



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114540793 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(21) 申请号 202210211538.1

(22) 申请日 2022.03.04

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72) 发明人 万志鑫 奚斌

(74) 专利代理机构 深圳市创富知识产权代理有限公司 44367

专利代理师 高冰

(51) Int. Cl.

G23C 16/40 (2006.01)

G23C 16/455 (2006.01)

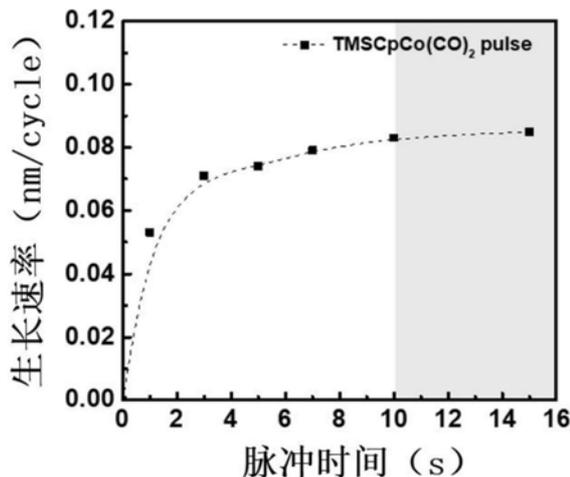
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法

(57) 摘要

本发明属于薄膜材料技术领域,涉及钴基氧化物薄膜技术领域,具体涉及一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,本发明以二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴(TMSCpCo(CO)₂,C₁₀H₁₃CoSiO₂)为金属前驱体,以臭氧为共反应物,以高纯氮气作为载气和清洗气体,采用ALD技术制备氧化钴薄膜,相对于传统的物理、化学气相沉积法,本发明方法具有薄膜厚度精确可控、大面积沉积均匀性好、沉积温度低、台阶覆盖率高等特点。本发明提出的是一种基于新型钴金属前驱体的ALD沉积工艺;该工艺适用于多种不同材料和形貌的衬底,拓宽了氧化钴薄膜的ALD沉积工艺,对ALD技术在更多领域的应用提供了研究基础。



1. 一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,以二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴($\text{TMSCpCo}(\text{CO})_2, \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CoSiO}_2$)为金属前驱体,以臭氧为共反应物,以高纯氮气作为载气和清洗气体,首先将衬底放置于ALD腔体中,并将腔体抽真空至0hPa,然后按照以下步骤开始沉积:

S1、将金属前驱体脉冲进腔体,脉冲时间为1-15s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面发生化学吸附;

S2、高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及第一次化学吸附产生的副产物;

S3、将共反应物脉冲进腔体,脉冲时间为0.5-10s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面吸附的金属前驱体发生反应;

S4、高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及化学反应产生的副产物;

S5、重复步骤S1至S4,通过控制循环次数生长得到钴基氧化钴薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,所述衬底包括Si衬底, SiO_2 衬底,玻璃衬底和sapphire衬底。

3. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,金属前驱体的脉冲时间不少于10s,载气流量为100sccm。

4. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,金属前驱体的加热温度为50-70℃。

5. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,共反应物的脉冲时间不少于5s,载气流量为100sccm。

6. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,沉积温度为100℃-175℃。

7. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,金属前驱体的吹扫时间不少于5s。

8. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,共反应物的吹扫时间不少于5s。

9. 根据权利要求1所述的一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,氧化钴薄膜的沉积厚度随沉积圈数的增加呈现出成良好的线性特点,可通过控制循环次数控制薄膜的生长厚度。

一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法

技术领域

[0001] 本发明属于薄膜材料技术领域,涉及钴基氧化物薄膜技术领域,具体涉及一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法。

背景技术

[0002] 钴氧化物(Co_xO_y)是一种过渡金属氧化物,具有两种初级氧化态(Co^{2+} 和 Co^{3+}),由于具有稳定的化学性能、独特的磁性以及较高的电化学储能能力,在传感器、磁探测技术、光电化学水分解、能源生产和储存等领域得到了广泛的研究。目前,制备氧化钴的方法主要有物理气相沉积、化学气相沉积、原子层沉积、旋涂、电镀、电子束蒸发、喷雾热分解、脉冲激光沉积等。

[0003] 原子层沉积技术(Atomic layer deposition,ALD)是最先进的材料沉积技术之一。可将前驱体和共反应剂通过蒸汽交替脉冲进入反应腔内,然后在待沉积基体表面上发生化学吸附反应,并通过往复循环此过程而实现薄膜沉积。因该技术具有表面自限制的特点,可精确、简单地控制薄膜的厚度(仅与反应循环次数有关),不但可实现平面衬底的大面积均匀生长,而且适合于复杂表面形状以及深孔洞的填隙沉积。但ALD生长薄膜对前驱体有较高的要求,需要其具有好的稳定性、高的反应活性、良好的挥发性,且不能对薄膜或衬底产生腐蚀或溶解作用。

[0004] 目前,虽然已报道了多种用于沉积氧化钴薄膜的Co金属前驱体,如氧配位化合物,卤化物,有机金属,羰基配合物以及氮配位前驱体等。但鉴于氧化钴材料是一种重要的过渡金属氧化物,且针对新型Co金属前驱体而开发和探索的ALD工艺是推动氧化钴薄膜在各个应用领域快速发展的重要保障。因此,有必要研发更多基于新型钴前驱体沉积氧化钴薄膜的ALD工艺。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,本发明的方法能够在平面或者三维结构的衬底上沉积出纳米级别的氧化钴薄膜,沉积的薄膜具有良好的均匀性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0007] 一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,具体为:以二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴($\text{TMSCpCo}(\text{CO})_2, \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CoSiO}_2$)为金属前驱体,以臭氧为共反应物,以高纯氮气作为载气和清洗气体,首先将衬底放置于ALD腔体中,并将腔体抽真空至0hPa,然后按照以下步骤开始沉积:

[0008] S1、将金属前驱体脉冲进腔体,脉冲时间为1-15s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面发生化学吸附;

[0009] S2、高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及第一次化学吸附产生的副产物;

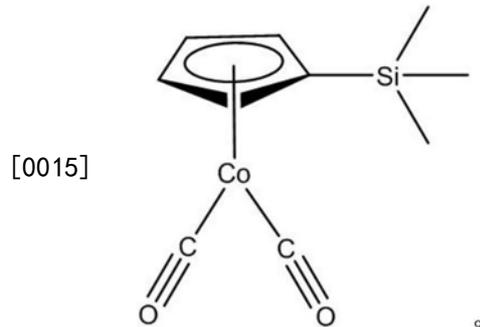
[0010] S3、将共反应物脉冲进腔体,脉冲时间为0.5-10s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面吸附的金属前驱体发生反应;

[0011] S4、高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及化学反应产生的副产物;

[0012] S5、重复步骤S1至S4,通过控制循环次数生长得到钴基氧化钴薄膜。

[0013] 二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴 (TMSCpCo (CO)₂, C₁₀H₁₃CoSiO₂) 通过在配体中引入三甲基硅 (TMS) 配体,可增加前驱体整体的稳定性,可用于ALD技术制备氧化钴薄膜。其中, Cp为环戊二烯, TMS为三甲基硅, -C≡O: 羰基。

[0014] 该金属前驱体的化学结构式如下所示:



[0016] 本发明的方法能够在平面或者三维结构的衬底上沉积出纳米级别的氧化钴薄膜。优选地,所述衬底包括Si衬底, SiO₂衬底,玻璃衬底和sapphire衬底。

[0017] 优选地,金属前驱体的脉冲时间不少于10s,载气流量为100sccm。更优选地,金属前驱体的脉冲时间为10s。

[0018] 优选地,金属前驱体的加热温度为50-70℃。

[0019] 优选地,共反应物的脉冲时间不少于5s,载气流量为100sccm。更优选地,共反应物的脉冲时间为5s。

[0020] 优选地,沉积温度为100℃-175℃。

[0021] 优选地,金属前驱体的吹扫时间不少于5s。更优选地,金属前驱体的吹扫时间为5s。

[0022] 优选地,共反应物的吹扫时间不少于5s。更优选地,共反应物的吹扫时间为5s。

[0023] 优选地,氧化钴薄膜的沉积厚度随沉积圈数的增加呈现出成良好的线性特点,可通过控制循环次数控制薄膜的生长厚度。

[0024] 进一步地,沉积圈数分别为25-500圈。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] 本发明公开了一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法,以二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴 (TMSCpCo (CO)₂, C₁₀H₁₃CoSiO₂) 为金属前驱体,以臭氧为共反应物,以高纯氮气作为载气和清洗气体,采用ALD技术制备氧化钴薄膜。同时,通过研究ALD沉积特性以及沉积参数对薄膜微观结构和表面形貌的影响,得到了能实现钴基氧化物薄膜生长的ALD沉积工艺。相对于传统的物理、化学气相沉积法,本发明方法具有薄膜厚度精确可控、大面积沉积均匀性好、沉积温度低、台阶覆盖率好等特点。此外,本发明提出的是一种基于新型钴金属前驱体的ALD沉积工艺;该工艺适用于多种不同材料和形貌的衬底,拓宽了氧化钴薄膜的ALD沉积工艺,对ALD技术在更多领域的应用提供了研究基础。

附图说明

- [0027] 图1为氧化钴薄膜的生长速率随金属前驱体脉冲时间变化的曲线；
 [0028] 图2为氧化钴薄膜的生长速率随臭氧脉冲时间变化的曲线；
 [0029] 图3为氧化钴薄膜的生长速率随沉积温度变化的曲线；
 [0030] 图4为氧化钴薄膜在不同沉积温度下的表面形貌比较；
 [0031] 图5为氧化钴薄膜在不同沉积温度下的XPS分析图；
 [0032] 图6为氧化钴薄膜的生长速率随金属前驱体(a)和臭氧(b)吹扫时间变化的曲线图；
 [0033] 图7为氧化钴薄膜的沉积厚度随沉积圈数的变化图。

具体实施方式

[0034] 下面对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

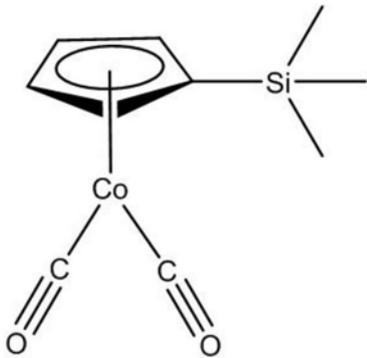
[0035] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,下述实施例中所用的试验材料,如无特殊说明,均为可通过常规的商业途径购买得到。

[0036] 实施例1一种钴基氧化物薄膜的原子层沉积方法

[0037] (1) 钴金属前驱体:二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴($\text{TMS CpCo}(\text{CO})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CoSiO}_2$),其中,Cp为环戊二烯,TMS为三甲基硅,C≡O:羰基。

[0038] 钴金属前驱体的化学结构式如下所示:

[0039]



[0040] (2) 共反应物:臭氧;

[0041] (3) 衬底:Si【也可以是 SiO_2 ,glass(玻璃),sapphire(蓝宝石)等】;

[0042] (4) 载气和清洗气体:高纯氮气;

[0043] (5) 衬底清洗:先用丙酮超声清洗十分钟,无水乙醇超声清洗十分钟,再去离子水超声清洗十分钟,最后用高纯氮气吹干备用

[0044] (6) 打开ALD腔体,将清洗完毕的衬底放置于反应腔中,并将腔体抽真空至0hPa;最后将沉积温度调控至75-275℃按照以下步骤开始沉积:

[0045] 1) 将金属前驱体脉冲进腔体,脉冲时间为1-15s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面发生化学吸附;

[0046] 2) 高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及第一次化学吸附产生的副产物;

[0047] 3) 将共反应物臭氧脉冲进腔体,脉冲时间为0.5-10s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面吸附的金属前驱体发生反应;

[0048] 4) 高纯氮气吹扫腔体,去除反应腔内多余的前驱体残留以及化学反应产生的副产物;

[0049] 5) 重复步骤1)至4),通过控制循环次数,达到控制薄膜生长厚度的目的,进而生长得到钴基氧化钴薄膜。

[0050] 为探索利用实施例1的原子层沉积方法生长钴基氧化物薄膜的最佳条件,下述实施例进一步探索成功实现薄膜生长的金属前驱体加热温度和共反应物种类。同时,针对ALD沉积过程的基本参数进行探索,包括金属前驱体的脉冲时间,共反应物臭氧的脉冲时间,薄膜沉积的温度、吹扫时间等。注:采用单一变量法进行实验,即,每一组实验仅改变一个参数,以便进行对比。曲线中涉及到的厚度(单位:nm)均由椭圆偏振光谱仪直接测量,生长速率的均由厚度除以沉积圈数求得(单位:nm/cycle)。

[0051] 实施例2成功实现钴基氧化物薄膜生长的金属前驱体加热温度和共反应物种类的探索试验

[0052] 试验1:不同金属前驱体($\text{TMSCpCo}(\text{CO})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CoSiO}_2$)加热温度对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0053] 以二羰基三甲基硅基环戊二烯基钴($\text{TMSCpCo}(\text{CO})_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CoSiO}_2$)为金属前驱体,以臭氧为共反应物,以Si【也可以是 SiO_2 , glass(玻璃), sapphire(蓝宝石)等】为衬底,以高纯氮气作为载气和清洗气体。首先,对衬底进行清洗,即先用丙酮超声清洗十分钟,无水乙醇超声清洗十分钟,再去离子水超声清洗十分钟,最后用高纯氮气吹干备用。然后打开ALD腔体,将清洗完毕的衬底放置于反应腔中,并将腔体抽真空至0hPa;最后将沉积温度调控至150℃按照以下步骤开始沉积:

[0054] (1) 将金属前驱体脉冲进腔体,脉冲时间为5s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面发生化学吸附;此步骤中,分别将金属前驱体加热至25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃,以探索能提供足够饱和蒸汽压便于前驱体分子脉冲进入反应腔的最适温度。

[0055] (2) 高纯氮气吹扫腔体10s,去除反应腔内多余的前驱体残留以及第一次化学吸附产生的副产物;

[0056] (3) 将共反应物臭氧脉冲进腔体,脉冲时间为0.5s,载气流量为100sccm,使其与衬底表面吸附的金属前驱体发生反应;

[0057] (4) 高纯氮气吹扫腔体10s,去除反应腔内多余的前驱体残留以及化学反应产生的副产物;

[0058] (5) 重复步骤(1)至(4),控制沉积圈数为300,生长得到氧化钴薄膜。

[0059] 结果发现,在前驱体加热达到50℃及其以上的时候,可实现薄膜的生长,且随着前驱体加热温度的升高,薄膜厚度略微增大,为保证能在较短的脉冲时间内实现前驱体的饱和和吸附,确定前驱体的最佳加热温度为70℃。

[0060] 试验2:不同共反应剂种类对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0061] 具体方法同试验1,不同之处在于:分别采用臭氧,氧气和水作为共反应物。

[0062] 结果发现, $\text{TMSCpCo}(\text{CO})_2$ 无法跟水或者氧气发生反应,只能和臭氧发生反应生成

薄膜。

[0063] 实施例3能成功实现钴基氧化物薄膜生长的ALD沉积参数的探索试验

[0064] 试验1:金属前驱体的脉冲时间对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0065] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:前驱体的脉冲时间分别为1s,3s,5s,7s,10s,15s。

[0066] 由图1可知,在150℃的沉积温度下,载气流量为100sccm,臭氧脉冲时间为0.5s,吹扫时间为10s的条件下,金属前驱体脉冲时间达到10s时,可实现氧化钴薄膜的饱和生长,生长速率保持稳定,约为0.083nm/cycle(生长速率达到饱和的时间即可作为金属前驱体脉冲的合适时间)。说明TMSCpCo(CO)₂在脉冲时间为10s时可实现薄膜的稳定沉积,生长速率约为0.083nm/cycle。

[0067] 试验2:共反应物的脉冲时间对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0068] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:共反应物的脉冲时间分别为0.5s,1s,2s,3s,5s,10s。

[0069] 由图2可知,在150℃的沉积温度下,载气流量为100sccm,金属前驱体脉冲时间为10s,吹扫时间为10s的条件下,臭氧脉冲时间达到5s时,可实现氧化钴薄膜的饱和生长,生长速率保持稳定,约为0.1nm/cycle(生长速率达到饱和的时间即可作为臭氧脉冲的合适时间)。说明臭氧在脉冲时间为5s时可实现薄膜的稳定沉积,生长速率约为0.1nm/cycle。

[0070] 试验3:沉积温度对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0071] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:沉积温度分别为75℃,100℃,125℃,150℃,175℃,200℃,225℃,250℃,275℃。

[0072] 通过图1和图2可知,在吹扫时间为10s,金属前驱体和臭氧共反应剂的脉冲时间分别达到10s和5s的条件下,薄膜在150℃沉积温度下可达到饱和。因此,在保证金属前驱体和臭氧共反应剂的脉冲时间为10s和5s的情况下,改变沉积温度,从75℃到275℃之间,梯度为25℃,可得到不同沉积温度下的生长速率变化情况,其中,生长速率较为稳定的温度区间即为沉积温度窗口。由图3可知,本发明的沉积温度窗口约为100℃-175℃,生长速率接近0.1nm/cycle。说明ALD的沉积温度窗口为100-175℃之间,生长速率约为0.1nm/cycle。

[0073] 同时,通过AFM对沉积的氧化钴薄膜表面进行扫描(图4),可知氧化钴表面呈颗粒状生长,表面粗糙度低。在100℃-175℃之间的颗粒大小较为相似,再次证明了在这个温度区间内的稳定生长。当沉积温度为275℃时,生长速率增长明显(图3),推测是开始出现前驱体的分解,导致CVD生长而使表面颗粒以及粗糙度增大。

[0074] 此外,由图5的氧化钴薄膜在不同沉积温度下的XPS分析可知,氧化钴薄膜中碳杂质含量较低,但存在一定含量的Si元素,怀疑是三甲基硅的前驱体分解不完全导致。

[0075] 试验4:金属前驱体的吹扫时间对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0076] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:金属前驱体的吹扫时间(即高纯氮气吹扫时间)分别为1s,5s,10s。

[0077] 为保证充分的吹扫,前面的实验均是设置吹扫时间为10s。由图4可知,金属前驱体的吹扫时间达到5s时已经可以得到稳定的生长速率,表明吹扫较为完全,因此,本发明的最终沉积参数确定为:ALD沉积窗口为100-175℃,吹扫时间为5s,金属前驱体的脉冲时间达到10s。说明金属前驱体的吹扫时间为5s是即可实现充分吹扫,生长速率约为0.1nm/cycle。

[0078] 试验5:共反应物臭氧的吹扫时间对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0079] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:共反应物的吹扫时间(即高纯氮气吹扫时间)分别为1s,5s,10s。

[0080] 为保证充分的吹扫,前面的实验均是设置吹扫时间为10s。由图4可知,共反应物臭氧的吹扫时间达到5s时已经可以得到稳定的生长速率,表明吹扫较为完全,因此,本发明的最终沉积参数确定为:ALD沉积窗口为100-175℃,吹扫时间为5s,臭氧共反应剂的脉冲时间达到5s。说明共反应物的吹扫时间为5s是即可实现充分吹扫,生长速率约为0.1nm/cycle。

[0081] 试验6:不同沉积圈数对氧化钴薄膜ALD沉积过程的影响

[0082] 具体方法同实施例1的试验1,不同之处在于:沉积圈数分别为25圈,50圈,100圈,200圈,300圈,500圈。

[0083] 由图5可知,在上述的沉积条件下,氧化钴薄膜可在沉积窗口内呈现出较好的线性生长,拟合的斜率与稳定的饱和生长速率保持高度一致。说明氧化钴薄膜的沉积厚度随沉积圈数增加呈现出成良好的线性特点,且拟合斜率约为0.099,与生长速率0.1nm/cycle高度相符。

[0084] 以上对本发明的实施方式作了详细说明,但本发明不限于所描述的实施方式。对于本领域的技术人员而言,在不脱离本发明原理和精神的情况下,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变型,仍落入本发明的保护范围内。

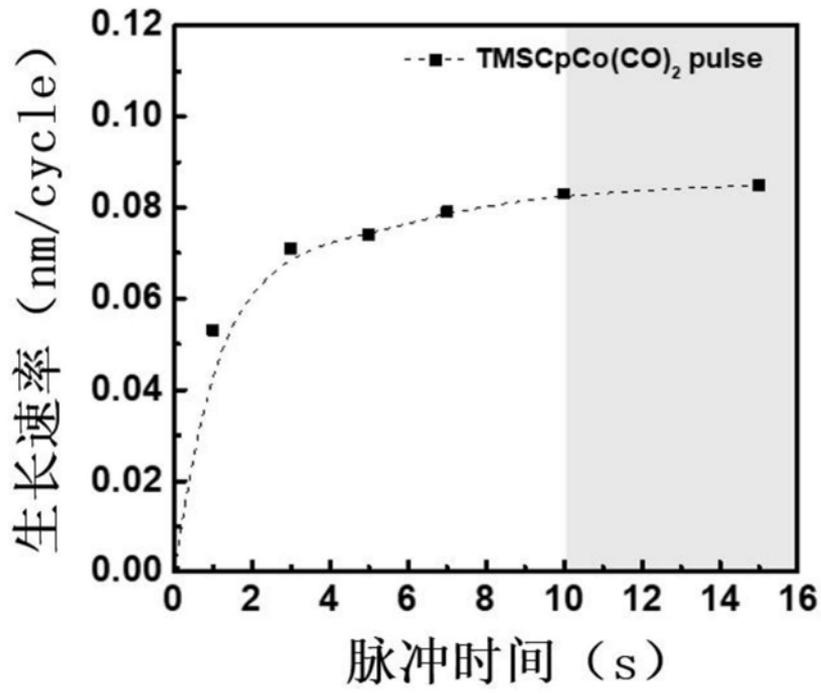


图1

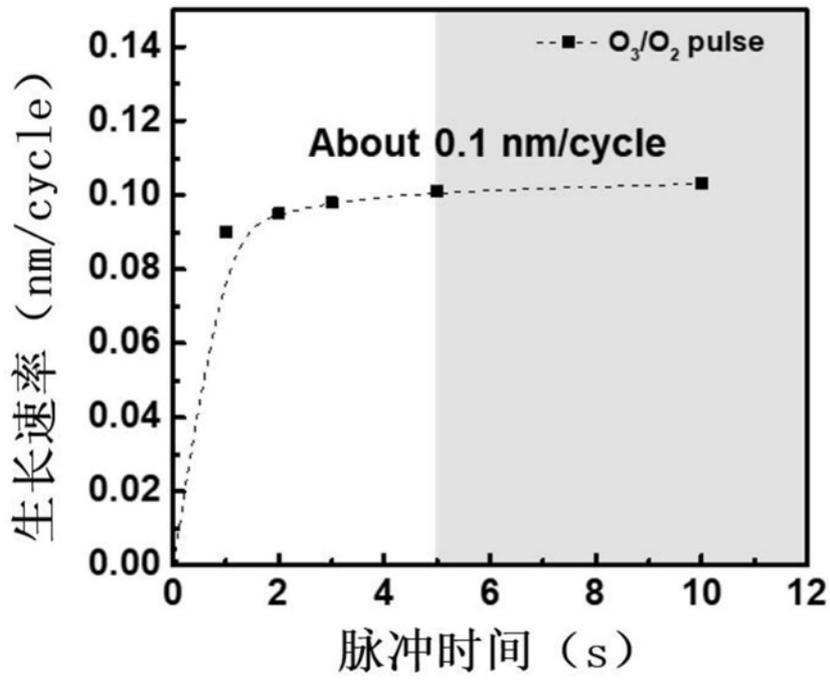


图2

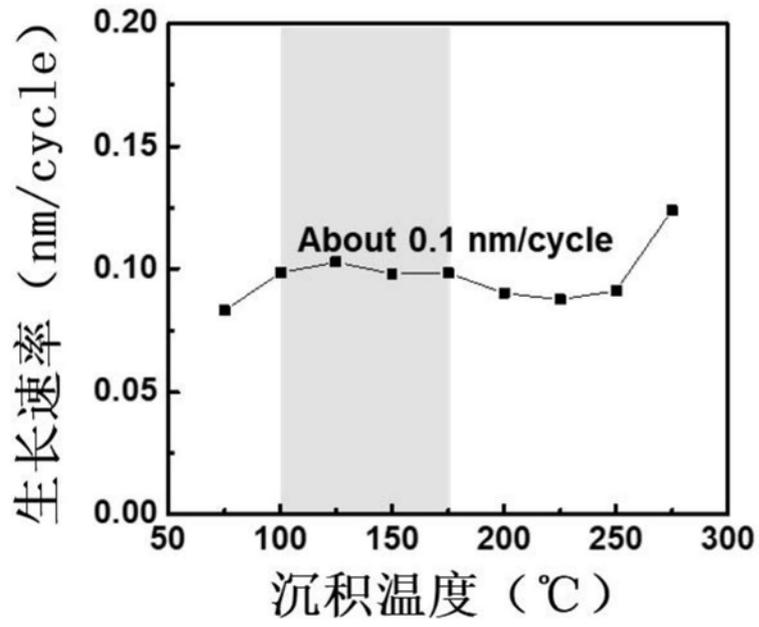


图3

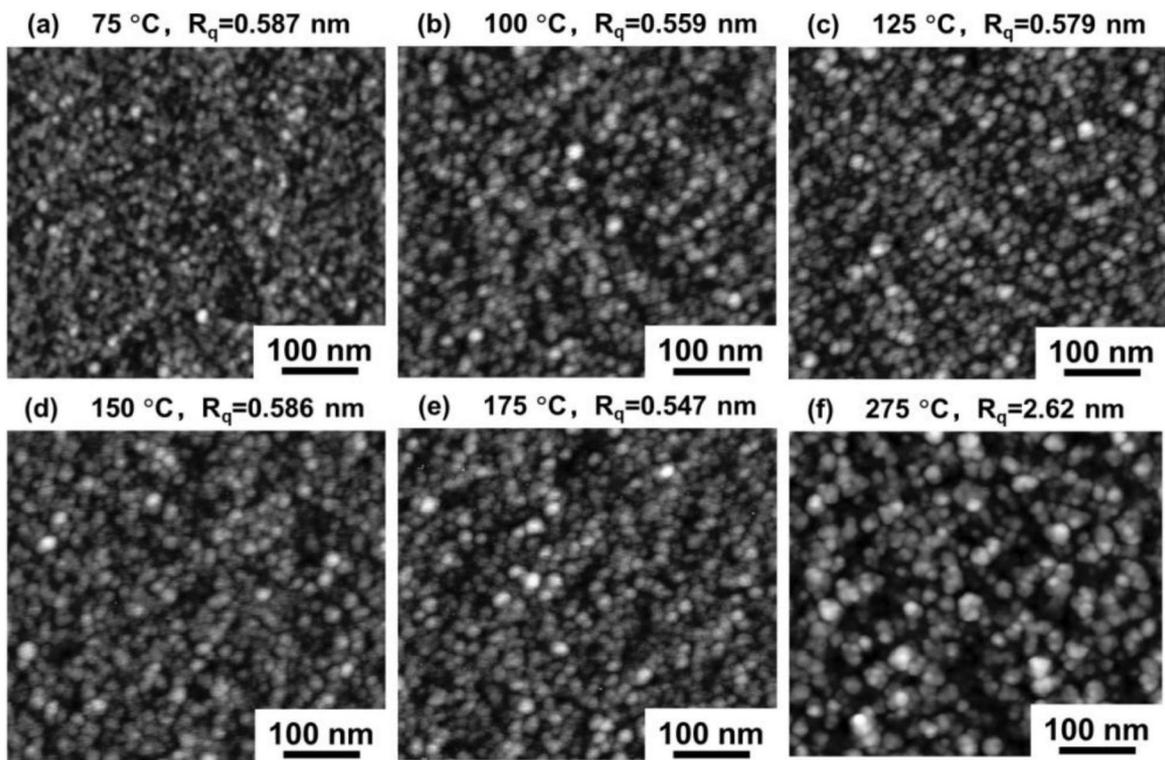


图4

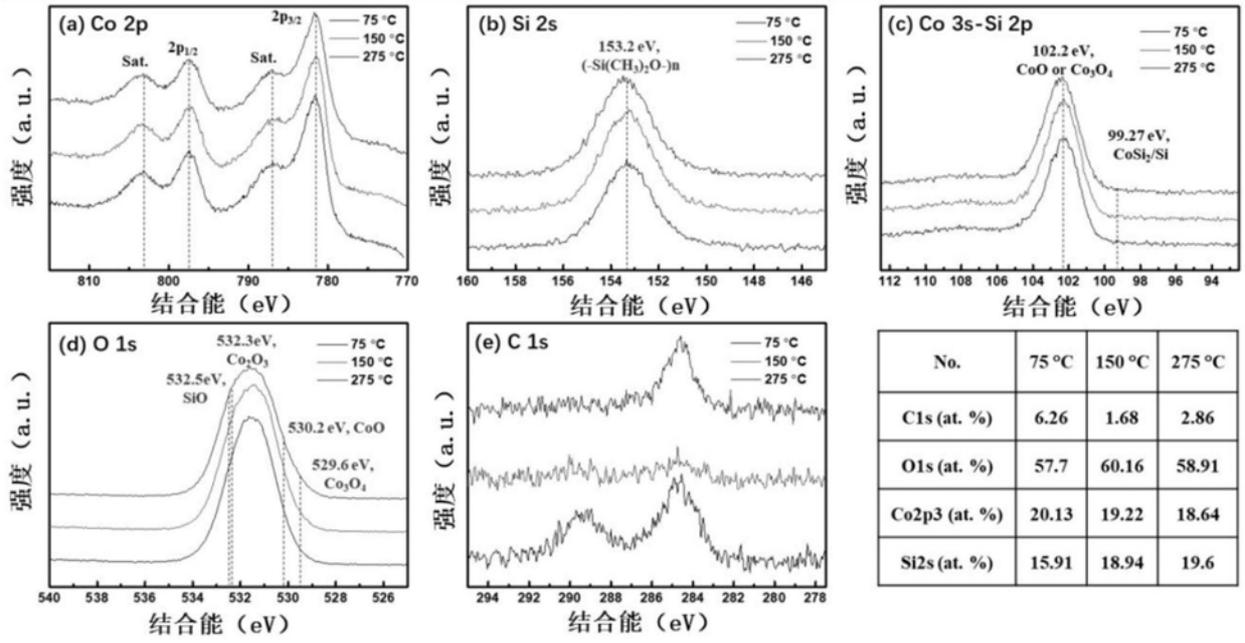


图5

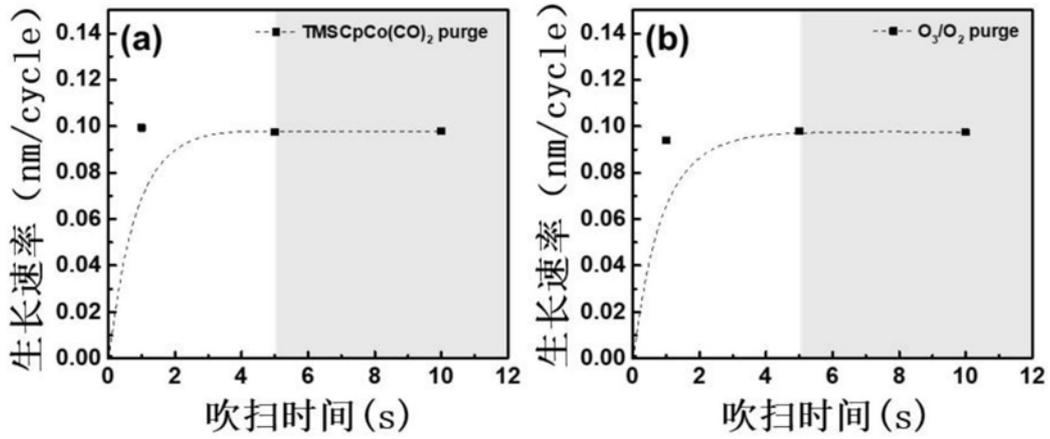


图6

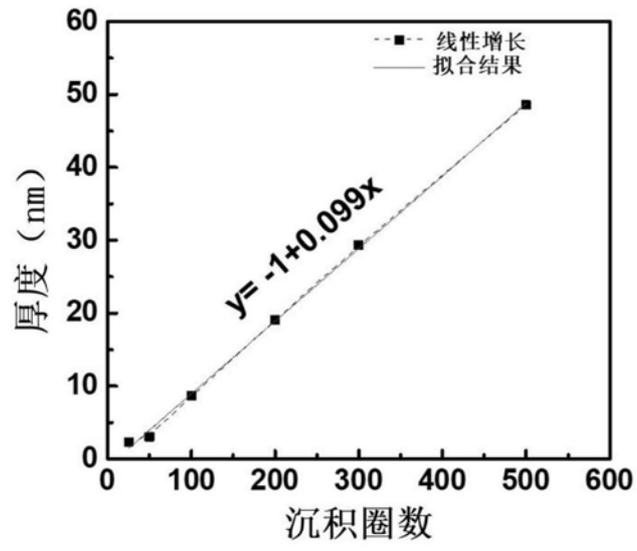


图7