

УДК 621.793.3

# НОВЫЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ И ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2011 г. Ф. А. Кузнецов, Т. П. Смирнова, Н. И. Файнер, Н. Б. Морозова, И. К. Игуменов  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН»

Разработаны процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD) металлических и диэлектрических (high-k и low-k) пленок с применением нетрадиционных исходных веществ (летучих комплексных и элементоорганических соединений). Проведено комплексное исследование химического и фазового состава, структуры пленок двойных оксидов  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Me}_2\text{O}_3)_x$  (где Me = Al, Sc), а также пленок карбонитридов и оксикарбонитридов кремния. Показано, что полученные материалы обладают комплексом уникальных функциональных свойств, что делает их перспективными для применения в микро-, нано- и оптоэлектронных устройствах.

**Ключевые слова:** метод МОСVD, металлические пленки, диэлектрические пленки, рентгеновская дифракция, фазовый состав, свойства.

## Введение

Процессы осаждения из газовой фазы были существенной частью технологий, разработанных и примененных для создания современной твердотельной электроники. Дальнейший прогресс в электронике требует значительного улучшения используемых свойств и введения новых материалов. Необходимость контроля свойств материалов на атомном или близком к атомному уровнях делает применение процессов, основанных на формировании твердых фаз из газовой фазы, еще более актуальным.

В последние десятилетия разделы химии материалов, ориентированные на проблемы технологии функциональных материалов, получили значительное развитие в части расширения использования процессов осаждения из газовой фазы. Новые результаты касаются методологии получения особо чистых веществ, синтеза разнообразных летучих соединений многих элементов периодической системы, понимания особенностей формирования твердых материалов из газовой фазы, содержащей сложные молекулы летучих веществ.

Ниже прогресс в этой области будет продемонстрирован на примере использования процессов химического осаждения из газовой фазы (CVD) в технологии устройств нанoeлектроники.

Накопленный коллективом авторов опыт полезен не только применительно к технологии нанoeлектроники, но также в ряде других отраслей высоких технологий, где требуется контроль свойств материала на наноуровне (катализаторы, оптические системы, прецизионное машиностроение).

В приборах MOSFET (полевой транзистор на основе структур металл—оксид—полупроводник) диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  использовали в двух качествах: как диэлектрик затвора и как изолятор межсоединений элементов интегральных схем. В приборах нанометрового диапазона этот диэлектрик должен быть заменен на два материала: диэлектрик с высоким значением диэлектрической постоянной в затворе (high-k) и диэлектрик с низким значением диэлектрической постоянной для использования в межсоединениях (low-k). В работах авторов процессы CVD с применением нетрадиционных исходных веществ (летучих комплексных и элементоорганических соединений) использовали для синтеза слоев диоксида гафния и твердых растворов диоксида гафния с некоторыми другими оксидами — перспективных high-k диэлектриков, слоев  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , имеющих диэлектрическую постоянную ниже, чем для  $\text{SiO}_2$ . Процессы осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) применяли также для синтеза слоев Ru и Cu — высокопроводящих металлов.

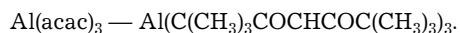
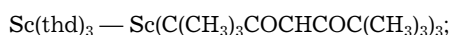
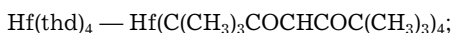
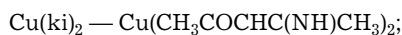
Программа исследований в целом включала следующие разделы:

- выбор летучих соединений элементов — компонентов материалов электронных устройств;
- разработка эффективных методов синтеза и глубокой очистки выбранных соединений;
- исследование физико-химических свойств прекурсоров и процессов их преобразования в условиях термической и нетермической активации;
- исследование процессов формирования материалов с использованием выбранных прекурсоров;
- исследование состава, структуры и функциональных характеристик синтезированных материалов.

### Экспериментальная часть

Осаждение пленок осуществляли методом CVD при термической или плазмохимической активации процесса.

В качестве исходных веществ (прекурсоров) для осаждения металлических (Ru и Cu) и high- $k$  диэлектрических пленок были использованы летучие бета-дикетонатные производные металлов:



Для получения изоляционных материалов с низкой диэлектрической константой (карбонитридов кремния) были выбраны азотсодержащие кремний-органические соединения, принадлежащие к классу силазанов (тетраметилдисилазан  $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_4$  — **ТМДС**, гексаметилдисилазан  $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$  — **ГМДС** и гексаметилциклотрисилазан  $\text{Si}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_6$  — **ГМЦТС**, содержащие химические связи с меньшей поляризуемостью, чем связь Si—O (например, Si—C, C—C, C—H, Si—F и др.) или с созданными в материале пустотами (порами), заполненными воздухом, диэлектрическая константа которого составляет 1,0 [1—4].

Существенным достоинством бета-дикетонатов металлов является возможность целенаправленного изменения структуры лиганда путем введения в него различного типа заместителей и донорного атома и, таким образом, варьирования термических свойств образующегося комплекса. Для определения температурных интервалов, в которых комплексы Ru(III) сохраняют способность к парообразованию без изменения компонентного состава в твердой фазе, и оценки летучести использовали методы комплексного термического анализа: дифференциально-

термический анализ (**ДТА**) и термогравиметрический анализ (**ТГ**). Для бета-дикетонатов Ru(III), по данным ТГ, в атмосфере гелия наиболее летучими являются комплексы с фторированными и третбутильными заместителями в лиганде [5]. Эти хелаты переходят в газовую фазу без разложения в интервале температур 100—300 °С.

Для Ru(III), Cu(II), Hf(tdh)<sub>4</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, Sc(tdh)<sub>4</sub> проведено исследование процессов термораспада паров при взаимодействии с нагретой поверхностью методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии в приближении «изолированная молекула». Уникальная методика и механизмы термораспада этих соединений подробно описаны в работах [6—8].

### Синтез пленок

Тонкие металлические слои рутения получали методом импульсного MOCVD на кремниевых подложках [9]. На основе проведенного физико-химического исследования в качестве прекурсора был выбран Ru(acac)<sub>3</sub>. Эксперименты проводили при введении в реактор газа-реагента водорода. Температуру подложки варьировали от 300 до 370 °С, в зависимости от этого скорость роста пленок составляла 0,002—0,004 нм на цикл. Количество циклов варьировали от 1000 до 10000. Толщина слоя в зависимости от температуры подложки и количества циклов составляла от 5 до 25 нм. При температуре осаждения 340 °С, по данным просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**), была получена металлическая пленка рутения, имеющая компактную структуру.

Адгезионно-прочные медные покрытия получали на подложках Ta/Si с использованием в качестве прекурсора Cu(CNMe, CNMe)<sub>2</sub>. Адгезию получаемых покрытий проверяли скотч-тестом при следующих условиях: температура подложки — 350 °С, температура испарителя — 110 °С, общее давление в реакторе — 10 торр (1 торр = 133,322 Па), толщина пленок — порядка 1,0 мкм [10]. Для сравнения были проведены эксперименты MOCVD с использованием кетоимината Cu(II) Cu(ki)<sub>2</sub>. В результате пленки меди, полученные в практически аналогичных условиях осаждения из Cu(ki)<sub>2</sub> и Cu(CNMe, CNMe)<sub>2</sub>, резко отличались по адгезионным свойствам: в первом случае адгезия не наблюдалась, во втором были получены медные пленки с хорошей адгезией к подложке.

Пленки HfO<sub>2</sub> и двойных оксидов на его основе синтезировали методом MOCVD.

Синтез пленок осуществляли в реакторе с разделенными зонами испарителей исходных веществ. Подход к разработке процесса MOCVD основывался на экспериментальном поиске пределов варьирования параметров процесса (температуры подложки и испарителя, скорости потоков газа-носителя и газа-окислителя при условии фиксации остальных параметров процесса), позволяющих осаждать

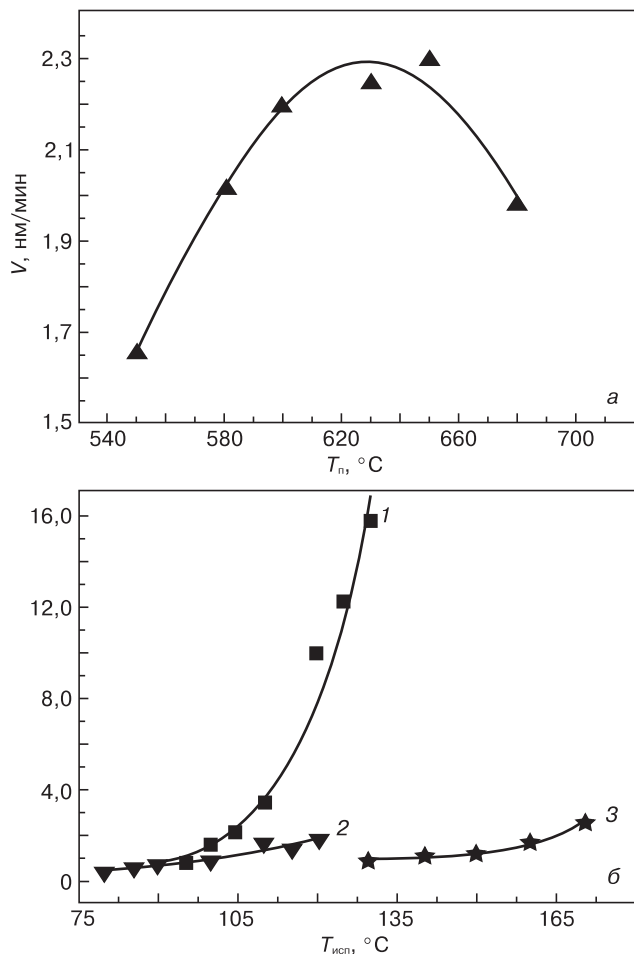


Рис. 1. Зависимости скорости роста  $V$  слоя от температуры подложки (а) и температуры испарителей (б): а — при  $T_{\text{Hf(thd)}_4} = 160^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{Sc(thd)}_3} = 110^\circ\text{C}$ ; б — при  $T_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$  (1 — Al; 2 — Hf; 3 — Sc). Скорость потоков аргона через испарители составляла  $5\text{ см}^3/\text{мин}$

пленки с контролируемой скоростью роста и составом. Изменение концентрации Sc от ~1 до 36 % (ат.) осуществляли вариацией температуры источников  $\text{Sc(thd)}_3$ ,  $\text{Hf(thd)}_4$  и  $\text{Al(acac)}_3$  при постоянных потоках газа-носителя и кислорода. На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены характерные зависимости скоростей роста и состава пленок двойных оксидов от параметров процесса, позволяющие оптимизировать процессы с целью получения пленок заданного состава и свойств.

Синтез пленок карбонитридов и оксикарбонитридов кремния проводили с использованием плазмохимического разложения паров кремнийорганических соединений: ТМДС, ГМДС и ГМЦТС в смеси с гелием или азотом в интервале температур 373—973 К. Пленки синтезировали в кварцевом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы от ВЧ-генератора в радиочастотном диапазоне. Для уменьшения радиационного влияния плазмы на растущую поверхность зоны роста и возбуждения плазмы были разнесены по длине реактора, т. е. был реализован вариант плазмохимического процесса с удаленной плазмой

(remote plasma enhanced chemical vapor deposition). Пары прекурсоров подавали в кварцевый реактор из испарителя, находящегося при комнатной температуре. В качестве подложек применяли пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100), арсенида галлия с ориентацией (100) и плавяного кварца. В гетерогенном процессе выращивания слоев важное значение имеет структура и химическое состояние кристаллической поверхности. Поэтому для улучшения воспроизводимости экспериментальных данных проводили стандартизацию всех предварительных операций по подготовке подложек к эксперименту. Поверхность подложек проходила стандартную химическую обработку для удаления нарушенного слоя и загрязнений поверхности: обезжиривание в трихлорэтилене и ацетоне и химическое травление в соответствующих реагентах для каждого типа материала. Качество подготовленной поверхности проверяли методом эллипсометрии.

По данным эллипсометрии, толщина синтезированных слоев карбонитрида кремния составляла 100—1500 нм в зависимости от условий эксперимента. Погрешность измерения  $\pm 1$  нм. На рис. 3 приведены зависимости скорости роста этих слоев от температу-

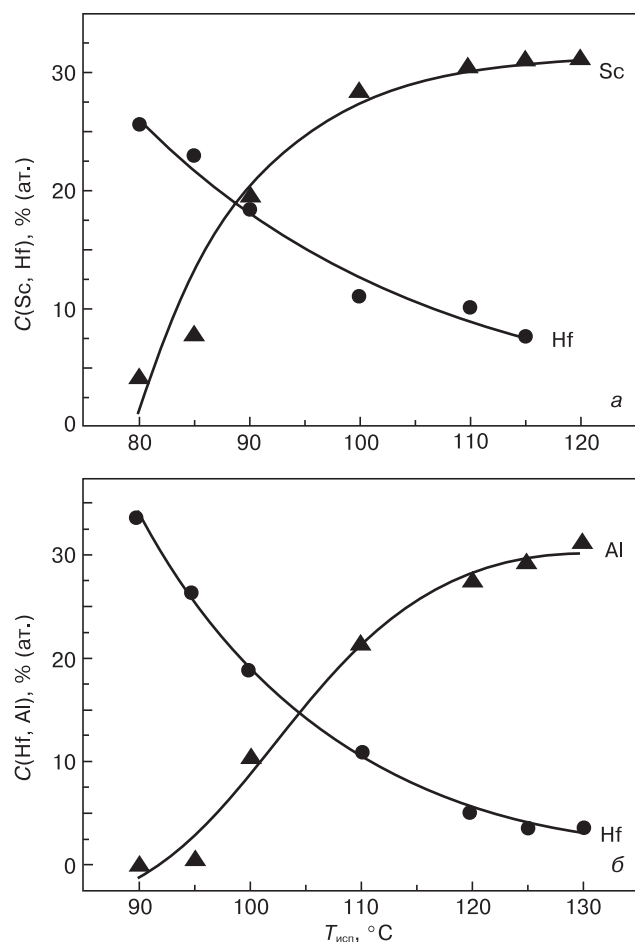


Рис. 2. Зависимости концентрации  $C$  элементов от температуры испарителей при  $T_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$ : а —  $\text{Sc(thd)}_3$ ; б —  $\text{Al(acac)}_3$ . Скорость потоков аргона через испарители составляла  $5\text{ см}^3/\text{мин}$

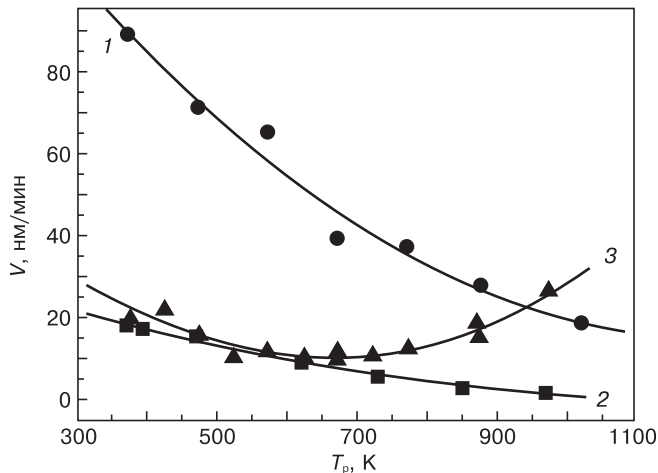


Рис. 3. Зависимости скорости роста  $V$  пленок карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

ры синтеза и исходного вещества-предшественника в смеси с гелием при одинаковом парциальном давлении  $4,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Наблюдается общее уменьшение скорости роста слоев с увеличением температуры синтеза вне зависимости от дизайна кремний-органического соединения. Кроме того, необходимо отметить, что более высокую скорость роста имели слои, выращенные из газовой смеси (ГМЦТС + He), а более низкую — слои, полученные из смеси ТМДС и гелия [11]. Полученные кинетические закономерности являются результатом сложного многостадийного процесса плазмохимического разложения газообразного кремнийорганического прекурсора.

### Методы исследования

Химический, фазовый состав и структуру полученных пленок исследовали комплексом методов: ИК-спектроскопией, методом комбинационного рассеяния света (КРС), рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), Оже-электронной спектроскопией (ОЭС), энергодисперсионной спектроско-

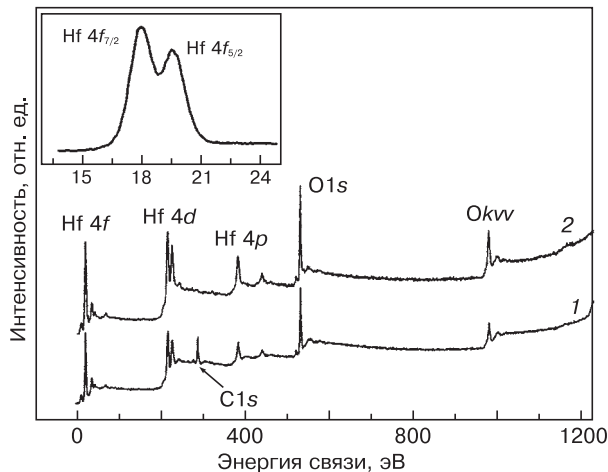


Рис. 4. Характерные обзорные РФЭС-спектры пленки  $\text{HfO}_2$ : 1 — исходная поверхность; 2 — после ионного травления в течение 1 мин

пией (ЭДС), методами высокоразрешающей ПЭМ и растровой электронной микроскопии (ВРЭМ), а также атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской дифракции (РД) с использованием синхротронного излучения и электронографии. Для измерения электрофизических характеристик диэлектрических слоев, выращенных на подложках Si(100), на их поверхность наносили методом вакуумного напыления через маску алюминиевые электроды для создания структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП). Для определения диэлектрической константы  $k$  пленок измеряли высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) этих МДП-структур. Для измерения удельного электрического сопротивления  $\rho$  диэлектрических слоев исследовали токи утечки через диэлектрик в электрических полях напряженностью  $\sim 1 \cdot 10^6$  В/см.

### Результаты и их обсуждение

**Состав и структура пленок.** Химическое строение пленок  $\text{HfO}_2$  исследовали методом РФЭС. На рис. 4 приведены характерные обзорные РФЭС-спектры пленки  $\text{HfO}_2$ . На исходной поверхности наблюдается линия C1s (спектр 1), но после травления по толщине в течение 1 мин концентрация углерода резко падает (спектр 2). Таким образом, пленки  $\text{HfO}_2$ , синтезированные из  $\text{Hf}(\text{tdh})_4$ , не содержат углерод (на уровне чувствительности метода), что, по-видимому, связано с особенностями механизма термического разложения прекурсора [12].

Исследование распределения элементов по толщине показало, что состав пленок однороден и соответствует  $\text{HfO}_2$ .

Пленки имеют моноклинную структуру и легко кристаллизуются при  $T \sim 400$  °С. Это — основной недостаток этого материала, так как вакансии кислорода, располагающиеся по границам зерен, являются причиной высоких токов утечки в структурах с пленками  $\text{HfO}_2$  [13]. Тем не менее, вследствие термодинамической совместимости  $\text{HfO}_2$  с Si, большой ширины запрещенной зоны ( $E_g = 5,6$  эВ) и разности положений дна зоны проводимости Si и  $\text{HfO}_2$  ( $\Delta E_c > 1$  эВ), диоксид гафния является базовым компонентом для разработки новых материалов, которые позволят получить более высокие значения диэлектрической проницаемости и уменьшить токи утечки структур. Такими материалами являются пленки двойных оксидов на основе  $\text{HfO}_2$ .

**Пленки  $(\text{HfO}_2)_{1-x} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ .** Легирование пленок  $\text{HfO}_2$  алюминием приводит к получению трехкомпонентного материала. Методика получения пленок описана в работе [14]. Соотношение  $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$  регулируется изменением температуры одного из испарителей —  $\text{Hf}(\text{thd})_4$  или  $\text{Al}(\text{thd})_3$ . По данным РФЭС, в состав пленки входят Hf, Al и O. Детальный анализ РФЭС-спектров исследованных пленок проведен в работе [15].

Из измеренных ВФХ было определено, что значение диэлектрической проницаемости пленок  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  зависит от их химического состава и находится в диапазоне  $k = 11-16$ . Наблюдается тенденция к снижению значения  $k$  для пленок с более высоким содержанием Al. Измеренные вольт-амперные характеристики (ВАХ) показали существенное снижение плотности токов утечки через диэлектрик до значения  $j = 10^{-6} \div +10^{-8} \text{ А/см}^2$  (уменьшение на 2—3 порядка по сравнению с токами утечки через пленки  $\text{HfO}_2$ ).

**Пленки  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ .** Увеличение диэлектрической константы можно осуществить легированием  $\text{HfO}_2$  элементами редких и редкоземельных металлов [16]. Система Sc—Hf—O является одной из тех, которые представляют интерес для получения диэлектрика с более высоким, чем у  $\text{HfO}_2$ , значением диэлектрической константы.

Исследование пленок методом РФЭС показало, что полученные пленки имеют равномерное по толщине распределение Sc, Hf и O, и их концентрация зависит от температуры испарителей  $\text{Sc}(\text{thd})_3$  и  $\text{Hf}(\text{thd})_4$ .

Методом РД установлено, что легирование пленки  $\text{HfO}_2$  скандием изменяет ее структуру [17]. При совместном осаждении  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  формируются однородные нанокристаллические пленки двойных оксидов  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ . Найдено, что в области концентраций скандия  $9 < C_{\text{Sc}} < 14 \%$  (ат.) образуется соединение орторомбической модификации.

На тестовых структурах  $\text{Al}/(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x/\text{Si}$  были исследованы вольт-емкостные характеристики (C—V) и ВАХ (I—V). Из C—V-зависимостей была рассчитана диэлектрическая константа пленок с различным содержанием Sc, значения которой приведены ниже.

$C_{\text{Sc}}, \%$ (ат.)	$k$
4,4	18
8	24
8,7	44
14	42
20	18
27	11
36	13

Эти данные показывают, что наибольшее значение  $k$  наблюдается у пленок с концентрацией Sc от 9 до 14 % (ат.). Для пленок такого состава из I—V-характеристик были рассчитаны токи утечки ( $J \sim 10^{-8} \text{ А/см}^2$ ).

**Пленки карбонитридов и оксикарбонитридов кремния.** Элементный состав слоев карбонитрида кремния определяли с помощью методов ЭДС, ОЭС и РФЭС. К сожалению, все перечисленные методы не могут определять наличие водорода в слоях.

Результаты исследования подтвердили однородность химического состава синтезированных слоев

Таблица 1

Элементный состав пленок карбонитрида кремния

Вещество-предшественник	Атомное отношение Si : C : N	Элементный состав, % (ат.)			
		Si	C	N	O
ТМДС	2 : 4 : 1	28,22	55,26	14,26	2,26
ГМДС	2 : 6 : 1	20,15	64,94	13,60	1,31
ГМЦТС	1 : 2 : 1	18,15	44,46	32,68	4,72

карбонитрида кремния, полученных химическим осаждением из газовой фазы. Высокая однородность химического состава слоев карбонитрида кремния позволяет сравнивать результаты различных аналитических методов, имеющих разную локальность и глубину проникновения.

Полученные данные по элементному составу пленок приведены в табл. 1. Кроме основных элементов Si, C и N, пленки карбонитрида кремния содержат кислород в качестве примеси. Поскольку метод ЭДС не позволяет определять водород, в таблице проведено сравнение элементного состава пленок, выращенных из разных веществ-предшественников при высокой температуре, когда слои практически не содержат водород. Как следует из представленных результатов, слои, выращенные из ТМДС, обладают самой высокой концентрацией кремния по сравнению с пленками, полученными из ГМДС и ГМЦТС, а пленки, полученные из ГМЦТС, имеют высокую концентрацию азота и наименьшую концентрацию углерода, что хорошо согласуется с химическим составом исходных кремнийорганических соединений.

Было установлено, что ИК-спектры низкотемпературных пленок карбонитрида кремния состоят из широкой адсорбционной полосы, представляющей суперпозицию валентных колебаний связей Si—C ( $800 \text{ см}^{-1}$ ), Si—N ( $950 \text{ см}^{-1}$ ), Si—O ( $1030 \text{ см}^{-1}$ ), и большого количества пиков, относящихся к водородсодержащим связям. Надо отметить, что ИК-спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих определять наличие водорода в пленках. В отличие от спектров низкотемпературных пленок, в спектрах высокотемпературных пленок отсутствуют полосы, относящиеся к водородсодержащим связям, и практически отсутствуют связи Si—O. Был проведен математический анализ этих спектров, который показал, что повышение температуры от 373 до 973 К ведет к монотонному увеличению отношения интегральных интенсивностей  $T_{\text{Si—C}}/I_{\text{Si—N}}$  во всех пленках (рис. 5, а).

Как видно из рис. 5, б, с ростом температуры синтеза концентрация водородсодержащих связей в слоях уменьшается или вовсе исчезает. Пленки, полученные из ТМДС, имеют самую низкую их концентрацию, а пленки, выращенные из ГМЦТС, — самую высокую.

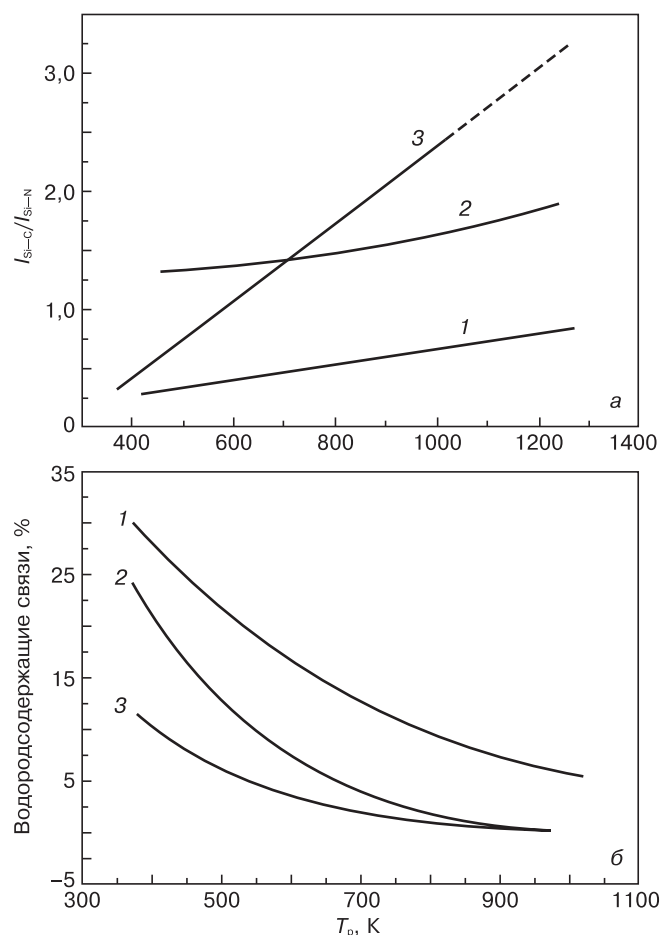


Рис. 5. Зависимости отношения интегральных интенсивностей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$  (а) и концентрации водородсодержащих связей (б) в пленках карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна молекулы вещества-предшественников: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ГМДС + He; 3 — ТМДС + He

Химический состав и типы химических связей определяли методом РФЭС. Анализ линий Si2p низкотемпературных пленок показал, что их химический состав более правильно описывается эмпирической формулой оксикарбонитрида кремния, а в случае высокотемпературных пленок — формулой

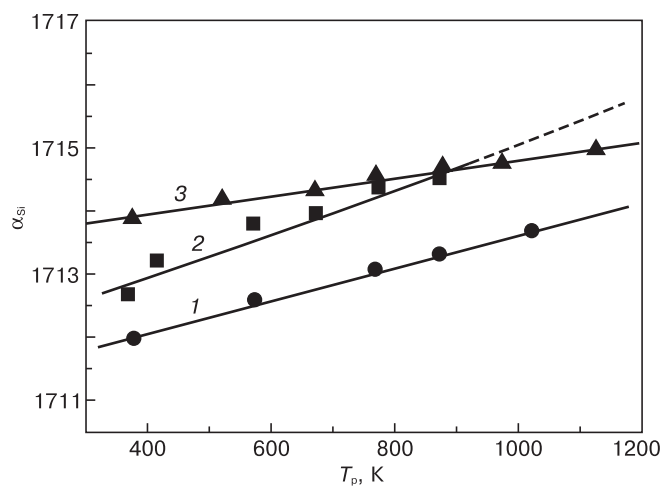


Рис. 6. Зависимости Оже-параметра кремния от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

карбонитрида кремния. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что и в высокотемпературных пленках, и в большинстве низкотемпературных отсутствует связь Si—C с энергией связи 100,6 эВ, а реализуется случай образования связи с энергией ~101,1—101,3 эВ. Это значение занимает промежуточное положение между энергиями связей Si—C и Si—N (101,8—102,1 эВ), и в литературе ее относят к образованию тройной связи Si—C—N [18, 19]. Таким образом, существование смешанной связи Si—C—N указывает на образование полизамещенных тетраэдров ( $C_n\text{SiN}_{4-n}$ ) из-за частичного замещения атомов азота в связи Si—N на атомы углерода. Было показано, что высокотемпературные пленки, полученные из ГМЦТС, близки к нитриду кремния, а из ГМДС или ТМДС соответствуют карбонитриду кремния.

Для определения химического окружения кремния в слоях карбонитрида кремния использовали метод определения Оже-параметра кремния  $\alpha$ , представляющего собой разницу энергетических положений Оже-линий SiKLL и РФЭС-спектра Si2p. На рис. 6 приведены зависимости Оже-параметра кремния от температуры синтеза и дизайна молекул веществ-предшественников. Из литературы известно, что  $\alpha(\text{Si}) = 1716,1$ ,  $\alpha(\text{SiO}_2) = 1712,2$ ,  $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1714,45$ ,  $\alpha(\text{SiC}) = 1715,4$  эВ [20]. Приведенные на рис. 6 закономерности подтверждают эти выводы, сделанные из анализа данных ИК-спектроскопии и РФЭС. Низкотемпературные пленки, полученные из циклического соединения ГМЦТС, ближе к оксинитриду кремния, а из ГМДС — к оксикарбонитриду кремния. Высокотемпературные пленки, синтезированные из ТМДС, приближаются по составу к карбиду кремния; пленки, полученные из ГМДС, являются карбонитридом кремния; а пленки, выращенные из ГМЦТС, приближаются по составу к нитриду кремния. Образуются химические связи между всеми основными (Si, C, N) и примесными (O и H) элементами, и их химический состав соответствует формуле  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ . Химический состав высокотемпературных пленок соответствует формуле  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ .

Фазовый состав пленок карбонитрида кремния изучали методами РД с использованием синхротронного излучения [21], КРС, ВРЭМ и микроэлектроннографии [22, 23]. Было показано, что пленки карбонитрида кремния являются нанокompозитным материалом, в аморфной матрице которого распределены нанокристаллы, имеющие фазовый состав, близкий к стандартной фазе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и фазе SiCN, а также имеются примесные включения нанокристаллического графита. Микроскопические исследования выявили высокую гладкость и плоскостность поверхности пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  со среднеквадратичной шероховатостью в 0,2—0,5 нм.

Для измерения оптических характеристик осаждение пленок карбонитрида кремния проводили на прозрачные подложки из плавленого кварца.

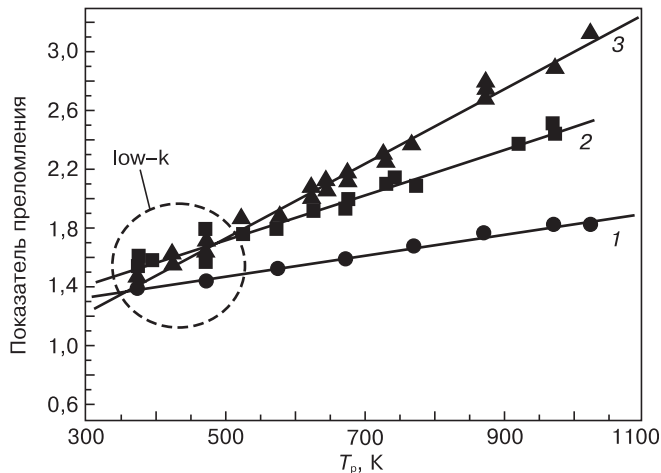


Рис. 7. Зависимости показателя преломления пленок карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна веществ-предшественников:  
1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

Оптические свойства изучали с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии. На рис. 7 приведены температурные зависимости показателя преломления пленок, выращенных из разных веществ-предшественников. Увеличение температуры синтеза ведет к росту показателя преломления (от 1,45 до 3,15) пленок карбонитрида кремния, полученных из разных исходных соединений. Обнаружены более низкие значения показателя преломления пленок, синтезированных из циклического соединения ГМЦТС, что, по-видимому, связано с присутствием в них большего количества водорода и реализацией химического состава, приближенного к нитриду кремния. Значения показателя преломления пленок, осажденных из ТМДС, меньше значений показателя преломления пленок, выращенных из ГМДС, что объясняется большей концентрацией углерода в пленках в последнем случае [24]. Значения показателей преломления пленок, используемых в качестве low-k диэлектриков, варьируются в области значений 1,4—1,6.

С помощью спектрофотометрии было измерено оптическое пропускание пленок в интервале длин волн 200—2500 нм. Низкотемпературные пленки состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ , полученные из разных кремнийорганических соединений, обладают выдающимся пропусканием в УФ, видимой и ИК-областях спектра:

- пленки, выращенные из газовой смеси ТМДС + He, обладают наилучшим коэффициентом пропускания ~ 98 % в широкой области длин волн от 270 до 2500 нм;
- пленки, выращенные из газовой смеси ГМЦТС + He, имеют коэффициент пропускания 95—96 % в области длин волн 300—2500 нм;
- пленки, полученные из газовой смеси ГМДС + He, имеют коэффициент пропускания 90—92 % в области длин волн 400—2500 нм.

Высокотемпературные пленки состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  менее прозрачны, у них наблюдается сдвиг края

полосы поглощения в красную область спектра, по-видимому, вследствие образования включений свободного графита при высоких температурах синтеза. Таким образом, вариация химического состава пленок, обусловленная температурой синтеза и дизайном вещества-предшественника, проявляется в разнообразии полученных оптических свойств.

Из спектров пропускания по методу Таука [25] была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны, которая для пленок, полученных из ГМЦТС, имела интервал изменения  $E_g$  от 5,4 до 3,4 эВ, из ТМДС — от 5,0 до 2,5 эВ, и из ГМДС — от 4,3 до 2,0 эВ. Значение  $E_g$  резко уменьшается с ростом температуры синтеза, что может быть связано с увеличением концентрации графита в пленках.

Для изучения электрофизических свойств слоев  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  были измерены ВФХ и ВАХ. Низкотемпературные пленки являются low-k диэлектриками со значениями  $k$ , равными 2,5—3,8. На рис. 8 показаны зависимости диэлектрической константы и удельного сопротивления пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  от температуры синтеза для различных исходных кремнийорганических соединений. Из рис. 8 видно, что пленки, полученные из ГМЦТС, обладают самой

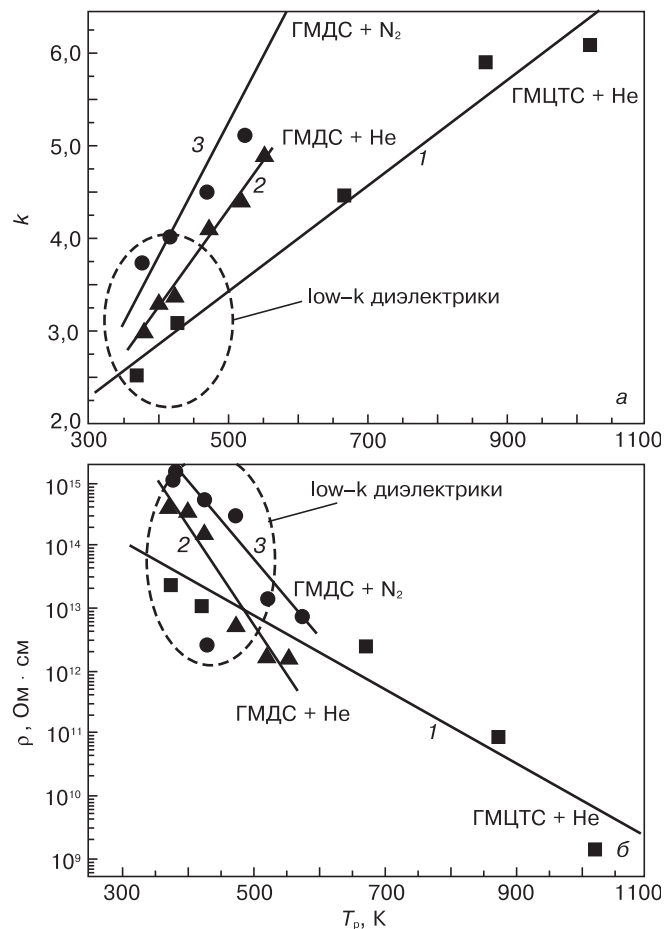


Рис. 8. Зависимости диэлектрической константы (а) и удельного сопротивления (б) пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  от дизайна исходного кремнийорганического соединения и температуры синтеза:  
1 — ГМЦТС + He; 2 — ГМДС + He; 3 — ГМДС +  $\text{N}_2$

Таблица 2

**Механические характеристики  
синтезированных пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$**

Вещество-предшественник	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
ТМДС	3,8—15	21—88
ГМДС	2—15	12—88
ГМЦТС	0,3—6	2,4—50

низкой диэлектрической проницаемостью, вероятно, вследствие высокой концентрации в них водорода и заметной примеси кислорода.

Однако стремление к уменьшению диэлектрической проницаемости приводит к снижению механической прочности и твердости материала, из-за чего low-k и ultra-low-k диэлектрики могут не перенести важную в процессе изготовления интегральных схем химико-механическую планаризацию. Все они, в общем, имеют худшие, по сравнению с классическим диоксидом кремния, механические характеристики. Методом наноиндентирования были определены твердость  $H$  и модуль Юнга  $E$  пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ , синтезированных из ТМДС, ГМДС и ГМЦТС в области температур 373—673 К (табл. 2).

Самые твердые пленки получают из ТМДС. Полученные значения превышают аналогичные характеристики для известных low-k материалов:

- Dow Chemical SiLK ( $H = 0,4$  ГПа,  $E = 3,8$  ГПа);
- технический алмаз ( $H = 0,13 \div 3,6$  ГПа,  $E = 7,76$  ГПа);
- oxazola dielectric ( $H = 0,4$  ГПа,  $E = 2,6$  ГПа);
- пористый SiLK ( $H = 0,16 \div 0,19$  ГПа,  $E = 1,5$  ГПа).

### Заключение

Синтезированы летучие бета-дикетонатные производные Ru, Cu, Hf, Al, Sc — прекурсоры для реализации процессов осаждения металлических и оксидных слоев методом МOCVD. На основе результатов исследования выбраны параметры МOCVD-процессов

Из комплексных соединений  $\text{Hf}(\text{thd})_4$ ,  $\text{Sc}(\text{thd})_3$  и  $\text{Al}(\text{acac})_3$  синтезированы пленки  $\text{HfO}_2$  и двойных оксидов  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  и  $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ .

Синтез пленок контролируемого состава осуществлен на основании исследования их химического, фазового состава и структуры в зависимости от параметров процесса.

Установлено, что в системе Hf—Sc—O формируются нанокристаллические пленки двойных оксидов; получено соединение переменного состава с областью гомогенности от 9 до 14 % (ат.) по Sc, которое имеет орторомбическую структуру и характеризуется высоким значением диэлектриче-

ской константы (42—44) и низкими токами утечки ( $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>). В системе Hf—Al—O образуются аморфные пленки твердых растворов, характеризующиеся значением диэлектрической константы (9—14) и более низкими, чем у пленок  $\text{HfO}_2$ , токами утечки ( $10^{-6}$ — $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>).

Установлено, что пленки карбонитрида и оксикарбонитрида кремния являются материалами, обладающими совокупностью таких уникальных свойств, как регулируемая область значений показателя преломления (от 1,46 до 3,15), регулируемая прозрачность в УФ видимой и ИК-областях спектра (80—98 %), перестраиваемая оптическая ширина запрещенной зоны от (5,4 до 2,0 эВ), низкие значения диэлектрической константы (2,5—3,8), высокие значения удельного сопротивления ( $10^{11}$ — $10^{16}$  Ом·см), высокие значения твердости для пленок состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  ( $H = 2 \div 15$  ГПа) и  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  ( $H = 18 \div 36$  ГПа). Перечисленный набор свойств позволяет рассматривать пленки состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$  в качестве пассивирующих слоев, low-k диэлектриков и в качестве барьерного слоя в случае медных металлических межсоединений в ультрабольшом интегральных схемах, а также как прерыватель травления и твердую маску в микро- и наноэлектронике. Кроме того, эти пленки могут быть использованы в оптоэлектронных устройствах как детекторы УФ-излучения или низковольтные электролюминесцентные диоды в сине-голубом спектре.

Тугоплавкие пленки, обладающие высокой твердостью, высокой прозрачностью и коррозионной стойкостью, перспективны как защитные упрочняющие покрытия деталей для широкого круга промышленных приложений.

### Библиографический список

1. Fainer, N. Low-k dielectrics on base of silicon carbon nitride films / N. Fainer, Y. Rumyantsev, M. Kosinova, E. Maximovski, V. Kesler, V. Kirienko, F. Kuznetsov // Surface and Coat. Tech. – 2007. – V. 201, N 22–23. – P. 9269–9274.
2. Файнер, Н. И. Использование гексаметилциклотрисилазана для получения прозрачных пленок сложного состава / Н. И. Файнер, А. Н. Голубенко, Ю. М. Румянцев, Е. А. Максимовский // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35. – С. 351–364.
3. Fainer, N. I. Synthesis and thermal stability of nanocomposite  $\text{SiC}_x\text{N}_y : \text{H}$  films from cyclic siliconorganic precursor / N. I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev, V. G. Kesler, E. A. Maximovski, F. A. Kuznetsov // ECS Trans. – 2009. – V. 25. – P. 921–926.
4. Кеслер, В. Г. Синтез диэлектрических пленок карбонитрида кремния с улучшенными оптическими и механическими свойствами из тетраметилдисилазана / В. Г. Кеслер, Е. А. Максимовский, Б. М. Аюпов, Ф. А. Кузнецов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 4. – (в печати).
5. Морозова, Н. Б. Бета-дикетонаты рутения(III) / Н. Б. Морозова, В. Н. Митькин, И. К. Игуменов, С. В. Земсков, О. Г. Потапова // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 110–115.
6. Semyannikov, P. P. In situ mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metal / P. P. Semyannikov, I. K. Igumenov, S. V. Trubin, I. P. Asanov // J. Phys. IV. – 2001. – V. 11. – P. Pr3–995–Pr3–1003.
7. Морозова, Н. Б. Синтез, структура и термические свойства летучих комплексов меди(II) с бета-диминными производными ацетилацетона и строение кристаллов 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена / Н. Б. Морозова, П. А. Стабников,



И. А. Байдина, П. П. Семьянников, С. В. Трубин, И. К. Игуменов // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, N 5. – С. 947–956.

8. **Вукон, А. Ф.** Investigation of thermal properties of ruthenium(III)  $\beta$ -diketonate precursors for preparation of  $\text{RuO}_2$  films by CVD / A. F. Vukon, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, S. V. Sysoev // J. Therm. Anal. – 1996. – V. 46. – P. 1551–1565.

9. **Игуменов, И. К.** Approach to control deposition of ultra thin films from metal organic precursors: Ru deposition / I. K. Igumenov, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, A. V. Mischenko, J. A. Norman // Surface and Coatings Technol. – 2007. – V. 201, N 22–23. – P. 9003–9008.

10. **Морозова, Н. В.** Synthesis and properties of volatile Cu(II) complexes with beta-diiminate derived from acetylacetone — new precursors for MOCVD processes / N. B. Morozova, N. V. Gelfond, T. I. Liskovskaya, P. A. Stabnikov, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, A. V. Mischenko, I. K. Igumenov, J. A. Norman. – NJ (USA) : Electrochemical Society. – Proc. V. 2005–09. – P. 667–674.

11. **Файнер, Н. И.** От кремнийорганических соединений — предшественников — к многофункциональному карбонитриду кремния / Н. И. Файнер // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 47–56.

12. **Смирнова, Т. П.** MO CVD and physicochemical characterization of  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  thin films / T. P. Smirnova, M. S. Lebedev, N. B. Morozova, P. P. Semyannikov, K. V. Zherikova, V. V. Kaichev, Yu. V. Dubinin // Chemical Vapor Deposition. – 2010. – V. 16. – P. 185–190.

13. **Смирнова, Т. П.** Химическое строение пленок оксида гафния на кремнии / Т. П. Смирнова, В. В. Каичев, Л. В. Яковкина, В. И. Косяков, С. А. Белошапкин, Ф. А. Кузнецов, М. С. Лебедев, В. А. Гриценко // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1086–1092.

14. **М. С. Лебедев.** Тонкопленочные композиции на основе диоксида гафния и оксида алюминия: синтез и характеристика: Дисс. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2010.

15. **Смирнова, Т. П.** MO CVD and physicochemical characterization of  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  thin films / T. P. Smirnova, M. S. Lebedev, N. B. Morozova, P. P. Semyannikov, K. V. Zherikova, V. V. Kaichev, Yu. V. Dubinin // Chem. Vapor. Deposition. – 2010. – V. 16. – P. 185–190.

16. Dielectric films for advanced microelectronics / Ed. by M. Baklanov, M. Green, K. Maex. – Berlin : Wiley, 2007. – 510 p.

17. **Яковкина, Л. В.** Структура и свойства пленок на основе двойных оксидов  $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$  / Л. В. Яковкина, Т. П. Смирнова, В. О. Борисов, С.–J. Hwan, Н. Б. Морозова, В. Н. Кичай, А. В. Смирнов // ЖСХ. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 764–768.

18. **Beneddouch, A.** Structural characterization of amorphous  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  chemical vapor deposited coatings / A. Beneddouch, R. Berjoan, E. Beche, T. Merle–Mejean, S. Schamm, V. Serin, G. Taillades, A. Pradel, R. Hillel // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81. – P. 6147–6154.

19. **He, X. M.** Bonding structure and properties of ion enhanced reactive magnetron sputtered silicon carbonitride films / X. M. He, T. N. Taylor, R. S. Lillard, K. C. Walter, M. Nastasi // J. Phys. : Condens. Matter. – 2000. – V. 12. – P. L591–L597.

20. **Wagner, C. D.** Photoelectron and auger energies and the auger parameter — a data set / C. D. Wagner // Practical surface analysis 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – Chichester : Wiley, 1990.

21. **Fainer, N. I.** Study of structure and phase composition of nanocrystal silicon carbonitride films / N. I. Fainer, E. A. Maximovskii, Yu. M. Rumyantsev, M. L. Kosinova, F. A. Kuznetsov // NIMA. – 2001. – V. 470. – P. 193–197.

22. **Fainer, N. I.** Nanocrystalline films of silicon carbonitride: chemical composition and bonding and functional properties / N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, B. M. Ayupov, B. A. Kolesov, F. A. Kuznetsov, V. G. Kesler, M. Terauchi, K. Shibata, F. Satoh, Z. X. Cao. // Proc. Fifteenth Europ. Conf. on Chemical Vapor Deposition. EURO CVD–15. – 2005. – V. 2005–09. – P. 1074–1081.

23. **Fainer, N. I.** Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials / N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, F. A. Kuznetsov // J. Phys. and Chem. of Solids. – 2008. – V. 69. – P. 661–668.

24. **Chen, C. W.** Optical properties and photoconductivity of amorphous silicon carbon nitride thin film and its application for UV detection / C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su // Diamond Relat. Mater. – 2005. – V. 14. – P. 1010–1013.

25. **Tauc, J.** Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanu // Phys. status solid. – 1966. – V. 15. – P. 627–637.



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

## Издательский Дом МИСИС предлагает:

**ФОТОЛЕТОПИСЬ. 1919–2010.** – М. : Издательский дом МИСИС, 2010. – 360 с. (Серия МИСИС и ВРЕМЯ)  
ISBN 978-5-87623-353-0



Это уникальная книга. Все многолетие учебы или работы в университете недостаточно описать словами, поэтому, чтобы вспомнить, пережить, испытать чувство гордости за себя и за свою Alma-mater — МИСИС мы издали эту книгу.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет



**Адрес:** Ленинский проспект, д. 4,  
главный корпус МИСИС,  
цокольный этаж.  
**Тел.:** (495) 638-44-28,  
(495) 638-45-31