

Zr 层插入对 Ta-N 扩散阻挡性能的影响

丁明惠, 张丽丽, 盖登宇, 王 颖

(哈尔滨工程大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 在不同的沉积温度下, 用射频反应磁控溅射方法在 Si(100)衬底和 Cu 膜间制备 Ta-N/Zr 阻挡层, 研究 Zr 层的插入对 Ta-N 扩散阻挡性能的影响。结果表明: 不同沉积温度下制备的 Ta-N 均为非晶态结构; Zr 层的插入使 Ta-N 阻挡层的失效温度至少提高 100 °C, 在 800 °C 仍能有效地阻止 Cu 的扩散。阻挡性能提高的主要原因是高温退火时形成低接触电阻的 Zr-Si 层。

关键词: Ta-N/Zr 薄膜; 扩散阻挡层; Cu 互连; 射频反应磁控溅射

中图分类号: TG 146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2036-03

深亚微米集成电路工艺的不断发展中, 铜由于具有低的电阻率和优异的抗电迁移能力, 已经逐步取代铝成为新一代的互连材料。然而在空气中 Cu 在 120 °C 下会与 Si 发生反应形成高电阻的 Cu₃Si 化合物^[1]。Cu₃Si 的存在使连线中的电流密度下降几个数量级, 造成整个布线系统的电学性能完全失效。因此在 Cu 和 Si 之间需要插入扩散阻挡层阻止 Cu 的扩散。有许多关于过渡金属及其氮化物作为阻挡层材料的研究报道, 其中研究得较多的阻挡层材料是 TaN 和 TiN^[2-8]。然而 TaN 电阻率较高的特点还不能很好地适合电路高速运行的特点。

最近关于 Zr-Si-N/Zr 扩散阻挡层的研究结果表明, 高温退火后 Zr 与 Si 易形成低电阻率的 Zr-Si 层(50 nm 厚的约为 32 μΩ·cm), 且 Zr-Si 本身也是很好的阻挡层材料, 800 °C 退火 1 h 仍能有效地阻止 Cu 的扩散^[9,10]。因此本实验设计 Ta-N/Zr 扩散阻挡层, 研究它的热稳定性及其阻挡性能。

1 实 验

利用射频磁控溅射方法在电阻率为 3~5 Ω·cm 的 n 型 Si(100) 基片上首先沉积厚度为 20 nm 的 Zr 层, 然后沉积厚度为 10 nm 的 Ta-N 层。基片放入真空室前在超声波清洗器中依次用丙酮、甲醇、异丙醇、1% 的氢氟酸清洗, 然后用去离子水冲洗 3 次, 烘干后放入溅射室内。沉积 Zr 膜时采用 Ar 离子溅射, 工作气压 0.3 Pa, Ar 气流量 20 cm³/min, 靶材为直径 60 mm, 厚 3 mm 的 Zr (99.9%)。沉积 Ta-N 膜时采用射频(RF)反应磁控溅射, 氮气与氩气的流量比为 2/48, 溅射电源功率 100 W, 衬底偏压 -100

V, 衬底温度分别为 100 和 300 °C, 靶材为直径 60 mm, 厚 3 mm 的 Ta (99.9%)。溅射时靶基距保持 80 mm 不变, 本底气压小于 2 × 10⁻⁵ Pa。衬底温度降为室温后接着在 0.1 Pa 的工作气压下在 Ta-N/Zr 上直流溅射上一层厚 100 nm 的 Cu 膜, 形成 Cu/Ta-N/Zr/Si 结构。然后将 Cu/Ta-N/Zr/Si 结构在 N₂ 保护下退火至 800 °C 保温 1 h。

用 SDY-4 型数字式四探针测试仪(FPP)测定薄膜的方块电阻。用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析薄膜的结构。用 JSM-6500 型扫描电镜观察薄膜的表面形貌。用 Micro-Lab 310F 型 AES 研究薄膜的原子深度分布。

2 结果与分析

2.1 Ta-N/Zr 的结构

不同沉积温度下 Ta-N/Zr 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。从图中可以看出, 沉积温度为 100 和 300 °C 时只出现 Zr (101)、Zr (100) 和 Zr (002) 等 Zr 的衍射峰, 没有出现 Ta-N 的衍射峰, 这说明不同的沉积温度下在 Zr 层上生长的 Ta-N 为典型的非晶态结构。

2.2 不同退火温度下 Cu/Ta-N/Zr /Si 薄膜的薄层电阻的变化

Cu/Ta-N(10 nm)/Zr(20 nm)/Si 样品和 Cu/Ta-N(30 nm)/Si 样品薄层电阻随退火温度的变化如图 2 所示。从图中可以看出, 所有样品在 650 °C 以下退火后, 薄层电阻都轻微降低, 这可能是由于退火导致 Cu 膜中的缺陷消失和 Cu 晶粒的长大引起的。Ta-N(30 nm) 样品经 750 °C 退火后薄层电阻迅速升高, 这可能是由于 Cu 与 Si 相互扩散形成了高电阻的 Cu-Si 化合物。而 Cu/Ta-N(10 nm)/Zr(20 nm)/Si 样品经 800 °C 退火后薄层

收稿日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50773014)

作者简介: 丁明惠, 男, 1973 年生, 高级工程师, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-82518219

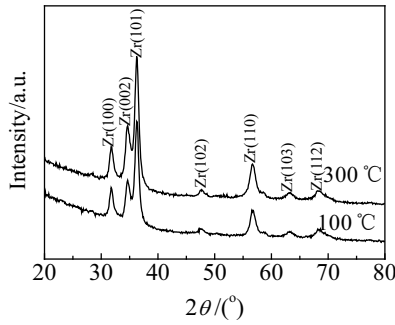


图 1 不同沉积温度下 Ta-N/Zr/Si 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ta-N/Zr/Si samples deposited at various temperatures

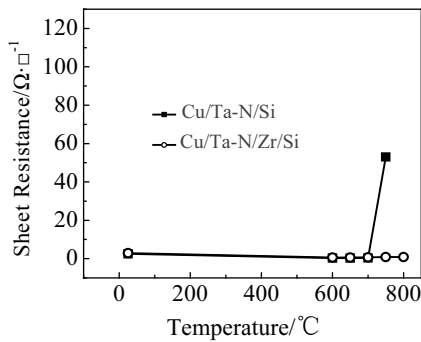


图 2 Cu/ Ta-N/Zr /Si 样品的薄层电阻随退火温度的变化

Fig.2 Sheet resistance variation of Cu/ Ta-N/Zr /Si samples as a function of annealing temperature

电阻仍然低于沉积态的样品的薄层电阻。从薄层电阻的变化对比可以看出，Zr层的插入提高Ta-N的热稳定性。热稳定性提高的原因可能是高温下退火Zr与Si之间形成了具有很好阻挡能力的Zr-Si层。

2.3 退火前后 Cu/Ta-N/Zr/Si 样品结构的变化

不同温度退火下的Cu/Ta-N/Zr/Si样品的XRD图谱如图3所示。从图中可以看出，样品退火至800 °C只有Cu的衍射峰，没有出现明显的Cu₃Si的衍射峰，这说明Ta-N/Zr阻挡层至少能够稳定到800 °C。衍射结果也表明，退火前后Ta-N/Zr阻挡层上生长的Cu膜具有明显的(111)结构，同时Cu/Ta-N/Si样品退火前后的衍射结果表明，单层Ta-N阻挡层上生长的Cu膜也具有(111)结构(衍射图谱没有给出)。根据文献[11]报道，(111)取向的Cu膜有更好地抗电迁移能力。此外与沉积态的样品相比，退火后Cu(111)衍射峰的强度增高，峰变得更窄，表明退火后Cu晶粒长大。这也证明退火后样品的薄层电阻降低是由于晶粒长大所导致的推测。退火至800 °C时的样品衍射数据也表明，Zr(101)等Zr的衍射峰消失，形成了新的ZrSi₂的衍射峰，ZrSi₂的形成既降低阻挡层与Si的接触电阻，也提高了Ta-N薄膜的热稳定性。

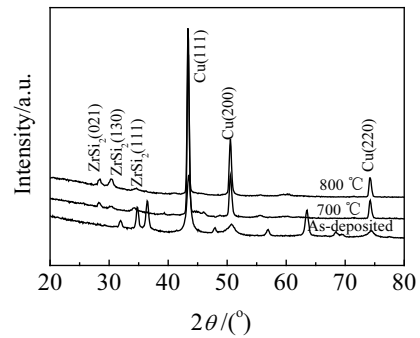


图 3 不同退火温度下 Cu/ Ta-N/Zr /Si 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the Cu/ Ta-N/Zr /Si samples after annealed at different temperature

2.4 退火前后Cu/Ta-N/Zr/Si样品表面形貌分析

图4是Cu/Ta-N/Zr/Si样品退火前后的表面形貌。从图4a可以看出，沉积态样品表面平坦，没有缺陷。700 °C退火后Cu晶粒明显长大，这与XRD的分析结果相一致。800 °C退火后除Cu晶粒长大外，Cu膜表面形成了一些微孔。微孔形成的主要原因是退火时Cu膜的热应力导致Cu晶粒的团簇。800 °C退火后，Cu膜的表面仍然是完整的，没有出现Cu膜的团聚。图5为样品的XPS图谱。表明样品的表面主要是Cu及由于氧化和污染所出现的C和O。SEM分析结果表明，800 °C高温退火时阻挡层的热稳定性非常好且与Cu和Si具有很好的结合力。

2.5 退火前后Cu/Ta-N/Zr/Si样品AES分析

图6为沉积态的Cu/Ta-N/Zr/Si样品AES图谱。从图谱中可以看出Cu/Ta-N/Zr/Si样品有很好的分层结构(6a)。由样品800 °C退火后的原子深度分布可以看出，Cu和Si均没有穿过阻挡层发生扩散，阻挡层的结构也

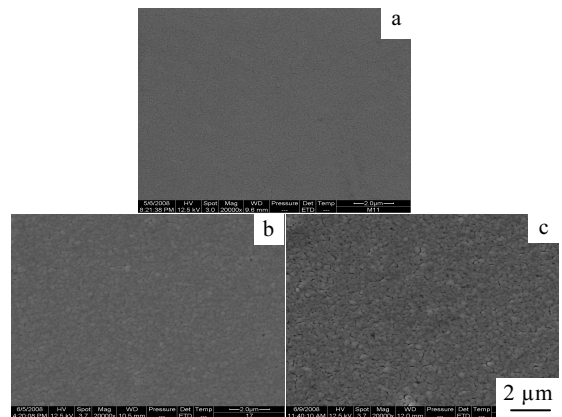


图 4 Cu/ Ta-N/Zr /Si 样品的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Cu/Ta-N/Zr/Si sample: (a) as-deposited, (b) annealed at 700 °C, and (c) annealed at 800 °C for 1 h

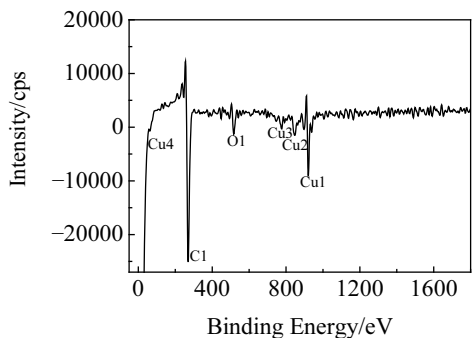


图 5 Cu/Ta-N/Zr/Si 样品的表面 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectrum of sample annealing at 800 °C for 1 h

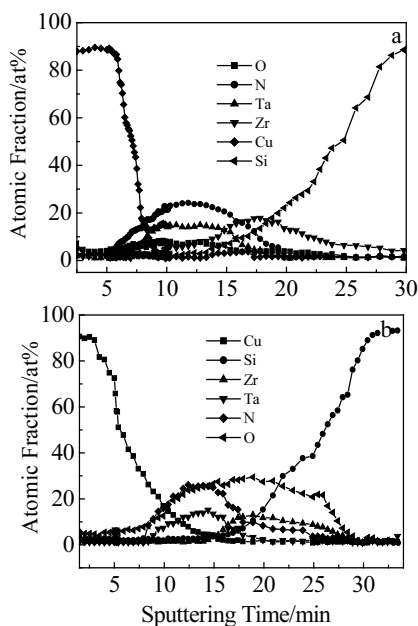


图 6 Cu/Ta-N/Zr/Si结构的AES图谱

Fig.6 AES depth profiles of Cu/Ta-N/Zr/Si as-deposited (a) and annealed at 800 °C (b)

没有发生明显的变化, Ta-N/Zr 阻挡层的阻挡性能优异。这与 XRD、FPP 及 SEM 的测试结果一致。从 AES 图谱中还可以看出, 随着退火温度的升高, 结合到阻挡层中 O 的量增加, 增加的 O 会阻塞阻挡层的晶界, 减少 Cu 原子的扩散通道。O 原子主要来自于沉积室和退火环境中的残存 O 原子。

3 结 论

1) Ta-N/Zr阻挡层中的Ta-N为典型的非晶态结构。

2) Zr的插入提高Ta-N的热稳定性, 在800 °C时仍能有效地阻止Cu的扩散; 同时降低高温退火时阻挡层与Si之间的接触电阻。

3) 阻挡层上生长的Cu膜具有(111)取向, 这种取向的Cu膜有更好的抗电迁移能力。

参考文献 References

[1] Lloyd J R *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 1997, R19: 87
 [2] Qu X P *et al.* *Microelectronic Engineering*[J], 2006, 83: 236
 [3] Wang Y *et al.* *Microelectronic Engineering*[J], 2004, 71(1): 69
 [4] Wang Y *et al.* *Microelectronics Journal*[J], 2007, 38(8-9): 910
 [5] Wang Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(22): 8858
 [6] Song S X *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2005, 476: 142
 [7] Letendu F *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2006, 513: 118
 [8] Song Zhongxiao(宋忠孝) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 459
 [9] Wang Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92: 032 108
 [10] Wang Y *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2007, 10: H299
 [11] Abe K *et al.* *J Vac Sci Technol B*[J], 1999, 17: 1464

Effect of Thin Zr Layer Insertion on the Ta-N Diffusion Barrier Performance in Cu Metallization

Ding Minghui , Zhang Lili , Gai Dengyu , Wang Ying
 (Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: Ta-N/Zr diffusion barrier was grown on the Si (100) substrates under various substrate temperatures in a RF magnetron sputtering system. Investigated the effect of thin Zr layer insertion on the Ta-N diffusion barrier performance of Ta-N film in Cu metallization has been investigated. The results reveal that the microstructure of Ta-N films is amorphous phase at different substrate temperatures with a higher barrier breakdown temperature of about 100 °C than Ta-N film, which can effectively prevent the diffusion of Cu after annealing at 800 °C due to the production of Zr-Si layer after annealing at high temperatures.

Key words: Ta-N/Zr film; diffusion barrier; Cu metallization; RF magnetron sputtering

Biography: Ding Minghui, Senior Engineer, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-82518219