

原子层沉积制备铱薄膜的特性研究

叶志杰 沈伟东 章岳光 张 兴 袁文佳 李旻晖 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 以乙酰丙酮铱 $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ 和高纯氧为前驱体,采用原子层沉积(ALD)方法在基板温度为 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 的石英玻璃和硅基板上制备了金属铱薄膜。采用反射光谱测试仪、X射线电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等手段对不同厚度薄膜的微结构、表面形貌和光学性能进行了研究。结果表明,原子层沉积制备的Ir薄膜中元素纯度较高(大于95%),表面粗糙度低,并呈现多晶纳米颗粒。同时,Ir薄膜在紫外波段表现出较好的光学特性,可以用于制作Ir金属紫外光栅等光学器件。

关键词 薄膜;原子层沉积;Ir薄膜;光学特性

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1031002

Properties of Iridium Thin Films Fabricated by Atomic Layer Deposition

Ye Zhijie Shen Weidong Zhang Yueguang Zhang Xing Yuan Wenjia

Li Yanghui Liu Xu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University,
Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract $\text{Ir}(\text{acac})_3$ and O_2 are used as chemical precursors to deposit iridium thin films on Si and quartz substrates by atomic layer deposition(ALD) at the temperature of $340\text{ }^\circ\text{C}$. Characteristics of the films such as optical properties, microstructure and surface morphological image are investigated by reflectance spectrometer, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscope(SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results show that the films have polycrystalline morphology of nanoparticles and smooth surfaces, low impurity content. The thin films exhibits good optical properties in the ultraviolet spectral region, and it can be well used for Ir grating and other optical devices.

Key words thin films; atomic layer deposition; iridium films; optical properties

OCIS codes 310.1860; 310.3915; 310.6860; 310.6870

1 引 言

贵金属铱(Ir)具有较强的抗氧化性、高的导电率、很强的催化活性以及很好的抗腐蚀性,这些性能使得铱薄膜可以广泛应用于电极材料、微电子、光学器件和高温抗氧化涂层。目前制备Ir薄膜的方法一般有物理气相沉积、电化学沉积、溶胶凝胶、卤化物化学气相沉积和金属有机物化学气相沉积^[1-2]等。其中最常用的是物理气相沉积和化学气相沉

积,然而物理气相沉积法沉积温度高,在复杂形状部件表面成膜能力差;化学气相沉积在薄膜纯度和厚度精确控制^[3-4]方面有缺陷。原子层沉积(ALD)由于其特定的自限制反应机理^[5],沉积温度要求较低,所制备薄膜的厚度可以精确控制,三维覆形能力优良^[6-7]。因此原子层沉积技术在制备优质的Ir薄膜、器件方面有着良好的应用前景。

目前采用原子层沉积方法制备Ir薄膜,在国外

收稿日期: 2014-05-12; **收到修改稿日期**: 2014-06-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2012AA040401)、国家自然科学基金(61275161)、浙江省自然科学基金(LY13F050001)、中央高校基本科研业务费专项资金(2014FZA5004)、江苏省先进光学制造技术重点实验室开放课题(KJS1304)

作者简介: 叶志杰(1989—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: yezhijie006@163.com

导师简介: 沈伟东(1977—),男,博士,副教授,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: adongszju@hotmail.com(通信联系人)

有相关的研究,但主要侧重于 Ir 薄膜的微结构和电学特性^[8-10],并未研究其光学特性,国内尚未见相关报道。

对于 Ir 薄膜在光学器件方面的应用,例如在紫外波段性能优良的 Ir 金属光栅^[11-12],设计中只能以块状材料的光学常数作为参考,导致误差较大,因此研究 Ir 薄膜的光学特性具有重要的实际意义。对原子层沉积制备的 Ir 薄膜的光学特性、微结构和表面形貌进行了研究,结果表明薄膜的厚度可以精确控制,在紫外波段具有良好的光学特性,表面较为平整光滑。

2 薄膜制备

选用乙酰丙酮铱 $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ 作为制备铱膜的 Ir 源, $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 中的有机基团通过 Ir-O 键与 Ir 连接,在真空中这个键很稳定,需要很高的温度(400 °C 以上)才会断裂生成金属铱。但是在高温情况下通入氧气后,氧气能够氧化金属铱的有机配位体,在 220 °C 以上就能反应生成金属铱^[13-14],因而可以选用高纯氧作为另一种前驱体。

基板为石英玻璃和单晶硅,石英玻璃表面面型小于 $\lambda/2$ ($\lambda=632.8 \text{ nm}$),均方根粗糙度为 1 nm 左右;硅基板均方根粗糙度为 0.3 nm 左右。所有基片清洗采用先进超声波处理,再用乙醇乙醚溶液清洗,为检查重复性,样品数均为 2 个。

原子层沉积是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应腔并在沉积基体上化学吸附并反应形成沉积膜的一种方法。一层铱薄膜的原子层沉积过程包含两个半反应:1) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 在 N_2 的携带下进入反应腔,化学吸附在衬底,之后用 N_2 吹洗并带走腔中剩余的 $\text{Ir}(\text{acac})_3$;2) 高纯 O_2 在自身的蒸气压下进入反应腔并与吸附在衬底上的 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 反应,生成 Ir 和副产物 H_2O 、 CO_2 等。同样的,副产物及过量的 O_2 由 N_2 吹洗带出反应腔。理论上,每个饱和反应的 ALD 周期都生长出厚度一致的膜层^[15]。薄膜的制备在 Beneq 公司的 TFS-200 ALD 沉积设备上进行,真空腔和反应腔的压强分别控制在 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 和 $3 \times 10^2 \text{ Pa}$ 左右, N_2 作为载气和清洗气体。乙酰丙酮铱作为固态前驱体,放在热源瓶中,通过热源加热到 175 °C 左右后蒸发^[16-17],由 N_2 携带进入反应腔。而高纯氧通过自身蒸气压进入反应腔。

铱薄膜的生长是在基板温度为 340 °C 下进行的。因为当温度低于 220 °C 时,反应无法进行,而当温度高于 400 °C 时,乙酰丙酮铱会发生热分解,会破

坏 ALD 反应的自限制特性。理论上在 220 °C ~ 400 °C 温度区间内,薄膜都可以生长。但是当反应腔温度低于 300 °C 时,由于反应腔和热源瓶间温度梯度的影响,造成热源至反应腔间的管道温度过低,使气态乙酰丙酮铱凝结在管道壁上,造成管道堵塞。经过反复实验,发现 340 °C 左右沉积薄膜的稳定性比较好,满足 ALD 的自限制反应特性,故而选取 340 °C 为基板温度。优化后的前驱体脉冲时间为 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 为 3 s, O_2 为 100 ms,清洗时间都为 10 s,其中高纯 N_2 的流量设置在 500 sccm(标准状态下 ml/min)。在石英玻璃和硅基板上分别沉积了周期数为 100、200、300、400、500、1000、2000 的 Ir 薄膜。

3 结果和讨论

3.1 薄膜的光学特性

采用反射光谱仪(Olympus USPM-RU)测试了 Ir 薄膜在 400~780 nm 的反射率,如图 1 所示。从图 1 中可以看出随着厚度的增加,金属铱薄膜的反射率逐渐提高,并且沉积周期数为 1000 和 2000 时薄膜的反射光谱重合,说明沉积周期数为 1000 时铱薄膜的厚度已超过光的穿透深度,此时增加厚度不影响反射率。而在 400~780 nm 波段范围内,薄膜反射率随着波长增大而缓慢增大。

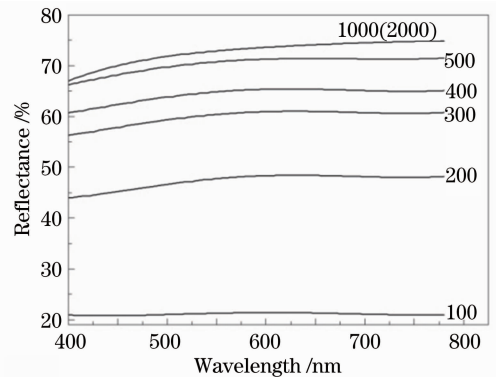


图 1 不同沉积周期 Ir 薄膜的反射光谱曲线

Fig. 1 Reflectance spectra of Ir films with different deposition cycles

变角度光谱椭偏仪(J. A. Wollam, M-2000)测试薄膜的光学常数和厚度,测试波段为 200~1000 nm,分辨率为 1.6 nm,测试角度分别为 60°、65°和 75°。采用 Drude 色散模型拟合测试到的椭偏参数(Psi 和 Delta)曲线可以得到折射率 n ,消光系数 k 和厚度 d 。

通过实际测试拟合得到不同沉积周期数的薄膜厚度如表 1 所示。由于金属铱薄膜对有光吸收作用,入射光强呈衰减的趋势,当沉积周期数为 1000、

2000 时,薄膜厚度较大,入射光强到达薄膜底部之前已经衰减近似至 0,导致椭偏仪只能得到薄膜的折射率和消光系数,而无法得到薄膜厚度^[18]。

表 1 不同沉积周期对应的薄膜厚度

Table 1 Thickness of Ir films with different deposition cycles

Deposition cycles	100	200	300	400	500
Thickness /nm	4.281	9.415	13.862	17.615	22.711

图 2 是薄膜厚度随沉积周期的变化图,由图可看出沉积周期数和薄膜厚度呈线性关系。ALD 通过表面自限制反应,交替沉积薄膜,每个周期沉积的薄膜厚度保持一致,沉积速度约为 0.045 nm/cycle。

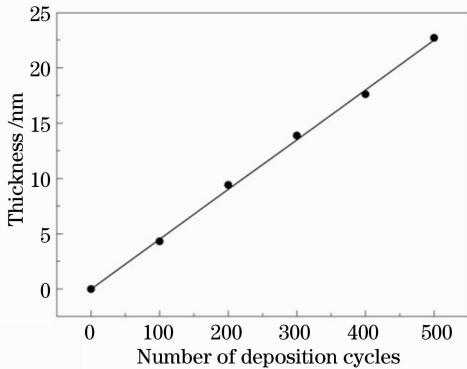


图 2 薄膜厚度随沉积周期的变化图

Fig. 2 Thickness of Ir films with different deposition cycles

图 3 和图 4 分别是不同沉积周期 Ir 薄膜消光系数 k 与折射率 n 随波长的变化曲线。可以看出,不同厚度的 Ir 薄膜其 n, k 并不相同,并且极薄薄膜和厚度较大薄膜的 n, k 相差很大。总体上随着薄膜厚度的增加,折射率 n 逐渐减小,并接近块状金属的 n 值。而 4.281 nm 厚度的薄膜消光系数较小,随着厚度的增大,迅速达到稳定值。造成这一现象的主

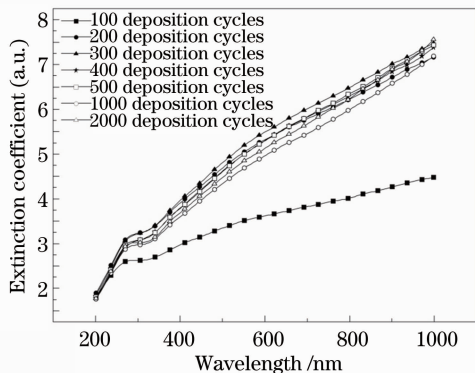


图 3 不同厚度 Ir 薄膜消光系数 k 随波长的变化曲线

Fig. 3 Extinction coefficient of Ir films with different deposition cycles

要原因是薄膜在沉积过程中微观结构的不同^[19],特别是极薄薄膜尚不连续,一般为岛状或网状,所以 n, k 变化较大,随着厚度增加,微观结构已经形成连续结构,此时光学特性随厚度的变化趋于稳定,光学常数 n, k 随厚度的变化也就趋于稳定。Ir 在 200~1000 nm 波段呈现反常色散特性,折射率 n 和消光系数 k 随着波长的增大而增加。在 200~400 nm 紫外波段,折射率 n 较小,说明 ALD 沉积的 Ir 薄膜在紫外波段光学特性优良,可以用于 Ir 金属光栅等光学器件的制备。

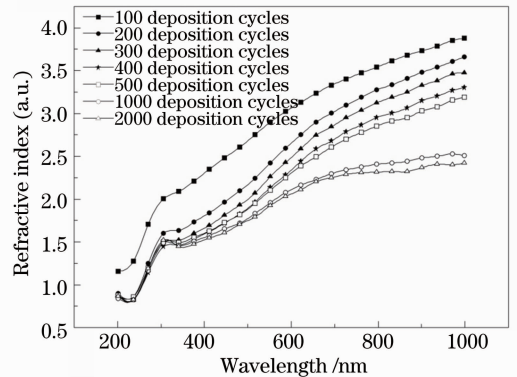


图 4 不同厚度 Ir 薄膜折射率 n 随波长的变化曲线

Fig. 4 Refractive index of Ir films with different deposition cycles

3.2 微结构

薄膜的晶态结构测试在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。图 5 为石英衬底上沉积周期数为 1000 的 Ir 薄膜(厚度约为 45 nm)的 X 射线衍射(XRD)图谱,可以看出薄膜结构为多晶结构,并且在(111)方向上呈现出明显的择优生长。对照铱的衍射峰的标准数据,可知膜层呈现明显的铱晶态结构,晶体类型为面心立方,并且基本上看不到 C 峰和 IrO_2 峰,在一定程度上说明薄膜所含 C、O 杂质含量很低。

在 AXIS Ultra 上使用带单色器的铝靶 X 射线源 ($\text{Al K}\alpha$, 1486.71 eV),测试了 X 射线光电子能谱(XPS),所有元素的结合能均以污染碳的 C 1s (284.8 eV)谱线作为内标校正样品的荷电效应。图 6 是 Ir 薄膜的 XPS 图谱。可以看出,铱膜中主要含 C、O 杂质,但是 O 1s 峰和 C 1s 峰都很微弱。从 Ir 元素分谱图中,发现 Ir 4f 谱线由 61.0 eV 和 64.0 eV 两个峰组成(能量间隔为 3.0 eV),分别代表 Ir 4f 7/2 和 4f 5/2^[20],具有稳定的峰位。根据峰面积,计算出薄膜中 Ir、O 和 C 元素的相对比例约为 1:0.0368:0.0158,表明薄膜的纯度较高(大于 95%),Ir 元素主要以金属单质

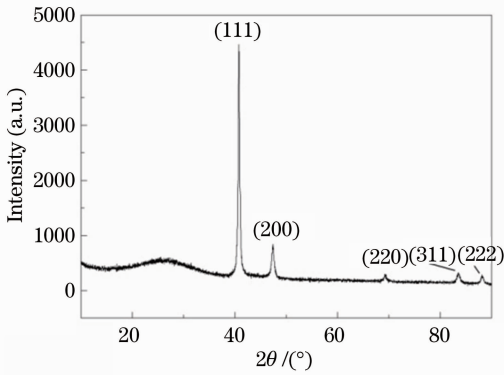


图 5 Ir 薄膜的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of Ir films

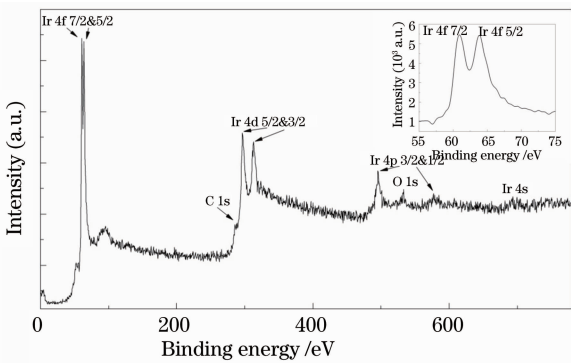


图 6 Ir 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra image of Ir films

的形式存在于薄膜中,C、O 杂质的含量很低。

表 2 不同沉积周期数薄膜的粗糙度

Table 2 Roughness RMS of Ir films with different deposition cycles

Deposition cycles	100	200	300	400	500	1000	2000
RMS /nm	0.486	0.517	1.013	0.789	0.995	0.963	1.581

图 8 是硅基板上沉积周期数为 100、300、2000 时 Ir 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 表面三维形貌图。如图 8 所示,沉积周期数为 100 的薄膜表面光滑平整,零星分布着若干细小颗粒,颗粒起伏很小,

用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的横截面结构,该扫描电镜的分辨率为 10 nm。图 7 为硅基板上沉积周期数为 1000 的 Ir 薄膜的 SEM 截面图。可以看出 Ir 薄膜的生长呈现出较为明显的柱状结构和颗粒状形态,说明薄膜为结晶形态,这与前面的 XRD 测试结果相一致。

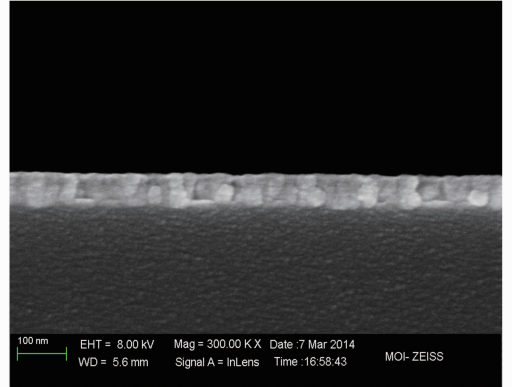


图 7 Ir 薄膜 SEM 截面图

Fig. 7 SEM image of Ir films

3.3 表面形貌

薄膜的表面形貌用美国 VEECO 公司的 Multimode 型扫描探针显微镜表征,以轻敲模式对样品进行扫描成像。镀膜前硅基板均方根粗糙度在 0.3 nm 左右。镀膜后不同沉积周期数薄膜所对应的表面均方根粗糙度如表 2 所示。

一般峰高在 3 nm 左右,最大峰高接近 4.5 nm,对应的表面均方根粗糙度只有 0.486 nm。说明在这个阶段薄膜呈现岛状生长模式,先在某些活化位置优先生长,团簇成岛,薄膜表面零星分布着岛状颗粒。

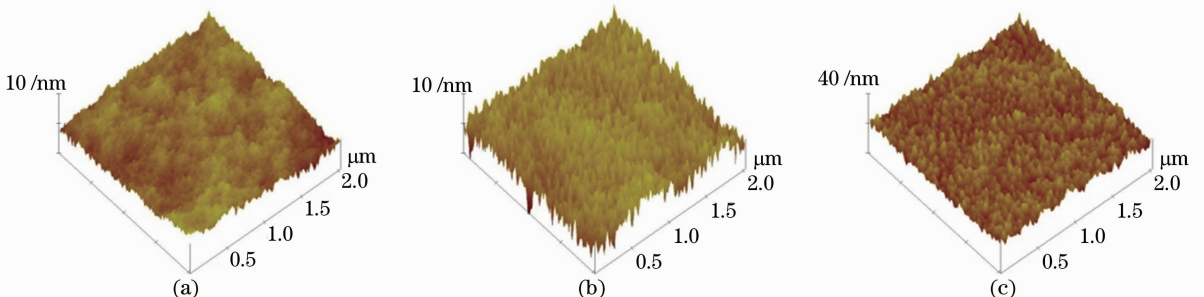


图 8 Ir 薄膜 AFM 扫描图。(a)100 沉积周期;(b)300 沉积周期;(c)2000 沉积周期

Fig. 8 Morphological image of Ir films. (a) 100 deposition cycles; (b) 300 deposition cycles; (c) 2000 deposition cycles

这一阶段属于薄膜初始生长阶段。

但是当沉积周期数为 300 和 2000 时,薄膜表面就布满了直径为 20~40 nm 大小的颗粒,颗粒起伏较大,最大峰高在 10 nm 左右,说明这个阶段岛与岛之间已经连成一片,薄膜的生长转变为连续的层状生长模式。随着薄膜厚度的增加,薄膜表面颗粒直径略微变大,表面均方根粗糙度从 300 周期的 1.013 nm 增大到 2000 周期的 1.587 nm,薄膜表面较为光滑,表面形貌致密均匀。

4 结 论

以乙酰丙酮铱[$\text{Ir}(\text{acac})_3$]和 O_2 为反应源,在 340 °C 下用原子层沉积技术在硅基板和石英衬底上生长了 Ir 薄膜,研究了不同沉积周期数下 Ir 薄膜的光学特性、微结构和表面形貌。结果显示,原子层沉积制备的 Ir 薄膜呈现多晶结构,表面平整光滑,杂质含量很低,同时,可以通过控制沉积周期来精确控制 Ir 薄膜的厚度。Ir 薄膜在紫外波段表现出较好的光学特性,可以用于制作 Ir 金属紫外光栅等光学器件。这说明原子层沉积技术在沉积 Ir 薄膜、器件方面有着很好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 T Goto, J R Vargas, T Hirai. Preparation of iridium clusters by MOCVD and their electrochemical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, 217-218: 223-226.
- 2 T Gerfin, W J Halg, F Atamny, *et al.*. Growth of iridium films by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 241(1): 352-355.
- 3 R Vargas, T Goto, W Zhang, *et al.*. Epitaxial growth of iridium and platinum films on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl Phy Lett*, 1994, 65(9): 1094-1096.
- 4 Cai Hongzhong, Hu Changyi, Chen Li, *et al.*. Iridium film prepared by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2009, 33(2): 200-204.
蔡宏中, 胡昌义, 陈力, 等. 金属有机化合物化学气相沉积法制备铱薄膜的研究[J]. *稀有金属*, 2009, 33(2): 200-204.
- 5 T Suntola. Atomic layer epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1992, 216(1): 84-89.

- 6 H L Goodman, M V Pessa. Atomic layer epitaxy [J]. *J Appl Phys*, 1986, 60(3): R65-R82.
- 7 S M George. Atomic layer deposition: An overview [J]. *Chem Rev*, 2009, 110(1): 111-131.
- 8 T Aaltonen, M Ritola, V Sammelselg, *et al.*. Atomic layer deposition of iridium thin films [J]. *J Elec Soc*, 2004, 151(8): G489-G492.
- 9 J Hamalainen, E Puukilainen, M Kemell, *et al.*. Atomic layer deposition of iridium thin films by consecutive oxidation and reduction steps [J]. *Chem Mater*, 2009, 21(20): 4868-4872.
- 10 S T Christensen, J W Elam. Atomic layer deposition of Ir-Pt alloy films [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(8): 2517-2525.
- 11 T Weber, T Kasebier, E B Kley, *et al.*. Broadband iridium wire grid polarizer for UV applications [J]. *Opt Lett*, 2011, 36(4): 445-447.
- 12 T Weber, T kasebier, A Szeghalmi, *et al.*. Iridium wire grid polarizer fabricated using atomic layer deposition [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-4.
- 13 Yan Xin, Zhang Qiuyu. Synthesis, characterization and thermal decomposition mechanism of tris-acetylacetonate iridium complex [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(4): 585-589.
阎鑫, 张秋禹. 乙酰丙酮铱配合物的合成及热分解机制研究[J]. *稀有金属*, 2010, 34(4): 585-589.
- 14 Pan Shuiyan. Preparation of Ir Coatings by MOCVD [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2004. 34-50.
潘水艳. MOVCD 制备铱膜层工艺研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2004. 34-50.
- 15 H Kim, H B R Lee, W J Maeng. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(8): 2563-2580.
- 16 N B Morozova, P P Semyannikov, S V Syssoev, *et al.*. Saturated vapor pressure of iridium (III) acetylacetonate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 60(2): 489-495.
- 17 Y M Sun, J P Endle, K Smith, *et al.*. Iridium film growth with iridium tris-acetylacetonate: Oxygen and substrate effects [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 346(1): 100-107.
- 18 Li Wei, Jin Chengyu. Analytical approach and methods for ellipsometry on thin film [J]. *Chinese J Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27(1): 66-76.
李威, 金承钰. 薄膜材料的椭圆偏振数据分析方法[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(1): 66-76.
- 19 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 288-344.
唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. *现代光学薄膜技术*[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 288-344.
- 20 C D Wagner, W M Riggs, L E Davis, *et al.*. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Press, 1979. 150-151.

栏目编辑: 张浩佳