

Ta₂O₅ 在 Si(100) 表面原子层沉积 反应机理的密度泛函研究

任杰¹, 周广芬¹, 郭子成¹, 张卫²

(1. 河北科技大学理学院, 石家庄 050018;

2. 复旦大学微电子学系, 专用集成电路与系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要 采用密度泛函方法研究了以 TaCl₅ 和 H₂O 作为前驱体在硅表面原子层沉积(ALD) Ta₂O₅ 的初始反应机理. Ta₂O₅ 的原子层沉积过程包括两个连续的“半反应”, 即 TaCl₅ 和 H₂O “半反应”. 两个“半反应”都经历了一个相似的吸附中间体反应路径. 通过 H 钝化和羟基预处理硅表面反应能量的比较发现, TaCl₅ 在羟基预处理硅的表面反应是热力学和动力学都更加有利的反应. 另外, 从能量上看, H₂O 的“半反应”不容易向生成产物的方向进行.

关键词 密度泛函理论; 原子层沉积; 氧化钽

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2279-05

Ta₂O₅ 薄膜由于具有高的介电常数、很好的化学稳定性和热稳定性, 而被认为是微电子领域极具开发潜力的一种非硅介电材料, 并有希望成为下一代动态随机存储器^[1] 和大规模集成电路的电容材料^[2]. 另外, Ta₂O₅ 薄膜也被广泛应用于液晶显示、光纤通讯的元器件^[3] 以及抗氧化腐蚀的覆盖材料领域^[4]. 目前, 制备 Ta₂O₅ 薄膜的方法有物理气相沉积法(PVD)、化学气相沉积法(CVD)以及原子层沉积法(ALD)等. 与其它沉积方法相比, ALD 具有沉积参数(厚度、成分和结构)的高度可控性、优异的沉积均匀性和一致性等优点, 故被认为是制备 Ta₂O₅ 薄膜最重要的一项技术.

Kukli 等^[5-7] 曾使用 ALD 技术制备了 Ta₂O₅ 薄膜, 并研究了衬底温度及前驱体脉冲时间等工艺参数对薄膜生长的影响. 近年来, 我们曾使用量子化学方法对高介电常数栅介质 ALD 表面反应机理, 以及由此带来的生产工艺参数的有效控制方面进行了一些探索^[8-10]. Siodmiak 等^[11] 曾使用 HF, B3LYP 和 MP2 等量子化学方法, 对反应物、产物和过渡态的振动频率和几何构型进行研究, 得到了以 TaCl₅ 和 H₂O 作为前驱体 CVD Ta₂O₅ 的反应路径. 但是 ALD 的反应前驱体并不像 CVD 那样直接反应, 而是以脉冲形式交替进入反应器与衬底发生表面反应. 而这种不同会造成两种沉积技术在反应机理上存在明显的差异. 因此, 对 Ta₂O₅ 的 ALD 反应机理的研究很必要. 本文重点比较了 Ta₂O₅ 在 H 钝化(如氢氟酸处理后)和羟基预处理(如 H₂O 处理后)的硅表面上 ALD 反应的不同特点, 给出了反应势能面上各个驻点反应能量和结构的变化, 预测了这种变化对实验可能产生的影响.

1 计算模型与方法

在文献[8~10]中, Si₉H₁₂ 簇(图1)被用于模拟 Si(100)-2×1. 它由4层 Si 原子组成, 其中第一层2个 Si 原子作为表面, 第二层4个 Si 原子, 第三层2个 Si 原子, 第四层1个 Si 原子, 不饱和的 Si 原子用 H 原子饱和以阻止未配对电子的转移. 本文使用 Si₉H₁₂-H-H 和 Si₉H₁₂-H-OH 簇模型作为 H 钝化和羟基预处理过的硅表面.

全部计算均采用 Gaussian 03 程序^[12] 完成, 采用 B3LYP^[13-15] 方法对平衡几何结构进行全优化并做

收稿日期: 2008-09-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20973052, 60776017)和河北科技大学杰出青年基金(批准号: 2006JC-3)资助.

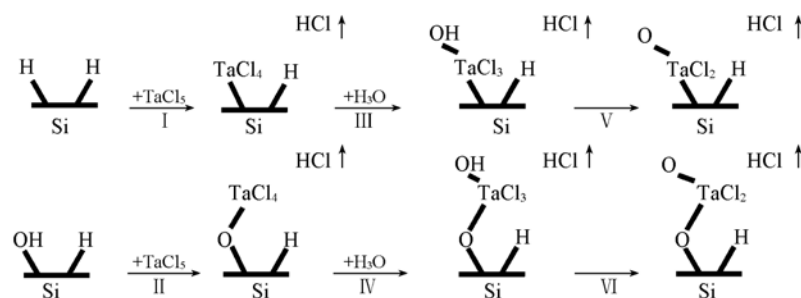
联系人简介: 任杰, 男, 博士, 副教授, 主要从事理论和计算化学研究. E-mail: renjie@fudan.edu.cn

张卫, 男, 博士, 教授, 主要从事集成电路工艺、半导体材料和器件研究. E-mail: dwzhang@fudan.ac.cn

频率分析, 以确定优化得到的几何结构是势能面上的极小点还是鞍点. 文献[16]表明此方法在分子势能面的研究上可以得到很好的结果. 另外, 本文使用混合基组方式, 其中 Ta 的价电子层采用 LANL2DZ 基函数, 内层电子同样采用 LANL2DZ 有效核势以节省计算时间. 第一层表面 2 个 Si 和 —H, —OH 表面活性原子, H_2O 和所有的 Cl 原子采用较高级的 6-31 + G(d) 基函数, 第二~第四层 Si 原子以及用于饱和的 H 原子采用 6-31G 基函数. 计算得到的能量值全部经过零点能校正.

2 结果与讨论

用 $TaCl_5$ 和 H_2O 作为前驱体 ALD Ta_2O_5 , 初始反应可以分为两个连续的“半反应”. 如 Scheme 1 所示, $TaCl_5$ “半反应”包括 H 钝化硅表面上的反应 I 和羟基预处理硅表面上的反应 II; H_2O “半反应”包括反应 I 的后续反应 III 和 V, 以及反应 II 的后续反应 IV 和 VI.



Scheme 1 $TaCl_5$ and H_2O half-reactions on H-terminated and hydroxylated silicon surfaces

2.1 $TaCl_5$ 在 $Si(100)-2 \times 1$ 表面的“半反应” I 和 II

反应 I 和 II 的反应路径如图 2 所示, 图中所示相对能量是该驻点与反应物总能量在 0 K 的能量差. 从图 2 可知, 反应 I 和 II 都经历一个相似的吸附中间体反应路径, 因此从反应机理上两者没有区别. 即反应前驱体 $TaCl_5$ 首先以分子形式在 $Si-H^*$ 和 $Si-OH^*$ ($*$ 表示活性位) 表面形成吸附态 (表示为 $TaCl_5-CS$), 计算表明两个反应的吸附能分别为 -2.2 和 -64.5 kJ/mol. 其中 $TaCl_5$ 在 $Si-OH^*$ 表面的吸附 (化学吸附) 明显比在 $Si-H^*$ 表面 (物理吸附) 强, 这主要是表面 —OH 的 O 原子的 $2p$ 孤对电子和 Ta 原子空的 $5d$ 轨道作用的结果. 随后两个反应都通过一个四元环的过渡态 (表示为 $TaCl_5-TS$), 到达 HCl 的解吸附状态 (表示为 HCl-DS), 并释放出一个气态的 HCl 分子, 最后分别形成 $Si_9H_{12}-H-TaCl_4^*$ 和 $Si_9H_{12}-H-OTaCl_4^*$. 它们可以作为下一个 H_2O “半反应”的反应表面. 在这两个反应过程中, 都没有发现像在 H_2O “半反应”中稳定的 HCl 物理吸附态, 这说明副产物 HCl 分子比较容易除去, 在实验中并不需要通入

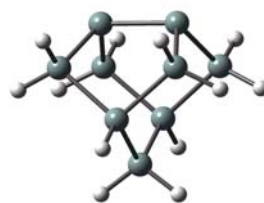


Fig. 1 Si_9H_{12} one-dimer cluster (Si atoms are grey and H atoms are light grey)

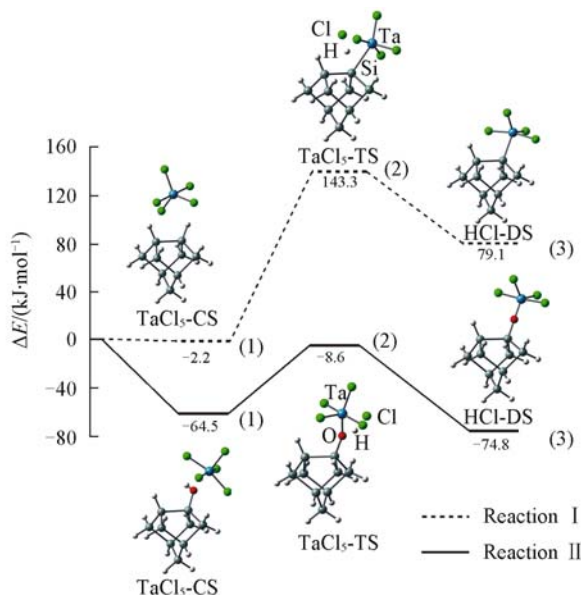


Fig. 2 Reaction pathways for the initial adsorption and decomposition of $TaCl_5$ on $Si_9H_{12}-H-H$ (dashed) and $Si_9H_{12}-H-OH$ (solid) surface sites

(1) $TaCl_5$ chemisorbed state ($TaCl_5-CS$); (2) $TaCl_5$ transition state ($TaCl_5-TS$); (3) HCl desorption state (HCl-DS).

太长时间的“惰性”清除气体.

计算结果表明, 相对于 TaCl₅-CS, 反应 I 的活化能为 145.5 kJ/mol, 也远远高于反应物的能量总和, 并且反应 I 吸热 79.1 kJ/mol, 从能量上看这对反应 I 是非常不利的. 而反应 II 的活化能为 55.9 kJ/mol, 但低于反应物的能量总和 8.6 kJ/mol, 而且整个反应放热 74.8 kJ/mol. 这说明无论从热力学还是从动力学角度看都是有利的. 结合到具体实验说明, 相对于 H 钝化的硅表面, TaCl₅ 在经过羟基化处理的硅表面的反应更容易向产物方向进行, 这也与 ALD HfO₂ 的理论研究结果一致^[8].

从表 1 可以看到, 反应 I 和 II 的反应活性中心(图 2 标注的原子)的键长和原子间距的变化反映了键的形成和断裂的过程: 对于吸附络合物 TaCl₅-CS, Ta—Cl(I 和 II)的键长分别为 0.234 和 0.236 nm, Si—H(I)的键长为 0.149 nm, O—H(II)的键长为 0.098 nm, Si—Ta(I)的键长为 0.567 nm, Ta—O(II)的键长为 0.226 nm. 在 TaCl₅-TS 结构中, Ta—Cl 键长增长为 0.283 和 0.278 nm, Si—H 键长增长为 0.191 nm, O—H 键长增长为 0.131 nm, Si—Ta 键长缩短为 0.286 nm, Ta—O 键长缩短为 0.201 nm. 到最后的 HCl-DS 态, Ta—Cl, Si—H 和 O—H 键完全断裂, 而 Si—Ta 和 Ta—O 则成键, 键长分别为 0.265 和 0.183 nm.

Table 1 Bond distances (nm) of the reactive center in the reaction pathways for TaCl₅ and H₂O half-reactions

Reaction	Chemisorbed state			Transition state			Desorption state
	Ta—Cl	Si—H/O—H	Si—Ta/ Ta—O	Ta—Cl	Si—H/O—H	Si—Ta/ Ta—O	
I	0.234	0.149	0.567	0.283	0.191	0.286	0.265
II	0.236	0.098	0.226	0.278	0.131	0.201	0.183
III	0.233	0.098	0.233	0.299	0.131	0.206	0.187
IV	0.239	0.098	0.238	0.292	0.136	0.205	0.189
V	0.231	0.097	0.187	0.297	0.116	0.180	0.171
VI	0.240	0.097	0.189	0.291	0.129	0.179	0.172

2.2 H₂O 在 Si(100)-2 × 1 表面的“半反应” III, IV, V 和 VI

反应 III, IV, V 和 VI 是 H₂O 的“半反应”, 其中反应 III 和 IV 的活性表面分别是 I 和 II 的产物, 活性基团分别为 —Si—TaCl₄^{*} 和 —Si—OTaCl₄^{*}, 而反应 V 和 VI 则是反应 III 和 IV 的产物作为反应物的分子内 HCl 消去反应(见 Scheme 1). 整个 H₂O “半反应”的反应路径如图 3 所示, 由于两条反应路径上各驻点的结构非常相似, 为了清晰, 图 3 是以 —Si—TaCl₄^{*} 表面反应为例演示反应路径中各驻点分子结构的变化.

从图 3 可以看出, 反应 III 和 IV 也经历了一个相似的吸附中间体反应路径. H₂O 吸附在表面活性基团形成一个稳定的化学吸附络合物(表示为 H₂O-CS). 这个络合物的形成是由于 H₂O 中 O 原子的 2p 孤对电子和 Ta 原子空的 5d 轨道相互作用的结果, 与反应 II 的区别仅是 O 原子的来源不同. 计算得到反应 III 和 IV 的吸附能分别为 -33.4 和 -59.2 kJ/mol, 可以看到 —Si—OTaCl₄^{*} 基团中的 O 虽然没有直接参与键的形成, 但是对吸附能的影响还是很明显的. 图 3 显示反应 III 和 IV 经过一个与反应 II 相似的四元环过渡态(表示为 H₂O-TS1), 以及弱的物理吸附态(表示为 H₂O-PS1), 最终到达 HCl 分子的解吸附态(表示为 HCl-DS1). 需要指出的是, 反应 III 的 H₂O-PS1 由于比 HCl-DS1 能量高, 并不能稳定存在. 而对于反应 IV, 要达到 HCl-DS1 态, HCl 分子需要克服反应表面 4.3 kJ/mol 的物理吸附能, 这也意味着实验需通入较长时间的“惰性”清除气体来减少氯对 Ta₂O₅ 薄膜的污染.

从图 3 可以看出, 反应 III 和 IV 的过渡态能量要高于反应物的总能量. 这表明, 反应开始阶段虽能放出 33.4 和 59.2 kJ/mol 的吸附热, 但不足以克服其活化能垒. 这样, 吸附络合物更大的可能是解吸附重新回到反应物状态, 即反应逆向进行. 这就要求 ALD 实验需处于一种非平衡状态, 促使反应向正反应方向进行. 表 1 列出了反应路径上活性中心相关键的键长, 可以看出, 随着反应的进行, Ta—Cl 键和 O—H 键逐渐增长、断裂, 而 Ta—O 键逐渐形成, 这和反应的过程是一致的.

反应 III 和 IV 的产物还能继续发生分子内 HCl 消去反应, 即反应 V 和 VI. 图 3 显示, 反应 V 和 VI 是从反应 III 和 IV 的产物出发, 沿着反应路径, 经过一个四元环的过渡态(表示为 H₂O-TS2), 一个相对稳定的物理吸附态(表示为 HCl-PS2), 最后到达第二个 HCl 的解吸附态(表示为 HCl-DS2). 反应 V 和 VI

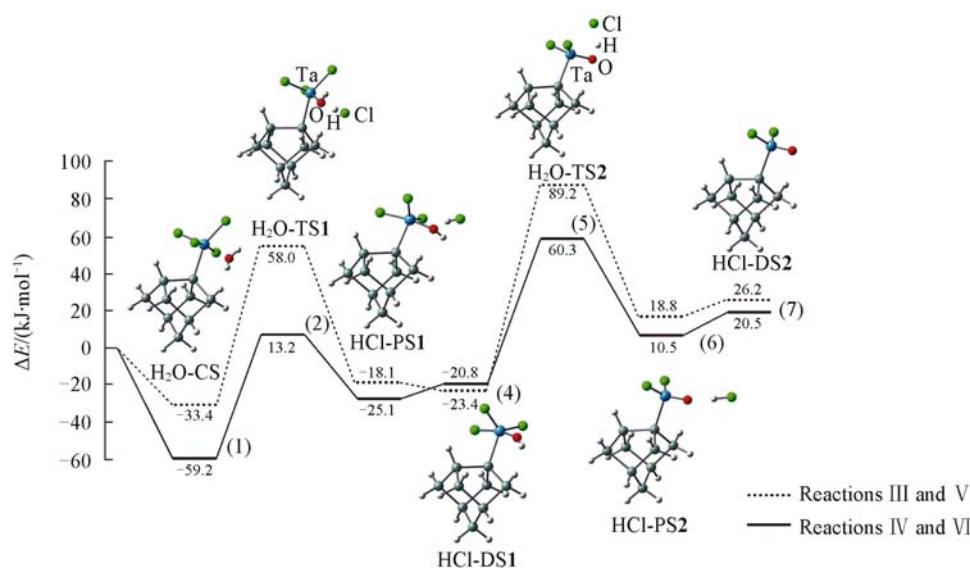


Fig. 3 Reaction pathways for the initial adsorption and decomposition of H_2O on $\text{Si}_3\text{H}_{12}-\text{H}-\text{TaCl}_4^*$ (dashed) and $\text{Si}_3\text{H}_{12}-\text{H}-\text{OTaCl}_4^*$ (solid) surface sites

(1) H_2O chemisorbed state ($\text{H}_2\text{O-CS}$); (2) H_2O first transition state ($\text{H}_2\text{O-TS1}$); (3) HCl first physisorbed state (HCl-PS1); (4) HCl first desorption state (HCl-DS1); (5) H_2O second transition state ($\text{H}_2\text{O-TS2}$); (6) HCl second physisorbed state (HCl-PS2) and (7) HCl second desorption state (HCl-DS2).

反应活性中心相关键的键长也列于表 1 中. 同样可以看到, 整个反应过程是 $\text{Ta}-\text{Cl}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 键不断增长、断裂, $\text{Ta}-\text{O}$ 键不断变短的过程. 需要指出的是最后产物中形成了 $\text{Ta}=\text{O}$ 双键, 所以键长明显变短, 分别为 $0.171 \text{ nm}(\text{V})$ 和 $0.172 \text{ nm}(\text{VI})$.

计算结果表明, 相对于 HCl-DS1 , 反应 V 和 VI 的活化能分别为 112.6 和 81.1 kJ/mol , 前一个反应 III 和 IV 的放热 (23.4 和 20.8 kJ/mol) 很难克服如此大的能垒, 而且, 相对于反应物总能量, 总的 H_2O “半反应” (即反应 III 和 V、反应 IV 和 VI) 均为吸热反应, 反应热分别是 26.2 和 20.5 kJ/mol . 因此, 我们认为 H_2O “半反应” 从能量上看是不利于反应向产物方向进行的. 这与实验^[7] 的结论是一致的, 即 H_2O 在 TaCl_4^* 表面的反应活性要小于 TaCl_5 在 H_2O 处理过的硅表面 (即 Si-OH^*) 的反应活性. 另外, 从图 3 可以定性看出, 反应 IV 和 VI 的反应能量总体要低于反应 III 和 V (HCl-DS1 例外), 这表明 Si 和 Ta 之间界面 O 的存在 (来源于 $-\text{OH}$) 可以使整个 H_2O “半反应” 变得更容易进行. 计算结果还表明, 反应 V 和 VI 都存在稳定的 HCl 物理吸附态. 相对于最后的解吸附态 (HCl-DS2), 吸附能分别为 7.4 和 10.0 kJ/mol , 这意味着和反应 IV 一样, ALD 过程需要通入较长时间的清除气体以减少氯污染的影响.

3 结 论

使用密度泛函方法研究了以 TaCl_5 和 H_2O 作为前驱体在硅表面 ALD 制备 Ta_2O_5 的初始反应机理. Ta_2O_5 的 ALD 过程包括两个连续的“半反应”, 即 TaCl_5 和 H_2O “半反应”. 计算显示两个“半反应”都经历了一个相似的吸附中间体反应路径. 通过对 H 钝化和羟基预处理硅表面反应能量的比较发现, TaCl_5 在羟基预处理硅的表面反应是热力学和动力学都更加有利的反应. 另外, 能量计算也发现, H_2O 的“半反应”不容易向生成产物的方向进行. 这些计算结果与实验现象一致, 即 H_2O 在 TaCl_4^* 表面的反应活性要小于 TaCl_5 在 H_2O 处理过的硅表面 (即 Si-OH^*) 的反应活性.

参 考 文 献

- [1] Lo G. Q., Kwong D. L., Lee S. . Appl. Phys. Lett. [J], 1993, **62**: 973—975
- [2] Shimizu K., Katayama M., Funaki H., et al. . J. Appl. Phys. [J], 1993, **74**: 375—380
- [3] YAN Zhi-Qiao (闫志巧), XIONG Xiang (熊翔), XIAO Peng (肖鹏), et al. . J. Funct. Mater. (功能材料) [J], 2006, **37**(4): 511—514

- [4] An C. H. , Sugimoto K. . J. Electrochem. Soc. [J], 1992, **139**(7): 1956—1962
- [5] Kukli K. , Aarik J. , Aidla A. , *et al.* . Thin Solid Films[J], 1995, **260**: 135—142
- [6] Aarik J. , Aidla A. , Kukli K. , *et al.* . J. Cryst. Growth[J], 1994, **144**: 116—119
- [7] Aarik J. , Kukli K. , Aidla A. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 1996, **103**: 331—341
- [8] Ren J. , Hu Y. , Wang J. , *et al.* . Thin Solid Films[J], 2008, **516**: 2966—2972
- [9] Ren J. , Sun B. , Zhang D. W. . Appl. Surf. Sci. [J], 2007, **253**: 9148—9153
- [10] Ren J. , Lu H. L. , Chen W. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 2006, **252**: 8466—8470
- [11] Siodmiak M. , Frenking G. , Korkin A. . J. Phys. Chem. A[J], 2000, **104**: 1186—1195
- [12] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 03, Revision D.01[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc. , 2004
- [13] Becke A. D. . J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**(7): 5648—5652
- [14] Becke A. D. . Phys. Rev. A[J], 1988, **38**(6): 3098—3100
- [15] Lee C. , Yang W. , Parr R. G. . Phys. Rev. B[J], 1988, **37**(2): 785—789
- [16] ZHOU Zhong-Jun(周中军), LIU Hui-Ling(刘慧玲), HUANG Xu-Ri(黄旭日), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(8): 1641—1643

Density Functional Theory Study on the Surface Reaction Mechanism of Atomic Layer Deposited Ta₂O₅ on Si(100) Surfaces

REN Jie^{1*}, ZHOU Guang-Fen¹, GUO Zi-Cheng¹, ZHANG Wei^{2*}

(1. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. State Key Laboratory of Application Specific Integrated Circuits and System, Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract The surface reaction mechanism of atomic layer deposited (ALD) Ta₂O₅ on silicon surfaces was studied *via* density functional theory. The ALD process is designed into two sequential half-reactions, *i. e.* , TaCl₅ and H₂O half-reactions. Both of them proceed through an analogous trapping-mediated mechanism. By comparing with the reactions of TaCl₅ on the H-terminated silicon surfaces, we find that it is both kinetically and thermodynamically more favorable for the reactions of TaCl₅ on the hydroxylated silicon surfaces. In addition, we also find that it is energetically unfavorable for the H₂O half-reactions.

Keywords Density functional theory; Atomic layer deposition; Tantalum pentoxide

(Ed. : Y, I)