等离子体辅助原子层沉积过渡金属及其碳化物

国政, 王新炜*

北京大学深圳研究生院, 新材料学院, 深圳 518055

* E-mail: wangxw@pkusz.edu.cn

收稿日期: 2020-08-17; 接受日期: 2020-10-20; 网络版发表日期: 2021-02-02

国家自然科学基金(批准号: 51672011, 51961165105)资助项目

摘要 过渡金属及其碳化物薄膜现已广泛应用于微电子、能源及催化等领域. 等离子体辅助原子层沉积能够产生高活性的反应粒子, 具有沉积温度低、反应充分等特点, 能在复杂3D结构基底上制备连续、保形的高质量过渡金属及其碳化物薄膜. 本文首先介绍了等离子体辅助原子层沉积技术的基本原理, 然后综述了当前等离子体辅助原子层沉积制备金属及其碳化物的研究进展, 重点论述了等离子体辅助原子层沉积在降低沉积温度、缩短成核周期、增强反应活性、提高薄膜沉积速率及纯度等方面的优势, 最后对该技术未来的发展进行了展望.

关键词 原子层沉积, 等离子体辅助, 薄膜, 过渡金属, 碳化物

1 引言

过渡金属及其碳化物具有独特的物理化学性质, 在微电子^[1]、能源及催化^[2]等领域具有重要的应用. 随着应用领域的发展, 在复杂3D微结构基底上可控制备超薄过渡金属及其碳化物薄膜受到越来越多的关注. 相比于物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)制备技术, 原子层沉积^[3](ALD)技术所得的薄膜具有保形性高、厚度埃级可控等特点, 是精确制备纳米薄膜材料的一种重要新兴技术.

在传统的热原子层沉积(T-ALD)中, 若前驱体反应活性不足则会导致反应过程不充分, 影响薄膜质量, 而较高的沉积温度往往对过渡金属及其碳化物薄膜的电学性质产生不良影响. 与T-ALD不同, 等离子体辅助原子层沉积^[4](P-ALD)使用高活性的反应粒子, 具有沉

积温度低、反应充分等特点, 近年来在制备高质量过渡金属及其碳化物薄膜领域受到了广泛的关注.

鉴于P-ALD在过渡金属及其碳化物制备方法上的重要应用前景, 有必要对目前P-ALD在过渡金属及其碳化物方面的研究进展进行综述. 本文首先介绍了P-ALD的基本原理, 然后详细论述了P-ALD在制备过渡金属及其碳化物方面的重要优势, 最后对该领域未来的研究方向进行了展望.

2 P-ALD原理与过程

ALD是基于表面自限性饱和化学吸附反应原理进行薄膜沉积, 在提供足够的反应能量后, 激活前驱体和基底表面单层活性位点之间的化学反应, 实现自限性生长. T-ALD中共反应前驱体的表面化学反应通过加

引用格式: 国政, 王新炜. 等离子体辅助原子层沉积过渡金属及其碳化物. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 637–647

Guo Z, Wang X W. Plasma-assisted atomic layer deposition of transition metals and their carbides (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 637–647, doi: 10.1360/SST-2020-0342

热来实现, 而P-ALD是在T-ALD基础上引入等离子体, 作用于共反应前驱体, 使得共反应前驱体的反应活性对基底温度的依赖性显著降低^[5]。图1所示为典型的P-ALD反应过程示意图, 具体的沉积过程如下:

- (1) 前驱体分子(通常为金属有机化合物)与基底表面的活性位点进行饱和化学吸附反应;
- (2) 惰性气体将多余的前驱体和反应副产物清除干净;
- (3) 等离子体环境下产生的活性粒子与基底表面的反应物进行反应;
- (4) 惰性气体将多余的反应粒子和反应副产物清除干净。

经过一个P-ALD沉积周期, 基底表面会得到原子级厚度的薄膜材料, 通过控制沉积周期数, 进而可以控制薄膜厚度。与T-ALD相比, P-ALD通过引入等离子体, 使得沉积反应更容易进行, 从而带来许多优势^[4], 包括显著降低沉积温度, 提高薄膜生长速率, 改善薄膜质量, 反应充分等。这些沉积特点使得P-ALD受到越来越多的关注, 为ALD在材料制备方法上带来新的突破。

P-ALD等离子体中主要存在的活性粒子为共反应前驱体解离产生的自由基、离子、光子和电子等^[6]。其中, 自由基通常被认为是参与表面化学反应的关键活性粒子。但是自由基容易发生复合, 这对高深宽比结构基底的保形沉积带来了挑战^[7], 而通过对等离子体参数(功率、气压等)的调节, 可以改善保形沉积问题^[8]。离子具有较高的能量, 对薄膜及基底具有改性的

作用, 例如刻蚀会对器件性能产生不良影响, 基于离子带电的特点, 通过对基底施加可调节的偏压能够降低离子的影响。除了活性粒子参与的化学反应过程外, 等离子体中还会发生再沉积反应过程^[9]。例如未脱附的副产物在等离子体作用下发生解离, 进而与薄膜发生反应, 该过程可能会导致薄膜中引入碳杂质或发生碳化。

3 P-ALD过渡金属及其碳化物

P-ALD目前已制备的过渡金属及其碳化物如图2所示, 主要包括元素周期表第VIII族和第IB族中元素以及钛、钽元素的金属及其碳化物。其中, P-ALD制备的铜主要用于铜互连工艺中的铜籽晶层; P-ALD制备的钛、钽、钨和钼及其碳化物主要用于铜互连工艺中的扩散阻挡和黏附层材料; P-ALD制备的铁、钴、镍及它们的碳化物主要用于薄膜晶体管、电催化等领域; P-ALD制备的铂、钯、金和银主要用于气体传感、等离子体激元器件等领域。本文将针对以上4类材料, 综述P-ALD沉积过渡金属及其碳化物的进展。

3.1 铜

ALD沉积的铜薄膜主要用于制备铜互连工艺中的铜籽晶层。铜籽晶层应具有连续、平滑的表面且电阻率低, 并能保形、均匀地沉积在沟槽内。特别地, 铜薄膜在氧化硅表面的黏附能力较弱, 遇热容易发生团聚形成大颗粒, 导致电阻增大, 因此铜薄膜的理想沉积温度应低于100℃^[10], 以抑制热团聚现象的发生。在使用相同前驱体的情况下, P-ALD与T-ALD相比, 能显著降低薄

图1 (网络版彩图) 一个P-ALD沉积周期过程示意图
Figure 1 (Color online) Schematic diagram of one cycle of P-ALD.

金属					金属碳化物				
IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

图2 (网络版彩图) P-ALD目前已制备的过渡金属及其碳化物

Figure 2 (Color online) Transition metals and carbides that can be made by P-ALD.

膜的沉积温度. 以使用N,N'-二仲丁基乙脒基铜(I) [Cu(amd)]前驱体和氢气反应气为例, T-ALD^[11]的沉积温度至少为160℃, 薄膜呈大颗粒状, 40 nm厚度的薄膜仍不导电; 而P-ALD^[12]在50℃下就能得到连续平整的铜薄膜, 15 nm厚度的铜薄膜具有较小(~20 μΩ cm)的电阻率, 且薄膜能够高度保形地沉积在10:1高深宽比的沟槽样品内(图3). 由此可以看出等离子体辅助对于低温ALD沉积铜薄膜的重要性.

类似地, 通过使用H₂等离子体辅助沉积铜薄膜的P-ALD方法如表1所列, 所有这些P-ALD方法制得的铜薄膜都具有良好的电阻率. 但另一方面, 这些方法的沉积温度不尽相同, 这主要是因为它们所使用的铜前驱体具有不同的表面化学反应活性, 因此研究各类前驱

图3 P-ALD在50℃下沉积的铜薄膜. (a) 沟槽内的截面SEM图; (b) 铜薄膜的电阻率随薄膜厚度变化的关系^[12]

Figure 3 Cu film deposited at 50℃ by P-ALD. (a) Cross-sectional SEM image of trench; (b) Cu Film resistivity as a function of the film thickness^[12].

表1 H₂等离子体P-ALD沉积铜薄膜的制备条件及其电阻率

Table 1 Deposition conditions and resistivities of Cu films deposited by P-ALD with H₂ plasma

Cu precursor	Temperature (°C)	Substrate	Resistivity (μΩ cm) @Thickness (nm)
Cu(tmbd) ₂	90~250	SiO ₂	— ^[13]
Cu(acac) ₂	140	SiO ₂	15 @ 25 ^[14]
Cu(acac) ₂	85~135	SiO ₂	7.2 @ 30 ^[15]
(hfac)Cu(VTMOs)	200	TiN	2 @ 40 ^[16]
MABOC	150	Ta	5.2 @ 10 ^[17]
AbaCus	60	SiO ₂	~75 @ 20 ^[18]
NHC-Cu(N(SiMe ₃) ₂)	225	SiO ₂	11.23 @ 35 ^[19]
CTA-1	30	Pd	30.7 @ 5 ^[20]
Cu(amd)	50	SiO ₂	8 @ 20 ^[12]

体分子在表面发生的化学反应机理对于P-ALD方法的研发具有重要的意义. 例如, Ma等人^[21]通过原位X射线光电子能谱(XPS)研究(图4(a), (b)), 发现脒基铜前驱体在远低于室温下(200 K)即可在基底表面发生化学吸附, 说明该类前驱体分子低温下具有非常高的表面化学反应活性. 在此基础上, 本文作者及合作者^[12]使用类似的一种Cu(amd)前驱体, 通过P-ALD方法在50℃沉积得到了高质量的铜薄膜, 并进一步使用原位石英晶体微天平(QCM)技术研究了Cu(amd)在P-ALD中的表面化学反应过程(图4(c)), 提出了图4(d)所示的反应机理. Cu(amd)吸附到金属铜基底表面后, amd配体结构发生断裂, 形成异丙基等基团吸附在基底表面, 在H₂等离子体中的H自由基作用下, 所吸附的有机表面基团被氢化并脱离基底. 这一结果体现了前驱体表面反应机理研究对P-ALD方法研发的重要意义.

3.2 钛、铌、钽和钼及其碳化物

P-ALD制备的金属钛、铌、钽和钼及其碳化物主要用于铜互连工艺的扩散阻挡及黏附层材料. 扩散阻挡及黏附层的理想厚度在2 nm以下^[22], 这对薄膜初始成核生长提出了较高要求. 得益于等离子体的活性粒子能够产生并增加初始基底表面活性位点及数量, 相比T-ALD, P-ALD能有效改善初始生长的成核延迟问题. 以沉积制备钽金属为例^[23], T-ALD初始周期基底表面上的成核位点少, 40个沉积周期后才能得到连续的钽薄膜且薄膜表面粗糙, 而P-ALD在10个周期后就已发生明显的薄膜沉积, 表面为密集的小颗粒, 薄膜连续且平整, 表明P-ALD制备方法能够形成较高的成核密度.

目前, P-ALD制备钛、铌、钽和钼及其碳化物方法如表2所示, 其中H₂和NH₃等离子体为常用的反应物. 这些不同制备方法对扩散阻挡及黏附层材料的成核过程会产生重要影响, 其影响因素包括前驱体的选择和等离子体气体组分等. 如制备钽薄膜时^[24], 使用MCPRu前驱体的成核周期短, 不同等离子体气体组分对钽薄膜成核周期影响较小, 而对于Ru(EtCp)₂前驱体, 使用N₂/NH₃组分的等离子体所需的成核周期却远大于使用N₂/H₂组分的等离子体.

另外, 对于P-ALD薄膜的初始成核及生长, 数学模型的建立能够为理解该过程的反应机理提供重要理论支持. Kim和Rossnagel^[25]基于QCM结果研究了钛原子

图 4 (网络版彩图) $[\text{Cu}(\text{sBu-Me-amd})]_2$ 在金属镍表面随温度升高的热化学过程: (a) TPD 数据结果; (b) 提出的反应机理^[21]. $[\text{Cu}(\text{iPr-Me-amd})]_2$ 和 H_2 等离子体 P-ALD 沉积铜薄膜: (c) QCM 数据结果; (d) 提出的反应过程^[12]

Figure 4 (Color online) Thermolysis of adsorbed $[\text{Cu}(\text{sBu-Me-amd})]_2$ on nickel surface: (a) TPD data and (b) proposed reaction mechanism^[21]. P-ALD of Cu from $[\text{Cu}(\text{iPr-Me-amd})]_2$ and H_2 plasma: (c) QCM data and (d) proposed reaction mechanism^[12].

表 2 P-ALD 沉积钛、钌、铱和钽及其碳化物的制备条件^{a)}

Table 2 Deposition conditions of Ti, Ru, Ir, Ta, and TaC_x films by P-ALD^{a)}

Material	Metal precursor	Plasma	Temperature (°C)	GPC* (Å/cycle)
Ti	TiCl_4	H_2	20~200	— ^[25]
Ru	$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$	NH_3	270	0.38 ^[27]
	$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$	NH_3	300	0.25 ^[28]
	$\text{Ru}(\text{Cp})_2$	NH_3	300	0.9 ^[29]
	$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$	NH_3	300	0.8 ^[29]
	$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$	NH_3	100~270	0.2 ^[30]
	IMBCHRu	N_2/H_2	270	0.57 ^[31]
	(MeCpPy)Ru	N_2/NH_3	330	0.38 ^[32]
	MCPRu	N_2/NH_3	330	0.38 ^[24]
		N_2/H_2	330	0.38 ^[24]
	$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$	N_2/NH_3	330	0.16 ^[24]
		N_2/H_2	330	0.16 ^[24]
	RuO_4	H_2	50~100	1.1 ^[33]
Ta	TaCl_5	H_2	25~300	0.08 ^[26]
TaC_x	$\text{Ta}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Cl}_2$	H_2	300	1.09 ^[34]
Ir	$\text{Ir}(\text{EtCp})(\text{COD})$	O_2	240~420	0.4 ^[35]
	$\text{Ir}(\text{EtCp})(\text{COD})$	NH_3	290	0.55 ^[36]
	$\text{Ir}(\text{EtCp})(\text{COD})$	H_2	240~420	0.6 ^[22]

的表面覆盖率随 H_2 等离子体辐照时间的变化关系, 通过 CI 消去反应动力学方程和 TiCl_4 吸附的动力学级数, 建立了薄膜线性生长动力学模型, 该生长动力学模型如下:

$$\text{growth rate} = N_{\text{sat}, \text{TiCl}_4} [1 - \exp(-k_{\text{ex}} t_{\text{exp}})]^m, \quad (1)$$

其中, $N_{\text{sat}, \text{TiCl}_4}$ 为 TiCl_4 分子表面饱和覆盖数值, k_{ex} 为消去反应动力学系数, t_{exp} 为原子氢辐照时间, m 为吸附动力学级数. 该生长动力学模型计算的钛原子表面覆盖率随等离子体辐照时间变化的一级吸附动力学理论结果能够很好地符合实验数值 ($m=1$), 表明 P-ALD 制备钛金属的生长速率由 CI 原子被 H 原子消去的速率决定. 另外, 该模型对 P-ALD 沉积金属钽的动力学生长过程同样适用^[26].

3.3 铁、钴和镍及其碳化物

使用 P-ALD 制备的铁、钴、镍金属及其碳化物在薄膜晶体管^[37]、接触电阻材料的制备及能源催化^[38]等领域有着重要的应用. 传统 T-ALD 制备铁、钴和镍及其碳化物方法的薄膜生长速率慢且多使用肼类和醇类化合物作为反应物^[39,40], 这些反应物反应活性差导致薄膜中容易引入杂质. 而 P-ALD 能够产生高活性的反应物种, 使得反应过程更彻底.

表3所列是目前金属钴和镍的P-ALD制备方法, 较高纯度的金属钴和镍薄膜能够通过不同的等离子体源制备. 而含氮的等离子体源(NH_3 或 N_2/H_2 混合)能够制备得到纯金属钴薄膜. 例如, Lee和Kim^[41]使用 CoCp_2 前驱体与 NH_3 或 N_2/H_2 等离子体沉积得到的金属钴薄膜中不含C和N杂质, 并认为等离子体中的N原子在防止Cp配体的歧化和促进其脱附过程中起到重要的催化作用. 除了 CoCp_2 之外, 其他钴、镍前驱体得到的金属薄膜中普遍含有较多的杂质.

碳是P-ALD制备金属钴和镍时容易引入薄膜的元素, 表3列出了P-ALD制备的钴和镍薄膜中的碳含量, 大部分制备方法中碳在薄膜中占有较高的比例. 钴和镍金属薄膜中的碳来源与前驱体中配体结构的稳定性和挥发性有关, 配体结构不易挥发或者分解产生的小分子碳结构造成了碳在薄膜中的残留. 而理解和明确碳在薄膜中的存在形式对P-ALD制备过程能够有进一步的认知. 例如, Wang等人^[50]使用 NiCp_2 与 NH_3 等离子体沉积制备金属镍时, 不同温度下沉积得到的薄膜中含有8%~13%的碳成分, XPS结果表明碳在薄膜中以

碳-碳键和碳-镍键形式存在, 并且X射线衍射(XRD)结果证实了主相金属镍的结构中含有 Ni_3C 的相结构, 证明薄膜中的碳部分形成了碳化镍.

类似地, ALD制备的铁、钴和镍金属碳化物薄膜中也会形成碳-碳形式的杂质, 选择合适的前驱体进行彻底的碳化反应非常关键. T-ALD制备金属碳化物使用醇类作为反应物导致薄膜中存在大量的碳或者相分离, 而引入高反应活性的等离子体能够得到高质量的铁、钴和镍金属碳化物. Tian等人^[52]和本文作者及合作者^[38,53,54]近年来结合铁、钴和镍胺基金属前驱体($\text{M}(\text{amd})_2$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)和 $\text{Ni}(\text{DAD})_2$ 金属前驱体与 H_2 等离子体开发了系列 FeC_x , CoC_x 和 NiC_x 薄膜的P-ALD制备方法(表4). 所有铁、钴和镍金属碳化物沉积过程具有自限性和宽的温度窗口, 且沉积得到的碳化物薄膜纯度高. 例如, 碳化镍^[54]薄膜经拉曼光谱(图5(a))证明薄膜中不含无定型碳或石墨的特征 $\text{D}(1370\text{ cm}^{-1})$ 和 $\text{G}(1590\text{ cm}^{-1})$ 谱峰, 通过XRD(图5(b))表明薄膜为 Ni_3C 纯相结构, 没有其他杂相峰. 此外, 使用原位QCM技术研究了 $\text{Co}(\text{amd})_2$ 前驱体在基底表面的存在形式, 结果表明基底表面的amd配体在 H_2 等离子体作用后发生分解, 留下质量分数约为38.6%的 $\text{C}_m\text{N}_n\text{H}_l$ 结构. 虽然等离子体的作用过程难以表征, 但通过XPS得到 $\text{Co}_3\text{C}_{0.7}$ 比例的薄膜组分可以推测, 残留的小分子有机结构在 H_2 等离子体的作用下进一步将金属钴原子碳化, 最终得到碳化物薄膜.

3.4 钼、银、铂和金

ALD制备的贵金属钼、银、铂和金应用在了众多领域. 例如, 铂和钼金属在燃料电池和气体传感领域具有优异的性能^[55], 金和银因具有等离子体激元特性被用于表面增强拉曼散射的研究^[56]. 而随着应用的不断

表 3 P-ALD沉积金属钴和镍的制备条件及薄膜中的碳含量

Table 3 Deposition conditions and C contents of cobalt and nickel films by P-ALD

Material	Metal precursor	Plasma	Temperature (°C)	C content (%)
Co	$\text{CoCp}(\text{CO})_2$	NH_3	300	None ^[41]
	CoCp_2	NH_3	300	None ^[41]
		H_2		15 ^[42]
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	H_2/Ar	100	15 ^[42]
		NH_3		25 ^[42]
		N_2		8 ^[42]
	$\text{CoCp}(\text{CO})_2$	H_2	150	7~8 ^[43]
	$\text{Co}(\text{CpAMD})$	NH_3	250	30 ^[44]
	CoCp_2	N_2/H_2	300	None ^[45]
	$\text{Co}(\text{MeCp})_2$	NH_3	200	>10 ^[46]
Ni	CCTBA	H_2	150	>20 ^[47]
	$\text{Ni}(\text{dmamb})_2$	H_2	250	25 ^[48]
	$\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$	NH_3	250	~6 ^[49]
	NiCp_2	NH_3	280	13 ^[50]
	$\text{Ni}(\text{EtCp})_2$	N_2/H_2	360	— ^[51]

表 4 H_2 等离子体P-ALD沉积碳化铁、钴和镍的制备条件^{a)}

Table 4 Deposition conditions of iron carbide, cobalt carbide, and nickel carbide films by P-ALD using H_2 plasma^{a)}

Material	Metal precursor	Temperature (°C)	GPC* ($\text{\AA}/\text{cycle}$)	Crystallinity
$\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$	$\text{Fe}(\text{amd})_2$	80~210	0.4 ^[52]	Hexagonal
$\text{Co}_3\text{C}_{0.7}$	$\text{Co}(\text{amd})_2$	70~160	0.66 ^[53]	Hexagonal
$\text{Ni}_3\text{C}_{0.7}$	$\text{Ni}(\text{amd})_2$	75~250	0.39 ^[54]	Rhombohedral
Ni_3C	$\text{Ni}(\text{dad})_2$	85~105	0.78 ^[38]	Rhombohedral

a) *GPC: Growth rate per cycle.

图5 (网络版彩图)P-ALD沉积的碳化镍(a)拉曼和(b)XRD结果^[54]

Figure 5 (Color online) (a) Raman spectra and (b) XRD results for Ni_3C_x by P-ALD ^[54].

发展, 在温度敏感的基底上低温沉积贵金属功能材料能够进一步拓宽贵金属的应用。传统的T-ALD使用活性较差的 O_2 或 H_2 作为反应物, 沉积速率低且沉积温度在 200°C 以上^[57], 相比于T-ALD, 使用P-ALD可以提高沉积速率, 且可在较低温度下沉积制备贵金属, 为贵金属在柔性电子器件、染料敏化太阳能电池等领域的应用提供了重要的技术保障。

目前, P-ALD能够沉积钯、银、铂和金的制备方法如表5所列。P-ALD制备铂和金两种金属的常用方法为一种使用 O_2 等离子体的类燃烧反应过程, 由于 O_2 等离子体的高反应活性, 其沉积温度能够在 100°C 下进行。但是, 采用这种类燃烧反应会导致贵金属的表面氧化形成 PtO_x ^[55]和 Au_2O_3 ^[70]。近来研究发现, 在常规制备方法中引入 H_2 气体或 H_2 等离子体步骤可以有效避免薄膜的氧化问题。例如, Mackus等人^[55]采用 $\text{MeCpPtMe}_3(\text{A})$, O_2 等离子体(B)和 H_2 气体/ H_2 等离子体(C)的ABC三步法实现了在温度敏感基底上(PET、纸张和棉织品等)低温生长高纯度低电阻的铂金属功能薄膜。并使用原位红外光谱研究发现, C步骤通入 H_2 气体后的光谱结果表明有水的形成, 这证明了 O_2 等离子体作用后的表面会残留氧原子, 这些氧原子氧化了铂金属的表面, 加入 H_2 气体/ H_2 等离子体步骤后可以将表面的 PtO_x 还原为金属铂, 体现了 H_2 气体/ H_2 等离子体还原步骤的重要性。类似地, 这种氧化还原的三步P-ALD制备方法同样适用于高纯度金属钯的低温沉积, 实验结果表明在常规使用 H_2 等离子体还原制备金属钯的方法中^[60], O_2 等离子体的引入可以有效降低钯金属薄膜中的碳含量, 其钯的沉积温度可低至 50°C 。

此外, 使用 NH_3 等离子体还能提升P-ALD沉积贵

表5 P-ALD沉积金属钯、银、铂和金的制备方法^{a)}

Table 5 Deposition conditions of Pd, Ag, Pt, and Au metals by P-ALD^{a)}

Material	Metal precursor	Plasma	Temperature ($^\circ\text{C}$)	GPC* ($\text{\AA}/\text{cycle}$)
Pd	$\text{Pd}(\text{hfac})_2$	H_2	80	0.11 ^[58]
	$\text{Pd}(\text{hfac})_2$	H_2/N_2	80	0.38 ^[59]
	$\text{Pd}(\text{hfac})_2$	H_2/O_2	50~200	0.13 ^[60]
Ag	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})(\text{PEt}_3)$	H_2	140	1.2 ^[61]
	$\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$	H_2	120~150	0.3 ^[62]
	$\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$	H_2	70~200	0.3 ^[63]
	$\text{Ag}(\text{fod})(\text{PEt}_3)$	NH_3	130	2.4 ^[64]
	$(\text{NHC})\text{Ag}(\text{hmds})$	H_2	100	0.36 ^[65]
Pt	MeCpPtMe_3	O_2	100~300	0.47 ^[66]
	MeCpPtMe_3	O_2	300	0.5 ^[67]
		O_2	100~350	0.45 ^[68]
	MeCpPtMe_3	N_2	100~350	0.3 ^[68]
		NH_3	100~350	0.4 ^[68]
	MeCpPtMe_3	O_2/H_2	100	0.37 ^[55]
	MeCpPtMe_3	O_2	100~200	0.4 ^[69]
Au	$\text{Me}_3\text{P-AuMe}_3$	O_2	120	0.5 ^[70]
	$\text{Me}_3\text{P-AuMe}_3$	H_2	50~140	0.3 ^[56]

a) *GPC: Growth rate per cycle.

金属的沉积速率。以P-ALD沉积银金属为例, Minjauw等人^[64]在使用相同银金属前驱体条件下, 发现使用 NH_3 等离子体的P-ALD沉积速率是使用 H_2 等离子体的8倍, 并使用原位红外(图6(a))证明 NH_3 等离子体步骤之后, 在 $3100\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 出现吸收峰, 表明基底表面形成含氮的表面基团, 这些含氮基团对薄膜成核生长和沉

图 6 (a) 银薄膜沉积中对应于银金属前驱体和 NH_3 等离子体之后的红外差分光谱; (b) NH_3 等离子体和(c) H_2 等离子体P-ALD制备银金属薄膜的沉积机理^[64]

Figure 6 (a) FTIR difference spectra taken after the Ag precursor and NH_3 plasma half-cycles during Ag film deposition. Proposed mechanisms for Ag film depositions by (b) NH_3 and (c) H_2 plasma P-ALD ^[64].

积速率的提高具有重要作用。归因于表面含氮基团具有好的稳定性, 提出了图6(b)所示的沉积机理, 两个半反应中银金属前驱体和 NH_3 等离子体分别先与表面基团进行反应, 进一步再在基底表面形成化学吸附的反应位点, 使得银金属薄膜的沉积速率有了很大程度的提高。而使用 H_2 等离子体的反应过程(图6(c))由于Ag-H键的稳定性差, 前驱体直接进行化学吸附, 银金属前驱体的空间位阻效应导致了薄膜生长速率低。

4 结论与展望

等离子体辅助原子层沉积(P-ALD)具有降低沉积温度、缩短成核周期、增强反应活性、提高沉积速率及薄膜纯度的特点, 为过渡金属及其碳化物纳米薄膜材料的制备提供了重要技术保障。本文介绍了P-ALD

的基本原理, 综述了近年来P-ALD沉积过渡金属及其碳化物的研究进展, 总结了P-ALD的上述优势在过渡金属及其碳化物制备方法上的重要作用。随着过渡金属及其碳化物的应用越来越多, P-ALD制备方法能够进一步拓展过渡金属及其碳化物的应用范围。

目前P-ALD沉积制备过渡金属及其碳化物还存在不足。铁、钴和镍金属薄膜中的碳杂质难以去除, 对高纯度制备方法的开发提出了挑战, 贵金属的三步沉积可作为重要借鉴方法。 NH_3 等离子体在金属沉积中没有发生严重的氮化情况, 详细的沉积机理研究不仅能够明确其反应过程还能为金属氮化物的制备提供参考。此外, 等离子体发生的反应过程较为复杂, 直接诊断等离子体辅助反应目前还缺少相关的技术手段, 而结合理论计算来预测等离子体化学过程对P-ALD的研究具有重要意义。

参考文献

- 1 Wong H Y, Mohd Shukor N F, Amin N. Prospective development in diffusion barrier layers for copper metallization in LSI. *Microelectron J*, 2007, 38: 777–782
- 2 Gao Q, Zhang W, Shi Z, et al. Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2019, 31: 1802880
- 3 George S M. Atomic layer deposition: An overview. *Chem Rev*, 2010, 110: 111–131
- 4 Profijt H B, Potts S E, van de Sanden M C M, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2011, 29: 050801
- 5 Kim H, Oh I K. Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: Technical enabler of nanoscale device fabrication. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 03DA01
- 6 Knoops H C M, Faraz T, Arts K, et al. Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition. *J Vacuum Sci Tech A*, 2019, 37: 030902
- 7 Knoops H C M, Langereis E, van de Sanden M C M, et al. Conformality of plasma-assisted ALD: Physical processes and modeling. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: G241
- 8 Arts K, Utriainen M, Puurunen R L, et al. Film conformality and extracted recombination probabilities of O atoms during plasma-assisted atomic layer deposition of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, and HfO₂. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 27030–27035
- 9 Knoops H C M, de Peuter K, Kessels W M M. Redeposition in plasma-assisted atomic layer deposition: Silicon nitride film quality ruled by the gas residence time. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 014102
- 10 Knisley T J, Ariyasena T C, Sajavaara T, et al. Low temperature growth of high purity, low resistivity copper films by atomic layer deposition. *Chem Mater*, 2011, 23: 4417–4419
- 11 Li Z, Rahtu A, Gordon R G. Atomic layer deposition of ultrathin copper metal films from a liquid copper(I) amidinate precursor. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C787
- 12 Guo Z, Li H, Chen Q, et al. Low-temperature atomic layer deposition of high purity, smooth, low resistivity copper films by using amidinate precursor and hydrogen plasma. *Chem Mater*, 2015, 27: 5988–5996
- 13 Jezewski C, Lanford W A, Wiegand C J, et al. Inductively coupled hydrogen plasma-assisted Cu ALD on metallic and dielectric surfaces. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C60
- 14 Niskanen A, Rahtu A, Sajavaara T, et al. Radical-enhanced atomic layer deposition of metallic copper thin films. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: G25
- 15 Wu L, Eisenbraun E. Hydrogen plasma-enhanced atomic layer deposition of copper thin films. *J Vac Sci Technol B*, 2007, 25: 2581
- 16 Moon D Y, Kim W S, Kim T S, et al. Atomic layer deposition of copper seed layers from a (hfac)Cu(VTMOs) precursor. *J Korean Phy Soc*, 2009, 54: 1330–1333
- 17 Moon D Y, Han D S, Shin S Y, et al. Effects of the substrate temperature on the Cu seed layer formed using atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 3636–3640
- 18 Mao J, Eisenbraun E, Omarjee V, et al. Scaling of copper seed layer thickness using plasma-enhanced ALD and optimized precursors. *IEEE Trans Semicond Manufact*, 2013, 26: 17–22
- 19 Coyle J P, Dey G, Sirianni E R, et al. Deposition of copper by plasma-enhanced atomic layer deposition using a novel N-heterocyclic carbene precursor. *Chem Mater*, 2013, 25: 1132–1138
- 20 Hagen D J, Connolly J, Nagle R, et al. Plasma enhanced atomic layer deposition of copper: A comparison of precursors. *Surf Coatings Tech*, 2013, 230: 3–12
- 21 Ma Q, Guo H, Gordon R G, et al. Surface chemistry of copper(I) acetamidinates in connection with atomic layer deposition (ALD) processes. *Chem Mater*, 2011, 23: 3325–3334
- 22 Kim M R, Lee J H, Choi B H. Effect of hydrogen plasma on growth of Ir thin film by plasma-enhanced hybrid atomic layer deposition. *Microelectron Eng*, 2012, 98: 400–404
- 23 Kwon S H, Kwon O K, Kim J H, et al. Initial stages of ruthenium film growth in plasma-enhanced atomic layer deposition. *J Electrochem Soc*,

- 2008, 155: H296
- 24 Swerts J, Delabie A, Salimullah M M, et al. Impact of the plasma ambient and the ruthenium precursor on the growth of ruthenium films by plasma enhanced atomic layer deposition. *ECS Solid State Lett*, 2012, 1: P19–P21
 - 25 Kim H, Rossnagel S M. Growth kinetics and initial stage growth during plasma-enhanced Ti atomic layer deposition. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2002, 20: 802–808
 - 26 Kim H, Rossnagel S M. Plasma-enhanced atomic layer deposition of tantalum thin films: The growth and film properties. *Thin Solid Films*, 2003, 441: 311–316
 - 27 Kwon O K, Kwon S H, Park H S, et al. PEALD of a ruthenium adhesion layer for copper interconnects. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C753
 - 28 Yim S S, Lee M S, Kim K S, et al. Formation of Ru nanocrystals by plasma enhanced atomic layer deposition for nonvolatile memory applications. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 093115
 - 29 Park S J, Kim W H, Lee H B R, et al. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition ruthenium and electrical characterization as a metal electrode. *Microelectron Eng*, 2008, 85: 39–44
 - 30 Xie Q, Jiang Y L, Musschoot J, et al. Ru thin film grown on TaN by plasma enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 4689–4693
 - 31 Hong T E, Mun K Y, Choi S K, et al. Atomic layer deposition of Ru thin film using N_2/H_2 plasma as a reactant. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 6100–6105
 - 32 Swerts J, Armini S, Carbonell L, et al. Scalability of plasma enhanced atomic layer deposited ruthenium films for interconnect applications. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2012, 30: 01A103
 - 33 Minjauw M M, Dendooven J, Capon B, et al. Near room temperature plasma enhanced atomic layer deposition of ruthenium using the RuO_4 -precursor and H_2 -plasma. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 4848–4851
 - 34 Kim T H, Eom T K, Kim S H, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of TaC_x films using tris(neopentyl) tantalum dichloride and H_2 plasma. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: D89
 - 35 Choi B H, Lee J H, Lee H N, et al. Growth behavior of iridium on Si substrates prepared by plasma enhanced atomic layer deposition. *J Nanosci Nanotech*, 2011, 11: 7416–7419
 - 36 Jeong S J, Shin Y R, Kwack W S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ir thin films for copper adhesion layer. *Surf Coatings Tech*, 2011, 205: 5009–5013
 - 37 Qian S B, Wang Y P, Shao Y, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of high-density Ni nanoparticles for amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistor memory. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 138
 - 38 Xiong W, Guo Q, Guo Z, et al. Atomic layer deposition of nickel carbide for supercapacitors and electrocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4297–4304
 - 39 Zhang Y, Du L, Liu X, et al. High growth per cycle thermal atomic layer deposition of Ni films using an electron-rich precursor. *Nanoscale*, 2019, 11: 3484–3488
 - 40 Sarr M, Bahlawane N, Arl D, et al. Tailoring the properties of atomic layer deposited nickel and nickel carbide thin films via chain-length control of the alcohol reducing agents. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 23385–23392
 - 41 Lee H B R, Kim H. High-quality cobalt thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: G323
 - 42 Kim K, Lee K, Han S, et al. Characteristics of cobalt thin films deposited by remote plasma ALD method with dicobalt octacarbonyl. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: H177
 - 43 Kim K, Lee K, Han S, et al. Comparison of Co films deposited by remote plasma atomic layer deposition method with cyclopentadienylcobalt dicarbonyl $[CpCo(CO)_2]$ and dicobalt octacarbonyl $[Co_2(CO)_8]$. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46: L173–L176
 - 44 Kim J M, Lee H B R, Lansalot C, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of cobalt using cyclopentadienyl isopropyl acetamidinato-cobalt as a precursor. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 05FA10
 - 45 Yoon J, Lee H B R, Kim D, et al. Atomic layer deposition of Co using N_2/H_2 plasma as a reactant. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: H1179
 - 46 Park J, Lee H B R, Kim D, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Co using $Co(MeCp)_2$ precursor. *J Energy Chem*, 2013, 22: 403–407
 - 47 Park J H, Moon D Y, Han D S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) of cobalt thin films for copper direct electroplating. *Surf Coatings Tech*, 2014, 259: 98–101
 - 48 Lee H B R, Bang S H, Kim W H, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ni. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 05FA11

- 49 Kim J, Jang W, Park J, et al. Characteristics of a nickel thin film and formation of nickel silicide by using remote plasma atomic layer deposition with Ni(ⁱPr-DAD)₂. *J Korean Phys Soc*, 2015, 66: 821–827
- 50 Wang Y P, Ding Z J, Liu Q X, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition and post-annealing enhancement of low resistivity and oxygen-free nickel nano-films using nickelocene and ammonia precursors. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 11059–11066
- 51 Motamedi P, Bosnick K, Cui K, et al. Growth and characterization of metastable hexagonal nickel thin films via plasma-enhanced atomic layer deposition. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 24722–24730
- 52 Tian X, Zhang X, Hu Y, et al. Fabrication of iron carbide by plasma-enhanced atomic layer deposition. *J Mater Res*, 2019, 1: 19
- 53 Fan Q, Guo Z, Li Z, et al. Atomic layer deposition of cobalt carbide thin films from cobalt amidinate and hydrogen plasma. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1: 444–453
- 54 Guo Q, Guo Z, Shi J, et al. Atomic layer deposition of nickel carbide from a nickel amidinate precursor and hydrogen plasma. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8384–8390
- 55 Mackus A J M, Garcia-Alonso D, Knoops H C M, et al. Room-temperature atomic layer deposition of platinum. *Chem Mater*, 2013, 25: 1769–1774
- 56 Van Daele M, Griffiths M B E, Raza A, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of nanostructured gold near room temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 37229–37238
- 57 Zhu Y, Dunn K A, Kaloyeros A E. Properties of ultrathin platinum deposited by atomic layer deposition for nanoscale copper-metallization schemes. *J Mater Res*, 2011, 22: 1292–1298
- 58 Ten Eyck G A, Senkevich J J, Tang F, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of palladium. *Chem Vap Deposition*, 2005, 11: 60–66
- 59 Ten Eyck G A, Pimanpang S, Juneja J, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of palladium on a polymer substrate. *Chem Vap Deposition*, 2007, 13: 307–311
- 60 Weber M J, Mackus A J M, Verheijen M A, et al. Atomic layer deposition of high-purity palladium films from Pd(hfac)₂ and H₂ and O₂ plasmas. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 8702–8711
- 61 Niskanen A, Hatanpää T, Arstila K, et al. Radical-enhanced atomic layer deposition of silver thin films using phosphine-adducted silver carboxylates. *Chem Vap Deposition*, 2007, 13: 408–413
- 62 Kariniemi M, Niinistö J, Hatanpää T, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of silver thin films. *Chem Mater*, 2011, 23: 2901–2907
- 63 Amusan A A, Kalkofen B, Gargouri H, et al. Ag films grown by remote plasma enhanced atomic layer deposition on different substrates. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2016, 34: 01A126
- 64 Minjauw M M, Solano E, Sree S P, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of silver using Ag(fod)(PEt₃) and NH₃-plasma. *Chem Mater*, 2017, 29: 7114–7121
- 65 Boysen N, Hasselmann T, Karle S, et al. An N-heterocyclic carbene based silver precursor for plasma-enhanced spatial atomic layer deposition of silver thin films at atmospheric pressure. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16224–16227
- 66 Knoops H C M, Mackus A J M, Donders M E, et al. Remote plasma ALD of platinum and platinum oxide films. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: G34
- 67 Baker L, Cavanagh A S, Seghete D, et al. Nucleation and growth of Pt atomic layer deposition on Al₂O₃ substrates using (methylcyclopentadienyl)-trimethyl platinum and O₂ plasma. *J Appl Phys*, 2011, 109: 084333
- 68 Longrie D, Devloo-Casier K, Deduytsche D, et al. Plasma-enhanced ALD of platinum with O₂, N₂ and NH₃ plasmas. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 1: Q123–Q129
- 69 Liu B H, Huang H J, Huang S H, et al. Platinum thin films with good thermal and chemical stability fabricated by inductively coupled plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperatures. *Thin Solid Films*, 2014, 566: 93–98
- 70 Griffiths M B E, Pallister P J, Mandia D J, et al. Atomic layer deposition of gold metal. *Chem Mater*, 2015, 28: 44–46

Plasma-assisted atomic layer deposition of transition metals and their carbides

GUO Zheng & WANG XinWei

School of Advanced Materials, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China

Thin films of transition metals and their carbides are widely used in the fields of microelectronics, energy, and catalysis. Plasma-assisted atomic layer deposition (P-ALD) can generate highly reactive species and is characteristic of low deposition temperature and completeness of reactions; therefore, P-ALD is an important technique to prepare continuous, conformal, high-quality nanofilms of transition metals and their carbides on complex 3D-structured substrates. This study first introduces the basic principles of the P-ALD technology. Then, it reviews the current research progress of P-ALD for transition metals and their carbides, with particular highlights on the advantages of reducing deposition temperature, shortening nucleation period, enhancing reaction activity, and improving deposition rate and film purity. Lastly, it provides perspectives on the future directions of the P-ALD technology.

atomic layer deposition, plasma-assisted, films, transition metals, carbides

doi: [10.1360/SST-2020-0342](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0342)