

综述

芯片制造用含氟电子特气的研究进展

张呈平, 权恒道*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 含氟电子特气主要用于芯片制造过程中的刻蚀和清洁工段, 是不可或缺的关键性化工材料。该文比较了传统含氟电子特气和新型含氟电子特气, 重点总结了新型含氟电子特气的主要合成路线, 并指出最佳的产业化路线; 介绍了芯片制造用含氟电子特气的发展现状; 最后, 针对当前含氟电子特气的主要知识产权被国外发达国家所垄断, 且刻蚀和清洁工序的分步操作导致工序繁复且效率低下, 难以满足高端芯片集成度和良品率等更高的精度需求问题, 提出今后研究应开发满足国家重大战略需求的新一代含氟电子特气, 具备刻蚀/清洁协同双功能, 具有简化工序、提高效率、提升芯片制造良品率的优点, 实现对当前刻蚀和清洁仅能分步操作的含氟电子特气的理想替代。

关键词: 电子特气; 刻蚀; 清洁; 芯片制造; 高端芯片; 先进制程; 刻蚀/清洁协同

中图分类号: TQ207+.1; TQ213; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 02-0330-11

Research progress on fluorine-containing electronic special gases for chip manufacturing

ZHANG Chengping, QUAN Hengdao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Fluorine-containing electronic special gases are indispensable key chemical materials mainly used in the etching and cleaning section of the chip manufacturing process. In this review, the traditional and new fluorine-containing special gases were firstly compared, with the main synthetic routes of the new fluorine-containing special gases summarized and the best industrialization route pointed out. The development status of fluorinated electronic special gases for chip manufacturing was then introduced. Finally, in view of the problems that the main intellectual property rights of fluorine-containing electronic special gases are currently monopolized by foreign developed countries, and the step-by-step operation of etching and cleaning processes leads to complicated and inefficient processes, which is difficult to meet the higher precision requirements such as high-end chip integration and yield, it was suggested that the future research directions should mainly focus on the development of new generations with the dual functions of etching/cleaning synergy, which can meet the major strategic needs of the country and have the advantages of simplifying the process, improving efficiency and the chip manufacturing yield, as well as replacing the current ones that are only used in a step-by-step manner.

Key words: electronic special gases; etching; cleaning; chip manufacturing; high-end chips; advanced manufacturing process; etching/cleaning synergy

电子特气是集成电路、平板显示、发光二极管、太阳能电池等制造过程中不可或缺的关键性化工材料, 被广泛应用于芯片的清洁、刻蚀、成膜、掺杂等工艺^[1]。在电子特气中, 含氟电子特气是最核心的

品种, 约占全球电子气体市场电子气体总量的 30%。

含氟电子特气主要用于芯片制造过程中的刻蚀和清洁工段。刻蚀过程顺位于芯片制造的镀膜和光刻之后, 含氟气体在射频 (RF) 作用下形成丰富的

收稿日期: 2023-06-16; 定用日期: 2023-07-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230488

作者简介: 张呈平 (1979—), 男, 教授级高级工程师, E-mail: zhangcp@yujigroup.com。联系人: 权恒道 (1963—), 男, 教授, E-mail: quanhengdao@bit.edu.cn。

等离子体, 可与晶圆表面上特定材质发生化学反应, 形成挥发性物质, 从而实现刻蚀并在表面制成器件图案^[2]; 而清洁过程几乎涉及芯片制造的每道工序, 清洁气体在不破坏材料表面特性及电特性的前提下, 与在反应室或晶圆表面积聚的含硅、含碳污染物反应, 达到清洁的目的。这要求清洁气体不仅可产生大量反应性离子进行快速反应, 而且要尽量避免在过程中生成残留的沉积物。由此可知, 用于刻蚀和清洁的含氟电子特气的品质直接决定了芯片良率和可靠性。鉴于含氟电子特气的分子设计、高纯度制备及其应用技术开发难度极大且要求极高, 因而被列为高端芯片制造中亟待攻克的“卡脖子”技术。

基于大量的资金投入、完备的技术装备以及高素质专业人才, 国外行业巨头德国林德公司、法国液化空气集团公司、日本大阳日酸株式会社等长期引领含氟电子特气的开发和生产。国内电子气体产业近年来才起步, 产业基础极为薄弱^[3]。目前, 中国使用的含氟电子特气, 绝大部分依赖进口, 受制于西方发达国家。随着欧洲《芯片法案》、美国《芯片和科学法案》的颁布, 世界各国将掀起芯片领域的竞争狂潮。在此大背景下, 该文对含氟电子特气的研究进展进行综述, 以期对中国芯片领域的发展提供有益的借鉴。

1 传统含氟电子特气

目前, 使用的传统含氟电子特气主要是以四氟甲烷(CF_4)、六氟乙烷(C_2F_6)、八氟丙烷(C_3F_8)、八氟环丁烷(C_4F_8)、三氟化氮(NF_3)、六氟化硫(SF_6)等为代表的饱和全氟化合物(表1), 其中, 刻蚀气体主要采用 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 等, 而清洁气体则采用 CF_4 、 C_2F_6 、 NF_3 、 SF_6 等。由于全氟烃普遍存在大气寿命较长、全球暖化潜势(GWP)较高的缺陷, 在《京都议定书》和《基加利协议》框架内面临逐步减量甚至禁用的趋势。其应用特性主要存在以下缺点:

(1) 温室效应高。传统含氟电子特气的 GWP 高、大气寿命长(表1), 排入大气会加剧全球气候变暖, 一般在排入大气前会采用燃烧炉进行焚毁, 存在处理难度大、增加使用成本的不足。

(2) 刻蚀线路太宽。研究认为, 氟碳物质的量比(简称氟碳比)是影响刻蚀速率和品质的重要因素。现常用的刻蚀气体 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 的氟碳比较高, 依次为4、3、8/3, 会引起刻蚀速率过快, 难以控制刻蚀的深宽比, 从而导致刻蚀线路太宽。

(3) 易生成有害杂质。刻蚀过程中, 在反应腔

体和管路内易产生含硅、含碳的固体有害杂质, 影响芯片品质, 需及时除去。常用的 NF_3 清洁气体, 不但会产生 CF_4 等高温温室气体, 还会生成氮化硅(Si_3N_4)沉积物, 降低芯片良率。

(4) 纯度不够高。现有的含氟气体中往往含有难除去的有机杂质及少量的酸和水分, 易与反应容器、管道及包装材料反应而带入过多的金属离子。上述杂质可严重降低芯片良率。

表1 传统电子气体的环境性能参数和用途^[4]
Table 1 Environmental performance parameters and use of perfluorocarbon^[4]

电子特气	大气寿命/年	GWP ₁₀₀ 值	用途
CF_4	50000	7380	刻蚀、清洁
C_2F_6	10000	12400	刻蚀、清洁
C_3F_8	2600	9290	刻蚀
C_4F_8	3200	10200	刻蚀
NF_3	569	17400	清洁
SF_6	3200	23900	清洁

注: GWP₁₀₀指在100年时间框架内的全球暖化潜势, 下同。

1.1 CF_4

高纯 CF_4 广泛用于Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 和磷硅玻璃等刻蚀, 是目前芯片制造中用量最大的等离子刻蚀气体。

芯片制造过程中, 对硅基材料的精准刻蚀和清洁取决于含氟电子特气的刻蚀速率和刻蚀选择比, 其与特气分子结构和应用工艺密切相关^[5]。分别采用 CF_4 、 CF_4/O_2 和 CF_4/Ar 进行刻蚀硅基材料, CF_4/O_2 的刻蚀速率最高^[6]。当 CF_4 与 O_2 物质的量比(简称 CF_4/O_2 比)较低时, 蚀刻物质的扩散占主导地位, 导致各向同性蚀刻。当 CF_4/O_2 比为1:1~2:1时, 电感耦合等离子体(ICP)蚀刻的动力学占主导地位, 从而导致取向选择性蚀刻; CF_4/O_2 比高于2:1导致原子选择性蚀刻, 由此可以选择性地去除粗糙表面位点周围的原子。使用原子选择性蚀刻模式以获得粗糙度(S_a)为0.14 nm的原子平滑表面^[7]。研究发现, 向 CF_4 中添加三氟甲烷(CHF_3), 可加速聚合自由基的形成, 并抑制等离子体中F原子的密度, 通过 $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$, 实现F原子的显著衰变^[8]。调节第二种含氟气体与 CF_4 组成的混合气体比例, 是调节蚀刻特性、聚合速率和氟碳膜厚度的更有效方法。与 CF_4/CHF_3 等离子体相比, $\text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ 等离子体的聚合速率和氟碳膜厚度均较高, 表明 C_4F_8 在提高等离子体聚合能力更强^[8]。

此外, 采用 CF_4/O_2 等离子体对金属钴(Co)表面进行清洁性能研究, 结果表明, CF_4/O_2 比为4:1时, 混合气体的清洁速率最高, 在380 °C时清洁速

率达到 60 nm/min, 离子辅助蚀刻降低了反应起始温度, 并显著提高了表面刻蚀速率。在向衬底施加直流电 (DC) 偏置电压 (-300 V) 的情况下, 即使在 290 °C 下也发生反应, 并且在 380 °C 下, 其刻蚀速率飙升至 430 nm/min^[9]。

1.2 C₂F₆

C₂F₆ 作为刻蚀剂的干法刻蚀, 具有边缘侧向侵蚀现象极微、高蚀刻率及高精确定性的优点, 解决了常规湿法腐蚀不能满足 0.18~0.25 μm 的深亚微米集成电路高精度细线蚀刻的问题, 可满足此类线宽较小的制程要求。在采用电感耦合等离子体反应离子刻蚀微米和纳米级图案化 TiN 薄膜过程中, 当向 Cl₂/Ar 气体混合物中添加 C₂F₆ 气体时, TiN 膜的蚀刻轮廓得到改善, 并且 TiN 膜对电子束抗蚀剂的蚀刻选择性增加^[10]。

在刻蚀硅基材料过程中, 预先在 SiO₂ 表面通过 C_xF_y 中性沉积形成聚合物, 从而实现中性钝化, 然后通过离子化学溅射或 F 原子连续氟化蚀刻来消耗聚合物层, 实现 SiO₂ 对 Si 的选择性蚀刻。研究表明, 表面位点的低能离子活化有助于中性沉积; SiO₂ 对 Si 的蚀刻选择性归因于 SiO₂ 上较薄的聚合物钝化, 其刻蚀速率与聚合物厚度成反比^[11]。

研究表明, 等离子体的入射角度对刻蚀速率和刻蚀产率 (NEY) 产生显著的影响。分别采用 CF₄、CHF₃、C₂F₆ 产生的等离子体在不同入射角条件下刻蚀 Si₃N₄, Si₃N₄ 的刻蚀速率随着离子入射角的增加而连续降低, 并且在离子入射角为 90° 时, 刻蚀速率最终为负值, 表明在垂直表面上发生了膜沉积而不是蚀刻。此外, NEY 对离子入射角有一定的依赖性。在 CF₄ 和 C₂F₆ 等离子体中, 当离子入射角从 0° 增加到 60° 时, Si₃N₄ 表面上形成的第一层碳氟膜的厚度减小, F/C 比增加。相反, 在 CHF₃ 等离子体中, 当离子入射角为 0°~60° 时, 第一层碳氟膜的厚度没有变化, 而 F/C 比略微下降。此外, C₂F₆ 等离子体中第一层碳氟膜的厚度和 F/C 比的变化程度大于 CF₄ 等离子体中的变化程度。当离子入射角为 60° 时, CF₄、CHF₃ 和 C₂F₆ 等离子体的 NEY 顺序为 C₂F₆>CF₄>CHF₃^[12]。

1.3 C₃F₈

C₃F₈ 与 O₂ 的混合气用作等离子体刻蚀材料, 可选择性地与硅片的金属基质作用。

分别采用 C₃F₈/CHF₃ 和 C₃F₈/CHF₃/Ar 刻蚀 SiO₂, 研究发现, 刻蚀深度与蚀刻时间呈良好的线性关系, 其中, C₃F₈/CHF₃ 刻蚀速率为 330 nm/min, C₃F₈/CHF₃/Ar 的刻蚀速率为 426 nm/min。结果表明, Ar 气体的加入导致 SiO₂ 的刻蚀速率加快, 其原因可能是 Ar 稀释导致 CF_x 自由基通量减少, 以及通过添加 Ar 增加

了等离子体密度, 因为它们可以抑制 CF_x 膜在表面上的沉积, 并增强离子轰击对表面的影响^[13]。

1.4 C₄F₈

高纯 C₄F₈ (体积分数 99.999% 以上) 用于超大规模集成电路蚀刻剂和清洁剂。

使用法拉第笼系统研究了 CF₄、C₂F₆ 和 C₄F₈ 等离子体在不同偏压下 SiO₂ 刻蚀速率对离子入射角的依赖性。当偏压为 -400 V 时, CF₄ 和 C₂F₆ 等离子体的 NEY 在离子入射角为 70° 时达到最大值, 而在 C₄F₈ 等离子体中, NEY 随离子入射角单调下降。这是因为, 在 CF₄ 和 C₂F₆ 等离子体中, 当离子入射角为 70° 时, 在 SiO₂ 表面上形成的稳态氟碳膜的厚度最小, 而在 C₄F₈ 等离子体中沉积的氟碳膜较厚。当偏置电压高达 -1200 V 时, 稳态氟碳膜的厚度非常薄 (<0.2 nm), 并且在 CF₄ 和 C₂F₆ 等离子体的所有离子入射角下几乎不变, 导致 NEY 曲线几乎相同的形状。在 C₄F₈ 等离子体中, 当离子入射角为 50° 时, NEY 显示出最大值, 因为在该角度下, 稳态氟碳膜的厚度最小^[14]。

惰性气体 (Ar、Kr 或 Xe) 可对氟碳化合物前体 (由 C₄F₈ 和 CH₂F₂ 组成) 产生的等离子体蚀刻性能产生显著影响。其中, 在添加 Xe 稀释的等离子体中, 当图案宽度收缩时, SiO₂ 仅在沟槽底部的中心附近被蚀刻, 最终留下缝状的窄蚀刻轮廓。而 Ar 或 Kr 没有发现缝状蚀刻轮廓^[15]。因此, Xe 有望成为缝状蚀刻轮廓的关键因素, 但其潜在机制至今尚不明确。

使用 C₄F₈ 和 O₂ 等离子体进行 TiO₂ 循环蚀刻。首先, C₄F₈ 等离子体在 TiO₂ 上形成碳氟聚合物层, 在碳氟聚合物下形成改性 TiO₂ 层; 其次, 通过 O₂ 等离子体处理去除了大部分改性层。研究认为, 在 C₄F₈ 等离子体刻蚀过程中, 所得改性层包含 TiF、TiF₂、TiF₃、TiF₄ 类型的氟化钛, 由于氟化钛的蒸汽压低于 C₄F₈ 等离子体压力, 且碳氟聚合物在氟化钛表面形成而抑制了氟化钛的深度氟化, 导致氟化钛不会在 C₄F₈ 等离子体条件下从改性层表面脱附; 在 O₂ 等离子体过程中, 改性层的脱附量取决于温度, 因此, 可使用温度控制每个循环的蚀刻量。上述 2 个刻蚀过程的循环工艺成功地蚀刻了 TiO₂, 并且蚀刻量与循环次数成正比, 其中刻蚀速率为 0.67 nm/周期。此外, 在纵横比为 46 的沟槽图案化样品上形成 TiO₂ 膜的均匀侧壁蚀刻^[16]。因此, 循环 C₄F₈ 和 O₂ 等离子体刻蚀可以实现三维器件的 TiO₂ 的高深宽比刻蚀。

1.5 NF₃

目前, 用于清洁化学气相沉积 (CVD) 室或等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 室的电子气体

主要有 CF_4 、 C_2F_6 、 SF_6 和 NF_3 , 其主要环境性能见表 1。由表 1 可知, 上述清洁气体的 GWP 值普遍较高, 大气寿命很长, 属于高温室气体。

在 CF_4 、 C_2F_6 、 SF_6 和 NF_3 中, NF_3 对 SiO_2 和 Si_3N_4 的清洁速率是最高的, 而且在 PECVD 装置中 6 英寸 Si 晶圆的均匀刻蚀评价中, NF_3 对 SiO_2 和 Si_3N_4 膜的均匀刻蚀性能是最优的^[17]。因此, NF_3 在半导体工业中主要用于 CVD 装置的清洁。

2 新型含氟电子特气

目前, 芯片制造领域大规模使用的气体 90% 依赖于进口, 且多属于高温室气体 (表 1), 存在严重环境污染的隐患。为减少温室气体排放, 国外知名公司已开发出系列环境友好型刻蚀含氟电子气体。新型含氟电子气体不仅需要合适的刻蚀速率, 以获得高指标刻蚀线宽 (<14 nm) 及深宽比 (>30), 还需具有绿色友好的环境性能。研究表明, 向全氟化合物分子结构中引入碳碳双键、氢原子、氧原子或者碘原子等基团, 可以加速化合物在大气中的降解或提高与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的反应活性, 进而显著降低化合物的 GWP 值, 缩短其大气寿命。如六氟丁二烯 (C_4F_6)、三氟碘甲烷 (CF_3I)、八氟环戊烯 (C_5F_8)、一氟甲烷 (CH_3F)、碳酰氟 (COF_2) 和三氟化氯 (ClF_3) (表 2), 与全氟烃相比, 这类新型含氟电子特气的 GWP 值较低、大气寿命较短, 且刻蚀或清洁性能更佳。特别是 C_4F_6 、 C_5F_8 和 COF_2 , 其氟碳比为 1.5~2.0, 兼顾了芯片刻蚀速率和刻蚀品质。

表 2 新型含氟电子特气的环境性能参数和用途

Table 2 Environmental performance parameters and use of novel fluorine-containing electronic special gases

电子特气	大气寿命	GWP ₁₀₀ 值	用途
C_4F_6	0.003 年	0.004 ^[4]	刻蚀
C_5F_8	1.1 年	78.1 ^[4]	刻蚀
CF_3I	2 d	<5 ^[18]	刻蚀
CH_3F	2.8 年	135 ^[4]	刻蚀
2,2,3,3,4,4,4-七氟丁醇	0.55 年	25 ^[4]	刻蚀
COF_2	5~10 d ^[19]	1 ^[20]	清洁
ClF_3	—	0 ^[21]	清洁

注: “—”代表无相关数据, 下同。

2.1 C_4F_6

2.1.1 刻蚀性能

在先进制程技术层面, C_4F_6 具有高选择性和精确性、各向异性, 适合对 100 nm 以下的电子线路进行蚀刻, 其性能较全氟碳气体和 NF_3 更好; 与 C_4F_8 相比, C_4F_6 具有更高的对光阻和 Si_3N_4 选择比。此

外, C_4F_6 的 GWP₁₀₀ 值几乎为 0, 其环境性能极为环保, 因此作为下一代蚀刻气体, 具有一定的竞争优势。

在拉姆蚀刻系统的射频功率为 750 W、偏置功率为 1500 W、压力 4 Pa、板间距 1.35 cm 的条件下, 刻蚀气体 (C_4F_6 或 C_4F_8 , 15 mL/min) / Ar (250 mL/min) / O_2 (15 mL/min) 组成的混合气对 SiO_2 进行刻蚀, 当刻蚀气体为 C_4F_6 , 混合气的刻蚀速率为 501 nm/min, SiO_2 相对于无定形碳的选择性为 8, 聚合物沉积速率为 467 nm/min, 其刻蚀速率、选择性、聚合物沉积速率均高于刻蚀气体为 C_4F_8 的混合气 (依次为 440、4、56 nm/min)^[22]。在相同条件下, 研究系列含氟电子特气分别对多孔性 SiO_2 和热分析标准物质 SiO_2 进行刻蚀的速率比值 (简称“刻蚀速率比”), 得到 C_4F_6 的刻蚀速率比为 0.6, C_4F_8 的刻蚀速率比为 1.45^[23]。

在 C_4F_6 与 Ar 和 O_2 的混合前体中添加 CH_2F_2 对 Si_3N_4 进行刻蚀。结果表明, 物理溅射是 C_4F_6 / CH_2F_2 / O_2 / Ar 等离子体对 Si_3N_4 蚀刻的主要贡献者。此外, 最大 NEY 和达到它的离子入射角受 CH_2F_2 流速的影响。在所有离子入射角下, 被动沉积的碳氟化合物膜在衬底上的沉积速率随着 CH_2F_2 流速的增加而增加, 因为 CH_2F_2 的添加提供了更多的二氟卡宾, 这是碳氟化合物薄膜形成的主要前驱物。尽管氟碳膜的沉积速率随 CH_2F_2 流速而变化, 归一化沉积速率 (NDR) 几乎相同且不受 CH_2F_2 流速的影响。 CH_2F_2 流速的变化也通过其 F/C 比影响被动沉积的碳氟化合物膜的刻蚀速率。随着 CH_2F_2 流速的增加, 氟碳膜的 F/C 比降低。其原因是 CH_2F_2 产生的 H 等离子体对氟碳膜中的 F 原子进行还原脱 F。由于脱 F 的氟碳膜的耐腐蚀性增加, 氟碳膜的腐蚀速率在所有离子入射角都随着 CH_2F_2 流速的增加而下降。氟碳膜的蚀刻与 Si_3N_4 有相似性。在离子入射角为 70°, 氟碳膜和 Si_3N_4 的 NEY 均达到最大值。当 CH_2F_2 流速增加到基准流速的 112.5% 时, 最大 NEY 变高, 此时对应的离子入射角为 50°。因此, 对于 C_4F_6 / CH_2F_2 / O_2 / Ar 等离子体中的 Si_3N_4 蚀刻, 氟碳膜蚀刻相较于沉积是限制因素^[24]。

2.1.2 合成路线

C_4F_6 的众多合成路线中, 由中间体(三氟乙烯基)卤化锌 (卤素分别为 Cl 或 Br) 进行偶联反应是极为重要的合成方法 (图 1)。在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (DMI) 溶剂中, 四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) 在 Mg、 ZnCl_2 存在下, 60 °C 反应 6 h, 得到(1,2,2-三氟乙烯基)氯化锌和双(三氟乙烯基)锌, 两者的收率之和为 74%; 在 DMI 溶剂中, (1,2,2-三氟乙烯基)氯化锌与 CuCl_2 在室温下反应, 在 10 min 内得到 C_4F_6 , 其收率大于 99%^[25]。其中, (1,2,2-三氟乙烯

基)氯化锌也可通过 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 为原料, 在正丁基锂和 $ZnCl_2$ 存在下, 在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h 制得, 收率为 75%^[26], 该化合物通过 NMR 和 X 射线单晶衍射确定其结构。上述以(1,2,2-三氟乙烯基)氯化锌为中间体的合成路线由于原料 $CF_2=CF_2$ 容易爆聚, 正丁基锂价格昂贵, 因此, 不是合成 C_4F_6 的理想方法。

目前, 适宜产业化的路线主要是(1,2,2-三氟乙烯基)溴化锌为中间体的合成方法(图 1)。其中, 以三氟氯乙烯为起始原料制备 C_4F_6 的合成路线, 其反应收率仅为 65%~68%。这是当前国外生产工艺的主要技术路线^[27], 但是存在以下缺陷: 中间体三氟溴乙烯在空气中自燃, 对生产和使用过程中的安全性要求高; 生产工艺路线长, 产率低, 同时废弃物的量较大, 形成的副产品需要进行分离, 工艺环节多, 三废量大; 而以 HFC-134a 为原料经气相溴化、偶联两步反应制备 C_4F_6 的合成路线^[28], 与前者相比, 不但路线更简短, 避免了易燃易爆的三氟氯乙烯和三氟溴乙烯中间体的生产, 而且工艺过程更安全, 且三废量更小、产率更高。

在上述路线中, 中间体(1,2,2-三氟乙烯基)氯化锌的合成需要加入高活性的还原剂正丁基锂或者单质镁, 促进 Zn 插入 C—Cl 键; 而(1,2,2-三氟乙烯基)溴化锌的合成仅需要活性相对较低的还原剂 Zn 粉, 即可实现 Zn 插入 C—Br 键。由此推断出, Zn 插入 C—Cl 键难于 C—Br 键, 这归因于 C—Cl 键的键能高于 C—Br 键。正因如此, 由三氟氯乙烯为原料需经过多步反应经中间体(1,2,2-三氟乙烯基)溴化锌合成得到 C_4F_6 , 而不是直接采用 Zn 插入 C—Cl 键, 然后偶联的合成路线。

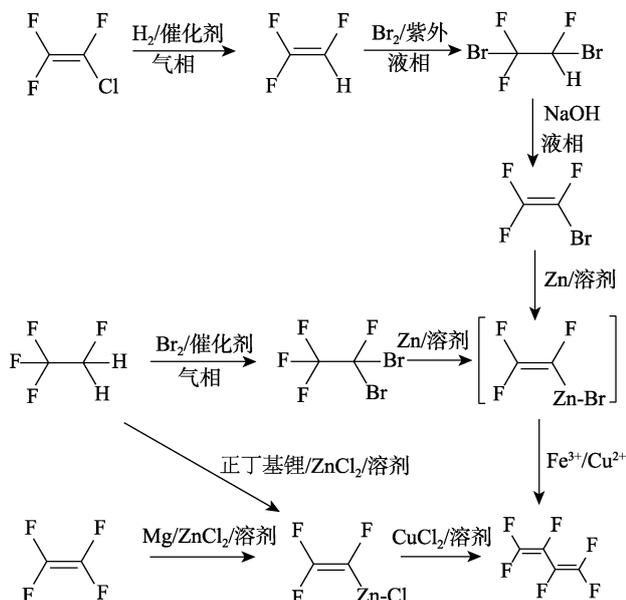


图 1 C_4F_6 的主要合成路线

Fig. 1 Main synthetic routes of C_4F_6

2.2 CF_3I

2.2.1 刻蚀性能

CF_3I 作为半导体刻蚀气体, 用于 3D NAND Flash 先进制程。与同种刻蚀气体 CF_4 、 C_4F_6 相比, CF_3I 具有高选择性和高深宽比。

采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究发现, CF_3I 在不同等离子条件下存在的主要物种包括 CF_3I 、 CF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 , 以及可能的 I、 I_2 、F 和 F_2 。 CF_3I 的密度随功率近似线性下降, 这可能是由于电子碰撞碎裂成 CF_3 和 I 以及 CF_2I 和 F 自由基。这 2 个碎裂过程中的第一个可能更快, 因为 C—F 键比 C—I 键更强。此外, 实验观察发现, C_xF_y 物种似乎由腔体壁上发生的反应过程产生^[29]。该类物种通常用于等离子体蚀刻工艺。在反式-1,3,3,3-四氟环氧丙烷 (25 mL/min) 与 Ar (500 mL/min) 和 O_2 (10 mL/min) 的混合前体中添加 CF_3I (2.5 mL/min) 对 SiO_2 进行刻蚀, 结果显示, 添加 CF_3I 后, 刻蚀速率由未添加的 86 nm/min 提升到 139 nm/min, 而深宽比仍保持在 7 以上, 侧面蚀刻率仍保持在 1% 以下^[30], 这表明加入适量的 CF_3I , 可以在保持原有刻蚀精度的前提下, 大幅提升刻蚀效率。

2.2.2 合成路线

在 CF_3I 的众多合成路线中, 含氟原料与碘源发生碘化反应是一类极为重要的路线(图 2), 含氟原料主要是 CHF_3 、五氟乙烷 (HFC-125)、六氟环氧丙烷、三氟乙酸、三氟乙酰卤(卤素为 F、Cl 或 Br)。

三氟乙酸为原料时, 碘源可以是碘、一氯化碘、一氟化碘或一溴化碘, 在氟化锂、氟化钾、氟化钠、氟化铷、氟化钙或氟化镁等金属氟化物和碘化亚铜、氯化亚铁和碘化锌等催化剂存在下发生脱羧碘化反应, 得到 CF_3I ^[31]。其反应机理是: 三氟乙酸分解形成 HF 和二氟羰基, 其进一步分解形成二氟卡宾; 二氟卡宾与金属氟化物反应形成三氟甲基阴离子络合物; 该络合物与碘源反应以形成 CF_3I 。当不存在金属氟化物时, 二氟卡宾通过歧化而发生竞争反应, 只有很少的二氟卡宾可继续生成 CF_3I ^[31]。

在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 三氟乙酰氯和 HI 在活性炭(型号 PCP-LS 4×11)存在下, 接触时间 20 s, 反应得到 CF_3I , 则三氟乙酰氯的转化率为 64.4%, CF_3I 的选择性为 86.5%^[32]。

研究发现, CHF_3 在 CsF/C 催化剂存在下的气相碘化反应机理包括以下步骤: (1) 在 CsF 催化作用下, CHF_3 脱 HF, 得到二氟卡宾和 HF; (2) 在载体活性炭催化作用下, 二氟卡宾发生歧化反应, 得到三氟甲基自由基 ($\cdot CF_3$) 和碳; (3) $\cdot CF_3$ 与 I_2 发生反应得到 CF_3I ^[33]。按照类似的机理, 六氟环氧丙烷在加热条件下, 可以热解得到二氟卡宾, 然后

二氟卡宾在 KF/C 催化剂作用下发生歧化反应, 得到 $\cdot\text{CF}_3$ 和碳, $\cdot\text{CF}_3$ 与 I_2 继续反应得到 CF_3I ; 同时 $\cdot\text{CF}_3$ 可以与来自于载体活性炭表面的羧基或酚类的氢自由基反应得到 CHF_3 , CHF_3 继续与二氟卡宾反应得到副产物五氟乙烷 (HFC-125)^[34]。此外, HFC-125 也可以在加热条件下, 得到二氟卡宾和 HF , 在 $\text{KF/Rb}_2\text{O/C}$ 催化剂作用下, 二氟卡宾按照上述类似的机理反应得到 CF_3I , 接着二氟卡宾的歧化产物 $\cdot\text{CF}_3$ 与二氟卡宾继续反应得到五氟乙基自由基, 再与 I_2 反应得到五氟碘乙烷 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$), 除此之外, 还有 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 等副产物生成^[35]。结果表明, 在气相碘化反应合成 CF_3I 的过程中, 原料热解得到二氟卡宾是碘化反应发生的关键。

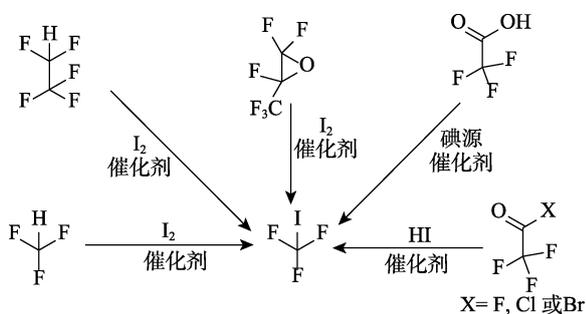


图2 CF_3I 的主要合成路线
Fig. 2 Main synthetic routes of CF_3I

上述碘化反应中, 原料三氟乙酸、三氟乙酰卤、六氟环氧丙烷或五氟乙烷发生反应的副产物太多, 且原料三氟乙酸、三氟乙酰卤难以获得, 而 CHF_3 为原料反应的副产物较少、 CF_3I 选择性较高, 且原料易得。因此, 由 CHF_3 与 I_2 发生碘化反应制备 CF_3I 是目前最佳的产业化路线。其中, 在碱金属盐、碱土金属盐或/和铜盐负载的多孔性金属氟化物存在下, CHF_3 与 I_2 发生气相碘化反应, 得到 CF_3I 的技术路线^[36], 该路线已经实现了国产化生产, 开辟了高温室效应氢氟烃 (HFCs) 化合物资源化利用的新途径。此外, 活性炭负载钾改性的氧化铯催化剂催化 CHF_3 与 I_2 的气相反应路线^[37], 存在催化剂容易积炭失活, 难以通过传统的烧炭方式进行消除积炭。与后者路线相比, 前者路线具有催化活性高、使用寿命长的优点。

2.3 C_5F_8

2.3.1 刻蚀性能

C_5F_8 的 GWP_{100} 值为 78.1, 大气寿命较短, 属于环境友好型替代物, 是重要的半导体刻蚀剂。

在射频 (RF) 作用下, C_5F_8 与电子碰撞产生的等离子体组成受电子能的影响显著。当电子能小于 20 eV 时, C_5F_8 受到激发, 主要得到 C_5F_8^+ 、 C_5F_7^+ 、 C_4F_6^+ 、 C_4F_5^+ 、 C_3F_3^+ 等离子体, 其中 C_5F_8^+ 占优; 当电

子能为 20~30 eV 时, C_4F_6^+ 占优; 当电子能大于 30 eV 后, C_3F_3^+ 占优; 当电子能大于 40 eV 后, CF^+ 成为显著的等离子体成分。 C_5F_8 与 Ar^+ 等离子体发生电荷转移, 其主要产物及其含量分别是 C_5F_7^+ (49%)、 C_4F_6^+ (32%)、 C_3F_3^+ (12%)、 C_4F_5^+ (7%)。 C_5F_8 与等离子体 CF^+ 、 CF_3^+ 发生电荷转移, 可以定量生成 C_5F_7^+ 。因此, 由电子碰撞和 Ar^+ 电荷转移产生的等离子体群的组成相当稳定, 仅在 C_5F_8 中通过碎片离子-分子反应发生轻微变化^[38]。其中, 环状等离子体 C_5F_7^+ 是 C_5F_8 产生的等离子体中很重要的组成物种, 具有定向刻蚀和充当掩膜的作用, 避免钻蚀。

与不饱和度为 0 或 1 的含氟化合物相比, C_4F_6 、 C_5F_8 、全氟环己烯 (C_6F_{10}) 等不饱和度为 2 的含氟气体具有较高的碳氟聚合物沉积速率和较低的刻蚀速率, 这是由于不饱和度为 2 的前体分子中 CF_2 基团和弱键数量更多, 有利于提高沉积速率, 在基板表面形成的相对较厚的稳态碳氟膜, 使能量和蚀刻剂大部分耗散, 从而降低了刻蚀速率。其中, 气体前体 CF_2 基团直接决定等离子体气相中 CF_2^+ 的密度; 而弱键优先在等离子体中断裂, 其数量控制可用于薄膜生长的悬空键的丰度。在同等条件下, 含氟气体、 Ar 和 O_2 按照 2 : 38 : 4 流速比组成刻蚀气体, 对侧壁进行处理 600 s, 结果显示, 不饱和度为 2 的含氟气体, 对侧壁都有一定的保护作用, 由强到弱的顺序为: $\text{C}_5\text{F}_8 > \text{C}_4\text{F}_6 > \text{C}_6\text{F}_{10} > \text{六氟-2-丁炔}$; 而不饱和度为 1 或 0 的含氟气体均对侧壁具有一定的损坏作用, 其中, 1,2,3,3,3-五氟丙烯的损坏作用相当显著^[39]。

对于相同的 13.56 MHz RF 源功率 (500 W) 和 12.56 MHz 偏置电压条件 (-240 V) 下, $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ 和 $\text{C}_7\text{F}_8/\text{Ar}/\text{O}_2$ 对 SiO_2 刻蚀速率为 $\text{C}_4\text{F}_8 > \text{C}_5\text{F}_8 > \text{C}_7\text{F}_8$, 对 SiO_2 在 Si_3N_4 和无定形碳层 (ACL) 上的刻蚀选择性为 $\text{C}_4\text{F}_8 < \text{C}_5\text{F}_8 < \text{C}_7\text{F}_8$ ^[40]。这归因于氟碳比的影响, 氟碳比高有利于刻蚀速率的提升, 但不利于刻蚀选择性; 而氟碳比低在则有利于形成保护膜, 在降低刻蚀速率的同时却提升了刻蚀选择性。

2.3.2 合成路线

在 C_5F_8 的合成路线中, 容易实现产业化的主要有 2 种 (图 3): (1) 由 1-氯七氟环戊烯为原料, 在非质子极性溶剂中, 与碱金属氟化物发生氟-交换反应得到 C_5F_8 ^[41], 该路线采用大量溶剂和氟化试剂, 产生大量液废和固废, 容易污染环境; (2) 以二氯六氟环戊烯的同分异构体为原料, 经两步气相催化氟化合成 C_5F_8 的技术路线^[42], 与前者相比, 具有产物选择性高、不产生废液、工艺连续、绿色无污染的优点, 容易实现连续化大规模生产。

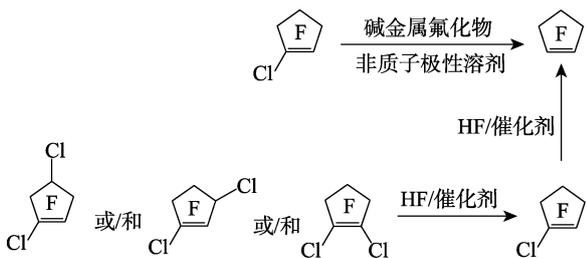


图 3 C₅F₈ 的主要合成路线
Fig. 3 Main synthetic routes of C₅F₈

2.4 CH₃F

2.4.1 刻蚀性能

CH₃F 的 GWP 值较低 (GWP₁₀₀=135), 属于环境友好的氯氟烃 (CFCs) 替代物, 主要用作半导体工业中氮化膜的刻蚀气体, 用于三维闪存 (3D NAND) 芯片的制造过程。

研究发现, 在 Si 衬底的 Si₃N₄ 原子层刻蚀 (ALE) 过程中, 由于入射离子的积累, 长时间的 Ar 解吸过程会导致严重的 Si 损伤。通过在吸附步骤中引入 CH₃F/Ar 等离子体, 在 Si 表面形成氟碳聚合物, 该聚合物可抑制 Ar 解吸步骤中产生 Si 损伤^[43-44]。此外, 在刻蚀 Si₃N₄/SiO₂ 过程中, 不同含氟烃的刻蚀选择性为 CH₃F > CH₂F₂ > CF₄, 其可能原因是来自于 CH₃F 的足量 H 会清除过量的 O₂。因此, Ar/CH₃F/O₂ 等离子体通过控制 O₂ 流量实现了 Si₃N₄ 对 SiO₂ 的高蚀刻选择性^[45]。

2.4.2 合成路线

CH₃F 的主要合成路线见图 4。

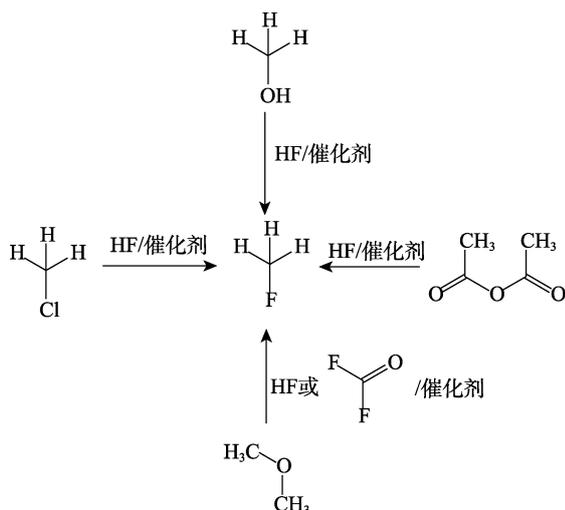


图 4 CH₃F 的主要合成路线
Fig. 4 Main synthetic routes of CH₃F

其中, 甲醇的气相氟化路线是很常见的一类方法。在金属氟化物催化剂存在下, 甲醇^[46]、二甲醚^[47-48]、碳酸二甲酯^[49]等含氧甲基化试剂与 HF 反应, 得到 CH₃F, 同时生成副产物 H₂O。尽管反应初始催化剂

的催化活性很高, 但是金属氟化物在高温下耐水性较差, 会与副产物 H₂O 发生水解反应, 使其催化活性逐渐下降, H₂O 与过剩的原料形成混酸, 难以实现 HF 的回收再利用, 造成原料 HF 的浪费。后来, 采用 COF₂ 替代 HF, 使 COF₂ 与二甲醚发生氟化反应, 可避免生成副产物 H₂O, 高活性、长使用寿命地合成 CH₃F, 转化率接近 100%, 选择性为 100%, 具有合成效率高、工艺绿色的特点^[50], 不足之处在于原料 COF₂ 比较昂贵。因此, 上述路线均不是合成 CH₃F 的理想路线。

目前, 合成 CH₃F 的理想路线是氯甲烷的气相氟化路线, 其中: (1) 在氧化铬与至少一种选自铜、锌、镍、钴、镁或铝组成的催化剂存在下, CH₃Cl 与 HF 发生气相 F-Cl 交换反应, 得到 CH₃F^[51]; (2) 钨、钼、铈、镱、铟、钇、钕元素作为造孔剂造孔的氟化铬催化剂, 催化 CH₃Cl 气相 F-Cl 交换合成 CH₃F^[52], 该路线的时空收率是前者的 2.4 倍, 具有原料易得、价格低廉, 氟化催化剂活性高、使用寿命长, 合成效率高的特点, 容易实现连续循环工艺, 从而实现零污染绿色生产。

2.5 COF₂

2.5.1 清洁性能

COF₂ 具有极低的全球暖化潜势 (GWP≈1), 极低的破坏臭氧层潜能值, 极低的大气寿命, 被认为是新一代工业半导体设备的清洁和刻蚀材料, 其全球变暖排放量比 C₂F₆ 少 95% 以上, 清洁性能与 C₂F₆ 相当^[53]。

2.5.2 合成路线

COF₂ 的主要合成方法有 4 种 (图 5)。

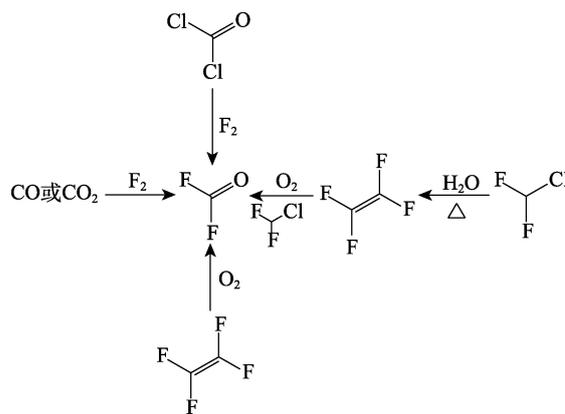


图 5 COF₂ 的主要合成路线
Fig. 5 Main synthetic routes of COF₂

(1) 以 CO^[54] 或 CO₂^[55] 为原料, 与 F₂ 反应制得, 该法易爆炸、危险性高; (2) 以光气为原料与 F₂ 反应制得^[56], 该法毒性大, 易腐蚀, 引起氯残留, 降低产品的品质; (3) 以 CF₂=CF₂ 为原料与 O₂ 反应制得^[57], 该法 CF₂=CF₂ 作为原料成本较高;

(4) 将二氟一氯甲烷 (CHF_2Cl) 高温裂解生成的 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 与 O_2 反应转化为 COF_2 , 通过控制裂解反应的转化率, 将未反应的 CHF_2Cl 作为燃烧反应的稀释气体传递反应热, 使 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 爆轰反应转为安全的燃烧反应, 且反应过程无废物排放^[58]; 该技术路线在国内实现了高纯 COF_2 的清洁化工业生产, 为高端芯片设备提供了高效、低成本、环境友好的新一代清洁气体。

2.6 ClF_3

2.6.1 清洁性能

ClF_3 的化学活性倾向于 F_2 , 却比 F_2 温和。其 GWP_{100} 值为 0, 适用于室温或低温下、非等离子条件下的原位清洗, 在某些场合下可用于替代 NF_3 ^[59], 其清洁硅基材料的原理为^[60]: $4\text{Si} + 4\text{ClF}_3 \rightarrow 3\text{SiF}_4 + \text{SiCl}_4$ 。

2.6.2 合成路线

ClF_3 的主要合成路线见图 6: (1) 以 F_2 为起始原料, 与 Cl_2 反应得到一氟化氯 (ClF), 然后继续氟化得到 ClF_3 ^[61]; (2) 以 F_2 为原料, 先与 NaCl 反应得到 Cl_2 和 ClF 的混合物, 然后继续氟化得到 ClF_3 ^[62]; (3) 以 F_2 为原料, 先与 CCl_4 反应得到 Cl_2 , 然后调整适量的 F_2 对 Cl_2 进行氟化, 得到 ClF_3 ^[63]; (4) 以 NiF_2 为填料, 以 F_2 、 Cl_2 和 ClF 的混合物作为原料, 在 $150\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 进行反应, 得到 ClF_3 , 收率 $>90\%$ ^[64]。

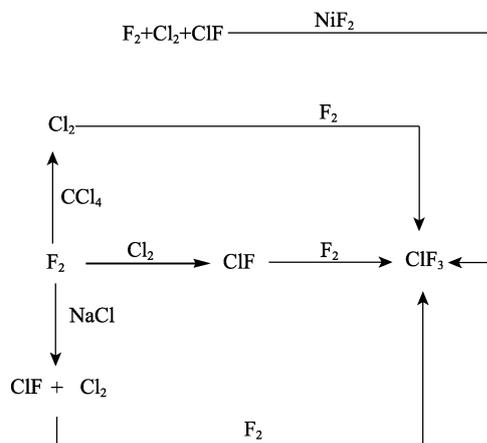


图 6 ClF_3 的主要合成路线
Fig. 6 Main synthetic routes of ClF_3

3 国内含氟电子特气发展现状

早在二、三十年前, 中国氟化工企业就能规模化生产大部分传统含氟气体, 如 CF_4 、 CHF_3 和 NF_3 等, 但纯度和品种远达不到半导体企业的要求 (纯度 $\geq 99.999\%$), 不能直接供货给半导体企业使用, 只能向发达国家廉价出口纯度较低的含氟气体, 由发达国家的企业加工、提纯达到含氟电子特气级别,

再高价卖回到国内半导体企业, 使中国半导体产业链十分被动。经数十年的发展, 中国在含氟电子特气领域取得了一定进展, 申请了系列纯化制备 CF_4 ^[65]、 C_2F_6 ^[66]、 C_3F_8 ^[67]、 C_4F_8 ^[68]、 NF_3 ^[69]、 ClF_3 ^[70]、 C_4F_6 ^[71]、 C_5F_8 ^[72] 等含氟电子特气的专利。但是, 大多数技术的核心专利和成套技术仍然掌握在发达国家的气体行业巨头手里。

目前, 国内半导体行业所用的含氟电子气体大多是由美国杜邦公司、比利时索尔维集团、日本昭和电工株式会社、德国林德集团、美国空气产品公司、法国液化空气集团、德国默克集团等气体行业巨头的独资或合资企业所提供。2014 年, 黎明化工研究设计院与韩国大成产业气体株式会社合资建设 NF_3 项目。2017 年, 日本大阳日酸公司在国内成立了扬州大阳日酸半导体有限公司, 投资 6.1 亿增产年产 240 t 的电子气体, 其中包括含氟电子气体 C_4F_6 的提纯和分装。2020 年 1 月, 日本昭和电工株式会社在上海新建高纯 C_4F_8 项目。

目前, 国内生产含氟电子特气的主要厂家如表 3 所示。其中, CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 NF_3 、 COF_2 等含氟电子特气已在国内实现批量生产。

表 3 含氟电子特气的国内主要生产厂家

Table 3 Main manufacturers of fluorine-containing electronic specialty gases in China

含氟电子特气	国内主要生产厂家 (年产能)
CF_4	成都科美特种气体有限公司 (1200 t)、山东飞源新材料有限公司 (500 t)、福建省邵武市永晶化工有限公司 (300 t)
C_2F_6	广东华特气体股份有限公司 (350 t)、中国船舶重工集团公司第七一八研究所 (50 t)
C_3F_8	中船 (邯郸) 派瑞特种气体股份有限公司 (30 t)、四川富华信新材料科技有限公司 (200 t)
C_4F_6	扬州大阳日酸半导体有限公司
C_4F_8	上海昭和电子化学材料有限公司 (600 t)、中船 (邯郸) 派瑞特种气体股份有限公司 (50 t)
NF_3	中船 (邯郸) 派瑞特种气体股份有限公司 (9250 t)、晓星新材料科技(衢州)有限公司 (5000 t)、黎明化工研究设计院 (2000 t) 和成都科美特种气体有限公司 (3500 t)
COF_2	中化近代环保化工(西安)有限公司 (500 t)
FCl_3	福建德尔科技股份有限公司 (100 t)

注: 数据来源于含氟电子特气的公开新闻或研究报告。

4 含氟电子特气的未来发展趋势

含氟电子特气发展至今, 主要存在以下问题:

(1) 含氟电子特气难以满足简化刻蚀和清洁工序的要求。在上述含氟电子特气的应用过程中, 通常刻蚀和清洁是分开进行的。由于刻蚀和清洁步骤

在芯片制程>450道工序中反复实施,非常容易在器件上引入有害的杂质,即使是百万分之几的微量杂质也能导致产品质量的下降。特别对于高端芯片的制造,高密度的集成电路以及越来越小的晶圆尺寸,都要求刻蚀和清洁能达到精准控制的水平。新型含氟电子特气不仅要有优良的应用性能,还应具备能简化芯片制备工序的特性。开发具备刻蚀和清洁协同功能的电子特气,既能提高生产效率,减少杂质的引入,又可满足高端芯片集成度和良品率等更高的精度需求,实现对当前使用的含氟电子特气的理想替代。

目前,国际上鲜有“刻蚀/清洁双功能气体”的概念,对于环境友好型刻蚀/清洁双功能气体的研究尚处于研发萌芽阶段,仅有少数机构开展相关的研究,主要是将氢氟烯烃与 O₂ 简单混合,得到刻蚀和清洁气体,其中氢氟烯烃为 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)或 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)等^[73-74],氢氟烯烃的环境性能如表 4 所示。该技术虽采用低 GWP 值的氢氟烯烃作为刻蚀气体和清洁气体的重要组成部分,但仍存在以下缺点:(1) O₂ 掺入氢氟烯烃,增加了引发爆炸的风险;(2) 氢氟烯烃在降解过程中易产生三氟乙酸等环境有害产物,存在二次污染的可能性;(3) 烯烃结构中的 C=C 键,在使用和储存过程中易聚合^[75],引发积炭而严重污染腔体和管路。可见,氢氟烯烃并不是理想的刻蚀和清洁双功能含氟电子特气,仍需要进一步探索更具竞争性、性能更优的电子特气替代物。

表 4 氢氟烯烃类含氟电子特气的环境性能^[4]

Table 4 Environmental performance parameters of hydrofluoroolefins used as electronic special gases^[4]

化合物	GWP ₁₀₀	大气寿命/年
HFO-1234yf	0.501	0.033
HFO-1234ze(E)	1.37	0.052
HFO-1234ze(Z)	0.315	0.027
HFO-1336mzz(E)	17.9	0.334
HFO-1336mzz(Z)	2.08	0.074

(2) 合成工艺难以满足绿色清洁生产的要求。在现有的含氟电子特气的合成过程中,大多需要通过 HF、F₂、含 F 砌块等氟源引入 F,其中 HF 和 F₂ 属于高腐蚀性的毒性物质,其安全使用要求大大提高了工艺门槛。此外,大多数工艺会采用液相间歇工艺或消耗性固体试剂,容易产生大量液废和固废。例如: C₄F₆ 的合成过程中(图 1),前体必须通过液相偶联方可得到目标产物,导致其生产难以实现

贯通式的绿色工艺。又比如: ClF₃ 的合成涉及到 F₂、Cl₂ 和 ClF 等高毒性原料(图 6),反应过程伴随随强放热、难以安全操作等难题,从而大大限制了其大规模生产和应用。

(3) 纯化技术难以满足芯片制造对含氟电子特气高纯度的要求。含氟电子特气粗品一般含有很多气体杂质,不能直接应用于半导体器件的生产,必须进行纯化得到高纯含氟电子特气,方可使用。其中,杂质气体的提纯通常采用化学转化法、化学吸收法、选择吸附法、膜分离法、低温精馏法、共沸精馏法、冷阱法等方法。往往单一纯化方式难以奏效,例如:电解法产生的粗品 NF₃ 气体中 CF₄ 的含量较高(质量分数>5×10⁻⁴),两者的沸点仅相差 1℃,采用常规纯化方法难以将两者分开。

(4) 传统含氟电子特气后处理繁琐,提高了使用成本。传统的含氟电子特气由于 GWP 值很高,不能直接排入大气,必须经过高温焚毁(或催化燃烧)、水洗系统等繁琐的后处理,极大地增加了含氟电子特气的使用成本。

基于上述问题,含氟电子特气的未来发展有如下特点:(1) 设计和开发刻蚀/清洁协同双功能的含氟电子特气。设计和开发适用于高端芯片用的清洁/刻蚀双功能环境友好型含氟电子特气,用于芯片制造设备中腔体和管路的清洁及芯片制造中线路的刻蚀。首先,运用模拟计算并结合性能判据,进行目标含氟电子特气的设计和筛选;其次,进行含氟电子特气的合成,并进行环境性能、刻蚀性能、清洁性能测试,发现和确认目标含氟电子特气;综合利用实验技术和计算模拟掌握含氟电子特气的构效关系,建立和完善含氟电子特气的结构和性质数据库;最终实现目标含氟电子特气的批量制备和应用性能评价,从而解决含氟电子特气分子结构与环境性能、刻蚀性能、清洁性能之间的构效关系,完善含氟电子特气用于高效刻蚀和清洁的理论体系和知识体系,解决国家重大战略的卡脖子难题。

以设计清洁/刻蚀双功能环境友好型含氟电子特气为例:以全氟碳分子结构为基础,引入 O 元素得到的酰氟结构 COFR_f (R_f=C_nF_{2n+1},其中 n=0, 1, 2, 3 等正整数),被认为具有成为环境友好、刻蚀/清洁双功能含氟电子特气的潜力。主要基于以下几个要点:①引入 O 原子。O 原子在 C—F 之间的嵌入,有利于在等离子体形成过程中释放更多的 F,增加等离子体中 F 的浓度,提升 SiO₂ 和 Si 的清洁速率;②调节全氟烷基链 R_f。R_f 链长可影响刻蚀速率和清洁速率,因而便于调控刻蚀/清洁性能和刻蚀精度(刻蚀线宽、刻蚀深宽比)等重要指标。基于上述结构特性,COFR_f 具有实现刻蚀/清洁协同作用

的巨大潜力,一方面等离子体中的 F 与硅基材料反应生成挥发性物质 SiF_4 , 另一方面等离子体中的 O 与碳基材料反应生成挥发性物质 CO 和 CO_2 。截至目前,针对酰氟气体刻蚀/清洁特性的研究极少,在分子合成设计、协同作用机理以及构效关系上都有待深入探索。

(2) 开发绿色清洁的工艺合成路线。根据含氟电子特气的分子结构,优先设计气相催化反应合成路线,在固定床进行合成反应路线的探索,容易实现连续化大规模的绿色生产。

以合成含氟电子特气 COFR_f ($R_f = R_{f1}$ 或 R_{f2}) 为例,可设计采用图 7 的合成路线:首先,原料 CHF_2X 在高温下发生裂解,得到全氟烯烃 $\text{CFR}_{f1}=\text{CFR}_{f2}$;其次, $\text{CFR}_{f1}=\text{CFR}_{f2}$ 与 O_2 发生氧化反应,得到酰氟化合物 COFR_{f1} 和 COFR_{f2} 。该绿色安全的两步连续气相合成路线,将危险的爆轰反应转为安全的燃烧过程。可从技术源头上减少副产物生成,或将副产物有效转化为有用的中间体和产物,消除气废、固废或液废。

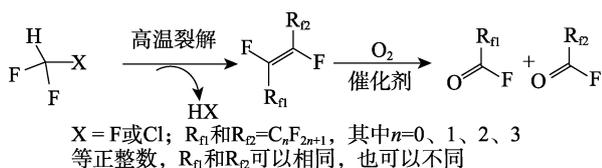


图 7 含氟电子特气 COFR_f 的合成路线

Fig. 7 Synthesis route for fluorinated electronic special gas COFR_f

(3) 开展含氟电子特气的多种纯化方式联用技术的研究。对于单一纯化技术难以分离纯化的含氟电子特气,大多采用多种纯化方式的联用才可实现有效纯化。例如:采用低温精馏和萃取精馏联用,将高沸点的 N_2O 萃取剂改变 CF_4 和 NF_3 的相对挥发度和选择性,使它们易于分离,得到的 NF_3 的纯度达到 99.999% 以上, CF_4 体积分数低于 1×10^{-6} , 回收率大于 90%^[76]。

以 COFR_f 为例,根据 COFR_f 的反应特性,主要的杂质种类可能有 HF 、 HCl 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 Cl_2 、 O_2 、 CHF_3 等。按照现有经验,采用常用精制方法(包括低温精馏、萃取精馏等)难以去除上述微量气体杂质。可考虑采用吸附精馏来实现分离纯化,根据杂质分子的物化性能以及分子尺寸,研究专用择型吸附材料的结构设计,利用模板诱导、化学改性、功能掺杂等合成策略,调控多孔吸附材料的孔结构、孔尺寸、孔大小分布、比表面积、表面极性等结构和功能特性。通过吸附精馏,配合低温精馏、膜分离、化工过程强化技术等分离/纯化方式,利用所设计制备的多孔吸附材料对含氟电子特气 COFR_f 进行

精制提纯,控制产物中各种杂质的浓度,从而获得可工业应用的高纯度含氟电子特气。

(4) 开发出后处理简便的含氟电子特气,降低使用成本。含氟电子特气的后处理方式,是与含氟电子特气本身的结构和性质密切相关。目前,新型含氟电子特气 COF_2 和 ClF_3 不仅 GWP 值很低,而且其后处理极为简便,只需要将废气通入水洗系统,即可除去过剩的含氟气体,大大降低使用成本。以 COFR_f 为例,其性质与 COF_2 类似,可采取通入水洗系统的方式进行简便处理,不需要进行繁琐的后处理。

5 结束语与展望

通过研究含氟电子特气的发展现状,鉴于传统含氟电子特气的 GWP 值过高,以及现有含氟电子特气难以满足简化刻蚀/清洁工序的技术要求,同时考虑到含氟电子特气的核心专利被国外发达国家所掌控,因此,有必要开发新一代含氟电子特气,即刻蚀/清洁协同双功能含氟电子特气,从分子设计、候选物筛选、合成、纯化到产业化应用,有效突破国外对含氟电子特气的专利保护壁垒,实现芯片制造领域刻蚀和清洁工段的升级换代,这是今后芯片制造领域的研究热点和重点。

参考文献:

- [1] LUO Z X (罗佐县), LIN M L (林梦蕾), CHEN C Y (陈春玉), *et al.* Study on improving availability of China's electronic gases[J]. *Petroleum & Petrochemical Today* (当代石油石化), 2021, 297: 1-7.
- [2] MARTY F, ROUSSEAU L, SAADANY B, *et al.* Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures[J]. *Microelectron*, 2005, 36: 673-677.
- [3] LIN G (林刚). Recent developments on the specialty gases and semiconductor industry[J]. *Low Temperature and Specialty Gases* (低温与特气), 2009, 27(1): 4-8.
- [4] ALLAN R P, ARIAS P A, BERGER S, *et al.* Climate change 2021: The physical science basis[R]. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2021.
- [5] SHEN W, CHEN K. Three-dimensional integrated circuit (3D IC) key technology: Through-silicon via (TSV)[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 56.
- [6] COMEAUX J, WIRTH W, COURVILLE J, *et al.* Etching characteristics of low-*k* SiCOH thin films under fluorocarbon-based plasmas[J]. *Vacuum*, 2022, 202: 111165.
- [7] WU B, ZHANG Y, YI R, *et al.* Tuning the plasma etching mode for the atomic-scale smoothing of single-crystal silicon[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13: 8580-8585.
- [8] EFREMOV A, SON H J, CHOI G, *et al.* On mechanisms influencing etching/polymerization balance in multi-component fluorocarbon gas mixtures[J]. *Vacuum*, 2022, 206: 111518.
- [9] KIM O S, SEO Y D, KOO M. Decontamination of metal surface by reactive cold plasma: Removal of cobalt[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2004, 41(11): 1100-1105.
- [10] CHOI J S, CHO D H, LIM E T, *et al.* Influence of C_2F_6 addition to Cl_2/Ar gas on nanometer-scale etch characteristics of TiN thin films using inductively coupled plasma[J]. *Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, 7(6): 339-343.

- [11] ZHANG D, KUSHNER M J. Investigations of surface reactions during C_2F_6 plasma etching of SiO_2 with equipment and feature scale models[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2001, 19(2): 524-538.
- [12] KIM J H, KIM C K. Si_3N_4 etch rates at various ion-incidence angles in high-density CF_4 , CHF_3 , and C_2F_6 plasmas[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2020, 37(2): 374-379.
- [13] MORIKAWA K, MATSUSHITA K, TSUKAHARA T. Rapid plasma etching for fabricating fused silica microchannels[J]. *Analytical Sciences*, 2017, 33(12): 1453-1456.
- [14] KIM J H, CHO S W, PARK C J, *et al.* Angular dependences of SiO_2 etch rates at different bias voltages in CF_4 , C_2F_6 , and C_4F_8 plasmas[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 637: 43-48.
- [15] LEE Y, YEOM H, CHOI D, *et al.* Database development of SiO_2 etching with fluorocarbon plasmas diluted with various noble gases of Ar, Kr, and Xe[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(21): 3828.
- [16] IMAMURA T, SAKAI I, HAYASHI H, *et al.* Cyclic C_4F_8 and O_2 plasma etching of TiO_2 for high-aspect-ratio three-dimensional devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2021, 60(3): 036001.
- [17] KOIKE K, FUKUDA T, FUJIKAWA S, *et al.* Study of CF_4 , C_2F_6 , SF_6 and NF_3 decomposition characteristics and etching performance in plasma state[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36: 5724-5728.
- [18] SOLOMON S, BURKHOLDER J B, RAVISHANKARA A R, *et al.* Ozone depletion and global warming potentials of CF_3I [J]. *Journal of Geophysical Research, Atmospheres*, 1994, 99(D10): 20929-20935.
- [19] WALLINGTON T J, SCHNEIDER W F, WORSNOP D R, *et al.* The environmental impact of CFC replacements-HFCs and HCFCs[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(7): 321A-326A.
- [20] The Japan Institute of Energy. Development trend of environmental protection technology[R]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2012, 91(8): 807-808.
- [21] TSAI W T. Environmental and health risks of chlorine trifluoride (ClF_3), an alternative to potent greenhouse gases in the semiconductor industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 1-7.
- [22] ANDERSON C, GUPTA R, OMARJEE V M, *et al.* Fluorocarbon molecules for high aspect ratio oxide etch: WO2014070838A1[P]. 2014-05-08.
- [23] MORIKAWA Y, MIZUTANI N, OZAWA M, *et al.* Etching characteristics of porous silica ($k=1.9$) in neutral loop discharge plasma[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2003, 21(4): 1344-1349.
- [24] KIM J H, CHO S W, KIM C K. Angular dependence of Si_3N_4 etching in $C_4F_8/CH_2F_2/O_2/Ar$ plasmas[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40(12): 2251-2256.
- [25] KIKUSHIMA K, ETOU Y, KAMURA R, *et al.* Direct transformation of tetrafluoroethylene to trifluorovinylzinc *via* sp^2 C—F bond activation[J]. *Organic Letters*, 2020, 22(20): 8167-8172.
- [26] AKKERMAN F A, KICKBUSCH R, LENTZ D. Synthesis of fluorinated dienes by palladium-catalyzed coupling reactions[J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2008, 3: 719-731.
- [27] VICKI H. Chemical production processes and systems: CN101031529B[P]. 2006-03-30.
- [28] QUAN H D (权恒道), ZHOU B (周彪), ZHOU X M (周晓猛). A method for synthesizing hexafluoro-1,3-butadiene: CN104829415B[P]. 2016-09-21.
- [29] FAGIOLI C J F, URRABAZO D, GOECKNE M J. Fourier transform infrared spectroscopy of trifluoriodomethane plasma[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, 35(6): 061305.
- [30] INATOMI Y, TANAKA T, IWAI K. Plating method, plating apparatus and recording medium: US2019345385A1[P]. 2019-08-29.
- [31] JUNGONG C, WANG H Y, YANG T. Processes for producing trifluoriodomethane using trifluoroacetic acid: WO2020180831A1[P]. 2020-09-10.
- [32] NAIR H K, MATTHIES G, SINGH R R, *et al.* Processes for producing trifluoriodomethane and trifluoroacetyl iodide: WO2020041654A1[P]. 2020-02-27.
- [33] NAGASAKI N, MORIKUNI Y, KAWADA K. Study on a novel catalytic reaction and its mechanism for CF_3I synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2004, 88: 121-126.
- [34] YANG G C, JIA X Q, REN-MING P R M, *et al.* Preparation of trifluoriodomethane *via* vapor-phase catalytic reaction between hexafluoropropylene oxide and iodine[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, 130: 985-988.
- [35] MAO A Q, WANG H, TAN L H, *et al.* Preparation of trifluoriodomethane *via* vapour-phase catalytic reaction between pentafluoroethane and iodine[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(8): 4640-4642.
- [36] LIU D M (刘东明), YANG G C (杨光成), MAO Y C (毛燕超), *et al.* A method for simultaneously synthesizing trifluoriodomethane and pentafluoroethane: CN101219925B[P]. 2011-01-26.
- [37] YANG S W, TUNG H S. Method for pretreating and regenerating catalysts used in a process for making fluoriodoalkanes: US8722945B2[P]. 2014-05-13.
- [38] JIAO C Q, DEJOSEPH JR C A, GARSCADDEN A. Ionization of octafluorocyclopentene, $c-C_5F_8$ [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2005, 38: 1076-1080.
- [39] LI C, GUPTA R, PALLEM V, *et al.* Impact of hydrofluorocarbon molecular structure parameters on plasma etching of ultra-low- K dielectric[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2016, 34: 031306.
- [40] SUNG D I, TAK H W, KIM D W, *et al.* A comparative study of $C_x(x=4, 5, 7)F_8$ plasmas for dry etch processing[J]. *Materials Express*, 2020, 10(6): 903-908.
- [41] SUGIMOTO T. Method of manufacturing octafluorocyclopentene: US10710946B2[P]. 2020-07-14.
- [42] LIU D P (刘冬鹏), QING F Y (庆飞要), ZHANG C P (张呈平), *et al.* Preparation method of octafluorocyclopentene: CN107188778B[P]. 2020-08-21.
- [43] HIRATA A, FUKASAWA M, KUGIMIYA K, *et al.* On-wafer monitoring and control of ion energy distribution for damage minimization in atomic layer etching processes Japanese[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, 59(SJ): SJJC01.
- [44] ISHII Y, OKUMA K, SALDANA T, *et al.* Atomic layer etching of silicon nitride using cyclic process with hydrofluorocarbon chemistry[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(6S2): 06HB07.
- [45] OHTAKE H, WANIFUCHI T, SASAKI M. SiN etching characteristics of $Ar/CH_3F/O_2$ plasma and dependence on SiN film density[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(8): 086502.
- [46] SHIGERU T, FUMIO M, AKIRAS T, *et al.* Preparation of fluoromethane: JP60116637[P]. 1985-06-24.
- [47] YANG G (杨刚), JIA X Q (贾晓卿), QUAN H D (权恒道). A method for preparing fluoroalkanes from alkyl ether gas phase: CN107739293B[P]. 2020-09-25.
- [48] YANG G, ZHANG C P, YANG H E, *et al.* A novel vapor-phase synthetic route for fluoromethane toward highly efficient industrial production[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 527-530.
- [49] YANG G (杨刚), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Activation method of $\alpha-AlF_3$: CN111606341B[P]. 2022-08-12.
- [50] ZHANG C P (张呈平), YANG G (杨刚), GUO Z Y (郭占英), *et al.* Preparation method of monofluoroalkanes: CN110002947B[P]. 2022-03-01.
- [51] ONO H, SHINAI L. Preparation methods and products of fluoromethane: CN100562510C[P]. 2009-11-25.
- [52] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Preparation method of monofluoromethane: CN106542959B[P]. 2019-05-14.
- [53] MITSUI Y, OHIRA Y, YONEMURA T, *et al.* The possibility of carbonyl fluoride as a new CVD chamber cleaning gas[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(5): G297-G301.
- [54] TORTELLI V, CALINI P, ZOMPATORI A, *et al.* Process for preparing fluorohalogenethers: EP1801090A2[P]. 2007-06-27.
- [55] YASUO H, AKITOMO N, KIM J H, *et al.* Preparation of COF_2 using CO_2 and F_2 in the electrochemical cell with $PbSnF_4$ as a solid electrolyte[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128(8): 958-964.
- [56] HASZELDINE R N, ISERSON H. Aliphatic halogen compounds. I. conversion of carbonyl halides into tetrahalomethanes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(21): 5801-5804.
- [57] VILENCHIK Y M, MITROFANOVA L N, SENICHEV Y N. Photochemical synthesis of tetrafluoroethylene oxide[J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1978, 14(8): 1587-1589.