

УДК 547.442:115.546.74:541.6

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСВД: II. ОСАЖДЕНИЕ Ru СЛОЕВ

**Н.Б. Морозова¹, Н.В. Гельфонд¹, П.П. Семянников¹, С.В. Трубин¹, И.К. Игуменов¹,
А.К. Гутаковский², А.В. Латышев²**

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: mor@niic.nsc.ru

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 ноября 2011 г.

Методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы процессы термораспада паров Ru(acac)₃ и Ru(nbd)(allyl)₂, предложены возможные схемы термических превращений на нагретой поверхности. Методом импульсного MOCVD с *in situ* масс-спектрометрическим контролем процессов осаждения получены ультратонкие слои Ru с толщиной несколько нанометров. Выявлена роль реакционной среды, природы прекурсора и температуры осаждения в формировании нанокристаллической структуры пленок. Пленки Ru с компактной сплошной структурой формируются из Ru(acac)₃ и водорода при температуре осаждения 340 °C и ниже, повышение температуры приводит к росту нанозернистых Ru слоев. Из Ru(nbd)(allyl)₂ вне зависимости от условий осаждения формируются зернистые нанокристаллические слои Ru.

Ключевые слова: летучие комплексы рутения (II, III) с органическими лигандами, высокотемпературная масс-спектрометрия, процессы термораспада, метод импульсного MOCVD.

Одним из важнейших направлений развития современной наноэлектроники является уменьшение топологических размеров приборов, что требует поиска новых материалов и способов организации процессов осаждения тонких наноструктурированных металлических слоев. Металлические пленки металлов платиновой группы востребованы в современной микроэлектронике при разработке технологии многоуровневой электрической разводки. В технологии фирмы Intel при проектной норме 32 нм реализуется 11-уровневая металлическая разводка. Наиболее распространенный вариант токоведущей разводки представляет собой многослойное покрытие, состоящее из барьера, адгезионного и зародышевого медного слоя, на который затем электрохимическими методами наращивается медный слой необходимой толщины. При дальнейшем уменьшении проектной нормы существенно возрастают требования к качеству всех слоев (структура, морфология, примесный состав, электропроводность и т.д.), толщины которых составляют уже единицы нанометров. Пленки на основе благородных металлов до недавнего времени рассматривались как слои, сочетающие барьерные и адгезионные (зародышевые) функции. Однако последние исследования показали, что слои, в частности металлического рутения, более целесообразно использовать как зародышевые. К числу основных достоинств рутения относится возможность прямого осаждения на него меди различными вариантами MOCVD, более близкие к меди значения тепло- и электропроводности по сравнению с другими адгезионными и барьерными материалами. Кроме того, медь и рутений не образуют твердых растворов при данных условиях [1—3]. В настоящее время процессы нанесения рутениевых

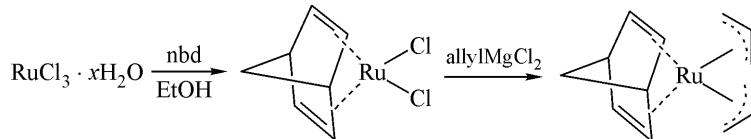
слоев методом импульсного MOCVD чрезвычайно интенсивно разрабатываются в таких крупнейших компаниях — производителях современных чипов, как Intel, AMD, Infineon, Samsung и др. Это один из наиболее динамично развивающихся методов формирования металлических слоев различного назначения. Отличительной особенностью метода является эффективное управление параметрами процесса и вследствие этого — заданными характеристиками получаемых слоев иnanoструктур: размером нанокристаллитов, толщиной покрытия, его структурой и морфологией.

Химия прекурсоров играет ключевую роль в процессах осаждения, поскольку параметры экспериментов и конструкции узлов MOCVD определяются физико-химическими свойствами используемых соединений. В данной работе с применением метода высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы термические свойства прекурсоров рутения(II, III): Ru(acac)₃ и Ru(nbd)(allyl)₂ (acac — ацетилацетонат-анион [CH₃—CO—CH—CO—CH₃]⁻, nbd — норборнадиен C₇H₈, allyl — аллил-анион [C₃H₅]⁻), а также разработаны процессы осаждения ультратонких рутениевых слоев методом импульсного MOCVD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Ru(acac)₃ был проведен по разработанному нами оригинальному методу [4] с использованием гексафторокомплексов рутения, основанному на замещении фтор-иона во внутренней координационной сфере. Очистку соединения проводили методом зонной сублимации в вакуумной градиентной печи при $P = 10^{-2}$ Торр и $T = 150$ °С. Выход (красные кристаллы) составил 90 % ($T_{\text{пл}} 239$ —241 °С).

η^3 -Аллильное производное Ru(II) Ru(nbd)(allyl)₂ синтезировано с использованием магний-аллилхлорида по схеме [5]:



Комплекс очищен методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве растворителя использовали гексан, а также сублимацией при $P = 10^{-2}$ Торр и $T = 80$ °С. Выход (белые кристаллы) составил 70 % ($T_{\text{пл}} 108$ —110 °С).

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы измерены температурные зависимости давления насыщенного пара процессов сублимации для синтезированных соединений и получены следующие термодинамические параметры:

для Ru(acac)₃ (105—165 °С) $\ln(P, \text{ атм}) = 25,6 - 15228/(T, \text{ К})$; ΔH_{T^*} (кДж/моль) = 127,0±1,0; $\Delta S_{T^*}^0$ (Дж/моль·К) = 212,5±2,0 [6];

для Ru(nbd)(allyl)₂ (35—50 °С) $\ln(P, \text{ атм}) = 15,9 - 8643/(T, \text{ К})$; ΔH_{T^*} (кДж/моль) = 71,9±4,7; $\Delta S_{T^*}^0$ (Дж/моль·К) = 132,6±15,1 [5].

Исследование процессов термораспада паров комплексов Ru(II, III) при взаимодействии с нагретой поверхностью проведено методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии в приближении "изолированной (адсорбированной) молекулы", детальное описание термического реактора, совмещенного с масс-спектрометром, а также методика эксперимента представлена в [7]. Для изучения процессов разложения паров Ru(acac)₃ в присутствиидейтерия в реакционной зоне D₂ получали путем нагревания паров дейтерированной воды (90 % D₂O) на поверхности металлического цинка.

Эксперименты по осаждению пленок рутения с использованием двух прекурсоров проведены методом импульсного MOCVD. Процессы осаждения с использованием в качестве прекурсора Ru(acac)₃ проводили при введении в реактор газа-реагента водорода. Количество циклов варьировали от 1000 до 10 000. Для комплекса Ru(nbd)(allyl)₂ температуру испарителя во

всех экспериментах поддерживали 25°C ; общее давление в реакторе — $3,2 \cdot 10^{-4}$ Торр; температура подложки варьировалась от 230 до 357°C , число циклов — 1000 — 1500 . Эксперименты проводили как в вакууме, так и в присутствии водорода.

Для характеристики пленок использовали методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора условий экспериментов по осаждению тонких пленок рутения (температуры источника и подложки, необходимость ввода реакционных добавок) необходима информация о давлении пара используемого прекурсора при фиксированной температуре (см. раздел "Экспериментальная часть"), данные о процессах термораспада паров на нагретой поверхности, а именно: температурный интервал разложения, состав газообразных продуктов термораспада и влияние газов-реагентов на процесс разложения паров. Процессы термораспада паров для $\text{Ru}(\text{acac})_3$ были исследованы в вакууме и в присутствиидейтерия, для $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ — в вакууме.

Анализ данных высокотемпературной масс-спектрометрии показал, что в диапазоне температур 210 — 350°C основными газообразными продуктами термического разложения $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в вакууме являются: $\text{H}(\text{acac})$ (HL) — 100 , ($\text{L} = \text{CH}_3$) — 84 , COCH_3 — 55 , COCH_3 — 43 , COCH — 41 , CO — 28 m/z , COCH_2H_4 (наиболее интенсивный пик) — 56 m/z . Возможная схема термораспада паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ представлена на рис. 1. При температурах выше 350°C появляются продукты распада ацетилацетона. Вероятно, что при осаждении тонких Ru пленок из $\text{Ru}(\text{acac})_3$ без использования газов-реактентов образцы будут содержать большое количество примесей углеродсодержащих продуктов.

В присутствиидейтерия в зоне реакции основным газообразным продуктом разложения $\text{Ru}(\text{acac})_3$ является только ацетилацетон с различным содержанием в молекуле атомов водорода идейтерия, приведенным в таблице. При этом общее количество образованного в реакции ацетилацетона достаточно хорошо описывается уравнением баланса: $\text{Ru}(\text{acac})_3 = \text{Ru} + 3\text{H}(\text{acac})$ (рис. 2). Возможная схема термораспада паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в присутствиидейтерия представлена на рис. 3.

На уровне чувствительности масс-спектрометрической аппаратуры органических продуктов, наблюдаемых в процессе термолиза без водорода, не обнаружено [8, 9]. Этот факт позволяет утверждать, что присутствие водорода в зоне реакции при температуре 210 — 350°C дает возможность получать пленки Ru практически без углерода. Кроме этого, добавление водорода приводит к возрастанию скорости реакции термораспада комплекса. При увеличении температуры в масс-спектре наблюдается уменьшение концентрации $\text{H}(\text{acac})$ и появляются продукты более глубокой деструкции комплекса (основные продукты — CO , CO_2 , H_2O) [9]. Этот процесс становится заметным при 400°C .

На рис. 4 приведены температурные зависимости константы скорости термораспада паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в вакууме и в присутствиидейтерия. Для расчета энергии активации процессов ис-

Соотношения концентрации ацетилацетона с различным содержаниемдейтерия при распаде $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в потокедейтерия ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ — 100 , $\text{C}_5\text{H}_7\text{DO}_2$ — 101 , $\text{C}_5\text{H}_6\text{D}_2\text{O}_2$ — 102 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{D}_3\text{O}_2$ — 103 m/z)

Ион, m/z	Концентрация				
	при 210°C	при 230°C	при 260°C	при 290°C	при 320°C
100	0,45	0,42	0,38	0,3	0,17
101	0,5	0,53	0,45	0,47	0,59
102	0,05	0,05	0,14	0,2	0,18
103			0,01	0,03	0,06

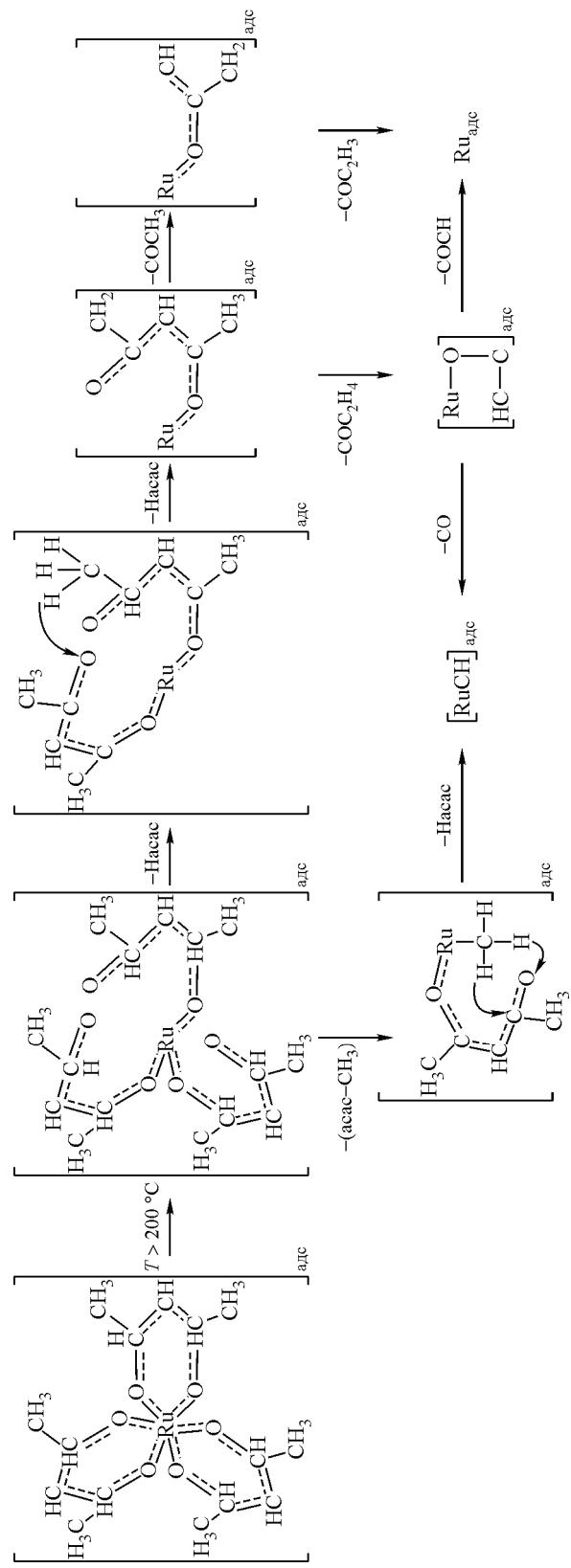


Рис. I. Схема возможных путей химических превращений паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ на нагретой поверхности в вакууме

Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра основных газообразных продуктов при термораспаде паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в присутствиидейтерия

пользовали уравнение Аррениуса. В условиях стационарных потоков вещества для односторонней реакции скорость убывания исходного компонента Ω_d описывается уравнением

$$\Omega_d = kI = \text{const}[I_0(T_r/T_v)^{1/2} - I],$$

где k — константа скорости реакции; I_0 — интенсивность ионного тока при давлении насыщенного пара комплекса при температуре T_v ; I — интенсивность ионного тока при температуре реактора T_r ; const — постоянная, зависящая от объема реактора и газокинетической проводимости трубопровода и выходного отверстия реактора. Вычислены следующие константы скорости реакции термораспада паров: в вакууме $k = 10^8 \cdot e^{(-80,4)/RT}$, в присутствиидейтерия $k = 10^{12} \cdot e^{(-124,3)/RT}$.

Процесс термораспада паров $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ в вакууме сопровождается выделением следующих основных газообразных продуктов: частиц $(\text{nbd})(\text{allyl})$, nbd , $(\text{allyl})_2$ и allyl (рис. 5) [5].

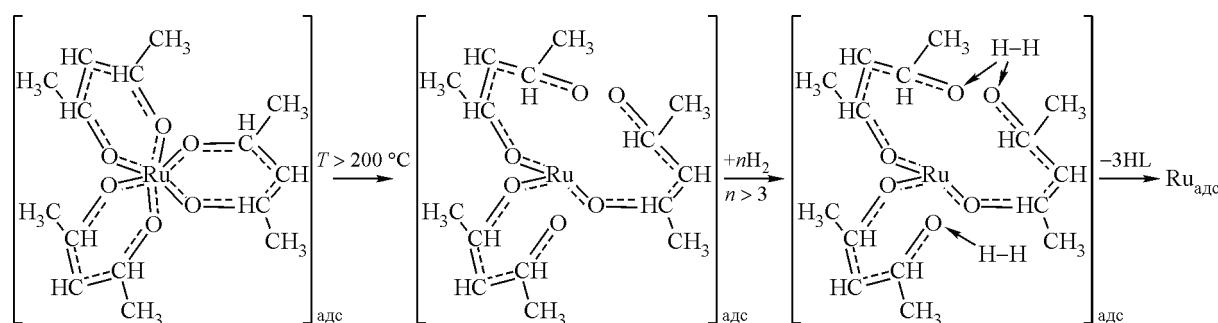


Рис. 3. Схема возможных путей химических превращений паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ на нагретой поверхности в присутствиидейтерия

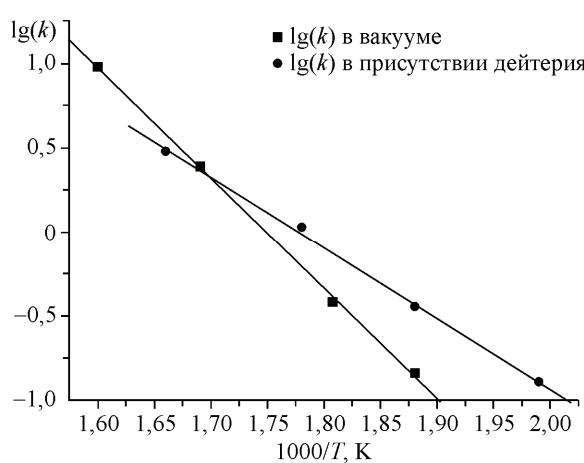


Рис. 4. Температурные зависимости константы скорости термораспада паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в вакууме и в присутствиидейтерия

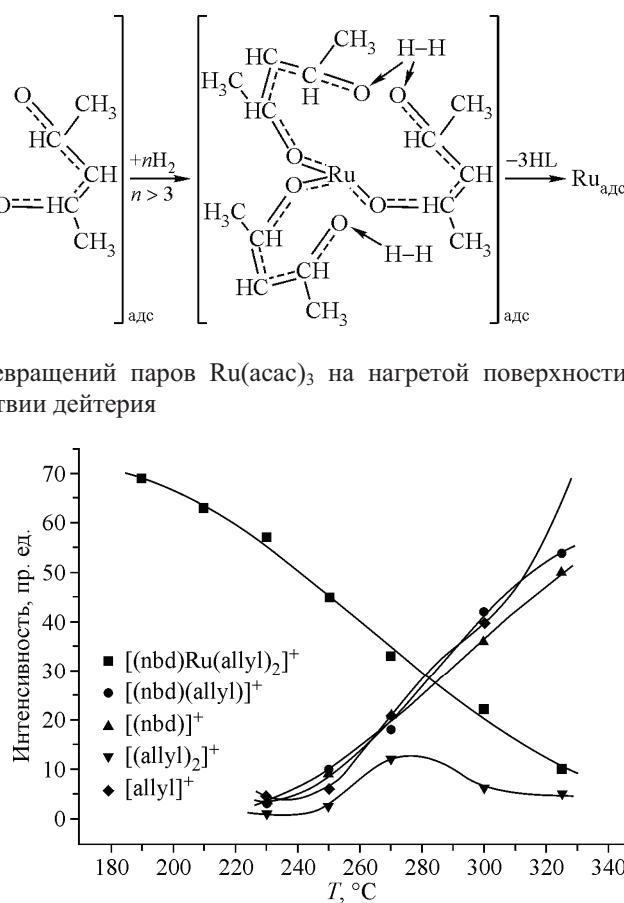
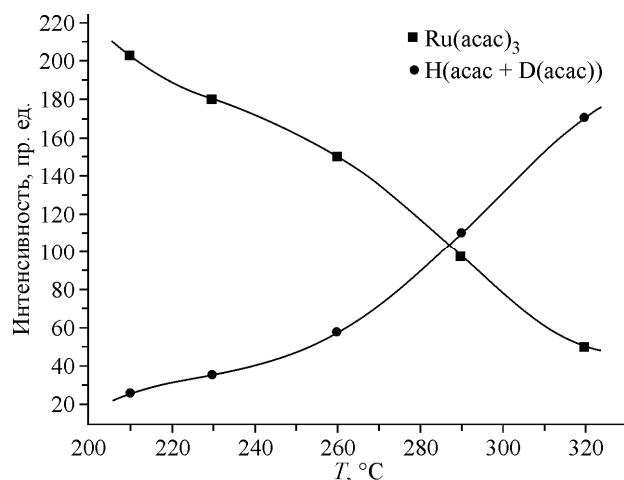


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра основных газообразных продуктов при термораспаде паров $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ в вакууме

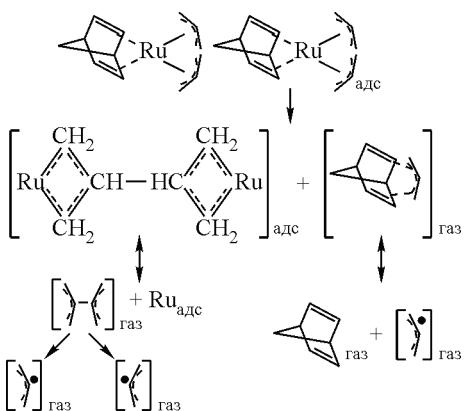


Рис. 6. Схема возможных путей химических превращений паров Ru(nbd)(allyl)₂ на нагретой поверхности в вакууме

Анализируя температурные зависимости концентраций газообразных продуктов термодеструкции, можно предложить следующую схему термических превращений паров Ru(nbd)(allyl)₂, представленную на рис. 6. Распад паров комплекса на нагретой поверхности протекает в две стадии: на первой стадии (~230 °C) отщепляются органические продукты, на второй (~270 °C) происходит разложение первичных газообразных продуктов реакции. Предположительно реакция на поверхности протекает по бимолекулярному механизму с образованием промежуточной частицы (RuC₃H₅)₂, которая затем разлагается с выделением в газовую фазу лигандов или радикалов лигандов, и на поверхности — металлического рутения. Присутствие водорода не влияет на состав и поведение продуктов реакции, но сдвигает начало процесса в область более низких температур (~200 °C) [5].

Таким образом, учитывая особенности термораспада паров исследуемых комплексов, а также влияние реакционных добавок на процессы термодеструкции, были выбраны соответствующие параметры процессов осаждения тонких пленок рутения.

Методом импульсного MOCVD с масс-спектрометрическим сопровождением были получены ультратонкие Ru пленки из Ru(acac)₃ [8] и Ru(nbd)(allyl)₂ [5].

В литературе описаны процессы осаждения Ru методом ALD, но только при использовании кислорода в качестве газа-реактанта [1, 10—12]. Однако кислород может взаимодействовать с материалом подложек (например, TaN, TiN), что впоследствии приводит к неприемлемо высокому уровню кислородных загрязнений пленки [13]. Таким образом, предложенный нами процесс осаждения в атмосфере водорода позволяет избежать проблем, вызванных присутствием кислорода.

В качестве подложек для осаждения Ru пленок из Ru(acac)₃ использовали пластины SiO₂/Si и Ta₂O₅/Ta/Si, температура испарителя 122—160 °C (выбрана на основании $P(T)$ зависимости, представленной в разделе "Экспериментальная часть"), температура подложки, определенная по данным масс-спектрометрического анализа, 290—370 °C, расход водорода 0,5 мл/мин, толщина пленок 5—25 нм, скорость роста варьировалась в зависимости от условий осаждения от 0,025 до 0,07 Å/цикл.

При температуре 370 °C проведены эксперименты по росту Ru пленок с различным количеством циклов (от 1000 до 10 000 циклов). Зависимость толщины пленок (D) от количества циклов (N) может быть аппроксимирована линейной функцией $D = 5,76 + 0,025N$, что характеризует высокую воспроизводимость и стабильность процесса. Структура пленок не изменяется при увеличении количества циклов. На рис. 7, *a* показана структура Ru пленки, осажденной при 370 °C ($T_{\text{испарителя}} = 155$ °C, 3709 циклов, скорость роста ~0,03 Å/цикл). Пленка имеет ярко выраженную зернистую структуру, размер зерен 3—4 нм, толщина 8 нм, шероховатость поверхности на уровне среднего размера зерен. Образование зернистых пленок хорошо согласуется с данными высокотемпературной масс-спектрометрии, поскольку при этой температуре появляются вторичные продукты разложения (например, ацетилацетона), которые вполне могут приводить к появлению микропримесей углеродсодержащих продуктов.

С целью уменьшения количества соосажденных углеродсодержащих продуктов была проведена серия экспериментов по осаждению Ru при температуре 290—340 °C. Выше показано, что в этом диапазоне температур можно ожидать получение Ru пленок практически не содержащих углеродсодержащих примесей. Шероховатость поверхности, определенная методом ACM, для пленок, осажденных при 340 °C, составляет 2—4 Å. Типичное изображение поперечного сечения пленок приведено на рис. 7, *b* ($T_{\text{испарителя}} = 160$ °C, 1000 циклов, толщина 7 нм, ско-

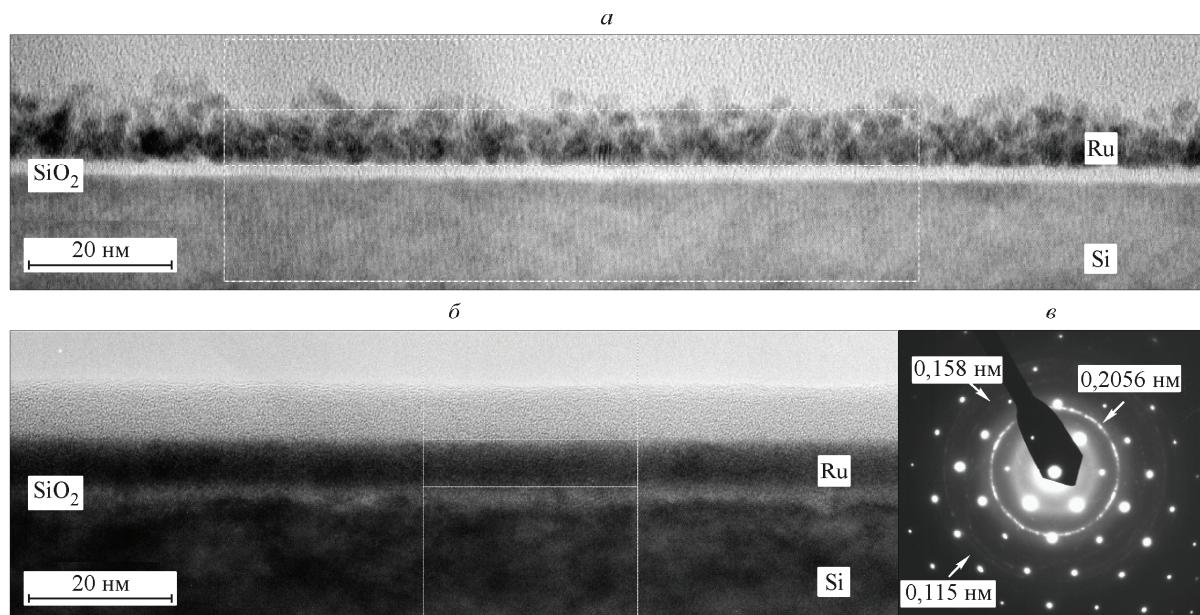


Рис. 7. ПЭМ изображение поперечного сечения Ru пленки, осажденной из $\text{Ru}(\text{acac})_3$ методом импульсно-гидридной MOCVD на SiO_2/Si подложку в присутствии водорода при температуре 370 °C (а) и 340 °C (б) и электронограмма, полученная от этой пленки (межплоскостные расстояния 0,2056, 0,158, 0,115 нм соответствуют гексагональной кристаллической решетке Ru) (в)

рость роста 0,07 Å/цикл). Как и в случае осаждения Ir в присутствии кислорода, данный образец имеет сплошную, компактную (незернистую) структуру и практически не содержит примесей.

На электронограмме пленки Ru, полученной при 340 °C (см. рис. 7, в), присутствуют в основном только точечные рефлексы, что может свидетельствовать о монокристалличности данной пленки. Из рис. 8 видно, что структура пленки состоит из плотноупакованных нанокристаллитов (размером порядка 10 нм) с одинаковым направлением роста и большим числом

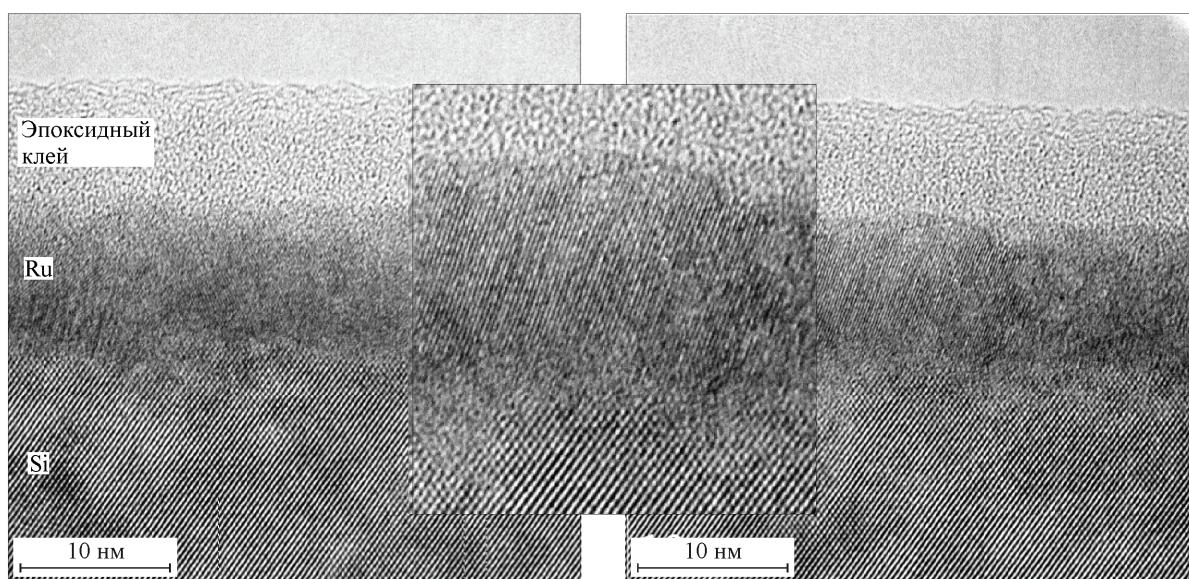


Рис. 8. Изображение поперечного сечения Ru пленки, осажденной из $\text{Ru}(\text{acac})_3$ методом импульсного MOCVD на SiO_2/Si подложку в присутствии водорода при температуре 340 °C, полученное методом ПЭМ высокого разрешения

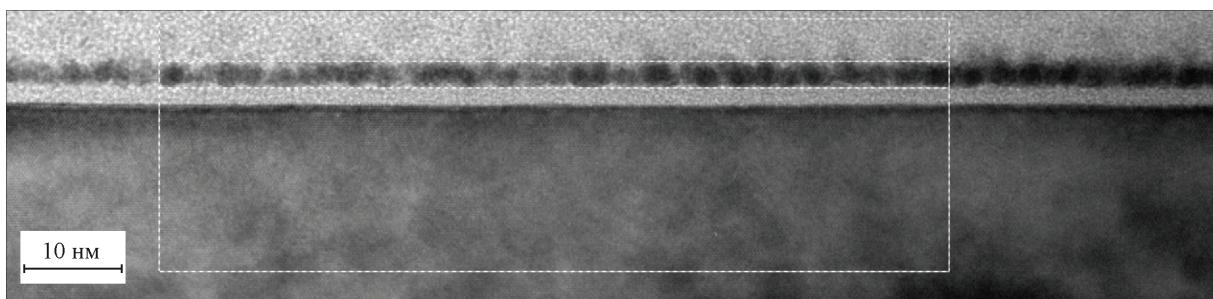


Рис. 9. ПЭМ изображение поперечного сечения Ru пленки, осажденной из $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ методом импульсного MOCVD на SiO_2/Si подложку при температуре $320\text{ }^\circ\text{C}$

межкристаллических контактов на единицу поверхности. Понижение температур подложки до $290\text{ }^\circ\text{C}$ и испарителя до $122\text{ }^\circ\text{C}$ (1000 циклов, толщина 5 нм) привело к уменьшению скорости роста $0,05\text{ \AA}/\text{цикл}$. По данным ПЭМ полученная пленка также имеет сплошную, компактную структуру.

Эксперименты по осаждению тонких Ru пленок из $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ проведены на SiO_2/Si подложках в вакууме при давлении в реакторе $3,2 \times 10^{-4}$ Торр и в присутствии водорода в качестве газа-сопротивляющегося при давлении в реакторе 10^{-2} Торр. Комплекс имеет высокую летучесть, что позволило устанавливать в испарителе практически комнатную температуру $25\text{ }^\circ\text{C}$ (давление пара $1,5 \times 10^{-3}$ Торр). Толщину пленок варьировали в интервале 3—10 нм, скорость роста — $0,03$ — $0,1\text{ \AA}/\text{цикл}$. Скорость роста возрастает с увеличением температуры осаждения. РФЭС исследование одного из образцов, полученного в вакууме при температуре осаждения $320\text{ }^\circ\text{C}$, показало, что рутений присутствует в образцах в металлическом состоянии, о чем свидетельствует положение линии $\text{Ru}3d_{5/2}$ — 280 эВ. По данным ПЭМ (рис. 9) пленка толщиной ~4 нм имеет поликристаллическую структуру, размер кристаллитов составляет 2—3 нм. Введение водорода в реакционную зону увеличивает скорость роста рутениевой пленки, однако механизм роста пленки не меняется. Таким образом, на данный момент из $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ вне зависимости от условий осаждения получены зернистые нанокристаллические пленки Ru. По нашему мнению, характер термических превращений молекул прекурсора на поверхности позволяет надеяться, что дальнейшая оптимизация условий осаждения позволит получить сплошную Ru пленку с использованием $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$.

Таким образом, методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы процессы термораспада паров $\text{Ru}(\text{acac})_3$ и $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$, предложены возможные схемы термических превращений на нагретой поверхности. Методом импульсного MOCVD с *in situ* масс-спектрометрическим контролем процессов осаждения получены ультратонкие слои Ru толщиной несколько нанометров. Выявлена роль реакционной среды, природы прекурсора и температуры осаждения в формировании нанокристаллической структуры пленок. Пленки Ru с компактной сплошной структурой формируются из $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в водороде при температуре осаждения $340\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, повышение температуры приводит к росту нанозернистых Ru слоев. Из $\text{Ru}(\text{nbd})(\text{allyl})_2$ вне зависимости от условий осаждения формируются зернистые нанокристаллические слои Ru.

Работа выполнена в рамках интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН N 97 "Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники", научный координатор проекта — академик Ф.А. Кузнецов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aaltonen T., Alen P., Ritala M., Leskela M. // Chem. Vap. Depos. – 2003. – 9, N 1. – P. 45 – 49.
2. Smitha K.C., Suna Y.-M., Mettlacha N.R., Hanceb R.L., Whitea J.M. // Thin Solid Films. – 2000. – 376. – P. 73 – 81.
3. Kwon O.-K., Kim J.-H., H.-S., Kang S.-W. // J. Electrochem. Soc. – 2004. – 151, N 8. – P. G489 – G492.

4. Морозова Н.Б., Митъкин В.Н., Игуменов И.К., Земсков С.В., Поманова О.Г. // Координат. химия. – 1989. – **15**, № 1. – С. 110 – 115.
5. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Bessonov A.A., Gelfond N.V., Igumenov I.K. // ECS Transact. – 2009. – **25**, N 8. – P. 881 – 885.
6. Morozova N.B., Zherikova K.V., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Cal. – 2009. – **98**, N 2. – P. 395 – 399.
7. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // J. Phys. IV. – 2001. – **11**. – P. Pr3-995 – Pr3-1003.
8. Igumenov I.K., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Mischenko A.V., Norman J.A. // Surface & Coat. Technol. – 2007. – **201**, N 22-23. – P. 9003 – 9008.
9. Bykov A.F., Morozova N.B., Igumenov I.K., Syssoev S.V. // J. Therm. Anal. – 1996. – **46**. – P. 1551 – 1565.
10. Kim H. // IBM Research Report. – 2003.
11. Aaltonen T., Ritala M., Tung Y.L., Chi Y., Arstila K., Meinander K., Leskela M. // J. Mater. Res. – 2004. – **19**, N 11. – P. 3353 – 3358.
12. Leskela M., Aaltonen T., Hamalainen J., Niskanen A., Ritala M. // Proc. 15th Intern. Eur. Conf. Chem. Vapor Deposition (EUROCVD-15). Bochum, Germany, 2005. The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, Proc. V. 2005-09 / Eds. A. Devi, R. Fischer, H. Parala, M.D. Allendorf, M.L. Hitchman. – P. 545 – 554.
13. O'Neil A., Watkins J.J. // Chem. Mater. – 2006. – **18**, N 24. – P. 5652 – 5658.