

反应溅射氮化钨薄膜特性研究*

张利春 高玉芝 宁宝俊

(北京大学微电子学研究所)

夏宗璜 赖初喜

(北京大学技术物理系)

1989年4月13日收到

本文采用两种溅射系统:射频磁控溅射系统和S枪溅射系统沉积了氮化钨薄膜。X射线衍射方法(XRD)、俄歇电子谱(AES)和电学测量等方法用来分析了氮化钨薄膜的组分、晶体结构和薄膜的电阻率。并研究了氮在氮、氩混合气体中的不同流量比对氮化钨薄膜特性的影响。用卢瑟福背散射(RBS)方法对比研究了纯钨薄膜和氮化钨薄膜在Al/W/Si和Al/WN_x/Si两种金属化系统中的扩散势垒特性。分析结果表明,Al/W/Si金属化系统经500°C、30分钟热退火后,出现了明显的互扩散现象;而Al/WN_x/Si金属化系统在550°C、30分钟热退火后,没有发现互扩散的迹象,说明氮化钨在硅集成电路中是一种有效的扩散势垒材料。

主题词 反应溅射,氮化钨,扩散势垒

一、引 言

在大规模集成电路中,为了提高电路的性能,器件向小尺寸、浅结发展。由于结浅,铝钉¹穿透造成短路使器件失效是一个严重的问题。因此接触金属化系统是人们十分关心的课题。由于采用CVD技术沉积钨具有种种优点,使得钨在硅集成电路中得到了广泛的应用。为了保护浅结,减小漏电或防止铝钉引起失效,有人提出²在铝-硅之间加一层化学汽相沉积钨作为扩散阻挡层。我们认为用钨作为扩散阻挡层仍然存在着固相的互扩散,即仍然存在着一种潜在的失效机制。而难熔金属氮化物具有熔点高、稳定性好和电阻率低等优点,因而它是适宜的扩散势垒材料。我们已经研究了不同方法制备的TiN薄膜特性^{2,3},结果表明TiN在硅集成电路金属化系统中是一种有效的扩散势垒材料。本文主要研究了另一种难熔金属氮化物——氮化钨薄膜的特性,对比结果表明钨膜在Al/W/Si金属化系统中存在着明显的互扩散,而氮化钨在Al/WN_x/Si系统中是一种相当理想的扩散势垒材料。

二、实 验

实验采用了电阻率为5—8Ωcm, (100)取向的硅片和热生长了5000 Å SiO₂层的硅

* 国家自然科学基金资助项目。

片作为衬底。在纯钨薄膜和氮化钨薄膜淀积之前,样品经过严格的清洁处理,去掉表面有机物沾污,并用稀 HF 溶液 (HF:H₂O = 1:9) 漂洗以除去表面自然氧化层,用高纯氮气吹干后立即放入溅射设备的真空室内。纯钨和氮化钨薄膜由两种溅射系统淀积而成,一是射频磁控溅射系统,二是研究型 S 枪溅射系统。两种溅射系统均采用高纯金属钨 (> 99.9%) 为靶,在 5 毫托的氩气氛中溅射淀积纯钨薄膜。钨膜的厚度约为 1000—1500 Å。氮化钨薄膜是以纯钨金属靶在氮、氩混合气体中反应溅射形成。实验的具体条件列于表 1 中,氮化钨薄膜的热退火是分别在 KST-1A 型快速热退火设备和扩散炉系统中进行的。退火气氛为高纯氮气或高纯氩气,快速热退火温度范围为 500—900℃,退火时间为 10 秒。

表 1 氮化钨薄膜制备条件

溅射系统	条件	$r = \frac{N_2}{N_2 + Ar} (\%)$	衬底温度(°C)	本底真空度(托)	工作压力(毫托)	溅射功率(瓦)
射频磁控溅射		3, 5, 10, 20, 30	100	2×10^{-6}	5	700
S 枪直流溅射		5, 20	40	7×10^{-7}	5	225

对于刚淀积和不同温度退火后的氮化钨薄膜的组分和晶体结构由俄歇电子谱 (AES)、X 射线衍射 (XRD) 和反射电子衍射方法进行分析。扫描电镜 (SEM) 观察了不同温度退火后的氮化钨薄膜的表面形貌。四探针和 α -step 200 型台阶测厚仪分别测量了钨和氮化钨薄膜的薄层电阻率和薄膜的厚度,卢瑟福背散射 (RBS) 对比分析了纯钨薄膜和氮化钨薄膜在 Al/W/Si 和 Al/WN_x/Si 两种金属化系统中的扩散势垒特性。

三、结果和讨论

氮化钨薄膜的晶体结构、组分和电学性质与所采用的溅射系统、衬底温度以及氮在氮、氩混合气体中的比例有关。两种溅射系统所淀积的钨膜和氮化钨薄膜经扫描电镜 (SEM) 观察,薄膜表面光滑致密,氮化钨薄膜呈微黄色。氮化钨薄膜是一种稳定的材料,在 HF、HCl、H₂SO₄ 和 HNO₃ 等几种酸溶液中均不易被腐蚀。我们采用了反应离子刻蚀方法在 SF₆ + O₂ (或 CF₄ + O₂) 气氛中成功地刻蚀了氮化钨薄膜。图 1 给出了不同氧量与氮化钨腐蚀速率的关系曲线。当反应离子刻蚀功率为 100W 时,氮化钨薄膜的平均腐蚀速率约为 800 Å/分。这与现行硅集成电路工艺完全相容。

实验中我们研究了氮在氮、氩混合气体中不同流量比 r 对氮化钨薄膜特性的影响。图 2 给出了射频反应溅射氮化钨薄膜的典型俄歇谱图。俄歇谱分析表明,对于射频磁控反应溅射所制备的氮化钨薄膜,薄膜中的 N/W 原子比随着溅射气体流量比 r 的增加而增大。当 $r = 3\% - 5\%$ 时, N/W 原子比分别为 22.7% 和 25%,当 $r = 20\%$ 时, N/W 原子比增大为 30.8%。图 3 给出了相应薄膜的 $r \sim N/W$ 的关系曲线。对于 S 枪直流溅射淀积的氮化钨薄膜,当 $r = 5\%$ 和 20% 时,该薄膜中的 N/W 原子比分别仅为 4% 和 10%。结果表明,两种溅射系统所淀积的氮化钨薄膜中的 N/W 原子比都随 r 值的增加

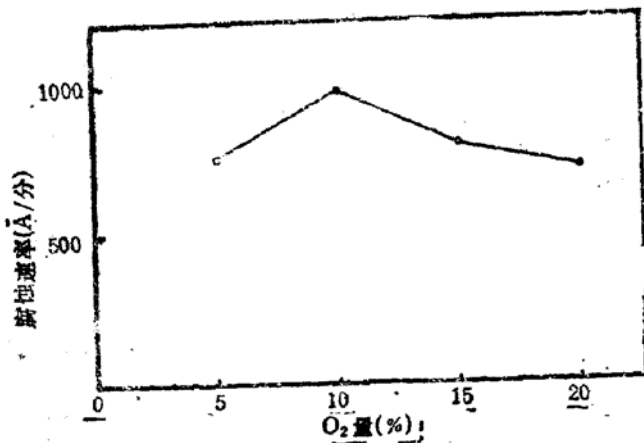


图1 氮化钨薄膜的反应离子刻蚀特性. 射频功率 100 瓦, $SF_6 = 9.5\text{SCCM}$

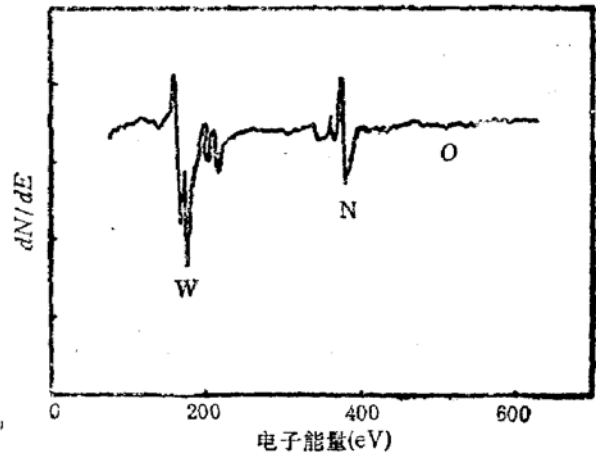


图2 射频反应溅射 WN_x 薄膜的 AES 谱

而增大. 此外还可以看出当 γ 值相同时, 射频溅射系统所淀积的氮化钨薄膜中的 N/W 原

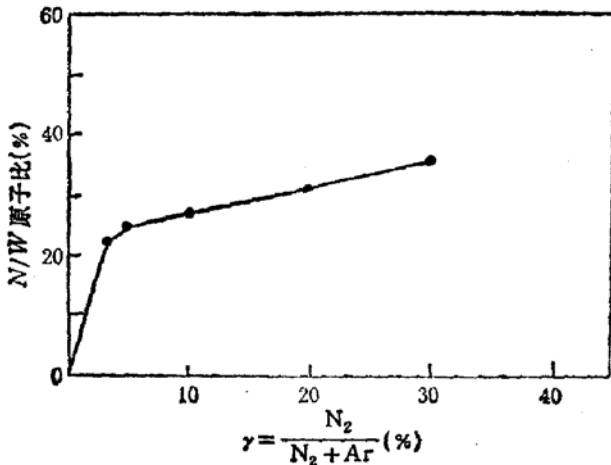


图3 射频反应溅射 WN_x 薄膜中 N/W 原子比与氮在氮氩气体中流量比的关系曲线

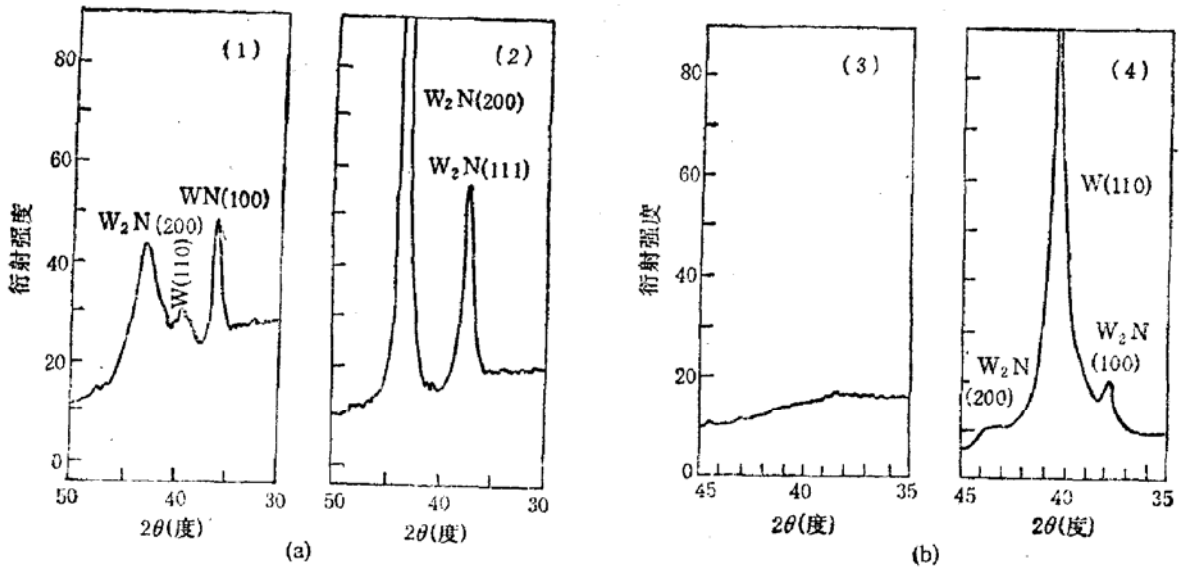
子比要比 S 枪直流溅射系统所淀积的氮化钨薄膜中的 N/W 原子比大得多. 两种溅射系统所淀积的氮化钨薄膜的电学测量结果表明, 随着氮在氮、氩混合气体中的流量比 γ 的增加, 所淀积的氮化钨薄膜的薄层电阻率增大. 此结果与图 3 对比后可以看出, 氮化钨薄膜中含氮量大, 则薄膜的电阻率高. 当 N/W 原子比为 4% 时, S 枪溅射的氮化钨薄膜的电阻率约为 $150\mu\Omega\text{cm}$.

同时我们还用 X 射线衍射和反射电子衍射技术分析了薄膜晶体结构. 对于射频磁控溅射系统, 刚淀积的氮化钨薄

膜为多晶结构, 由 W 相、WN 相和 W_2N 相混合构成. 经 800°C 快速热退火后, 薄膜仍为多晶结构, 但已发生了明显的相转变, 即经 800°C 退火后薄膜中仅存在 W_2N 相. 图 4(a) 给出了射频反应溅射氮化钨薄膜 800°C 退火前后的典型 X 射线衍射图象. 对于 S 枪溅射系统, 由于衬底温度低, 所以刚淀积的氮化钨薄膜为非晶结构. 经 800°C 快速热退火后, 薄膜则由非晶转变为多晶结构, 膜中除存在 W_2N 相外, 还包含有 W 相, 结果如图 4(b) 所示.

图 5 (见图版 I) 给出了相应的两种氮化钨薄膜快速热退火前后的反射电子衍射图象. 由图也可以看出, 射频反应溅射的氮化钨薄膜退火前后均为多晶结构. 而 S 枪溅射系统淀积的氮化钨薄膜为非晶结构, 经高温退火后, 薄膜已由非晶转变为多晶结构. 此结果与薄膜的 X 射线衍射的分析结果完全相符.

为了研究热退火对氮化钨薄膜电学特性的影响, 图 6 给出了两种氮化钨薄膜的薄层电阻率与快速热退火温度的关系曲线. 由图可以看出, 射频反应溅射氮化钨薄膜的薄层



(a) 射频反应溅射 WN_x 薄膜 ($\gamma = 5\%$) (1) 刚淀积, (2) 800°C 快速热退火后
(b) S 枪直流反应溅射 WN_x 薄膜 ($\gamma = 5\%$) (3) 刚淀积, (4) 800°C 快速热退火后

图 4 两种溅射系统淀积的 WN_x 薄膜的 X 射线衍射图

电阻率随热退火温度的升高略有上升,当退火温度大于 700°C 时,薄膜的薄层电阻率有所下降。而 S 枪溅射系统淀积的氮化钨薄膜,其薄层电阻率随快速热退火温度的变化趋势大致可分为两个阶段,当温度低于 500°C 时,薄膜的薄层电阻率随着退火温度的升高基本不变,当退火温度继续升高后,薄层电阻率明显地下降。经 800°C 退火后, WN_x 薄膜的电阻率减小为 $80\ \mu\Omega\text{cm}$ 。为了分析快速热退火对两种氮化钨薄膜电阻率的这种影响,我们对不同温度 ($500\text{--}800^\circ\text{C}$) 快速热退火后的氮化钨薄膜样品进行了 X 射线衍射分析。射频反应溅射氮化钨薄膜的分析结果如图 7 所示,刚淀积的氮化钨膜包含 W 相、WN 相和 W_2N 相,并且 W_2N 相的衍射峰不太高。

当 600°C 、 700°C 快速热退火后,氮化钨薄膜中 W 相已不存在了,仅存 W_2N 相,而且其衍射峰的强度增大。这就是说,经 600°C 、 700°C 快速热退火后,氮化钨薄膜中 W_2N 相的量增多,而且不再含有 W 相,因此该薄膜电阻率要比刚淀积的稍有增大。由 800°C 退火的 X 射线衍射图可清楚地看出,薄膜中的 W_2N 相衍射峰继续增高,但峰的半高宽度比 600°C 、 700°C 退火的小。这表明经 800°C 快速热退火后,氮化钨膜中 W_2N 晶粒增大,从而导致薄膜的电阻率降低。对于 S 枪

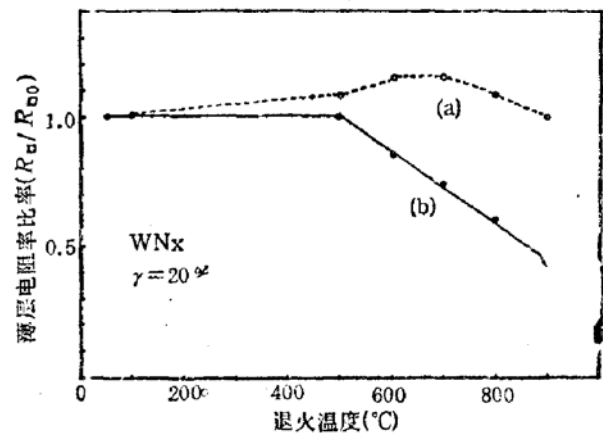


图 6 氮化钨薄膜薄层电阻率与不同退火温度关系曲线 (a) 射频反应溅射 WN_x 薄膜 (b) S 枪直流反应溅射 WN_x 薄膜

反应溅射氮化钨薄膜,刚淀积和经 500°C 快速热退火的氮化钨薄膜结构基本不变,均为非晶结构,因而薄膜的薄层电阻率不变。当退火温度继续升高 ($> 500^\circ\text{C}$) 后,氮化钨的晶体结构发生了变化。 800°C 快速热退火后,薄膜为稳定的多晶结构,其中包含有 W 相和

W_2N 相。同时可以看到W相的衍射峰很高,而 W_2N 相衍射峰较低,说明经 $800^\circ C$ 热退火后,该薄膜主要由多晶结构的W相构成,因此导致薄膜电阻率减小。Kattelus^[4] 等人的实验结果提出,氮化钨薄膜经 $800^\circ C$ 真空热退火后已转变为纯W薄膜了。这与我们的实验结果不同,我们认为 WN_x 薄膜具有良好的热稳定性,造成这种差别的原因可能与热退火方式不同有关。

我们还用卢瑟福背散射 (RBS) 方法研

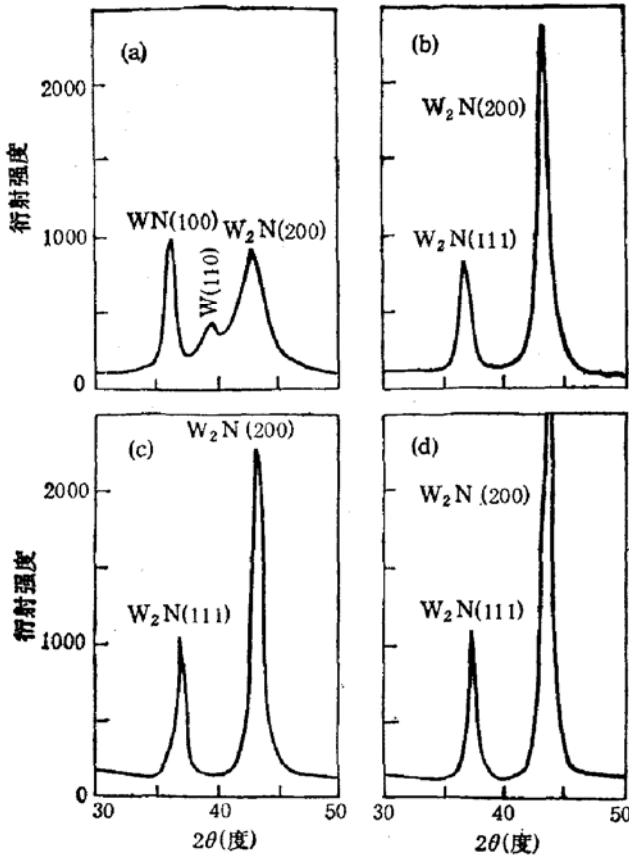


图7 射频反应溅射 WN_x 薄膜的X射线衍射图
(a) 退火前, (b) $600^\circ C$ 退火, (c) $700^\circ C$ 退火, (d) $800^\circ C$ 退火

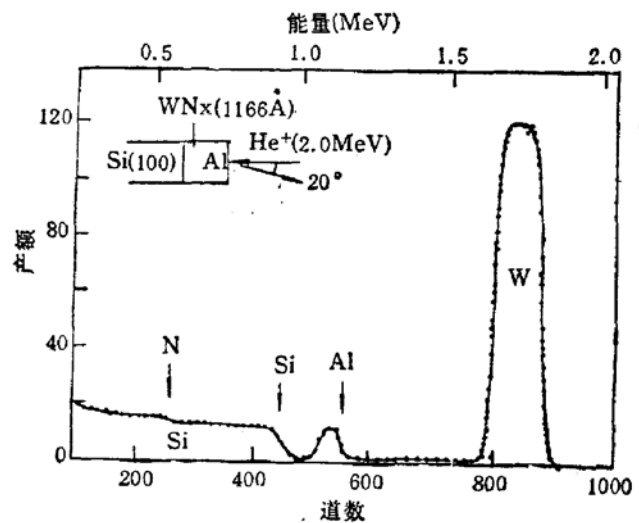


图8 Al/ WN_x /Si 系统退火前后的RBS谱
——退火前, $550^\circ C$, 30分退火后

究了W和 WN_x 薄膜在 Al/W/Si 和 Al/ WN_x /Si 两种金属化系统中的扩散势垒特性。卢瑟福背散射谱由 5SDHZ $2 \times 1.7MV$ 串列加速器获得,入射 α 粒子能量为 $2.0MeV$, 探测器能量分辨率为 $18keV$ 。硅衬底上W和 WN_x 薄膜的厚度都为 1000 \AA 左右, Al 层厚度为 2000 \AA 左右。RBS 分析结果表明,用W膜做为扩散势垒层, Al/W/Si 系统经 $500^\circ C$ 、30分钟热退火后, Al 层和钨层间就发生了明显的互扩散,以致 Al 到达 Si 衬底引起扩散势垒失效。而 WN_x 薄膜,无论其是非晶还是多晶结构,都有良好的扩散势垒性能,图 8 给出了 WN_x 薄膜典型的 RBS 谱。图中实线表示淀积 Al 后未退火样品的 RBS 谱线,而点线则表示经热退火后样品的 RBS 谱线。结果表明,用 WN_x 作为扩散势垒层, Al/ WN_x /Si 金属化系统经 $550^\circ C$ 、30分钟热退火前后的两种谱线完全重合,没有观察到界面反应或互扩散迹象。因此在硅集成电路 Al/W/Si 系统中,如用 WN_x 替代W或者在W层上再淀积一层 WN_x 薄膜,可以显著提高接触金属化系统可靠性。 WN_x 比W有更好的扩散势垒稳定性,我们认为可能有二种原因:一是 WN_x 比W有更好的稳定性,因而它不易与 Si 或 Al 起化学反应;二是从薄膜微结构来看,与纯W薄膜相比, WN_x 薄膜由 W、WN 和 W_2N 相混合组成,其中 WN 和 W_2N 在薄膜中呈块状结构^[5],可能起有填充势垒作用,从

而提高了势垒稳定性。这种难熔金属氮化物扩散势垒机理还有待于进一步深入研究。

四、结 论

(1) 两种不同溅射系统淀积的 WN_x 薄膜有不同的晶体结构, 射频反应溅射的 WN_x 薄膜为多晶结构; 而 S 枪溅射的 WN_x 薄膜则为非晶结构, 经快速热退火后, 该薄膜由非晶转变为多晶结构。

(2) 两种溅射系统所淀积的 WN_x 薄膜的 N/W 原子比和薄层电阻率都随着氮在氮、氩混合气体中的流量比的增加而增大。

(3) S 枪溅射系统淀积的 WN_x 薄膜, 当退火温度低于 500°C 时, 薄膜的电阻率不变, 当退火温度高于 500°C 后, 该薄膜电阻率逐渐减小; 而射频磁控溅射系统淀积的 WN_x 薄膜的电阻率值热退火前后变化不大。

(4) 两种溅射系统制备的 WN_x 薄膜能用反应离子刻蚀方法刻蚀, 与硅集成电路工艺完全相容。

(5) Al/W/Si 和 Al/ WN_x /Si 两种金属化系统分别经 500°C 和 550°C 、30 分钟热退火后的卢瑟福背散射分析结果表明, 对于 Al/W/Si 接触系统, 有明显的互扩散发生; 而 Al/ WN_x /Si 金属化系统仍没有发现互扩散或界面反应迹象, 说明在硅集成电路工艺中, 氮化钨是一种良好的扩散势垒材料。

本工作得到了机电部十三研究所周春林同志的热情帮助, 作者深表谢意。

参 考 文 献

- [1] N. E. Miller, I. Beinglass, *Solid state technology* 25, 85(1982).
- [2] 高玉芝等, 半导体学报, 10(7), 503(1989).
- [3] 高玉芝等, 北京大学学报(自然科学版), 25(3), 261(1989).
- [4] H. P. Kattelus *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(1), 2247(1985).
- [5] N. Uchitomi *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, B4(6), 1392(1986).

Characterization of WN_x Film Prepared by Reactive Sputtering

Zhang Lichun, Gao Yuzhi and Ning Baojun

(Institute of Microelectronics, Peking University)

Xia Zonghuang and Lai Chuxi

(Department of Technical Physics, Peking University)

Abstract

The WN_x films were deposited by two types of sputtering system: (1) rf magnetron sputtering system, and (2) S-gun sputtering system. The composition, crystalline structure and electrical resistivity of WN_x film are investigated by Auger electron spectroscopy (AES), X-ray diffraction analysis and electrical measurements. The influence of N_2 : Ar gas flow ratio on the properties of WN_x film is studied. The diffusion barrier characteristics of pure W and WN_x films in both Al/W/Si and Al/ WN_x /Si contact metallization systems are researched by Rutherford backscattering spectroscopy. The results show that interdiffusion in the Al/W/Si system is evident after annealing, at 500°C for 30 min and the interdiffusion and reaction do not occur for Al/ WN_x /Si contact system after annealing at temperature up to 550°C for 30 min. Therefore, WN_x is an effective diffusion barrier material.

Key words Reactive Sputtering, WN_x , Diffusion Barrier