

Получение тонких пленок меди из паровой фазы летучих производных меди(I) и меди(II) CVD-методом

В.Н.Вертопрахов, С.А.Круподёр

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3, факс (383) 234–4489

Рассмотрены основные химические аспекты получения тонких медных пленок из паров летучих производных одно- и двухвалентной меди, используемых в качестве исходных веществ в CVD-технологии. Обобщены и систематизированы данные о методах синтеза и свойствах различных типов таких веществ. Обсуждены предполагаемые механизмы разложения медьсодержащих соединений в условиях CVD-процесса. Оценены перспективы использования CVD-технологии для получения тонких пленок меди в интегральных схемах микроэлектронных устройств. Библиография — 432 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1149
II. Аппаратурное оформление CVD-процессов	1150
III. Барьерные слои, предотвращающие диффузию атомов меди в подложку	1151
IV. Исходные медьсодержащие соединения — производные меди(II)	1152
V. Исходные медьсодержащие соединения — производные меди(I)	1161
VI. Проблема селективного нанесения медных пленок	1170
VII. Заключение	1171

I. Введение

Наиболее перспективными областями применения тонких пленок меди являются микро- и нанoeлектроника. Такие пленки используют в качестве проводящих дорожек в больших и сверхбольших интегральных схемах (соответственно БИС и СБИС); они составляют альтернативу алюминиевым пленкам. Известно, что нелегированные пленки алюминия, используемые в качестве электрической разводки в БИС и СБИС, имеют ряд недостатков. Во-первых, при эксплуатации интегральных схем в алюминиевых пленках наблюдаются разрывы сплошности из-за большого коэффициента электромиграции атомов, что, как показывают расчеты, связано с релаксацией объема при прохождении потока вакансий.¹ В то же время коэффициенты электромиграции в слоях атомов меди на несколько порядков величины меньше, чем в слоях атомов алюминия. Во-вторых, удельное электрическое сопротивление (УЭС) меди на 30% меньше, чем УЭС алюминия. Добавление в алюминиевую пленку меди или кремния (2–4 ат.%) не устраняет всех недостатков алюминия как материала для межсоединений в БИС и СБИС.^{2–9}

В.Н.Вертопрахов. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник группы новых технологических процессов для микроэлектроники ИНХ СО РАН. Телефон: (383) 234–1646, e-mail: nikiporovich@mail.ru

Область научных интересов: материаловедение, полупроводники и диэлектрики.

С.А.Круподёр. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же группы. E-mail: magadanian@mail.ru

Область научных интересов: химия летучих фторсодержащих элементoорганических соединений.

Дата поступления 30 июля 2000 г.

Кроме того тонкие пленки меди применяют в устройствах, в которых используется эффект гигантского магнитного сопротивления в поликристаллических мультислоях Co/Cu. Толщина слоев кобальта и меди составляет от нескольких долей до нескольких единиц нанометров.^{10–14}

Медные пленки осаждают на подложку. В качестве материала подложки чаще всего используют кремний или диоксид кремния. Коэффициент диффузии меди в кремний и диоксид кремния велик, он на несколько порядков превышает аналогичную величину для других металлов. Чтобы уменьшить данный коэффициент было предложено использовать барьерные слои. Вначале эту задачу пытались решить с помощью PVD-технологии (Physical Vapour Deposition), используя такие методы, как термическое испарение, плазменное напыление, магнетронное или лазерное распыление, а также путем напыления тонких слоев других металлов (Cr, Co, W, Ti, Ta) на поверхность SiO₂. Но больших успехов при этом достигнуто не было. Позже в качестве материала для барьерных слоев стали применять нитриды металлов, которые показали более высокую эффективность, чем чистые металлы.

Общим недостатком PVD-технологии является необходимость нагрева вещества до высоких температур (выше температуры испарения). Поэтому в последние годы стала интенсивно развиваться CVD-технология (Chemical Vapour Deposition), основанная на химических методах нанесения тонких пленок из газовой фазы с участием исходных металлсодержащих соединений. Химические методы имеют ряд преимуществ перед физическими методами. К ним относятся сравнительно мягкие условия нанесения пленок; относительно низкая температура испарения исходных веществ; благоприятные условия для хорошей адгезии пленки к подложке; более широкие технологические возможности создания микроэлектронных устройств с заданными параметрами.

В обзоре рассмотрены химические методы, использующиеся в CVD-технологии, для получения пленок меди из летучих производных меди(II) и меди(I). Основное внимание уделено работам, опубликованным в период с 1991 по 1999 гг., хотя более ранние основополагающие работы тоже не оставлены без внимания.

Основная масса веществ, объединенных нами под собирательным термином «медьсодержащие соединения» (МСС), относится к комплексам меди со связями медь — кислород. Что касается конкретных типов МСС, то в обзоре упомянуты практически все классы соединений, рассматриваемые как перспективные исходные вещества для применения в CVD-технологии. Многие из таких соединений не нашли пока применения для синтеза медных пленок. Тем не менее нам казалось целесообразным упомянуть и о них, хотя бы потому, что другие МСС этих же классов вполне могут оказаться пригодными для использования в CVD-процессах.

II. Аппаратурное оформление CVD-процессов

CVD-Технологии посвящена обширная литература (см., например,^{15–28}). Суть CVD-процесса состоит в испарении летучих металлосодержащих веществ и последующем переносе их паров в реакционную камеру, где происходит разложение исходного вещества и осаждение продуктов разложения на подложку в виде пленки. Для разложения чаще всего применяют термолит, иногда совместно с действием плазмы или излучения. Побочные продукты удаляют из зоны реакции в виде паров.

Если процесс проводят с использованием инертного газа-носителя для переноса паров исходного вещества, то его, как правило, предварительно очищают от кислорода и других примесей, пропуская через сорбенты или мембрану. Водород очищают, пропуская его через палладий.²⁹ Для впрыскивания жидких веществ применяют устройства, основанные на регулировании скорости массового расхода.^{30, 31}

Для проведения CVD-процессов разработаны реакторы различных конструкций.[†] В качестве примера на рис. 1 приведен один из вариантов простой схемы реактора для пиролитического осаждения пленок испарением металлосодержащих соединений с последующей транспортировкой паров в зону осаждения.

Многие конструкции реакторов и процессы осаждения пленок запатентованы.^{35, 41–44} Ряд фирм выпускают серийные реакторы, например MR-200 (фирма «Cambridge Instruments», Великобритания),⁴⁵ EMCORE (фирма «GS/3300», США) с вращающимся диском и однородностью температуры подложек менее 1 °C,⁴⁶ EPISON (фирма «Thomas Swan and Ltd», Великобритания).^{47, 48}

Высокопроизводительная технологическая аппаратура для получения тонких слоев CVD-методом создана в институте фирмы Самсунг (Южная Корея). С помощью этого оборудования можно производить более 10 000 устройств (диодов, фотодиодов и др.) одновременно.³⁶

В работе⁴⁹ описана конструкция CVD-реактора, в котором используется водородная плазма. В таком реакторе получают медные пленки высокого качества с УЭС 2.0 мКОм·см.

В последние годы появились комбинированные установки (так называемого кластерного типа) для нанесения любых тонких пленок физическими или химическими методами, в том числе с использованием CVD-технологии (см., например,⁵⁰). Подобные установки позволяют наносить многослойные покрытия из разных материалов.⁵¹ Один из вариантов такой установки приведен на рис. 2.

[†] Условно их можно разделить на две группы: вертикальные^{32–35} и горизонтальные.^{35–39} Обзор аппаратного оформления процесса осаждения пленок и покрытий CVD-методом до 1972 г. можно найти в работе¹⁵ (см. С. 180 и далее).

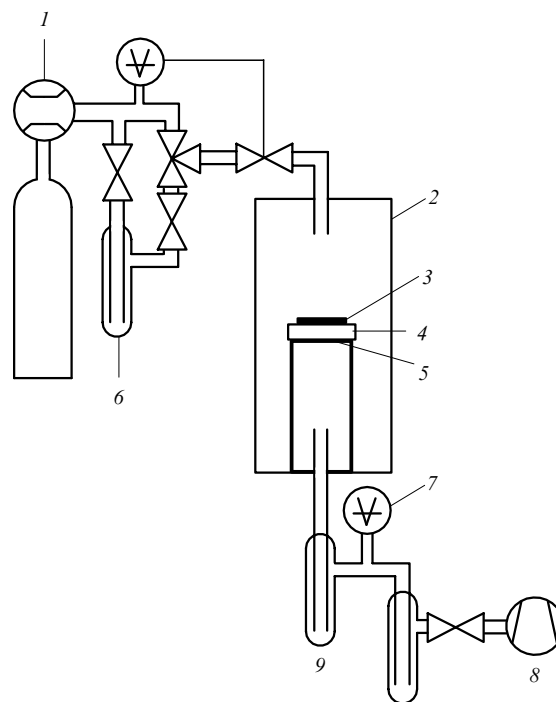


Рис. 1. Простейшая схема CVD-реактора.⁴⁰ 1 — регулятор потока, 2 — реактор, 3 — подложка, 4 — нагреватель, 5 — термопара, 6 — источник МСС, 7 — манометр, 8 — насос, 9 — азотная ловушка.

CVD-Методы применяют, если необходимо получить качественные и однородные пленки (как по составу, так и по толщине) большой площади. Для этого подложки в реакторе вращают, создают ламинарные потоки газов в реакционной камере и равномерный нагрев. Таким путем удастся достичь однородности пленок по толщине в пределах 2%, а по химическому составу — менее 1% по всей площади пластин.^{53–56} Визуализация конвективных потоков в ростовой камере может быть обеспечена с помощью освещения лазером распыленных частиц, либо созданием объемного изображения методом интерференционной голографии.

При изготовлении интегральных схем необходимо получить плоские нанесенные медные слои. Для этого разработана технология химико-механической полировки медных пленок, которая включает обработку поверхности пленки суспензией мелких частиц SiO₂ и Al₂O₃, при необходимости в процессе такой обработки добавляют окислитель — бен-

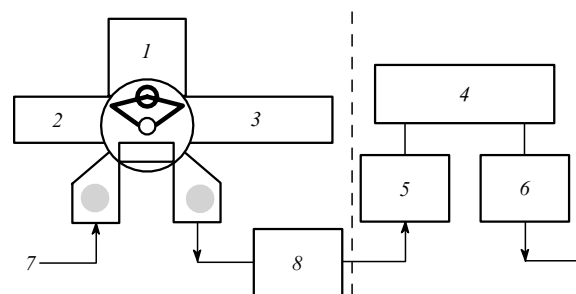


Рис. 2. Блок-схема «кластерной» установки для получения тонких пленок.⁵²

1, 2 — модули процесса, 3 — модуль наблюдения, 4 — многофункциональный модуль (экспонирование, полировка и т.д.), 5 — модуль подготовки образца, 6, 8 — измерительные модули, 7 — ввод подложки.

зотриазол. В последнем случае скорость полировки поверхности пленок зависит от концентрации бензотриазола.^{57, 58}

Для утилизации отходящих газов используют каталитическое дожигание, физическую адсорбцию активированным углем с окислением и без него и сухую очистку в реакционных колоннах.^{59, 60} Фирмой «CS-GmbH» (Германия) разработаны поглотители газов трех типов: поглощающие патроны (Cleanvent), системы для отмывки и очистки (Cleansorb) и системы абсорбции в аварийных ситуациях (Clean-Protect). Патроны Cleanvent предназначены для удаления *in situ* опасных газов из системы газораспределения.⁶¹

III. Барьерные слои, предотвращающие диффузию атомов меди в подложку

Диффузия атомов меди в материал подложки в процессе эксплуатации микросистемных устройств ухудшает их характеристики. Для предотвращения этого процесса применяют барьерные слои между медной пленкой и подложкой на основе ряда металлов и бинарных соединений. Эти слои могут быть получены с использованием как PVD-, так и CVD-технологии. При этом CVD-нанесение способствует образованию аморфной пленки, что показано, например, для нитрида тантала.⁶²

1. Осаждение барьерных слоев PVD-методами

Для предотвращения диффузии атомов меди в наиболее часто применяемую кремниевую подложку первоначально использовали тонкие барьерные слои алмазоподобных углеродных и металлических пленок, которые наносили PVD-методами.^{63, 64} Для этой цели пригодны также пленки различных бинарных соединений, в первую очередь силицидов, боридов и нитридов титана, вольфрама и тантала.^{65–85}

Среди металлов наилучшими для барьерных слоев при PVD-нанесении считают вольфрам и тантал, поскольку коэффициенты самодиффузии у них наименьшие в ряду

Ti > Cr > Nb > Mo > Ta ~ W.⁶⁴ После нанесения слои подвергают отжигу в водороде в течение часа при 600°C.⁶⁴

Постепенно металлические пленки в качестве барьерных слоев были вытеснены пленками силицидов и нитридов титана и вольфрама.^{65–74} Термическая стабильность слоев в этом случае повысилась до 500°C (мультислои WSi_x)⁶⁸ и 700°C (мультислои WSiN/WSi_x/W).⁶⁹ Несколько другими характеристиками обладают слои твердых растворов титана в вольфраме TiW (30 ат. % Ti). При толщине барьерных прослоек 100 нм мультислои Cu/TiW/Si стабильны до 775°C, а после выдерживания на воздухе их стабильность повышается до 850°C. В последнем случае было зафиксировано 0.2 ат. % кислорода в пленке.⁷²

Чистая пленка тантала толщиной 10 нм является эффективным барьером против диффузии меди в кремниевую подложку до температур 500°C.⁶⁹ Пленки нитридов тантала Ta₂N, TaN и сплава Ta₃₆Si₄₄N₅₀ обеспечивают еще более стойкую защиту от проникновения атомов меди в подложку кремния.^{75–77, 79, 82} Характеристики барьерных слоев представлены в табл. 1.

2. Осаждение барьерных слоев CVD-методом

Состав и свойства барьерных слоев, получаемых термолитически по CVD-технологии, зависят как от условий проведения процесса, так и от свойств исходных летучих соединений.

В целом CVD-метод позволяет работать с широким рядом исходных летучих соединений металлов (например, только для одного соединения TiN в обзорной работе⁷⁸ приведено 15 исходных летучих веществ), и, варьируя параметры процесса (состав паровой фазы, температуру осаждения, давление), можно получать слои с необходимыми свойствами.

В табл. 2 приведены исходные вещества и некоторые характеристики CVD-процессов получения тонких барьерных слоев TiN, TaN, Ta, Ti, Cr, Co.

Необходимо отметить, что PVD-методы осаждения тонких слоев из газовой фазы (распыление вещества бомбарди-

Таблица 1. Характеристики барьерных мультислоев, предотвращающих диффузию атомов меди в кремниевую подложку.

Мультислой	Метод нанесения	<i>l</i> , нм	<i>T</i> ₁ , °C	<i>T</i> ₂ , °C	Ссылки
Cu/(DLC)/Si	PE CVD	100	400	—	63
Cu/M/Si, M = Cr, Ti, Nb, Mo, Ta, W	CVD	60	600	—	64
Cu/Cr/Si	»	10–40	400	500	65
Cr/Cu/Co/Au	»	320	400	500	66
Cu/CrN _x /Si	»	50	70	800	67
Cu/Cr/Si	»	50	500	—	67
Cu/WSi _x /Si	PE CVD	50	500	550	68
Cu/WSiN/WSi _x /W/Si	»	450	650	650	69
Cu/WSiN/WSi _x /Si	»	50	500	650	70
Cu/TiB ₂ /Si	LP CVD	150	650	—	71
Cu/TiW/Si	PE CVD	100	775	850	72
Cu/TiW/Al/SiO ₂ /Si	PVD	50/100	450/500	—	73
Cu/TiN/Si	LP CVD	40	450	—	74
Cu/TiN/Si	CVD	50	550	—	83
Cu/TaN/Si	PVD	180	500	950	75
Cu/TaN/Si	»	—	—	800	78
Cu/TaN/SiO ₂ /Si	»	25/10	700/600	800	81
Cu/Ta ₂ N/Si	»	50	550	700	77
Cu/Ta/Si	»	20	320–630	630	80
Cu/Ta + CeO ₂ /Si	»	—	800	—	84, 85

Примечание. Приняты следующие обозначения: *l* — толщина барьерного слоя; *T*₁ — предельное (верхнее) значение температурного интервала стабильности; *T*₂ — температура отжига, при которой образуются новые фазы; DLC — алмазоподобный углерод (Diamond-Like Carbon); PE CVD — плазмостимулированный метод CVD; LP — низкое давление (Low Pressure).

Таблица 2. Характеристики процессов осаждения барьерных слоев TiN, TaN, Ti, Ta, Cr и Co CVD-методом.

Исходное вещество	T , °C	T_g , °C	Газ-носитель	P , Торр	Подложка	Ссылки
Ti(NMe ₂) ₄	—	100–500	NH ₃	1–20	Si	86, 87
	45	350 ^a	He, N ₂ , Ar	1	SiO ₂ /Si	88
	60	200–450	Ar	0.8–5	SiO ₂ /Si	89
	—	300–580	NH ₃	—	—	84
	—	377	NH ₃	—	TiSi ₂ , Al, Cu	90
	—	300–350	NH ₃	2–7.5	InP	75
	—	250–500 ^a	N ₂ , H ₂ , NH ₃	0.5–5	Si	87, 91
	—	425	Ar, NH ₃	10	Si	92
	—	300–580	NH ₃	—	Si	93
	—	425	NH ₃	10	Si	92
Ti(NEt ₂) ₄	40–50	425	N ₂	0.2	Si	94
(Bu ₂ N)Ta(NEt ₂) ₃	—	450–650	H ₂ , N ₂ , NH ₃	—	Si	95
CrTi(C ₇ H ₇)	—	300–600 ^a	N ₂	—	Si	96
(Cr) ₂ Ti(N ₃) ₂	—	350 ^b	N ₂ , H ₂	—	Сталь	97
Ti(OPr ⁱ) ₄	—	500–550	—	—	—	98
Ta(NEt ₂) ₅	285	350–400	—	—	—	99
Ar ₂ CrI	80–82	320	—	—	—	100
(C ₆ H ₅ COOEt) ₂ Cr	25–35	260	H ₂	0.01–0.1	SiO ₂ , Si	101, 102
Co ₂ (CO) ₈	—	200–300	H ₂	—	SiO ₂ , Cu, Al	103
CrCoEt ₂	—	240–400	—	—	Стекло	104
Co(acac) ₂	—	320–350	—	—	«	104
Co(acac) ₃	—	320–350	—	—	—	105
Co(CO) ₃ NO	—	350–480	Ar, H ₂	1.5	SiO ₂ /Si	105

Примечание. Приняты следующие обозначения: T — температура испарения вещества; T_g — температура газа-носителя; P — давление в реакторе.

^a В плазме. ^b При УФ-облучении.

ровкой высокоэнергетическими электронами, ионами, магнетронное и радиочастотное напыление и др.) требуют подвода к веществу повышенной энергии для испарения. Рост пленок, как правило, начинается с образования отдельных островков-капель, которые впоследствии сливаются (коагулируют), образуя сплошную пленку. Пленки получаются в основном поликристаллическими, что для диффузии атомов меди нежелательно, поскольку границы зерен имеют повышенное значение коэффициентов диффузии по сравнению с объемом зерен.

В то же время CVD-процессы осаждения веществ из газовой фазы протекают, как правило, при более низких температурах. При этом пленки получаются аморфными. Коэффициенты диффузии атомов меди через объем таких пленок меньше, чем по границам зерен. В этом одно из преимуществ химических методов осаждения пленок из газовой фазы перед физическими.

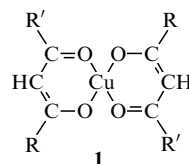
Другим достоинством CVD-методов является возможность селективного проведения процесса, т.е. преимущественного осаждения, в частности меди, на одном веществе подложки по сравнению с другим веществом. Это обстоятельство очень ценно для изготовления микроэлектронных устройств, поскольку оно может заменить литографическую операцию для изготовления рисунка при создании интегральной схемы.

IV. Исходные медьсодержащие соединения — производные меди(II)

Летучие МСС — производные меди(II) — были синтезированы задолго до появления CVD-технологии. Наиболее широко исследованными среди них являются хелатные комплексы меди(II) с β -дикетонами 1.

Первым соединением этого ряда, которое можно считать полноценным летучим МСС для CVD-метода, был ацетилацетонат меди(II) Cu(acac)₂ (1, R = R' = Me), синтезированный еще в прошлом веке.¹⁰⁶ Уже к началу 1960-х годов число

β -дикетонатов меди(II) с различными исходными β -дикетонами превысило шестьдесят.^{107–109}



На первых порах эти вещества имели ограниченное применение: в качестве удобных меток для характеристики соответствующих β -дикетонатов, а также в газовой хроматографии для разделения металлов.¹⁰⁹ Использование β -дикетонатов меди в CVD-технологиях по сути дела началось в 1965 г., когда появилась первая работа, посвященная CVD-синтезу тонких медных пленок на основе исходных β -дикетонатов.¹¹⁰ К настоящему времени имеется несколько обзоров, посвященных β -дикетонатам меди, используемым в качестве летучих МСС (см., например,^{26, 111}), однако в них не вошли работы последних лет.

Разумеется, не все β -дикетонаты меди(II) и их производные пригодны для использования в CVD-процессах. Определенное значение имеет синтетическая доступность исходного β -дикетона, но основным фактором, характеризующим практическую ценность конкретного β -дикетоната меди(II), является совокупность его физико-химических свойств.

Связь летучести β -дикетонатов металлов (в том числе и меди) с их строением проанализирована в работах^{112, 113} (см. также обзор¹¹⁴). В этих же работах сформулированы основные критерии устойчивости этих соединений в паровой фазе. По мнению авторов исследования¹¹³, относительно высокая летучесть этих веществ связана с экранированием координационного узла высокоразвитой «периферией» молекул, что уменьшает вклады электростатических и межмолекулярных взаимодействий в межмолекулярный потенциал.

Однако сама по себе летучесть является необходимым, но не достаточным условием применения веществ в CVD-технологии. Основные требования, предъявляемые к исходным

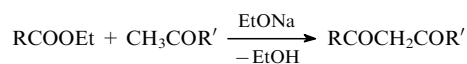
МСС, следующие:¹¹³ способность к сублимации в неглубоком вакууме при возможно более низких температурах и с максимально высоким давлением пара; способность к сублимации и пересублимации без разложения; способность к термолитическому разложению на подложке при возможно более низкой ее температуре с минимальным количеством примесей в образующейся медной пленке.

При анализе этих требований можно заключить, что термолитическая стабильность исходного вещества должна иметь некоторый оптимум. Недостаточно стабильное вещество «долетит» до поверхности подложки в лучшем случае в виде продуктов разложения, что не способствует воспроизводимости процесса. Если это вещество очень стабильно, то неизбежно потребуются высокая температура подложки для термолитиза (или дополнительная энергия в виде излучения), что, как правило, в конечном итоге неблагоприятно скажется на качестве пленок.

Исходные летучие производные меди(II) с оптимальными технологическими качествами для CVD-метода искали среди нескольких основных групп соединений, которые рассмотрены ниже.

1. Чисто углеводородные β-дикетонаты меди(II)

Основным преимуществом чисто углеводородных β-дикетонатов меди(II) является их синтетическая доступность. Однако они не были первыми веществами, на которых отработывалась CVD-технология получения медных пленок; первоначальными объектами были их полифторсодержащие аналоги.^{110, 115, 116} Это связано, скорее всего, со сравнительно невысокой летучестью β-дикетонатов меди(II).¹¹⁷ Необходимые для получения β-дикетонатов металлов β-дикетоны можно сравнительно легко синтезировать конденсацией соответствующих кетонов со сложными эфирами в присутствии нуклеофильных агентов по Кляйзену.¹¹⁸



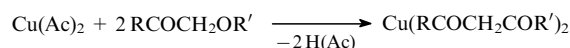
Для использования в CVD-процессах рассматривали ацетилацетонат меди(II) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и дипивалоилметанат меди(II) $\text{Cu}(\text{DPM})_2$. Последнее соединение благодаря разветвленной углеводородной цепи β-дикетона (см. 1, $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}^t$) является более летучим по сравнению с $\text{Cu}(\text{acac})_2$.¹¹⁶

Чтобы «совместить» свойства обоих соединений был синтезирован¹¹⁷ смешанный дипивалоилметанатоацетилацетонат меди(II) $\text{Cu}(\text{DPM})(\text{acac})$, который имел удовлетворительные характеристики для использования в качестве исходного МСС в CVD-процессе.

а. Синтез и физико-химические свойства

Основным методом синтеза $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и других углеводородных β-дикетонатов меди(II) является реакция соответствующего β-дикетона или его гидрата с горячим водным раствором ацетата меди(II)¹¹⁹ или смеси растворимой в воде соли меди(II) с ацетатом натрия.¹²⁰ Так обычно получают гидраты β-дикетонатов меди; для получения безводного соединения применяют нагрев или выдерживание гидрата над H_2SO_4 .¹²⁰ Отмечено, однако, что для $\text{Cu}(\text{acac})_2$ образование гидрата нехарактерно.¹²¹

Возможна и прямая реакция ацетата меди(II) с безводным β-дикетоном, протекающая в течение нескольких минут при температуре кипения β-дикетона.¹¹⁹



Строение и спектральные свойства простейшего из β-дикетонатов — $\text{Cu}(\text{acac})_2$ — изучены довольно полно:

определены все длины связей и валентные углы в молекуле $\text{Cu}(\text{acac})_2$;¹²² выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры $\text{Cu}(\text{acac})_2$;^{123, 124} сняты спектры ЭПР этого соединения (см., например,^{125, 126}), а также проведено подробное отнесение полос в его ИК-спектрах.¹²⁷

При решении вопроса об использовании веществ в CVD-процессах особое значение имеют их молекулярное строение и данные термических методов исследования. Показано, что в $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и других β-дикетонатах меди(II) отдельные молекулы образуют бесконечные цепи при помощи межмолекулярных связей медь — углерод хелатного кольца,^{128, 129} причем длина этих связей составляет 0.301–0.312 нм. Такое взаимодействие дополняет координацию атомов меди до сильно вытянутой тетрагональной бипирамиды. Относительная непрочность подобных межмолекулярных связей может быть одной из причин летучести соединений данного класса.¹¹³

Термодинамические параметры молекулы $\text{Cu}(\text{acac})_2$ приведены в публикации¹³⁰. Измерено давление пара этого соединения (например, при 150°C оно составляет ~ 0.3 Торр) и получена зависимость давления пара от температуры.¹³¹ Методом термогравиметрии показано, что в инертной атмосфере $\text{Cu}(\text{acac})_2$ сублимируется полностью и без разложения.¹³² В то же время результаты термогравиметрического исследования $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на воздухе свидетельствуют о протекании одноступенчатого термического разложения при 305°C.¹³³ Обычный температурный интервал сублимации $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в ходе CVD-процесса составляет 100–170°C.¹³⁴

Дипивалоилметан $\text{H}(\text{DPM})$ и $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ впервые получены при конденсации кетонов со сложными эфирами в присутствии NaNH_2 .¹²¹ Впоследствии были разработаны более простые методы синтеза $\text{Cu}(\text{DPM})_2$, например реакция $\text{H}(\text{DPM})$ с водным раствором CuSO_4 в присутствии ацетата натрия.¹³⁵ Свойства $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ также исследованы достаточно подробно: определена кристаллическая структура,¹³⁶ получены термогравиметрические данные, показывающие, что в атмосфере азота $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ полностью сублимируется при 240–245°C,^{131, 132} определены значения его энтальпии (74.8 кДж·моль^{–1}) и энтропии (132.2 Дж·моль^{–1}·град^{–1}) сублимации.¹³⁵ Анализ термогравиметрических кривых для большого ряда чисто углеводородных β-дикетонатов меди(II)^{131, 132} показал, что из соединений этого ряда, содержащих одинаковые лиганды, $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ действительно является наиболее летучим (соединения с различными лигандами менее доступны в синтетическом плане).

Синтез смешанного хелата $\text{Cu}(\text{DPM})(\text{acac})$ в виде моногидрата осуществлен на основе *трет*-бутилацетоуксусного эфира, $\text{H}(\text{DPM})$ и соли меди(II).¹¹⁷

б. Механизмы разложения медьсодержащих соединений на поверхности подложек

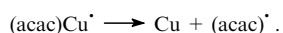
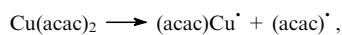
Механизмы образования медных пленок из углеводородных β-дикетонатов меди(II) в CVD-процессе изучали с различных сторон. Ряд работ (см., например,^{137, 138} и приведенную в них библиографию) был посвящен в основном физическим аспектам роста медных пленок и его математическому моделированию.

В работах^{139, 140} на основании данных масс-спектрометрических исследований рассмотрен термолитиз молекул $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в паровой фазе в вакууме, а также в токе кислорода и водорода. Показано, что в зависимости от температуры при термолитизе могут образоваться различные летучие органические продукты — $\text{H}(\text{acac})$, ацетон, метилэтилкетон и др. Кинетические и активационные параметры термораспада $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в паровой фазе приведены в работах^{140, 141}; указано, что этот процесс удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. На основании ИК-спектров $\text{Cu}(\text{acac})_2$ сделан вывод, что реакция разложения начинается с дестабилизации координационного узла ком-

плекса по связям медь — кислород.¹⁴² Аналогичное исследование кинетики и продуктов термораспада в паровой фазе проведено также для $\text{Cu}(\text{DPM})_2$.¹⁴³

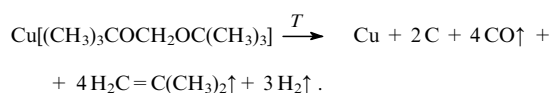
Для совершенствования CVD-процессов очень важно иметь данные о механизме термолитического разложения соединений непосредственно на подложке.

Одна из первых схем, предложенных для описания процесса разложения $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на нагретой поверхности подложки, включала радикальный механизм¹⁶



Дальнейший распад ацетилацетонатного радикала, по мнению авторов, будет приводить к появлению загрязнений (примесей углерода и оксидов меди) в пленке.

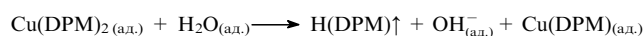
Несколько иная схема процесса разложения $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ описана в работах^{144–146}. При изучении механизма термолитического разложения методом фурье-ИК-спектроскопии *in situ* при температуре подложки 500°C и давлении 20 Торр было показано, что процесс начинается с разрыва C—C-связей хелатного кольца, сопровождающегося одновременным частичным отрывом *трет*-бутильных групп. В результате образуется изобутилен. Термолитическое разложение резко ускоряется при 600–700°C, причем пленки, формирующиеся при температурах выше 600°C, значительно загрязняются углеродом. Суммарное уравнение процесса разложения выглядит следующим образом:



Взаимодействие $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ с поверхностью подложки изучали методом ИК-спектроскопии при разложении его паров в присутствии H_2O на поверхностях (100) кристаллов SiO_2 (см.^{147, 148}) и SrTiO_3 (см.¹⁴⁹) с образованием медной пленки.

Показано, что образование пленки на поверхности SiO_2 начинается со стехиометрической хемосорбции β -дикетоната меди(II), протекающей с участием активных поверхностных OH-групп. Такая реакция идет уже при 50°C; при этом пик, принадлежащий группам OH, в ИК-спектре исчезает.¹⁴⁸ Оказалось, что одна молекула $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ удерживается на поверхности с помощью двух-трех групп OH.

Под действием водяного пара, приводящего к появлению адсорбированной на подложке воды, или при непосредственном участии протона OH-группы происходит разложение $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ с отщеплением одной молекулы $\text{H}(\text{DPM})$ и образование дипивалоилметаната меди(I) $\text{Cu}(\text{DPM})$, что подтверждено данными рентгеноэлектронной спектроскопии.



Промежуточное соединение меди(I), как показано более подробно для полифторсодержащих аналогов (см. раздел IV.2.6), способно как восстанавливаться, так и диспропорционировать на металлическую медь и исходное соединение.

В ходе данной реакции на поверхности SiO_2 образуется также оксид меди(I).¹⁴⁷

При осаждении меди на SrTiO_3 -подложку ее поверхность предварительно подвергалась бомбардировке ионами Ag^+ , в ходе которой в приповерхностном слое образовывались ионы Ti^{3+} , облегчающие адсорбцию молекул H_2O . Механизм превращений $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ на SrTiO_3 -подложке аналогичен описанному выше для SiO_2 -подложки.¹⁴⁹

Улучшение характеристик медной пленки в ходе CVD-процесса с использованием углеводородных β -дикетонатов меди(II), в частности снижение УЭС, достигается при дополнительном УФ-облучении. Авторы работы¹⁵⁰ считают, что УФ-облучение в данном случае облегчает мигра-

цию атомов меди на растущей поверхности медной пленки, и это приводит к уменьшению размеров зерен и, как следствие, к более гладкой поверхности.

в. Получение и характеристики медных пленок

Использование ацетилацетоната меди(II) в качестве исходного МСС для получения тонких пленок меди CVD-методом началось в первой половине 1990-х годов,^{134, 151} хотя некоторые (в основном патентные) разработки этого процесса были известны и раньше (см.¹⁶).

При изучении процесса CVD-нанесения медных пленок из паров $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на SiO_2/Si -подложку при 220–250°C (газ-носитель — аргон-водородная смесь) было найдено, что структура и морфология пленок меди определяются в основном двумя факторами — скоростью их нанесения и парциальным давлением водорода в газе-носителе.¹⁵¹ В более поздней работе¹⁵² из паров $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в среде чистого водорода были получены поликристаллические пленки меди. В патенте¹⁵³ описано получение медных пленок с удовлетворительными характеристиками из того же МСС, но при более высоких температурах подложки (T_s) — 300–450°C (табл. 3).

Для проведения CVD-процесса с использованием $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в качестве исходного вещества необходима высокая температура. Для ее снижения (на ~75°), а также для увеличения скорости нанесения пленки было предложено использовать УФ-облучение.¹⁵⁴

Другим способом активации CVD-процесса является разложение паров $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в водородной среде в присутствии плазмы (PACVD), позволяющей генерировать активные частицы водорода при сравнительно низких температурах.¹⁵⁵ Так, авторами работы¹³⁴ из паров $\text{Cu}(\text{acac})_2$ этим способом были получены гладкие тонкие медные пленки с низким УЭС (см. табл. 3). До температуры подложки 300°C процесс разложения проводили в присутствии водорода (газ-носитель); установлено, что при более высоких температурах разложение не зависит от природы газа-носителя. Это связано, по-видимому, с тем, что в ходе энергично протекающего в этом температурном интервале пиролиза образуется достаточное для восстановления меди количество водорода.¹⁴⁶ Однако присутствие O_2 даже в малых концентрациях сразу ведет к резкому росту УЭС пленок.

При использовании паров $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ рост медной пленки на кварцевой подложке начинается при 350°C.^{133, 156} Полученные таким способом¹³³ поликристаллические пленки, ориентированные предпочтительно в направлении [111], толщиной > 300 нм имели УЭС 10 мкОм·см (см. табл. 3). По данным рентгеноэлектронной спектроскопии основными примесями (суммарное содержание до 10%) в данном случае были углерод и кислород; их одновременное присутствие в пленке может быть результатом взаимодействия меди с образующимся в ходе разложения CO.¹⁴⁶

Удельное электрическое сопротивление медных пленок, полученных авторами статьи¹¹⁶ из паров $\text{Cu}(\text{DPM})_2$, плавно возрастало от 8.1 до 41.2 мкОм·см (см. табл. 3) с уменьшением их толщины от 60 до 40.9 нм. Отмечено, что до 300°C пленки являются гладкими и зеркальными, а с повышением температуры становятся матовыми. При охлаждении образцов в атмосфере водорода примеси углерода и кислорода в пленке практически отсутствуют. В то же время охлаждение пленок в атмосфере азота приводит к появлению достаточно высокого содержания примесного углерода (12–19%).

Факторы, определяющие скорость роста, адгезию к подложке и морфологию получающихся из паров $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ в CVD-процессе медных пленок, подробно рассмотрены в работе¹⁵⁷. В исследовании¹⁵⁰ обсуждено влияние дополнительного УФ-облучения таких пленок: при одной и той же температуре подложки и дополнительной фотостимуляции термолитического разложения УЭС пленок резко снижалось (см. табл. 3).

Таблица 3. Условия CVD-осаждения и свойства медных пленок, полученных из β -дикетонатов меди(II).

Исходное МСС	T , °C	T_s , °C	Газ-носитель	P , Торр	Подложка	УЭС, мкОм·см	Ссылки
Cu(acac) ₂	—	220–250	H ₂ /Ar	—	SiO ₂ /Si	—	151
	—	220–250	H ₂	—	SiO ₂ /Si	1.7	152
	—	350–400	H ₂	—	SiO ₂ /Si	—	153
	110–170	< 300 ^a	H ₂	—	SiO ₂ /Si	1.8	134
Cu(DPM) ₂	110	350	H ₂	20	SiO ₂	10	133
	120	220–400	H ₂ /N ₂	5–10	SiO ₂ /Si	8.1–41.2	116
	—	250–350	H ₂	—	Сапфир	4.6	150
	—	250–350 ^b	H ₂	—	»	1.7	150
Cu(DPM)(acac)	90–135	285	H ₂ /Ar	5	SiO ₂	2.5	117

^a В плазме. ^b При УФ-облучении.

В работе¹⁵⁸ предложен следующий вариант CVD-процесса: пары исходного Cu(DPM)₂ уносились током азота, к которому был добавлен водород, и разлагались на подложке из боросиликатного стекла в интервале температур 220–400 °C. В этом случае достигалась сравнительно высокая для Cu(DPM)₂ скорость нанесения медных пленок (26 нм·мин^{–1}) при сравнительно низких значениях УЭС (1.7–2.7 мкОм·см при толщине \geq 50 нм).

Процесс разложения паров Cu(DPM)(acac) на подложке из SiO₂ начинается при 225 °C; оптимальная температура подложки при нанесении пленок составляет 285 °C.¹¹⁷ При этом скорость роста плотной зеркальной медной пленки с хорошей адгезией по отношению к SiO₂-подложке составляет 2.7 нм·мин^{–1}. Полученные из этого МСС медные пленки уже при малой толщине (12 нм) обладают низким УЭС (см. табл. 3), что можно считать достаточно ценным их свойством.

2. Полифторсодержащие β -дикетонаты меди(II)

Известно, что введение атомов фтора в молекулы органических соединений, как правило, приводит к повышению летучести соединений, несмотря на существенное увеличение молекулярной массы. Природа данного эффекта не выяснена. Предполагается, что он может быть связан с ослаблением ван-дер-ваальсовых взаимодействий^{111, 159} и (в некоторых случаях) с исчезновением водородных связей при замене атомов водорода в молекуле на атомы фтора.¹⁰⁹ Но такое объяснение трудно признать исчерпывающим.

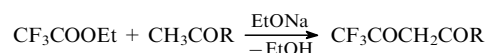
β -Дикетонаты меди(II) не являются исключением из данного правила.^{132, 159, 160} Так, замена метильных групп в молекуле Cu(acac)₂ на трифторметильные приводит к росту давления насыщенного пара хелата при фиксированной температуре в 10⁴ раз.¹⁶⁰ Кроме того процессы термического разложения полифторсодержащих β -дикетонатов меди(II) приводят к более низкому содержанию примесей (в частности, углерода) в получающихся пленках. Образования фторидов меди в большинстве случаев не наблюдается даже при достаточно жестких условиях нанесения,¹⁶¹ хотя не исключено образование CuF в качестве лабильного промежуточного продукта. Это может быть связано как с относительной прочностью связи C–F по сравнению со связями C–O и C–S, так и с высокой стабильностью и летучестью полифторсодержащих органических продуктов термоллиза. Благодаря этим качествам полифторсодержащие β -дикетонаты меди(II) стали первыми МСС, использованными в CVD-технологии.¹¹⁰

Наиболее широко исследованным и применяемым в CVD-процессах веществом в ряду полифторсодержащих β -дикетонатов меди(II) является гексафторацетилацетонат меди(II) Cu(HFA)₂ (1, R = R' = CF₃).¹¹¹ В качестве исходных МСС рассматривался также трифторацетилацетонат меди(II) Cu(TFA)₂ (1, R = CH₃, R' = CF₃). Намного реже

использовали пивалоилтрифторацетилацетонат меди(II) Cu(PTA)₂ и некоторые другие вещества данной серии.

а. Синтез и физико-химические свойства

Синтез полифторсодержащих β -дикетонатов меди(II) проводят, используя соответствующие полифтор- β -дикетоны. Эти исходные соединения были труднодоступными¹⁶² до тех пор, пока их не удалось получить с помощью конденсации Кляйзена^{163, 164}



R = CH₃, CF₃ и др.

Данная реакция стала надежным источником трифтор- и гексафторацетилацетона, а также ряда их аналогов.

Классический метод синтеза гексафторацетилацетоната меди(II) Cu(HFA)₂ включает реакцию нитрата меди(II) с гексафторацетилацетоном в водном растворе в присутствии ацетата натрия (молярное соотношение 1 : 2 : 2).¹²⁰ При этом выделяются зеленые кристаллы, состав которых разные исследователи определяли по-разному.^{119, 165, 166} По мнению авторов статьи¹²⁰, это кристаллогидраты Cu(HFA)₂·2H₂O, не разлагающиеся в процессе сублимации. Однако впоследствии этот вывод был поставлен под сомнение,¹⁶⁷ причем было отмечено, что количество воды в гидрате Cu(HFA)₂ является достаточно лабильным. В соответствии с данными авторов работы¹⁶⁷, зеленые кристаллы являются моногидратами (см. также¹⁶⁸), так как выделенный ими дигидрат представлял собой термически нестабильное вещество желто-зеленого цвета. Сложности с отнесением Cu(HFA)₂·*n*H₂O, полученных этим методом, к моно- и дигидратам встречались и впоследствии.¹⁶¹

Другой способ получения Cu(HFA)₂ — взаимодействие аммиачного комплекса H(HFA) с CuCl₂ в водном растворе — описан в работе¹⁶⁹. Основной продукт в виде голубовато-зеленых кристаллов охарактеризован авторами как дигидрат с температурой плавления, соответствующей приведенной в работе¹²⁰. Тем не менее эти данные расходятся с данными исследования¹⁶⁷.

Запатентован еще один способ синтеза Cu(HFA)₂ высокой чистоты — с использованием H(HFA) и оксида меди(I).¹⁷⁰

Недостатком моногидрата Cu(HFA)₂·H₂O как исходного вещества в CVD-процессах является его способность разлагаться с отщеплением воды в реакторе при пониженном давлении в токе газа-носителя.¹⁷¹ Поэтому в таких процессах активно используют безводный Cu(HFA)₂, который в нормальных условиях представляет собой кристаллы фиолетового цвета, достаточно гигроскопичные на воздухе.¹²⁰

Трифторацетилацетонат меди(II) Cu(TFA)₂ был впервые синтезирован авторами работы¹⁷² из соответствующего

β -дикетона (см. также более поздние работы^{164, 173}). Методика его получения с использованием аммониевой соли β -дикетона описана в статье¹⁶⁹. Большое число фторсодержащих β -дикетонатов меди(II) (в том числе и $\text{Cu}(\text{TFA})_2$) и соответствующих β -дикетонов получено авторами работы¹⁷⁴.

В целом $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ и $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ являются существенно более летучими, чем описанные в предыдущем разделе их углеводородные аналоги.^{175–177} Кроме того, они оказались наиболее летучими в большом ряду фторсодержащих β -дикетонатов меди(II), о чем свидетельствуют данные термogravиметрических исследований.¹⁷⁸ Давление пара $\text{Cu}(\text{HFA})_2$, измеренное различными методами,^{179, 180} при комнатной температуре и атмосферном давлении составляет 3 Торр.¹⁸¹

Первоначальное изучение CVD-процесса разложения паров $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ и $\text{Cu}(\text{HFA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что эти МСС сублимируются соответственно при 85 и 65°C.¹¹⁰ Стандартная энтальпия испарения $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ составляет 13.2 ± 0.8 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸⁰).

Достаточно экзотичными, хотя и вполне применимыми для получения тонких медных пленок CVD-методом, являются β -дикетонаты двухвалентной меди, содержащие *n*-гептафторпропильную группу при С=О-связи. К таким соединениям относятся хелаты 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтороктан-3,5-дионат меди $\text{Cu}(\text{FOD})_2$ (1, R = Bu¹, R' = n-C₃F₇)¹⁸², а также 1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-тетрадекафторнонан-4,6-дионат меди $\text{Cu}(\text{FND})_2$ (1, R = R' = n-C₃F₇). Эти β -дикетонаты могут быть синтезированы из исходных β -дикетонов по обычной методике.¹⁸³

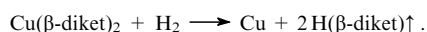
Исследованию возможности синтеза смешаннолигандных β -дикетонатов меди(II), в молекулах которых с атомом меди одновременно связаны чисто углеводородные (асас, DPM и др.) и фторсодержащие (TFA, HFA) лиганды, посвящена работа¹⁸⁴. Изучена кристаллическая и молекулярная структуры некоторых из полученных таким образом соединений.^{160, 185–187} Показано, что свойства этих веществ являются промежуточными по отношению к бисдикетонатам с соответствующими лигандами, а в паровой фазе возможно диспропорционирование смешаннолигандных соединений с образованием бисдикетонатов. Поэтому был сделан вывод, что такие соединения не имеют преимуществ, делающих их перспективными для практического применения в CVD-технологиях.¹⁸⁴

6. Механизмы разложения на поверхности подложки

Термическое разложение паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в CVD-процессах и получающиеся при этом продукты подробно изучены в работах^{139, 188, 189}. Показано, что в паровой фазе основным продуктом разложения $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ является $\text{H}(\text{HFA})$, а при термораспаде на поверхности SiO_2 при 480°C могут быть получены или пленки CuO (на воздухе), или пленки металлической меди с небольшими примесями Cu_2O и продуктов разложения лиганда HFA (в атмосфере аргона). При 800°C основным продуктом разложения на воздухе является Cu_2O в виде высокодисперсных частиц.

Как показано в работе¹⁹⁰, рост медной пленки из паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ протекает в несколько стадий. В течение некоторого периода индукции, продолжительность которого зависит от свойств поверхности подложки и способа нанесения, рост пленки не наблюдается. Далее начинается образование изолированных медных островков. При их объединении наблюдается резкое падение УЭС.

В работе¹¹⁰ предложен механизм процесса восстановления меди из ее хелата в атмосфере водорода, который можно отразить суммарным уравнением



В случае гидратов β -дикетонатов меди(II) постулировалось образование гидратированных форм предшественников.

Аналогичное уравнение разложения предлагалось и для термолиты $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ при относительно низких температурах (ниже 340°C).¹⁸⁰

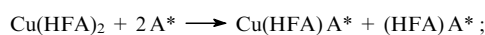
Таким образом, при термолитизе рассматриваемых соединений первоначально, по мнению авторов, должны разрываться связи медь—кислород. Отмечалось, что при более высоких температурах (500–600°C) происходит также разрыв связей С—С в лиганде, приводящий к появлению примесей углерода в пленке.

Эти представления в целом верны, но они не позволяют с достаточной полнотой описать процессы, происходящие при попадании молекул исходных МСС на нагретую поверхность подложки. Детальная схема этих процессов была разработана несколько позже и обобщена в работе¹⁹¹.

При описании механизма наблюдаемых превращений в CVD-процессах были использованы следующие предположения: молекулы МСС и водорода адсорбируются на разных участках поверхности подложки; адсорбция молекул МСС и образующегося при восстановлении исходного β -дикетона — конкурирующие процессы; реакция восстановления протекает на подложке, а не в газовой фазе.

На основе этих допущений предложена схема, состоящая из пяти основных стадий:

1) адсорбция молекул МСС с их частичной диссоциацией

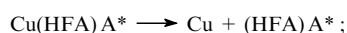


2) реакция диспропорционирования частично адсорбированных интермедиатов, содержащих медь(I)

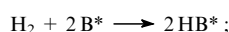


или

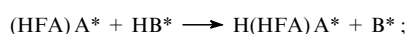
2') продолжение диссоциации промежуточного производного меди(I)



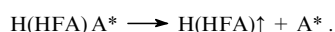
3) диссоциативная адсорбция водорода



4) реакция образования на поверхности летучего продукта — β -дикетона



5) десорбция β -дикетона



Здесь A^* и B^* — активные участки первоначально подложки, а впоследствии — растущей медной пленки, способные к хемосорбции.¹⁹² Лимитирующей стадией всего процесса является стадия 4.^{192, 193}

Несколько упрощенный вариант этого механизма предложен ранее в исследовании¹⁹⁴. Было отмечено, что необратимость процесса в целом возникает на стадии появления металлической меди, адсорбированной на подложке. При этом атомы меди образуют на поверхности подложки четко отделенные от органических лигандов микрокластеры, состоящие из 8–12 атомов меди.¹⁹⁵

Разумеется, температура проведения процесса и материал подложки могут влиять на протекание рассмотренных стадий. Так, изучение термодинамических параметров процесса термораспада $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и фазового состава образующихся в достаточно широком интервале температур пленок меди показало, что в одном из промежуточных процессов при сравнительно низких температурах может образоваться фторид меди(I). В предложенной выше схеме это не учитывается. С ростом температуры количество CuF уменьшается вплоть до полного исчезновения.¹⁹⁶

Влияние материала подложки на механизм протекания термолитиза паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ подробно проанализировано в работе¹⁹⁷. Отмечено, что при разложении $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в токе H_2 на поверхности TiN может наблюдаться замещение атомов фтора трифторметильных групп на атомы водорода. В случае SiO_2 -подложки образуется заметное количество CF_3COOH — продукта расщепления C—C-связей HFA-фрагментов.

Отметим границы применимости рассмотренного механизма. Выделяют два типа CVD-процессов в зависимости от условий их проведения.¹⁹⁸ При сравнительно невысоких температурах и парциальных давлениях паров исходного МСС процесс характеризуется преимущественно реакциями на поверхности подложки (так называемые реакционно-лимитированные условия), протекающими по описанному выше механизму. При высоких температурах подложки и давлении в реакторе, а также большом давлении паров вещества, создается ситуация, когда этот механизм не работает, а процесс нанесения пленки характеризуется поступлением молекул паров МСС на подложку (транспортно-лимитированные условия). Последнее приводит, как правило, к неоднородности получающихся пленок.¹⁹⁸

Авторы ряда работ для выявления деталей механизма термораспада $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ на различных подложках использовали условия сверхвысокого вакуума ($\leq 10^{-7}$ Торр). Такие условия вряд ли подойдут для промышленного CVD-процесса, однако полученные результаты, на наш взгляд, необходимо обсудить.

При проведении CVD-процесса термораспада паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в сверхвысоком вакууме механизм процесса коренным образом меняется. В этом случае реакция диспропорционирования промежуточного производного меди(I) не протекает.¹⁹⁹ Например, молекулы $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ быстро десорбируются с TiN-подложки уже при 75°C, и преобладающим становится процесс дальнейшего разложения интермедиата (реакция 2', см. выше). При 200°C начинается разложение адсорбированного лиганда с образованием CO, CO_2 и CF_4 ; при этом на подложке остается ~30% Cu из исходного вещества.

Реакция диспропорционирования интермедиатов меди(I) не наблюдается и при нанесении пленок меди из паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ на подложки поликристаллического тантала.²⁰⁰ Отмечено, что адсорбция молекул МСС на поверхности тантала начинается уже при 158°C; при температурах $\leq 117^\circ\text{C}$ идет образование медной пленки, а при 477°C наблюдается диффузия меди в тантал.

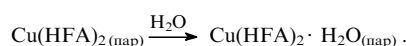
Адсорбция молекул $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и их последующее разложение на поверхностях (100) и (111) монокристаллов меди в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} Торр) изучены в работе²⁰¹. Показано, что в этих условиях уже при низких температурах ($\sim -73^\circ\text{C}$) наблюдается поверхностная миграция лигандов адсорбированных молекул МСС с образованием изолированных HFA-групп, адсорбированных на подложке параллельно ее поверхности. При 102°C начинается их разложение с образованием CO, CO_2 (быстро десорбирующихся с подложки), CF_3 и кетенилиденовых фрагментов $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, адсорбированных за счет концевых атомов углерода. При температурах выше 227°C частицы CF_3 десорбируются, а фрагменты $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ претерпевают декарбонилирование; остающийся при этом на поверхности углерод является основным источником загрязнения пленок.

Как показано в работе²⁰², при адсорбции $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ на поверхности платины в аналогичных условиях ориентация HFA-групп зависит от толщины слоя молекул МСС, адсорбированных на подложке. Ориентация лиганда параллельно поверхности подложки характерна для очень тонких пленок; с ростом их толщины лиганд «переориентируется» перпендикулярно подложке. Отмечено также, что наиболее прочно сорбируемой частицей является дифторкарбен CF_2 , десорбирующийся в сверхвысоком вакууме только при 577°C.

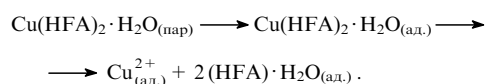
Подробно изучена природа взаимодействия $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и самого β -дикетона $\text{H}(\text{HFA})$ с поверхностью SiO_2 -подложки.²⁰³ Эксперимент проводили в сверхвысоком вакууме ($5 \cdot 10^{-8}$ Торр). В этом случае все определяется присутствием на поверхности подложки изолированных и связанных водородными связями OH-групп, а также силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Показано, что при 25°C происходит предпочтительная адсорбция молекул $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ с участием изолированных OH-групп поверхности. При нагревании подложки (исследовали интервал до 400°C) наблюдалось разложение адсорбированных молекул $\text{Cu}(\text{HFA})_2$, причем участвовавшие в процессе адсорбции OH-группы не восстанавливались.

В работе²⁰³ описаны эксперименты по уменьшению плотности OH-групп на поверхности SiO_2 в результате ее термической обработки. Оказалось, что в этом случае молекулы $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ активно адсорбируются при участии поверхностных силоксановых связей, которые при последующем нагревании и термическом разложении $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ необратимо разрываются, однако десорбция продуктов разложения независимо от обработки поверхности SiO_2 происходит при достаточно высокой температуре — около 400°C. Предложенный авторами механизм включает непосредственную аксиальную координацию атома меди(II) с неподеленными парами атомов кислорода OH-групп или связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с образованием пятикоординированного комплекса. Нечто подобное предлагалось ранее для объяснения взаимодействия $\text{Cu}(\text{acac})_2$ с поверхностью SiO_2 .²⁰⁴

Механизм нанесения пленок меди из паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в присутствии паров воды подробно рассмотрен в работах^{205–208}. Предполагается, что уже в газовой фазе происходит промежуточное образование моно- или дигидрата $\text{Cu}(\text{HFA})_2$

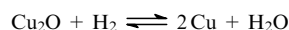


В полученном комплексе (опять-таки в газовой фазе) имеет место внутримолекулярный перенос протонов воды к лиганду, ослабляющий связи медь — кислород. При адсорбции полученного комплекса на поверхности происходит отщепление гидратированной енольной формы β -дикетона



Адсорбированные ионы Cu^{2+} восстанавливаются под действием водорода.

В связи с тем, что восстановление является лимитирующей стадией процесса, при низких температурах нанесения наблюдается побочное образование оксида меди(I).^{209, 210} При этом с помощью изотопа ^{18}O установлено, что в образовании оксидной фазы участвуют атомы кислорода воды, а не лиганда $\text{H}(\text{HFA})$.²⁰⁹ Но в целом при оптимальном температурном режиме добавление паров воды к газу-носителю не приводит к загрязнению пленок оксидами меди. По мнению авторов статьи²⁰⁵, это связано с тем, что восстановление меди



является экзотермическим процессом (константа равновесия при 325°C составляет $0.78 \cdot 10^8$).

Присутствие водяных паров в газе-носителе способствует улучшению морфологических характеристик пленок. Это может быть обусловлено тем, что скорость нуклеации меди определяется сравнительно низкой энергией активации разложения адсорбированного гидрата $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и поэтому практически не зависит от свойств поверхности подложки. Вследствие большой плотности центров нуклеации, определяемой количеством адсорбированного гидрата, образуются гладкие пленки с хорошей морфологией. В то же время в обычной системе образование зародышей пленки лимитировано поверхностной реакцией между адсорбированными

молекулами безводного МСС и водорода, скорость которой зависит от плотности центров адсорбции на поверхности подложки. В этом случае пленка оказывается весьма чувствительной к качеству подложки.²⁰⁵

Роль молекул спирта в процессе нанесения медных пленок из паров спиртовых растворов исходных МСС в какой-то степени аналогична роли молекул воды.

Метанол и этанол, как и вода, могут координироваться уже в паровой фазе с ионом меди(II) в β -дикетонате меди, вследствие чего на подложке осаждаются молекулы комплекса β -дикетоната меди с соответствующим спиртом.²⁰⁸ Далее протон с молекулы адсорбированного в комплексе спирта может переходить на получающийся в ходе разложения МСС адсорбированный лиганд HFA, что облегчает десорбцию молекулы H(HFA) с поверхности подложки. При этом на поверхности остается адсорбированная алкоксидная группа, которая удаляется двумя путями: либо происходит отщепление атома водорода от α -углеродного атома с образованием летучего карбонильного соединения, либо идет взаимодействие с адсорбированным атомом водорода от газа-носителя с образованием спирта.^{211, 212} В первом случае спирт выступает в качестве восстановителя, во втором — в качестве катализатора восстановления. Наиболее эффективным веществом является изопропанол,²¹³ несмотря на то, что изопропанольные комплексы β -дикетонатов меди наименее устойчивы среди других спиртовых комплексов.²⁰⁸

Механизм фотохимического нанесения пленок меди из паров МСС при лазерном облучении подложек предложен и подробно рассмотрен в работе²¹⁴. Особое внимание уделено моделированию скорости роста пленок.

Механизму разложения паров Cu(HFA)_2 в токе водорода под воздействием плазмы посвящено исследование²¹⁵. Показано, что в этих условиях наблюдается преимущественный последовательный отрыв групп CF_3 от лиганда, а не отрыв всего лиганда целиком с разрывом связей Cu—O . Тем не менее такой путь распада тоже ведет к образованию только летучих органических продуктов, не загрязняющих получающиеся пленки.

Термодинамика разложения Cu(HFA)_2 и его аналога Cu(FOD)_2 в PACVD-процессе рассмотрена в статье²¹⁶.

Авторы первых работ по PACVD-получению медных пленок предполагали, что роль плазмы заключается в создании высокой концентрации активных водородных частиц.^{155, 216, 217} При этом конкретные детали механизма оставались неясными. Более полно модель PACVD-разложения Cu(HFA)_2 с использованием водородной плазмы описана в работе¹⁹³. Отмечено, что в этом процессе водородная плазма является в основном электроположительной и состоит из катионов H^+ , H_2^+ и H_3^+ , электронов и атомарного водорода. В целом процесс протекает по предложенному выше пятистадийному механизму, однако в лимитирующей четвертой стадии может принимать участие как атомарный водород, адсорбированный на подложке, так и атомарный водород непосредственно из газовой фазы. Качество пленки и скорость нанесения определяются давлением в реакторе, мощностью электрического поля и температурой подложки. При небольших значениях мощности (до 25 Вт) справедливо кинетическое уравнение

$$R_d = k[\text{Cu(HFA)}_2]^{1/2}[\text{H}],$$

где R_d — скорость прямой реакции нанесения, k — константа скорости лимитирующей (четвертой) стадии. При больших значениях мощности электрического поля начинается распад HFA-фрагментов, процесс усложняется и наблюдается сильное загрязнение пленок углеродом и фтором.¹⁹³

Механизмы разложения других фторсодержащих β -дикетонатов меди(II) в CVD-процессах практически не исследованы. В работе¹⁸⁹ показано, что основным продуктом разложения Cu(FOD)_2 в паровой фазе является H(FOD) . Можно упомянуть также работу по изучению кинетики тер-

мического разложения паров Cu(PTA)_2 при нагревании подложки CO_2 -лазером;²¹⁸ наблюдаемые при этом явления полностью соответствуют представлениям о реакционно-лимитированном и транспортно-лимитированном процессах в зависимости от условий нанесения. Имеются данные по изучению продуктов термолита Cu(FND)_2 и его поведению в условиях CVD-процесса в присутствии паров воды и спиртов.²⁰⁸

в. Получение и характеристики медных пленок

В первых опытах по получению тонких медных пленок с использованием CVD-технологий разложения паров Cu(TFA)_2 и $\text{Cu(HFA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе водорода при атмосферном давлении было найдено оптимальное значение температуры стеклянных подложек, на которых происходило образование пленок; оно составило 250°C . Однако характеристики самих пленок не были приведены.¹¹⁰ Разложение было чисто термическим, без дополнительной активации лазерным излучением или плазмой. Аналогичная процедура чуть позже была запатентована теми же авторами.²¹⁹

Процесс безактивационного термического нанесения медных пленок из паров Cu(HFA)_2 изучался еще в ряде работ (см., например, ^{40, 115, 180, 191, 194, 219–244}).

В исследовании¹⁹¹ были использованы типичные условия: давление в реакторе 10 Торр, температура TiSi_2/Si -подложки $300–400^\circ\text{C}$, газ-носитель — смесь H_2/Ar (3:1) (табл. 4). Оказалось, что при пониженном давлении и выбранном материале подложки никакого роста медных пленок при температурах до 300°C не происходит. Выше этого значения скорость роста составила $10–100 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Толщина пленки линейно зависела от скорости нанесения, т.е. скорость нанесения в каждом отдельном опыте была практически постоянной. При понижении парциального давления водорода в газе-носителе было отмечено существенное снижение скорости осаждения. Морфология поверхности полученных в этих условиях пленок подробно исследована в работах^{220, 223}.

Нанесение пленок меди разложением паров Cu(HFA)_2 на SiO_2/Si -подложки в интервале температур подложки $250–650^\circ\text{C}$ в отсутствие водорода (газ-носитель — чистый аргон) изучено в работе¹⁸⁰, в которой при 250°C , в отличие от данных исследования¹¹⁰, образования пленок не наблюдалось. Пленки чистой меди появились в интервале температур $340–390^\circ\text{C}$ (см. табл. 4); при дальнейшем нагреве подложки до 430°C пленки на 65% состояли из углерода (25% меди), а полученные при 500°C пленки были чисто углеродными.

В других работах температурный интервал образования чистых медных пленок разложением паров Cu(HFA)_2 в аргоне несколько шире — от 310 до 400°C .^{221, 222} Получены пленки достаточно высокого качества при скорости роста $65 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Указано на необходимость предварительной очистки поверхности подложки (TiN , TiW) от оксидных загрязнений.²²²

Авторами статьи²²⁴ синтезированы пленки меди из паров Cu(HFA)_2 на Si -подложке, покрытой сразу несколькими буферными слоями (верхний слой был из хрома, см. табл. 4). Такие пленки имели низкое УЭС, в них отмечено наличие примеси хрома.

В качестве восстановителя для Cu(HFA)_2 помимо водорода может быть использована вода.^{171, 190, 205, 225, 226} В этом случае скорость роста пленок меди непосредственно зависит от количества паров воды в газовой фазе.²²⁵ Присутствие паров воды при разложении паров Cu(HFA)_2 приводит к существенному повышению скорости роста пленок (примерно на два порядка¹⁷¹) при снижении селективности процесса (см. раздел VI). Особенности кинетики роста пленок, получаемых этим методом, и их морфология подробно рассмотрены в работе¹⁹⁰. По данным авторов статьи¹⁷¹ при

Таблица 4. Условия CVD-осаждения и свойства медных пленок, полученных из полифторсодержащих β -дикетонатов меди(II).

T , °C	T_s , °C	Газ-носитель	P , Torr	Подложка	УЭС, мкОм·см	Ссылки
<i>Исходное МСС — Cu(HFA)₂</i>						
—	300–400	Ar/H ₂	10	TiSi ₂ /Si	2.0	191
—	300–400	Ar	10	TiN/Si TiW/Si	2.0	221, 222
—	—	—	—	Cr (на Si)	1.7	224
97–120	340–390	Ar	8–10	SiO ₂ /Si	3–7	180
—	250–300	H ₂ /Ar	0.75	Si, SiO ₂	1.9	115
—	250	H ₂ /He	2–10	Стекло	2–3	194
80–100	160–170 ^a	H ₂	1–1.7	Si, Ti, W	1.7–1.9	244
65–85	310–390	H ₂	15	Au/Si	2.5 ± 0.3	218
65–90	310–390	H ₂ /Ar	2–20	SiO ₂ , TiSi ₂	2.0 ± 0.1	220
60	300–400	H ₂	0.15	SiO ₂ /Si	—	199
—	800 ^b	—	—	—	3.6 ± 0.1	236
60	400 ^c	He/H ₂ O	0.075	SiO ₂ /Si	2	190
75–94	350–410	H ₂ /H ₂ O	15	Ta/SiO ₂	2.0	205
65–85	310–390	H ₂ /Ar	2–10	SiO ₂ /Si, TiSi ₂	2.0–2.3	223
100	130–200 ^c	H ₂ /Ar	760	SiO ₂ /Si	—	241
95–98	300	H ₂	1–10	TiN/Si	2.5–5	211
—	230 ^a	H ₂	2	SiO ₂ , Si, Al	2.0	243
—	160–170 ^a	H ₂	—	SiO ₂ /Si W/Si	1.7–1.9	244
80	225 ^a	H ₂ /Ar	1	Si	1.7	215
<i>Исходное МСС — Cu(FOD)₂</i>						
—	< 250	H ₂	1–10	SiO ₂ , Si, Al	3.0	182
—	300–400	H ₂	1–10	SiO ₂ , Si, Al	1.8	182

^a В плазме. ^b Под действием лазерного излучения, последующее снижение температуры до 250. ^c Под действием лазерного излучения.

сохранении высокой скорости нанесения таким образом удается достичь значения УЭС пленок ~2.0–2.1 мкОм·см.

Другая группа исследователей при изучении аналогичного процесса предложила использовать в качестве исходного МСС не сам Cu(HFA)₂, а его дигидрат.²⁰⁵ В этом случае отмечены высокая скорость нанесения и хорошая морфология поверхности медных пленок. Однако результаты таких исследований плохо воспроизводились, вероятно, вследствие нестабильности самого дигидрата; есть указания на то, что в паровой фазе это вещество легко отщепляет молекулы воды.²²⁷ При использовании безводного Cu(HFA)₂ в присутствии паров воды образовывались пленки с низким УЭС (скорость нанесения до 90 нм·мин⁻¹).

Интересной вариацией рассмотренного выше метода является нанесение медных пленок из паров спиртового раствора МСС.²¹¹ Как известно, безводный Cu(HFA)₂ хорошо растворяется в спиртах (этанол, изопропанол). При использовании данного метода поток газа-носителя (H₂) барботируется через спиртовой раствор Cu(HFA)₂ с концентрацией ~0.4 г·мл⁻¹ (большая концентрация обуславливает повышенную вязкость раствора и, как следствие, ведет к нестабильности процесса). Пары спирта, присутствующие в газовой фазе, играют роль дополнительного восстановителя.

Преимущество этой методики заключается в резком (примерно пятикратном²¹¹) возрастании скорости нанесения медных пленок по сравнению со скоростью при обычном проведении процесса в токе водорода. Однако полученные в соответствии с рассматриваемой методикой пленки характеризуются повышенной пористостью, что неизбежно приводит к ухудшению их свойств. Так, значение УЭС медных пленок, синтезированных авторами работы²¹¹, составляло 2.5–5 мкОм·см (см. табл. 4), и то при условии, что их толщина не меньше 1000 нм. Характеристики таких пленок могут быть улучшены при добавлении паров воды к газу-носителю; в этом случае УЭС пленок составляет 2.6–2.9 мкОм·см.²¹¹ Методика CVD-нанесения пленок

меди с использованием исходных МСС при участии растворителя запатентована.²²⁸

Известны попытки введения в CVD-процесс с участием Cu(HFA)₂ избыточного количества исходного β -дикетона Н(НФА), являющегося, в свою очередь, одним из продуктов разложения предшественника. В работе¹⁹⁴ отмечено, что присутствие избытка Н(НФА) приводит к снижению скорости нанесения медной пленки. Тем не менее при использовании для получения тонких медных полосок из Cu(HFA)₂ шаблонов SiO₂, нанесенных на медные подложки, предварительная обработка каналов шаблона парами Н(НФА) позволяет значительно улучшить характеристики полосок, однако присутствие паров Н(НФА) в ходе самого процесса нанесения недопустимо, так как влечет резкое ухудшение морфологии полосок и потерю ими селективности.²²⁹

Известно, что полифторсодержащие β -дикетонаты меди(II) являются фотолabile соединениями. Их фотохимия в растворах²³⁰ и в газовой фазе^{231–233} достаточно полно изучена. Одним из распространенных способов разложения паров этих соединений при нанесении на подложку является лазерное облучение подложки.^{181, 232, 234–238} В таком случае для получения пленок может быть использован непосредственно Cu(HFA)₂ или его спиртовой раствор («спиртовая» методика CVD-нанесения).

При этом возникают некоторые сложности. Во-первых, трудно оценить, в какой степени наблюдаемый процесс является пиролитическим, а в какой — фотохимическим, поскольку температура подложки составляет ~250°C,²³⁶ а точно оценить температуру процесса в лазерных экспериментах трудно.²³⁹ Известно, что квантовый выход при разложении паров β -дикетонатов меди(II) до металла сравнительно мал, этим обусловлены низкая скорость роста пленок по чисто фотохимическому механизму и нерегулярность их морфологии. Во-вторых, использование фотохимического разложения может привести к росту содержания примеси углерода в медной пленке; фтор и кислород удаляются с летучими продуктами фотолиза.²³⁴ То, что углерод в данном

случае является именно фотолитической примесью, показано в ходе экспериментов с нанесением пленок меди при лазерном облучении с длиной волны, отвечающей видимой области спектра; в этих условиях углеродное загрязнение пленок отсутствовало.²³⁶

Чтобы преодолеть отмеченные выше трудности, потребовалась тщательная отработка режимов фотохимического процесса нанесения пленок.^{237, 240} Исследованию влияния мощности лазера на скорость роста пленок меди, получаемых из паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$, посвящена работа²⁴¹. Авторам удалось повысить скорость нанесения от 20 до $120 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$ в токе аргоно-водородной смеси и от 4 до $27 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$ в токе аргона, однако УЭС пленок не приведено. Отмечено, что в присутствии этанола в условиях лазерной активации, как и в случае обычного термолитического разложения, скорость роста медных пленок увеличивается.^{234, 238}

Свойства пленок, полученных с применением лазера, рассмотрены в работе²³⁶. Пленки формировались на кремниевой подложке при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$ (плотность мощности лазерного излучения $4 \cdot 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$). По мере роста пленки температура подложки постепенно понижалась до 250°C — оптимального значения для разложения паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$. Пленки имели хорошие адгезионные свойства, но сравнительно высокое УЭС (см. табл. 4).

Перспективной областью применения CVD-процесса с использованием излучения лазера является получение пленочных микроструктур (медных микрополосок) из паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$. Авторам статьи²⁴⁰ удалось подобрать оптимальные условия проведения процесса получения полосок длиной 2 мм и изучить факторы, определяющие их основные характеристики.

Более мягким способом фотохимического разложения паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ является проведение процесса при УФ-облучении.²⁴² В этом случае содержание примесей в пленках меди существенно снижается.

Еще один вариант активации CVD-процесса разложения паров $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ — применение плазмы.^{161, 243, 244} Уже в первой работе, посвященной использованию этой методики, было показано, что если процесс проводить в токе водорода, то, варьируя мощность источника и температуру подложки, можно получать качественные тонкие пленки меди практически без примеси углерода.¹⁶¹ Лучшие образцы пленок толщиной 60–80 нм имели УЭС в интервале $1.7\text{--}2.4 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$; таких значений не удалось достичь при использовании лазерного излучения. Это может быть связано с тем, что для эффективного роста пленок в плазменном методе требуется существенно меньшая мощность источника, повышение мощности сразу приводит к появлению углеродных загрязнений.

С помощью плазменной активации удалось значительно улучшить характеристики медных пленок, получаемых по «спиртовому» методу. Так, в работе²⁴³ при разложении паров этанольного раствора $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в токе водорода при мощности источника плазмы 45 Вт получены медные пленки толщиной 63 нм с низким УЭС (см. табл. 4). Необходимым условием получения качественных пленок меди в данном случае является оптимальное содержание водорода в газеносителе: при концентрации водорода ниже 88% УЭС медных пленок повышалось до 9–10 мкОм·см. Для размеров зерен медной пленки наблюдалась обратная зависимость: с понижением доли водорода в газеносителе размер зерен уменьшался с ~ 100 (88% H_2) до ~ 10 нм (0% H_2). Причины этого явления авторы не объяснили.

Медные пленки с хорошими характеристиками получены²⁴⁴ по аналогичной методике разложением паров растворов $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ в этаноле и изопропанолу при относительно низких температурах подложки и плотности мощности источника плазмы $0.13\text{--}0.25 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Отмечена высокая скорость роста пленок — $25 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$, при этом УЭС пленок толщиной 440 нм составило $1.7\text{--}1.9 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.

Авторами работы¹⁸² получены поликристаллические медные пленки толщиной 500–1000 нм из сравнительно редкого исходного МСС — паров $\text{Cu}(\text{FOD})_2$. Образовавшиеся медные пленки (газ-носитель — аргон) содержали до 24% примесей (С, О, F). При замене аргона на водород формировались чистые медные пленки с хорошими характеристиками, причем при понижении температуры подложки (до 250°C и ниже) УЭС пленок значительно возрастало (см. табл. 4).

3. Комплексы β -дикетонатов меди(II) с дополнительными лигандами

Атом меди в β -дикетонатах меди(II) является координационно ненасыщенным, поэтому можно синтезировать аддукты β -дикетонатов меди(II) с различными органическими основаниями Льюиса (в первую очередь азот- и кислородсодержащими). Некоторые из этих аддуктов являются летучими. Однако перспективы применения их в CVD-технологии в качестве предшественников сомнительны.

В отличие от β -дикетонатов меди(I) β -дикетонаты меди(II) — удобные исходные МСС для использования в CVD-технологии. Для изменения их свойств, как правило, проще модифицировать исходный β -дикетон, чем пытаться получить стабильный аддукт с дополнительным лигандом, способный к сублимации.

Тем не менее несколько соединений этого типа предложено использовать в качестве летучих МСС, в частности, аддукт $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ с *o*-фенантролином (1:1), сублимирующийся в вакууме при 130°C без разложения.²⁴⁵ Сам $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ в тех же условиях сублимируется при 160°C . Отмечено, что аналогичный аддукт $\text{Cu}(\text{acac})_2$ при попытке проведения сублимации разлагается.

Летучими являются также аддукты (1:1) $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и $\text{Cu}(\text{PTA})_2$ с *o*-фенантролином и 2,2'-дипиридилем.²⁴⁶ Но для всех четырех аддуктов температура сублимации превышает 160°C , что выше, чем для исходных β -дикетонатов меди.

Более интересным в этом плане является синтез ряда летучих аддуктов $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ с этаноламинами.²⁴⁷ Выше указывалось, что при добавлении паров этанола в газ-носитель скорость нанесения медных пленок увеличивается. Предполагалось, что полученные этаноламиновые аддукты, содержащие «готовый» этанольный фрагмент, сохраняют это преимущество; в то же время присутствие атомов азота аминогрупп должно обеспечить прочность аддукта при сублимации.

Предварительные CVD-эксперименты показали, что вполне удовлетворительные характеристики для использования в CVD-процессах среди производных меди(II) рассматриваемого типа имеет аддукт $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ с (1-диметиламино)пропан-2-олом, который образует медные пленки при температуре подложки 300°C .²⁴⁷ Однако параметры процесса и характеристики пленок не были приведены. При использовании аналогичного аддукта с этаноламинол пленки получены не были.

4. Другие классы летучих соединений меди(II)

Летучие органические производные меди(II), пригодные для CVD-процессов, не ограничиваются β -дикетонатами, однако их выбор сравнительно невелик.

а. Хелатные комплексы — аналоги β -дикетонатов меди(II)

Азотсодержащие аналоги β -дикетонатов (иминокетонаты) образуют летучие МСС — производные меди(II), с удовлетворительными для использования в CVD-процессах физико-химическими свойствами.²⁴⁸ Тем не менее нам удалось найти единственную работу, посвященную практическому использованию соединений этого класса для получения медных пленок.²⁴⁹ Синтезированное авторами новое вещество —

бис[4-(2,2,2-трифторэтил)имино-1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2-онато]меди(II) $\text{Cu}(\text{nona-F})_2$ — имело температуру разложения 270°C . На основе этого соединения были получены медные пленки с удовлетворительными характеристиками, однако дальнейших разработок не проводили.

Среди веществ, структура которых в какой-то мере аналогична структуре β -дикетонатов меди, в качестве реальной альтернативы последним можно рассматривать хелатные комплексы меди(II) с аналогами ацетоуксусного эфира $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$. Ряд подобных веществ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^t, \text{CH}_2\text{Ph}$ и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), их гидратов и аддуктов со спиртами синтезирован авторами работы²⁵⁰ по методике, аналогичной методике синтеза β -дикетонатов меди (см.¹²⁰). Температура сублимации этих соединений при 0.16 Торр лежала в интервале от 78 до 113°C . В работе¹³⁶ определена кристаллическая структура моногидрата $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$.

В ходе CVD-экспериментов при пониженном давлении (0.1–1 Торр) в присутствии водорода на основе соединений данного ряда получены^{250, 251} медные пленки хорошего качества с УЭС $1.8\text{--}2.5$ мОм·см и изучены факторы, определяющие их адгезию к подложке. Использовали Si-подложку с барьерным слоем из TiN или TiW; скорость нанесения при температурах подложки $160\text{--}330^\circ\text{C}$ составляла от 0.5 до 20 нм·мин⁻¹. По совокупности характеристик полученных пленок лучшим исходным МСС в данной серии был $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$.²⁵⁰

При использовании сложноэфирных хелатов меди(II) медные пленки образуются при относительно низкой температуре подложки (160°C). Для сравнения: минимальное значение температуры подложки при использовании, например, $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ составляет 310°C .^{220, 223} В этом заключается важное преимущество сложноэфирных хелатов меди(II) по сравнению с β -дикетонатами меди(II). При 160°C не происходит заметного термоллиза адсорбированных свободных лигандов, что обуславливает чистоту пленки.

Морфология поверхности медных пленок, синтезированных CVD-методом из паров $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$, подробно изучена в работе²⁵². Сопоставление процессов нанесения и микроструктур медных пленок, полученных из $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$, показало, что из обоих МСС образуются плотные, без трещин пленки при температурах подложки до 350°C , однако требуемая для нанесения температура подложки в случае использования $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$ примерно на 100°C ниже.^{253, 254} При этом скорость роста медной пленки из паров $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$ в несколько раз меньше, однако ее структура существенно лучше, чем у пленки меди, полученной из паров $\text{Cu}(\text{DPM})_2$. В другой работе авторов того же научного коллектива¹¹⁷ приведено значение УЭС медных пленок, синтезированных из $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOBu}^t)_2$ при 225°C , оно равно $2.5\text{--}4.0$ мОм·см при толщине пленок $50\text{--}120$ нм.

Перспективным исходным МСС для нанесения медных пленок, по мнению ряда исследователей, является и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOEt})_2$. Так, в работе²⁵⁵ из этого соединения при 225°C (SiO_2 -подложка) в атмосфере водорода были получены плотные мелкозернистые пленки меди толщиной ≥ 95 нм, УЭС которых оказалось близко к УЭС металлической меди. Авторы работы²⁵⁶ использовали данное вещество для CVD-процесса с плазменной активацией, в ходе которого были получены пленки меди толщиной > 250 нм с УЭС 2.0 мОм·см. В той же работе описано получение чипа RAM 256 Мб с использованием CVD-разложения паров $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOOEt})_2$.

б. Карбоксилаты меди(II)

Для использования в CVD-процессах реальной альтернативой β -дикетонатам меди могли бы стать более синтетически доступные карбоксилаты меди(II). Однако первоначально

применение веществ этого класса, в первую очередь формиата меди(II) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, для получения медных пленок ограничивалось жидкостными и аэрозольными способами нанесения.^{63, 257, 258}

Тем не менее впоследствии было показано, что $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ в виде гидрата может быть непосредственно использован в CVD-процессе.^{259, 260} Получение пленок меди из паров этого вещества проводилось на Si(100)- и TiN-подложки при $200\text{--}350^\circ\text{C}$ с газом-носителем (H_2 , Ar) и без него. Наиболее качественные кристаллические медные пленки без примеси кислорода получены при температуре подложки $\sim 300^\circ\text{C}$.

В ряду карбоксилатов меди — потенциальных исходных МСС — были также получены летучие комплексы полифторкарбоксилатов меди(II) с 1,4-диоксаном, способные сублимироваться без разложения при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ при 0.05 Торр.²⁶¹

в. Алкоксиды меди(II) и их производные

Летучие алкильные производные меди^{262, 263} ни по синтетической доступности, ни по свойствам нельзя отнести к технологичным соединениям. Намного более стабильными и доступными в этом плане являются алкоксидные производные двухвалентной меди.

Простейшие алкоксиды меди(II) типа $\text{Cu}(\text{OR})_2$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ и т.д., для CVD-процессов непригодны, поскольку представляют собой полимерные нелетучие соединения.²⁶⁴ Вещества, полученные при частичной замене атомов водорода в алкоксидах $\text{Cu}(\text{II})$ на атомы фтора приобретают способность к сублимации при $80\text{--}90^\circ\text{C}$. Их термическое разложение происходит при $140\text{--}200^\circ\text{C}$,²⁶⁵ однако исследований таких соединений с целью их применения в CVD-технологии не было. Для использования в качестве исходных веществ в CVD-процессах были предприняты попытки синтезировать мономерные алкоксиды.^{266, 267} При этом действительно удалось получить ряд удобных веществ (например, $\text{Cu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_2$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), способных к сублимации в вакууме при $60\text{--}110^\circ\text{C}$, однако экспериментов по получению медных пленок CVD-методом с использованием таких соединений в качестве исходных МСС не проводили.

Интересным развитием этого пути исследований явился сравнительно простой синтез летучих комплексов фторалкоксидов меди(II) с различными азотсодержащими основаниями Льюиса общей формулы $\text{Cu}(\text{OR})_2 \cdot \text{L}$, где R — гексафторизопропил $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (HFIP) и $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, а $\text{L} = \text{N}, \text{N}', \text{N}'', \text{N}'''$ -тетраметилендиамин (TMED) и 2,2'-дипиридил.²⁶⁸ Комплексы являются мономерными и сублимируются с частичным разложением. Тем не менее было показано, что при разложении паров комплекса $(\text{HFIP})_2\text{Cu}(\text{TMED})$ на кремниевых подложках при 300°C образуется медная пленка с примесью $< 1\%$ углерода. Впрочем, сами авторы²⁶⁸ считают необходимым поиск более конкурентоспособных по отношению к β -дикетонатам меди исходных веществ среди соединений этого класса.

V. Исходные медьсодержащие соединения — производные меди(I)

Одной из основных реакций соединений меди(I) является диспропорционирование с образованием производных меди(II) и металлической меди. Неудивительно, что этот процесс привлек внимание исследователей, работающих в области получения тонких медных пленок CVD-методом.

Известно, что летучие производные меди(I) труднее синтезировать, чем аналогичные вещества, содержащие медь(II). Тем не менее исследования в области изучения CVD-процессов с использованием в качестве исходных МСС соединений одновалентной меди, начавшиеся сравнительно недавно, ведутся очень интенсивно.^{111, 269} Это связано с тем, что

термически индуцированное диспропорционирование имеет несколько преимуществ перед термическим разложением.

Эти преимущества заключаются в следующем: процесс происходит с большей скоростью нанесения и при более низких температурах; лиганды, связанные с атомами Cu(I), удаляются в более благоприятном температурном интервале без разложения в виде летучих продуктов, обеспечивая высокую технологичность: процесс более безопасен — как правило, нет необходимости использовать газ-носитель и водород в качестве восстановителя; растущая пленка получается высококачественной, не загрязненной примесями углерода, фтора и кислорода. Эти преимущества расширяют возможности и уменьшают ограничения, связанные с проектированием и контролем над технологическим процессом селективного нанесения медных пленок.

Необходимо отметить, что в случае CVD-процессов с использованием производных меди(I) существует определенная конкуренция между МСС с органическими лигандами и неорганическими исходными МСС. В качестве последних обычно выступают галогениды меди.

Известны попытки использования галогенидов меди(II) для получения медных пленок CVD-методом.^{270, 271} В этом случае требуется высокая температура в испарителе и вследствие малой летучести исходных веществ возникает проблема с чистотой пленок.¹¹¹ Галогениды меди(I) являются более летучими, чем галогениды меди(II).^{272–274} Так, при использовании CuI (температура SiO₂-подложки 697°C) были получены плотные мелкозернистые медные пленки с УЭС 1.9 мкОм·см, не содержащие примеси иода.²⁷⁴ Однако для проведения CVD-процесса с использованием галогенидов одновалентной меди необходимы слишком высокие температуры подложки, что существенно ограничивает применение этих соединений в данной области.

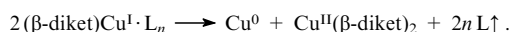
1. β-Дикетонаты меди(I) и их комплексы

Среди летучих соединений меди(I), как и среди производных меди(II), перспективными для использования в CVD-технологии являются β-дикетонаты. Привлекательность данных веществ обусловлена их способностью диспропорционировать при сравнительно низких температурах с образованием соответствующих летучих β-дикетонатов меди(II), и непосредственно металлической меди в виде тонких пленок



Однако работа с β-дикетонатами меди(I) имеет специфические трудности. Прежде всего эти соединения в ходе синтеза при контакте с кислородом воздуха легко окисляются до соответствующих β-дикетонатов меди(II), что требует проведения их синтеза в инертной атмосфере. Более того, β-дикетонаты меди(I) в индивидуальном состоянии нестабильны и подвергаются диспропорционированию уже при сравнительно низких температурах.²⁷⁵ Для предотвращения этого явления используют дополнительное комплексообразование координационно ненасыщенного атома меди с различными лигандами, представляющими собой основания Льюиса.

В качестве источников дополнительных лигандов могут выступать различные органические и неорганические соединения (оксид углерода, алкины, диены, фосфины, амины), образующие летучие комплексы (β-diket)Cu·L_n. При их диспропорционировании дополнительный лиганд отщепляется с образованием летучего нейтрального соединения

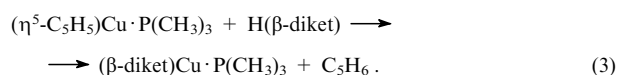
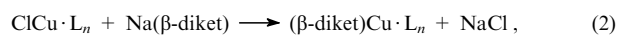
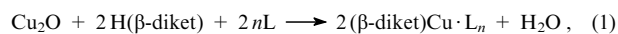


Среди многочисленных веществ данного типа, синтезированных к настоящему времени, требованиями CVD-процесса удовлетворяют только соединения с H(HFA). Производные других β-дикетонатов, как правило, недостаточно стабильны или не дают воспроизводимых результатов при синтезе пленок. Так, удалось получить относительно устойчи-

вые комплексы Cu(асас) с триметилсилилалкинами и триметилсилилдиенами. Эти комплексы предложены в качестве летучих МСС,²⁷⁶ однако CVD-процессов на их основе не проводили.

Вопрос о стабильности комплексов β-дикетонатов меди(I), в частности Cu(HFA), с дополнительными лигандами, по нашему мнению, является одним из ключевых для оценки их использования в качестве исходных МСС в CVD-технологии. Термодинамически прочные комплексы с высокими значениями энергии активации реакции термоллиза при нанесении пленок требуют высоких температур подложки или дополнительных источников энергии (плазма, лазерное излучение), что сводит на нет преимущества данных МСС по сравнению с намного более синтетически доступными аналогичными β-дикетонатами меди(II). Малостабильные комплексы Cu(I) не способны обеспечить эффективность нанесения и воспроизводимость процесса. Следовательно, должно существовать некоторое оптимальное значение степени стабилизации молекулы Cu(HFA) за счет π-донорной способности основания Льюиса, используемого в качестве дополнительного лиганда. Действительно, из всех синтезированных комплексов Cu(HFA)·L в качестве потенциальных исходных МСС для CVD-процессов рассматривают в основном производные не с самыми сильными π-донорами (к примеру, с фосфинами, а не с аминами) или с веществами, π-донорная способность кратных связей в которых несколько ослаблена за счет введения в молекулу π-акцепторных триметилсилильных групп (триметилвинилсилан, бис(триметилсилил)ацетилен).²⁷⁷

К настоящему времени описано несколько способов получения комплексов β-дикетонатов меди(I) с основаниями Льюиса. К ним относятся прямая реакция с оксидом меди(I), обменная реакция с натриевой солью β-дикетона и реакция металлизации β-дикетона соединениями одновалентной меди^{278–282}



В каждом из этих вариантов есть определенные синтетические сложности. Так, технически наиболее простым методом получения требуемых комплексов является способ (1).²⁸² Однако образующаяся в ходе реакции вода способствует протеканию процесса диспропорционирования прямо в процессе синтеза, что нежелательно. При проведении реакции этим способом также трудно следить за стехиометрией продуктов.²⁸³ Очень важным является порядок добавления реагентов, так как нельзя допустить образования свободного β-дикетоната Cu(I), диспропорционирующего уже при температурах ниже 78°C. Чтобы избежать этого, основание Льюиса берут в избытке.

Дополнительной проблемой, возникающей при применении способа (2), является присутствие катионов натрия, которые могут появляться в качестве примесей в пленках, получающихся из синтезированного таким способом МСС.¹¹¹ Наличие этих примесей категорически нельзя допускать.

Реакция по способу (3) протекает без осложнений, однако необходимый для нее циклопентадиенильный комплекс меди(I) является наименее доступным из потенциальных исходных веществ для всех трех способов.

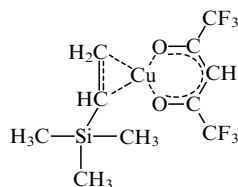
а. Комплексы β-дикетонатов Cu(I) с алкенами и алкенилсиланами

Стабилизирующего влияния двойной связи в алкенах по отношению к β-дикетонатам меди(I) в целом достаточно

для образования устойчивых комплексов, способных выступать как исходные МСС. Примером соединений такого рода является комплекс (HFA)Cu(I) с винилциклогексаном (VCH), синтезированный авторами работы²⁸⁴ по методике, описанной в статье²⁸². К сожалению, сведений о физико-химических свойствах самого соединения не было приведено. Температура подложки при CVD-нанесении пленок составляла 100–175°C, что является предельно низкой величиной по сравнению с температурами для других исходных МСС. Полученные пленки меди имели низкое УЭС и практически не содержали примесей.

Одними из наиболее перспективных для синтеза медных пленок производных меди(I), стабилизированных за счет двойной связи дополнительного лиганда, являются комплексы Cu(HFA) с алкилтриметилсиланами.

Известно, что триметилсилильная группа проявляет значительный π -акцепторный эффект,²⁷⁷ не способствующий координации связанной с ней C=C-связи алкена с ионом одновалентной меди. Действительно, соединение Cu(HFA) с простейшим алкилтриметилсиланом — винилтриметилсиланом (VTMS) — **2**, впервые описанное в 1991 г.,²⁸⁵ легко окисляется на воздухе до производных меди(II) и быстро разлагается при температуре ~150°C.²⁸⁶



2

Процесс разложения (HFA)Cu(VTMS) отмечен уже при стоянии вещества при комнатной температуре.²⁸⁷ Но эти недостатки компенсируются тем, что данное соединение уже при 20°C представляет собой летучую жидкость. Давление пара (HFA)Cu(VTMS) составляет 0.14 Торр при 30°C (см.²⁸⁸) и 0.3 Торр при 40°C (см.²⁸⁹), а вплоть до 95°C эта величина существенно превышает аналогичную характеристику для Cu(HFA)₂.²⁸⁵

Значения энергии активации термоллиза (HFA)Cu(VTMS) для разных условий нанесения и материалов подложек оценены в работах^{290, 291}. Различные аспекты предварительной подготовки поверхности подложки для максимально эффективного нанесения медных пленок на основе этого соединения подробно изучены на примере TiN.^{292–296} Наилучшие характеристики медных пленок, полученных из паров этого распространенного материала, достигаются при обработке поверхности подложки перед нанесением пленок парами WF₆.²⁹⁵

В целом CVD-процесс с участием (HFA)Cu(VTMS) исследован достаточно подробно. В качестве газа-носителя обычно использовали инертный газ (He, Ar, N₂) или его смесь с H₂. Показано,²⁸⁸ что скорость нанесения медных пленок возрастает с ростом парциального давления паров МСС, достигая максимума (36 нм·мин⁻¹) при давлении 5.7 мТорр. При этом УЭС пленок меди составило ~2.2 мкОм·см при толщине > 500 нм. Аналогичные значения получены в тех же или близких условиях в работах^{297, 298}.

Как было указано выше, присутствие газа-восстановителя (H₂) при термолитическом диспропорционировании производных меди(I) в целом не является необходимым. Тем не менее, как отметили авторы работы²⁹⁶, характеристики пленок меди могут быть существенно улучшены, если использовать дополнительный отжиг при 450°C в токе Ar/H₂ (9:1). При этом возрастает размер зерен в пленках, а их УЭС снижается с 2.35 до 2.12 мкОм·см.

В работе²⁹⁹ рассмотрены различные аспекты положительного влияния водорода как газа-носителя в CVD-процессе на основе (HFA)Cu(VTMS). Показано, что применение

H₂ в данном случае ведет к образованию более плотных пленок меди с более низкими значениями УЭС, а также к повышению скорости нанесения. При этом скорость нанесения пленок может быть дополнительно увеличена путем предварительной обработки поверхности подложки азотной плазмой.

Авторами работы³⁰⁰ прослежено влияние температуры TiN-подложки в интервале от 165 до 205°C на характеристики медных пленок, полученных из паров (HFA)Cu(VTMS). Показано, в частности, что с ростом температуры УЭС пленок меди уменьшается с 2.15 до 1.8 мкОм·см, причем скорость нанесения увеличивается в 2.5 раза. Авторы связывают это с повышением скорости диспропорционирования МСС. Однако при изучении аналогичного процесса на W/Si-подложках обнаружено,³⁰¹ что УЭС полученных пленок меди в интервале температур подложки от 160 до 190°C остается практически постоянным. Оптимальной температурой, обеспечивающей максимальную скорость роста пленок (до 500 нм·мин⁻¹), считают 190°C.

При исследовании процесса нанесения медных пленок на TiN-подложку из паров (HFA)Cu(VTMS) в более широком интервале температур — от 160 до 330°C — найдено,²⁹⁰ что ниже 200°C УЭС пленок составляет ~2.0 мкОм·см. При повышении температуры морфология пленок резко ухудшается и их УЭС растет.

Наряду с изменением температуры подложки, важным фактором, определяющим скорость нанесения и характеристики получающихся медных пленок, является парциальное давление паров исходного МСС. Изучению процесса нанесения медных пленок из паров (HFA)Cu(VTMS) (подложка TiN/Ti/Si при температуре 170°C) при общем давлении 0.5 Торр посвящены работы^{302, 303}. Показано, что в этих условиях с повышением парциального давления паров МСС до 0.048 Торр скорость нанесения монотонно возрастала до 25 нм·мин⁻¹, а УЭС пленки монотонно снижалось до 2.00 мкОм·см. С ростом парциального давления медные пленки становились более плотными, с меньшим числом поверхностных дефектов. При парциальном давлении паров (HFA)Cu(VTMS) выше 0.048 Торр скорость нанесения и УЭС медных пленок становились практически постоянными.

Аналогичная зависимость получена в работе³⁰⁴. Показано, что при температурах ниже 200°C скорость нанесения пленок меди из паров (HFA)Cu(VTMS) пропорциональна квадратному корню из значения парциального давления паров этого МСС.

Выше отмечалось, что в случае использования в CVD-процессе производных меди(II) (например, Cu(HFA)₂) добавление паров воды к газу-носителю ведет к росту скорости осаждения медных пленок при сохранении их УЭС, а в ряде случаев (но не всегда) и к повышению селективности процесса.^{171, 190, 205, 225, 226} Аналогичные эффекты отмечены и для (HFA)Cu(VTMS).

Авторами работы³⁰⁵ при изучении осаждения пленок меди из паров (HFA)Cu(VTMS) на SiO₂- и Pt/SiO₂-подложки при 150–250°C были получены пленки меди толщиной 800 нм с низким УЭС в отсутствие паров воды. Добавление водяного пара не вызвало ускорения процесса в случае SiO₂-подложки, в случае же Pt/SiO₂-подложки наблюдалось небольшое увеличение скорости нанесения медных пленок, но существенно меньшее, чем при использовании производных меди(II) в тех же условиях. При этом медные пленки, полученные в присутствии паров воды, обладали грубой структурой поверхности и высоким УЭС (> 20 мкОм·см).

Более удачные эксперименты по нанесению пленок меди из паров (HFA)Cu(VTMS) в присутствии воды проведены авторами статьи²⁸⁹. Показано, что при сравнительно низком парциальном давлении паров воды (< 0.4 Торр), как и при использовании паров Cu(HFA)₂, действительно наблюдается резкий рост скорости нанесения медных пленок. Особенно ярко этот эффект выражен при P_{H₂O} < 0.2 Торр. Удель-

ное электрическое сопротивление полученных пленок составило 2.3 ± 0.1 мкОм·см. При последующем отжиге УЭС уменьшалось до 1.9 ± 0.1 мкОм·см, и медные пленки имели существенно большую плотность, чем аналогичные пленки, полученные CVD-методом из паров (HFA)Cu(VTMS) в отсутствие водяного пара. Отмечено, что столь низкое значение УЭС достигается в присутствии паров воды уже при толщине пленки 50 нм, в то время как в «безводных» условиях нанесения для этого необходима толщина пленки не менее 300 нм. С повышением парциального давления паров воды до 0.75 Торр характеристики пленок резко ухудшаются.^{289, 306}

Оптимизации CVD-процесса с участием (HFA)Cu(VTMS) и паров воды посвящены исследования^{307, 308}. Был отмечен важный момент: для получения медных пленок с низким УЭС, хорошей адгезией и высокой скоростью нанесения подача паров воды должна осуществляться кратковременно в начале процесса. В этих условиях авторами были получены медные пленки с УЭС, равным 1.9 мкОм·см (после отжига), и медные полоски шириной 0.4 и глубиной 1 мкм с хорошими характеристиками.

Добавление небольших количеств паров H(HFA) в CVD-процессе получения медных пленок из паров (HFA)Cu(VTMS) может существенно улучшить морфологию медной пленки.²²⁹ Присутствие β-дикетона способствует ускоренному и равномерному росту центров нуклеации по всей поверхности пленки, что предохраняет ее от трещин и шероховатостей. При этом, однако, полностью утрачивается селективность процесса.

Еще одним вариантом процесса нанесения медных пленок CVD-методом из паров (HFA)Cu(VTMS) является добавление к исходному МСС в жидкой фазе перед испарением избытка VTMS (40–60% от объема исходного МСС).^{309, 310} При этом была достигнута скорость нанесения 40–60 нм·мин⁻¹. Отмечено, что замена газа-носителя на водород не приводит к существенным изменениям скорости роста пленок.³¹⁰ Удельное электрическое сопротивление полученных таким образом пленок меди толщиной от 200 до 1800 нм составило в среднем 1.86 мкОм·см; при дополнительном отжиге пленок меди при 600°C в высоком вакууме (10^{-7} Торр) эта величина понижается до 1.76–1.77 мкОм·см.³⁰⁹

Возможно одновременное использование паров H(HFA) и VTMS.³¹¹ При этом роль паров H(HFA) заключается в увеличении скорости нанесения медной пленки, а паров VTMS — в ускорении испарения МСС.

Скорость нанесения медных пленок существенно увеличивается при проведении CVD-процесса с использованием паров (HFA)Cu(VTMS) с одновременной подачей смещающего напряжения — 30 В на подложку.^{312, 313} Этот эффект объясняется переориентацией дипольных молекул исходного МСС в электрическом поле, стимулирующей их адгезию к подложке.

Процесс разложения паров (HFA)Cu(VTMS) можно дополнительно промотировать (как и в случае исходных МСС — производных меди(II)) с помощью излучения. Этот вариант в первую очередь может быть использован при получении микроструктур на основе этого МСС литографическими методами.

В работе³¹⁴ нанесение медных пленок из паров (HFA)Cu(VTMS) сопровождалось одновременным проведением электронной литографии. Полученные образцы пленок меди имели достаточно низкое УЭС.

Изучен процесс образования медных пленок из (HFA)Cu(VTMS) под действием электронного пучка.³¹⁵ Найдено, что энергетический порог, при котором начинается процесс разложения, составляет 4 ± 0.5 эВ, а сама реакция разложения протекает по механизму диссоциативного электронного присоединения. Однако пленки, полученные таким способом, были значительно загрязнены углеродом, по-

видимому, вследствие распада HFA-фрагментов в этих достаточно жестких условиях.

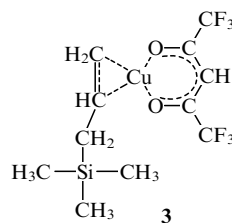
Авторами работы²⁸⁶ исследован процесс получения тонких медных полосок шириной 3 мкм фототермическим разложением паров (HFA)Cu(VTMS) под действием излучения аргонового лазера. Показано, что в данном случае, как и при использовании паров Cu(HFA)₂ (см.²²⁵), благоприятное влияние на скорость нанесения и характеристики получающихся микроструктур меди оказывает добавление паров воды к парам исходного МСС. Значение УЭС лучших из полученных таким образом медных полосок оказалось близким к значению УЭС металлической меди. Аналогичные результаты получены в близких условиях в работе³¹⁶, в которой отмечено также, что морфология поверхности медных полосок существенно зависит от мощности лазерного излучения. Авторами работы³¹⁷ была достигнута сравнительно высокая скорость нанесения пленок — до 400 нм·с⁻¹, однако при этом несколько увеличивалось УЭС полосок (до 3.7 мкОм·см).

Тонкие полоски (каналы) меди глубиной до 16 мкм были получены CVD-методом при разложении паров (HFA)Cu(VTMS) в работе³¹⁸. Удельное электрическое сопротивление каналов меди составило 1.95 мкОм·см, а при отжиге было достигнуто значение 1.86 мкОм·см.

Об успешной оптимизации CVD-процесса получения медных полосок с УЭС ≤ 2.0 мкОм·см из паров (HFA)Cu(VTMS) сообщено в статье³¹⁹.

В работе³²⁰ исследователи наблюдали террасный рост медных пленок при разложении паров (HFA)Cu(VTMS) на тефлоновых подложках под действием излучения эксимерного лазера ($\lambda = 248$ нм). Предполагено, что такой рост происходит вследствие интерференции между тефлоном и осаждающимися слоями меди.

Успешное применение паров (HFA)Cu(VTMS) в качестве удобного исходного МСС для CVD-процесса, в свою очередь, послужило стимулом для поиска аналогичных по составу и физико-химическим характеристикам летучих комплексов Cu(HFA). Как следствие, появились сообщения о новых исходных МСС, в которых роль основания Льюиса играют аллилтриметилсилан (ATMS) (например, соединение 3),^{321–323} а также винилалкоксиланы: винилтриметоксисилан (VTMOS),²⁸⁷ винил(диметоксиметил)силан (VDMOMS)³²⁴ и винилтриэтоксисилан (VTEOS).^{324, 325} Эти МСС более стабильны, чем (HFA)Cu(VTMS). При комнатной температуре они являются жидкостями, однако сведений об их физико-химических свойствах в рассматриваемых сообщениях не приведено.



При использовании паров (HFA)Cu(VTMOS) оптимальный температурный интервал для TiN-подложки, в котором достигаются наилучшие характеристики образующихся медных пленок, составляет 175–200°C.²⁸⁷ Самое низкое значение УЭС пленок, полученных в этих условиях, равно 2.5 мкОм·см.

Чуть лучшие результаты (скорость нанесения до 100 нм·мин⁻¹ и более низкое УЭС пленок) были получены в CVD-процессах на основе (HFA)Cu(VDMOMS) и (HFA)Cu(VTEOS).^{324, 325} Отмечено, что для первого из веществ при нанесении пленок обязательно присутствие паров воды.³²⁴

Очень интересные результаты получены при использовании в CVD-процессах (HFA)Cu(ATMS). Оказалось, что введение ATMS в молекулу комплекса приводит при прочих равных условиях к существенному снижению температуры нанесения пленок меди по сравнению с температурами нанесения при использовании аналогичных соединений без ATMS. Соединение (HFA)Cu(ATMS) хорошо испаряется уже при 40–45°C и образует медные пленки с низким УЭС при температурах подложки 60–170°C.³²¹ Отмечено, что в данном, достаточно широком интервале температур характеристики пленок остаются практически постоянными. Определенную роль в таком протекании CVD-процессов, по-видимому, играет тот факт, что (HFA)Cu(ATMS) является термически еще менее стабильным, чем (HFA)Cu(VTMS) и (HFA)Cu(VTMS), и, следовательно, более реакционноспособным.^{323, 326} В инфракрасных спектрах (HFA)Cu(ATMS) при его переводе в паровую фазу уже при 60°C появляются полосы, отвечающие Cu(HFA)₂. Интересно, что морфология поверхности получающихся медных пленок также зависит от реакционной способности исходных соединений: так, размеры зерен в медных пленках, полученных из паров (HFA)Cu(ATMS), существенно больше, чем в медных пленках, полученных из паров (HFA)Cu(VTMS).³²³

6. Комплексы β-дикетонатов меди(I) с изонитрилами

Среди β-дикетонатных комплексов меди(I), стабилизированных за счет взаимодействия иона меди(I) с двойной связью, в качестве перспективных исходных МСС для получения медных пленок в CVD-технологии рассматривают комплексы с *трет*-бутилизонитрилом BuⁱNC. Следует отметить, что соответствующие комплексы производных меди(I) с нитрилами RCN разлагаются уже при комнатной температуре.³²⁷ Известно, что нитрильная группа является эффективным π-акцептором (резонансная константа $\sigma_R^0 = +0.08$ (см.²⁷⁷)) и, следовательно, не способна давать устойчивые комплексы с ионом меди(I). В то же время соответствующий эффект изонитрильной группы близок к нулю,²⁷⁷ и дополнительное присутствие π-донорной *трет*-бутильной группы приводит к достаточной устойчивости комплекса.

В работе³²⁸ приведены данные по синтезу (способом (2)) и сведения о физико-химических свойствах летучих комплексов (HFA)Cu · BuⁱNC и (HFA)Cu · (BuⁱNC)₂ (в частности, температуры сублимации при давлении 0.1 Торр составляют соответственно 55 и 95°C). При проведении CVD-процесса с использованием паров этих веществ получены медные пленки с хорошими характеристиками.³²⁹

в. Комплексы β-дикетонатов меди(I) с диенами

Диены образуют с ионом меди(I) достаточно прочные комплексы состава 1 : 1. Для стабилизации β-дикетонатов меди(I) чаще всего используют 1,5-циклооктадиен (1,5-COD).

Как и комплексы с VTMS, соединения 1,5-COD с (асас)Cu и (TFA)Cu малостабильны,²⁸² а (HFA)Cu(1,5-COD), напротив, весьма стабильное соединение, сублимирующееся без разложения при 65–70°C и не изменяющееся на воздухе в течение года. Давление пара этого вещества составляет ~56 мТорр при 62°C.³³⁰

Пространственное строение молекулы (HFA)Cu(1,5-COD) (рис. 3) определено в работе²⁸² и подробно проанализировано в статье²⁸⁰. В последней работе отмечено, что реальная координация Cu(I)-центра сложнее, чем показано на рис. 3, она осуществляется именно по схеме 3 + 1. Иначе говоря, фрагмент 1,5-COD координирован асимметрично. При исследовании разложения паров этого МСС при 200°C наблюдалось образование медной пленки и выделение летучих продуктов разложения — Cu(HFA)₂ и 1,5-COD.²⁸²

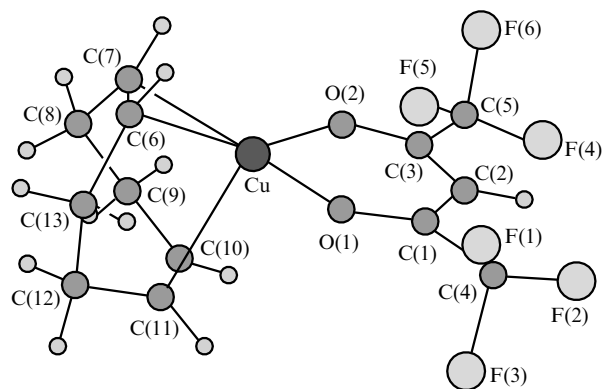


Рис. 3. Молекула (HFA)Cu(1,5-COD).

Получение медных пленок CVD-методом из паров (HFA)Cu(1,5-COD) описано в ряде публикаций.^{330–335} Так, авторы работы³³⁰ указывают, что для протекания процесса достаточны температуры в испарителе 65°C, а стенок реакционной камеры 70°C. Примеси углерода, кислорода и фтора в пленках практически отсутствуют (< 1%).

Удельное электрическое сопротивление пленок, полученных из паров (HFA)Cu(1,5-COD), зависит в основном от температуры подложки. При ее оптимальном значении (190–210°C) УЭС пленок составило 1.97 ± 0.10 мкОм·см. Ухудшение этой характеристики наблюдается при более высокой скорости нанесения (> 15 нм·мин⁻¹) и толщине пленки > 250 нм.

Интересные возможности использования (HFA)Cu(1,5-COD) в качестве исходного вещества открываются в аэрозольной модификации CVD-технологии.³³⁵ Для нанесения пленки применяют аэрозоль раствора исходного вещества в толуоле, который подают в реакционную камеру в токе инертного газа (азот); предусмотрен промежуточный подогрев паров до 40–100°C. При этом даже при температуре подложки 120°C медные пленки получались кристаллическими; значение их УЭС при оптимальных условиях процесса (140°C, скорость нанесения 80 нм·мин⁻¹) находилось в интервале 1.7–3.5 мкОм·см.

Медные пленки с хорошими характеристиками получают, используя (HFA)Cu(1,5-COD) в качестве исходного МСС в присутствии CO.³³⁶ Моноксид углерода вытесняет лиганд 1,5-COD из комплекса уже при –70°C с образованием промежуточного легко разлагающегося карбонильного соединения (HFA)Cu(CO), выступающего в этом случае в качестве исходного МСС в CVD-процессе. Выделить этот карбонильный комплекс в чистом виде не удается.

Диен 1,5-COD — не единственный, способный давать летучие комплексы с β-дикетонатами меди(I), которые можно использовать в CVD-технологии. В частности, для этой цели предложен³³⁷ редкий, но вполне синтетически доступный углеводород 7-*трет*-бутилоксинорборнадие 7-BuⁱO-NBD (синтез см.³³⁸). В работе³³⁷ по методике, представляющей собой модификацию способа (2), получена серия комплексов типа (β-diket)Cu(7-BuⁱO-NBD), где β-diket = асас, TFA, HFA, FOD, с температурами сублимации при давлении 0.1 Торр, лежащими в интервале от 75 до 90°C. Для всех комплексов установлена геометрия их молекул. Однако только одно из этих соединений, а именно (HFA)Cu(7-BuⁱO-NBD), оказалось пригодным для получения медных пленок. Удельное электрическое сопротивление пленок при достаточно высоких температурах подложки было удовлетворительным, при снижении температуры подложки до 170°C УЭС пленок резко возрастало (> 1000 мкОм·см) и морфология их поверхности ухудшалась.³³⁷

г. Комплексы β-дикетонатов меди(I) с алкинами

Известно, что тройная связь, особенно в алкилзамещенных ацетилене, обладает более сильным π-донорным эффектом, чем двойная.²⁷⁷ Следовательно, алкины должны образовывать достаточно устойчивые комплексы с атомом меди(I) в производных β-дикетонатов.

Первый синтез летучих η²-комплексов (HFA)Cu с алкинами — бут-2-ином, бис(триметилсилил)ацетиленом и дифенилацетиленом — осуществлен взаимодействием (HFA)Na с CuCl в присутствии избытка алкина.²⁷⁸ Получены также летучие комплексы (HFA)Cu с пент-2-ином³³⁹ и гекс-3-ином.³⁴⁰ Чуть позже для комплексов (HFA)Cu с бут-2-ином³⁴¹ и с бис(триметилсилил)ацетиленом³⁴² была предложена простая одностадийная методика синтеза. Ряд соединений данного класса, содержащих у тройной связи атомы кремния, был запатентован в качестве исходных МСС для CVD-технологии.³⁴³

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, атом меди(I) в рассматриваемых соединениях имеет плоскую тригональную конфигурацию с копланарными дикетонатным и алкиновым лигандами (рис. 4).²⁷⁸ Более подробно природа связывания и электронное взаимодействие фрагментов в комплексах такого типа были изучены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C (см.^{281, 342}).

Рассмотрена также возможность установления равновесия между мономерными и биядерными формами данных комплексов,³⁴² поскольку некоторые из них уже в барботере CVD-реактора при 45–65°C претерпевают химические превращения с образованием малолетучих продуктов.^{340, 341} При этом, очевидно, образуются соответствующие биядерные комплексы с μ-η²-связыванием тройной связи с атомом меди (отношение алкин:(HFA)Cu = 1:2). Такие комплексы известны в химии и других переходных металлов.^{344, 345} Однако в данном случае комплексы такого рода являются крайне нестабильными³⁴² и могут выступать разве что в качестве лабильных интермедиатов. В целом природа этой реакции недостаточно изучена.

Комплекс (HFA)Cu с бут-2-ином в условиях CVD-процесса разлагается на подложке при 150–210°C с образованием плотных зеркальных медных пленок с низким УЭС.³³⁹ Скорость нанесения таких пленок может быть увеличена при добавлении паров воды.³⁰⁶ Возможность селективного нанесения медных пленок на основе данного соединения рассмотрена в работе³⁴⁶.

Оригинальная модификация исходных МСС рассматриваемого типа предложена в статье³⁴⁷. Авторами синтезирован летучий комплекс (HFA)Cu с бис(*mpem*-бутилэтинил)сульфидом состава 2:1. Показано, что атом серы не принимает участия в координации с ионом меди(I). Аналогичные комплексы Cu(I) с другими β-дикетонатами в каче-

стве лигандов оказались нестабильными уже при комнатной температуре.

д. Комплексы β-дикетонатов меди(I) с фосфинами

Еще одной возможностью стабилизации (HFA)Cu является комплексообразование с производными гетероатомов элементов группы VA. Наибольшее распространение среди них в качестве дополнительных лигандов получили триалкилфосфины. Однако первоначально синтезированные бискомплексы типа (β-diket)Cu(PAlk₃)₂ (см.³⁴⁸) не обладали необходимой для применения в CVD-технологии летучестью.

Первые сообщения о синтезе летучих мономерных комплексов β-дикетонатов меди(I) с органическими фосфинами состава 1:1 для CVD-процессов появились в работах^{349–351}. Основным методом их синтеза первоначально стала реакция по способу (3);³⁵¹ позже была показана применимость и способа (2).^{279, 352} Полученные соединения представляли собой легкоплавкие сублимирующиеся кристаллы или вязкие жидкости.

Как и в случае аналогичных соединений с 1,5-COD,²⁸⁰ из полученного ряда веществ, имеющих общую формулу (β-diket)Cu(PMe₃), где β-diket = асас, TFA, HFA, наиболее стабильным оказалось производное HFA (рис. 5).

То же самое справедливо и для комплексов с другими триалкилфосфинами.³⁵² Для интерпретации этого явления, а также для исследования природы взаимодействия иона меди(I) с молекулой фосфина привлекались данные фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов.³⁵³

Авторами статьи²⁷⁹ измерено давление пара (HFA)Cu(PMe₃) при различных температурах и построен график зависимости lgP–1/T. Соответствующие значения давления паров (HFA)Cu(PMe₃) и Cu(HFA)₂ оказались близки.¹⁷⁹

Уже первые опыты по CVD-нанесению тонких пленок с использованием в качестве МСС фосфиновых комплексов β-дикетонатов меди(II) дали обнадеживающие результаты. Так, в работе³⁵⁴ при температуре 150°C была достигнута достаточно высокая скорость нанесения (до 100 нм·мин^{–1}) на Pt/SiO₂-подложку и получены плотные зеркальные пленки меди с хорошей адгезией. Указания на возможное селективное проведение процесса имеются в работе³⁵⁰. Более подробное изучение этого вопроса показало, что фосфиновые комплексы Cu(HFA) обладают в сопоставимых условиях более высокой селективностью, чем аналогичные комплексы с 1,5-COD или алкинами.

Нанесение тонких пленок меди из паров (HFA)Cu(PMe₃) проводили также в присутствии воды и органических растворителей (спирты, толуол, тетрагидрофуран).²⁰⁶ Показано, что данное соединение способно реагировать с водой уже

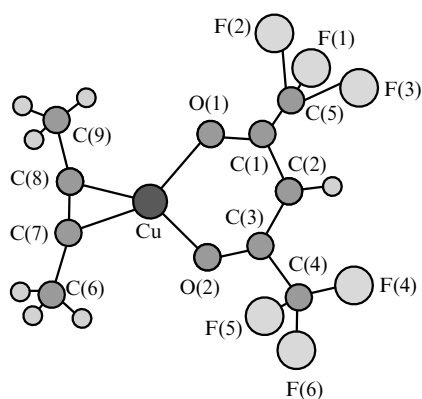


Рис. 4. Молекула (HFA)Cu(CH₃C≡CCH₃).

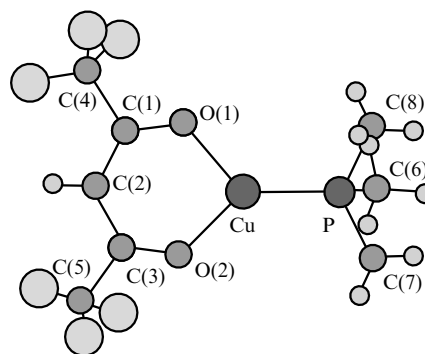


Рис. 5. Молекула (HFA)Cu(PMe₃).

при комнатной температуре с частичным окислением меди(I) до меди(II). При использовании спиртов происходит обратимая координация молекул спирта с ионами меди(I), приводящая к образованию более летучего алкоголята и, следовательно, к увеличению скорости нанесения медных пленок.

2. Летучие соединения меди(I), не содержащие β -дикетонатных лигандов

В ряду летучих производных одновалентной меди существуют МСС, зачастую не уступающие β -дикетонатам по совокупности требуемых в CVD-технологии физико-химических свойств. Такие МСС можно рассматривать как альтернативу классическим β -дикетонатным комплексам меди(I). Естественным направлением молекулярного дизайна таких соединений является некоторое структурное подобие β -дикетонатам меди. В связи с этим в рассмотрение были включены β -кетиминаты и β -кетокарбоксилаты меди.

Другим направлением при создании новых МСС стал поиск фрагментов, способных полностью заменить β -дикетонатную группу при сохранении необходимых для использования в CVD-технологии свойств. К перспективным веществам такого типа относятся алкоксиды, амиды, производные цикlopentadiена и гетероциклические соединения (например, производные пиразола).

а. β -Кетиминаты меди(I) и производные β -кетокислот

Фторсодержащие β -кетимины, необходимые для синтеза стабильных азотистых аналогов β -дикетонатов меди(I), получают двухстадийным синтезом из соответствующих β -дикетонов.³⁵⁵ Этот факт сам по себе определяет невысокую конкурентоспособность β -кетиминатов меди(I), синтезируемых из натриевых солей β -кетиминов по реакции (2), по сравнению с аналогичными β -дикетонатами меди(I).

Комплексы этого ряда (в качестве дополнительных лигандов использовали триалкилфосфины) представляли собой при комнатной температуре жидкости или твердые летучие вещества. Изучение возможности проведения CVD-процесса получения медных пленок из паров β -кетиминатов меди(I) не выявило существенных преимуществ этих соединений по сравнению с более доступными кислородными аналогами^{355, 356} — β -кетокарбоксилатами меди(I). Известна лишь одна работа³⁵⁷, в которой отмечены хорошие результаты, достигнутые при получении медных пленок CVD-методом с использованием достаточно стабильного и устойчивого к окислению на воздухе комплекса 3-оксобутаноата меди(I) с триметилфосфином.

б. Алкоксиды меди(I)

Основной недостаток алкоксидов меди(I) как потенциальных МСС, пригодных для использования в CVD-технологии, — их сравнительно легкий переход в нелетучие полимеры. Тем не менее известны успешные попытки получения медных пленок с использованием тетрамера *трет*-бутилата меди(I) $[\text{Cu}(\text{OBu}^t)]_4$.^{358, 359} Температура пиролиза этого вещества достаточно высока ($\sim 400^\circ\text{C}$). Данное вещество, как отмечено в работе³⁶⁰, весьма чувствительно к кислороду и влаге воздуха (полученные пленки содержали от 2 до 5% кислорода), поэтому в CVD-технологии его широко не используют.

Авторами работы³⁶¹ синтезирован летучий мономерный комплекс *трет*-бутоксид меди(I) с триметилфосфином $(\text{Bu}^t\text{O})\text{Cu}(\text{PMe}_3)$. CVD-Методом на основе этого вещества удалось получить чистые медные пленки без примесей кислорода и фосфора.³⁶¹

в. Амидные производные меди(I)

В ряду летучих амидных производных меди(I) отмечают одно своеобразное вещество, использующееся в качестве МСС, — тетрамерный кластер $\{\text{Cu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_4$.³⁶² Это соединение сублимируется при достаточно высокой температуре ($\sim 180^\circ\text{C}$). Тем не менее на его основе могут быть получены медные пленки с удовлетворительными характеристиками. Не исключено, что дальнейшие исследования амидных производных меди(I) позволят получить более летучие и, соответственно, более перспективные для применения в CVD-технологии вещества данного класса.

г. Цикlopentadiенильные производные меди(I)

Цикlopentadiенильные производные меди(I) вполне способны составить конкуренцию β -дикетонатам меди в качестве исходных веществ в CVD-процессах. Для стабилизации цикlopentadiенильных производных меди(I) обычно используют триалкилфосфины и изонитрилы.

Синтез триалкилфосфиновых комплексов цикlopentadiенилмеди(I) проводят по методике, близкой к способу (2), из натриевой соли цикlopentadiенил-аниона и галогенфосфиновых комплексов меди(I).^{363, 364} Типичная температура их сублимации составляет $60-70^\circ\text{C}$, а температура термического разложения — $120-125^\circ\text{C}$.³⁶⁵ Расчетные (оценочные) значения давления пара $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PMe}_3)$ при 80 и 100°C составили 14 и 30 Торр соответственно.⁷

Для аналогичных соединений платины обнаружено, что введение метильной группы в цикlopentadiенильное кольцо существенно повышает летучесть вещества.³⁶⁴ С учетом этого были синтезированы метилцикlopentadiенильные комплексы меди(I) с триалкилфосфинами,³⁶³ однако температура их сублимации и давление пара оказались примерно такими же, как и у незамещенных аналогов. При изучении физико-химических свойств было выявлено, что метилзамещенные производные менее стабильны и разлагаются при температурах на $15-20^\circ\text{C}$ ниже, чем незамещенные соединения. В этом заключается некоторое преимущество метилзамещенных цикlopentadiенильных производных меди(I) применительно к CVD-процессу. Не так давно серия метил- и этилзамещенных цикlopentadiенильных комплексов меди(I) с триизопропилфосфином была запатентована в качестве перспективных летучих МСС для использования в CVD-технологии.³⁶⁶

Первоначально такие комплексы использовали в CVD-методе для синтеза смешанных медьсодержащих полупроводниковых систем типа CuGaS_2 .³⁶⁵ Уже первые исследования по CVD-нанесению медных пленок с использованием этих комплексов дали хорошие результаты. Так, в работе³⁶⁷ показано, что при разложении паров $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PAlk}_3)$ ($\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$) на подложках из различных материалов в вакууме образуются медные пленки высокой чистоты с УЭС, отличающимися от УЭС объемной металлической меди на $\sim 10\%$. Авторы работы³⁶¹, используя $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PMe}_3)$, получили медные пленки с УЭС $1.8-2.2 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, однако это значение было достигнуто только после отжига пленок. Морфология поверхности медных пленок, образующихся из паров $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PEt}_3)$ на SiO_2 , подробно рассмотрена в исследовании³⁶⁸.

Комплекс $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PEt}_3)$ использовали в качестве исходного МСС при лазерно-активированном способе получения медных полосок и термической лазерной литографии.³⁶⁹ При облучении тонкого слоя этого вещества светом аргонового лазера с $\lambda = 514 \text{ нм}$ образовывались медные полоски с содержанием углерода менее 10% и УЭС $\sim 6.8 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$. Если использовали излучение эксимерных лазеров с меньшими длинами волн, то получали полоски из медь-углеродных композитов.

Комплексы $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PEt}_3)$ используют для синтеза тонких медьалюминиевых пленок CVD-методом *in situ*.⁷ При этом сравнительно невысокие концентрации меди ($\sim 1.4\%$) обуславливают резкое снижение УЭС основной алюминиевой пленки. Ценным в данном случае оказалось то, что $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{PEt}_3)$, в отличие от большинства исходных летучих МСС, химически инертен по отношению к совместно используемому алюминийсодержащему исходному веществу — диметилалану $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$.

Как и в случае $\text{Cu}(\text{HFA})$, для стабилизации циклопентаденильных комплексов меди(I) может быть использован *трет*-бутилизонитрил. Соединение $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{Bu}^t\text{NC})$ впервые получено по методу (1) и использовалось как катализатор некоторых органических реакций.³⁷⁰ Позже это вещество было синтезировано по методу (2) и предложено в качестве исходных МСС для получения медных пленок по CVD-технологии.³²⁸ Исследование поведения данного соединения в CVD-процессе показало,^{329,371} что на его основе действительно могут быть получены высококачественные пленки, свободные от примеси углерода. Оптимальный для этого интервал температур подложки составляет $200\text{--}350^\circ\text{C}$,³⁷¹ хотя заметное разложение $(\text{Cr})\text{Cu}(\text{Bu}^t\text{NC})$ начинается уже при 135°C .³²⁸

д. Комплексы меди(I) с производными пиразола

Известно множество летучих соединений, в которых ион меди(I) связан с гетероциклическими фрагментами. Однако фактически только одна работа посвящена синтезу пиразолилборатных комплексов меди(I) с триэтилфосфином.³⁷² Эти вещества дают уже при температуре подложки 150°C поликристаллические медные пленки с хорошими характеристиками и высокой селективностью. Очевидно, что исследования в этом направлении будут продолжены.

3. Механизмы разложения производных меди(I) на подложке

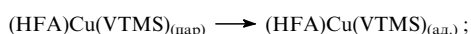
По мнению большинства исследователей, медные пленки из соединений одновалентной меди с HFA образуются в результате их диспропорционирования и последующего удаления летучего продукта. Образование $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ из $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ в газовой фазе было доказано спектральными методами.^{189,373}

Первоначальной стадией разложения $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$, очевидно, должен быть разрыв наименее прочной связи в молекуле: связи иона меди(I) с молекулой VTMS. Вопрос в том, где происходит этот разрыв? Есть два варианта ответа на этот вопрос: первый — на поверхности подложки; второй — в паровой фазе. В литературе можно найти аргументы в пользу обоих вариантов.

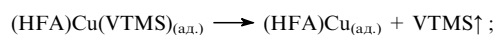
Большинство авторов склоняются к первому варианту.^{201,290,374} Так, при сравнительном изучении разложения $\text{Cu}(\text{HFA})_2$ и $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ методом фурье-ИК-спектроскопии в спектрах адсорбированного на Si(100)-подложке при -148°C $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ были найдены полосы, однозначно отнесенные к лиганду VTMS.²⁰¹ Однако уже при 27°C эти полосы исчезали, что позволило сделать вывод²⁰¹ о чрезвычайно быстром отщеплении VTMS от адсорбированного вещества уже при этой температуре. Диспропорционирование образующихся при этом молекул $(\text{HFA})\text{Cu}$ доказано и достаточно подробно рассмотрено в работах^{310,374–376}.

Таким образом, учитывая сказанное, можно сделать вывод, что наиболее вероятный механизм разложения паров $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ — четырехстадийный:

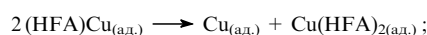
1) адсорбция всей молекулы на подложке



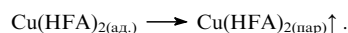
2) отщепление VTMS и последующая быстрая десорбция



3) бимолекулярное диспропорционирование образующегося интермедиата

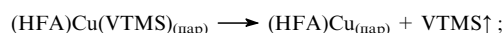


4) десорбция летучего продукта диспропорционирования $\text{Cu}(\text{HFA})_2$

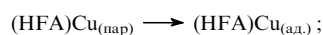


Однако при изучении кинетики разложения $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ были получены³⁷⁷ аргументы в пользу второго варианта, т.е. распада молекулы в паровой фазе. Следовательно, истинным исходным соединением при образовании медной пленки следует все-таки считать интермедиат $(\text{HFA})\text{Cu}$. Второй, альтернативный приведенному выше механизм выглядит следующим образом:

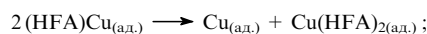
1) парофазный термолиз



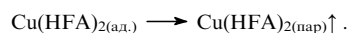
2) адсорбция интермедиата



3) бимолекулярное диспропорционирование образующегося интермедиата



4) десорбция летучего продукта диспропорционирования $\text{Cu}(\text{HFA})_2$



Третья и четвертая стадии в обоих случаях аналогичны.

Возможно, что бимолекулярное диспропорционирование (третья стадия) не является единственным путем превращения интермедиата $(\text{HFA})\text{Cu}$. Установлена прямая связь между энергией активации процесса нуклеации меди из $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ на поверхности и электропроводностью подложки, что, по мнению авторов статьи³⁷⁸, указывает на определенную роль реакции одноэлектронного переноса с поверхности на адсорбированный $(\text{HFA})\text{Cu}$, не учитываемую в рассмотренном выше механизме.

Можно представить ситуацию (например, при достаточно высокой температуре потока паров), когда часть молекул исходного МСС разлагается в паровой фазе, а часть — на поверхности подложки. Относительная доля каждого из вариантов должна определяться условиями проведения конкретного процесса.

В работе²⁹⁸ подробно изучено влияние температуры подложки на механизм низковакуумного нанесения медной пленки из паров $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$. Показано, что в интервале температур $140\text{--}220^\circ\text{C}$ нанесение протекает по закону Аррениуса; при температурах выше 220°C процесс переходит в режим насыщения (возникает «транспортно-лимитированная» ситуация. В таком режиме наблюдается рост УЭС пленки и содержания примесного углерода.³⁷⁹ Кроме того, при этом резко ухудшается однородность образующейся пленки вследствие снижения подвижности атомов меди под влиянием атомов быстро растущих поверхностных слоев.³⁸⁰

Механизм влияния парциального давления паров $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ на характеристики пленок, рассмотренный в работе³⁰², полностью укладывается в изложенную выше схему процесса нанесения. При низких парциальных давлениях паров МСС на поверхности подложки сохраняются места для адсорбции интермедиатов $(\text{HFA})\text{Cu}$. С повышением давления до определенного предела поверхность становится «адсорбционно-насыщенной» и скорость нанесения медной пленки перестает зависеть от парциального давления.

Как и в случае $\text{Cu}(\text{HFA})_2$, особая ситуация возникает при проведении CVD-процесса с использованием $(\text{HFA})\text{Cu}(\text{VTMS})$ в условиях сверхвысокого вакуума

(10^{-9} – 10^{-10} Торр).¹⁹⁹ В этих условиях первой стадией является хемосорбция всей молекулы МСС на подложке (использовали TiN). При 27°C МСС полностью переходит в адсорбированный интермедиат (HFA)Cu, который при повышении температуры не диспропорционирует, а разлагается с образованием CO, CO₂, CF₄ и металлической меди. При этом на подложке остается ~90% содержавшейся в предшественнике меди (в случае Cu(HFA)₂ в тех же условиях — ~30%). При 280°C начинается диффузия меди в подложку.

Положительное влияние паров воды на скорость нанесения медных пленок при разложении паров (HFA)Cu(VTMS), по мнению авторов работы³⁰⁶, сводится к облегчению отщепления лиганда VTMS. Наблюдаемое ухудшение характеристик пленок меди при высоком парциальном давлении паров воды^{289, 306} происходит из-за побочной реакции воды с адсорбированным интермедиатом (HFA)Cu, приводящей к образованию примеси Cu₂O в пленках. При этом в экспериментах с меченной изотопом ¹⁸O водой показано, что в пленку внедряются именно атомы кислорода из молекул воды.³⁰⁶

Механизм разложения (HFA)Cu(VTMS) под действием пучка ионов с образованием пленок меди предложен в работе³⁸¹.

Механизм разложения других производных меди(I), таких как (HFA)Cu(1,5-COD), и комплексов (HFA)Cu с бут-2-ином на кремниевой подложке в ходе CVD-процесса (~210°C) полностью аналогичен рассмотренному выше

механизму^{375, 382} (в том числе и в присутствии паров воды³⁰⁶). Однако нет данных об отщеплении дополнительных лигандов (оснований Льюиса) от этих соединений непосредственно в паровой фазе.

Механизмы превращений, происходящих с тонкими медными пленками при их последующем отжиге,^{289, 309} пока не выяснены. Данные о влиянии отжига на характеристики пленок достаточно противоречивы. Например, сообщалось, что после отжига УЭС пленки существенно снижается,^{289, 383} незначительно уменьшается³⁰⁹ или остается без изменения.³⁸⁴ Это может быть связано с протеканием процессов, противоположно влияющих на УЭС: отжиг повышает кристалличность пленок и в то же время способствует их окислению и усиливает диффузию атомов меди в материал подложки.³⁸⁵

Механизм термического разложения паров тетрамера *трет*-бутилата меди(I) на подложке подробно изучен в работе³⁵⁹. Показано, что гомолитический процесс протекает с образованием промежуточных *трет*-бутильных радикалов и оксида меди(I); влиянием последнего можно объяснить присутствие кислорода в полученных пленках. В то же время при термическом разложении паров фосфинового комплекса *трет*-бутилоксида меди(I) образования Cu₂O не наблюдается и примесь кислорода в пленках не обнаруживается. Данные об условиях осаждения и значения УЭС медных пленок, полученных при разложении производных меди(I) представлены в табл. 5.

Таблица 5. Условия CVD-осаждения и свойства медных пленок, полученных из соединений меди(I).

Исходное МСС	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , Торр	Барьерный слой	Подложка	<i>T</i> _p , °C	Газ-носитель	УЭС, мкОм·см	Ссылки
(HFA)Cu(VCH)	45–55		TiN	Si	100–175	Ar	1.9–2.3	284
(HFA)Cu(VTMS)	—		TiN	Si	200–250		1.9–2.3	289
	—		TiN	Si	165–205	H ₂ O	1.8–2.06	300
	—		W, SiO ₂	CoSi ₂	160–300		—	291
	—		TiN	Si(100)	300	H ₂ O, H ₂	—	260, 308
	—		—	Si		H(HFA), VTMS	1.8	311
	—	0.5	Si ₃ N ₄	Si	220–250	VTMS, N ₂	1.82–1.86	309, 310
	—		W, TiN	Al	140		—	386
	—	0.12	TiN, TiW	SiO ₂	200	Ar/N ₂	3–10	387
	—		SiO ₂	Pt, SiO ₂		H ₂ O	> 20	305
	—		W	SiO ₂ , Si		H ₂ O	2.0–12.0	306, 388
	—		TiN	SiO ₂ , Si	< 200		2.0	290
	—		TiN	Si	150–200 ^a	N ₂	1.8	389
	—	0.12	—	Si	150–200 ^a		3.6	314
	—		—	Si	150–200 ^b		—	316
	—		TiN	Si	150–200 ^c	H ₂	—	206
	—		Si ₃ N ₄ , SiO ₂	—	150–200 ^b		3.7	317
	50	2	TiN	Si	100–300	Ar	—	379
	—		TiN, Ti	Si	180		2.35	296
	40	0.5	TiN, TiW	Si	170	He	2.0	302
	—		—	SiO ₂ , Pt	225		—	378
	—		—	Si	150–250	H ₂	—	390
	33	0.06	TiN, TiW	Si	130–180	H ₂	2.2–2.3	288
	70–80	—	TiN	Si	120–180		—	377
	—		TiN	SiO ₂	75–250		2.0	284
(HFA)Cu(ATMS)	40–45	—	TiN	Si(100)	60–170		1.7–1.9	321
	60–90	—	—	Si	275		2.0	322
(HFA)Cu(VDMOMS)	—	—	—	Si	195	H ₂ O	2.0	324
(HFA)Cu(VTEOS)	—	—	—	Si	195		2.0	324
	70–80	—	—	Si(100)	180–220	N ₂	2.0	325
(HFA)Cu(VTMOS)	60–65	—	TiN	Si	175–200	Ar	2.5	287
	—		TiN	Si	160–220		—	351
(HFA)Cu(1,5-COD)	62	0.07	—	Si	190–210		1.97 ± 0.10	330
	—		Ag	Si(111)	180–300		2.0–2.4	334, 375
	—	760	SiO ₂	Si, W	140	N ₂	1.7–3.5	335

Таблица 5 (окончание).

Исходное МСС	T , °C	P , Торр	Барьерный слой	Подложка	T_p , °C	Газ-носитель	УЭС, мкОм·см	Ссылки
(HFA)Cu(7-Bu ⁴ O-NBD)	—	—	—	Pt, SiO ₂	> 200		< 6	337
(HFA)Cu(CH ₃ C≡CCH ₃)	—	—	SiO ₂	Si	210		2.0	339
(Bu ⁴ O)Cu(PMe ₃)	—	—	Pt	SiO ₂	260–450		10–12 (1.8–2.2) ^e	361
(Cp)Cu(PMe ₃)	—	—	W, SiO ₂	Si ^d	150–220		2.0	367
—	—	—	—	Pt, SiO ₂	260		1.8–2.2 ^e	361
(Cp)Cu(PEt ₃)	—	—	W, SiO ₂	Si	150–220		2.0	363, 367
—	66	400	SiO ₂	Si(100)	280–550	H ₂	—	368
—	—	—	SiO ₂	Si	280–550 ^b		6.8	369
(Cp)Cu(PBu ₃)	—	—	W, SiO ₂	Si ^d	150–220		2.0	367
[CuN(SiMe ₃) ₂] ₄	180	0.2	—	Si	145	H ₂	—	362

^a Под действием пучка электронов 30–50 кэВ. ^b Под действием излучения аргонового лазера. ^c Под действием излучения криптонового лазера. ^d Использовали также и другие подложки. ^e После отжига пленок при 600 °C.

VI. Проблема селективного нанесения медных пленок

Селективность нанесения медных пленок CVD-методом с использованием паров производных меди(II) и меди(I) заслуживает отдельного обсуждения. Отметим небольшие обзоры^{391, 392} на эту тему.

Селективность нанесения заключается в обеспечении преимущественного роста медной пленки на поверхности определенного материала по отношению к поверхности другого материала. Важность этой проблемы обусловлена тем, что к настоящему времени не существует универсальных способов травления медных пленок, покрывающих всю поверхность образца, которые позволяли бы получать заданные контуры (формы) на поверхности, необходимые при создании микроэлектронных устройств.

Так, в работе³⁸⁸ предложен способ сухого травления меди путем последовательной обработки ее поверхности H₂O₂ (окисляющим медь до Cu₂O) и H(HFA) (переводящим Cu₂O в летучий β-дикетонат меди). Аналогичная идея реализована в работе³⁹³, авторы которой применяли пары H(HFA) в токе O₂. Однако, несмотря на достигнутую высокую скорость травления (~1000 нм·мин при 190 °C (см.³⁸⁸) и ~1500 нм·мин при 350 °C (см.³⁹³)), эти методики особого распространения не получили. То же относится и к другим известным методам травления, требующим сравнительно жестких условий, — с помощью SiCl₄ в токе N₂ ($T > 250$ °C),³⁹⁴ а также действием смеси хлора и паров PEt₃ в присутствии H(HFA) при 420–540 °C.³⁹⁵

1. Нанесение пленок меди в системе металл – диэлектрик

При нанесении пленок меди в системе металл–диэлектрик в качестве диэлектрика, как правило, используют SiO₂.

Рост медной пленки на поверхности подложки из диэлектрического материала обусловлен в первую очередь легкостью адсорбции на ней молекул летучих МСС и сопутствующих процессу веществ. Следующим после адсорбции этапом роста является нуклеация — образование первичных зерен растущей пленки в местах максимально эффективной адсорбции, где преимущественно и начинается разложение молекул МСС. Высказано предположение, что селективность процесса в целом определяется именно этой стадией.³⁸⁷

Следовательно, самое простое решение проблемы селективности может состоять в подавлении нуклеации,³⁹⁶ а также в создании условий, при которых адсорбция молекул МСС на поверхности диэлектрика подавляется, а на поверхности металла не подавляется. Но и здесь есть свои сложности. Главная из них связана с тем, что в зависимости от условий нанесения (температура, давление, газ-носитель) природа

адсорбции молекул МСС может быть как физической, так и химической.²⁰³ Поэтому универсальных рецептов подготовки поверхности SiO₂-подложки с целью минимизации адсорбции и достижения максимальной селективности, по-видимому, не существует: все зависит от конкретной CVD-технологии и используемого МСС.

Природа селективности при нанесении медных пленок из паров Cu(HFA)₂ на Ag/SiO₂-подложки подробно рассмотрена в работе³⁷⁶. Предположено, что селективность обеспечивается за счет различных путей протекания CVD-процесса: на поверхности серебра идет быстрое восстановление меди(II) до меди(I) с десорбцией лиганда HFA за счет перехода электронов с поверхности металла, а на поверхности диэлектрика SiO₂ молекулы исходного МСС адсорбируются в неизменном виде.

Частным случаем рассматриваемой схемы можно считать последовательный рост слоев самой пленки относительно подложки из диэлектрика. Так, при нанесении медных пленок разложением паров Cu(HFA)₂ в присутствии паров воды селективность роста пленок резко снижается по сравнению с «безводной» методикой.^{171, 205} В то же время присутствие паров воды стимулирует скорость роста. Чтобы сохранить это преимущество и в то же время не утратить селективность процесса, получение пленок ведут при достаточно высоких температурах подложки в отсутствие H₂ (газ-носитель — He, Ar).^{171, 190, 226} Если необходима высокая селективность процесса, используют другой вариант — подбирают материал подложки или барьерного слоя, на котором молекулы воды адсорбируются плохо.²⁰⁵

Анализ зависимости свойств растущей медной пленки, образующейся при разложении паров (HFA)Cu(VTMS), от толщины первичных слоев меди на SiO₂ показал,³⁹⁷ что при толщине медного слоя в 4 нм наблюдается самая высокая скорость нанесения меди, а при толщине 15 нм — самое низкое УЭС пленки. Селективность CVD-процесса с использованием этого МСС в системе Cu/SiO₂ при температурах ниже 200 °C зависит от газа-носителя и парциального давления паров МСС.³⁰⁴

В работе²²⁹ проведено сравнительное исследование влияния избыточного β-дикетона на скорость и селективность CVD-нанесения медных полосок при разложении паров Cu(HFA)₂ и (HFA)Cu(VTMS). Нанесение медных полосок проводили в присутствии паров воды на подложки из меди, на поверхность которых был предварительно напылен шаблон из SiO₂, при температуре подложки 390 °C. Оказалось, что оптимальный (быстрый и селективный) режим процесса получения медных полосок является двухстадийным. На первой стадии подложка обрабатывается парами H(HFA) в присутствии H₂, а затем в реактор подается Cu(HFA)₂, который восстанавливается на подложке в при-

сутствии H_2 . Однако присутствие свободного β -дикетона на стадии восстановления $Cu(HFA)_2$ ведет к потере селективности.

В случае использования в CVD-процессах паров $(HFA)Cu(VTMS)$ в качестве подложки также применяли медь с напыленным шаблоном из SiO_2 ; температура подложки составляла 160–180°C. Было показано, что в отличие от описанного выше эксперимента с использованием паров $Cu(HFA)_2$, присутствие $H(HFA)$ на стадии образования полоски ведет к повышению скорости заполнения канала в шаблоне, однако при этом практически полностью подавляется селективность процесса — четких краев полоски получить не удалось. По мнению авторов работы²²⁹, столь разное поведение соединений меди(I) и меди(II) в данном случае связано с различным механизмом их разложения. Оптимизация CVD-процесса нанесения пленок с использованием паров производных меди(I) и подобных шаблонов рассмотрена в работе³⁹⁸.

При получении медных полосок на тех же подложках Si/SiO_2 (шаблон) из паров $(HFA)Cu(VTMS)$ может быть достигнуто некоторое повышение селективности. Это связано с тем, что адсорбция молекул предшественника на SiO_2 , снижающая селективность, непосредственно связана с присутствием активных гидроксильных групп на поверхности подложки.^{386, 399} Поэтому, чтобы исключить снижение селективности, предложено³⁹⁹ проводить предварительную обработку поверхности SiO_2 парами диметилдихлорсилана. Это вещество устраняет активные OH-группы с поверхности SiO_2 , создавая тем самым неблагоприятные условия для адсорбции и роста пленки на этих участках. Тем не менее, поскольку в целом селективность в рассматриваемом процессе контролируется несколькими факторами (в частности, температурой подложки и давлением паров диметилдихлорсилана), получить воспроизводимые результаты бывает трудно.

Обеспечить селективное нанесение медных пленок можно также, используя для подложек термически выращенный SiO_2 .^{400, 401} В этом случае неблагоприятным фактором для селективного протекания процесса является его проведение в атмосфере H_2 (характерное для использования производных $Cu(II)$), что приводит к восстановлению поверхностного слоя SiO_2 и генерации OH-групп.⁴⁰²

Изучение нуклеации при разложении $(HFA)Cu(VTMS)$ на поверхности SiO_2 , «очищенной» от OH-групп, показало, что в этих условиях увеличение скорости потока исходного МСС практически не влияет на селективность;⁴⁰³ основным параметром для управления селективностью становится давление в реакторе.

Соединение $(HFA)Cu(1,5-COD)$ обладает определенной селективностью по отношению к материалу подложки: образование и рост пленок меди на поверхности таких диэлектриков, как SiO_2 и Si_3N_4 , происходит существенно труднее, чем на металлических подложках.³³⁴ Однако при достаточно высоких температурах ($> 200^\circ C$) данный эффект не проявляется.³³⁰

Очень высокая селективность при нанесении медных пленок в системе металл– SiO_2 достигается при использовании комплексов $(HFA)Cu(PMe_3)$ и $(HFA)Cu(PEt_3)$.³³¹

Неожиданно высокую селективность по отношению к SiO_2 при нанесении на Pt/SiO_2 -, Au/SiO_2 -, Al/SiO_2 - и W/SiO_2 -подложки проявили пиразолилборатные комплексы меди(I), используемые в качестве исходных МСС.³⁷² Однако на подложке из Pd/SiO_2 по отношению к SiO_2 данный эффект не наблюдался.

2. Использование подложек из полимерных материалов в CVD-процессах

Использование полимеров в качестве материалов для подложек в CVD-процессах имеет определенные преимущества.

Так, найдено, что хемосорбция молекул-предшественников и адгезия медных пленок к полиимидным подложкам гораздо ниже, чем в случае SiO_2 , что позволяет осуществлять высокоселективное нанесение.⁴⁰⁴ Особенно широкое распространение для получения медных пленок нашли CVD-процессы с использованием тефлона.

Тефлон применяют в качестве диэлектрического слоя, обладающего уникальными свойствами: высоким удельным сопротивлением и малой диэлектрической проницаемостью. В сочетании с низким УЭС медных пленок это дает весьма перспективную базу для создания высокоскоростных микроэлектронных устройств с малыми временами задержки передачи сигналов.⁴⁰⁵

Селективность в данном случае основана на двух процессах. При лазерном облучении поверхности тефлона происходит разрыв полимерных цепочек и одновременное образование связей между цепочками и насыщенными фторуглеводородами с короткими цепями в приповерхностном слое. Оба эти процесса ведут к резкому снижению адгезии меди на облученных участках подложки.⁴⁰⁶ Щелочное травление тефлона приводит к частичному дефторированию поверхностного слоя на глубину ≥ 300 нм и, как следствие, к образованию шероховатой поверхности, обогащенной атомами углерода, что способствует эффективной адгезии медных пленок.^{405, 407} Следовательно, комбинация облученных и протравленных участков на поверхности тефлона способна играть роль шаблона только за счет чисто механических свойств.

Основные принципы «тефлоновых технологий» сформулированы в работах^{408–410}. Процесс обычно включает три этапа: щелочное травление, создание рисунка с помощью излучения KrF -лазером и высокоселективное CVD-нанесение пленки (пленка меди остается только на протравленных участках). При этом в лучших экспериментах достигалась скорость нанесения до $1 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ и УЭС таких пленок составило $\sim 1.8 \text{ мКОм} \cdot \text{см}$.⁴¹⁰

VII. Заключение

До 1995 г. происходило в основном накопление экспериментального материала и сопутствующее ему развитие представлений о механизмах CVD-процессов нанесения тонких медных пленок с использованием летучих МСС. Впоследствии исследования в этой области перешли на качественно иной уровень.

В последние два-три года при некотором сокращении количества оригинальных статей резко возросло число получаемых патентов, касающихся как новых летучих МСС и способов синтеза уже применяемых соединений, так и непосредственно деталей CVD-процессов. Это относится и к исходным МСС — производным меди(I) и меди(II): в первых привлекает низкая температура испарения (сублимации) и разложения на подложке и высокая скорость нанесения пленок, во вторых — стабильность при хранении и сравнительно простой синтез.

Например, в качестве нового исходного летучего МСС запатентован 6-этил-2,2-диметилоктан-3,5-дионат меди(II).⁴¹¹ Получен ряд патентов на большое число соединений — потенциальных исходных МСС для CVD-процессов в ряду комплексов $Cu(HFA)$ с силилолефинами^{412–415} и силалкинами.⁴¹⁶ При анализе состава и свойств запатентованных соединений видно, что варьируя электронные эффекты заместителей у атома кремния и в дикетонатном фрагменте, можно добиться оптимального соотношения между устойчивостью вещества и его способностью разлагаться при низкой температуре.

Отметим несколько технологических патентов с использованием $(HFA)Cu(VTMS)$. Полностью запатентован двухстадийный CVD-процесс на основе этого МСС с дополнительным введением паров $H(HFA)$ ⁴¹⁷ и H_2O .⁴¹⁸

Вероятно, следует ожидать нарастания количества патентных разработок в данной области.

Другая тенденция, которую стоит отметить — быстрый прогресс в развитии технологий селективного нанесения пленок. Показательным, но не единственным достижением в этой области являются «тефлоновые технологии». В первом специализированном обзоре, посвященном этим технологиям,⁴¹⁹ обобщены полученные к тому времени данные. В настоящее время завершен ряд важных работ (см., например,^{420, 421}), позволяющих говорить о создании новых микроэлектронных устройств с помощью этих технологий.

Еще одной перспективной сферой применения CVD-технологий с использованием летучих соединений меди(II) и меди(I) является, на наш взгляд, получение медных пленок, легированных другими металлами, в рамках единого технологического процесса. Так, найдено, что легирование медных пленок атомами циркония является хорошей защитой от электромиграции при незначительном увеличении УЭС.⁴²² Добавление небольшого количества Pd(HFA)₂ к парам (HFA)Cu(VTMS) приводит к образованию медной пленки, содержащей ~0.5% Pd; такая пленка полностью устойчива к окислению на воздухе до 300°C (см.^{423, 424}). Известны попытки синтеза аналогичных пленок, легированных Co (см.^{425, 426}) и Sn (см.⁴²⁷). Дальнейшее развитие исследований в этом направлении вполне может привести к созданию новых материалов с уникальными свойствами.

Близкой к данному подходу по идеологии является разработка CVD-методов комплексного нанесения (в рамках одной и той же экспериментальной установки) буферного слоя на кремниевую подложку и медной пленки на этот слой. Первая работа в данном направлении позволила получить медные пленки с очень хорошими характеристиками (УЭС 1.8 мкОм·см) из паров (HFA)Cu(VTMS) на кремниевых подложках с напыленным непосредственно перед нанесением меди слоем TiN.³⁸⁹

Эта работа отражает, пожалуй, наиболее фундаментальную тенденцию в рассматриваемой области — переход от отдельных опытных исследований CVD-метода получения медных пленок с использованием конкретных исходных летучих соединений меди к созданию комплексных CVD-технологий с полной оптимизацией всех условий процесса вплоть до получения конечного изделия.

Яркими примерами такого подхода являются, например, работа⁴²⁸, в которой проведена полная оптимизация CVD-процесса на основе промышленно выпускаемого МСС товарной марки SupraSelect (фирма «Schumacher», Германия), исследование³⁹², в котором предложен технологический выход на резисты сверхвысокого разрешения, а также работа³⁹⁰, в которой предлагается серийное изготовление медных пленок по CVD-технологии с УЭС < 2.0 мкОм·см, скоростью нанесения > 200 нм·мин⁻¹, хорошей адгезией и селективностью, а также с обеспеченной воспроизводимостью свойств серийных пленок. Очевидно, что количество работ в этом направлении будет нарастать.

Кроме того, CVD-процессы получения медных пленок могут быть составной частью технологического производства более сложных систем. Недавно появилась разработка оптимального CVD-нанесения медных пленок как промежуточной стадии в производстве абсорбирующих слоев для солнечных батарей на основе CuInSe₂.⁴²⁹

Существенную помощь в развитии CVD-технологии нанесения медных пленок оказывает появившаяся в последние годы база данных по квантово-химическим расчетам. Например, с помощью этой базы на компьютере с использованием программы PHOENICS-CVD численно смоделирован процесс нанесения медных пленок из паров (HFA)Cu(VTMS) в токе аргона.⁴³⁰ При этом оказалось возможным расчетным путем провести оптимизацию как условий процесса, так и оборудования.

Наконец, завершая тему разработки и создания летучих производных меди(I) и меди(II), нельзя не сказать о предпринятых попытках перейти от частных поисков новых технологически перспективных веществ к созданию общей методологии синтеза исходных летучих МСС, основанной как на анализе кристаллических и молекулярных структур уже существующих МСС, так и на квантово-химических расчетах термодинамических параметров переходов кристалл–паровая фаза. Ведутся исследования по разработке соответствующих алгоритмов,^{431, 432} и не исключено, что такой подход имеет большие перспективы.

Литература

1. Т.М.Мakhviladze, М.Е.Сarychev, Y.V.Zhitnikov. *Труды ФТИАН*, **13**, 98 (1997)
2. Ф.д'Эрль, Р.Розенберг. В кн. *Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения. Т. 7.* (Под ред. Дж.Хасса, М.Х.Франкомба, Р.У.Гофмана). Мир, Москва, 1977. С. 284
3. S.Vaidya, D.B.Fraser, W.S.Lindenberger. *J. Appl. Phys.*, **51**, 4475 (1980)
4. A.A.Milgram. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 490 (1983)
5. R.A.Levy, L.C.Parrillo, L.J.Lecheler, R.V.Knoell. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 159 (1985)
6. J.D.McBrayer, R.M.Swanson, T.W.Sigmon. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1242 (1986)
7. T.Katagiri, E.Kondoh, N.Takeyasu, T.Nakano, H.Yamamoto, T.Ohta. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **32**, L1078 (1993)
8. E.Kondoh, Y.Kawano, N.Takeyasu, T.Ohta. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3494 (1994)
9. N.Awaya, T.Ohno, Y.Arita. *Oyo Butsuri*, **64**, 554 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 271556 (1995)
10. J.R.Childress, C.L.Chien. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 8089 (1991)
11. C.Dorner, M.Haidl, H.Hoffmann. *J. Appl. Phys.*, **74**, 5886 (1993)
12. A.Blondel, J.P.Meier, B.Doudin, J.P.Ansermet. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3019 (1994)
13. С.Т.Рощенко, И.Г.Шипкова, А.А.Козьма, В.И.Пинегин. *Физика металлов и металловедение*, **85**, 162 (1998)
14. C.Christides, S.Stavroyiannis, N.Boukos, A.Travlos, D.Niarchos. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3724 (1998)
15. Г.А.Разуваев, Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.А.Саламатин. *Металлоорганические соединения в электронике*. Наука, Москва, 1972
16. Б.Г.Грибов, Г.А.Домрачев, Б.В.Жук, Б.С.Каверин, Б.И.Козыркин, В.В.Мельников, О.Н.Суворова. *Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1981
17. Г.А.Домрачев, О.Н.Суворова, В.А.Варюхин. В кн. *Теоретическая и прикладная химия бета-дикетонатов металлов*. Наука, Москва, 1985. С. 228
18. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий*. (Под ред. Г.А.Разуваева). Наука, Москва, 1986
19. A.Sherman. *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics*. Noyes Pub., Park Ridge, 1987
20. I.P.Herman. *Chem. Rev.*, **89**, 1323 (1989)
21. G.B.Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, Boston, 1989
22. G.L.Criffin, A.W.Maverick. In *The Chemistry of Metal CVD*. (Eds T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith). VCH Verlag, Weinheim, 1994. P. 175
23. S.P.Murarka, S.W.Hymes. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **20**, 87 (1995)
24. *Thin Films Technology. Handbook*. (Eds E.R.Aicha, F.D.Barlow). McGraw-Hill, London, 1996
25. A.V.Gelatos, A.Jain, R.Marsh, C.J.Mogab. *MRS Bull.*, **19**, 49 (1994)
26. P.Doppelt, T.H.Baum. *MRS Bull.*, **19**, 41 (1994)
27. Г.А.Домрачев, О.Н.Суворова. *Успехи химии*, **49**, 1670 (1980)
28. N.Hayasaka. *Jpn. Technol. Rev., Sect. A*, **32**, 196 (1998)
29. J.S.Roberts. *Platinum Met. Rev.*, **36**, 12 (1992)

30. H.J.Boer. *Solid State Technol.*, **39**, 149 (1996)
31. S.Serghini-Monim, L.L.Coatsworth, P.R.Norton, R.J.Puddephatt. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3672 (1996)
32. D.I.Fotiadis, A.M.Kremer, D.R.McKenna, K.F.Jensen. *J. Cryst. Growth*, **85**, 154 (1987)
33. C.Houtman, D.B.Graves, K.F.Jensen. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 961 (1986)
34. K.F.Jensen, D.I.Fotiadis, T.J.Mountziaris. *J. Cryst. Growth*, **107**, 1 (1991)
35. Пат. 4839145 США; *РЖЭлектроника*, 12 Г 32П (1990)
36. N.-H. Kim. *Electronics*, **67**, 9 (1994)
37. P.M.Frijlink. *J. Cryst. Growth*, **93**, 207 (1988)
38. J. van Suchtelen, J.E.M.Hogenkamp, W.G.H.M.van Sark, L.J.Giling. *J. Cryst. Growth*, **93**, 201 (1988)
39. E.Woelk, H.Beneking. *J. Cryst. Growth*, **93**, 216 (1988)
40. B.Lecohier, J.-M.Philippos, H. van den Bergh. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **10**, 262 (1992)
41. Пат. 4948623 США; *РЖЭлектроника*, 7 Г 522П (1991)
42. Пат. 5019423 США; *РЖЭлектроника*, 10 Г 29П (1992)
43. Пат. 5186756 США; *РЖЭлектроника*, 7 Г 38П (1994)
44. Пат. 5316796 США; *РЖЭлектроника*, 8 Г 568П (1995)
45. N.Hayafuji, K.Mizuguchi, S.Jchi, T.Murotani. *J. Cryst. Growth*, **77**, 281 (1986)
46. G.S.Tompa, M.A.McKee, C.Beckham, P.A.Zawadzki, J.M.Colabella, R.D.Reinert, K.Capuder, R.A.Stall, P.E.Norris. *J. Cryst. Growth*, **93**, 220 (1988)
47. A.I.Gurary, A.G.Thompson, R.A.Stall, W.J.Kroll, N.E.Schumaker. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1637 (1995)
48. J.P.Stagg, J.Christer. *J. Cryst. Growth*, **120**, 98 (1992)
49. M.Shiratani, Y.Watanabe. *Oyo Butsuri*, **68**, 299 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 24575 (1999)
50. R.Kroger, M.Eizenberg, D.Cong, N.Yoshida, L.J.Chen, S.Ramaswami, D.Carl. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3248 (1999)
51. S.Riedel. *Microelectron. Eng.*, **50**, 533 (2000)
52. Y.Shacham-Diamand, S.Lopatin. *Electrochim. Acta*, **44**, 3639 (1999)
53. А.А.Арендаренко, А.Н.Павлов, Г.А.Чариков. *Электронная пром-сть*, **2**, 58 (1992)
54. M.Kondo, A. Kuramata, T.Fuji, C.Anayama, J.Okazaki, H.Sekiguchi, T.Tanahashi, S.Yamazaki. In *The 6th International Conference on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy. (Abstracts of Reports)*. Cambridge, 1992. P. 123
55. K.Matsumoto, K.Itoh, T.Tabuchi, R.Tsunoda. *J. Cryst. Growth*, **77**, 151 (1986)
56. Y.Monteil, R.Favre, A.Bekkaoui, P.Raffin, J.Bouix. *J. Cryst. Growth*, **93**, 270 (1988)
57. R.Carpio, J.Farkas, R.Jairath. *Thin Solid Films*, **266**, 238 (1995)
58. M.T.Wang, M.S.Tsai, C.Lin, W.T.Tseng, T.C.Chang, L.J.Chen, M.C.Cheng. *Thin Solid Films*, **308-309**, 518 (1997)
59. J.C.Lee, P.D.Moskowitz. *Sol. Cells*, **28**, 209 (1990)
60. N.Proust, C.Fresnais. *Rev. Tech. Thomson-CSF*, **23**, 619 (1991)
61. *Semicond. Int.*, **15**, L102 (1992); *РЖЭлектроника*, 6 Г 54 (1993)
62. A.E.Kaloyeros, X.Chen, T.Stark, K.Kumar, S.-C.Seo, G.G.Peterson, H.L.Frisch, B.Arkles, J.Sullivan. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 170 (1999)
63. R.Padiyath, J.Seth, S.V.Babu. L.J.Matienzo. *J. Appl. Phys.*, **73**, 2326 (1993)
64. H.Ono, T.Nakano, T.Ohta. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1511 (1994)
65. Y.Ezer, J.Harkonen, V.Sokolov, J.Saarihahti, J.Kaitila, P.Kuivalainen. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1331 (1998)
66. P.Madaksan. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1374 (1991)
67. J.-C.Chuang, S.-L.Tu, M.-C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4290 (1998)
68. M.T.Wang, Y.C.Lin, J.Y.Lee, C.C.Wang, M.C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4206 (1998)
69. M.T.Wang, L.J.Chen, M.-C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 728 (1999)
70. M.T.Wang, Y.C.Lin, C.C.Wang, M.-C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1583 (1999)
71. C.S.Choi, G.A.Ruggles, A.S.Shah, G.C.Xing, C.M.Osburn, J.D.Hunn. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3062 (1991)
72. S.-Q.Wang, S.Suthar, C.Hoefflich, B.J.Burrow. *J. Appl. Phys.*, **73**, 2301 (1993)
73. H.Krautz, C.H.Wenzel, K.Bornkessel, G.Blasek. *Phys. Status Solidi A*, **110**, K77 (1988)
74. J.O.Olowolafe, C.J.Mogab, R.B.Gregory, M.Kottke. *J. Appl. Phys.*, **72**, 4099 (1992)
75. E.Kalowa, J.S.Chen, J.S.Reid, P.J.Pokela, M.A.Nicolet. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1369 (1991)
76. T.Takewaki, H.Yamada, T.Shibata, T.Ohmi, T.Nitta. *Mater. Chem. Phys.*, **41**, 182 (1995)
77. K.Holloway, P.M.Fryer, C.Cabral, J.M.E.Harper, P.J.Bailey, K.H.Kelleher. *J. Appl. Phys.*, **71**, 5433 (1992)
78. X.Sun, E.Kolawa, J.S.Chen, J.S.Reid, M.A.Nicolet. *Thin Solid Films*, **236**, 347 (1993)
79. P.L.Pai, C.H.Ting. *IEEE Electron Device Lett.*, **10**, 423 (1989)
80. L.A.Clevenger, N.A.Bojarczuk, K.Holloway, J.M.E.Harper, C.Cabral, R.G.Schad, F.Cardone, L.Stolt. *J. Appl. Phys.*, **73**, 300 (1993)
81. M.T.Wang, Y.C.Lin, M.C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2538 (1998)
82. M.Takeyama, A.Noya, T.Sase, A.Ohta, K.Sasaki. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 674 (1996)
83. N.Awaya, H.Inokawa, E.Yamamoto, Y.Okazaki, M.Miyake, Y.Arita, T.Kobayashi. *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-43**, 1206 (1996)
84. D.-S.Yoon, H.-K.Baik, S.-M.Lee. *J. Appl. Phys.*, **83**, 1333 (1998)
85. D.-S.Yoon, H.-K.Baik, S.-M.Lee. *J. Appl. Phys.*, **83**, 8074 (1998)
86. C.I.M.A.Spee, J.P.A.M.Driessen, A.D.Kuypers. *J. Phys. IV*, **5**, C5-719 (1995)
87. Пат. 5192589 США; *РЖЭлектроника*, 8 Г 234П (1994)
88. J.-Y.Yun, M.-Y.Park, F.-W.Rhee. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1804 (1999)
89. S.C.Sun, M.H.Tsai. *Thin Solid Films*, **253**, 440 (1994)
90. L.H.Dubois, B.R.Zegarski, G.S.Girolami. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3600 (1992)
91. J.-Y.Yun, M.-Y.Park, S.-W.Rhee. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2453 (1998)
92. I.J.Raaijmakers. *Thin Solid Films*, **247**, 85 (1994)
93. K.Ishihara, K.Yamazaki, H.Hamada, K.Kamisako, Y.Tarui. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **29**, 2103 (1990)
94. M.H.Tsai, S.C.Sun, H.T.Chiu, C.E.Tsai, S.H.Chuang. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1128 (1995)
95. R.M.Charatan, M.E.Gross, D.J.Eaglesham. *J. Appl. Phys.*, **76**, 4377 (1994)
96. K.Ikeda, M.Maeda, Y.Arita. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **32**, 3085 (1993)
97. T.Wierzchon, J.R.Sobiecki. *J. Phys. IV*, **5**, C5-699 (1995)
98. G.C.Jun, S.L.Cho, K.B.Kim, H.K.Shin, D.H.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **37**, L30 (1998)
99. Б.Г.Грибов, Н.Н.Травкин, Г.М.Табрина, В.П.Румянцева, Б.А.Саламатин, Б.И.Козыркин, А.С.Пашинкин. *Докл. АН СССР*, **187**, 330 (1969)
100. Г.А.Разуваев, Г.А.Домрачев, В.Д.Зиновьев. *Докл. АН СССР*, **223**, 617 (1975)
101. Ю.А.Каплин, Л.С.Чернышева, Г.Н.Бортников, Э.В.Митрофанов. *Химия элементоорганических соединений. (Межвузовский сб.)*. Горьковск. гос. ун-т, Горький, 1987. С. 57
102. G.J.M.Dormans, G.J.B.M.Mukes, E.G.J.Staring. *J. Cryst. Growth*, **114**, 364 (1991)
103. Ю.А.Каплин, Л.С.Чернышева, Т.В.Гусева, С.Ф.Жильцов. *Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология*, **23**, 1121 (1980)
104. T.Maruyama. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **36**, L705 (1997)
105. A.R.Ivanova, G.Nuesca, X.Chen, C.Goldberg, A.E.Kaloyeros, B.Arkles, J.J.Sullivan. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2139 (1999)
106. A.Combes. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **105**, 868 (1887)
107. J.P.Fackler. *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 384 (1966)
108. J.P.Fackler, F.A.Cotton. *Inorg. Chem.*, **2**, 102 (1963)
109. R.W.Moshier, R.E.Sievers. *Gas Chromatography of Metal Chelates*. Pergamon Press, New York, 1965
110. R.L. van Hemert, L.B.Spendlove, R.E.Sievers. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1123 (1965)
111. *The Chemistry of Metal CVD*. (Eds T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith). VCH Verlag, Weinheim, 1994
112. Е.А.Мазуренко, А.И.Герасимчук, Ж.Н.Бублик. *Укр. хим. журн.*, **57**, 1011 (1991)

113. Е.А.Мазуренко, А.И.Герасимчук. *Укр. хим. журн.*, **59**, 526 (1993)
114. Е.И.Цыганова, Л.М.Дягилева. *Успехи химии*, **65**, 334 (1996)
115. А.Е.Kaloyeros, A.Feng, J.Garhart, K.C.Brooks, S.K.Ghosh, A.N.Saxena, F.Luehersch. *J. Electron. Mater.*, **19**, 271 (1990)
116. P.Martensson, J.-O.Carlsson. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2926 (1998)
117. J.Goswami, L.Raghunathan, A.Devi, S.A.Shivashankar, S.Chandrasekaran, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 573 (1996)
118. *Органические реакции. Т. 1.* (Под ред. Р.Адамс). Изд-во иностр. лит., Москва, 1948
119. R.L.Belford, A.E.Martell, M.Calvin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 11 (1956)
120. J.A.Bertrand, R.I.Kaplan. *Inorg. Chem.*, **5**, 489 (1966)
121. J.T.Adams, C.R.Hausser. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220 (1944)
122. Е.А.Шугам. *Докл. АН СССР*, **81**, 853 (1951)
123. G.N. La Mar. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1359 (1966)
124. F.A.Cotton, C.B.Harris, J.J.Wise. *Inorg. Chem.*, **6**, 909 (1967)
125. F.A.Cotton, J.J.Wise. *Inorg. Chem.*, **6**, 915 (1967)
126. С.В.Волков, Г.М.Ларин, В.Я.Зуб, Е.А.Мазуренко. *Координац. химия*, **9**, 26 (1983)
127. C.Duval, R.Freyman, J.Lecomte. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **106** (1952)
128. H.-J.Goetze, K.Bloss, H.Molketin. *Z. Phys. Chem.*, **73**, 314 (1970)
129. A.Kito, Y.Miyake. *Bull. Gov. Ind. Res. Inst. Osaka*, **25**, 123 (1974); *Chem. Abstr.*, **82**, 25392 (1975)
130. Д.Г.Батыр, Г.Н.Марченко, Х.Ш.Харитон, Н.С.Мицул, Г.П.Погонин, С.Ф.Борисов. В кн. *Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа*. (Под ред. А.В.Аблова). Редакционно-издательский отдел АН МССР, Кишинев, 1969. С. 24
131. A.Kito, M. Nakane, Y.Miyake. *Bunseki Kagaku*, **27**, 1 (1978); *Chem. Abstr.*, **89** 35891 (1978)
132. T.Ozawa. *Thermochim. Acta*, **174**, 185 (1991)
133. M.Beht, K.-H.Dahmen, F.Atamny, A.Baiker. *Fresenius J. Anal. Chem., Pt. 1*, **353**, 718 (1995)
134. N.Awaya, Y.Arita. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **30**, 1813 (1991)
135. Z.Yuan, G.Meng. *Huaxue Shiji*, **18**, 76 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 47592 (1996)
136. S.Patnaik, T.N.Guru Row, L.Raghunathan, A.Devi, J.Goswami, S.A.Shrivashankar, S.Chandrasekaran, W.T.Robinson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 891 (1996)
137. J.-Y.Kim, P.J.Reucroft, D.-K.Park. *Thin Solid Films*, **289**, 184 (1996)
138. Д.А.Григорьев, С.А.Кукушкин. *Журн. техн. физики*, **68**, 111 (1998)
139. А.Е.Turgambayeva, A.F.Bykov, I.K.Igumenov. *J. Phys. IV*, **5**, C5-221 (1995)
140. А.Е.Turgambayeva, A.F.Bykov, I.K.Igumenov. *Thermochim. Acta*, **256**, 443 (1995)
141. Е.И.Цыганова, Г.А.Мазуренко, В.Н.Дроботенко, Л.М.Дягилева, Ю.А.Александров. *Журн. общ. химии*, **62**, 499 (1992)
142. С.В.Волков, Л.И.Железнова, Е.А.Мазуренко. *Координац. химия*, **9**, 1338 (1983)
143. A.F.Bykov, P.P.Semyannikov, I.K.Igumenov. *J. Therm. Anal.*, **38**, 1463 (1992)
144. S.Haukka. *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 23 (1997)
145. K.Hanaoka, H.Ohnishi, H.Harima, K.Tachibana. *Physica C*, **190**, 145 (1991)
146. K.Hanaoka, H.Ohnishi, K.Tachibana. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **32**, 4774 (1993)
147. R.Sekine, M.Kawai, T.Hikita, T.Hanada. *Surf. Sci.*, **242**, 508 (1991)
148. R.Sekine, M.Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1466 (1990)
149. T.Hikita, R.Sekine, T.Hanada, M.Kawai. *Surf. Sci.*, **262**, L139 (1992)
150. H.Zama, T.Miyake, T.Hattori, S.Oda. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **31**, L588 (1992)
151. Y.Pauleau, A.F.Fasasi. *Chem. Mater.*, **3**, 45 (1991)
152. T.Maruyama, T.Shirai. *J. Mater. Sci.*, **30**, 5551 (1995)
153. Пат. 2881514 США; *Chem. Abstr.*, **53**, 12152d (1959)
154. D.Touneau, R.Pierrinard, H.Dallaporta, W.Marine. *J. Phys. IV*, **5**, C5-629 (1995)
155. H.Li, E.T.Eisenbrown, A.E.Kaloyeros. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **10**, 1337 (1992)
156. T.Gerfin, M.Beht, K.-H.Dahmen. *J. Phys. IV*, **3**, 345 (1993)
157. A.Dutta, J.Goswami, S.A.Shrivashankar. *Bull. Mater. Sci.*, **18**, 901 (1995)
158. T.Maruyama, Y.Ikuta. *J. Mater. Sci.*, **28**, 5540 (1993)
159. R.E.Sievers, B.W.Ponder, M.L.Morris, R.W.Moshier. *Inorg. Chem.*, **2**, 693 (1963)
160. И.А.Байдина, П.А.Стабников, И.К.Игуменов, С.А.Борисов. *Координац. химия*, **10**, 1699 (1984)
161. C.Oehr, H.Suhr. *Appl. Phys., A, Solids Surf.*, **45**, 151 (1988)
162. F.A.Swartz. *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.*, **12**, 692 (1926)
163. A.L.Henne, M.S.Newman, L.L.Quill, R.A.Stanifort. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1819 (1947)
164. J.C.Reid, M.Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2948 (1950)
165. J.P.Fackler, F.A.Cotton, D.W.Barnum. *Inorg. Chem.*, **2**, 97 (1963)
166. M.L.Morris, R.W.Moshier, R.E.Sievers. *Inorg. Chem.*, **2**, 411 (1963)
167. L.L.Funck, T.R.Ortolano. *Inorg. Chem.*, **7**, 567 (1968)
168. W.R.Walker, N.C.Li. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2255 (1965)
169. M.R.Kidd, R.S.Sager, W.H.Watson. *Inorg. Chem.*, **6**, 946 (1967)
170. Пат. 08245639 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 343578 (1996)
171. B.Lecohier, B.Calpini, J.-M.Philippoz, H. van den Bergh. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2022 (1992)
172. B.G.Schultz, E.M.Larsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3250 (1949)
173. R.N.Haszeldine, W.K.R.Musgrave, F.Smith, L.M.Turton. *J. Chem. Soc.*, 609 (1951)
174. J.D.Park, H.A.Brown, J.R.Lacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4753 (1953)
175. С.В.Волков, В.Я.Зуб, Е.А.Мазуренко, Г.М.Ларин. *Координац. химия*, **8**, 1333 (1982)
176. E.W.Berg, F.R.Hartlage. *Anal. Chim. Acta*, **34**, 46 (1966)
177. E.W.Berg, N.M.Herrera. *Anal. Chim. Acta*, **60**, 117 (1972)
178. A.Kito, M. Nakane, Y.Miyake. *Bunseki Kagaku*, **27**, 7 (1978); *Chem. Abstr.*, **89**, 52744 (1978)
179. W.R.Wolf, R.E.Sievers, G.H.Brown. *Inorg. Chem.*, **11**, 1995 (1972)
180. D.Temple, A.Reisman. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3525 (1989)
181. C.R.Moylan, T.H.Baum, C.R.Jones. *Appl. Phys. A*, **40**, 1 (1986)
182. A.E.Kaloyeros, A.N.Saxena, K.Brooks, S.Ghosh, E.Einsensbrawn. *MRS Symp. Proc.*, **181**, 79 (1990)
183. B.S.Richards, S.L.Cook, D.L.Pinch, G.W.Andrews. *J. Phys. IV*, **5**, C5-407 (1995)
184. П.А.Стабников, И.А.Байдина, К.В.Краденов, С.А.Громилов, И.К.Игуменов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (5), 21 (1989)
185. И.А.Байдина, П.А.Стабников. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, (3), 29 (1990)
186. И.А.Байдина, С.А.Громилов. *Журн. структур. химии*, **32**, 96 (1991)
187. С.А.Громилов, И.А.Байдина. *Журн. структур. химии*, **38**, 814 (1997)
188. D.N.Armitage, N.I.Dunhill, R.H.West, J.O.Williams. *J. Cryst. Growth*, **108**, 683 (1991)
189. M.B.Naik, W.N.Gill, R.H.Wentorf, R.R.Reeves. *Thin Solid Films*, **262**, 60 (1995)
190. B.Lecohier, B.Calpini, J.-M.Philippoz, H. van den Bergh, D.Laub, P.A.Buffat. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 789 (1993)
191. D.-H.Kim, R.H.Wentorf, W.N.Gill. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3267 (1993)
192. N.S.Borgharkar, G.L.Griffin. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 347 (1998)
193. S.K.Lakshmanan, W.N.Gill. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 694 (1998)
194. W.G.Lai, Y.Xie, W.C.Griffin. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3499 (1991)
195. J.H.Horton, J.G.Shapter, T.Cheng, W.N.Lennard, P.R.Norton. *Surf. Sci.*, **375**, 171 (1997)
196. C.-H.Jun, Y.-T.Kim, J.-T.Baek, H.-J.Hoo, D.-W.Park, B.-J.Choi, D.-R.Kim. *Hanguk Chaelyo Hakhoechi*, **5**, 657 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 216395 (1995)
197. K.Hanaoka, K.Tachibana, H.Ohnishi. *Thin Solid Films*, **262**, 209 (1995)
198. J.Wang, R.B.Little, W.G.Lai, G.L.Griffin. *Thin Solid Films*, **262**, 31 (1995)
199. V.M.Donnolly, M.E.Gross. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 66 (1993)
200. G.M.Nuesca, J.A.Kelber. *Thin Solid Films*, **262**, 224 (1995)
201. G.S.Girolami, P.M.Jeffries, L.H.Dubois. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1015 (1993)
202. J.E.Parmeter. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11530 (1993)
203. J.Farkas, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6753 (1994)

204. J.C.Kenvin, M.G.White, M.B.Mitchel. *Langmuir*, **7**, 1198 (1991)
205. N.Awaya, Y.Arita. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **32**, 3915 (1993)
206. C.M.Chiang, T.M.Miller, L.H.Dubois. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11781 (1993)
207. J.-Y.Kim, H.A.Marzouk, P.J.Reucroft, C.C.Eloi, J.D.Robertson. *J. Appl. Phys.*, **78**, 245 (1995)
208. B.Zheng, C.Goldberg, E.T.Eisenbrown, J.Lin, A.E.Kaloyeros, P.J.Toscano, S.P.Murarka, J.F.Loan, J.Sullivan. *Mater. Chem. Phys.*, **41**, 173 (1995)
209. J.Pinkas, J.C.Huffman, D.V.Baxter, M.H.Chisholm, K.G.Caulton. *Chem. Mater.*, **7**, 1589 (1995)
210. J.-Y.Kim, Y.-K.Lee, H.-S.Park, J.-W.Park, D.-K.Park, J.H.Joo, W.H.Lee, Y.-K.Ko, P.J.Reucroft, B.R.Cho. *Thin Solid Films*, **330**, 190 (1998)
211. N.S.Borgharkar, G.L.Griffin, H.Fan, A.W.Maverick. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1041 (1999)
212. N.S.Borgharkar, G.L.Griffin, A.James, A.W.Maverick. *Thin Solid Films*, **320**, 86 (1998)
213. A.E.Kaloyeros, B.Zheng, I.Lou, J.Lou, J.W.Hellgeth. *Thin Solid Films*, **262**, 20 (1995)
214. D.J.Ehrlich, J.Y.Tsao. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 969 (1983)
215. B.Zheng, G.Braechelmann, K.Kujawski, I.Lou, S.Lane, A.E.Kaloyeros. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3896 (1995)
216. W.W.Lee, P.S.Locke. *Thin Solid Films*, **262**, 39 (1995)
217. E.T.Eisenbrown, B.Zheng, C.P.Dundon, P.J.Ding, A.E.Kaloyeros. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3126 (1992)
218. D.M.Mao, K.Z.Jin, Q.Z.Qin. *J. Appl. Phys.*, **71**, 6111 (1992)
219. Пат. 3356527 США; *Chem. Abstr.*, **68** P32703 (1968)
220. D.-H.Kim, R.H.Wentorf, W.N.Gill. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3273 (1993)
221. D.-H.Kim, R.H.Wentorf, W.N.Gill. *MRS Symp. Proc.*, **260**, 107 (1992)
222. D.-H.Kim, R.H.Wentorf, W.N.Gill. *J. Appl. Phys.*, **74**, 5164 (1993)
223. D.-H.Kim, R.H.Wentorf, W.N.Gill. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 153 (1994)
224. N.Awaya, Y.Arita. *J. Electron. Mater.*, **21**, 959 (1992)
225. B.Lecohier, J.-M.Philippoz, B.Calpini, T.Stumm, H. van den Bergh. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3114 (1992)
226. B.Lecohier, J.-M.Philippoz, B.Calpini, T.H.Stumm, H. van den Bergh. *J. Phys. IV*, **1**, C2-279 (1991)
227. Л.И.Железнова, С.В.Волков, Е.А.Мазуренко, Н.В.Герасименко. *Укр. хим. журн.*, **55**, 122 (1989)
228. Пат. 5376409 США; *Chem. Abstr.*, **123** 45716 (1995)
229. N.Awaya, K.Ohno, Y.Arita. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3173 (1995)
230. H.D.Hafney, R.L.Lintvedt. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1623 (1971)
231. X.Yang, Ch.Kutal. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6038 (1983)
232. E.E.Marinero, C.R.Jones. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1608 (1985)
233. D.S.Talaga, J.I.Zink. *Inorg. Chem.*, **35**, 5050 (1996)
234. F.A.Hoyle, R.J.Wilson, T.H.Baum. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 2452 (1986)
235. R.J.Wilson, F.A.Hoyle. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2184 (1985)
236. F.A.Hoyle, C.R.Jones, T.Baum, C.Pico C.A.Kovac. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 204 (1985)
237. G.Auvert. *Appl. Surf. Sci.*, **43**, 47 (1989)
238. F.A.Hoyle. *Appl. Phys. A*, **41**, 315 (1986)
239. N.S.Gluck, Z.Ying, C.E.Bartosch, W.Ho. *J. Chem. Phys.*, **86**, 4957 (1987)
240. B.Markwalder, M.Vidmer, D.Braichotte, H. van den Bergh. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2470 (1989)
241. Y.D.Chen, A. Reisman, I.Turlik, D.Temple. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3911 (1995)
242. C.R.Jones, F.A.Hoyle, C.A.Kovac, T.H.Baum. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 97 (1985)
243. M.Shiratani, H.Kawasaki, T.Fukuzawa, T.Kinoshita, Y.Watanabe. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **29**, 2754 (1996)
244. B.Zheng, E.T.Eisenbrown, J.Liu, A.E.Kaloyeros. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2175 (1992)
245. S.I.Trojanov, O.Yu.Gorbenko, A.A.Bosak. *Polyhedron*, **16**, 1595 (1997)
246. O.Yu.Gorbenko, S.I.Trojanov, A.Meetsma, A.A.Bosak. *Polyhedron*, **16**, 1999 (1997)
247. J.Pinkas, J.C.Huffman, J.C.Bollinger, W.E.Streib, D.V.Baxter, M.H.Chisholm, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **36**, 2930 (1997)
248. Е.А.Мазуренко, О.А.Посильский, В.Я.Зуб, А.И.Герасимчук. *Укр. хим. журн.*, **58**, 16 (1992)
249. S.M.Fine, J.A.T.Norman, B.A.Muratore, R.L.Iampietro. *MRS Symp. Proc.*, **204**, 415 (1991)
250. S.Hwang, H.Choi, I.Shim. *Chem. Mater.*, **8**, 981 (1996)
251. G.J.Choi, Y.S.Cho. *Mater. Lett.*, **32**, 185 (1997)
252. G.Ramaswami, A.K.Raychaudhuri, J.Goswami, S.A.Shivashankar. *J. Appl. Phys.*, **82**, 3797 (1997)
253. J.Goswami, S.A.Shivashankar, G.Anathakrishna. *Thin Solid Films*, **305**, 52 (1997)
254. A.Devi, J.Goswami, R.Lakshmi, S.A.Shivashankar, S.Chandrasekaran. *J. Mater. Res.*, **13**, 687 (1998)
255. A.Devi, S.A.Shivashankar. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 367 (1998)
256. S.T.Hwang, I.Shim, K.O.Lee, K.S.Kim, J.H.Kim, G.J.Choi, Y.S.Cho, H.S.Choi. *J. Mater. Res.*, **11**, 1051 (1996)
257. R.Hoffman, B.Lecohier, S.Goldoni, H. van den Bergh. *Appl. Surf. Sci.*, **43**, 54 (1989)
258. B.Lecohier, H. van den Bergh. *Appl. Surf. Sci.*, **43**, 61 (1989)
259. M.-J.Mouche, J.-L.Mermet, C.Mathon, R.Cimard. *Adv. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1995)
260. M.-J.Mouche, J.-L.Mermet, M.Romand, M.Charbonnier. *Thin Solid Films*, **262**, 1 (1995)
261. S.A.Krupoder, V.S.Danilovich, A.O.Miller, G.G.Furin. *J. Fluorine Chem.*, **73**, 13 (1995)
262. J.J.Jarvis, R.Pearce, M.F.Lappert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 999 (1977)
263. A.Miyashita, A.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1102 (1977)
264. J.V.Singh, B.P.Baranval, R.C.Mehrotra. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **477**, 235 (1981)
265. M.E.Gross. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2422 (1991)
266. H.S.Horowitz, S.J.McLain, A.W.Sleight, J.D.Drulliner, P.L.Gai, M.J. van Kavelaar, J.L.Wagner. *Science*, **243**, 66 (1989)
267. S.C.Goel, K.S.Kramer, M.Y.Chiang, W.E.Buhro. *Polyhedron*, **9**, 611 (1990)
268. P.M.Jeffries, S.R.Wilson, G.S.Girolami. *Inorg. Chem.*, **31**, 4503 (1992)
269. M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Polyhedron*, **14**, 699 (1995)
270. G.D.Kuznetsov, A.A.Badad-Zakhryapin, F.Giod. *Prot. Met.*, **8**, 565 (1972)
271. J.Gillardeau, R.Hasson, J.Oudar. *J. Cryst. Growth*, **2**, 149 (1968)
272. C.Lampe-Onnerud. *J. Cryst. Growth*, **121**, 223 (1992)
273. R.Madar. *J. Microelectron. Eng.*, **19**, 571 (1992)
274. A.Moller, R.Kall, V.Till, G.Wortberg, G.Adomeit. *J. Cryst. Growth*, **174**, 837 (1994)
275. R.Nast, R.Mohr, C.Schultze. *Chem. Ber.*, **96**, 2127 (1963)
276. H.Lang, K.Kohler, M.Buchner. *Chem. Ber.*, **128**, 525 (1995)
277. M.Charton. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 119 (1981)
278. K.M.Chi, H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, E.N.Duesler. *Inorg. Chem.*, **30**, 4293 (1991)
279. H.K.Shin, K.M.Chi, J.Farkas, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, E.N.Duesler. *Inorg. Chem.*, **31**, 424 (1992)
280. K.M.Chi, H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, E.N.Duesler. *Polyhedron*, **10**, 2293 (1991)
281. T.H.Baum, C.E.Larson, G.May. *J. Organomet. Chem.*, **425**, 189 (1992)
282. G.Doyle, K.A.Eriksen, D. van Engen. *Organometallics*, **4**, 830 (1985)
283. Пат. 5085731 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 266288 (1992)
284. S.-W.Kang, M.-Y.Park, S.-W.Rhee. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 22 (1999)
285. J.A.T.Norman, B.A.Muratore, P.N.Dyer, D.A.Roberts, A.K.Hochberg. *J. Phys. IV*, **1**, C2-273 (1991)
286. M.Widmer, H. van den Bergh. *J. Appl. Phys.*, **77**, 5464 (1995)
287. E.S.Choi, S.K.Park, H.K.Shin, H.H.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1017 (1996)
288. M.B.Naik, S.K.Lakshmanan, R.H.Wentorf, R.R.Reeves, W.N.Gill. *J. Cryst. Growth*, **193**, 133 (1998)
289. A.V.Gelatos, R.Marsh, M.Kottke, C.J.Mogab. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2842 (1993)
290. W.-J.Lee, J.S.Min, S.-K.Rha, S.-S.Chun, C.O.Park. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **7**, 111 (1996)
291. J.-C.Chiou, Y.-J.Chen, M.-C.Chen. *J. Electron. Mater.*, **23**, 383 (1994)

292. K.V.Guinn, V.M.Donnelly, M.E.Gross, F.A.Baiocchi, I.Petrov, J.E.Greene. *Surf. Sci.*, **295**, 219 (1993)
293. K.V.Guinn, V.M.Donnelly, M.E.Gross, F.A.Baiocchi, I.Petrov, J.E.Greene. *MRS Symp. Proc.*, **282**, 379 (1993)
294. C.-H.Jun, Y.-T.Kim, J.-T.Back, H.-J.Yoo, J.Hyung, D.-R.Kim. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 3214 (1996)
295. D.H.Kim, Y.J.Lee, C.O.Park, J.W.Park, J.J.Kim. *Chem. Eng. Commun.*, **152–153**, 307 (1996)
296. S.-K.Rha, W.-J.Lee, S.-Y.Lee, D.-W.Kim, C.-O.Park. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **8**, 217 (1997)
297. J.Rober, C.Kaufmann, T.Gessner. *Appl. Surf. Sci.*, **91**, 134 (1995)
298. D.E.Boss, S.Sambasnan, D.Torok, S.Meren. *Proc. Electrochem. Soc.*, **96**, 564 (1996)
299. P.-J.Lin, M.-C.Chen. *J. Electron. Mater.*, **28**, 567 (1999)
300. G.Braeckelmann, D.Manger, A.Burke, G.G.Peterson, A.E.Kaloyeros, C.Reidsema, T.R.Omstead, J.F.Loan, J.J.Sullivan. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 1828 (1996)
301. A.Jain, K.-M.Chi, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1434 (1993)
302. S.-Y.Lee, S.-K.Rha, W.-J.Lee, D.-W.Kim, J.-C.Huang, C.-O.Park. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **36**, 5249 (1997)
303. W.-J.Lee, S.-K.Rha, S.-Y.Lee, D.-W.Kim, C.-O.Park. *Thin Solid Films*, **305**, 254 (1997)
304. N.Awaya, Y.Arita. *Thin Solid Films*, **262**, 12 (1995)
305. T.H.Stumm, H.van den Bergh. *Mater. Sci. Eng. B*, **23**, 48 (1994)
306. A.Jain, T.T.Kodas, T.S.Corbitt, M.J.Hampden-Smith. *Chem. Mater.*, **8**, 1119 (1996)
307. J.-L.Mermet, M.-J.Mouche, F.Pires, E.Richard, J.Torres, J.Palleau, F.Brand. *J. Phys. IV*, **5**, C5-517 (1995)
308. M.-J.Mouche, J.-L.Mermet, F.Pires, E.Richard, J.Torres, J.Palleau, F.Brand. *Appl. Surf. Sci.*, **91**, 129 (1995)
309. J.E.Parmeter, G.A.Petersen, P.M.Smith, C.A.Arblett, J.S.Reid, J.A.T.Norman, A.K.Hochberg, D.A.Roberts, T.R.Omstead. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 130 (1995)
310. G.A.Petersen, J.E.Parmeter, P.M.Smith, C.A.Arblett, M.F.Gonsales, P.M.Smith, T.R.Omstead. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 939 (1995)
311. J.A.T.Norman, D.A.Roberts, A.K.Hochberg, P.Smith, G.A.Petersen, J.E.Parmeter, C.A.Arblett. *Thin Solid Films*, **262**, 46 (1995)
312. W.-J.Lee, S.-K.Rha, S.-Y.Lee, D.-W.Kim, S.-S.Chun, C.-O.Park. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **427**, 207 (1996)
313. W.-J.Lee, S.-K.Rha, S.-Y.Lee, C.-O.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **14**, 683 (1997)
314. Y.Ochiai, J.Fujita, S.Matsui. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3887 (1996)
315. S.Mezhenny, I.Lyubnitsky, W.J.Choyke, J.T.Yates. *J. Appl. Phys.*, **85**, 3368 (1999)
316. J.Han, K.F.Jensen. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2240 (1994)
317. H.Moilanen, J.Remes, S.Leppavuori. *Phys. Scr.*, **T69**, 237 (1997)
318. D.Bollmann, R.Merkel, A.Klumpp. *Microelectron. Eng.*, **37/38**, 105 (1997)
319. A.Burke, G.Braeckelmann, D.Manger, E.Eisenbraun, A.E.Kaloyeros, J.P.McVittie, J.Han, D.Bang, J.F.Loan, J.J.Sullivan. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4651 (1997)
320. D.Popovici, K.Piyakis, E.Sacher, M.Meunier. *MRS Symp. Proc.*, **397**, 643 (1996)
321. M.-Y.Park, J.-H.Son, S.-W.Rhee. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 32 (1998)
322. J.-H.Son, M.-Y.Park, S.-W.Rhee. *Thin Solid Films*, **335**, 229 (1998)
323. M.-Y.Park, J.-H.Son, S.-W.Kang, S.-W.Rhee. *J. Mater. Res.*, **14**, 975 (1999)
324. Y.Senzaki, M.Kobayashi, L.J.Charneski, T.Nguyen. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L154 (1997)
325. Y.Senzaki. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 362 (1998)
326. M.-Y.Park, S.-W.Rhee. *Hanguk Chaelyo Hakhoechi*, **8**, 345 (1998); *Chem. Abstr.*, **129** 61106 (1998)
327. F.A.Cotton, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5114 (1970)
328. T.Kruck, C.Terfloth. *Chem. Ber.*, **126**, 1109 (1993)
329. D.Blessman, A.Graefe, R.Heinen, F.Jansen, T.Kruck, C.Terfloth. *Mater. Sci. Eng. B*, **17**, 104 (1993)
330. S.K.Reynolds, C.J.Smart, E.F.Baran, T.H.Baum, C.E.Larson, P.J.Brock. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2332 (1991)
331. H.K.Shin, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, M.F.Paffett, J.D.Farr. *Chem. Mater.*, **4**, 788 (1992)
332. A.Jain, K.M.Chi, J.Farkas, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, M.F.Paffett, J.D.Farr. *J. Mater. Res.*, **7**, 261 (1992)
333. R.Kumar, F.R.Fronezek, A.W.Maverick, W.G.Lai, G.L.Griffin. *Chem. Mater.*, **4**, 577 (1992)
334. S.L.Cohen, M.Liehr, S.Kasi. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 863 (1992)
335. C.Roger, T.S.Corbitt, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1021 (1994)
336. R.Kumar, A.W.Maverick. *Chem. Mater.*, **5**, 251 (1993)
337. K.-M.Chi, H.-C.Hou, P.-T.Hung, S.-M.Peng, G.-H.Lee. *Organometallics*, **14**, 2641 (1995)
338. P.R.Story, S.R.Fahrenholtz. In *Organometallic Syntheses. Collect., Vol. 5*. (Eds J.J.Eisch, R.B.King). Wiley, New York, 1973. P. 151
339. A.Jain, K.M.Chi, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith, J.D.Farr, M.F.Paffett. *Chem. Mater.*, **3**, 995 (1991)
340. T.H.Baum, C.E.Larson. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 154 (1993)
341. T.H.Baum, C.E.Larson. *Chem. Mater.*, **4**, 365 (1992)
342. P.Doppelt, T.H.Baum. *J. Organomet. Chem.*, **517**, 53 (1996)
343. Пат. 5187300 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 83398 (1993)
344. D.M.Hoffmann, R.Hoffmann, C.R.Fizel. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3858 (1992)
345. D.L.Reger, M.Huff. *Organometallics*, **11**, 69 (1992)
346. A.Jain, J.Farkas, T.T.Kodas, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2662 (1992)
347. G.Schmidt, U.Behrens. *J. Organomet. Chem.*, **503**, 101 (1995)
348. R.Nast, W.-H.Lepel. *Chem. Ber.*, **102**, 3224 (1969)
349. H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, E.N.Duesler, J.D.Farr, M.F.Paffett. *MRS Symp. Proc.*, **187**, 193 (1990)
350. H.K.Shin, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, J.D.Farr, M.F.Paffett. *MRS Symp. Proc.*, **204**, 421 (1991)
351. H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, E.N.Duesler, T.T.Kodas. *Polyhedron*, **10**, 645 (1991)
352. H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, E.N.Duesler, T.T.Kodas. *Can. J. Chem.*, **70**, 2954 (1992)
353. X.Li, G.M.Bancroft, R.J.Puddephatt, Z.Yuan, K.H.Tan. *Inorg. Chem.*, **35**, 5040 (1996)
354. H.K.Shin, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, J.D.Farr, M.F.Paffett. *Adv. Mater.*, **3**, 246 (1991)
355. H.K.Shin, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, A.L.Rheingold. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 217 (1992)
356. A.Jain, H.K.Shin, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, J.Farkas, M.F.Paffett. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, **1596**, 23 (1991)
357. H.S.Choi, S.T.Hwang. *Chem. Mater.*, **10**, 2326 (1998)
358. P.M.Jeffries, G.S.Girolami. *Chem. Mater.*, **1**, 8 (1989)
359. L.H.Dubois, G.S.Girolami. *Chem. Mater.*, **4**, 1169 (1992)
360. T.H.Lemmen, G.V.Goeden, J.C.Huffman, R.L.Geerts, K.G.Caulton. *Inorg. Chem.*, **29**, 3680 (1990)
361. M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, M.Paffett, J.D.Farr, H.K.Shin. *Chem. Mater.*, **2**, 636 (1990)
362. A.M.James, R.K.Laxman, F.R.Fronezek, A.W.Maverick. *Inorg. Chem.*, **37**, 3785 (1991)
363. D.B.Beach, W.F.Kane, F.K.Legoues, C.J.Knors. *Adv. Metal. Microelectron.*, **81**, 73 (1990)
364. X.Zilling, M.J.Strouse, D.K.Shuh, C.B.Knobler, H.D.Kaesh, R.F.Hicks, W.R.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8779 (1989)
365. K.Hara, T.Kojima, H.Kukimoto. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **26**, L1107 (1987)
366. Пат. 10287688 США; *Chem. Abstr.*, **129**, 337959 (1998)
367. D.B.Beach, F.K.Legoues, C.K.Hu. *Chem. Mater.*, **2**, 216 (1990)
368. S.Chichibu, N.Yoshida, H.Higuchi, S.Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **31**, L1778 (1992)
369. C.G.Dupuy, D.B.Beach, J.E.Hurst, J.M.Jasinski. *Chem. Mater.*, **1**, 16 (1989)
370. T.Saegusa, Y.Ito, S.Tomita. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5656 (1971)
371. A.Graefe, R.Heinen, F.Klein, T.Kruck, M.Sherer, M.Schober. *Appl. Surf. Sci.*, **91**, 187 (1995)
372. E.-C.Plappert, T.Stumm, H.van den Bergh, R.Hauert, K.-H.Dahmen. *Chem. Vap. Deposition*, **3**, 37 (1997)
373. C.M.Chiang, L.H.Dubois. *MRS Symp. Proc.*, **282**, 341 (1993)
374. L.H.Dubois, B.R.Zegarski. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3295 (1992)
375. S.L.Cohen, M.S.Liehr, S.Casi. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 50 (1992)
376. S.L.Cohen, M.S.Liehr, S.Casi. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1585 (1992)
377. Y.K.Chae, Y.Shimogaki, H.Komiyama. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4226 (1998)

378. L.-S.Hong, M.-Z.Lin. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **36**, L711 (1997)
379. H.-Y.Yoen, Y.-B.Park, S.-W.Rhee. *J. Mater. Electron.*, **8**, 189 (1997)
380. S.S.Yoon, S.W.Kang, S.-S.Chun. *MRS Symp. Proc.*, **391**, 315 (1995)
381. T.P.Chiang, H.H.Sawin, C.V.Thompson. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 3104 (1997)
382. J.Farkas, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6763 (1994)
383. A.F.Burnett, J.M.Cech. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 2970 (1993)
384. B.C.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3018 (1990)
385. C.-H.Jun, Y.-T.Kim, J.-T.Back, D.-R.Kim. *Hanguk Chaelyo Hakhoechi*, **6**, 1233 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 257153 (1996)
386. J.B.Webb, D.Northcott, I.Emesh. *Thin Solid Films*, **270**, 483 (1995)
387. J.-C.Chiou, J.-C.Juang, M.-C.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 177 (1995)
388. A.Jain, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, **2335**, 52 (1994)
389. K.Numajiri, T.Goya, R.Tobe, O.Okada, N.Hosokawa, C.Mu, N.Cox, C.Scott, J.Yu. *Appl. Surf. Sci.*, **100/101**, 541 (1996)
390. T.Nguyen, L.J.Charneski, S.T.Hsu. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2829 (1997)
391. A.E.Kaloyeros, M.A.Fury. *MRS Bull.*, **18**, 22 (1993)
392. P.Doppelt. *Coord. Chem. Rev., Pt. 2*, **178–180**, 1785 (1998)
393. R.Steger, R.Masel. *Thin Solid Films*, **342**, 221 (1999)
394. K.Ohno, M.Sato, Y.Arita. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **28**, L1070 (1989)
395. J.Farkas, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, L.H.Dubois. *Mater. Sci. Eng. B*, **17**, 93 (1993)
396. Y.-S.Kim, D.-J.Kim, S.-K.Kwak, E.-K.Kim, S.-K.Min, D.-G.Jung. *J. Appl. Phys., Pt. 2*, **37**, L462 (1998)
397. J.-M.Park, S.Kim, D.-J.Choi, D.-H.Ko. *Yoop Hakhoechi*, **35**, 827 (1998); *Chem. Abstr.*, **130** 99269 (1998)
398. J.A.T.Norman, B.A.Muratore, P.N.Dyer, D.A.Roberts, A.K.Hochberg, L.H.Dubois. *Mater. Sci. Eng. B*, **17**, 87 (1993)
399. A.Jain, T.T.Kodas, R.Jairath, M.J.Hampden-Smith. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 2107 (1993)
400. J.A.T.Norman, D.A.Roberts, A.K.Hochberg. *MRS Symp. Proc.*, **282**, 347 (1993)
401. J.A.T.Norman, D.A.Roberts, A.K.Hochberg. *Proc. Electrochem. Soc.*, **93-2**, 221 (1993)
402. K.Hanaoka, H.Ohnishi, K.Tachibana. *J. Appl. Phys., Pt. 1*, **34**, 2430 (1995)
403. G.Friese, A.Abdul-Hak, B.Schwierzi, U.Hohne. *Microelectron. Eng.*, **37/38**, 157 (1997)
404. Y.D.Chen, A.Reisman, I.Turlik, D.Tample. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3903 (1995)
405. D.Popovici, G.Cheremuzkin, M.Meunier, E.Sacher. *Appl. Surf. Sci.*, **126**, 198 (1998)
406. R.R.Rye, R.J.Martinez. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2529 (1989)
407. R.R.Rye, G.W.Arnold. *Langmuir*, **5**, 1331 (1989)
408. R.R.Rye, K.M.Chi, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L60 (1992)
409. W.L.Perry, K.M.Chi, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith, R.R.Rye. *Appl. Surf. Sci.*, **69**, 94 (1993)
410. W.L.Perry, A.Jain, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith. *Thin Solid Films*, **262**, 7 (1995)
411. Пат. 0953177 Япония; *Chem. Abstr.*, **126**, 271165 (1997)
412. Пат. 07252266 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 161140 (1996)
413. Пат. 09151189 Япония; *Chem. Abstr.*, **127**, 95403 (1997)
414. Пат. 5767301 США; *Chem. Abstr.*, **129**, 75031 (1998)
415. Пат. 855399 Европа; *Chem. Abstr.*, **129**, 155688 (1998)
416. Пат. 07215982 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 133010 (1996)
417. Пат. 08139030 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 102693 (1996)
418. Пат. 5744192 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 283647 (1998)
419. M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, R.R.Rye. *Adv. Mater.*, **4**, 524 (1992)
420. R.R.Rye, A.J.Ricco, W.L.Perry, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Plast. Eng.*, **43**, 15 (1998)
421. T.Y.Chen, C.Combellas, P.Doppelt, F.Kanoufi, A.Thiebault. *Chem. Vap. Deposition*, **5**, 185 (1999)
422. N.Awaya, T.Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **37**, 1156 (1998)
423. P.Atanasova, V.Bhaskaran, T.T.Kodas, M.J.Hampden-Smith. *MRS Symp. Proc.*, **428**, 25 (1996)
424. V.Bhaskaran, P.Atanasova, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Chem. Mater.*, **9**, 2822 (1997)
425. S.Gu, X.Yao, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Chem. Mater.*, **10**, 2145 (1998)
426. S.Gu, P.Atanasova, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas. *Thin Solid Films*, **340**, 45 (1999)
427. P.Doppelt, T.H.Baum. *Thin Solid Films*, **270**, 480 (1995)
428. C.Marsadal, E.Richard, J.-L.Mermet, J.Torres, J.Palleau, B.Alaux, M.Bakli. *Microelectron. Eng.*, **33**, 3 (1997)
429. S.K.Ramaiah, R.D.Pilkington, A.E.Hill, R.D.Tomlinson. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **10**, 51 (1999)
430. H.Wolf, J.Rober, S.Riedel, R.Streiter, T.Gessner. *Microelectron. Eng.*, **45**, 15 (1999)
431. W.S.Rees. *Proc. Electrochem. Soc.*, **96-5**, 225 (1996)
432. I.K.Igumenov, F.A.Kuznetsov, V.R.Belosludov. *Proc. Electrochem. Soc.*, **96-5**, 273 (1996)

PREPARATION OF THIN COPPER FILMS FROM THE VAPOUR PHASE OF VOLATILE COPPER(I) AND COPPER(II) DERIVATIVES BY THE CVD METHOD

V.N.Vertoprakhov, S.A.Krupoder

Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-4489

The main chemical aspects of the preparation of thin copper films from vapours of volatile univalent and divalent, copper derivatives used as precursors in the MOCVD technique, are considered. Data on the methods of synthesis and properties of various types of these compounds are generalised and described systematically. The possible decomposition mechanisms of copper compounds under CVD conditions are discussed. The prospects for the use of MOCVD technology for the preparation of thin copper films in the integrated circuits of microelectronic devices are outlined.

Bibliography — 432 references.

Received 30th July 2000