材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.20241217002

钨薄膜原子层沉积腔室内前驱体分布模拟与实验研究

刘志远，王国政*，徐子皓，蒋恩桐，高管哗，杨继凯
（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 利用SolidWorks软件构建了原子层沉积反应腔室的三维模型，并利用ANSYS Fluent流体模块对乙硅烷（Si_2H_6）和六氟化钨（WF_6）两种前驱体在反应腔室内的分布特性进行了数值模拟分析。模拟结果表明，前驱体在腔室内的分布均匀性与脉冲时间、腔室压强及温度密切相关：脉冲时间越长、腔室压强越低、腔室温度越高，前驱体的分布均匀性越好。在优化条件下，即腔室温度为250 ℃，载气流量为20 sccm，乙硅烷和六氟化钨的腔室压强分别为20和15 Pa，脉冲时间分别为30和35 ms，两种前驱体在腔室内的质量分数分布达到一致，实现了均匀分布。基于模拟数据，在玻璃衬底上成功制备出钨薄膜，并通过原子力显微镜和扫描电子显微镜对薄膜进行了表征。结果表明，所制备的薄膜具有较低的表面粗糙度和良好的厚度均匀性，验证了模拟结果的可靠性。

关键词： 原子层沉积；前驱体分布；钨薄膜
中图分类号： TN304.055　**文章编号：** 1001－5868(2025)01－0063－07

Simulation and Experimental Study on Precursor Distribution in Tungsten Thin Film Atomic Layer Deposition Chamber

LIU Zhiyuan, WANG Guozheng, XU Zihao, JIANG Entong, GAO Guanhua, YANG Jikai
(**College of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN**)

Abstract: In this study, a three-dimensional model of an atomic layer deposition reaction chamber was established using SolidWorks software. The ANSYS Fluent fluid module was used to simulate and analyze the distribution of two precursors, Si_2H_6 and WF_6, in the reaction chamber. The simulation results indicate that the longer the pulse time, the lower is the chamber pressure, and the higher the chamber temperature, the easier it is for the precursor to achieve a uniform distribution. At a chamber temperature of 250 ℃, a carrier gas flow rate of 20 sccm, chamber pressures of 20 Pa and 15 Pa for Si_2H_6 and WF_6, respectively, and pulse times of 30 ms and 35 ms, were achieved. The mass fraction of the precursor was found to be consistent across all regions of the chamber, achieving uniform distribution. Based on simulation data, a tungsten film was prepared on a glass substrate. Through characterization using atomic force microscopy and scanning electron microscopy, the film was found to have a low surface roughness and good thickness uniformity.

Key words: atomic layer deposition; precursor distribution; tungsten film

收稿日期：2024－12－17.
*通信作者：王国政

0 引言

原子层沉积技术(Atomic Layer Deposition, ALD)属于特殊的化学气相淀积,以交替脉冲的方式将前驱体送入反应腔室内,前驱体在衬底表面上发生自限性反应,在纳米或亚纳米尺度上精确控制薄膜的厚度和化学组成[1]。ALD具有以下优势:(1)厚度和成分控制精确;(2)低缺陷密度和高薄膜质量,生成的薄膜通常无针孔、密度高且纯度高;(3)具有高度保形性和优异的台阶覆盖率,能够在高长径比的衬底上均匀生长[2]。

原子层沉积钨薄膜(ALD-W)应用广泛,例如硅基半导体器件中的接触材料、扩散阻挡层、填充高长径比结构和抗反射涂层[3]。此外ALD-W/Al_2O_3复合薄膜因其电学性能稳定、电阻率可控,是制备微通道板导电层的理想材料[4]。在ALD-W过程中,使用氮气作为载气[5],先后引入乙硅烷(Si_2H_6)和六氟化钨(WF_6)前驱体。

ALD制备薄膜中前驱体在腔室内均匀分布是制备高质量薄膜的前提条件,但有关前驱体在腔室内分布的报道很少[6]。本文模拟了前驱体在腔室内随压强、时间和温度变化的分布情况,得出制备钨薄膜的相关工艺参数,以此指导实验,成功制备出均匀的钨薄膜,并使用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)和扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对其进行表征。该研究为ALD工艺制备高质量薄膜提供有效的技术参考,有助于优化工艺参数。

1 流体方程和仿真方法

1.1 流体方程

前驱体的运动符合质量守恒定律和动量守恒定律。质量守恒定律计算式为[3]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\nabla\left(\rho \boldsymbol{u}_i\right)=S_{\mathrm{m}} \tag{1}$$

式中,t为时间;ρ为前驱体密度;S_{m}定义为源项,表示此时进入反应腔室内前驱体和载气的质量;$\boldsymbol{u}_i$为i方向上流动的速度矢量。该公式的物理意义为:t时间内流体增加的质量和t时间内流入该流体的静质量相等。本工作中将前驱体和载气视为不可压缩流体,适用该公式。

前驱体的运动同样遵循动量守恒定律,该定律表示在该系统中流体的动量对时间的变化率等于外界作用在该流体上各种力的叠加。动量守恒定律是牛顿第二定律在流体力学中的应用,由此得出定律的一般形式为:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \boldsymbol{u}_i\right)+\nabla\left(\rho \boldsymbol{u}_i \boldsymbol{u}_j\right)=-\nabla p \cdot \vec{i}+\nabla \boldsymbol{\tau}_{ij}+\rho \boldsymbol{g}_i+\boldsymbol{F}_i \tag{2}$$

式中,p为静态压强;$\boldsymbol{\tau}_{ij}$为应力张量;$\boldsymbol{g}_i$为流体内部在$\vec{i}$方向上所受力;$\boldsymbol{F}_i$为$\vec{i}$方向上外部体积力,在本工作中指真空泵对腔室内前驱体的压力。

前驱体进入腔室的流体状态主要分湍流和层流,在模拟工作中需要通过雷诺数Re确定其流体状态。雷诺数Re的定义式为:

$$Re=\frac{\mu L \rho}{\eta} \tag{3}$$

式中,μ为流体流速,L为特征长度,ρ为对应前驱体的密度,η为流体的黏度。根据本实验的气体质量流、管路截面积和压力值可以计算出气体的流速,计算公式为:

$$\mu=\frac{T}{273} \cdot \frac{1.103 \times 10^2}{60 p} \cdot \frac{f}{A} \tag{4}$$

式中,T是热力学温度,p为压强,f为前驱体的流量,A是流过端面的截面积。本实验基本参数设定压强为15~80 Pa,气体流量为20 sccm,反应腔室温度为523 K。根据公式(4)计算出气体流速为1.25~5 m/s,将μ值代入公式(3)中,计算出Re的区间值为2.02~8.07(远小于临界数值),因此得出前驱体在腔室内的运动状态为层流。

1.2 有限体积法

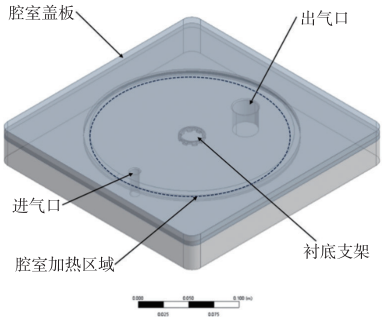
有限体积法(Finite Volume Method, FVM)是一种广泛应用于计算流体力学(CFD)和传热传质等领域的数值方法[7]。它通过将计算区域离散为有限数量的控制体积,然后在每个控制体积上对守恒方程积分,从而求解偏微分方程。

当使用有限体积法求解时,首先进行区域离散化,将计算区域划分为有限数量的网格单元,每个单元设置一个中心节点,在每个控制体积上对守恒方程进行积分,将体积积分通过高斯散度定理转化成面积积分;再计算通过控制体积边界的通量,将积分后的方程转化为代数方程组,通过迭代法求解;最后对求解结果进行可视化或进一步分析有限体积。有限体积法是一种高效、灵活的数值方法,特别适合求解流体力学问题。

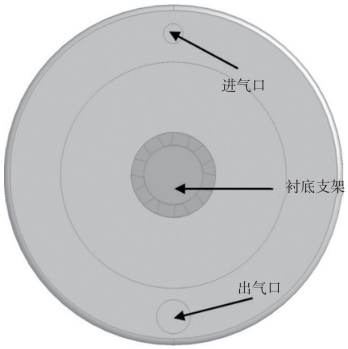
2　仿真模拟

2.1　腔室模型建立

使用 SolidWorks 建立了 ALD 反应腔室的三维模型，如图 1 所示。图 1(a)描绘了 ALD 反应腔室的基本构造，图 1(b)、(c)和(d)分别为 ALD 反应腔室的俯视图、左视图和主视图。



(a) 反应腔室三维模型



(b) 腔室俯视图



(c) 腔室左视图



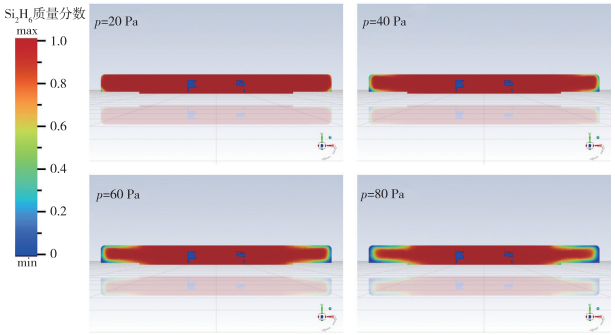
(d) 腔室主视图

图 1　反应腔室模型视图

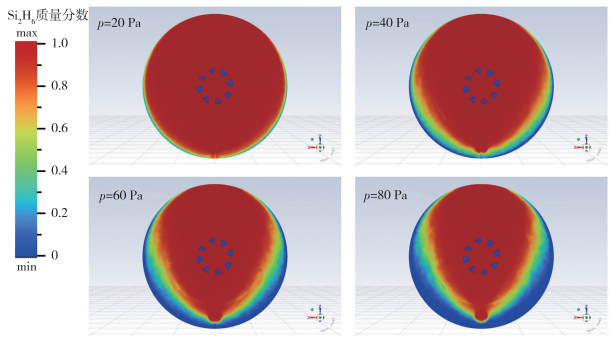
网格划分采用 ANSYS 软件库中的 Meshing Mode，该软件具有灵活的网格划分法，适用于各种复杂的几何模型。模拟过程中，先设置好 Si_2H_6 和 WF_6 的气体密度、粘性系数、摩尔质量等参数，调节腔室压强模拟真空泵的作用，前驱体从进气口输送到反应腔内部，腔室内装有衬底支架，有利于沉积薄膜和气体流通，经过一段时间的运输，从出气口排出。在进行求解计算时，进气口的边界条件为质量流量入口，排气口设成压力出口，同时选用压力基模型求解器，ALD 反应腔室内壁设置为无质量流量且无滑移。为了确保模拟的计算精度和准确性，使用二阶数值方法进行仿真工作。

2.2　不同腔室压强下前驱体的分布模拟

在原子层沉积过程中，腔室压强是至关重要的参数之一，其大小影响着前驱体进入腔室的速率和前驱体的分布情况。因此，实验首先选择压强作为研究变量，设置压强区间为 15～80 Pa，前驱体脉冲时间为 30 ms，腔室温度为 250 ℃，气体流量为 20 sccm，不同压强下 Si_2H_6 和 WF_6 在腔室内的分布情况如图 2 和 3 所示。图 2(a)和图 3(a)表示以支架为中心的主视切面图，显示前驱体在腔室内的纵向分布，图 2(b)和图 3(b)表示以支架为中心的俯视切面图，展示衬底表面位置对应的横向分布情况，左侧颜色条表示前驱体的质量分数。

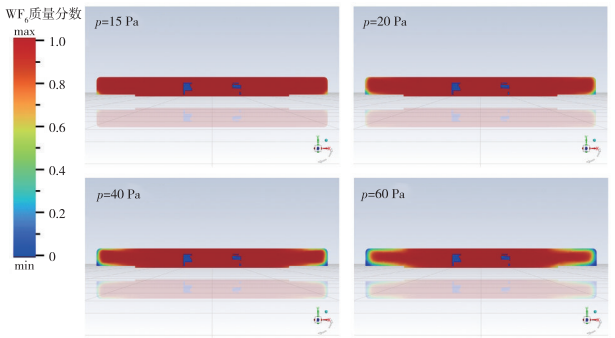


(a) 主视截面图

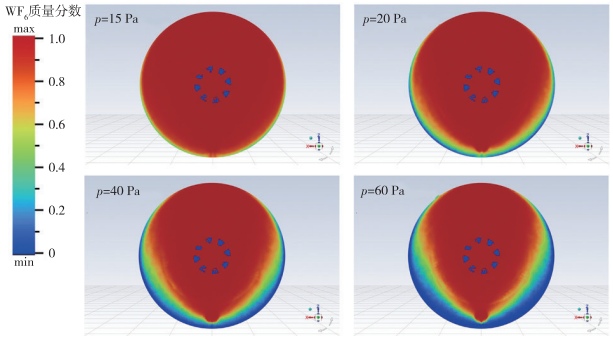


(b) 俯视截面图

图 2　不同腔室压强下 Si_2H_6 的分布情况



(a) 主视截面图



（b）俯视截面图

图3 不同腔室压强下WF_6的分布情况

从模拟结果可以看出，压强越低，Si_2H_6和WF_6在ALD反应腔室内的分布越均匀，这是由于压强越小，扩散系数D越大，前驱体的扩散速率越快。忽略分子间的碰撞和相互作用，其扩散系数计算式为：

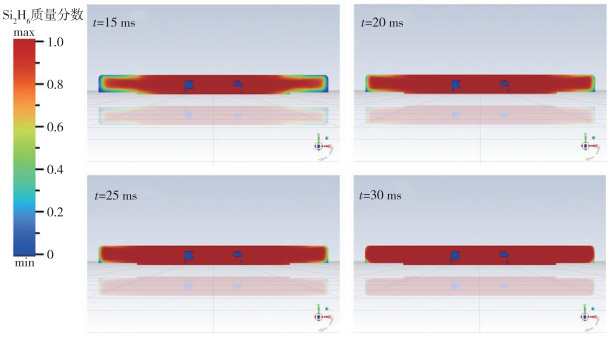
$$D=\frac{4}{3\pi}\frac{(kT)^{3/2}}{p\sigma^2}\sqrt{\frac{2N_A}{M}} \tag{5}$$

式中，k为玻尔兹曼常数，T为温度，p为压强，M为摩尔质量，σ为气体分子的特征尺寸，N_A为阿伏伽德罗常数[8]。当腔室压强超过40 Pa时，前驱体扩散系数较小，分布不均匀，不利于沉积高质量钨薄膜。WF_6的摩尔质量和特征尺寸分别为297.84 g/mol和4.5 Å，Si_2H_6的摩尔质量和特征尺寸分别为62.24 g/mol和6 Å。根据公式(1)可知，在相同温度和压强下Si_2H_6的扩散系数高于WF_6，这表明，相同条件下Si_2H_6的分布更均匀，当腔室压强降低到15 Pa时，WF_6在腔室内各角落的质量分数一致，实现了均匀分布。

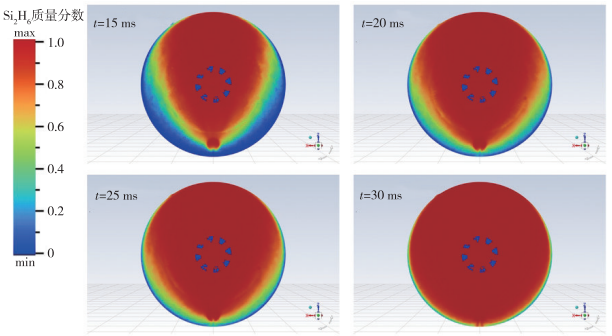
2.3 不同脉冲时间下前驱体的分布模拟

由2.2节的模拟结果可知，较低的腔室压强能提高气体分子的扩散系数，有利于前驱体在腔室内的均匀分布，促进前驱体在衬底表面的附着和制备高质量薄膜。为模拟Si_2H_6和WF_6在不同脉冲时间下的分布情况，设置腔室温度为250 ℃，载气流量为20 sccm，腔室压强为20 Pa，Si_2H_6和WF_6脉冲时间15～35 ms。Si_2H_6和WF_6在不同脉冲时间下的分布情况如图4和5所示。

从图中可以看出，当脉冲时间较短时，腔室内不同位置的气体质量分数差异较大，前驱体主要分布在进气端，腔室边缘处和出气端分布较差。随着脉冲时间的增加，腔室内前驱体分子数增多，前驱体在反应室内进一步扩散，分布越来越均匀。当脉冲时间为30 ms时，Si_2H_6在腔室内的质量分数基本保持一致，而WF_6需要将脉冲时间增加到35 ms。

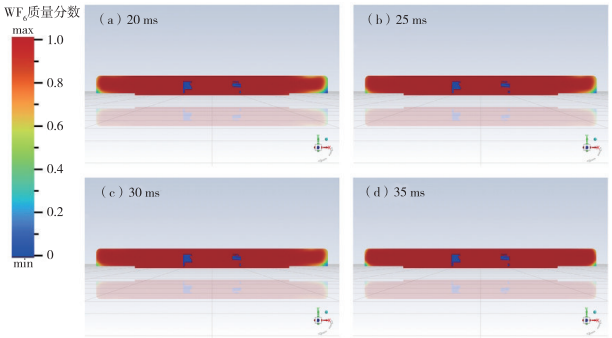


（a）主视截面图

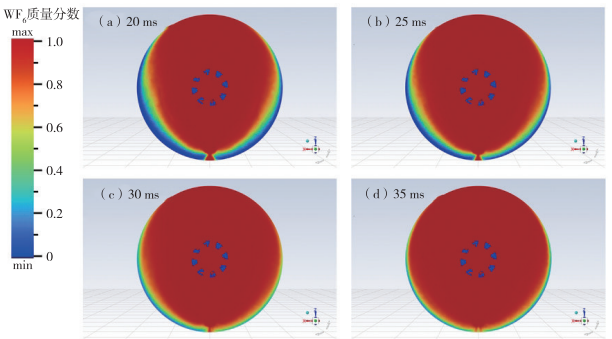


（b）俯视截面图

图4 不同脉冲时间下Si_2H_6的分布情况



（a）主视截面图

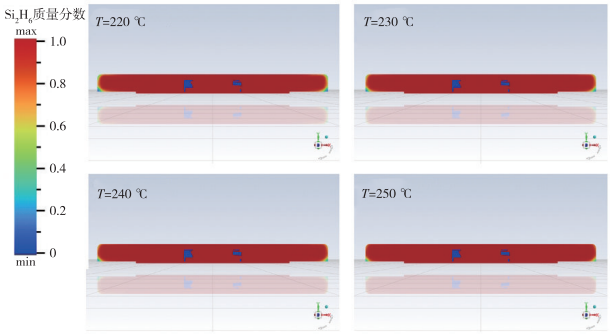


（b）俯视截面图

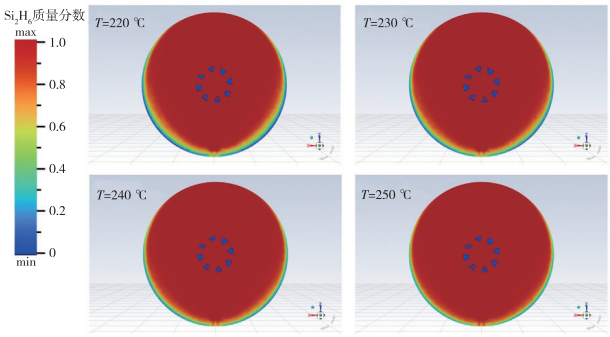
图5 不同脉冲时间下WF_6的分布情况

2.4　不同腔室温度下前驱体的分布模拟

腔室温度是ALD的重要参数，对薄膜的生长速率、均匀性、结晶性和化学组成等有显著影响[9]。在较低温度下，前驱体的扩散和反应速率较慢，导致薄膜生长速率低、厚度不均匀以及产生表面缺陷，在较高温度下，会导致薄膜分解和脱附。ALD-W的窗口温度在220～350 ℃范围内[10]，接下来将模拟不同腔室温度下前驱体Si_2H_6和WF_6在腔室内的分布情况。设置载气流量20 sccm，腔室压强为20 Pa，Si_2H_6和WF_6的脉冲时间分别为30和35 ms，腔室温度分别为220，230，240和250 ℃，Si_2H_6和WF_6在不同腔室温度下的分布情况如图6和7所示。

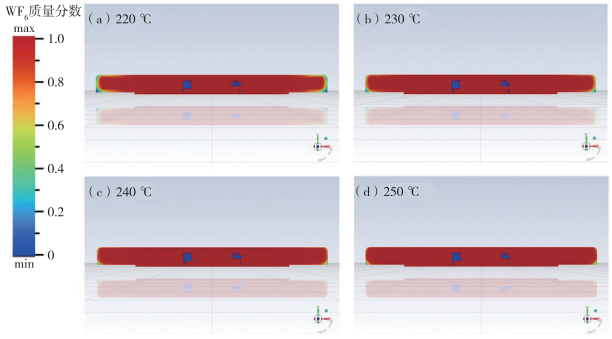


（a）主视截面图

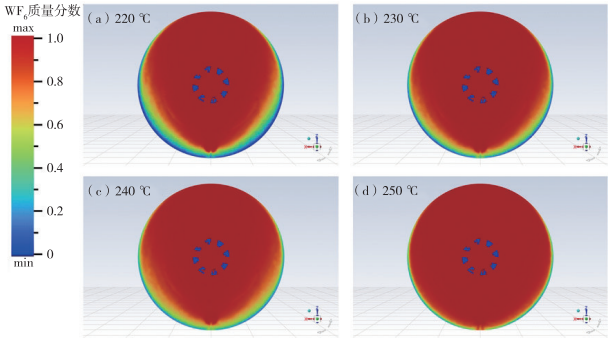


（b）俯视截面图

图6　不同腔室温度下Si_2H_6的分布情况



（a）主视截面图



（b）俯视截面图

图7　不同腔室温度下WF_6的分布情况

从模拟结果可以观察到，随着腔室温度的升高，前驱体在腔室内的扩散效率逐渐提升，分布均匀性得到改善。这一现象归因于温度升高导致分子热运动加剧，前驱体分子的平均动能增大，从而提高了其传输速率。当腔室温度达到250 ℃时，Si_2H_6和WF_6在腔室内实现了均匀分布。

3　实验

3.1　衬底预处理

羟基化是常见的衬底预处理技术，处理后的衬底表面存在一层致密的—OH基团，能够改善材料表面的活性，提供更多的吸附位点，有利于Si_2H_6前驱体的附着。本实验采用湿法羟基化，利用溶液将羟基官能团引入化合物或材料的分子结构中，该方法适用于玻璃和许多有机化合物[11-12]。衬底选用玻璃（尺寸为2 cm×4 cm），羟基化溶液选用浓硫酸（98 wt%）和过氧化氢溶液（30 wt%）以3∶1体积混合调配而成的食人鱼溶液[13]。

3.2　钨薄膜制备

根据模拟结果，并结合实验设备情况，设计了制备ALD-W薄膜时两种前驱体达到均匀分布的工艺参数：腔室压强为20 Pa，腔室温度为250 ℃，Si_2H_6和WF_6的脉冲时间分别为30和35 ms。在腔室内放置四个经过羟基化处理后的玻璃衬底，其摆放位置如图8所示。整个制备过程共进行50次循环。

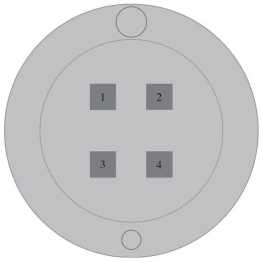


图8　腔室内衬底摆放位置

3.3 样品表征

AFM是一种高分辨率的表面分析仪器，能在纳米尺度上观察样品的表面形貌和物理特性，通过探测探针与样品表面之间的相互作用力来生成图像。使用型号为AFM-5100N的原子力显微镜采用轻敲模式对实验样品进行表征，表面形貌如图9所示。

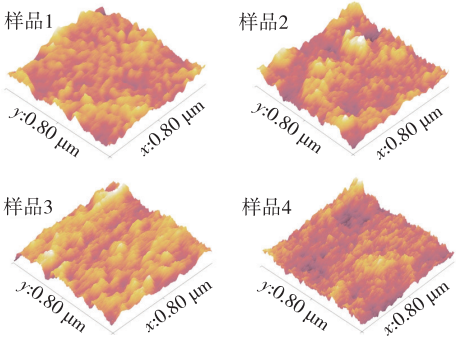


图9 钨薄膜AFM表面形貌

样品表面粗糙度分别为：$R_a(1)=1.21$ nm，$R_a(2)=1.26$ nm，$R_a(3)=1.12$ nm，$R_a(4)=1.28$ nm，这表明在此工艺参数下制备的钨薄膜，在腔室内各位置处的表面粗糙度差异较小。下面测量薄膜的厚度均匀性，图10为样品的截面SEM图。

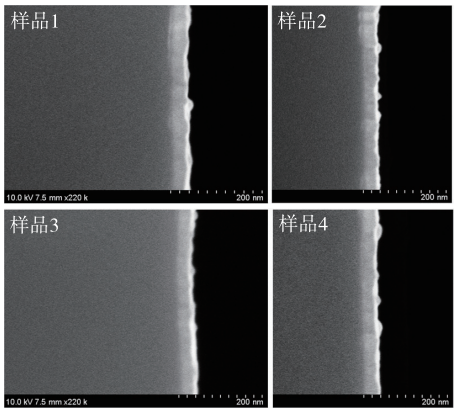


图10 钨薄膜截面SEM图

从图中可以看出，钨薄膜表面仅存在个别突起，薄膜整体厚度均匀，且样品之间的差异较小。经过50个循环的制备实验，薄膜厚度基本控制在40 nm，此工艺参数下ALD-W薄膜的生长速率为8 Å/cycle。

4 结论

本文借助ANSYS Fluent模拟软件对ALD过程中前驱体的分布进行模拟，结果表明，较低的腔室压强、较长的脉冲时间以及较高的腔室温度有利于前驱体在腔室内实现均匀分布。当腔室温度为250 ℃、腔室压强为20 Pa(Si_2H_6)和15 Pa(WF_6)、脉冲时间为30 ms(Si_2H_6)和35 ms(WF_6)时，两种前驱体在腔室内各位置的质量分数相等，达到均匀分布。

基于模拟数据并结合实验设备情况，设计并制备了50个循环的ALD-W薄膜，使用AFM和SEM对薄膜进行表征。结果表明样品表面粗糙度接近，均控制在1.28 nm以下，且膜厚在40 nm左右，厚度均匀。这说明针对前驱体在腔室内分布所开展的模拟工作，为ALD工艺制备高质量薄膜提供了有效的理论指导和技术支持，有助于优化工艺参数。

参考文献：

[1] Mane A U, Elam J W. Atomic layer deposition of W:Al_2O_3 nanocomposite films with tunable resistivity [J]. Chemical Vapor Deposition, 2013, 19(4/6): 186-193.

[2] Muñoz-Rojas D, MacManus-Driscoll J. Spatial atmospheric atomic layer deposition: A new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics [J]. Materials Horizons, 2014, 1(3): 314-320.

[3] Xiong S, Jia X, Mi K, et al. Upgrading polytetrafluoroethylene hollow-fiber membranes by CFD-optimized atomic layer deposition [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 617: 118610.

[4] 郭俊江，朱香平，许彦涛，等. 原子层沉积微通道板的研究进展[J]. 材料导报，2020，34(3)：86-95.
Guo Junjiang, Zhu Xiangping, Xu Yantao, et al. Research progress of atomic layer deposited micro-channel plate [J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 86-95.

[5] Klaus J W, Ferro S J, George S M. Atomic layer deposition of tungsten using sequential surface chemistry with a sacrificial stripping reaction [J]. Thin Solid Films, 2000, 360(1/2): 145-153.

[6] 雷星航，王国政，杨继凯. 原子层沉积过程中腔室内前驱体分布的模拟研究[J]. 半导体光电，2023，44(1)：81-86.
Lei Xinghang, Wang Guozheng, Yang Jikai. Simulation of precursor distribution in chamber during atomic layer deposition [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2023, 44(1): 81-86.

[7] Wan Y, Wu N, Chen Q, et al. Coupled thermal-hydrodynamic-mechanical-chemical numerical simulation for gas production from hydrate-bearing sediments based on hybrid finite volume and finite element method [J]. Computers and Geotechnics, 2022, 145: 104692.

[8] Cussler E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems [M]. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

[9] Mione M A, Engeln R, Vandalon V, et al. Infrared and

optical emission spectroscopy study of atmospheric pressure plasma-enhanced spatial ALD of Al_2O_3[J]. Applied Physics Letters, 2019, 115(8): 083101.

[10] Puurunen R L, Ritala M, et al. Atomic layer deposition of tungsten using WF_6 and Si_2H_6 [J]. Journal of Applied Physics, 92(10): 6021-6028.

[11] Chao J, Li Z, Li J, et al. Hybridization chain reaction amplification for highly sensitive fluorescence detection of DNA with dextran coated microarrays[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 81: 92-96.

[12] Zeng S, Reyes C, Liu J, et al. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications[J]. Polymer, 2014, 55(25): 6519-6528.

[13] 刘菊耀，王国政，王　蓟. 微通道板表面羟基化工艺研究[J]. 半导体光电，2022，43(2)：353-357.
Liu Juyao, Wang Guozheng, Wang Ji. Research on hydroxylation process of microchannel plate [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2022, 43(2): 353-357.

作者简介：

刘志远(2000—)，男，吉林省四平市人，硕士研究生，研究方向为光电薄膜材料与成像器件；

王国政(1977—)，男，吉林省舒兰市人，博士，硕士生导师，研究方向为光电薄膜材料与成像器件。