

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. К. А. ВАЛИЕВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



*Посвящается 35-летию  
Физико-технологического института им. К.А. Валиева  
Российской академии наук*

# **ТРУДЫ** **ФТИАН**

Основаны в 1991 году  
Главный редактор  
член-корреспондент РАН В.Ф. ЛУКИЧЁВ

МОСКВА НАУКА 2024

**ТРУДЫ**  
**ФТИАН**

Том 32

**КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ,  
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА**  
физика, технология, диагностика  
и моделирование

Ответственный редактор  
доктор физико-математических наук  
К.В. РУДЕНКО

Рецензенты:

*член-корреспондент РАН В.Ф. Лукичёв,  
доктор технических наук П.П. Мальцев*

**Труды Физико-технологического института** / гл. ред. В.Ф. Лукичёв ; Физико-технологич. ин-т им. К.А. Валиева РАН. — М. : Наука, 1991 — . — ISSN 0868-7129.

**Т. 32: Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника : физика, технология, диагностика и моделирование** / отв. ред. К.В. Руденко. — 2024. — 483 с. — ISBN 978-5-02-041043-5.

Том 32 Трудов ФТИАН посвящен 35-летию Института и предваряется кратким очерком истории становления и развития Института как ведущей научной организации в области микро- и наноэлектроники, твердотельных устройств для квантовых вычислений. Сборник содержит результаты по актуальным научным направлениям, полученным лабораториями как Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, так и Ярославского филиала ФТИАН. Представлены работы в области квантовых вычислений, физики и технологии приборов наноэлектроники, МЭМС, изготовления микро- и наноструктур, моделирования приборов и технологических процессов.

Для широкого круга специалистов в области квантовых информационных технологий, микро- и наноэлектроники, а также студентов и аспирантов, обучающихся по соответствующим специальностям.

ISBN 978-5-02-041043-5

- © Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, 2024
- © Российская академия наук и издательство «Наука», продолжающееся издание «Труды ФТИАН» (разработка, оформление), 1991 (год основания), 2024
- © ФГБУ Издательство «Наука», редакционно-издательское оформление, 2024

УДК 66.088

А.Е. РОГОЖИН, А.В. МЯКОНЬКИХ, Е.А. СМИРНОВА,  
А.А. ЛОМОВ, С.Г. СИМАКИН, К.В. РУДЕНКО

## **РУТЕНИЙ – МАТЕРИАЛ БЕЗБАРЬЕРНЫХ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ УБИС С ПРОЕКТНЫМИ НОРМАМИ 5 НМ И МЕНЕЕ: ТЕХНОЛОГИИ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ И ПРЯМОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НАНОПРОВОДНИКОВ**

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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Установлено, что механизм роста пленки существенно зависит от температуры подложки. Анализ GXRД 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  $\text{RuO}_2$  при низких температурах до чистой пленки Ru при более высоких температурах. Это было подтверждено измерениями удельного электросопротивления пленок на основе Ru. Наименьшая шероховатость поверхности  $\sim 1.5$  нм была получена при толщине пленки 29 нм на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -подложке при  $375^\circ\text{C}$ . Показано, что высокая шероховатость поверхности пленки рутения на Si связана с релаксацией механических напряжений. Измеренное удельное сопротивление пленки Ru составляет  $18\text{--}19$  мкОм · см. Также рассмотрены вопросы плазмохимического травления рутения и нанесения low-k диэлектрика центрифугированием на массивы линий.

### **Введение**

Система межсоединений современных интегральных схем (ИС) может содержать 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, сопротивле-

ние которых на два порядка выше, чем у меди. Из-за высокого сопротивления барьерных слоев и активной электромиграции меди в ИС, изготовленных по технологии 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>) [1, 9] и бис(этилциклопентадиенил)рутений(II) (или Ru(EtCp)<sub>2</sub>) [10–12]. Ru(EtCp)<sub>2</sub> является относительно недорогим коммерчески доступным жидким прекурсором. Для этого прекурсора были представлены процессы термического и плазмостимулированного ALD (PEALD). Кроме того, для Ru(EtCp)<sub>2</sub> можно выбрать широкий спектр сореагентов, таких как O<sub>2</sub> [9, 13, 14], O<sub>3</sub> [10] и плазма NH<sub>3</sub> [9]. Используя Ru(EtCp)<sub>2</sub>, можно получить тонкие пленки рутения высокой плотности (12.3 г · см<sup>-3</sup>) [11] с малой шероховатостью поверхности (0.9 нм) и малым удельным сопротивлением (до 16 мкОм · см) [9].

В работе 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 °С). Также проанализировано влияние последующего отжига при 400 °С на свойства пленки. Максимальная рабочая температура 400 °С 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<sub>2</sub> при пониженной температуре 10 °С, 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 [18]. Существуют также работы, в которых low-k диэлектрик наносится на структуры с помощью CVD [19]. Представлены результаты исследования нанесения силсесквиоксана водорода центрифугированием на образцы с массивами линий.

## 1. Эксперимент

Пленки осаждались на подложки монокристаллического кремния p-типа легированного бором (10 Ом · 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  $\text{SiO}_2$  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  $1.2 \times 10^{-6}$  Торр.

Процесс проводился в диапазоне температур роста 200–400 °С с циклической подачей  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  и плазмы  $\text{O}_2$  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 °С 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 °С. 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: (i) напуск  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  в течение 2 с; (ii) откачка камеры в течение 1 с; (iii) импульс продувки Ar (150  $\text{см}^3/\text{мин}$ ) в течение 4 с; (iv) 2-секундный шаг стабилизации давления кислорода в камере; (v) зажигание плазмы  $\text{O}_2$  и экспозиция в течение 1 с и (vi) 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 зарождения пленки Ru в первом цикле PEALD обеспечивает подслой нитрида тантала, 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-бутилимидо-трис-(диэтиламино)-тантал (TBVDET) с линейной формулой  $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3[\text{=NC}(\text{CH}_3)_3]$ . 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  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) [21, 22]. Нашей целью было нанести проводящий затравочный слой. Поэтому оптимизация взаимодействия PEALD TBVDET с водородной плазмой была направлена на получение стехиометрического состава подслоя TaN. Увеличение времени воздействия плазмы на адсорбированный TBVDET обеспечивает снижение удель-

ного сопротивления пленки за счет удаления избытка азота, однако продолжительность цикла ALD значительно увеличивается. Удельное сопротивление нитрида тантала, полученного в оптимизированном процессе PEALD, составило около  $2\text{--}3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  (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: (i) напуск ТВТДЕТ в течение 3 с с Ar ( $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) в качестве газа-носителя через барботер; (ii) этап продувки камеры потоком аргона ( $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) в течение 5 с; (iii) откачка в камеру в течение 2 с; (iv) стабилизация давления в водородной камере в течение 2 с; (v) зажигание плазмы  $\text{H}_2$  и воздействие при давлении 15 мТорр и ВЧ-мощности 100 Вт с потоком газа  $40 \text{ см}^3$  в течение 30 с и (vi) еще одна продувка потоком аргона ( $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) в течение 2 с. Давление в камере поддерживалось на уровне 80 мТорр, за исключением плазменных этапов (15 мТорр). Нитрид тантала всегда осаждался при  $400^\circ\text{C}$ , а температура подложки для последующего роста слоя рутения варьировалась. Такой тонкий подслоем TaN можно рассматривать, как модификацию поверхности подложек Si или  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

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  $\pm 5\%$  на образце с пленкой 70 нм (1500 циклов ALD).

Часть образцов подвергали дополнительному последующему отжигу при  $400^\circ\text{C}$  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  $\text{N}_2$  (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 работе, были получены четырехзондовым методом (четырёхзондовая станция Cascade Alessi и Keithley 4200-SCS) на пленках, осажденных на  $\text{SiO}_2$ (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  $2\theta = 10\text{--}80$  град (GID-схема). Рассеянный сигнал регистрировался сцинтилляционным счетчиком с щелью Соллера  $0.114^\circ$ .

ВИМС-анализ выполнен с помощью системы TOF.SIMS5 с использованием ионов  $\text{Cs}^+$  (1 кэВ, 75 нА,  $300 \times 300 \text{ мкм}^2$ ) для распыления. Для зондирования



использовали импульсный ионный пучок  $\text{Bi}^+$  (25 кэВ,  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup>). 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  $\text{Ru}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(200 \text{ нм})/\text{Si}$  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 ( $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ) на скорость травления и профиль полученных линий. Профили линий исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Zeiss Ultra 55).

Для 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.

## 2. 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  $\text{SiO}_2$  продолжается до толщины в несколько десятков нанометров. Ранее нами было установлено, что подслоя нитрида тантала, полученный после пяти циклов ALD, оптимален для интенсификации процесса зародышеобразования рутения [20]. Оценка толщины такого слоя по известной 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 приведены 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 ( $12.0 \pm 0.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). При 375–400 °С скорость роста за цикл ALD составляла около 0.045–0.050 нм.

**Таблица 1.** Параметры образцов

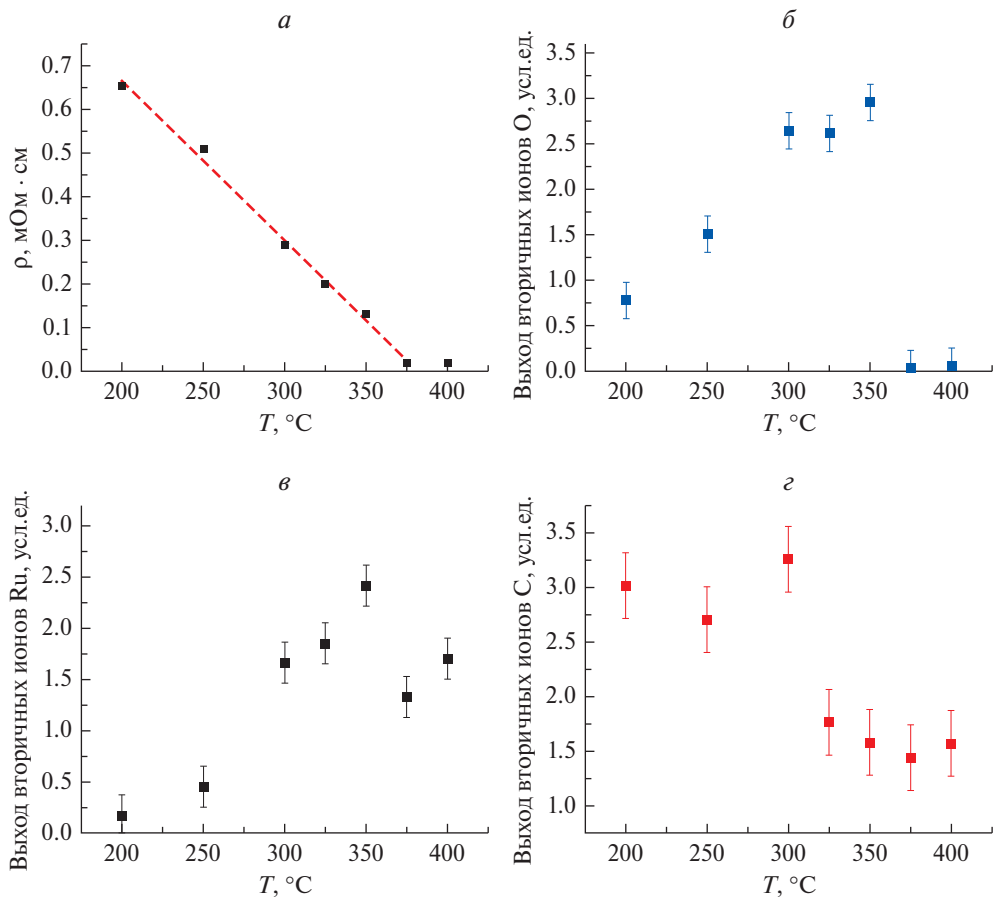
Номер образца	Число циклов ALD Ru	Температура подложки, °С	Толщина слоя Ru, нм	Удельное сопротивление, мкОм · см
1	750	200	6 ± 1	652.6 ± 1.5
2	750	250	9 ± 1	508.5 ± 1.5
3	750	300	17 ± 2	288.0 ± 1.0
4	750	325	20 ± 2	200.2 ± 1.0
5	750	350	25 ± 2	130.5 ± 1.0
6	750	375	27 ± 1	18.2 ± 0.8
7	750	400	33 ± 1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

На сопротивление пленок тоньше 10 нм влияют низкоразмерные эффекты [24]. Это не позволяет оценить объемное удельное сопротивление материала; поэтому приведенные значения удельного сопротивления пленки на образцах 1 и 2 следует рассматривать как оценку сверху.

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

На рис. 1, *b–г* приведены выход вторичных ионов  $^{18}\text{O}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  и углеродсодержащих ионов из покрытий, осажденных при разных температурах. Для кислорода видно, что с точки зрения состава пленки существует 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 данных 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 GXRD покрытий, осажденных при температурах 300–400 °С. Отмечено положение опорных пиков (вертикальные линии) для Ru [25] и RuO<sub>2</sub> [26] в хаотически ориентированных порошках. В спектрах образцов 3–5 присутствуют только пики, соответствующие хаотически ориентированной тетрагональной фазе RuO<sub>2</sub> (P4<sub>2</sub>/mnm). С другой стороны, в спектрах образцов 6 и 7 присутствуют пики, совпадающие только со случайно ориентированной гексагональной фазой Ru (P6<sub>3</sub>/mmc). Можно предположить, что при температуре осаждения 375 °С происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, приводящее к изменению состава и структуры пленки от поликристаллического RuO<sub>2</sub> при низких температурах до пленки чистого Ru при более высоких температурах. Следует отметить, что удельное

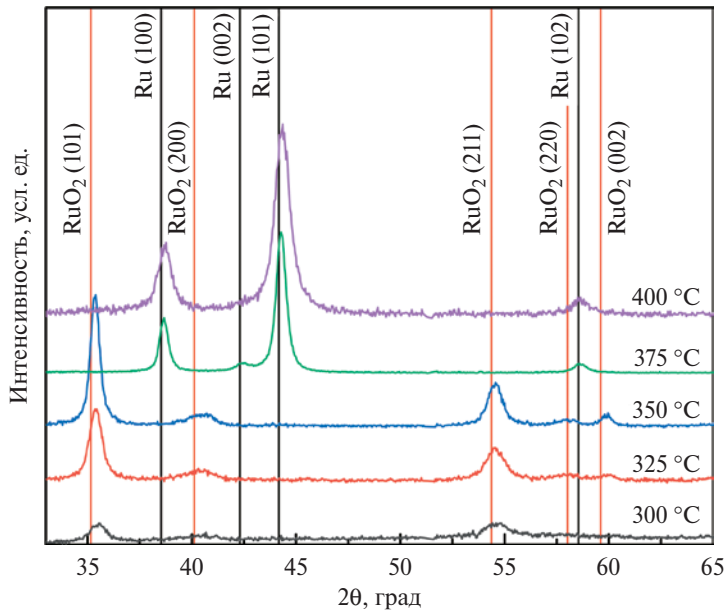


**Рис. 1.** Зависимость удельного сопротивления (*а*) от температуры; *б*, *в*, *г* – выходы вторичных ионов  $^{18}\text{O}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  и углеродсодержащих ионов в зависимости от температуры, полученные при ВИМС

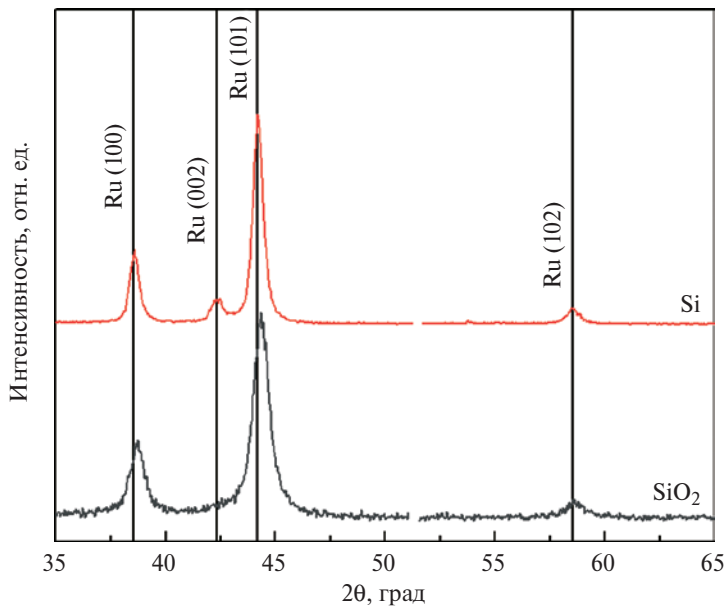
сопротивление наших пленок  $\text{RuO}_2$  значительно превышает значения, указанные ранее [27]. Возможная причина – высокое содержание углерода в пленках оксида рутения. Все пики  $\text{RuO}_2$  смещены в сторону больших углов. Это можно объяснить сжимающими напряжениями в слоях.

Сравнение спектров рентгеновской дифракции (рис. 3) пленок Ru, осажденных на Si и на  $\text{SiO}_2(850 \text{ нм})/\text{Si}$ , показывает разное состояние деформации кристаллической решетки в пленках. Смещение пиков относительно эталонных значений свидетельствует о том, что пленка Ru на  $\text{SiO}_2$  находится в напряженном состоянии. Смещение положения пиков позволяет оценить деформацию решетки Ru на  $\text{SiO}_2$  примерно в 0.0039. Эти данные подтверждаются наблюдением прогиба подложек под действием напряжения в пленке. Профилометрия прогиба для всех пленок дает значения напряжений 2.8–4.6 ГПа (на  $\text{SiO}_2$ ).

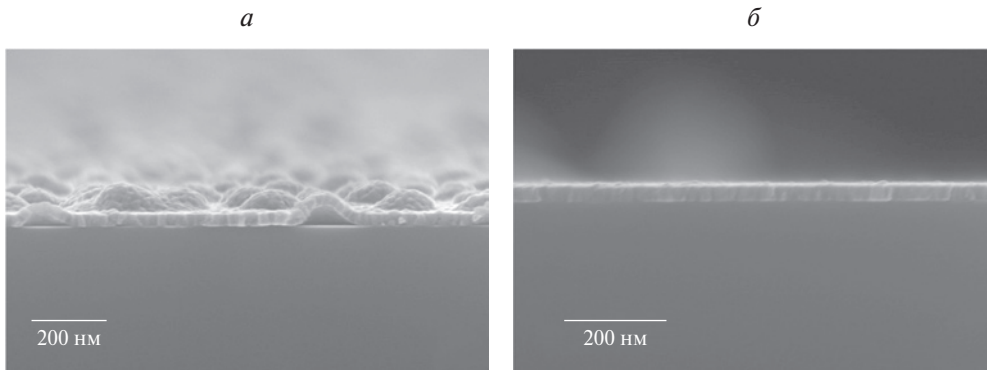
Механизм релаксации пленки рутения на поверхности кремния связан с образованием блистеров. Мы наблюдали такие блистеры в пленках рутения



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



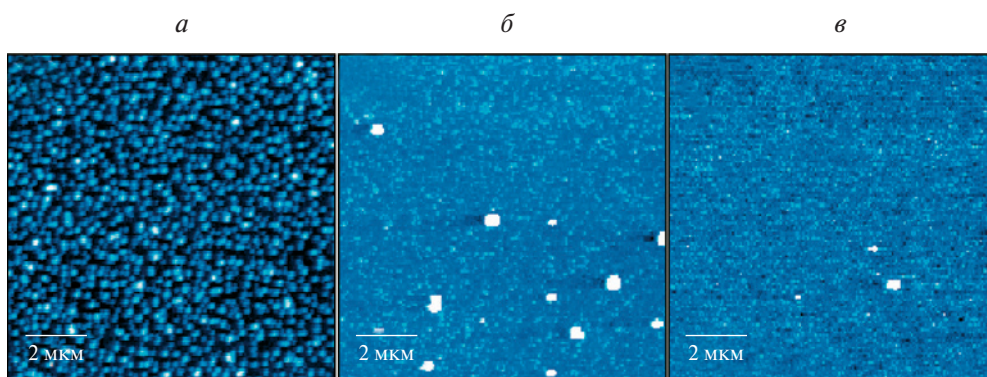
**Рис. 3.** GXRД-картина выращенного Ru, осажденного при температуре подложки 400 °С на кремнии и SiO<sub>2</sub>(850 нм)/Si



**Рис. 4.** РЭМ-изображения пленки рутения на кремнии (*а*) и SiO<sub>2</sub>(850 нм)/Si (*б*)

на кремнии (рис. 4, *а*). С другой стороны, в слое рутения на оксиде кремния блистеры не образуются (рис. 4, *б*), поэтому пленки Ru/SiO<sub>2</sub>/Si-подложка остаются напряженными. Такое разное поведение можно объяснить разной адгезией пленок к поверхностям Si и SiO<sub>2</sub>.

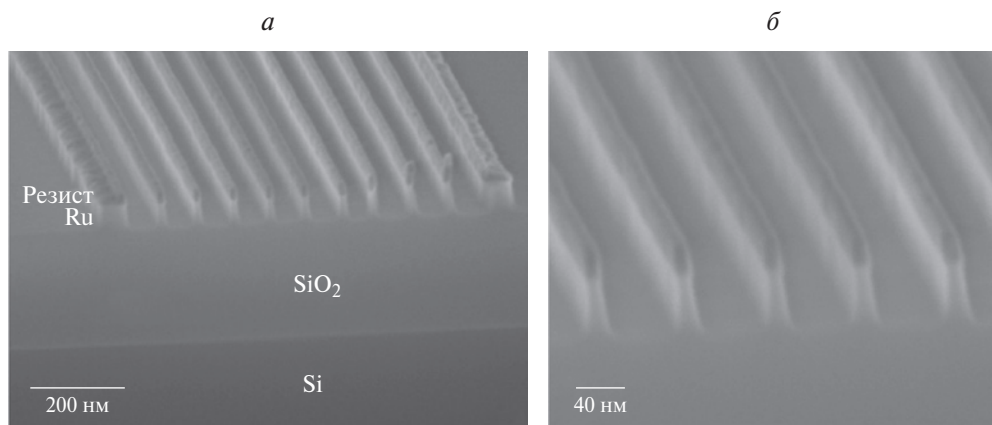
Данные о механических напряжениях также согласуются с шероховатостью пленок. По данным АСМ, образцы с кремниевой подложкой имеют очень высокую шероховатость поверхности (RMS = 17.1 нм), по всей видимости, из-за образования блистеров (рис. 5, *а*). На образцах, где имеется верхний слой оксида кремния, шероховатость поверхности существенно меньше (рис. 5, *б* и *в*). Установлено, что оптимальная температура подложки в процессе АСМ для минимизации образования блистеров составляет 375 °С. При этом отсутствие блистеров проявляется в минимальной шероховатости поверхности (СКО = 1.48 нм). Следует отметить, что образование пузырей также уменьшается с уменьшением толщины пленки и не возникает при толщине менее 10 нм.



**Рис. 5.** АСМ изображения поверхности: *а* – пленки рутения, нанесенной при 400 °С на кремний (масштаб по вертикали – 90 нм, шероховатость поверхности RMS = 17.1 нм); *б* – пленки рутения, осажденной при 400 °С на SiO<sub>2</sub> (масштаб по вертикали – 12 нм, блистеры вне масштаба, шероховатость поверхности RMS = 5.05 нм); *в* – пленки рутения, осажденной при 375 °С на SiO<sub>2</sub> (масштаб по вертикали – 8 нм, блистеры вне масштаба, шероховатость поверхности RMS = 1.48 нм)

## Травление рутения

Исследование показало, что внесение  $SF_6$ , Ag и  $C_4F_8$  в кислородную плазму не оказывает существенного влияния на процесс травления рутения. В значительной степени профиль и скорость травления определяются напряжением смещения. В исследовании напряжение смещения варьировалось в диапазоне 50–300 В. Оптимальным, с точки зрения вертикальности стенок, оказалось значение напряжения смещения 300 В (рис. 6, а). Были получены серии линий из рутения шириной до 15 нм и расстояние между ними 50 нм (рис. 6, б). Резист после процесса не удалялся, поскольку субтрактивная технология предполагает применение химико-механической планаризации диэлектрика после его нанесения.



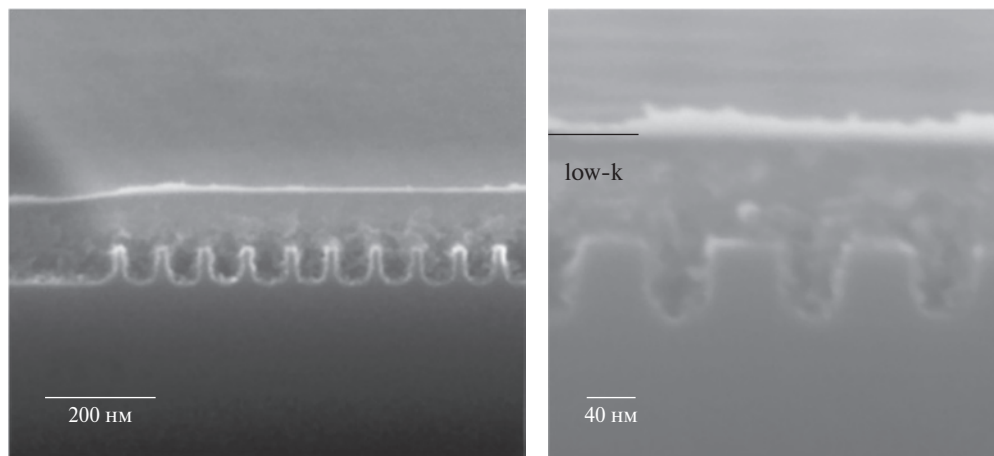
**Рис. 6.** РЭМ-изображения (а) линий из рутения, полученные плазмохимическим травлением в плазме  $O_2$ ; б – ширина линий около 15 нм, расстояние между линиями 50 нм

## Нанесение low-k на массивы линий

Исследование возможностей центрифугирования показало, что заполнение пространства между линиями силсесквиоксаном водорода происходит без пустот. Толщина low-k диэлектрика в областях без линий оказалась приблизительно на 10% меньше (рис. 7). Были сформированы структуры с наборами линий шириной 50 нм и расстоянием между ними около 40 нм, покрытых low-k диэлектриком без пустот. Неоднородность слоя силсесквиоксана водорода может быть связана с изменением материала под действием электронного пучка во время получения фотографии.

## Выводы

Исследованы свойства тонких пленок рутения, осажденного методом PEALD с использованием  $Ru(EtCr)_2$  и кислородной плазмы на поверхности кремния и  $SiO_2$  с подслоем TaN 0.3 нм. Высокая однородность и целостность



**Рис. 7.** РЭМ-изображения слоя водородного силсеквиоксана, нанесенного на массив линий нанометрового размера

пленок, а также приемлемая скорость роста за цикл были достигнуты на кремниевых пластинах диаметром 100 мм. В интервале температур осаждения 200–400 °С обнаружено два различных режима АСО поверхностной реакции между прекурсорами. При температурах ниже 375 °С 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 плазмохимического травления рутения и нанесения low-k диэлектрика центрифугированием на массивы линий. Продемонстрированы основные этапы субтрактивной технологии формирования системы межсоединений на основе рутения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0021.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Aaltonen T., Alén P., Ritala M., Leskelä M.* Ruthenium thin films grown by atomic layer deposition // *Chem. Vap. Depos.* 2003. Vol. 9. P. 45–49.
2. *Lee J., Song Y.W., Lee K., Lee Y., Jang H.K.* Atomic layer deposition of Ru by using a new Ru-precursor // *ECS Trans.* 2006. Vol. 2. P. 1–11.
3. *Kukli K., Aarik J., Aidla A., Jõgi I., Arroval T.* et al. Atomic layer deposition of Ru films from bis(2,5-dimethylpyrrolyl)ruthenium and oxygen // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520. P. 2756–2763.
4. *Yeo S., Choi S.-H., Park J.-Y., Kim S.-H., Cheon T.* et al. Atomic layer deposition of ruthenium (Ru) thin films using ethylbenzen-cyclohexadiene Ru (0) as a seed layer for copper metallization // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 546. P. 2–8.



5. *Minjauw M.M., Dendooven J., Capon B., Schaekers M., Detavernier C.* Atomic layer deposition of ruthenium at 100 °C using the RuO<sub>4</sub>-precursor and H<sub>2</sub> // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3. P. 132–137.
6. *Kukli K., Kemell M., Puukilainen E., Aarik J., Aidla A.* et al. Atomic layer deposition of ruthenium films from (ethylcyclopentadienyl)(pyrrolyl)ruthenium and oxygen // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158. P. 158.
7. *Leick-Marius N.* Atomic layer deposition of ruthenium films: properties and surface reactions. Ph. D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven: Eindhoven, The Netherlands, 2014.
8. *Hämäläinen J., Ritala M., Leskelä M.* Atomic layer deposition of Noble metals and their oxides // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 786–801.
9. *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. Vol. 85. P. 39–44.
10. *Kim J.-Y., Kil D.-S., Kim J.-H., Kwon S.-H., Ahn J.-H.* et al. Ru films from bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium using ozone as a reactant by atomic layer deposition for capacitor electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. 560–564.
11. *Müller R., Ghazaryan L., Schenk P., Wolleb S., Beladiya V.* et al. Growth of atomic layer deposited ruthenium and its optical properties at short wavelengths using Ru(EtCp)<sub>2</sub> and oxygen // *Coatings.* 2018. Vol. 8. P. 413.
12. *Lu J., Elam J.W.* Low temperature ABC-type Ru atomic layer deposition through consecutive dissociative chemisorption, combustion, and reduction steps // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 4950–4956.
13. *Kwon O.-K., Kim J.-H., Park H.-S., Kang S.-W.* Atomic layer deposition of ruthenium thin films for copper glue layer // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. P. 109–112.
14. *Rogozhin A., Miakonkikh A., Smirnova E., Lomov A., Simakin S., Rudenko K.* Plasma enhanced atomic layer deposition of ruthenium films using Ru(EtCp)<sub>2</sub> precursor // *Coatings.* 2021. Vol. 11. P. 117.
15. *Paolillo S., Wan D., Lazzarino F., Rassoul N., Piumi D., Tokei Z.* Direct metal etch of ruthenium for advanced interconnect // *J. Vac. Sci. Technol.* 2018. B 36. 03E103-1.
16. *Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B.* Etching of ruthenium coatings in O<sub>2</sub>- and Cl<sub>2</sub>-containing plasmas // *J. Vac. Sci. Technol.* 2006. A 24. 1.
17. *Decoster S., Camerotto E., Murdoch G., Lazzarino F.* Patterning challenges for direct metal etch of ruthenium and molybdenum at 32 nm metal pitch and below // *J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron.* 2022. Vol. 40(3). 032802.
18. *Li M., Popere B., Trefonas P., Heitsch A.T., Limary R., Katsumata R.* et al. Ultra-thin conformal coating for spin-on doping applications // *Proc. 10960 Advances in Patterning Materials and Processes XXXVI (USA, California, San Jose, 25–28 February, 2019), USA, Washington, Bellingham, SPIE, 2019. 109600R.*
19. *Jousseau B., Altemus C., Ribièrè S., Minoret M., Gottardi C.* et al. Conformal isolation of high-aspect-ratio TSVs using a low-k dielectric deposited by filament-assisted CVD // *Microelectron. Eng.* 2017. Vol. 167. P. 80.
20. *Smirnova E.A., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V.* Atomic layer deposition of ruthenium on different interfaces for an advanced metallization system of ICs // *J. Phys. CS* 2020. Vol. 1695. P. 012045.
21. *Yim S.-S., Lee D.-J., Kim K.-S., Kim S.-H., Yoon T.-S., Kim K.-B.* Nucleation kinetics of Ru on silicon oxide and silicon nitride surfaces deposited by atomic layer deposition // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. P. 113509.
22. *Somani S., Mukhopadhyay A., Musgrave C.* Atomic layer deposition of tantalum nitride using a novel precursor // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 11507–11513.
23. *Rudenko K.V., Myakon'kikh A.V., Rogozhin A.E., Gushchin O.P., Gvozdev V.A.* Atomic layer deposition in the production of a gate HkMG stack structure with a minimum topological size of 32 nm // *Russ Microelectron.* 2018. Vol. 47. P. 1–10.



24. *van der Veen M.H., Heyler N., Pedreira O.V., Ciofi I., Decoster S.* et al. Benchmark of Ru, Co and Cu in scaled dimensions // Proc. 2018 IEEE International Interconnect Technology Conf. (USA, CA, Santa Clara, 4–7 June, 2018), USA, New York, IEEE, 2018. P. 172–174.
25. *Morozkin A.V., Seropegin Yu.D.* Sm–Ru–Ge System at 1070 K // J. Alloys and Comp. 2004. Vol. 365. P. 168–172.
26. *Foo M.L., Huang Q., Lynn J.W., Lee W.L., Klimczuk T.* et al. Structure and physical properties of Ru ferrites: BaMRu<sub>5</sub>O<sub>11</sub> (M = Li and Cu) and BaM'<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (M' = Mn, Fe and Co) // J. Solid State. Chem. 2006. Vol. 179. P. 563–572.
27. *Austin D.Z., Jenkins M.A., Allman D., Hose S., Price D., Dezelah C.L., Conley J.F.* Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide using a zero-oxidation state precursor // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 1107–1115.