

Основные аспекты формирования металлизации в субдесятинанометровой технологии изготовления интегральных схем*

И.И. Амиров, А.Н. Куприянов, В.В. Наумов, М.О. Изюмов, Д.Г. Волошин, А.Н. Кропоткин, Д.В. Лопает, Т.В. Рахимова

Приведены основные результаты теоретического и экспериментального исследования параметров плазмы Ar/Cl_2 и $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ в реакторе атомно-слоевого травления, исследования травления пленок Mo, W, Ru в хлорсодержащей плазме с *in situ* контролем непрерывного процесса травления и циклического атомно-слоевого травления пленки W во фторсодержащей плазме. Результаты расчета концентрации ионов, полученных с использованием разработанной двумерной гидродинамической модели хлорсодержащей плазмы ВЧИ разряда находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено сильное увеличение скорости травления Mo, W в хлорсодержащей плазме с увеличением энергии ионов. Показано, что использование *in situ* рефлектометрического метода определения скорости травления дает возможность контролировать процесс травления на отдельных стадиях циклического атомно-слоевого травления металлов. Это способствует более быстрой его разработке. Кратко обсуждается механизм травления металлов в хлорсодержащей плазме.

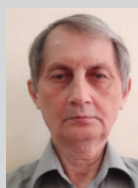
Ключевые слова: технология, моделирование, диагностика, металлизация, атомно-слоевое травление, галогенсодержащая плазма, пленки металлов, контроль травления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27017).

Введение

В субдесятинанометровой технологии интегральных схем (ИС) существенное изменение должна претерпеть технология металлизации. Медная металлизация должна быть заменена на металлизацию на основе кобальта, рутения или тугоплавких металлов Mo, W, Rh и Ir [1–3]. Хотя их удельное электрическое сопротивление ρ больше, чем меди, но из-за размерно-

го эффекта, связанного со средней длиной свободного пробега электрона, ρ будет меньше при размерах дорожек <10 нм. Кроме того, замена Cu на Co или Ru повысит надежность металлизации из-за низкой их диффузии в слой диэлектрика и высокой стойкости к электромиграции [4, 5]. По этому критерию Ru является наиболее подходящим кандидатом для металлизации. Кроме того, в отличие от Cu и Co рутений хорошо травится в галогенсодержащей плазме и поэтому дорожки металлизации на его основе можно сформировать не по дамасцен-технологии, а путем плазмохимического анизотропного травления [6]. Однако, несмотря на ин-



АМИРОВ
Ильдар Искандерович
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН



КУПРИЯНОВ
Александр Николаевич
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН



НАУМОВ
Виктор Васильевич
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН



ИЗЮМОВ
Михаил Олегович
Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН



ВОЛОШИН
Дмитрий Григорьевич
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова



КРОПОТКИН
Андрей Никитич
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова



ЛОПАЕВ
Дмитрий Викторович
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова



РАХИМОВА
Татьяна Викторовна
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова

тенсивные исследования, выбор оптимального металла будущей металлизации еще не осуществлен [7]. В качестве материала металлизации предлагается использовать также интерметаллические соединения с низким удельным сопротивлением типа Cu_2Mg , CuAl_2 и NiAl [7].

Замена материала металлизации и уменьшение толщины пленок металлов до 40–50 нм вызывают необходимость в разработке процессов их нанесения и травления. При нанесении пленок их удельное сопротивление должно быть сравнимо с объемным сопротивлением. Обычно минимальное удельное сопротивление имеют эпитаксиальные пленки металла [4]. Для осаждения металла в канавки разрабатываются процессы плазмохимического газофазного осаждения, электрохимического осаждения и магнетронного нанесения. Последний метод широко используется в технологии нанoeлектроники. Было показано, что при определенных условиях магнетронного нанесения удельное сопротивление Co толщиной ~40 нм было меньше 9.8 мкОм·см, что сравнимо с удельным сопротивлением объемного Co (6.8 мкОм·см) [8, 9].

При размерах элементов интегральных схем менее 10 нм необходимо осуществлять контроль процесса травления с атомарной точностью. Такой циклический процесс плазменного атомно-слоевого травления (АСТ) был разработан для травления Si , SiO_2 , Si_3N_4 [10, 11]. Показана возможность реализации атомно-слоевого травления W и Mo [11, 12]. Хотя принцип реализации процессов АСТ был разработан давно, многие аспекты такого травления остаются неясными. Это обусловлено недостаточным пониманием механизма травления металлов в галогенсодержащей плазме. Поэтому разработка процессов АСТ неразрывно связана с экспериментальным и теоретическим исследованиями характеристик плазмы галогенсодержащих газов, определением потоков радикалов, ионов, их энергии в реакторе атомно-слоевого травления. На основе этих данных можно будет представить механизм травления металлов. В статье будут кратко приведены результаты моделирования плазмы и диагностики параметров плазмы Ar , Ar/Cl_2 , $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ в реакторе атомно-слоевого травления, в котором проводили травление W , Mo и Ru .

Результаты расчетов параметров плазмы ВЧИ разряда в Ar , Ar/Cl_2 и $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ с использованием двумерной гидродинамической модели

Особенностью разработанной двумерной гидродинамической модели ВЧИ разряда ($f=13.56$ МГц) в реакторе атомно-слоевого травления (рис. 1), в отличие от существующих моделей, является учет влияния на характеристики плазмы температуры и потока газа. В модель входят уравнение непрерывности для плотностей частиц (электронов, ионов, нейтральных частиц), диффузионно-дрейфовое приближение для потока ионов

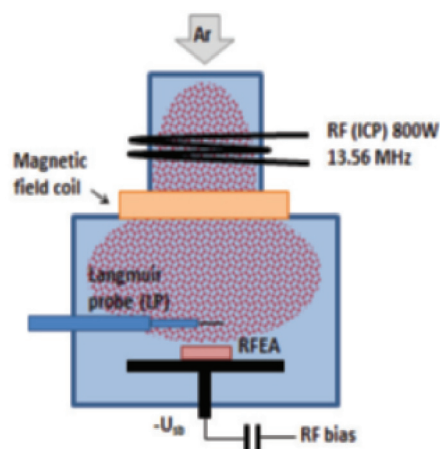


Рис. 1. Блок-схема реактора атомно-слоевого травления.

и электронов, уравнение для энергии электронов. Также в модель входят уравнение Максвелла для определения электромагнитных полей, уравнение для температуры и для потока газа.

Решение итоговой системы уравнений в частных производных было проведено с помощью метода конечных элементов. При описании взаимодействия плазмы с поверхностью важным параметром является распределение приходящих на поверхность частиц по энергии. Для расчета функции распределения ионов по энергии (ФРИЭ) гидродинамическая модель разряда Ar была дополнена кинетической моделью движения ионов в заданном электрическом поле с учетом столкновений с нейтральными частицами методом Монте-Карло. Заданное электрическое поле бралось из стационарного решения диффузионно-дрейфовой модели разряда. Динамика ионов рассчитывалась с учетом процессов упругого рассеяния, а также резонансной и нерезонансной перезарядки. Подробно подобная модель, но в применении к другой геометрии реактора, была приведена в [13]. Результаты моделирования характеристики плазмы находились в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В случае разряда в хлоре модель включает в себя электронную компоненту, молекулы в основном (Cl_2) и колебательно-возбужденном состояниях ($\text{Cl}_2(v=1,2,3)$), атомарный хлор

Cl в основном ($^2P_{3/2}$) и возбужденных ($Cl(^2P_{1/2})$, $Cl(^1P_{5/2})$) состояниях, ионы Cl^+ , Cl_2^+ и Cl^- . При моделировании разряда в хлоре использована схема реакций из работы [14]. Величины потоков атомов Cl и их концентрации в разряде определяются коэффициентом рекомбинации на стенках. С определения этой величины нужно начинать расчеты для конкретных экспериментальных условий. Необходимо отметить, что коэффициент рекомбинации атомов Cl на стенке может меняться при добавлении аргона. Параметры разряда – давление 1.2 Па, мощность 240 Вт, расход 3 см³/мин при нормальных условиях (н.у.), доля Ar (0–60%). Из результатов моделирования следовало, что поток ионов Ar^+ намного меньше потоков ионов Cl^+ и Cl_2^+ даже при большом содержании (60%) аргона в смеси (рис. 2). Это объясняется более высоким потенциалом ионизации атомов Ar, чем молекулярного и атомарного хлора. Слабое изменение потока возбужденных атомов Ar с увеличением содержания аргона в смеси может быть обусловлено увеличением каналов тушения Ar^* с хлором. Поток атомов хлора остается постоянным с увеличением доли аргона в смеси, что объясняется увеличением степени диссоциации Cl_2 в плазме вследствие увеличения плотности и температуры электронов. Увеличение потоков ионов хлора Cl^+ и Cl_2^+ также объясняется увеличением концентрации и температуры электронов n_e и T_e , а также эффектом перемещения плазмы в нижнюю камеру.

Для тестирования модели на базе имеющихся литературных данных по разряду в смесях Ar/ Cl_2 были проведены расчеты в цилиндрической геометрии индукционного разряда из работы [14]. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными по плотности электронов в зависимости от давления (10–25 мТорр) для смеси 50%Ar/50% Cl_2 . Для тестирования модели в тройной смеси Ar/ Cl_2 / O_2 были использованы данные из работы [15] по долям ионных потоков и концентрации нейтральных частиц O, Cl и ClO. Получено хорошее согласие по ионному составу и концентрации

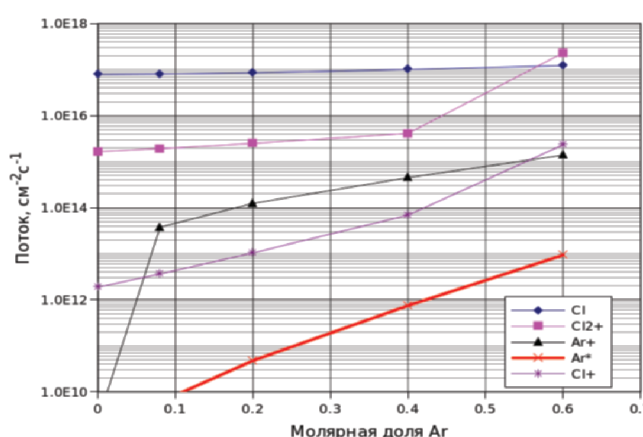


Рис. 2. Потоки заряженных и нейтральных частиц в плазме Ar/ Cl_2 с увеличением содержания аргона в смеси. Давление 20 мТорр, ВЧ-мощность 240 Вт.

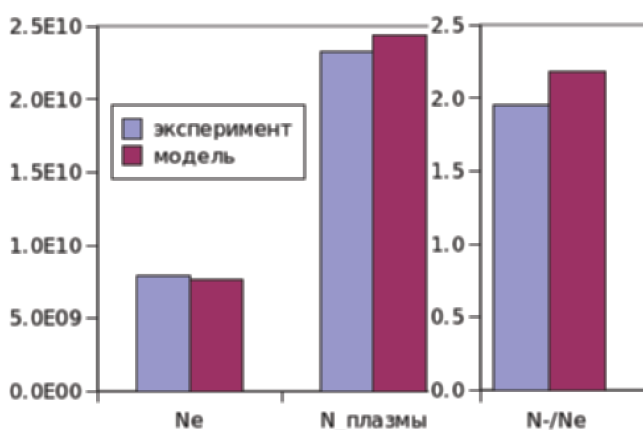


Рис. 3. Плотность электронов, положительных ионов ($N_{\text{плазмы}}$) [см⁻³], электроотрицательность для разряда в смеси Ar/ Cl_2 / O_2 – 50%/35%/15%, мощность 800 Вт, давление 0.6 Па. Сравнение расчетных и экспериментальных данных.

атомов O при высоком содержании кислорода в тройной смеси. При большом содержании хлора ионный состав отличается от экспериментально измеренного в указанной работе. Однако такое же отличие получено самими авторами работы [15] по результатам своей численной модели. Получено хорошее согласие по плотности электронов, положительных ионов и степени электроотрицательности N/n_e в условиях данной работы (рис. 3).

Экспериментальные исследования плазмы ВЧИ разряда в Ar, Ar/ Cl_2 , Ar/ Cl_2 / O_2 в реакторе атомно-слоевого травления

Экспериментальное исследование характеристик плазмы ВЧИ разряда в реакторе атомно-слоевого травления осуществляли с использованием зондового и спектрального методов. ВЧ компенсированный цилиндрический зонд Ленгмюра и СВЧ-зонд (hairpin) использовались для определения параметров плазмы: функции распределения электронов по энергии

(ФРЭЭ), потенциала плазмы, температуры и плотности электронов в зависимости от давления, ВЧ-мощности. Использование двух зондовых методов важно для проведения измерений параметров электроотрицательной плазмы, такой, как хлорсодержащая плазма. Плотность ионного тока на электрод и функция распределения ионов по энергии измерялись сеточным анализатором с задерживающим потенциалом (RFEA) в виде плоского зонда с охранным кольцом вокруг него (чтобы избежать влияния краевых эффектов), расположенным на поверхности электрода. Методика измерения параметров плазмы подробно приведена в [16, 17]. Все измерения сделаны в центре камеры в области ~3 см выше поверхности электрода (рис. 1).

Зондовые измерения показали, что функция распределения электронов по энергии в плазме Ag/Cl₂ изменялась с увеличением содержания хлора в смеси при низком (0.6 Па) и более высоком давлении (2.4 Па). По ее виду можно полагать, что она была максвелловской при содержании Cl₂ менее 80%. В плазме Cl₂ ФРЭЭ была не максвелловской. При давлении 0.6 Па температура электронов T_e слабо из-

менялась с увеличением Cl₂ в смеси. Она равнялась ~2.3 эВ при ВЧ-мощности 800 и 400 Вт. Но при давлении 2.4 Па она резко падала до 1 эВ при увеличении содержания Cl₂ до 20% и далее не изменялась (рис. 4а). Изменение плотности электронов с увеличением содержания хлора в смеси также было различным при высоком и низком давлении (рис. 4б).

Плазма Cl₂/Ar становилась электроотрицательной при содержании Cl₂ больше 20%. (рис. 5а). Но если при низком давлении после быстрого увеличения электроотрицательности до 1.5 она далее не изменялась, как при $W=400$ так и при 800 Вт, то при высоком давлении она непрерывно возрастала и достигала 5.5 при 100% Cl₂. Плотность положительных ионов падала почти в 10 раз при добавке 10% хлора, а далее слабо уменьшалась при

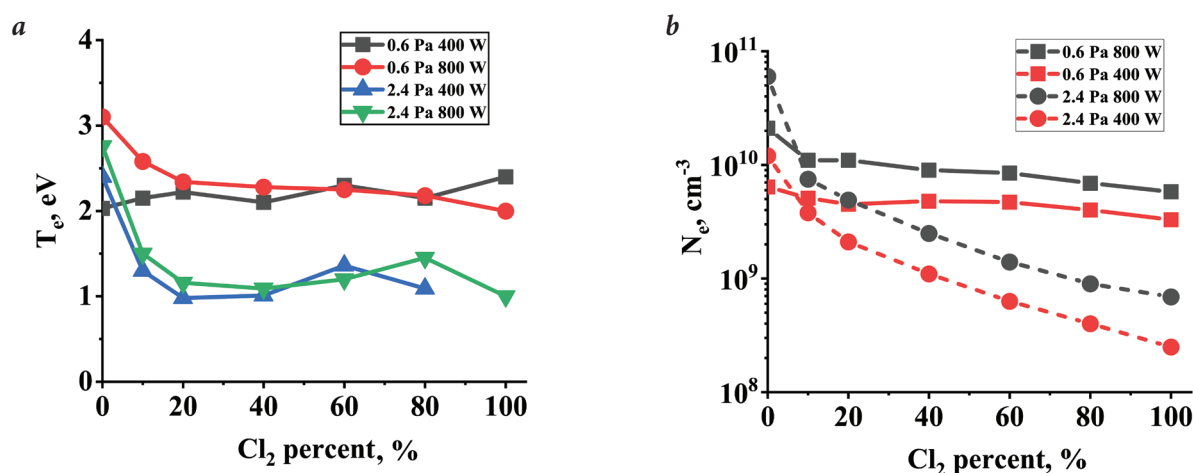


Рис. 4. Изменение T_e (а) и N_e (б) с увеличением содержания хлора в смеси Cl₂/Ar при разном давлении и ВЧ-мощности.

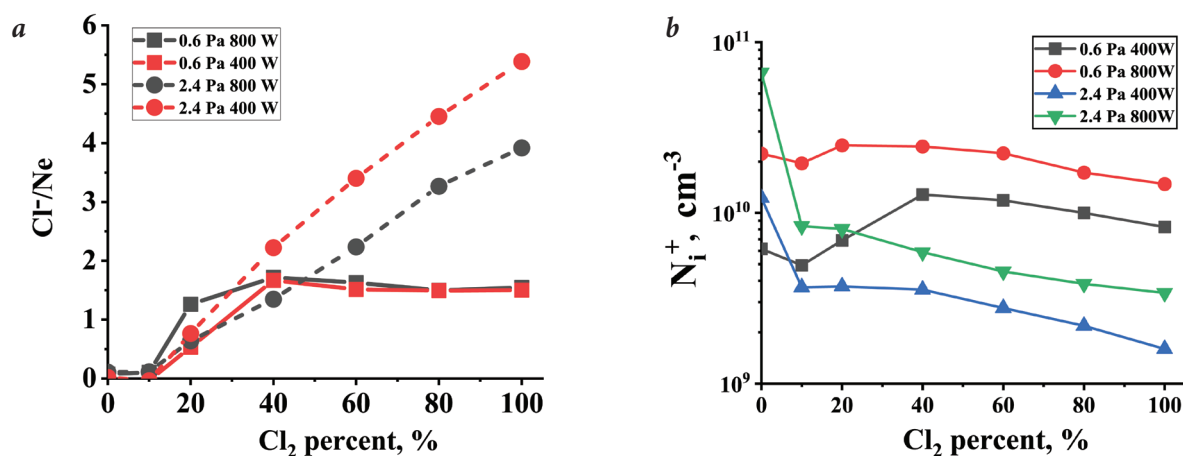


Рис. 5. Изменение электроотрицательности плазмы Cl₂/Ar (а) и плотности ионов (б) от содержания Cl₂ в смеси от при разном давлении и ВЧ-мощности.

высоком давлении, но при низком давлении изменение было слабое (рис. 5б).

Измерение энергоанализатором функции распределения ионов по энергиям показало, что она сильно изменялась в зависимости от содержания Cl_2 в плазме. При содержании $\text{Cl}_2 > 60\%$ ФРИЭ становилась двугорбой при потенциале смещения -100 В. Это объясняется тем, что в общем ионном потоке присутствуют как молекулярные, так и атомарные ионы хлора.

Таким образом, с использованием двух зондовых методов (зонд Ленгмюра и СВЧ-зонд) и анализатора энергии ионов были определены характеристики плазмы, функции распределения ионов по энергиям двух- и трехкомпонентной плазмы Cl_2/Ar , $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ в двухкамерном реакторе, в котором осуществлялось исследование процессов травления металлов.

Спектральные измерения плазмы $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ показали, что в спектре плазмы наблюдаются полосы излучения молекул Cl_2 и атомов Cl , O , Ar . Концентрации атомов O и Cl , а также молекул Cl_2 рассчитывались актинометрическим методом [16] из отношений $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$, $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Ar}}$ и $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Ar}}$ соответственно. Для атомов хлора – по измерениям трендов $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Ar}}$ и $I_{\text{Cl}_2}/I_{\text{Ar}}$ с параметрами разряда (мощностью, давлением, составом смеси) с учетом того, что $[\text{Cl}_2]_0 = [\text{Cl}_2] + [\text{Cl}]$. Далее сделана коррекция на изменение актинометрических коэффициентов с T_e . Это важно было только при изменении давления и высоких процентах хлора. Процент хлора и кислорода в смесях рассчитывался из расходов газов.

Измерения плотности химически активных частиц в плазме $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ проводили при одном выбранном содержании компонентов в смеси – $50\%\text{Ar}/15\%\text{O}_2/35\%\text{Cl}_2$ и низком давлении 0.6 Па. В такой смеси проводили травление Ru . Измерения показали, что с увеличением содержания Cl_2 в смеси происходит сильное уменьшение атомов кислорода (рис. 6). Это можно объяснить тем, что часть атомов хлора вступила в реакцию с атомами кислорода с образованием ClO , которые не регистрируются.

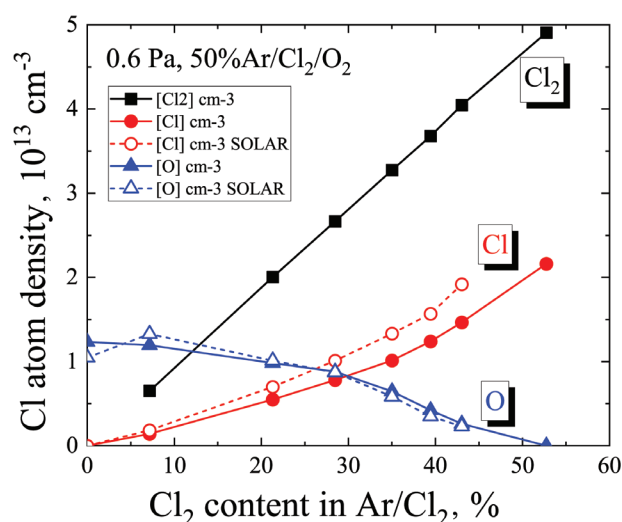


Рис. 6. Зависимость плотности атомов Cl в плазме $50\%\text{Ar}/15\%\text{O}_2/35\%\text{Cl}_2$ от содержания Cl_2 в смеси.

Экспериментальные исследования параметров хлорсодержащей плазмы показали, что процессы АСТ в плазме Cl_2/Ar необходимо проводить при низком давлении, когда электрические параметры плазмы не изменяются резко с изменением состава плазмы, как это происходит при высоком давлении. Перед тем, как перейти к реализации процессов травления в двухстадийном, циклическом процессе, были проведены исследования травления металлов в непрерывном режиме травления при контролируемом ионном потоке и энергии ионов.

Травление пленок W , Mo , Ru во фтор- и хлорсодержащей плазме Ar/Cl_2 , $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ в непрерывном режиме и режиме атомно-слоевого травления

Фториды и хлориды W и Mo одинаково летучи, и процесс АСТ травления может осуществляться во фтор- и хлорсодержащей плазме, однако анизотропность их травления может быть разной. Поэтому были проведены исследования травления пленок W толщиной 10 , 20 нм и Mo толщиной 40 – 50 нм во фторсодержащей плазме SF_6/Ar и хлорсодержащей плазме Cl_2/Ar в зависимости от энергии ионов. Образцами служили пластинки окисленного монокристаллического Si размером $\sim 9 \times 9$ мм с пленкой металла. Образцы вырезались из пластины Si , на поверхность которой магнетронным способом была нанесены пленки металлов толщиной 20 – 40 нм. Условия травления были следующими: $P=0.6$ Па, $W=700$ Вт. Эксперименты проводили с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрической методики контроля травления пленки металлов, подробно приведенной в [18]. На рис. 7 приведен типичный вид регистрограммы травления пленки W в хлорсодержащей плазме.

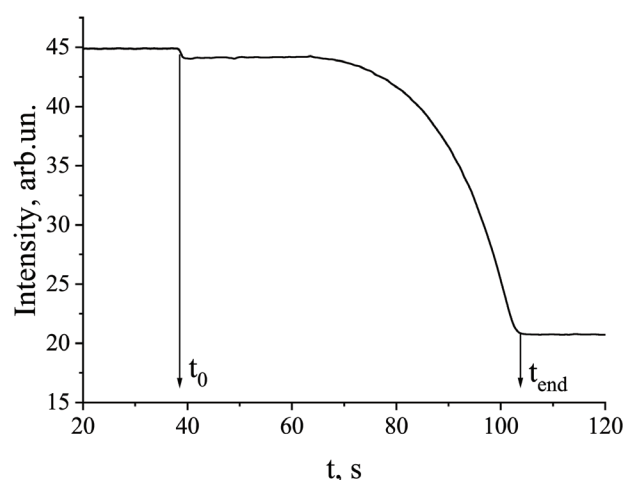


Рис. 7. Типичный вид регистрограммы травления пленки Ru на Si в плазме Ar/Cl₂/O₂; t_0 – начало травления, t_{end} – окончание травления.

Аналогичный вид регистрограмм наблюдался и при травлении других пленок металлов. Скорость травления определяли по времени удаления пленки металла известной толщины $t_{end} - t_0$. Время окончания травления определяли по изменению сигнала лазерного луча ($\lambda = 633$ нм), отраженного от поверхности пленки металла. В момент стравливания пленки металла до нижележащего слоя Si происходило резкое падение сигнала. Для определения скорости травления металла на держатель подложки подавали ВЧ-мощность смещения W_{sb} от отдельного ВЧ-генератора. При этом на электроде возникал отрицательный потенциал самосмещения U_{sb} , который определял энергию падающих на образец ионов. Зависимости скорости травления W от потенциала смещения в 10- и 50-процентном содержании хлора были приблизительно одинаковыми (рис. 8а). Это свидетельствовало, что скорость травления вольфрама слабо зависела от содержания в хлора в смеси Cl₂/Ar. Более высокая скорость травления W при повышенной энергии ионов (100 эВ) при высоком содержании Ar (90%) может объясняться дополнительным фактором

распыления W ионами аргона, которые должны присутствовать в плазме. В хлоробедной плазме скорость травления W была в несколько раз меньше скорости травления Mo (рис. 8б). Сильная зависимость скорости травления металлов от энергии ионов (потенциала смещения, U_{sb}) свидетельствовала об ионно-стимулированном характере их травления.

Травление Ru проводили в хлорсодержащей плазме с добавкой кислорода Ar/Cl₂/O₂. Известно, что в плазме Ar/Cl₂ травление Ru не происходит, а в плазме Ar/O₂ оно происходит с очень низкой скоростью, так как оксиды Ru слабо летучи [19]. Это отражалось в постоянном сигнале отражения луча лазера в течение 15 минут травления. Однако малая добавка хлора в плазму Ar/O₂ приводит к резкому увеличению скорости травления металла [18]. Поэтому с целью формирования дорожек металлизации травление Ru осуществляют в плазме Ar/Cl₂/O₂ [7, 20]. При оптимальном отношении реагентов O₂ и Cl₂ в плазме Cl₂/O₂ и энергии ионов в слое Ru были протравлены канавки шириной 10.5 нм с аспектным отношением 3.5. Однако, учитывая высокие характеристики процесса, присущие ALE, есть необходимость в разработке анизотропного типа ALE. Для его реализации можно использовать плазму O₂ на первой стадии и плазму Cl₂/Ar на второй стадии циклического процесса. Выбор условий проведения

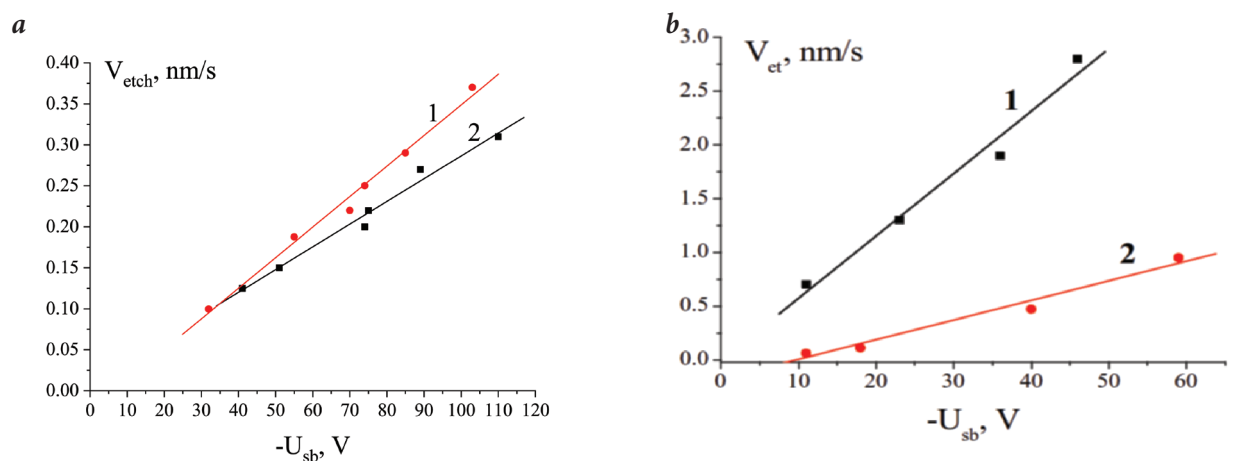


Рис. 8. Зависимость скорости травления пленки W толщиной 20 нм от потенциала самосмещения в плазме Cl₂/10%Ar (1) и Cl₂/50%Ar (2) (а); Mo (1) и W (2) в плазме Cl₂/80%Ar от U_{sb} (б). $P = 0.6$ Па, $W = 700$ Вт.

процессов на каждой стадии определяется из знания механизма травления Ru в плазме $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$. Исследование травления Ru в плазме $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ проводили в зависимости от отношения потоков Cl_2 , O_2 , потенциала смещения (энергии ионов) при контролируемых потоках ионов и радикалов, полученных с использованием спектральных и зондовых методов.

Условия проведения экспериментов были следующими: ВЧ-мощность $W=700$ Вт, $P=0.6$ Па, ВЧ-мощность смещения варьировали в диапазоне 0–15 Вт, при этом $-U_{sb}$ изменялся от 4 до 100 В, расход Ar был постоянным и равнялся $35 \text{ см}^3/\text{мин}$ (н.у.), суммарный расход $q(\text{O}_2)$ и $q(\text{Cl}_2)$ равнялся $25\text{--}27 \text{ см}^3/\text{мин}$ (н.у.). Содержание Ar в плазме равнялось $\sim 60\%$. Отношение расходов $R = q(\text{O}_2)/(q(\text{O}_2)+q(\text{Cl}_2))$ изменяли в диапазоне от 0 до 1.

Эксперименты также показали, что в плазме Cl_2/Ar травления Ru (30 нм) при $U_{sb}=-70$ В не было. Измерение толщины пленки Ru на сколе показало, что она не изменилась. При постоянном потенциале смещения $U_{sb}=-70$ В скорость травления Ru сильно изменялась с увеличением относительного процентного содержания R в смеси $35\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ (рис. 9). С увеличением R скорость травления Ru плавно увеличивалась, достигая максимума при 70–80% O_2 . Дальнейшее увеличение содержания кислорода приводило к резкому падению скорости травления металла. В плазме Ar/O_2 скорость травления Ru была очень низкой и равнялась $\sim 0.015 \text{ нм/с}$. Подобная колоколообразная зависимость скорости травления Ru наблюдалась также в [19], только при меньшем содержании Ar в смеси $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ (н.у.) $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ и близких параметрах плазмы. В работе [19] также наблюдали резкое увеличение скорости травления Ru при малой добавке хлора в плазму Ar/O_2 . Такой эффект объясняли образованием на поверхности летучих хлоридов RuO_xCl_y . Другой возможный механизм ускоренного травления, связанный с увеличением потенциала плазмы и увеличением энергии ионов, не нашел подтверждения.

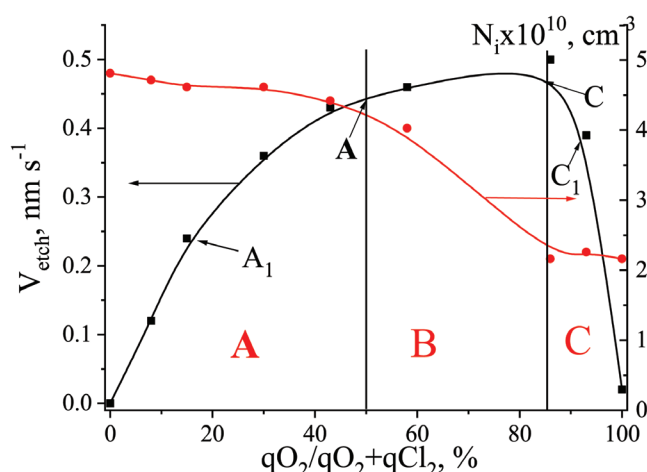


Рис. 9. Зависимость скорости травления Ru и концентрации ионов от добавки кислорода в плазму $\text{Cl}_2/\text{O}_2/35 \text{ см}^3/\text{мин}$ (н.у.) Ar. $P=0.6$ Па, $W=800$ Вт. $U_{sb}=-70$ В.

Зондовые измерения параметров плазмы показали, что в зависимости от содержания O_2 плотность ионов в плазме (n_i) изменялась немонокотонно (рис. 9). В зависимости от характера изменения N_i диапазон R можно разделить на три области. При $0 < R < 0.5$ (область А) n_i равнялась $\sim 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, в области В при $0.5 < R < 0.85$ она уменьшалась более чем в два раза, а в области С при $0.85 < R < 1$ она не изменялась и равнялась $2.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Температура электронов при этом плавно увеличивалась с 2.4 до 2.7 эВ. Такое изменение плотности ионов с увеличением R может объясняться сменой сорта ионов в плазме при низком и высоком содержании O_2 в смеси. Так как потенциал ионизации Cl_2 (11.48 эВ) меньше, чем O_2 (12.07 эВ), то можно полагать, что при $R < 0.5$ основным ионом будет преимущественно Cl_2^+ , а при $R > 0.8$ — ион O_2^+ . В промежуточной области $0.5 > R > 0.85$ бомбардировка поверхности осуществлялась одновременно ионами Cl_2^+ и O_2^+ . При этом потоки атомарных ионов Cl^+ , O^+ , Ar^+ на поверхность можно не учитывать, так как их величины, вследствие более высоких потенциалов ионизации (13.0, 13.6 и 15.76 эВ соответственно), были намного меньше. Такой вывод подтверждается измерениями плотности ионов в плазме Cl_2/Ar или в плазме $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ [19]. Можно отметить, что в работе [19] плотность ионного потока на стенки в плазме $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ при содержании Ar 30% была практически постоянной с увеличением R от 0 до 1.

Такое разделение R на три области соответствует характеру изменения скорости травления. В области А она плавно увеличивалась с увеличением содержания кислорода, в области В, в области максимальной скорости травления, она слабо изменялась с увеличением R . В области С скорость травления V_{etch} быстро уменьшалась с увеличением R . Можно полагать, что разный характер изменения скорости травления с увеличением R обусловлен изменением преобладающего сорта бомбардирующих поверхность ионов.

Плотность ионного потока, F_i , определяемая из соотношения: $F_i = 0.5 n_i V_b$, где n_i – плотность ионов, V_b – боровская скорость ($V_b = (kT_e/M_i)^{0.5}$, где k – константа Больцмана, T_e – температура электронов) с учетом изменения сорта ионов показала, что при $R < 0.5 F_i(\text{Cl}_2^+) = 3.8 \cdot 10^{15}$, а при $R > 0.5 F_i(\text{O}_2^+) = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В предположении, что в точках А и С на кривой рис. 8 плотность ионного потока определяется только ионами Cl_2^+ и O_2^+ , то коэффициент выхода атомов Ru на один ион – γ , определяемый из отношения скорости травления металла к потоку ионов, в точке А был меньше, чем в точке С, и равнялся 0.9 и 1.3 атом/ион соответственно. Такие сравнительно низкие коэффициенты выхода могли свидетельствовать, что ионы также участвовали в травлении, то есть в плазме реализовывался механизм ионно-химического травления.

Двухстадийное атомно-слоевое травление пленки W в плазме SF_6/Ar

Так как фториды вольфрама более летучи, чем хлориды, то атомно-слоевое травление вольфрама легче организовать во фторсодержащей плазме. Наличие длинного падения сигнала регистрограммы травления W в плазме SF_6/Ar позволило ясно продемонстрировать двухстадийный режим его атомно-слоевого травления (АСТ). На рис. 10 приведена регистрограмма травления пленки W в плазме SF_6/Ar в режиме АСТ.

Травление осуществлялось в две стадии. На стадии I в течение 10 осуществлялось фторирование поверхности W в плазме SF_6/Ar при низкой концентрации атомов фтора и низком потенциале смещения. На этой стадии изменения сигнала не происходило или даже наблюдалось слабое его увеличение. Ровный участок свидетельствует, что травления W не происходит. На второй стадии в плазме Ar, когда подача SF_6 прекращалась, подавали ВЧ-смещение -40 В, которое было меньше порога

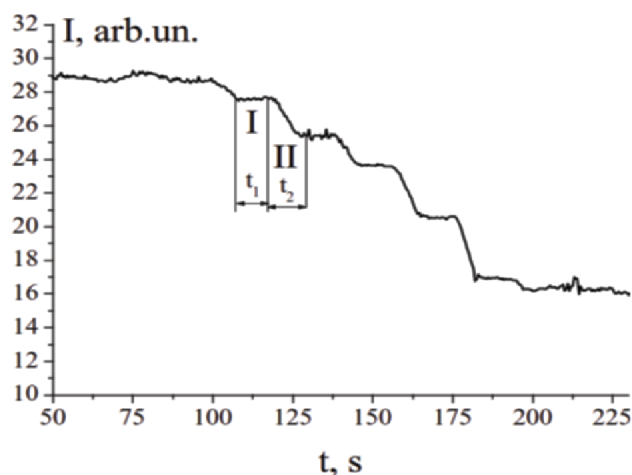


Рис. 10. Вид регистрограммы травления пленки W в двухстадийном режиме атомно-слоевого травления. Стадия I. Плазма SF_6 , $P=0.6$ Па, $W=150$ Вт, $U=U_f$ ($E \sim 20$ эВ), $t_1=10$ с. Стадия II. Плазма Ar, $-U_{\text{вч}}=42$ В, $t_2=13$ с.

распыления W. При этом наблюдалось уменьшение сигнала, свидетельствующее об удалении фторидного слоя металла. Уменьшение сигнала происходило в течение 13 с. Таким образом, травление W происходит на стадии II распыления фторидного слоя при энергии 40 эВ. Скорость травления составила 3 нм/цикл или 3 нм/23 с.

Таким образом, показано, что с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрического метода можно эффективно контролировать процесс травления как в непрерывном, так и в двухстадийном режиме атомно-слоевого травления. Использование такой методики при разработке процесса травления позволяет, в отличие от других методик, оперативно определять скорость травления на разных стадиях циклического АСТ, что способствует более быстрой его разработке.

Травление Со

Исследование травления пленки Со толщиной 1-2 нм показало, что даже при длительной обработке (10–15 мин) в хлорсодержащей плазме разного состава низкоэнергетическое ($E_i < 100$ эВ) травление металла не происходило.

Основные результаты и выводы

Разработана методика *in situ* лазерно-интерферометрического (ЛИ) контроля травления пленок металлов в галогенсодержащей плазме, определения момента окончания травления пленки. С ее использованием были проведены исследования травления пленок Mo, W, Ru в Ar/ Cl_2 и Ar/ Cl_2/O_2 плазме.

Показана возможность реализации атомно-слоевого травления W и Mo в хлор- и фторсодержащей плазме с использованием *in situ* лазерно-рефлектометрического методики контроля травления.

При исследовании травления наиболее перспективного материала металлизации Ru в плазме Ar/ Cl_2/O_2 обнаружено, что скорость травления металла была максимальной при отношении

Cl_2/O_2 в диапазоне 0.5–0.85. Небольшая добавка хлора в плазму Ar/O_2 приводила к резкому увеличению скорости травления металла при средней энер-

гии ионов 70 эВ. Определены зависимости скорости травления Ru от энергии ионов при высоком и низком отношении потоков O_2/Cl_2 и коэффициент выхода атомов металла на один ион.

Литература

1. A.A. Vyas., C. Zhou, C.Y. Yang
IEEE T. Nanotechnol., 2018, 17(1), 4.
DOI: 10.1109/TNANO.2016.2635583.
2. D. Gall
J. Appl. Phys., 2016, 119(8), 085101. DOI: 10.1063/1.4942216.
3. A. Pacco, Y. Akanishi, Q.T. Le, E. Kesters, G. Murdoch, F. Holsteyns
Microelectron. Eng., 2019, 217, 111131.
DOI: 10.1016/j.mee.2019.111131.
4. K. Barmak, S. Ezzat, R. Gusley, A. Jog, S. Kerdsonpanya, A. Khaniya, E. Milosevic, W. Richardson, K. Sentosun, A. Zangiabadi, D. Gall, W.E. Kaden, E.R. Mucciolo, P.K. Schelling, A.C. West, K.R. Coffey
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, 38(3), 033406. DOI: 10.1116/6.0000018.
5. S.S. Ezzat, P.D. Mani, A. Khaniya, W. Kaden, D. Gall, K. Barmak, K.R. Coffey
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, 37(3), 031516-1. DOI: 10.1116/1.5093494.
6. S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei
J. Vac. Sci. Technol. B, 2018, 36(3), 03E103. DOI: 10.1116/1.5022283.
7. L. Chen, S. Kumar, M. Yahagi, D. Ando, Y. Sutou, D. Gall, R. Sundararaman, J. Koike
J. Appl. Phys., 2021, 129(3), 035301. DOI: 10.1063/5.0026837.
8. L. Jablonka, L. Riekehr, Z. Zhang, S.-L. Zhang, T. Kubart
Appl. Phys. Lett., 2018, 112(4), 043103. DOI: 10.1063/1.5011109.
9. И.И. Амиров, Р.В. Селюков, В.В. Наумов, Е.С. Горлачев
Микроэлектроника, 2021, 50(1), 3.
DOI: 10.31857/S0544126921010038.
10. K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S.S.H. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho
J. Vac. Sci. Technol. A, 2015, 33(2), 020802. DOI: 10.1116/1.4913379.
11. K.J. Kanarik, S. Tan, W. Yang, T. Kim, T. Lill, A. Kabansky, E.A. Hudson, T. Ohba, K. Nojiri, J. Yu, R. Wise, I.L. Berry, Y. Pan, J. Marks, R. A. Gottscho
J. Vac. Sci. Technol. A, 2017, 35(5), 05C302-301.
DOI: 10.1116/1.4979019.
12. Y. Lee, Y. Kim, J. Son, H. Chae
J. Vac. Sci. Technol. A, 2022, 40(2), 022602.
DOI: 10.1116/6.0001603.
13. A.N. Kropotkin, D.G. Voloshin
Plasma Phys. Rep., 2019, 45, 786.
DOI: 10.1134/S1063780X19070055.
14. C. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chaber, W.G. Graham, F.G. Marro, D.B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41(18), 185202.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185202.
15. C. Hsu, M.A. Nierode, J.W. Coburn, D.B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, 39, 3272.
DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/009.
16. M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov
Plasma Sources Sci. Technol., 2021, 30(7), 075020.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
17. D. Voloshin, T. Rakhimova, A. Kropotkin, I. Amirov, M. Izyumov, D. Lopaev, A. Zotovich, S. Zyryanov
Plasma Sources Sci. Technol., 2023, 32(4), 044001.
DOI: 10.1088/1361-6595/acc355.
18. I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, E.S. Gorlahev
J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, 54(6), 065204.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc3ed.
19. C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, 24, 1.
DOI: 10.1116/1.2121751.
20. S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, S. Kundu, Q.T. Le, Z. Tökei, G. Jurczak, F. Lazzarino
J. Vac. Sci. Technol. B, 2022, 40(3), 032802.
DOI: 10.1116/6.0001791.

English

Main Aspects of Metallization Formation in Sub-10 nm Integrated Circuit Manufacturing Technology*

Ildar I. Amirov

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

Mikhail O. Izyumov

Yaroslavl Branch of Valiev Institute
of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl,
150007, Russia
mikhail-izyumov@yandex.ru

Aleksander N. Kupriyanov

Yaroslavl Branch of Valiev Institute
of Physics and Technology, RAS
21 Universitetskaya Str., Yaroslavl,
150007, Russia
shurik7777@mail.ru

Dmitry G. Voloshin

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
dvoloshin@mics.msu.ru

Dmitry V. Lopaev

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
d.lopaev@gmail.com

Viktor V. Naumov

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

Andrey N. Kropotkin

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
kropotkin.an14@physics.msu.ru

Tatyana V. Rakhimova

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
1-2 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
trakhimova@mics.msu.ru

Abstract

The main results of theoretical and experimental studies of Ar/Cl_2 and $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ plasma parameters in an atomic layer etching reactor, studies of etching of Mo, W, Ru films in chlorine-containing plasma with *in-situ* control of the continuous etching process and cyclic atomic layer etching of the W film in fluorinated plasma are presented. The results of the ion concentration calculation obtained using the developed two-dimensional hydrodynamic plasma model of chlorine-containing plasma in the Ar discharge are in good agreement with experimental data. A strong increase in the etching rate of Mo, W in chlorine-containing plasma with an increase in ion energy was found. It is shown that the use of an *in-situ* reflectometric method for determining the etching rate makes it possible to control the etching process at individual stages of cyclic atomic layer etching of metals. This contributes to its faster development. The mechanism of etching of metals in chlorine-containing plasma is briefly discussed.

Keywords: technology, modeling, diagnostics, metallization, atomic layer etching, halogen-containing plasma, metal films, etching control.

*The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27017).

Images & Tables

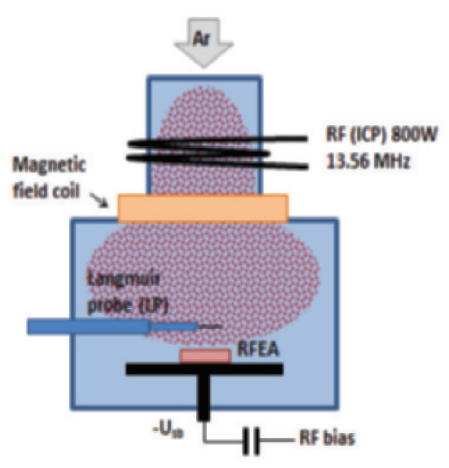


Fig. 1. Block diagram of the atomic layer etching reactor.

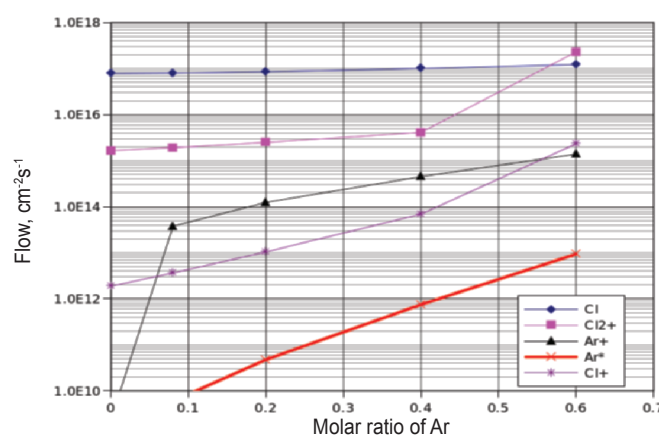


Fig. 2. Flows of charged and neutral particles in the Ar/Cl_2 plasma with an increase in the argon content in the mixture. Pressure 20 mTorr, RF power 240 Watts.

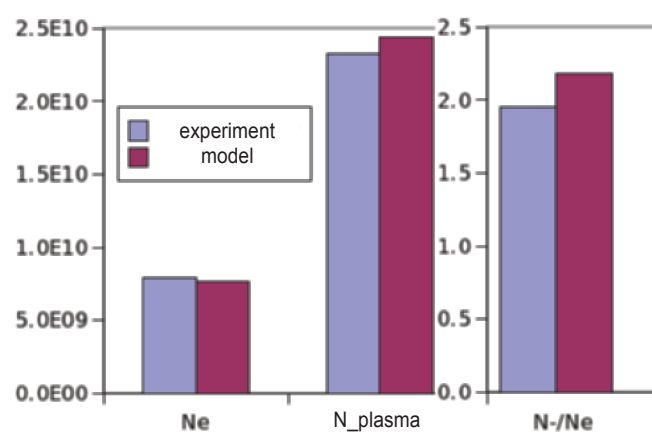


Fig. 3. Density of electrons, positive ions (N_{plasma}) [cm^{-3}], electronegativity for discharge in a mixture of $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 50\%/35\%/15\%$, power 800 W, pressure 0.6 Pa. Comparison of calculated and experimental data.

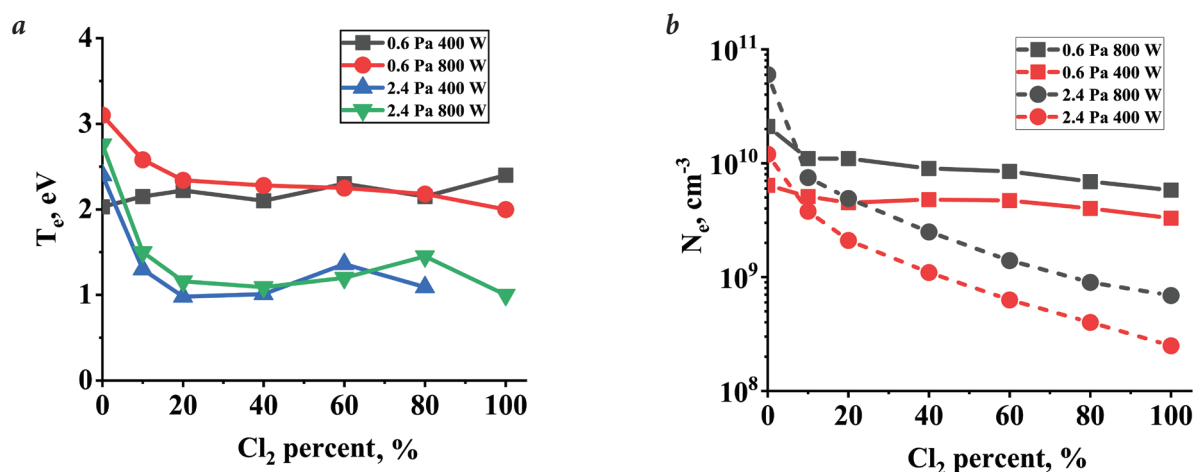


Fig. 4. Changes in T_e (a) and N_e (b) with an increase in the chlorine content in the Cl_2/Ar mixture at different pressures and RF power.

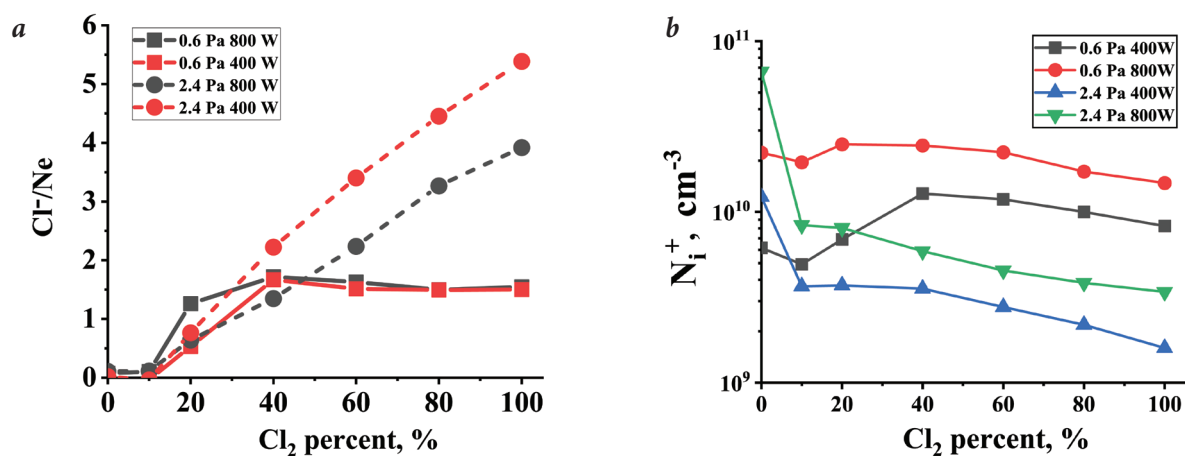


Fig. 5. The change in the electronegativity of plasma Cl_2/Ar (a) and ion density (b) from the content of Cl_2 in the mixture from at different pressures and RF power.

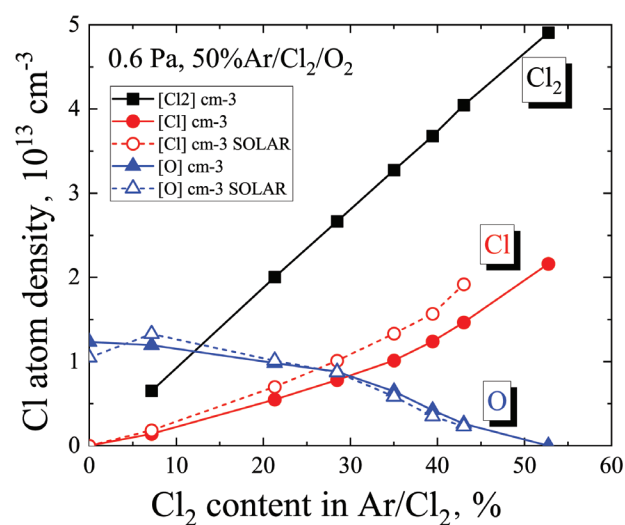


Fig. 6. Dependence of the density of Cl atoms in plasma 50%Ar/15%O₂/35%Cl₂ on the content of Cl₂ in the mixture.

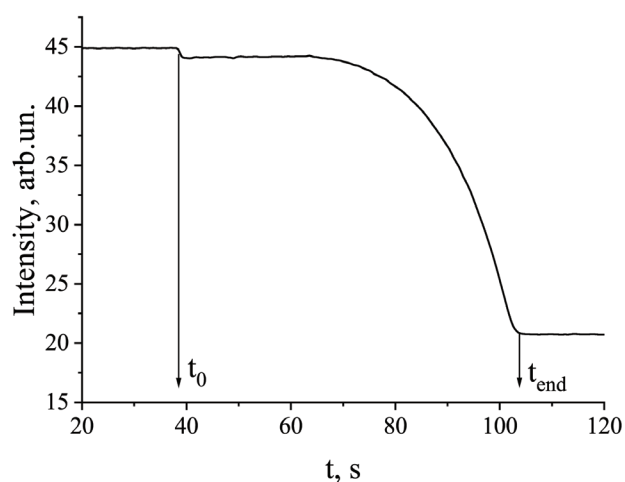


Fig. 7. Typical view of the register of etching of the Ru film on Si in plasma Ar/Cl₂/O₂; t_0 is the beginning of etching, t_{end} is the end of etching.

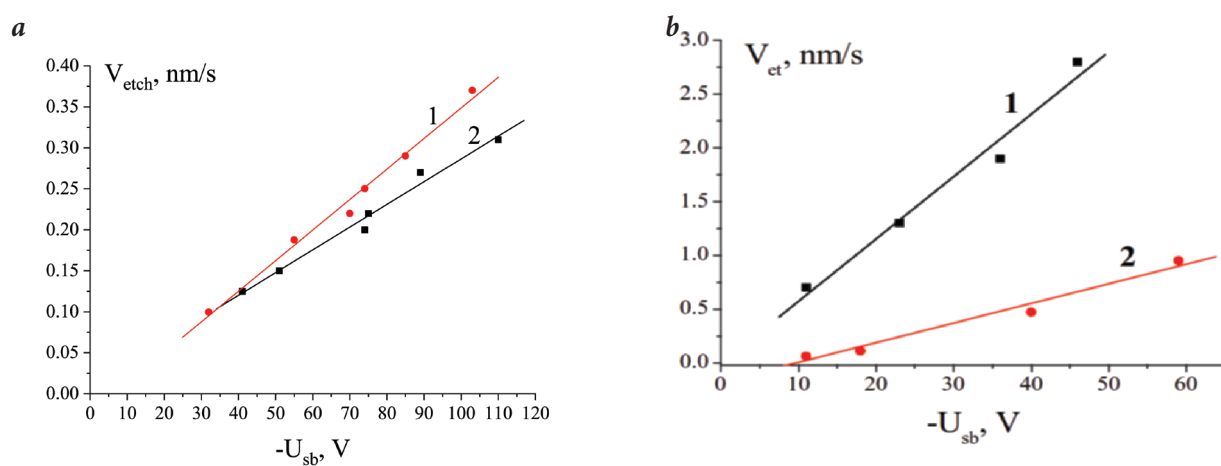


Fig. 8. Dependence of the etching rate of a 20 nm thick film W on the self-displacement potential in plasma Cl₂/10%Ar (1) and Cl₂/50%Ar (2) (a); Mo (1) and W (2) in plasma Cl₂/80%Ar from U_{sb} (b). $P = 0.6$ Pa, $W = 700$ Watts.

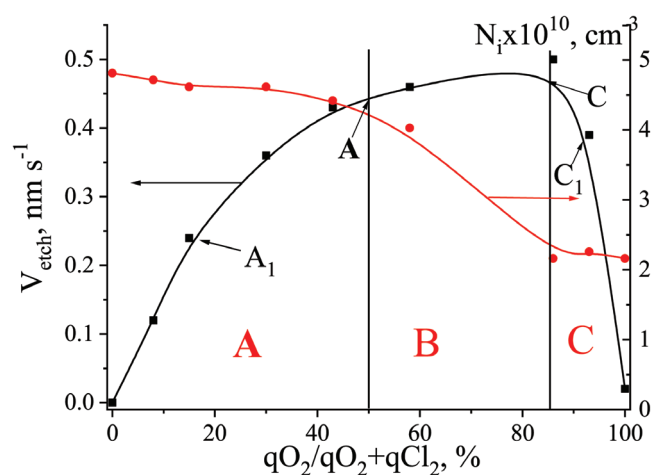


Fig. 9. Dependence of the Ru etching rate and ion concentration on the addition of oxygen to the plasma $\text{Cl}_2/\text{O}_2/35\text{Ar}$. $P=0.6$ Pa, $W=800$ W. $U_{sb}=-70$ V.

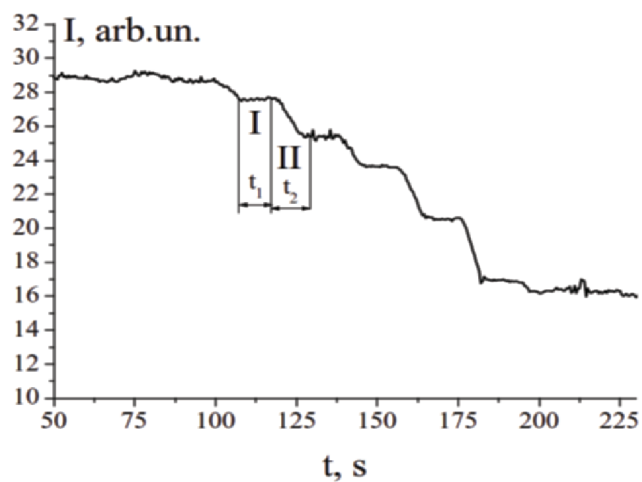


Fig. 10. View of the register of etching of the film W in the two-stage mode of atomic layer etching. Stage I. SF_6 plasma, $P=0.6$ Pa, $W=150$ W, $U=U_f$ ($E \sim 20$ eV), $t_1=10$ s. Stage II. Plasma Ar, $-U_{sb}=42$ V, $t_2=13$ s.

References

1. A.A Vyas., C. Zhou, C.Y. Yang
IEEE T. Nanotechnol., 2018, **17**(1), 4.
DOI: 10.1109/TNANO.2016.2635583.
2. D. Gall
J. Appl. Phys., 2016, **119**(8), 085101. DOI: 10.1063/1.4942216.
3. A. Pacco, Y. Akanishi, Q.T. Le, E. Kesters, G. Murdoch, F. Holsteyns
Microelectron. Eng., 2019, **217**, 111131.
DOI: 10.1016/j.mee.2019.111131.
4. K. Barmak, S. Ezzat, R. Gusley, A. Jog, S. Kerdsonpanya, A. Khaniya, E. Milosevic, W. Richardson, K. Sentosun, A. Zangiabadi, D. Gall, W.E. Kaden, E.R. Mucciolo, P.K. Schelling, A.C. West, K.R. Coffey
J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, **38**(3), 033406. DOI: 10.1116/6.0000018.
5. S.S. Ezzat, P.D. Mani, A. Khaniya, W. Kaden, D. Gall, K. Barmak, K.R. Coffey
J. Vac. Sci. Technol. A, 2019, **37**(3), 031516-1. DOI: 10.1116/1.5093494.
6. S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tokei
J. Vac. Sci. Technol. B, 2018, **36**(3), 03E103. DOI: 10.1116/1.5022283.
7. L. Chen, S. Kumar, M. Yahagi, D. Ando, Y. Sutou, D. Gall, R. Sundararaman, J. Koike
J. Appl. Phys., 2021, **129**(3), 035301. DOI: 10.1063/5.0026837.
8. L. Jablonka, L. Riekehr, Z. Zhang, S.-L. Zhang, T. Kubart
Appl. Phys. Lett., 2018, **112**(4), 043103. DOI: 10.1063/1.5011109.
9. I.I. Amirov, R.V. Selyukov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev
Russ. Microelectron., 2021, **50**(1), 1.
DOI: 10.1134/S1063739721010030.
10. K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S.S.H. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho
J. Vac. Sci. Technol. A, 2015, **33**(2), 020802. DOI: 10.1116/1.4913379.
11. K.J. Kanarik, S. Tan, W. Yang, T. Kim, T. Lill, A. Kabansky, E.A. Hudson, T. Ohba, K. Nojiri, J. Yu, R. Wise, I.L. Berry, Y. Pan, J. Marks, R. A. Gottscho
J. Vac. Sci. Technol. A, 2017, **35**(5), 05C302-301.
DOI: 10.1116/1.4979019.
12. Y. Lee, Y. Kim, J. Son, H. Chae
J. Vac. Sci. Technol. A, 2022, **40**(2), 022602.
DOI: 10.1116/6.0001603.
13. A.N. Kropotkin, D.G. Voloshin
Plasma Phys. Rep., 2019, **45**, 786.
DOI: 10.1134/S1063780X19070055.
14. C. Corr, E. Despiau-Pujo, P. Chaber, W.G. Graham, F.G. Marro, D.B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, **41**(18), 185202.
DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185202.
15. C. Hsu, M.A. Nierode, J.W. Coburn, D.B. Graves
J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, **39**, 3272.
DOI: 10.1088/0022-3727/39/15/009.
16. M. Bogdanova, D. Lopaev, T. Rakhimova, D. Voloshin, A. Zotovich, S. Zyryanov
Plasma Sources Sci. Technol., 2021, **30**(7), 075020.
DOI: 10.1088/1361-6595/abf71b.
17. D. Voloshin, T. Rakhimova, A. Kropotkin, I. Amirov, M. Izyumov, D. Lopaev, A. Zotovich, S. Zyryanov
Plasma Sources Sci. Technol., 2023, **32**(4), 044001.
DOI: 10.1088/1361-6595/acc355.
18. I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov, E.S. Gorlachev
J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, **54**(6), 065204.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc3ed.
19. C.C. Hsu, J.W. Coburn, D.B. Graves
J. Vac. Sci. Technol. A, 2006, **24**, 1.
DOI: 10.1116/1.2121751.
20. S. Decoster, E. Camerotto, G. Murdoch, S. Kundu, Q.T. Le, Z. Tökei, G. Jurczak, F. Lazzarino
J. Vac. Sci. Technol. B, 2022, **40**(3), 032802.
DOI: 10.1116/6.0001791.