13

Механизмы разрушения фторуглеродных пленок при атомно-слоевом травлении диоксида кремния

© А.А. Соловых[1,2], Е.Н. Воронина[1,2], Ю.А. Манкелевич[1], Л.С. Новиков[1]

[1] Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия
E-mail: voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2026 г.
В окончательной редакции 18 марта 2026 г.
Принято к публикации 9 апреля 2026 г.

Представлены результаты моделирования квантово-механическим методом DFT элементарных физико-химических процессов повреждения и удаления фторуглеродных пленок при плазменном атомно-слоевом травлении диоксида кремния. Определены энергетические параметры протекающих химических реакций, что имеет важное практическое значение для совершенствования технологии изготовления интегральных схем.

Ключевые слова: плазма, атомно-слоевое травление, фторуглеродная пленка, ионы, радикалы, моделирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.13.63148.20646

По мере совершенствования технологического процесса изготовления сверхбольших интегральных схем растет потребность в прецизионном контроле поверхности обрабатываемых материалов на уровне отдельных атомных слоев. При травлении подобный контроль можно обеспечить применением атомно-слоевого травления (atomic layer etching, ALE), в основе которого лежат самоограниченные (достигающие насыщения) реакции [1]. Последовательности этих реакций выбираются с учетом свойств поверхности конкретного материала и могут кардинально различаться для разных материалов, что обеспечивает высокую селективность такого травления. В процессе ALE можно выделить две основные стадии, которые многократно повторяются:

1) модификация поверхности путем создания тонкого модифицированного слоя под действием частиц из газовой фазы (в том числе за счет осаждения пленки);

2) последующее удаление этого слоя.

Особый интерес вызывает плазменно-стимулированное ALE (plasma-enhanced ALE, PE-ALE), в котором благодаря воздействию ионов на второй стадии удается обеспечить анизотропию травления. Однако при реализации PE-ALE в низкотемпературной газоразрядной плазме необходимо тщательно контролировать параметры разряда, чтобы минимизировать распыление обрабатываемого материала и накопление дефектов в его приповерхностных слоях. При этом реализация технологического процесса PE-ALE требует обеспечения повторяемости условий травления и толщины удаляемого слоя в каждом цикле [2].

В настоящее время ведется активный поиск „рецептов“ ALE, т.е. детального описания стадий технологического процесса, включая последовательности реакций, состав газовых смесей, разрядные параметры, температурные режимы и т.п., для конкретных материалов с учетом уже известных технологических решений. Например, для традиционного ионно-стимулированного травления диоксида кремния (SiO_2) часто используют фторуглеродную плазму. Важную роль в этом процессе играет образующаяся на поверхности материала CF_x-пленка, которая служит источником радикалов, необходимых для травления приповерхностных слоев SiO_2 [3,4]. В существующих реализациях PE-ALE SiO_2 [4–6] на первой стадии производят осаждение пленки („модификация поверхности“) без напряжения смещения ($V = 0$), а на второй осуществляют бомбардировку ионами Ar с энергией до 150 eV, которые „активируют“ химические реакции как в пленке, так и в тонком приповерхностном слое SiO_2, что в итоге приводит к удалению этого слоя. С целью минимизации повреждения материала ионами в НИИЯФ МГУ был реализован процесс PE-ALE с тремя стадиями (подробное описание дано в работах [7,8]):

1) осаждение пленки в плазме C_4F_8/Ar: $V = 0$, мощность $P = 200$ W, скорость потока $\upsilon(\mathrm{Ar}) = 834$ sccm (одинакова для трех стадий), $\upsilon(C_4F_8) = 27$ sccm, давление 3 Pa, время 15 s;

2) облучение ионами Ar низкой энергии: $P = 400$ W, энергия ионов $E_{\mathrm{Ar}} \sim 50$ eV, 15 s;

3) очистка поверхности материала в плазме O_2/Ar: $V = 0$, $P = 500$ W, $\upsilon(O_2) = 166$ sccm, 20 s.

Отметим, что на третьей стадии также происходит очистка стенок камеры от фторуглеродных соединений, благодаря чему удалось обеспечить практически одинаковую толщину (~ 0.5 nm) удаляемого слоя SiO_2 в течение всего процесса травления.

Для совершенствования предложенной реализации процесса PE-ALE, в том числе определения оптимального диапазона энергий воздействующих ионов, важно детальное понимание механизмов образования дефектов в CF_x-пленке и знание энергетических параметров образующихся при этом летучих продуктов. Поэтому в настоящей работе было выполнено моделирование элементарных физико-химических процессов, происходящих в таких пленках под действием частиц плазмы.

Модели пленки разрабатывались с учетом имеющихся экспериментальных данных о строении подобных пленок: рыхлость и низкая плотность (около $1.0-1.5\,g/cm^3$) [3,4,9], доминирование одинарных связей C–F и C–C и низкая концентрация двойных связей C=C [3], а также наличие групп CF_x ($x = 1, 2, 3$), среди которых преобладают группы CF_2 [3,6]. Принято считать, что рост пленки происходит вследствие присоединения радикалов CF_2 к радикальным центрам, которые возникают в ней в результате бомбардировки ионами. Поэтому пленку можно рассматривать как совокупность длинных разветвленных фторполимерных цепочек с химической формулой $(-CF_2-CF_2-)_n$, фрагменты которых соединены с поверхностью SiO_2 и другими цепочками. Важно, что описанный механизм роста пленки за счет хемосорбции радикалов CF_2 не уменьшает количество радикальных центров, поскольку каждый адсорбированный радикал становится таким центром.

Для моделирования был выбран квантово-механический метод теории функционала плотности (density functional theory, DFT), а не классический метод молекулярной динамики, поскольку разработанные для этого метода межатомные потенциалы пока не позволяют надежно описывать образование и разрыв химических связей под действием ионов низкой энергии (см., например, [10]). В качестве модели пленки была выбрана молекула C_nF_{2n+2} при $n = 10$ (рис. 1). DFT-расчеты выполнялись в рамках обобщенного градиентного приближения GGA с обменно-корреляционным функционалом PBE в базисе плоских волн с псевдопотенциалами PAW в пакете VASP [11] на суперкомпьютере „Ломоносов-2“ ЦКП сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [12]. В расчетах варьировались начальная энергия частиц $E_0 = 5-50\,eV$ и углы подлета; временной шаг выбирался в диапазоне $0.01-0.1\,fs$ в зависимости от E_0. Анализ рассчитанных траекторий длительностью $0.5-5.0\,ps$ производился с помощью разработанного А.А. Соловых пакета VaspReader, а для визуализации расчетных данных использовался пакет VMD [13].

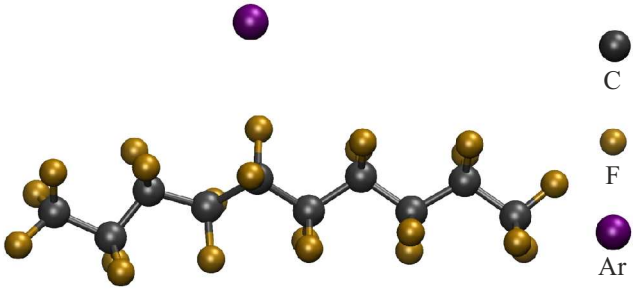


Рис. 1. Изображение модели молекулы $C_{10}F_{22}$ и налетающего иона Ar.

DFT-моделирование показало, что ионы Ar с энергией $E_0 = 15-50\,eV$ способны разрывать как связи C–F, так и связи C–C (энергия этих связей равна ~ 5.1 и $3.8\,eV$ соответственно) в CF_x-пленке, инициируя вылет химически активных F-содержащих радикалов. В табл. 1 дан перечень наиболее часто встречающихся в наших расчетах элементарных физико-химических процессов, которые происходили быстро (менее $1\,ps$) и приводили к вылету „горячих“ радикалов F, CF и CF_2 с энергией $5-30\,eV$, а также к разрыву связи C–C. Там же приведены характерные параметры анализируемых процессов: пороговая энергия процесса E_{th}, угол вылета и энергия летучих продуктов по отношению к начальной энергии иона E_0 (E_{sum} и E_{com} обозначают полную кинетическую энергию частицы и энергию ее поступательного движения). Наблюдались и значительно более медленные процессы: например, если удар иона затрагивал сразу несколько атомов, в молекуле возникали интенсивные колебания, которые могли приводить к ее разделению на два фрагмента или отрыву концевых групп (C_2F_5 или CF_3).

Важным результатом расчетов является подтверждение образования химически активных радикалов F и CF с высокой кинетической энергией (рис. 2, *a*, *b* и табл. 1). Такие радикалы способны проникать сквозь CF_x-пленку в приповерхностный слой SiO_2 [4,14]. С целью определения пороговой энергии E_{th} иона, необходимой для выбивания атома F из пленки, мы выполнили расчеты в геометрии удара, когда ион Ar двигался перпендикулярно связи C–F в молекуле и попадал в ближайшую окрестность атома F (рис. 2, *a*). Анализ рассчитанных траекторий выявил близкие к линейным зависимости кинетической энергии выбиваемого атома F и атома Ar после удара от начальной энергии иона E_0 (рис. 2, *c*) и позволил сделать оценку пороговой энергии: $E_{th} \approx 13\,eV$ (табл. 2). Для такой конфигурации угол вылета атома F (по отношению к направлению начальной скорости иона) лежал в диапазоне $5-25°$, уменьшаясь с ростом E_0. Образование радикала CF, сопровождающееся разрывом сразу двух связей C–C, происходило в наших расчетах при значительно более высокой энергии налетающего иона Ar ($E_{th} \sim 30\,eV$) и определенном направлении его движения (практически параллельно связи C–F, как на рис. 2, *b*). Поэтому при E_0 менее $30-40\,eV$ образование таких радикалов представляется маловероятным, однако с увеличением E_0 вероятность вылета CF может заметно возрасти.

Таким образом, на второй стадии ALE ионы Ar с энергией $40-50\,eV$ могут выбивать из фторуглеродной пленки горячие атомы F и радикалы CF_x, способные проникать в приповерхностный слой SiO_2 и инициировать в нем последовательные разрывы связей Si–O [14]

Таблица 1. Наиболее вероятные процессы взаимодействия ионов Ar и O_2 (при E_0 до 50 eV) с бездефектной молекулой $C_{10}F_{22}$, приводящие к вылету горячих радикалов

Процесс	Ион		Радикал		
	E_{th}, eV	E_X/E_0, %	E_{com}/E_0, %	E_{sum}/E_0, %	θ, deg
Ион Ar					
Вылет атома F без разрыва связи C−C	15	до 20	до 50	–	5−25* 45−65**
Вылет атома F с разрывом связи C−C	20	до 10	до 20	–	50−60
Вылет двух атомов F	30	до 30	20−30 5−10	30−35	до 10 50−60
Вылет радикала CF	30	до 5	до 30	до 35	25−40
Вылет радикала CF_2	20	8	10−25	15−35	до 25
Разрыв связи C−C (без вылета радикала)	15	до 10	–	–	–
Ион O_2 (без диссоциации)					
Вылет атома F без разрыва связи C−C	15	до 30	до 30	–	до 60
Вылет атома F с разрывом связи C−C	20	5−10	до 5	–	80−90
Вылет двух атомов F	25	до 15	20−25 5	до 25−30	10 60
Вылет радикала CF	25	до 20	19	20	до 15
Вылет радикала CF_2	20	до 5	15	40	30
Разрыв связи C−C (без вылета радикала)	20	до 20	–	–	–

*При ударе в область атома F.
**При ударе иона в область связи C−C или вблизи атома C.

и образование различных поверхностных групп вплоть до появления летучих продуктов, т. е. собственно травления SiO_2 [4,8]. В CF_x-пленке происходит фрагментация цепочек $(-CF_2-CF_2-)_n$ и обеднение их фтором, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым уменьшением отношения концентрации F/C на второй стадии PE-ALE [4–7]. Дефторирование пленки приводит к появлению радикальных центров и последующему образованию двойных связей −C=C− в цепочках [4]. Однако ИК-спектры таких пленок после облучения ионами Ar с энергией до 50 eV содержат интенсивные пики, соответствующие группам CF_x, и значительно более слабые пики, характерные для двойных связей между атомами C [4]. Поэтому можно предположить, что дефекты, создаваемые ионами, залечиваются медленно.

На третьей стадии ALE, как следует из экспериментальных данных [7], происходит полное удаление остатков дефторированной CF_x-пленки и очистка поверхности материала от продуктов травления под действием плазмы Ar/O_2. Основными частицами при использованном режиме газового разряда являются ионы Ar^+ и O_2^+ со средней энергией $\sim 20-25$ eV и обладающие высокой химической активностью атомы O, плотность потока которых на два-три порядка превышает плотность потока ионов [8].

Как показали динамические DFT-расчеты, при взаимодействии атомов O с энергией до 0.5 eV с бездефектными молекулами C_nF_{2n+2} преобладает рассеяние налетающих частиц из-за их интенсивного отталкивания от атомов F. Этот результат хорошо согласуется с высокой стойкостью F-содержащих пленок к воздействию даже горячих атомов O с энергией до 4 eV [15]. Однако наличие дефектов в таких молекулах резко изменяет картину взаимодействия: теперь тепловые атомы O легко присоединяются к дефекту (рис. 3, *a*), что вызывает быстрый разрыв одной из соседних связей C−C и разделение молекулы на две части с концевыми группами FC=O и CF_2 на левом и правом фрагментах соответственно. Вторая из образовавшихся групп является радикальной и может активно участвовать в реакциях с тепловыми атомами O с образованием C-содержащих летучих продуктов, например карбонилфторида (COF_2) (рис. 3, *b*):

$$C_nF_{2n+1}-CF_2- + O_{gas} \rightarrow C_nF_{2n+1}- + COF_{2\,gas}.$$

Эта экзотермическая ($\Delta E = -5.8$ eV) реакция, наблюдавшаяся в наших динамических расчетах при $E_0 = 0.1$ eV, содержит две стадии: сначала атом O присоединяется к радикальной группе CF_2 ($\Delta E = -5.6$ eV), а затем образуется летучая молекула COF_2 ($\Delta E = -0.2$ eV, энергетический барьер для отрыва COF_2 $E_{act} = 0.2$ eV [16]).

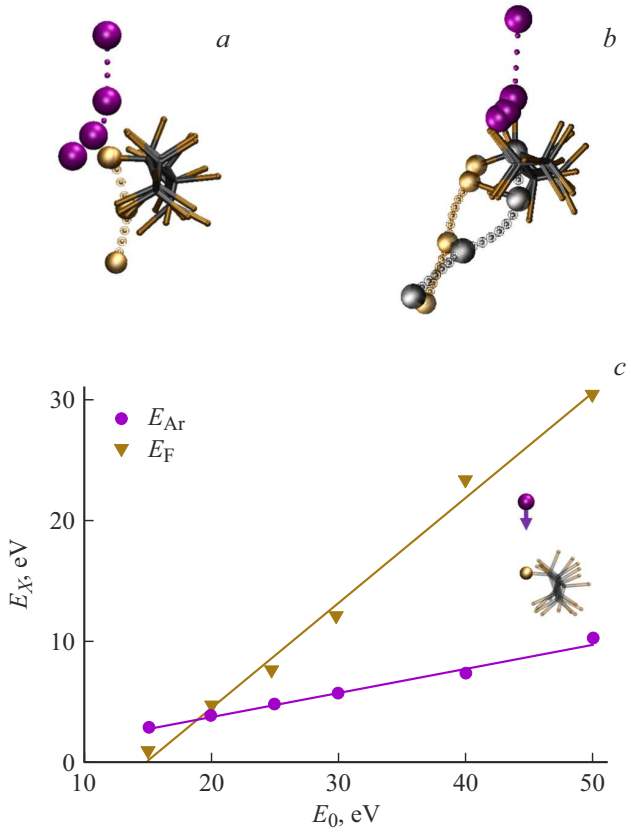


Рис. 2. *a*, *b* — последовательные изменения положений атомов, вовлеченных в процесс отрыва атома F (*a*) и радикала CF (*b*) при ударах иона Ar с энергией 25 (*a*) и 50 eV (*b*) на молекулу $C_{10}F_{22}$. *c* — зависимости кинетической энергии атомов F (E_F) и Ar (E_{Ar}) после удара от начальной энергии иона E_0 для показанной на рисунке геометрии удара.

Важной особенностью указанной реакции является воспроизведение радикальной группы CF_2, благодаря чему реакция повторяется со следующим атомом O. Таким образом, удаление углерода из фторуглеродных цепочек $(-CF_2-CF_2-)_n$ тепловыми атомами O представляет собой многостадийный процесс, предполагающий последовательный разрыв химических связей несколькими атомами O, причем ключевым условием осуществления этого процесса является наличие дефектов в таких цепочках.

Таблица 2. Коэффициенты линейных зависимостей кинетической энергии иона и вылетающего атома F после удара от начальной энергии иона

Ион	X	k_X	$E_X(0)$, eV
Ar	Ar	0.20	−0.19
	F	0.87	−12.8
O_2	O_2 *com*	0.21	0.99
	O_2 *sum*	0.25	1.08
	F	0.64	−12.8

Молекулярные ионы O_2 с энергией 15–40 eV также способны вызывать разрыв связей C–C или C–F (табл. 1), инициируя разделение цепочки на два фрагмента и образование летучих продуктов (в основном горячих радикалов F и CF_2), однако в указанном диапазоне E_0 при ударе не происходило диссоциации O_2. Как для ионов Ar, была выявлена линейная зависимость от E_0 энергии вылетающего атома F, а также кинетической энергии улетающей молекулы O_2 от начальной энергии иона (табл. 2 и рис. 4, на котором также показаны взаимные положения иона O_2 и атома F при ударе). Наличие дефекта в молекуле $C_{10}F_{22}$ (например, за счет удаления одного атома F) резко повышает вероятность диссоциации молекулярного иона уже при $E_0 = 15-20$ eV, а образующиеся при этом горячие атомы O с энергией выше 4–5 eV способны, как отмечалось выше, вызывать быстрое разрушение пленки.

Таким образом, выполненное динамическое DFT-моде-

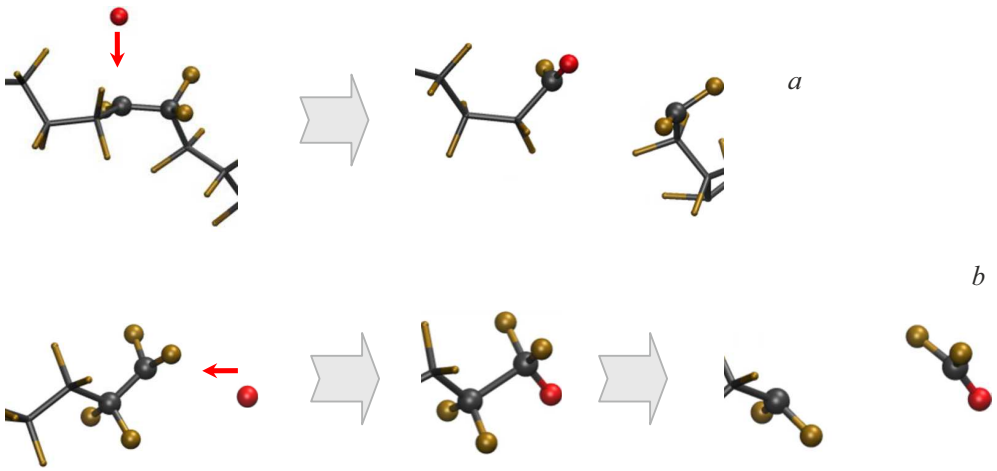


Рис. 3. Разделение молекулы $C_{10}F_{21}$ с дефектом на два фрагмента в результате разрыва связи C–C под действием теплового атома O (*a*) и присоединение атома O к радикальной концевой группе CF_2 с образованием молекулы карбонилфторида COF_2 (*b*).

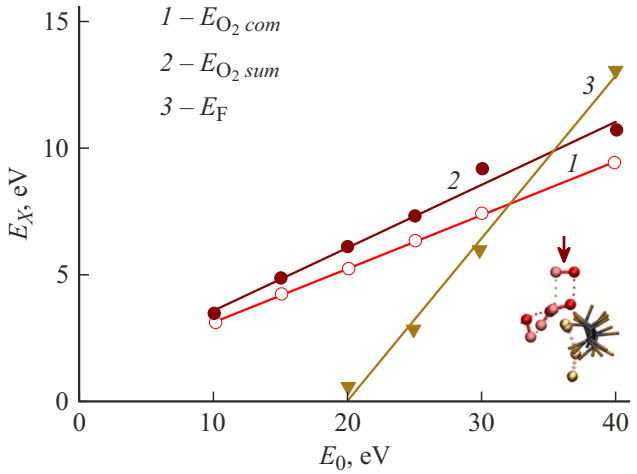


Рис. 4. Зависимости полной кинетической энергии молекулы O_2 ($E_{O_2\,sum}$), энергии ее поступательного движения ($E_{O_2\,com}$) и кинетической энергии улетающего атома F (E_F) от начальной энергии иона E_0. Также показаны последовательные изменения положения иона O_2 и выбиваемого атома F.

лирование показало, что воздействие ионов Ar с энергией 15–50 eV приводит к фрагментации CF_x-пленки и ее дефторированию, что хорошо согласуется с наблюдаемым экспериментально снижением отношения концентраций F/C [4–7]. Горячие атомы F и радикалы CF, образующиеся в результате ударов ионов, довольно легко проникают сквозь рыхлую CF_x-пленку и достигают поверхности SiO_2 с высокой кинетической энергией, благодаря чему могут инициировать химические реакции, вызывающие травление материала. Таким образом, CF_x-пленка выступает в качестве источника горячих F-содержащих радикалов, которые осуществляют модификацию приповерхностного слоя SiO_2 [3,8,14]. Полное разрушение пленки и ее удаление с поверхности материала осуществляется на третьей стадии PE-ALE в плазме O_2/Ar в основном под действием тепловых атомов O, обладающих высокой химической активностью, однако критически важным является наличие дефектов в CF_x-пленке, которые создаются на второй стадии PE-ALE при облучении ионами Ar.

Анализ расчетных данных позволил оценить пороговые энергии элементарных физико-химических процессов и выявил линейную зависимость энергии вылетающих атомов F от начальной энергии воздействующего иона. Найденные параметры и зависимости важны для развития кинетических моделей, используемых для оптимизации современных и разработки новых способов реализации PE-ALE SiO_2 во фторуглеродной плазме.

Благодарности

А.А. Соловых является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ (грант № 25-2-2-59-1).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-91-06004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho, J. Vac. Sci. Technol. A, **33**, 020802 (2015). DOI: 10.1116/1.4913379
[2] A. Fischer, T. Lill, Phys. Plasmas, **30**, 080601 (2023). DOI: 10.1063/5.0158785
[3] M. Schaepkens, T.E.F.M. Standaert, N.R. Rueger, P.G.M. Sebel, G.S. Oehrlein, J.M. Cook, J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 26 (1999). DOI: 10.1116/1.582108
[4] R.J. Gasvoda, Z. Zhang, S. Wang, E.A. Hudson, S. Agarwal, J. Vac. Sci. Technol. A, **38**, 050803 (2020). DOI: 10.1116/6.0000395
[5] D. Metzler, R.L. Bruce, S. Engelmann, E.A. Joseph, G.S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol. A, **32**, 020603 (2014). DOI: 10.1116/1.4843575
[6] S.S. Kaler, Q. Lou, V.M. Donnelly, D.J. Economouet, J. Phys. D, **50**, 234001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa6f40
[7] D.V. Lopaev, D.R. Shibanov, T.V. Rakhimova, M.A. Bogdanova, A.V. Glotov, K.I. Maslakov, A.A. Rezvanov, A.T. Rakhimov, J. Vac. Sci. Technol. A, **44**, 022607 (2026). DOI: 10.1116/6.0005123
[8] O. Proshina, A. Kropotkin, D. Voloshin, T. Rakhimova, A. Rakhimov, J. Vac. Sci. Technol. A, **44**, 023014 (2026). DOI: 10.1116/6.0005124
[9] I.I. Amirov, E.S. Gorlachev, L.A. Mazaletskiy, M.O. Izyumov, N.V. Alov, J. Phys. D, **51** (11), 11LT01 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aaacbe
[10] S. Shim, J.R. Vella, J.S. Draney, D. Na, D.B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A, **42**, 023207 (2024). DOI: 10.1116/6.0003425
[11] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B, **59** (3), 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
[12] V.V. Voevodin, A.S. Antonov, D.A. Nikitenko, P.A. Shvets, S.I. Sobolev, I.Yu. Sidorov, K.S. Stefanov, V.V. Voevodin, S.A. Zhumatiy, Supercomput.. Front. Innovat., **6** (2), 4 (2019). DOI: 10.14529/jsfi1902
[13] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, J. Mol. Graphics, **14**, 33 (1996). DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5
[14] Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov, J. Phys. D, **49**, 345203 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/34/345203
[15] A.L. Brunsvold, J. Zhang, H.P. Upadhyaya, T.K. Minton, ACS Appl. Mater. Interfaces, **1** (1), 187 (2009). DOI: 10.1021/am800015k
[16] M. Altarawneh, Atmosph. Poll. Res., **12**, 101255 (2021). DOI: 10.1016/j.apr.2021.101255