

НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ

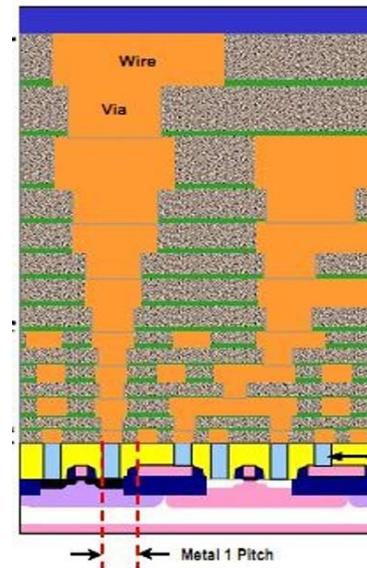
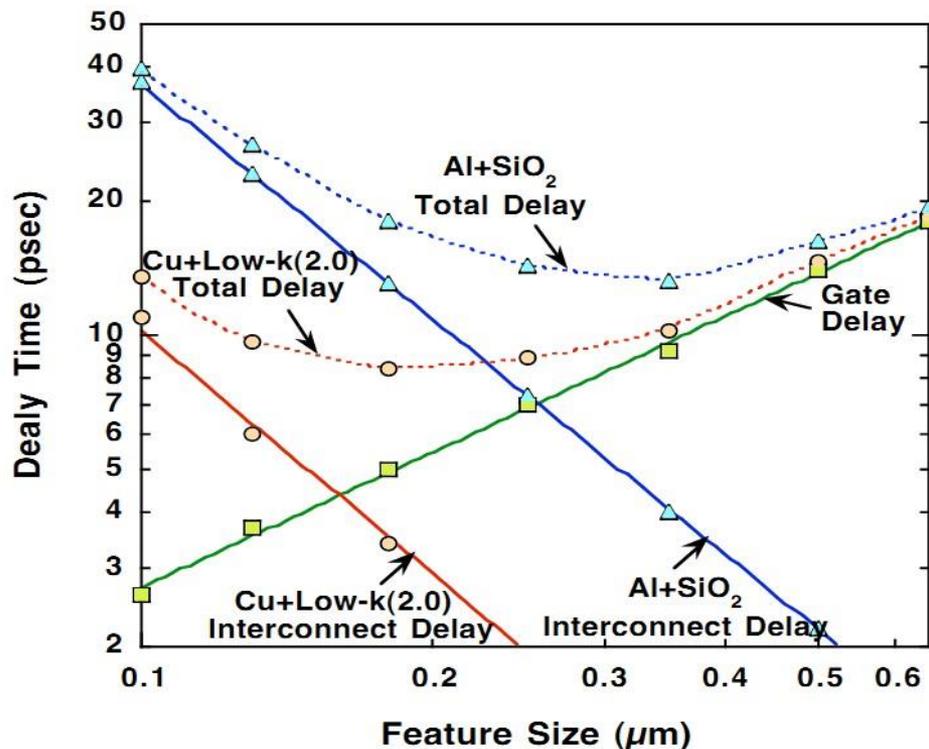
АО «Научно-исследовательский
институт молекулярной
электроники»

Новые подходы формирования системы металлизации

В рамках научно сессии: «Новые материалы с заданными функциями и высокочистые наноматериалы для создания элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем»

Академик РАН Красников Г.Я., д.т.н. Горнев Е.С, Резванов А.А., Кузнецов П.И., Гвоздев В.А.

- Введение
- Альтернативный метод формирования ВЕОЛ
- Применение новых металлов
- Селективное осаждение материалов
- Заключение



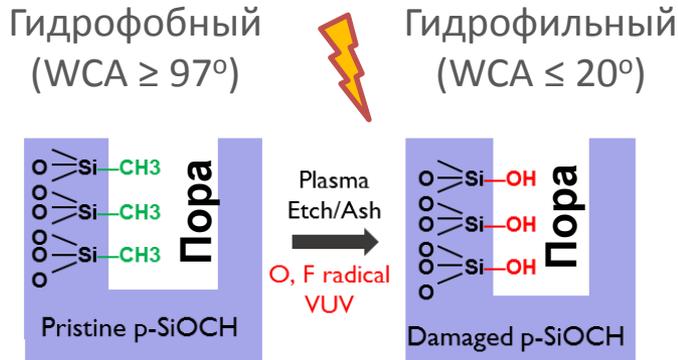
$$\tau = RC = \left(\frac{\rho L_m}{W_m T_m} \right) \cdot \left(\frac{k \epsilon_0 W_m L_m}{T_d} \right) = \frac{k \epsilon_0 \rho L_m^2}{T_d T_m}$$

V. Jousseume et al., *J. Electrochem. Soc.*, 159, G49 (2012).

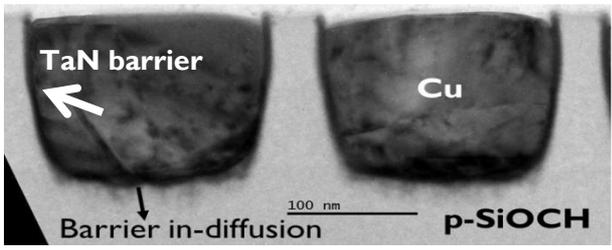
- С уменьшением минимальных размеров элементов интегральных схем RC задержки сигналов в системе многоуровневой металлизации становятся больше задержки в активных транзисторных структурах.
- Необходимо проводить исследования и внедрять новые материалы – металлы, диэлектрики.

Сложности при интеграции low-k материалов

- Дegradация диэлектрика в процессе интеграции: плазмохимическое травление, диффузия металла



Дegradация в процессе травления



Диффузия металла

Table MM-14 Interconnect Roadmap for Scaling IRDS, 2017

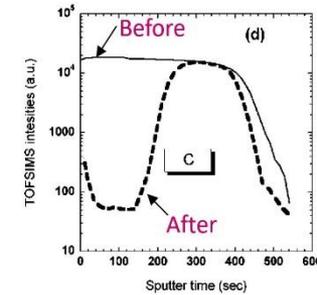
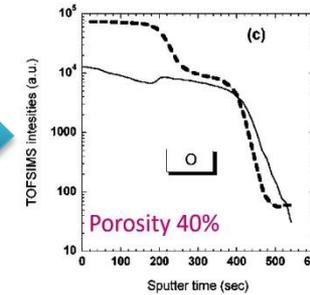
YEAR OF PRODUCTION	2017	2019	2021	2024	2027	2030	2033
Logic industry "Node Range" Labeling (nm)	P5M36	P48M28	P42M24	P36M21	P32M14	P32M14T2	P32M14T4
IDM-Foundry node labeling	"40"	"7"	"5"	"3"	"2.4"	"1.5"	"1.0"
Logic device structure options	FD-SOI						
Logic device mainstream device	finFET						
DEVICE STRUCTURES							
	FD-SOI						
INTERCONNECT TECHNOLOGY							
Conductor	Cu, non-Cu						
Number of wiring layers	14	16	18	20	20	20	20
Barrier metal - tight pitch	Ta(N)	Ta(N)	Ta(N)	TiN (non-Cu)	TiN (non-Cu)	TiN (non-Cu)	TiN (non-Cu)
Barrier thickness - tight pitch	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.5	0.5
Inter-metal dielectrics (IMD) and k value - intermediate wire	SiCOH (2.40-2.55)	SiCOH (2.40-2.55)	SiCOH (2.40-2.55)	SiCOH (2.40-2.55)	SiCOH (2.70-3.20)	SiCOH (2.70-3.20)	SiCOH (2.70-3.20)
Di-electric Young Modulus							
Mx - tight-pitch interconnect resistance [Ohms/um]	130	350	500	900	2500	2500	2500
Mx - tight-pitch interconnect capacitance [aF/um]	200	200	200	200	200	200	200
Vx - tight-pitch interconnect via resistance [Ohms/via]	30	50	60	70	70	70	70
ARx - tight-pitch interconnect aspect ratio	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TDDB Emax - tight-pitch interconnect (MV/cm)							
Jmax - tight-pitch interconnect (MA/cm2 at 105°C)							
MP80 - 80nm pitch interconnect resistance [Ohms/um]	13	13	13	13	13	13	13
MP80 - 80nm pitch interconnect capacitance [aF/um]	210	210	210	210	210	210	210
VP80 - 80nm pitch interconnect via resistance [Ohms/via]	10	10	10	10	10	10	10
ARP80 - 80nm pitch interconnect aspect ratio	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TDDB Emax - 80nm pitch interconnect (MV/cm)							
Jmax - 80nm pitch interconnect (MA/cm2 at 105°C)							

- Дegradация диэлектрика повышается при увеличении открытой пористости (> 30%) и радиуса пор (> 1нм).
- Уменьшение k значительно ниже ожидаемого (IRDS). Нет решения по интеграции low-k со значением k < 2.4.

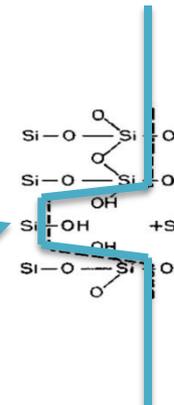
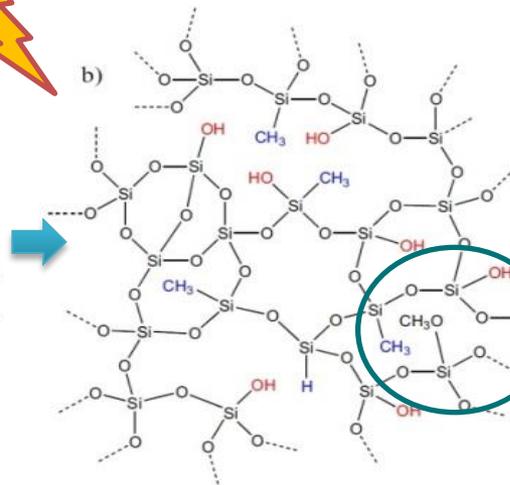
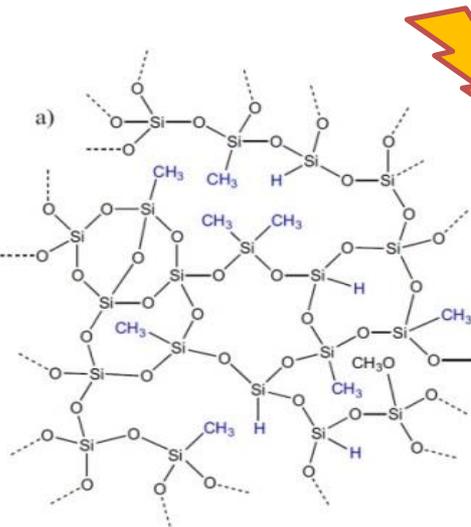
Деградация, вызываемая плазмой

Виды воздействия:

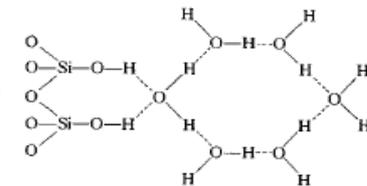
- Ионы (распыление, уплотнение)
- Активные радикалы деструкция метильных групп)
- ВУФ фотоны (10 – 200 нм, деструкция метильных групп)



D. Shamiryani et al. JVST B, 20, 1923 (2002)



Адсорбция влаги



Материал	k-value
SiO ₂	3.8
Low-k	1.8-2.4
Вода	79

➤ Адсорбция влаги ведет к значительному росту диэлектрической постоянной и токов утечки.

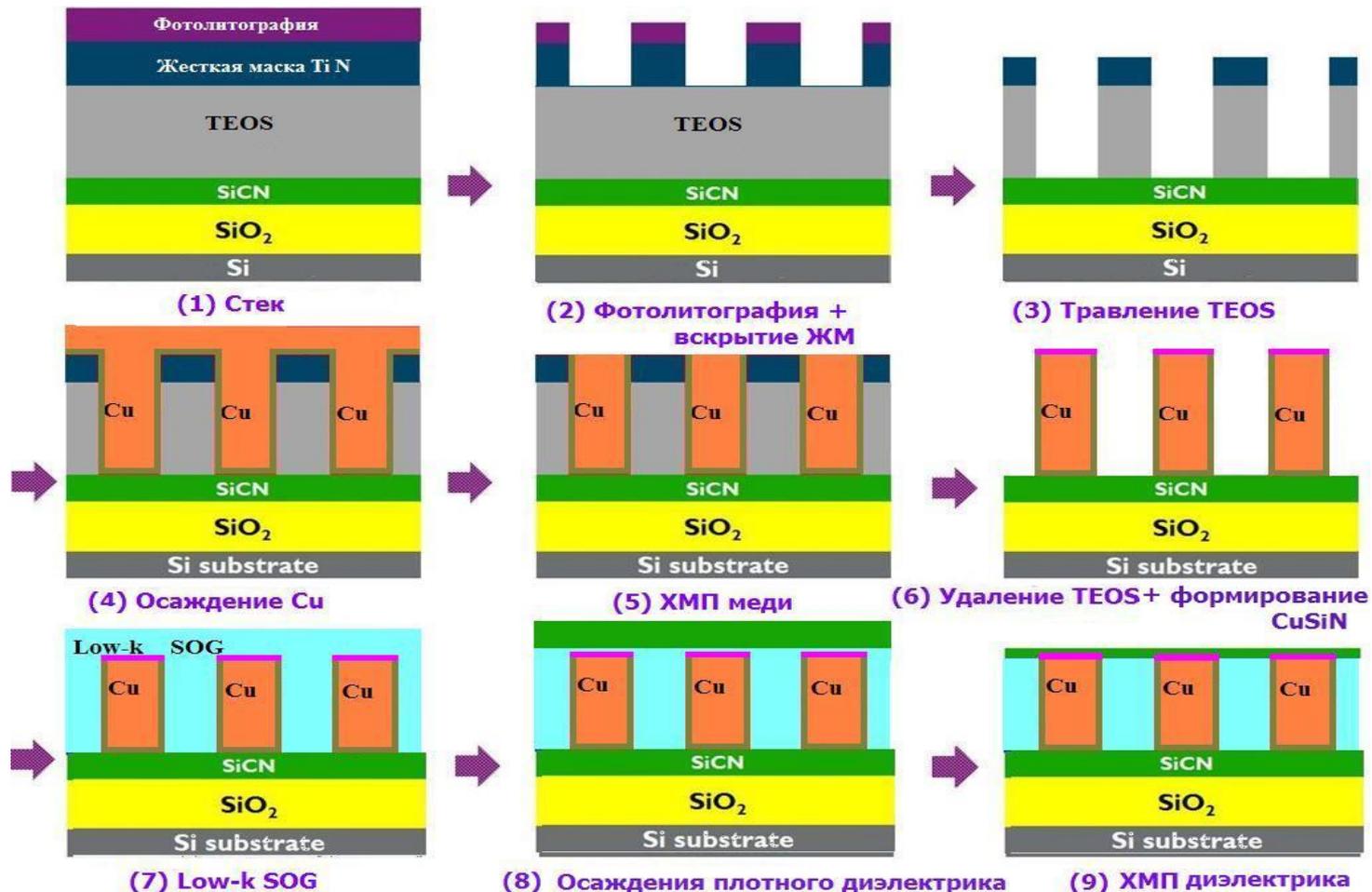
- Введение
- Альтернативный метод формирования ВЕОЛ
- Применение новых металлов
- Селективное осаждение материалов
- Заключение

Альтернативный метод формирования BEOL

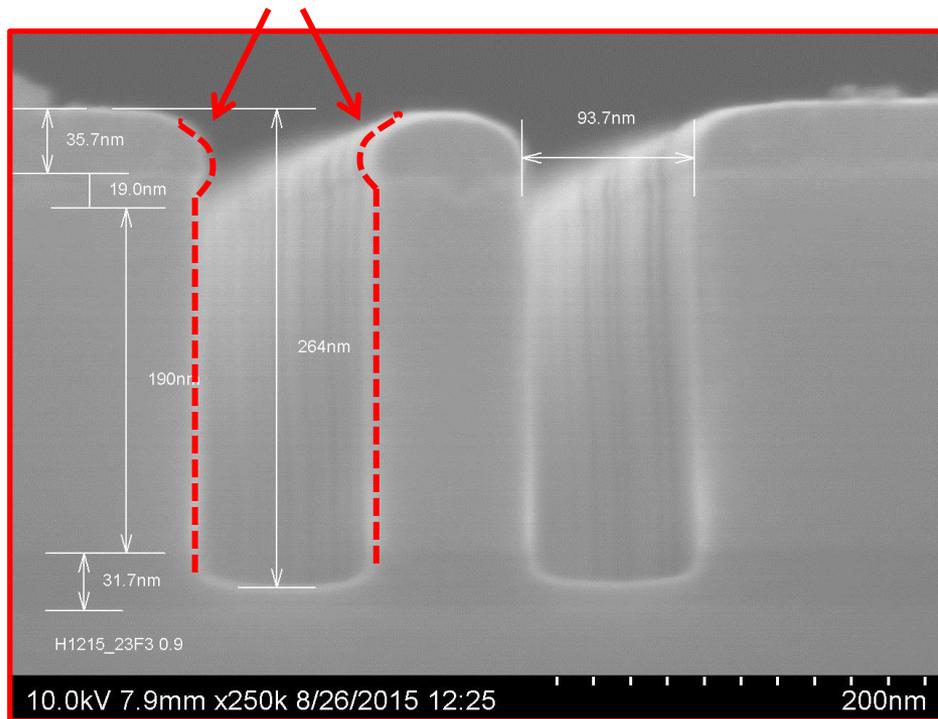


НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ

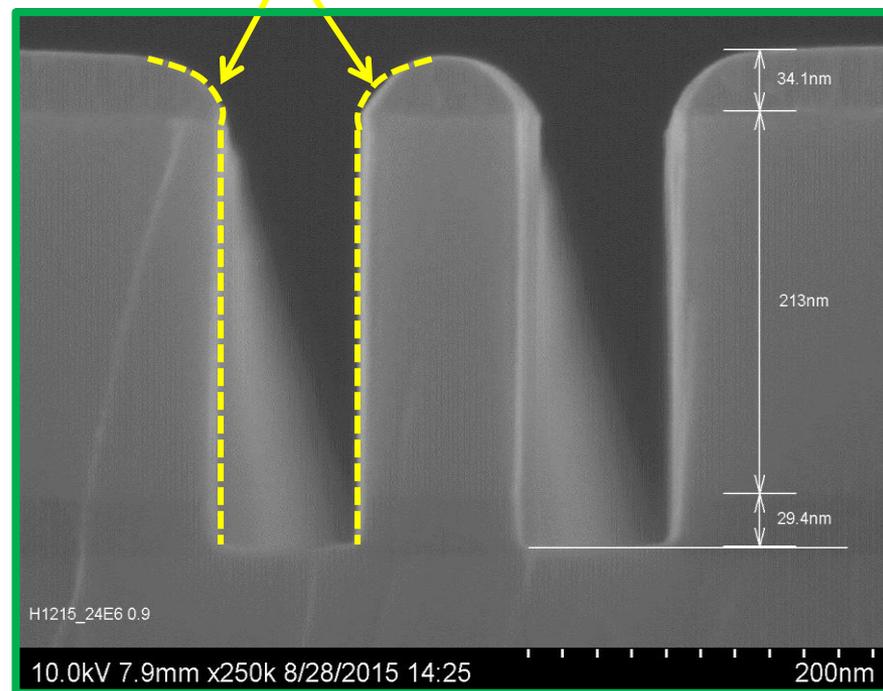
Формирование медных проводников с последующим заполнением промежутков между ними диэлектриком



Нависящий край



«Сглаживание» краев Ar⁺



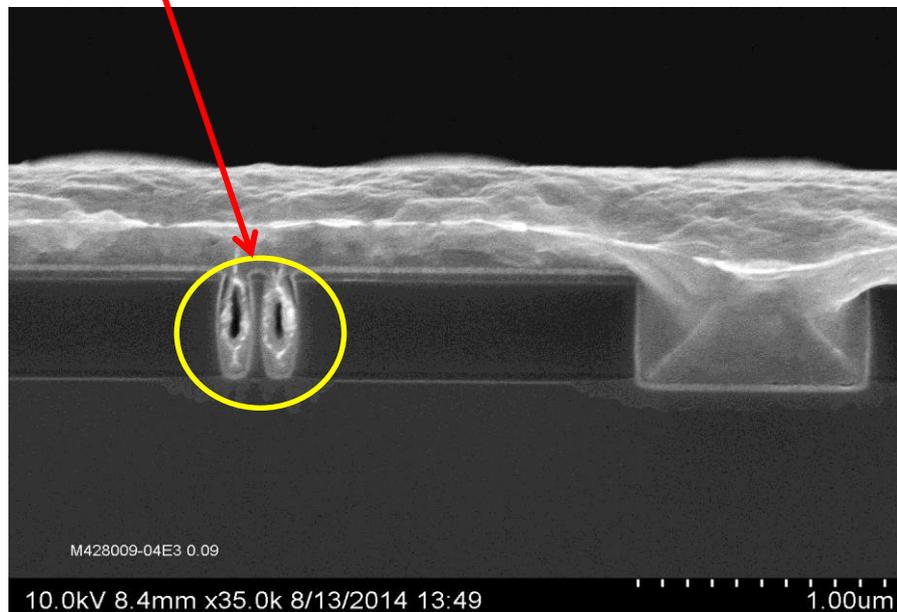
- Профили травления канавки в диэлектрике TEOS с шириной линий 90 нм через жесткую маску TiN
- При использовании стандартного режима травления образуются нависящие края TiN, что может привести к образованию пустот при заполнении канавок медью
- Добавление в смесь Ar на финальном этапе травления «обрезает» углы в жесткой маске

Формирование медных проводников

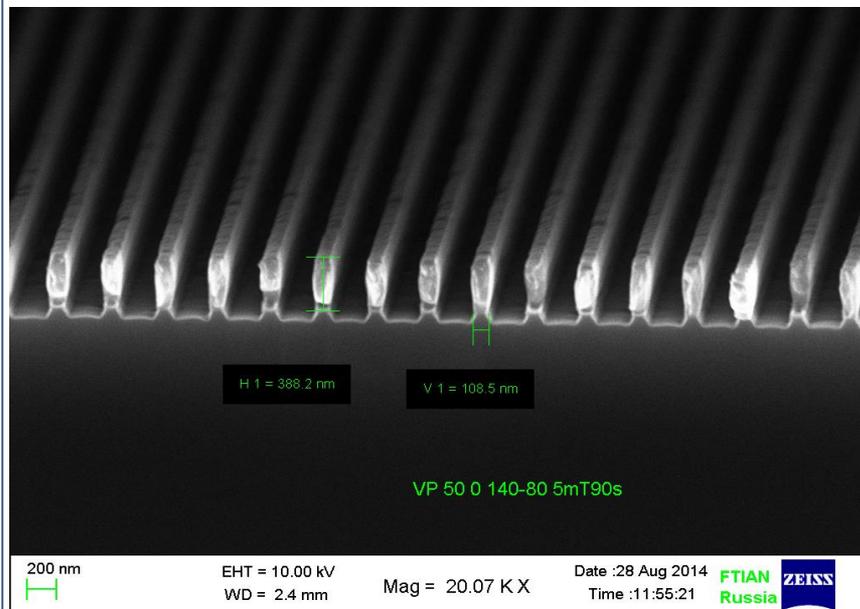


НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ

Пустоты



Электрохимическое осаждение Cu без оптимизации режима травления канавки в жертвенном слое



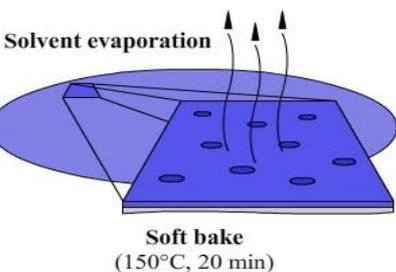
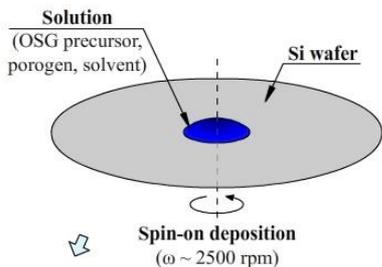
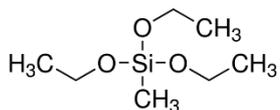
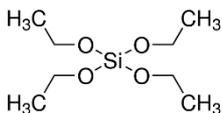
Удаление жертвенного слоя между Cu проводниками

Схема формирования пористого low-k диэлектрика (spin-on)

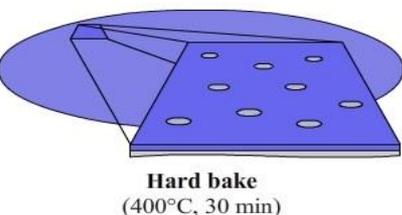


НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ

TEOS/MTEOS

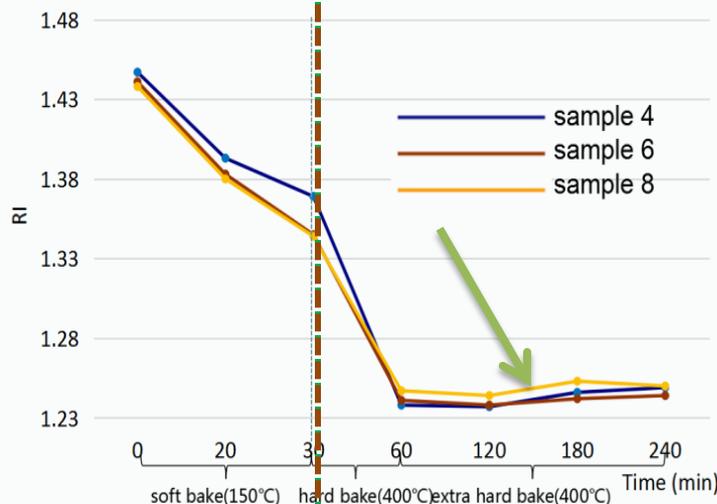


Low-k structure formation



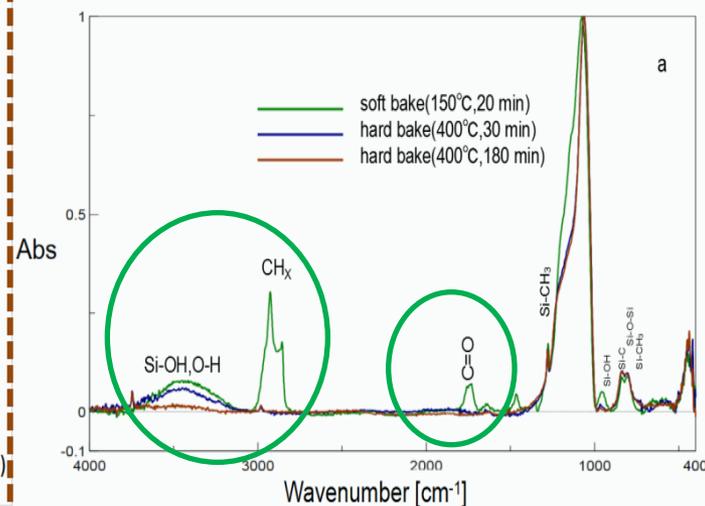
Мягкий отжиг
@150 °C

Жесткий отжиг
@400 °C



Содержание порогена (19.3 %) для всех исследуемых образцов

Liu C. et al. Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 57. – P. 07MC01.

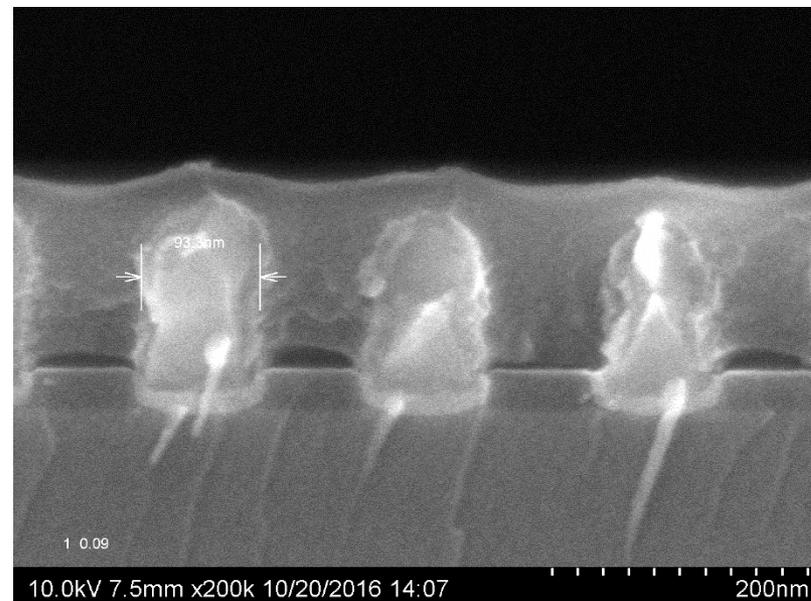
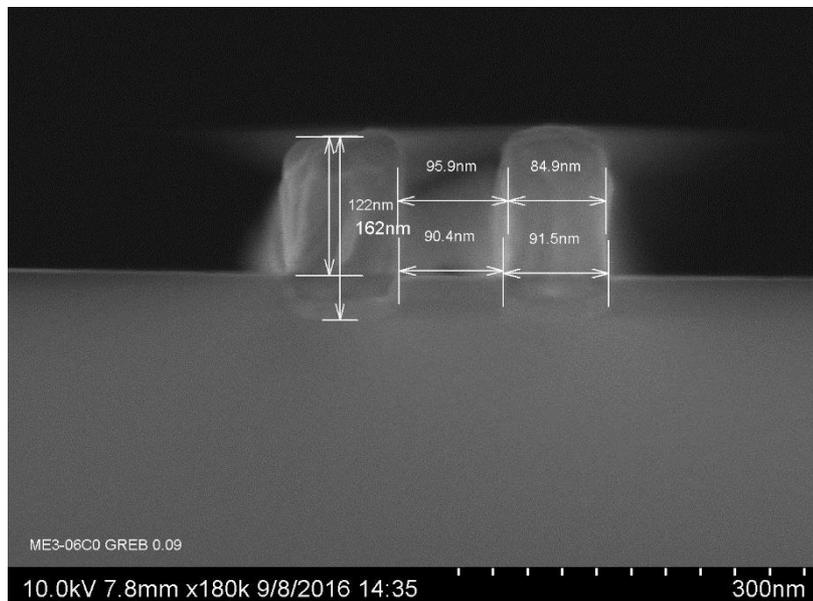


- В процессе мягкого отжига удаляется растворитель.
- После жесткого отжига (400°C) пороген полностью удаляется, что хорошо видно на ИК-спектре (ассим. CH_x связи (x = 2, 3) ≈ 2700-3000 см⁻¹ и C=O связи ≈ 1730 см⁻¹)
- Необходимо закрывать открытую поверхность медных проводников, чтобы избежать диффузию Cu в low-k!

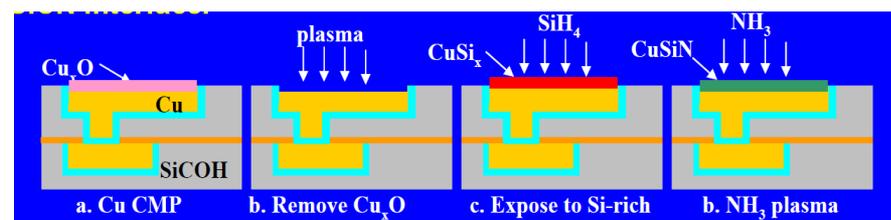
Барьерный слой. Заполнение зазоров low-k диэлектриком



НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ



Барьерные слои: CuSiN, SiCN, AlN и др.



- Необходимо осадить дополнительный барьерный слой на открытую поверхность меди, чтобы избежать диффузию Cu в low-k.
- Потенциальные барьерные слои: SiCN, CuSiN, AlN и др.

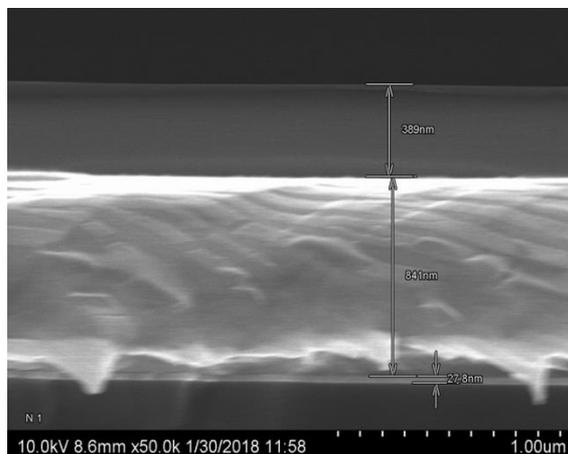
Барьерный слой SiCN. Тест на сплошных слоях



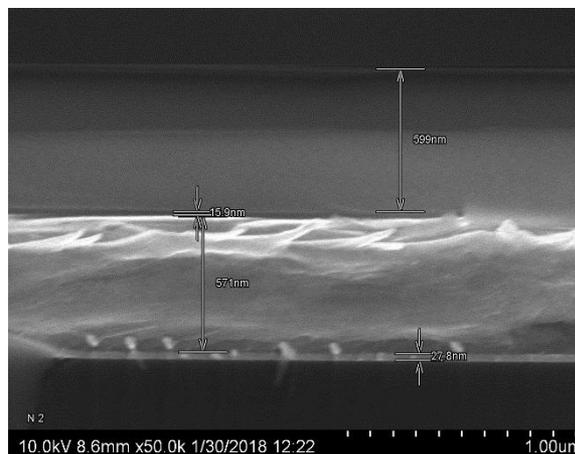
НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ



8 нм



15 нм



20 нм



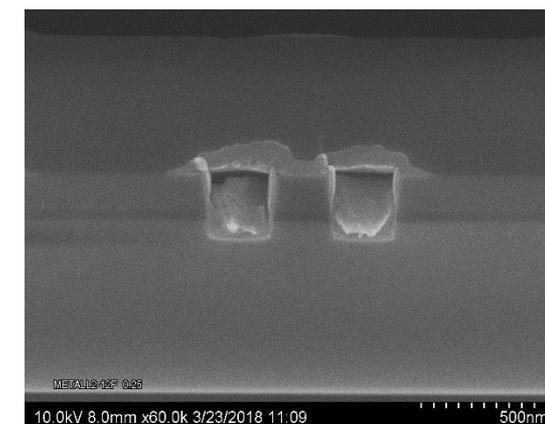
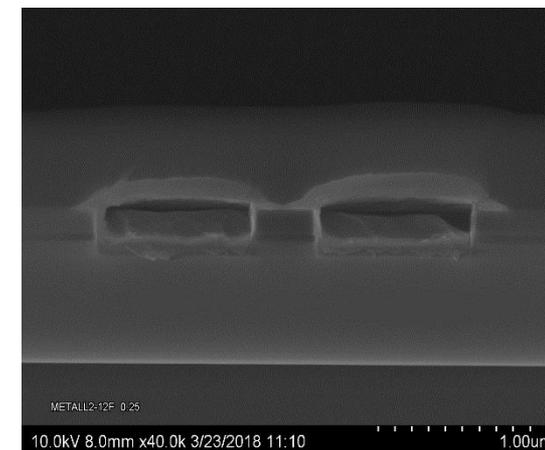
➤ Осаждение SiCN толщиной 8 нм и более показывает хорошие барьерные свойства в системе Cu/low-k при отжиге 400 °C

Электрические измерения на структуре



НИИМЭ
НИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ

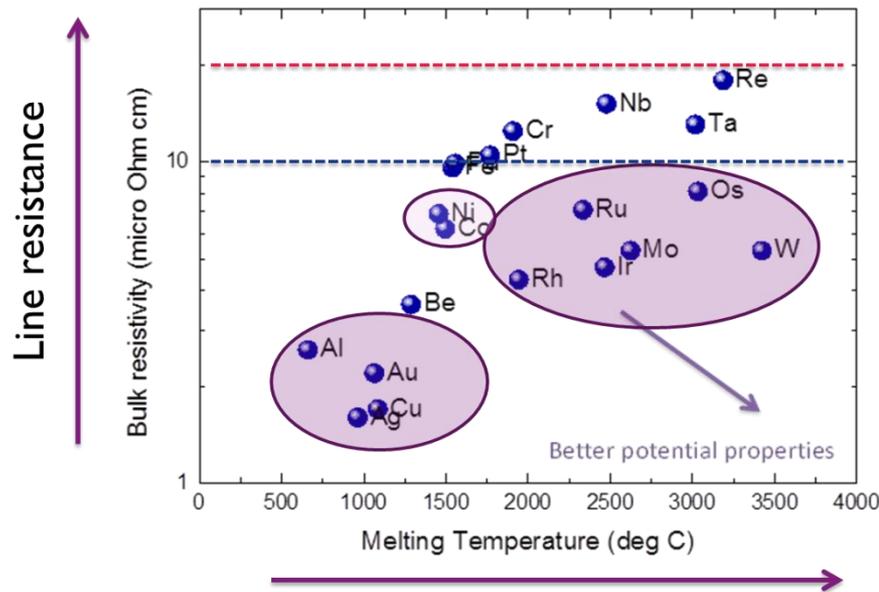
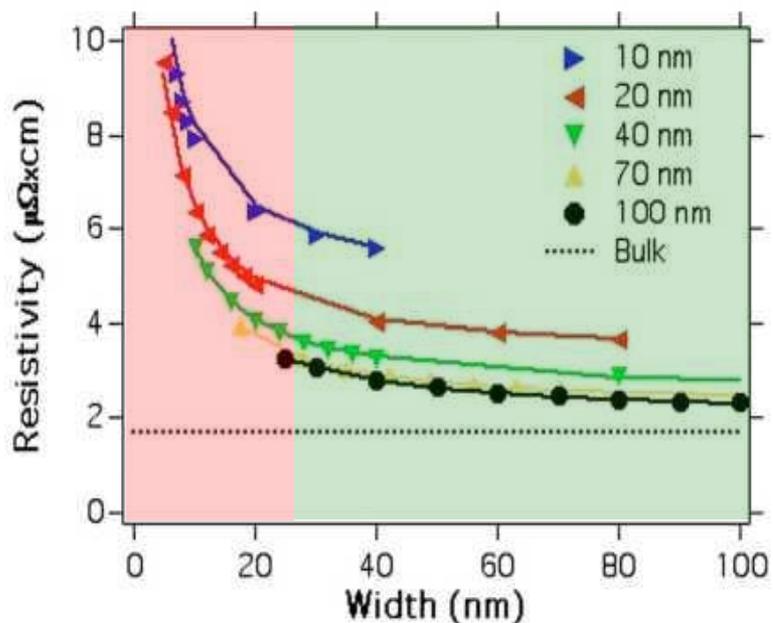
Описание образца	Тестовая полоса	Емкость на частоте 1кГц	Напряжение пробоя при 1мА	Выигрыш, % (по отношению к образцам с TEOS)
Cu/TEOS/SiCN 8 нм	120 нм	$2,44 \times 10^{-12}$	29	-
	250 нм	$1,45 \times 10^{-12}$	42	
Cu/low-k/SiCN 8 нм	120 нм	$1,55 \times 10^{-12}$	22	36
	250 нм	$1,06 \times 10^{-12}$	47	27
Cu/low-k/SiCN 15 нм	120 нм	$1,71 \times 10^{-12}$	23	30
	250 нм	$1,07 \times 10^{-12}$	66	26



- Введение
- Альтернативный метод формирования ВЕОЛ
- Применение новых металлов
- Селективное осаждение материалов
- Заключение

Переход к новым металлам

- Вплоть до технологии 90 нм в качестве основного металла в системе металлизации использовался Al
- Начиная с технологии 90 нм Al был заменен Cu, так как медь имеет меньшее удельное сопротивление.



Line resistance ↑

Bulk resistivity (micro Ohm cm)

Melting Temperature (deg C)

Better potential properties →

- Удельно сопротивление меди ρ_{Cu} начинает резко возрастать при ширине линии меньше 30 нм.
- Можно снизить рост сопротивления Cu за счет увеличения высоты проводников, однако, при этом возникают технологические сложности связанные с травление диэлектрика и ХМП меди.
- Необходимо производить поиск альтернативных металлов.

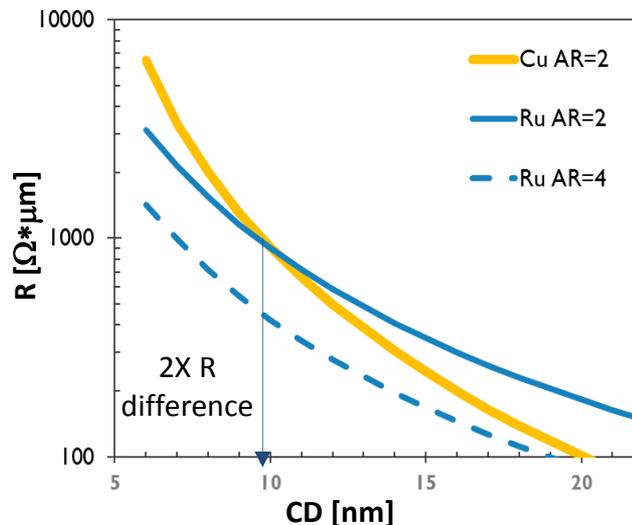
Альтернативные металлы

Дорожная карта для металлов

Удельное сопротивление

Соединения

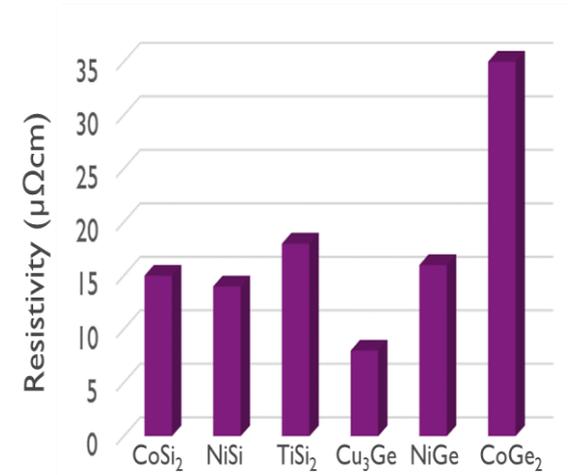
Layer	N5 MP32-28	N3 MP24-20	N2 MP18-14	<N2
L1/L1 2	Co	Co or Ru	Ru (or Co)	Binary compounds: NiSi, CoSi ₂ , Cu ₃ Ge, ...
Vint	Co	Co or Ru	Ru (or Co)	
Mint	Co	Co or Ru	Ru (or Co)	
V0	Cu or Co	Cu or Co or Ru	Co or Ru	Ternary compounds: TiSiC, TiAlN, ... Nb, graphene
M1	Cu	Cu or Ru	Cu or Ru	
V1	Cu or Co	Cu or Co or Ru	Co or Ru	
M2	Cu	Cu or Ru	Cu or Ru	
V2	Cu or Co	Cu or Co or Ru	Co or Ru	
M3	Cu	Cu or Ru	Cu or Ru	



Соединения Ru Co Cu

Не требуют барьера Требуют барьера

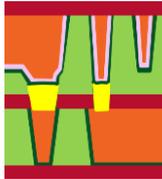
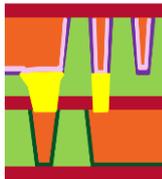
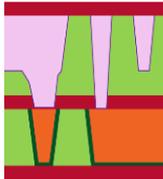
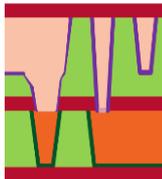
Бинарные соединения



Бинарные соединения могут быть использованы для суб-10 нм технологических норм

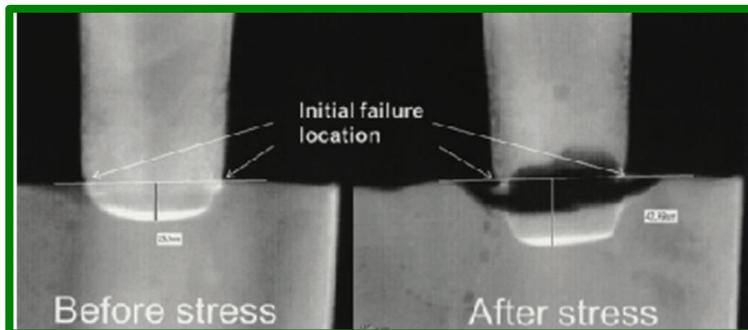
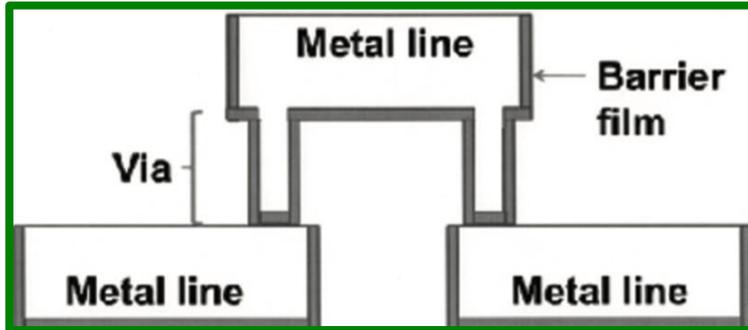
- Контактные окна
W => Co => Ru => Соединения
- Линии (Trench)
Cu => Co => Ru => Соединения
- Переходные окна (Via)
Cu => Co => Ru => Соединения

Развитие ВЕОЛ металлизации

Вид	TaNCu	TaNRu	Co via	Mn-based/Ru	Co-fill	Ru-fill	Metal-etch	CVD-Cu
Полушаг	22 нм	14 - 16 нм			10 - 12 нм			< 10 нм
Схематическое изображение								
Заполнение В/Л/С/	TaNCu/Cu plate	TaNRu/(Cu)/Cu reflow, plate	any metal selective, prefill	MnRu/(Cu)/Cu reflow, plate	Mn, .. /Co Co plate, CVD	adhesion flash Ru ALD/CVD	SiCN/ Ru/ cap	Mn, ... CVD-Cu

➤ С переходом на новые технологические нормы, начинают использовать, частично или полностью, новые металлы – Co, Ru, новые барьерные слои – Mn, Ru и их комбинация.

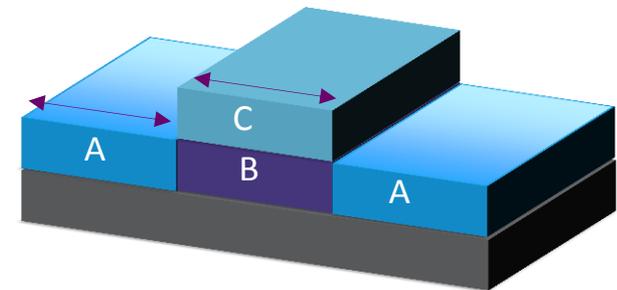
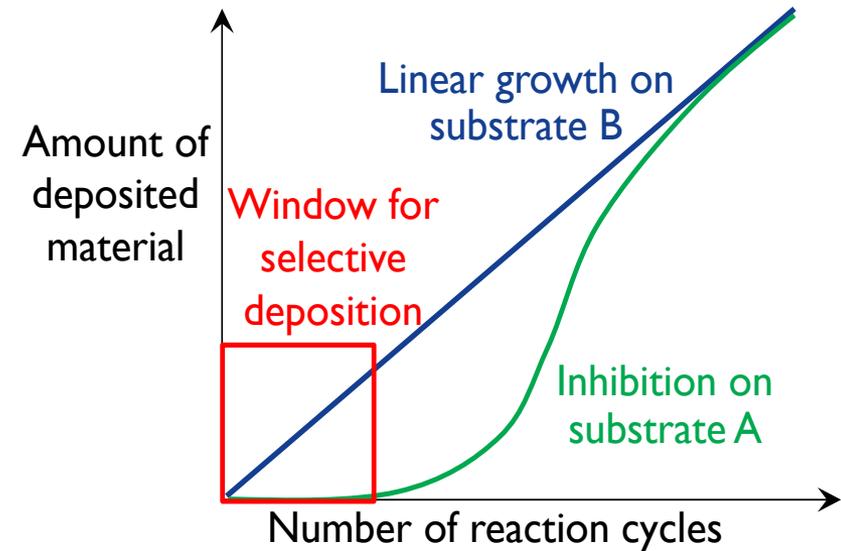
Однородность заполнения и надежность структур



- ❑ При введении новых материалов проявляются метрологические проблемы – контроль состава, легирующие примеси, механические напряжения, электрические параметры;
- ❑ Проблемы устойчивости к электромиграции медных проводников при уменьшении линейных размеров – electron migration, stress migration;
- ❑ Необходимые новые методики контроля:
 - XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия);
 - XRR (рентгеновская рефлектометрия);
 - XRD (рентгеновская дифрактометрия);
 - XRF (рентгеновская флуоресценция);
 - LEXES (рентгеновская эмиссионная спектроскопия на низкоэнергетических электронах).

- Введение
- Альтернативный метод формирования ВЕОЛ
- Применение новых металлов
- Селективное осаждение материалов
- Заключение

- Полупроводник на полупроводник
- **Металл на металл**
 - Селективное осаждение сар слоя (Co, Mn, W) на Cu для улучшения электромиграции
 - Селективный рост «снизу-вверх» с помощью ECD (Co)
- Диэлектрик на диэлектрик
- 2D материалы
- Металл на диэлектрик
- Диэлектрик на металл



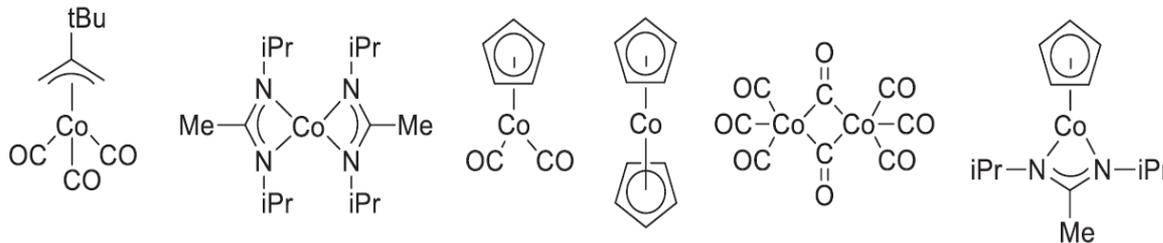
Селективное осаждение Co на Cu

АМАТ/IBM разработали процесс селективного (самосовмещенного) осаждения Co на Cu

- Эффективность продемонстрирована на 50 нм линиях Cu (2010)
- Улучшается устойчивость к электромиграции

LAM разработал процесс осаждения Co с предварительной обработкой Cu в H₂ UV

Co ALD прекурсоры



Yang et al, IEEE Electron Dev. Lett., 31, 328, 2010

Yu et al, US 2009/0269507 A1

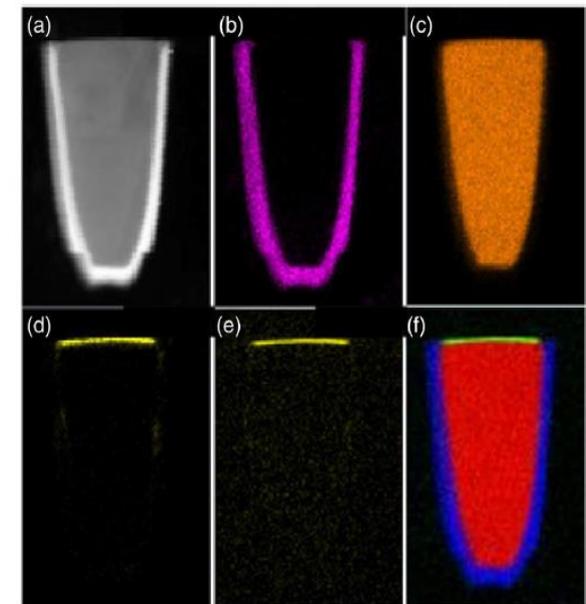
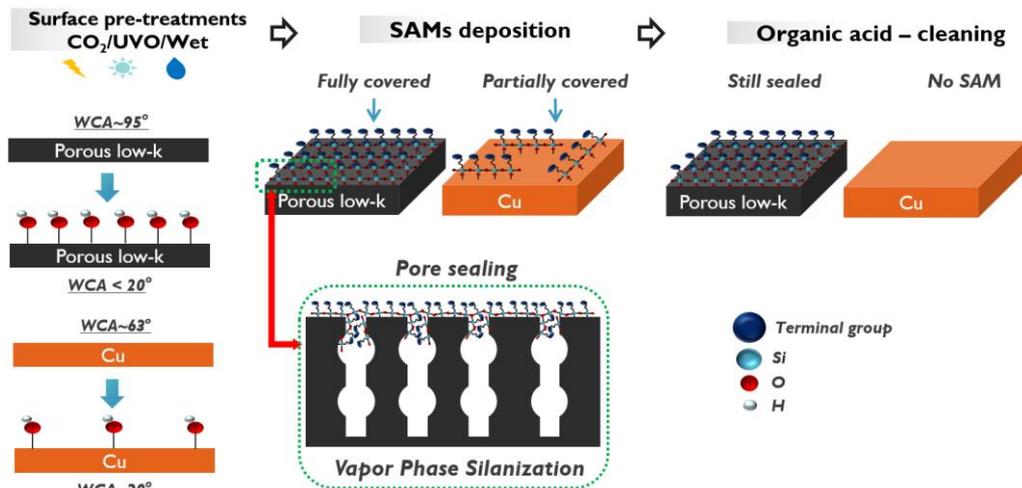


Fig. 2. (a) Cross-sectional STEM image of a Cu line capped with Co. EDX mapping showing detected (b) Ta at the sidewall of the Cu line, (c) Cu, and (d) Co at the top surface of the Cu line. (e) EELS mapping showing detected Co. (f) Color overlay [(red) Cu, (blue) Ta, and (yellow) Co] showing Co covering the entire Cu surface.

Герметизация пор low-k для предотвращения диффузии металла

- Концепция – закрытие пор SAM молекулами для предотвращения диффузии металлов;
- Осаждение SAM на Low-k селективно к меди.



Металлы: Cu, Ru, Co...

Металлические барьеры: Ta, TaN, Mn...

DETA

(3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine

APTMS

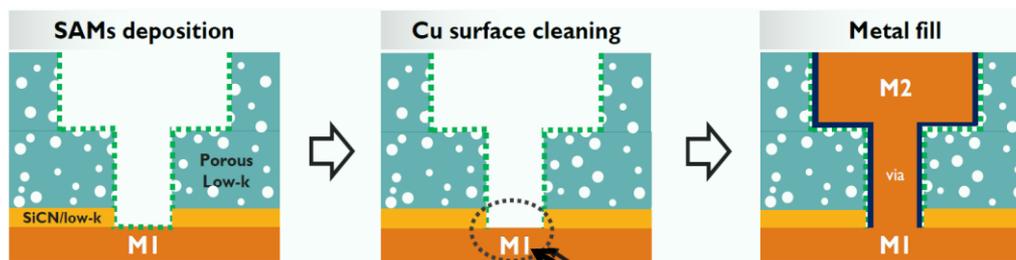
(3-Aminopropyltrimethoxysilane)

TMMS

(Trimethylmethoxysilane)

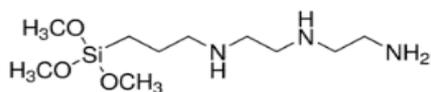
Rezvanov A., et. al., Appl. Surf. Sci, 2019. – V. 476. – № 11. – P. 317.

Схема Dual Damascene



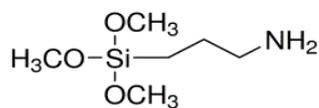
Удаление SAM со дна Via 1

Характеристики используемых SAM прекурсоров



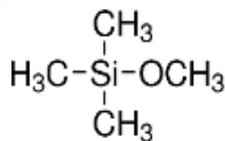
DETA

(3-trimethoxysilylpropyl)
diethylenetriamine



APTMS

(3-Aminopropyltrimethoxysilane)



TMMS

(Trimethylmethoxysilane)

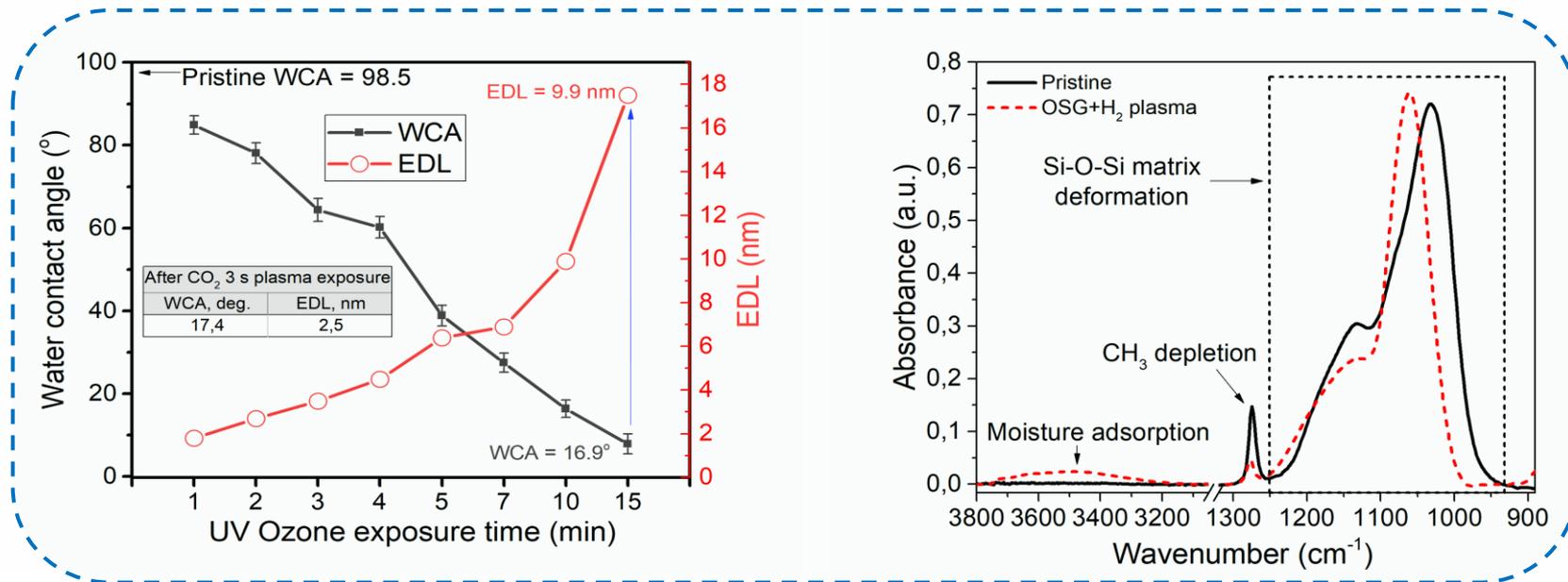
SAM	Точка кипения, °C	Молекулярная масса, гр/моль	Показатель преломления	Максимальный радиус проекции, Å
DETA	321	265	1.454	8.77
APTMS	204	179	1.424	5.84
TMMS	58	104	1.366	4.05

- Для процесса силирования необходимо сделать поверхность гидрофильной.

Обработка в плазме CO_2 – 1200 ссст, 100 мТорр, 100 Вт, 3 с

Обработка в плазме H_2 - 75 ссст, 800 Вт, 2 мбар, 5 мин

Обработка в УФ-озоне - 300 ссст, O_2 , 1 мин



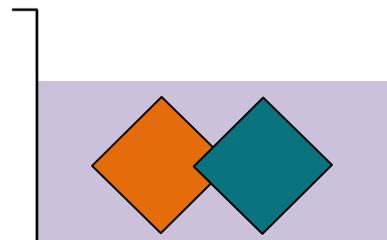
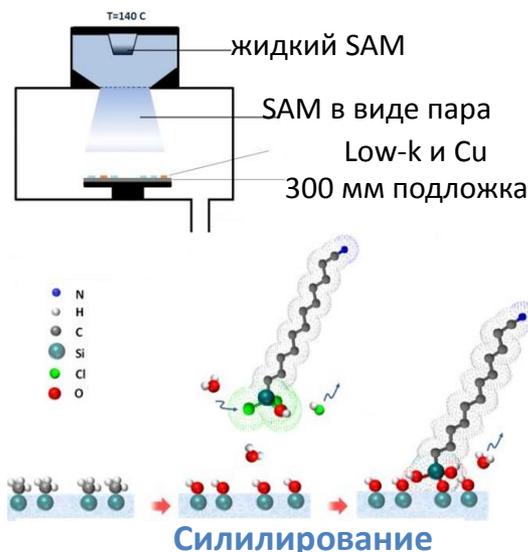
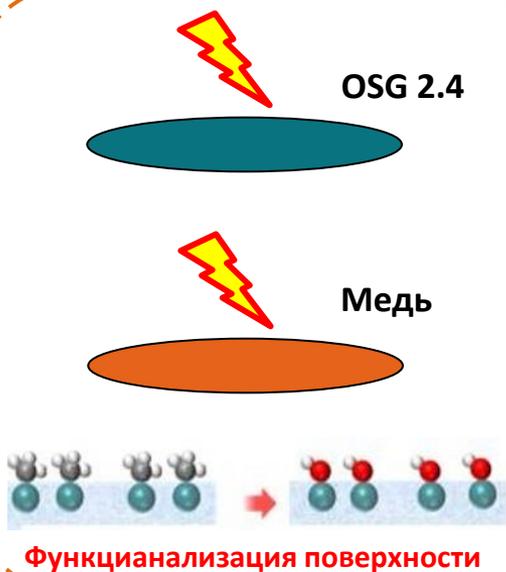
- В плазме H_2 ВУФ фотоны воздействуют на терминальные метильные группы, что ведет к их отрыву и адсорбции влаги.
- В УФ-озоне для достижения $\text{WCA} < 20^\circ$, время воздействия 15 мин, что приводит к $\text{EDL} = 10$ нм.
- В CO_2 плазме за 3 с $\text{WCA} < 20^\circ$, $\text{EDL} = 2$ нм.

Осаждение SAM на поверхность

Подготовка поверхности
CO₂ плазма, 3", 100 мТорр, 100 Вт

Осаждение SAM
100 мкл, 10 мБар, 140 °С, 1 час

Очистка поверхности
Раствор на основе лимонной кислоты, 2 мин



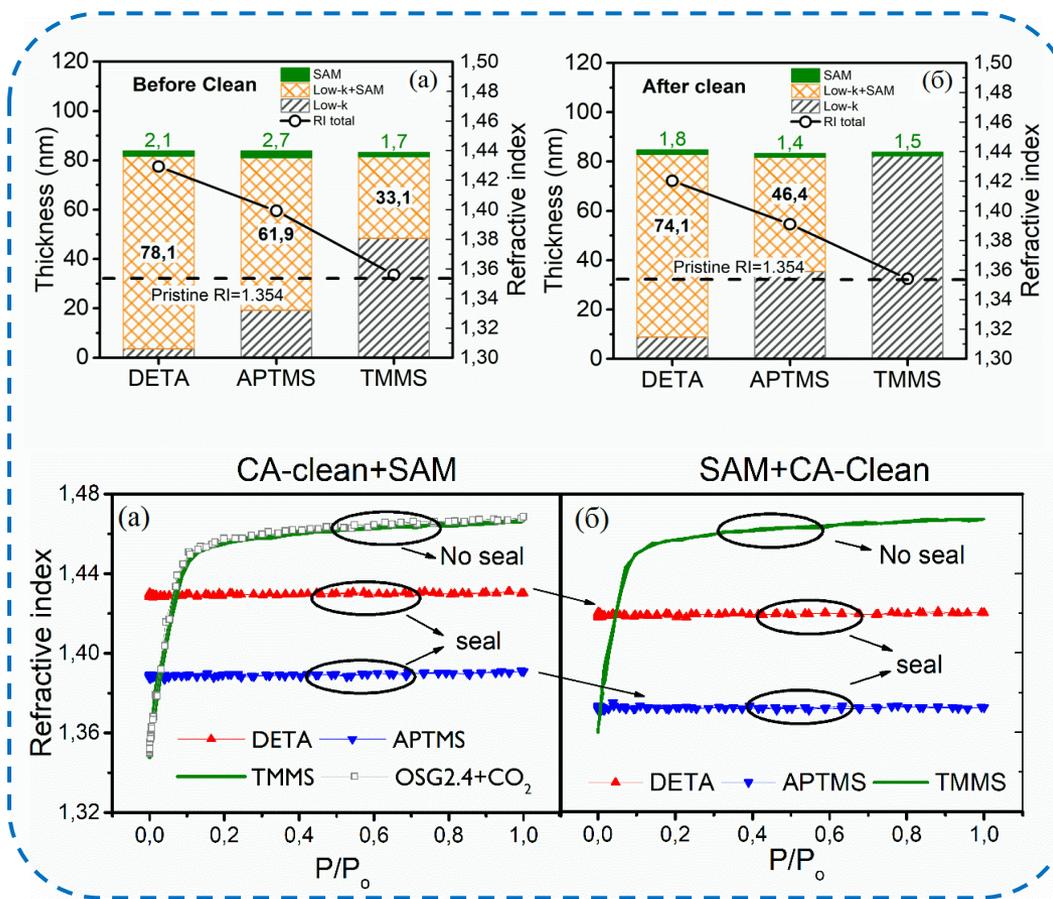
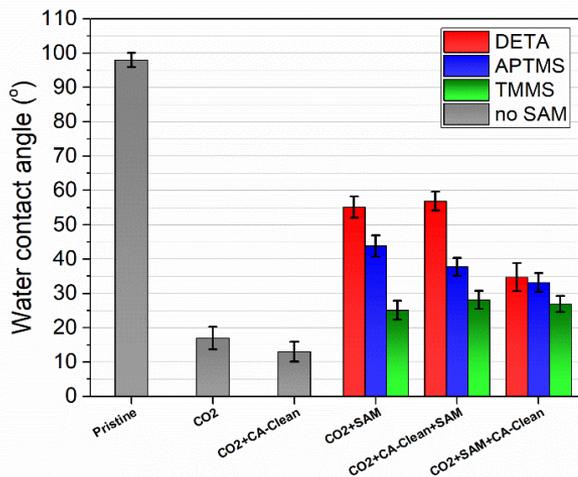
Комнатная температура

Анализ

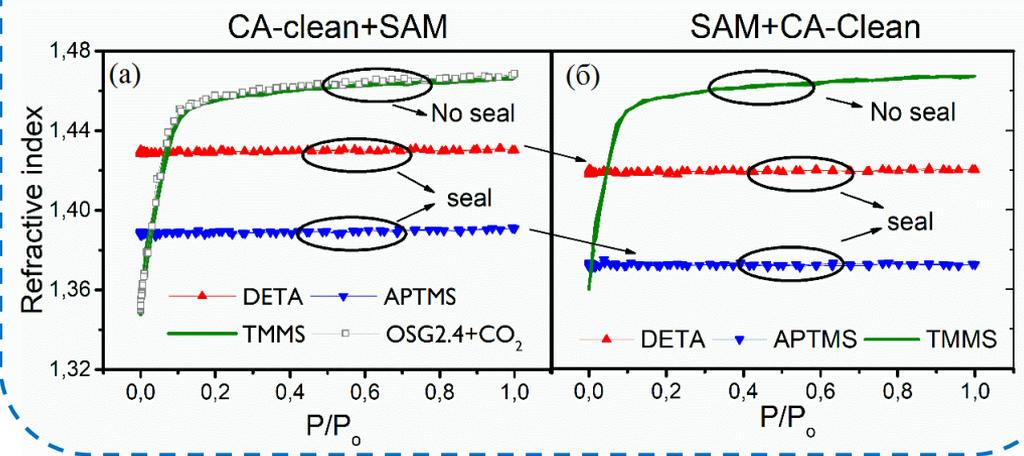
- WCA
- Эллипсометрия
- Порозиметрия
- FTIR/ATR
- XPS

Материал	Операции
OSG 2.4 (200нм, пористость 22%)	CO ₂ +SAM
	CO ₂ +CA-Clean+SAM
	CO ₂ +SAM+CA-Clean
Cu (200нм)	CO ₂ +SAM
	CO ₂ +CA-Clean+SAM
	CO ₂ +SAM+CA-Clean
	CA-clean+SAM

Герметизация пор диэлектрика

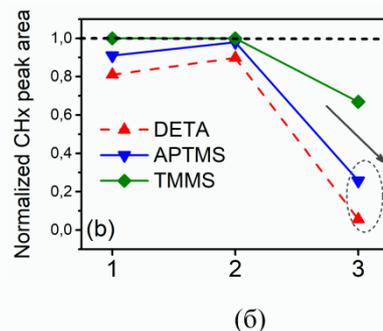
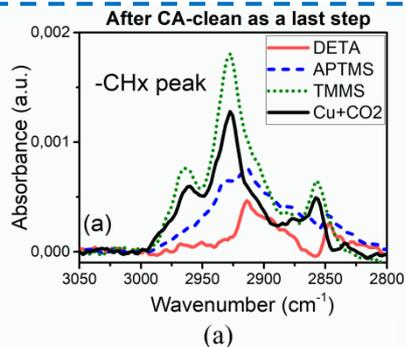
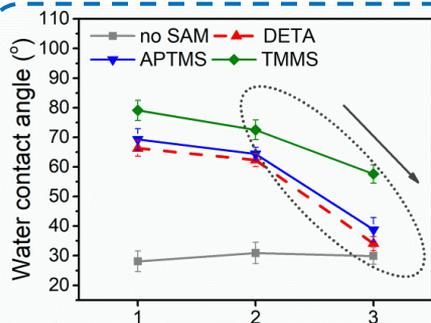


SAM	Пористость, %	
	До очистки	После очистки
DETA	0.37	0.44
APTMS	0.35	0.69
TMMS	19.87	21.80
No SAM	21.83	21.82

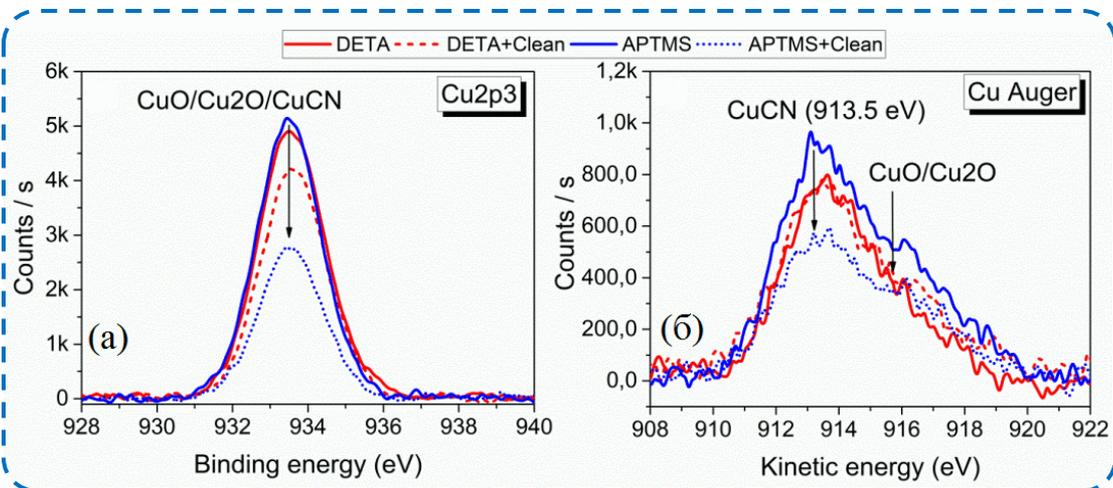


- Очистка после осаждения SAM ведет к незначительному снижению WCA.
- DETA и APTMS диффундируют глубже в поры, по сравнению с TMMS.
- Амино-прекурсоры полностью герметизируют поры.
- Открытая пористость около 0% (DETA, APTMS) и 22% для TMMS.

Селективность к Cu. Удаление загрязнений с поверхности



1) Cu+CO₂+SAM; 2) Cu+CO₂+CA-clean+SAM, и 3) Cu+CO₂+SAM+CA-clean



- После осаждения контактный угол смачивания для DETA и APTMS ~ 65-70°, для TMMS ~ 75-80°.
- Очистка на последнем шаге ведет к существенному удалению амино-прекурсоров (спад контактного угла смачивания).
- CH_x пик, соответствующий SAM, снижается после очистки в растворе лимонной кислоты на последнем шаге для DETA и APTMS.
- На XPS спектре пик, ассоциированный с CuO и CuCN снижается после жидкостной очистки.
- Большая часть аминосиланов удаляется с поверхности Cu/CuO по механизму, схожего с lift-off.

- Введение
- Альтернативный метод формирования ВЕОЛ
- Применение новых металлов
- Селективное осаждение материалов
- Заключение

Заключение

- ✓ С масштабированием элементов ИС возникает необходимость применения новых материалов;
- ✓ Необходимо исследовать новые методы интеграции BEOL;
- ✓ Необходимо формировать тонкий барьерный слой на поверхности медных проводников;
- ✓ На замену классической медной металлизации приходят такие материалы как Co, Ru и различные соединения;
- ✓ Селективные процессы осаждения становятся актуальными для суб-10 нм технологических норм;
- ✓ Была исследована эффективность герметизации пористого *low-k* диэлектрика путем осаждения из газовой фазы самоорганизующихся SAM молекул силанов;
- ✓ Результаты, представленные в этой работе, дают представление о селективном осаждении SAM прекурсоров на диэлектрик, по отношению к металлу, и они могут быть распространены на различные системы и применения, такие как селективное осаждение на определенные участки путем поверхностной активации или пассивации.

Спасибо за внимание!