

Альтернативная технологическая схема и процессы формирования структур многоуровневой металлизации УБИС на основе рутения*

А.Е. Рогожин, О.О. Пермякова, Е.А. Смирнова, А.А. Ломов, С.Г. Симакин, К.В. Руденко

Тонкие пленки рутения осаждались по технологии плазменно-усиленного атомно-слоевого осаждения (PEALD) с использованием $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ и кислородной плазмы на модифицированную поверхность кремния и подложек SiO_2/Si . Установлено, что механизм роста пленки существенно зависит от температуры подложки. Анализ GXRD и ВИМС показывает, что при температуре подложки $T=375^\circ\text{C}$ происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, что приводит к изменению состава пленки от RuO_2 при низких температурах до чистой пленки Ru при более высоких температурах. Это было подтверждено измерениями удельного электросопротивления пленок на основе Ru. Наименьшая шероховатость поверхности ~ 1.5 нм была получена при толщине пленки 29 нм на SiO_2/Si -подложке при 375°C . Измеренное удельное сопротивление пленки Ru составляет 18–19 мкОм·см. Также рассмотрены вопросы плазмохимического травления рутения и нанесения low- k -диэлектрика центрифугированием на массивы линий.

Ключевые слова: УБИС, межсоединения, система металлизации, рутений, плазмохимическое травление, low- k .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27029).

Введение

Система межсоединений современных интегральных схем (ИС) содержит до 15 уровней. На каждом таком уровне располагается система проводящих дорожек, разделенных диэлектриком. Более 20 лет проводником на всех уровнях системы межсоединений служила медь, а в качестве диэлектриков применялись материалы с низкой диэлектрической проницаемостью (low- k). При этом из-за высокой диффузионной активности меди медные дорожки упакованы в диффузионно-барьерную оболочку из материалов, сопротивление которых на два порядка выше, чем у меди. Из-за высокого сопротивления барьерных слоев и активной электромиграции меди в ИС, изготовленных по техноло-

гии 7–10 нм, в качестве проводника на нижнем уровне системы межсоединений использовался кобальт.

При переходе к технологии изготовления ИС с критическим размером 2-3 нм система межсоединений ИС и технология ее изготовления потребуют существенных изменений. Необходимость снижения RC -задержек и введения технологически сложных элементов в систему межсоединений потребует перехода к новым проводящим материалам, Ru и Mo, на нижних уровнях. При этом для эффективного их использования и интеграции в дамасцен- или полудамасцен-процессы необходим метод конформного осаждения этих материалов и заполнения ими канавок и дырок с высоким аспектным отношением.

Наилучшим способом получения конформных тонких и ультратонких пленок Ru и RuO_2 является метод атомно-слоевого осаждения (ALD) [1–7]. Для осаждения рутения разработано множество металлоорганических прекурсоров [8]. Наиболее часто встречаются бис(циклопентадиенил)рутений(II) (или RuCp_2)



РОГОЖИН
Александр Евгеньевич
Физико-технологический
институт им. К.А. Валиева РАН



ПЕРМЯКОВА
Ольга Олеговна
Физико-технологический
институт им. К.А. Валиева РАН



СМИРНОВА
Елизавета Алексеевна
Физико-технологический
институт им. К.А. Валиева РАН



ЛОМОВ
Андрей Александрович
Физико-технологический
институт им. К.А. Валиева РАН



СИМАКИН
Сергей Геннадьевич
Ярославский филиал Физико-
технологического института
им. К.А. Валиева РАН



РУДЕНКО
Константин Васильевич
Физико-технологический
институт им. К.А. Валиева РАН

[1, 9] и бис(этилциклопентадиенил)рутений(II) (или $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$) [10–12]. $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ является относительно недорогим коммерчески доступным жидким прекурсором. Для этого прекурсора были представлены процессы термического и плазмостимулированного ALD (PEALD). Кроме того, для $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ можно выбрать широкий спектр реагентов, таких как O_2 [9, 13, 14], O_3 [10] и плазма NH_3 [9]. Используя $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$, можно получить тонкие пленки рутения высокой плотности ($12.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) [11] с малой шероховатостью поверхности (0.9 нм) и малым удельным сопротивлением (до $16 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$) [9].

В статье представлены исследования структурных и электрических свойств тонких пленок на основе рутения, нанесенных методом PEALD на кремний и диоксид кремния в расширенном диапазоне температур подложки (200–400 °C). Также проанализировано влияние последующего отжига при 400 °C на свойства пленки. Максимальная рабочая температура 400 °C представляется характерным ограничением для большинства применений.

Для субтрактивной технологии и технологии полудамасцен на основе рутения требуется процесс плазмохимического травления рутения. Травление рутения в кислород- и хлорсодержащих плазмах исследуется уже длительное время [15–17]. В работе представлены результаты оптимизации условий травления. Описан процесс травления в плазме O_2 при пониженной температуре 10 °C, который обеспечивает вертикальные стенки линий. Также для субтрактивной технологии формирования уровней системы металлизации требуется процесс нанесения low-*k*-диэлектрика после формирования рутениевых дорожек. Есть работы по конформному осаждению резистов с помощью spin-on-технологии (нанесение покрытия при вращении) [18]. Существуют также работы, в которых low-*k*-диэлектрик наносится на структуры с помощью CVD [19]. В работе представлены результаты исследования нанесения силсесквиоксиана водорода центрифугированием на образцы с массивами линий.

Описание эксперимента

Пленки осаждались на подложки монокристаллического кремния *p*-типа, легированного бором ($10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) диаметром 100 мм, толщиной 460 мкм, с ориентацией поверхности (100). В других сериях экспериментов пленки на основе Ru также осаждали на те же кремниевые пластины с предварительно нанесенным методом плазмостимулированного осаждения из газовой фазы (PECVD) слоем SiO_2 толщиной 300 нм для электрических измерений и сравнения особенностей роста PEALD с осаждением на чистую поверхность кремния.

Процесс осаждения осуществлялся на коммерческой

системе FlexAl (Oxford Instruments Plasma Technology) в плазмостимулированном режиме с использованием удаленного источника плазмы ICP с частотой 13.56 МГц. Предварительно камеру откачивали до базового давления $1.2 \times 10^{-6} \text{ Торр}$.

Процесс проводился в диапазоне температур роста 200–400 °C с циклической подачей $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ и плазмы O_2 в камеру. Применяемые в процессе аргон и кислород имели чистоту 99.9999%. Стенки камеры и трубки подачи прекурсора, а также вакуумная система предварительно нагревались до 100–120 °C для предотвращения конденсации прекурсора. Давление в камере поддерживали на уровне 65 мТорр во время этапа плазмы в цикле PEALD. $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ содержался в барботере, предварительно нагретом до 70 °C. Его насыщенный пар подавался в камеру реактора с газом-носителем аргоном с расходом $150 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Один цикл нанесения PEALD для Ru-пленок состоял из шести этапов: 1) напуск $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ в течение 2 с; 2) откачка камеры в течение 1 с; 3) импульс продувки Ar ($150 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 4 с; 4) 2-секундный шаг стабилизации давления кислорода в камере; 5) зажигание плазмы O_2 и экспозиция в течение 1 с; и 6) продувка камеры аргоном ($150 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 4 с. Мощность удаленной плазмы ICP составляла 75 Вт с потоком кислорода $60 \text{ см}^3/\text{мин}$.

На кремниевой пластине с естественным окислом или на поверхности оксида кремния рост рутения начинался с образования случайных зародышей вместо нормального послойного режима. Поэтому растущая пленка в начале роста не была непрерывной и имела большую шероховатость. Известно [9], что введение подслоев нитридов переходных металлов может значительно улучшить зародышеобразование Ru, ранее нами были исследованы возможности использования подслоев TiN и TaN толщиной менее 1 нм. Был оптимизирован материал подслоев, их толщина (как можно меньше) и финальная шероховатость слоев. Наилучшие условия зарожде-

ния пленки Ru в первом цикле PEALD обеспечивает подслоя нитрида тантала (ПП), нанесенный в той же камере без нарушения вакуума [20]. Отдельно исследовалась зависимость шероховатости пакета Ru/IL TaN от толщины подслоя TaN. Слой нитрида тантала, полученный за пять циклов, оказался достаточным для интенсификации зародышеобразования Ru. При этом шероховатость пленки Ru составляла 0.4 нм, что сравнимо с шероховатостью поверхности подложки. Дальнейшее увеличение толщины подслоя TaN приводило к увеличению шероховатости поверхности.

В работе для PEALD нитрида тантала использовался металлоорганический прекурсор три-бутил-мидо-трис-(диэтиламино)-тантал (ТВТДЕТ) с линейной формулой $Ta[N(C_2H_5)_2]_3[=NC(CH_3)_3]$. Барботер нагревался до температуры 70 °С. Известно, что PEALD нитридов тантала из металлоорганических прекурсоров позволяет получать ряд нитридов различной стехиометрии и проводимости (от металлического TaN до диэлектрического Ta_3N_5) [21, 22]. Нашей целью было нанести проводящий затравочный слой. Поэтому оптимизация взаимодействия PEALD ТВТДЕТ с водородной плазмой была направлена на получение стехиометрического состава подслоя TaN. Увеличение времени воздействия плазмы на адсорбированный ТВТДЕТ обеспечивает снижение удельного сопротивления пленки за счет удаления избытка азота; однако продолжительность цикла ALD значительно увеличивается. Удельное сопротивление нитрида тантала, полученного в оптимизированном процессе PEALD, составило около 2–3 мОм·см (измерено четырехзондовым методом), что соответствует литературным данным [23].

Необходимо отметить, что все исследуемые в данной работе пленки рутения и его оксида были нанесены на образцы с подслоем нитрида тантала толщиной 0.3 нм, предварительно нанесенным PEALD следующим образом: 1) напуск ТВТДЕТ в течение 3 с с Ar (200 см³/мин) в качестве газа-носителя

через барботер; 2) этап продувки камеры потоком аргона (200 см³/мин) в течение 5 с; 3) откачка камеры в течение 2 с; 4) стабилизация давления в водородной камере в течение 2 с; 5) зажигание плазмы H₂ и воздействие при давлении 15 мТорр и ВЧ-мощности 100 Вт с потоком газа 40 см³ в течение 30 с; и 6) еще одна продувка потоком аргона (200 см³/мин) в течение 2 с. Давление в камере поддерживалось на уровне 80 мТорр, за исключением плазменных этапов (15 мТорр). Нитрид тантала всегда осаждался при 400 °С, а температура подложки для последующего роста слоя рутения варьировалась. Такой тонкий подслой TaN можно рассматривать, как модификацию поверхности подложек Si или SiO₂/Si.

Толщина осажденных пленок на основе Ru измерялась *ex-situ* с помощью спектроскопической эллипсометрии (Woollam M-2000X), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Carl Zeiss Ultra-55) и рентгеновской рефлектометрии (XRR, SmartLab, Rigaku). Измерения демонстрируют воспроизводимые результаты с высокой однородностью пленок Ru по площади 100-мм пластины. Разница в толщине составляла ±5% на образце с пленкой 70 нм (1500 циклов ALD).

Часть образцов подвергали дополнительному последующему отжигу при 400 °С в течение 1–3 ч в азоте с использованием установки быстрой термообработки (RTP) Annealsys AS-One 100. Базовый вакуум системы RTP составлял 10⁻² Торр. Процессы отжига проводились в N₂ (99.999%) при атмосферном давлении. Образцы отжигали в графитовом контейнере, покрытом CVD-SiC.

Кристаллическая структура, химический состав и морфология пленок исследовались с помощью XRD под скользящим углом (GXRД, SmartLab, Rigaku), масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на приборе TOF.SIMS5 и атомно-силовой микроскопии (АСМ, Nanopics 2100). Все результаты по удельному электрическому сопротивлению пленок, представленные в статье, были получены четырехзондовым методом (четырёхзондовая станция Cascade Alessi и Keithley 4200-SCS) на пленках, осажденных на SiO₂(300 нм)/Si-пластина.

Для изучения фазового состава образцов и эволюции кристалличности пленок проведены рентгеноструктурные исследования на дифрактометре SmartLab (Rigaku). Для подавления сигнала от подложки падающий рентгеновский пучок направлялся под углом скольжения $\theta_i = 0.5^\circ$ к поверхности пленки (чуть больше критического угла полного внешнего отражения). Исследована интенсивность рассеяния рентгеновского излучения при больших плоскостных углах дифракции $2\theta = 10\text{--}80$ градусов (GID-схема). Рассеянный сигнал регистрировался сцинтилляционным счетчиком с щелью Соллера 0.114°.

ВИМС-анализ выполнен с помощью системы TOF.SIMS5 с использованием ионов Cs⁺ (1 кэВ, 75 нА, 300×300 мкм²) для распыления. Для зондирования

использовали импульсный ионный пучок Bi^+ (25 кэВ, 50×50 мкм²). Для компенсации заряда использовался импульсный электронный пучок (20 эВ). Морфология пленки анализировалась методом контактной АСМ с SII Nanopics 2100.

Для проведения экспериментов по плазмохимическому травлению рутения на поверхности структуры Ru (30 нм)/ SiO_2 (200 нм)/Si с помощью электронно-лучевой литографии (Raith 150) из HSQ резиста была сформирована маска – наборы линий с разной шириной и расстоянием между ними. Травление выполнялось в установке PlasmaLab 100 (Oxford Instruments). Исследовалось влияние состава плазмы (O_2 , Ar, SF_6 , C_4F_8) на скорость травления и профиль полученных линий. Профили линий исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Zeiss Ultra 55).

С целью исследования возможностей центрифугирования для заполнения пространства между проводящими линиями low- k -диэлектриком с помощью плазмохимического травления (PlasmaLab 100) кремния были сформированы наборы линий разной ширины с разным расстоянием между ними. Исследовалось влияние параметров наборов линий на заполнение пространства между ними. В качестве модельного low- k диэлектрика был выбран силсесквиоксан водорода. Профили структур исследовались с помощью РЭМ.

Результаты и их обсуждение

Формирование слоев рутения

На поверхности кремния и оксида кремния в процессе PEALD наблюдался трехмерный рост пленок рутения, который можно объяснить плохой нуклеацией. Было обнаружено, что островковый рост пленок Ru на необработанной поверхности Si или SiO_2 продолжается до толщины в несколько десятков нанометров. Ранее нами было установлено, что подслой нитрида тантала, полученный после пяти циклов ALD, оптимален для интенсификации процесса зародышеобразования рутения [20]. Оценка толщины такого слоя по извест-

ной скорости роста пленки нитрида тантала в процессе ALD составляет около 0.3 нм, приблизительно один монослой. Это можно рассматривать как модификацию поверхности, приводящую к более эффективному зародышеобразованию рутениевой пленки.

После ALD-пленок на основе Ru все образцы были всесторонне исследованы. Толщина и удельное электросопротивление образцов пленок представлены в табл. 1.

Толщина слоев Ru на образцах 1 и 2 не могла быть измерена в СЭМ с приемлемой точностью из-за низкой контрастности, толщина пленок на них определялась методом спектральной эллипсометрии. Для образцов 3–7 измерения СЭМ на поперечном сечении позволили получить точную оценку толщины и определить их поликристаллическую структуру. На образцах 3–5 пленки размер зерен был порядка толщины пленки, а на образцах 6 и 7 пленки имели столбчатую структуру, латеральный размер зерна составлял около 10–15 нм. Для образцов 6 и 7 значения толщины были получены при моделировании кривых XRR, что позволило оценить шероховатость ($\text{RMS}=1.5$ нм) и плотность осажденного рутения (12.0 ± 0.2 г·см⁻³). При 375–400 °С скорость роста за цикл ALD составляла около 0.045–0.050 нм.

На сопротивление пленок тоньше 10 нм влияют низкоразмерные эффекты [24]. Это не позволяет оценить объемное удельное сопротивление материала, поэтому приведенные значения удельного сопротивления пленки

Таблица 1. Параметры образцов

Номер образца	Число циклов ALD Ru	Температура подложки, °С	Толщина слоя Ru, нм	Удельное сопротивление, мкОм·см
1	750	200	6±1	652.6±1.5
2	750	250	9±1	508.5±1.5
3	750	300	17±2	288.0±1.0
4	750	325	20±2	200.2±1.0
5	750	350	25±2	130.5±1.0
6	750	375	27±1	18.2±0.8
7	750	400	33±1	19.1±0.8

на образцах 1 и 2 следует рассматривать как оценку сверху.

На *рис. 1a* представлена диаграмма рассеяния удельного сопротивления в зависимости от температуры осаждения. Можно предположить, удельное сопротивление линейно уменьшается с ростом температуры осаждения. При температуре осаждения 375 °С сопротивление достигает минимума.

На *рис. 1b-d* представлен выход вторичных ионов ^{18}O , ^{102}Ru и углеродсодержащих ионов из покрытий, осажденных при разных температурах. Для кислорода видно, что с точки зрения состава пленки существуют два температурных диапазона: 1) обогащенные кислородом пленки – при 200–350 °С и 2) пленки, для которых выход вторичных ионов кислорода на пределе обнаружения метода ВИМС, – при 375–400 °С. Можно сделать вывод, что пленка чистого рутения образуется приблизительно при $T > 350$ °С, а при более низких температурах происходит осаждение пленки Ru, обогащенного кислородом. Пониженный выход ионов кислорода и рутения для образцов, осажденных при температурах подложки 200–250 °С, можно объяснить зависимостью выхода ионов от материала матрицы (чистый металл или оксид) в ВИМС. Выход углерода, как видно из графика, уменьшается с повышением температуры. Это подтверждает предположение о незавершенности реакции осаждаемого материала с кислородной плазмой; по-видимому, пленки в этом случае, наряду с кислородом, содержат органические остатки.

На *рис. 2* представлены спектры GXRД покрытий, осажденных при температурах 300–400 °С. Отмечено положение опорных пиков (вертикальные линии) для Ru [25] и RuO₂ [26] в хаотически ориентированных порошках. В спектрах образцов 3–5 присутствуют только пики, соответствующие хаотически ориентированной тетрагональной фазе RuO₂ (P4₂/mnm). С другой стороны, в спектрах образцов 6 и 7 присутствуют пики, совпадающие только со случайно ориентированной

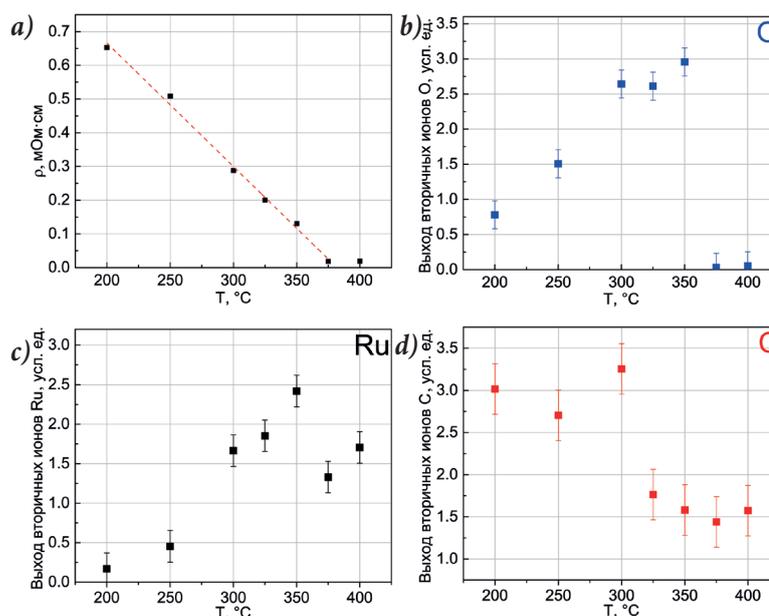


Рис. 1. а – Зависимость удельного сопротивления от температуры; b–d – выходы вторичных ионов ^{18}O , ^{102}Ru и углеродсодержащих ионов в зависимости от температуры, полученные при ВИМС.

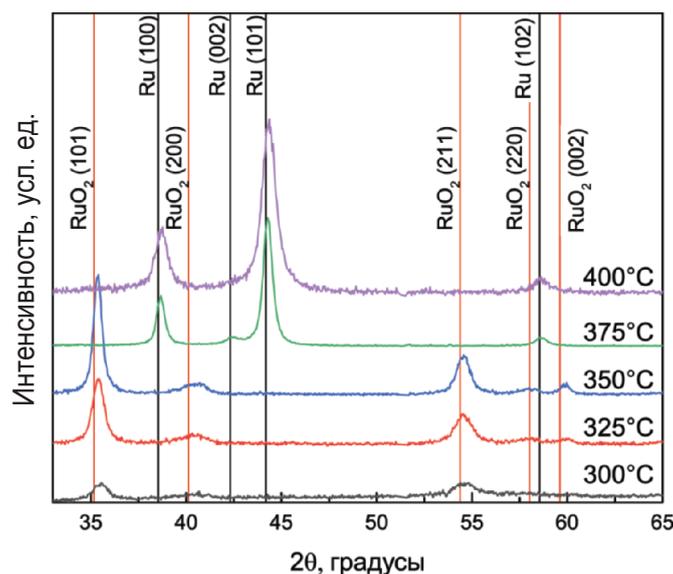


Рис. 2. Спектры GXRД для пленок, осажденных при температурах 300–400 °С.

гексагональной фазой Ru (P6₃/mmc). Можно предположить, что при температуре осаждения 375 °С происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, приводящее к изменению состава и структуры пленки от поликристаллического RuO₂ при низких температурах до пленки чистого Ru при более высоких температурах. Следует отметить, что удельное сопротивление наших пленок RuO₂ значительно превышает значения, указанные ранее [27]. Возможная причина – высокое содержание углерода в пленках оксида рутения. Все пики RuO₂ смещены в сторону больших углов. Это можно объяснить сжимающими напряжениями в покрытиях.

Осаждение пленки Ru толщиной 33 нм методом PEALD при 400 °С занимает около 3. Такой температурный режим не подходит для некоторых приложений (например, межсоединений ИС). Интерес представляет влияние последующего отжига на свойства пленки, осажденной при более низкой температуре. Образцы 3–5 отжигали при 400 °С в течение 1–2 ч. Было обнаружено, что толщина пленок на основе Ru, осажденных при низкой температуре методом PEALD, существенно уменьшается при последующем отжиге. Этот эффект не наблюдался для пленок, осажденных PEALD при 375–400 °С.

На рис. 3а представлены спектры GXRД образца 3 до и после отжига при 400°С в N₂ в течение 1 ч. Из графика видно, что в процессе отжига состав и структура покрытия заметно изменились. Поликристаллическая тетрагональная структура RuO₂ сменилась поликристаллической гексагональной пленкой Ru. По-видимому, при отжиге происходит разложение RuO₂. Возможно и реакция диспропорционирования с образованием летучего RuO₄.

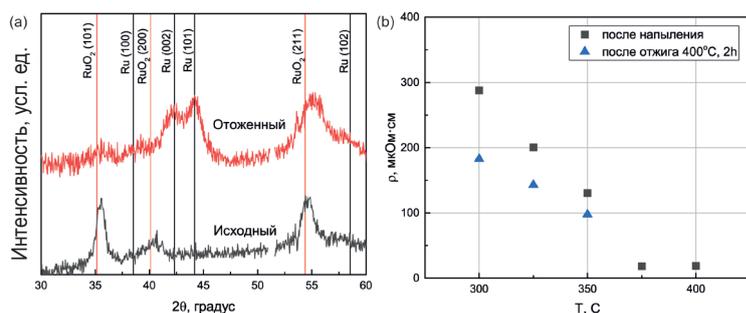


Рис. 3. а – GXRД-спектры для пленки, осажденной при температуре 300 °С, до и после отжига при 400 °С в N₂ в течение 1 ч; б – зависимости удельного сопротивления от температуры осаждения до и после отжига.

Этот фазовый переход сопровождался уменьшением удельного электрического сопротивления. На рис. 3б представлено удельное сопротивление образцов до и после отжига при 400 °С в N₂ в течение 2 ч. Тем не менее во всех случаях удельное сопротивление пленок после отжига остается выше, чем у образцов 6 и 7. Для некоторых низкотемпературных образцов

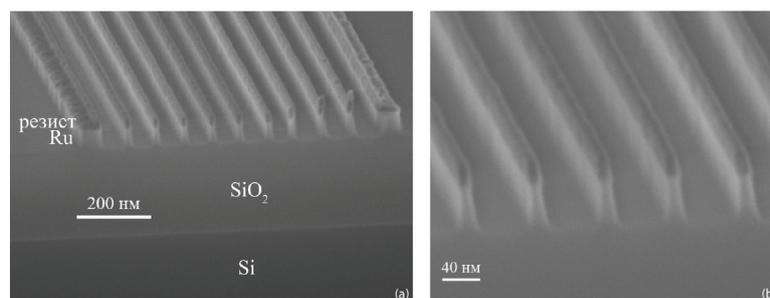


Рис. 4. а – РЭМ-изображение линий из рутения, полученных плазмохимическим травлением в плазме O₂; б – ширина линий – около 15 нм, расстояние между линиями – 50 нм.

отжиг привел к снижению удельного сопротивления до 50–60 мкОм·см. Эти значения близки к значениям, указанным для RuO₂ ранее [27].

Травление рутения

Исследование показало, что внесение SF₆, Ar и C₄F₈ в кислородную плазму не оказывает существенного влияния на процесс травления рутения. В значительной степени профиль и скорость травления определяются напряжением смещения. Напряжение в исследовании смещение варьировалось в диапазоне 50–300 В. Оптимальным, с точки зрения вертикальности стенок оказалось значение напряжения смещения 300 В (рис. 4а).

Были получены серии линий из рутения шириной до 15 нм и расстояние между ними – 50 нм (рис. 4б). Резист после процесса не удалялся, поскольку субтрактивная технология предполагает применение химико-механической планаризации диэлектрика после его нанесения.

Нанесение low-k на массивы линий

Исследование возможностей центрифугирования показало, что заполнение пространства между линиями силсеквиоксидом водорода происходит без пустот. Толщина low-k-диэлектрика в областях без линий оказалась приблизительно на 10% меньше (рис. 5).

Были сформированы структуры с наборами линий шириной 50 нм и расстоянием между ними около 40 нм, покрытых low-k-диэлектриком без пустот. Неоднородность слоя силсеквиоксидана водорода может быть связана с изменением материала под действием электронного пучка во время получения фотографии.

Заключение

Исследованы свойства тонких пленок рутения, осажденного методом PEALD с использованием Ru(EtCp)₂ и кислородной плазмы на поверхности кремния и SiO₂ с подслоем TaN 0.3 нм. Высокая однородность и целостность пленок, а также приемлемая скорость роста

за цикл были достигнуты на кремниевых пластинах диаметром 100 мм. В интервале температур осаждения 200–400 °C обнаружены два различных режима АСО поверхностной реакции между прекурсорами. При температурах ниже 375 °C были получены поликристаллические пленки оксида рутения. При более высокой температуре происходило формирование поликристаллических покрытий из чистого рутения.

Для рутениевого покрытия толщиной 29 нм удалось получить шероховатость поверхности с $RMS=1.48$ нм. Это значительно ниже, чем у пленок, полученных термическим АСО из популярных прекурсоров ($RMS=2.6-3.5$ нм). Шероховатость поверхности пленок рутения методом АСО толщиной более 10 нм можно объяснить последствиями механических напряжений в пленках.

Рассмотрены вопросы плаз-

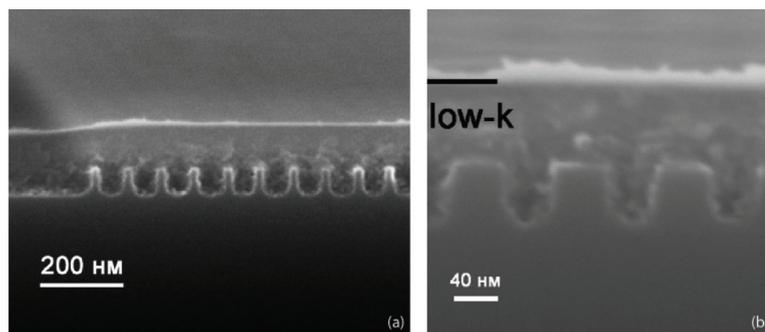


Рис. 5. а – РЭМ-изображение структуры с нанесенным low-k-диэлектриком (силсеквиоксана водород); б – изображение набора линий шириной 50 нм и расстоянием между ними около 40 нм, покрытых low-k-диэлектриком.

мохимического травления рутения и нанесения low-k-диэлектрика центрифугированием на массивы линий. Продемонстрированы основные этапы субтрактивной технологии формирования системы межсоединений на основе рутения.

Работа поддержана грантом РФФИ №18-29-27029 и частично выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №FFNN-2022-0021.

Литература

1. T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä *Chem. Vap. Depos.*, 2003, 9(1), 45. DOI: 10.1002/cvde.200290007.
2. J. Lee, Y.W. Song, K. Lee, Y. Lee, H.K. Jang *ECS Trans.*, 2006, 2(4), 1. DOI: 10.1149/1.2204812.
3. K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, I. Jögi, T. Arroval, J. Lu, T. Sajavaara, M. Laitinen, A.-A. Kiisler, M. Ritala *Thin Solid Films*, 2012, 520, 2756. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.11.088.
4. S. Yeo, S.-H. Choi, J.-Y. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B.-Y. Lim, S. Kim *Thin Solid Films*, 2013, 546, 2. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.074.
5. M.M. Minjauw, J. Dendooven, B. Capon, M. Schaekers, C. Detavernier *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 132. DOI: 10.1039/C4TC01961J.
6. K. Kukli, M. Kemell, E. Puukilainen, J. Aarik, A. Aidla, T. Sajavaara, M. Laitinen, M. Tallarida, J. Sundqvist, M. Ritala *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(3), 158. DOI: 10.1149/1.3533387.
7. N. Leick-Marius *PhD Thesis in Applied Physics and Science Education*, Technische Universiteit Eindhoven, KN, Eindhoven, 2014, 163 pp. DOI: 10.6100/IR782932.
8. J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä *Chem. Mater.*, 2014, 26(1), 786. DOI: 10.1021/cm402221y.
9. S.-J. Park, W.-H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, H. Kim *Microelectron. Eng.*, 2008, 85(1), 39. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.239.
10. J.-Y. Kim, D.-S. Kil, J.-H. Kim, S.-H. Kwon, J.-H. Ahn, J.-S. Roh, S.-K. Park *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(6), 560. DOI: 10.1149/2.069206jes.
11. R. Müller, L. Ghazaryan, P. Schenk, S. Wolleb, V. Beladiya, F. Otto, N. Kaiser, A. Tünnermann, T. Fritz, A. Szeghalmi *Coatings*, 2018, 8, 413. DOI: 10.3390/coatings8110413.
12. J. Lu, J.W. Elam *Chem. Mater.*, 2015, 27(14), 4950. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00818.
13. O.-K. Kwon, J.-H. Kim, H.-S. Park, S.-W. Kang *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(2), 109. DOI: 10.1149/1.1640633.
14. A. Rogozhin, A. Miakonkikh, E. Smirnova, A. Lomov, S. Simakin, K. Rudenko *Coatings*, 2021, 11(2), 117. DOI: 10.3390/coatings11020117.
15. S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei *J. Vac. Sci. Technol.*, 2018, B 36, 03E103-1. DOI: 10.1116/1.5022283.
16. C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, 24(1), 1. DOI: 10.1116/1.2121751.
17. S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, F. Lazzarino *J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron.*, 2022, 40(3), 032802. DOI: 10.1116/6.0001791.
18. M. Li, B. Popere, P. Trefonas, A.T. Heitsch, R. Limary, R. Katsumata, Y. Zhang, R.A. Segalman *B Proc. SPIE 10960, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVI (USA, California, San Jose, 25–28 February, 2019)*, USA, Washington, Bellingham, SPIE, 2019, 109600R. DOI: 10.1117/12.2514830.
19. V. Jousseau, B. Altemus, C. Ribière, S. Minoret, M. Gottardi, C. Ratin, K. Ichiki, T. Mourier, J. Faguet *Microelectron. Eng.*, 2017, 167, 80. DOI: 10.1016/j.mee.2016.11.005.
20. E.A. Smirnova, A.V. Miakonkikh, A.E. Rogozhin, K.V. Rudenko *J. Phys. Conf. Ser.*, 2020, 1695(1), 012045. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012045.
21. S.-S. Yim, D.-J. Lee, K.-S. Kim, S.-H. Kim, T.-S. Yoon, K.-B. Kim *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(11), 113509. DOI: 10.1063/1.2938052.
22. S. Somani, A. Mukhopadhyay, C. Musgrave *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 11507. DOI: 10.1021/jp1059374.
23. K.V. Rudenko, A.V. Myakonkikh, A.E. Rogozhin, O.P. Gushchin, V.A. Gvozdev *Russ. Microelectron.*, 2018, 47, 1. DOI: 10.1134/S1063739718010055.
24. M.H. van der Veen, N. Heyler, O.V. Pedreira, I. Ciofi, S. Decoster, V.V. Gonzalez, N. Jourdan, H. Struyf, K. Croes *B Proc. 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (USA, CA, Santa Clara, 4–7 June, 2018)*, USA, New York, IEEE, 2018, pp. 172–174. DOI: 10.1109/ITC.2018.8430407.
25. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin *J. Alloys Compd.*, 2004, 365, 168. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00652-2.
26. M.L. Foo, Q. Huang, J.W. Lynn, W.L. Lee, T. Klimczuk, I.S. Hagemann, N.P. Ong, R.J. Cava *J. Solid State Chem.*, 2006, 179, 563. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.11.014.
27. D.Z. Austin, M.A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C.L. Dezelah, J.F. Conley *Chem. Mater.*, 2017, 29(3), 1107. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04251.

English

Alternative Technological Schemes and Processes for the Formation of Ruthenium-Based Multilevel Metallization Structures for ULSI*

Alexander E. Rogozhin

Valiev Institute of Physics
and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
rogozhin@ftian.ru

Olga O. Permiakova

Valiev Institute of Physics
and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
o.permyakova@ftian.ru

Elizaveta A. Smirnova

Valiev Institute of Physics
and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
smirnova@ftian.ru

Andrey A. Lomov

Valiev Institute of Physics
and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
lomov@ftian.ru

Sergey G. Simakin

Yaroslavl Branch of Valiev Institute
of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl,
150007, Russia
simser@mail.ru

Konstantin V. Rudenko

Valiev Institute of Physics
and Technology, RAS
34 Nakhimovsky Ave., Moscow,
117218, Russia
rudenko@ftian.ru

Abstract

Ruthenium thin films were deposited by plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) using $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ and oxygen plasma on the modified silicon surface and SiO_2/Si substrates. The substrate temperature has a significant impact on film growth. The GXR and SIMS analysis have shown that at the substrate temperature $T=375^\circ\text{C}$ there is a sharp change in the mechanisms of surface reactions, which leads to a change in the film composition from RuO_2 at low temperatures to a pure Ru film at higher temperatures. This was confirmed by measurements of the electrical resistivity of Ru-based films. The lowest surface roughness ~ 1.5 nm was obtained at a film thickness of 29 nm deposited at 375°C on a SiO_2/Si -substrate. The measured resistivity of the Ru film was $18\text{--}19\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Issues regarding the plasma-chemical etching of ruthenium and the spin-on of a low- k dielectric onto arrays of lines are taken into account.

Keywords: ULSI, interconnections, metallization system, ruthenium, plasma chemical etching, low- k .

*The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27029).

Images & Tables

Table 1. Parameters of the samples

Sample #	# of Ru Cycles	Dep temp, °C	Thickness, nm	Resistivity, $\mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$
1	750	200	6±1	652.6±1.5
2	750	250	9±1	508.5±1.5
3	750	300	17±2	288.0±1.0
4	750	325	20±2	200.2±1.0
5	750	350	25±2	130.5±1.0
6	750	375	27±1	18.2±0.8
7	750	400	33±1	19.1±0.8

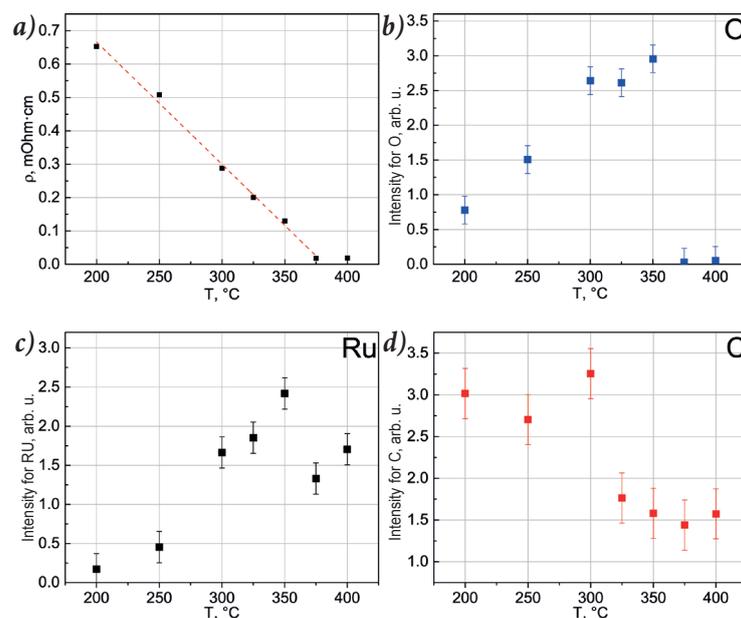


Fig. 1. a – resistivity vs. deposition temperature; b–d – secondary ion mass spectrometry (SIMS) yield of ^{18}O , ^{102}Ru , and carbon-containing ions in the coatings deposited at different temperatures, respectively.

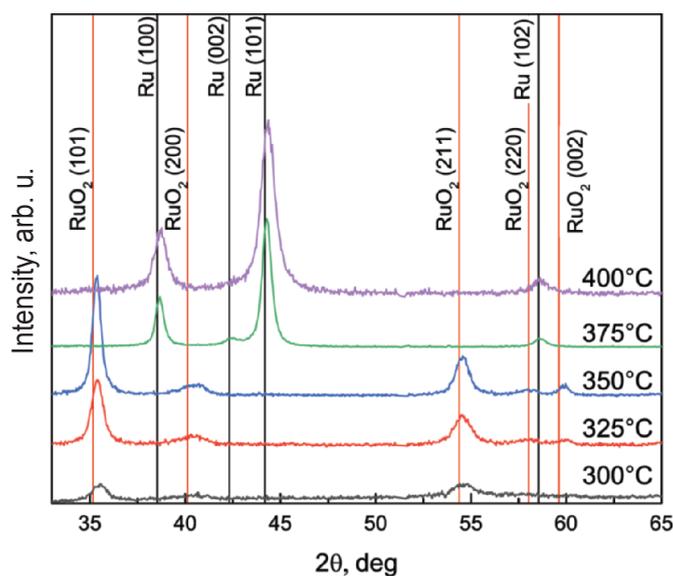


Fig. 2. Grazing incidence XRD (GXR) spectra obtained for the coatings deposited at temperatures 300–400 °C.

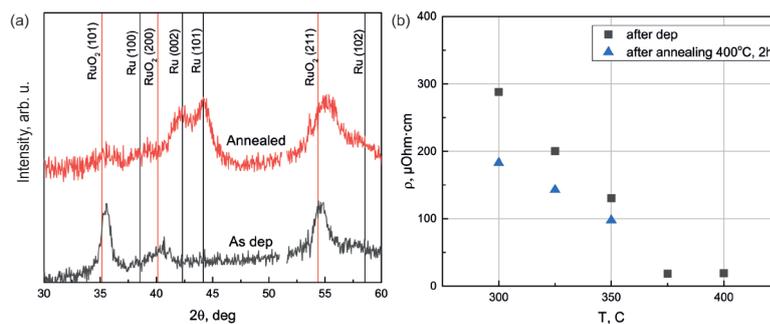


Fig. 3. a – GXR spectra obtained for the film, deposited at 300 °C, before and after additional annealing at 400 °C in N_2 for 1 h; b – resistivity of the samples before and after post-annealing at 400 °C in N_2 for 2 h vs. deposition temperature.

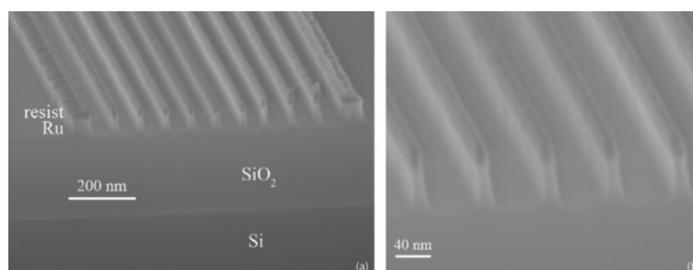


Fig. 4. a – SEM image of ruthenium lines obtained by O₂ plasma etching; b – line thickness is about 15 nm, distance between them – 50 nm.

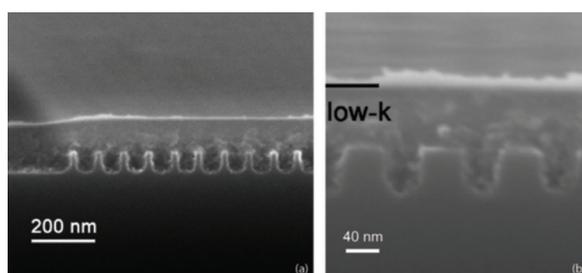


Fig. 5. a – SEM image of a structure with deposited low-k dielectric (HSQ); b – image of a set of lines coated with a low-k dielectric. The line width is 50 nm, and the distance between lines is about 40 nm.

References

1. T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, M. Leskelä *Chem. Vap. Depos.*, 2003, **9**(1), 45. DOI: 10.1002/cvde.200290007.
2. J. Lee, Y.W. Song, K. Lee, Y. Lee, H.K. Jang *ECS Trans.*, 2006, **2**(4), 1. DOI: 10.1149/1.2204812.
3. K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, I. Jögi, T. Arroval, J. Lu, T. Sajavaara, M. Laitinen, A.-A. Kiisler, M. Ritala *Thin Solid Films*, 2012, **520**, 2756. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.11.088.
4. S. Yeo, S.-H. Choi, J.-Y. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B.-Y. Lim, S. Kim *Thin Solid Films*, 2013, **546**, 2. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.074.
5. M.M. Minjauw, J. Dendooven, B. Capon, M. Schaekers, C. Detavernier *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 132. DOI: 10.1039/C4TC01961J.
6. K. Kukli, M. Kemell, E. Puukilainen, J. Aarik, A. Aidla, T. Sajavaara, M. Laitinen, M. Tallarida, J. Sundqvist, M. Ritala *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(3), 158. DOI: 10.1149/1.3533387.
7. N. Leick-Marius *PhD Thesis in Applied Physics and Science Education*, Technische Universiteit Eindhoven, KN, Eindhoven, 2014, 163 pp. DOI: 10.6100/IR782932.
8. J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä *Chem. Mater.*, 2014, **26**(1), 786. DOI: 10.1021/cm402221y.
9. S.-J. Park, W.-H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, H. Kim *Microelectron. Eng.*, 2008, **85**(1), 39. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.239.
10. J.-Y. Kim, D.-S. Kıl, J.-H. Kim, S.-H. Kwon, J.-H. Ahn, J.-S. Roh, S.-K. Park *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(6), 560. DOI: 10.1149/2.069206jes.
11. R. Müller, L. Ghazaryan, P. Schenk, S. Wölleb, V. Beladiya, F. Otto, N. Kaiser, A. Tünnermann, T. Fritz, A. Szeghalmi *Coatings*, 2018, **8**, 413. DOI: 10.3390/coatings8110413.
12. J. Lu, J.W. Elam *Chem. Mater.*, 2015, **27**(14), 4950. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00818.
13. O.-K. Kwon, J.-H. Kim, H.-S. Park, S.-W. Kang *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(2), 109. DOI: 10.1149/1.1640633.
14. A. Rogozhin, A. Miakonkikh, E. Smirnova, A. Lomov, S. Simakin, K. Rudenko *Coatings*, 2021, **11**(2), 117. DOI: 10.3390/coatings11020117.
15. S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei *J. Vac. Sci. Technol.*, 2018, **B 36**, 03E103-1. DOI: 10.1116/1.5022283
16. C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, **24**(1), 1. DOI: 10.1116/1.2121751.
17. S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, F. Lazzarino *J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron.*, 2022, **40**(3), 032802. DOI: 10.1116/6.0001791.
18. M. Li, B. Popere, P. Trefonas, A.T. Heitsch, R. Limary, R. Katsumata, Y. Zhang, R.A. Segalman *In Proc. SPIE 10960, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVI (USA, California, San Jose, 25–28 February, 2019)*, USA, Washington, Bellingham, SPIE, 2019, 109600R. DOI: 10.1117/12.2514830.
19. V. Jousseau, B. Altemus, C. Ribière, S. Minoret, M. Gottardi, C. Ratin, K. Ichiki, T. Mourier, J. Faguet *Microelectron. Eng.*, 2017, **167**, 80. DOI: 10.1016/j.mee.2016.11.005.
20. E.A. Smirnova, A.V. Miakonkikh, A.E. Rogozhin, K.V. Rudenko *J. Phys. Conf. Ser.*, 2020, **1695**(1), 012045. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012045.
21. S.-S. Yim, D.-J. Lee, K.-S. Kim, S.-H. Kim, T.-S. Yoon, K.-B. Kim *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(11), 113509. DOI: 10.1063/1.2938052.
22. S. Somani, A. Mukhopadhyay, C. Musgrave *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 11507. DOI: 10.1021/jp1059374.
23. K.V. Rudenko, A.V. Myakon'kikh, A.E. Rogozhin, O.P. Gushchin, V.A. Gvozdev *Russ. Microelectron*, 2018, **47**, 1. DOI: 10.1134/S1063739718010055.
24. M.H. van der Veen, N. Heyler, O.V. Pedreira, I. Ciofi, S. Decoster, V.V. Gonzalez, N. Jourdan, H. Struyf, K. Croes *In Proc. 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (USA, CA, Santa Clara, 4–7 June, 2018)*, USA, New York, IEEE, 2018, pp. 172–174. DOI: 10.1109/IITC.2018.8430407.
25. A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin *J. Alloys Compd.*, 2004, **365**, 168. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00652-2.
26. M.L. Foo, Q. Huang, J.W. Lynn, W.L. Lee, T. Klimczuk, I.S. Hagemann, N.P. Ong, R.J. Cava *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 563. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.11.014.
27. D.Z. Austin, M.A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C.L. Dezelah, J.F. Conley *Chem. Mater.*, 2017, **29**(3), 1107. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04251.