原子层沉积机理的原位光电子能谱研究进展

赵冉, 王新炜*

北京大学, 深圳研究生院, 新材料学院, 深圳518055

*通讯作者, E-mail: wangxw@pkusz.edu.cn

收稿日期: 2020-03-19; 接受日期: 2020-04-17; 网络版发表日期: 2020-05-14

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

摘要 原子层沉积是一种新兴的气相薄膜沉积方法, 已广泛应用于微电子、能源、光学以及催化等领域. 研究和理解原子层沉积过程中的物理化学机理对于沉积高质量薄膜及其应用至关重要. 光电子能谱作为一种表面分析技术, 可用于原位检测原子层沉积反应过程中的表面化学变化, 为原子层沉积机理研究及新型原子层沉积方法的研发提供重要的基础. 本文首先介绍了原位光电子能谱的工作原理及设备构造, 之后分类阐述了应用原位光电子能谱在薄膜生长过程的表面化学反应机理、初始生长过程的基底效应、薄膜生长行为模式研究、前驱体表面热解过程及影响以及界面能带结构等原子层沉积机理方面的研究进展, 最后展望了光电子能谱在未来原子层沉积机理研究中的发展方向.

关键词 原子层沉积, 生长机理, 光电子能谱, 原位研究

1 引言

随着纳米技术的发展, 原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)已成为可从原子尺度精确控制生长功能薄膜材料的关键技术^[1]. ALD能在亚纳米级精度控制薄膜的厚度和成分, 可在复杂三维结构上沉积均匀保形的固态薄膜. 相比传统的化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等薄膜技术, ALD技术所得的薄膜具有更好的保形性和均匀性^[1-4], 适合在纳米尺度精确可控地制备薄膜材料. 目前, ALD技术已在微电子领域得到了广泛应用, 包括用于制备微处理器中的晶体管栅介电层^[5]、集成电路中的互连籽晶层^[5]、动态随机存储器(DRAM)和3D NAND器件结构中的介电层等^[6,7]. 同时, ALD技术也被广泛应用于

微纳机电系统^[5,8]、显示与发光^[5,9,10]、光伏^[11-13]、能源存储^[14-18]、催化与电催化^[19-23]、传感器^[24,25]、表面防腐^[5,26,27]、太空防护^[28]以及药物缓释^[29]等众多领域.

ALD技术是基于前驱体分子和基底材料表面的气-固自限性反应, 该独特的生长方式使得薄膜能在原子层尺度逐层生长. ALD沉积过程由多个循环周期组成, 一个理想ALD周期包括以下4个反应步骤(图1): (1) 通入反应前驱体A, 与基底材料表面的活性位点发生自限性反应并化学吸附在基底表面, 同时释放出反应气态副产物; (2) 通入惰性气体除去未反应的前驱体A和副产物; (3) 通入反应前驱体B, 与基底表面化学吸附的前驱体A发生自限性反应, 生成一层沉积膜材料, 同时释放出反应气态副产物; (4) 通入惰性气体

引用格式: Zhao R, Wang X. Recent advances in mechanism investigation of atomic layer deposition by *in situ* photoelectron spectroscopy. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 669-680, doi: 10.1360/SSC-2020-0037

图 1 一个ALD周期反应步骤示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of a cycle of an ALD process (color online).

除去未反应的前驱体B和副产物。

经过一个ALD周期后, 基底表面净生长了一层沉积膜材料, 其表面重新生成了活性位点, 可在下一个周期与前驱体发生反应. 通过多次循环重复以上周期, 可沉积得到设定厚度的薄膜材料。

这种生长方式使得ALD技术具有一系列重要的特质, 包括ALD沉积的薄膜保形性和均匀性优异, 适于在复杂三维结构上均匀保形地沉积薄膜^[30]; ALD沉积薄膜的厚度由周期数精确控制, 因此可从原子尺度精确控制薄膜的厚度; ALD生长温度一般较低(室温至400℃), 可用于在温度敏感的基底材料(如有机材料)上沉积薄膜^[24]; ALD沉积薄膜的重复性好, 适用于大面积薄膜的制备。

然而, 在ALD反应中也存在一系列非理想的物理化学过程, 这些过程可能会影响沉积薄膜的成分、保形性、均匀性等性质^[2,31]。例如, 若ALD过程涉及的表面化学反应并非完全自限, 则会导致发生类似于CVD的薄膜沉积, 从而使薄膜的保形性和均匀性变差^[30,31]。又如, 前驱体分子配体也可能在基底表面发生裂解, 导致薄膜内渗入有害杂质^[32], 从而影响薄膜性能。以电介质HfO₂薄膜中的碳杂质为例, 碳杂质会导致在HfO₂带隙中形成缺陷态, 从而增大器件的漏电流, 降低器件的可靠性^[33]。另一方面, 受表面反应活性位点密度的影响, ALD沉积的材料也可能以岛状形貌生长^[20]。尽管这已不属于传统意义上的薄膜沉积, 但是岛状生长机制可被应用于沉积高质量的功能纳米颗粒材料, 在气相催化及光伏等领域有很多应用^[20,34-36]。因此, 研究ALD过程中的物理化学机制, 对于高质量ALD材料

的制备及其性质的精确调控具有重要的意义。

原位表征技术是研究ALD机理的重要手段^[37], 它可以在避免大气环境分子(如水、氧气等)的干扰下, 有效监测薄膜沉积过程中的ALD表面反应, 从而研究前驱体性质、通入剂量、沉积温度等因素对薄膜生长的影响。针对ALD机理研究, 目前使用较多的原位表征技术包括四极杆质谱(QMS)、石英晶体微天平(QCM)、红外光谱(IR)以及椭圆偏振仪(SE)等^[37]。其中, 四极杆质谱主要用于研究沉积过程中反应腔室的气态产物, 但它仅能间接给出所发生的表面化学反应信息; 石英晶体微天平用于监测沉积过程中薄膜质量的变化, 但由于影响质量变化的原因众多, 难以直接推测出表面的化学过程; 红外光谱用于研究沉积中材料表面化学键的演变过程, 但对于分子结构较为复杂的前驱体, 难以完全分清各基团的红外特征峰; 椭圆偏振仪主要用于检测薄膜厚度和光学参数, 无法给出分子层面的化学信息。

另一方面, 光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)作为一种高精度表面分析手段, 也开始被应用于原位ALD机理研究中^[31,38]。PES可定量分析材料表面附近的元素成分和化学价态, 非常适合于研究ALD过程中的复杂物理化学机理。此外, 基于薄膜对基底产生的光电子的屏蔽效应, PES也可对纳米薄膜的厚度进行精确表征^[39]。

2 原位光电子能谱

PES是用来研究材料表面附近元素成分和电子结

构的重要手段. 与前述其他的原位表征手段相比, PES不仅可定量分析反应表面吸附物的分子结构, 还可进一步用于分析材料成分、厚度、覆盖率以及电子能带结构等物理化学信息^[40,41].

PES基于光电效应, 当能量为 $h\nu$ 的光子照射材料表面时, 会激发出材料原子内的电子. 被激发的电子称为光电子, 其动能主要取决于电子结合能和材料表面功函数. 光电效应的基本方程为

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

其中 E_k 为光电子动能, $h\nu$ 为入射光子能量, E_b 为电子结合能(以费米能级为参考点), ϕ 为材料表面功函数. 通过测量光电子的动能分布, 可以得到电子结合能的分布, 从而可分析样品表面的元素及其化学价态信息.

根据所使用的光源, PES可分为X射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS). XPS常用于分析表面吸附物的分子结构和化学成分, 可用于探测除H和He之外的所有元素. 常规XPS一般使用Al K α 或Mg K α 光源, 对于多组分样品的元素检测限可达0.1%^[42]. UPS对材料的价带区域比较敏感, 因此能很好地测量材料的电子能带结构. 常规UPS一般使用He I或He II光源. 除此以外, PES还可使用同步辐射光源, 同步辐射光源强度更强, 具有更好的信噪比. PES的探测深度主要由光电子在材料内部的平均自由程决定^[42], PES信号强度随光电子产生位置的深度指数衰减, 95%的信号强度来自于深度在3倍平均自由程内产生的光电子^[42]. 光电子的平均自由程与材料的种类和光电子动能相关. 对于常规XPS, 光电子动能通常为100~1500 eV (如使用Al K α 光源, C 1s光电子动能约为1202 eV), 对应的平均自由程约为1~4 nm^[43]; 对于常规UPS, 价带谱对应的

光电子动能通常为10~35 eV, 对应的平均自由程约为0.3~3 nm^[43]. 因此, XPS和UPS的探测深度通常小于10 nm^[42,44,45], 都属于表面敏感的分析技术. 所以, 原位PES非常适合应用于研究ALD过程的机理问题: 它既能被用于在分子层面定量分析前驱体在表面的化学吸附、反应、解离过程^[46], 又能被用于在纳米尺度追踪ALD过程中的界面成分变化和薄膜生长模式等^[47~49], 还能被用于直接观测ALD过程中的界面能带结构变化等物理信息^[41,50].

针对ALD机理的原位研究, 相应的ALD-PES联用设备可分为单腔室与双腔室两种构造类型(图2). 单腔室型如图2(a)所示, 向PES分析室内直接通入ALD前驱体, 进行ALD沉积并直接测试分析样品表面^[51]. 但由于PES分析室通常要求超高真空度($<10^{-9}$ mbar), 通入过多ALD前驱体会污染分析室, 因此这种类型的构造限制了前驱体的总通入量, 与实际ALD过程有一定差异(~ 0.1 mbar). 为此, 双腔室型的构造方式(图2(b))^[41]通过将ALD反应室与PES分析室分离, 解决了前驱体通入量的限制. 在该方式下, 样品可在不暴露大气的情况下在ALD反应室和PES分析室之间来回转移, 前驱体通入量可保持与实际ALD过程一致, 但是样品传递操作流程相对复杂, 测试时间较长.

3 原子层沉积机理研究

本文从5个方面列举讨论了使用原位PES方法研究ALD机理的进展, 具体针对的机理问题包括薄膜生长过程的表面化学反应机理、初始生长过程的基底效应、薄膜生长行为模式研究、前驱体表面热解过程及其对薄膜生长的影响以及界面能带结构研究等.

图2 两种集成ALD的原位光电子能谱示意图. (a) 单腔室型; (b) 双腔室型(网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of two types of the setups to couple ALD with *in situ* PES (color online).

3.1 薄膜生长过程的表面化学反应

ALD技术的核心是前驱体与样品表面的自限性化学反应^[2,31]。在理想的ALD沉积过程中,前驱体中特定的原子会吸附在表面,进而形成薄膜,而配体则作为气态副产物脱离,该表面反应遵循配体交换机制。但是在不少实际ALD过程中,反应副产物也有可能吸附在样品表面,或者裂解为更小的表面基团,从而改变薄膜的成分和生长行为等。

理想的配体交换反应机制如图3(a)所示,气态前驱体分子 ML_n 与基底表面活性位点 $\text{--}a$ 发生反应,生成表面基团 $\text{--}ML_{n-1}$ 和气态副产物 aL ,反应方程式为

发生配体交换反应时,基底表面配体产生的XPS信号强度将呈现周期性变化。例如,针对使用三甲基铝和水沉积 Al_2O_3 的ALD过程,Geidel等^[52]利用原位XPS技术,发现在水半周期时C 1s信号强度有明显衰减,对应甲基配体脱附,说明该过程遵循配体交换机制,反应的方程式为

又如,针对四氯化钛和水ALD沉积 TiO_2 的过程,Bronneberg等^[53]借助原位XPS技术,发现Cl 2p信号强度同样呈周期性振荡(图3(b)),符合配体交换反应机制。

再如,针对使用四异丙醇钛和水沉积 TiO_2 的ALD过程,Head等^[54]利用原位XPS技术,发现C 1s信号强度

图3 (a) 配体交换反应机制图; (b) XPS测得在硅片上ALD沉积 TiO_2 的原子成分变化^[53], 其中XPS光源为Al K α (1486.74 eV), 真空度 $<10^{-9}$ mbar (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic illustration of the ligand-exchange mechanism. (b) Variation of the atomic contents (extracted from XPS) during the ALD of TiO_2 on silicon^[53]. The X-ray source is Al K α radiation (1486.74 eV) and the base pressure is $<10^{-9}$ mbar (color online).

也呈周期性变化,表明该过程也遵循配体交换机制。值得注意的是,这项工作使用同步辐射X光源和近常压XPS技术研究了不同前驱体气压下(10^{-5} ~ 0.018 mbar)的表面反应,相比常规高真空XPS技术($<10^{-9}$ mbar),这种近常压原位XPS技术得到的数据结果更接近实际ALD过程^[54]。

另一方面,对于一些非理想的ALD过程,其表面化学反应产生的配体副产物也可能吸附在基底表面。配体吸附反应机制如图4(a)所示,前驱体 ML_n 与基底表面的 $\text{--}a$ 反应生成 $\text{--}ML_{n-1}$ 和 $\text{--}aL$ 表面基团,反应方程式为

例如,针对使用双(N,N' -二叔丁基乙脒基)镍(II) ($Ni(amd)_2$)和硫化氢沉积NiS的ALD过程(图4(b)),本课题组^[55]通过原位XPS发现在NiS稳定生长阶段,Ni (amd)₂和硫化氢半周期中的N 1s和C 1s信号总强度几乎相同,表明副产物脒分子($Hamd$)在硫化氢半周期中并未脱附。进一步通过N 1s的结合能数值判断是由于碱性的脒副产物与表面的酸性巯基形成了不易挥发的酸碱络合物(图4(c))^[55]。

再如,针对使用四(二甲胺)钛和水作为前驱体沉积 TiO_2 的ALD过程,Head等^[46]利用近常压原位XPS技术,发现该过程中也存在配体吸附现象:在水的半周期中,样品表面生成了胺基配体衍生物。此外,在使用三氯化硼和水沉积 B_2O_3 的ALD过程中,Pilli等^[56]通过原位XPS研究发现部分配体 Cl^- 也会被吸附在表面。吸附的配体通常会占据表面反应的活性位点并造成空间位阻,阻碍其他前驱体分子靠近表面,从而降低薄膜的生长速率^[57]。如果吸附的配体与基底间形成结合力更强的化学键,则配体可能会在以杂质的形态残留在薄膜内^[56]。

在另一些ALD反应过程中,前驱体的配体可能会在反应表面发生裂解。如图5(a)所示,前驱体 ML_n 与基底表面活性基团 $\text{--}a$ 反应的同时,配体L裂解为多个小分子基团,其中部分裂解产物吸附在反应表面。例如,针对使用三甲基(甲基环戊二烯基)铂($MeCpPtMe_3$)和氧气沉积Pt的过程,Geyer等^[58]利用原位PES技术,发现反应表面存在碳质物(图5(b)),表明有机配体被表面Pt催化脱氢分解为碳质物吸附在表面。该碳质物层阻

图 4 (a) 配体吸附反应机制图; (b) 使用 $\text{Ni}(\text{amd})_2$ 和硫化氢ALD沉积NiS过程中的N 1s和C 1s XPS谱; (c) ALD沉积NiS表面化学反应机制示意图^[55] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic illustration of the ligand-adsorption mechanism; (b) N 1s, C 1s XPS spectra during the ALD of NiS using $\text{Ni}(\text{amd})_2$ and H_2S ; (c) proposed ALD scheme for the ALD of NiS ^[55] (color online).

图 5 (a) 配体裂解反应机制图; (b) 使用 MeCpPtMe_3 和氧气ALD沉积Pt过程中的PES谱^[58] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of the ligand-decomposition mechanism; (b) PES spectra during the ALD of Pt using MeCpPtMe_3 and O_2 ^[58] (color online).

碍了 MeCpPtMe_3 前驱体与基底的进一步反应, 故被认为是ALD自限性的来源. 又如, 针对使用脒基化合物和氢气沉积Co、Cu金属的ALD过程, Elko-Hansen等^[59]借助原位XPS技术发现脒基配体可在金属表面发生裂解生成烯基、胺基、氰基等表面基团, 这些裂解基团的存在可能会导致薄膜内渗入碳、氮等杂质^[51].

3.2 初始生长过程的基底效应

通常情况下, ALD生长的薄膜材料与基底材料不同, 因此在初始ALD生长阶段, 前驱体分子还可能会与基底表面发生其他化学反应(如氧化还原、刻蚀等); 另一方面, 所沉积的薄膜材料也可能会与基底材料发生相互扩散等现象. 这些反应与现象不仅会影响薄膜与基底界面处的性质, 还会显著影响薄膜的初始成核生长^[2,30]. 原位XPS具有纳米量级的探测深度, 可应用

于表征薄膜与基底界面处的性质.

在一些ALD沉积过程中, 基底材料可能与前驱体分子发生氧化还原反应. 例如, 沉积 Al_2O_3 常用的前驱体三甲基铝具有较强的还原性, 可将某些基底材料还原. Tallarida等^[60]通过原位XPS发现, 在 RuO_x 和 RuO_2 基底上ALD沉积 Al_2O_3 后, RuO_x 和 RuO_2 基底的表面都被三甲基铝还原成了Ru金属(图6(a)). 又如, 在InAs基底上ALD沉积 Al_2O_3 的过程中, Kirk等^[61]借助原位XPS技术, 发现前驱体三甲基铝可将InAs基底表面存在的 As^{3+} 还原成 As^0 (图6(b)). 再如, 在InAs基底上ALD沉积 HfO_2 的过程中, Timm等^[62]通过近常压原位XPS技术, 发现具有一定还原性的前驱体四(二甲氨基)铅同样可将表面氧化砷还原成 As^0 . 类似的还原作用常出现在ALD沉积氧化物薄膜于III~V族^[63-65]和氧化钛^[66]等基底上, 该还原作用在微电子器件领域也被称为表面钝化作用, 该作用有助于消除界面态, 提升器件的电学特性^[65]. 另一方面, 如若ALD过程使用一些具有氧化性的前驱体(如水、臭氧等), 则基底材料也有可能被氧化. 例如, 在硅基底上ALD沉积 La_2O_3 的过程中, Park等^[67]通过原位XPS发现前驱体水或臭氧可将硅基底表面氧化, 生成氧化硅和硅酸钨. 又如, 在黑磷上沉积 Al_2O_3 时, Zhu等^[48]通过原位XPS发现前驱体水可将部分黑磷表面氧化成高价态的 P_2O_5 .

在另一些ALD沉积过程中, 基底与薄膜界面附近的元素也可能发生相互扩散的现象^[68]. 如图7所示, 在 SiO_2/Si 基底上使用三羧基(甲基环戊二烯基)锰(I) ($\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$)沉积Mn金属的过程中, Sun等^[47]借助原位角分辨XPS技术, 发现在 352°C (625 K)沉积时,

图6 (a) 分别在Ru、 RuO_x 、 RuO_2 基底上ALD沉积 Al_2O_3 前后对应的Ru $3d_{5/2}$ XPS谱^[60]; (b) 分别在经过硫钝化(左)和经过 NH_4OH 刻蚀(右)处理的InAs基底上ALD沉积 Al_2O_3 前后对应的As $2p_{3/2}$ XPS谱^[61] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Ru $3d_{5/2}$ XPS spectra during the ALD of Al_2O_3 on Ru, RuO_x and RuO_2 using TMA and water ^[60]; (b) As $2p_{3/2}$ XPS spectra during the ALD of Al_2O_3 on the S-passivated InAs (left) and the NH_4OH -etched InAs (right) using TMA and deionized water ^[61] (color online).

图7 在 SiO_2/Si 基底上吸附ALD前驱体 $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ 后的Mn 2p和Si 2p XPS谱^[47] (网络版彩图)

Figure 7 Mn 2p and Si 2p XPS spectra taken on a $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ wafer subjected to the exposure of $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ ^[47] (color online).

Mn元素会扩散到基底内数纳米深处, 形成硅化锰, 与此同时, Si 2p XPS谱表明来自基底的Si元素也会扩散到表面形成硅酸锰。此外, 在ITO基底上沉积 Al_2O_3 的过程中, Bayer等^[38]通过原位XPS研究发现ITO中的氧离子会不断扩散到表面与三甲基铝反应, 从而导致表面反应不再满足自限性。界面处的元素扩散过程总体上受温度影响^[69], 同时也可能受到前驱体吸附或沉积过程中产生的化学势梯度的影响^[31]。

3.3 薄膜生长行为模式研究

理想的ALD薄膜生长过程应为线性生长模式, 但由于受基底的影响, 初始生长阶段的生长速率可能会发生偏离, 从而形成另外两种生长模式, 即基底抑制生长和基底促进生长^[57]。如图8(a)所示, 在线性生长模式中, 薄膜的厚度与周期数呈线性关系, 生长速率即每周期生长的薄膜厚度(growth per cycle, GPC)为常数。在基底抑制生长模式中, 初始阶段的薄膜生长速率低于稳定生长阶段。在基底促进生长模式中, 初始阶段的生长速率高于稳定生长阶段。薄膜的生长行为模式可通过XPS分析。基于薄膜对基底材料产生的XPS光电信号的屏蔽效应, 薄膜的厚度可通过如下公式计算:

$$I_{\text{sub}} = I_{\text{sub}}^{\text{max}} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (7)$$

其中 I_{sub} 为某基底元素的信号强度, $I_{\text{sub}}^{\text{max}}$ 为未沉积薄膜时原始基底的该元素信号强度, d 为待测薄膜厚度, λ 为光电子在薄膜内的平均自由程。因此, XPS可用于原位检测ALD过程的生长速率变化^[38,41,48,52]。

例如, 本课题组^[41]通过原位XPS技术, 发现在硅基底上ALD沉积氧化钒(VO_x)薄膜遵从线性生长模式(图8(b)), 但在有机并五苯基底上, 同样的沉积过程却为基底抑制生长模式(图8(b)), 这种现象说明并五苯表面的活性位点数不足以沉积一层ALD氧化钒。类似的基底抑制生长模式也见于在石墨烯或黑磷基底上沉积氧化

图 8 (a) ALD 生长行为示意图; (b) XPS 获得的在硅片和并五苯基底上 ALD 沉积 VO_x 厚度随周期数变化图^[41]; (c) XPS 获得的在 ITO 基底上 ALD 沉积 Al_2O_3 生长速率随周期数变化图^[38] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic illustration of the ALD growth modes; (b) ALD VO_x film thicknesses on silicon and pentacene with respect to the number of ALD cycles^[41]; (c) GPC for the ALD of Al_2O_3 on ITO^[38]. The thicknesses were obtained from XPS (color online).

物^[48,70], 或在氧化物上沉积金属等^[71]. 值得注意的是, 基底抑制生长模式是实现选择性 ALD 沉积的重要基础, 它对于新兴的自下而上自对准微纳制造技术非常重要^[72,73].

对于在 ITO 基底上 ALD 沉积 Al_2O_3 , Bayer 等^[38]借助原位 XPS 发现该过程遵从基底促进生长模式(图 8(c)), 在 300 和 200 °C 时第一个 ALD 周期的生长速率分别为每周期约 1.3 和 0.5 nm, 远高于稳定生长阶段的生长速率(每周期约 0.09 nm). 进一步 XPS 研究发现, 促进生长的原因是由于 ITO 中的氧离子扩散到反应表面, 参与了表面化学反应^[38]. 另外, 如若稳定生长阶段比初始阶段的表面存在更多阻碍生长的吸附配体, 则初始生长速率也会快于稳定生长阶段, 从而表现出等效的基底促进生长模式. 例如, 针对 SiO_x/Si 基底上 ALD 沉积 NiS 的过程, 原位 XPS 研究发现基底促进生长的原因是由于 SiO_x 表面几乎不会吸附脬基配体, 而 NiS 表面却会吸附大量配体^[49].

一般来说, 在惰性基底上 ALD 沉积时, 由于成核位点过少, 沉积的材料可能会以岛状形态生长. 岛状生长会降低薄膜的表面覆盖率, 不利于生成均匀薄膜^[30], 但合理地调控岛状生长也可用来合成功能纳米颗粒, 应用于催化等领域^[20,34]. 以在黑磷上 ALD 沉积 Al_2O_3 为例, Zhu 等^[48]利用原位 XPS 技术, 发现黑磷上的活性位点数很少, 导致岛状 Al_2O_3 生长. 类似的岛状生长也见于在氢终止的硅表面上沉积氧化物或在氧化物表面上沉积金属^[71,74]. 此外, 如果沉积的原子在基底表面发生团聚, 也会导致岛状生长. 例如, 在 SiO_x 上 ALD 沉积 NiS 的过程中, 本课题组^[49]借助原位 XPS 观测了前 3 个 ALD

周期中表面元素的成分和价态变化, 通过定量分析, 发现前驱体 $\text{Ni}(\text{amd})_2$ 首先与基底反应生成了 Ni-O 键, 这些 Ni-O 键在随后的 H_2S 半周期中大部分转化为 NiS, 并伴随着团聚过程中形成 NiS 岛状颗粒, 该过程机制被称为反应-团聚机制(图 9). 类似的团聚现象也在其他一些 ALD 沉积过程中被观测到^[75,76].

3.4 前驱体表面热解过程及对薄膜生长的影响

基底温度往往会影响前驱体在表面的化学反应过程, 从而影响整个 ALD 过程. 因此通过原位 XPS 研究前驱体在不同温度下的热解行为可直接用于预测前驱体的 ALD 适用性, 并对可能产生的杂质种类和含量做出

图 9 在 SiO_x/Si 上 ALD 沉积 NiS 原子成分变化(a)和反应-团聚机制示意图(b)^[49] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Variation of the atomic contents (extracted from XPS) during the ALD of NiS on SiO_x/Si ; (b) proposed reaction-agglomeration scheme^[49] (color online).

预判. 例如, Zaera等^[77-80]通过结合原位XPS与程序升温脱附质谱(TPD)技术, 研究了*N,N'*-二仲丁基乙胺基铜(I) (Cu(amd))^[77]、乙酰丙酮铜(II) (Cu(acac)₂)^[78]、三(2,2,6,6-四甲基-3,5庚二酮基)钌(III) (Ru(tmhd)₃)^[79]、三羧基(甲基环戊二烯基)锰(I)^[80]等多种ALD前驱体的表面热解过程, 发现前驱体的化学吸附过程往往包含了多种复杂的化学反应路径, 对ALD前驱体的选择和镀膜方法开发具有重要指导意义. 以研究Cu(amd)在Ni(100)上的热解行为为例(图10)^[81], Zaera等^[77]发现Cu(amd)在低于-73℃ (200 K)的温度下即可在基底上发生化学吸附, 表明即使在如此低温条件下Cu(amd)的反应活性也足以满足ALD的要求, 但先前的镀膜研究却表明相应的ALD沉积Cu要在高于180℃才能进行^[82], 这说明低温ALD沉积Cu的问题关键在于共反应物H₂的活性不足. 于此, 本课题组与合作者^[83]通过结合Cu(amd)和高活性的H₂等离子体, 在50℃低温下通过ALD成功制备了高质量的Cu金属薄膜, 体现了XPS热解研究对ALD镀膜方法开发的重要指导意义.

另外, 针对Ni(amd)₂的表面热解研究, 本课题组^[84]通过原位XPS研究发现(图11), 在室温25℃下, Ni(amd)₂可与SiO_x表面反应, 生成O-Ni-amd和O-Ni-O表面基团以及吸附在表面的Hamd副产物. 当基底温度升至200℃时, 吸附的Hamd副产物从表面完全脱附, 进一步升温至250℃时, 表面的胺基配体开始分解, 并在升温至400℃时完全热分解成烷基或烯基碳. 以上热解行为说明该前驱体Ni(amd)₂适用的ALD沉积温度范围应在25~200℃, 但是在低温下, 由于基底表面吸附

Hamd, 可能会导致界面处的C和N杂质含量过高. 因此, 理想的沉积温度应在200℃左右. 以上例子也表明, 针对前驱体表面热解行为的研究对于ALD镀膜方法的研发具有重要意义.

3.5 界面能带结构研究

光电器件是ALD薄膜的重要应用领域之一, 光电器件的性能一般与薄膜/基底界面处的能带结构密切相关^[85]. 为此, 通过原位PES技术, 可检测ALD薄膜生长过程中样品表面电子结构的变化, 从而研究薄膜与基底界面处的能带结构. 例如, 针对在ITO基底上ALD生长Al₂O₃所形成的界面, Bayer等^[38]利用原位XPS技术, 发现其界面能带排列明显不同于溅射法所制备的Al₂O₃, 他们认为这是由于ALD生长的Al₂O₃薄膜中H元素含量较高, H作为双极性缺陷使Al₂O₃的费米能级钉扎在靠近禁带中央附近的位置. 此外, UPS相比于XPS对价带附近的能带结构更为敏感, 测量功函数也更为准确^[50], 因此可用UPS原位分析界面处的能带结构. 如图12所示, 在ALD沉积的VO_x薄膜中, 本课题组^[41]通过原位UPS研究发现, VO_x的价带上方存在大量缺陷态, 缺陷态位置与有机半导体并五苯的最高占据态分子轨道(HOMO)重合, 这种重合有利于界面处的载流子传输, 解释了ALD沉积的VO_x薄膜能显著降低有机晶体管器件接触电阻的原因. 以上例子表明, 利用XPS和UPS技术原位研究ALD薄膜与基底的界面能带结构对于ALD薄膜在器件领域的应用具有重要价值.

图10 在Ni(110)基底上通入*N,N'*-二仲丁基乙胺基铜(I)后以及不同温度热处理后的Cu 2p_{3/2} XPS谱、Cu俄歇谱、TPD谱以及所推测的铜前驱体热解路径图^[81] (网络版彩图)

Figure 10 Cu 2p_{3/2} XPS, Auger, TPD data and the proposed surface thermolysis of copper(I)-*N,N'*-di-sec-butylacetamidinate on Ni(110) as a function of the annealing temperature ^[81] (color online).

图 11 在 SiO_x/Si 基底上通入的 Ni(amd)_2 以及热处理后样品的Ni 2p (a)、N 1s (b)和C 1s (c) XPS谱; (d) 推测的 Ni(amd)_2 分子在 SiO_x/Si 上的热解行为模式图^[84] (网络版彩图)

Figure 11 XPS spectra of Ni 2p (a), N 1s (b) and C 1s (c) acquired after the dose of Ni(amd)_2 on a SiO_x/Si substrate and after the heat treatments at various temperatures; (d) proposed surface thermolysis of Ni(amd)_2 on SiO_x/Si [84] (color online).

图 12 在并五苯上ALD沉积 VO_x 的UPS谱图(a)和能带排列图(b)^[41] (网络版彩图)

Figure 12 UPS spectra (a) and energy diagram (b) of the ALD of VO_x on pentacene [41] (color online).

4 总结与展望

ALD是一种制备高质量功能薄膜的新兴重要技术。ALD薄膜的生长受前驱体种类、基底类型、沉积温度等多种因素的影响, 因此研究这些因素相关的ALD机理问题对于研发新型ALD制备方法、提高成膜质量、提升方法的可控性和可靠性等具有重要的意义。原位PES作为一种高精度的表面分析手段, 能为ALD机理研究提供很多关键的表面物理化学信息, 能

极大地协助分析ALD过程中的机理问题。本文依次从薄膜生长过程的表面化学反应机理、初始生长过程的基底效应、薄膜生长行为模式、前驱体表面热解过程及影响以及界面能带结构等5个方面阐述了原位PES方法在研究ALD机理方面的最新进展, 表明原位PES已成功应用于多种类型的ALD机理研究中。随着ALD技术和应用的不断快速发展, 涉及的机理问题也会越来越多, 为此可以预见, 原位PES方法必将在未来的ALD机理研究中发挥越来越大的作用。

同时, 我们认为未来PES原位研究ALD机理还可从以下三个方面进一步发展. (1) 进一步发展(近)常压原位PES技术研究各种前驱体气氛下($0.1\sim 10^3$ mbar)的ALD反应过程. 相比常规高真空原位PES技术, (近)常压原位PES技术能研究更接近实际ALD镀膜气压下的机理问题, 是一种更为强有力的研究手段, 也是未来机理研究的发展方向. 目前这方面的研究报道还相对较少, 且气压上限不超过25 mbar^[46,54,62,66]. 如能进一步将

气压上限拓展至大气压(~ 1 bar), 可用来研究包括大气压力下ALD等众多过程的机理问题. (2) 发展时间分辨的原位PES技术, 研究前驱体表面反应的动力学过程, 促进新型ALD前驱体分子的设计与研发. (3) 在PES基础上, 进一步集成其他原位分析技术(如红外、拉曼等), 从多个角度综合全面地分析ALD过程的机理. 相信这些原位机理研究技术的发展, 必将对未来ALD技术本身的发展及其应用产生巨大的影响.

参考文献

- Ritala M, Leskelä M. *Handbook of Thin Films—Atomic Layer Deposition*. Burlington: Academic Press, 2002
- George SM. *Chem Rev*, 2009, 110: 111–131
- Guo Z, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5898–5902
- Wang J, Guo Z, Xiong W, Wang X. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18568–18574
- Ritala M, Niinisto J. *ECS Trans*, 2009, 25: 641–652
- Hudec B, Hsu CW, Wang IT, Lai WL, Chang CC, Wang T, Fröhlich K, Ho CH, Lin CH, Hou TH. *Sci China Inf Sci*, 2016, 59: 061403
- Jeon W, Chung HS, Joo D, Kang SW. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: H19
- Lisee T, Reimer T, Knez M, Chemnitz S, Schulz-Walsemann AV, Kulkarni A. *J Microelectromech Syst*, 2017, 26: 1093–1098
- Szabó Z, Baji Z, Basa P, Czirány Z, Bársony I, Wang HY, Volk J. *Appl Surf Sci*, 2016, 379: 304–308
- Gao Y, Shao Y, Yan L, Li H, Su Y, Meng H, Wang X. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4456–4463
- Schmidt J, Merkle A, Brendel R, Hoex B, de Sanden MCM, Kessels WMM. *Prog Photovolt-Res Appl*, 2008, 16: 461–466
- Bakke JR, Pickrahn KL, Brennan TP, Bent SF. *Nanoscale*, 2011, 3: 3482–3508
- Chu S, Zhao R, Liu R, Gao Y, Wang X, Liu C, Chen J, Zhou H. *Semicond Sci Technol*, 2018, 33: 115016
- Meng X, Wang X, Geng D, Ozgit-Akgun C, Schneider N, Elam JW. *Mater Horiz*, 2017, 4: 133–154
- Li H, Gao Y, Shao Y, Su Y, Wang X. *Nano Lett*, 2015, 15: 6689–6695
- Xiong W, Hu K, Li Z, Jiang Y, Li Z, Li Z, Wang X. *Nano Energy*, 2019, 66: 104149
- Xiong W, Guo Q, Guo Z, Li H, Zhao R, Chen Q, Liu Z, Wang X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4297–4304
- Wang X. *ECS Trans*, 2017, 80: 77–85
- Lu J, Fu B, Kung MC, Xiao G, Elam JW, Kung HH, Stair PC. *Science*, 2012, 335: 1205–1208
- O'Neill BJ, Jackson DHK, Lee J, Canlas C, Stair PC, Marshall CL, Elam JW, Kuech TF, Dumesic JA, Huber GW. *ACS Catal*, 2015, 5: 1804–1825
- Li H, Shao Y, Su Y, Gao Y, Wang X. *Chem Mater*, 2016, 28: 1155–1164
- Xiong W, Guo Z, Li H, Zhao R, Wang X. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2778–2785
- Li H, Guo Z, Wang X. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 21353–21361
- Sheng J, Han KL, Hong TH, Choi WH, Park JS. *J Semicond*, 2018, 39: 011008
- Kim SM, Kim HJ, Jung HJ, Park J, Seok TJ, Choa Y, Park TJ, Lee SW. *Adv Funct Mater*, 2018, 1807760
- Lee YI, Jeon NJ, Kim BJ, Shim H, Yang TY, Seok SI, Seo J, Im SG. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701928
- Lin CF, Kozen AC, Noked M, Liu C, Rubloff GW. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600426
- Bull SK, McNeary WW, Adkins CA, Champ TA, Hill CA, O'Brien RC, Musgrave CB, Weimer AW. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145019
- Kääriäinen TO, Kemell M, Vehkamäki M, Kääriäinen ML, Correia A, Santos HA, Bimbo LM, Hirvonen J, Hoppu P, George SM, Cameron DC, Ritala M, Leskelä M. *Int J Pharm*, 2017, 525: 160–174
- Cremers V, Puurunen RL, Dendooven J. *Appl Phys Rev*, 2019, 6: 021302
- Zaera F. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1301–1309

- 32 Barry ST, Teplyakov AV, Zaera F. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 800–809
- 33 Cho M, Kim JH, Hwang CS, Ahn HS, Han S, Won JY. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 182907
- 34 Dendooven J, Ramachandran RK, Solano E, Kurttepel M, Geerts L, Heremans G, Rongé J, Minjauw MM, Dobbelaere T, Devloo-Casier K, Martens JA, Vantomme A, Bals S, Portale G, Coati A, Detavernier C. *Nat Commun*, 2017, 8: 1074
- 35 Dasgupta NP, Jung HJ, Trejo O, McDowell MT, Hryciw A, Brongersma M, Sinclair R, Prinz FB. *Nano Lett*, 2011, 11: 934–940
- 36 Brennan TP, Ardalán P, Lee HBR, Bakke JR, Ding IK, McGehee MD, Bent SF. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1169–1175
- 37 Knapas K, Ritala M. *Critical Rev Solid State Mater Sci*, 2013, 38: 167–202
- 38 Bayer TJM, Wachau A, Fuchs A, Deuermeier J, Klein A. *Chem Mater*, 2012, 24: 4503–4510
- 39 Koushik D, Hazendonk L, Zardetto V, Vandalon V, Verheijen MA, Kessels WMM, Creatore M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5526–5535
- 40 Tougaard S. *J Electron Spectroscop Relat Phenomena*, 2010, 178–179: 128–153
- 41 Zhao R, Gao Y, Guo Z, Su Y, Wang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 1885–1890
- 42 Vickerman JC, Gilmore IS. *Surface Analysis: The Principal Techniques*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2011
- 43 Seah MP, Dench WA. *Surf Interface Anal*, 1979, 1: 2–11
- 44 Tanuma S, Powell CJ, Penn DR. *Surf Interface Anal*, 2003, 35: 268–275
- 45 Hufner S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003
- 46 Head AR, Chaudhary S, Olivieri G, Bournel F, Andersen JN, Rochet F, Gallet JJ, Schnadt J. *J Phys Chem C*, 2015, 120: 243–251
- 47 Sun H, Qin X, Zaera F. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2525–2530
- 48 Zhu H, McDonnell S, Qin X, Azcatl A, Cheng L, Addou R, Kim J, Ye PD, Wallace RM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13038–13043
- 49 Zhao R, Wang X. *Chem Mater*, 2019, 31: 445–453
- 50 Xu DP, Yu LJ, Chen XD, Chen L, Sun QQ, Zhu H, Lu HL, Zhou P, Ding SJ, Zhang DW. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 311
- 51 Ma Q, Guo H, Gordon RG, Zaera F. *Chem Mater*, 2010, 22: 352–359
- 52 Geidel M, Knaut M, Albert M, Bartha JW. *In situ xps investigation of the chemical surface composition during the ald of ultra-thin aluminum oxide films*. In: *2011 Semiconductor Conference Dresden*. Dresden, 2011. 1–4
- 53 Bronneberg AC, Höhn C, van de Krol R. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 5531–5538
- 54 Head AR, Johansson N, Niu Y, Snezhkova O, Chaudhary S, Schnadt J, Bluhm H, Chen C, Avila J, Asensio MC. *J Vacuum Sci Tech A*, 2018, 36: 02D405
- 55 Zhao R, Guo Z, Wang X. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 21514–21520
- 56 Pilli A, Jones J, Lee V, Chugh N, Kelber J, Pasquale F, LaVoie A. *J Vacuum Sci Tech A*, 2018, 36: 061503
- 57 Puurunen RL. *J Appl Phys*, 2005, 97: 121301
- 58 Geyer SM, Methaapanon R, Shong B, Pianetta PA, Bent SF. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 176–179
- 59 Elko-Hansen TDM, Ekerdt JG. *Chem Mater*, 2014, 26: 2642–2646
- 60 Tallarida M, Kukli K, Michling M, Ritala M, Leskela M, Schmeisser D. *Chem Mater*, 2011, 23: 3159–3168
- 61 Kirk AP, Milojevic M, Kim J, Wallace RM. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 202905
- 62 Timm R, Head AR, Yngman S, Knutsson JV, Hjort M, McKibbin SR, Troian A, Persson O, Urpelainen S, Knudsen J, Schnadt J, Mikkelsen A. *Nat Commun*, 2018, 9: 1412
- 63 Lucero AT, Byun YC, Qin X, Cheng L, Kim H, Wallace RM, Kim J. *Electron Mater Lett*, 2015, 11: 769–774
- 64 Milojevic M, Contreras-Guerrero R, Lopez-Lopez M, Kim J, Wallace RM. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 212902
- 65 Hinkle CL, Milojevic M, Vogel EM, Wallace RM. *MicroElectron Eng*, 2009, 86: 1544–1549
- 66 Temperton RH, Gibson A, O'Shea JN. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 1393–1398
- 67 Park TJ, Byun YC, Wallace RM, Kim J. *J Chem Phys*, 2017, 146: 052821
- 68 Elko-Hansen TDM, Dolocan A, Ekerdt JG. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1091–1095
- 69 Thimsen E, Baryshev SV, Martinson ABF, Elam JW, Veryovkin IV, Pellin MJ. *Chem Mater*, 2013, 25: 313–319
- 70 Wang X, Tabakman SM, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8152–8153
- 71 Egorov KV, Lebedinskii YY, Soloviev AA, Chouprik AA, Azarov AY, Markeev AM. *Appl Phys Lett*, 2017, 419: 107–113
- 72 Mackus AJM, Merks MJM, Kessels WMM. *Chem Mater*, 2019, 31: 2–12
- 73 Cao K, Cai J, Chen R. *Chem Mater*, 2020, 32: 2195–2207

- 74 Puurunen RL, Vandervorst W. *J Appl Phys*, 2004, 96: 7686–7695
- 75 Grillo F, Van Bui H, Moulijn JA, Kreutzer MT, van Ommen JR. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 975–983
- 76 Dai M, Kwon J, Halls MD, Gordon RG, Chabal YJ. *Langmuir*, 2010, 26: 3911–3917
- 77 Ma Q, Guo H, Gordon RG, Zaera F. *Chem Mater*, 2011, 23: 3325–3334
- 78 Ma Q, Zaera F. *J Vacuum Sci Tech A*, 2013, 31: 01A112
- 79 Qin X, Zaera F. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 13481–13491
- 80 Bouman M, Qin X, Doan V, Groven BLD, Zaera F. *Organometallics*, 2014, 33: 5308–5315
- 81 Ma Q, Zaera F, Gordon RG. *J Vacuum Sci Tech A*, 2012, 30: 01A114
- 82 Lim BS, Rahtu A, Gordon RG. *Nat Mater*, 2003, 2: 749–754
- 83 Guo Z, Li H, Chen Q, Sang L, Yang L, Liu Z, Wang X. *Chem Mater*, 2015, 27: 5988–5996
- 84 Zhao R, Xiao S, Yang S, Wang X. *Chem Mater*, 2019, 31: 5172–5180
- 85 Greiner MT, Helander MG, Tang WM, Wang ZB, Qiu J, Lu ZH. *Nat Mater*, 2011, 11: 76–81

Recent advances in mechanism investigation of atomic layer deposition by *in situ* photoelectron spectroscopy

Ran Zhao, Xinwei Wang^{*}

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

^{*}Corresponding author (email: wangxw@pku.sz.edu.cn)

Abstract: Atomic layer deposition (ALD) is an emerging vapor-phase thin-film deposition technique, and it has been widely used in microelectronics, energy, optics, and catalysis. Studying and understanding the physicochemical mechanisms involved in the ALD processes are essential to grow high-quality films and for their applications. As a surface-sensitive technique, photoelectron spectroscopy (PES) is capable of *in situ* monitoring the surface chemistries during ALD, which provides the essential information for the mechanism investigation and process development of ALD. This review is organized to first introduce the working principles and instrumentation of coupling ALD with *in situ* PES for studying the ALD mechanisms, and then describes in detail the recent research advances in using the *in situ* PES technique to study the surface chemistry reactions during the film growth, the substrate effects during the initial growth, the modes of film growth, the surface thermolysis of the precursors and the effects thereof, and the band structures at the interfaces. Finally, the perspectives on the future directions of the ALD mechanism studies by PES are outlined.

Keywords: atomic layer deposition, growth mechanism, photoelectron spectroscopy, *in situ* investigation

doi: [10.1360/SSC-2020-0037](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0037)