



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Высокоочищенные металлоорганические соединения и их применение для осаждения материалов микроэлектроники

к.х.н. Викулова Евгения Сергеевна (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

к.ф.-м.н. Резванов Аскар Анварович (АО «НИИМЭ», Зеленоград, Москва)

совместное заседание "Материалы для микро- и радиоэлектроники: текущее состояние, проблемы и перспективы"

10 июля 2025 г.



- 1 Выбор прекурсоров (МОС) для процессов осаждения
- 2 Разработка аналитических методик контроля чистоты МОС
- 3 Разработка методик синтеза высокочистых МОС
- 4 Изучение термических свойств МОС для выбора условий осаждения
- 5 *Тестирование соединений в процессах осаждения: АО «НИИМЭ»*
- 6 *Основные результаты и планы*



Тонкие оксидные и металлические слои необходимы для компонентов микроэлектронных устройств

1) Микропроцессоры

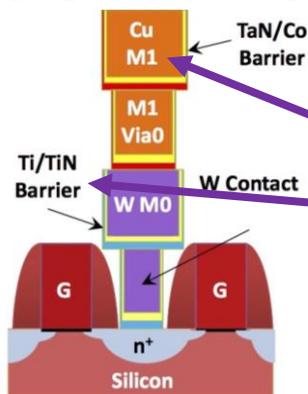
(интегральные схемы, чипы)

Системы металлизации: **Cu, TiN**

230-90 нм



Проектные нормы

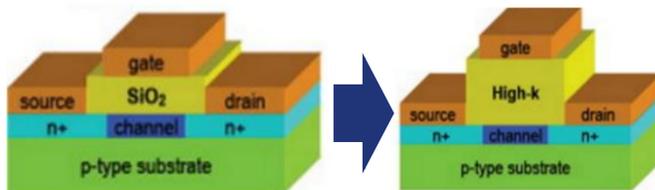
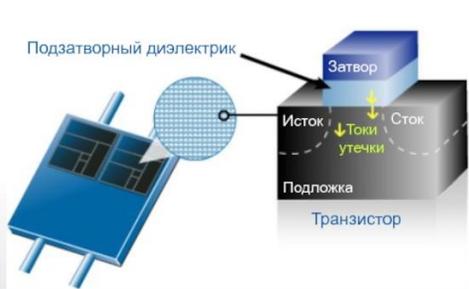


Слои, получаемые из металлорганических соединений (МОС)

Альтернативные проводящие слои: **Ru, Co**

Слой подзатворного диэлектрика: **HfO₂**

< 90 нм



КМОП-транзисторы, выполненные по технологии HkMG, FinFET, GAA

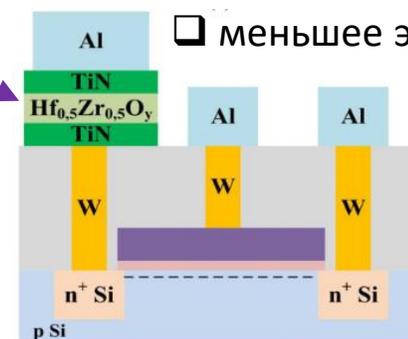
2) Новые виды энергонезависимой памяти

по сравнению с

флэш-технологией (Flash):

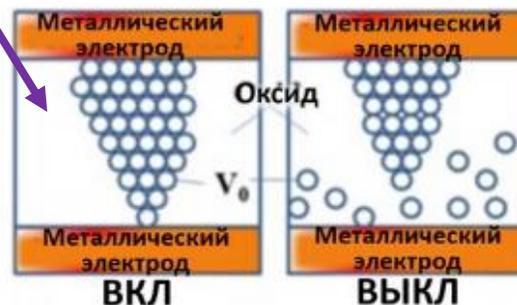
большой ресурс записи

меньшее энергопотребление



Сегнето-электрическая (FeRAM)

Материалы с высоким значением диэлектрической проницаемости (high-k) ZrO₂/HfO₂/TiO_x и смешанные оксидные пленки



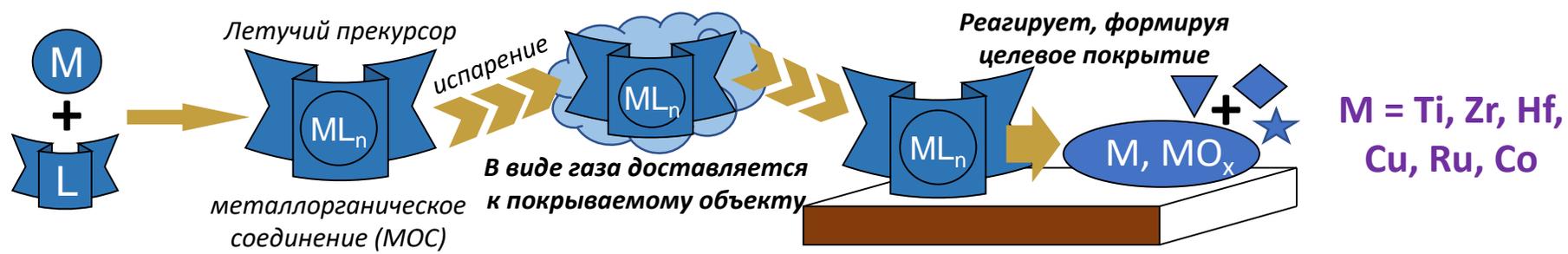
Резистивная (RRAM)

Высокочистые металлоорганические соединения: проблематика



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Для получения слоев из металлоорганических соединений (МОС) в технологических процессах используют стадии химического газофазного (МОСVD) и/или атомно-слоевого (ALD) осаждения



- Ключевые производители**
- Air Liquide
 - Dow Chemicals
 - Merck Group (abcr)
 - Air Products and Chemicals Inc.
 - Nanmat Technology Co. Ltd.

Требования к МОС для микроэлектроники

- Необходимые термические свойства и реакционная способность
- Высокая чистота: 5-6 N (99.999-99.9999%)

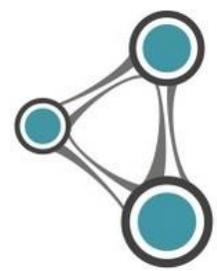
- ДАХИМ** **SYNOR** **NPI**
- Ограниченный набор летучих МОС для целевых металлов
 - Чистота: 99-99.9%



2022, конкурс Минобрнауки: создание новых лабораторий для развития электронной промышленности РФ

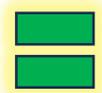


Госзадание
122111500007-6



Индустриальный партнер

НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ



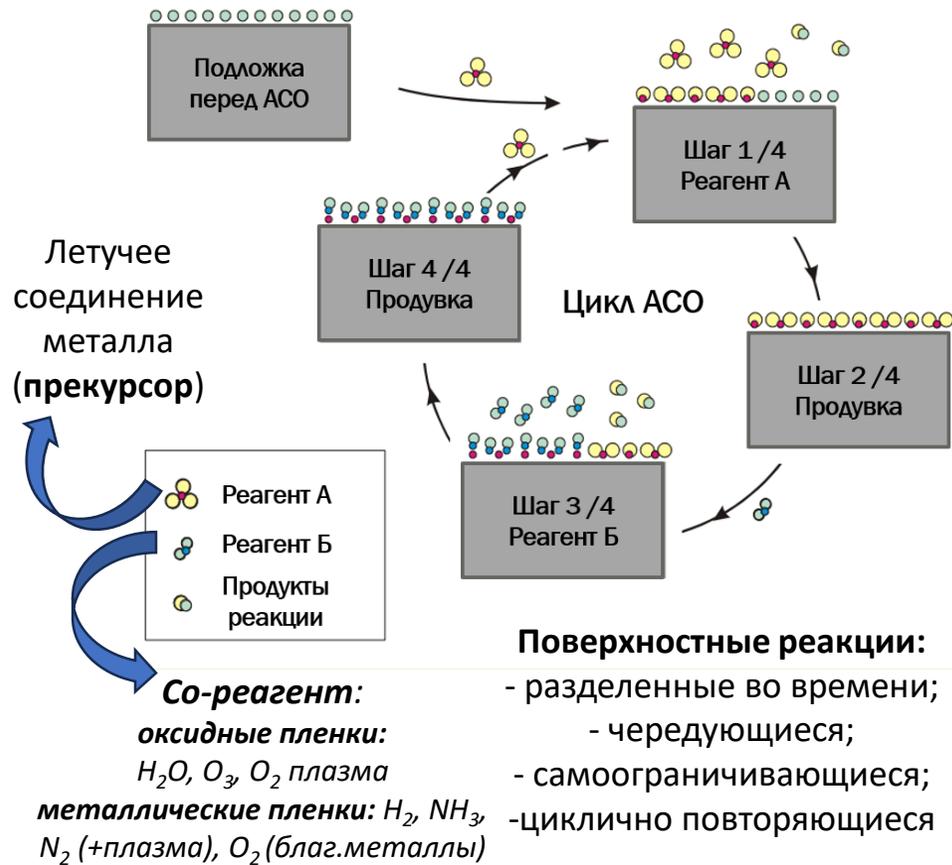
- Разработка методик получения металлоорганических соединений-прекурсоров, отвечающих критериям высокой чистоты и требованиям к термохимическим свойствам, для процессов атомно-слоевого осаждения
- high-k оксидных слоев : гафния, циркония, титана
 - металлических слоев: рутения, меди, кобальта

1. Выбор соединений: специфика и требования



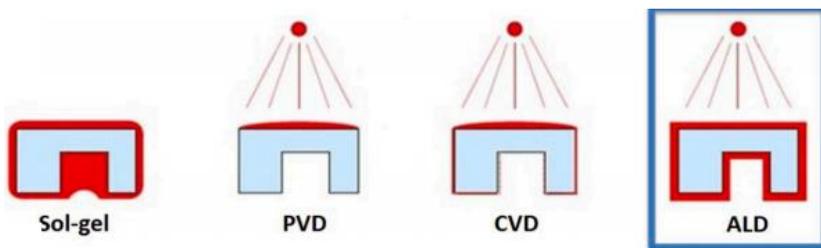
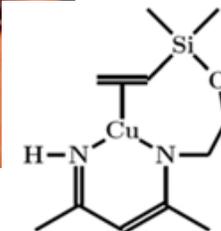
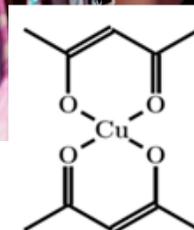
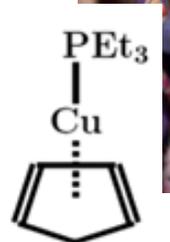
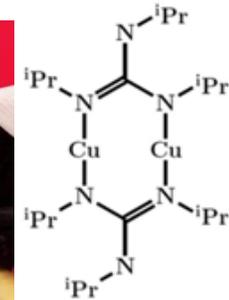
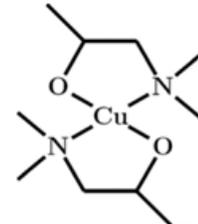
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Атомно-слоевое осаждение (ALD = ACO)



Требования к используемому соединению металла:

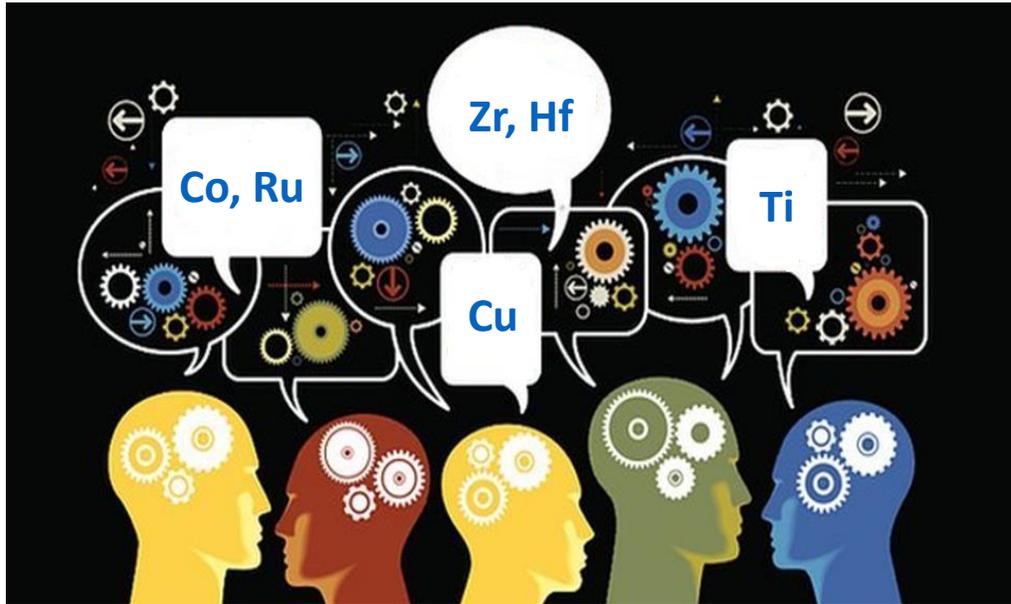
- Высокая летучесть** (давление насыщенного пара от 1 Торр при как можно более низких температурах)
- Стабильность** в газовой и конденсированной фазе при температуре парообразования
- Стабильность** на подложке в сорбированном состоянии
- Реакционная способность** (хемосорбция на подложке, взаимодействие с со-реагентом)
- Синтетическая доступность**, нетоксичность



1. Выбор соединений: объекты исследования



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



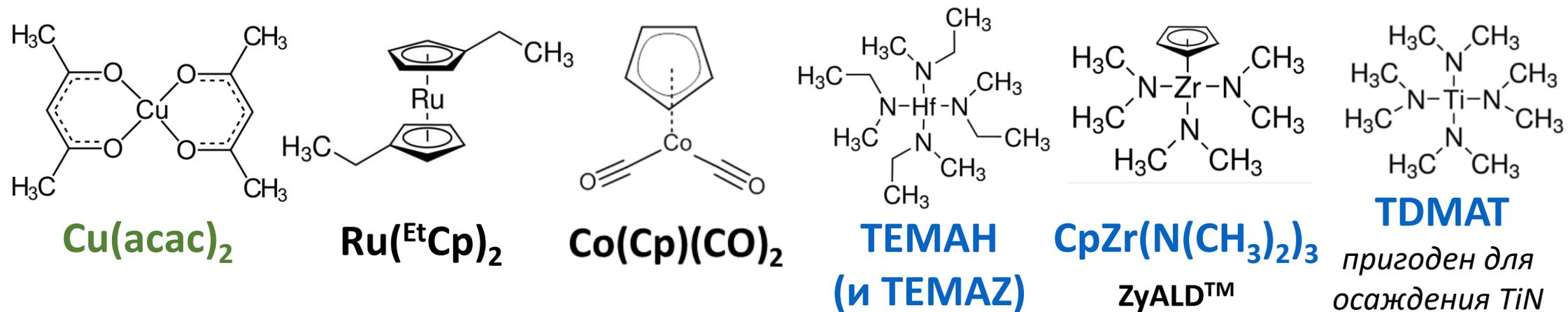
Собраны, систематизированы и обобщены литературные данные о летучих соединениях Zr, Hf, Ti, Cu, Co, Ru:

Определены классы соединений, перспективных для использования в процессах атомно-слоевого осаждения оксидных (Zr, Hf, Ti) или металлических слоев (Cu, Co, Ru).

- > 700 литературных источников
- предложены новые перспективные прекурсоры

«Базовые» прекурсоры: известные соединения

жидкие при станд. условиях, кроме прекурсора меди



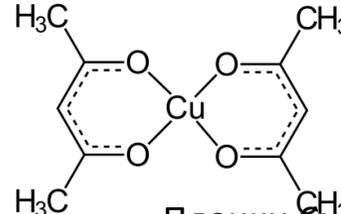
3. Синтез высокочистых МОС: стратегии и специфика



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Принципиальный подход:

- ❑ Использование реактивов стандартных квалификаций
- ❑ Глубокая очистка
(возможная производительность - до 5 кг/год)



Стандартный подход к синтезу
 $\text{CuX}_2 \Rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \downarrow \Rightarrow \text{Cu(acac)}_2$

Синтез высокочистого ацетилацетоната меди(II)

Реагенты	pH	Выход	Чистота*	
			до субли.	субли.
{CuSO ₄ + 2Hacac} + NaOH	6-7	85%	3N4	5N8
{CuSO ₄ + 2Hacac} + NH ₃	8	95%	3N8	6N0
	14	70%	4N7	6N1

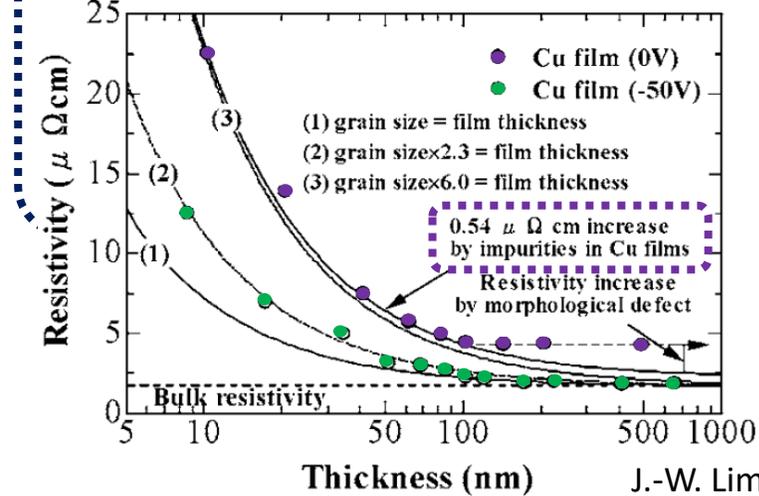
* По 62 примесным элементам (ИСП-АЭС + ИСП-МС)

Влияние способа очистки

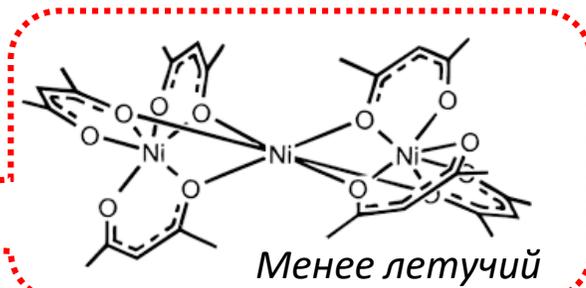
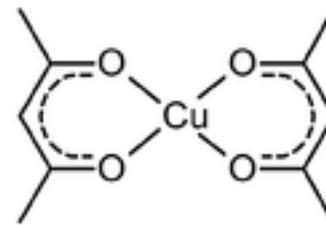
Элемент (% масс.)*	Реагент CuSO ₄ ·5H ₂ O (ч.д.а.)	Образцы Cu(acac) ₂		
		Перекристал. (CHCl ₃)	Сублимация (180°C, 10 ⁻¹ Торр)	Сублимация (120°C, <10 ⁻⁵ Торр)
Ca	2,0·10 ⁻³		< 3·10 ⁻⁷	
Fe	5,0·10 ⁻³		< 6·10 ⁻⁶	
K	2,0·10 ⁻⁴		< 4·10 ⁻⁶	
Mg	4,7·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	< 5·10 ⁻⁷
Mn	6,4·10 ⁻⁴		< 7·10 ⁻⁷	
Na	8,2·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	< 9·10 ⁻⁶
Ni	3,9·10 ⁻²	1,6·10 ⁻³	7,7·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁶
Zn	9,0·10 ⁻⁴		< 1·10 ⁻⁶	

Пленки Cu, полученные ионно-лучевым осаждением:

(0V) 99.930% (3N) (-50V) 99.997% (4N7)



J.-W. Lim, M. Isshiki,
J. Appl. Phys. 2006



3. Синтез высокочистых МОС: стратегии и специфика

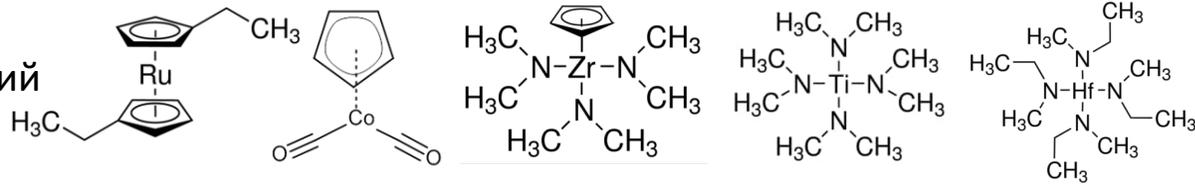


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

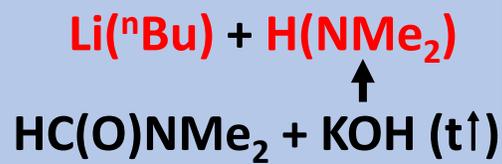
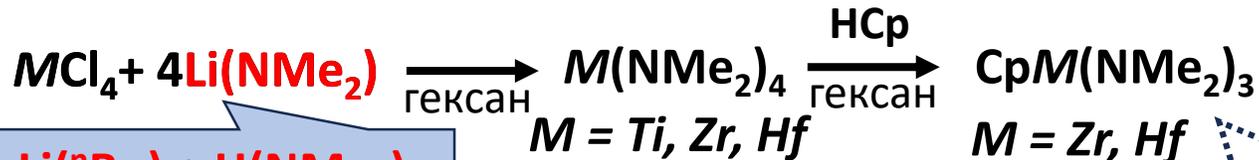
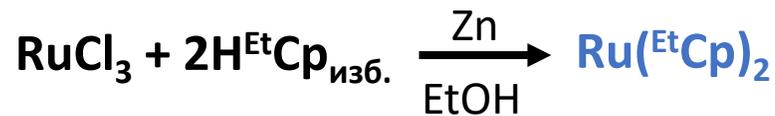
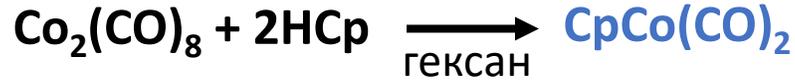
Принципиальный подход:

- Использование реактивов стандартных квалификаций
- Глубокая очистка

(возможная производительность - до 5 кг/год)

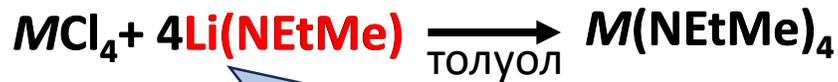


Синтетические цепочки: *(аргонно-вакуумная линия, аппаратура Шленка)*



TDMAT,
TDMAZ, TDMAN

$M = \text{Zr, Hf}$
ZyALD, HyALD



$M = \text{Hf, Zr}$
TEMAN, TEMAZ



- Использование продукции РФ

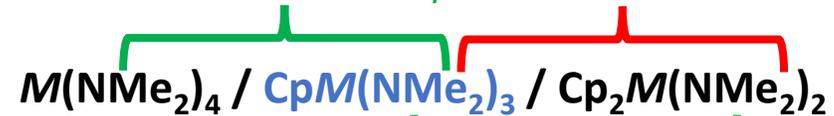
Реагент	Производитель
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	СИНОР, НПИ
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Красцветмет, ОЗМ
TiCl_4 (99.999%)	ЛАНХИТ, НПО «ЭКОТЕК»
HfCl_4 (99.9%, искл. Zr <0.5%)	
ZrCl_4 (99.9%, искл. Hf)	

- Доступность промежуточных соединений (лигандов) - ??

Особенности синтеза и выделения продуктов

$M = \text{Zr}$

Недостаток HCp сложно разделить



$M = \text{Hf}$

сложно разделить Избыток HCp

3. Синтез высокочистых МОС: результаты



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОС	Общепринятое обозначение	Чистота, масс. % (по не менее 58 примесным элементам)	Коммерческий продукт
$CpCo(CO)_2$	-	99,9993% (5N3)	4N8 (Alfa Aesar, high purity)
$Ti(NMe_2)_4$	TDMAT	99,9998% (5N8)	2N (ООО ДАЛХИМ), 6N (ИХТЦ)
$Zr(NMe_2)_4$	TDMAZ	99,999% (5N)	4N (ООО ДАЛХИМ)
$CpZr(NMe_2)_3$	ZyALD	99,999% (5N)	
$Hf(NEtMe)_4$	TEMAH	99,9999% (6N) без учета Zr 99,99% (4N) с учетом Zr	
$Cu(MeCOCHCOMe)_2$	$Cu(acac)_2$	99,9999% (6N)	
$Ru(EtCp)_2$	-	99,9996% (5N6)	

Первичная оценка стоимости при синтезе МОС, февраль 2025
при синтезе МОС, февраль 2025

Ru(EtCp) ₂		
Источник	Чистота	Тыс. руб.
ИНХ СО РАН	98%, 5N	310
Strem	98%, 3N	540*
Abcr	98%, 3N	850*

Полугодовое хранение

Элемент (% масс.)	Образцы TDMAT	
	Свеж. синт.	После термоцикл.
Mg	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Ca	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Na	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Si		$1,7 \cdot 10^{-5}$
К, В	$< 7 \cdot 10^{-6}$	
Чистота	5N8	5N

Модельный эксперимент:



- Термоциклирование в стандартной ампуле (стекло боросиликатное 3,3, ТС, ГОСТ 21400-75)
- 14 суток при $-120^{\circ}C \Leftrightarrow 80^{\circ}C$ (поочередная выдержка, 4 ч)

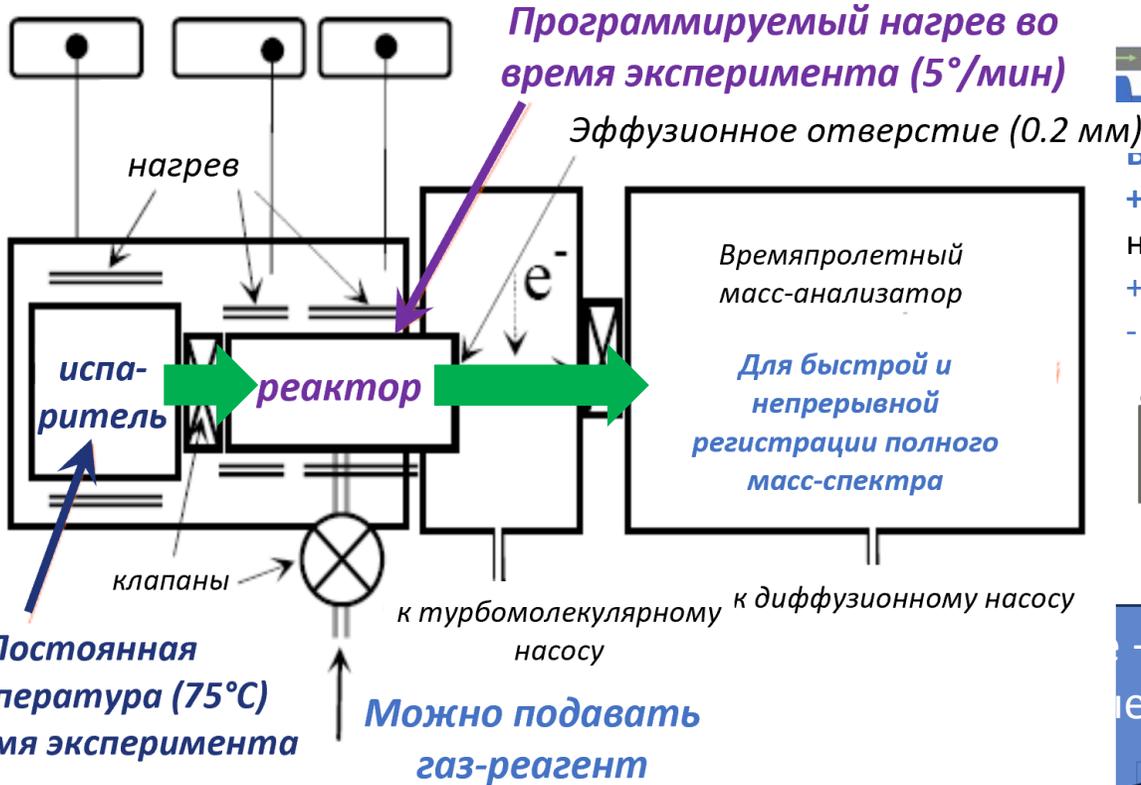
ZyALD		
Источник	Чистота	Тыс. руб.
ИНХ СО РАН	98%	150
	98%, 5N	250
ДАЛХИМ	98%	130

4. Термические свойства МОС: термостабильность



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Датчики контроля температуры

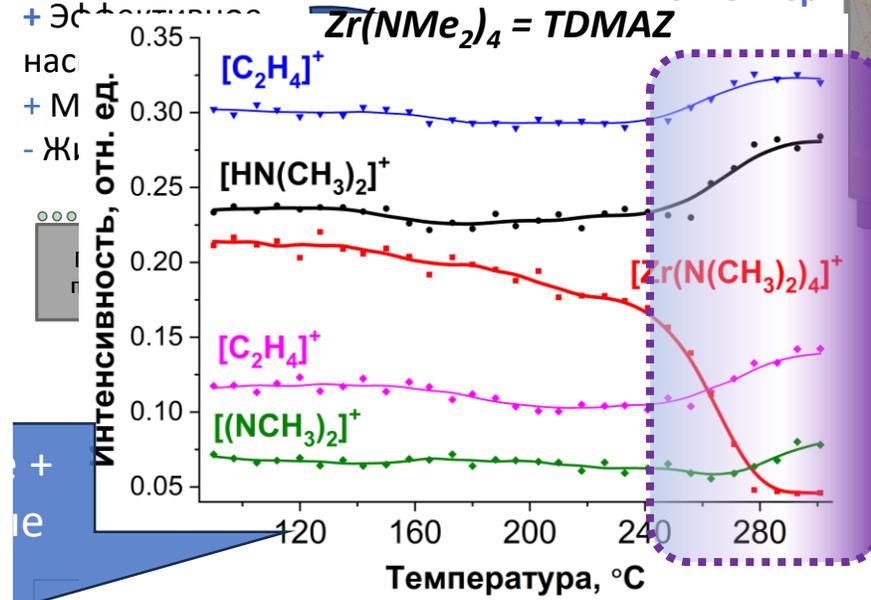


Разложение паров на нагретой поверхности

Оптимизация условий осаждения

in situ масс-спектрометрия

Температурные зависимости интенсивности пиков ионов, характеризующих состав газовой фазы при нагревании

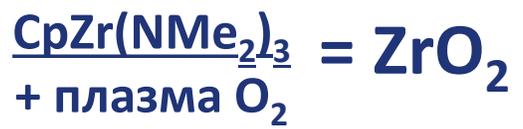
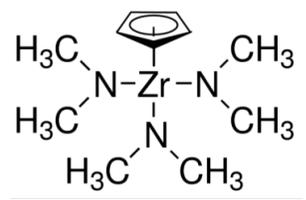


Рекомендации по температурам для процессов атомно-слоевого осаждения

МОС	Агр. сост. (ст.у.)	Т испарителя	Т осаждения	МОС	Агр. сост. (ст.у.)	Т испарителя	Т осаждения
TDMAT	Ж	25–110°C	< 250°C	Cu(асас) ₂	тв. (пл. 280°C*)	190–220°C	225–250°C
TDMAZ	тв. (пл. 58°C)	60–90°C	< 250°C	Cu(i-асас) ₂	тв. (пл. 198°C)	155–190°C	225–250°C
CpZr(NMe ₂) ₃	Ж	90–110°C	< 250°C	CpCo(CO) ₂	Ж.	25–180°C	125–175°C
ТЕМАН		50–120°C	< 275–300°C	Ru(EtCp) ₂		90–250°C	225–325°C

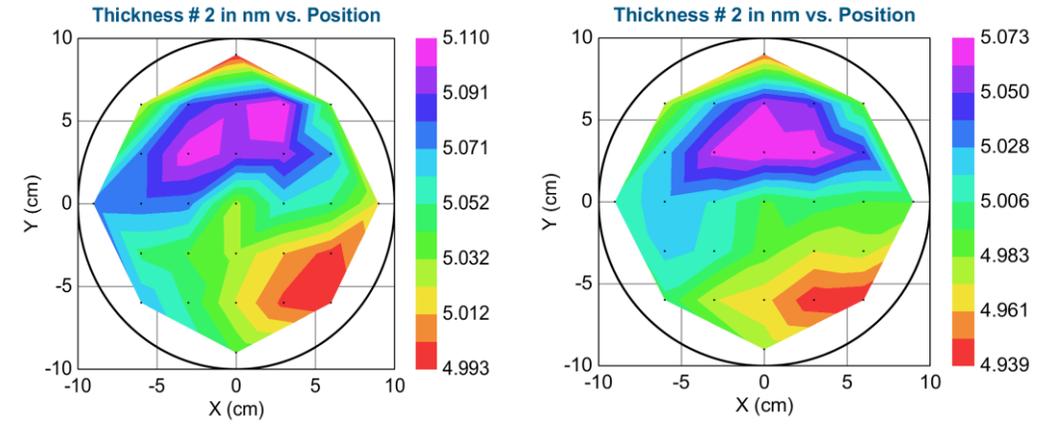
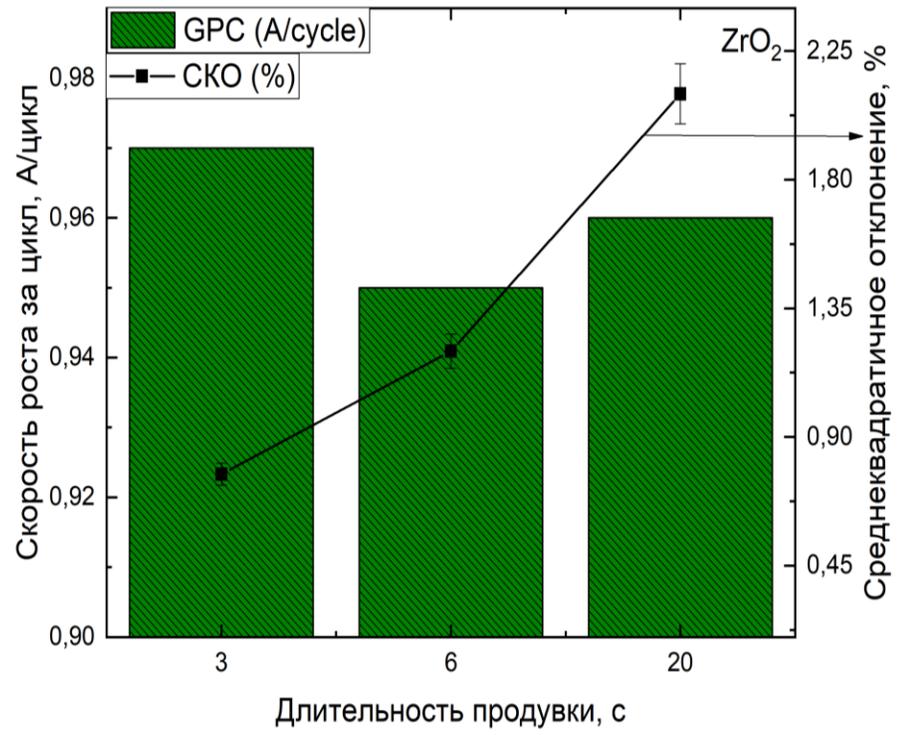
* с разложением

5. Тестирование МОС в процессах осаждения: АО «НИИМЭ»



Вариация параметров: длительность продувки, поток аргона

$T_{ст} = 300\text{ }^\circ\text{C}$



№	Средняя толщина, нм	Разброс по пластине, нм	SKO, %
1	5.05	0.12	1.2
2	5.00	0.13	1.1

- ❑ В режиме насыщения, $T_6 = 90^\circ\text{C}$, увеличение продувки с 3 до 20 с ведет к ухудшению SKO с 0.9% до 2.2% при незначительном изменении скорости роста за цикл
- ❑ В данном случае увеличение длительности продувки приводит к тому, что в отдельных участках пластины наблюдается недостаток реагента из-за длительной продувки

Основные результаты 2022-2024



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Получены экспериментальные образцы востребованных высокочистых МОС

Металл	Ti	Zr	Hf	Cu	Ru	Co
<i>МОС</i>	<i>TDMAT</i>	$CpZr(NMe_2)_3$	<i>ТЕМАН</i>	$Cu(acac)_2$	$Ru^{(EtCp)}_2$	$CpCo(CO)_2$
Производство в РФ	6N (ИХТЦ, с 2025 г)	не высокой чистоты			отсутствует	

Аналитические методики:
контроль микропримесей 62
элементов в высокочистых МОС

Методики синтеза
высокочистых МОС
(≥ 99.999 масс. %, 5-6N)

Основы для оптимизации процессов
осаждения слоев: термические свойства,
тестирование на лабораторной установке

Использование результатов в АО «НИИМЭ»

Организация
производственных
цепочек
(техпроцесс КМОП 28 нм)
2027-2028
(предв.)

Оригинальные разработки
по осаждению функциональных
слоев для элементов памяти
TDMAT, $CpZr(NMe_2)_3$: MO_2 (2024)
МОС Zr, Hf: $HfZrO$ (2025)
МОС Ru, Co: металлич. системы (2025)

Масштабирование, организация производства?



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ

ГИРЕДМЕТ
РОСАТОМ



Название результата: летучие металлоорганические соединения (МОС), соответствующие уровню чистоты 5-6 N (по содержанию не менее 50 примесных элементов)

Новый результат: МОС **Ta** МОС **La** МОС **Mg**

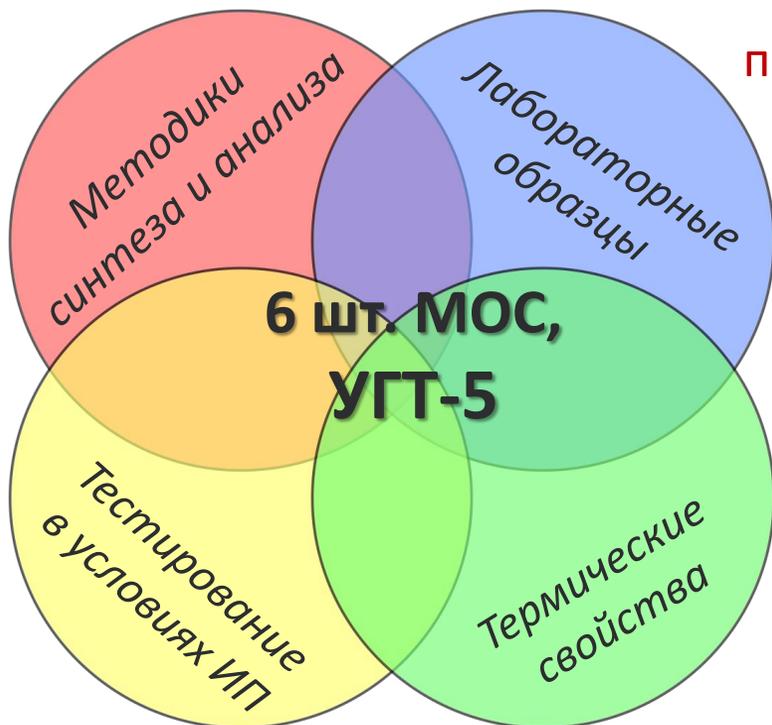
Развитие результатов 2022-2024: новая номенклатура МОС для Hf, Zr, Ti, Ru, Co, Cu

- ❑ Новые МОС => новые возможности для организации процессов осаждения функциональных слоев
- ❑ Новые материалы => улучшенные функциональные характеристики

Использование результатов: развитие проектов ИП в области микроэлектроники



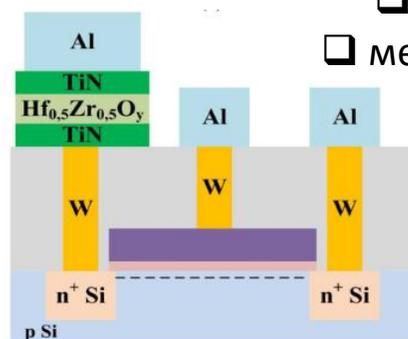
НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ



1) Новые виды энергонезависимой памяти

по сравнению с флэш-технологией (Flash):

- ❑ больший ресурс записи
- ❑ меньшее энергопотребление



Сегнетоэлектрическая (FeRAM)

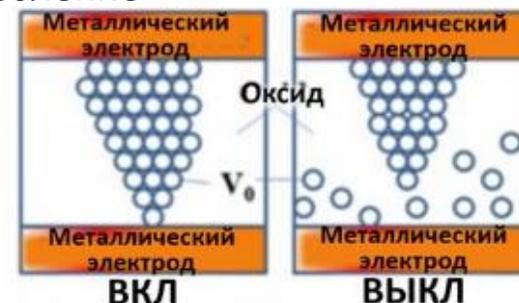
$\Leftarrow \text{HfO}_2:\text{La}$



2) КМОП-транзисторы

(улучшение характеристик пробоя, технологии < 28 нм)

$\text{Ta}_2\text{O}_5 \Rightarrow$
 $\text{MgO} \Rightarrow$



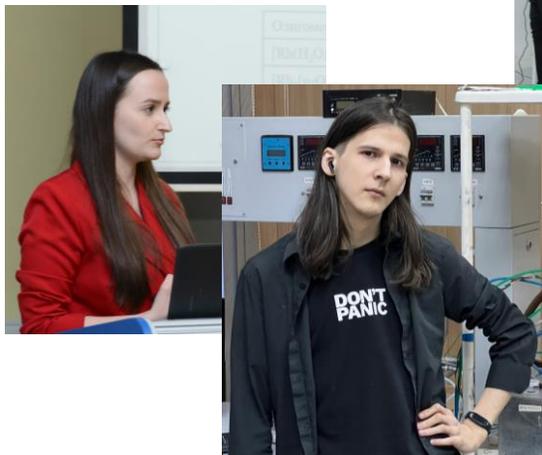
Резистивная (RRAM)



Спасибо за внимание!

Лаборатория химии металлорганических соединений для осаждения диэлектрических материалов ИНХ СО РАН:

- ❑ Руководитель: к.х.н. Викулова Е.С.
- ❑ К.х.н. Доровских С.И., Волчек В.В., Ильин И.Ю.
- ❑ К.ф.-м.н. Резванов А.А.
- ❑ Д.х.н. Морозова Н.Б.
- ❑ Асп.: Рихтер Э.А.
- ❑ Инж.: Ильдяков А.В.



Лаборатория перспективных технологических процессов НИИМЭ:

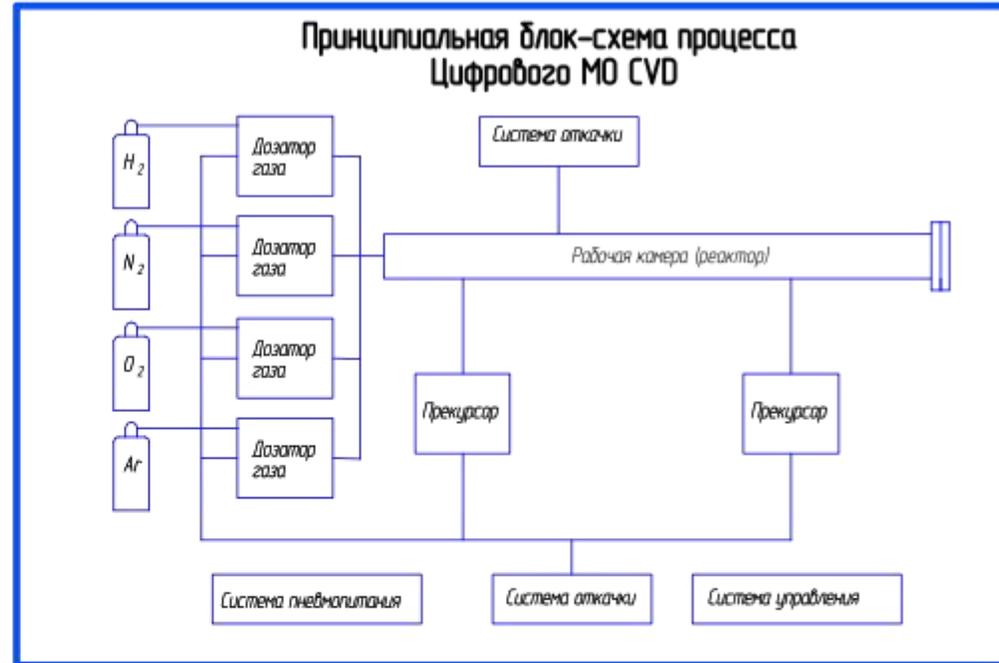
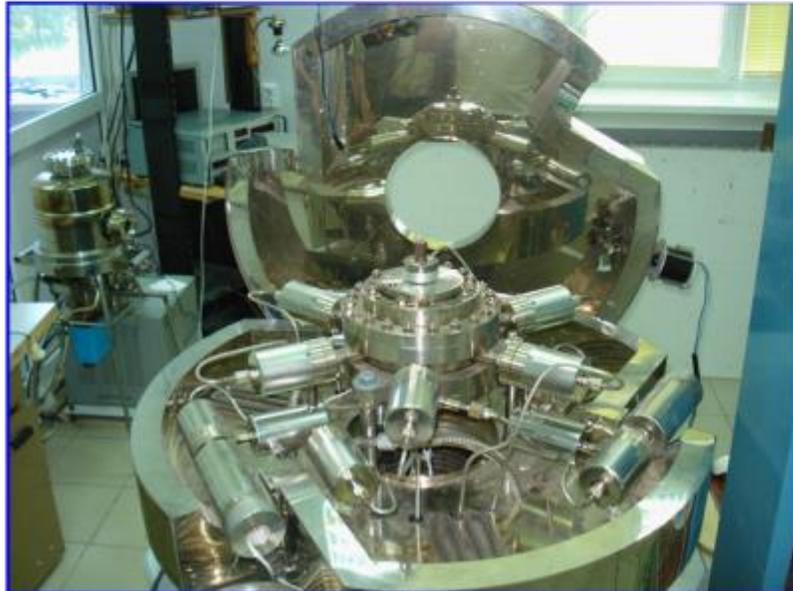
- ❑ Руководитель: к.ф.-м.н. Резванов А.А.
- ❑ К.ф.-м.н. Ганыкина Е.А.
- ❑ К.ф.-м.н. Зюзин С.С.
- ❑ Асп. Горохов С.А.
- ❑ Асп. Резник А.А.
- ❑ Инж. Гвоздев В.А.



Импульсный (цифровой) МО CVD реактор



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



Преимущества технологии цифрового CVD :

- ✓ Обеспечивает увеличение интенсификации процесса роста пленок по сравнению с обычными процессами CVD благодаря высокой эффективности использования прекурсоров.
- ✓ Обеспечивает работу как в режиме CVD, так и ALD

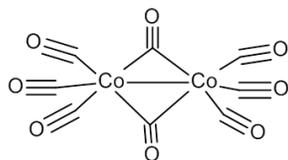
Технология масштабируема, производство компонентов реактора (в том числе прогреваемых клапанов) осуществляется на территории России

Выбор прекурсора: МОС кобальта

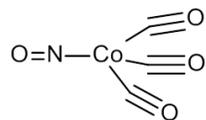


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

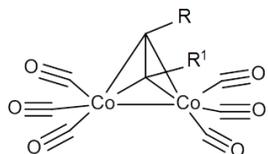
Летучие соединения Co^0



$Co_2(CO)_8$



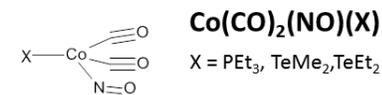
$Co(CO)_3(NO)$



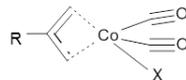
$Co_2(CO)_6(R^1C≡CR)$

$R^1 = H, R = ^tBu$ (ССТВА), $^nBu, ^nPe, ^nHx, ^nHp, Si(Me_3)$
 $R^1 = Me, R = ^nPr$
 $R^1 = Si(Me_3), R = ^nPr$
 $R^1 = R = Et, Si(Me_3)$

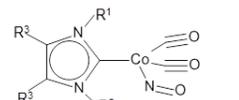
- + Высокая летучесть
- + Температуры осаждения: 75-200°C
- Низкая терм. стабильность в конд. фазе
- Примеси углерода, токсичность



$Co(CO)_2(NO)(X)$
 $X = PEt_3, TeMe_2, TeEt_2$



$Co(NHC)(CO)_2(NO)$ и $Co(NHC)_2(CO)(NO)$

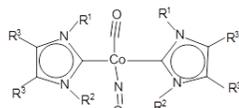


NHC = R^1, R^2 -имидазолин-2- R^3 -иден

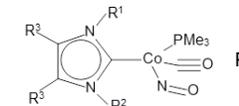
$R^1=R^2 = Me, Et, ^iPr, Cy; R^3=H$

$R^1 = Me; R^2 = ^iPr, ^tBu; R^3=H$

$R^1=R^2 = Me, ^iPr; R^3 = Me$



$Co(NHC)(CO)(NO)(PMe_3)$



$R^1 = Me; R^2 = ^iPr, ^tBu; R^3 = H$
 $R^1=R^2 = Me, ^iPr; R^3 = Me$

Летучие соединения Co^{1+}

$Co(CO)_2(R-Allyl)(X)$

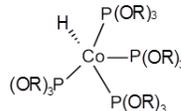
$X = PEt_3, TeMe_2, TeEt_2, CN^iPr, CN^tBu$
 $R = H, Me$

$Co(CO)_3(R-Allyl)$

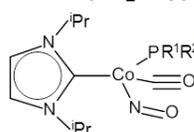
$R = H, Me, ^tBu$

$HCo(P(OR)_3)_4$

$R = Me, Et, ^iPr, ^nPr, ^nBu, ^tBu, Ph$



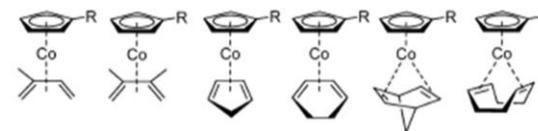
$Co(^iPr_2Im)(CO)(NO)(PR^1R^2_2)$



$R^1=R^2 = Me, Et; R^1 = H, R^2 = Pr$

$Co(Cp^R)(олефин)$

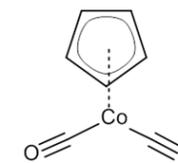
$R = H, Me$



$Co(Cp)(P(OEt)_3)_2$

- + Простота в эксплуатации
- Мало примеров в АСО
- Примеси углерода

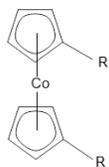
Базовый прекурсор



$Co(Cp)(CO)_2$

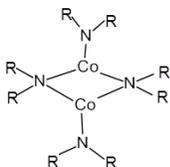
- + Простота в эксплуатации
- + Низкий уровень примесей в плазма-АСО

Летучие соединения Co^{2+}



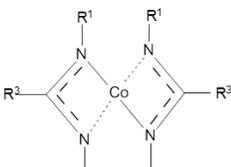
$Co(Cp^R)_2$

$R = H, Me, Et$



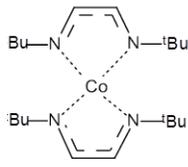
$[Co(NR)_2]_2$

$R = SiMe_3, ^tBu$

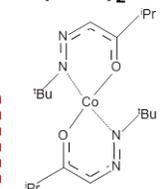


$Co(Amidinate)_2$

$R^1=R^2 = ^iPr, ^tBu; R^3 = Me, Et$



$Co(DAD)_2$

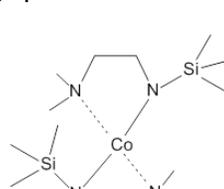
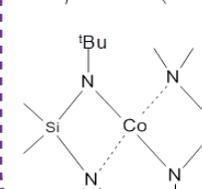
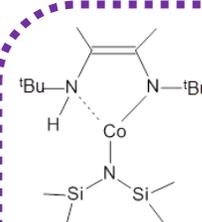


$Co(keim)_2$

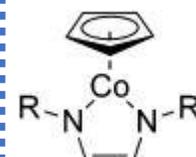
- + Простота в эксплуатации
- + Низкий уровень примесей в плазма-АСО
- Температуры осаждения 180-350 °C
- Узкие диапазоны АСО - режимов
- Осаждение только на метал. подложках

Новые соединения

- + Синт. доступность
- + Терм. устойчивость в конд. фазе



Летучие соединения Co^{3+}



$CoCp(R_2-dab)$

$R_2 = ^iPr, ^tBu, Hex, Ph$

- + Простота в эксплуатации
- Температуры осаждения 300-350 °C
- Нет примеров в АСО
- Примеси углерода

Аналитическое сопровождение



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АЭС ИСП	ПО, масс.%	МС ИСП
		Ho, Ir, Lu, Pr, Tb, Tm, Yb
Ba, Be, Ca, Li, Mg, Mn, Sr, Ti, V	$n \cdot 10^{-7}$	Au, Be, Cd, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, La, Nb, Nd, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sm, Sr, Ta, V, Y, Zr
Al, Au, B, Cd, Co, Cr, Er, Fe, Ga, Hf, Ho, Ir, K, Lu, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sn, Y, Zn, Zr	$n \cdot 10^{-6}$	Ag, As, Ba, Bi, Cr, Hg, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Sn, Te, Ti, W
Ag, As, Bi, Ce, Hg, In, La, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Si, Ta, Tb, Te, W,	$n \cdot 10^{-5}$	Al, B, Mg
	$n \cdot 10^{-4}$	Na

Красным отмечены элементы, определяемые только выбранным методом (АЭС ИСП и МС ИСП, соответственно)