

06.2;12

## **Формирование наноструктурированных тонких слоев при их газогетерогенном синтезе из малоразмерных летучих металлокомплексов на поверхности полупроводников и диэлектриков**

© А.М. Бадалян, Л.Ф. Бахтурова, В.В. Каичев, Б.П. Кашников,  
О.В. Поляков, О.П. Пчеляков, Г.И. Смирнов

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

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: trend@che.nsk.su

*Поступило в Редакцию 21 октября 2009 г.*

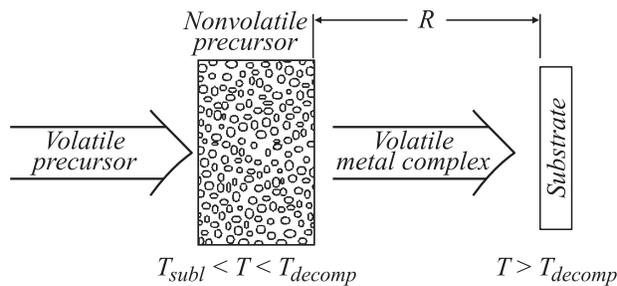
Представлен и исследован новый метод формирования наноструктурированных тонких слоев при их газогетерогенном синтезе из малоразмерных летучих металлокомплексов. Наноструктурированные тонкие слои меди на кремниевых и кварцевых подложках синтезированы из малоразмерных формиатных металлокомплексов на основе совмещенного синтеза-переноса. Выявлено, что осажденный слой имеет характерную плотно упакованную зернистую структуру с преимущественным содержанием меди в металлическом состоянии  $Cu^0$  наноразмерных зерен.

Новые физико-химические процессы осаждения металлических наноразмерных структур на поверхности твердых тел представляют собой основу для развития целого ряда современных технологий микроэлектроники, гетерогенного катализа, синтеза новых оптоэлектронных материалов и т.п. [1–6]. Одним из перспективных направлений решения проблемы миниатюризации структур металл–диэлектрик–полупроводник, используемых в ячейках оперативной памяти и других полупроводниковых устройствах, является совмещенный синтез-перенос наноразмерных металлокомплексов на поверхности полупроводниковых или оксидных слоев [7], имеющий много общего с технологией молекулярно-лучевой

эпитаксии [2]. Формирование ультратонких гомогенных металлических слоев с хорошей адгезией методами низкотемпературного газофазного транспорта металлов раскрывает перспективы для конформного осаждения диффузионных барьеров и зародышевых слоев в технологиях производства современных микропроцессоров, для создания высокоэффективных образцов нанесенных катализаторов с развитой высокопористой поверхностью носителя, а также для разработки наноматериалов с новыми физическими свойствами.

Среди наиболее эффективных методов металлизации поверхностей твердых тел особое место занимают хорошо изученные процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD — Chemical Vapour Deposition), особенно в случае использования в таких процессах летучих металлоорганических соединений в качестве основных химических реагентов (прекурсоров) для синтеза слоев (МО CVD). Вместе с тем в связи с малыми (нанометровыми) размерами и большими аспектными соотношениями рабочих рельефов разумно предположить, что эффективность их металлизации может быть достигнута с применением в качестве летучих прекурсоров малоразмерных металлокомплексов, образованных малыми (2–5-атомными) молекулами-лигандами. Наиболее подходящими для этого представляются карбонильные и карбонилгидридные комплексы, гомологичные им формиаты или же производные аммиака, амиды и имиды, гидразиды металлов. Однако стабильных карбониллов и аммиакатов некоторых металлов (например, меди и других монетных металлов) не существует, а формиатные комплексы легко полимеризуются и теряют летучесть. Кроме того, многие карбонилы и аммиачные производные взрывчаты и ядовиты, что затрудняет их применение в практике.

Подход, на основе которого предлагается решение проблемы, состоит в объединении преимуществ сразу нескольких высокоэффективных физико-химических процессов, которое реализовано в разработанной нами технологии совмещенного синтеза-переноса (СПП) [7,8]. Сущность использованного метода схематично отражена на рис. 1. В отличие от традиционного МО CVD, в одном объеме реактора СПП совмещены два процесса: синтез летучего металлокомплекса, а также его перенос на подложку, где происходит формирование металлического слоя. С этой целью газообразный летучий реагент-предшественник (прекурсор) вместе с инертным газом-носителем пропускается сквозь дисперсную насыпку металлосодержащего нелетучего



**Рис. 1.** Схема процесса совмещенного синтеза-переноса.

реагента-предшественника. Условия в зоне нелетучего прекурсора подбираются такие, чтобы на поверхности зерен происходил эффективный процесс образования металлокомплекса и его сублимации в газовый поток. Вниз по потоку на некотором расстоянии  $R$  располагается подложка, находящаяся в условиях, при которых на ее поверхности происходят химические превращения металлокомплекса с осаждением металлического слоя.

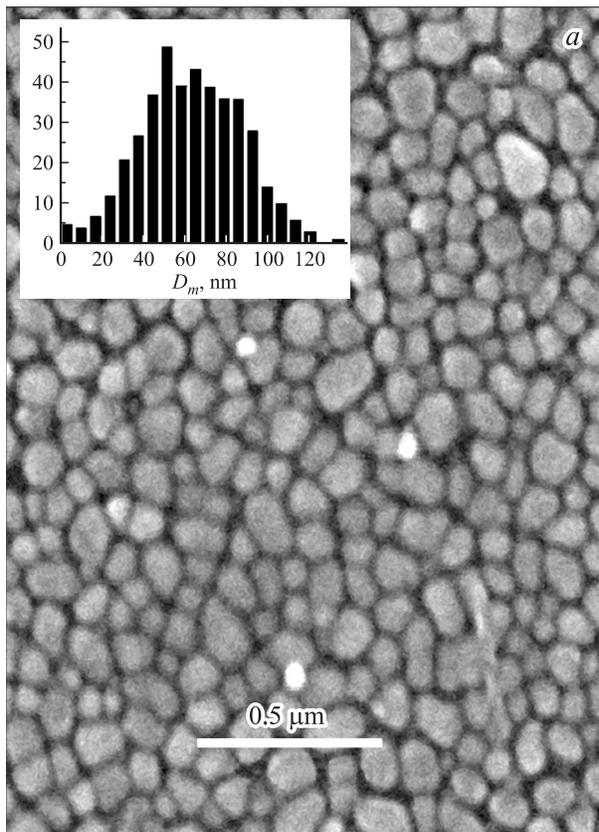
Таким образом, в реакторе ССП реализуются преимущества, присущие хорошо известным методам, в частности: классическому МО CVD, методу Панета–Райса по газофазному переносу металлических слоев в реакции со свободными радикалами, а также методу химической транспортной реакции, примером которой является классический процесс Монда по очистке никеля через образование летучего карбонила. Более того, процесс ССП имеет целый ряд важных дополнительных отличий. Прежде всего, это возможность генерации и одновременное использование для осаждения слоя метастабильных летучих металлсодержащих веществ (интермедиатов), получение и выделение которых в чистом виде затруднительно. Кроме того, возможность применения нетермических методов активации позволяет использовать в качестве лигандов короткоживущие (свободнорадикальные, ионизованные или возбужденные) состояния летучего предшественника, что обеспечивает протекание неравновесных процессов газогетерогенного комплексообразования. Все это дает основание полагать, что метод ССП в варианте с металлсодержащими нелетучими реагентами-предшественниками и лигандами, образующими с металлами аммиакаты, карбонильные ком-

Реагенты и условия синтеза металлокомплексов

№ п/п	Нелетучий реагент	Летучий реагент	Активация
1	$\text{Cu}^0 + \text{CuO}$ (проволока)	$\text{HCOH}$	Тлеющий разряд + $T^\circ$
2	– " –	$\text{HCOOH}$	$T^\circ$ (термическая)
3	$\text{Cu}^0$	$\text{NH}_3$	Тлеющий разряд + $U_{bias}$
4	– " –	$\text{N}_2$	Тлеющий разряд + $T^\circ$

плексы и их гомологи, может оказаться перспективным для формирования наноразмерных металлических структур в сложном рельефе твердой подложки. Причем принцип ССП конструктивно позволяет разместить в едином реакционном объеме и попеременно подключать несколько комбинаций реагентов-предшественников, формируя, таким образом, структуры слоев различного назначения за одну технологическую операцию.

Для демонстрации принципиальной возможности металлизации поверхности твердой подложки с использованием малоразмерных металлокомплексов нами выполнены эксперименты в кварцевом цилиндрическом ССП-реакторе по схеме, приведенной на рис. 1. Откачка реактора производилась форвакуумным насосом (остаточное давление  $\sim 0.1$  Па), в качестве газов-носителей использовались гелий, аргон, азот. Нелетучими прекурсорами служили медь, оксид меди и их смеси для получения тонких медных слоев на кварцевых и кремниевых подложках либо на стенках реактора при их разогреве внешним резистивным нагревателем. Исследованные комбинации реагентов для осуществления ССП-процесса и условия активации приведены в таблице. Общее давление газа в реакторе в процессе роста слоя составляло  $\sim 10^3$  Па, соотношение потоков летучего прекурсора и газа-носителя (в случае, когда они различались) равнялось 1:1. Температуры зоны синтеза металлокомплекса (нелетучего прекурсора) и подложки стабилизировались с точностью  $\sim 0.1^\circ$  и составляли 120 и  $280^\circ\text{C}$  соответственно. Дополнительная активация летучего прекурсора осуществлялась в плазме тлеющего разряда, а также имелась возможность подачи постоянного напряжения смещения в диапазоне  $U_{bias} = -300 - 300$  В на металлический подложкодержатель.



**Рис. 2.** Характерная микрофотография поверхности (*a*) и оптические спектры поглощения (*b*) для слоев, полученных по системе 2 (см. таблицу). Время осаждения слоя: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 40 min. На вставке — распределение зерен по размерам.

Во всех выполненных экспериментах на нагретых подложках или нагретых внешним нагревателем стенках реактора был зарегистрирован устойчивый перенос меди в виде либо медьсодержащего металлокомплекса, либо чистой меди. Анализ наличия меди в осажденных металлокомплексах проводился с помощью цветной реакции образо-

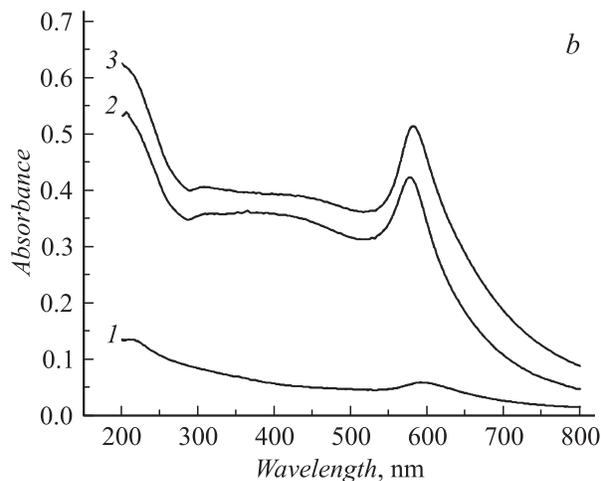
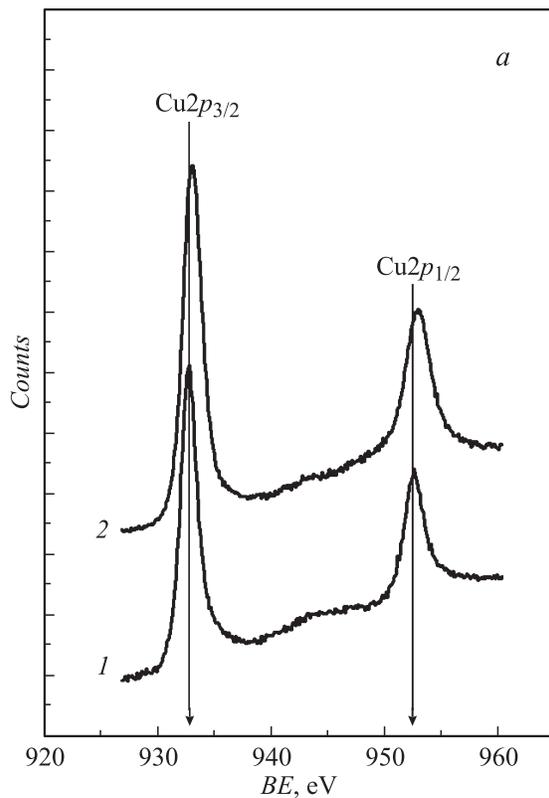


Рис. 2 (продолжение).

вания аммиака меди. В случае осаждения медного зеркала на стенках реактора отмечена сильная адгезия слоя к поверхности кварца. Лучшие по качеству медные покрытия на кремниевых и кварцевых подложках достигнуты в системе по п. 2 таблицы. Слои имели гладкую зеркальную поверхность с характерным красным („медным“) цветом в отраженном свете и синим на просвет (в случае кварцевой подложки). Микрофотографии типичных образцов покрытий, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2, *a*), показали, что поверхность слоя имеет плотно упакованную зернистую морфологию со средним размером зерна около 60 нм. УФ-, видимые спектры поглощения слоев на кварце (рис. 2, *b*) аналогичны известным из литературы спектрам малоразмерных медных кластеров, полученных бомбардировкой кварцевой мишени потоком ускоренных ионов меди [9].

Химический состав и структуру осажденных слоев демонстрирует рис. 3. В спектре  $Cu2p$  как до, так и после ионного травления наблюдается два узких пика в районе 932.7 и 952.5 eV, соответствующих фотоэмиссии электронов с уровней  $Cu2p_{3/2}$  и  $Cu2p_{1/2}$  (рис. 3, *a*). Такая форма спектров характерна для меди в состоянии  $Cu^0$  и  $Cu^{1+}$  [10]. В спектрах соединений двухвалентной меди наблюдаются



**Рис. 3.** Химический состав пленки меди, полученной по системе 2 (см. таблицу). *a* — рентгенофотоэлектронные спектры исходной поверхности пленки (1) и поверхности после травления ионным пучком Ar<sup>+</sup> в течение 2 min (2); *b* — рентгеновская дифрактограмма синхротронного излучения для пленки, осажденной на кварцевой подложке.

дополнительные интенсивные линии shake-up сателлитов в районе 940–945 и 960–965 eV. В связи с тем что энергии связи Cu2p<sub>3/2</sub> для Cu<sub>2</sub>O и Cu<sup>0</sup> практически совпадают, для идентификации химического состояния меди используют положение Оже-линии Cu LVV и так называемый Оже-параметр (суммарное значение энергии связи Cu2p<sub>3/2</sub>

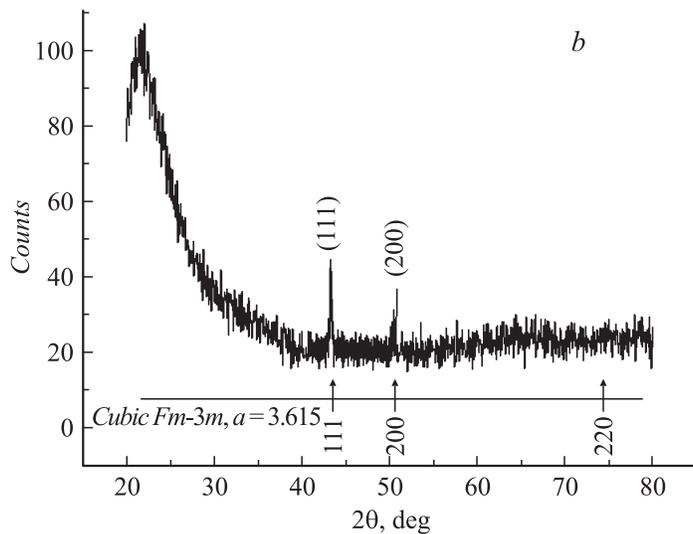


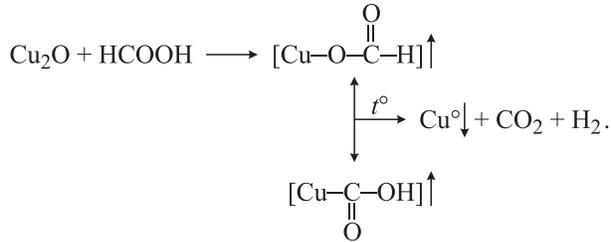
Рис. 3 (продолжение).

и максимума Оже-линии Cu  $L_{VV}$  по шкале кинетических энергий фотоэлектронов). Так, для  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  значения Оже-параметра составляют 1851.2–1851.4 и 1849.1–1849.3 eV соответственно [11]. Значение Оже-параметра, рассчитанное из спектров исходной поверхности пленки, составляет 1849.2 eV, что соответствует меди в окисленном состоянии  $\text{Cu}^{1+}$ . После ионного травления значение Оже-параметра составляет 1851.3 eV, что соответствует меди в металлическом состоянии  $\text{Cu}^0$ .

Преимущественное наличие фазы металлической меди в осажденном слое является причиной проявления на рентгеновских дифрактограммах (рис. 3, *b*) четко выраженных рефлексов при  $2\theta = 43.3$  ( $d = 2.088$ ) и  $50.5^\circ$  ( $d = 1.808$ ). Эти рефлексы индицируются кубической структурой с постоянной решетки  $a = 3.615$ , характерной для меди в металлическом состоянии.

Детальные механизмы генерации металлокомплекса на поверхности зерен нелетучего прекурсора и химических превращений на твердой подложке представляются весьма непростыми и требуют глубокого изучения. Тем не менее общие контуры этих процессов можно описать

следующим образом. Известно [12,13], что перенос меди и ее осаждение в виде медного зеркала наблюдались в газотранспортном процессе при взаимодействии монооксида углерода с мелкодисперсной насыпкой, содержащей окислы меди. Такой перенос был приписан образованию летучих метастабильных „карбонилоподобных“ или формиатных комплексов меди [14]. Разумно поэтому предположить, что в условиях наших опытов с применением в качестве летучих прекурсоров формальдегида (НСОН) или муравьиной кислоты (НСООН) могут образоваться нестабильные карбонилоподобные летучие комплексы, которые в газовом потоке реактора способны достичь поверхности подложки. Брутто-процесс превращений для наиболее интересного случая с муравьиной кислотой в качестве наглядного примера может быть представлен следующей реакцией:



Здесь  $\text{Cu}_2\text{O}$  представляет собой фрагмент решетки на твердой контактной поверхности зерен  $\text{Cu}^0/\text{CuO}$  нелетучего прекурсора. Образующийся формиатный (или формиатоподобный, со связью медь–углерод) комплекс легко подвергается термической деструкции с выделением металлической меди и газообразных продуктов.

Следует отметить, что аналогичные ССП-процессы с осаждением тонких слоев различного функционального назначения могут быть организованы для целого ряда тугоплавких, монетных и благородных металлов, в частности W, Ti, Ta, Ru и др.

## Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1068–1109.
- [2] Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П. // УФН. 2008. Т. 178. № 5. С. 459–480.
- [3] Antsiferov V.V., Smirnov G.I. Coherent radiation processes in plasma. CISP. Cambridge, 1998. 236 p.

- [4] *Латышев А.В., Асеев А.Л.* Моноатомные ступени на поверхности кремния. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2006. 242 с.
- [5] *Кашиников Б.П., Макаров В.В., Макаров Е.В., Смирнов Г.И.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. № 10. С. 940–945.
- [6] *Анциферов В.В., Кашиников Б.П., Смирнов Г.И.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 3. С. 14–18.
- [7] *Поляков О.В., Бадалян А.М.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 5. С. 60–62.
- [8] *Поляков О.В., Бадалян А.М., Белый В.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 1–2. С. 217–221.
- [9] *Kibar R., Çetin A., Can N.* // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. N 1. P. 105–110.
- [10] *Platzman I., Brener R., Haick H., Tannaenbaum R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 1101–1108.
- [11] *Otamiri J.C., Andersson S.L.T., Andersson A.* // Appl. Catal. 1990. V. 65. P. 159–174.
- [12] *Bertrand G.* // Comp. Rend. 1923. V. 177. P. 997–999.
- [13] *Keller A.* // Nature. 1951. V. 167. P. 907–908.
- [14] *Keller A., Korosy F.* // Nature. 1948. V. 162. P. 580–582.