

На правах рукописи

БЕЛОВ ИВАН ВАЛЕРЬЕВИЧ

**МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ РОСТА
ПЛЁНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.**

Специальность 01.04.02 - теоретическая физика.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2007

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук

Потапкин Борис Васильевич

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук

Трахтенберг Леонид Изральевич

доктор физико-математических наук

Лосев Сталий Андреевич

Ведущая организация

Физико-химический институт имени Л.Я. Карпова

Защита диссертации состоится 08.11.07 в 16-00

на заседании диссертационного совета К 501.001.17 при Московском государственном университете по адресу:

119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ, физ.фак, северная физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан « » октября 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета К 501.001.17

доктор физико-математических наук

П.А. Поляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы исследований.

Миниатюризация технологии МОП (металл – оксид – полупроводник) увеличивает скорость работы транзистора и уменьшает его энергопотребление. Применение плёнки оксида кремния с толщиной менее 1 нм в качестве затворного диэлектрика в полевых транзисторах приводит к токам утечки способных расплавить и сломать транзистор. Применение плёнки с более высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости (high-k плёнки), например, оксида циркония или гафния с такими же размерами уменьшает токи утечки в транзисторе минимум в пять раз, и приводит к возможности дальнейшей миниатюризации.

Одним из методов получения тонкой плёнки оксида металла является метод послойного химического осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD, [1]). В работах [2, 3] было показано, что при низких температурах (200°C) с помощью метода послойного химического осаждения можно получить однородные аморфные плёнки оксида циркония и гафния. Однако такие пленки имеют низкую плотность и имеют высокое содержание атома хлора. Поэтому при последующем отжиге, обычно используемым для уплотнения плёнок и вывода примесей, в плёнке образуются поликристаллические структуры, из-за которых такая плёнка имеет высокую плотность тока утечки. Плёнки, осаждённые при высоких температурах (600°C), имеют малое содержание атомов хлора, но имеют поликристаллическую структуру. Следовательно, фундаментальное понимание химии и кинетики осаждения плёнки в ALD реакторе является важным для того, чтобы найти лучшие условия для получения высококачественных плёнок с минимальным количеством дефектов и поликристаллических структур.

Цели работы:

- Исследование основных химических реакций и элементарных процессов, происходящих в ALD реакторе с помощью расчётов, произведённых в рамках теории функционала плотности;
- Оценка скоростей элементарных процессов методами молекулярной динамики и статистической физики;
- Нахождение макроскопических констант скоростей реакций, происходящих в ALD реакторе, решением кинетического уравнения. Нахождение области существования решения;
- Разработка модели ALD реактора в рамках формальной кинетики, и в рамках кинетического Монте – Карло. Получение кинетических характеристик роста плёнок оксидов металла;
- Создание кинетического механизма осаждения плёнки оксида циркония и гафния при процессе ALD;

В процессе работы были поставлены и решены следующие задачи:

- Найдены основные химические реакции, происходящие в ALD реакторе, в рамках теории функционала плотности. Найдены реагенты, переходные состояния, продукты и промежуточные комплексы этих реакций;
- Оценена скорость химической трансформации промежуточного комплекса в рамках статистической теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса. Найдена скорость энергетического обмена в промежуточном комплексе, используя два различных метода: молекулярно динамическое моделирование и теорию теплопроводности;
- Исходя из того, что время химической трансформации меньше времени энергетического обмена найдено, что в широкой временной области уравнение микрокинетики элементарных процессов может быть решено в рамках теории переходного состояния. Получены макроскопические константы скоростей реакций газ-поверхность;
- Теоретически доказано существование диффузии адсорбируемых молекул по поверхности в ALD реакторе;
- Построена одномерная модель реактора послойного химического осаждения пленки, основываясь на теории гидродинамики и кинетики, которая позволяет по заданному кинетическому механизму найти химический состав плёнки в зависимости от времени и температуры процесса (температуры внутри ALD реактора);
- С помощью разработанной модели ALD реактора найдены основные кинетические характеристики роста плёнок оксидов металлов: изменение массы и толщины плёнки, отношение Cl/M в поверхностных комплексах, зависимости от продолжительности пуска газов в реактор;
- Разработан новый метод атомистического моделирования аморфных плёнок – кинетический Монте–Карло с динамической релаксацией;
- Атомистическое моделирование роста плёнки позволило описать образование дефектов плёнки – атомов хлора, катионных вакансий и вычислить их концентрацию в зависимости от температуры процесса.
- Создан кинетический механизм роста плёнки оксидов гафния и циркония методом послойного химического осаждения хлоридов металлов и насыщенного пара воды, основываясь на полученных оценках макроскопических констант скоростей реакций, а также на известных экспериментальных кинетических характеристиках ALD процесса;

Научная новизна работы.

Новыми являются следующие результаты диссертационной работы:

- Создан кинетический механизм роста плёнки оксидов гафния и циркония методом послойного химического осаждения хлоридов металлов и насыщенного пара воды, который описывает изменение массы и толщины

плёнки в зависимости от продолжительности пуска газов, давлений газов в точке входа в реактор, температуры процесса (температуры внутри ALD реактора). Механизм основан на макроскопических константах скоростей основных реакций, найденных из решения уравнения микрокинетики элементарных процессов основных реакций. Основные реакции послойного химического осаждения найдены с помощью расчётов, произведённых в рамках теории функционала плотности.

- Атомистическое моделирование роста плёнки при послойном химическом осаждении позволило описать образование и концентрации дефектов плёнки оксида циркония – атомов хлора, катионных вакансий в зависимости от температуры процесса. Разработка одномерной модели реактора послойного химического осаждения плёнки позволила выявить зависимость энергии адсорбции воды на поверхность оксида циркония или гафния от степени поверхностного гидроксирования.

Практическая значимость работы.

Теоретически доказано, что лучшая температура для получения плёнок оксида циркония с минимальным количеством поликристаллических структур в реакторе послойного химического осаждения хлоридов металлов и насыщенного пара воды равна 400° С.

Апробация результатов работы.

Основные результаты работы были доложены на следующих конференциях:

- 1) Symp. on Plasma Chemistry - "ISPC 15" (Orléans, France, July 9-13, 2001)
- 2) Nano and Giga Challenges in Microelectronics (Moscow, Russia, September 10 – 13, 2002)
- 3) Курчатовская молодёжная научная школа (Москва, РФ, 17-19 ноября 2003 г.)
- 4) XI Международная конференция "Ломоносов – 2004" (Москва, РФ, 12-15 апреля 2004 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах и включает 30 рисунков, 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и основные задачи работы, кратко излагается содержание диссертации.

Глава 1 посвящена нахождению основных химических реакций при послойном осаждении оксида циркония и гафния с помощью расчётов,

произведённых в рамках теории функционала плотности, а также нахождению макроскопических констант скоростей этих реакций из уравнения микрокинетики элементарных процессов.

Нанесение плёнки на образец в реакторе послойного химического осаждения осуществляется повторением цикла осаждения. Один цикл осаждения плёнки оксида циркония или гафния состоит из последовательно подаваемых в реактор газов: насыщенного пара воды H_2O , азота N_2 , газа хлоридов металла MCl_4 ($\text{M}=\{\text{Zr}, \text{Hf}\}$) и снова азота N_2 . При литературном обзоре был найден упрощённый эмпирический механизм роста плёнок оксидов циркония и гафния на полностью гидроксильированной поверхности при низких температурах, предложенный в [4]. В данном механизме большинство реакций включает в себя взаимодействие M-Cl связи молекулы MCl_x , и O-H связи молекулы H_2O или M-OH поверхностного центра. Анализ элементарных реакций данного упрощённого механизма в работе [5] показал, что в этом механизме происходит диссоциативная адсорбция молекулы воды на поверхность. Также был найден более полный механизм роста плёнок оксидов циркония и гафния представленный в [2]. Однако в обоих механизмах не представлены константы скоростей реакций, а применение их для получения хотя бы качественных характеристик кинетики роста плёнки приводит к отличию от экспериментальных данных. В [2, 3] было показано, что фазами осаждённых плёнок при толщине осаждаемых плёнок 10–50 нм и температуре процесса 200–400°C, являются метастабильные тетрагональные фазы ZrO_2 и HfO_2 с предпочтительными кристаллическими ориентациями (001).

Для нахождения основных химических реакций при послойном осаждении хлоридов металлов и насыщенного пара воды выполнялись расчёты в рамках теории функционала плотности, в которых поверхность аппроксимировалась прототипом - газовым кластером с (001) тетрагональной структурой. Из расчётов было найдено, что реакции газовых реагентов (MCl_4 или H_2O) и активных поверхностных центров происходят через типичную донор - акцепторную координационную связь. Для найденных основных химических реакций были определены энергии, структуры и частоты нормальных колебаний реагентов, промежуточного комплекса, продуктов и переходных состояний. Было найдено, что энергия адсорбции молекулы ZrCl_4 , HfCl_4 и H_2O с образованием промежуточного комплекса равна приблизительно от 15 до 27 ккал/моль, без образования промежуточного комплекса от -2 до 12 ккал/моль.

Для изучения элементарных процессов в найденных основных химических реакциях проводилось молекулярно динамическое моделирование, основанное на наборе эмпирических потенциалов, описывающих адсорбцию молекулы ZrCl_4 на $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячейках гидроксильированной поверхности оксида циркония. Потенциал, описывающий поверхность оксида циркония, был взят из [6]. Потенциал, описывающий молекулу ZrCl_4 , найден подгонкой к структуре и гессиану, полученных в рамках теории функционала плотности. Потенциал взаимодействия ZrCl_4 с поверхностью найден подгонкой

к равновесной структуре $ZrCl_4$ -поверхность, и теплоте реакции адсорбции $ZrCl_4$.

Изменение кинетической и полной энергии во время адсорбции молекулы $ZrCl_4$ представлено на Рис. 1.

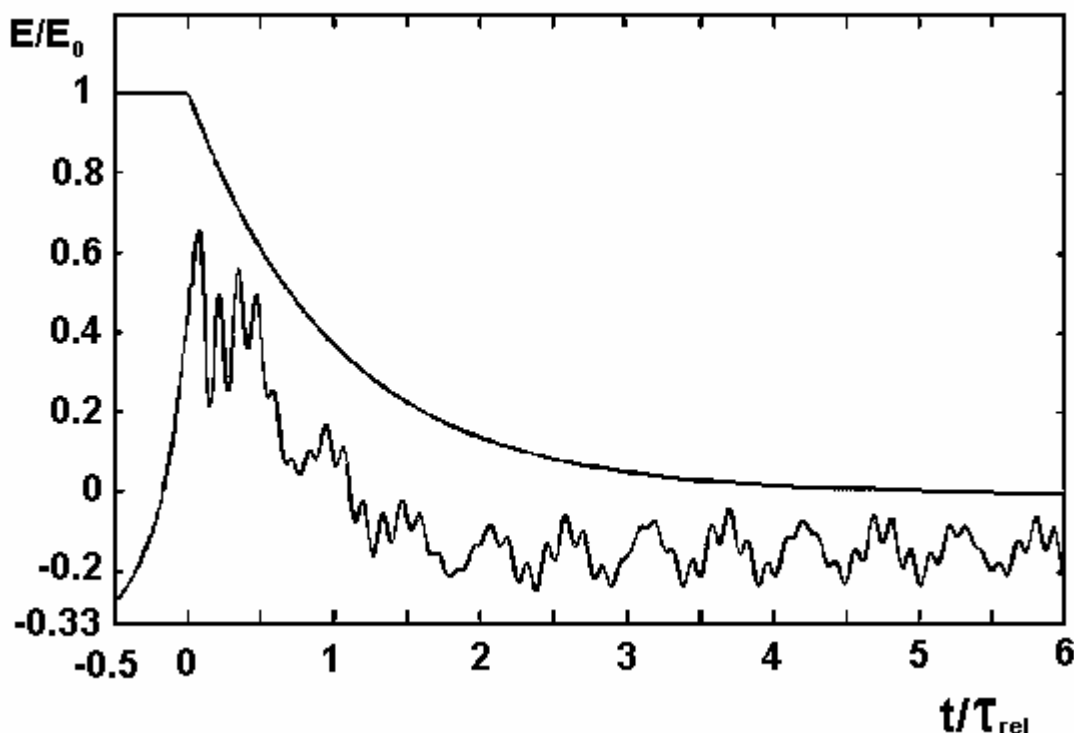


Рис. 1. Изменение кинетической и полной энергии молекулы $ZrCl_4$ при адсорбции на гидроксильную поверхность оксида кремния в зависимости от времени при $T=600$ К ($\tau_{rel}=2.57 \cdot 10^{-12}$ с, $E_0=28.61$ ккал/моль).

Как видно из Рис. 1 при адсорбции полная энергия молекулы $ZrCl_4$ быстро (в течение $\sim 2 \cdot 10^{-12}$ сек) перераспределяется с координаты реакции на другие внутренние степени свободы. Так как все внутренние состояния промежуточного комплекса с энергией равной E динамически эквивалентны, то состояние промежуточного комплекса можно охарактеризовать функцией распределения $f(E,t)$. Эта функция распределения формируется динамически независимыми элементарными процессами, происходящими с промежуточным комплексом - распад на реагенты или продукты и энергетический обмен промежуточного комплекса с плёнкой. По правилам формальной кинетики найдено уравнение микрокинетики для изменения концентрации промежуточного комплекса $n(E,t)$ в зависимости от $f(E,t)$ и микроскопических констант скоростей элементарных процессов, происходящими с промежуточным комплексом.

Скорости распада промежуточного комплекса на реагенты или продукты оценены в рамках статистической теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса модифицированной для газо-поверхностных реакций. Найдено, что при $T < 700^\circ\text{C}$ скорость химической трансформации меньше, чем 10^{10} (1/сек). Оценка скорости энергетического обмена промежуточного комплекса с плёнкой,

используя теорию теплопроводности, даёт значения $\sim 10^{11} \div 10^{12}$ (1/сек), и совпадает с результатами молекулярно динамического моделирования энергетической релаксации. Следовательно, скорость энергетического обмена в плёнке идёт значительно быстрее процессов распада на реагенты и продукты.

Решение уравнения микрокинетики элементарных процессов основных реакций для изменения концентрации промежуточного комплекса с одним очень быстрым процессом (энергетический обмен) и всеми остальными медленными (распад на реагенты или продукты) показывает, что при $f(E_{\text{яма}}, t) \gg f(E_{\text{макс}}, t)$, где $E_{\text{макс}} > E_{\text{яма}}$ и $E_{\text{макс}} = \max \{ \text{Энергия адсорбции, Энергия активации распада предреакционного комплекса на продукты} \}$, после найденного короткого промежутка времени, существует большая временная область, в которой решение имеет найденный квазистационарный характер, записанный обычными выражениями формальной кинетики. В этой временной области макроскопические константы скорости реакций могут быть оценены в рамках теории переходного состояния. Оценки макроскопических констант скоростей реакций сорбций молекул и распада промежуточного комплекса на продукты произведены в модели газовых бимолекулярных реакций, происходящих через долго живущий промежуточный комплекс, модифицированной для газо-поверхностных реакций и представлены в Таблице 1.

Рассмотрение прямой реакции газовых реагентов с поверхностью показало, что ей можно пренебречь, так как при реакции газовых реагентов с поверхностью имеет место сильная адсорбция с долгой химической трансформацией и с быстрым образованием промежуточного комплекса, который в дальнейшем может прореагировать с поверхностью.

Таблица 1. Макроскопические константы скорости основных химических реакций при послойном осаждении хлоридов металлов (циркония или гафния) и насыщенного пара воды.

Реакция	$k_{\text{ads}}, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \times \text{сек}}$	$k_{\text{des}}, \text{сек}^{-1}$	$k_f, \text{сек}^{-1}$	$k_d, \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \times \text{сек}}$
$\text{Zr(OH)}_4/\text{s} + \text{ZrCl}_4 \xrightleftharpoons[k_{\text{des}}]{k_{\text{ads}}}$ $\text{Zr(OH)}_4\text{ZrCl}_4/\text{s} \xrightleftharpoons[k_d]{k_f}$ $\text{Zr(OH)}_3\text{-OZrCl}_3/\text{s} + \text{HCl}$	$3.3 \times 10^{12} + 1.5 \times 10^{10} T$	$10^{13.6} \times \exp(-11623/T)$	$4.3 \times 10^{10} T^{0.4} \times \exp(-8258/T)$	$1.2 \times 10^{10} T \times \exp(-2377/T)$
$\text{Zr(OH)}_2\text{Cl}_2/\text{s} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{\text{des}}]{k_{\text{ads}}}$ $[\text{Zr(OH)}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_{\text{inter}} \xrightleftharpoons[k_d]{k_f}$ $\text{ZrCl(OH)}_3/\text{s} + \text{HCl}$	$2.7 \times 10^{13} + 1.7 \times 10^{11} T$	$10^{13.6} \times \exp(-7570/T)$	$10^{13.8} \times \exp(-9452/T)$	$2.2 \times 10^{12} + 5.7 \times 10^{10} T$
$\text{Zr(OH)}_2\text{Cl}_2/\text{s} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{\text{des}}]{k_{\text{ads}}}$ $[\text{Zr(OH)}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_{\text{intra}} \xrightleftharpoons[k_d]{k_f}$ $\text{ZrCl(OH)}_3/\text{s} + \text{HCl}$	$2.6 \times 10^{13} + 1.3 \times 10^{11} T$	$10^{13.8} \times \exp(-7826/T)$	$10^{14} \times \exp(-8334/T)$	$3.4 \times 10^{12} + 1.2 \times 10^{11} T$

$\text{Hf}(\text{OH})_4/\text{s}/+\text{HfCl}_4 \rightleftharpoons$ $\text{Hf}(\text{OH})_4\text{HfCl}_4/\text{s}/ \rightleftharpoons$ $\text{Hf}(\text{OH})_3\text{-OHfCl}_3/\text{s}/+\text{HCl}$	$2.68 \times 10^{12} +$ $8.17 \times 10^9 \text{ T}$	$10^{14.10} \times$ $\exp(-10116/\text{T})$	$2.4 \times 10^{10} \text{T}^{0.73} \times$ $\exp(-5780/\text{T})$	$2.6 \times 10^9 \text{T}^{1.06} \times \exp$ $(-2734/\text{T})$
$\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}_2/\text{s}/+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $[\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_{\text{inter}} \rightleftharpoons$ $\text{HfCl}(\text{OH})_3/\text{s}/+ \text{HCl}$	$10^{13.33} \times$ $\exp(-7830/\text{T})$	$9.49 \times 10^{12} +$ $6.46 \times 10^{10} \text{ T}$	$10^{13.20} \times$ $\exp(-8523/\text{T})$	$-1.45 \times 10^{11} +$ $5.26 \times 10^{10} \text{ T}$
$\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}_2/\text{s}/+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $[\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]_{\text{intra}} \rightleftharpoons$ $\text{HfCl}(\text{OH})_3/\text{s}/+ \text{HCl}$	$10^{13.45} \times$ $\exp(-8352/\text{T})$	$9.37 \times 10^{12} +$ $5.70 \times 10^{10} \text{ T}$	$10^{13.69} \times$ $\exp(-7526/\text{T})$	$-6.76 \times 10^{10} +$ $2.91 \times 10^{10} \text{ T}$
$\text{SiH}_3\text{OH}/\text{s}/+ \text{ZrCl}_4 \rightleftharpoons$ $\text{SiH}_3\text{OHZrCl}_4/\text{s}/ \rightleftharpoons$ $\text{SiH}_3\text{OZrCl}_3/\text{s}/+ \text{HCl}$	$2.6 \times 10^{12} +$ $1.7 \times 10^{10} \text{ T}$	$10^{13.32} \times$ $\exp(-6041/\text{T})$	$2.4 \times 10^{11} \text{T}^{0.06} \times$ $\exp(-7402/\text{T})$	$8.5 \times 10^5 \text{T}^{3.35} \times$ $\exp(-3248/\text{T})$
$\text{SiH}_3\text{OH}/\text{s}/+ \text{HfCl}_4 \rightleftharpoons$ $\text{SiH}_3\text{OHnHfCl}_4/\text{s}/ \rightleftharpoons$ $\text{SiH}_3\text{OHfCl}_3/\text{s}/+ \text{HCl}$	$2.6 \times 10^{12} +$ $1.7 \times 10^{10} \text{ T}$	$10^{12.89} \times$ $\exp(-6617/\text{T})$	$1.3 \times 10^{11} \text{T}^{0.11} \times$ $\exp(-7100/\text{T})$	$6.4 \times 10^5 \text{T}^{2.51} \times$ $\exp(-4023/\text{T})$

* Inter и Intra соответствуют двум возможным активным поверхностным центрам.

Глава 2 посвящена исследованию процесса диффузии адсорбируемой молекулы по поверхности.

Диффузия по поверхности адсорбируемой молекулы хлорида циркония влияет на шероховатость плёнки, поэтому этот процесс важен для описания и контроля толщины осаждаемой плёнки. Диффузия по поверхности адсорбируемой молекулы хлорида циркония может иметь не только динамическую природу, но может быть связана и с изомеризацией молекулы.

В рассматриваемой модели молекула ZrCl_4 адсорбируется на поверхностный центр s_j , $j=0$, и диффундирует вдоль одномерной решётки с одинаковыми, расположенными на равном расстоянии друг от друга, активными поверхностными центрами s_j (j может принимать целое значение в интервале от $-\infty$ до $+\infty$). Примем, что коэффициент диффузии энергетического обмена промежуточного комплекса с плёнкой равен константе. Тогда для данной модели из уравнения микрокинетики в рамках асимптотического приближения WKВ методом эталонных уравнений были найдены функции распределения промежуточного комплекса $f_j(E,t)$ в зависимости от микроскопической константы скорости диффузии молекулы ZrCl_4 .

Показательной величиной диффузии адсорбируемой молекулы является поверхностный центр s_j , где произошла реакция распада предреакционного комплекса $\text{ZrCl}_4/\text{s}_j/$ с образованием продуктов: поверхностного центра $\text{ZrCl}_3/\text{s}_j/$ и газовой молекулы HCl . На Рис. 2 видно, что существует значительная вероятность реакции образования продуктов на поверхностном центре ($j \neq 0$), возникающая из-за диффузии адсорбируемой молекулы ZrCl_4 по поверхности.

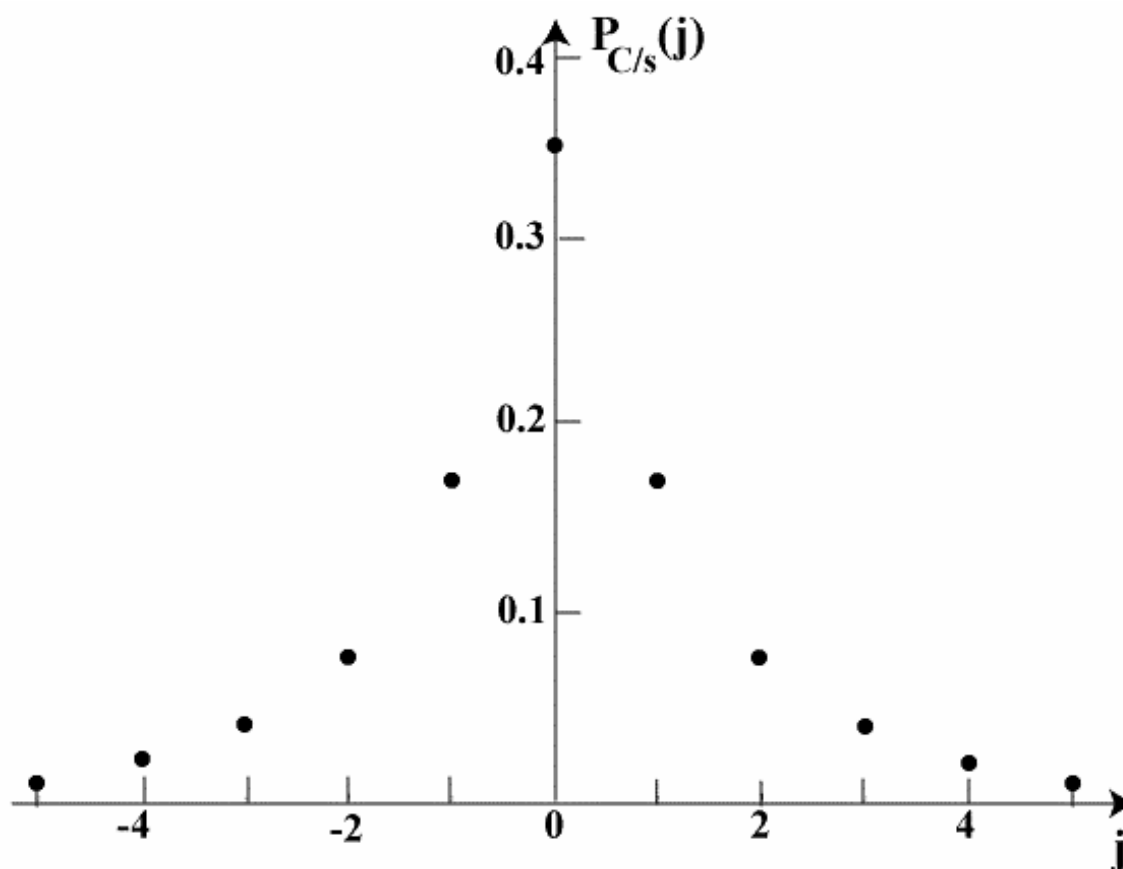


Рис. 2. Функция распределения $P_{C/s}(j)$ реакционного продукта $C/s/ = Zr(OH)_3OZrCl_3/s/$ по поверхностным центрам j при реакции $Zr(OH)_4/s_0/ + ZrCl_4 \Rightarrow Zr(OH)_4ZrCl_4/s_{\text{диффузия } ZrCl_4 \text{ по поверхности}}/ \Rightarrow Zr(OH)_3OZrCl_3/s_j/ + HCl$, и $T=600$ К.

Полученное доказательство о существовании поверхностной диффузии адсорбируемой молекулы $ZrCl_4$ приводит к следующим результатам:

- Макроскопическая константа скорости газо-поверхностной реакции увеличится, из-за того, что адсорбируемая молекула при попадании на неактивный поверхностный центр может диффундировать по поверхности и газо-поверхностная реакция произойдет на активном поверхностном центре.
- Макроскопические константы скорости будут зависеть от степени покрытия поверхности оксида металла адсорбируемыми молекулами.

Глава 3 посвящена разработке модели реактора послойного химического осаждения плёнки, и нахождению основных кинетических характеристик роста плёнок оксидов металлов.

Оценка процессов тепло и масса переноса в перпендикулярном направлении к оси реактора послойного химического осаждения плёнки показывает, что эти процессы быстры настолько, что обеспечивают однородный профиль температуры и концентраций газовых, поверхностных и конденсированных веществ в каждом сечении реактора. Эти оценки и предположение об однородности распределения скоростей газовой смеси в

ALD реакторе приводят к возможности использовать одномерную модель реактора.

Пусть реактор расположен вдоль оси x . Из-за геометрии реактора и образца (обычно это диск радиуса 25 см) скорость потока газа в реакторе, давление, температура, концентрация химических компонент являются функциями x . Временная зависимость химического состава среды (газовой, конденсированной фаз и поверхности), найдена посредством решения системы дифференциальных уравнений, состоящей из уравнений формальной кинетики и уравнений тепло-масса переноса, с использованием следующих приближений:

1. Давление газа описывается законом идеального газа,
2. Силами взаимодействия газа с конденсированной и поверхностной фазой можно пренебречь,
3. Профиль температуры внутри реактора равняется константе равной температуре процесса,
4. Площадь поверхностных центров считается пропорциональной числу атомов металла в них (используя подгонку к экспериментальным данным (б, см. ниже) в моделировании найдено, что плотность металлических атомов на осаждаемой ZrO_2 поверхности $n_s = 6 \cdot 10^{14}$ 1/см² и на осаждаемой HfO_2 поверхности $n_s = 5 \cdot 10^{14}$ 1/см²).

Из экспериментальных данных о кинетике роста плёнки MO_2 при ALD процессе могут быть выделены следующие закономерности:

- (а) Скорость роста плёнки MO_2 (увеличение массы и толщины за один цикл) на гидроксильированной поверхности намного больше, чем на чистой поверхности оксида металла;
- (б) Увеличение массы и толщины плёнки за один цикл осаждения- 30%–60% MO_2 монослоя, и зависит от условий процесса;
- (в) Среднее увеличение массы и толщины за один цикл осаждения уменьшается с увеличением температуры (более чем в два раза в температурном диапазоне от 200 до 800 °С);
- (г) Отношение Cl/M в химически сорбированных MCl_x поверхностных группах изменяется от $x=2$ при низких температурах (200°С) до $x = 3, 4$ при высоких температурах (600°С);
- (д) Концентрация оставшегося хлора в плёнке уменьшается с ~5% до менее чем 1% при увеличении температуры от 200°С до 600°С.

Созданный механизм использует, найденные в Главе 1, макроскопические константы скоростей реакций и включает в себя две модификации: минимальную (представленную в Таблице 2) и расширенную. Минимальный механизм использует только один тип гидроксильированных поверхностных центров $M(OH)_2/s/$. Расширенный механизм включает в себя поверхностные центры с 25%, 50% и 100% степени гидроксильирования.

Таблица 2. Кинетическая схема и параметры констант скоростей реакций при росте MO_2 плёнки в рамках минимального механизма.

Реакции	$k = A \cdot T^n \exp(-E_a/RT)$ [k]=см ³ /с; см ² /с; 1/с; [E _a]=ккал/моль, [T]=К	lg(A)	n	E _a	lg(A)	n	E _a
		ZrO ₂ механизм			HfO ₂ механизм		
<i>Реакции адсорбции MCl₄ на гидроксидированной поверхности</i>							
MCl ₄ +M(OH) ₂ /s/ => MCl ₄ M(OH) ₂ /s/	(1)	-13.00	0.86	-0.22	-13.00	0.79	0.26
MCl ₄ M(OH) ₂ /s/ => M(OH) ₂ /s/+MCl ₄	(2)	13.70	0.00	23.00	14.20	0.00	20.00
MCl ₄ M(OH) ₂ /s/ => MOM(OH)Cl ₃ /s/+HCl	(3)	10.30	0.50	16.30	10.23	0.8	11.42
MOM(OH)Cl ₃ /s/+HCl => MCl ₄ M(OH) ₂ /s/	(4)	-13.70	1.00	4.73	-14.36	1.06	5.43
MOM(OH)Cl ₃ /s/ => MO ₂ MCl ₂ /s/+HCl	(5)	10.32	0.50	16.31	11.38	0.06	14.72
MO ₂ MCl ₂ /s/+HCl => MOM(OH)Cl ₃ /s/	(6)	-13.70	1.00	4.73	-14.36	0.8	5.43
<i>Реакции H₂O с хлорированной поверхностью, образование нового M(OH)₂ слоя поверхности</i>							
H ₂ O+MO ₂ MCl ₂ /s/ => MO ₂ MCl ₂ H ₂ O/s/	(7)	-12.79	0.96	-0.17	-12.78	0.94	-0.17
MO ₂ MCl ₂ H ₂ O/s/ => H ₂ O+MO ₂ MCl ₂ /s/	(8)	13.20	0.00	15.10	13.30	0.00	15.57
MO ₂ MCl ₂ H ₂ O/s/ => MO ₂ MClOH/s/+HCl	(9)	13.70	0.00	18.80	13.20	0.00	16.94
MO ₂ MClOH/s/+HCl => MO ₂ MCl ₂ H ₂ O/s/	(10)	-13.04	0.97	-0.02	-13.05	0.99	0.01
H ₂ O+MO ₂ MClOH/s/ => MO ₂ MClONH ₂ O/s/	(11)	-12.79	0.96	-0.17	-12.78	0.94	-0.17
MO ₂ MClONH ₂ O/s/ => H ₂ O+MO ₂ MClOH/s/	(12)	13.20	0.00	15.10	13.30	0.00	15.50
MO ₂ MClONH ₂ O/s/ => MO ₂ /b/+M(OH) ₂ /s/+HCl	(13)	13.70	0.00	18.80	13.20	0.00	16.9
<i>Реакции поверхностного (де)гидроксидирования</i>							
M(OH) ₂ /s/ => MO/s/+H ₂ O	(14)	13.00	0.00	34.5-57	13.00	0.00	30-55
MO/s/+H ₂ O => M(OH) ₂ /s/	(15)	-13.00	0.00	10.00	-13.00	0.00	10.00

Рассчитанное изменение массы плёнки как функция времени представлено на Рис. 3 и совпадает с экспериментальными данными за исключением двух промежутков времени. Первый промежуток времени указывает на то, что скорости реакций могут зависеть от степени покрытия поверхности поверхностными группами MCl_x/s/. Второй промежуток времени указывает на то, что атом хлора из-за его диффузии и химического окружения остается в поверхности после пуска водяного пара.

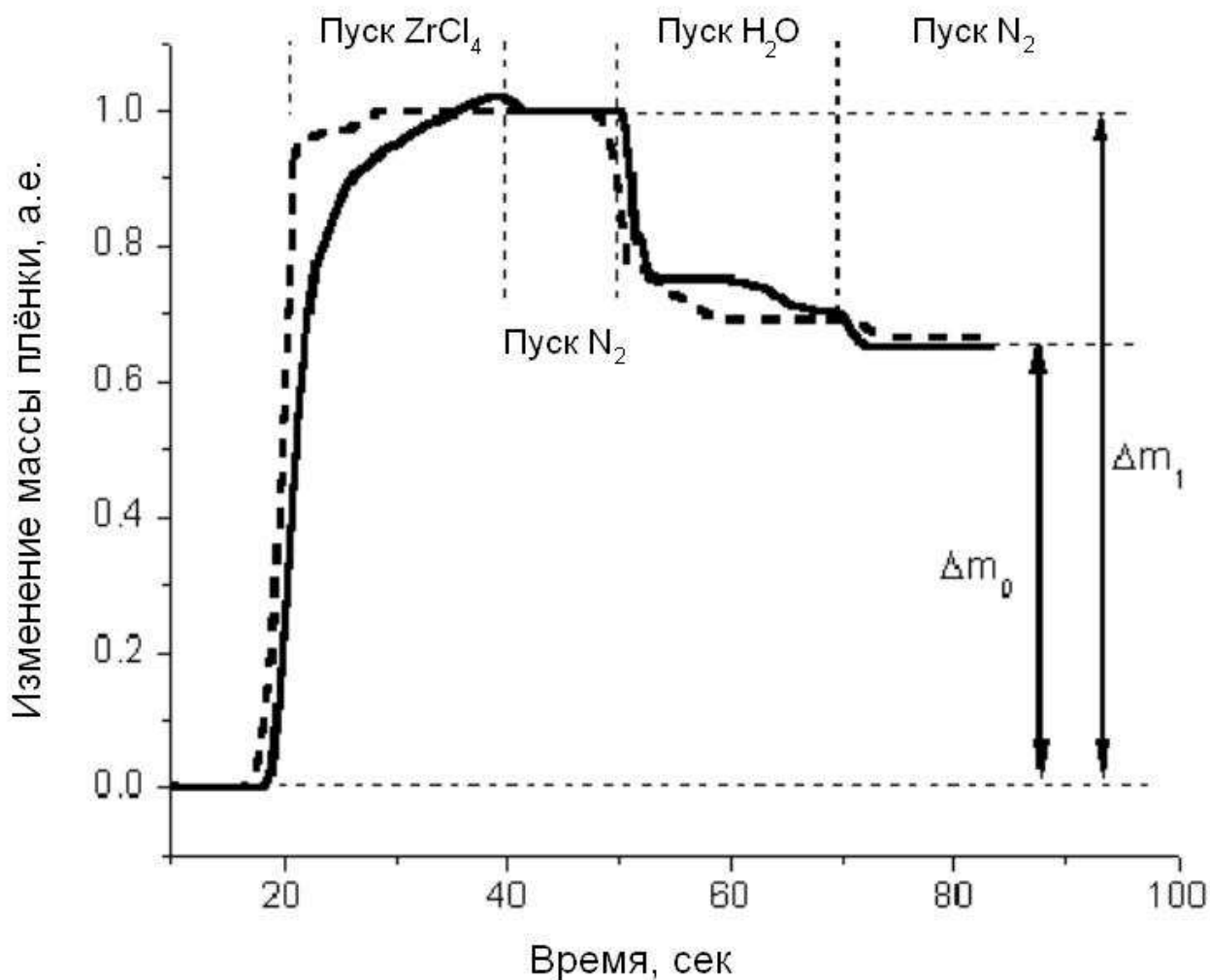


Рис. 3. Изменение массы плёнки во время одного цикла осаждения; сплошная линия соответствует ZrO_2 ALD эксперименту [7] (температура процесса $300^\circ C$, температура подаваемого газа $ZrCl_4$ $160^\circ C$), и пунктирная линия соответствует теоретической кривой расширенного механизма.

Макроскопические константы скорости основных химических реакций, найденные в Главе 1, воспроизвели экспериментальные данные (а)–(б). Однако для того, чтобы получить согласие с экспериментальными данными (в) была введена зависимость энергии адсорбции молекулы воды от степени гидроксирования поверхности β – реакция 14 в Таблице 2:

$$E_{\text{ads}} = \begin{cases} E_{\text{ads}}^0 - \Delta\varepsilon \cdot (2\beta - 1); & 1/2 < \beta < 1 \\ E_{\text{ads}}^0; & \beta < 1/2 \end{cases} \quad (1)$$

Изменение массы плёнки как функция температуры процесса (экспериментальные данные (в)) представлено на Рис. 4 и Рис. 5.

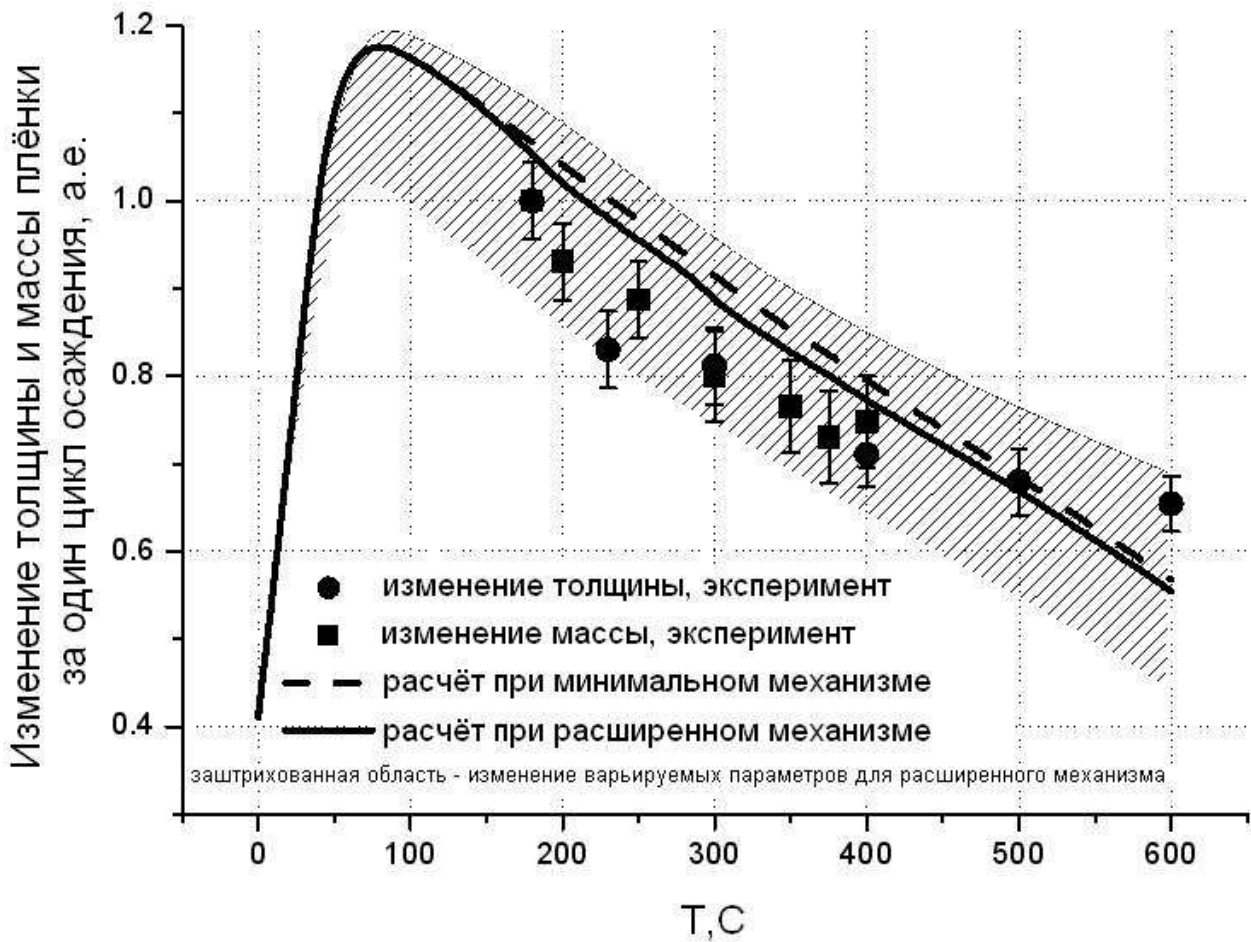


Рис. 4. Средняя скорость роста плёнки ZrO_2 (среднее изменение массы и толщины плёнки за один цикл осаждения), как функция температуры процесса. Квадраты и круги соответствуют экспериментальным результатам [7]. Пунктирная и сплошная линия соответствующая рассчитанным результатом для минимального и расширенного механизма. Заштрихованная область соответствует изменению варьируемых параметров для расширенного механизма.

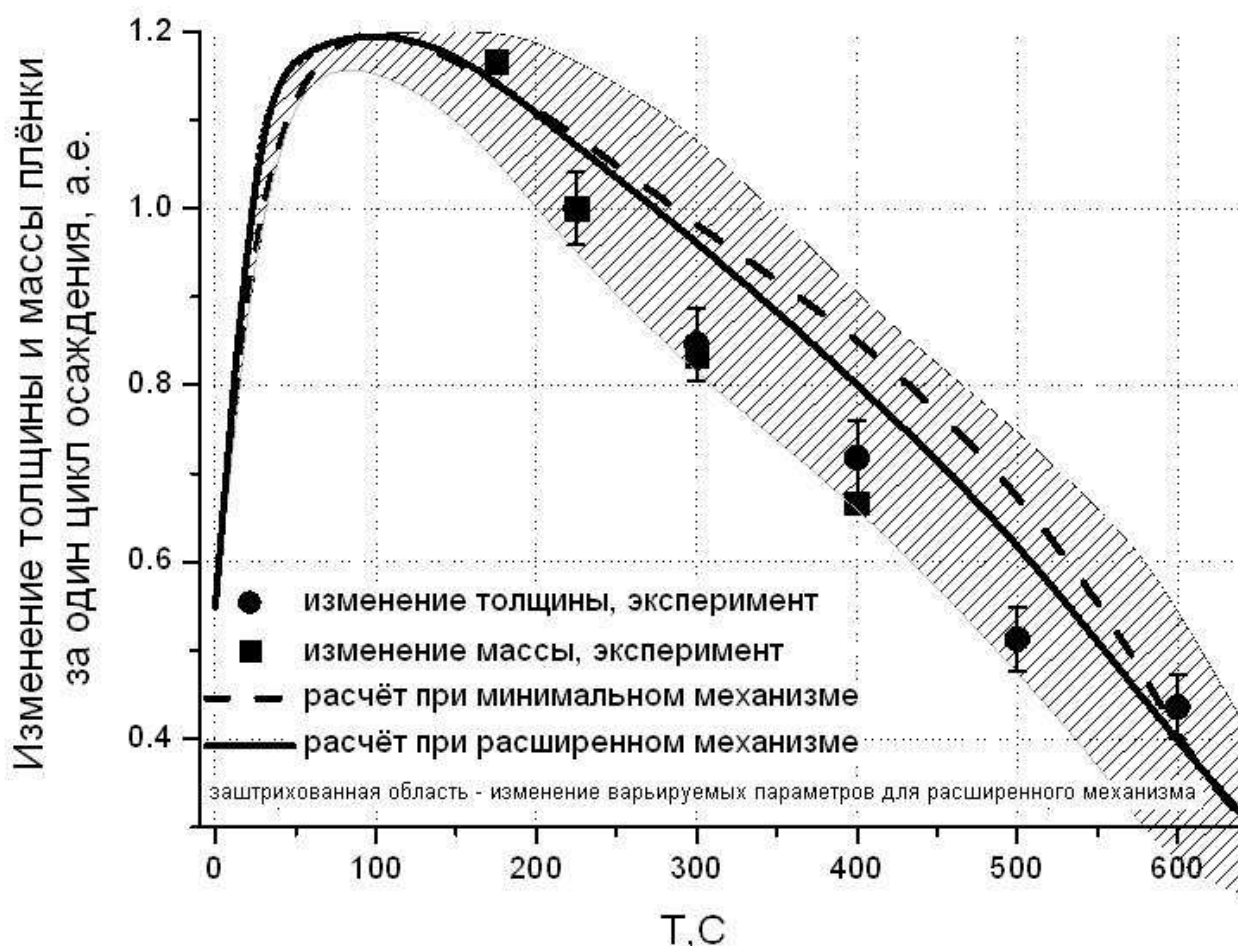


Рис. 5. Средняя скорость роста плёнки HfO_2 , как функция температуры процесса. Квадраты и круги соответствуют экспериментальным результатам [3].

Теоретическое предсказание уменьшения скорости роста при низких температурах $T < 100^\circ\text{C}$ описывалось блокированием соседних поверхностных центров из-за процесса стабилизации промежуточных комплексов. Описать среднюю скорость роста (экспериментальные данные (в)) более точно получится, учтя диффузию по поверхности ОН групп и адсорбирующихся молекул MCl_4 , которая увеличивает скорость роста при высоких температурах $T > 400^\circ\text{C}$ [1].

Предложенный расширенный механизм описал изменение отношения $\text{Cl}/\text{M}=\text{x}$ в химически сорбированных поверхностных группах MCl_x от $\text{x}=2$ до $\text{x}=3$ (экспериментальные данные (г)), представленные на Рис. 6.

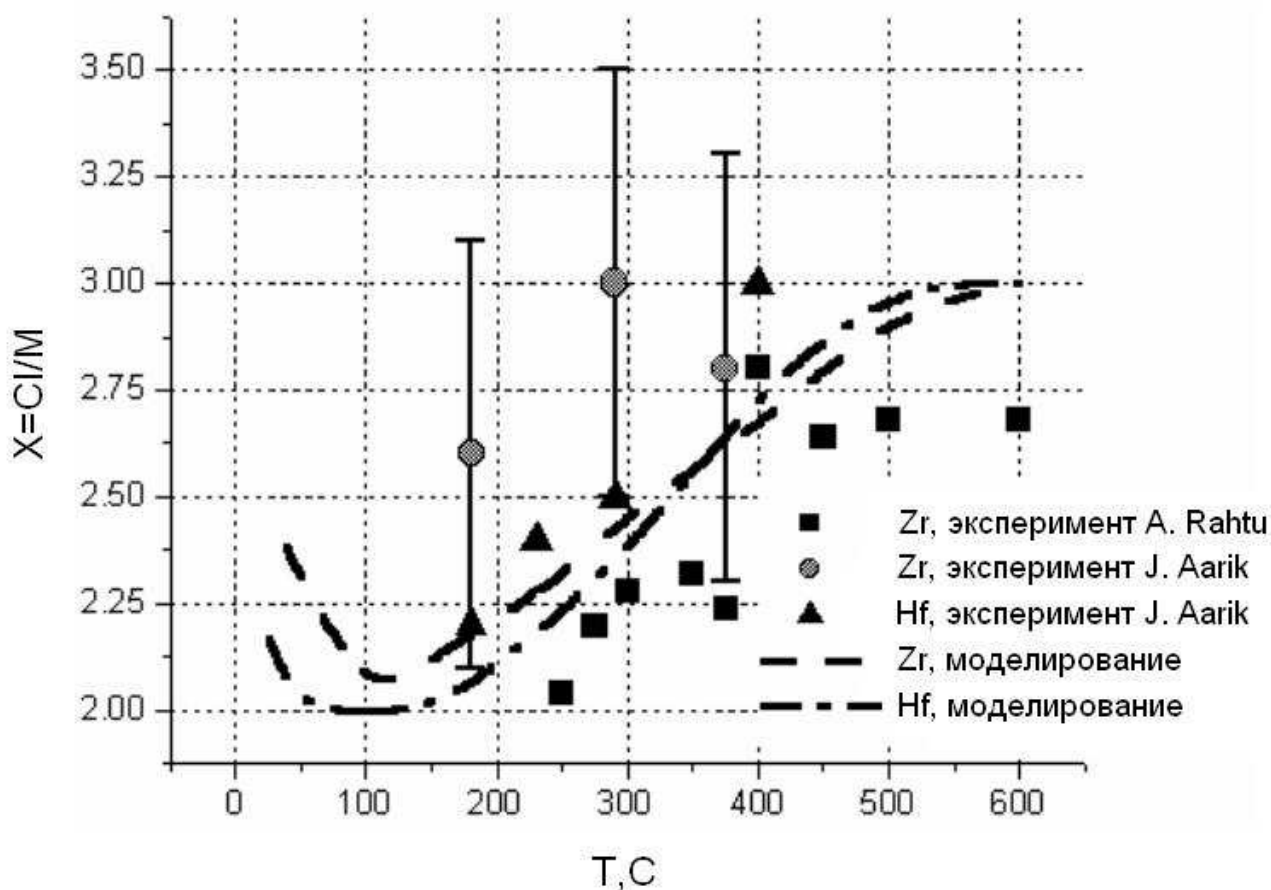


Рис. 6. Состояние поверхностных адсорбируемых комплексов MCl_x в зависимости от температуры процесса. Круги и квадраты соответствуют экспериментальным данным для плёнки ZrO_2 взятых из [7, 8] соответственно; Треугольники соответствуют HfO_2 эксперименту [3]; пунктирная и пунктирная с точкой линия соответствует моделированию для ZrO_2 и HfO_2 соответственно.

Глава 4 посвящена разработке атомистического моделирования плёнки при послойном химическом осаждении, которое сможет описать образование и концентрацию дефектов в плёнке.

Известным методом атомистического моделирования является кинетический метод Монте – Карло (КМК). Как показано в [9], плёнки оксидов металлов гафния и циркония имеют множество полиморфных модификаций, содержат дефекты, часто при осаждении плёнок возможен аморфный рост. Поэтому расположение атомов плёнки не определяется жёсткими центрами кристаллической решётки. Предложенным методом моделирования являлся кинетический метод Монте – Карло с динамической релаксацией (КМК-ДР). КМК-ДР использует КМК алгоритм с механизмом роста плёнки, найденным в предыдущих Главах, для того, чтобы выбрать реакционный шаг, и метод молекулярной динамики с функционалом потенциальной энергии для нахождения структуры плёнки. При атомистическом моделировании неоднородное химическое окружение можно задать не только зависимостью

энергии активации реакций от степени покрытия поверхности, как в формальном кинетическом моделировании, но и непосредственными правилами взаимодействия с соседями. Например, правило пространственного отталкивания близлежащих $MCl_x/s/$ поверхностных групп, звучит так: место катиона недоступно для M из адсорбирующейся молекулы MCl_4 , если, по крайней мере, один из соседних анионов уже занят атомом хлора. Используя это правило, найдено, что перед пуском насыщенного пара, усреднённая по моделированиям, степень покрытия поверхностными группами $ZrCl_x$ полностью гидроксильной поверхности оксида циркония равна 35 %.

Атомистическое моделирование, с использованием найденного функционала потенциальной энергии, и использованием зависимости энергии адсорбции воды от химического окружения гидроксильными группами позволило найти скорость роста плёнки ZrO_2 , представленное на Рис. 7. Данная зависимость подтверждается экспериментальными данными (б).

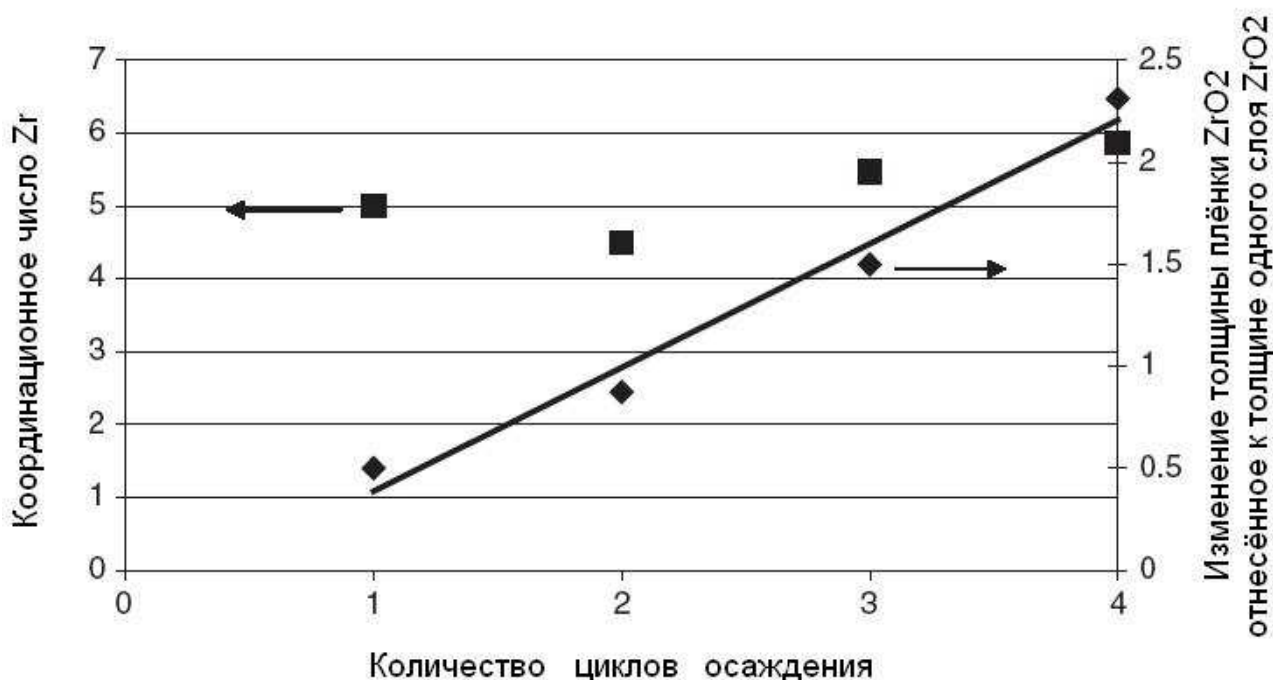


Рис. 7. Зависимость толщина осаждённой плёнки (ромбы) и среднего координационного числа Zr в осаждаемой плёнке (квадраты) от количества циклов осаждения, температура процесса $400^{\circ}C$.

Поскольку ионный радиус хлора $r_{ion}(Cl) \approx 1.84 \text{ \AA}$ намного больше, чем ионный радиус кислорода $r_{ion}(O) \approx 1.2 \text{ \AA}$, атом хлора в плёнке блокирует соседние катионные центры. Поэтому, атом хлора должен иметь, по крайней мере, одну катионную вакансию M в соседях. Этим правилом было описано образование дефекта в осаждаемой плёнке - вакансии циркония.

Для того чтобы описать плавную зависимость концентрации Cl оставшегося в осажденной плёнке от продолжительности подачи в реактор насыщенного водяного пара, а также от температуры плёнки

(экспериментальные данные (д)), предположили, что она определяется диффузией атома Cl, а также скоростью реакции атома хлора с молекулой воды. Смоделируем диффузионный прыжок хлора в плёнке по следующему правилу: атом хлора может продиффундировать на место анионной вакансии или из плёнки, если у него на пути диффузионного прыжка есть катионная вакансия. Разумно предположить, что энергия связи атома Cl задаётся концентрацией близлежащих атомов металла, то есть числом M-Cl связей. Ввод зависимости энергии активации реакции гидролиза M-Cl связи от N_M - количества близлежащих атомов металла у атома Cl: $E_a = E_a^0 - \Delta E_a \cdot N_M$, позволил при КМК моделировании воспроизвести экспериментальные данные (д). Лучшее совпадение наблюдается при $E_a^0 = 2.5$ ккал/моль и $\Delta E_a = 1.2$ ккал/мол. Найденная концентрация оставшегося хлора представлена на Рис. 8.

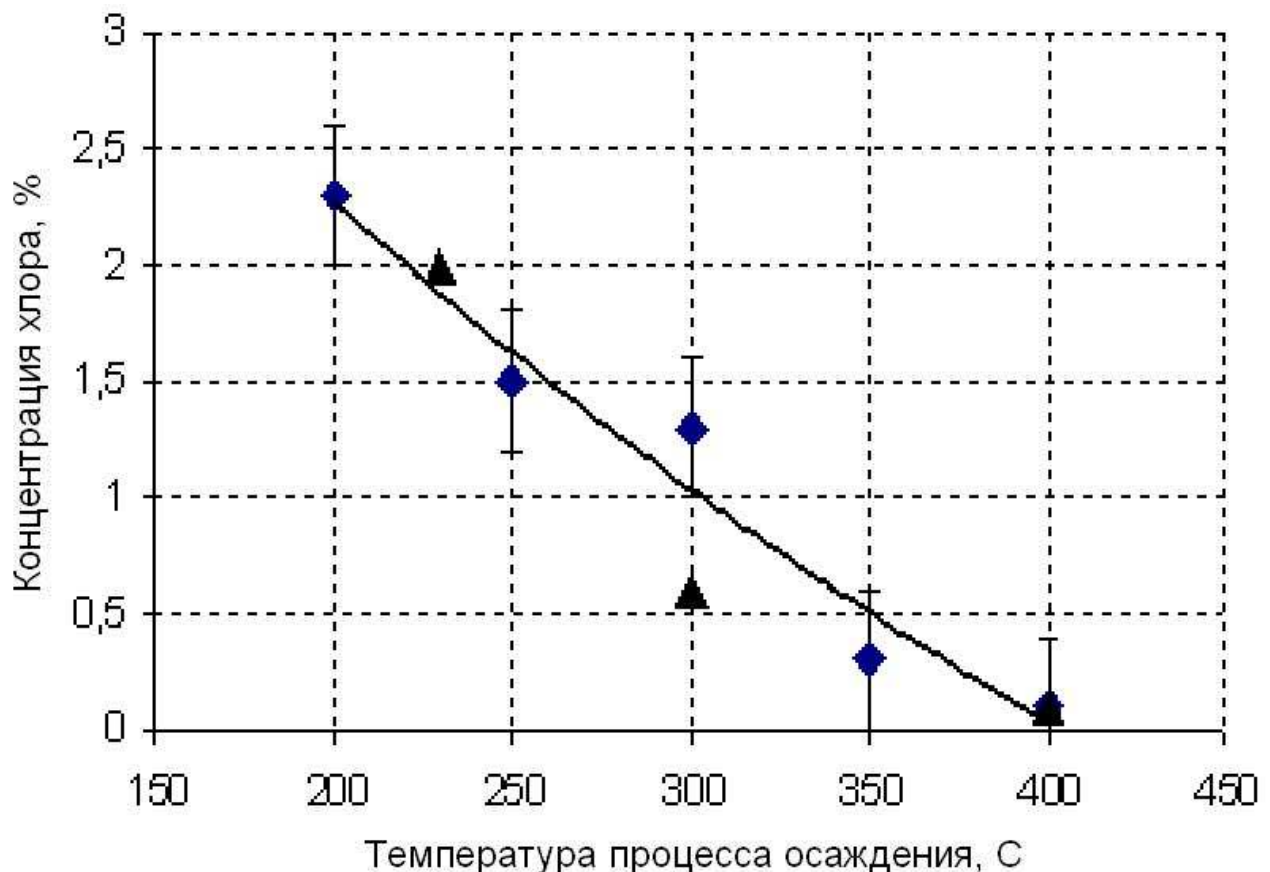


Рис. 8. Температурная зависимость концентрации хлора в осаждаемой плёнке ZrO_2 . Треугольники – экспериментальные точки [8], ромбы – результаты моделирования.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы:

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Основываясь на расчётах из первых принципов, доказано, что элементарные химические реакции роста пленки оксида металла из газовой фазы на гидроксильной поверхности происходит в два этапа: первый этап, адсорбция газовой молекулы на поверхности с образованием реакционного предшественника, и второй этап, химическое превращение реакционного предшественника. Рассматривая кинетическое уравнение оценены макроскопические константы скорости элементарных реакций механизма осаждения плёнок оксидов циркония и гафния.
2. Теоретически доказано существование диффузии по поверхности физически адсорбируемой молекулы $ZrCl_4$, связанной в основном с изомеризацией молекулы с несколькими равновесными конфигурациями. Выявлены зависимости диффузионных свойств молекулы от энергии адсорбции молекулы, потенциального барьера для диффузии молекулы по поверхности, времени энергетической релаксации молекулы в объём плёнки.
3. Созданы кинетические механизмы роста плёнок оксида гафния и циркония методом осаждения атомных слоёв хлоридов металлов и насыщенного пара воды. Этот механизм принимает во внимание адсорбцию газовых молекул, образование относительно стабильных промежуточных поверхностных комплексов, поверхностные реакции, влияние локального химического окружения на скорости реакций. Одномерная модель ALD реактора, основанная на детальном химическом механизме, воспроизвела основные кинетические характеристики процесса осаждения плёнки. Показано, что энергия адсорбции H_2O уменьшается при увеличении степени гидроксильной поверхности от 50% до 100% на 20 ккал/моль для ZrO_2 и на 16 ккал/моль для HfO_2 .
4. Создан метод моделирования осаждения аморфных и полиморфных плёнок – кинетический метод Монте-Карло с динамической релаксацией. Предложенный метод может использоваться для изучения кинетики роста нерегулярных кристаллических фаз, дефектов, вакансий, основываясь на информации о детальном химическом механизме и функционале потенциальной энергии. Используя предложенный подход с выбранным набором процессов и полученными эмпирическими потенциалами, была найдена структура плёнки оксида металла при начальных стадиях осаждения плёнки оксида циркония на оксид кремния в ALD реакторе. Показано изменение координационного числа Zr в осаждаемой плёнке и скорость осаждения плёнки оксида циркония.

5. Подход кинетического метода Монте-Карло описал концентрацию атомов хлора оставшихся в осаждённой плёнке. Концентрация оставшегося в плёнке атома хлора главным образом определялась его взаимодействием с близлежащими атомами металла, а также его диффузией в плёнке. Показано, что энергия активации реакции гидролиза M-Cl связи в зависимости от N_M - числа металлосодержащих соседей у атома Cl равняется $2.5-1.2 \cdot N_M$ (ккал).

Результаты диссертации с достаточной полнотой отражены в следующих публикациях:

1. I.V. Belov, M.A. Deminsky, A.A. Knizhnik, and B.V. Potapkin. "A Combined Approach to Studying Film Growth Process". Труды конференции "ISPC 15", 2001, Orléans, France, Vol.8, p.3213-3220.
2. M. Deminsky, A.Knizhnik, I.Belov, S.Umanskii, E.Rykova, A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin and A.A. Korkin. "Mechanism and Kinetics of Zirconium and Hafnium Oxides Thin Film Growth in ALD Reactor". Труды конференции "Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research and Opportunities in Russia", 2002, стр. 102.
3. A.A. Knizhnik, A.A. Bagaturyants, I.V. Belov, B.V. Potapkin, A.A. Korkin. "An integrated kinetic Monte Carlo molecular dynamics approach for film growth modeling and simulation: ZrO₂ deposition on Si(100) surface". Computational materials science, Vol 1178, 2002, p.5-12.
4. И.В. Белов. "Диффузия молекулы по поверхности при реакции адсорбции". Труды конференции "I Курчатовская молодёжная научная школа", 2004, стр. 117-121.
5. M. Deminsky, A.Knizhnik, I.Belov, S.Umanskii, E.Rykova, A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, M.Stoker and A.A. Korkin. "Mechanism and Kinetics of Thin Zirconium and Hafnium Oxide Film Growth in an ALD Reactor". Surface Science, 2004, vol. 549, no. 1, p. 67-86.
6. И.В. Белов. "Диффузия молекулы по поверхности при реакции адсорбции". Труды конференции "Ломоносов 2004", стр. 251.
7. И.В. Белов, А.А. Книжник, Е.А. Рыкова, А.А. Багатурьянц, С.Я. Уманский, Б.В. Потапкин. "Гетерогенные реакции с участием хлоридов металлов и воды с гидроксильной поверхностью плёнки оксида металла". Химическая физика, 2005, том 24, N.8, стр. 48-58.
8. И. М. Искандарова, А. А. Книжник, И. В. Белов, Е. А. Рыкова, А. А. Багатурьянц, С. Я. Уманский, Б. В. Потапкин, М. W. Stoker, "Моделирование роста плёнки в процессе атомного осаждения слоёв", Физико – химическая кинетика в газовой динамике, 2006, Том 4, стр. 1-15, <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-003.pdf>.

9. И. М. Искандарова, А. А. Книжник, И. В. Белов, Е. А. Рыкова, А. А. Багатурьянц, С. Я. Уманский, Б. В. Потапкин, M. W. Stoker, “Моделирование шероховатости тонких плёнок, полученных методом атомного осаждения слоёв”, Хим. Физика, 2007, том 26, N3, с. 78-88.

Литература

1. И. М. Искандарова, А. А. Книжник, И. В. Белов, Е. А. Рыкова, А. А. Багатурьянц, С. Я. Уманский, Б. В. Потапкин, M. W. Stoker, Физико – химическая кинетика в газовой динамике, 2006, Том 4, стр. 1-15 <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-23-003.pdf>.
2. J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustrate, V. Sammelselg, Thin Solid Films 340 (1999) 110.
3. J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustrate, V. Sammelselg, J. Cryst. Growth 220 (2000) 105.
4. A. Kytokivi, E.-L. Lakomaa, A. Root, H. Osterholm, J.-P. Jacobs, H.H. Brongersma, Langmuir 13 (1997) 2717.
5. F. Haase, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13503.
6. P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, Solid State Ionics 112 (1998) 173-183.
7. J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustrate, V. Sammelselg, Thin Solid Films 408 (2002) 97.
8. A. Rahtu, Mikko Ritala, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1484.
9. J.E. Lowther, J.K. Dewhurst, J.M. Leger and J. Haines, Phys. Rev. B. 60 (1999) 14485.