

Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统制备及退火气氛 对其热稳定性的影响*

王 颖¹ 朱长纯¹ 宋忠孝² 刘君华¹

(1 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用磁控溅射法在 n 型 $\{111\}$ 晶向的 Si 衬底上形成了 Zr-Si-N 薄膜及 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统。将 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统样品分别在真空及 H_2/N_2 (体积比为 1:9) 气氛中 800℃ 退火 1h。对 Zr-Si-N 薄膜和退火后的金属化系统样品进行 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜、薄层电阻率及俄歇电子能谱测试与分析。结果表明, Zr-Si-N 阻挡层是以 ZrN 晶体与非晶相 Si_3N_4 或其他 Si-N 化合物的复合结构形式存在。经过两种气氛退火后的样品均没有发生阻挡层失效, 但与真空退火相比, H_2/N_2 退火气氛由于不存在残余 O_2 的作用而表现出较低的 Cu 膜薄层电阻率及较好的 Cu/Zr-Si-N/Si 界面状态。

关键词: 扩散阻挡层; 金属化; 退火

PACC: 7360D; 7340; 6630N

中图分类号: TN 305.93

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)12-1634-05

稳定性的影响进行了研究。

1 引言

随着超大规模集成电路(VLSI)集成度的提高和特征尺寸的不断下降, 对金属互连材料的要求越来越高。传统的 Al 金属化布线已不能满足器件发展的要求。Cu 由于具有低电阻率和高抗电迁移能力可作为 Al 的替代材料^[1~3]。同时, 金属化材料对浅结器件特性的影响也日益严重。采用 Cu 作为半导体分立器件的电接触, 有助于降低电接触系统的热阻以及提高器件的可靠性。但由于 Cu 在半导体中具有较高的迁移率, 进入 Si 体内会形成大量的陷阱和复合中心, 改变载流子的寿命, 进而影响器件的性能, 甚至使器件失效^[4~6]。因此, 需要在 Cu 与 Si 之间介入阻挡层来有效地阻挡 Cu 向 Si 中扩散, 同时也改善 Cu 膜与基体的结合能力^[7]。近几年, 耐热金属的氮硅三元膜如 Ti-Si-N, Ta-Si-N 和 W-Si-N 等得到广泛的研究^[8~10]。本文提出一种新的耐热金属的氮硅三元膜——Zr-Si-N 作为 Cu 扩散阻挡层, 并针对不同退火气氛对 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统热

2 实验

基底采用 n 型 $\{111\}$ 晶向的 Si 单晶片。将基底在稀释的 HF 酸 ($HF : H_2O = 1 : 20$) 中超声清洗 1min 后用大量的去离子水冲洗, 经 N_2 吹干后放入本底真空度为 $2 \times 10^{-5} Pa$ 的真空室内。采用射频反应磁控溅射在 Si 基底上沉积厚约 100nm 的 Zr-Si-N 膜。在沉积 Zr-Si-N 膜的过程中, 所用的靶材分别为 Zr 靶(纯度 99.9%, $\Phi 75mm \times 5mm$) 和 Si 靶(纯度 99.999%, $10mm \times 10mm \times 0.6mm$)；真空室内的反应真空度为 0.3Pa；气体流速 N_2/Ar 为 4sccm/16sccm；溅射功率 300W；溅射时的衬底偏压为 -200V。在沉积 Zr-Si-N 膜之后样品不出真空室, 在纯 Ar 气氛中采用直流脉冲磁控溅射法再生长厚约 300nm 的 Cu 膜, 所用 Cu 靶纯度 99.9%, $\Phi 75mm \times 5mm$, 此时真空室的气压为 0.1Pa, 溅射功率为 200W。对所得的 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统样品在真空($2 \times 10^{-3} Pa$) 及 H_2/N_2 (体积比为 1:9) 的混合

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60036010)

2003-11-01 收到, 2004-01-13 定稿

©2004 中国电子学会

气氛中 800℃退火 1h。利用 D/max-2400 X 射线衍射(XRD)仪、ESCALAB MK2X 多功能电子能谱仪的 X 射线光电子能谱来测定 Zr-Si-N 薄膜的组成。然后针对 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统样品利用 D/max-2400 X 射线衍射仪测定 Cu 膜的晶体结构,用 D41-11B/ZM 型微控四探针测试仪测 Cu 膜的薄层电阻率,用 JSM -5800 扫描电子显微镜观察 Cu 膜的表面形貌及用 PHI-595/SAM 扫描俄歇微探针对 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统进行深度剖析。

3 结果分析与讨论

3.1 Zr-Si-N 扩散阻挡层

图 1 是沉积态 Zr-Si-N 膜的 XRD 图谱。从图中可以观察到只有 ZrN 峰出现,而没有其他如 Si-N, Zr-Si 晶体相对应的衍射峰。这表明此时 Si 是以非晶相存在。同时,由于施加了-200V 的衬底偏压,轰击 Zr-Si-N 膜表面的粒子能量增加,使沉积到 Zr-Si-N 膜表面的原子与分子具有更高的能量,促进沉积原子与分子的扩散,有助于 ZrN 晶体的生长。因而出现了 ZrN 峰锐化现象。

为进一步了解 Zr-Si-N 薄膜的化学组态,对 Zr-Si-N/Si 样品进行了 XPS 分析,结果如图 2 所示。从图谱中给出的 N 1s, Si2p 及 Zr3d 的结合能(分别为

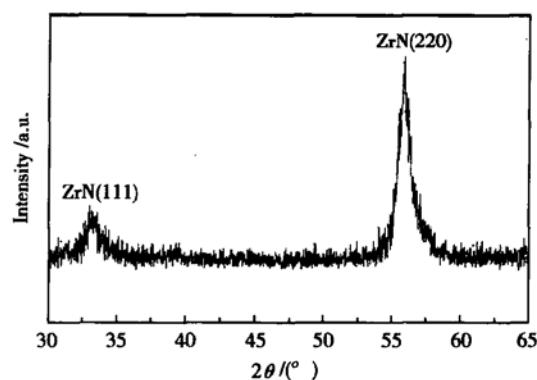


图 1 Zr-Si-N 膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum for Zr-Si-N film

396.62, 102.24 及 182.15eV)可判断出 Zr 是以 ZrN 的形式存在, Si 是以 Si_3N_4 或其他 Si-N 化合物形式存在(由于衍射强度较弱,在 XRD 图谱中没有观察到)。同时也可看出,溅射偏压的变化对 Zr 与 Si 的结合状态没有明显影响。由 XRD 与 XPS 的测试结果分析可以推断出 Zr-Si-N 膜是以 ZrN 晶体与非晶相 Si_3N_4 或其他 Si-N 化合物的复合结构形式存在,同时由图 3 所示的 Zr-Si-N 膜的 SEM 表面形貌可以看出,所制备的 Zr-Si-N 阻挡层薄膜比较均匀。上述分析结果表明这种结构有效地减小了 Cu 原子快速扩散通道,从而提高 Zr-Si-N 膜的阻挡性能。

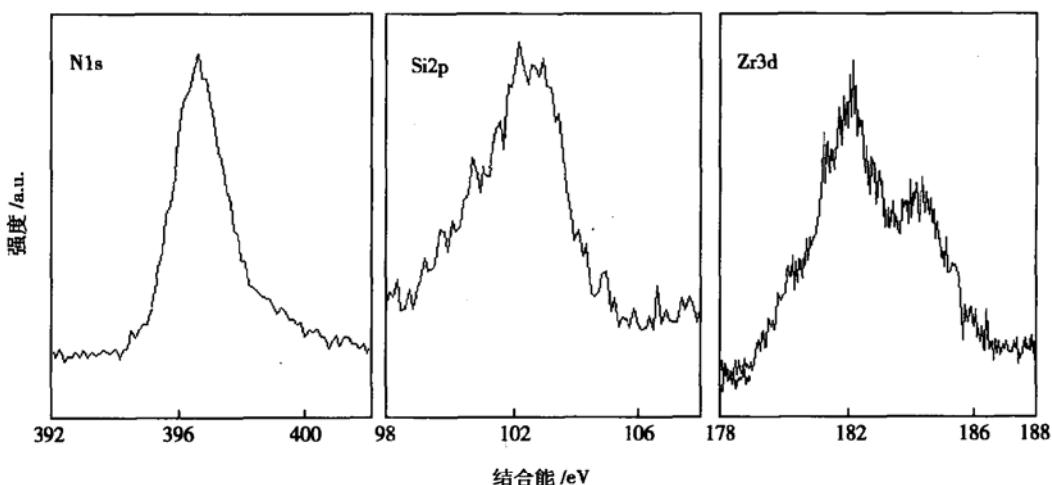


图 2 Zr-Si-N 膜 N 1s, Si2p 及 Zr3d 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of N 1s, Si2p, and Zr3d for Zr-Si-N film

3.2 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统

Cu/Zr-Si-N/Si 样品在退火前后的 X 射线衍射

图谱如图 4 所示。对于沉积态样品,Cu 膜具有较强的 Cu(111) 峰和很弱的 Cu(200) 峰,这表明此时 Cu 膜具有 Cu(111) 组织。经过退火后,Cu(111) 峰和

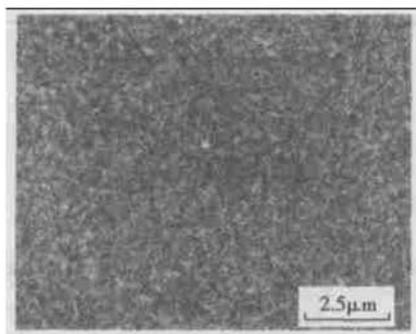


图 3 Zr-Si-N 膜的 SEM 表面形貌

Fig. 3 SEM micrograph of Zr-Si-N film

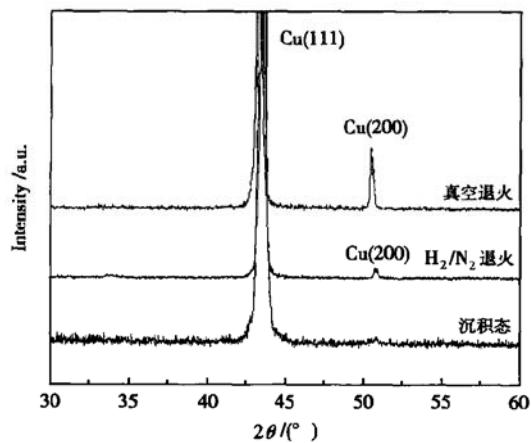


图 4 Cu/Zr-Si-N/Si 样品在退火前、后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra for Cu/Zr-Si-N/Si contact systems before and after annealing

Cu(200) 峰出现了锐化, 表明 Cu 膜晶粒长大, 但仍没有观察到 Cu-Si 及 Zr-Si 相化合物的衍射峰。此外, 样品的 Cu(111) 峰值强度均远大于 Cu(200) 峰值强度, 这也说明本实验条件有助于 Cu(111) 组织的形成。这种 Cu(111) 组织有助于提高 Cu 膜的抗电迁移能力^[11]。而且, 由于 Cu 膜的氧化较弱, 以至于对真空退火样品仍观察不到 Cu-O 相化合物出现。

图 5 所示为退火后样品的表面形貌。可以看出, 经过两种不同气氛退火后, Cu/Zr-Si-N/Si 样品 Cu 膜表面出现了一些孔洞, 且在 H₂/N₂ 气氛中退火样品的 Cu 膜表面孔洞要少于相应的真空退火样品。将上述两种样品经腐蚀处理(剥掉 Cu 膜和 Zr-Si-N 阻挡层), 得到 Si 表面的 SEM 表面形貌, 如图 5(c) (真空退火) 和(d) (N₂/H₂ 气氛退火) 所示。Si 表面不存在与 Cu 膜孔洞相应的腐蚀坑, 说明这些孔洞是

由于 Cu 膜与其下面的 Zr-Si-N 阻挡层的热膨胀系数不同, 在高温退火过程中 Cu 膜本身的热应力大于其屈服强度而产生。由于热应力 $\sigma \propto \Delta T$, 当金属化系统退火时, 首先由室温升至 800°C, 在此过程中 $\Delta T > 0$, 即 $\sigma < 0$, 表现为压应力; 在 800°C 维持 1h 后缓慢降温, 此时 $\Delta T < 0$, $\sigma > 0$, 产生拉应力^[12]。所以可初步判断出 Cu 膜表面孔洞是在降温过程中产生的。而在 H₂/N₂ 气氛中退火的 Cu 膜表面易产生压应力^[13], 因此, H₂/N₂ 退火气氛可减缓 Cu 膜孔洞的形成。

通常用 Cu 膜的薄层电阻变化来作为评价阻挡层对 Cu 扩散阻挡能力的手段之一。若没有阻挡层, 在 200°C 情况下, Cu 会迅速扩散进 Si 体内形成 Cu-Si 相化合物^[14], 并伴随着薄层电阻的激增。从测试结果中可以看出, 沉积态样品的平均薄层电阻为 0.028Ω/□。在真空中退火后, 样品的平均薄层电阻为 0.029Ω/□, 这是由于真空中的残留 O₂ 对 Cu 膜的氧化作用, 以及由于 Cu 膜的热应力而产生许多孔洞等原因。而在 H₂/N₂ 气氛中退火的样品, H₂/N₂ 气氛可以有效地抑制 Cu 膜的氧化, 则表现出较低的平均薄层电阻 0.016Ω/□。而且, 由于两种气氛下退火的样品均无 Cu-Si 相化合物存在, 使得 Cu 膜的薄层电阻值没有出现激增现象。

图 6(a) 所示为沉积态样品的 AES 原子浓度纵向分布, 各界面层次分明。经过 H₂/N₂ 气氛退火后(图 6(b)), 样品的原子浓度纵向分布与沉积态相似, 没有明显的界面相互扩散现象。这一结果表明, 在 H₂/N₂ 气氛中退火后, Zr-Si-N 膜仍保持较好的阻挡性能, 有效地阻止了 Cu 和/或 Si 之间通过 Zr-Si-N 相互扩散。当样品经过真空退火后(图 6(c)), Cu/Zr-Si-N 和 Zr-Si-N/Si 的界面发生了一定程度的扩散, 这种扩散并不能说明 Cu 与 Si 之间发生反应生成 Cu-Si 相化合物, 这可从样品的 XRD 图谱中分析得到。在本实验中并没有得到完全失效的 Cu/Zr-Si-N/Si 样品, 这一结果不仅说明 Zr-Si-N 具有较好的热稳定性, 同时也表明在真空中退火的样品将较 H₂/N₂ 气氛中退火的样品提前进入失效状态。在 AES 深度剖面中也给出 O 和 N 元素的分布。对于真空退火情况, 退火后样品的 O 元素明显增加, 而沉积态样品则没有明显的 O 信号, 说明 O 主要来自于真空退火气氛。由于真空退火气氛中残余 O₂ 的存在, 使 Zr-Si-N 阻挡层中 N 元素的含量减少, 相

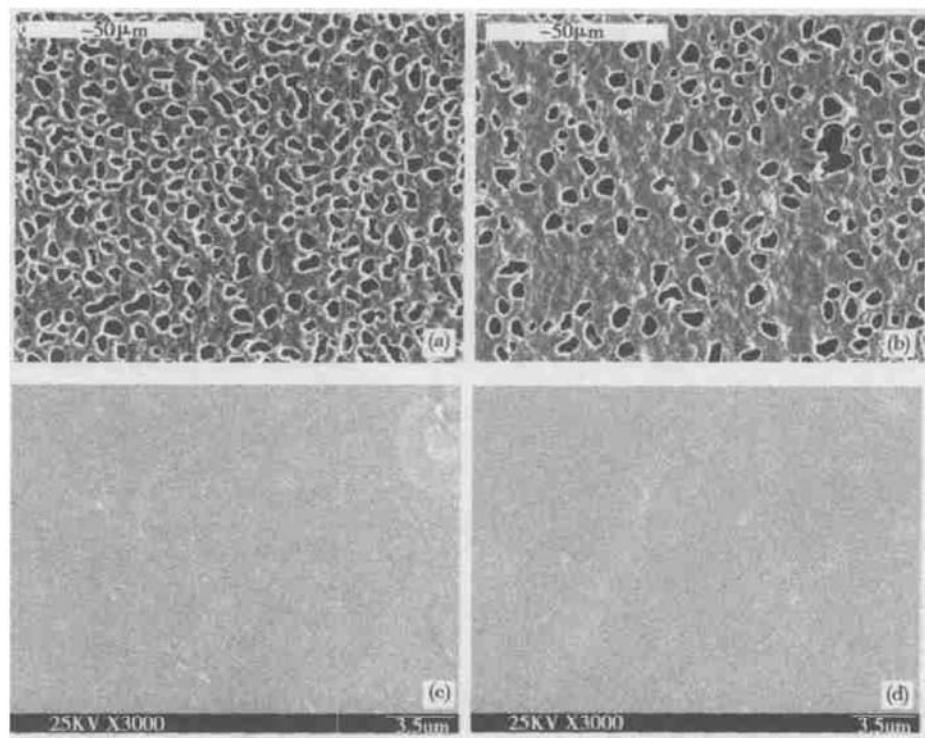


图 5 Cu/Zr-Si-N/Si 样品的 SEM 表面形貌 (a) 真空退火; (b) N_2/H_2 气氛退火; (c) 真空退火后腐蚀处理; (d) N_2/H_2 气氛退火后腐蚀处理

Fig. 5 SEM micrographs of Cu/Zr-Si-N/Si contact systems (a) Annealed in vacuum; (b) Annealed in N_2/H_2 ; (c) Annealed in vacuum followed by corrosion treatment; (d) Annealed in N_2/H_2 followed by corrosion treatment

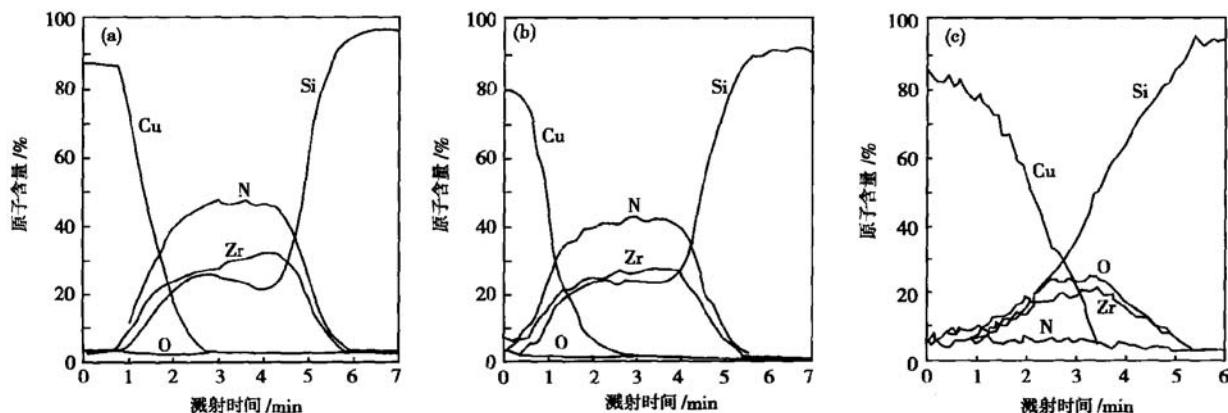


图 6 Cu/ZrSiN/Si 样品 AES 的原子浓度纵向分布 (a) 沉积态; (b) 真空退火; (c) H_2/N_2 混合气氛退火

Fig. 6 AES depth profiles of Cu/ZrSiN/Si specimens (a) As-deposited; (b) Annealed in N_2/H_2 ; (c) Annealed in vacuum

应地影响了 Zr-N 晶体及非晶相 Si_3N_4 或其他 Si-N 化合物的存在, 改变了阻挡层的组成结构, 结果使其阻挡性能变差。因此, 在退火气氛中应尽量避免 O_2 的存在, 如提高真空中度及采用 H_2/N_2 等其他退火气氛。

4 结论

研究了 Zr-Si-N 扩散阻挡层的组成以及退火气氛对 Cu/Zr-Si-N/Si 金属化系统结构的影响。结果表明: Zr-Si-N 阻挡层是以 ZrN 晶体与非晶相 Si_3N_4 或其他 Si-N 化合物的复合结构形式存在; Cu/Zr-

$\text{Si}_\text{N}/\text{Si}$ 样品经过 800°C 1h 的不同气氛退火后, 没有形成 $\text{Cu}-\text{Si}$ 及 $\text{Zr}-\text{Si}$ 相化合物, 即没有发生阻挡层的失效。 $\text{H}_2/\text{N}_2(1:9)$ 气氛可改善 $\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}$ 的阻挡性能及 $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ 界面状态; $\text{H}_2/\text{N}_2(1:9)$ 气氛可以改变 Cu 膜的应力状态, 有助于减缓退火后 Cu 膜表面孔洞的形成。在 $\text{H}_2/\text{N}_2(1:9)$ 气氛中退火样品的 Cu 膜电阻率低于相应的真空退火后样品 Cu 膜电阻率, 真空中残余 O_2 对 Cu 膜的氧化是增加其电阻率的主要原因。

参考文献

- [1] Chuang J C, Chen M C. Formation of Cr-O and Cr-N-O films serving as Cu oxidation resistant layers and their N_2 pre-sintering effect. *Thin Solid Films*, 1998, 335: 146
- [2] Yang W L, Wu W F, Liu D G, et al. Barrier capability of TaN_x films deposited by different nitrogen flow rate against Cu diffusion in $\text{Cu}/\text{TaN}_x/n^+$ -p junction diodes. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 149
- [3] Latt K M, Lee Y K, Li S, et al. The impact of layer thickness of IMP-deposited tantalum nitride films on integrity of $\text{Cu}/\text{TaN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ multilayer structure. *Mater Sci Eng B*, 2001, 84: 217
- [4] Cros A, Aboelfotoh M O, Tu K N. Formation oxidation, electronic, and electrical properties of copper silicides. *J Appl Phys*, 1990, 67: 3328
- [5] Chang C A. Formation of copper silicides from $\text{Cu}(100)/\text{Si}(100)$ and $\text{Cu}(111)/\text{Si}(111)$ structures. *J Appl Phys*, 1990, 67: 566
- [6] Hung L S, Saris F W, Wang S Q, et al. Interactions of amorphous alloys with Si substrates and Al overlayers. *J Appl Phys*, 1986, 59: 2416
- [7] Lee Y K, Latt K M, Jaehyung K, et al. Study of diffusion barrier properties of ionized metal plasma (IMP) deposited TaN between Cu and SiO_2 . *Mater Sci Semicond Process*, 2000, 3: 179
- [8] Reid J S, Sun X, Kolawa E, et al. Ti-Si-N diffusion barriers between silicon and copper. *IEEE Electron Device Lett*, 1994, 15: 298
- [9] Blanquet E, Dutron A M, Ghetta V, et al. Evaluation of LPCVD Me-Si-N (Me= Ta, Ti, W, Re) diffusion barriers for Cu metallizations. *Microelectron Eng*, 1997, 37/38: 189
- [10] Lu Hua, Qu Xiping, Wang Guangwei, et al. Ultra-thin W-Si-N as diffusion barrier layer between Cu and Si. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(6): 612 (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): 612]
- [11] Abe K, Harada Y, Onoda H. Study of crystal orientation in Cu film on TiN layered structures. *J Vac Sci Technol B*, 1999, 17: 1464
- [12] Ohring M. *The materials science of thin films*. Boston: Academic Press, 1992
- [13] Apblett C, Ficalora P J. Stress generation in thin Cu-Ti films in vacuum and hydrogen. *J Appl Phys*, 1991, 69(8): 4431
- [14] Donaton R A, Coenegrachts B, Maenhoudt M, et al. Integration of Cu and low-k dielectrics: effect of hard mask and dry etch on electrical performance of damascene structures. *Microelectron Eng*, 2001, 55: 277

Preparation and Effect of Annealing Ambient on Thermal Stability of $\text{Cu}/\text{ZrSiN}/\text{Si}$ Structure*

Wang Ying¹, Zhu Changchun¹, Song Zhongxiao² and Liu Junhua¹

(1 School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: $\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}$ diffusion barrier and $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ contact systems were deposited by magnetron sputtering technique. The $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ structures were annealed in vacuum and H_2/N_2 ambient at 800°C for 1h, respectively. The $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ structures were characterized using X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), four-point probe sheet resistance measurements(R_s), and Auger electron spectroscopy(AES), respectively. The analysis of $\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}$ diffusion barrier indicates that the existing states of Si and Zr in the films are Si_3N_4 -like phase and ZrN phase. It is evident that the residual oxygen in vacuum annealing ambient can increase the sheet resistances of $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ contact structures. The thermal stabilities of $\text{Cu}/\text{Zr}-\text{Si}-\text{N}/\text{Si}$ structures are maintained when annealed in both ambient at 800°C . Compared with vacuum annealing, the H_2/N_2 ambient annealing can improve the properties of the structures such as the sheet resistances of Cu films and the interface conditions.

Key words: diffusion barrier; metallisation; annealing

PACC: 7360D; 7340; 6630N

Article ID: 0253-4177(2004)12-1634-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60036010)

Received 1 November 2003, revised manuscript received 13 January 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics