

13

Механизмы разрушения фторуглеродных пленок при атомно-слоевом травлении диоксида кремния

© А.А. Соловых^{1,2}, Е.Н. Воронина^{1,2}, Ю.А. Манкелевич¹, Л.С. Новиков¹¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² 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 (SiO₂) 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 SiO₂ [3,4]. В существующих реализациях PE-ALE SiO₂ [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 SiO₂, 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 C₄F₈/Ar: $V = 0$, мощность $P = 200$ W, скорость потока $v(\text{Ar}) = 834$ sccm (одинакова для трех стадий), $v(\text{C}_4\text{F}_8) = 27$ sccm, давление 3 Pa, время 15 s;

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

3) очистка поверхности материала в плазме O₂/Ar: $V = 0$, $P = 500$ W, $v(\text{O}_2) = 166$ 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 SiO₂ 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 $1.0\text{--}1.5\text{ g/cm}^3$) [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 базе 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 $E_0 = 5\text{--}50\text{ eV}$

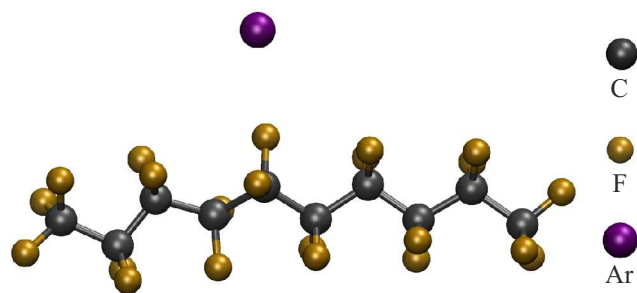


Рис. 1. Изображение модели молекулы $C_{10}F_{22}$ и налетающего иона Ar.

и углы подлета; временной шаг выбирался в диапазоне $0.01\text{--}0.1\text{ fs}$ в зависимости от E_0 . Анализ рассчитанных траекторий длительностью $0.5\text{--}5.0\text{ ps}$ производился с помощью разработанного А.А. Соловых пакета VaspReader, а для визуализации расчетных данных использовался пакет VMD [13].

DFT-моделирование показало, что ионы Ar с энергией $E_0 = 15\text{--}50\text{ eV}$ 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 $5\text{--}30\text{ eV}$, 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). Наблюдалась 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: $E_{th} \approx 13\text{ eV}$ (табл. 2). Для такой конфигурации угол вылета атома F (по отношению к направлению начальной скорости иона) лежал в диапазоне $5\text{--}25^\circ$, 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 ($E_{th} \sim 30\text{ eV}$) и определенном направлении его движения (практически параллельно связи C–F, как на рис. 2, *b*). Поэтому при E_0 менее $30\text{--}40\text{ eV}$ 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 $40\text{--}50\text{ eV}$ 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 Ag и O₂ (при E₀ до 50 eV) с бездефектной молекулой C₁₀F₂₂, 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 Ag					
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	–	–	–

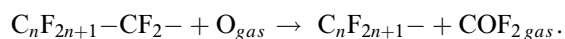
*При ударе в область атома F.

**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 SiO₂ [4,8]. В CF_x-пленке происходит фрагментация цепочек (–CF₂–CF₂–)_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 Ag 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/O₂. Основными частицами при использованном режиме газового разряда являются ионы Ag⁺ и O₂⁺ со средней энергией ~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, а), что вызывает быстрый разрыв одной из соседних связей C–C и разделение молекулы на две части с концевыми группами FC=O и CF₂ 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 (COF₂) (рис. 3, б):



Эта экзотермическая ($\Delta E = -5.8$ eV) реакция, наблюдавшаяся в наших динамических расчетах при E₀ = 0.1 eV, содержит две стадии: сначала атом O присоединяется к радикальной группе CF₂ ($\Delta E = -5.6$ eV), а затем образуется летучая молекула COF₂ ($\Delta E = -0.2$ eV, энергетический барьер для отрыва COF₂ E_{act} = 0.2 eV [16]).

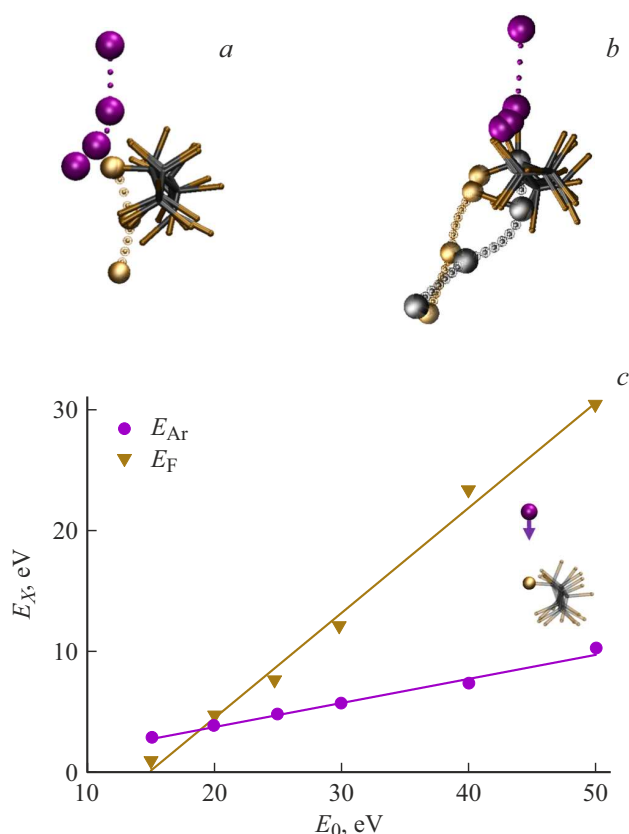


Рис. 2. *a, b* — последовательные изменения положений атомов, вовлеченных в процесс отрыва атома F (*a*) и радикала CF (*b*) при ударах иона Ar с энергией 25 (*a*) и 50 eV (*b*) на молекулу C₁₀F₂₂. *c* — зависимости кинетической энергии атомов F (E_F) и Ar (E_{Ar}) после удара от начальной энергии иона E_0 для показанной на рисунке геометрии удара.

Важной особенностью указанной реакции является воспроизведение радикальной группы CF₂, благодаря чему реакция повторяется со следующим атомом O. Таким

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

образом, удаление углерода из фторуглеродных цепочек (-CF₂-CF₂-)_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.

Молекулярные ионы O₂ 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 CF₂), однако в указанном диапазоне E_0 при ударе не происходило диссоциации O₂. Как для ионов Ar, была выявлена линейная зависимость от E_0 энергии вылетающего атома F, а также кинетической энергии улетающей молекулы O₂ от начальной энергии иона (табл. 2 и рис. 4, на котором также показаны взаимные положения иона O₂ и атома F при ударе). Наличие дефекта в молекуле C₁₀F₂₂ (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-моделирование

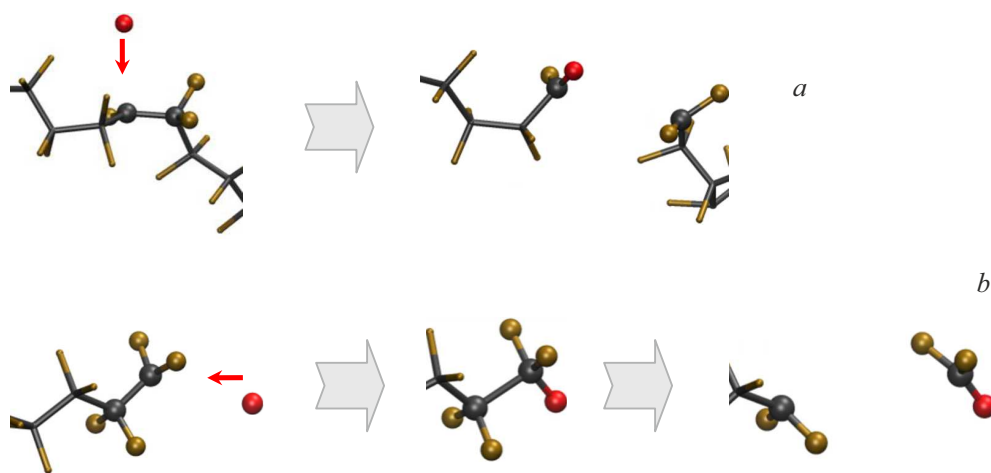


Рис. 3. Разделение молекулы C₁₀F₂₁ с дефектом на два фрагмента в результате разрыва связи C–C под действием теплового атома O (*a*) и присоединение атома O к радикальной концевой группе CF₂ с образованием молекулы карбонилфторида COF₂ (*b*).

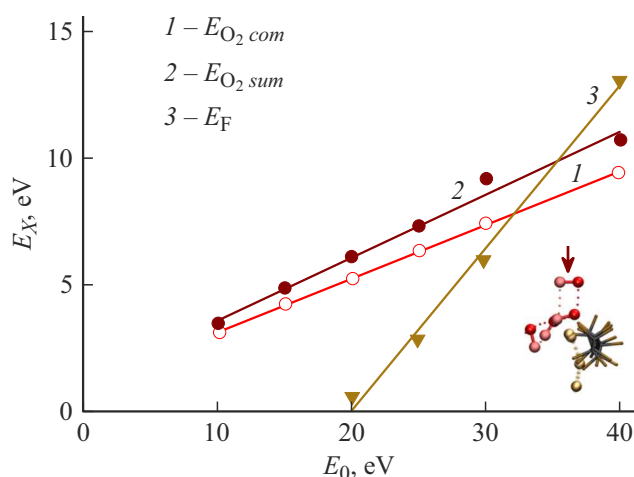


Рис. 4. Зависимости полной кинетической энергии молекулы O_2 ($E_{O_2, sum}$), энергии ее поступательного движения ($E_{O_2, com}$) и кинетической энергии улетающего атома F (E_F) от начальной энергии иона E_0 . Также показаны последовательные изменения положения иона O_2 и выбиваемого атома F.

лирование показало, что воздействие ионов Ag 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/Ag 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 Ag.

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. Economou, 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