

• 研究论文 •

## 二元硅氧环与 $CF_n$ ( $n=1\sim3$ ) 自由基反应的理论研究

郭冠伦 朱荣秀 张冬菊\* 刘成卜

(山东大学化学与化工学院 济南 250100)

**摘要** 用密度泛函理论在 UB3LYP/6-31G(d)水平上研究了二元硅氧环与  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ) 自由基的反应, 弄清了微观反应机理, 计算了反应的活化能和反应热. 计算结果表明反应按两类相互竞争的机理进行: 一类是不涉及 C—F 键断裂的反应, 另一类是 Si—O 和 C—F 键同时断裂的反应.  $CF_2$  自由基与二元硅氧环反应所需活化能最小、驱动力最大, 是 Si—O 键最有效的刻蚀剂, 与实验结果一致.

**关键词** 二氧化硅;  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ); 反应机理; 密度泛函

## Theoretical Study on the Reactions of Two-membered Si-O Rings with $CF_n$ ( $n=1\sim3$ ) Radicals

GUO, Guan-Lun ZHU, Rong-Xiu ZHANG, Dong-Ju\* LIU, Cheng-Bu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The reactions of the two-membered Si-O ring with  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ) radicals have been studied by using density functional theory calculations at the UB3LYP/6-31G(d) level. Calculated results show that these reactions proceed via either the mechanism without C—F bond breakage or the mechanism with the C—F and Si—O bond breakages. The activation energies, reaction heats, and details of the potential energy surfaces for these reactions have been obtained.  $CF_2$  radical was found to be the most effective etchant to Si—O bonds. This result is in good agreement with the corresponding experimental finding.

**Keywords** silicon dioxide;  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ); reaction mechanism; density functional theory

$SiO_2$  纳米团簇的结构及性质一直是纳米材料科学领域倍受关注的研究课题之一<sup>[1]</sup>. 人们通常使用术语“N 元硅氧环”来描述各种  $SiO_2$  材料中的 Si—O 键的网状结构, 其中 N 表示一个硅氧环中 Si 原子的数目, 如图 1 所示的环状结构被称为二元硅氧环. 最新研究表明纳米尺寸的  $SiO_2$  与其晶体材料有明显不同的微观结构<sup>[2]</sup>, 二元、三元和四元硅氧环普遍存在于纳米尺寸  $SiO_2$  团簇中<sup>[2~5]</sup>, 这些较小的张力环在  $SiO_2$  体材中却很少见. 在构造硅基半导体器件中, 碳氟等离子体是常用的刻蚀剂之一<sup>[6~14]</sup>. 研究  $SiO_2$  与碳氟组分  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ) 的反应、掌握有关的微观机制对于精确地控制刻蚀过程、选择最有效的刻蚀组分起着重要作用. Ricca 等<sup>[8]</sup>曾使用自由的 Si—O 键模

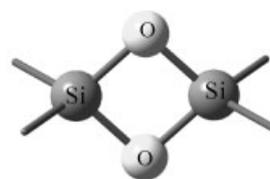


图 1 二元硅氧环的结构

Figure 1 Structure of two-membered Si-O ring

型研究了二氧化硅与  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ) 自由基的反应. 纳米尺寸的  $SiO_2$  由于其结构中张力环的存在被期望与体材  $SiO_2$  有非常不同的化学性质. 本文用密度泛函理论研究最小的二元硅氧环与  $CF_n$  ( $n=1\sim3$ ) 自由基的反应,

\* E-mail: zhangdj@sdu.edu.cn; Tel.: 0531-88365833; Fax: 0531-88564464.

Received February 14, 2006; revised April 20, 2006; accepted June 5, 2006.

国家自然科学基金(No. 20473047)和国家重点基础研究开发计划(973 计划, No. 2004CB719902)资助项目.

以期寻找反应的微观机制和最佳刻蚀组分, 为相关纳米器件的实验研究提供一定的理论依据。

## 1 模型与计算

选取图 1 所示的二元硅氧环为模型, 端基用—OH 基饱和, 其化学式表示为  $(\text{SiO})_2(\text{OH})_4$ 。该模型中有三种环境不同的化学键, 即二元环中受限的 Si—O 键, 终端自由的 Si—O 键和 O—H 键。基于本文的研究目的, 我们只考虑前者与  $\text{CF}_n$  组分的反应, 而后二者所处的环境与 Ricca<sup>[8]</sup> 的模型类似, 在此不予重复。当  $\text{CF}_n$  ( $n=1\sim 3$ ) 自由基攻击二元硅氧环时, 正电性的 C 将靠近二元环中带负电荷的 O, 而负电性的 F 将接近带正电荷的 Si。基于这样的考虑, 我们设计了反应的初始加合物和过渡态结构, 在 UB3LYP/6-31G(d)<sup>[15]</sup> 水平上对反应中涉及的全部组分进行了全构型优化, 获得了基态势能面上各驻点的稳定结构, 并进行了振动频率分析和有关的 IRC 计算。全部计算使用 GAUSSIAN 03 程序<sup>[17]</sup> 在山东大学高性能计算中心完成。

## 2 结果与讨论

在 UB3LYP/6-31G(d) 水平上分别研究了  $\text{CF}_n$  ( $n=1\sim 3$ ) 自由基刻蚀  $(\text{SiO})_2(\text{OH})_4$  模型中二元环 Si—O 键的

三个化学反应, 图 2~4 分别是优化的反应物和反应物中间体 R、过渡态 TS 和产物 P 的几何结构、关键部位的构型参数, 有关的能量及过渡态的虚振动频率列于表 1, 沿反应坐标的势能剖面图示于图 5。为讨论方便我们分别用数字 1, 2, 3 对  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  参与的两个反应的中间体和过渡态进行标记。

### 2.1 反应物和反应物中间体

如图 2 所示, 反应物  $(\text{SiO})_2(\text{OH})_4$  中二元硅氧环呈平面构型, 其中 Si—O 键长和 Si—O—Si, O—Si—O 键角分别为 0.168 nm, 90.6° 和 89.4°, 与最稳定的  $\alpha$ -石英相比这样的二元环结构显然存在较大的张力。对于  $\text{CF}$  和  $\text{CF}_3$  自由基, 它们的基态分别为  ${}^2\pi$ ,  ${}^2\text{A}_1$ , 呈  $C_{\infty v}$ ,  $C_{3v}$  对称性, 计算的 C—F 键长为 0.129 和 0.133 nm; 而对于  $\text{CF}_2$  卡宾, 本文只研究了其单重态  ${}^1\text{A}_1$  的反应, 计算表明单重态  $\text{CF}_2$  呈  $C_{2v}$  对称性, C—F 键长为 0.131 nm。当它们与  $(\text{SiO})_2(\text{OH})_4$  相遇时, 首先通过分子间的范德华作用力形成初始的反应物中间体。图 2 中的构型参数表明, 这些中间体中两个反应物间的距离均在 0.2 nm 以上, 其构型参数与孤立的反应物相比几乎没有变化, 它们的能量分别比相应的孤立反应物稳定 5.9, 13.5 和 22.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这些结果表明反应物之间的初始相互作用本质上是通过它们之间弱的静电力。

表 1 UB3LYP/6-31G(d) 水平上各组分总能量  $E_t$ 、相对能量  $E_r$ 、零点能及过渡态的振动虚频  $\nu$

Table 1 Total energies  $E_t$ , relative energies  $E_r$ , and zero-point vibrational energies  $E_z$  for all species and imaginary vibrational frequencies for the transition states involved in the title reactions, calculated at the UB3LYP/6-31G(d) level

Species	$E_t^a/\text{Hartree}$	$E_r^a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_z^a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\nu/\text{cm}^{-1}$
$(\text{SiO}_2)_2(\text{OH})_4 + \text{CF} ({}^2\pi)$	-1170.774579	0	185.8	
R1	-1170.776840	-5.9	187.6	
TS1a	-1170.742540	84.1	188.4	600.5i
TS1b	-1170.762289	32.3	189.5	186.5i
P1a	-1170.794409	-52.1	194.6	
P1b	-1170.855331	-212.0	191.0	
$(\text{SiO}_2)_2(\text{OH})_4 + \text{CF}_2 ({}^1\text{A}_1)$	-1270.683415	0	196.2	
R2	-1270.688569	-13.5	198.5	
TS2a	-1270.677376	15.9	203.0	210.6i
TS2b	-1270.662104	56.0	201.4	234.8i
P2a	-1270.756529	-192.0	209.0	
P2b	-1270.759247	-199.1	202.7	
$(\text{SiO}_2)_2(\text{OH})_4 + \text{CF}_3 ({}^2\text{A}_1)$	-1370.539463	0	209.9	
R3	-1370.547916	-22.2	213.9	
TS3a	-1370.477806	161.9	208.3	785.3i
TS3b	-1370.470584	180.9	211.0	417.6i
P3a	-1370.554913	-40.6	213.3	
P3b	-1370.610962	-187.7	215.2	

<sup>a</sup> ZPE corrections have been taken into account.

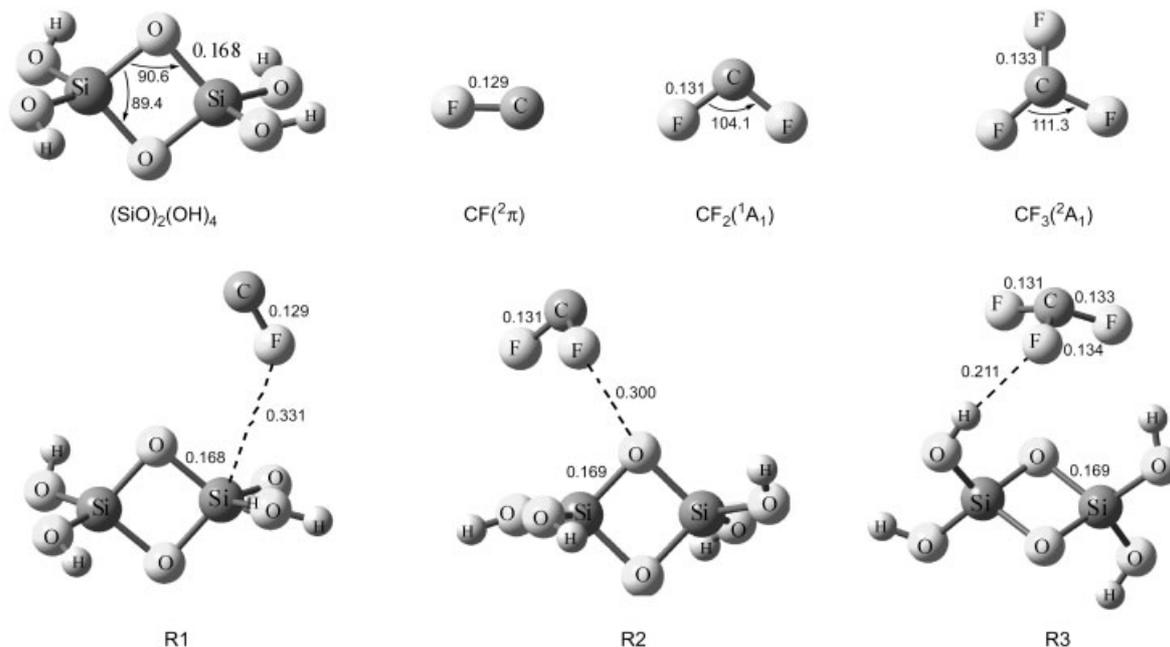


图2 UB3LYP/6-31G(d)水平上优化的反应物中间体的结构

键长: nm; 键角: (°)

Figure 2 Geometries (bond lengths: nm; bond angles: degrees) for the isolated reactants and reactant-like intermediates optimized at the UB3LYP/6-31G(d) level

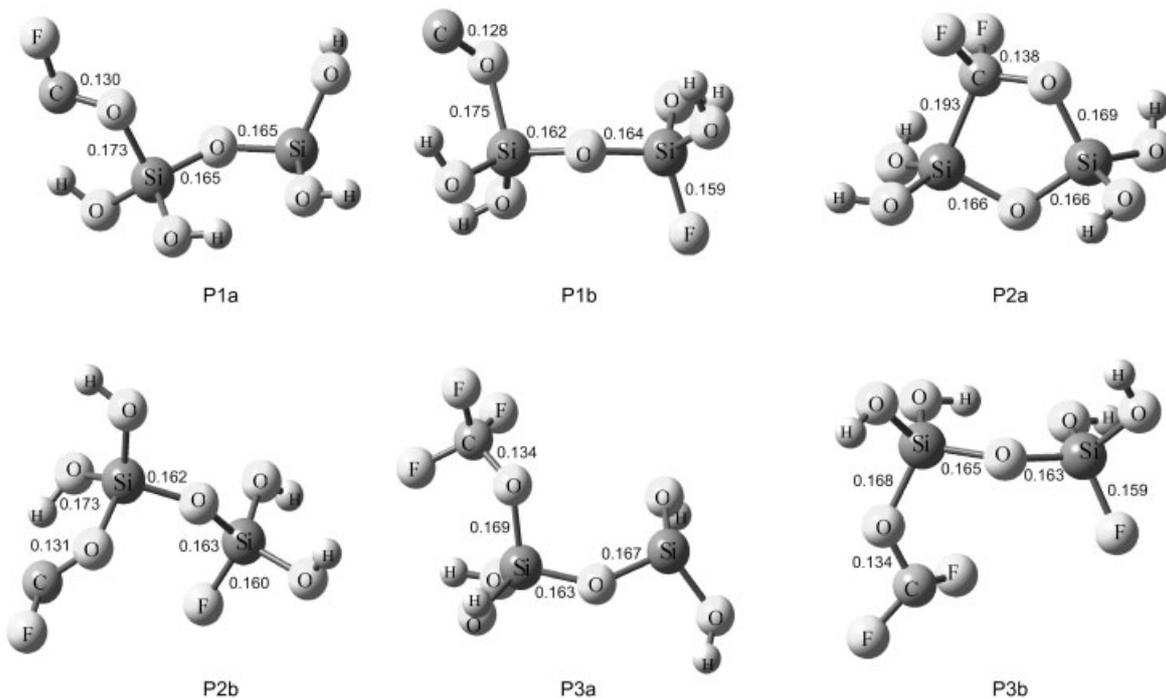


图3 UB3LYP/6-31G(d)水平上优化的产物结构

键长: nm

Figure 3 Geometries (bond lengths: nm) for the products optimized at the UB3LYP/6-31G(d) level

## 2.2 产物

当  $CF_n$  自由基蚀刻 Si—O 键时, 有两类可能的产物, 如图 3 所示, 分别标记为 a, b, 前者是 Si—O 键断裂后氧原子与  $CF_n$  自由基结合的产物, 后者是 Si—O 键和 C—F

键同时断裂并重新组合的产物. 由于二元张力硅氧环的破裂, 这些产物均比相应的反应物稳定得多, 有较大的反应驱动力. 对于 CF 自由基第二类产物 b(P1b)比第一类产物 a(P1a)稳定  $159.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 而对于  $CF_2$  和  $CF_3$

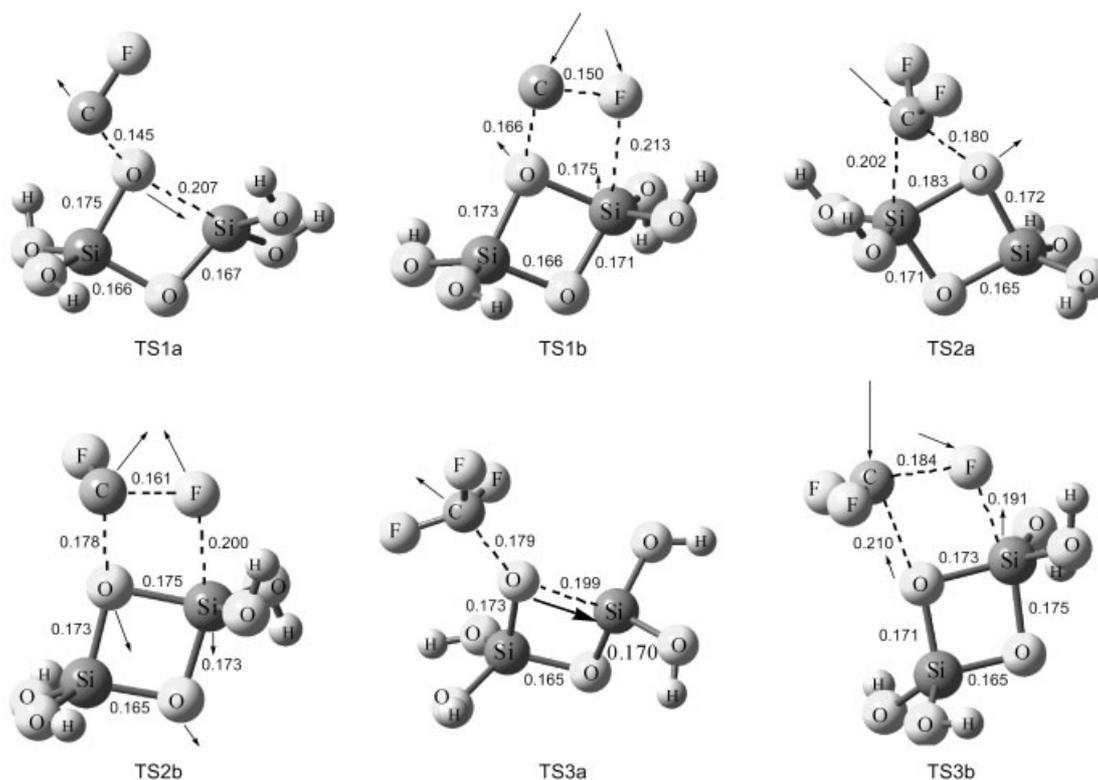


图4 UB3LYP/6-31G(d)水平上优化的过渡态结构及虚频对应的振动模式  
键长: nm

Figure 4 Geometries (bond lengths: nm) for the transition states optimized at the UB3LYP/6-31G(d) level, where arrows indicate vibrational modes corresponding to the imaginary frequencies of transition states

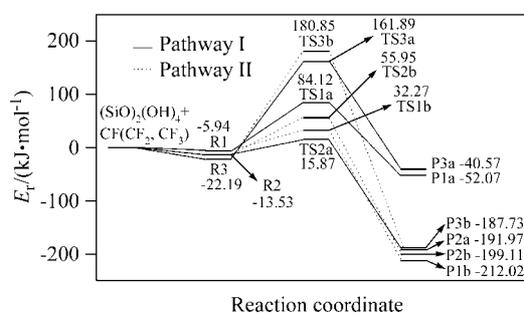


图5 UB3LYP/6-31G(d)水平上反应的势能剖面图

Figure 5 Energetic profile of the potential energy surface for the title reactions obtained at the UB3LYP/6-31G(d) level of theory

自由基, b类产物(P2b, P3b)比a类产物(P2a, P3a)分别稳定 7.1 和 147.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 注意 P2a 与其它产物不同, 是一个五元环状结构, 可以视为  $CF_2$  自由基插入 Si—O 键的产物. 这是由于  $CF_2$  的基态是一个单重态双自由基, Si—O 键断裂后  $CF_2$  中的 C 原子分别与 Si, O 原子通过两个共价单键形成 P2a 比仅通过一个共价单键形成 P2b 更有利. 这样的 Si—O 键插入产物在以前的研究<sup>[8]</sup>中未曾报道.

### 2.3 过渡态和反应机理

从图 2 所示的反应物中间体到图 3 所示的两类不同

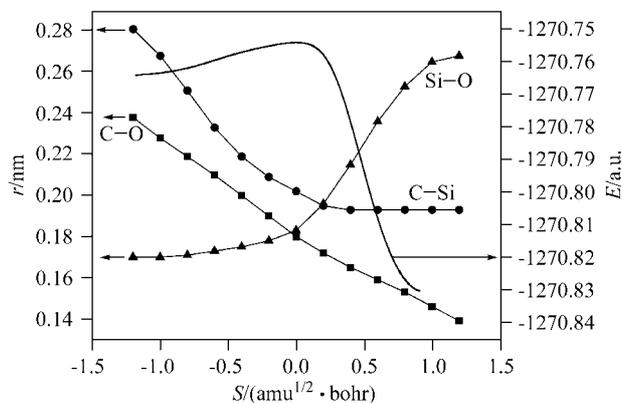


图6 反应过程中键长/能量随反应坐标的变化曲线

Figure 6 Bond distance/total energy vs. reaction coordinate  $S$  for the reaction of  $(SiO)_2(OH)_4$  with  $CF_2$

产物, 预示 Si—O 键的断裂(刻蚀)经历两种不同的反应机理. 为了揭示  $CF_n$  自由基刻蚀 Si—O 键的微观机制, 沿着反应坐标, 我们搜索了势能面上各种可能的一级鞍点, 结果示于图 4. 所有这些过渡态结构都经过振动频率验证, 仅有一个唯一的虚振动频率, 是势能面上真正的一级鞍点. 为了跟踪反应路径, 我们也做了部分 IRC 计算, 以  $CF_2$  的反应为例, 将有关结构参数沿反应坐标的变化示于图 6.

我们发现反应物中间体 R1a, R2a, R3a 分别通过两类反应通道 I, II 形成两类产物, 如图 5 中实线和虚线所示. 通道 I 是  $CF_n$  自由基中的 C 原子攻击 Si—O 环中的 O 原子, 经过过渡态 TS1a, TS2a, TS3a 形成第一类产物 P1a, P2a, P3a, 其活化能分别为 90.0, 29.4 和 184.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 三个过渡态中, 即将形成的 C—O 键距离分别缩短到 0.145, 0.180, 0.179 nm, 欲断裂的 Si—O 键分别拉长到 0.207, 0.183, 0.199 nm, 是典型的过渡态结构. 通道 II 是  $CF_n$  自由基中的 C, O 原子分别攻击 Si—O 环中的 O, Si 原子, 通过四元环状过渡态 TS1b, TS2b, TS3b 同时断裂 Si—O 和 C—F 键形成第二类产物 P1b, P2b, P3b, 其活化能分别为 38.2, 69.5 和 203.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 与反应物中间体相比, 这些四元环过渡态中 Si—O 键距离仅分别拉长 0.039, 0.014 和 0.030 nm, 表明这些鞍点均是势能面上的早期鞍点.

从图 5 所示的势能面轮廓, 我们发现每个自由基按两类反应通道进行所需的活化能相差不大, 表明两类通道是相互竞争的.  $CF_2$  自由基刻蚀 Si—O 键所需的活化能最低, 仅为 29.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 是最有利的反应, 放热 192.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 室温下容易进行;  $CF$  自由基反应所需的活化能稍高, 但相差不大, 仅为 38.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 不过该反应放出的热量(212.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )即反应的驱动力比  $CF_2$  自由基反应高得多, 反应速度将随着反应的进行逐渐加快; 而  $CF_3$  自由基的反应所需活化能相对较高, 为 184.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应放出的热量也相对较少, 是热力学和动力学上均不利的反应.

与 Ricca<sup>[8]</sup>的结果比较, 这些张力的二元硅氧环与  $CF_n$  自由基的反应所需的活化能更低、驱动力更大, 表明  $CF_n$  自由基是二元硅氧环的有效刻蚀剂, 其中  $CF_2$  自由基最有效,  $CF$  次之,  $CF_3$  效率较低. 这些结果与实验发现一致<sup>[16]</sup>.

### 3 结论

用密度泛函理论研究了羟基终端的二元硅氧环与  $CF_n$  ( $n=1\sim 3$ ) 自由基的反应, UB3LYP/6-31G(d)水平上的计算结果表明  $CF_n$  自由基刻蚀 Si—O 键的过程或是自由基中 C 原子直接进攻 O 原子导致 Si—O 键断裂和 C—O 键的形成, 或是 C, F 原子分别进攻 O, Si 原子导致 Si—O, C—F 键同时断裂和 C—O, Si—F 键同时形成. 与  $CF_3$  相比,  $CF$ ,  $CF_2$  自由基是室温下较有效的刻蚀组分, 其中  $CF_2$  被期望有最高的刻蚀效率.

### References

- 1 Ceresoli, D.; Bernasconi, M.; Iarlari, S.; Parrinello, M.; Tosatti, E. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3887.
- 2 Uchino, T.; Aboshi, A.; Kohara, S.; Sakashita, M.; Aoki, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 155409.
- 3 Ferrari, A. M.; Garrone, E.; Spoto, G.; Ugliengo, P.; Zecchina, A. *Surf. Sci.* **1995**, *323*, 151.
- 4 Bakaev, V. A.; Steele, W. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9803.
- 5 Roder, A.; Kob, W.; Binder, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7602.
- 6 Sekine, M. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *192*, 270.
- 7 Matsui, M.; Tatsumi, T.; Sekine, M. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2001**, *19*, 2089.
- 8 Ricca, A. *Surf. Sci.* **2000**, *452*, 117.
- 9 Jenichen, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5377.
- 10 Jenichen, A. *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 9820.
- 11 Zhang, D.; Zhao, M.; Zhang, R. Q. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18451.
- 12 Ianno, N. J.; Green, K. E.; Verdeyen, J. T. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2174.
- 13 Bello, I.; Chang, W. H.; Lau, W. M. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1994**, *12*, 1425.
- 14 Hikosaka, Y.; Nakamura, M.; Sugai, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*(P1), 2157.
- 15 Bromley, S. T.; Zwijnenburg, M. A.; Maschmeyer, T. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 035502.
- 16 Toyoda, H.; Morishima, H.; Fukute, R.; Hori, Y.; Murakami, I.; Sugai, H. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5172.
- 17 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B 05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2004**.