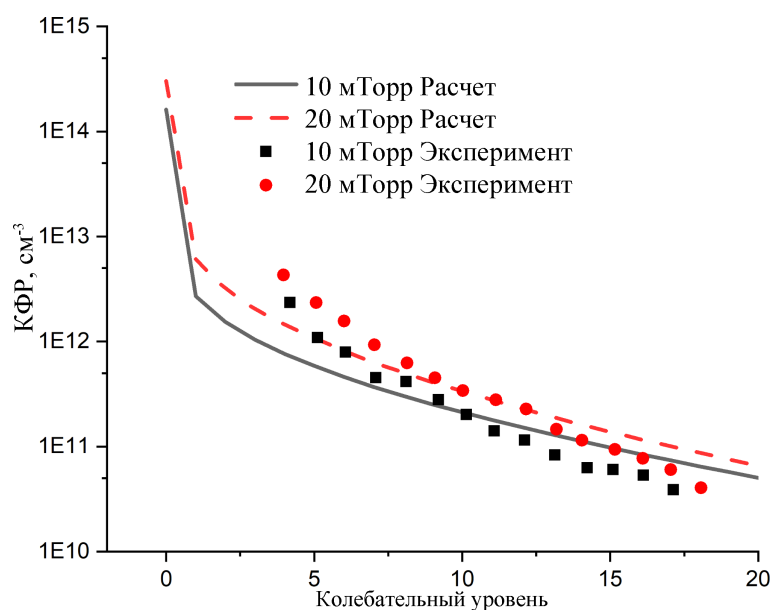


Рисунок 3.10 – Функция распределения колебаний для двух давлений. Эксперимент [89] и расчет

Из рисунка видно, что в результате получается хорошее согласие между экспериментом и модельными расчетами. Согласно экспериментальным наблюдениям, было получено плоское плато, что невозможно без включения в расчет реакций VV/VT переноса. Происхождение данного плато обеспечивается электронными столкновениями с колебательными уровнями, а не VV накачкой, которая наблю-

дается во многих других молекулярных газах, например, в азоте [89]. Релаксация колебательных состояний в основном обусловлена VT столкновениями с атомами О [89]. Таким образом, реакции из таблицы 3.4 имеют определяющее значение для формы КФР в индукционной кислородной плазме. Без этих процессов не удалось бы получить экспериментальную форму КФР. Авторы [89] показали, что глобальные модели, игнорирующие колебательную кинетику O_2 , не способны воспроизвести экспериментальные данные по концентрациям атомов О, O^- и $O_2(v)$. В статье показано, что колебательно возбуждённые молекулы кислорода лучше диссоциируют при электронных ударах, эффективнее участвуют в диссоциативном электронном прилипании (канал образования O^-), существенно влияют на баланс других частиц в кислородной плазме. Таким образом, корректный расчет КФР позволяет получить более точные значения интересующих плазменных величин при моделировании индукционного разряда в кислороде.

3.3 Расчет разряда в хлоре и смеси хлор/аргон

В случае разряда в хлоре модель включает в себя электроны, молекулы хлора в основном Cl_2 и колебательно возбужденном состояниях $Cl_2(v=1,2,3)$, атомарный хлор Cl в основном ($^2P_{3/2}$) и возбужденных $Cl(^2P_{1/2})$, $Cl(^1P_{5/2})$ состояниях, ионы Cl^+ , Cl_2^+ и Cl^- . При моделировании разряда в хлоре использована схема реакций из работы [81], приведенная в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Схема реакций для разряда в хлоре. T_g – температура газа в К

№	Реакция	Скорость (m^3/c , m^6/c , $1/c$), Порог (эВ)	Ссылка
R1	$e + Cl_2 \Rightarrow Cl + Cl + e$	3.2	[194]
R2	$e + Cl_2 \Rightarrow Cl_2^+ + 2e$	11.5	[195]
R3	$e + Cl_2 \Rightarrow Cl + Cl^+ + 2e$	11.5	[195]
R4	$e + Cl_2 \Rightarrow 2Cl^+ + 3e$	35.4	[195]
R5	$e + Cl_2 \Rightarrow Cl + Cl^-$	Прилипание	[195]
R6	$e + Cl_2(v=1) \Rightarrow Cl + Cl^-$	Прилипание	[195]

Продолжение таблицы 3.5

№	Реакция	Скорость ($\text{м}^3/\text{с}$, $\text{м}^6/\text{с}$, $1/\text{с}$), Порог (эВ)	Ссылка
R7	$\text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=2) \Rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	Прилипание	[195]
R8	$\text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=3) \Rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	Прилипание	[195]
R9	$\text{e} + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^- + \text{e}$	11.87	[195]
R10	$\text{e} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=1)$	0.07	[195]
R11	$\text{e} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=2)$	0.14	[195]
R12	$\text{e} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=3)$	0.208	[195]
R13	$\text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=1) \rightleftharpoons \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=2)$	0.07	[195]
R14	$\text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=2) \rightleftharpoons \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=3)$	0.68	[195]
R15	$\text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=1) \Rightarrow \text{e} + \text{Cl}_2(\text{v}=3)$	0.138	[195]
R16	$\text{e} + \text{Cl}_2^+ \Rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$	Диссоциативная рекомбинация	[195]
R17	$\text{e} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}(^2\text{P}_{1/2}) + \text{e}$	0.1	[196]
R18	$\text{e} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}(^1\text{P}_{5/2}) + \text{e}$	8.82	[196]
R19	$\text{e} + \text{Cl} \Rightarrow \text{Cl}^+ + 2\text{e}$	13	[196]
R20	$\text{e} + \text{Cl}(^2\text{P}_{1/2}) \Rightarrow \text{Cl}^+ + 2\text{e}$	12.9	[196]
R21	$\text{e} + \text{Cl}(^1\text{P}_{5/2}) \Rightarrow \text{Cl}^+ + 2\text{e}$	4.18	[196]
R22	$\text{e} + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl} + 2\text{e}$	3.61	[81]
R23	$\text{e} + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}^+ + 3\text{e}$	16.61	[81]
R24	$\text{Cl}(^1\text{P}_{5/2}) \Rightarrow \text{Cl}$	1×10^5	[81]
R25	$\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow 3\text{Cl}$	$5.00 \times 10^{-14} (300/T_g)^{0.5}$	[81]
R26	$\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}_2$	5.00×10^{-14}	[81]
R27	$\text{Cl}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow 2\text{Cl}$	$5.00 \times 10^{-14} (300/T_g)^{0.5}$	[81]
R28-31	$\text{Cl}_2(\text{v}=0-3) + \text{Cl}^+ \Rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}_2^+$	5.40×10^{-16}	[81]
R32-35	$2\text{Cl} + \text{Cl}_2(\text{v}=0-3) \Rightarrow 2\text{Cl}_2$	$3.50 \times 10^{-45} \text{e}^{810/T_g}$	[81]
R36	$2\text{Cl} + \text{Cl} \Rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}$	$8.75 \times 10^{-46} \text{e}^{810/T_g}$	[81]
R37-39	$\text{Cl} + \text{Cl}_2(\text{v}=1-3) \Rightarrow \text{Cl}_2(\text{v}=1) + \text{Cl}$	$1.3 \times 10^{-17} (300/T_g)^{0.5}$	[81]
R40	$\text{e} + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{e} + \text{Cl}_2$	Упругое	[195]
R41	$\text{e} + \text{Cl} \Rightarrow \text{e} + \text{Cl}$	Упругое	[196]

Функция распределения электронов по энергии в исследуемом диапазоне

давлений (10–50 мТорр) при расчетах предполагалась максвелловской [81,82]. Скорости электронных реакций, приведенные в таблице 3.5, получаются путем свертки сечений с максвелловской функцией. Сечения электронных реакций для молекулярного и атомарного хлора были взяты из работ [194–196].

Для тестирования модели на имеющиеся литературные данные по разряду в хлоре были проведены расчеты в геометрии ячейки GEC [72], при давлениях в диапазоне 15–50 мТорр и мощностях, вкладываемых в разряд в диапазоне 167–330 Вт.

Особенностью разряда в хлоре является высокая степень диссоциации. Даже при небольших мощностях, вкладываемых в разряд, происходит почти полная диссоциация молекулярного газа [197]. В связи с этим такие важные для диффузионно-дрейфового приближения характеристики плазмы, как подвижность и диффузия электронов, могут значительно изменяться по сравнению с чистым молекулярным хлором. В нашей модели процент содержания в газе атомарного хлора меняется от 0% (начальные условия) до порядка 70% в стационарном режиме. Поэтому в модель была добавлена функция приведенной подвижности электронов, зависящая не только от средней энергии электронов, но и от процентного содержания атомарного хлора. Ее значения рассчитывались с помощью решения уравнения Больцмана в двучленном приближении. Из рисунка 3.11 видно, что значения приведенной подвижности могут отличаться более чем в 1.5 раза при увеличении доли атомарного хлора в смеси.

Важным параметром, влияющим на степень диссоциации, является вероятность рекомбинации атомов на стенках. В работе [81] проводится подробный анализ имеющихся экспериментальных данных, и приведена формула для коэффициента рекомбинации на стальных поверхностях, которая была использована в данной модели. Однако этот коэффициент отличается для кварцевой поверхности, поэтому для нее был выбран коэффициент равный 0.025. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными из работы [75] и результатами нульмерной модели из работы [81]. На рисунках 3.12 и 3.13 приведены зависимости концентрации электронов и отрицательных ионов в центре разрядной камеры

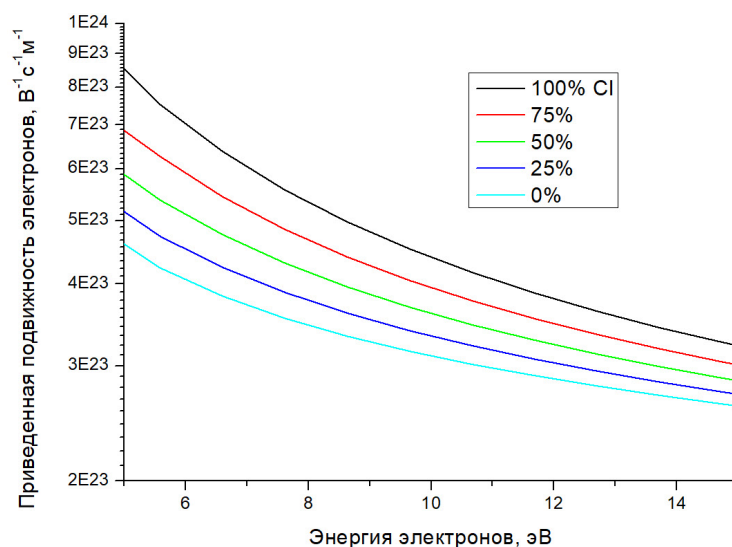


Рисунок 3.11 – Подвижность электронов в зависимости от доли атомарного хлора в смеси Cl_2/Cl

от мощности и давления соответственно.

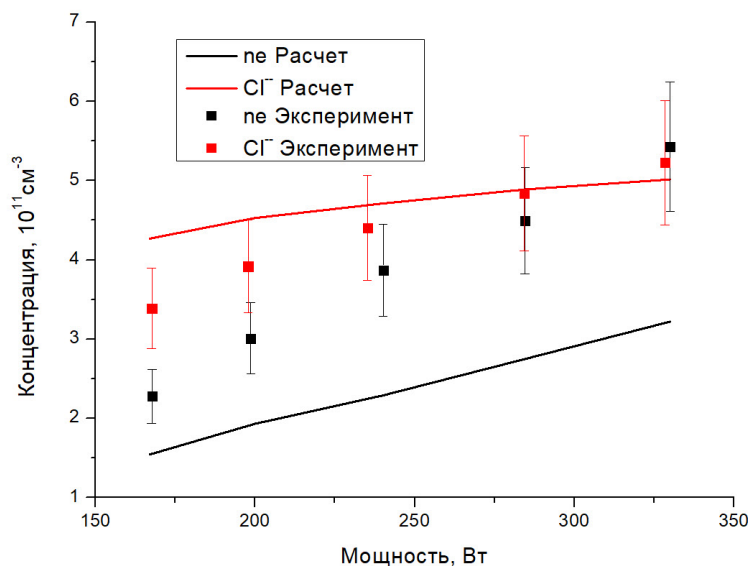


Рисунок 3.12 – Концентрация электронов и отрицательных ионов в зависимости от мощности для давления $p = 20$ мТорр

Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными. Для более точного количественного соответствия возможен учет зависимости подвижности отрицательных ионов Cl^- от приведенного электрического поля. В приведенных расчетах приведенная подвижность отрицательных ионов полагалась постоянной и равной 6.48×10^{19} 1/см/с/В , согласно модели из работы [61]. Добавление зависимости приведенной подвижности отрицательных ионов от приведенного поля должно улучшить согласие результатов расчетов с экспе-

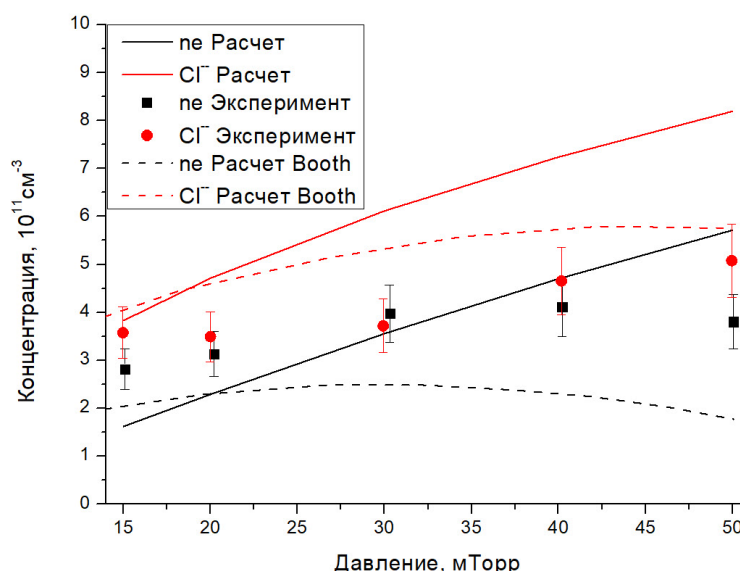


Рисунок 3.13 – Концентрация электронов и отрицательных ионов в зависимости от давления для мощности $P = 240$ Вт

риментальными данными. Однако необходимые данные по подвижностям ионов отсутствуют в литературе.

Далее были проведены расчеты в смеси с аргоном. Для этого в кинетическую схему, помимо реакций для аргона и хлора, были добавлены реакции между аргоновыми и хлорными компонентами. Дополнительная схема приведена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Список дополнительных реакций для разряда в смеси Cl_2/Ar . T_g – температура газа в К

№	Реакция	Скорость ($\text{м}^3/\text{с}$)	Ссылка
R1-4	$\text{Ar}^* + \text{Cl}_2(v=0-3) \Rightarrow \text{Ar} + 2\text{Cl}$	$7.1 \times 10^{-16} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[198]
R5-8	$\text{Ar}^* + \text{Cl}_2(v=0-3) \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}_2^+ + e$	$7.1 \times 10^{-16} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[198]
R9	$\text{Ar}^* + \text{Cl} \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl} (^2\text{P}_{1/2})$	$7 \times 10^{-18} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[199]
R10	$\text{Ar}^* + \text{Cl} \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl} (^1\text{P}_{5/2})$	$7 \times 10^{-18} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[199]
R11	$\text{Ar}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}$	$1 \times 10^{-13} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[200]
R12-15	$\text{Ar}^+ + \text{Cl}_2(v=0-3) \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}_2^+$	$4.2 \times 10^{-16} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[201]
R16	$\text{Ar}^+ + \text{Cl} \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}^+$	$2.5 \times 10^{-16} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[201]
R17	$\text{Ar} + 2\text{Cl} \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}_2$	1.14×10^{-44}	[201]
R18-20	$\text{Ar}^* + \text{Cl}_2(v=1-3) \Rightarrow \text{Ar} + \text{Cl} + \text{Cl} (^1\text{P}_{5/2})$	$1.1 \times 10^{-16} (T_g / 298[\text{K}])^{0.5}$	[198]

В качестве тестовых результатов в смеси Cl_2/Ar была выбрана работа из группы Грейвса [78]. Таким образом, расчеты проводились в простой цилиндрической геометрии, используемой в этой работе. Верхняя антенна представляет собой плоскую катушку, изготовленную из медной трубки диаметром 6 мм, которая лежит на кварцевом окне толщиной 21 мм (диаметром 200 мм). Нижний электрод диаметром 200 мм и вакуумная камера из нержавеющей стали были заземлены. Зазор между кварцевым окном и нижним электродом составлял 85 мм. Для смеси Cl_2/Ar в данной работе приведены две зависимости от состава: электроотрицательности и концентрации электронов. Результаты моделирования этих величин в сравнении с экспериментом и моделированием из [78] приведены на рисунках 3.14 и 3.15.

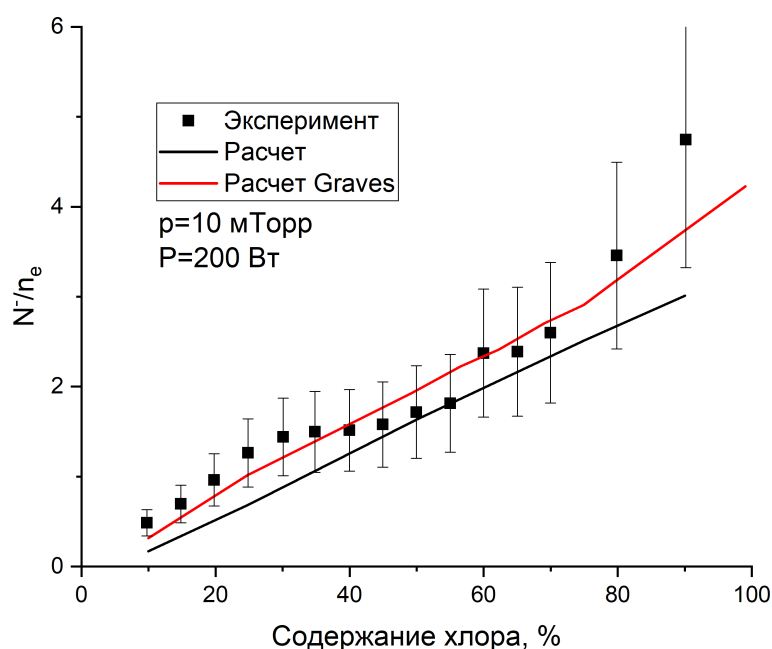


Рисунок 3.14 – Электроотрицательность в зависимости от состава газовой смеси при давлении 10 мТорр и мощности 200 Вт

Получено качественное соответствие с экспериментальными данными и хорошее количественное согласие с расчетом из работы [78]. Монотонный рост электроотрицательности с увеличением доли хлора воспроизводится моделью, однако в экспериментальных данных наблюдается также плато в районе 25–50% Cl_2 , что воспроизвести с помощью модели не удалось ни в настоящей работе, ни авторами [78]. Стоит отметить, что следуя авторам работы [78] на рисунке 3.15 концентра-

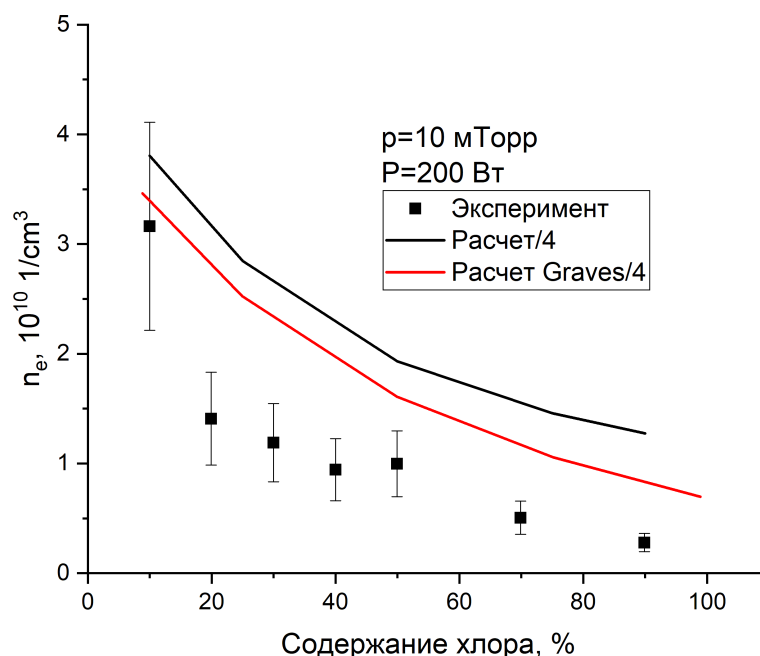


Рисунок 3.15 – Концентрация электронов в зависимости от состава газовой смеси при давлении 10 мТорр и мощности 200 Вт

ция электронов была уменьшена в 4 раза. Соответственно, несмотря на хорошее (в пределах погрешности 30%) количественное согласие электроотрицательности с экспериментом, стоит учитывать, что, следовательно, и концентрация отрицательных ионов Cl^- также завышается моделью примерно в 4 раза. Качественно обе модели воспроизводят монотонное падение концентрации электронов с ростом доли Cl_2 в смеси за счет роста электроотрицательности. Количественная разница до двух раз наблюдалась и в чистом хлоре (см. рисунки 3.12 и 3.13). Таким образом, следуя выводам из работы [78], гидродинамические модели в хлорных смесях могут показывать отличие от эксперимента по концентрации электронов в 2–4 раза. Также стоит отметить, что измерение концентрации электронов зондом Ленгмюра в сильно электроотрицательной плазме может давать значительные погрешности, особенно при $n_e < 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Аналогично разделу, посвященному расчетам в кислороде и в смеси O_2/Ar , приведенные в данном разделе результаты моделирования в чистом хлоре и его смесях с аргоном показывают, что модель позволяет получать адекватные плазменные характеристики в своем характерном диапазоне входных параметров (давление, мощность).

3.4 Расчет разряда в смеси кислород/хлор/аргон

При расчете разряда в тройной смеси Ar/Cl₂/O₂, помимо частиц, перечисленных в соответствующих разделах данной Главы, необходимых для расчетов в чистых газах Ar, Cl₂, O₂, были добавлены в схему молекулы ClO и ионы ClO⁺, наблюдаемые в такой системе экспериментально [23]. Помимо этого, схемы реакций, приведенные в таблицах 1.1, 3.1, 3.2, 3.3, 3.5 и 3.6, были дополнены реакциями с участием ClO и ClO⁺ и между элементами Cl и O. Схема этих реакций приведена в таблице 3.7. Большинство констант перезарядок и ионных рекомбинаций были взяты по аналогии с другими ионами, следуя работе [98], так как эти константы не измерялись напрямую экспериментально. Сечение для реакции диссоциативного прилипания к молекуле ClO (R3) было взято аналогично сечению для молекулы Cl₂.

Таблица 3.7 – Список дополнительных реакций для разряда в смеси O₂/Cl₂/Ar. T_g – температура газа в К

№	Реакция	Скорость (м ³ /с)/Порог(эВ)	Ссылка
R1	$e + ClO \Rightarrow 2e + ClO^+$	10.9	[202]
R2	$e + ClO \Rightarrow e + Cl + O$	2.7	[203]
R3	$e + ClO \Rightarrow O + Cl^-$	Прилипание	Оценка
R4	$O^- + ClO^+ \Rightarrow O + ClO$	3.69×10^{-12}	Оценка
R5	$Cl^- + ClO^+ \Rightarrow Cl + ClO$	3.69×10^{-12}	Оценка
R6	$O_2^- + ClO^+ \Rightarrow O_2 + ClO$	$2.01 \times 10^{-13}(300/T_g)^{0.5}$	[98]
R7	$Cl^+ + ClO \Rightarrow Cl + ClO^+$	4.9×10^{-16}	Оценка
R8	$O^+ + ClO \Rightarrow O + ClO^+$	4.9×10^{-16}	Оценка
R9	$Ar^+ + ClO \Rightarrow Ar + ClO^+$	1.2×10^{-17}	Оценка
R10	$Cl_2^+ + ClO \Rightarrow Cl_2 + ClO^+$	1.2×10^{-17}	Оценка
R11	$O_2^+ + ClO \Rightarrow O_2 + ClO^+$	1.2×10^{-17}	Оценка
R12	$O + Cl_2 \Rightarrow Cl + ClO$	$7.4 \times 10^{-20}e^{-1650/T_g}$	[98]
R13	$O(^1S, ^1D) + Cl_2 \Rightarrow Cl + ClO$	2.11×10^{-16}	[98]

Продолжение таблицы 3.7

№	Реакция	Скорость (м ³ /с)/Порог(эВ)	Ссылка
R14	$O + ClO \Rightarrow O_2 + Cl$	$4.11 \times 10^{-17} e^{42/T_g}$	[204]
R15	$O(^1S, ^1D) + ClO \Rightarrow O_2 + Cl$	$4.11 \times 10^{-17} e^{42/T_g}$	[204]
R16	$ClO + ClO \Rightarrow Cl_2 + O_2$	6.38×10^{-21}	[205]
R17	$ClO + ClO \Rightarrow Cl_2 + 2O$	1.56×10^{-20}	[205]
R18	$O_2^+ + Cl^- \Rightarrow Cl + O_2$	5×10^{-20}	Оценка
R19	$O_2^+ + Cl_2 \Rightarrow O_2 + Cl_2^+$	2×10^{-17}	Оценка
R20	$O^+ + Cl^- \Rightarrow O + Cl$	5×10^{-20}	Оценка
R21	$O^+ + Cl \Rightarrow O + Cl^+$	1×10^{-17}	Оценка
R22	$O^+ + Cl_2 \Rightarrow O + Cl_2^+$	1×10^{-17}	Оценка
R23	$Cl^+ + O_2^- \Rightarrow Cl + O_2$	$2.7 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0.5}$	[98]
R24	$Cl^+ + O^- \Rightarrow Cl + O_2^+$	1.79×10^{-19}	Оценка
R25	$Cl^+ + O_2 \Rightarrow Cl + O_2^+$	5×10^{-16}	[206]
R26	$Cl_2^+ + O_2^- \Rightarrow Cl_2 + O_2$	$2.01 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0.5}$	[98]
R27	$Cl_2^+ + O^- \Rightarrow Cl_2 + O$	1.79×10^{-19}	Оценка
R28	$Cl_2 + O_2(a1d) \Rightarrow Cl_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-24} (300/T_g)^{-0.8}$	[98]
R29	$Cl_2 + O_2(b1s) \Rightarrow Cl_2 + O_2(a1d)$	$3.79 \times 10^{-22} (300/T_g)^{-2.4} e^{-281/T_g}$	[98]
R30	$Cl_2 + O_2(H) \Rightarrow 2Cl + O_2$	2×10^{-18}	[98]
R31	$Cl_2 + O(^1S, ^1D) \Rightarrow Cl_2 + O$	7×10^{-17}	[98]
R32	$Cl + O_2(a1d) \Rightarrow Cl + O_2$	1.3×10^{-22}	[98]
R33	$Cl + O_2(b1s) \Rightarrow Cl + O_2(a1d)$	8.1×10^{-20}	[98]
R34	$Cl + O_2(H) \Rightarrow Cl + O_2$	4.95×10^{-18}	[98]
R35	$Cl + O(^1S, ^1D) \Rightarrow Cl + O$	8×10^{-18}	[98]

Для тестирования модели в тройной смеси Ar/Cl₂/O₂ были использованы данные из работы [23] по долям ионных потоков и концентрации нейтральных частиц O, Cl и ClO. Как и в предыдущих работах данной группы и разделах данной Главы, эксперимент и расчеты проводились в простой цилиндрической

геометрии. Верхняя антенна представляет собой плоскую катушку, изготовленную из медной трубки диаметром 6 мм, которая лежит на кварцевом окне толщиной 21 мм (диаметром 200 мм). Нижний электрод диаметром 200 мм и вакуумная камера из нержавеющей стали были заземлены. Зазор между кварцевым окном и нижним электродом составлял 85 мм. Давление равнялось 10 мТорр, мощность, вкладываемая в разряд, 150 Вт, проток газа 54 ст. см³/мин, доля аргона 30%.

На рисунке 3.16 приведены доли ионных потоков, рассчитанные с помощью модели, в сравнении с экспериментальными данными.

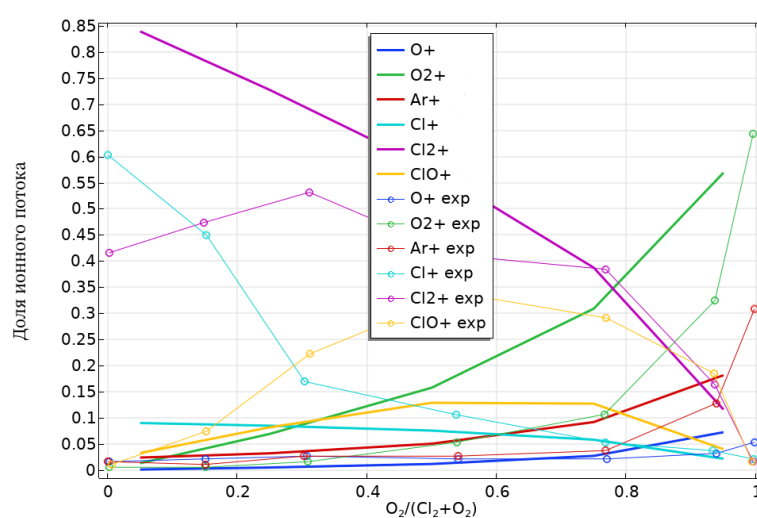


Рисунок 3.16 – Состав ионного потока на боковую стенку в разряде в смеси Ar/Cl₂/O₂

Прежде чем перейти к обсуждению результатов моделирования, необходимо отметить некоторые особенности экспериментальных результатов, полученных в данной работе.

Во-первых, вызывает вопросы присутствие большого количества иона Cl^+ при большом содержании хлора в смеси. В хлорсодержащей индукционной плазме при типичных давлениях (10–50 мТорр), несмотря на большую степень диссоциации, основным ионом должен являться Cl_2^+ , так как у него ниже потенциал ионизации (11.5 эВ), чем у Cl^+ (13 эВ) и при достаточно частых соударениях Cl^+ перезаряжает Cl_2 . Это подтверждается в индукционных разрядах как экспериментально [207], так и в расчетах [81,208]. Несмотря на это, в литературе также встречаются экспериментально измеренные потоки Cl^+ , большие, чем Cl_2^+ [209].

В связи с этим в работах [81,139] были проведены исследования, как зависит соотношение потоков от коэффициента рекомбинации Cl на стенке. Было показано, что преобладание иона Cl^+ имеет место только при $\gamma < 0.02$. Этот результат означает, что при маленьких коэффициентах рекомбинации атомов на стенке, в объеме остается слишком мало молекул Cl_2 , чтобы ионы Cl^+ эффективно на них перезаряжались. Такой же эффект должно оказывать давление, и в работе [81] показано, что при давлении 5 мТорр действительно возможна ситуация, когда соударения между ионами и молекулами редки и перезарядка перестает играть значительную роль. В то же время при давлении 50 мТорр в диапазоне γ от 0.001 до 1 всегда преобладает ион Cl_2^+ , что противоречит результатам из [209]. В рассматриваемой же нами работе [23] давление равнялось 10 мТорр, что является промежуточным случаем между 5 и 50 мТорр. Однако стенки камеры были выполнены из стали, кроме кварцевой крышки, что не позволяет занижать γ . Кроме того, даже с $\gamma = 0.6$ авторы данной статьи получают завышенные в 2.5 раза значения концентрации атомарного хлора, что также говорит о том, что режима с преобладанием ионов Cl^+ в модели получить невозможно.

Во-вторых, нелогичным выглядит наличие в максимуме почти 50% иона ClO^+ , тогда как концентрация молекул ClO остается небольшой (порядка 10^{12} см^{-3}). Ион ClO^+ имеет самый маленький потенциал ионизации (10.9 эВ), но его доля ограничена количеством молекул ClO в разряде. В модели, приведенной авторами статьи, доля ионного потока для ClO^+ практически равна нулю, тогда как молекул ClO на порядок больше измеренных. В ходе данной работы нам удалось добиться увеличения доли иона ClO^+ до 12% путем увеличения всех констант перезарядок (R6-R10 в таблице 3.7) до максимальных оценочных значений. Однако наша модель также дает концентрацию молекул ClO на порядок большую экспериментальной. Поэтому возникает противоречие: увеличивая концентрацию молекул ClO для увеличения доли иона ClO^+ мы будем еще больше расходиться с экспериментальными измерениями молекул ClO.

Результаты моделирования в тройной смеси $\text{Ar/Cl}_2/\text{O}_2$ можно охарактеризовать как описывающие экспериментальные тренды и количественно совпадающие

с результатами моделирования из работы [23]. Получено хорошее согласие по ионному составу (рисунок 3.16) и концентрации атомов О при высоком содержании кислорода в тройной смеси. При большом содержании хлора, концентрация атомов Cl, также как и у авторов статьи, отличается примерно в 4 раза. Как было упомянуто выше, концентрация молекул ClO также отличается на порядок от измеренной. При большом содержании хлора ионный состав (рисунок 3.16) отличается от экспериментально измеренного в указанной работе. В результатах расчета преобладает ион Cl_2^+ по причинам, разобранным ранее. Однако такое же отличие получено самими авторами работы [23] по результатам своей численной модели. Доля иона ClO^+ была увеличена до 12% за счет увеличения констант перезарядок.

Основной целью данной Главы являлись расчеты потоков заряженных и радикальных частиц в разряде в смеси $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ в условиях реальной установки по травлению рутения (Ru). Данная установка представляет из себя двухкамерный реактор вниз по потоку, схематичное изображение которого приведено на рисунке 3.17.

Плазма генерировалась в кварцевой цилиндрической разрядной камере (диаметр 100 мм, длина 150 мм) с использованием двухвиткового индуктора и ВЧ генератора ($f=13.56$ МГц, 1 кВт). Из разрядной камеры плазма распространялась в алюминиевую цилиндрическую реакционную камеру, диаметром 300 мм и высотой 250 мм. В ней был установлен тонкостенный, нагреваемый плазмой цилиндрический алюминиевый экран (диаметром 220 мм, высотой 140 мм), который ограничивал объем плазмы.

На рисунке 3.18 приведены экспериментальная и рассчитанная зависимости ионной концентрации от состава тройной смеси (расстояние от подложки – 3 см).

Измерения и расчеты проводились при давлении 0.6 Па, мощности 800 Вт, общем протоке газа 54 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ и содержании аргона 50%. Из рисунка видно, что модель хорошо описывает экспериментальную кривую, как качественно (монотонное снижение концентрации при увеличении доли кислорода в смеси), так и количественно (отличие не более 20%). В работе [6] также было показано, что ион-

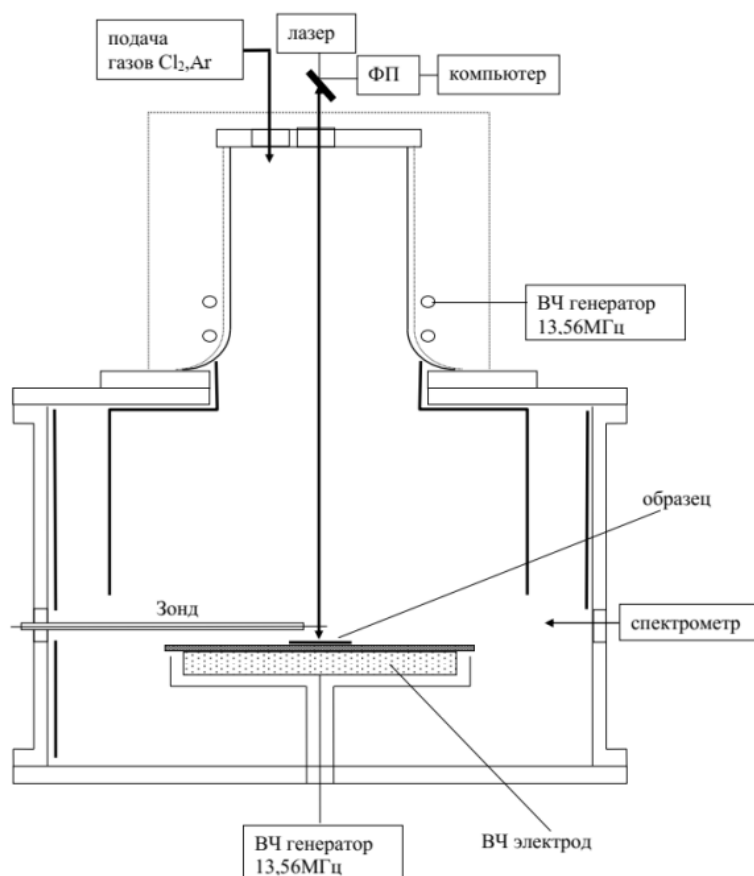


Рисунок 3.17 – Схема реактора индукционного ВЧ разряда для травления рутения

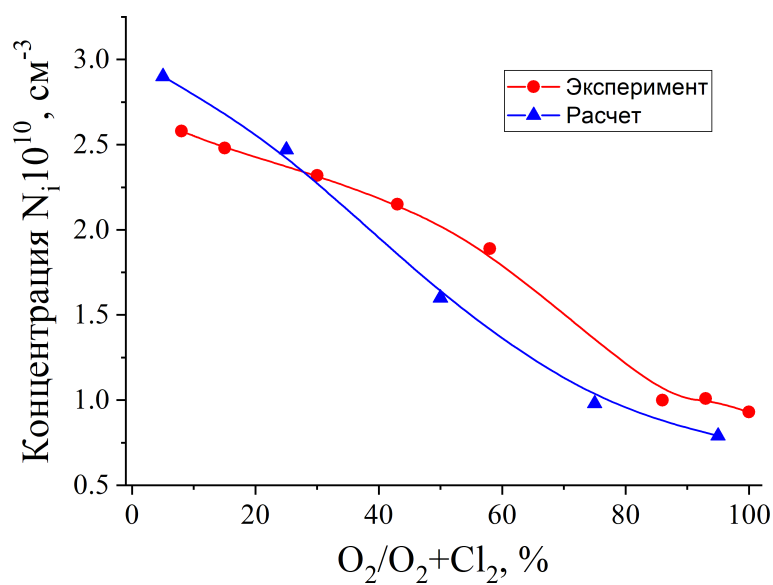


Рисунок 3.18 – Зависимость концентрации ионов от добавки кислорода в плазму 50%Ar/O₂/Cl₂

ный поток не лимитирует скорость травления Ru, так как даже при уменьшении концентрации ионов она продолжает расти.

Экспериментально с помощью метода оптической актинометрии были измерены концентрации атомов Cl и O, а также молекул Cl₂. На рисунке 3.19 приведено сравнение результатов моделирования с этими измерениями.

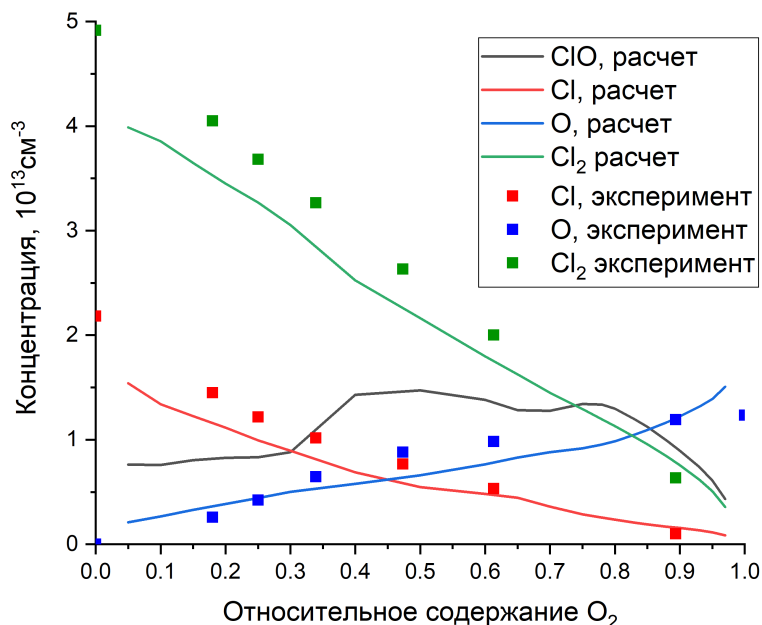


Рисунок 3.19 – Зависимость концентрации нейтральных компонент от состава газовой смеси

Для получения хорошего согласия с экспериментальными данными в модель были добавлены экспериментальные зависимости γ от состава смеси, взятые из работы [102]. В работе [102] указан верхний предел общего γ для атомов Cl, а также экспериментально измеренный γ Cl с образованием молекул Cl₂ на стенках. Вычитая γ Cl с образованием молекул Cl₂ из общего γ для Cl, можно оценить γ , связанный с образованием ClO. Эта зависимость, наряду с исходными экспериментальными данными, представлены на рисунке 3.20.

Даже при низком содержании кислорода в смеси металлические поверхности, особенно алюминий, могут окисляться. Поскольку точная степень окисления в экспериментальном реакторе остается неизвестной, коэффициенты варьировались в пределах диапазонов, указанных в литературе, как для чистых, так и для окисленных поверхностей. Это было сделано для того, чтобы гарантировать

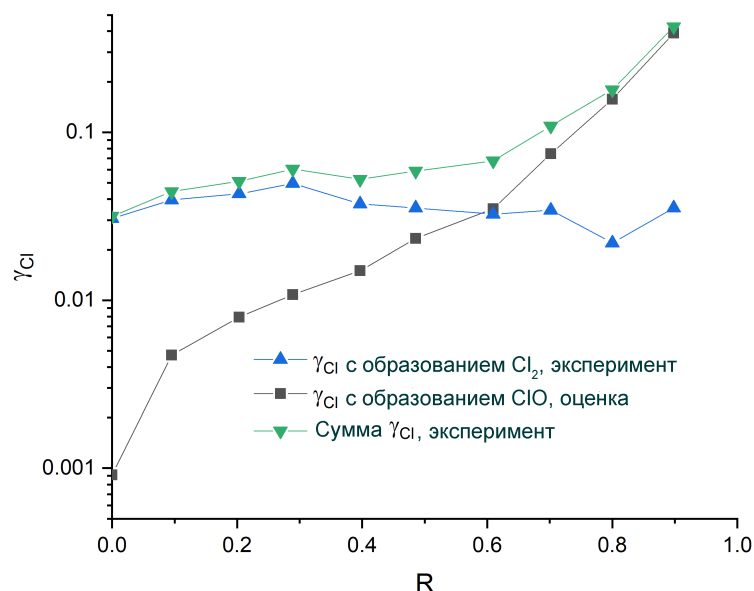


Рисунок 3.20 – Зависимость γ атомов хлора от состава газовой смеси R.

соответствие рассчитанных концентраций радикалов с экспериментально измеренными значениям для различных R.

Необходимо учитывать тот факт, что радикальные молекулы ClO могут не только образовываться на поверхностях камеры, но и диссоциировать. Для этого была введена дополнительная реакция диссоциации ClO на поверхности стенки.

Для атомов кислорода, в работе [210] приводятся γ_O на стенке в диапазоне 0,06–0,04 для анодированного алюминия. В текущей работе этот коэффициент был уменьшен до 0.02. Эта корректировка отражает гипотезу о значительном окислении алюминия, включая образование поверхностной пленки Al_2O_3 . Эти допущения позволяют получить хорошее соответствие с экспериментальными значениями концентрации радикалов. Было установлено, что поверхность кварцевого стакана в верхней части камеры оказывает минимальное влияние на измерения, проводимые в нижней части реактора. Поэтому были выбраны достаточно маленькие γ для кварца, что согласуется со значениями, приведенными в других исследованиях. Наконец, коэффициент диссоциации на стенки для ClO был установлен равным 0.01, но в процессе расчетов было выяснено, что основной канал гибели данного радикала — это диссоциация электронным ударом в объеме, поэтому значение данного коэффициента не играет существенной роли в данных условиях. Итоговые значения коэффициентов для всех поверхностных реакций

приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Коэффициенты поверхностных реакций для разряда в смеси $O_2/Cl_2/Ar$

№	Реакция	Коэффициент
S1	$O + Wall_O \Rightarrow O_2 + Wall$	$\gamma = 0.02$ для алюминия (окисленного) $\gamma = 3 \times 10^{-4}$ для кварца
S2	$Cl + Wall_{Cl} \Rightarrow Cl_2 + Wall$	$\gamma = \gamma_{Cl_2}(R)$ для алюминия (окисленного) $\gamma = 6.25 \times 10^{-3}$ для кварца
S3	$Cl + Wall_O \Rightarrow ClO + Wall$	$\gamma = \gamma_{ClO}(R)$ для алюминия (окисленного) $\gamma = \gamma_{ClO}(R)/40$ для кварца
S4	$ClO + Wall_{Cl} \Rightarrow Cl_2 + Wall_O$	$\gamma = 0.01$ для всех материалов

Радикальный состав меняется в зависимости от содержания кислорода в газовой смеси (см. рисунок 3.19). При малых содержаниях кислорода в смеси основным атомарным радикалом является Cl, в области около 65% O_2 концентрации атомов Cl и O становятся равны, и при больших содержаниях кислорода основным атомом в плазме становится O. Экспериментальные данные по концентрации атомов Cl, O и молекул Cl_2 хорошо согласуются с результатами расчёта. Кроме того, в расчете в смеси присутствует значительное количество радикальных молекул ClO. Из-за особенностей приведенной в таблице 3.8 схемы реакций на стенках, включая образование ClO, и из-за использования экспериментальных данных для γ , зависимость от R концентрации этих молекул имеет немонотонный характер. Сначала, поскольку в образовании на стенке участвует только атом Cl (поверхность алюминия считается всегда окисленной), то концентрация ClO остается постоянной около $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Затем, с увеличением доли кислорода начинает расти коэффициент гибели Cl на стенке с образованием ClO, и концентрация Cl еще не падает существенно, что приводит к максимуму концентрации ClO в районе $R=0.5$. Затем снова наблюдается баланс роста γ и уменьшения n_{Cl} , что удерживает значение n_{ClO} на значении $\sim 1.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. И наконец, в области $R > 0.8$ концентрации Cl становится недостаточно для образования ClO на стенке

и его концентрация монотонно падает до 0 при $R=1$.

Так как было показано, что суммарный ионный поток не лимитирует скорость травления Ru , то для объяснения положения максимума скорости травления Ru (около 80% содержания O_2 в смеси 50% $Ar/Cl_2/O_2$) необходимо знать состав ионного потока. Для этого ионный состав был рассчитан с помощью рассматриваемой модели и приведен на рисунке 3.21.

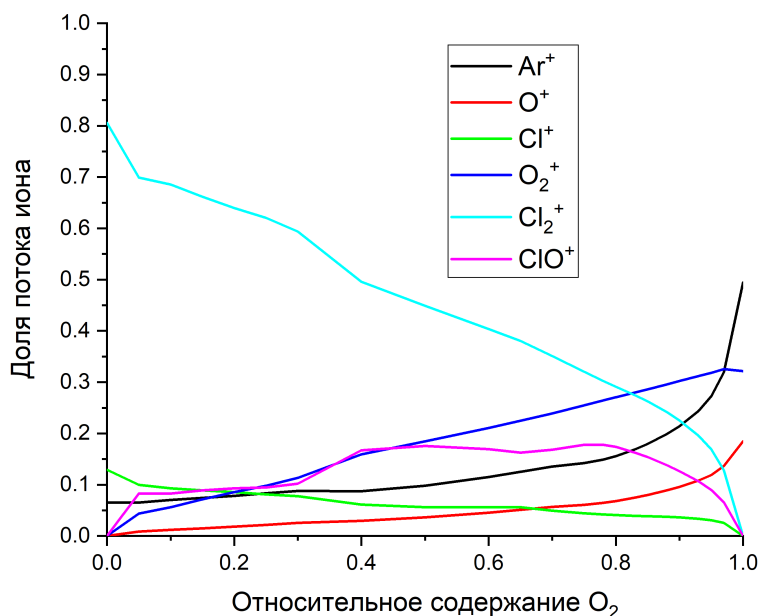


Рисунок 3.21 – Зависимость долей потоков ионов от состава газовой смеси

В области малого содержания кислорода $<50\%$, основным ионом является Cl_2^+ . Область при процентном содержании O_2 около 80% характеризуется сменой основного иона Cl_2^+ на пару O_2^+ и Ar^+ . В области $O_2 > 85\%$ преобладает поток пары ионов: O_2^+ (порядка 30%) и Ar^+ (от 30 до 50%). Таким образом, максимум скорости травления приходится на область смены основного иона и радикала. В этой области становятся оптимальными по величине потоки ионов и радикалов Cl (ослабляющих связи Ru) и O (образующих летучие продукты $RuCl_xO_y$) на поверхность Ru , обеспечивая максимальную скорость травления. Данный вывод не совпадает с выводом в аналогичных работах [23,67], где авторы связывают положение максимума скорости травления Ru с положением максимумов концентрации молекул ClO и потока ионов ClO^+ . Совпадение максимумов скорости травления Ru и концентрации молекул ClO вместе с потоком ионов ClO^+ можно объяснить

так: оптимальное соотношение концентраций и потоков атомов Cl и O одинаковое как для скорости травления Ru, так и для образования молекулы ClO. Таким образом, положение всех этих максимумов является следствием смены радикального и ионного состава в плазме, а не причиной одного для другого.

Выводы

Разработана двумерная гидродинамическая модель плазмы высокочастотного индукционного разряда в Cl_2 , O_2 , а также в смесях Ar/Cl_2 , Ar/O_2 и $\text{Ar/Cl}_2/\text{O}_2$ в применении к моделированию плазмы в двухкамерном реакторе травления. Модель была протестирована на литературных экспериментальных данных для всех пяти вариантов газовой смеси. Тестирование показало, что модель адекватно описывает плазменные характеристики в своем характерном диапазоне параметров (давление, мощность, состав смеси), а также выявило слабые места и направления для улучшения результатов. Так, в разрядах в O_2 и Ar/O_2 получено хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными основных плазменных характеристик, таких как концентрация и температура электронов, электроотрицательность, степень диссоциации, а также поток ионов на электрод. Наибольшее влияние на концентрацию атомов O оказывает задание коэффициента рекомбинации на стенке. Учет изменения этого коэффициента от давления, состава смеси и температуры газа может значительно улучшить результаты моделирования кислородсодержащих индукционных разрядов. В разрядах в Cl_2 получено хорошее качественное и количественное согласие по концентрациям электронов и отрицательных ионов, в то время как для разряда в Ar/Cl_2 было получено лишь качественное согласие этих величин с экспериментальными данными. Такой результат в хлорной плазме соответствует расчетам с помощью гидродинамических моделей в литературе, однако модель нуждается в дальнейшей доработке. Например, в сильно электроотрицательной плазме, расчет ФРЭЭ, отличной от максвелловской, может значительно улучшить согласие концентрации электронов с экспериментом. Также стоит отметить возможную большую погрешность

измерений зондом Ленгмюра в сильно электроотрицательной плазме, на которых тестировалась модель. В разряде в тройной смеси $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ также проводилось сравнение с экспериментальными данными. Получено хорошее согласие с экспериментом по величине потока ионов. Также с учетом нюансов, касающихся правильности измерений, модель качественно описывает зависимости относительных потоков ионов и радикалов от состава смеси. Полученные результаты согласуются с аналогичными результатами из литературы. Направления для улучшения модели такие же, как и в случае с двойными смесями: разработка качественной поверхностной схемы реакций с настройкой коэффициентов рекомбинации атомов Cl и O и образования ClO , а также добавление расчета ФРЭЭ.

Для всех вариантов расчетов были получены двумерные распределения заряженных частиц, потенциала плазмы, температур электронов и нейтрального газа, величины потоков ионов и активных нейтральных частиц на электрод. Было показано, что в плазме молекулярных газов Cl_2 , O_2 концентрация молекулярных ионов на несколько порядков больше концентрации атомарных ионов. Полученное согласие с экспериментальными измерениями позволило использовать результаты моделирования разрядной плазмы для построения модели травления рутения (Ru). При наличии хотя бы нескольких измеренных ключевых плазменных характеристик, таких как плотность плазмы, температура электронов, ионные потоки, степень диссоциации или электроотрицательность, модель может быть отнормирована и использована для получения недостающих, неизмеримых или трудноизмеримых плазменных характеристик. Для разработки модели травления Ru в реальном экспериментальном реакторе с помощью модели были получены потоки активных радикальных частиц и доминирующие сорта ионов в общем ионном потоке.

В дополнение в модель была включена полная схема колебательной кинетики молекулы O_2 . Таким образом, модель позволяет рассчитывать колебательную функцию распределения (КФР) в индукционном разряде низкого давления в кислороде. С учетом полной схемы колебательной кинетики были рассчитаны пространственные распределения параметров плазмы (концентрация и температура

электронов, возбужденных компонент, температура нейтрального газа и т. д.). Результаты расчетов концентрации электронов хорошо описываются моделью как с учетом детальной колебательной кинетики, так и без нее. Однако без учета VV/VT-процессов невозможно получить экспериментальный профиль КФР, что показано на примере расчетов КФР для двух давлений. Колебательно возбужденные молекулы кислорода лучше диссоциируют при электронных ударах, эффективнее участвуют в диссоциативном электронном прилипании (канал образования O^-), существенно влияют на баланс других частиц в кислородной плазме. Корректный расчет КФР позволяет получить более точные значения интересующих плазменных величин при моделировании индукционного разряда в кислороде.

Результаты, представленные в данной Главе, частично опубликованы в работах [A3,A6,A8,A9].

Глава 4. Индукционные разряды во фторуглеродных газах

4.1 Расчет разряда в C_4F_8 и его смесях

Для октафторциклобутана за основу был взят набор из работы [121] 2002 года. Он включает в себя сечения упругого соударения, диссоциации, прилипания, диссоциативного прилипания, диссоциативных ионизаций и колебательных возбуждений. Сечения представлены на рисунке 4.1, а соответствующие процессы в таблице 4.1.

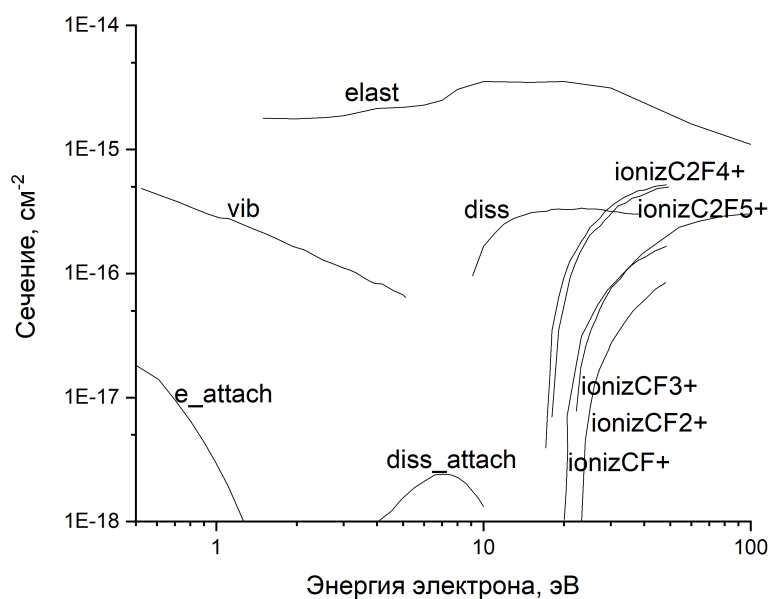


Рисунок 4.1 – Сечения электронных соударений в октафторциклобутане

Также в набор было добавлено сечение диссоциативной ионизации с образованием иона CF^+ , которое также присутствует на рисунке и в таблице (R5). В случае диссоциации на рисунке указано полное сечение, а каналы в таблице берутся, следуя работе [126], 90% для реакции (R8) и 10% для реакции (R9). Сечения диссоциативного прилипания и прилипания с образованием иона $C_4F_8^-$

были просуммированы и записаны в одну реакцию (R10) с образованием иона F^- , такой же подход используется в работе [123]. Для корректного описания плазменных параметров в C_4F_8 необходимы сечения для продуктов диссоциации этой молекулы. С этой целью были взяты сечения по аналогии с работами [123] и [126]. Большинство из этих сечений неизвестны и были взяты в первом приближении от других близких по структуре молекул.

Таблица 4.1 – Схема электронных реакций для разряда в C_4F_8 вместе с его радикалами

№	Реакция	Тип реакции	Порог, эВ	Ссылка
R1	$e + C_4F_8 \Rightarrow CF_3 + C_3F_5^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	11.35	[121]
R2	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_2F_4 + C_2F_4^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	12	[121]
R3	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_2F_5 + CF_3^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	12.58	[121]
R4	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_3F_6 + CF_2^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	14.63	[121]
R5	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_3F_6 + F + CF^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	17.6	[211]
R6	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_4F_8 + e$	Упругое	0	[121]
R7	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_4F_8(v) + e$	Возб. кол. уровней	0.12	[121]
R8	$e + C_4F_8 \Rightarrow 2C_2F_4 + e$	Диссоциация	2.16	[121]
R9	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_3F_6 + CF_2 + e$	Диссоциация	3.25	[121]
R10	$e + C_4F_8 \Rightarrow C_3F_6 + CF + F^-$	Дисс. Прилипание	0	[121]
R11	$e + C_3F_6 \Rightarrow F + C_3F_5^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	13	[123]
R12	$e + C_3F_5 \Rightarrow C_3F_5^+ + 2e$	Ионизация	10.21	[123]
R13	$e + C_2F_4 \Rightarrow C_2F_4^+ + 2e$	Ионизация	10.21	[123]
R14	$e + C_2F_4 \Rightarrow F + C_2F_3^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	15.57	[123]
R15	$e + C_2F_4 \Rightarrow CF_2 + CF_2^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	14.33	[123]
R16	$e + C_2F_4 \Rightarrow CF_3 + CF^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	13.72	[123]
R17	$e + C_2F_3 \Rightarrow C_2F_3^+ + 2e$	Ионизация	10.21	[123]
R18	$e + CF_3 \Rightarrow CF_3^+ + 2e$	Ионизация	10	[123]
R19	$e + CF_3 \Rightarrow F + CF_2^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	17.1	[123]
R20	$e + CF_3 \Rightarrow 2F + CF^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	21.4	[123]

Продолжение таблицы 4.1

№	Реакция	Тип реакции	Порог, эВ	Ссылка
R21	$e + CF_2 \Rightarrow CF_2^+ + 2e$	Ионизация	10	[123]
R22	$e + CF_2 \Rightarrow F + CF^+ + 2e$	Дисс. Ионизация	14.2	[123]
R23	$e + CF \Rightarrow CF^+ + 2e$	Ионизация	9.1	[123]
R24	$e + F \Rightarrow F^+ + 2e$	Ионизация	17.4	[123]
R25	$e + F_2 \Rightarrow F_2^+ + 2e$	Ионизация	5.7	[123]
R26	$e + C \Rightarrow C^+ + 2e$	Ионизация	11.3	[123]
R27	$e + C_3F_6 \Rightarrow C_2F_4 + CF_2 + e$	Диссоциация	4.53	[123]
R28	$e + C_3F_5 \Rightarrow C_2F_3 + CF_2 + e$	Диссоциация	3.16	[123]
R29	$e + C_2F_4 \Rightarrow 2CF_2 + e$	Диссоциация	2.88	[123]
R30	$e + C_2F_3 \Rightarrow CF_2 + CF + e$	Диссоциация	2.73	[123]
R31	$e + CF_3 \Rightarrow CF_2 + F + e$	Диссоциация	3.8	[123]
R32	$e + CF_2 \Rightarrow CF + F + e$	Диссоциация	5.4	[123]
R33	$e + CF_2 \Rightarrow C + 2F + e$	Диссоциация	11	[123]
R34	$e + CF \Rightarrow C + F + e$	Диссоциация	5.6	[123]
R35	$e + F_2 \Rightarrow 2F + e$	Диссоциация	1.71	[123]
R36	$e + CF_3 \Rightarrow CF_2 + F^-$	Дисс. Прилипание	0	[123]
R37	$e + CF_2 \Rightarrow CF + F^-$	Дисс. Прилипание	0	[123]
R38	$e + CF \Rightarrow C + F^-$	Дисс. Прилипание	0	[123]
R39	$e + F_2 \Rightarrow F + F^-$	Дисс. Прилипание	0	[123]
R40	$e + F^- \Rightarrow F + 2e$	Отлипание	3	[123]
R41	$e + C_2F_x \Rightarrow C_2F_x + e; x = (5, 6)$	Упругое	0	[126]
R42	$e + C_2F_x \Rightarrow C_2F_x(v) + e; x = (5, 6)$	Возб. кол. уровней	0.16	[126]
R43	$e + C_2F_4 \Rightarrow C_2F_4 + e$	Упругое	0	[126]
R44	$e + C_2F_4 \Rightarrow C_2F_4(v) + e$	Возб. кол. уровней	0.16	[126]
R45	$e + CF_4 \Rightarrow CF_4 + e$	Упругое	0	[126]
R46	$e + CF_4 \Rightarrow CF_4(v) + e$	Возб. кол. уровней	0.15	[126]
R47	$e + CF_x \Rightarrow CF_x + e; x = (1, 3)$	Упругое	0	[126]

Продолжение таблицы 4.1

№	Реакция	Тип реакции	Порог, эВ	Ссылка
R48	$e + CF_x \Rightarrow CF_x(v) + e; x = (1,3)$	Возб. кол. уровней	0.08	[126]
R49	$e + F_2 \Rightarrow F_2 + e$	Упругое	0	[126]
R50	$e + F_2 \Rightarrow F_2(v) + e$	Возб. кол. уровней	0.11	[126]
R51	$e + F \Rightarrow F + e$	Упругое	0	[126]

Важными процессами во фторуглеродном разряде являются объемные химические реакции. На основе работ [123,126] в дополнение к набору электронных реакций для C_4F_8 и его радикалов был составлен список реакций, приведенный в таблице 4.2. Он включает в себя реакции ион-ионной рекомбинации, ионной перезарядки, включая диссоциативную, а также некоторые реакции полимеризации.

Таблица 4.2 – Схема химических реакций для разряда в C_4F_8

№	Реакция	Скорость (m^3/c или m^6/c)	Ссылка
R1	$F^- + C_3F_5^+ \Rightarrow C_2F_4 + CF_2$	5×10^{-13}	[212]
R2	$F^- + C_2F_4^+ \Rightarrow CF_2 + CF + F_2$	5×10^{-13}	[212]
R3	$F^- + C_2F_3^+ \Rightarrow C_2F_3 + F$	1.0×10^{-13}	[126]
R4	$F^- + CF_3^+ \Rightarrow CF_2 + F_2$	5×10^{-13}	[212]
R5	$F^- + CF_2^+ \Rightarrow CF + F_2$	5×10^{-13}	[212]
R6	$F^- + CF^+ \Rightarrow CF + F$	5×10^{-13}	[212]
R7	$F^- + C^+ \Rightarrow C + F$	1×10^{-13}	[123]
R8	$F^- + F^+ \Rightarrow F + F$	1×10^{-13}	[123]
R9	$F^- + F_2^+ \Rightarrow F + F_2$	5×10^{-13}	[212]
R10	$C_2F_4 + C_2F_4^+ \Rightarrow C_4F_8 + CF_3^+$	2.0×10^{-17}	[126]
R11	$C_3F_5 + CF_3^+ \Rightarrow CF_3 + C_3F_5^+$	7.04×10^{-16}	[126]
R12	$C_4F_8 + CF_2^+ \Rightarrow C_2F_4 + F + C_3F_5^+$	2.1×10^{-17}	[123]
R13	$C_2F_4 + CF_2^+ \Rightarrow CF_2 + C_2F_4^+$	1.0×10^{-15}	[123]
R14	$CF_4 + CF_2^+ \Rightarrow CF_3 + CF_3^+$	4.0×10^{-16}	[126]

Продолжение таблицы 4.2

№	Реакция	Скорость (м ³ /с или м ⁶ /с)	Ссылка
R15	$\text{CF}_3 + \text{CF}_2^+ \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_3^+$	1.48×10^{-15}	[123]
R16	$\text{CF} + \text{CF}_2^+ \Rightarrow \text{C} + \text{CF}_3^+$	2.06×10^{-15}	[123]
R17	$\text{C} + \text{CF}_2^+ \Rightarrow \text{CF} + \text{CF}^+$	1.04×10^{-15}	[123]
R18	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{CF}^+ \Rightarrow 2\text{CF} + \text{CF}_3^+$	2.6×10^{-16}	[126]
R19	$\text{CF}_4 + \text{CF}^+ \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_3^+$	1.8×10^{-16}	[126]
R20	$\text{CF}_3 + \text{CF}^+ \Rightarrow \text{CF} + \text{CF}_3^+$	1.71×10^{-15}	[123]
R21	$\text{CF}_2 + \text{CF}^+ \Rightarrow \text{CF} + \text{CF}_2^+$	1.0×10^{-15}	[126]
R22	$\text{CF}_3 + \text{C}^+ \Rightarrow \text{CF} + \text{CF}_2^+$	2.48×10^{-15}	[123]
R23	$\text{CF} + \text{C}^+ \Rightarrow \text{C} + \text{CF}^+$	3.18×10^{-15}	[123]
R24	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{C}_2\text{F}_4^+$	1.0×10^{-15}	[126]
R25	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{C}_2\text{F}_3^+$	1.0×10^{-15}	[126]
R26	$\text{CF}_4 + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{CF}_3^+$	1.0×10^{-15}	[126]
R27	$\text{CF}_3 + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{CF}_2^+$	2.09×10^{-15}	[123]
R28	$\text{CF}_2 + \text{F}^+ \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_3^+$	2.28×10^{-15}	[123]
R29	$\text{CF} + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{C}^+$	2.71×10^{-15}	[123]
R30	$\text{C} + \text{F}^+ \Rightarrow \text{F} + \text{C}^+$	1.71×10^{-15}	[123]
R31	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{C}_2\text{F}_5^+$	1.0×10^{-16}	[126]
R32	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{C}_2\text{F}_4^+$	1.0×10^{-16}	[126]
R33	$\text{CF}_4 + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F}_2 + \text{F} + \text{CF}_3^+$	1.0×10^{-16}	[126]
R34	$\text{CF}_3 + \text{F}_2^+ \Rightarrow 2\text{F} + \text{CF}_3^+$	1.6×10^{-16}	[126]
R35	$\text{CF}_2 + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F} + \text{CF}_3^+$	1.79×10^{-16}	[126]
R36	$\text{CF} + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F} + \text{CF}_2^+$	2.18×10^{-16}	[126]
R37	$\text{C} + \text{F}_2^+ \Rightarrow \text{F} + \text{CF}^+$	1.04×10^{-16}	[126]
R38	$\text{C}_2\text{F}_5 + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_3$	1.0×10^{-17}	[126]
R39	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5 + \text{F}$	3.5×10^{-22}	[126]
R40	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_2$	4.0×10^{-17}	[126]
R41	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{C} \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_3 + \text{CF}$	1.91×10^{-16}	[126]

Продолжение таблицы 4.2

№	Реакция	Скорость (м ³ /с или м ⁶ /с)	Ссылка
R42	$C_2F_3 + F \Rightarrow C_2F_4$	1.0×10^{-18}	[126]
R43	$CF_3 + F_2 \Rightarrow CF_4 + F$	1.9×10^{-20}	[126]
R44	$CF_2 + CF_2 \Rightarrow C_2F_4$	7.21×10^{-20}	[126]
R45	$CF_2 + F_2 \Rightarrow CF_3 + F$	8.3×10^{-20}	[126]
R46	$CF_2 + F \Rightarrow CF_3$	1.8×10^{-17}	[126]
R47	$CF + F \Rightarrow CF_2$	9.96×10^{-17}	[126]
R48	$CF + CF_2 \Rightarrow C_2F_3$	1.0×10^{-18}	[126]

Для моделирования смеси C_4F_8 с аргоном был составлен список реакций на основе работы [124], приведенный в таблице 4.3. В кинетическую схему включены такие реакции с ионом и атомом аргона в возбужденном состоянии, как перезарядка и диссоциация радикалов, присутствующих в разряде C_4F_8 .

Таблица 4.3 – Дополнительная схема химических реакций для разряда в C_4F_8/Ar

№	Реакция	Скорость (м ³ /с)
R1	$Ar^* + CF_2 \Rightarrow CF + F + Ar$	6.0×10^{-17}
R2	$Ar^* + CF_3 \Rightarrow CF_2 + F + Ar$	6.0×10^{-17}
R3	$Ar^* + CF_4 \Rightarrow CF_2 + F_2 + Ar$	6.0×10^{-17}
R4	$Ar^* + C_2F_4 \Rightarrow CF_2 + CF_2 + Ar$	4.0×10^{-17}
R5	$Ar^* + C_2F_5 \Rightarrow C_2F_5 + Ar$	4.0×10^{-17}
R6	$Ar^* + C_3F_5 \Rightarrow C_3F_5 + Ar$	4.0×10^{-17}
R7	$Ar^* + C_3F_6 \Rightarrow C_3F_6 + Ar$	4.0×10^{-17}
R8	$Ar^* + C_4F_8 \Rightarrow C_2F_4 + C_2F_4 + Ar$	9.0×10^{-16}
R9	$Ar^+ + CF_2 \Rightarrow CF^+ + F + Ar$	5.0×10^{-16}
R10	$Ar^+ + CF_3 \Rightarrow CF_2^+ + F + Ar$	5.0×10^{-16}
R11	$Ar^+ + CF_4 \Rightarrow CF_3^+ + F + Ar$	4.8×10^{-16}
R12	$Ar^+ + C_4F_8 \Rightarrow CF_3^+ + C_3F_5 + Ar$	1.0×10^{-16}

Продолжение таблицы 4.3

№	Реакция	Скорость (м ³ /с)
R13	$\text{Ar}^+ + \text{C}_4\text{F}_8 \Rightarrow \text{C}_3\text{F}_5^+ + \text{CF}_3 + \text{Ar}$	3.0×10^{-16}
R14	$\text{Ar}^+ + \text{C}_4\text{F}_8 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{C}_2\text{F}_4 + \text{Ar}$	3.0×10^{-16}

С использованием приведенного выше набора были проведены тестовые расчеты в чистом C_4F_8 . Исходя из обзора литературы, в качестве нормировочных экспериментальных и расчетных данных для концентраций электронов и отрицательных ионов, были выбраны данные работы [121,122,135]. Для нормировки концентраций продуктов диссоциации в разряде C_4F_8 (CF_4 , C_2F_4 , CF_3 , CF_2 , F) была выбрана работа [137]. Для проведения эксперимента использовалась модифицированная GEC ячейка, с возможностью изменения зазора между нижним электродом и кварцевой крышкой. В рамках данной работы сравнения с моделью проводились для нижней позиции крышки, что соответствует стандартному расстоянию GEC ячейки. Расчеты проводились в стандартизированной GEC камере, описанной ранее, в диапазоне давлений 7–23 мТорр, при мощности индуктора 200–400 Вт и протоке C_4F_8 10 ст. см³/мин. В работе [135] концентрация электронов измерялась с помощью микроволнового интерферометра, а абсолютная концентрация отрицательных ионов в центре разряда определялась с помощью лазерного фотоотлипания. Измерения проводились в диапазоне давлений 5–30 мТорр и мощностей индуктора 100–400 Вт. На рисунке 4.2 изображены концентрации электронов и отрицательных ионов в зависимости от давления в сравнении с экспериментом [135] и расчетом [121].

Из рисунка видно, что модель хорошо описывает экспериментальные точки. Концентрация электронов в расчете падает от $2.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 7 мТорр, до $1.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 23 мТорр, в то время как экспериментальные значения падают с ростом давления от $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до $1.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, мы получаем хорошее согласие с экспериментом во всем диапазоне давлений. Отличия от экспериментальных данных не превышают 20%. Это значительно ближе, чем результаты модели из [121], где отличия достигают трех раз и в представ-

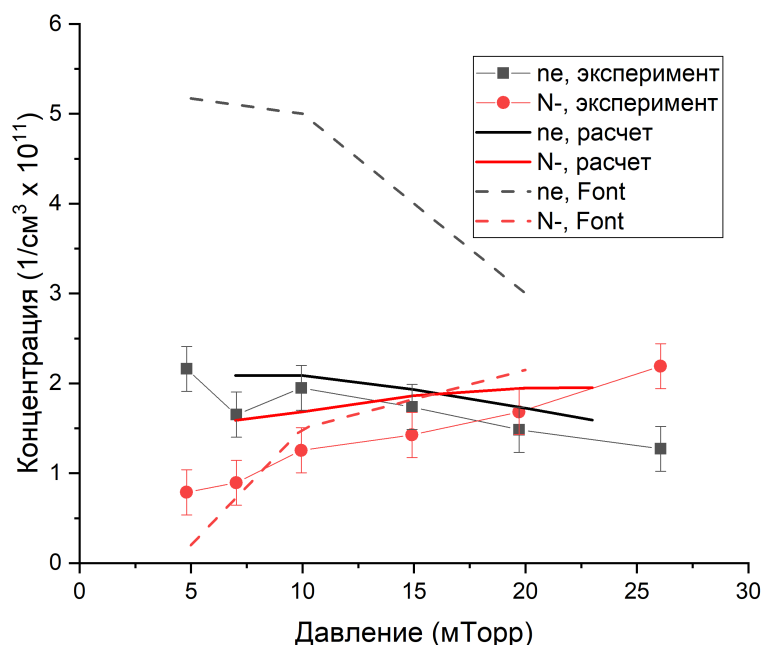


Рисунок 4.2 – Концентрации электронов и отрицательных ионов в C_4F_8 в зависимости от давления при мощности индуктора 200 Вт

ленных результатах разряд остается электроположительным. Представленная в этой работе модель описывает переход от электроположительного разряда (при $p < 15$ мТорр) к электроотрицательному (при $p > 15$ мТорр), что также наблюдается экспериментально при чуть больших давлениях (около 18 мТорр). Концентрация отрицательных ионов монотонно растет с давлением как экспериментально, так и в расчетах. Представленная модель хорошо описывает экспериментальные значения этой величины во всем рассматриваемом диапазоне давления. Максимальное отличие наблюдается при 7 мТорр и достигает около 40%. Этот факт будет наглядно замечен при сравнении зависимости от мощности, где давление задавалось 10 мТорр. Различия двух моделей могут заключаться в неясном способе задания подвижностей ионов, включая отрицательные, в работе [121], что существенно влияет на получаемые концентрации заряженных частиц, как было рассмотрено в Главе 2. Также влияют константы перезарядки и рекомбинации, которые были пересмотрены в данной работе, по сравнению с [121]. Для расчета скорости ион-ионной рекомбинации используется значение 5×10^{-7} см³/с, если в рекомбинации участвует один молекулярный ион, и 1×10^{-7} см³/с для рекомбинации двух атомарных ионов. Эта оценка согласуется с экспериментальными данными

по ион-ионной рекомбинации CF_3^+ и F^- в разряде в CF_4 [212].

На рисунке 4.3 изображены концентрации электронов и отрицательных ионов в зависимости от мощности индуктора в сравнении с экспериментом из работы [135].

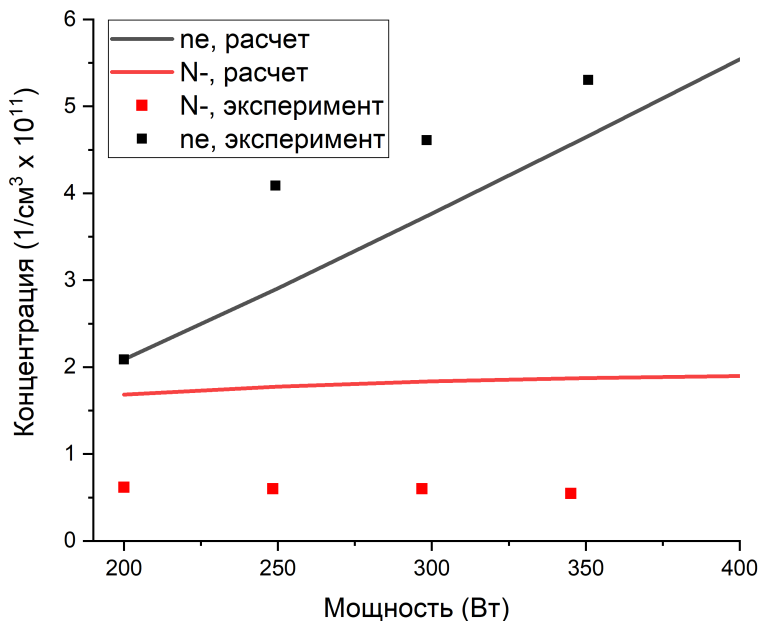


Рисунок 4.3 – Концентрации электронов и отрицательных ионов в C_4F_8 в зависимости от мощности индуктора при давлении 10 мТорр

Из рисунка видно, что при давлении 10 мТорр, как и на рисунке 4.2 модель примерно в 1.3 раза завышает концентрации отрицательных ионов по сравнению с экспериментом. Качественно описываются зависимости концентраций электронов и отрицательных ионов от мощности: при росте мощности с 200 Вт до 400 Вт, n_e вырастает в 2.75 раза, а N^- остается на уровне $1.7\text{--}1.9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с измерениями.

На рисунке 4.4 приведено сравнение расчетных концентраций продуктов диссоциации с экспериментально измеренными в работе [137]. В соответствии с условиями эксперимента расчет проводился в чистом C_4F_8 при давлении 30 мТорр и мощности индуктора 400 Вт. В этих условиях сравнения n_e и N^- , приведенные на рисунках 4.2 и 4.3, показали хорошее согласие с экспериментом.

Из рисунка видно хорошее согласие по основным частицам, участвующим в процессах образования и травления полимерной фторуглеродной пленки: молекулам CF_2 и C_2F_4 и атому F. Самое большое отличие наблюдается для молекулы

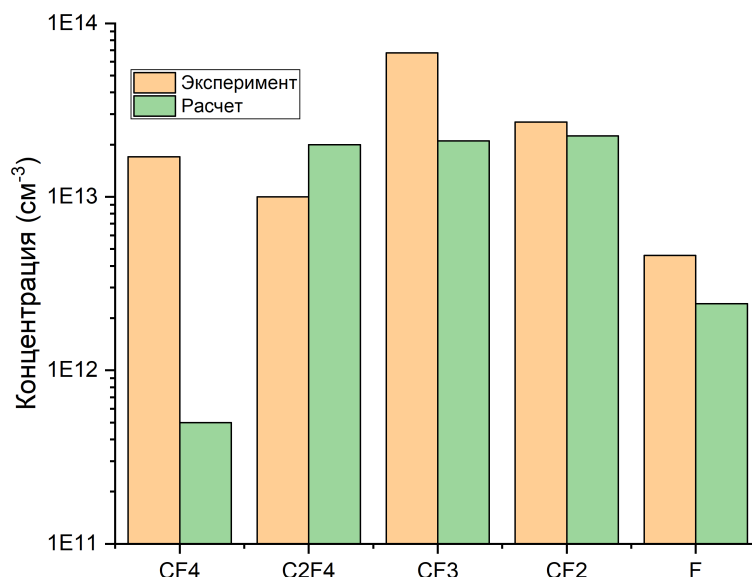


Рисунок 4.4 – Концентрации продуктов диссоциации в C_4F_8 в сравнении с экспериментальными данными из [137] при давлении 30 мТорр и мощности индуктора 400 Вт

CF_4 . Это можно объяснить тем, что сами авторы работы [137] связывают основной канал появления CF_4 в плазме в чистом C_4F_8 с травлением фторуглеродной пленки, образованной на стенках реактора, так как CF_4 не является продуктом в основных каналах диссоциации C_4F_8 . В расчете эта молекула появляется за счет реакции R43 из таблицы 4.2, а источник со стенки, без детального изучения пленки в условиях эксперимента, задать не представляется возможным, поэтому ее концентрация при расчетах мала в сравнении с измерениями. С этим также можно связать отличия в 4 раза по концентрации CF_3 , так как она является прямым продуктом диссоциации молекулы CF_4 . Таким образом, если в эксперименте завышены концентрации CF_4 за счет источника со стенок, то автоматически становятся завышенными концентрации CF_3 .

Приведенные результаты сравнений позволяют использовать разработанную модель и схему реакций для расчетов интересующих величин (концентраций и потоков заряженных и активных нейтральных частиц и т. д.) в C_4F_8 и его смесях в диапазоне давлений 10–30 мТорр и мощностях 200–400 Вт.

Протестированная схема реакций в чистом C_4F_8 была использована для расчета потоков заряженных и активных нейтральных частиц на обрабатываемую поверхность для этапа осаждения фторуглеродной пленки в плазме Ar/ C_4F_8

в процессе атомно-слоевого травления (АСТ). Подробно все этапы цикла АСТ описаны в публикации [7] и напрямую к данной работе не относятся. В работе [213] приведены экспериментальные результаты данного исследования, в том числе измерения зондом Ленгмюра концентрации электронов над подложкой в индустриальном реакторе. В данном исследовании были реализованы два рецепта АСТ, которые с точки зрения моделирования плазмы отличаются мощностью индуктора. В первом рецепте на этапе осаждения фторуглеродной пленки в плазме $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8$ мощность индуктора была 35 Вт, а во втором — 200 Вт. Остальные входные параметры для обоих рецептов были следующими: газовая смесь $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8$ в соотношении 834/27, давление 3 Па. Расчеты проводились в геометрии двухкамерной индустриальной установки со следующими параметрами: верхний стакан из оксида алюминия высотой 24 см и радиусом 9 см, нижняя алюминиевая камера высотой 16 см и радиусом 20 см, медная четырехвитковая катушка диаметром сечения 8 мм, намотанная на верхний стакан на расстоянии 5 см от нижней камеры. Экспериментально на этапе осаждения фторуглеродной пленки в рецепте 1 (далее для краткости режим 1) наблюдалась конфигурация разряда «вниз по потоку», при которой концентрация электронов n_e в нижней камере значительно уменьшается. Измеренная зондом Ленгмюра концентрация электронов для этого режима оказалась порядка 10^9 см^{-3} . В режиме 2 плазма была распределена более равномерно по объему камеры, и измерения зондом Ленгмюра показали $n_e \sim 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Расчетные значения n_e для этих режимов составили 3.7×10^9 и $5.4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями и отражает различия в конфигурациях разряда. Двумерные распределения концентрации электронов в камере индукционного разряда на этапе осаждения фторуглеродной пленки в рецептах 1 (а) и 2 (б) показаны на рисунке 3.5.

С использованием представленной схемы реакций были рассчитаны концентрации заряженных и радикальных частиц в области 3 см над подложкой (область, где располагалась экспериментальная диагностика). Сравнительные диаграммы данных величин для двух рецептов на этапе осаждения фторуглеродной пленки показаны на рисунке 4.6.

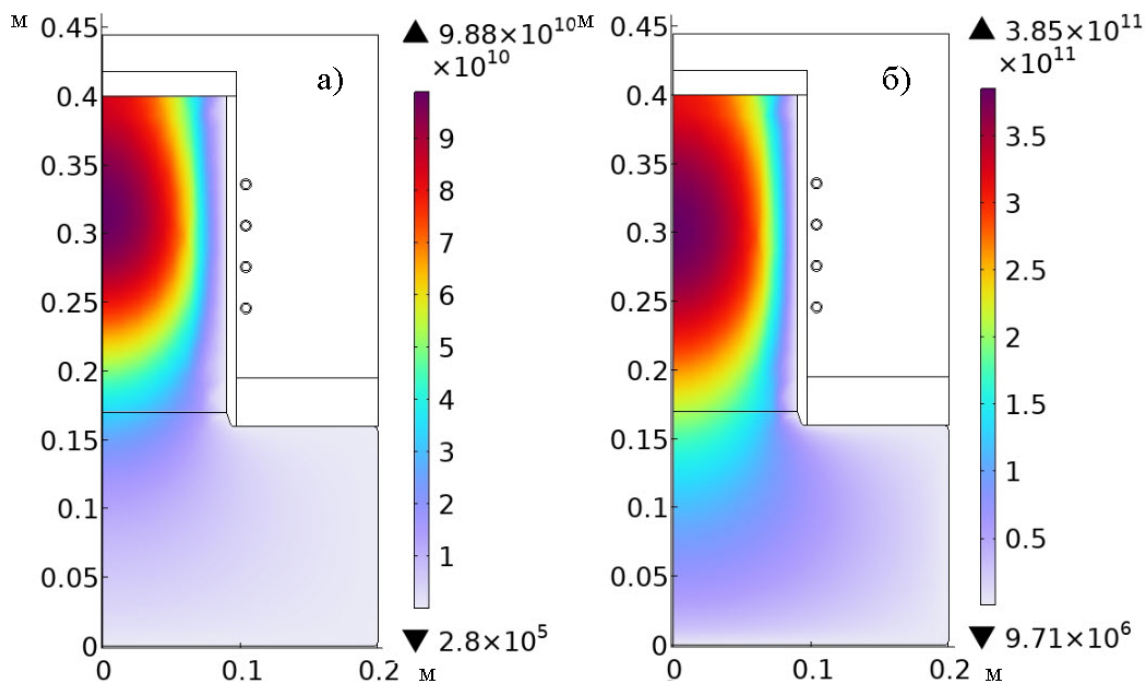


Рисунок 4.5 – Распределение концентрации электронов в индукционном разряде Ar/C₄F₈ на этапе осаждения фторуглеродной пленки в рецепте 1 (а) и в рецепте 2 (б)

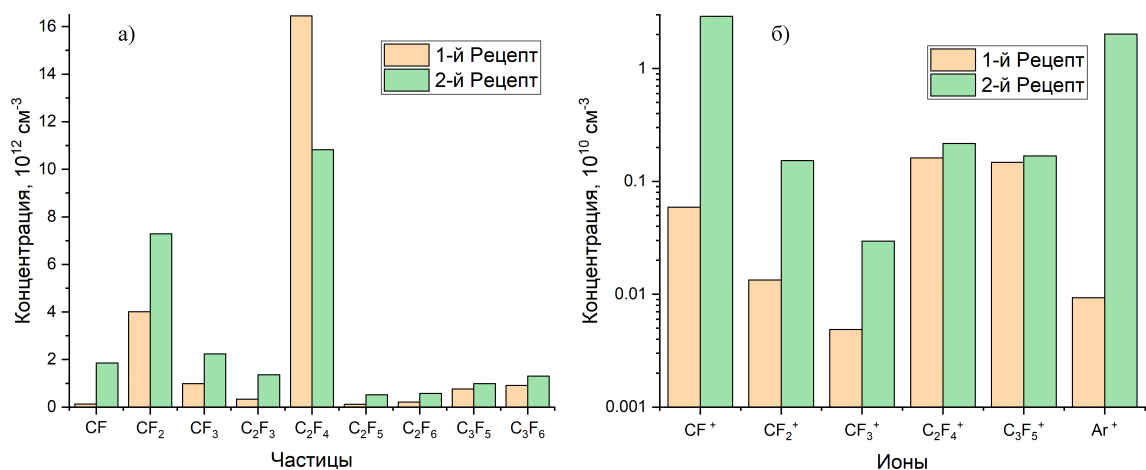


Рисунок 4.6 – Нейтральный (а) и ионный (б) состав плазмы Ar/C₄F₈ на этапе осаждения фторуглеродной пленки

На этом рисунке показано, что изменение режима разряда (за счет увеличения входной мощности во втором рецепте) существенно изменяет нейтральный и ионный состав плазмы. На рисунке 4.6а показано, что в режиме малой мощности (рецепт 1) на шаге осаждения основным нейтральным компонентом является C_2F_4 , тогда как в режиме большой мощности (рецепт 2) доля радикала CF_2 значительно увеличивается за счёт большей степени диссоциации основной молекулы C_4F_8 , а также продуктов её диссоциации. На рисунке 4.6б показано, что основными ионами в нижней части камеры для первого рецепта являются массивные молекулярные ионы $C_2F_4^+$ и $C_3F_5^+$. При большей мощности увеличиваются доли CF^+ , CF_2^+ и Ar^+ . Рост концентрации CF_x^+ можно объяснить увеличивающейся степенью диссоциации. Рост концентрации Ar^+ можно объяснить тем, что, как экспериментально, так и в расчётах, плазма горит более равномерно во всём объёме камеры. Таким образом, область ионизации Ar увеличивается, и он не успевает перезарядиться на молекулах, как это происходит в первом режиме. Также для этих режимов осаждения фторуглеродной пленки были рассчитаны потоки CF , радикалов CF_2 , молекул C_2F_4 , атомов F и суммарный поток ионов на поверхность подложки. Значения этих величин представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Рассчитанные потоки (в $cm^{-2}s^{-1}$) для стадии осаждения фторуглеродной пленки в плазме Ar/C_4F_8

Режим	F	CF	CF_2	C_2F_4	$CF+CF_2$	Ионы
1	1.79×10^{13}	1.02×10^{15}	3.17×10^{16}	8.13×10^{16}	3.28×10^{16}	2.20×10^{13}
2	7.33×10^{14}	2.84×10^{16}	1.02×10^{17}	8.81×10^{16}	1.30×10^{17}	4.58×10^{14}

С ростом мощности увеличиваются потоки как нейтральных частиц, так и ионов, что соответствует переходу от конфигурации «вниз по потоку» к более однородной плазме во всем объеме реактора, существенно влияя на формирование фторуглеродной пленки. Рассчитанные потоки ионов и радикалов на поверхность обрабатываемого материала использовались в качестве входных параметров для модели травления, описанной в работе [7].

4.2 Построение схемы реакций для разряда в C_3F_8

Как было указано в литературном обзоре, данных, необходимых для моделирования плазменных разрядов в октафторпропане крайне мало. Опубликованных схем электронных и химических реакций в литературе найти не удалось. Поэтому одной из целей данной диссертации было построение такой схемы для последующего моделирования плазменных разрядов в октафторпропане.

Перед построением такой схемы реакций необходим хорошо проверенный набор электронных сечений, на основе которого будут записываться электронные реакции схемы. На основе литературного обзора был выбран наиболее подходящий стартовый набор из работы [117]. Помимо сечения упругих соударений, в этом наборе также присутствуют сечения трех колебательных и двух электронных возбуждений, сечение прилипания, сечение диссоциации в нейтральные компоненты и сечение ионизации (известно, что все реакции ионизации в C_3F_8 являются диссоциативными). Однако в данной работе в качестве валидации набора сечений приводятся сравнения с результатами пучкового эксперимента для чистого C_3F_8 и смесей с N_2 и CO_2 , без использования данных в смесях с Ar из [116]. Также расчеты проводились только в решателе уравнений Больцмана, использующем двучленное приближение. Поэтому в ходе данной работы электронные дрейфовые скорости сравнивались с экспериментальными данными из [116] как в чистом C_3F_8 , так и в смесях с Ar. Единственным изменением, внесенным в этот набор, была замена полного сечения ионизации на более современное, рассчитанное с использованием метода бинарных столкновений Bethe (BEB) [120]. Уравнение Больцмана решалось как в двучленном приближении с использованием программы BOLSIG [28], так и методом Монте-Карло (МК) с использованием пакета METHES [214]. На рисунке 4.7 изображена дрейфовая скорость электронов в чистом октафторпропане, рассчитанная как в двучленном приближении, так и с помощью моделирования методом МК. Также показаны экспериментальные точки из [116].

Как описано в [117], используемый набор показывает хорошее соответствие дрейфовой скорости, рассчитанной в двучленном приближении, эксперименталь-

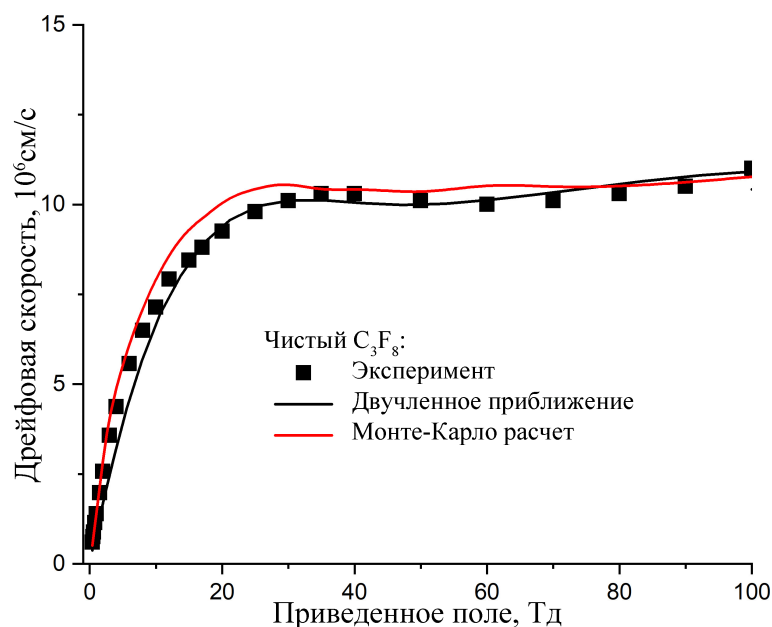


Рисунок 4.7 – Дрейфовая скорость электронов в чистом октафторпропане

ным точкам. Кроме того, моделирование методом МК также показывает результаты, близкие к полученным в двухчленном приближении. На рисунке 4.8 показана дрейфовая скорость электронов, рассчитанная в двухчленном приближении и методом Монте-Карло в сравнении с экспериментальными данными для двух составов смесей аргона и октафторпропана - 0.526% и 5.05% C_3F_8 в Ar.

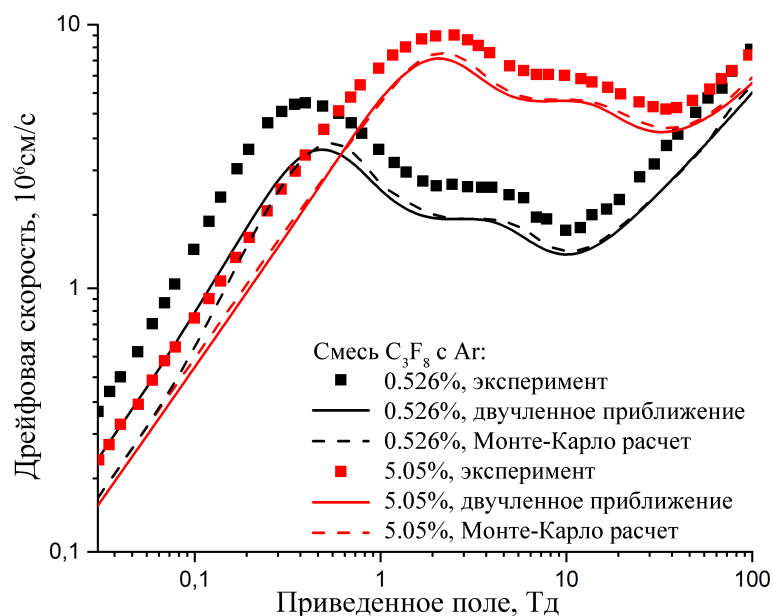


Рисунок 4.8 – Дрейфовая скорость электронов в смесях октафторпропана с аргоном

Используемый в данной работе при расчетах набор сечений дает хорошее согласие с экспериментальными значениями дрейфовой скорости электронов в

обоих подходах. Все характерные особенности зависимости дрейфовой скорости от приведенного электрического поля отражаются в результатах расчетов. Пучковые эксперименты в смесях с большим содержанием аргона типичны при изучении свойств молекул, в частности, неупругих процессов с низким энергетическим порогом. Максимум сечений этих неупругих процессов находится вблизи рамзауэровского минимума сечения упругих соударений в Ar. Это приводит к сильному влиянию абсолютных значений этих неупругих сечений на параметры пучка в смеси с аргоном в данном диапазоне энергий. В нашем случае это сечения колебательных возбуждений, которые в работе [117] были взяты без изменений из работы [116]. Стоит отметить, что в оригинальной работе [116] уравнение Больцмана решалось в многочленном приближении, в то время как наши расчеты показывают, что двухчленное приближение также достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость. Кроме того, метод Монте-Карло для расчета параметров пучка ни в одной из этих работ не использовался. Поэтому мы дополнительно провели МК расчеты параметров пучка в чистом C_3F_8 и его смеси с Ar, показанные на рисунках 4.7 и 4.8. В результате набор из [117] с учетом сечения ионизации из [120] описывает все особенности зависимости дрейфовой скорости от приведенного электрического поля как в чистом октафторпропане, так и в его смесях с аргоном. Далее будет рассмотрено распределение полных сечений ионизации, диссоциации и прилипания по каналам и соответствующим реакциям.

Для построения полной схемы электронных и нейтральных реакций для такого сложного молекулярного газа, как C_3F_8 , необходимо определить, какие радикалы и ионы будут присутствовать в плазме. Радикалы и ионы появляются за счет таких электронных неупругих процессов, как ионизация, диссоциация, прилипание, диссоциативная ионизация и диссоциативное прилипание. В газе C_3F_8 все процессы ионизации являются диссоциативными, поэтому образование иона $C_3F_8^+$ в составляемую схему не включено. Все остальные процессы были разделены на каналы с образованием различных радикалов и ионов. Образующиеся радикалы и ионы также могут далее распадаться на более мелкие частицы. Чтобы учесть эти процессы, было решено использовать аналогичные схемы для C_4F_8

[126], где присутствуют все интересующие нас радикалы и ионы. Полный список частиц, учитываемых в нашей схеме, приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Список частиц, включенных в схему реакции

Заряженные частицы	Нейтральные частицы
F^+ , C^+ , F_2^+ , CF^+ , CF_2^+ , CF_3^+ , $C_2F_4^+$, $C_2F_5^+$, $C_3F_7^+$, e , F^- , CF_3^- , $C_3F_8^-$	F , C , F_2 , CF , CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_4 , C_2F_5 , C_2F_6 , C_3F_7 , C_3F_8

Таблица 4.6 показывает все электронные реакции, представленные в нашей схеме.

Исходя из структуры молекулы, наиболее вероятным каналом диссоциации на нейтральные компоненты был выбран: $C_3F_8 + e \Rightarrow C_2F_5 + CF_3 + e$ (реакция R7 в 4.6). Другие возможные каналы не включены в наше исследование, чтобы не усложнять схему.

Исходя из работы [129], где парциальное сечение ионизации в C_3F_8 измерялось с помощью масс-спектрометрии с преобразованием Фурье (FTMS) в кубической ячейке-ловушке ионного циклотронного резонанса (ICR), было выбрано шесть каналов диссоциативной ионизации (см. таблицу 4.6, реакции R10-R15). Их сечения [128,129] были нормированы, чтобы в сумме соответствовать полному сечению диссоциативной ионизации из [118,120]. Нормированные парциальные сечения ионизации показаны на рисунке 4.9.

Радикалы, которые получаются в этих реакциях, впоследствии использовались для построения полной схемы реакций.

Также важно разделить процессы диссоциативного и недиссоциативного прилипания электронов. Сечения для полного и диссоциативного прилипания представлены в статье [131]. Там также указаны возможные каналы диссоциативного прилипания. Работа [130] показывает относительные интенсивности сигналов от пяти отрицательно заряженных ионов в C_3F_8 : F^- , $C_2F_5^-$, CF_3^- , $C_2F_3^-$ и $C_3F_7^-$.

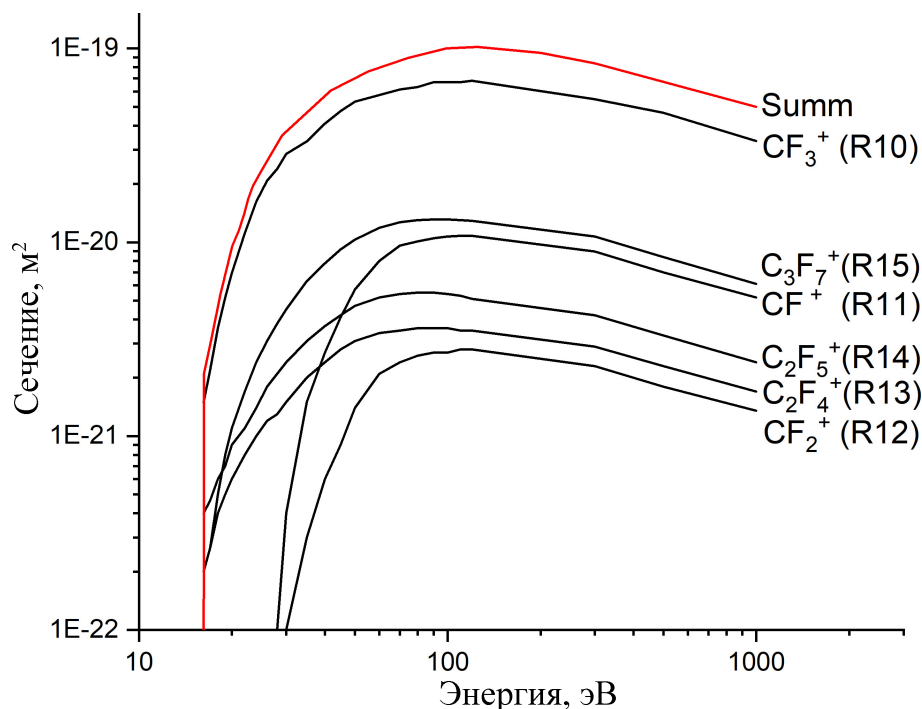


Рисунок 4.9 – Нормированные парциальные сечения ионизации C_3F_8

Однако интенсивность сигнала от F^- минимум в 10 раз больше, чем от других ионов. В работе [132] приведено сечение диссоциативного прилипания в C_3F_8 с образованием F^- , которое, по сути, совпадает с полным сечением диссоциативного прилипания из работы [131]. Таким образом, в нашей схеме реакций есть сечение диссоциативного прилипания с образованием F^- (R9 в таблице 4.6) и сечение недиссоциативного прилипания (R8 в таблице 4.6), равное разнице между полным сечением прилипания и сечением диссоциативного прилипания.

Таблица 4.6 – Схема электронных реакций для разряда в C_3F_8 вместе с его радикалами

№	Реакция	Энергетический порог (эВ), скорость (cm^3/c или $1/c$)	Ссылка
R1	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8 + e$	сечение	[117]
R2	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8(v) + e$	0,08, сечение	[117]
R3	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8(v) + e$	0,09, сечение	[117]
R4	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8(v) + e$	0,13, сечение	[117]
R5	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8(ex) + e$	1,3, сечение	[117]
R6	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8(ex) + e$	7,2, сечение	[117]

Продолжение таблицы 4.6

№	Реакция	Энергетический порог (эВ), скорость (см ³ /с или 1/с)	Ссылка
R7	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_2F_5 + CF_3 + e$	10, сечение	[119]
R8	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_3F_8^-$	сечение	[117]
R9	$C_3F_8 + e \Rightarrow F^- + C_3F_7$	1.7, сечение	[117]
R10	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_2F_5 + CF_3^+ + 2e$	16.2, сечение	[129] ^a
R11	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_2F_6 + CF^+ + F + 2e$	28, сечение	[129] ^a
R12	$C_3F_8 + e \Rightarrow C_2F_6 + CF_2^+ + 2e$	30, сечение	[129] ^a
R13	$C_3F_8 + e \Rightarrow CF_4 + C_2F_4^+ + 2e$	16.2, сечение	[129] ^a
R14	$C_3F_8 + e \Rightarrow CF_3 + C_2F_5^+ + 2e$	16.2, сечение	[129] ^a
R15	$C_3F_8 + e \Rightarrow F + C_3F_7^+ + 2e$	17, сечение	[129] ^a
R16	$C_3F_7 + e \Rightarrow C_2F_4 + CF_3 + e$	$3.06, 1.8 \times 10^{-8} T_e^{0.52} e^{-12.3/T_e}$	[126]
R17	$C_2F_6 + e \Rightarrow 2CF_3 + e$	$3.06, 8.55 \times 10^{-8} T_e^{0.45} e^{-19.4/T_e}$	[126]
R18	$C_2F_5 + e \Rightarrow CF_3 + CF_2 + e$	$3.06, 8.55 \times 10^{-8} T_e^{0.45} e^{-19.4/T_e}$	[126]
R19	$C_2F_4 + e \Rightarrow 2CF_2 + e$	$3.06, 5.22 \times 10^{-6} T_e^{-1.3815} e^{-14.27/T_e}$	[126]
R20	$CF_4 + e \Rightarrow CF_3 + F + e$	$13, 3.38 \times 10^{-10} T_e^1 e^{-15.48/T_e}$	[126]
R21	$CF_4 + e \Rightarrow CF_2 + 2F + e$	$16, 2.23 \times 10^{-10} T_e^{0.96} e^{-16.91/T_e}$	[126]
R22	$CF_4 + e \Rightarrow CF + F + F_2 + e$	$20, 4.40 \times 10^{-10} T_e^{0.84} e^{-24.65/T_e}$	[126]
R23	$CF_3 + e \Rightarrow CF_2 + F + e$	$9, 6.484 \times 10^{-8} T_e^{-0.959} e^{-11.25/T_e}$	[126]
R24	$CF_2 + e \Rightarrow CF + F + e$	$9, 1.158 \times 10^{-8} T_e^{-0.3803} e^{-14.35/T_e}$	[126]
R25	$CF_2 + e \Rightarrow C + 2F + e$	$11, 1.390 \times 10^{-8} T_e^{-1.164} e^{-49.873/T_e}$	[126]
R26	$CF + e \Rightarrow C + F + e$	$8, 2.621 \times 10^{-8} T_e^{-0.5701} e^{-8.033/T_e}$	[126]
R27	$F_2 + e \Rightarrow 2F + e$	$1.71, 1.080 \times 10^{-8} T_e^{-0.296} e^{-4.464/T_e}$	[126]
R28	$C_2F_6 + e \Rightarrow CF_3 + CF_3^+ + 2e$	$16, 4.83 \times 10^{-8} T_e^{0.61} e^{-19.47/T_e}$	[126]
R29	$C_2F_5 + e \Rightarrow C_2F_5^+ + 2e$	$12.5, 1.435 \times 10^{-8} T_e^{0.39} e^{-15.38/T_e}$	[126]
R30	$C_2F_5 + e \Rightarrow CF_2 + CF_3^+ + 2e$	$14.5, 6.01 \times 10^{-8} T_e^{0.30} e^{-19.15/T_e}$	[126]
R31	$C_2F_4 + e \Rightarrow C_2F_4^+ + 2e$	$10.21, 3.583 \times 10^{-9} T_e^{0.661} e^{-11.06/T_e}$	[126]
R32	$C_2F_4 + e \Rightarrow CF + CF_3^+ + 2e$	$15.57, 3.025 \times 10^{-9} T_e^{0.874} e^{-16.41/T_e}$	[126]
R33	$C_2F_4 + e \Rightarrow CF_2 + CF_2^+ + 2e$	$14.33, 1.253 \times 10^{-10} T_e^{1.514} e^{-9.053/T_e}$	[126]
R34	$C_2F_4 + e \Rightarrow CF_3 + CF^+ + e$	$13.72, 5.874 \times 10^{-9} T_e^{0.619} e^{-19.29/T_e}$	[126]

Продолжение таблицы 4.6

№	Реакция	Энергетический порог (эВ), скорость (см ³ /с или 1/с)	Ссылка
R35	$\text{CF}_4 + e \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$	$16, 5.81 \times 10^{-8} T_e^{0.37} e^{-20.68/T_e}$	[126]
R36	$\text{CF}_4 + e \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F}^- + e$	$12, 1.14 \times 10^{-9} T_e^{-0.91} e^{-26.82/T_e}$	[126]
R37	$\text{CF}_3 + e \Rightarrow \text{CF}_3^+ + 2e$	$10, 1.356 \times 10^{-9} T_e^{0.7963} e^{-9.057/T_e}$	[126]
R38	$\text{CF}_3 + e \Rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F} + 2e$	$17.1, 7.02 \times 10^{-9} T_e^{0.4297} e^{-16.28/T_e}$	[126]
R39	$\text{CF}_3 + e \Rightarrow \text{CF}^+ + 2\text{F} + 2e$	$21.4, 4.148 \times 10^{-8} T_e^{-0.3413} e^{-24.28/T_e}$	[126]
R40	$\text{CF}_2 + e \Rightarrow \text{CF}_2^+ + 2e$	$10, 1.103 \times 10^{-8} T_e^{0.3929} e^{-11.37/T_e}$	[126]
R41	$\text{CF}_2 + e \Rightarrow \text{CF}^+ + \text{F} + 2e$	$14.2, 5.434 \times 10^{-9} T_e^{0.5608} e^{-14.29/T_e}$	[126]
R42	$\text{CF} + e \Rightarrow \text{CF}^+ + 2e$	$9.1, 5.480 \times 10^{-9} T_e^{0.5561} e^{-9.723/T_e}$	[126]
R43	$\text{C} + e \Rightarrow \text{C}^+ + 2e$	$11.3, 1.272 \times 10^{-9} T_e^{1.648} e^{-7.853/T_e}$	[126]
R44	$\text{F} + e \Rightarrow \text{F}^+ + 2e$	$15, 1.3 \times 10^{-8} e^{-16.5/T_e}$	[126]
R45	$\text{F}_2 + e \Rightarrow \text{F}_2^+ + 2e$	$15.69, 2.886 \times 10^{-9} T_e^{0.8809} e^{-15.91/T_e}$	[126]
R46	$\text{C}_2\text{F}_6 + e \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5 + \text{F}^-$	$4.3, 1.364 T_e^{-1.41} e^{-4.05/T_e}$	[126]
R47	$\text{C}_2\text{F}_6 + e \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_3^-$	$4.3, 5.456 \times 10^{-8} T_e^{-1.41} e^{-4.05/T_e}$	[126]
R48	$\text{C}_2\text{F}_5 + e \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_3^-$	$4.4, 6.82 \times 10^{-8} T_e^{-1.41} e^{-4.05/T_e}$	[126]
R49	$\text{CF}_4 + e \Rightarrow \text{F} + \text{CF}_3^-$	$6.8, 3.2 \times 10^{-10} T_e^{-1.47} e^{-7.46/T_e}$	[126]
R50	$\text{CF}_4 + e \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}^-$	$7.6, 1.45 \times 10^{-9} T_e^{-1.46} e^{-7.12/T_e}$	[126]
R51	$\text{CF}_3 + e \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}^-$	3×10^{-11}	[126]
R52	$\text{CF}_2 + e \Rightarrow \text{CF} + \text{F}^-$	3×10^{-11}	[126]
R53	$\text{CF} + e \Rightarrow \text{C} + \text{F}^-$	3×10^{-11}	[126]
R54	$\text{F}_2 + e \Rightarrow \text{F} + \text{F}^-$	$3.05 \times 10^{-9} T_e^{-0.87}$	[126]
R55	$\text{C}_3\text{F}_8^- \Rightarrow e + \text{C}_3\text{F}_8$	2×10^6	[126]
R56	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3^- \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_6 + e$	1×10^{-10}	[126]
R57	$\text{CF}_3 + \text{F}^- \Rightarrow \text{CF}_4 + e$	1×10^{-10}	[126]
R58	$\text{CF}_2 + \text{F}^- \Rightarrow \text{CF}_3 + e$	3×10^{-10}	[126]
R59	$\text{CF} + \text{F}^- \Rightarrow \text{CF}_2 + e$	2×10^{-10}	[126]
R60	$\text{C} + \text{F}^- \Rightarrow \text{CF} + e$	1×10^{-10}	[126]
R61	$\text{F} + \text{F}^- \Rightarrow \text{F}_2 + e$	1×10^{-10}	[126]
R62	$e + \text{F}^- \Rightarrow \text{F} + 2e$	$13, 1.6153 \times 10^{-7} T_e^{-0.4358} e^{-12.873/T_e}$	[126]

Продолжение таблицы 4.6

№	Реакция	Энергетический порог (эВ), скорость (см ³ /с или 1/с)	Ссылка
R63	$C_3F_7^+ + e \Rightarrow C_2F_4 + CF_3$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R64	$C_2F_5^+ + e \Rightarrow CF_3 + CF_2$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R65	$C_2F_4^+ + e \Rightarrow CF_2 + CF_2$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R66	$CF_3^+ + e \Rightarrow CF_2 + F$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R67	$CF_2^+ + e \Rightarrow CF + F$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R68	$CF^+ + e \Rightarrow C + F$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R69	$F_2^+ + e \Rightarrow 2F$	$8 \times 10^{-8} T_e^{-0.5}$	[126]
R70	$C_2F_x + e \Rightarrow C_2F_x(v) + e (x=5,6)$	$0.16, 2.16 \times 10^{-7} T_e^{-0.57} e^{-1.29/T_e}$	[126]
R71	$C_2F_x + e \Rightarrow C_2F_x + e (x=5,6)$	$1.94 \times 10^{-7} T_e^{0.513} e^{-0.467/T_e}$	[126]
R72	$C_2F_4 + e \Rightarrow C_2F_4(v) + e$	$0.16, 1.65 \times 10^{-6} T_e^{-1.12} e^{-20.1/T_e}$	[126]
R73	$C_2F_4 + e \Rightarrow C_2F_4 + e$	$3.09 \times 10^{-6} T_e^{-0.66} e^{-5.66/T_e}$	[126]
R74	$CF_4 + e \Rightarrow CF_4(v) + e$	$0.15, 3.26 \times 10^{-8} T_e^{-0.317} e^{-0.23/T_e}$	[126]
R75	$CF_4 + e \Rightarrow CF_4 + e$	$7.14 \times 10^{-8} T_e^{0.451} e^{-0.351/T_e}$	[126]
R76	$CF_x + e \Rightarrow CF_x(v) + e (x=1,3)$	$0.08, 3.49 \times 10^{-8} T_e^{-0.35} e^{-0.318/T_e}$	[126]
R77	$CF_x + e \Rightarrow CF_x + e (x=1,3)$	$2.39 \times 10^{-7} T_e^{0.24} e^{-2.27/T_e}$	[126]
R78	$F_2 + e \Rightarrow F_2(v) + e$	$0.11, 7.75 \times 10^{-9} T_e^{-1.3} e^{-0.66/T_e}$	[126]
R79	$F_2 + e \Rightarrow F_2 + e$	$2.46 \times 10^{-7} T_e^{-0.097} e^{-0.60/T_e}$	[126]
R80	$F + e \Rightarrow F + e$	$1.1 \times 10^{-7} T_e^0 e^{-1.93/T_e}$	[126]

Реакции нейтральных и тяжелых заряженных частиц, такие как нейтральная рекомбинация, ион-ионная рекомбинация, перезарядка ионов и другие, также были взяты из подробной схемы реакций в C_4F_8 [126]. Учитывались только радикалы и ионы, присутствующие в плазме C_3F_8 . Полный список приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Схема химических реакций для разряда в C_3F_8

№	Реакция	Скорость процесса (см ³ /с или см ⁶ /с)
R81	$C_2F_5 + F \Rightarrow CF_3 + CF_3$	1×10^{-11}
R82	$C_2F_4 + F_2 \Rightarrow C_2F_5 + F$	3.5×10^{-16}

Продолжение таблицы 4.7

№	Реакция	Скорость процесса (см ³ /с или см ⁶ /с)
R83	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_2$	4.8×10^{-11}
R84	$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{C} \Rightarrow \text{CF}_2 + 2\text{CF}$	1.91×10^{-10}
R85	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3 + \text{M} \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_6 + \text{M}$	3.94×10^{-29}
R86	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_6$	8.3×10^{-12}
R87	$\text{CF}_3 + \text{CF}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5$	1×10^{-12}
R88	$\text{CF}_3 + \text{F}_2 \Rightarrow \text{CF}_4 + \text{F}$	1.9×10^{-14}
R89	$\text{CF}_3 + \text{F} + \text{M} \Rightarrow \text{CF}_4 + \text{M}$	1.6×10^{-28}
R90	$\text{CF}_3 + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_4$	2×10^{-11}
R91	$\text{CF}_2 + \text{CF}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$	7.21×10^{-14}
R92	$\text{CF}_2 + \text{F}_2 \Rightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	8.3×10^{-14}
R93	$\text{CF}_2 + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_3$	1.8×10^{-11}
R94	$\text{CF} + \text{F} \Rightarrow \text{CF}_2$	9.96×10^{-11}
R95	$\text{F} + \text{F} + \text{M} \Rightarrow \text{F}_2 + \text{M}$	6.77×10^{-34}
R96	$\text{C}_3\text{F}_7^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{C} + \text{C}_3\text{F}_8 + \text{CF}_3^+$	2×10^{-11}
R97	$\text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{C} + \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{CF}_3$	2×10^{-11}
R98	$\text{CF}_3^+ + \text{C}_3\text{F}_7 \Rightarrow \text{C}_3\text{F}_7^+ + \text{CF}_3$	7.04×10^{-10}
R99	$\text{CF}_3^+ + \text{C}_2\text{F}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{CF}_4$	7.04×10^{-10}
R100	$\text{CF}_3^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{C}_3\text{F}_7^+$	3.3×10^{-11}
R101	$\text{CF}_2^+ + \text{C}_3\text{F}_8 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{C}_2\text{F}_4 + \text{F}$	2.1×10^{-11}
R102	$\text{CF}_2^+ + \text{C}_2\text{F}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{CF}_3$	3.5×10^{-11}
R103	$\text{CF}_2^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{CF}_2$	1×10^{-9}
R104	$\text{CF}_2^+ + \text{CF}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}_3$	4×10^{-10}
R105	$\text{CF}_2^+ + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}_2$	1.48×10^{-9}
R106	$\text{CF}_2^+ + \text{CF} \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{C}$	2.06×10^{-9}
R107	$\text{CF}_2^+ + \text{C} \Rightarrow \text{CF}^+ + \text{CF}$	1.04×10^{-9}
R108	$\text{CF}^+ + \text{C}_2\text{F}_6 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{C}_2\text{F}_4$	2×10^{-10}
R109	$\text{CF}^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + 2\text{CF}$	3.9×10^{-10}

Продолжение таблицы 4.7

№	Реакция	Скорость процесса (см ³ /с или см ⁶ /с)
R110	$\text{CF}^+ + \text{CF}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}_2$	1.8×10^{-10}
R111	$\text{CF}^+ + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}$	1.71×10^{-9}
R112	$\text{CF}^+ + \text{CF}_2 \Rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{CF}$	1×10^{-9}
R113	$\text{C}^+ + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{CF}$	2.48×10^{-9}
R114	$\text{C}^+ + \text{CF} \Rightarrow \text{CF}^+ + \text{C}$	3.18×10^{-9}
R115	$\text{F}_2^+ + \text{C}_2\text{F}_5 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{F}_2$	1×10^{-10}
R116	$\text{F}_2^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{F}_2$	1×10^{-10}
R117	$\text{F}_2^+ + \text{CF}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + \text{F}_2$	1×10^{-10}
R118	$\text{F}_2^+ + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + 2\text{F}$	1.6×10^{-9}
R119	$\text{F}_2^+ + \text{CF}_2 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F}$	1.79×10^{-9}
R120	$\text{F}_2^+ + \text{CF} \Rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F}$	2.18×10^{-9}
R121	$\text{F}_2^+ + \text{C} \Rightarrow \text{CF}^+ + \text{F}$	1.04×10^{-9}
R122	$\text{F}^+ + \text{C}_2\text{F}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_5^+ + \text{F}_2$	1×10^{-9}
R123	$\text{F}^+ + \text{C}_2\text{F}_5 \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_4^+ + \text{F}_2$	1×10^{-9}
R124	$\text{F}^+ + \text{C}_2\text{F}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{CF}_2$	1×10^{-9}
R125	$\text{F}^+ + \text{CF}_4 \Rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F}_2$	1×10^{-9}
R126	$\text{F}^+ + \text{CF}_3 \Rightarrow \text{CF}_2^+ + \text{F}_2$	2.09×10^{-9}
R127	$\text{F}^+ + \text{CF}_2 \Rightarrow \text{CF}^+ + \text{F}_2$	2.28×10^{-9}
R128	$\text{F}^+ + \text{CF} \Rightarrow \text{C}^+ + \text{F}_2$	2.71×10^{-9}
R129	$\text{F}^+ + \text{C} \Rightarrow \text{C}^+ + \text{F}$	1.17×10^{-9}
R130	$\text{F}^+ + \text{F}_2 \Rightarrow \text{F}_2^+ + \text{F}$	7.94×10^{-10}
R131	$\text{C}_3\text{F}_8^- + \text{F} \Rightarrow \text{F}^- + \text{C}_3\text{F}_8$	1×10^{-9} ,a
R132	$\text{CF}_3^- + \text{F} \Rightarrow \text{F}^- + \text{CF}_3$	5×10^{-8}
R133	$\text{X}^+ + \text{Y}^- \Rightarrow \text{X} + \text{Y}$	1×10^{-7}
R134	$\text{F}^- + \text{C}_3\text{F}_7^+ \Rightarrow \text{C}_2\text{F}_6 + \text{CF}_2$	1×10^{-7}
R135	$\text{F}^- + \text{C}_2\text{F}_4^+ \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_{-}\{\} + \text{F}_2$	1×10^{-7}
R136	$\text{F}^- + \text{CF}_3^+ \Rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}_2$	1×10^{-7}

Продолжение таблицы 4.7

№	Реакция	Скорость процесса (см ³ /с или см ⁶ /с)
R137	$F^- + CF_3^+ \Rightarrow CF_2 + 2F$	1×10^{-7}
R138	$F^- + CF_2^+ \Rightarrow CF + F_2$	1×10^{-7}

Известные коэффициенты прилипания на стенках были взяты из [126] и [125], остальные были взяты по аналогии. В будущей работе уход частиц на стенки должен быть скорректирован для конкретных условий эксперимента. Коэффициенты прилипания должны быть получены либо экспериментально, либо из модельных оценок с учетом экспериментально измеренных концентраций радикалов.

4.3 Расчет разряда в C₃F₈

После построения новой схемы электронных и химических реакций ее необходимо протестировать на основе экспериментальных данных. Поскольку данных по экспериментам с индукционными разрядами в C₃F₈ не было найдено в литературе, были использованы данные по емкостному разряду из работы [133] для тестирования. В этой статье приведены концентрации электронов и отрицательных ионов, измеренные с использованием неинвазивного метода резонансной спектроскопии в микроволновой полости при давлениях 30–120 мТорр и мощностях 7–35 Вт. В этом эксперименте емкостно-связанная ВЧ-плазма создавалась внутри микроволновой полости цилиндрической формы. Часть стенки полости подключалась к ВЧ (источник ВЧ частотой 13.56 МГц), а остальная часть была заземлена. Расстояние между электродами составляло 20 мм. Радиус электрода, подключенного к ВЧ источнику, составлял 62 мм, а внутренний радиус полости составлял 87.5 мм. Подробное описание этой геометрии можно найти в диссертации [215].

Таким образом, для проверки составленного набора электронных и химических реакций в C₃F₈ на экспериментальных данных в емкостном разряде, была дополнительно использована одномерная гидродинамическая модель. Основные

уравнения такой модели почти такие же, как в основной модели индукционного разряда, описанной в Главе 1, за исключением следующих отличий. Во-первых, из-за одномерности модели уравнения для нагрева газа (1.18) и уравнения Навье-Стокса (1.23)-(1.24) для потока газа не включались в расчеты. Нагрев газа в емкостном разряде не такой большой, как в индукционном [216], поэтому температуру нейтрального газа можно считать однородной в одномерной модели. Во-вторых, вместо двух уравнений Максвелла (1.12) и (1.13) в модели емкостного разряда решается только уравнение Пуассона (1.12), записанное в одномерном виде. Граничные условия для этого уравнения следующие: $V = V_0 \cos(\omega t)$ на нагруженном электроде и $V = 0$ на заземленных поверхностях.

Данная одномерная гидродинамическая модель была использована для получения характеристик плазмы в приведенной выше конфигурации экспериментальной установки. Расчетная область соответствовала зазору между электродами (20 мм), соответствующее напряжение подавалось на один конец интервала (представляющий нагруженный электрод), а другой был заземлен. Температура газа задавалась равномерной по интервалу и составляла 300 К. Результаты расчетов показаны на рисунке 4.10.

Полученные зависимости плазменных характеристик от мощности (рисунок 4.10 а) и в)) качественно хорошо описывают экспериментальные данные. Концентрации электронов и отрицательных ионов количественно различаются менее чем в 2 раза. При этом их соотношение, электроотрицательность, отличается не более чем на 10%, за исключением последней точки. Последняя экспериментальная точка при мощности 35 Вт довольно резко меняет зависимость концентрации отрицательных ионов от мощности, что может быть связано с неточностью измерений. В этом случае наклон кривой практически совпадал бы с расчетным и пересекался бы с кривой концентрации электронов также в области 23 Вт. Учитывая сложность схемы реакций и отсутствие каких-либо экспериментальных данных о степенях диссоциации и концентрациях отдельных радикалов, можно сказать, что в первом приближении модель адекватно оценивает концентрации заряженных частиц в плазме C_3F_8 при заданном давлении и в заданном диапазоне мощностей.

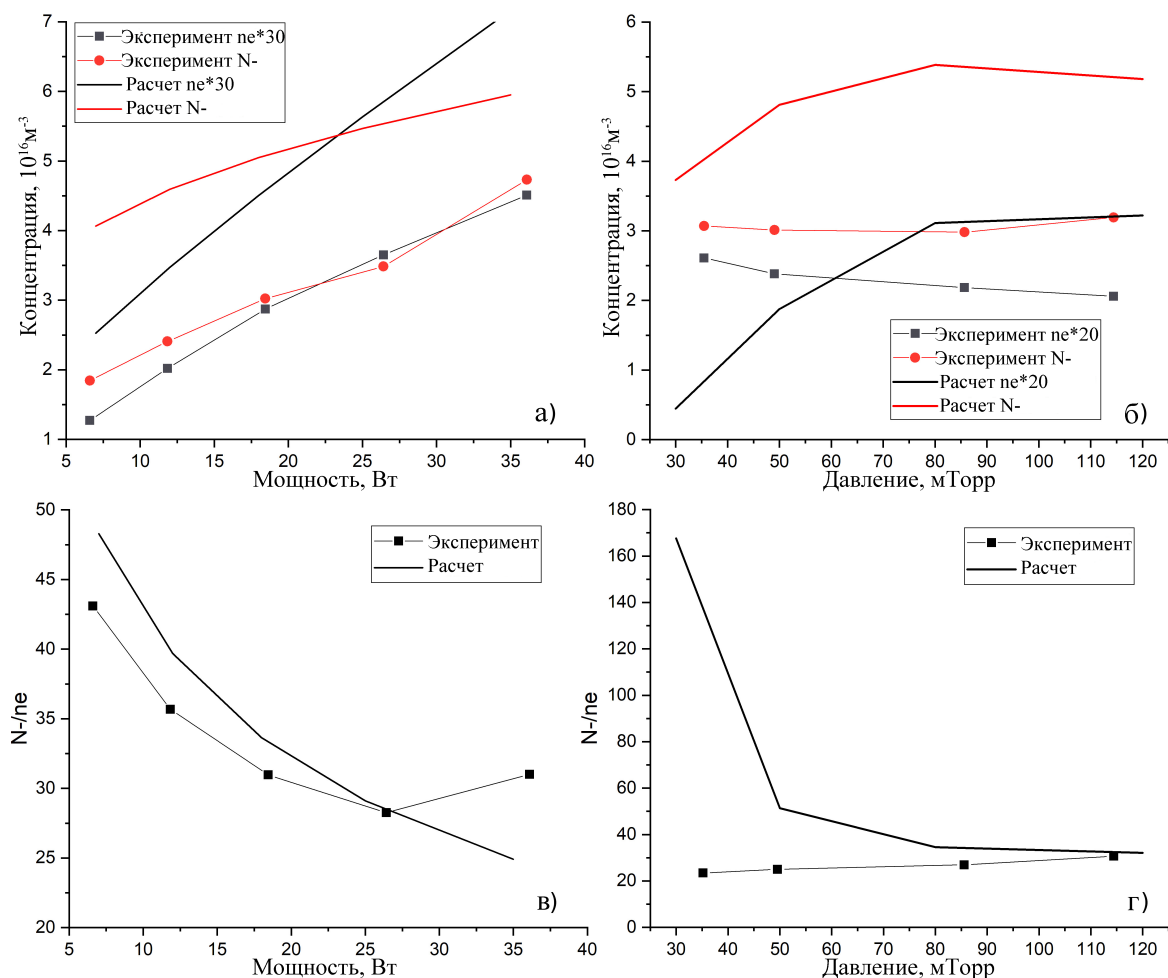


Рисунок 4.10 – Сравнение расчетов с экспериментом в емкостном разряде: а) Зависимость n_e и N^- от мощности, б) Зависимость n_e и N^- от давления, в) Зависимость электроотрицательности от мощности, г) Зависимость электроотрицательности от давления. На рисунках а) и в) давление 120 мТорр, на рисунках б) и г) мощность 20 Вт

В случае зависимостей от давления ситуация отличается. При высоких давлениях (>80 мТорр) различия в концентрациях также составляют порядка 40%, а в электроотрицательности — не более 10%. При низких давлениях в пределах 40% отличается только концентрация отрицательных ионов, тогда как электронная концентрация и электроотрицательность при 30 мТорр отличаются в 8 раз. При этом качественные зависимости различаются кардинально. В экспериментальных данных из работы [133] практически отсутствует зависимость от давления, тогда как в полученных результатах концентрация электронов минимальна при низком давлении и увеличивается, постепенно приближаясь к экспериментальным значениям. В соответствии с этим зависимость электроотрицательности

от давления имеет обратный тренд. Это можно объяснить тем, что гидродинамическая диффузионно-дрейфовая одномерная модель не может корректно описать емкостный разряд при низких давлениях.

Таким образом, полученная модель адекватно описывает те немногие экспериментальные данные, которые имеются в литературе при давлениях порядка 100 мТорр.

Для полноты картины на рисунке 4.11 показана зависимость степени диссоциации C_3F_8 от мощности.

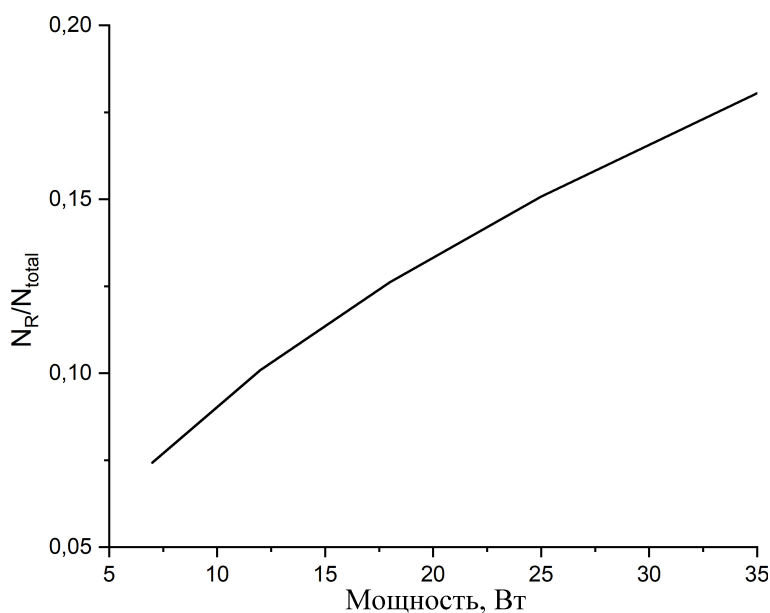


Рисунок 4.11 – Степень диссоциации как функция входной мощности разряда при 120 мТорр

Как можно видеть из рисунка, в емкостном разряде октафторпропана число радикальных молекул не превышает одной пятой от общего числа молекул. Таким образом, мы имеем сильно электроотрицательный разряд (при всех расчетных условиях электроотрицательность намного больше 1), при этом основная молекула не сильно диссоциирует в расчетных условиях.

Рисунок 4.12 показывает диаграммы концентраций радикалов и ионов в плазме C_3F_8 ССР при давлении 120 мТорр и мощности 25 Вт.

Видно, что основными радикалами являются тяжелые C_3F_7 , C_2F_6 и C_2F_5 , что, по-видимому, также является следствием слабой диссоциации этих молекул в этих условиях. Основным отрицательным ионом является F^- , его концентрация в 30 раз

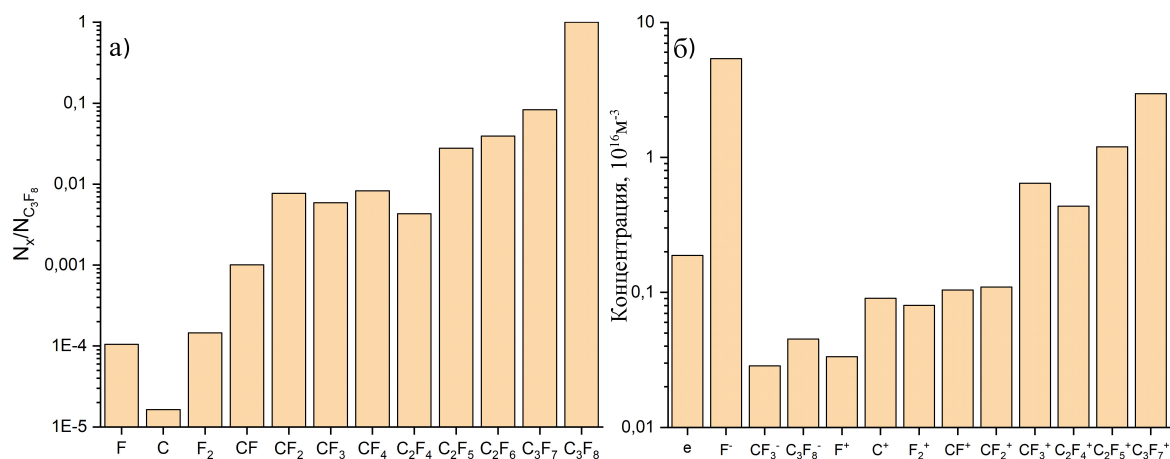


Рисунок 4.12 – Диаграмма концентраций радикалов (а) и ионов (б) в емкостном разряде C_3F_8 при давлении 120 мТорр и мощности 25 Вт

превышает концентрацию электронов. Основными положительными ионами в этих условиях можно считать тяжелые $C_3F_7^+$ и $C_2F_5^+$, а также относительно легкий CF_3^+ . Схожие распределения наблюдаются и в других условиях, рассматриваемых в этой работе. Указанные концентрации радикалов получены без какой-либо нормировки на экспериментальные значения. Поэтому при появлении таких данных схему реакции (в основном коэффициенты гибели на стенках), представленную в этой работе, необходимо будет модифицировать для соответствия реальным экспериментальным условиям. В данной работе предпринята первая попытка создать подобную схему для C_3F_8 .

Поскольку октафторпропан также используется в индукционных разрядах, были проведены расчеты с использованием основной двумерной гидродинамической модели индукционного разряда с учетом нагрева и протока нейтрального газа, описанная в Главе 1, разделе 1.1. Расчеты проводились с использованием экспериментальной камеры из лаборатории ОМЭ НИИЯФ МГУ в качестве основного рабочего инструмента. Камера представляет собой металлический цилиндр высотой 10.4 см и радиусом 16.2 см. Внизу расположен электрод радиусом 6 см, который в приведенных в данном разделе расчетах находится под плавающим потенциалом. Сверху камера покрыта кварцевым стеклом толщиной 1.5 см, на котором размещены 4 витка медной катушки. Частота подаваемого на катушку сигнала составляет 13.56 МГц. Расчеты проводились при давлении 10 мТорр,

типичном для индукционных разрядов, и в диапазоне мощностей 200–750 Вт, типичном для данной установки.

Результаты представлены на рисунке 4.13 в виде двумерных распределений электронной концентрации, концентраций основного отрицательного иона (F^-) и основного положительного иона (CF_3^+) и температуры нейтрального газа для мощности разряда 500 Вт и давления 10 мТорр.

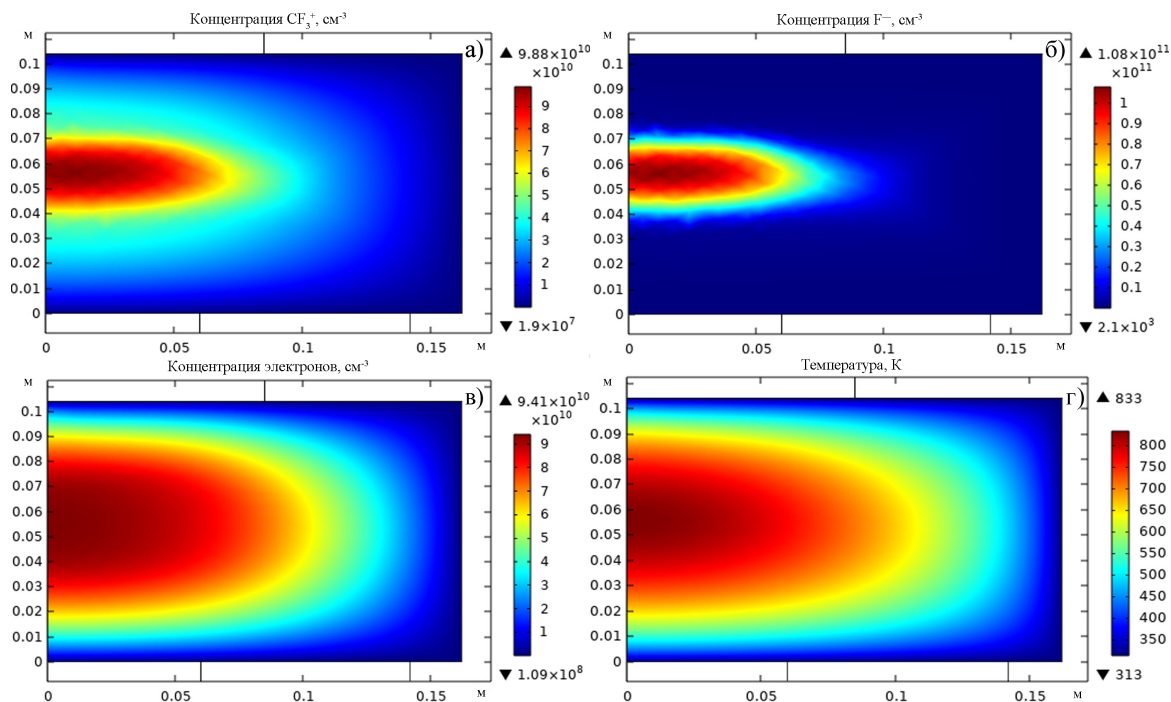


Рисунок 4.13 – Двумерные распределения а) концентрации CF_3^+ , б) концентрации F^- , в) концентрации электронов и г) температуры нейтрального газа. Давление 10 мТорр, мощность 500 Вт

Из рисунков видно, что концентрация отрицательных ионов сосредоточена в центре разряда и в максимуме немного выше концентрации электронов. Таким образом, электроотрицательность превышает единицу только в небольшой области в центре разряда. Как будет показано ниже, при более высоких мощностях разряд вообще перестает быть электроотрицательным. Электронная концентрация распределяется более равномерно по объему разряда. Концентрация положительных ионов повторяет профиль отрицательных ионов в центре и ближе к стенкам переходит в профиль электронов, обеспечивая квазинейтральность. В данном разделе подвижность ионов рассчитывалась через соотношение Эйнштейна из усредненного по смеси коэффициента диффузии [147]. Максимальное

распределение температуры газа находится в центре и в максимуме составляет около 800 градусов Кельвина, что коррелирует с экспериментальными данными, например, в индукционных разрядах в газе CF_4 [217].

Рисунок 4.14 показывает зависимость электроотрицательности и степени диссоциации от вложенной мощности в центре камеры. Видно, что при малых мощностях отрицательных ионов почти вдвое больше, чем электронов, но с ростом мощности разряд перестает быть электроотрицательным. Также почти все исходные молекулы C_3F_8 диссоциируют во всем диапазоне мощностей. Этот результат существенно отличается от результатов в емкостном разряде, где при всех рассматриваемых условиях электроотрицательность была высокой (не менее 20), а степень диссоциации низкой (не более 20%).

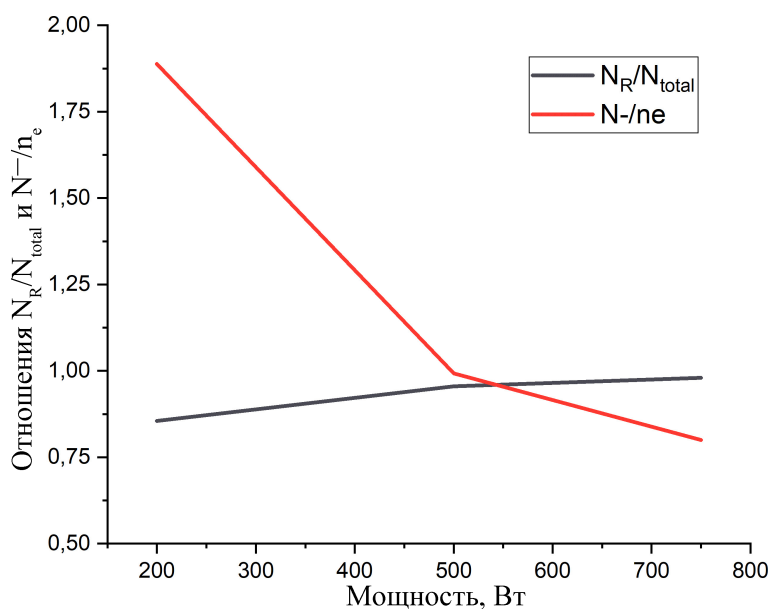


Рисунок 4.14 – Степень диссоциации и электроотрицательность как функция мощности при давлении 10 мТорр

Высокая степень диссоциации может быть обусловлена тем, что температура электронов под катушкой достигает 5–6 эВ, тогда как в емкостном разряде в объеме плазмы она составляла около 3 эВ.

Таким образом, маленькая электроотрицательность есть следствие того, что исходная молекула сильно диссоциирует и разряд фактически поддерживается в смеси из радикалов (в основном CF_2). Максимум сечения прилипания для CF_2 на порядок ниже ($\sim 5 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ [218]), чем в C_3F_8 ($\sim 8 \times 10^{-18} \text{ см}^2$), и в нашей схеме

эта реакция (R52) записана с использованием скорости процесса ($3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$), по аналогии со схемами для C_4F_8 . В то же время при используемых сечениях прилипания для C_3F_8 реакции (R8) и (R9) имеют общую скорость порядка $\sim 2\text{--}3 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ в зависимости от условий, что на порядок выше скорости реакции (R52).

Рисунок 4.15 показывает диаграммы концентраций радикалов и ионов в индукционном разряде в C_3F_8 при давлении 10 мТорр и мощности 500 Вт.

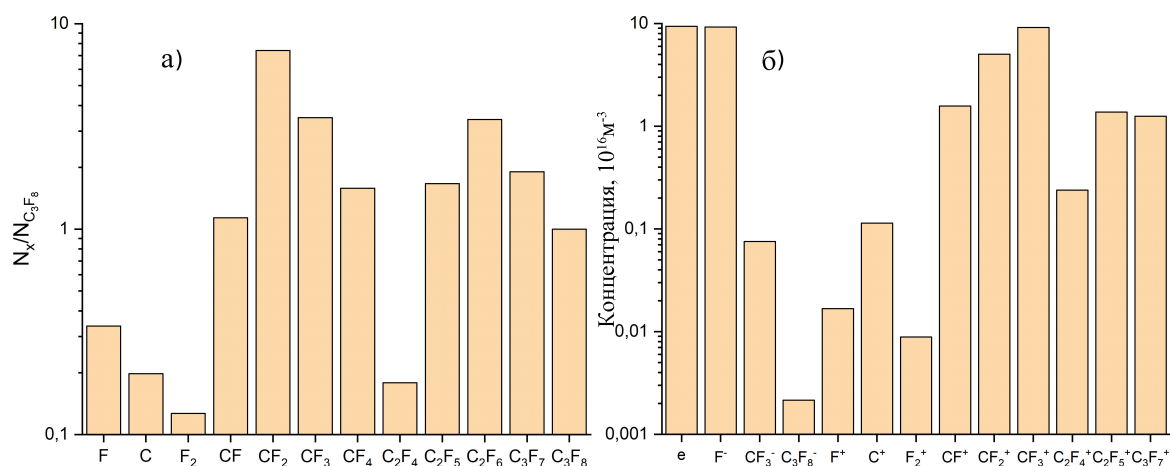


Рисунок 4.15 – Диаграмма концентраций радикалов (а) и ионов (б) в индукционном разряде в C_3F_8 при давлении 10 мТорр и мощности 500 Вт

В отличие от емкостного разряда, здесь наблюдается иная картина относительного состава заряженных и нейтральных частиц. Из-за более высокого значения T_e в индукционном разряде активно диссоциирует не только основная молекула, но и ее крупные радикалы. Поэтому основными радикалами являются CF_2 , CF_3 и C_2F_6 . Основная молекула диссоциирует настолько активно, что семь ее радикалов превосходят ее по концентрации. Таким образом, получается, что разряд горит не в газе C_3F_8 , а в смеси его радикалов, что существенно усложняет точные расчеты. Основным отрицательным ионом остается F^- , но концентрация электронов существенно возрастает по сравнению с емкостным разрядом. Состав положительных ионов также изменился, теперь преобладают более легкие ионы (CF_3^+ и CF_2^+) основных радикалов.

Выводы

В данной главе на основе информации из литературы был разработан и протестирован на экспериментальных данных набор электронных и химических объемных реакций для моделирования плазменных разрядов в C_4F_8 . Показано, что модель корректно описывает зависимости концентраций электронов и отрицательных ионов от давления и мощности, включая переход от электроположительного к электроотрицательному режиму разряда. Полученное соответствие с экспериментом в широком диапазоне параметров (по давлению 10–30 мТорр и по мощности индуктора 200–400 Вт) подтверждает адекватность выбранных допущений и параметров, а выявленные расхождения могут быть объяснены неопределенностями в описании процессов на стенках и транспортных характеристик ионов.

Разработанная схема реакций успешно применена для моделирования плазмы в индустриальной геометрии (при давлении 3 Па и мощностях 190–400 Вт) и для анализа этапа осаждения фторуглеродной пленки в процессе атомно-слоевого травления. Расчеты воспроизводят наблюдаемые экспериментально различия в конфигурации разряда и концентрациях электронов при изменении мощности индуктора, а также демонстрируют существенное влияние режима разряда на состав нейтральных и ионных потоков к поверхности подложки. Полученные концентрации и потоки активных частиц могут быть использованы в качестве надежных входных данных для моделей, например, роста фторуглеродных пленок. Тем самым показано, что предложенная модель является универсальным инструментом для количественного анализа плазмы C_4F_8 и его смесей в технологически значимых режимах.

В ходе подготовки данной диссертации был разработан набор электронных и химических реакций для моделирования плазменных разрядов в C_3F_8 . Для этого из литературы был взят набор сечений столкновений электронов в C_3F_8 , дополнительно проверенных на данных дрейфовых экспериментов. Расчеты дрейфовой скорости были проведены как с использованием решателя уравнения Больцмана в двучленном приближении, так и с помощью метода Монте-Карло. На основе

найденной в литературе информации о каналах реакций была составлена схема электронных реакций. Была построена полная схема реакций для всех рассматриваемых ионов и радикалов по аналогии с C_4F_8 . Расчеты были проведены для емкостного и индукционного разрядов в C_3F_8 в одномерной и двумерной гидродинамических диффузионно-дрейфовых моделях с использованием полученной схемы реакции. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными по емкостному разряду показало адекватность построенной схемы. Получено хорошее согласие по данным о концентрации электронов и отрицательных ионов в области применимости используемой модели. Дополнительно были получены степень диссоциации, а также составы ионов и радикалов в зависимости от мощности как для емкостного разряда, так и для индукционного. Пространственное распределение заряженных частиц приведено для индукционного разряда. Результаты, полученные в емкостном и индукционном разрядах, существенно различаются. Так, в емкостном разряде степень диссоциации была низкой (не более 20%), а электроотрицательность высокой (не менее 20). В индукционном разряде наблюдается обратная тенденция. Основная молекула C_3F_8 активно диссоциирует, и разряд горит в сложной смеси ее относительно легких радикалов. При этом электроотрицательность при малых мощностях достигает только значения 2, а при больших мощностях разряд перестает быть электроотрицательным. Это можно объяснить разницей примерно на порядок в пике сечений прилипания и соответствующих скоростях электронных реакций доминирующего C_3F_8 в случае емкостного разряда и основного радикала CF_2 в случае индукционного.

Построенная модель, насколько известно автору, является первой попыткой описания химической и электронной схемы реакций в октафторпропане. Поэтому в дальнейшем, при наличии соответствующих экспериментальных данных в индукционном разряде (концентрации и потоки заряженных частиц, радикальный состав), эта схема может быть улучшена и дополнена.

Результаты, представленные в этой Главе, частично опубликованы в работах [A5,A7].

Заключение

В диссертационной работе решена актуальная задача, заключающаяся в разработке и применении самосогласованной численной модели индукционного разряда в реакторах для обработки материалов микроэлектроники, обеспечивающей комплексное описание электромагнитных, кинетических, газодинамических и плазмохимических процессов в широком диапазоне рабочих параметров и состава газовых смесей. Полученные результаты направлены на углубление фундаментального понимания физических механизмов формирования и поддержания индукционно-связанной плазмы, а также на создание инструментов для анализа и оптимизации технологических процессов плазменной обработки материалов.

В ходе выполнения работы разработана самосогласованная гидродинамическая модель индукционного разряда, включающая уравнения непрерывности, сохранения импульса и энергии для заряженных и нейтральных частиц, уравнения Максвелла, а также уравнения теплового баланса и Навье-Стокса для описания нагрева и протока нейтрального газа. Отличием предложенного подхода от многих известных моделей является учет пространственной неоднородности температуры и скорости протока нейтрального газа, что особенно важно для двухкамерных реакторов, широко применяемых в промышленной практике. Модель дополнена кинетическим расчетом функции распределения ионов по энергиям методом Монте-Карло в самосогласованном электрическом поле, полученном из гидродинамического расчета, что позволило определить энергетические спектры ионов, падающих на обрабатываемую поверхность.

В первой главе выполнено моделирование индукционного разряда в аргоне в трех различных конфигурациях плазменных реакторов. Показано наличие значительных пространственных градиентов плотности плазмы, температуры электро-

нов, электрического потенциала и температуры нейтрального газа между зоной генерации плазмы и зоной обработки образца. Установлено влияние параметров нейтрального газа (давления, расхода, температуры) на распределения плазменных характеристик, а также продемонстрировано, что учет нагрева и протока газа позволяет получить количественно более близкие к экспериментальным результатам. Исследовано влияние дополнительного ВЧ напряжения на нижнем электроде на плотность плазмы в нижней камере, получены энергетические спектры ионов и потоки заряженных частиц на подложку.

Во второй главе проведен анализ влияния инерционных членов в уравнении сохранения импульса и способа задания подвижности для ионов на результаты расчетов в рамках гидродинамических моделей. Выполнено сравнение расчетов с использованием полного уравнения сохранения импульса ионов и диффузионно-дрейфового приближения. Показано, что при низких давлениях (< 10 мТорр) инерционные эффекты могут оказывать заметное влияние на распределения концентраций ионов и электронов. Определены области параметров, в которых диффузионно-дрейфовое приближение остается корректным, и условия, при которых необходимо учитывать полное уравнение сохранения импульса. Отдельное внимание уделено анализу влияния подвижности ионов, зависящей от приведенного электрического поля и состава газа. Продemonстрировано, что неопределенность в транспортных коэффициентах ионов может приводить к существенным вариациям расчетных характеристик плазмы, что подчеркивает необходимость аккуратного выбора и верификации используемых данных по подвижностям ионов при моделировании ВЧ разрядов.

В третьей главе представлены результаты самосогласованного моделирования индукционных разрядов в электроотрицательных молекулярных газах Cl_2 , O_2 и их смесях с аргоном, а также в тройной смеси $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. В расчетах использованы плазмохимические схемы, включающие процессы диссоциации, ионизации, диссоциативного прилипания, ион-ионной нейтрализации, а также поверхностной рекомбинации атомов. Для кислородной плазмы дополнительно реализован учет полной схемы колебательной кинетики молекул O_2 . Показано, что в широком диа-

пазоне давлений и мощностей индукционного разряда электроотрицательность, степень диссоциации и распределения активных частиц определяются сложным балансом объемных и поверхностных процессов. Для тройной смеси $O_2/Cl_2/Ar$ выявлены основные механизмы формирования концентраций атомов кислорода и хлора, отрицательных и положительных ионов, что имеет непосредственное значение для процессов травления металлов и их оксидов.

В четвертой главе выполнено моделирование индукционных разрядов во фторуглеродных газах C_4F_8 и C_3F_8 и их смесях с аргоном. Составлены и верифицированы плазмохимические схемы реакций, включающие процессы электронных столкновений, образования и диссоциации радикальных продуктов, отрицательных ионов и полимерообразующих компонент. Для газа C_3F_8 впервые сформирована схема электронных и химических реакций, и реализован самосогласованный расчет характеристик емкостной и индукционной плазмы. Показано, что состав плазмы, степень электроотрицательности и соотношение травящих и полимерообразующих компонент существенно зависят от давления и мощности.

Таким образом, в работе получен комплекс новых научных результатов, расширяющих представления о физических процессах в индукционных разрядах в инертных, биатомных и фторуглеродных газах. Разработанная модель обеспечивает возможность расчета пространственных распределений концентраций и температур частиц, электроотрицательности, степени диссоциации, энергетических спектров ионов и потоков заряженных и активных нейтральных частиц на поверхность с учетом конструктивных особенностей реакторов и газодинамических эффектов.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенный подход может быть использован при проектировании и оптимизации экспериментальных и промышленных ИСР-реакторов, выборе режимов травления и осаждения тонких пленок, интерпретации диагностических данных, а также при разработке процессов атомно-слоевого травления и других технологий обработки наноструктурированных поверхностей. В частности, модель уже использовалась при выполнении ряда грантов РНФ и РФФИ, включая изучение механизмов травления руте-

ния, а также в НИОКР РФ по разработке процессов атомно-слоевого травления SiO_2 и Si_3N_4 . Полученные зависимости характеристик плазмы от управляющих параметров позволяют сократить объем эмпирических исследований и повысить воспроизводимость технологических процессов. При наличии измеренных ключевых плазменных характеристик, таких как плотность плазмы, температура электронов, ионные потоки, степень диссоциации и электроотрицательность, модель может быть на них отнормирована и использована для получения неизмеримых или трудноизмеримых плазменных величин. Например, таких как потоки активных радикальных частиц или доминирующие сорта ионов в общем ионном потоке. Получение этих величин невозможно без отлаженной и отнормированной модели плазменного разряда.

Перспективными направлениями дальнейших исследований являются: более детальный учет нелокальной электронной кинетики при пониженных давлениях, уточнение транспортных коэффициентов и сечений столкновений для сложных молекулярных ионов, сопряжение плазменной модели с моделями поверхностных реакций и роста/травления наноструктур. Реализация указанных направлений позволит создавать полнофункциональные численные модели плазменных технологических установок, соответствующие современным требованиям развития передовых микро- и нанoeлектронных производств.

Благодарность

В заключение хочу выразить благодарность всем, кто так или иначе участвовал и помогал в написании данной работы. Моему научному руководителю Дмитрию Григорьевичу Волошину за обучение, наставление, мудрые советы и дружеское отношение на протяжении всего периода моей работы в отделе микроэлектроники НИИЯФ МГУ. Руководителю нашей научной группы Татьяне Викторовне Рахимовой за ценные советы, плодотворные дискуссии и готовность всегда поделиться огромным запасом знаний в области газовых разрядов и других разделов физики. Всем остальным сотрудникам лаборатории физики плазмы и физических основ микротехнологии: Александру Александровичу Чукаловскому, Ольге Вячеславовне Прошиной, Александру Петровичу Палову и другим участникам теоретической группы за плодотворные обсуждения в области моделирования разрядов и полезные советы, Дмитрию Викторовичу Лопаеву, Даниилу Романовичу Шибанову и другим участникам экспериментальной группы за проведение высокклассных экспериментов и консультации в области экспериментальной техники и диагностики. Отдельную благодарность выражаю руководителю отдела микроэлектроники Александру Турсуновичу Рахимову за помощь в решении административных вопросов и теплое отношение ко мне. Также хочу поблагодарить свою семью и близких за непереоценимую поддержку на протяжении жизни и написания данной диссертации, в особенности моего ныне покойного дедушку Алексея Петровича Кропоткина, который с самого моего детства помогал мне осваивать науки и наставил меня на этот путь.

Список публикаций автора

Результаты диссертации отражены в следующих публикациях в научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационных советах МГУ по специальности и отрасли наук:

[A1]. Кропоткин А. Н., Волошин Д. Г. Моделирование индукционного разряда в аргоне с учетом протока и неоднородности температуры газа // Физика плазмы. — 2019. — Т. 45, № 8. — С. 755–768. ЕДН: FUQQJS

Импакт-фактор 0.876 (РИНЦ). Объем 0.88 п.л., из них 0.7 п.л. вклад автора.

[A2]. Kropotkin A. N., Voloshin D. G. ICP argon discharge simulation: The role of ion inertia and additional RF bias // Physics of Plasmas. — 2020. — Vol. 27, № 5. — P. 053507. ЕДН: OGKCCT

Импакт-фактор 2.2 (JIF). Объем 0.625 п.л., из них 0.5 п.л. вклад автора.

[A3]. Voloshin D. G., Rakhimova T.V., Kropotkin A. N., Amirov I. I., Izyumov M. O., Lopaev D. V., Zotovich A. I., Zyryanov S. M. Plasma density determination from ion current to cylindrical Langmuir probe with validation on hairpin probe measurements // Plasma Sources Science and Technology. — 2023. — Vol. 32, № 4. — P. 044001. ЕДН: ZMEFMH

Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0.75 п.л., из них 0.05 п.л. вклад автора.

[A4]. Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Kropotkin A. N., Voloshin D. G., Rakhimova T. V. H⁻ production in hydrogen DC glow discharge // Plasma Sources Science and Technology. — 2024. — Vol. 33, № 8. — P. 085002. ЕДН: QRMBOS

Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 1 п.л., из них 0.1 п.л. вклад автора.

[A5]. Kropotkin A. N., Voloshin D. G. Construction and validation of C3F8 electron impact and heavy particle reaction scheme for modeling plasma discharges // Physics of Plasmas. — 2024. — Vol. 31, № 3. — P. 033504. ЕДН: JURYLP

Импакт-фактор 2.2 (JIF). Объем 0.81 п.л., из них 0.65 п.л. вклад автора.

[A6]. Амиров И. И., Изюмов М. О., Лопает Д. В., Рахимова Т. В., Кропоткин А. Н., Волошин Д. Г., Палов А. П. Наноструктурированное травление рутения в трехкомпонентной плазме Cl₂/O₂/Ar // Микроэлектроника. — 2025. — Т. 54, № 3. — С. 251–260. ЕДН: PXPXQE

Импакт-фактор 0.824 (РИНЦ). Объем 0.63 п.л., из них 0.15 п.л. вклад автора.

[A7]. Proshina O. V., Kropotkin A. N., Voloshin D. G., Rakhimova T. V., Rakhimov A. T. Fluorocarbon (C₄F₈) assisted plasma-enhanced atomic layer etching of SiO₂ with high repeatability of cycles in industrial ICP reactor. II. Simulation // Journal of Vacuum Science and Technology A. — 2026. — Vol. 44, № 2. — P. 023014. ЕДН: EQFPLZ

Импакт-фактор 2.1 (JIF). Объем 1.1 п.л., из них 0.3 п.л. вклад автора.

А также в других научных изданиях:

[A8]. Амиров И. И., Куприянов А. Н., Наумов В. В., Изюмов М. О., Волошин Д. Г., Кропоткин А. Н., Лопает Д. В., Рахимова Т. В. Основные аспекты формирования металлизации в субдесятинанометровой технологии изготовления интегральных схем // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. — 2023. — Т. 118. — С. 63–77. ЕДН: FYELBA

Объем 0.88 п.л., из них 0.1 п.л. вклад автора.

[A9]. Kropotkin A. N., Chukalovskiy A. A., Kurnosov A. K., Rakhimova T. V., Palov A. P. Numerical model of a gaseous inductive discharge in oxygen, taking into account the complete scheme of the vibrational kinetics of O₂ molecules // Materials. Technologies. Design. — 2023. — Vol. 5, № 2(12). — P. 177–184. ЕДН: MIFKFL

Импакт-фактор 0.222 (РИНЦ). Объем 0.57 п.л., из них 0.4 п.л. вклад автора.

Список литературы

1. Кропоткин А.Н., Волошин Д.Г. Моделирование индукционного разряда в аргоне с учетом протока и неоднородности температуры газа // Физика плазмы. Москва: ФГБУ Издательство Наука, 2019. Vol. 45, № 8. P. 755–768.
2. Kropotkin A.N., Voloshin D.G. ICP argon discharge simulation: The role of ion inertia and additional RF bias // Physics of Plasmas. 2020. Vol. 27, № 5. P. 053507.
3. Voloshin D. et al. Plasma density determination from ion current to cylindrical Langmuir probe with validation on hairpin probe measurements // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2023. Vol. 32, № 4. P. 044001.
4. Lopaev D.V. et al. H⁻ production in hydrogen DC glow discharge // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2024. Vol. 33, № 8. P. 085002.
5. Kropotkin A.N., Voloshin D.G. Construction and validation of C₃F₈ electron impact and heavy particle reaction scheme for modeling plasma discharges // Physics of Plasmas. 2024. Vol. 31, № 3. P. 033504.
6. Амиров И.И. et al. Наноструктурированное травление Рутения в трехкомпонентной плазме Cl₂/O₂/Ar // Микроэлектроника. 2025. Vol. 54, № 3. P. 251–260.
7. Proshina O. et al. Fluorocarbon (C₄F₈) assisted plasma-enhanced atomic layer etching of SiO₂ with high repeatability of cycles in industrial ICP reactor. II. Simulation // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2026. Vol. 44, № 2. P. 023014.
8. Амиров И.И. et al. Основные аспекты формирования металлизации в субдесятинанометровой технологии изготовления интегральных схем // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. М.: РФФИ, 2023. Vol. 118. P. 63–77.
9. Kropotkin A.N. et al. Numerical model of a gaseous inductive discharge in oxygen, taking into account the complete scheme of the vibrational kinetics of O₂ molecules // Materials. Technologies. Design. 2023. Vol. 5, № 2 (12). P. 177–184.
14. Nishida K. et al. Kinetic modeling of E-to-H mode transition in inductively coupled hydrogen plasmas // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 119, № 23. P. 233302.
15. Mattei S. et al. A fully-implicit Particle-In-Cell Monte Carlo Collision code for the simulation of inductively coupled plasmas // Journal of Computational Physics. 2017. Vol. 350. P. 891–906.
16. Kawamura E., Birdsall C.K., Vahedi V. Physical and numerical methods of speeding up particle codes and paralleling as applied to RF discharges // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2000. Vol. 9, № 3. P. 413–428.
17. Makabe T. Advances in low temperature RF plasmas : basis for process design. Amsterdam: Elsevier, 2002.
18. Birdsall C., Langdon A. Plasma Physics via Computer Simulation. New York: Taylor & Francis, 2004.

19. Adamovich I. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2017. Vol. 50, № 32. P. 323001.
20. Adamovich I. et al. The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2022. Vol. 55, № 37. P. 373001.
21. Jia C. et al. Fluid model of inductively coupled plasma etcher based on COMSOL // Journal of Semiconductors. IOP Publishing, 2010. Vol. 31, № 3. P. 032004.
22. Gogolides E., Sawin H.H. Continuum modeling of radiofrequency glow discharges. I. Theory and results for electropositive and electronegative gases // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 72, № 9. P. 3971–3987.
23. Hsu C.-C. et al. Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O₂ and Ar/O₂/Cl₂ inductively coupled plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2006. Vol. 39, № 15. P. 3272–3284.
24. Kim H.C. et al. Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2005. Vol. 38, № 19. P. R283–R301.
25. Lymberopoulos D., Economou D. Two-Dimensional Self-Consistent Radio Frequency Plasma Simulations Relevant to the Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1995. Vol. 100. P. 473–494.
26. Brezmes A.O., Bretkopf C. Fast and reliable simulations of argon inductively coupled plasma using COMSOL // Vacuum. 2015. Vol. 116. P. 65–72.
27. Raizer Y., Allen J. Gas Discharge Physics. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1991.
28. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2005. Vol. 14, № 4. P. 722–733.
29. Brezmes A.O., Bretkopf C. Simulation of inductively coupled plasma with applied bias voltage using COMSOL // Vacuum. 2014. Vol. 109. P. 52–60.
30. Tong L. Numerical study of the effect of gas flow in low pressure inductively coupled Ar/N₂ plasmas // Open Physics. 2012. Vol. 10, № 4. P. 888–897.
31. Godyak V.A., Piejak R.B., Alexandrovich B.M. Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2002. Vol. 11, № 4. P. 525–543.
32. Mahoney L.J. et al. Electron density and energy distributions in a planar inductively coupled discharge // Journal of Applied Physics. 1994. Vol. 76, № 4. P. 2041–2047.
33. Han J. et al. Three-dimensional measurements of plasma parameters in an inductively coupled plasma processing chamber // Physics of Plasmas. 2019. Vol. 26, № 10. P. 103503.
34. Hoekstra R.J., Kushner M.J. The effect of subwafer dielectrics on plasma properties in plasma etching reactors // Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 77, № 8. P. 3668–3673.
35. Takekida H., Nanbu K. Particle modelling of inductively-coupled argon plasmas with wafer biasing // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2005. Vol. 38, № 18. P. 3461–3468.

36. Wen D.-Q. et al. A hybrid model of radio frequency biased inductively coupled plasma discharges: description of model and experimental validation in argon // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2016. Vol. 25, № 4. P. 045009.
37. Hargis P.J. et al. The Gaseous Electronics Conference radiofrequency reference cell: A defined parallelplate radiofrequency system for experimental and theoretical studies of plasmaprocessing discharges // *Review of Scientific Instruments*. 1994. Vol. 65, № 1. P. 140–154.
38. Jeong Y. et al. Fluid simulation of a pulse-modulated, inductively coupled plasma discharge with radio frequency bias // *Current Applied Physics*. 2017. Vol. 17, № 3. P. 403–408.
39. Zhang Y.-R. et al. Fluid simulation of the bias effect in inductive/capacitive discharges // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2015. Vol. 33, № 6. P. 061303.
40. Choe H.-H., Yoon N. The effect of inertia terms in the momentum equation in fluid simlation of high density plasma discharge // *Journal of the Korean Physical Society*. 2003. Vol. 42. P. S859–S866.
41. Nitschke T.E., Graves D.B. A comparison of particle in cell and fluid model simulations of lowpressure radio frequency discharges // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 76, № 10. P. 5646–5660.
42. Surendra M., Dalvie M. Moment analysis of rf parallel-plate-discharge simulations using the particle-in-cell with Monte Carlo collisions technique // *Physical Review E*. American Physical Society, 1993. Vol. 48. P. 3914–3924.
43. James D.R. et al. Mobilities and longitudinal diffusion coefficients of K⁺ ions in argon gas // *The Journal of Chemical Physics*. 1973. Vol. 58, № 9. P. 3652–3655.
44. Graham E. et al. Mobilities and longitudinal diffusion coefficients of massidentified hydrogen ions in H₂ and deuterium ions in D₂ gas // *The Journal of Chemical Physics*. 1973. Vol. 59, № 7. P. 3477–3481.
45. McDaniel E.W., Mason E.A. *Mobility and diffusion of ions in gases*. New York, United States: John Wiley & Sons, 1973.
46. Viehland L. *Gaseous Ion Mobility, Diffusion, and Reaction*. Switzerland: Springer, 2018.
47. Viehland L.A., Mason E. Gaseous ion mobility in electric fields of arbitrary strength // *Annals of Physics*. 1975. Vol. 91, № 2. P. 499–533.
48. Petrovic, Z. Lj. et al. Cross sections and transport properties of Cl⁻ ions in noble gases // *The European Physical Journal D*. 2008. Vol. 48, № 1. P. 87–94.
49. Larriba-Andaluz C., Prell J.S. Fundamentals of ion mobility in the free molecular regime. Interlacing the past, present and future of ion mobility calculations // *International Reviews in Physical Chemistry*. Taylor & Francis, 2020. Vol. 39, № 4. P. 569–623.
50. Gandhi V.D., Larriba-Andaluz C. Predicting ion mobility as a function of the electric field for small ions in light gases // *Analytica Chimica Acta*. 2021. Vol. 1184. P. 339019.
51. Carbone E. et al. Data Needs for Modeling Low-Temperature Non-Equilibrium Plasmas: The LXCat Project, History, Perspectives and a Tutorial // *Atoms*. 2021. Vol. 9, № 1.
52. Ellis H. et al. Transport properties of gaseous ions over a wide energy range // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1976. Vol. 17, № 3. P. 177–210.

53. Viehland L., Mason E. Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, IV // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1995. Vol. 60, № 1. P. 37–95.
54. Danailov D.M. et al. Transport of O⁺ through argon gas // The Journal of Chemical Physics. 2008. Vol. 128, № 13. P. 134302.
55. Yousef A. et al. Interaction potentials and transport properties of coinage metal cations in rare gases // The Journal of Chemical Physics. 2007. Vol. 127, № 15. P. 154309.
56. Deisting A., Garabatos C., Szabo A. Ion mobility measurements in Ar-CO₂, Ne-CO₂, and Ne-CO₂-N₂ mixtures, and the effect of water contents // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2018. Vol. 904. P. 1–8.
57. Khrapak A. et al. Approximation of the Mobility of Atomic Ions of Noble Gases in Their Parent Gas // High Temperature. 2020. Vol. 58. P. 545–549.
58. Khrapak S.A., Khrapak A.G. Modified Frost formula for the mobilities of positive ions in their parent gases // AIP Advances. 2019. Vol. 9, № 9. P. 095008.
59. Dashdorj J. et al. Determination of mobility and diffusion coefficients of Ar⁺ and Ar₂⁺ ions in argon gas // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2020. Vol. 23.
60. Lymberopoulos D., Economou D. Two-dimensional simulation of polysilicon etching with chlorine in a high density plasma reactor // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. Vol. 23, № 4. P. 573–580.
61. Ramamurthi B., Economou D.J. Two-dimensional pulsed-plasma simulation of a chlorine discharge // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2002. Vol. 20, № 2. P. 467–478.
62. Thorsteinsson E.G., Gudmundsson J.T. A global (volume averaged) model of a chlorine discharge // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2009. Vol. 19, № 1. P. 015001.
63. Malyshev M.V., Donnelly V.M. Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of electron and total positive ion densities // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 90, № 3. P. 1130–1137.
64. Thackston M.G. et al. Mobility of Cl[–] ions in Ne, Ar, and Kr // The Journal of Chemical Physics. 1979. Vol. 70, № 8. P. 3996–3997.
65. Thackston M.G. et al. Mobility of Cl[–] ions in Xe gas and the Cl[–]–Xe interaction potential // The Journal of Chemical Physics. 1980. Vol. 73, № 7. P. 3183–3185.
66. Viehland L.A., Kirkpatrick C.C. Test of interaction potentials for rare gas-halide systems // Chemical Physics. 1996. Vol. 202, № 2. P. 285–294.
67. Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B. Etching of ruthenium coatings in O₂- and Cl₂-containing plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2005. Vol. 24, № 1. P. 1–8.
68. Le Dain G. et al. Etching of iron and iron–chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2021. Vol. 30, № 9. P. 095022.
69. Mourey O. et al. Roughness generation during Si etching in Cl₂ pulsed plasma // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2016. Vol. 34, № 4. P. 041306.
70. Makabe T., Petrović Z. Plasma electronics: Applications in microelectronic device fabrication, second edition. New York: Taylor & Francis, 2014. P. 1–369.

71. Lieberman M., Lichtenberg A. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Vol. 30.
72. Hebner G.A. Relative atomic chlorine density in inductively coupled chlorine plasmas // Journal of Applied Physics. 1997. Vol. 81, № 2. P. 578–581.
73. Malyshev M.V. et al. Percent dissociation of Cl₂ in inductively coupled, chlorine-containing plasmas // Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 84, № 1. P. 137–146.
74. Hebner G.A. Metastable chlorine ion temperature and drift velocity in an inductively coupled plasma // Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 80, № 6. P. 3215–3220.
75. Hebner G.A. Negative ion density in inductively coupled chlorine plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1996. Vol. 14, № 4. P. 2158–2162.
76. Donnelly V.M., Malyshev M.V. Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurements of the neutral gas temperature // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77, № 16. P. 2467–2469.
77. Kiehlbauch M.W., Graves D.B. Inductively coupled plasmas in oxygen: Modeling and experiment // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2003. Vol. 21, № 3. P. 660–670.
78. Corr C.S. et al. Comparison between fluid simulations and experiments in inductively coupled argon/chlorine plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2008. Vol. 41, № 18. P. 185202.
79. Efremov A. et al. Self-consistent global model for inductively coupled Cl₂ plasma: Comparison with experimental data and application for the etch process analysis // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515, № 13. P. 5395–5402.
80. Despiau-Pujo E., Chabert P. Global model of instabilities in low-pressure inductive chlorine discharges // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2009. Vol. 18, № 4. P. 045028.
81. Kemaneci E. et al. Global (volume-averaged) model of inductively coupled chlorine plasma: Influence of Cl wall recombination and external heating on continuous and pulse-modulated plasmas // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2014. Vol. 23, № 4. P. 045002.
82. Nina D.R. Modelling Chlorine Plasmas. Instituto Superior Técnico, 2016.
83. Eung-Jik Lee E.-J.L., Jin-Woong Kim J.-W.K., Won-Jong Lee W.-J.L. Reactive Ion Etching Mechanism of RuO₂ Thin Films in Oxygen Plasma with the Addition of CF₄, Cl₂, and N₂ // Japanese Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 37, № 5R. P. 2634.
84. Hwang S.M. et al. Etch characteristics of Ru thin films using O₂/Ar, CH₄/Ar, and O₂/CH₄/Ar plasmas // Thin Solid Films. 2016. Vol. 615. P. 311–317.
85. Amirov I.I., Izyumov M.O., Naumov V.V. Low energy selective etching of metal films in oxygen-containing high-density argon plasma // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. Vol. 10, № 4. P. 855–859.
86. Singh H., Graves D.B. Measurements of the electron energy distribution function in molecular gases in a shielded inductively coupled plasma // Journal of Applied Physics. 2000. Vol. 88, № 7. P. 3889–3898.
87. Gudmundsson J.T. et al. Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges // Journal of Physics D: Applied Physics. 2001. Vol. 34, № 7. P. 1100.

88. Kemaneci E. et al. A computational analysis of the vibrational levels of molecular oxygen in low-pressure stationary and transient radio-frequency oxygen plasma // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2016. Vol. 25, № 2. P. 025025.
89. Annušová A. et al. Kinetics of highly vibrationally excited O₂(X) molecules in inductively-coupled oxygen plasmas // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2018. Vol. 27, № 4. P. 045006.
90. Tinck S., Bogaerts A. Computer simulations of an oxygen inductively coupled plasma used for plasma-assisted atomic layer deposition // *Plasma Sources Science and Technology*. 2011. Vol. 20, № 1. P. 015008.
91. Fuller N.C.M. et al. Characterization of transformer coupled oxygen plasmas by trace rare gases-optical emission spectroscopy and Langmuir probe analysis // *Plasma Sources Science and Technology*. 2000. Vol. 9, № 2. P. 116.
92. Kushner M.J. Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, № 19. P. 194013.
93. Kimura T., Takai T. Effect of Attaching Gas Addition on Plasma Parameters in Inductive Ar/O₂ and Ar/CF₄ Discharges // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 43, № 10R. P. 7240.
94. Lee H.-C., Lee M.-H., Chung C.-W. Low energy electron heating and evolution of the electron energy distribution by diluted O₂ in an inductive Ar/O₂ mixture discharge // *Physics of Plasmas*. 2010. Vol. 17, № 1. P. 013501.
95. Gudmundsson J.T., Thorsteinsson E.G. Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes // *Plasma Sources Science and Technology*. 2007. Vol. 16, № 2. P. 399.
96. Agarwal S. et al. Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2003. Vol. 22, № 1. P. 71–81.
97. Wang Y.-H. et al. Fluid simulation of inductively coupled Ar/O₂ plasmas: Comparisons with experiment* // *Chinese Physics B*. IOP Publishing, 2015. Vol. 24, № 9. P. 095203.
98. Thorsteinsson E.G., Gudmundsson J.T. The low pressure Cl₂/O₂ discharge and the role of ClO // *Plasma Sources Science and Technology*. 2010. Vol. 19, № 5. P. 055008.
99. Efremov A., Kim D.-P., Kim C.-I. Inductively coupled Cl₂/O₂ plasma: experimental investigation and modelling // *Vacuum*. 2004. Vol. 75, № 3. P. 237–246.
100. Amirov I.I., Izyumov M.O., Efremov A.M. On the Effect of the Cl₂ + O₂ + Ar Mixture Composition on the Concentrations of Chlorine and Oxygen Atoms in a Plasma // *Russian Microelectronics*. 2022. Vol. 51, № 6. P. 497–504.
101. Efremov A., Amirov I., Izyumov M. Gas-phase parameters and densities of atomic species in Cl₂ + O₂ + Ar plasma: Effects of O₂/Ar and Cl₂/Ar mixing ratios // *Vacuum*. 2023. Vol. 207. P. 111664.
102. Guha J., Donnelly V.M. Studies of chlorine-oxygen plasmas and evidence for heterogeneous formation of ClO and ClO₂ // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105, № 11. P. 113307.
103. Allgood C.C. Fluorinated gases for semiconductor manufacture: process advances in chemical vapor deposition chamber cleaning // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2003. Vol. 122, № 1. P. 105–112.

104. Tsai W.-T., Chen H.-P., Hsien W.-Y. A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2002. Vol. 15, № 2. P. 65–75.
105. Lee H.S. et al. SiO₂ etch characteristics and environmental impact of Ar/C₃F₆O chemistry // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2018. Vol. 36, № 6. P. 061306.
106. Kaler S.S. et al. Atomic layer etching of silicon dioxide using alternating C₄F₈ and energetic Ar⁺ plasma beams // *Journal of Physics D: Applied Physics*. IOP Publishing, 2017. Vol. 50, № 23. P. 234001.
107. Metzler D. et al. Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ using cyclic Ar/C₄F₈ plasma // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2013. Vol. 32, № 2. P. 020603.
108. Metzler D. et al. Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ and Si using cyclic Ar/C₄F₈ and Ar/CHF₃ plasma // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2015. Vol. 34, № 1. P. 01B101.
109. Chun I. et al. A comparative study of CF₄/O₂/Ar and C₄F₈/O₂/Ar plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 579. P. 136–143.
110. Coburn J.W. Plasma-assisted etching // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1982. Vol. 2, № 1. P. 1–41.
111. Beu L.S. Reduction of Perfluorocompound (PFC) Emissions: 2005 State-of-the-Technology-Report. Austin, United States: International SEMATECH Manufacturing Initiative, 2005.
112. Ali K. et al. Hydrophobicity enhancement of Al₂O₃ thin films deposited on polymeric substrates by atomic layer deposition with perfluoropropane plasma treatment // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 305. P. 554–561.
113. Christophorou L.G., Olthoff J.K. Electron Interactions With C₃F₈ // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1998. Vol. 27, № 5. P. 889–913.
114. Raju G. Gaseous Electronics: Tables, Atoms, and Molecules. CRC Press, 2018.
115. Jeon B.-H., Nakamura Y. Electron Collision Cross Sections for C₃F₈ Molecule from Electron Transport Coefficients in C₃F₈-Ar Mixtures // *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*. 1998. Vol. 118, № 7-8. P. 868–873.
116. Jeon B.-H. Determination of Electron Collision Cross-Sections for the C₃F₈ Molecule by Using an Electron Swarm Study // *Journal of the Korean Physical Society*. 2006. Vol. 49, № 3. P. 2321–2326.
117. Deng Y., Li B., Xiao D. Analysis of the insulation characteristics of C₃F₈ gas mixtures with N₂ and CO₂ using boltzmann equation method // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015. Vol. 22, № 6. P. 3253–3259.
118. Larin A.V. et al. Theoretical and experimental analyses of the synergism in the dielectric strength for C₃F₈/C₂HF₅ mixtures // *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101, № 8. P. 083306.
119. Baio J.E. et al. Electron-impact dissociation cross sections for CHF₃ and C₃F₈ // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40, № 22. P. 6969.

120. Gupta D. et al. Electron impact ionization cross section studies of C_2F_x ($x = 1 - 6$) and C_3F_x ($x = 1 - 8$) fluorocarbon species // *The European Physical Journal D*. 2017. Vol. 71, № 4. P. 88.
121. Font G.I., Morgan W.L., Mennenga G. Cross-section set and chemistry model for the simulation of c- C_4F_8 plasma discharges // *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 91, № 6. P. 3530–3538.
122. Rauf S., Ventzek P.L.G. Model for an inductively coupled Ar/c- C_4F_8 plasma discharge // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2002. Vol. 20, № 1. P. 14–23.
123. Bose D. et al. Monte Carlo sensitivity analysis of CF_2 and CF radical densities in a c- C_4F_8 plasma // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2004. Vol. 22, № 6. P. 2290–2298.
124. Vasenkov A.V. et al. Properties of c- C_4F_8 inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c- C_4F_8/O_2 discharges // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2004. Vol. 22, № 3. P. 511–530.
125. Kokkoris G. et al. A global model for C_4F_8 plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, № 19. P. 195211.
126. Haidar Y. et al. SF_6 and C_4F_8 global kinetic models coupled to sheath models // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2014. Vol. 23, № 6. P. 065037.
127. Le Dain G. et al. Modeling of C_4F_8 inductively coupled plasmas: effects of high RF power on the plasma electrical properties // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2019. Vol. 28, № 8. P. 085002.
128. Poll H.U., Meichsner J. Partial Cross Sections for Dissoziative Ionization of Fluorinated Compounds by Electron Impact // *Beiträge aus der Plasmaphysik*. 1987. Vol. 27, № 5. P. 359–372.
129. Jiao C., Garscadden A., Haaland P. Ionization of C_3F_8 by electron and ion impact // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 325, № 1. P. 203–211.
130. Spyrou S.M., Sauers I., Christophorou L.G. Electron attachment to the perfluoroalkanes $nCNF_2N+2$ ($N=1-6$) and i- C_4F_8 // *The Journal of Chemical Physics*. 1983. Vol. 78, № 12. P. 7200–7216.
131. Spyrou S.M., Christophorou L.G. Effect of temperature on the dissociative and nondissociative electron attachment to C_3F_8 // *The Journal of Chemical Physics*. 1985. Vol. 83, № 6. P. 2829–2835.
132. Chantry P.J., Chen C.L. Ionization and temperature dependent attachment cross section measurements in C_3F_8 and C_2H_3Cl // *The Journal of Chemical Physics*. 1989. Vol. 90, № 5. P. 2585–2592.
133. Haverlag M. et al. Measurements of negative ion densities in 13.56MHz rf plasmas of CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , and C_3F_8 using microwave resonance and the photodetachment effect // *Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 70, № 7. P. 3472–3480.
134. Ryan K.R., Plumb I.C. A model for the etching of Si in CF_4 plasmas: Comparison with experimental measurements // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1986. Vol. 6, № 3. P. 231–246.
135. Hebner G.A., Abraham I.C. Characterization of electron and negative ion densities in fluorocarbon containing inductively driven plasmas // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 90, № 10. P. 4929–4937.

136. Waters K. Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy Measurement of Gas Phase Radicals in C₄F₈ Discharges for Plasma Model Validation. University of New Mexico, 2000.
137. Sant S.P. et al. Chemistry in long residence time fluorocarbon plasmas // Journal of vacuum science & technology a. 2009. Vol. 27, № 2. P. 193–208.
138. Hebner G.A. Cf, cf₂, and sif densities in inductively driven discharges containing c₂f₆, c₄f₈, and chf₃ // Journal of applied physics. 2001. Vol. 89, № 2. P. 900–910.
139. Levko D., Raja L.L. On the chemistry mechanism for low-pressure chlorine process plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2022. Vol. 40, № 5. P. 052205.
140. Wu H.-M. Two-dimensional hybrid model simulation and validation for radio frequency inductively coupled oxygen plasma // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2000. Vol. 9, № 3. P. 347–352.
141. National Research Council. Database Needs for Modeling and Simulation of Plasma Processing. Washington, DC: The National Academies Press, 1996.
142. Hagelaar G. Modeling of microdischarges for display technology. Applied Physics; Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
143. Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M.L. The Feynman lectures on physics. Reading, MA: Addison-Wesley, 1963. P. xii + 513.
144. Gordon S., McBride B. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations. Washington, D.C.: Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space Administration, 1976.
145. McBride B., Gordon S., Reno M. Thermodynamic Data for Fifty Reference Elements. Cleveland, Ohio: National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2001.
146. Burcat A. et al. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables). 2005.
147. COMSOL Multiphysics® v. 6.3. Stockholm, Sweden: COMSOL AB, 2015.
148. Phelps A.V. The application of scattering cross sections to ion flux models in discharge sheaths // Journal of Applied Physics. 1994. Vol. 76, № 2. P. 747–753.
149. Phelps A.V., Petrovic Z.L. Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 1999. Vol. 8, № 3. P. R21–R44.
150. Dixon A.J., Harrison M.F.A., Smith A.C.H. A measurement of the electron impact ionization cross section of helium atoms in metastable states // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. 1976. Vol. 9, № 15. P. 2617.
151. Vasenkov A.V., Kushner M.J. Electron energy distributions and anomalous skin depth effects in high-plasma-density inductively coupled discharges // Physical Review E. American Physical Society, 2002. Vol. 66. P. 066411.
152. Grigorian G.M., Dyatko N.A., Kochetov I.V. Determination of the coefficient of reflection of metastable argon atoms from the discharge tube wall // Plasma Physics Reports. 2015. Vol. 41, № 5. P. 434–440.

153. Godyak V. Electron Kinetic and Electrodynamic Characteristics of ICP in Stochastic Heating Regime // Electron kinetics and applications of glow discharges / ed. by Kortshagen U., Tsendin L.D. Boston, MA: Springer US, 1998. P. 241–255.
154. Miller P.A. et al. An Inductively Coupled Plasma Source for the Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. United States, 1995. Vol. 100, № 4. P. 427–439.
155. Lopaev D.V. et al. Silicon dioxide and low-k material sputtering in dual frequency inductive discharge by argon ions with energies from 16 to 200 eV // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2017. Vol. 51, № 2. P. 02LT02.
156. Zotovich A. et al. Low-k protection from F radicals and VUV photons using a multilayer pore grafting approach // Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing, 2018. Vol. 51, № 32. P. 325202.
157. Boswell R.W., Morey I.J. Selfconsistent simulation of a parallelplate rf discharge // Applied Physics Letters. 1988. Vol. 52, № 1. P. 21–23.
158. Bogart K.H.A., Donnelly V.M. On the constant composition and thickness of the chlorinated silicon surface layer subjected to increasing etching product concentrations during chlorine plasma etching // Journal of Applied Physics. 1999. Vol. 86, № 4. P. 1822–1833.
159. Yonemura S., Nanbu K., Iwata N. Synthesis of sheath voltage drops in asymmetric radio-frequency discharges // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 96, № 1. P. 127–132.
160. Bogdanova M.A. et al. “Virtual IED sensor” at an rf-biased electrode in low-pressure plasma // Physics of Plasmas. 2016. Vol. 23, № 7. P. 073510.
161. Arthurs A.M., Dalgarno A., Bates D.R. The mobilities of ions in molecular gases // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1960. Vol. 256, № 1287. P. 552–558.
162. Smirnov B. Theory of Gas Discharge Plasma. Springer International Publishing, 2014.
163. Petrovic Z.L., Phelps A.V. Temporal and constriction behavior of low-pressure, cathode-dominated argon discharges // Physical Review E. American Physical Society, 1997. Vol. 56. P. 5920–5931.
164. Meier P., Sandeman R.J., Andrews M. The static polarizability of argon ions // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. 1974. Vol. 7, № 11. P. L339.
165. Pancheshnyi S. et al. The LXCat project: Electron scattering cross sections and swarm parameters for low temperature plasma modeling // Chemical Physics. 2012. Vol. 398. P. 148–153.
166. Braginskiy O.V. et al. Singlet oxygen generation in O₂ flow excited by RF discharge: I. Homogeneous discharge mode: alpha-mode // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. Vol. 38, № 19. P. 3609.
167. Hall R.I., Trajmar S. Scattering of 4.5 eV electrons by ground (X³ Σ⁻_g) state and metastable (a¹ Σ⁺_g) oxygen molecules // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. 1975. Vol. 8, № 12. P. L293.
168. Burrow P.D. Dissociative attachment from the O₂(a¹ Σ⁺_g) state // The Journal of Chemical Physics. 1973. Vol. 59, № 9. P. 4922–4931.
169. Itikawa Y. Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2008. Vol. 38, № 1. P. 1–20.

170. Krishnakumar E., Srivastava S. Cross-sections for electron impact ionization of O₂ // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1992. Vol. 113, № 1. P. 1–12.
171. Kossyi I.A. et al. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // Plasma Sources Science and Technology. 1992. Vol. 1, № 3. P. 207.
172. Eliasson B., Kogelschatz U. Basic Data for Modelling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen. ABB Asea Brown Boveri, 1986.
173. Huang S. et al. Insights to scaling remote plasma sources sustained in NF₃ mixtures // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2017. Vol. 35, № 3. P. 031302.
174. Herron J.T., Green D.S. Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2001. Vol. 21, № 3. P. 459–481.
175. Capitelli M. et al. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases // Plasma Physics and Controlled Fusion. 2001. Vol. 43, № 3. P. 371.
176. Gordiets B. et al. Kinetic model of a low-pressure N₂-O₂ flowing glow discharge // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. Vol. 23, № 4. P. 750–768.
177. Ferguson E.E. Rate constants of thermal energy binary ion-molecule reactions of aeronomic interest // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1973. Vol. 12, № 2. P. 159–178.
178. Snuggs R.M. et al. Ion-Molecule Reactions between O⁻ and O₂ at Thermal Energies and Above // Physical Review A. American Physical Society, 1971. Vol. 3. P. 487–493.
179. Sato T., Makabe T. A numerical investigation of atomic oxygen density in an inductively coupled plasma in O₂/Ar mixture // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, № 3. P. 035211.
180. Stafford D.S., Kushner M.J. O₂(¹D) production in He/O₂ mixtures in flowing low pressure plasmas // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 96, № 5. P. 2451–2465.
181. Warneck P. Studies of Ion—Neutral Reactions by a Photoionization MassSpectrometer Technique. II. ChargeTransfer Reactions of Argon Ions at NearThermal Energies // The Journal of Chemical Physics. 1967. Vol. 46, № 2. P. 513–519.
182. Bogaerts A. Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2009. Vol. 64, № 11. P. 1266–1279.
183. Hickman A.P. Approximate scaling formula for ion–ion mutual neutralization rates // The Journal of Chemical Physics. 1979. Vol. 70, № 11. P. 4872–4878.
184. Lee C., Lieberman M.A. Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ highdensity plasma discharges // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1995. Vol. 13, № 2. P. 368–380.
185. Lee J., Graves D.B. The effect of VUV radiation from Ar/O₂ plasmas on low-k SiOCH films // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. Vol. 44, № 32. P. 325203.
186. Cosby P.C. Electronimpact dissociation of oxygen // The Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98, № 12. P. 9560–9569.

187. Foucher M. et al. Highly vibrationally excited O₂ molecules in low-pressure inductively-coupled plasmas detected by high sensitivity ultra-broad-band optical absorption spectroscopy // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2015. Vol. 24, № 4. P. 042001.
188. Marinov D. et al. High sensitivity ultra-broad-band absorption spectroscopy of inductively coupled chlorine plasma // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2016. Vol. 25, № 3. P. 035019.
189. Laporta V., Celiberto R., Tennyson J. Resonant vibrational-excitation cross sections and rate constants for low-energy electron scattering by molecular oxygen // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2013. Vol. 22, № 2. P. 025001.
190. Laporta V., Celiberto R., Tennyson J. Dissociative electron attachment and electron-impact resonant dissociation of vibrationally excited O₂ molecules // *Physical Review A*. American Physical Society, 2015. Vol. 91. P. 012701.
191. Esposito F. et al. O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // *Chemical Physics*. 2008. Vol. 351, № 1. P. 91–98.
192. Coletti C., Billing G.D. Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions // *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol. 356, № 1. P. 14–22.
193. da Silva M.L., Loureiro J., Guerra V. A multiquantum dataset for vibrational excitation and dissociation in high-temperature O₂–O₂ collisions // *Chemical Physics Letters*. 2012. Vol. 531. P. 28–33.
194. Rescigno T.N. Low-energy electron-collision processes in molecular chlorine // *Physical Review A*. American Physical Society, 1994. Vol. 50. P. 1382–1389.
195. Kawaguchi S., Takahashi K., Satoh K. Electron collision cross section set of Cl₂ gas and electron transport analysis in Cl₂ gas and Cl₂/N₂ mixtures // *Japanese Journal of Applied Physics*. IOP Publishing, 2020. Vol. 59, № SH. P. SHHA09.
196. Meeks E., Shon J.W. Modeling of plasma-etch processes using well stirred reactor approximations and including complex gas-phase and surface reactions // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1995. Vol. 23, № 4. P. 539–549.
197. Deshmukh S.C., Economou D.J. Factors affecting the Cl atom density in a chlorine discharge // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 72, № 10. P. 4597–4607.
198. Bassett N.L., Economou D.J. Effect of cl₂ additions to an argon glow discharge // *Journal of applied physics*. 1994. Vol. 75, № 4. P. 1931–1939.
199. Subramonium P., Kushner M.J. Two-dimensional modeling of long-term transients in inductively coupled plasmas using moderate computational parallelism. ii. ar/cl₂ pulsed plasmas // *Journal of vacuum science & technology a*. 2002. Vol. 20, № 2. P. 325–334.
200. Chanson R. et al. Global model of cl₂/ar high-density plasma discharge and 2-d monte-carlo etching model of inp // *Ieee transactions on plasma science*. 2012. Vol. 40, № 4. P. 959–971.
201. Ikezoe Y. et al. Gas phase ion-molecule reaction rate constants through 1986. Ion Reaction Research Group of the Mass Spectroscopy Society of Japan: Distributed by Maruzen Co., 1987.
202. Antony B., Joshipura K., Mason N. Electron impact ionization studies with aeronomic molecules // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2004. Vol. 233, № 1. P. 207–214.

203. Baluja K.L. et al. Electron collisions with ClO using the R-matrix method // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2000. Vol. 33, № 20. P. L677.
204. Zhu R.S., Lin M.C. Ab initio studies of ClO_x reactions. VIII. Isomerization and decomposition of ClO₂ radicals and related bimolecular processes // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, № 4. P. 2075–2082.
205. Simon F. et al. A study of the ClO absorption cross-section between 240 and 310 nm and the kinetics of the self-reaction at 300 K // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1990. Vol. 55, № 1. P. 1–23.
206. Mayhew C.A., Smith D. A selected ion flow tube study of the reactions of F⁺, Cl⁺, Br⁺ and I⁺ with several molecular gases at 300 K // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1990. Vol. 100. P. 737–751.
207. Vitale S.A., Chae H., Sawin H.H. Etching chemistry of benzocyclobutene (BCB) low-k dielectric films in F₂+O₂ and Cl₂+O₂ high density plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2000. Vol. 18, № 6. P. 2770–2778.
208. Tinck S., Boullart W., Bogaerts A. Simulation of an Ar/Cl₂ inductively coupled plasma: study of the effect of bias, power and pressure and comparison with experiments // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, № 6. P. 065207.
209. Wang Y., Olthoff J.K. Ion energy distributions in inductively coupled radio-frequency discharges in argon, nitrogen, oxygen, chlorine, and their mixtures // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 85, № 9. P. 6358–6365.
210. Stafford L. et al. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas // *Pure and applied chemistry*. 2010. Vol. 82, № 6. P. 1301–1315.
211. Jiao C., Garscadden A., Haaland P. Ion chemistry in octafluorocyclobutane, c-C₄F₈ // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 297, № 1. P. 121–126.
212. Kono A. et al. Temporal behavior of the electron and negative ion densities in a pulsed radiofrequency CF₄ plasma // *Journal of applied physics*. 1991. Vol. 70, № 6. P. 2939–2946.
213. Shibanov D. et al. Fluorocarbon (C₄F₈) assisted plasma-enhanced atomic layer etching (PEALE) of SiO₂ with high repeatability of cycles in industrial ICP reactor. Part I: Experiment // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2026. Vol. 44, № 2. P. 022607.
214. Rabie M., Franck C. METHES: A Monte Carlo collision code for the simulation of electron transport in low temperature plasmas // *Computer Physics Communications*. 2016. Vol. 203. P. 268–277.
215. Haverlag M. Plasma chemistry of fluorocarbon RF discharges used for dry etching: Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e). Applied Physics and Science Education; Technische Universiteit Eindhoven, 1991.
216. Agarwal A., Rauf S., Collins K. Gas heating mechanisms in capacitively coupled plasmas // *Plasma Sources Science and Technology*. IOP Publishing, 2012. Vol. 21, № 5. P. 055012.
217. Cunge G. et al. Gas temperature measurement in CF₄, SF₆, O₂, Cl₂, and HBr inductively coupled plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2009. Vol. 27, № 3. P. 471–478.

218. Chourou S.T., Larson Å., Orel A.E. Low-energy dissociative electron attachment to CF₂
// Physical Review A. American Physical Society, 2015. Vol. 92. P. 022702.