ŋqdqɏəɎ bɆ dəqɆbɎɜə d ɛɔɑbɔɏ ɈqddɎqɏè

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
SIBERIAN BRANCH
NIKOLAEV INSTITUTE OF INORGANIC CHEMISTRY
FAVORSKIY IRKUTSK INSTITUTE OF CHEMISTRY
RZHANOV INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS

FUNDAMENTAL BASES OF CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION PROCESESS OF FILMS AND STRUCTURES FOR NANOELECTRONICS

Editor-in-Chief
Prof. *T.P. Smirnova*

NOVOSIBIRSK
PUBLISHING HOUSE OF THE SIBERIAN BRANCH
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
2013

ŋqdqɏəɎ bɆ dəqɆbɎɜə d ɛɔɑbɔɏ ɈqddɎqɏè

ŋqdqɏeɎ bɆ dedɆbɎзe d ɕɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ им. А.Е. ФАВОРСКОГО
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ им. А.В. РЖАНОВА

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК И СТРУКТУР ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Ответственный редактор
доктор химических наук *Т.П. Смирнова*

НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2013

ŋqdqɏeɎ bɆ dedɆbɎзe d ɕɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè

ŋqdqɏeɎ bɆ dəqɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ ɈqdɖɎqɏè

УДК 539.2+621.38
ББК 24.5
Ф94

Редакционная коллегия серии:

академик В.М. Фомин (главный редактор),
академик Ю.И. Шокин, член-корреспондент РАН В.А. Ламин,
член-корреспондент РАН В.Н. Опарин, доктор биологических наук В.В. Глупов,
доктор экономических наук В.Ю. Малов, доктор химических наук В.П. Федин,
кандидат физико-математических наук Н.Г. Никулин (ответственный секретарь)

Серия основана в 2003 г.

Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Ф.А. Кузнецов [и др.]; отв. ред. Т.П. Смирнова; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т неорганической химии им. А.В. Николаева, Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского, Ин-т физики полупроводников им. А.В. Ржанова. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 176 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 37).

В монографии представлены результаты развития процессов химического осаждения из газовой фазы металлических и диэлектрических пленок с использованием нетрадиционных летучих исходных соединений, а именно, комплексных соединений металлов и кремнийорганических соединений, синтезируемых в ИНХ СО РАН и ИрИХ СО РАН. Рассматриваются результаты исследования физико-химических свойств исходных соединений. Изложены принципы выбора исходных соединений, основанные на исследовании их термодинамических свойств и термодинамическом моделировании МО CVD процессов. Получены и исследованы наиболее важные для современной электроники и наноэлектроники материалы: металлические пленки (Cu, Ni, Ru, Ir), диэлектрические пленки с высоким (high-k) и низким (low-k) значением диэлектрической проницаемости. Изучены химический, фазовый состав и структура простых и сложных оксидов на основе HfO_2 (high-k диэлектрики), а также карбонитридов бора, карбонитридов и оксикарбонитридов кремния (low-k диэлектрики).

Книга адресуется студентам, аспирантам, инженерам и научным сотрудникам, занимающимся химией твердого тела, микроэлектроникой и технологией материалов электронной техники.

Утверждено к печати
Ученым советом Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и Ученым советом Иркутского институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Рецензенты:
член-корреспондент РАН *Б.Г. Грибов*, доктор химических наук *И.Г. Васильева*,
доктор физико-математических наук *О.П. Пчеляков*

Авторы:
Ф.А. Кузнецов, М.Г. Воронков, В.О. Борисов, И.К. Игуменов, В.В. Каичев, В.Г. Кеслер, В.В. Кириенко, В.Н. Кичай, М.Л. Косинова, В.В. Кривенцев, М.С. Лебедев, А.В. Лис, Н.Б. Морозова, Л.Д. Никулина, В.И. Рахлин, Ю.М. Румянцев, Т.П. Смирнова, В.С. Суляева, С.В. Сысоев, А.А. Титов, Н.И. Файнер, И.П. Цырендоржиева, Л.И. Чернявский, Л.В. Яковкина

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 97 «Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники», 2009–2011 гг. (научный координатор – академик *Ф.А. Кузнецов*, ИНХ СО РАН)

ISBN 978–5–7692–1272–7 (вып. 37)
ISBN 978–5–7692–0669–6

© Коллектив авторов, 2013
© Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, 2013
© Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2013
© Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова СО РАН, 2013
© Оформление. Издательство СО РАН, 2013

ŋqdqɏeɎ bɆ dəqɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ ɈqdɖɎqɏè

ŋqdqɏeɎ bɆ dedɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqdd Ɏqɏè

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ (*Ф.А. Кузнецов*) 5

Глава 1. **СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ Ru, Ir, Cu, Ni С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**
(*Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов*) 12
- 1.1. Синтез комплексов Ru, Ir, Cu, Ni с органическими лигандами 13
  - 1.1.1. Синтез комплексов Ru(III, II) .... –
  - 1.1.2. Синтез комплексов Ir(III, II) 14
  - 1.1.3. Синтез комплексов Cu(II) и Ni(II) с дииминными лигандами 16
- 1.2. Исследование термических характеристик синтезированных прекурсоров 17
  - 1.2.1. Прекурсоры Ru(III, II) .... –
  - 1.2.2. Прекурсоры Ir(III, I) 22
  - 1.2.3. Прекурсоры Cu(II) и Ni(II) 25

Глава 2. **НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ**
(*С.В. Сысоев, Л.Д. Никулина, А.В. Лис, В.И. Рахлин, И.П. Цырендоржиева, М.Л. Косинова, М.Г. Воронков*) 28
- 2.1. Принципы выбора соединений для получения пленок карбонитрида кремния .... –
- 2.2. Синтез новых прекурсоров для получения пленок карбонитрида кремния 29
  - 2.2.1. Синтез силиламинов общей формулы $R_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ .... –
  - 2.2.2. Синтез N-органил-N,N-бис(триметилсилил)аминов общей формулы $(Me_3Si)_2NR$ 30
- 2.3. Выбор методов характеризации новых кремнийазотсодержащих прекурсоров для получения пленок карбонитрида кремния 32
- 2.4. Характеризация новых кремнийазотсодержащих прекурсоров для получения пленок карбонитрида кремния 33
  - 2.4.1. Характеризация методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии .... –
  - 2.4.2. Характеризация методом ИК-спектроскопии .... –
  - 2.4.3. Характеризация методом комплексного термического анализа 43
  - 2.4.4. Характеризация методом УФ-спектроскопии 44
  - 2.4.5. Тензиметрическое исследование процессов парообразования новых кремнийазотсодержащих соединений 45

Глава 3. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ. ПОСТРОЕНИЕ CVD-ДИАГРАММ**
(*С.В. Сысоев, А.А. Титов, Л.И. Чернявский*) 49
- 3.1. Общие принципы термодинамического моделирования с целью оптимизации процессов осаждения из газовой фазы .... –
- 3.2. Расчет равновесного состава в многокомпонентных гетерогенных системах 50
  - 3.2.1. Основные принципы работы алгоритма прикладной программы расчета физико-химического равновесия в Базе данных СМЭТ .... –
  - 3.2.2. Особенности термодинамического моделирования CVD-процессов в проточных системах 52

ŋqdqɏeɎ bɆ dedɆbɎзə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqdd Ɏqɏè

ŋqdqɐeɎ bɆ dedɆbɎɜe d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

3.3. Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы в системе Si−C−N−H 53
3.4. Термодинамическое моделирование процессов MO CVD с использованием летучих Hf-содержащих прекурсоров 57

Глава 4. **ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Ru, Ir, Cu, Ni МЕТОДОМ MO CVD**
(*Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов*) 59
4.1. Методики экспериментов по осаждению металлических слоев Ru, Ir, Cu, Ni методом MO CVD ..... –
4.2. Исследование состава, структуры и морфологии тонких пленок металлов комплексом физико-химических методов 60
    4.2.1. Тонкие слои металлического Ru ..... –
    4.2.2. Тонкие слои металлического Ir 62
    4.2.3. Тонкие слои металлического Cu и Ni 66

Глава 5. **РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**
(*Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.В. Каичев, М.С. Лебедев, В.Н. Кичай, В.О. Борисов, В.В. Кривенцев*) 70
5.1. Перспективы использования двух- и трехкомпонентных оксидных систем в современном материаловедении ..... –
5.2. Разработка процессов получения двух- и трехкомпонентных оксидных пленок из β-дикетонатных комплексов металлов 71
    5.2.1. Синтез пленок HfO_2 72
    5.2.2. Синтез пленок двойных оксидов 73
    5.2.3. Формирование элементного состава пленок при синтезе из разделенных испарителей 75
    5.2.4. Формирование элементного состава пленок при синтезе из смешанного источника 76
5.3. Химическое строение пленок 77
    5.3.1. Методики анализа ..... –
    5.3.2. Пленки HfO_2 78
    5.3.3. Пленки $(HfO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ 80
    5.3.4. Пленки $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ 82
5.4. Структура пленок 85
    5.4.1. Пленки HfO_2 ..... –
    5.4.2. Пленки $(HfO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ..... –
    5.4.3. Пленки $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ 88
5.5. Свойства пленок 91
    5.5.1. Структуры $Al/HfO_2/Si$ ..... –
    5.5.2. Структуры $Al/(HfO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}/Si$ ..... –
    5.5.3. Структуры $Al/(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$ 92
5.6. Оптические свойства пленок 93
    5.6.1. Пленки HfO_2 ..... –
    5.6.2. Пленки $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ ..... –

Глава 6. **ОТ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ К МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЯМ ИЗ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ**
(*Н.И. Файнер*) 97
6.1. Свойства и методы получения слоев карбонитрида кремния переменного состава ..... –
6.2. Разработка процесса получения слоев карбонитрида кремния различного состава плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы из кремнийорганических соединений 98
    6.2.1. Создание метода синтеза слоев карбонитрида кремния ..... –

ŋqdqɐeɎ bɆ dedɆbɎɜe d ɕɔɑbɔɐ Ɉqddɏqɐè

ŋqqbqяeʎ bƎ dəpƎbʎɜə d ɛɑɑbɔʎ Ɉqqqʎqʎè

6.2.2. Кинетические закономерности процессов роста слоев 100
6.3. Изучение химического, фазового составов и типов химических связей в слоях карбонитрида кремния в зависимости от условий синтеза и дизайна молекулы вещества-предшественника 101
6.3.1. Изучение элементного состава слоев методами энергодисперсионной и Оже-электронной спектроскопии 102
6.3.2. Изучение типов химических связей с помощью ИК- и РФЭ-спектроскопии 104
6.3.3. Изучение фазового состава КР-спектроскопией и РФА с использованием синхротронного излучения 111
6.4. Исследование структуры слоев карбонитрида кремния методами растровой электронной, атомно-силовой и высокоразрешающей электронной микроскопии 116
6.5. Исследование функциональных свойств слоев карбонитрида кремния различного состава в зависимости от условий синтеза и дизайна молекулы вещества-предшественника 119
6.5.1. Оптические свойства покрытий .... –
6.5.2. Электрофизические характеристики слоев 122
6.5.3. Механические свойства покрытий 123

Глава 7. **CVD-СИНТЕЗ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФАЗ СИСТЕМЫ B–C–N**
(*М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев, В.Г. Кеслер, В.В. Кириенко, В.С. Суляева, Ф.А. Кузнецов*) 127
7.1. Методы получения и свойства слоев BC_xN_y .... –
7.2. Разработка процесса получения слоев карбонитрида бора различного состава плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы 128
7.2.1. Методика синтеза пленок карбонитрида бора .... –
7.2.2. Кинетические закономерности процессов роста слоев 129
7.3. Изучение химического, фазового составов и типов химических связей в слоях карбонитрида бора в зависимости от условий синтеза .. 131
7.3.1. Изучение элементного состава слоев методом Оже-спектроскопии .... –
7.3.2. Изучение типов химических связей с помощью ИК- и РФЭ-спектроскопии 132
7.3.3. Изучение фазового состава КР-спектроскопией 138
7.4. Исследование функциональных характеристик слоев карбонитрида бора 139

Глава 8. **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛЕНОК $Si(B)C_xN_y$ МЕТОДАМИ РФЭС- И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**
(*В.Г. Кеслер*) 142
8.1. Процедура очистки поверхности образцов перед анализом 143
8.2. Количественный анализ химического состава пленок 144
8.2.1. Исследование эталонных образцов методом Оже-спектроскопии 145
8.2.2. Исследование эталонных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 147
8.2.3. Анализ химического состава пленок 151
8.2.3.1. Учет зарядки поверхности образцов .... –
8.2.3.2. Послойный анализ структур пленка/подложка 152

Список литературы 156
Сведения об авторах 172

ŋqqbqяeʎ bƎ dəpƎbʎɜə d ɛɑɑbɔʎ Ɉqqqʎqʎè