

Zr、Cr 掺杂对铜互连薄膜结构及性能的影响

尹振东^{1,2}, 林松盛¹, 付志强², 苏一凡¹

(1. 广东省科学院新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室,
广东 广州 510651)

(2. 中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083)

摘要: 研究了 Zr 和 Cr 元素掺杂对 Cu 互连薄膜的结构及性能的影响。利用直流磁控溅射技术在 SiO₂/Si 衬底上沉积了 Cu、Cu(Zr)、Cu(Cr)、Cu(ZrCr) 4 种薄膜, 并在温度 400~800 °C 下对薄膜真空退火 1 h。通过 SEM、XRD 和四探针法对不同薄膜的表面形貌、微观结构与电学性能进行测试分析。结果表明, Zr 或 Cr 单元素掺杂均能在一定程度上提高 Cu 互连薄膜的热稳定性。Zr 或 Cr 元素的析出阻止了 Cu 膜与 Si 基底的互扩散以及晶粒的长大和团聚, 使薄膜层保持良好的性能, 经 700 °C 真空退火后, Cu(Zr)和 Cu(Cr)薄膜的电阻率小于 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (纯 Cu 薄膜为 74.70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$); Zr 和 Cr 元素共掺杂进一步提升 Cu 互连薄膜的热稳定性, 同时保持较低的电阻率和互连可靠性, 尤其经 800 °C 退火后, 合金薄膜的电阻率低至 3.23 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (纯 Cu 薄膜为 103.50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。

关键词: 铜互连薄膜; 掺杂; 电阻率; 热稳定性; 扩散阻挡层

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)09-2535-11

铜因其低电阻率、高抗电迁移能力等优势, 成为新一代大规模集成电路互连材料。但其也存在着高扩散性的缺点, 即在集成电路互连系统中, 即使是在低温环境下, Cu 原子也容易扩散到 Si 衬底或 SiO₂ 介电层中^[1-2]。而当在高温或热偏压条件下, 其扩散速率则会大大提高, 发生严重的铜硅互扩散现象, 生成高电阻的铜硅化合物^[3], 引起介电穿孔, 导致电子器件的失效。因此亟需在铜硅之间制备一层扩散阻挡层, 以阻挡铜硅之间的扩散。传统的铜互连扩散阻挡技术需要两步法制备, 即需要首先在 Si (或 SiO₂) 衬底上制备一层阻挡层, 然后在阻挡层上面再沉积铜种子层^[4]。而随着集成电路特征尺寸的不断减小, 传统的扩散阻挡层会占据 Cu 互连线的尺寸, 对电子元器件的结构和性能产生影响^[5]。因此, 有研究者提出了无扩散阻挡层铜合金薄膜, 即铜合金自形成扩散阻挡层^[6]。在无扩散阻挡层铜合金薄膜结构中, 是在 SiO₂ 或者 Si 衬底上沉积铜合金薄膜, 向铜薄膜 (铜籽晶层) 中添加的合金元素往往具有熔点高、在铜中固溶度低、扩散系数大等特点^[7]。经过退火处理后, 掺杂元素在晶界析出, 或者扩散至铜合金薄膜的表面以及界面处, 能够在界面形成一富含合金元素的薄层物质 (即自形成扩散阻挡层), 可以抑制铜向衬底中的扩散^[8]。相对传统扩散阻挡层, 无扩散阻挡

层铜合金薄膜的制备工艺更简单, 生产成本更低, 不需要单独制备, 有效减小了器件的整体尺寸及互连体系的电阻^[9]。

Zr 元素在 Cu 中的固溶度极小, 500 °C 时不互溶。同时 Zr 元素在铜中的扩散系数为 1.35 cm²/s, 高于 Cu 的自扩散系数 0.78 cm²/s^[10]。析出后的 Zr 元素能够在较低温度下与 SiO₂ 发生化学反应, 形成稳定氧化物增加薄膜与 SiO₂/Si 衬底的黏附性。Cr 元素在铜中的固溶度比 Zr 更小, 800 °C 与铜仍不互溶, 因而具有更佳的扩散析出动力学条件^[11]。磁控溅射技术 (MS) 是通过在溅射靶材的后面安置磁体, 与不同的电源相形成交互的电磁场, 延长电子的运动路径, 从而提高等离子体的密度, 实现更佳的沉积效果^[12]。具备金属沉积速率较高、沉积温度低, 薄膜结构致密等优点, 目前在铜互连薄膜中应用比较广泛。故本研究选用 Zr、Cr 2 种元素进行合金掺杂, 并采用磁控溅射技术进行薄膜制备, 研究对比掺杂元素及含量对铜互连薄膜结构及性能的影响。

1 实验

采用国产定制 MS4-550 型多功能镀膜真空设备, 利用直流磁控溅射技术在 SiO₂/Si 衬底上制备纯 Cu、Cu-Zr、Cu-Cr、Cu-Zr-Cr 薄膜。纯 Cu 靶纯度为 $\geq 99.99\%$,

收稿日期: 2023-09-20

基金项目: 广东省重点领域研究发展计划(2020B0101320001); 广东省科学院发展专项资金(2022GDASZH-2022010109, 2022GDASZH-2022010103)

作者简介: 尹振东, 男, 1997 年生, 硕士生, 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083, 电话: 010-39322570, E-mail: 2816057750@qq.com

尺寸为 $\Phi 76.2\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ，金属 Zr、Cr 纯度均 $\geq 99.99\%$ ，加工成 $\Phi 5\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 棒材在 Cu 靶上进行镶嵌形成复合靶。通过控制 Zr、Cr 棒的数量来制备不同掺杂含量的铜合金薄膜，本实验设计 Zr 单掺杂、Cr 单掺杂和 Zr-Cr 共掺杂的量均为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和 2.5%（原子分数，下同）5 种。Ar 气纯度 $\geq 99.999\%$ 。

首先将待沉积的 SiO_2/Si 基底置于真空腔室中，样品台转速设定为 25 r/min，抽真空至优于 $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 后，利用阳极型离子源进行离子刻蚀清洗 180 s，最后进行纯铜（合金）互连薄膜的沉积。具体沉积工艺参数见表 1。部分薄膜样品需进行真空退火处理，退火温度为 400~800 $^{\circ}\text{C}$ ，退火时间为 1 h，升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，退火时腔室本底真空度优于 $2\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

采用扫描电镜（SEM, Nova Nano SEM 450）对沉积态和退火态薄膜的表面形貌进行分析，采用能谱仪（EDS）对膜层成分进行分析；采用 X 射线衍射仪（XRD, D8 Advance）对退火前后的薄膜样品进行小角度掠射晶体结构表征；采用四点探针法（RTS-5）测量退火前后的薄膜电阻率。

表 1 薄膜制备工艺参数

Table 1 Process parameters for the preparation of films				
Process parameter	Sputtering power/W	Bias/V	Working pressure/Pa	Deposition time/s
Setting value	90	100	0.5	600

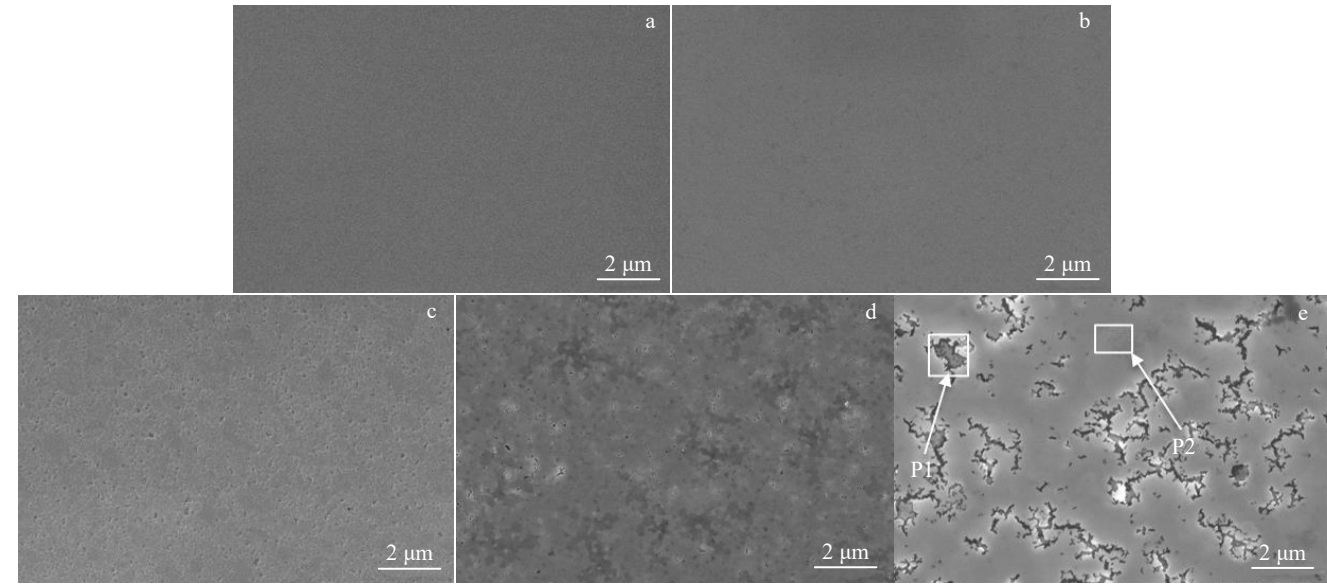


图 1 纯 Cu 薄膜沉积态及不同温度真空退火后的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of pure Cu films as-deposited (a) and vacuum annealed at the temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$ (b), 500 $^{\circ}\text{C}$ (c), 600 $^{\circ}\text{C}$ (d), and (e) 700 $^{\circ}\text{C}$

2 结果与讨论

2.1 Zr 掺杂对铜薄膜结构与性能的影响

2.1.1 Zr 掺杂对铜薄膜表面形貌的影响

图 1 为沉积态纯 Cu 薄膜及经不同温度真空退火 1 h 后薄膜样品表面形貌。可观察到沉积态纯 Cu 薄膜表面基本没有明显的析出物或薄膜缺陷，表面十分平整。400 $^{\circ}\text{C}$ 退火后表面形貌依旧良好；500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后薄膜表面开始出现些许微小的破损间隙与孔洞，薄膜缺陷产生；600 $^{\circ}\text{C}$ 退火后，薄膜表面已经可以观察到明显的不规则破损，且薄膜破损区域进一步扩大，开始出现了较大的孔洞，并在破损处基底裸露，这主要是真空退火导致薄膜的再结晶与晶粒增长现象。700 $^{\circ}\text{C}$ 时，表面破损情况进一步加剧，薄膜连续性也变差，薄膜表面变得愈发粗糙，基底裸露程度加重。通过 EDS 能谱分析图 1 中裸露基底的 P1 区域与未裸露基底的 P2 区域，发现 P1 区域中 Si 含量较高，Cu 含量较少，而 P2 区域中的 Si 含量较低，Cu 含量较高，其结果见表 2，这主要是由于 P1 基底裸露区域表面 Cu 薄膜破损严重，铜硅扩散现象相对较严重，导致 Si 含量明显增多。

图 2 为 Cu(1.18%Zr)合金薄膜沉积态以及经不同温度真空退火 1 h 后薄膜表面形貌。从图 2 中可看出沉积态薄膜表面形貌依旧十分平整，无明显表面析出物与缺陷。400 $^{\circ}\text{C}$ 退火后，开始出现白色析出物，但析出物尺寸较小。500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后，白色析出物数量和尺寸有所增大，并没有出现上述 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后纯 Cu 薄膜明显的破

表 2 图 1e 中标记位置 P1、P2 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of marked position P1 and P2 in

Fig.1e (at%)

Position	Cu	Si	O
P1	16.47	63.31	20.22
P2	93.77	2.18	4.05

损间隙与孔洞现象, 薄膜表面质量得到显著改善。600 °C 退火后, 白色析出物的数量进一步增多, 即使达到 700 °C 退火后, 薄膜依旧保持良好的完整性与连续性, 并没有任何破损与缺陷产生, 有效阻止了薄膜团聚现象的发生。Zr 元素掺杂能较好地阻挡薄膜与基体之间的扩散, 经 700 °C 高温退火后仍保持较好的表面形貌。

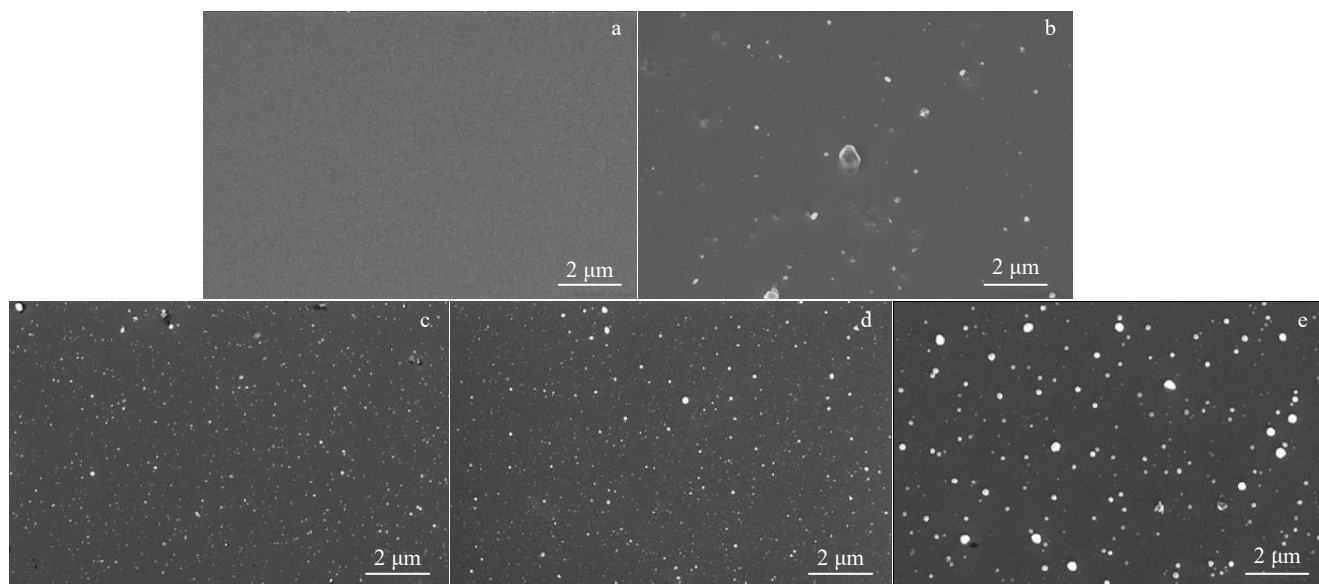


图 2 Cu(1.18%Zr)合金薄膜沉积态及不同温度真空退火表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Cu(1.18%Zr) alloy thin films as-deposited (a) and vacuum annealed at the temperature of 400 °C (b), 500 °C (c), 600 °C (d), and 700 °C (e)

图 3 为不同 Zr 含量的 Cu(Zr)合金薄膜 700 °C 真空退火后的薄膜表面形貌。图 3 中 Zr 的掺杂量为利用 EDS 测量所得的实际值, 虽与设计值有少许偏差, 但基本吻合。由图 3 可知, 不同 Zr 掺杂含量的薄膜在 700 °C 退火后表面均出现了明显的白色析出物, 薄膜表面形貌整体保持完整, 连续性较好, 并无明显的缺陷。当 Zr 掺杂含量较低 (0.32%、0.75%) 时, 薄膜表面存在些许极小的针状孔隙缺陷, 同时白色析出物数量较少, 析出物尺寸也较小; 随着 Zr 掺杂含量的增加, 薄膜表面孔隙缺陷有所减少, 白色析出物数量有所增多。说明随着 Zr 掺杂量的增加, 薄膜破损情况有所改善, 薄膜表面质量有些许提高。

当 Zr 掺杂量为 1.18% 时, 白色析出物的数量较多且尺寸大, 薄膜表面没有出现孔隙缺陷, 表面质量较高。利用 EDS 能谱对白色析出物进行分析, 发现析出物的 Zr 元素与 O 元素含量相对较高, 分析认为白色析出物是掺杂 Zr 元素从膜层中向界面 (外表面及膜/基界面) 扩散聚集所形成的, 至于 O 元素可能是白色析出物中 Zr 原子以氧化物的形式存在。当 Zr 掺杂含量进一步升高, 虽然白色析出物数量有所增多, 但析出物尺寸没有进一步

增大。这估计是由于掺杂含量过高, 过多的 Zr 原子没有获得足够大的驱动力, 析出不彻底, 残留在薄膜中的 Zr 原子会阻碍 Cu 原子的移动, 进而限制铜晶粒的生长^[13]。

2.1.2 Zr 掺杂对铜薄膜相结构的影响

图 4 为纯 Cu 薄膜以及不同 Zr 含量的 Cu(Zr)合金薄膜经 700 °C 真空退火 1 h 后的 XRD 图谱 (取样位置为非破损区域)。由图 4 可知, 700 °C 退火后的纯 Cu 薄膜发现了 Cu-Si 相衍射峰, 这说明纯 Cu 薄膜在 700 °C 发生了铜硅互扩散, 生成了铜硅化合物; 通过 Jade 软件对比分析得知 Cu-Si 峰为 Cu₃Si, 这也使得纯 Cu 薄膜电阻率急剧升高的主要原因。而掺杂后的 Cu(Zr)合金薄膜, 只有最低掺杂含量的 Cu(0.32%Zr)薄膜中发现了微弱的 Cu-Si 相衍射峰。对于 Zr 含量高于 0.75% 的 CuZr 合金薄膜均未发现 Cu-Si 等化合物衍射峰, 膜层均以 Cu(111)、Cu(200)以及 Cu(220)衍射峰为主, 且整体明显呈现 Cu(111)择优取向。适量掺杂的 Cu(Zr)薄膜没有发生铜硅互扩散现象。结合图 3 中表面析出物的分析, 这应该是掺杂的合金薄膜退火后, 合金元素在薄膜界面 (包括膜层表面及与 SiO₂/Si 基底界面) 处聚集, 合金元素在膜

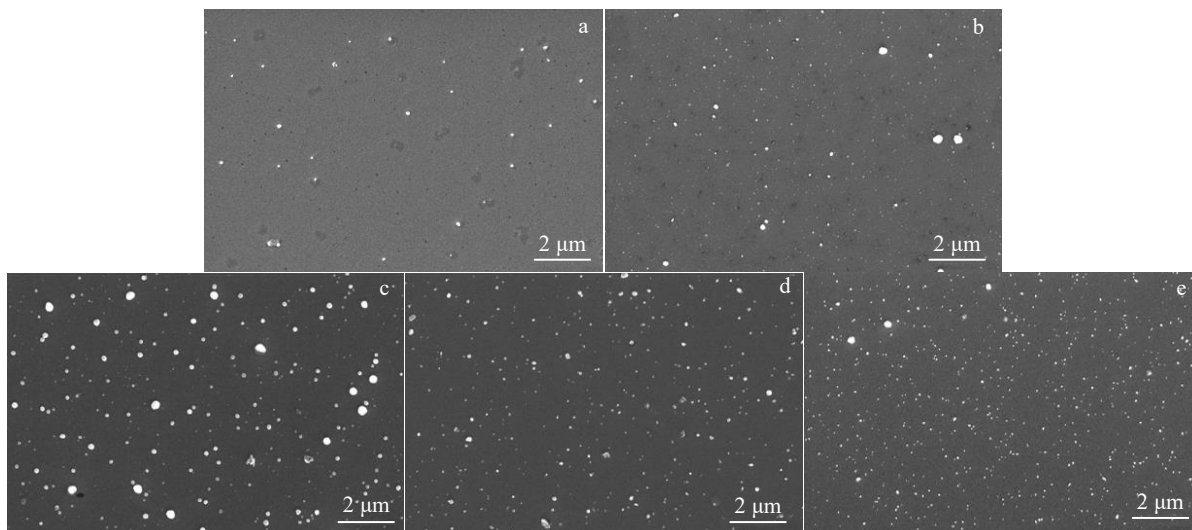


图 3 不同 Zr 含量下 700 °C 真空退火 1 h 后薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of thin films vacuum annealed at 700 °C for 1 h with different Zr contents: (a) 0.32%, (b) 0.75%, (c) 1.18%, (d) 1.83%, and (e) 2.44%

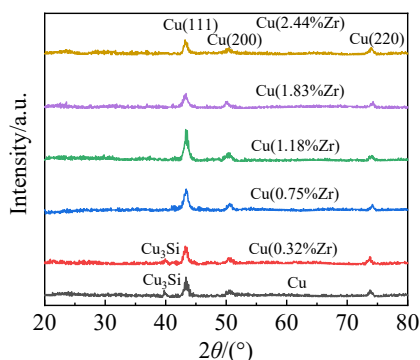


图 4 不同 Zr 含量的 Cu(Zr)薄膜 700 °C 真空退火 1 h 的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of Cu(Zr) thin films vacuum annealed at 700 °C for 1 h with different Zr contents

/基界面处的聚集可有效阻挡铜硅之间的扩散^[14]。而对于 Cu(0.32%Zr)薄膜中出现的微弱铜硅化合物衍射峰,主要是由于掺杂量过低,700 °C 退火后析出到薄膜与基底界面之间的元素过少,不足以形成有效的扩散阻挡层^[15],因此发生了轻微的铜硅扩散反应现象。

此外,从图 4 中可以观察到,Cu 衍射峰的强度随掺杂元素含量的升高整体呈现出先增大后减小的趋势,其中以 Cu(111)衍射峰强度变化趋势最明显。且掺杂后的 Cu(Zr)薄膜与纯 Cu 薄膜相比,Cu(111)衍射峰的半高宽有略微增大的趋势,说明 Zr 原子的掺杂,进一步细化了晶粒尺寸,且当 Zr 掺杂量为 1.18%Zr 时,Cu(111)衍射峰的强度最强同时衍射峰半高宽也最大。这可能是掺杂后的 Zr 原子获得退火驱动力后,析出到 Cu 原子的晶界

与缺陷处,占据了 Cu 原子的扩散通道,起到一定的钉扎作用,这样 Cu 原子扩散速率降低^[15]。但 Zr 元素的掺杂量要适当,若掺杂量过高退火后掺杂原子析出不彻底反而会阻碍 Cu(111)衍射峰的生长。

2.1.3 Zr 掺杂对铜薄膜电阻率的影响

图 5 为纯 Cu 薄膜与不同 Zr 含量的 Cu(Zr)合金薄膜在不同温度下经真空退火 1 h 的电阻率变化情况。从图 5 可以看出,Zr 的掺杂明显提高了铜互连薄膜的热稳定性。沉积态纯 Cu 薄膜电阻率为 $5.46 \mu\Omega\cdot\text{cm}$,500 °C 退火后电阻率最低为 $2.56 \mu\Omega\cdot\text{cm}$,700 °C 退火后电阻率急剧增大为 $74.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$,800 °C 退火后电阻率达到最大为 $103.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。说明沉积态的纯 Cu 薄膜一开始经过真空

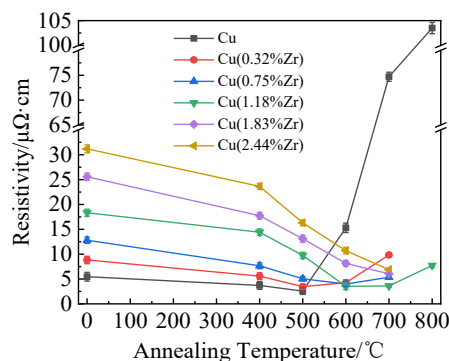


图 5 纯 Cu 薄膜与不同 Zr 掺杂量的 Cu(Zr)合金薄膜不同温度真空退火 1 h 电阻率变化

Fig.5 Variations of resistivity of pure Cu film and Cu(Zr) alloy thin films with different Zr contents by vacuum annealing at different temperatures for 1 h

退火处理后,薄膜晶粒尺寸变大,薄膜缺陷减少,残余应力进一步释放,导致电阻率降低。600 °C退火后,薄膜表面应该出现一定的缺陷,生成一定的高电阻铜硅化合物,导致电阻率升高^[16]。当温度继续升高,薄膜表面破损越来越大,铜硅化合物含量大大增加,电阻率也急剧增大。

对于不同 Zr 含量的 Cu(Zr)合金薄膜,相比纯 Cu 薄膜,沉积态薄膜电阻率明显增大,且电阻率随掺杂量的升高而变大。退火后各掺杂含量的薄膜电阻率随退火温度的升高整体呈现下降的趋势,且退火后高掺杂含量的电阻率普遍高于低掺杂含量的电阻率。这可能是高掺杂的薄膜中部分 Zr 未析出,薄膜中掺杂元素含量仍较高。掺杂使薄膜缺陷密度加大,阻碍了铜晶粒长大,电子散射现象加剧,导致电子平均自由程减小,因此沉积态的 Cu(Zr)合金薄膜具有较高的电阻率^[17]。而退火后合金薄膜电阻率明显下降,这主要是因为退火提供了足够多的能量,加速了掺杂元素向界面扩散,薄膜缺陷减少、晶粒尺寸回复并再生长,电子散射现象有所减轻,进而电阻率降低^[18]。

当 Zr 含量较低(0.32%、0.75%)时,分别在 600、700 °C退火后,电阻率出现了略微上升的现象。这主要是由于 Zr 含量过低,导致退火后析出物数量仍较少,不足以形成完整有效的扩散阻挡层,而这些极小的微孔可能就是铜硅扩散的通道,该含量的 XRD 分析也显示出 Cu-Si 相衍射峰,这是导致其电阻率上升的主要原因。相对应但随着 Zr 含量的升高,薄膜热稳定性逐步上升。由此推测,可能是由于 Zr 元素掺杂量过低,析出到界面间的 Zr 原子有限,形成的扩散阻挡层热稳定性有限,可

能导致轻微铜硅扩散现象的发生^[17]。当 Zr 掺杂含量为 1.18%时,沉积态薄膜电阻率为 18.33 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,电阻率随温度的升高不断下降,400 °C退火后电阻率为 14.42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,500 °C退火后为 9.76 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,600 °C退火后电阻率最低为 3.53 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,700 °C退火后,虽然电阻率微微升高至 3.61 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,但上升幅度几乎很小,薄膜热稳定性仍较好。说明此时 Zr 掺杂含量最合适,提高热稳定性的同时又获得了较低的薄膜电阻率。纯 Cu 薄膜高温退火后均发生了电阻率急剧增大的情况,检测到了 Cu_3Si 化合物的生成,而掺杂 Zr 后的合金薄膜在高温退火后仍保持较低的电阻率,且基本没有检测到 Cu_3Si 峰。根据上述实验结果以及结合文献[6]判断是由于 Zr 元素在铜硅膜基界面处析出有效地阻挡铜硅扩散现象的发生。但随着 Zr 掺杂含量进一步升高,700 °C退火后的薄膜电阻率仍较高,不满足铜互连线电阻率的使用要求。推测可能是当 Zr 掺杂含量过高时,在同样 700 °C退火条件下获得的扩散驱动力,不足以将合金薄膜中所掺杂的 Zr 元素完全析出,导致电阻率仍居高不下。

此外,由图5可以看出,800 °C退火后的 Cu(1.18%Zr)薄膜电阻率略微上升至 7.72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。推测此时薄膜中可能已经发生了铜硅扩散的现象,生成了少许的铜硅化合物。说明相比纯 Cu 薄膜,合适掺杂含量的 Cu(Zr)合金薄膜的热稳定性有所改善,但仍有待提高,同时合金薄膜电阻率需进一步降低。

2.2 Cr 掺杂对铜薄膜结构与性能的影响

2.2.1 Cr 掺杂对铜薄膜表面形貌的影响

图6为 Cu(1.24%Cr)合金薄膜沉积态以及不同温度下真空退火 1 h 后的薄膜表面形貌。从图6中可以看出,

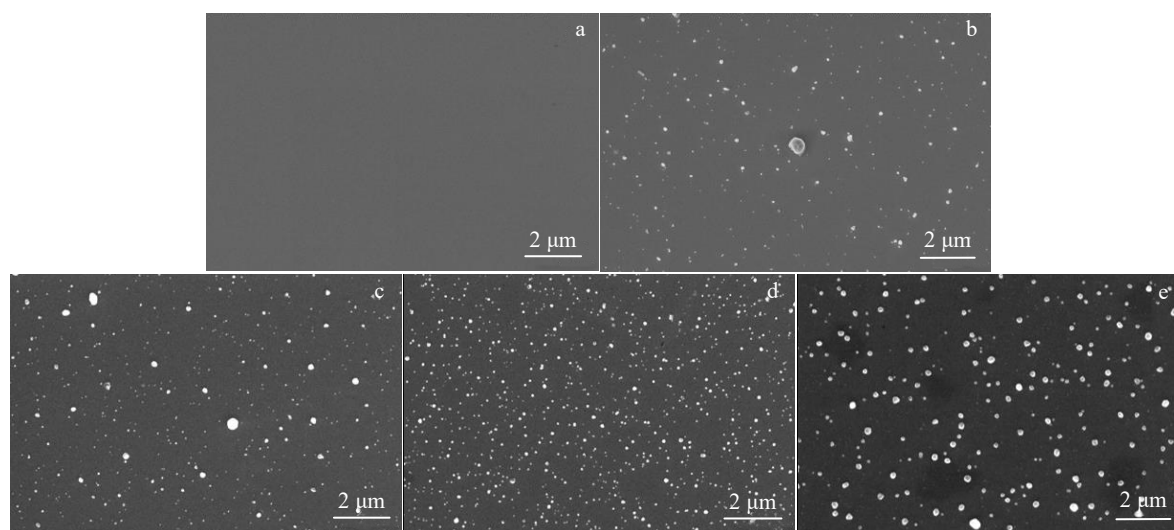


图6 Cu(1.24%Cr)合金薄膜沉积态及不同温度真空退火后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of Cu(1.24%Cr) alloy film as-deposited (a) and vacuum annealed at the temperature of 400 °C (b), 500 °C (c), 600 °C (d), and 700 °C (e)

薄膜表面形貌十分平整、致密,且退火后的合金薄膜并没有出现纯 Cu 薄膜表面破损的情况,薄膜连续性较好,没有发生严重的薄膜岛状团簇现象。经过不同温度退火后,薄膜表面开始出现大小不一的白色析出物,与前面掺 Zr 薄膜的表面情况基本一致。随着退火温度的升高,白色析出物增多,尺寸也增大。借助 EDS 能谱对白色析出物进行分析可知,白色析出物的 Cr 元素含量高,这应该是所掺杂的 Cr 元素真空退火后析出的结果。

图 7 为不同 Cr 含量的 Cu(Cr)合金薄膜 700 °C 真空退火后的表面形貌。与 Zr 掺杂相同,图中 Cr 的掺杂量为 EDS 测量所得的实际值,虽与设计值有少许偏差,但基本吻合。从图 7 中可以看出,不同 Cr 含量下的 Cu(Cr)合金薄膜 700 °C 退火后的表面形貌与 Cu(Zr)合金薄膜表

面情况基本一致,低掺杂含量下的 Cu(0.58%Cr)薄膜也有少许细小的微孔与缺陷出现,但薄膜缺陷数量有所减少。当 Cr 含量为 1.24% 时,薄膜白色析出物尺寸最大。而当掺杂含量较高时,同样出现由于掺杂含量过高导致析出物数量虽多但析出物尺寸没有明显增大的现象。说明适当掺杂含量的 Cu(Cr)合金薄膜 700 °C 退火后仍能保持较好的薄膜表面形貌,掺杂元素析出情况良好。

2.2.2 Cr 掺杂对铜薄膜相结构的影响

图 8 为纯 Cu 薄膜以及不同 Cr 含量的 Cu(Cr)合金薄膜经 700 °C 真空退火 1 h 后的 XRD 图谱。由图 8 观察可知,700 °C 退火后的纯 Cu 薄膜发现比较明显的 Cu_3Si 衍射峰。而掺杂后的 Cu(Cr)合金薄膜,只有 Cu(0.58%Cr)薄膜中出现了比较微弱的 Cu_3Si 衍射峰。说明此时由于

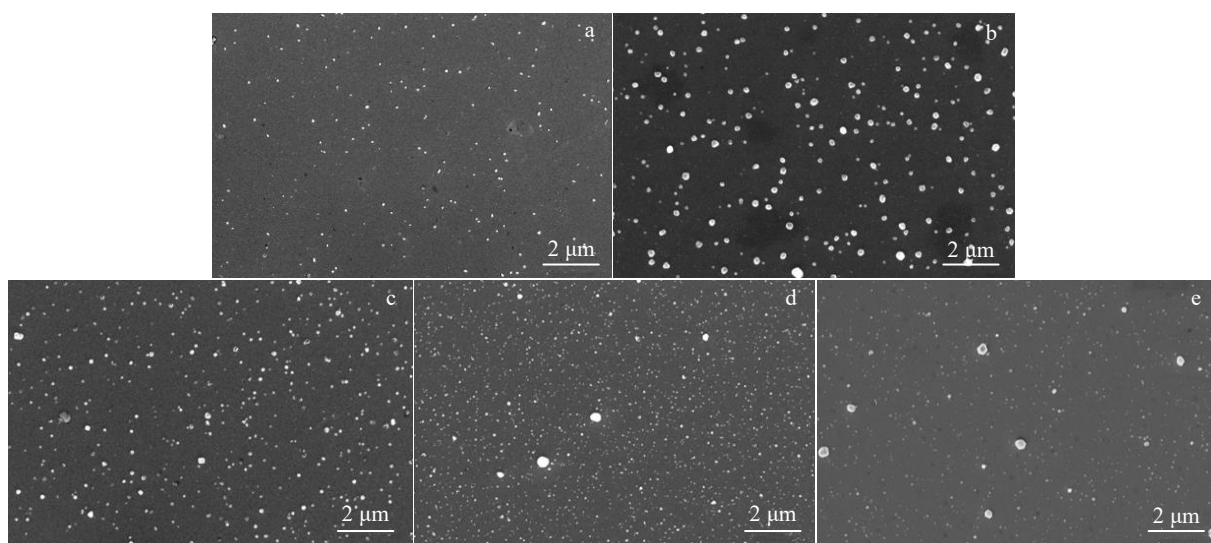


图 7 不同 Cr 含量的薄膜 700 °C 真空退火 1 h 后表面形貌

Fig.7 Surface morphology of thin films after vacuum annealing at 700 °C for 1 h with different Cr contents: (a) 0.58%, (b) 1.24%, (c) 1.86%, (d) 2.57%, and (e) 3.13%

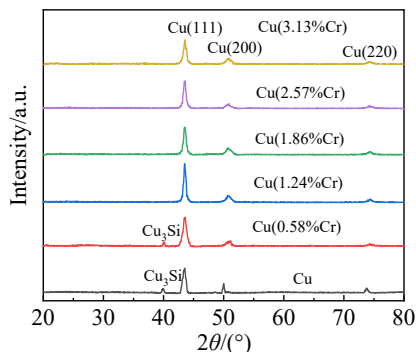


图 8 不同 Cr 掺杂量的 Cu(Cr)薄膜 700 °C 真空退火 1 h 后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Cu(Cr) thin films with different Cr contents vacuum annealed at 700 °C for 1 h

Cr 含量过低,界面处生成的扩散阻挡层没有完全阻挡 Cu 原子的扩散,仍有少量的 Cu 原子扩散到 SiO_2/Si 衬底中,生成少许的 Cu_3Si 。而其余 Cr 掺杂含量下的薄膜均只有 Cu(111)、Cu(200)以及 Cu(220) 3 个主衍射峰存在,均没有检测到 Cr、Cu-Cr、Cu-Si 等化合物的衍射峰,且不同 Cr 含量下的 Cu(Cr)合金薄膜均呈现出 Cu(111)择优取向。

此外,从图 8 可以观察到,Cu(111)衍射峰强度随 Cr 掺杂量的增加整体呈现出现先增强后减弱的趋势。当 Cr 掺杂量为 1.24%Cr 时,Cu(111)衍射峰强度最强,且高于 Cu(Zr)薄膜 Cu(111)衍射峰的强度。随着 Cr 元素掺杂含量越高,掺杂 Cr 原子想要全部析出到界面之间会变得愈发困难,因此导致仍有部分 Cr 原子残留在合金薄膜的晶界中,阻碍 Cu(111)衍射峰的长大^[19]。说明适当含量

Cr 元素掺杂的 Cu(Cr)薄膜能够有效避免铜硅之间互扩散现象的发生。

2.2.3 Cr 掺杂对铜薄膜电阻率的影响

图 9 为纯 Cu 薄膜与不同 Cr 含量合金薄膜在不同温度下真空退火 1 h 后的电阻率变化情况。由图 9 可以看出,相比纯 Cu 薄膜,沉积态 Cu(Cr)合金薄膜同样也具有较高的电阻率,电阻率随 Cr 掺杂量的升高而增大,且普遍高于 Cu(Zr)合金薄膜电阻率。这主要是由于沉积薄膜时引入了较大的应力以及合金掺杂引起晶粒尺寸变小等原因导致。Cr 元素的掺杂细化了铜薄膜的晶粒尺寸,晶格点阵的畸变程度增加,薄膜缺陷程度加剧,导致电子散射情况愈发严重,电阻率明显提高。此外沉积态 Cu(Cr)薄膜的电阻率普遍高于 Cu(Zr)薄膜,侧面说明了沉积态时 Cr 元素的晶粒细化程度要强于 Zr 元素,晶格畸变程度更严重。这主要是因为同等条件下 Cr 原子的溅射产额更大,相同沉积条件下,合金薄膜中 Cr 原子的含量更多,导致晶格畸变程度更严重,薄膜缺陷有所增多,因此沉积态 Cu(Cr)合金薄膜电阻率更高。

此外,由图 9 可知,不同 Cr 掺杂量的 Cu(Cr)薄膜电阻率普遍随退火温度的升高呈现下降的趋势,当 Cr 含量为 1.24% 时,700 °C 退火后电阻率最低为 3.05 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,低于同等退火条件下 Cu(1.18%Zr)合金薄膜的电阻率 3.61 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,同理地,判断是由于 Cr 元素在铜硅界面处析出,有效地阻挡铜硅扩散现象的发生。由此可见,当相同的沉积与退火工艺条件下,掺杂含量约相近时,Cr 元素掺杂后的合金薄膜电阻率更低,互连导电能力也略好,优于 Zr 掺杂时的效果。推测可能是由于 Cr 原子在铜中的固溶度为 800 °C 下均不互溶,而 Zr 原子在铜中的固溶度则是 500 °C 下均不互溶,因此,Cr 原子具有更好的扩散析出动力学条件^[11],在同样的退火条件下,Cr

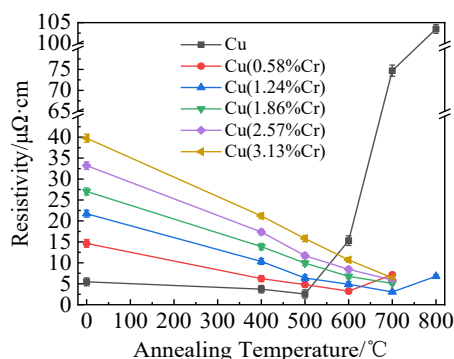


图 9 纯 Cu 薄膜与不同 Cr 含量的 Cu(Cr)合金薄膜在不同温度真空退火 1 h 电阻率变化

Fig.9 Variations of film resistivity of pure Cu film and Cu(Cr) alloy thin films with different Cr contents after vacuum annealing at different temperatures for 1 h

原子析出更彻底。同时 Cr 原子的原子半径更小,掺杂元素对薄膜电阻率影响更小。此外金属 Cr 的导电率也要优于金属 Zr 的导电率。但是当 Cr 掺杂含量过高时,退火后电阻率仍较高。原因与 Cu(Zr)合金薄膜类似,主要是由于掺杂量过高导致薄膜中残留大量的 Cr 元素没有完全析出,引起电阻率仍居高不下。从图 9 还可以看出,800 °C 的 Cu(1.24%Cr)合金薄膜电阻率也出现了略微上升的情况,升至 6.79 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,但低于 Cu(1.18%Zr)薄膜 800 °C 退火后的电阻率。说明此时薄膜中可能也发生了铜硅扩散的现象,生成了少许的铜硅化合物,薄膜热稳定仍有待提高。

2.3 Zr、Cr 共掺杂对铜薄膜结构与性能的影响

2.3.1 Zr、Cr 共掺杂对铜薄膜表面形貌的影响

图 10 为共掺杂 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)合金薄膜沉积态以及不同温度真空退火 1 h 后的薄膜表面形貌。从图 10 可以看出,其整体变化情况与单掺杂 Cu(1.18%Zr)、Cu(1.24%Cr)薄膜基本一致,沉积态薄膜表面平整,没有任何析出物与缺陷,退火后薄膜表面形貌依旧出现明显的颗粒状白色析出物,与单掺杂不同的是白色析出物随退火温度升高只呈现出数量基本不变,而尺寸增大。借助 EDS 能谱对白色析出物进行分析,发现白色析出物的 Zr、Cr 2 种元素含量均较高,这应该是所掺杂的 Zr、Cr 元素真空退火后偏析的结果,说明薄膜中的掺杂元素退火后均明显向薄膜界面聚集。

图 11 为 ZrCr 共掺杂不同含量的 Cu(ZrCr)合金薄膜 700 °C 真空退火后的薄膜表面形貌。与单元素掺杂相同,图中 Cr 和 Zr 的掺杂量为 EDS 测量所得的实际值,虽与设计值有少许偏差,但基本吻合。从图 11 中可以看出,退火后不同共掺杂含量的 Cu(ZrCr)薄膜表面均保持良好的完整性与连续性,没有出现任何薄膜缺陷与破损,即使低含量共掺杂的 Cu(0.28%Zr0.47%Cr)薄膜也没有出现孔隙缺陷。说明低含量共掺杂的 Cu(ZrCr)合金薄膜的 700 °C 退火后的热稳定性要优于单掺杂的 Cu(Zr)、Cu(Cr)合金薄膜,薄膜表面质量略好。由图 11 可知,当共掺杂含量为 0.51%Zr0.63%Cr 时,白色析出物尺寸最大,而且相比单掺杂的 Cu(Zr)、Cu(Cr)薄膜,析出物尺寸有所增大。当共掺杂含量进一步增加,虽然其析出物数量有所增加,但析出物尺寸没有进一步增大。推测仍是因为共掺杂含量过高同时多种元素共掺杂晶格畸变程度更严重,掺杂元素没有获得足够大的驱动能量,少许掺杂原子残留在薄膜晶界中。

图 12 为纯 Cu、Cu(1.18%Zr)、Cu(1.24%Cr)与 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)薄膜 800 °C 退火 1 h 后的表面形貌。由图 12 可知,可以明显地看到纯 Cu 薄膜此时已经不连续,破损十分严重,开始出现了大量的团聚结球、岛状

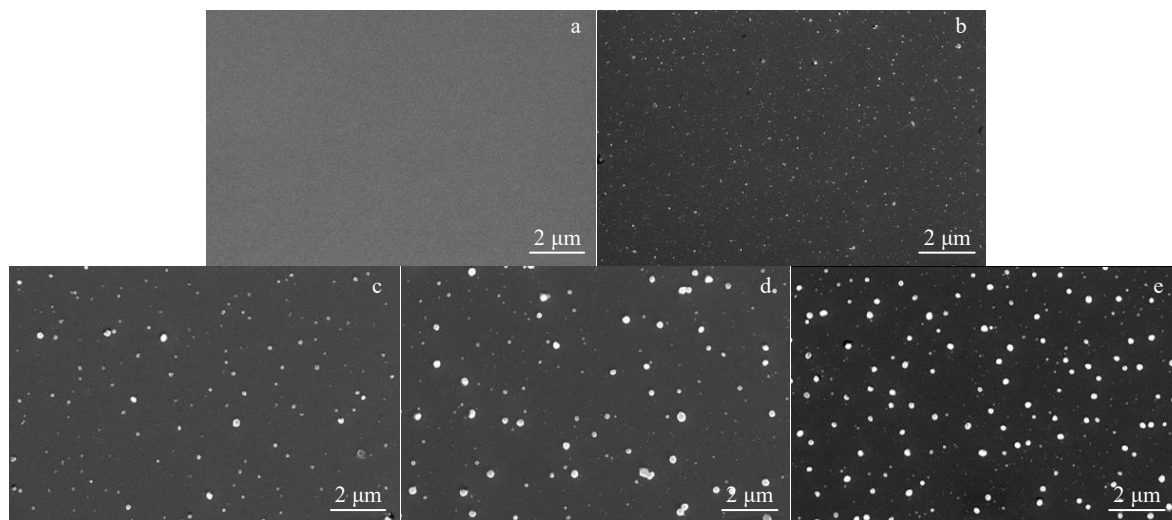


图 10 共掺杂 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)合金薄膜沉积态及不同温度真空退火 1 h 后薄膜表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of Cu(0.51%Zr0.63%Cr) thin films after vacuum annealing at 700 °C for 1 h: (a) as-deposited, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, and (e) 700 °C

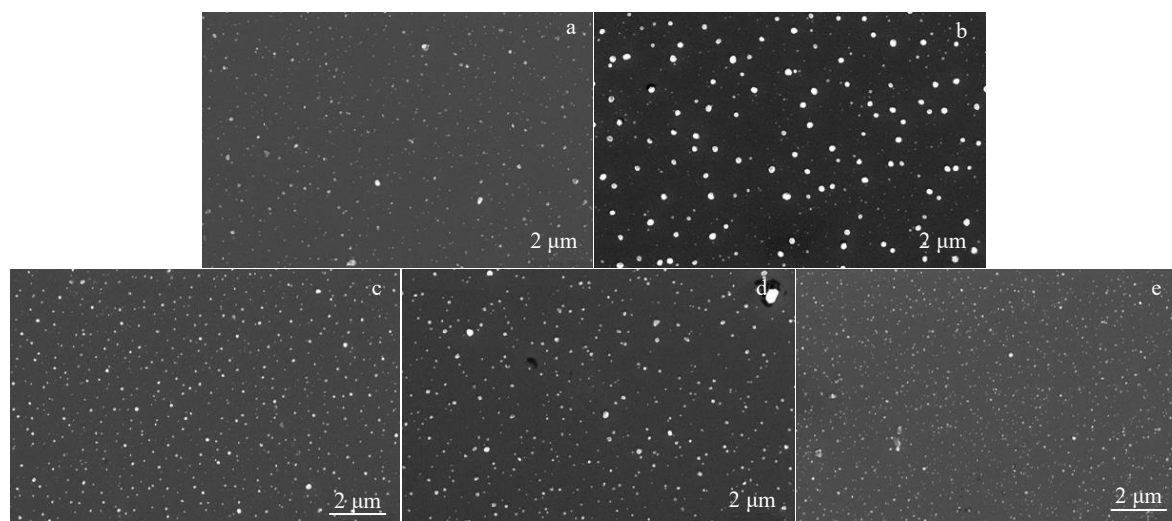


图 11 不同 ZrCr 共掺杂薄膜 700 °C 真空退火 1 h 后表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of thin films with different ZrCr co-doping contents after vacuum annealing at 700 °C for 1 h: (a) Cu(0.28%Zr0.47%Cr), (b) Cu(0.51%Zr0.63%Cr), (c) Cu(0.45%Zr0.86%Cr), (d) Cu(0.84%Zr0.55%Cr), and (e) Cu(0.33%Zr1.17%Cr)

团簇现象，基底也近乎完全暴露出来。孔洞的出现推测可能是与退火时薄膜残余应力的释放有关，应力的释放导致膜基脱离，纯铜薄膜界面结合状态较差^[20]密切相关。此时 Zr、Cr 单掺杂的薄膜表面均出现了少量孔隙缺陷，而 ZrCr 共掺杂的合金薄膜表面没有任何破损与缺陷，薄膜连续性、完整性仍较好，薄膜表面质量仍较高，同时白色析出物尺寸进一步增大。说明 Cu(ZrCr)薄膜热稳定性更佳，薄膜表面质量更高，2 种不同原子尺寸的主元素导致了严格的晶格扭曲进而阻碍了 Cu 原子的扩散，扩散通道消失，减少了 Cu 原子的快速扩散路径，

提供了更好的扩散阻挡能力^[21]。

2.3.2 Zr、Cr 共掺杂对铜薄膜相结构的影响

图 13 为纯 Cu 薄膜以及不同 Zr、Cr 共掺杂量的 Cu(ZrCr)合金薄膜 700 °C 真空退火 1 h 后的 XRD 图谱。由图 13 可知，不同共掺杂量下的 Cu(ZrCr)合金薄膜 700 °C 退火后，均没有检测到 Cu_3Si 等衍射峰，全部均只有 Cu(111)、Cu(200)以及 Cu(220)这 3 个主衍射峰，而且 Cu 衍射峰强度整体呈现出明显的先增强后减弱的趋势。即使在最低 Zr、Cr 共掺杂含量 Cu(0.28%Zr0.47%Cr)薄膜中，依旧没有检测到相关 Cu_3Si 等衍射峰，热稳定

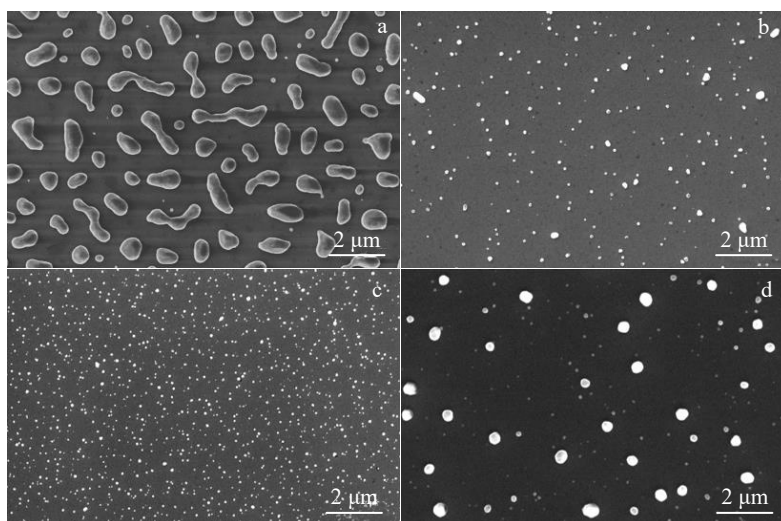


图 12 纯 Cu、Cu(1.18%Zr)、Cu(1.24%Cr)与 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)薄膜 800 °C 真空退火 1 h 的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of pure Cu (a), Cu(1.18%Zr) (b), Cu(1.24%Cr) (c) and Cu(0.51%Zr0.63%Cr) (d) thin films vacuum annealed at 800 °C for 1 h

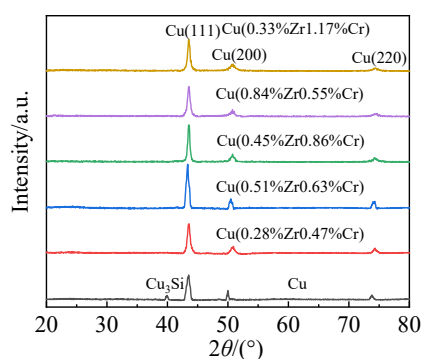


图 13 不同含量 ZrCr 共掺杂的 Cu(ZrCr)薄膜 700 °C 真空退火 1 h 的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of ZrCr co-doping Cu(ZrCr) thin film with different ZrCr contents vacuum annealed at 700 °C for 1 h

性得到改善。当共掺杂含量为 0.51%Zr0.63%Cr 时, Cu(111) 衍射峰强度最强, 但是当共掺杂含量进一步增大时, Cu(111) 衍射峰强度有所减弱, 这可能是由于 ZrCr 共掺杂下的晶格畸变程度比单掺杂时的更严重, 进一步阻碍了合金薄膜表面 Cu 晶粒的形核与长大。同时共掺杂含量过高, 这样在同样的退火条件下即同样的驱动力能量条件下无法完全析出到铜硅界面之间, 残留在晶界中的掺杂原子虽然起到了阻挡 Cu 原子扩散的作用, 但也限制了薄膜晶粒朝 Cu(111) 方向的生长^[22]。说明适当的 ZrCr 共掺杂含量 Cu(ZrCr) 薄膜在 700 °C 后没有发生铜硅互扩散现象, 这主要是由于退火后薄膜中的掺杂元素界面聚集, 从而形成了扩散阻挡层, 有效阻挡了铜原子向硅衬底中的扩散。

图 14 为 Cu/SiO₂/Si、Cu(1.18%Zr)/SiO₂/Si、Cu(1.24%Cr)/SiO₂/Si 及 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)/SiO₂/Si 薄膜 800 °C 真空退火 1 h 后的 XRD 图谱。从图 14 可以看出, 800 °C 时, Cu(1.18%Zr)/SiO₂/Si 与 Cu(1.24%Cr)/SiO₂/Si 薄膜与纯 Cu 薄膜均出现了 Cu₃Si 衍射峰, 但相较于纯 Cu 薄膜, 其峰强度较为微弱。而 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)/SiO₂/Si 薄膜 800 °C 退火后, 没有检测到 Cu₃Si 等衍射峰, 且 Cu(111) 衍射峰强度更强, 抗电迁移能力提高, 互连可靠性最佳。说明低含量 ZrCr 共掺杂的合金薄膜热稳定性比高含量 Zr、Cr 单掺杂的薄膜热稳定性更好。这应该这是由于 Cu(ZrCr) 合金薄膜中的 Zr 元素与 Cr 元素在真空退火过程中引起了二者之间的交互作用。已有研究发现

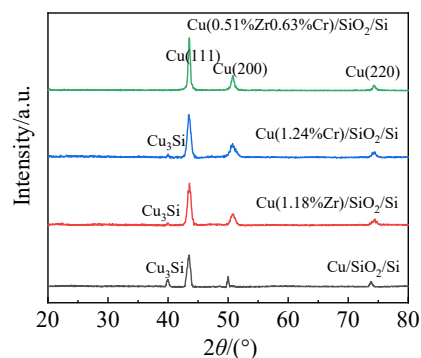


图 14 Cu/SiO₂/Si、Cu(1.18%Zr)/SiO₂/Si、Cu(1.24%Cr)/SiO₂/Si 与 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)/SiO₂/Si 薄膜 800 °C 真空退火 1 h 的 XRD 图谱

Fig.14 XRD patterns of Cu/SiO₂/Si, Cu(1.18%Zr)/SiO₂/Si, Cu(1.24%Cr)/SiO₂/Si and Cu(0.51%Zr0.63%Cr)/SiO₂/Si thin films vacuum annealed at 800 °C for 1 h

Cu(ZrCr)多元合金薄膜中并不存在 Zr 元素与 Cr 元素之间的金属间相,故这种交互作用可能是使用 2 种元素进行低含量共掺杂的微合金化代替单元素高掺杂含量时,在同等真空退火条件下,低含量共掺杂下元素析出更彻底,这样 Cu(ZrCr)合金薄膜中的铜原子含量相对升高,故 Cu(111)衍射峰峰强略微有所增强。

2.3.3 Zr、Cr 共掺杂对铜薄膜电阻率的影响

图 15 为纯 Cu 薄膜与不同 ZrCr 共掺杂量的合金薄膜在不同温度下真空退火 1 h 后的电阻率随温度的变化情况。从图 15 可看出,共掺杂的沉积态 Cu(ZrCr)薄膜普遍都具有较高的电阻率,共掺杂量越高电阻率越大。此外同等共掺杂含量下的薄膜,Cr 原子的掺杂比例越高,沉积态薄膜电阻率越低,均比 Zr、Cr 单掺杂时的薄膜电阻率高一些。这主要是由于多元共掺杂的合金薄膜中的晶格畸变程度比单元掺杂薄膜更严重,导致薄膜缺陷程度加剧,电子散射情况愈发严重,引起电阻率明显增大^[23]。此外由于金属 Cr 的导电率也要优于金属 Zr 的导电率,且 Cr 原子与铜原子更难互溶,Cr 原子的原子半径更接近于 Cu 原子的原子半径,因此 Cr 元素掺杂比例较高时可以获得更佳的扩散析出动力学条件^[11]。退火后薄膜电阻率明显下降,说明真空退火可以促进 Cu 晶粒生长,消除以上的薄膜晶格缺陷,减少了晶格畸变带来的电子散射,同时掺杂元素获得足够的驱动力从铜中析出,使得掺杂元素在铜薄膜中的含量降低,电阻率下降^[24]。

由图 15 与上述分析可知,低含量共掺杂的 Cu(0.28%Zr0.47%Cr)薄膜虽然 700 °C 退火后电阻率轻微上升至 4.88 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,但均低于 Zr、Cr 单掺杂时的情况。说明此时薄膜可能只有轻微铜硅扩散的趋势,并没有发生实质性的铜硅扩散现象,因此 Cu(ZrCr)薄膜的热稳定性要优于 Zr、Cr 单掺杂时的效果。当共掺杂含量为 0.51%Zr0.63%Cr 时,700 °C 退火后电阻率达到最低为 3.84 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,略高于 Zr、Cr 单掺杂时的电阻率。推测可能是虽然 Zr、Cr 元素的实际掺杂含量降低,但多元素共掺杂晶格畸变程度更严重,仍占主导地位,在同样的退火驱动力条件下,Zr、Cr 析出更困难些,故能量较低的晶格间隙中残留的原子更多,电子散射现象更明显,电阻率无法进一步降低^[25]。且当 ZrCr 共掺杂含量进一步升高,退火后电阻率仍较高。但是 800 °C 退火后的 Cu(0.51%Zr0.63%Cr)薄膜电阻率进一步降低,为 3.23 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,并没有出现上升的情况。说明由于 Zr、Cr 掺杂元素在铜硅膜基界面的析出,有效地阻挡了铜硅扩散现象的发生。同时相比单掺杂的合金薄膜共掺杂下的合金薄膜具有更好的高温热稳定性,高温下的扩散阻挡能力更强。Cao^[6]、Wang^[11]等人研究发现退火后的 Cu(Zr)、Cu(Cr)合金薄膜,界面阻挡层处的 Zr 元素主要

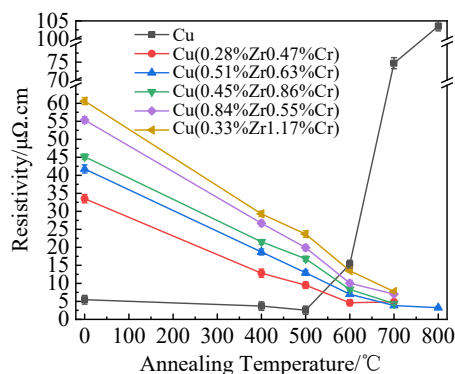


图 15 纯 Cu 薄膜与不同 ZrCr 共掺杂量的 Cu(ZrCr)合金薄膜不同温度真空退火 1 h 电阻率变化

Fig.15 Variations of resistivity of pure Cu film and Cu(ZrCr) alloy thin films with different ZrCr co-doping contents vacuum annealed at different temperatures for 1 h

以 ZrO_2 形式存在,Cr 元素主要以 Cr 单质形式存在。因此 Zr-Cr 元素进行微合金化共掺杂时,虽然二者之间并没有形成相关的金属中间相,但退火后在界面形成富 ZrO_2 和 Cr 的聚集,界面处的 ZrO_2 可提高合金薄膜与 SiO_2 介电层的膜基亲和力,起到黏附层的作用,增强合金薄膜与衬底的附着能力,但过多的氧化物会导致薄膜导电能力下降严重;Cr 金属可使合金薄膜保持好的导电能力。这二者相叠加使得合金薄膜具有良好热稳定性和导电能力,在低含量共掺杂的情况下优于单掺杂时的扩散阻挡效果。

3 结 论

1) Zr 掺杂能在一定程度上提高 Cu 互连薄膜的热稳定性,Zr 的析出阻止了 Cu 膜与 Si 基底的互扩散及高温下的晶粒长大和团聚,使膜层保持良好;经 700 °C 退火后,由纯 Cu 薄膜的电阻率 74.70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 降至 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以内。

2) Cr 掺杂的 Cu 互连薄膜具有比 Zr 掺杂更优的热稳定性性能,当 Cr 掺杂量为 1.24at%时,700 °C 退火后薄膜电阻率仅为 3.05 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

3) Zr 和 Cr 共掺杂,可进一步提升 Cu 互连薄膜的热稳定性,同时保持较低的电阻率和互连可靠性;在本试验,当掺杂 0.51at%Zr 和 0.63at%Cr 时,800 °C 退火后薄膜电阻率电阻率为 3.23 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,此时纯 Cu 薄膜的电阻率已经高到 103.50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

参考文献 References

- [1] Rosenberg R, Edelstein D C, Hu C K *et al.* *Annual Review of Materials Science*[J], 2000, 30: 229
- [2] Tsukimoto S, Morita T, Moriyama M *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34: 592

- [3] Lanford W A, Ding P J, Wang W *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 1995, 41(3): 192
- [4] Takeyama M B, Sato M, Itoi T *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2016, 55(2S): 552
- [5] Wang C W, Yiu P, Chu J P *et al. Journal of Materials Science*[J], 2015, 50(5): 2085
- [6] Cao F, Wang Y, Li F Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 217: 412
- [7] Xue J W, Li Y H, Gao L W *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 381: 125179
- [8] Gungor A, Barmak K, Rollett A D *et al. Journal of Vacuum Science & Technology B*[J], 2002, 20(6): 2314
- [9] Li X N, Jin L J, Zhao L R *et al. Innovative Materials Engineering and Applications*[J], 2014, 1052: 163
- [10] Barmak K, Cabral C, Rodbell K P *et al. Journal of Vacuum Science & Technology B*[J], 2006, 24(6): 2485
- [11] Wang Y, Tang B H, Li F Y. *Vacuum*[J], 2016, 126: 51
- [12] Wang Huan(王 桓), Qiu Zhaoguo(邱兆国), Lin Songsheng(林松盛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 253
- [13] Mardani S, Norstrom H, Smith U *et al. Journal of Vacuum Science & Technology B*[J], 2016, 34(4): 435
- [14] Fang J S, Lin J H, Chen B Y *et al. Electronic Materials Letters*[J], 2012, 41(1): 138
- [15] Chu J P, Lin C H, Leau W K *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(1): 100
- [16] Wang Y, Cao F, Zhang M *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 400
- [17] Lin C H. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2012, 51(1): 01AC08
- [18] Hsin C L, Lin K Y. *IEEE Electron Device Letters*[J], 2016, 37(8): 1048
- [19] Cao F, Wu G H, Jiang L T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 657: 483
- [20] Lin C H. *Materials Transactions*[J], 2022, 63(7): 1080
- [21] Li X N, Wang M, Zhao L R *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 297: 89
- [22] Cheng B, Chen H M, Asempah I *et al. Coatings*[J], 2022, 12(5): 613
- [23] Franz M, Ecke R, Kaufmann C *et al. Microelectronic Engineering*[J], 2016, 156: 65
- [24] Fang J S, Cai C J, Lee J H *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 584: 228
- [25] Li X N, Liu L J, Zhang X Y *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2012, 41(12): 3447

Effect of Zr and Cr Doping on the Structure and Properties of Copper Interconnection Thin Films

Yin Zhendong^{1,2}, Lin Songsheng¹, Fu Zhiqiang², Su Yifan¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

(2. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of zirconium (Zr) and chromium (Cr) elements doping on the structure and properties of copper (Cu) interconnection thin films were investigated. Cu, Cu(Zr), Cu(Cr), and Cu(ZrCr) interconnection films were deposited on SiO₂/Si substrates by direct current magnetron sputtering technique, and the films were annealed under vacuum condition at the temperature of 400–800 °C for 1 h. The surface morphologies, microstructure, and electrical properties of the films were tested and analyzed by SEM, XRD, and four probes method. The results show that single element doping of Zr or Cr improves the thermal stability of Cu interconnect films. The precipitation of Zr or Cr elements prevents mutual diffusion between Cu film and Si substrate, and suppresses the growth and aggregation of the grains, which make the films maintain good properties. After vacuum annealing at 700 °C, the resistivity of the Cu(Zr) or Cu(Cr) film is less than 10 μΩ·cm (that of pure Cu film is 74.70 μΩ·cm). The co-doping of Zr and Cr elements further improves the thermal stability of Cu interconnection films while maintaining low resistivity and interconnect reliability. Especially after vacuum annealing at 800 °C, the resistivity of Cu(ZrCr) film is as low as 3.23 μΩ·cm (that of pure Cu film is 103.50 μΩ·cm).

Key words: copper interconnection film; doping; resistivity; thermal stability; diffusion barrier layer

Corresponding author: Lin Songsheng, Ph. D., Professor, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: linsongsheng@gdinm.com