

**СИНТЕЗ ОКСИДА РУТЕНИЯ (IV)
НА ТАНТАЛЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ**

О.Ю. Ганц, А.Д. Юдина, В.О. Жирнова, А.С. Тимонина, Ю.И. Люкшина, А.А. Ахматова

Оксана Юрьевна Ганц*, Ангелина Дмитриевна Юдина, Валентина Олеговна Жирнова,
Анна Сергеевна Тимонина, Юлия Игоревна Люкшина, Анна Александровна Ахматова

Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, Большевикская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005

E-mail: oksa.94.2011@mail.ru *, yurowa.ver@yandex.ru, zhirnova.valentina.olegovna@gmail.com,
timka2014pb@gmail.ru, lukshinaU@mail.ru, sunrabbit2015@mail.ru

Представлены результаты по синтезу наноразмерных пленок диоксида рутения на тантале. Пленки получены методом атомно-слоевого осаждения на установке TFS 200 Veped (производство Финляндия). В качестве прекурсоров были использованы бис(этилциклопентадиенил) рутений и кислород. Азот выступал в качестве инертного газа для продувки реакционной камеры от остатков прекурсоров и продуктов реакции. Синтез проводили в два этапа: активация поверхности тантала гидроксильными группами и попеременная подача в реакционную камеру прекурсоров рутения и кислорода при определенных условиях. Были выявлены основные закономерности процесса и предложена методика реализации синтеза. Показано, что на результат синтеза оказывают влияние параметры процесса метода атомно-слоевого осаждения. Основными параметрами, влияющими на процесс, являются: температура в реакционной камере; температура прекурсора, требующего нагревания; время напуска прекурсоров и время продувки азотом. Также в процессе синтеза использован такой параметр, как «пауза» - временное прекращение подачи каких-либо реагентов в реакционную камеру для увеличения соотношения реагирующих молекул. Обосновано и экспериментально подтверждено влияние каждого параметра процесса на синтез тонких пленок диоксида рутения. Сделан вывод, что оптимальная температура осаждения диоксида рутения 220 °С. Оптимальная температура нагреваемого прекурсора 80 °С. Оптимальное время напуска прекурсора рутения 1 с, время напуска окисляющего агента 10 с при заявленных условиях. Оптимальное время «паузы» 3 с после напуска бис(этилциклопентадиенил) рутения, и 5 с после напуска кислорода. Представленная методика синтеза диоксида рутения позволит получать качественные, равномерные по всей толщине наноразмерные пленки, которые могут быть использованы в качестве материала для электрода в конденсаторах.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, оксид рутения, тонкие пленки, тантал

Для цитирования:

Ганц О.Ю., Юдина А.Д., Жирнова В.О., Тимонина А.С., Люкшина Ю.И., Ахматова А.А. Синтез оксида рутения (IV) на тантале методом атомно-слоевого осаждения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 26–30

For citation:

Gants O.Y., Yudina A.D., Zhirnova V.O., Timonina A.S., Lyukshina Yu.I., Akhmatova A.A. Synthesis of ruthenium (IV) oxide on tantalum by atomic layer deposition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 7. P. 26–30

SYNTHESIS OF RUTHENIUM (IV) OXIDE ON TANTALUM BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

O.Y. Gants, A.D. Yudina, V.O. Zhirnova, A.S. Timonina, Yu.I. Lyukshina, A.A. Akhmatova

Oksana Y. Gants*, Angelina D. Yudina, Valentina O. Zhirnova, Anna S. Timonina, Yulia I. Lyukshina, Anna A. Akhmatova

Institute of Physics and Chemistry, National Research Mordovia State University named after N.P. Ogarev, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, 430005, Russia

E-mail: oksa.94.2011@mail.ru*, yurowa.ver@yandex.ru, zhirnova.valentina.olegovna@gmail.com, timka2014pb@gmail.ru, lukshinaU@mail.ru, sunrabbit2015@mail.ru

The results of synthesis of nanoscale films of ruthenium dioxide on tantalum are presented. The films were obtained by atomic layer deposition at the TFS 200 Beneq setup (production Finland). As precursors bis(atelectico-pentadienyl) ruthenium and oxygen were used. Nitrogen acted as an inert gas to purge the reaction chamber of precursor residues and reaction products. The synthesis was carried out in two stages: activation of the tantalum surface by hydroxyl groups and alternate supply of ruthenium and oxygen precursors to the reaction chamber under certain conditions. The main regularities of the process were revealed and the method of synthesis realization was proposed. It is shown that the synthesis result is influenced by the process parameters of the atomic layer deposition method. The main parameters affecting the process are the temperature in the reaction chamber and the precursor requiring heating, the time of the precursor intake and the time of nitrogen purging. Also, in the process of synthesis, such a parameter as "pause" is used-the temporary cessation of the supply of any reagents to the reaction chamber to increase the ratio of reacting molecules. The influence of each process parameter on the synthesis of thin films of ruthenium dioxide is substantiated and experimentally confirmed. It was concluded that the optimal deposition temperature of ruthenium dioxide is 220 °C. The optimum temperature of the heated precursor is 80 °C. The optimal time of the ruthenium precursor is 1 s, the time of the oxidizing agent is 10 s under the stated conditions. The optimal "pause" time is 3 s after the intake of bis (ethylcyclopentadienyl) ruthenium, and 5 s after the intake of oxygen. The presented method of synthesis of ruthenium dioxide will allow to obtain high-quality, uniform throughout the thickness of nanoscale films that can be used as an electrode in capacitors.

Key words: atomic layer deposition, ruthenium oxide, thin films, tantalum

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным характеристикам, таким как металлическая проводимость [1], высокая химическая и термическая стабильность [2], каталитическое действие [3, 4], электрохимические окислительно-восстановительные свойства RuO_2 [5] в кристаллической и аморфной формах имеют как академическое, так и практическое значения. Например, пленки RuO_2 имеют большое значение в развитии интегральных схем [6], в качестве пленок резисторов [7], ферроэлектрических пленок [8], и также как буферный слой для высокотемпературной сверхпроводящей тонкой пленки [9]. Кроме того, RuO_2 является наиболее перспективным электродным материалом для электрохимических «суперконденсаторов» благодаря внутренней обратимости поверхностных редокс-пар и ультравысокой емкости. Нанесение композиционного материала тантал-рутения/оксид рутения покрытия на внутреннюю поверхность корпуса танталового конденсатора с припеченным танталовым порошком существенно увеличивает электрическую емкость и позволяет получить

конденсаторы со стабильными свойствами при пониженных и повышенных температурах эксплуатации [10].

Атомно-слоевое осаждение (АСО) в настоящее время находится в стадии развития широкомасштабного использования, потому что дает возможность конформного осаждения сложных 3D структур, позволяет точно управлять толщиной пленки в атомных размерах, а также получать однородные пленки даже на большой площади подложки [11-13].

Задачей настоящей работы является разработка подхода к синтезу оксида рутения (IV) на танталовой подложке методом АСО, оптимизируя под установку TFS 200 Beneq (Финляндия), используя прекурсоры бис(этилциклопентадиенил)-рутения и кислород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку поверхности танталовых образцов от технических загрязнений и оксидной пленки проводили, используя электрохимическую по-

лировку в смеси $H_2SO_{4(конц)}:HF_{(конц)}:C_3H_7OH$ в соотношении 3:1:1 (по объему), соответственно, при комнатной температуре. Параметры электролиза: плотность тока 1-1,5 А/см², напряжение 15-20 В, катод – графит. Электролиз проводили импульсно по 10 с в течение 1 мин.

Выбор прекурсора рутения – бис(этилциклопентадиенил)рутений ($Ru(EtCp)_2$) [14-16] обусловлен преимуществами перед другими прекурсорами рутения в заданных условиях. Физические свойства ($Ru(EtCp)_2$) исключают потребность в газе-носителе при транспортировке прекурсора к реактору [17]. Механизм разложения $Ru(EtCp)_2$ сильно зависит от температуры процесса и температуры самого прекурсора [18, 19].

Процесс синтеза оксида рутения (IV) на танталовую поверхность методом АСО включал в себя следующие этапы:

1 этап. Активация поверхности танталовой подложки. При 236 °С в реакционную камеру подавались поочередно прекурсоры вода и кислород в течение 200 мс, затем пауза в течение 700 мс, и далее камера продувалась азотом в течение 50 мс.

2 этап. Получение пленки RuO_2 . При 220 °С в реакционную камеру подавались поочередно прекурсоры $Ru(EtCp)_2$ (80 °С) и кислород (1,5 бар) в течение 1 с и 10 с, соответственно. Затем пауза в течение 3 с после пуска $Ru(EtCp)_2$, и 5 с после пуска кислорода. Далее камера продувалась азотом в течение 1 с после каждого полуцикла (рис. 1).

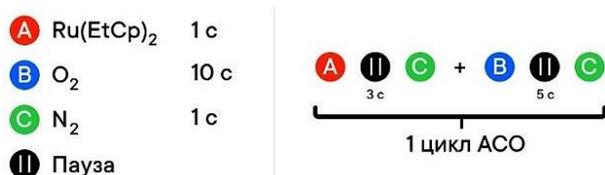


Рис. 1. Схема процесса синтеза RuO_2 методом АСО
Fig. 1. Scheme of process of RuO_2 synthesis by ALD method

Синтез материала проводили на комплекте высокотехнологичного оборудования фирмы Veeco (Финляндия). Анализ полученных образцов проводили на растровом электронном микроскопе Quanta TM 3D 200i с системами: микроанализа (EDS), EBSD, фокусированного ионного пучка (ФИП).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературы показал, что нанесение диоксида рутения (IV) методом АСО – это сложный и многопараметровый процесс, в котором только оптимальный баланс всех режимов позволяет получать качественное покрытие.

Основываясь на литературных данных, скорость роста пленки RuO_2 очень низкая – 0,2-1 А/цикл [20]. Это говорит о том, что реакция проходит очень медленно и достигнуть равномерной пленки за небольшое количество циклов невозможно, даже при увеличении времени напуска прекурсоров в камеру [21, 22]. Первые «слои» пленки образуются очень медленно за счет небольшого количества активных центров (молекул, которые провзаимодействовали с поверхностью подложки) и поэтому происходит задержка нуклеации. Таким образом, основной задачей является создание условий для равномерного зарождения центров роста (нуклеации). Достичь равномерного роста пленки в методе АСО возможно только при оптимизации всех параметров процесса. Для этого нами методически варьировались условия по напуску прекурсоров в камеру, температура процесса и прекурсора, а также количество циклов.

При увеличении температуры процесса до 280 °С происходит быстрая деструкция прекурсора $Ru(EtCp)_2$ на поверхности реактора с образованием металлического рутения и смеси оксидов. При температурах ниже 220 °С скорость процесса сильно замедляется вследствие понижения реакционной способности прекурсора. При температуре 220 °С вероятным продуктом разложения прекурсора является дикатион $[RuCpCH_2CH]^{2+}$, который является высоко реакционноспособным и легко реагирует с атомами кислорода, что приводит к зарождению и формированию пленки RuO_2 .

Также большое значение имеет температура нагреваемого прекурсора. Высокая температура $Ru(EtCp)_2$ (90-115 °С) приводит к вскипанию прекурсора, с дальнейшим разложением, не достигая реакционной камеры.

Стандартное время напуска прекурсора до 250 мс недостаточно для того, чтобы $Ru(EtCp)_2$ провзаимодействовал с поверхностью подложки, в виду низкой скорости образования RuO_2 . Увеличение времени до 1 с повышает концентрацию дикатионов $[RuCpCH_2CH]^{2+}$, что повышает скорость реакции образования оксида рутения (IV), но дальнейшее увеличение времени напуска представляется экономически нецелесообразным. Также был сделан вывод о необходимости увеличить время напуска кислорода до 10 с для увеличения скорости взаимодействия прекурсоров между собой на поверхности подложки.

Инертный газ установки TFS 200 Veeco, используемый в качестве продувки от излишков прекурсоров и продуктов реакции, – азот. Время продувки азотом также является важным факто-

ром, который оказывает влияние на качество получаемой пленки. Это связано с тем, что увеличение времени продувки может привести к удалению из камеры молекул прекурсора, которые не прореагировали между собой и поверхностью подложки. Сокращение времени продувки дало возможность создать более равномерную пленку за счет увеличения концентрации активных молекул в камере.

Необходимость использования «паузы» в процессе стало очевидным после нескольких экспериментов. Из-за особенностей процесса АСО и используемых прекурсоров, взаимодействие прекурсоров между собой и с поверхностью подложки затруднено и происходит медленно. Паузы дают временную возможность пройти химическим реакциям в реакционной камере.

На наш взгляд, количество циклов имеет основополагающее значение в данном процессе. По результатам эксперимента, только при соблюдении всех вышеизложенных параметров, качественная пленка образуется при 600 циклах и выше. Для определения корреляции толщины получаемой пленки за один цикл процесса измерения проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), путем измерения толщины пленки при срезе (рис. 2).

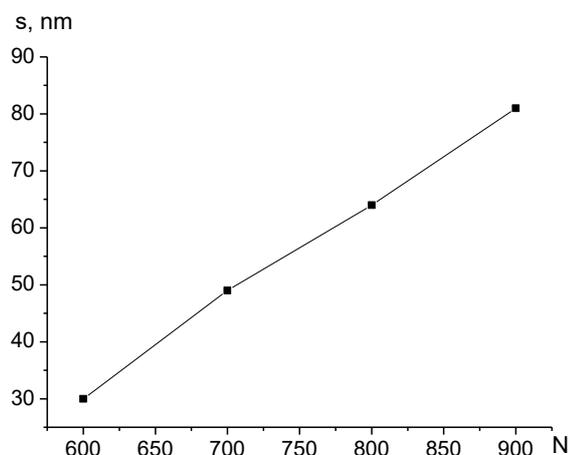


Рис. 2. Зависимость толщины пленки (s) от количества циклов (N) при атомно-слоевом осаждении RuO₂

Fig.2. Dependence of the film thickness on the number of cycles (N) of the atomic layer deposition process at the production of RuO₂ film

Как видно из графика, скорость образования пленки имеет линейную зависимость от количества циклов и имеет среднюю скорость роста 0,07 нм/цикл.

Толщина полученной пленки при 700 циклах по данным РЭМ ~ 50 нм (рис. 3). Как видно из рис. 3, синтезируемая пленка имеет равномерную толщину по всей поверхности подложки.

Также мы считаем, что подготовка поверхности (перед основным процессом) – создание активных гидроксильных групп на поверхно-

сти подложки – необходимая стадия получения пленки диоксида рутения. Происходит «активация» поверхности подложки функциональными группами, которые ускоряют образование пленки.

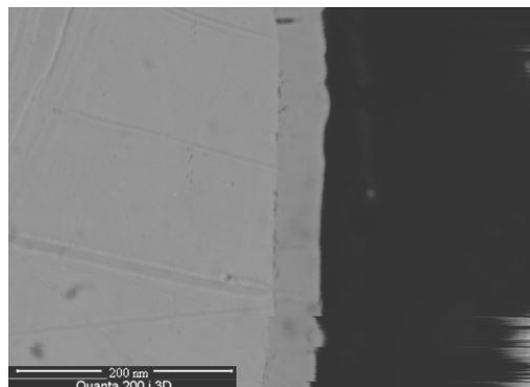


Рис. 3. Структура среза пленки RuO₂, полученной методом АСО, с использованием РЭМ

Fig. 3. The structure of the cut of the RuO₂ film obtained by the ALD method using REM

Также был проведен анализ по элементному составу полученной методом АСО пленки RuO₂ с помощью метода РЭМ. Данные представлены в таблице.

Таблица

Данные элементного состава синтезируемой пленки, полученные при использовании РЭМ
Table. Data of the elemental composition of the resulting film obtained using REM

Элемент	W _t , %	A _t , %
O	08,97	19,20
Ta	57,37	69,56
Ru	33,66	11,34

ВЫВОДЫ

Разработан подход к нанесению тонких пленок диоксида рутения на поверхность из тантала. Найдена средняя скорость роста пленки за один цикл. Показано, что время взаимодействия кислорода с прекурсором является определяющим обстоятельством при формировании пленки из диоксида рутения. Представленная методика синтеза диоксида рутения позволит получать качественные, равномерные по всей толщине наноразмерные пленки, которые могут быть использованы в качестве материала для электрода в конденсаторах.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Park K.J., Doub J.M., Gougousi T., Parsons G.N. Microcontact patterning of ruthenium gate electrodes by selective area atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 051903. DOI: 10.1063/1.1852079.
2. Austin D.Z., Jenkins M.A., Allman D., Hose S., Price D., Dezelah C.L., Conley J.F. Atomic layer deposition of ru-

- thenium and ruthenium oxide using a zero-oxidation state precursor. *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 1107-1115. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04251.
3. **Popic J.P., Avramov-Ivic M.L., Vukovic N.B.** Reduction of carbon dioxide on ruthenium oxide and modified ruthenium oxide electrodes in 0.5 M NaHCO₃. *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 421. N 1-2. P. 105-110. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04823-1.
 4. **Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Kaidalova T.A.** Oxide layers with titanium and zirconium phosphates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. P. 1347-1352. DOI: 10.1134/S0036023608090015.
 5. **Chang K.H., Hu C.C.** Coalescence inhibition of hydrous RuO₂ crystallites prepared by a hydrothermal method. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 193102. P. 1-3. DOI: 10.1063/1.2200154.
 6. **Jung H.J., Han J.H., Jung E.A., Park B.K., Hwang J.-H., Son S.U., Kim C.G., Chung T.-M., An K.-S.** Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide thin films from a zero-valent (1,5-Hexadiene)(1-isopropyl-4-methylbenzene)-ruthenium complex and O₂. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 7083-7090. DOI: 10.1021/cm5035485.
 7. **Kim J.-Y., Kil D.-S., Kim J.-H., Kwon S.-H., Ahn J.-H., Roh J.-S., Park S.-K.** Ru films from bis(ethylcyclopentadienyl)-ruthenium using ozone as a reactant by atomic layer deposition for capacitor electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. N 6. P. H560-H564. DOI: 10.1149/2.069206jes.
 8. **Han J.H., Han S., Lee W., Lee S.W., Kim S.K., Gatineau J., Dussarrat C., Hwang C.S.** Improvement in the leakage current characteristic of metal-insulator-metal capacitor by adopting RuO₂ film as bottom electrode. *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 022901. DOI: 10.1063/1.3609875.
 9. **Hamalainen J., Ritala M., Leskela M.** Layer deposition of noble metals and their oxides. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 786-801. DOI: 10.1021/cm402221y.
 10. **Fröhlich K., Ľapajna M., Rosová A., Dobročka E., Hušeková K., Aarik J., Aidlab A.** Growth of high-dielectric-constant TiO₂ films in capacitors with RuO₂ electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 11. N 6. P. G19-G21. DOI: 10.1149/1.2898184.
 11. **Kwon O.S., Kim S.K., Cho M., Hwang C.S., Jeong J.** Chemically conformal ALD of SrTiO₃ thin films using conventional metallorganic precursors. *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. N 4. P. C229-C236. DOI: 10.1149/1.1869292.
 12. **Kim J.Y., Kim J.H., Ahn J.H., Kang S.W.** Step coverage modeling of thin films in atomic layer deposition. *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 073502. DOI: 10.1063/1.2714685.
 13. **Kim J.Y., Kim J.H., Ahn J.H., Park P.K., Kang S.W.** Applicability of Step-Coverage Modeling to TiO₂ Thin films in atomic layer deposition. *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. N 12. P. H1008-H1013. DOI: 10.1149/1.2789802.
 14. **Byabartta P.** Ruthenium(II) nitro-nitroso-bis-{1-(alkyl)-2-(β-naphthylazo)imidazole}: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and reactivity. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. P. 44-51. DOI: 10.1134/S0036023611010062.
 15. **Kurzev S.A., Medved'ko A.V., Grinberg V.A., Kozyukhin S.A., Emets V.V., Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Andreev V.N., Nizhnikovskii E.A.** Synthesis and photoelectrochemical properties of cyclometallated ruthenium(II) complex. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. P. 658-664. DOI: 10.1134/S0036023614070110.
 16. **Kukli K., Kemell M., Puukilainen E., Aarik J., Aidla A., Sajavaara T., Laitinen M., Tallarida M., Sundqvist J., Ritala M., Leskela M.** Atomic layer deposition of ruthenium films from (ethylcyclopentadienyl)(pyrrolyl)ruthenium and oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. N 3. P. D158-D165. DOI: 10.1149/1.3533387.
 17. **Hur'yeva T., Lisker M., Burte E.P.** Ruthenium films deposited by liquid-delivery MOCVD using bis(ethylcyclopentadienyl)-ruthenium with toluene as the solvent. *Chem. Vap. Deposit.* 2006. V. 12. N 7. P. 429-434. DOI: 10.1002/cvde.200606484.
 18. **Kim W.H., Sang J.P., Kim D.Y., Kim H.** Atomic layer deposition of ruthenium and rutheniumoxide thin films by using a Ru(EtCp)₂ precursor and oxygen gas. *J. Korean Physic. Soc.* 2009. V. 55. N 1. P. 32-37. DOI: 10.3938/jkps.55.32.
 19. **Choi S.H., Cheon T., Kim S.H., Kang D.H., Park G.S., Kim S.J.** Thermal atomic layer deposition (ALD) of Ru films for Cu direct plating. *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. N 6. P. D351-D356. DOI: 10.1149/1.3575163.
 20. **Salaun A., Newcomb S.B., Povey I.M., Salaün M., Keeney L., O'Mgahony A., Pemble M.E.** Nucleation and Chemical Transformation of RuO₂ Films Grown on (100) Si Substrates by Atomic Layer Deposition. *Chem. Vap. Deposit.* 2011. V. 17. N 4-6. P. 114-122. DOI: 10.1002/cvde.201006882.
 21. **Park S.J., Kim W.H., Lee H.B.R., Maeng W.J., Kim H.** Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition ruthenium and electrical characterization as a metal electrode. *Microelectron. Eng.* 2008. V. 85. N 1. P. 39-44. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.239.
 22. **Park S.J., Kim W.-H., Maeng W.J., Yang Y.S., Park C.G., Kim H., Lee K.-N., Jung S.-W., Seong W.K.** Effect oxygen exposure on the quality of atomic layer deposition of ruthenium from bis(cyclopentadienyl)ruthenium and oxygen. *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. N 21. P. 7345-7349. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.02.011.

Поступила в редакцию 16.01.2020
Принята к опубликованию 06.05.2020

Received 16.01.2020
Accepted 06.05.2020