

超薄 Ru/TaN 双层薄膜作为无籽晶铜互连扩散阻挡层*

谭晶晶 周 觅 陈 韬 谢 琦 茹国平 屈新萍†

(复旦大学微电子学系 ASIC 及系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 研究了钌(Ru)/氮化钽(TaN)双层结构对铜的扩散阻挡特性,在 Si(100)衬底上用离子束溅射的方法沉积了超薄 Ru/TaN 以及 Cu/Ru/TaN 薄膜,在高纯氮气保护下对样品进行快速热退火,用 X 射线衍射、四探针以及电流-时间测试等表征手段研究了 Ru/TaN 双层结构薄膜的热稳定性和对铜的扩散阻挡特性. 同时还对 Ru/TaN 结构上的铜进行了直接电镀. 实验结果表明 Ru/TaN 双层结构具有优良的热稳定性和扩散阻挡特性,在无籽晶铜互连工艺中有较好的应用前景.

关键词: 钌; 氮化钽; 铜互连; 扩散阻挡层

PACC: 6630; 7360D; 8280F

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0197-05

1 引言

目前半导体工业界采用双镶嵌工艺来制备铜互连结构,在刻蚀好的通孔中淀积钽(Ta)/氮化钽(TaN)双层结构作为铜的扩散阻挡层,然后淀积较厚的铜籽晶层以获得良好的电镀铜层. 当工艺特征尺寸减小到 45nm 或以下,这种结构将面临各种挑战. 随着沟槽和通孔高宽比的大幅度增加,由物理气相沉积(PVD)方法溅射的扩散阻挡层和籽晶铜层的台阶覆盖性变得较差,可能会导致沟槽和通孔产生空洞. 因此人们提出,采用超薄的能够直接电镀铜的扩散阻挡层,这样就产生了无籽晶铜工艺. 在无籽晶铜工艺中,铜能直接电镀到扩散阻挡层上,这样不仅能够简化工艺,还可以减轻由于台阶覆盖特性不好的扩散阻挡层和铜籽晶层所带来的各种问题.

钌(Ru)是一种贵金属,其体电阻率为 $7.6\mu\Omega \cdot \text{cm}$,大约是 Ta 电阻率的一半,而且 Ru 的氧化物(RuO_2)也是良导体($35\mu\Omega \cdot \text{cm}$),同样适合铜的电镀. 目前已经有一些在 Ru 薄膜上直接电镀铜的报道^[1~5]. Ru 薄膜可以通过物理气相淀积(PVD)、化学气相淀积(CVD)以及原子层淀积(ALD)等多种方法^[6~12]制备,结果都显示铜在钌薄膜上的黏附性良好. 但是, Ru 薄膜本身并不是一个很好的扩散阻挡层,文献报道,20nm 的 Ru 薄膜作为铜扩散阻挡层的失效温度为 450°C ^[1]; 而对于 5nm 的 Ru 薄膜,

失效温度仅为 300°C ^[5]. 因此我们提出把 Ru 和一种良好的扩散阻挡层结合起来,既能对铜具有良好的扩散阻挡特性,又能保持在 Ru 上直接电镀铜的优点. 本文使用了工业界正在使用的 TaN 作为扩散阻挡层,研究了该双层结构作为铜扩散阻挡层的特性. 结果显示, Ru/TaN 双层结构是一种比较优异的扩散阻挡层,在无籽晶铜互连工艺中有较好的应用前景.

2 实验

实验采用电阻率为 $5\sim 8\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型(100)硅片作为衬底,用标准化学方法进行清洗,其中部分硅片用干氧生长厚度为 100nm 的氧化层. 然后将衬底硅片置于离子束溅射系统中,该系统采用 Kaufman 离子源,其本底真空为 $7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,典型工作气压为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,离子束能量为 1000eV. 靶材采用纯度为 99.9% 的 Ru 靶和纯度为 99.99% 的 Ta 靶与 Cu 靶,在不打破真空的条件下连续淀积 Ru, TaN 以及 Cu 薄膜,淀积速率约为 1nm/min. 淀积 TaN 时采用反应离子束淀积,淀积时氩气和氮气的比例为 2:1.

样品淀积后放置于快速热退火系统中,在高纯氮气(99.5%)保护下,在不同温度下进行快速热退火处理,退火时间固定为 1min. 然后运用 X 射线衍射(XRD)、四探针薄层电阻技术测试样品的薄层电

* 国家自然科学基金(批准号:60476010),上海市科技启明星基金(批准号:04QMX1407)及国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB302703)资助项目

† 通信作者. Email: xpqu@fudan.edu.cn

2005-10-11 收到,2005-12-19 定稿

阻变化、薄膜结晶状况以及物相的形成. 在 SiO_2/Si 衬底上利用 Lift Off 工艺制备铜栅 MOS 结构, 样品经不同温度退火后再在背面淀积 Ti/Al 作为欧姆接触. 然后用 Keithley 2400 源表一体测试仪测量该 MOS 结构在外加电场下的电流随时间的变化.

3 结果与讨论

在 Si 衬底上制备了超薄的 TaN(10nm), Ru(5nm)/TaN(5nm) 以及 Ru(10nm) 结构, 在这些样品上都淀积了 50nm 的 Cu 膜, 然后在不同温度下进行退火, 利用四探针薄层电阻测试各种样品的薄层电阻. 测试过程中, 首先测量各个刚淀积样品的薄层电阻值, 记为 R_0 , 然后测量退火后样品的薄层电阻值 R_a , 因此退火前后薄层电阻的变化率为 $(R_a - R_0)/R_0$, 这样就可以比较不同样品的热稳定性. 图 1 为 Cu/TaN/Si, Cu/Ru/Si 和 Cu/Ru/TaN/Si 样品的薄层电阻变化率随退火温度变化的关系曲线. 可以看出, 对于 Cu/Ru/Si 样品, 经过 600°C 退火后, 其薄层电阻变化率约为 33%, 而在 650°C 退火后达到了 100%; 对于 Cu/TaN/Si 结构, 其薄层电阻在 750°C 退火后略有上升, 在 800°C 退火后的变化率为 100%; 而对于 Cu/Ru/TaN 结构, 其薄层电阻在 800°C 退火后迅速升高. 该结果表明, 把超薄的 Ru 膜和 TaN 膜结合后, 铜的扩散阻挡特性大大提高了, 具有和 TaN 类似性能的扩散阻挡特性.

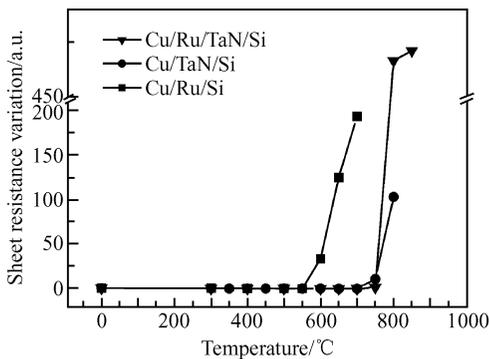


图 1 Cu/TaN/Si, Cu/Ru/Si 及 Cu/Ru/TaN/Si 样品经不同温度退火后的薄层电阻. 退火时间均为 1min.

Fig.1 Sheet resistance variation for the Cu/TaN/Si, Cu/Ru/Si and Cu/Ru/TaN/Si samples as a function of annealing temperatures in high purity N_2 ambient. The annealing duration was 1min.

用 XRD 方法进一步研究了 Ru/TaN 结构在不同退火温度下的物相变化. 首先观察了纯 Ru 薄膜经不同温度退火后的 XRD 谱, 如图 2(a) 所示. 结果显示, 刚淀积的 Ru 薄膜中出现了 Ru(101) 衍射峰,

随着退火温度的提高, Ru 衍射峰强度逐渐增强, 说明 Ru 薄膜的晶粒逐渐长大. 当退火温度为 600°C 后, 薄膜中除了出现 Ru(002) 峰外, 同时观察到大量 Ru 的硅化物 Ru_2Si_3 的衍射峰, 这表明经过 600°C 退火后, Ru 扩散到硅衬底中, 并与硅发生了硅化反应, 形成硅化物. 这也是在图 1 中 Cu/Ru/Si 经过 600°C 退火后失效的部分原因.

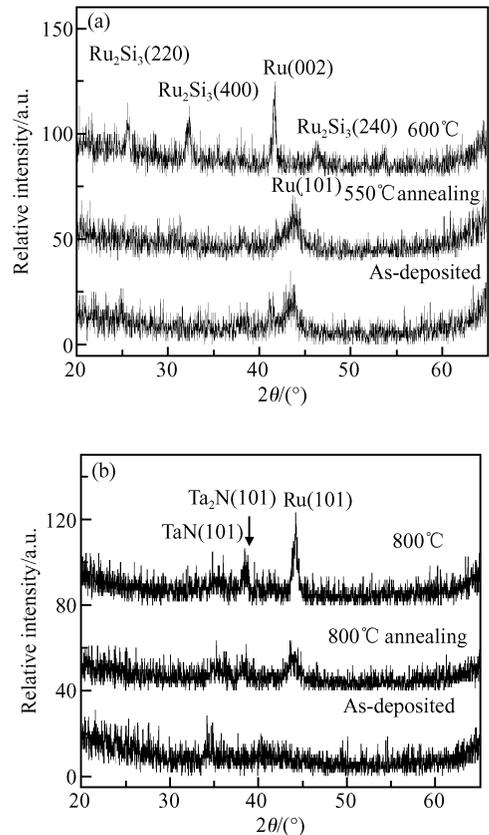


图 2 Ru(10nm)/Si 结构(a)和 Ru(10nm)/TaN(10nm)/Si 结构(b)在不同退火温度下的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra for the Ru(10nm)/Si sample(a) and Ru(10nm)/TaN(10nm)/Si samples(b) annealed at different temperatures for 1min

当在 Ru 和 Si 之间加入 TaN 层后, 退火后出现不同反应规律. 图 2(b) 给出了 Ru(10nm)/TaN(10nm)/Si 结构经不同温度退火后的 XRD 谱. 结果显示, 刚淀积样品的 XRD 谱中没有明显的衍射峰, 表明刚淀积样品中的 TaN 和 Ru 层都是非晶态. 经过 600 和 800 的退火后, 谱中出现了 TaN 的衍射峰和 Ru(001) 衍射峰. 800°C 退火后, 谱中也没有 Ta 或 Ru 的硅化物衍射峰出现, 这说明在硅衬底, TaN 的加入延缓了 Ru 和 Si 的硅化反应, Ru/TaN 双层结构具有良好的热稳定性.

进一步在 Ru/TaN 双层结构上淀积了 50nm 的

Cu 层,并在不同温度下退火,结果如图 3 所示.对于 Cu(50nm)/Ru(5nm)/TaN(5nm)/Si 结构,在刚淀积样品的 XRD 谱中,只能观察到 Cu(111)和 Cu(200)的衍射峰.随着退火温度到达 700°C 和 750°C, Cu(111)和 Cu(200)衍射峰的强度也有所增强.同时 Cu(111)峰左边附近出现了 Ru(002)的衍射峰(见图 3 中的小图),说明 Ru 结晶并且晶粒也有所长大.经 800°C 退火后, Cu 峰仍然是薄膜中主要的衍射峰,但是出现了一些 Cu_3Si 的衍射峰,这与样品的薄层电阻在 800°C 退火后显著上升也比较符合.

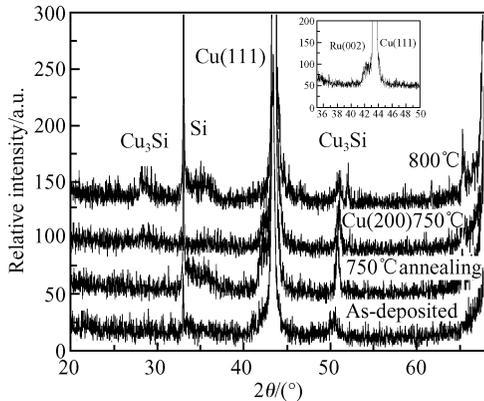


图 3 Cu(50nm)/Ru(5nm)/TaN(5nm)/Si 结构经各种温度退火后的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectra for the Cu(50nm)/Ru(5nm)/TaN(5nm)/Si samples annealed at different temperatures for 1min

在 SiO_2 衬底上淀积了 Cu(50nm)/Ru(5nm)/TaN(5nm)结构,这样就形成了 MOS 电容结构.测量其在外加电场应力下的漏电流随时间的变化特性 ($I-t$).由于 Cu 离子在电场下的扩散系数大,当 Cu 扩散到 SiO_2 层中,将会引起较大的漏电流^[13,14],因此 $I-t$ 曲线可以反映扩散阻挡层的阻挡特性.图 4 为经不同温度退火后的 Cu/Ru/TaN/ SiO_2 /Si 样品在 4MV/cm 的强电场下的 $I-t$ 曲线.对于刚淀积的样品,外加电场强度为 4MV/cm 时,漏电流密度刚开始为 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,经过约 400s 后缓慢上升到 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,最后上升到 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.对于经过 500°C 退火的样品,其 $I-t$ 曲线有和刚淀积的样品较为相似的特性,表明经过 500°C 退火后扩散阻挡层仍然有良好的扩散阻挡特性;而对于经 600°C 和 700°C 退火后的样品,其漏电流密度在测试刚开始就有较大的值,这表明经过退火后,已经有大量的铜原子扩散到氧化层,在外电场作用下氧化层中漏电流迅速增大.从这个结果也可以看出,虽然 XRD 测试和薄层电阻测试表明,经过 600°C 和 700°C 退火的样品仍然有较好的热稳定性,但是电学测试表明,Cu

已经大量扩散到氧化层中,因此电学测试是所有扩散阻挡层特性测试中对于失效最为灵敏的一种测试.从电学特性来看,超薄 Ru/TaN 双层结构经过 500°C 退火后仍然保持对铜良好的扩散阻挡特性.

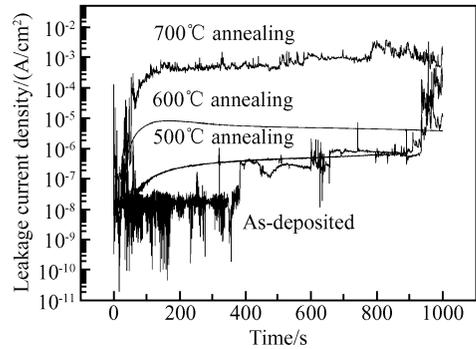


图 4 在不同退火温度下 Cu/Ru/TaN/ SiO_2 /Si 样品,加以 4MV/cm 的电场强度后,其漏电流密度随时间的变化关系
Fig.4 Leakage current as a function of time for Cu/Ru/TaN on thermal oxide at room temperature. The applied field is 4MV/cm.

在 Ru/TaN/Si 衬底上进行了直接电镀铜的实验,电镀液的主要成分是硫酸铜 (CuSO_4)、硫酸 (H_2SO_4) 和氯离子.硫酸铜提供铜离子的主盐,铜的浓度为 17.5g/L,而酸的浓度是 175g/L.电镀采用直流电源,电流密度选用了 10,5 和 2.5mA/cm²,电镀过程在室温环境下进行.

电镀铜的 SEM 照片(图 5)显示在 Ru/TaN/Si 衬底上电镀铜是基本平整连续的,其中 Ru 和 TaN 各为 5nm,采用的电流密度为 5mA/cm².淀积样品的 SEM 照片(图 5(a))显示刚电镀的铜层基本平整连续,但由于电镀铜层的厚度较小(大约 50nm),所以在一些地方有小孔洞.但经过 300°C/3min 的退火后(图 5(b)),铜晶粒长大,薄膜平整连续,没有断裂的情况发生,Peel-off 实验表明,铜和钎之间有很好的黏附性.结果显示在超薄的 Ru/TaN 双层结构直接电镀铜是可以实现的.

4 结论

通过离子束溅射方法在 Si(100)和 SiO_2 /Si(100)衬底上淀积了 Ru/TaN 和 Cu/Ru/TaN 薄膜.利用四探针薄层电阻,XRD,电流-时间测试等分析手段,对薄膜的组分、结构特性以及电学特性加以表征.多种实验结果表明,我们制备的超薄 Ru/TaN 双层结构薄膜具有较好的热稳定性和电学稳定性,总厚度为 10nm 时,仍能有效地对铜进行扩散阻挡.同时,铜能够直接电镀在 Ru/TaN 双层结构上,镀层平整连续.因此 Ru/TaN 结构在无籽晶铜互连技术中是一种非常有潜力的扩散阻挡层.

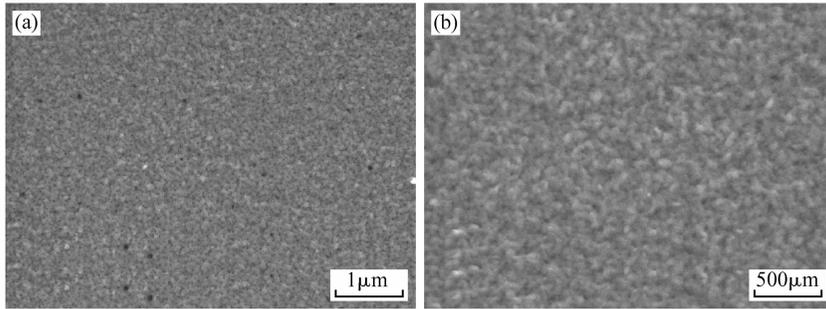


图 5 在 Ru/TaN/Si 衬底上直接电镀铜的 SEM 照片 (a)刚淀积的样品;(b)300℃退火 3min 的样品

Fig. 5 SEM images for direct electroplated copper on the Ru/TaN/Si structure (a) As-deposited; (b) Annealed for 3min at 300°C in N₂ ambient

参考文献

- [1] Chan R, Arunagiri T N, Zhang Y, et al. Diffusion studies of copper on ruthenium thin film a plateable copper diffusion barrier. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: G154
- [2] Chyan O, Arunagiri T N, Ponnuswamy T. Electrodeposition of copper thin film on ruthenium a potential diffusion barrier for Cu interconnects. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C347
- [3] Wang Q, Ekerdt J G, Gay D, et al. Low-temperature chemical vapor deposition and scaling limit of ultrathin Ru films. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1380
- [4] Dey S K, Goswami J, Gu D, et al. Ruthenium films by digital chemical vapor deposition: Selectivity, nanostructure, and work function. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1606
- [5] Arunagiri T N, Zhang Y, Chyan O, et al. 5nm ruthenium thin film as a directly plateable copper diffusion barrier. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 083104
- [6] Lim J, Park H, Lee C. Enhancement of Ru nucleation by pretreatments of the underlying TaSiN film surface in Ru MOCVD. *Thin Solid Films*, 2005, 475: 194
- [7] Aaltonen T, Alen P, Ritala M, et al. Ruthenium thin films grown by atomic layer deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 2004, 9: 45
- [8] Kwon O K, Kim J H, Park H S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of ruthenium thin films. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: G109
- [9] Josell D, Wheeler D, Witt C, et al. Seedless superfill: copper electrodeposition in trenches with ruthenium barriers. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: C143
- [10] Petersson C S, Baglin J E E, Dempsey J J, et al. Silicides of ruthenium and osmium-thin-film reactions, diffusion, nucleation, and stability. *J Appl Phys*, 1982, 53: 4866
- [11] Wu D S, Chan C C, Horng R H. Material characteristics and thermal stability of cosputtered Ta-Ru thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 1999, 17: 3327
- [12] Matsui Y, Nakamura Y, Shimamoto Y, et al. An oxidation barrier layer for metal-insulator-metal capacitors: ruthenium silicide. *Thin Solid Films*, 2003, 437: 51
- [13] Qu Xinpeng, Lu Hua, Peng Tao, et al. Effects of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W-Si-N thin film. *Thin Solid Films*, 2004, 462/463: 67
- [14] Lu Hua, Qu Xinpeng, Wang Guangwei, et al. Ultra-thin W-Si-N as diffusion barrier between Cu and Si. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24 (6): 164 (in Chinese) [陆华, 屈新萍, 王光伟, 等. 超薄 W-Si-N 作为铜与硅之间的扩散阻挡层. *半导体学报*, 2003, 24(6): 164]

Ultra-Thin Ru/TaN Bi-Layer as Diffusion Barrier to Seedless Copper Interconnect *

Tan Jingjing, Zhou Mi, Chen Tao, Xie Qi, Ru Guoping, and Qu Xiping[†]

(ASIC & System of State Key Laboratory, Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The property of Ru/TaN bi-layer as diffusion barrier to copper interconnect is investigated. Ru/TaN and Cu/Ru/TaN films are prepared by ion beam sputtering system without breaking the vacuum. Rapid thermal annealing is carried out in high purity N₂ atmosphere. Sheet resistance measurement and X-ray diffraction show good thermal stability of the Ru/TaN bi-layer structure. Bias leakage current versus time measurement, which is very sensitive to mobile ions in the oxide, is also used to investigate the copper MOS structure. The direct copper electroplating on the Ru/TaN/Si structure is also carried out. The results show that the Ru/TaN bi-layer with good thermal stability and diffusion barrier property can be widely used in seedless copper interconnects.

Key words: ruthenium; tantalum nitride; copper interconnect; diffusion barrier

PACC: 6630; 7360D; 8280F

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0197-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60476010), the Shanghai Phosphor Science Foundation of China (No. 04QMX1407), and the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB302703)

[†] Corresponding author. Email: xpqu@fudan.edu.cn

Received 11 October 2005, revised manuscript received 19 December 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics