

热壁 CVD 制备铂薄膜的沉积室内壁材料选择研究

李 颖^{1,2}, 胡 劲¹, 武晋文², 王玉天¹, 于晓东², 谭成文²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 选择合适的沉积室内壁材料是热壁化学气相沉积制备 Pt 薄膜过程中降低前驱体在沉积室内壁上大量消耗, 进而保证沉积室内 Pt 前驱体分压的关键。本研究对比了 Pt 在镍基高温合金, 备选沉积室内壁材料——有氧化层的 Cu 以及紫铜表面的沉积的难易程度, 发现在有氧化层的 Cu 的表面 Pt 薄膜很难沉积, 因此当镍基高温合金为沉积基体时有氧化层的 Cu 可以作为热壁 CVD 的沉积室内壁衬底材料, 但是只能一次性使用。

关键词: Pt 薄膜; 热壁 CVD; 沉积室内壁材料

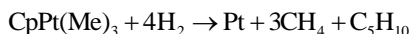
中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0445-04

近年来, 应用于微电子器件的扩散层、金属电极表层以及特殊部件上的保护层的铂薄膜的相关研究受到了广泛关注^[1,2]。作为铂薄膜在飞机涡轮发动机叶片等特殊部件上保护层的实例^[3,4], 铂改性的铝化物涂层, 其中 3 μm 厚铂层一般采用电镀的方法进行制备^[5-10]。电镀方法受其工艺本身的限制, 其所制备的铂层难以覆盖到基体的内孔中, 由此必须寻找其它可以进行内孔沉积的新工艺方法。

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 工艺具有较好的仿形性^[11], 只要气流能够到达的地方都能很好形成薄膜。由此 CVD 能够克服上述电镀的缺点。但是是否能选择到合适的前驱体将会影响沉积过程和沉积所得铂薄膜的质量。Xue 等人^[12]采用环戊二烯基三甲基碘化铂(CpPt(Me)₃)为前驱体, 以 H₂ 为反应气体, 进行了 CVD 实验, 在较低的温度下, 沉积得到了铂薄膜, 并对其动力学进行了初步的探讨^[13]。这种前驱体相比其他已知的铂的有机化合物, 其蒸气压较高, 在空气中和常温下能稳定存在, 并且发生沉积时与 H₂ 发生较为简单的化学反应:



其中 C₅H₁₀ 为环戊烷^[12], 所生成的铂薄膜较为纯净。因此, 以 CpPt(Me)₃ 为前驱体开展铂涂层的 CVD 制备工作是很好的选择。

铂改性的铝化物涂层的工业制备中主要采用热壁的 CVD 进行铂涂层的制备。热壁 CVD 过程中, 沉积室内壁上消耗大量的前驱体将降低源材料利用率。而铂作为贵金属之一, 本身价值不菲, 其有机化合物的前

驱体合成成本较高, 同时为了保证沉积室内 Pt 前驱体分压, 因此在 CVD 过程中需要提高前驱体的利用率, 从而降低成本。前人研究指出, CVD 制备铂薄膜过程中, 铂薄膜生长具有选择性^[14]。因此, 必须找到合适的沉积室壁材料, 利用选择性, 以减少沉积过程中铂在沉积室壁上生长, 甚至达到不生长。作者在前期实验过程中发现, 石英玻璃管作为热壁沉积室, 虽然便于观察, 但是在沉积过程中, 前驱体在石英管壁上的消耗量比在基体上发生沉积的量要多, 而另外一些氧化物表面则铂很难在其上沉积生长。

基于此, 本研究使用 CpPt(Me)₃ 作为前驱体, 进行热壁 CVD 技术铂薄膜制备实验, 以探讨具有氧化层的 Cu 箔作为此 CVD 过程中沉积室内壁内衬材料的可行性。

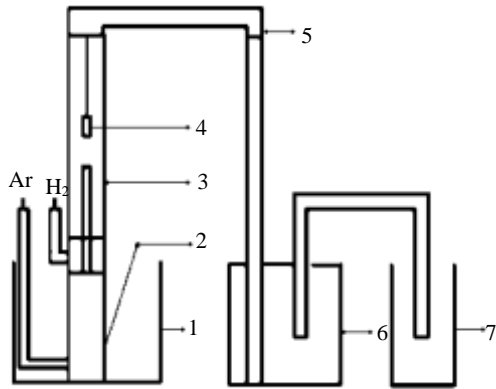
1 实 验

所用的前驱体 CpPt(Me)₃ 采用改进的 Larry D. Boardman 等人的方法在本实验室自主制备^[15]。制备的基本过程为: 由 K₂PtCl₆ 制得 (Me)₃PtI, 再由 (Me)₃PtI 作为反应物, 最终升华得到纯净的 CpPt(Me)₃。

所使用的 CVD 装置示意图如图 1 所示。前驱体室 2 由不锈钢制成, 反应气体、载气和前驱体进入沉积室的管道全部为不锈钢管; 沉积室 3 为外径 30 mm, 内径 26 mm 的石英玻璃管。加热带缠绕在石英管壁上, 以此进行加热。之后的排气管道为石英弯管 5、玻璃管和回收瓶 6, 最后由回收瓶接管入水后, 废气排空。在每一次实验开始前, 图示中装置经过洗涤, 去离子水冲洗, 乙醇冲洗, 并在 80 °C 烘箱中烘 30 min。

收稿日期: 2015-01-17

作者简介: 李 颖, 女, 1990 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65194215, E-mail: lilyxiaohuochai@gmail.com



1: Heater for precursor; 2: Precursor chamber; 3: Deposition chamber; 4: Substrate; 5: Tube for flows; 6: Recycling bottle; 7: The bottle for humidification

图 1 CVD 装置示意图

Fig.1 Schematic of the apparatus for chemical vapor deposition

首先对比 Pt 在紫铜、有氧化层的 Cu 箔及镍基高温合金基体表面发生沉积的难易程度，采用单面镍基高温合金+单面紫铜箔（实验 I），单面镍基高温合金+单面有氧化层的 Cu 箔（实验 II）作为基体进行沉积。之后使用有氧化层的 Cu 箔作为沉积室内壁材料以及双面镍基高温合金（实验 III）作为基体，研究此种状况下 Pt 薄膜的生长状况。

基体使用银链直接悬挂于前驱体出气口上端 40 mm 处。CpPt(Me)₃ 与干燥的绿色 SiC 砂混合均匀放置于前驱体室内。Ar 作为载气，H₂ 为反应气体，2 种气体均由质量流量计控制流量大小，实验时，Ar 和 H₂ 的流量分别为 100 和 40 mL/min。Ar 和 H₂ 纯度高达 99.999%。前驱体室的温度为 85 °C，沉积温度为 140 °C，沉积时间为 60 min。实验后有 Pt 薄膜生成的位置，均进行 X 射线衍射分析，之后使用扫描电镜对生成的 Pt 进行微观形貌观察。试样使用 X 射线衍射仪 (X, pert, pro, MPD)，选用 Cu 靶，K α ，波长 λ 为 0.154 18 nm；场发射扫描电镜型号为：S-4800，NDRDLYS-S。

2 结果与讨论

2.1 Pt 在不同基体表面的沉积选择性

如图 2 所示，1、2 和 3 分别为未进行 Pt 沉积前原始的镍基高温合金、有氧化层的 Cu 以及紫铜的 XRD 图谱。I -1 和 II -1 分别为实验 I 和 II 中 Pt 薄膜沉积后的镍基高温合金一侧的 XRD 图谱，二者 Pt 的特征峰和基体的特征峰都存在，说明二者表面上都有

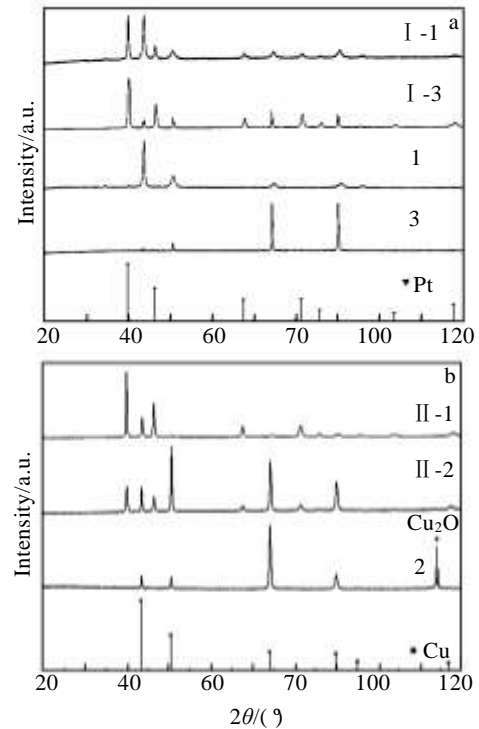


图 2 实验 I 和 II 中试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples in the experiment I and II: I -1 the Nickel-based superalloy deposited in the experiment I; II -1 the Nickel-based superalloy deposited in the experiment II; I -3 the deposited pure copper; II -2 the deposited copper with oxide layer (1: the nickel-based superalloy; 2: the copper with oxide layer; 3: the pure copper)

Pt 薄膜生成，但是 II -1 上基体的特征峰较弱，表明在 II -1 上覆盖的 Pt 薄膜比在 I -1 上的更厚。I -3 对应紫铜沉积后的试样，由 I -3 比 I -1 上的 Pt 的特征峰数目多，得到 I -3 上的 Pt 薄膜晶粒生长更完全。II -2 为有氧化层的 Cu 箔沉积前后的 XRD 图谱，II -2 在沉积后在表面出现 Pt 的特征峰，但是 Pt 的特征峰相对较弱。

图 3a 和 3b 分别为实验 I 的镍基高温合金和紫铜基体沉积 Pt 薄膜后的扫描电镜照片。镍基高温合金表面的 Pt 薄膜表面有葡萄状突起，形状不一，大小不均。紫铜表面 Pt 薄膜完全覆盖基体表面，薄膜整体较为均匀平整而薄膜的晶粒为四方状，同时在表面有球状颗粒形成。紫铜表面上沉积得到的 Pt 薄膜比实验 I 中镍基高温合金表面的薄膜更为致密连续，结合上述 XRD 结果可以看出相同沉积条件下，Pt 薄膜在紫铜表面比镍基高温合金表面更容易生长。

对于实验 II，镍基高温合金表面 Pt 薄膜完全覆盖，但所得薄膜并不均匀。薄膜晶粒大小均匀，发育为棱状晶粒，如图 3c 所示。有氧化层 Cu 箔表面 Pt 薄膜并未完全覆盖，薄膜晶粒大小不一，晶粒之间会出现较大空洞，如图 3d 所示。镍基高温合金上的 Pt 薄膜比有氧化层 Cu 箔上的要致密，由此在相同条件下，镍基高温合金比有氧化层 Cu 表面更容易沉积上 Pt 薄膜。

由实验 I 和 II 可以看出，在相同条件下，Pt 薄膜在紫铜表面生长容易，在镍基高温合金表面次之，在有氧化层的 Cu 表面生长较难。在这其中 Cu 表面的氧

化层起到了阻碍 Pt 薄膜生长的作用。

2.2 有氧化层的 Cu 箔作为沉积室内壁材料时 Pt 薄膜的生长

实验 III 中镍基高温合金基体沉积后试样对应的 SEM 照片和 XRD 图谱见图 4。薄膜完全覆盖基体表面，Pt 的颗粒发育为球状（图 4a）。在 III-1 上，只看到 Pt 的尖锐特征峰，没有基体的特征峰，说明 Pt 在 III-1 表面形成了连续的较厚的薄膜。III-1 中所得到的 Pt 薄膜沿 (111) 方向择优生长。由此，有氧化层的 Cu 能够作为热壁 CVD 实验的制备铂铝涂层中的 Pt 薄膜的沉积室内壁材料。

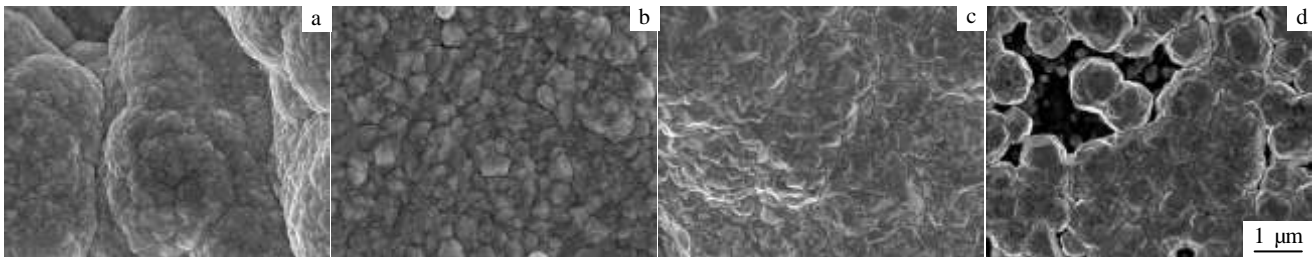


图 3 实验 I 和 II 相关试样表面 Pt 薄膜的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of samples in the experiment I and II: (a) the Nickel-based superalloy deposited in the experiment I, (b) the deposited pure copper, (c) the Nickel-based superalloy deposited in the experiment II, and (d) the deposited copper with oxide layer

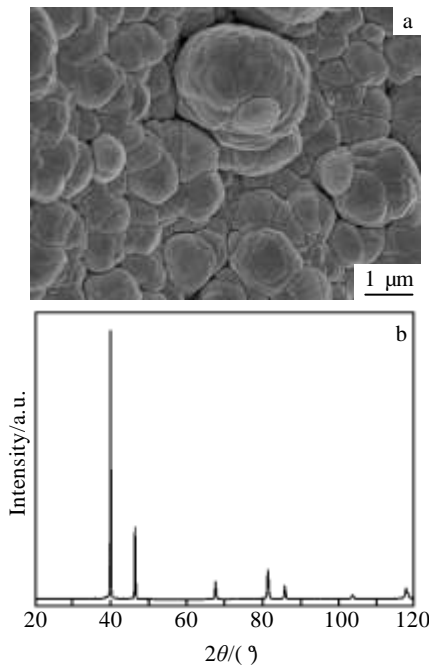


图 4 实验 III 中镍基高温合金沉积后 SEM 照片和 XRD 图谱
Fig.4 SEM image (a) and XRD pattern (b) of sample in the experiment III

实验 III 中沉积室内壁有氧化层的 Cu 上虽然没有肉眼可见的 Pt，但是其沉积室内壁与基体同高处的 SEM 照片中观察到了 Pt 颗粒的生成，见图 5。对图 5 白色区域进行能谱分析，结果为：Pt 含量为 89.47%，Cu 含量为 10.53%(质量分数)。

Pt 有一定的自催化作用^[13]，反应生成的 Pt 能够促进反应的进行。实验 III 中沉积室内壁有氧化层的 Cu 箔上表面已经有 Pt 形核点生成，再次实验如在沉积室

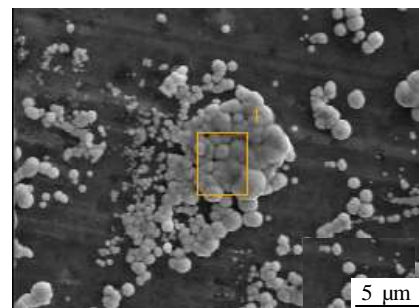


图 5 实验 III 中沉积室内壁上的 Pt 颗粒的 SEM 照片
Fig.5 SEM image of the Pt grains on the wall of deposition chamber in the experiment III

内壁继续使用此 Cu 箔包裹, 则很有可能在沉积室内壁上会有较多的 Pt 发生沉积。因此, 有氧化层的 Cu 箔不能作为不生长 Pt 的沉积室内壁材料重复使用。

3 结 论

1) Pt 薄膜在本研究所涉及到的不同基体上沉积难易程度由易到难的顺序是: 紫铜>镍基高温合金>有氧化层的 Cu。

2) 有氧化层的 Cu 箔可以作为热壁 CVD 的沉积室的内壁衬底材料, 只能一次性使用。

参考文献 References

- [1] Miyakawa Natsuki, Legner Wolfgang, Zieman Thomas *et al. Microsyst Technol*[J], 2012, 18(7-8): 1077
- [2] Yavorska M, Sieniawski J. *Archives of Materials Science and Engineering*[J], 2010, 45(1): 56
- [3] Johnson Matthey. *Platinum Metal Review*[J], 1981, 25(6): 132
- [4] Laura Nalin. *Degradation of Environmental Protection Coatings for Gas Turbine Materials*[D]. Cranfield: Cranfield University, 2008
- [5] KrishnaD G, Singh V, Joshi S. *Materials Science and Engineering*[J], 1998, A251: 40
- [6] Wang Y, Sayre G. *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 203: 1264
- [7] Lehnert G, Meihardt H W. *Electrodeposition Surf Treat*[J], 1972, 1: 189
- [8] Hong S J, Hwang G H, Han W K *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17: 381
- [9] Zagula-Yavorska M, Sieniawski J, Gancarczyk T. *Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2012, 57(2): 503
- [10] Nizard H, Gimeno-Fabra L, Benien H *et al. Mater Wissen Werkst Tech*[J], 2003, 34: 410
- [11] Choy K L. *Progress in Materials Science*[J], 2003, 48(2): 57
- [12] Xue Ziling, Jane M Strouse, David K Shuh *et al. J Am Chem*[J], 1989, 111: 8779
- [13] Xue Ziling, Hareesh Thridandam, Herbert D Kaesz *et al. Chem Mater*[J], 1992, 4: 162
- [14] Noo Li Jeon, Wenbin Lin, Martin K Erhardt *et al. Langmuir* [J], 1997, 13: 3833
- [15] Boardman Larry D, Newmark Richard A. *Magnetic Resonance in Chemistry*[J], 1992, 30(6): 481

Selection of Deposition Chamber Materials during the Hot Wall CVD Preparation of Platinum Films

Li Ying^{1,2}, Hu Jin¹, Wu Jinwen², Wang Yutian¹, Yu Xiaodong², Tan Chengwen²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Selecting appropriate wall material is the key to reduce the consumption of precursor in the hot wall chemical vapor deposition process that is used to prepare platinum films so that the partial press of precursor could be maintained. In this paper, the ease of Pt films deposition was compared. The compared substrates were nickel-based superalloy, copper with oxide layer for the candidate of deposition chamber material and pure copper. The result shows that the copper with oxide layer is the hardest deposited in these experiments. Although the copper with oxide layer could be used as the substrate material in hot wall CVD, it can be used only one time.

Key words: platinum films; hot wall chemical vapor deposition; deposition chamber materials

Corresponding author: Hu Jin, Ph. D., Professor, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65194215, E-mail: 894559377@qq.com