

УДК 546.96:115.546.74:541.6

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСVD. I. ОСАЖДЕНИЕ Ir СЛОЕВ**Н.В. Гельфонд¹, Н.Б. Морозова¹, П.П. Семянников¹, С.В. Трубин¹, И.К. Игуменов¹,
А.К. Гутаковский², А.В. Латышев²**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: gel@niic.nsc.ru²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 9 ноября 2011 г.

Методом импульсного МОСVD с *in situ* масс-спектрометрическим контролем процесса осаждения получены сверхтонкие слои Ir с толщиной от единиц до десятков нанометров. Выявлена роль реакционной среды, природы прекурсора и температуры осаждения в формировании нанокристаллической структуры пленок. Осаждение Ir из Ir(асас)₃ в кислородной атмосфере приводит к получению плотных однородных структур, в то время как в вакууме или в атмосфере водорода осаждаются наноразмерные зернистые Ir слои; при использовании Ir(CO)₂(асас) вне зависимости от реакционной среды получены Ir пленки с зернистой структурой.

Ключевые слова: пленки иридия, метод импульсного МОСVD, летучие соединения иридия (I, III), высокотемпературная масс-спектрометрия.

В течение последних лет ALD (Atomic Layer Deposition) процесс привлекает внимание как метод, позволяющий получать высококачественные наноразмерные пленки различных материалов, в первую очередь металлических и оксидных. Однако к настоящему времени разработано весьма ограниченное число ALD процессов металлизации [1—6].

В классическом варианте ALD процесса рассматривается взаимодействие монослоя адсорбированных молекул, содержащих в своем составе активные в реакции функциональные группы, с молекулами другого сореактанта. После проведения реакции на подложке образуется монослой твердого вещества, состав которого определяется выбранными реагентами, температурой и т.д. Реакции между функциональными группами на подложке (либо на поверхности растущей пленки) и молекулами сореактанта должны быть необратимыми. Наличие функциональных групп на поверхности на каждой стадии синтеза позволяет многократно повторять циклы реакций и осаждают пленку монослой за монослоем до любой требуемой толщины.

Как отмечено в [7], рассмотренная выше схема ALD процесса не пригодна для подавляющего большинства известных комплексов металлов с органическими лигандами. В классическом описании в модель закладывается высокая адсорбционная (необратимая) способность прекурсора по отношению к подложке и, фактически, речь идет о хемосорбции. Взаимодействие же элементоорганического прекурсора с подложкой на первой стадии процесса описывается в рамках физсорбции и Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

Для осаждения тонких пленок иридия и рутения из комплексов металлов с органическими лигандами был использован метод, являющийся комбинацией импульсного МОСVD и ALD процессов [7—10]. В данном варианте процесса осаждения исключена стадия продувки объема реактора после подачи дозы паров прекурсора либо газа-сореактанта. После экспозиции па-

ров прекурсора в реактор подается газ-сореактант, который способствует превращению молекул прекурсора в материал пленки. Выбор временных интервалов между импульсами определяется временем жизни адсорбированных молекул на поверхности подложки и кинетическими параметрами процесса разложения соединений. В дальнейшем цикл многократно повторяется для достижения нужной толщины пленки.

Рассмотрим последовательность протекающих при этом реакций более подробно [7]. На первой стадии молекулы прекурсора из газовой фазы рассеиваются на подложке и имеют конечную вероятность адсорбции. Это динамическое равновесие адсорбции и десорбции. На второй стадии процесса идет возбуждение внутренних степеней свободы молекулы за счет взаимодействия либо с атомами подложки, либо с молекулами осажденного ранее вещества. После этого происходит разрыв определенных химических связей в молекуле и наступает третья стадия — хемосорбция. Вероятность десорбции такой молекулы уже крайне низкая. В хемосорбированном состоянии происходит взаимодействие с газом-сореактантом и распад молекулы прекурсора (четвертая стадия). На данной стадии процесс, как правило, идет несколькими последовательно-параллельными маршрутами [11]. Наиболее вероятные маршруты и определяют в конечном итоге примесный состав пленки.

Столь сложная последовательность химических реакций затрудняет оптимизацию процесса осаждения пленки. Для этого требуется детальный анализ состава газовой фазы и контроль процессов *in situ*. Одним из методов, который позволяет получить информацию о химизме процессов, происходящих на подложке в условиях высоких температур и низких концентраций газообразных реагентов, является высокотемпературная масс-спектрометрия. Условия ALD процесса и масс-спектрометрии практически совпадают по основным параметрам: давлению, температуре и концентрационным условиям.

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии был использован для решения следующих взаимосвязанных задач:

- определение температурной зависимости давления насыщенного пара прекурсоров методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Использование этого метода обусловлено необходимостью прецизионно контролировать концентрацию паров соединения в MOCVD процессе в условиях, близких к условиям тензиметрического эксперимента;

- изучение процессов термораспада паров соединения, включая взаимодействие с различными газами-сореактантами;

- контроль состава газовой фазы в процессе осаждения на всех стадиях роста пленок.

Метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет получать необходимые исходные параметры для процессов импульсного MOCVD. Однако необходимо учитывать, что экспериментальные масс-спектрометрические данные получены в установках, где точно контролируются потоки паров прекурсоров и газов-сореактантов. В реальной MOCVD установке реализовать подобные идеальные условия достаточно сложно. Совмещение масс-спектрометра с MOCVD установкой позволяет контролировать ход процесса в заданных температурных условиях во всех коммуникациях, на стенках реактора и на подложке. При этом также точно контролируются потоки паров прекурсоров и газов-сореактантов.

В работах [8, 9] показана возможность осаждения Ir пленок методом импульсного MOCVD. В данной статье на примере осаждения Ir из ацетилацетоната иридия(III) ($\text{Ir}(\text{acac})_3$) и ацетилацетоната(дикарбонил) иридия(I) ($\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$) продемонстрирован предложенный нами подход при разработке процессов контролируемого роста ультратонких пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Ir}(\text{acac})_3$ проводили по разработанной нами оригинальной методике [12] с использованием гексафторокомплексов иридия. Соединение очищали методом зонной сублимации при $P = 10^{-2}$ Торр и $T = 150$ °С. Выход (желтые кристаллы) составил 90 % ($T_{\text{пл}} 269\text{—}270$ °С).

Комплекс $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})$ получен по модифицированному нами методу [13]. Соединение очищали методом зонной сублимации при $P = 10^{-2}$ Торр и $T = 95$ °С. Выход (коричневые кристаллы) составил 75% ($T_{\text{пл.}}$ 145 °С с разл.).

Температурные зависимости давления насыщенного пара $\text{Ir}(\text{асас})_3$ и $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})$ измеряли методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и получены следующие термодинамические параметры:

для $\text{Ir}(\text{асас})_3$ (110—160 °С) $\ln(P, \text{атм}) = 27,0 - 15701/(T, \text{К})$; ΔH_{T^*} (кДж/моль) = $130,5 \pm 3,4$; $\Delta S_{T^*}^{\circ}$ (Дж/моль·К) = $224,4 \pm 8,2$ [14];

для $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{асас})$ (30—60 °С) $\ln(P, \text{атм}) = 22,4 - 11293/(T, \text{К})$; ΔH_{T^*} (кДж/моль) = $94,1 \pm 2,7$; $\Delta S_{T^*}^{\circ}$ (Дж/моль·К) = $186,1 \pm 7,8$ [13].

Термическое разложение паров соединений исследовали методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии. Подробное описание методики и оборудования представлено в [15]. Основной идеей метода является совмещение масс-спектрометра и CVD реактора, причем отбор газообразных продуктов термораспада паров соединений из CVD реактора осуществляется в непосредственной близости от источника ионов масс-спектрометра. Такое конструктивное решение позволяет регистрировать короткоживущие продукты реакции. Исследование проводили в вакууме и в присутствии газов-реагентов (водород/дейтерий, кислород). Методика эксперимента содержала следующие основные этапы: исследуемое вещество помещали в камеру испарителя, откачивали до давления $\sim 5 \times 10^{-7}$ Торр, после чего устанавливали постоянную в течение всего эксперимента температуру испарителя и коммуникаций, по которым пар комплексов (10^{-4} — 10^{-3} Торр) поступал в CVD реактор, обеспечивая тем самым равномерный массоперенос. Таким образом, в реактор подавали стационарный поток вещества. Изменение температуры реактора осуществляли ступенчато. Исследование состава газовой фазы проводили при каждой установившейся температуре CVD реактора.

Метод импульсного MOCVD использовали для осаждения ультратонких металлических пленок Ir на подложки SiO_2/Si и Ta/Si. Осаждение пленок проводили на установке, оснащенной системами импульсного дозирования паров прекурсора и газа-сореактанта [7]. В данной конструкции реактор соединен с масс-спектрометром. Таким образом, практически реализован один из вариантов метода высокотемпературной масс-спектрометрии, и мы имеем возможность фиксировать стабильные газообразные продукты термораспада паров прекурсора. Изучив заранее термические превращения паров прекурсора как в вакууме, так и при взаимодействии с газом-реагентом, мы можем *in situ* управлять процессом осаждения (температурой, концентрациями реагентов, временем между импульсами и т.д.). При соответствующем выборе параметров осаждения данный подход позволяет получать тонкие слои в условиях как непрерывного, так и импульсного MOCVD.

Выбор условий осаждения осуществляли следующим образом. Температуру испарителя определяли на основе измеренной температурной зависимости давления пара соединений. Первичный выбор температуры подложки основывался на данных высокотемпературной масс-спектрометрии. Корректировку всех температурных режимов, расхода газа-сореактанта, а также времени циклов экспериментов по осаждению пленок проводили *in situ* по данным масс-спектрометрического контроля.

На рис. 1 показаны типичные осциллограммы масс-спектрометрического мониторинга изменения концентрации исходного компонента $\text{Ir}(\text{асас})_3$ (а) и продукта реакции $\text{H}(\text{асас})$ (б) в процессе импульсного осаждения Ir в атмосфере водорода ($P_{\text{Ir}(\text{асас})_3} = 1 \times 10^{-3}$ Торр, $P_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-3}$ Торр, $T_{\text{подложки}} = 420$ °С). Начальный скачок концентрации $\text{Ir}(\text{асас})_3$ (см. рис. 1, а) соответствует моменту инъекции дозы прекурсора в реактор. Через 0,5 с производили инъекцию дозы водорода. В течение 10 с (время реакции) концентрация комплекса в газовой фазе уменьшается в результате разложения на поверхности подложки. В это же время происходит увеличение концентрации $\text{H}(\text{асас})$ (см. рис. 1, б). Резкий спад концентрации $\text{H}(\text{асас})$ соответствует моменту завершения реакции и началу откачки реактора. Таким образом, масс-спектрометрический

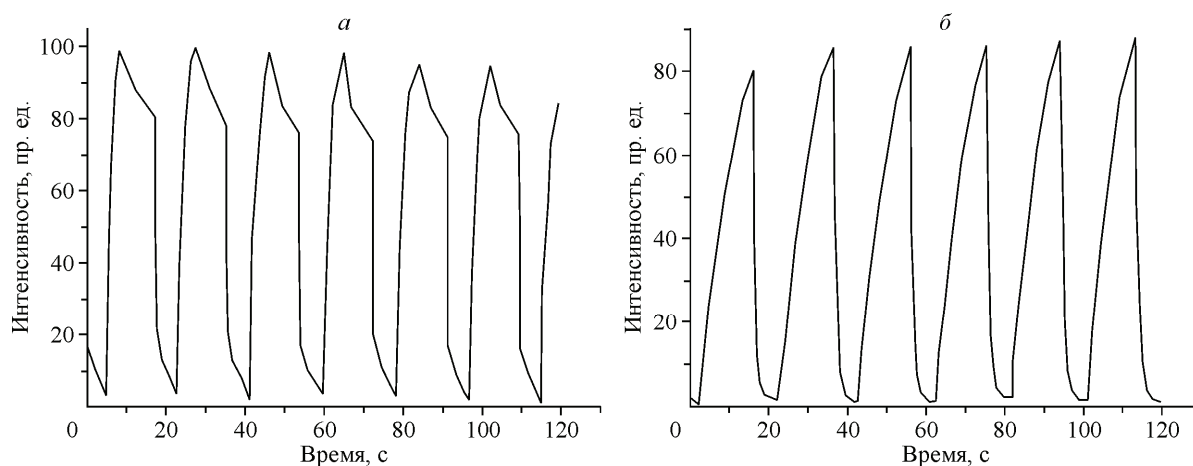


Рис. 1. Осциллограммы изменения концентрации молекул $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (а) и $\text{H}(\text{acac})$ (б) при проведении осаждения Ir пленок в атмосфере водорода

in situ анализ состава газовой фазы показал, что в отличие от классического ALD процесса в нашем случае нет необходимости продувать установку инертным газом после подачи паров прекурсора либо водорода.

Масс-спектрометрический контроль проводили на протяжении всего эксперимента по осаждению Ir слоев. Временной характер изменения концентрации прекурсора и его интенсивность в течение всего эксперимента практически не зависят от числа прошедших циклов. При использовании в качестве газа-сореактанта кислорода мониторинг процесса из-за очень высоких скоростей распада прекурсора проводили по вторичному продукту — CO_2 .

Строение полученных Ir пленок изучали методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Толщину пленок определяли на основании анализа ПЭМ изображений поперечного сечения образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс термораспада паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в вакууме в области температур 200—600 °С на основе анализа температурных зависимостей состава газовой фазы [16] можно представить схемой, показанной на рис. 2.

На первом этапе при 405 °С наблюдается выделение ацетилацетона в газовую фазу, далее в газообразных продуктах реакции в интервале температур до 600 °С регистрируется ряд углеродсодержащих фрагментов: CH_2CO , H_2CO и др. В присутствии водорода термическая устойчивость $\text{Ir}(\text{acac})_3$ несколько повышается (410 °С). Направление реакции термораспада не меняется, в продуктах реакции обнаружены молекулы ацетилацетона и органические частицы, наблюдаемые при термораспаде в вакууме, но в значительно меньшем количестве. Обращает на себя внимание более высокий выход $\text{H}(\text{acac})$ в реакции с водородом, что можно объяснить взаимодействием водорода с дегидрированным лигандом в комплексе. Кроме того, максимум на кривой $\text{H}(\text{acac})$ в водороде сдвинут в область более высоких температур (рис. 3).

Механизм термолитиза паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ резко меняется при введении в систему кислорода — пороговая температура понижается до 220 °С и в газообразных продуктах реакции регистрируются в основном CO_2 и H_2O , т.е. происходит быстрое взаимодействие паров хелата с кислородом с выделением свободного металла на стенках реактора и продуктов глубокого окисления лиганда (рис. 4), в этом случае на скорость реакции влияет в большей степени концентрация кислорода в реакционной зоне, чем значение температуры. При подобном характере распада можно ожидать минимального загрязнения растущей пленки углеродсодержащими примесями.

На рис. 5 представлены температурные зависимости состава газовой фазы при термораспаде паров $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ в вакууме. Анализ масс-спектральных данных показал, что основными

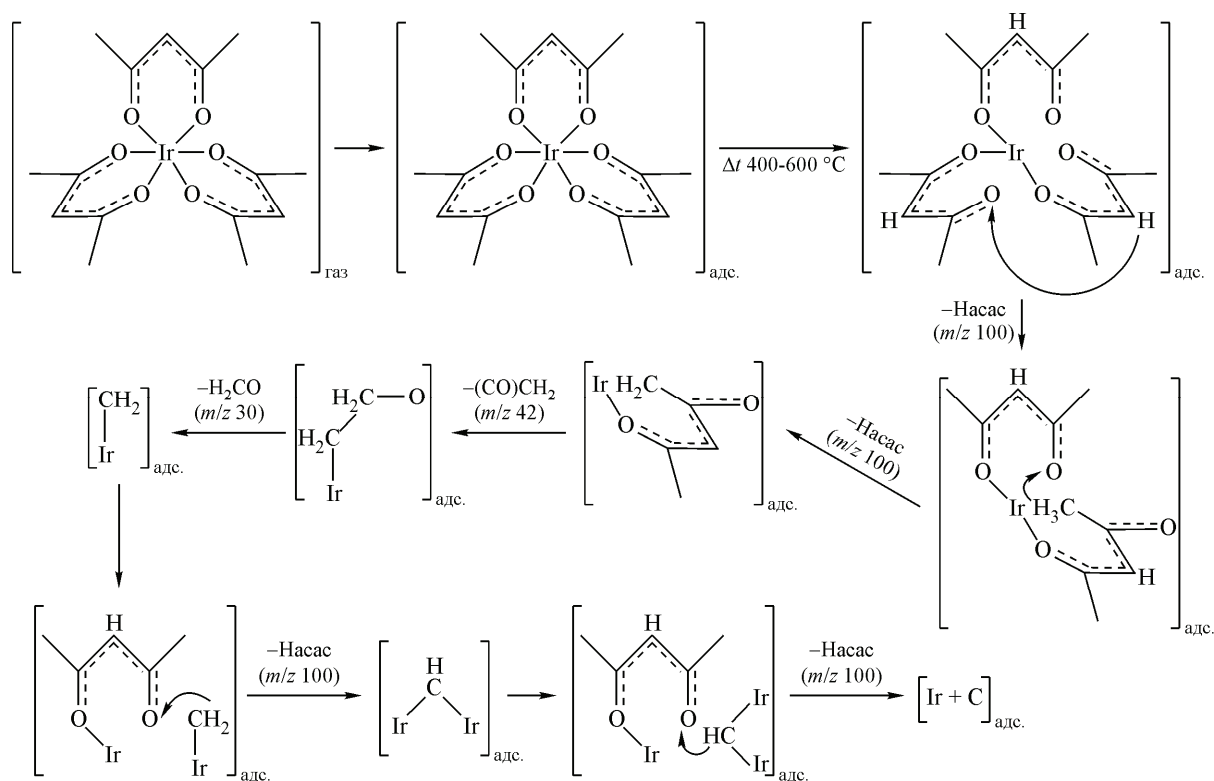


Рис. 2. Схема возможных путей химических превращений паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ на нагретой поверхности в вакууме

продуктами реакции являются ацетилацетон, CO , CO_2 и частица $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ предположительно радикального характера. Образование ацетилацетона для данного комплекса возможно только в случае взаимодействия, по крайней мере, двух молекул, т.е. процесс термораспада в вакууме протекает по бимолекулярному механизму с отщеплением карбонила и раскрытием хелатного кольца ацетилацетонатного лиганда по схеме, представленной на рис. 6.

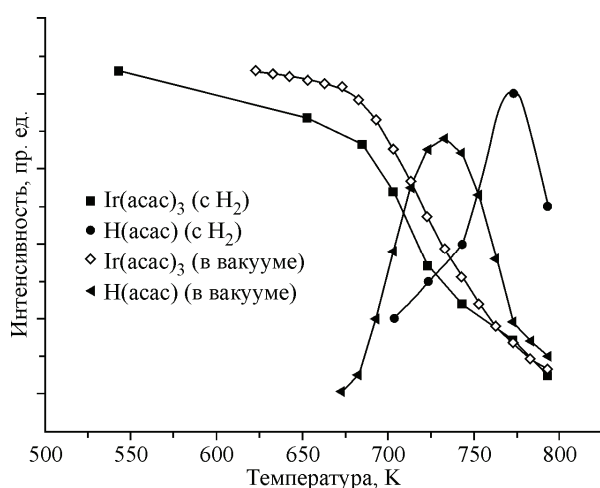


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов $\text{Ir}(\text{acac})_3$ и $\text{H}(\text{acac})$ масс-спектра при термораспаде паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в вакууме и в присутствии водорода

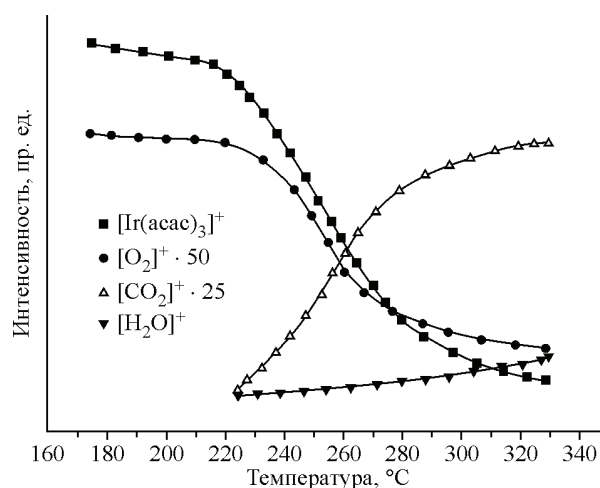


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра основных газообразных продуктов при термораспаде паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в присутствии кислорода

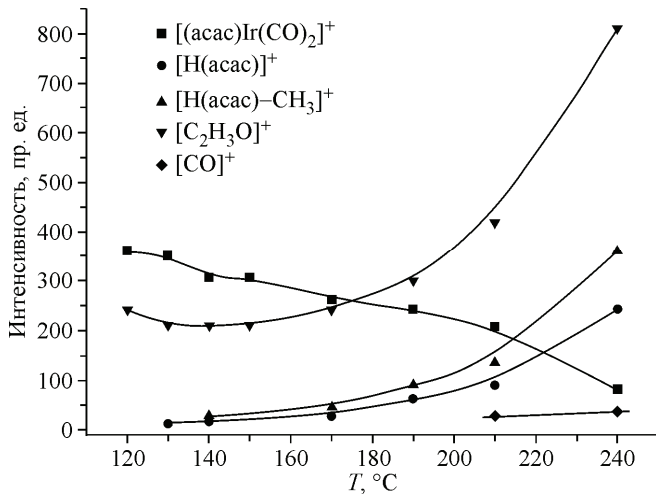


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра основных газообразных продуктов при термораспаде паров $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ в вакууме

Исследования процесса термораспада паров $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ в среде водорода показали, что механизм разложения практически не меняется, лишь слегка увеличивается концентрация ацетилацетона в газовой фазе. В присутствии же кислорода наблюдается появление в газообразных продуктах реакции молекул H_2O .

По данным масс-спектрометрии среди основных продуктов термораспада

$\text{Ir}(\text{acac})_3$ в вакууме обнаружены легкие ненасыщенные углеводороды. Их присутствие указывает на возможность образования углеродсодержащих продуктов (УП) или свободного углерода (см. рис. 2) на поверхности растущей Ir пленки в результате процессов гидрогенизации—дегидрогенизации. При осаждении в вакууме в режиме непрерывного MOCVD ($T_{\text{испарителя}} = 135\text{—}150\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{подложки}} = 470\text{ }^\circ\text{C}$) получены поликристаллические зернистые Ir пленки толщиной $\sim 15\text{ нм}$ с размером кристаллитов $5\text{—}10\text{ нм}$. Полости между кристаллитами заполнены УП. Результаты изучения структуры поперечного сечения и морфологии поверхности Ir пленки приведены на рис. 7 и 8.

Добавление водорода не приводит к изменению механизма термораспада $\text{Ir}(\text{acac})_3$. При этом увеличивается выход $\text{H}(\text{acac})$ и уменьшается концентрация других газообразных органических продуктов. Кроме этого, в присутствии водорода увеличивается термическая устойчивость молекул $\text{H}(\text{acac})$ (см. рис. 3). При изучении структур пленок Ir, полученных на начальных стадиях роста в процессах непрерывного MOCVD, показано, что добавление водорода приводит к уменьшению содержания УП в Ir пленках [17—19].

Методом импульсного MOCVD получены Ir пленки при расходе водорода $0,5\text{ мл/мин}$, температуре испарителя $150\text{—}155\text{ }^\circ\text{C}$ и температуре осаждения $350\text{—}530\text{ }^\circ\text{C}$ (давление в реакторе $\sim 10^{-2}$ Торр, количество циклов $1000\text{—}2500$, толщина $5\text{—}15\text{ нм}$, скорость роста $0,04\text{—}0,15\text{ \AA/цикл}$). Дальнейшее понижение температуры подложки приводит к существенному снижению скорости

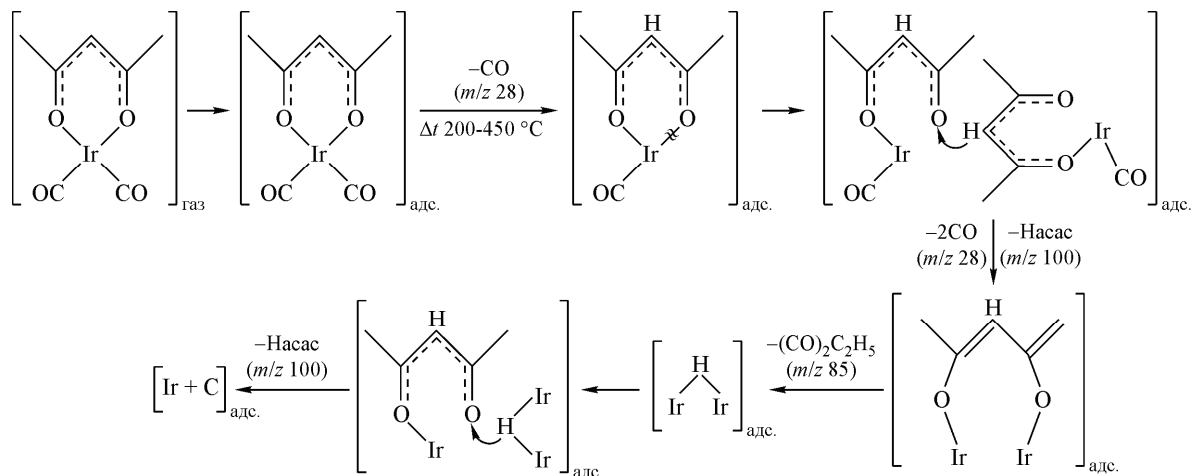
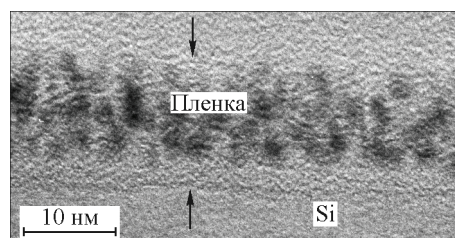


Рис. 6. Схема возможных путей химических превращений паров $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ на нагретой поверхности в вакууме

Рис. 7. ПЭМ изображение поперечного сечения образца Ir пленки, осажденной на подложку из SiO₂/Si при температуре 470 °С в вакууме



разложения прекурсора и, соответственно, уменьшению скорости роста Ir пленки. При высокой температуре осаждения происходит разложение H(асас) (>350 °С), приводящее к загрязнению пленок, возможно также газофазное разложение прекурсора.

Методом РФЭС был изучен образец, осажденный при температуре 522 °С (рис. 9). Как следует из данных, приведенных на рис. 3, в присутствии водорода с увеличением температуры

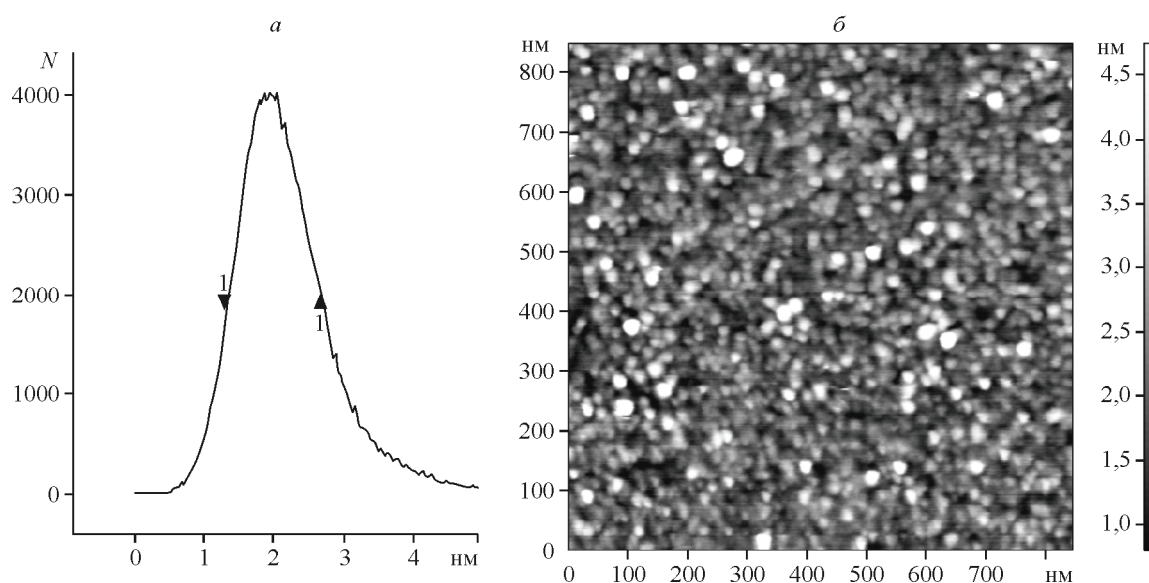


Рис. 8. Спектр высот (а) и топографическое (1000×1000 нм) АСМ изображение поверхности Ir пленки, осажденной на подложку из SiO₂/Si при температуре 470 °С в вакууме (б)

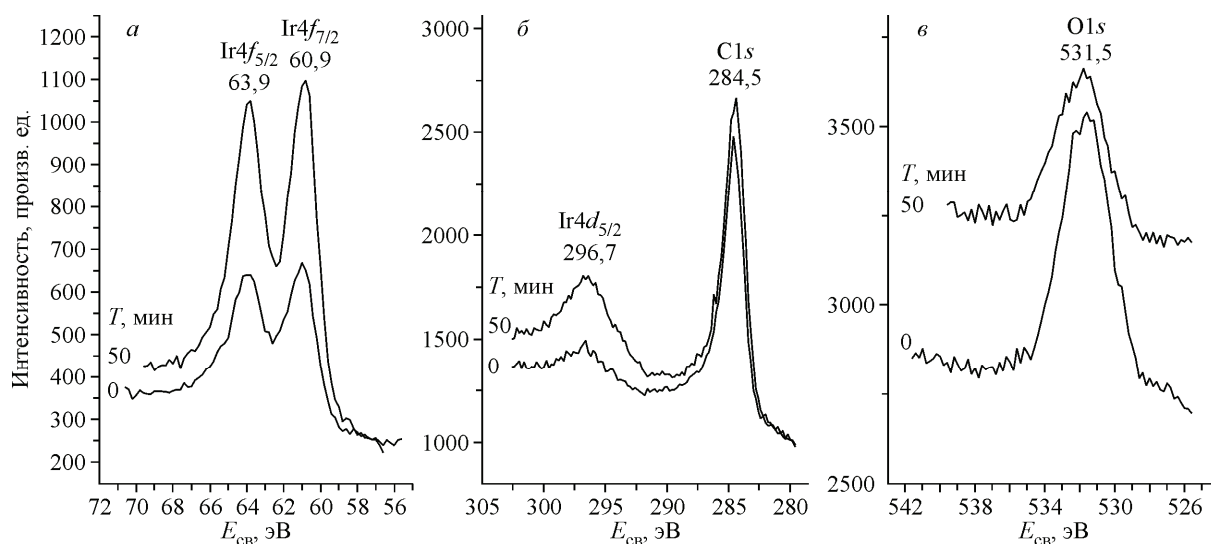


Рис. 9. РФЭС спектры Ir4f (а), C1s (б), O1s (в) пленки Ir, осажденной методом импульсного MOCVD в присутствии водорода при температуре 522 °С. Спектры записывали по ходу ионного травления (снизу вверх)

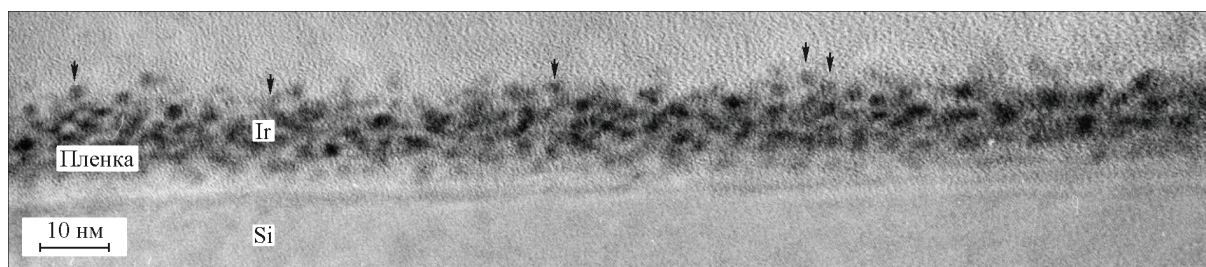


Рис. 10. ПЭМ изображение поперечного сечения Ir пленки, осажденной из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ методом импульсного МOCVD в присутствии водорода при температуре 360 °С

до 500 °С концентрация в газовой фазе основного продукта разложения $\text{H}(\text{acac})$ возрастает. При дальнейшем росте температуры происходит распад молекул $\text{H}(\text{acac})$. Таким образом, при температуре осаждения 522 °С можно ожидать повышенное содержание УП в пленках Ir. На рис. 9 показаны РФЭ спектры $\text{Ir}4f$, $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$, полученные на поверхности образца и после 50 мин травления ионами аргона на глубину ~5 нм. Поверхность пленки сильно загрязнена углеродом (74 ат.%) и кислородом (10 ат.%). По мере ионного травления содержание примесей уменьшается, однако и углерод, и кислород обнаружены и в объеме материала пленки.

Проведены измерения удельного электросопротивления этого образца в зависимости от температуры. При комнатной температуре $\rho = 10,72 \times 10^{-6}$ Ом·см, что значительно выше табличного значения. Значение величины электросопротивления увеличивается при уменьшении температуры (от комнатной до температуры жидкого азота), что указывает на высокую степень разупорядоченности материала пленки.

С целью снижения содержания УП в пленках были проведены эксперименты по осаждению Ir при температуре 360 °С. Типичная структура таких пленок представлена на рис. 10 (температура испарителя 150 °С, количество циклов 1000, толщина 15 нм, скорость роста $0,15 \text{ \AA}/\text{цикл}$). Структура пленки состоит из зерен металла размером 3—5 нм, окруженных УП.

Таким образом, изучение состава и структуры Ir пленок, осажденных методами непрерывного и импульсного МOCVD в вакууме и в водородной атмосфере, подтверждают предположения, сделанные при изучении термораспада паров $\text{Ir}(\text{acac})_3$, о возможном соосаждении УП. Вероятно, это связано с достаточно высокой температурой роста Ir слоев и присутствием водорода в системе, что вызывает протекание реакций дегидрогенизации органических фрагментов, приводящих к образованию УП и загрязнению растущей Ir пленки.

Как было отмечено выше, при изучении процессов термораспада $\text{Ir}(\text{acac})_3$, добавление кислорода значительно понижает термическую устойчивость паров прекурсора, увеличивает скорость реакции термолитического распада и может приводить к значительному уменьшению УП загрязнений. При использовании в процессах импульсного МOCVD кислорода в качестве газа-сореагента температуру испарителя изменяли от 135 до 145 °С, расход кислорода 0,5 мл/мин, температуру подложки (SiO_2/Si и $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}/\text{Si}$) варьировали в диапазоне 300—370 °С. Температуру 370 °С можно рассматривать как верхнюю границу в процессах осаждения Ir. В масс-спектрах в течение всего эксперимента (1000 циклов) наблюдались только описанные выше продукты разложения прекурсора, однако получена очень тонкая, несплошная Ir пленка. Это может быть связано с высокой скоростью десорбции молекул прекурсора с поверхности подложки, либо с разложением паров прекурсора в газовой фазе, а не на поверхности подложки.

При температуре осаждения 300 и 310 °С получены пленки Ir с толщиной ~20 нм (скорость роста ~ $0,2 \text{ \AA}/\text{цикл}$). Типичная структура пленок показана на рис. 11 (на поверхность Ir пленки методом импульсного МOCVD без разгерметизации установки нанесен тонкий зародышевый слой Si для последующего гальванического доращивания).

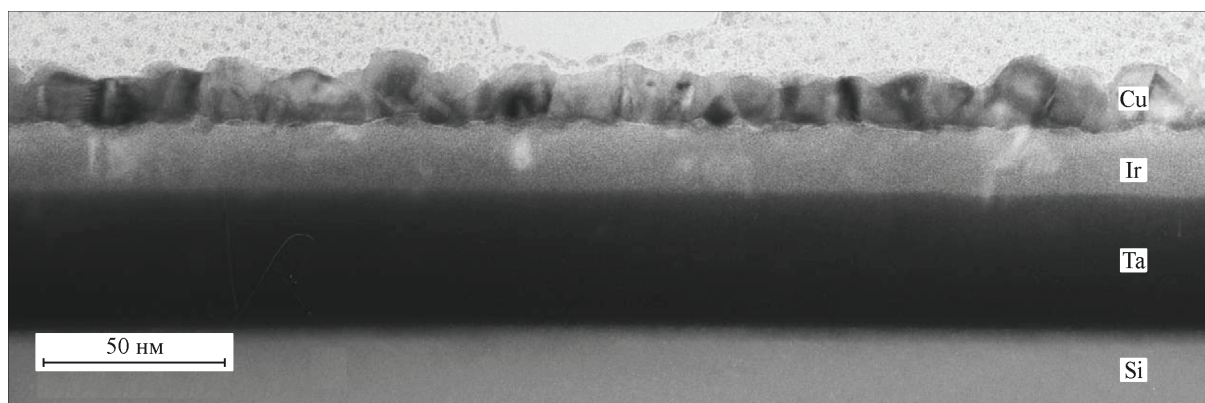


Рис. 11. ПЭМ изображение поперечного сечения Ir пленки, осажденной из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ методом импульсного MOCVD в присутствии кислорода при температуре 310 °С. На поверхность Ir методом импульсного MOCVD нанесен слой Cu

Из рисунка 11 видно, что полученная Ir пленка имеет сплошную, практически однородную компактную (незернистую) структуру, при этом минимальная толщина пленок определяется только шероховатостью подложки (менее нанометра). Как показал элементный анализ, образец практически не содержит никаких примесей и обладает поверхностным сопротивлением $\sim 3 \text{ Ом/см}^2$.

Помимо этого проведены исследования по осаждению Ir слоев с использованием другого прекурсора $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ [9]. В вакууме и в присутствии водорода комплекс разлагается с образованием в качестве основных продуктов: $\text{H}(\text{acac})$, CO , CO_2 и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. В кислороде, кроме перечисленных газообразных продуктов, термораспад $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$ сопровождается также образованием паров воды. В связи с этим мы предположили, что состав и структура Ir пленок не будет существенно зависеть от используемых реакционных добавок. Действительно, при проведении первых тестовых экспериментов в атмосфере водорода и кислорода при температуре осаждения 240—300 °С получены зернистые пленки со средней высотой кристаллитов (по данным АСМ) порядка 7 и 9 нм соответственно.

Итак, импульсный метод осаждения сверхтонких пленочных материалов, в отличие от классического ALD, позволяет использовать большинство летучих соединений металлов с органическими лигандами, что было нами продемонстрировано на примере осаждения Ir из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ и $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

Сложность и комплексность физико-химических процессов, протекающих в таких системах, требуют детального контроля процессов *in situ*. Были продемонстрированы возможности высокотемпературной масс-спектрометрии при разработке процессов импульсного осаждения Ir слоев. Разработанные методики осаждения и контроля показали возможность создания технологии осаждения ультратонких однородных слоев Ir с хорошими электрофизическими свойствами, которые могут найти применение для формирования проводящих барьерных слоев.

Показана роль природы прекурсора, газа-сореактанта и условий осаждения в формировании структуры пленок. Осаждение Ir из $\text{Ir}(\text{acac})_3$ в импульсном режиме в атмосфере кислорода приводит к получению плотных однородных структур, в то время как в вакууме или в водороде осаждаются зернистые Ir слои с заметным количеством УП. Ir пленки с зернистой структурой получены и при использовании $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ вне зависимости от реакционной среды.

Работа выполнена в рамках интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН N 97 "Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники", научный координатор проекта — академик Ф.А. Кузнецов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leskela M., Ritala M. // Thin Solid Films. – 2002. – **409**. – P. 138 – 146.
2. Vogler D., Doe P. // Solid State Technology. – 2003. – N 1. – P. 35 – 40.
3. Aaltonen T., Ritala M., Sammelselg V., Leskela M. // J. Electrochem. Soc. – 2004. – **151**, N 8. – P. G489 – G492.
4. Aaltonen T., Ritala M., Tung Y.L., Chi Y., Arstila K., Meinander K., Leskela M. // J. Mater. Res. – 2004. – **19**, N 11. – P. 3353 – 3358.
5. Leskela M., Aaltonen T., Hamalainen J., Niskanen A., Ritala M. // Proc. 15th Intern. Eur. Conf. Chem. Vapor Deposition (EUROCVI-15). Bochum, Germany, 2005. The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, Proc. V. 2005-09 / Eds. A. Devi, R. Fischer, H. Parala, M.D. Allendorf, M.L. Hitchman. – P. 545 – 554.
6. Kim S.-W., Kwon S.-H., Kang S.-W. // ECS Transact. – 2008. – **16**, N 4. – P. 309 – 314.
7. Igumenov I.K., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Mischenko A.V., Norman J.A. // Surface & Coatings Technology. – 2007. – **201**, N 22-23. – P. 9003 – 9008.
8. Gelfond N.V., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. // ECS Transact. – 2009. – **25**, N 8. – P. 871 – 874.
9. Semyannikov P.P., Morozova N.B., Zherikova K.V., Trubin S.V., Igumenov I.K., Gelfond N.V. // ECS Transact. – 2009. – **25**, N 8. – P. 887 – 892.
10. Trubin S.V., Morozova N.B., Semyannikov P.P., Bessonov A.A., Gelfond N.V., Igumenov I.K. // ECS Transact. – 2009. – **25**, N 8. – P. 881 – 885.
11. Igumenov I.K., Turgambaeva A.E., Semyannikov P.P. // J. Phys. IV. – 2001. – **11**. – P. Pr3-505 – Pr3-515.
12. Игуменов И.К., Исакова В.Г., Морозова Н.Б., Шупачев В.А. Способ получения трис-β-дикетонатов редких металлов. Заявитель: ИНХ. Заявка ЕА N199700172 от 14.08.96 г. Положительное решение от 05.04.99 г. Патент ЕА N000402 от 09.04.99 г.
13. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Stabnikov P.P., Bessonov A.A., Zherikova K.V., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Cal. – 2009. – **96**, N 1. – P. 261 – 266.
14. Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysoev S.V., Grankin V.M., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Cal. – 2000. – **60**. – P. 489 – 495.
15. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // J. Phys. IV. – 2001. – **11**. – P. Pr3-995 – Pr3-1003.
16. Исакова В.Г., Семянников П.П., Гранкин В.М., Игуменов И.К. // Координац. химия. – 1988. – **14**, № 1. – С. 57 – 62.
17. Гельфонд Н.В., Зайковский В.И., Игуменов И.К. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 5. – С. 50 – 57.
18. Бадалян А.М., Белый В.И., Гельфонд Н.В., Игуменов И.К., Косинова М.Л., Морозова Н.Б., Расторгуев А.А., Румянцев Ю.М., Смирнова Т.П., Файнер Н.И., Яковкина Л.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 605 – 628.
19. Igumenov I.K., Gelfond N.V., Morozova N.B., Nizard H. // Chem. Vapor. Deposit. – 2007. – **13**, N 11. – P. 633 – 637.