

金属 Pd 薄膜的超临界流体沉积制备及其结构表征*

王燕磊¹⁾²⁾ 张占文^{2)†} 李波²⁾ 江波¹⁾

1) (四川大学化学学院, 成都 610064)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室, 绵阳 621900)

(2010年8月22日收到; 2011年1月20日收到修改稿)

用超临界流体化学沉积法以有机金属化合物为前驱物制备金属单质薄膜. 超临界 CO_2 为溶剂, 六氟乙酰丙酮钯 ($\text{Pd}(\text{II})(\text{hfac})_2$) 为前驱物, 在温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $12\text{--}18\text{ MPa}$ 、反应时间为 $10\text{--}20\text{ h}$ 的条件下, 经过 H_2 气催化还原在单晶 Si 片上制备金属 Pd 薄膜, 薄膜均匀且连续, 厚度为 $0.3\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$. 经 X 射线光电子能谱和 X 射线衍射谱分析可知, 沉积的薄膜为金属 Pd 单质晶体结构. 扫描电子显微镜研究结果表明, 沉积压力对薄膜的晶粒尺寸有很大的影响. 当沉积压力为 12 MPa 时, 得到的薄膜晶粒尺寸为 $30\text{--}60\text{ nm}$; 当压力为 15 MPa 时, 得到的薄膜晶粒尺寸为 $90\text{--}120\text{ nm}$; 当压力为 18 MPa 时, 得到的薄膜晶粒尺寸为 $150\text{--}180\text{ nm}$. 在温度一定的条件下, 压力越大, 晶粒尺寸越大. 利用相同的沉积条件, 在内径约为 0.6 mm , 长度约为 1 mm 的相对封闭金柱腔内表面沉积得到 Pd 薄膜.

关键词: 超临界流体沉积, 金属 Pd 薄膜, H_2 气, 柱腔

PACS: 81.10.-h, 82.80.Pv, 82.30.-b

1. 引言

超临界流体沉积 (supercritical fluid deposition, 简记为 SCFD) 技术是近几年国外发展的一种制备高质量金属薄膜 (镀层、涂层)^[1-5] 和金属纳米粒子^[6] 的新技术. 该技术以超临界流体 (SCF) 为介质, 还原金属有机化合物后得到金属单质薄膜或纳米材料.

SCFD 技术可弥补其他制备薄膜技术的不足. SCF 没有气液表面, 介质在其中的扩散速度相当于气体的扩散速度, 因此该方法制备的涂层具有较高的保形性 (纵深比大). SCFD 一般选择 CO_2 作为超临界流体. 使用 CO_2 的原因如下: 首先, CO_2 成本相对较低、容易购买; 其次, CO_2 对环境危害小; 再次, CO_2 临界特性较合适 (临界温度为 $31\text{ }^\circ\text{C}$, 临界压力为 7.38 MPa)^[7]; 最后, 液态或超临界态 CO_2 经常被用作惰性介质参与催化或有自由基的化学反应, 如氢化、氧化、聚合等. CO_2 在金属表面吸附较少, 不会造成污染, 不与反应前体参与活性点的竞争.

Pd 金属是一种常见的贵金属, Pd 及其合金在催化、传感器、 H_2 气选择性透过膜等方面都有广泛的应用, 而且在微电子领域中, Pd 金属也作为应用在集成电路和非电镀沉积其他金属的连接材料. 目前在工业生产中, Pd 膜的制备主要采用真空溅射法、电镀法^[8] 和化学气相沉积法^[9,10]. 尽管这些方法在制备平面膜方面效果显著, 但是在一些复杂表面或者高纵深比表面镀膜时就会产生沉积薄膜不均匀的问题. 由于 SCF 具有高扩散能力、无表面张力及其对前驱物的溶解性, 因而通过简单的化学反应就可沉积得到薄膜.

SCFD 法制备金属薄膜是一种新方法. 目前在国内只有少量采用该方法制备纳米复合材料^[11] 及纳米复合粒子^[12] 的报道. 本文研究的重点是采用 SCFD 法制备质量较好的 Pd 薄膜^[13,14]. 实验发现, 压力对沉积得到的薄膜晶粒尺寸有明显的影 响, 当以金柱腔为基底进行沉积实验时, 得到柱腔内外表面均有薄膜沉积. 结果表明, 此法制备薄膜已经突破了传统制备法局限于沉积平面薄膜的不足, 此

* 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金 (批准号: 9140C680803080C68) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bjzww1973@163.com

外,该法基本不产生污染,是一种低碳环保的镀膜方式. 因为 Pd 金属应用广泛,特别在微电子领域可以作为连接材料,应用此法可更容易在复杂表面或者柱腔中沉积薄膜.

2. 实验

2.1. 原料

实验采用的原料如下:由绵阳市昌俊气体有限公司生产的纯度均为 99.99% 的 CO_2 气体和 H_2 气体;由 Aldrich 化学公司生产的六氟乙酰丙酮钯 ($\text{Pd}(\text{II})(\text{hfac})_2$);由乐山无线电股份有限公司生产的晶面取向为 (400) 的单晶 Si 基底;由成都天华科技股份有限公司生产的分析纯乙醇;由成都市联合化工试剂研究所生产的分析纯丙酮.

2.2. 实验装置和步骤

实验装置如图 1 所示. 实验前将单晶 Si 基底分别用乙醇和丙酮各超声清洗 0.5 h,然后用去离子水清洗,最后在烘箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 以上. 实验在一个容积约为 200 mL 的不锈钢冷壁式反应器中进行,反应器基座是直径为 1.5 cm 的圆台. 实验时,将单晶 Si 片放置在基座上,加入 0.2—0.3 g 前驱物 $\text{Pd}(\text{II})(\text{hfac})_2$ 于反应器内. 恒温循环水泵控温,低温 ($5\text{ }^\circ\text{C}$) 下通入 CO_2 ,再通入 H_2 ,流速为 $5\text{ mL}/\text{min}$, H_2 与前驱物摩尔比为 60:1—120:1. 关闭反应器阀门后. 升温到 $40\text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 进入超临界状态,加热基座到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 沉积反应开始进行,反应共进行 10—20 h. 实验结束后,停止基座加热,缓慢打开排气阀并取出样品.

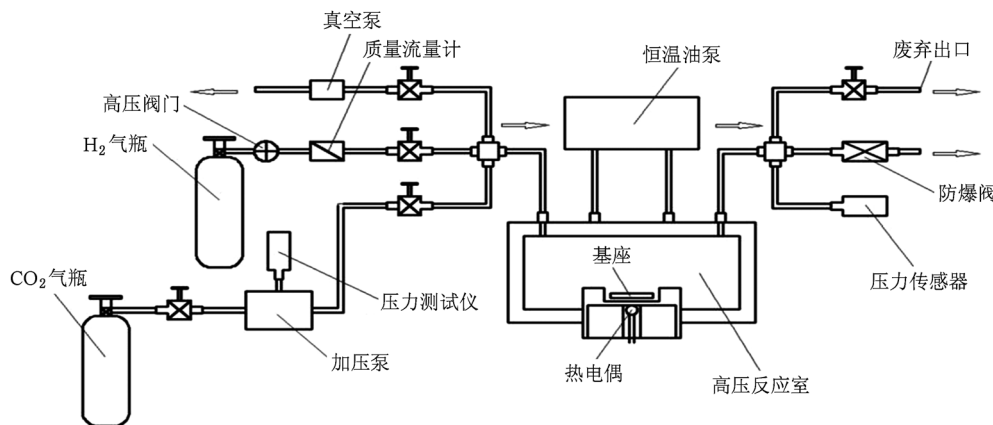


图 1 SCFD 装置示意图

2.3. 元素 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

采用 Axis-ultra DLD 型 XPS 仪对 Pd 薄膜进行表征,真空条件下以 Ar^+ 对 Pd 薄膜进行刻蚀操作,然后对沉积薄膜的元素进行分析.

2.4. 薄膜 X 射线衍射 (XRD) 分析

采用 Bruker D8 型 XRD 仪对 Pd 薄膜进行表征,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.154\text{ nm}$,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA ,扫描范围为 $2\theta = 35^\circ\text{—}80^\circ$,扫描速度 $v = 2^\circ/\text{min}$.

2.5. 薄膜扫描电子显微镜 (SEM) 分析

采用 Leica Cambridge LTD S440 型 SEM 对薄膜进行扫描,观察表面形貌、沉积颗粒尺寸等.

3. 结果及讨论

3.1. SCFD 制备 Pd 薄膜原理

本实验是在超临界 CO_2 介质中, H_2 催化还原 $\text{Pd}(\text{II})(\text{hfac})_2$,然后得到 Pd 金属单质,如图 2 所示.

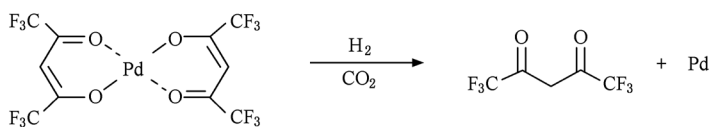


图 2 有机金属前驱物反应的机理

3.2. Pd 薄膜的表征

3.2.1. 薄膜的元素分析

图3所示为沉积压力 $P = 18$ MPa 下制备得到的 Pd 薄膜样品的 XPS 谱. 测试表明, 沉积压力在 12—18 MPa 下得到的 Pd 薄膜样品的 XPS 谱相似, 所以本文只给出沉积压力为 18 MPa 样品的 XPS 谱. 从图 3(b) 可以观察到 Pd 的单质吸收峰, 位于 334.6 eV 的吸收峰对应为 Pd $3d_{5/2}$ 峰, 位于 340 eV 的吸收峰对应为 Pd $3d_{3/2}$ 峰, 位于 532 eV 的吸收峰

对应为 Pd $3p_{3/2}$ 峰, 位于 550 eV 的吸收峰对应为 Pd $3p_{1/2}$ 峰. 由于原料中含有 F 元素, 空气中 CO_2 也吸附在薄膜上, 图 3(a) 中显示出 F 1s (684 eV), C 1s (284 eV), O 1s (532 eV) 吸收峰, 并且 O 1s 吸收峰与 Pd 3p 峰重合, 因而图 3(a) 中 Pd 3p 峰强度大于图 3(b) 中 Pd 3p 峰强度. 从图 3(a) 与 (b) 的对比可以看出, 未刻蚀图谱中 C 1s, F 1s 的峰强度较大, 而刻蚀后的谱图 C 1s, F 1s 的峰强度很小, 可以忽略不计. 这说明有 CO_2 、原料中氟化物吸附在 Pd 薄膜表面, 薄膜含有很少的杂质, 纯度很高.

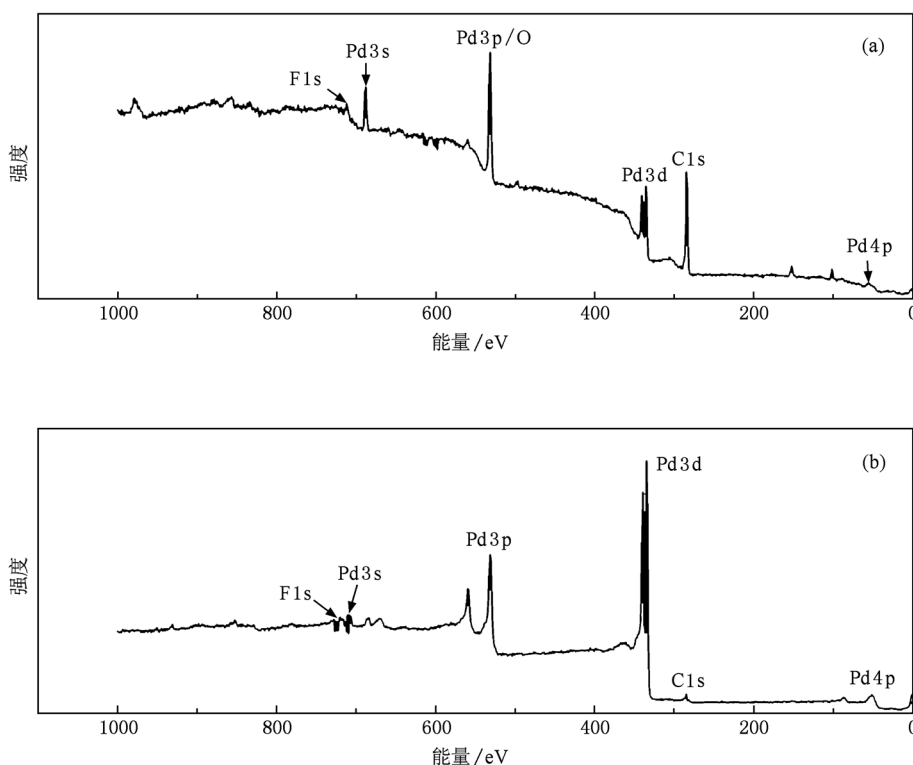


图3 金属 Pd 薄膜刻蚀前后的 XPS 谱 (a) 刻蚀前, (b) 刻蚀后

3.2.2. 薄膜的结构分析

图4为 Pd 薄膜的 XRD 谱^[15], 其沉积压力为 18 MPa. 从 XRD 谱可以观察到三个明显的衍射峰, 分别位于 $2\theta = 40.5^\circ, 46.8^\circ, 69.8^\circ$. 这三个峰分别属于 Pd 的 (111) 晶面, Pd 的 (200) 晶面和基底单晶 Si 的 (400) 晶面. 而在 $2\theta = 68.2^\circ$ 处的衍射峰为 Pd 的 (220) 晶面, 由于基底的单晶 Si 在 $2\theta = 69.8^\circ$ 处有强的衍射峰, Pd 的 (220) 晶面衍射峰被部分覆盖, 所以 Pd (220) 衍射峰不明显. 从 XRD 谱可知, 沉积的金属 Pd 薄膜为晶体结构. 在沉积压力 $P = 18$ MPa 时, 沉积得到的 Pd 形成一个较厚的单质薄膜. 而在沉积压力 $P < 18$ MPa 时, 沉积得到的薄膜较薄, 进行

XRD 测试时信号微弱, 因此不能得到 XRD 的测试图谱. 通过谢乐公式计算得到, Pd 薄膜晶粒尺寸约为 128.6 nm, 与实际观测有一定差距, 因为谢乐公式适用范围在 100 nm 以下.

3.2.3. 薄膜的表面形貌分析

表1列出了 SCFD 法制备得到的三种 Pd 薄膜样品的实验条件. 利用台阶仪对制备得到的三种薄膜样品进行了表面测量. 测量结果表明: 样品 A 的 Pd 薄膜厚度约为 0.35 μm , 薄膜均匀连续; 样品 B 的 Pd 薄膜厚度约为 0.50 μm , 薄膜均匀连续; 样品 C 的 Pd 薄膜厚度约为 1.5 μm , 薄膜表面连续但不均匀, 不致密且薄膜容易从基底上脱落.

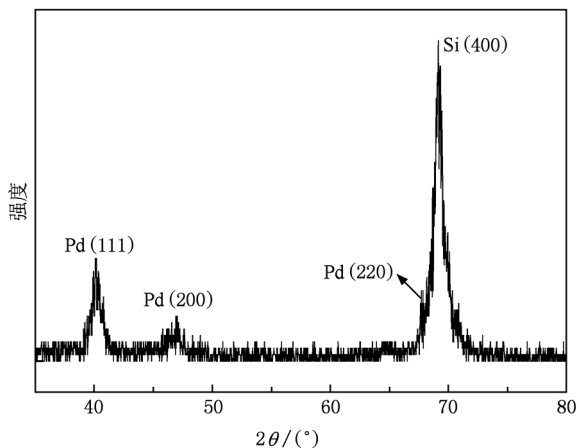


图4 金属 Pd 薄膜的 XRD 谱

表1 SCFD 法制备 Pd 薄膜的实验条件

样品编号	先驱物质量/g	H ₂ 气体积/mL	温度 T/°C	压力 P/MPa
A	0.20	220	100	12
B	0.20	220	100	15
C	0.20	220	100	18

图5所示为沉积压力为18 MPa时薄膜的晶粒空间堆积形貌。一般条件下,在金属薄膜沉积开始形成晶核,薄膜生长由成核向晶粒长大转变,当覆

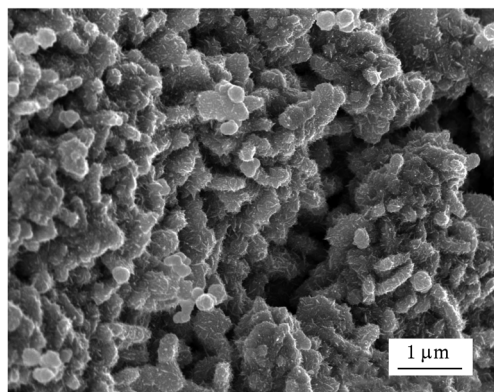


图5 金属 Pd 薄膜的 SEM 照片

盖度更大时出现核的合并,已长大的晶粒相互连接形成更大的团簇,覆盖度增大到单原子层级时形成连续膜^[16]. Pd 金属薄膜首先形成晶核,然后相邻的晶核结合后逐渐长大形成膜.同时,从图5可以看到,沉积的晶粒间不是紧密堆积而是存在孔隙的,可知沉积薄膜是松散结构.从图5还可以看到,当沉积压力为18 MPa时,薄膜是松散的.当沉积压力为12 MPa时,得到的薄膜颗粒较小,堆积紧密,薄膜是致密的,如图6(a)所示.

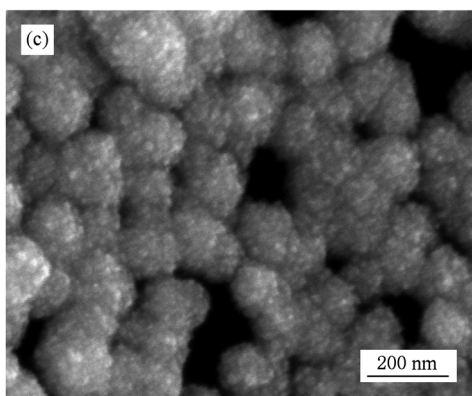
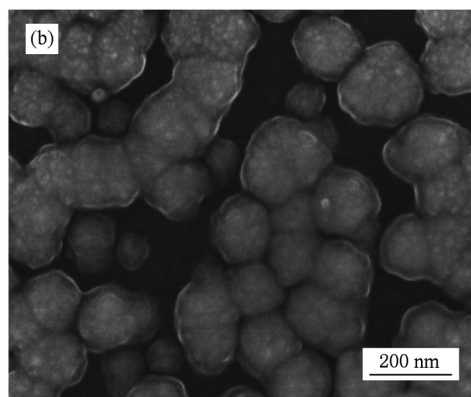
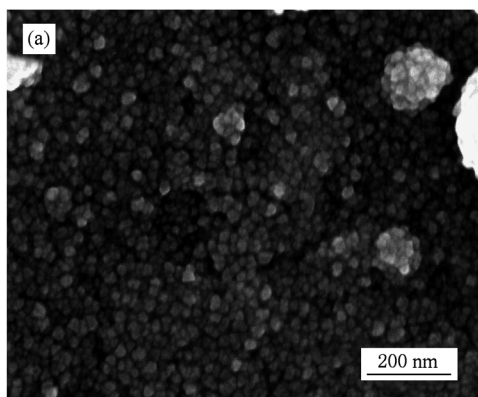


图6 在不同沉积压力下制备得到的三种样品的 SEM 照片 (a)样品 A, (b)样品 B, (c)样品 C

3.2.4. 压力对 Pd 薄膜晶粒尺寸的影响

样品 A 的 Pd 薄膜晶粒尺寸为 30—60 nm, 晶粒堆积紧密, 如图 6(a) 所示. 样品 B 的 Pd 薄膜晶粒尺寸为 90—120 nm, 晶粒间有间隙, 如图 6(b) 所示. 样品 C 的 Pd 薄膜晶粒尺寸为 150—180 nm, 晶粒间的间隙大, 薄膜疏松, 如图 6(c) 所示. 从图 5 中可以看到, Pd 薄膜晶粒间存在间隙, 这是由于很多大尺寸的晶粒堆积造成的. 从样品 A、样品 B、样品 C 的 SEM 照片可以看出, 沉积的 Pd 薄膜晶粒尺寸随着压力的增大而增大, 且薄膜的形貌也有变化, 晶粒尺寸越大, 沉积薄膜也越厚, 疏松度也越大^[17,18].

一般情况下, 薄膜生长是从气相沉积到原子在衬底上相互聚集在一起成核长大. 金属薄膜成核长大动力是气相自由能高于固相自由能, 气相过饱和度越大, 自由能变化越大. 从实验现象可以看出, 沉积压力越大, Pd 薄膜晶粒尺寸越大. 这是由于压力越大, 沉积的晶粒相互碰撞概率越大, 碰撞剧烈会使晶粒之间更易相互结合形成更大的粒子^[18], 从 SEM 照片中可以看到这个结果. 目前, 介绍关于 SCFD 薄膜理论的相关报道很少, 还没有具体的阐述 SCFD 理论的研究著作.

4. SCFD 技术在特殊表面沉积薄膜中的应用

在惯性约束聚变实验制靶中, 需要在 1 mm 尺度的金柱腔内表面涂覆其他金属. 金柱腔长度约为 1.5 mm, 直径约为 0.8 mm, 柱腔端面为相对封闭结构, 中心开孔, 孔直径约为 0.3 mm. 利用传统的物理沉积方法不能在柱腔内表面沉积薄膜, 而化学镀也不能达到沉积要求. 本文尝试利用 SCFD 方法制备内外表面均匀的薄膜.

用 Pd(II)(hfac)₂ 作为前驱物, 在温度为 100 °C、压力为 15 MPa 条件下, 沉积得到金属 Pd 薄膜. 图 7(a) 为金柱腔内表面的 XPS 谱, 可以看出沉积薄膜为 Pd 单质薄膜且其他杂质元素量很少. 图 7(b) 为 Pd 3d 峰的放大图谱, 可以清晰地看到 Pd 单质的特征峰.

图 8 为金柱腔内表面的 SEM 照片. 从图 8 可以看出, 薄膜平整、均匀且连续. 同时, SEM 能谱仪扫描的结果也显示, Pd 与 Au 的原子数之比约为 1.7:1, 内外表面沉积的薄膜基本相同. 经过纳米压

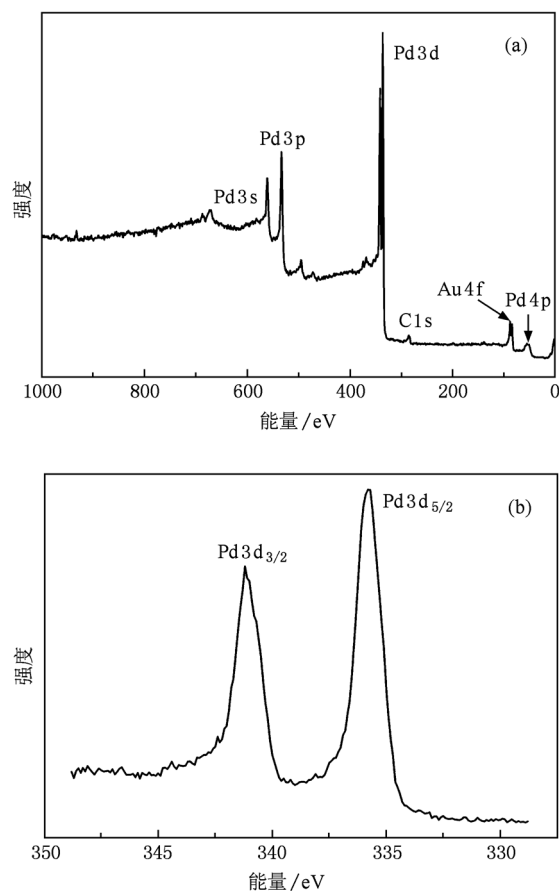


图 7 金柱腔内表面的 XPS 谱 (a) XPS 全谱, (b) 放大后的特征峰

痕测试, 根据 Benjamin-Weaver 公式^[19] 计算得到的金属 Pd 薄膜剪切应力为 550 MPa, 表明膜基结合较好, 不容易脱落. 由此可知, 本文利用 SCFD 法在金柱腔的内外表面沉积金属 Pd 薄膜是成功的.

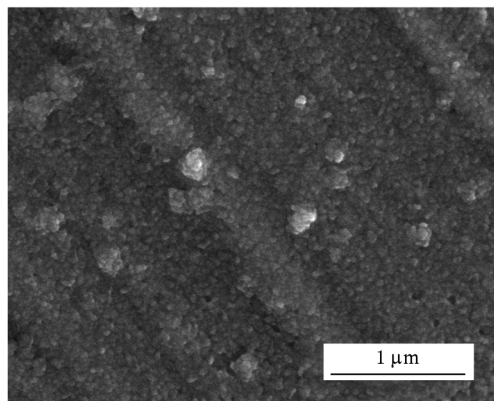


图 8 金柱腔内表面的 SEM 照片

5. 结 论

本文利用 SCFD 方法制备了金属薄膜. 超临界 CO_2 中, 以 $0.20 \text{ g Pd(II)(hfac)}_2$ 作为前驱物, 用 H_2 气进行催化还原, 在温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $12\text{--}18 \text{ MPa}$ 条件下沉积得到均匀连续的薄膜. XPS 和 XRD 表征可以看出, 沉积得到的薄膜为金属 Pd 单质膜. 在单晶 Si 上沉积的薄膜也是晶体结构, 其晶面有 (111) , (200) , (220) . SEM 照片显示, 压力对金属

Pd 薄膜沉积晶粒尺寸有较大影响. 当沉积压力为 12 MPa 时, 沉积得到晶粒尺寸为 $30\text{--}60 \text{ nm}$; 沉积压力为 15 MPa 时, 晶粒尺寸为 $90\text{--}120 \text{ nm}$; 沉积压力为 18 MPa 时, 晶粒尺寸为 $150\text{--}180 \text{ nm}$. 因此在一定条件下, 压力越大沉积薄膜的晶粒尺寸越大. 在相同的条件下, 以金柱腔为基底进行化学沉积实验, 结果表明, 金柱腔的内外表面均有 Pd 薄膜沉积. 传统薄膜沉积方法只能在平面沉积, 特殊表面情况下沉积薄膜的质量很差或者不能沉积. SCFD 方法弥补了传统薄膜沉积方法的不足, 具有广阔的应用前景.

- [1] James J W, Jason M B, Thomas J M 1999 *Chem. Mater.* **11** 213
- [2] Ephrem T H, James J W 2004 *Chem. Mater.* **16** 498
- [3] Neil E F, Scott M F, Joseph C P 2001 *Chem. Mater.* **13** 2023
- [4] Albertina C, Jason M B, James J W 2002 *Microelectron. Eng.* **64** 53
- [5] Jason M B, David P L, Albertina C, James J W 2001 *Science* **294** 141
- [6] Xu Q Q, Yin J Z, Xiao M, Wang A Q 2007 *Chem. Bull.* **70** 188 (in Chinese) [徐琴琴、银建中、肖敏、王爱琴 2007 化学通报 **70** 188]
- [7] Han B X 2005 *Supercritical Fluid Science and Technology* (Beijing: Sinopec Press) p17 (in Chinese) [韩布兴 2005 超临界流体科学与技术 (北京: 石化出版社) 第 17 页]
- [8] Liu J G, Wan X B, Fu Q, Zhou L, Xiao J 2005 *At. Ener. Sci. Techn.* **39** 77 (in Chinese) [刘继光、万小波、付渠、周兰、肖江 2005 原子能科学技术 **39** 77]
- [9] Jay J S, Fu T, Diana R 2003 *Chem. Vap. Depos.* **9** 258
- [10] Zeng C L, Tang D S, Liu X H, Hai K, Yang Y, Yuan H J, Xie S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6531 (in Chinese) [曾春来、唐东升、刘星辉、海阔、羊亿、袁华军、解思深 2007 物理学报 **56** 6531]
- [11] Yin J Z, Zhang C J, Xu Q Q, Wang A Q 2009 *J. Inorg. Mater.* **24** 129 (in Chinese) [银建中、张传杰、徐琴琴、王爱琴 2009 无机材料学报 **24** 129]
- [12] Liu W 2008 *M. S. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [刘伟 2008 硕士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [13] Jason M B, David P L, James J W 2000 *Chem. Mater.* **12** 2625
- [14] David P L, Jason M B, James J W 2000 *Adv. Mater.* **12** 913
- [15] Kondoh E, Kato H 2002 *Microelectron. Eng.* **64** 495
- [16] Wu Z Q, Wang B 2001 *The Growth of Thin Films* (Beijing: Science Press) p170 (in Chinese) [吴自勤、王兵 2001 薄膜生长 (北京: 科学出版社) 第 170 页]
- [17] Zong Y F, James J W 2004 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **812** F8. 6. 1
- [18] Wu F M, Shi J Q, Wu Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1555 (in Chinese) [吴锋民、施建青、吴自勤 2001 物理学报 **50** 1555]
- [19] Cai X, Gu J F, Zhou P N, Yang X Y 1997 *Trans. Metal Heat Treatm.* **18** 30 (in Chinese) [蔡勋、顾剑锋、周平南、杨晓豫 1997 金属热处理学报 **18** 30]

Preparation and structure characterization of Pd thin films by supercritical fluid deposition*

Wang Yan-Lei¹⁾²⁾ Zhang Zhan-Wen^{2)†} Li Bo²⁾ Jiang Bo¹⁾

1) (College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

2) (Key Laboratory of National Defense Science and Technology for High-Temperature and High-Density Plasma Physics, Reserch Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 22 August 2010; revised manuscript received 20 January 2011)

Abstract

Pd films are deposited on the Si wafers by the reduction of palladium(II) hexafluoroacetylacetonate, which is used as the precursor, in the supercritical CO₂ solution at temperature 100 °C and pressures between 12 and 18 MPa, and with reaction for 10—20 h. The films are continuous, uniform and 0.3—1.5 μm thick. The analyses of the Pd films by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction indicate that the structures of the deposited films are of single matter and nanocrystalline. The scanning electron microscope images show that pressure is a factor of affecting the size of the grain of the deposited film. At a pressure of 12 MPa, the size of grain is between 30 and 60 nm, at a pressure of 15 MPa, it is between 90 and 120 nm. Moreover, at a pressure of 18 MPa, it is between 150 and 180 nm. At the same temperature, with higher pressures, the size of the grain is bigger. On the same conditions, Pd thin films are deposited on the inner and the outer surfaces of cylindrical cavity.

Keywords: supercritical fluid deposition, Pd thin films, hydrogen, cylindrical cavity

PACS: 81.10.-h, 82.80.Pv, 82.30.-b

* Project supported by the Foundation of Key Laboratory of National Defense Science and Technology for High-Temperature and High-Density Plasma Physics, China (Grant No. 9140C680803080C68).

† Corresponding author. E-mail: bjzzw1973@163.com