

Diss. ETH Nr. 10996

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
COPPER AND TITANIUM COMPOUNDS
AND THEIR APPLICATION AS PRECURSORS
IN CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

A Dissertation Submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZUERICH

For the Degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Elisabeth-Charlotte Plappert
Dipl. Chem.
born on April 23th 1965
from Germany

Accepted on the Recommendation of
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Examiner
Prof. Dr. R. Nesper, Co-examiner
Dr. K. H. Dahmen, Co-examiner

Zürich 1995

Summary

This thesis describes a number of new precursors for metal organic vapor deposition. They were used to prepare thin films. Their thickness, morphology, crystalline and elemental composition and their physical properties were investigated ex-situ by profilometry, ellipsometry, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Auger emission spectroscopy, X-ray photo emission spectroscopy and optical spectroscopy.

The thesis is divided in following sections :

- 1.** The first section reports a single step synthesis of (pyrazolylborate)copper(I) phosphine and isonitrile compounds.

Copper films were prepared using $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{Cu}(\text{PMe}_3)]$ and $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{Cu}(\text{PEt}_3)]$ as precursors in a cold-wall stagnation flow reactor. It was possible to obtain a polycrystalline Cu-phase already at 150°C. AES measurements on copper films showed that carbon, nitrogen, phosphorous and boron contaminations were below the detection limits. A selective copper deposition (metal versus SiO_2) was obtained using $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{Cu}(\text{PMe}_3)]$ and $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{Cu}(\text{PEt}_3)]$ as precursors. The copper(I) complexes investigated fulfil all the most important criteria for copper CVD.

- 2.** The influence of the different alkoxy and β -diketonate ligands on the volatility of new alkoxybis(fluoro- β -diketonate)titanium(IV) complexes was investigated. The formation of TiO_2 , using $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $[(\text{et-tfa})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$, $[(\text{et-tfa})_2\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ and $[(\text{hfa})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ as precursors, was carried out in a cold-wall reactor. The growth kinetics of TiO_2 is strongly influenced by the R groups on the β -diketonate and alkoxy ligand. The data obtained suggest that the higher the oxygen content in the complex the less oxygen is needed as reaction gas for the formation of TiO_2 . The efficiency of the alkoxybis(β -diketonate)titanium(IV) complexes investigated is much higher than that of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, under experimental conditions used. With $[(\text{et-tfa})_2\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$, in particular, it is possible to obtain TiO_2 films with greater thickness in shorter time and in an oxygen-free atmosphere. AES results indicate that there are no significant amounts of carbon- and/or fluorine containing by-products trapped in the crystalline TiO_2 layers when $[(\text{et-tfa})_2\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ and $[(\text{hfa})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ are used as precursors.

3. Two new volatile alkoxybis(fluoro- β -diketonate)zirconium(IV) complexes were prepared and characterised.

It was not possible to obtain ZrO_2 films using $[(et-tfa)_2Zr(O^tBu)_2]$ as a precursor in a horizontal reactor, because the precursor always decomposed before reaching the substrate.

4. Some alkoxy(pyrazolylborate)titanium(IV) complexes were prepared using two different routes while attempts to synthesise volatile oxygen- and halogen-free (pyrazolylborate)titanium(IV) compounds were unsuccessful.

Film deposition was carried out in a horizontal MOCVD reactor using $[(HB(pz)_3)Ti(O^iPr)_3]$ as a precursor. Using oxygen as the reaction gas amorphous TiO_2 was obtained. Due to a small boron contamination, B_2O_3 or $Ti_xO_yB_z$ phases were formed which, probably, inhibited the crystallisation of the TiO_2 deposit. Using an oxygen/MeOH mixture as the reaction gas, polycrystalline TiO_2 with anatase structure, was obtained. Using N_2 or H_2 as reaction gas, mixtures of TiO_2 and TiO_xN_y phases were obtained. Using NH_3 as reaction gas films with the composition of $TiO_{0.5}N_{0.3}$ were produced.

These results indicate that the alkoxy(pyrazolylborate)titanium(IV) complexes can be used as TiO_2 and TiO_xN_y precursors. The observation that the carbon present in the film was not in the form of TiC indicates that the titanium pyrazolylborate complexes provide a good alternative to the currently employed precursors for TiN films as those obtained hitherto contained TiC in the layer.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Verbindungen vorgestellt, die zur Herstellung von dünnen Schichten verwendet wurden. Diese Filme, die im Metallorganischen Gasphasenabscheidungs-Verfahren, mittels thermischer Zersetzung, hergestellt wurden, sind ex-situ, d. h., außerhalb der Apparatur, durch eine große Zahl verschiedener Techniken auf ihre Dicke, Morphologie, kristalline und elementare Zusammensetzung, sowie ihre physikalische Eigenschaften untersucht worden : Profilometrie, Ellipsometrie, Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronikmikroskopie, Röntgendiffraktion, Auger Emissionsspektroskopie, Röntgen Photoemissionsspektroskopie und optische Spektroskopien.

Die Arbeit ist in folgende Teile unterteilt :

- 1.** In einer Ein-Stufen-Synthese wurden Pyrazolylboratkupfer(I)-phosphin und -isonitril Komplexe hergestellt.

Die Komplexe $[\{HB(pz)_3\}Cu(PMe_3)]$ und $[\{HB(pz)_3\}Cu(PEt_3)]$ wurden als Ausgangsmaterialien für Kupferfilme verwendet. Bereits bei 150°C erhielt man polykristalline Kupferschichten. AES Messungen zeigen, daß der Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Boranteil in den untersuchten Proben unter der Nachweisgrenze liegen. Selektive Kupferabscheidung (Metall vs. SiO₂) wurde beobachtet.

- 2.** Der Einfluß unterschiedlicher Alkoxy- und β -Diketon-Liganden auf die Flüchtigkeit von Alkoxybis(β -diketonat)titan(IV) Komplexen wurde untersucht.

Für die Herstellung von TiO₂ Schichten wurden die Verbindungen Ti(OⁱPr)₄, [(et-tfa)₂Ti(OⁱPr)₂], [(et-tfa)₂Ti(O^tBu)₂] und [(hfa)₂Ti(OⁱPr)₂] als Ausgangsmaterialien verwendet. Die Wachstumskinetik von TiO₂ ist sehr stark von den Gruppen R der β -Diketon- und Alkoxy-Liganden abhängig. Die erhaltenen Daten deuten darauf hin, daß, je mehr Sauerstoff in dem Komplex enthalten ist, desto weniger Sauerstoff als Reaktionsgas für die Herstellung von TiO₂ benötigt wird. Unter den gewählten Bedingungen ist, im Vergleich zu Ti(OⁱPr)₄, die Effizienz der verwendeten Alkoxybis(β -diketonat)titan(IV) Komplexe sehr viel höher. Mit [(et-tfa)₂Ti(O^tBu)₂] als Ausgangsmaterial, ist es möglich, TiO₂ Filme mit einer größeren Schichtdicke in kürzerer Zeit und ohne Sauerstoff herzustellen. Anhand von AES Ergebnisse konnte

nachgewiesen werden, daß keine Kohlenstoff- und Fluor-haltige Nebenprodukte in die kristallinen Anatas-Schichten miteingebaut werden.

3. Dieser Teil der Arbeit berichtet von der Synthese und Charakterisierung neuer flüchtiger Alkoxybis(β -diketon)zirkon(IV) Komplexe.

Da sich der flüchtigste Komplex, $[(\text{et-tfa})_2\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$, immer vor dem Erreichen des Substrates im horizontalen Reaktor zersetzte, war es nicht möglich ZrO_2 Filme herzustellen.

4. Die Verwendung zweier, verschiedener Synthesewegen erlaubt die Darstellung einer Vielzahl von Alkoxy(pyrazolylborat)titan(IV) Verbindung.

Versuche, Sauerstoff- und Halogen-freie Titanpyrazolylborat Komplexe zu synthetisieren, waren erfolglos.

Für die Herstellung von Schichten ist $[(\text{HB}(\text{pz})_3)\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ als Ausgangsmaterial verwendet worden. Wurde Sauerstoff als Reaktionsgas benutzt, erhielt man lediglich amorphes TiO_2 . Der geringe Boranteil, als B_2O_3 oder als $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{B}_z$ Phase vorliegend, hat wahrscheinlich die Kristallisierung der TiO_2 Schicht verhindert. Ist hingegen eine Mischung Sauerstoff/Methanol als Reaktionsgas eingesetzt worden, entsteht polykristallines TiO_2 mit Anatas-Struktur. Unter der Verwendung von Stickstoff oder Wasserstoff als Reaktionsgas, wurde eine Mischung von TiO_2 und TiO_xN_y Phasen gefunden. Filme mit der Zusammensetzung $\text{TiO}_{0.5}\text{N}_{0.3}$ sind gebildet worden, wenn Ammoniak als Reaktionsgas eingesetzt wurde. Diese Resultate zeigen deutlich, daß Alkoxy(pyrazolylborat)titan(IV) Komplexe geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung von TiO_2 und TiO_xN_y Schichten sind.

Die Tatsache, daß Kohlenstoff nie als Titancarbid in den Schichten eingebaut wurde, weist darauf hin, daß das Titanpyrazolylborat-System eine gute Alternative zu den bisher verwendeten TiN-Ausgangsmaterialien ist, da mit diesen Verbindungen meistens Titanitrid-Schichten erhalten wurden, die mit Titancarbid verunreinigt waren.