材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022110702

原子层沉积过程中腔室内前驱体分布的模拟研究

雷星航，王国政*，杨继凯

（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 建立了原子层沉积（Atomic Layer Deposition，ALD）反应腔室的三维模型，利用ANSYS Fluent软件模拟分析了ALD过程中压强、前驱体脉冲时间、温度等工艺参数变化对前驱体分布的影响。模拟结果表明：反应压强越低，$Mg(Cp)_2$前驱体分子的扩散系数越高，能更快且更均匀地分布在整个反应腔室之中；前驱体脉冲时间越长，在反应腔室内的分布越均匀；当脉冲时间为250 ms时，$Mg(Cp)_2$在反应腔室内分布基本均匀，反应腔室内各部位的前驱体质量分数基本一致；当脉冲时间为200 ms时，H_2O基本均匀分布在反应腔室内。在MgO薄膜的ALD温度窗口内，反应腔室内温度越高，$Mg(Cp)_2$前驱体分子的扩散效应越强。

关键词： 原子层沉积；计算流体力学；数值模拟；前驱体分布

中图分类号： TN302；TN304.0　**文章编号：** 1001－5868(2023)01－0081－06

Simulation of Precursor Distribution in Chamber During Atomic Layer Deposition

LEI Xinghang，WANG Guozheng，YANG Jikai

（School of Physics，Changchun University of Science and Technology，Changchun 130022，CHN）

Abstract： A three-dimensional model of atomic layer deposition (ALD) reaction chamber was established. The influence of process parameters such as pressure, precursor pulse time and temperature on precursor distribution in ALD process was simulated and analyzed by ANSYS Fluent software. The simulation results show that the lower the reaction pressure is, the higher the diffusion coefficient of $Mg(Cp)_2$ precursor molecule will be. And the longer the precursor pulse time is, the more even the distribution of it in the reaction chamber will be. When the pulse time is 250 ms, the distribution of $Mg(Cp)_2$ in the reaction chamber was basically even, and the mass fraction of the precursor in each part of the reaction chamber was basically the same. When the pulse time is 200 ms, H_2O is basically evenly distributed in the reaction chamber. In the ALD temperature window of MgO film, the diffusion effect of $Mg(Cp)_2$ precursor molecule is stronger with the higher temperature in the reaction chamber.

Key words： atomic layer deposition; computational fluid dynamics; numerical simulation; precursor distribution

0　引言

MgO具有良好的化学惰性和热稳定性，其禁带宽度为7.8 eV，相对介电常数为9.8（本征材料），且MgO-Si有着可与SiO_2-Si相比拟的良好的界面[1]。MgO还有着许多优异的性质，例如光学稳定性、耐火性、热传导性和高二次电子发射系数等。这些优异性质使MgO薄膜广泛应用于光学薄膜[2]、铁电薄膜[3]、淀积在半导体衬底上的超导缓冲层[4]、等离子显示器件[5-6]以及微通道板[7]等诸多领域。MgO薄膜的制备方法很多，如磁控溅射法[8]、激光脉冲沉积（PLD）法[9]、溶胶-凝胶法（sol-gel）[10]、分子束外

收稿日期：2022－11－07.

基金项目：吉林省科技厅项目（20200201077JC）；吉林省教育厅项目（JJKH20220726KJ）；重庆市自然科学基金项目（CSTB2022NSCQ-MSX0751）.

* **通信作者：**王国政　**E-mail：**Wguozheng@163.com

延(MBE)[11]和原子层沉积(ALD)[12]法等。其中ALD技术制备MgO薄膜具备诸多沉积优点[13]：

(1)用ALD方法制备的MgO薄膜平滑致密，表面无针孔，热、化学稳定性好[14-15]，有良好的台阶覆盖率；

(2)由于其自限制特性，可制备大面积厚度均匀的MgO薄膜，具有高重复性的优势；

(3)薄膜可低温生长，温度可以低至80 ℃，这对于在集成电路和生物材料等领域具有极高吸引力。

当前ALD技术制备MgO薄膜的相关研究更多关注的是生长速率和薄膜性能等，关于研究前驱体分布对薄膜均匀性的影响较少。鲜有关于前驱体工艺参数的研究，如压强、脉冲时间、温度等对其在反应腔室中分布及质量分数的影响的模拟研究。本文建立了反应腔室的三维几何模型，使用ANSYS Fluent软件模拟了ALD过程中这些工艺参数变化对反应腔室内前驱体分布的影响。该研讨丰富了ALD薄膜均匀性的研究体系，对ALD在微通道板、集成电路等精密器件上沉积均匀薄膜提供了更多的参考。

1 计算流体力学基本理论和数值模拟方法

1.1 流体流动的基本方程

前驱体流动遵循质量守恒定律，质量守恒定律的一般形式为[16]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\nabla(\rho u_i)=S_{\mathrm{m}} \tag{1}$$

式中，t 为时间，ρ 为流体密度，S_{m} 为实验使用的前驱体源与载气源进入反应腔室内的质量，u_i 为 i 方向上流体流动时的速度矢量。这个方程的物理意义是：t 时间内流体增加的质量等于 t 时间内流入该流体的静质量。该方程可以应用于可压流体和不可压流体。

前驱体流动同样遵循动量守恒定律，动量守恒定律实际上是牛顿第二定律在流体动力学中的应用，其一般形式为[16]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i)+\nabla(\rho u_i u_j)=-\nabla p\cdot\tilde{I}+\nabla\cdot\tau_{ij}+\rho g_i+F_i \tag{2}$$

式中，p 为压强，τ_{ij} 为应力张量，g_i 为流体内部 i 方向上所受重力，F_i 为 i 方向上的外部体积力，本实验中指真空泵对流体的吸力。

自然界中的流体状态主要有层流和湍流，而前驱体在低真空度下为黏滞流状态，所以在建立仿真模型前，应该利用雷诺数 Re 确定流体处于层流还是湍流。雷诺数 Re 的定义式为

$$Re=\frac{uL\rho}{\eta} \tag{3}$$

式中，u 是流体流速，单位为 m/s；L 是特征长度，单位为 m；ρ 是流体的密度，单位为 kg/m^3，而 η 是流体的动力粘度，单位为 Pa·s。根据流体的质量流量、管口截面积及相应的压力条件，可由下式计算平均的气流速度：

$$u=\frac{T}{273\ \mathrm{K}}\cdot\frac{1.103\cdot10^5\ \mathrm{Pa}}{p}\cdot\frac{10^{-3}}{60}\frac{f}{A} \tag{4}$$

式中，T 是热力学温度，单位为 K；p 是压强，单位为 Pa；f 是流体的流量，单位是 L/min，而 A 是过流断面的截面积，单位是 m^2。从公式(4)可以看出腔室体积越大，过流断面 A 也就越大，气体流速也就越小。模拟设定反应腔室内压强区间为20～80 Pa，气体流量为120 cm^3/min，反应腔室内温度区间为473 K。根据以上公式所推算得出的反应腔室内速度区间为7.5～30 m/s，将速度值代入到雷诺数定义式即公式(3)中，可以计算出 Re 的区间值为12.1～48.4(小于临界数值2 300)，进而可以判定反应腔室内的流体状态是层流。

1.2 有限体积法

现代数值模拟方法，通常需先对数据进行区域的离散化处理，并利用计算机对数据进行运算，最后得到满足工程要求的数值解。常用的区域离散量化方法：有限差分法、有限单元法和有限体积法。有限差分法直观、理论成熟、精度可选，但是不规则区域处理繁琐。有限单元法适合处理复杂区域、精度可选，缺点是内存和计算量巨大。而有限体积法又称控制体积法，可以看做有限差分法和有限单元法的中间产物。即使在粗网格情况下，也能显示出准确的积分守恒。由于Fluent软件基于有限体积法，所以下面将简要阐述有限体积法的基本思路。

有限体积法是指将需要计算的区域分割为多个网格点，而每个网格点旁均具有某个限制体积，且每一个限制体积并不重复，因此对于任何一个限制体积，可以利用待求的常微分方程对其积分，进而整理并得出一组离散化方程式[17]。

三维对流扩散方程组的运动守恒型微分方程如下：

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u\varphi)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho v\varphi)}{\partial v}+\frac{\partial(\rho w\varphi)}{\partial z}=$$
$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(K\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)+S_\varphi \quad (5)$$

用散度和梯度表示后，上述公式变化为

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t}+\mathrm{div}(\rho u\varphi)=\mathrm{div}(K\,\mathrm{grad}\varphi)+S_\varphi \quad (6)$$

在时间步长 Δt 中对控制体体积 CV 积分，并利用格林公式将散度积分转换为面积积分得下列公式：

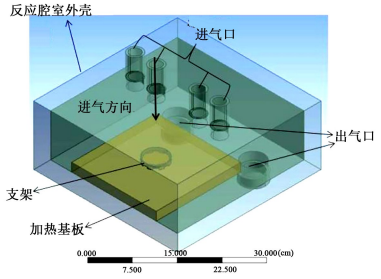
$$\int_{CV}\left(\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t}\mathrm{d}t\right)\mathrm{d}V+\int_t^{t+\Delta t}\left(\int_A n(\rho u\varphi)\mathrm{d}A\right)\mathrm{d}t=$$
$$\int_t^{t+\Delta t}\left(\int_A n(K\,\mathrm{grad}\varphi)\mathrm{d}A\right)\mathrm{d}t+\int_t^{t+\Delta t}\int_{CV}S_\varphi\mathrm{d}V\mathrm{d}t \quad (7)$$

式中，A 为控制体的表面积；φ 为对流扩散物质函数，如温度、浓度等；K 为动能。

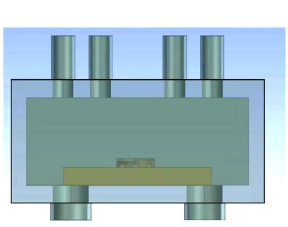
该公式的物理含义为体积 CV 和 Δt 时间段内 $p\varphi$ 的变化，加上 Δt 时间段通过控制体表面的对流量 $pu\varphi$，等于 Δt 时间段通过控制体表面的扩散量，加上 Δt 时间段控制体 CV 内源项的变化。

2　反应腔室模型仿真构建

建模采用的设备模型是德国 SENTECH 仪器公司所制造的型号为 SIALD 的 ALD 系统。用 Design Modeler 软件建立了反应腔室部分简化模型，在建模过程中适当简化了一些可能会引起错误网格的冗余部分。图 1(a)展示了建立好的 ALD 反应腔室模型基本结构，包括进出气口、支架、加热基板等部分。图 1(b)和图 1(c)分别是反应腔室模型的正视图和俯视图。在实验过程中，前驱体从图中所示的进气口进入反应腔室中，到达基片表面反应完全后从排气口排出。使用 Meshing Mode 软件，采用具有灵活性的非结构网格划分法对几何模型进行网格划分。



(a) 反应腔室三维模型图


(b) 反应腔室模型正视图

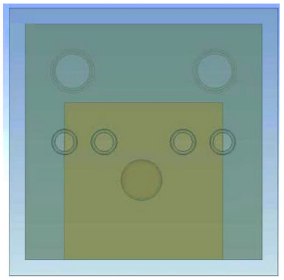

(c) 反应腔室模型俯视图

图 1　反应腔室模型图

求解计算时，进气口的边界条件为质量流量入口，排气口设置为压力出口，使用压力基模型求解器。壁面边界条件设定为无滑移、无质量流量。对连续性方程、能量方程和物质迁移方程采用二阶迎风方法进行空间离散化和空间近似化。本文采用二阶数值方法进行模拟，以确保足够的计算精度。

3　工艺参数对反应腔室内前驱体分布的影响

3.1　压强的影响

压强是 ALD 过程中的一个重要工艺参数，与前驱体的引入密切相关，能够影响反应腔室内前驱体的分布[18]。因此，我们选择反应腔室内的压强作为研究对象。压强设定为 20，40，60 和 80 Pa(不超过实验设备真空规所能承受最大压强 133.3 Pa)，前驱体通入时间设置为 50 ms。

在不同压强下，二茂镁($Mg(Cp)_2$)在反应腔室内的分布情况如图 2 和 3 所示，图 2 为反应腔室主视图；图 3 为反应腔室俯视图，所截取平面平行于反应腔室底部，位于加热基板上方；左侧颜色条为 $Mg(Cp)_2$ 在该位置处质量分数。

由图 2 可以看出，在 20～80 Pa，$Mg(Cp)_2$ 在反应腔室内的分布逐渐变得不均匀。这是由于反应压强增大，使得 $Mg(Cp)_2$ 在反应腔室中的气体扩散速度降低，进而使得 $Mg(Cp)_2$ 的分布变得不均匀。在吉利兰(Gilliland)提出的半经验公式中，见公式(8)，扩散系数 D 随总压强的上升而减小。这可以用气体的分子运动论来解释，随着气体压强的升高，分子间的平均自由程减小，故扩散就减弱。

$$D=\frac{435.7T^{3/2}}{p(V_A^{1/3}+V_B^{1/3})}\sqrt{\frac{1}{\mu_A}+\frac{1}{\mu_B}} \quad (8)$$

式中，μ_A，μ_B 分别是气体 A，B 的分子量；V_A，V_B 分别是气体 A，B 在正常沸点时的液态克摩尔容积。

如图 3 所示，从俯视角度来看前驱体在反应腔室中基底上表面的分布情况。与图 2 所示情况基本一致，高压会造成 $Mg(Cp)_2$ 在反应腔室内分布不均

匀，而且会延长每个循环所用时间，如式(9)所示[19]：

$$T_{\text{cycle}} = t_{\text{pulse}} + t_{\text{purge}} = \frac{Ap}{k(\varphi + B)} + D \qquad (9)$$

式中，T_{cycle}，t_{pulse} 及 t_{purge} 分别是 ALD 工艺的每循环时间、前驱体通入时间及清洗时间；φ 是质量流量；A，B，C，D，K 均为常数系数。由式(9)得出，压强降低，每循环时间会缩短，这有利于节省 ALD 沉积薄膜所用总时间。

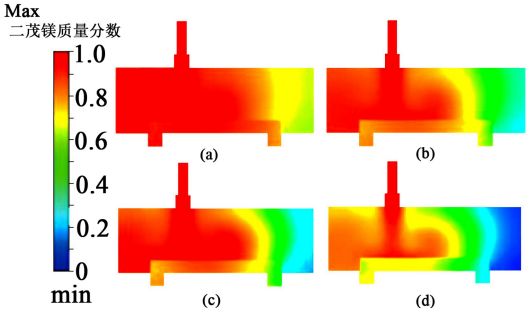


图 2 ALD 过程中不同压强下的 $Mg(Cp)_2$ 分布(主视图)。(a)20 Pa；(b)40 Pa；(c)60 Pa；(d)80 Pa

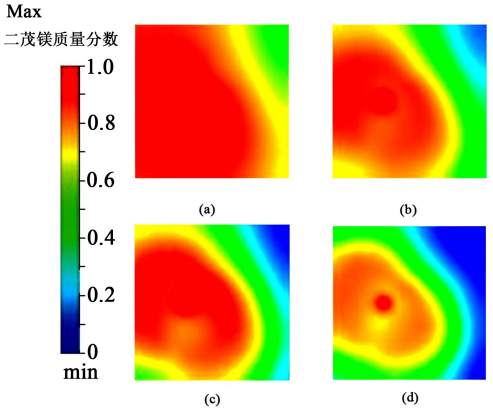


图 3 ALD 过程中不同压强下的 $Mg(Cp)_2$ 分布(俯视图)。(a)20 Pa；(b)40 Pa；(c)60 Pa；(d)80 Pa

3.2 脉冲时间的影响

由 3.1 节的模拟结果可知，较低的反应压强能够促进前驱体分子扩散。此时气体流动较为稳定且扩散速度也更快，前驱体材料能均匀地分布在整个反应腔室中。因此，将反应腔室内压强设置为 40 Pa，对不同脉冲时间下的前驱体分布进行模拟。

图 4 为反应腔室内部 $Mg(Cp)_2$ 气体分布随脉冲时间的变化过程。可以看出在脉冲时间为 50 ms 时，$Mg(Cp)_2$ 分布十分不均匀，反应腔室中各位置 $Mg(Cp)_2$ 质量分数也不尽相同。随着脉冲时间增加至 150 ms，$Mg(Cp)_2$ 气体在反应腔室中不断扩散，分布逐渐变均匀，且总体 $Mg(Cp)_2$ 质量分数有所提升。在此基础上，将脉冲时间直接增加至 250 ms，可以看出此时整个反应腔室内的 $Mg(Cp)_2$ 分布已基本均匀。

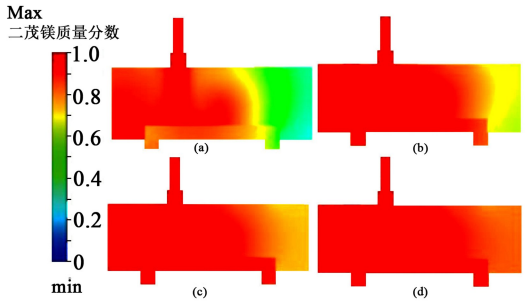


图 4 ALD 过程中不同脉冲时间下的 $Mg(Cp)_2$ 分布。(a)50 ms；(b)100 ms；(c)150 ms；(d)250 ms

图 5 为反应腔室内部水蒸气(H_2O)气体分布随脉冲时间的变化过程。由图 5 可知，同等反应条件下，随着前驱体脉冲时间的增长，H_2O 在反应腔室中分布越来越均匀，脉冲时间到达 200 ms 时，H_2O 分布基本均匀。对比图 4(c)与图 5(c)，不难看出，当脉冲时间同为 150 ms 时，H_2O 和 $Mg(Cp)_2$ 的分布差别却很大，H_2O 比 $Mg(Cp)_2$ 更快充满整个反应腔室。这是因为 ALD 法制备薄膜时，同等反应条件下，选用不同的前驱体材料，其饱和蒸气压不同。在相同温度下，H_2O 的饱和蒸气压相比于 $Mg(Cp)_2$ 的更大。例如在 60 ℃时，H_2O 的饱和蒸气压为 19.9 kPa，$Mg(Cp)_2$ 的饱和蒸气压为 100 Pa。可见，在同等反应条件下，H_2O 相比 $Mg(Cp)_2$ 进入反应腔室的气体分子数更多。

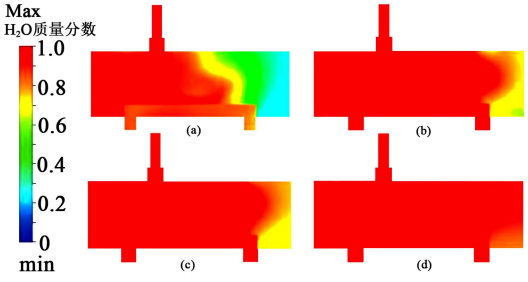


图 5 ALD 过程中不同脉冲时间下的 H_2O 分布。(a)50 ms；(b)100 ms；(c)150 ms；(d)200 ms

3.3 温度的影响

本节选择对反应腔室内的温度作为研究对象。通过 3.1 节和 3.2 节的模拟可知，将反应腔室内压强设置为 40 Pa，脉冲时间设为 50 ms 时可以明显看出温度变化对前驱体分布的影响。由于 MgO 薄膜的 ALD 温度窗口[20]在 473～573 K，因此选取 473，523，573 K 三个温度进行模拟。这样可以避免

ALD 温度过低时，薄膜的生长速率缓慢，或 ALD 温度过高时，可能会导致前驱体源的热分解和化学解吸附。从雷诺数的计算公式可知，以上的温度参数条件(473～573 K)的流体状态均为层流状态。

图 6 为相同脉冲时间与压强，在不同温度下的一系列模拟结果。由图 6 可以看出，温度越高，前驱体的扩散明显更强。这是因为温度越高，热运动就越剧烈，反应腔室内气体分子扩散运动越快。这一点从公式(9)中也能看出。公式(9)中扩散系数 D 随气体温度的升高而加大。这可以用气体的分子运动论来解释。随着气体温度升高，气体分子的平均运动动能增大，故扩散加快。

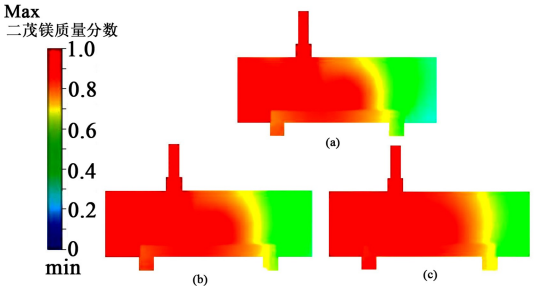


图 6　ALD 过程中不同温度下的 $Mg(Cp)_2$ 分布。(a)473 K；(b)523 K；(c)573 K

此外分子间的作用力不再那么明显，即范德华力减小。范德华力可以分为三种作用力：诱导力、色散力和取向力。其中诱导力和色散力与温度无关，取向力与绝对温度成反比。这一因素在前驱体为 H_2O 时会更明显，因为 H_2O 的偶极矩很大，这时范德华力中的取向力是主要的作用力，如公式(10)(取向力公式)所示。

$$E_0 = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTr^6}\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \tag{10}$$

式中，μ_1，μ_2 为两个极性分子的偶极矩，r 为分子质心间的距离，k 为 Boltzmann 常数，T 为热力学温度，ε_0 真空介电常量，负值表示能量降低。从公式(10)可以看出，温度越高，取向力就越弱，$Mg(Cp)_2$ 的扩散明显更强。

4　结论

本文根据计算流体力学基本理论和有限体积法，利用 Fluent 模拟软件建立 ALD 反应腔室三维模型，并模拟分析了 ALD 过程中压强、前驱体脉冲时间、温度等工艺参数对前驱体分布的影响。模拟结果表明：(1)随着压强不断增大，前驱体在反应腔室内的分布情况逐渐变得不均匀。较低的反应压强使得 $Mg(Cp)_2$ 前驱体分子的扩散系数较高，能更快且更均匀地分布在整个反应腔室之中。(2)前驱体脉冲时间越长，在反应腔室内的分布越均匀。在脉冲时间为 250 ms 条件下，$Mg(Cp)_2$ 在反应腔室内分布基本均匀，反应腔室内各部位的前驱体质量分数基本一致；在脉冲时间为 200 ms 条件下，H_2O 基本均匀分布在反应腔室内。(3)在 MgO 薄膜的 ALD 温度窗口内，反应腔室内温度越高，$Mg(Cp)_2$ 前驱体分子的扩散效应越强。

参考文献：

[1] Yan L，Lopez C M，Shrestha R P，et al. Magnesium oxide as a candidate high-κ gate dielectric[J]. Appl. Phys. Lett.，2006，88(14)：142901.

[2] Maclean S G，Duley W W. Photoluminescence from surface states in MgO and CaO powders[J]. J. of Physics & Chemistry of Solids，1984，45(2)：227-235.

[3] Boo J H，Yu K S，Koh W，et al. Preparation of MgO films on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Materials Lett.，1996，26(4/5)：233-236.

[4] Kohn A，Kovacs A，Uhrmann T，et al. Structural and electrical characterization of SiO_2/MgO (001) barriers on Si for a magnetic transistor[J]. Appl. Phys. Lett.，2009，95(4)：042506-1-042506-3.

[5] Yi W，Yu S，Lee W，et al. Secondary electron emission yields from MgO deposited on carbon nanotubes[J]. J. of Appl. Phys.，2001，89(7)：4091-4095.

[6] Lee J，Jeong T，Yu S G，et al. Thickness effect on secondary electron emission of MgO layers[J]. Appl. Surface Science，2001，174(1)：62-69.

[7] 王林生，周　健，文小强，等. PDP 与 LCD 两大平板显示技术探析[J]. 有色金属科学与工程，2007，21(4)：31-33.
Wang Linsheng，Zhou Jian，Wen Xiaoqiang，et al. Research on PDP and LCD panel display technology[J]. Nonferrous Metal Science and Engineering，2007，21(4)：31-33.

[8] 蔡秋萍，李　青，王志强，等. PDP 器件中 MgO 薄膜二次电子发射系数 γ 的研究[J]. 固体电子学研究与进展，2003(4)：416-420.
Cai Qiuping，Li Qing，Wang Zhiqiang，et al. Study on secondary electron emission coefficient γ of MgO Film in PDP device[J]. Research and Development of Solid State Electron.，2003(4)：416-420.

[9] Aboelfotoh M O，Park K C，Pliskin W A. Infrared and high-energy electron diffraction analyses of electron-beam-evaporated MgO films[J]. J. of Appl. Phys.，1977，48(7)：2910-2917.

[10] Yoon J G，Kim K. Growth of (111) oriented MgO film on Si substrate by the sol-gel method[J]. Appl. Phys. Lett.，

1995, 66(20): 2661-2663.

[11] Yadavalli S, Yang M H, Flynn C P. Low-temperature growth of MgO by molecular-beam epitaxy[J]. Phys. Rev. B: Condensed Matter, 1990, 41(11): 7961.

[12] Cao W, Wang B, Yang Y, et al. Secondary electron emission characteristics of the Al_2O_3/MgO double-layer structure prepared by atomic layer deposition [J]. Ceramics International, 2020, 47(7): 9866-9872.

[13] Lopez J, Márquez H, Borbón-Nuez H, et al. Non-quarter-wave dielectric mirror prepared by thermal atomic layer deposition [J]. Optics & Laser Technol., 2020, 127: 106143.

[14] Juppo M, Rahtu A, Ritala M. In situ mass spectrometry study on surface reactions in atomic layer deposition of TiN and Ti(Al)N thin films[J]. Chemistry of Materials, 2015, 14(1): 281-287.

[15] Leskel/U00E4 M, Ritala M. ALD precursor chemistry: Evolution and future challenges[J]. J. de Physique Archives, 1999: 837-852.

[16] 刘 斌. Fluent19.0 流体仿真从入门到精通[M]. 北京: 清华大学出版社, 2019.
Liu Bin. Fluent 19.0 Fluid Simulation from Introduction to Mastery[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2019.

[17] 丁 伟. ANSYS Fluent 流体计算从入门到精通[M]. 北京: 机械工业出版社, 2020.
Ding Wei. ANSYS Fluent Fluid Calculation from Entry-Level to Proficient[M]. Beijing: China Machine Press, 2020.

[18] Xiong S, Jia X, Mi K, et al. Upgrading polytetrafluoroethylene hollow-fiber membranes by CFD-optimized atomic layer deposition [J]. J. of Membrane Science, 2020, 617: 118610.

[19] 邓 章. 基于流体动力学的原子层沉积工艺优化与实验验证[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
Deng Zhang. Optimization and experimental verification of atomic layer deposition process based on fluid dynamics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.

[20] Putkonen M, Niinisto L, Sajavaara T. Enhanced growth rate in atomic layer epitaxy deposition of magnesium oxide thin films[J]. J. of Materials Chemistry, 2000, 10(8): 1857-1861.

作者简介:

雷星航(1997—),男,广东省肇庆市人,硕士研究生,主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件;

王国政(1977—),男,吉林省长春市人,博士,教授,主要研究方向为光电薄膜材料与成像器件。