

05.4; 11; 12

© 1993

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКИ

О.В. Поляков, А.М. Бадалян

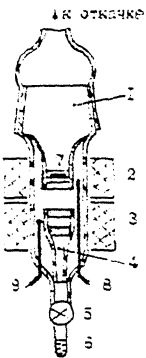
Сообщается о новом способе вакуумного осаждения тонких металлических и металлоксидных пленок, включая компоненты ВТСП, из летучих комплексных соединений на поверхность твердой подложки. Летучий химический комплекс образуется на поверхности зерен порошкообразного вещества-предшественника, через который пропускается поток взаимодействующего с ним лиганда, и транспортируется этим же потоком к подложке.

Вакуумное осаждение тонких пленок металлов и их оксидов из летучих металлоорганических соединений на сегодняшний день является, по-видимому, наиболее распространенным способом низкотемпературного образования диэлектрических, полупроводниковых, проводящих и сверхпроводящих слоев для целей микроэлектроники [1-3]. Технология осаждения, как правило, предполагает вакуумную сублимацию чистого летучего комплексного соединения, его транспортировку в зону подложки, распад соединения вблизи или на поверхности подложки и осаждение на ней нелетучих продуктов реакции, а также откачку летучих продуктов реакции.

Несмотря на предельную простоту описанного процесса и технических средств его осуществления, имеется целый ряд осложнений, связанных с поведением исходных комплексных соединений в условиях эксперимента. Некоторые соединения в зоне вакуумной сублимации при повышенной температуре (100-200 °С) в течение процесса меняют координацию и полимеризуются, вследствие чего резко падает летучесть исходных компонентов [4]. Ряд веществ подвержены заметной деструкции при хранении на воздухе или под воздействием света. Значительное количество соединений обладают близкими значениями температур сублимации и распада молекул в газовой фазе, что существенно затрудняет их транспортировку в зону подложки.

Предлагаемый и апробированный нами экспериментально новый способ осаждения пленок из летучих элементарноорганических соединений позволяет избежать перечисленных трудностей, не изменяя существенно технику и технологию процесса вакуумного осаждения тонких слоев. Сущность способа заключается в том, что образование летучего комплексного соединения происходит в зоне реакции вблизи с зоной нахождения твердой подложки вследствие химической реакции порошкообразного вещества-предшественника с парами соответствующего лиганда при повышенной температуре.

Экспериментальная установка, схематически изображенная на рисунке, представляла собой вакуумный (~ 10 Па) стеклянный реактор 1, нагреваемый внешними резистивными зонными печами 2, 3 до оптимальных температур, соответствующих параметрам используемых веществ. Порошок вещества-предшественника загружался в разборную ампулу 4 между двумя стеклянными пористыми фильтрами и помещался в область максимального нагрева зонной печи 3. В качестве модельных веществ-предшественников в экспериментах использованы гидроокислы меди, иттрия, бария, никеля, кобальта $Me(OH)_x$, а также бораты меди и бария $Me(BO_3)_x$. Через натекатель 5 к реактору присоединялась ампула с жидким лигандом 6, давление насыщенных паров которого при



комнатной температуре существенно превышало остаточное давление в реакторе. В качестве лигандов использованы ацетилацетон (НАА), диваллоилметан (НДРМ) и гептафтормасляная кислота (ННФВ). Твердая подложка помещалась в стеклянной обойме 7 в области максимального нагрева зонной печи 2. В качестве подложек использованы полированные пластинки кремния, никеля, меди, алюминия и стекла. Температура в областях максимального нагрева зонных печей контролировалась термopарами 8, 9, введенными в тонких стеклянных трубочках.

Помещенная в реактор ампула с веществом-предшественником вакуумировалась при комнатной температуре в течение 15–20 мин. Затем ампула и подложка при непрерывной вакуумной откачке разогревались до оптимальных температур в течение 30–45 мин. После этого с помощью натекателя пары лиганда пропускались через порошок вещества-предшественника, на поверхностях зерен которого происходил гетерогенный процесс образования летучего комплексного соединения с его одновременной сублимацией и переносом на более холодную подложку. В целях надежной фиксации факта образования нужного комплексного соединения температура подложки поддерживалась более низкой по отношению к температуре сублимации образованного летучего вещества.

Результаты экспериментов приведены в таблице. Обнаружен воспроизводимый перенос вышеперечисленных металлов в виде летучих комплексов и их осаждение на поверхности твердых подложек, причем однородность и степень адгезии к материалу подложки уменьшалась в ряду: $Cu > \text{стекло} > Al > Si > Ni$.

Зависимость температуры переноса (минимальной температуры, при которой происходит эффективный перенос летучего комплекса на подложку) от номера эксперимента связана с деградацией вещества-предшественника, в качестве которого выбран гидроокисел меди, в реакции с ацетилацетоном при последовательном использовании одной и той же загрузки. Деградация сопровождается заметным изменением цвета порошка. Следует отметить, что гидро-

| № эксперимента | Температура переноса, °С | Предшественник | Лиганд | Примечание |
|----------------|--------------------------|----------------|--------|-----------------------------|
| 1 | 125 | $Cu(OH)_2$ | НАА | Дегградация предшественника |
| 2 | 150 | " | " | |
| 3 | 200 | " | " | |
| 4 | 250 | " | " | |
| 1-4 | 195 | $Cu(BO_3)_x$ | НАА | Дегградации нет |
| 1-4 | 180 | $Y(OH)_3$ | НАА | " |
| 1-4 | 130 | " | НДФМ | " |
| 1-3 | 160 | $Co(OH)_2$ | НАА | Гидролиз пленки на воздухе |
| 1-3 | 180 | $Ni(OH)_2$ | НАА | " |
| 1-3 | 240 | $Ba(BO_3)_x$ | НДФМ | Образование полимера |
| 1-3 | 200 | $Ba(OH)_2$ | ННФВ | " |

окислы никеля и кобальта в комбинации с тем же лигандом не подвергаются дегградации. Отметим также высокую эффективность переноса бария с помощью НДФМ и ННФВ, в то время как именно с этим металлом связаны наибольшие трудности в технологии вакуумного осаждения из летучих соединений [2].

Таким образом, предложенный способ осаждения пленок позволяет избежать предшествующих стадий растворного синтеза и сублимационной очистки летучих соединений, допускает применение комбинаций реагентов, дающих малоустойчивые летучие комплексы, что облегчит задачу, их разложения на подложке, расширяет и упрощает возможный набор применимых лигандов, а также существенно упрощает дозирование потока вещества на подложку за счет управляемого испарения жидких летучих компонентов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А. Металлорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 480 с.
- [2] Кауль А.Р. // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1989, В. 4, С. 462-503.
- [3] Тесленко В.В. // Химия плазмы. 1990. Т. 16. М.: Энергоатомиздат. С. 177-196.
- [4] Sievers R.E., Sadowski J.E. // Science. 1978. V. 201. N 4352. P. 217-223.