

反应溅射 TiW_yN_x 薄膜扩散势垒特性研究

张国炳 武国英 徐 立 郝一龙 隋小平

北京大学微电子学研究所, 北京 100871

A. P. Clarke and P. J. Clarke

Sputtered Films Incorporated, USA

M. D. Strathman, T. Gates and S. Baumann

Charles Evans & Associates, USA

(1992 年 3 月 17 日收到; 1992 年 7 月 1 日修改定稿)

本文利用 XRD、RBS、AES、SEM 和电学测量技术系统地研究了反应溅射制备的 TiW_yN_x 薄膜的组份、结构和扩散势垒特性, 实验结果表明, 膜的组份、结构和特性受溅射时 N_2 流量影响和溅射功率的影响, 这种 TiW_yN_x 膜经 550°C 30 分钟退火后, 仍能有效防止 Al-Si 扩散, 从而改善了 Al/ TiW_yN_x /CoSi₂/Si 浅结接触的热稳定性。

PACC: 6848, 8115C, 8140C

一、引言

对于先进的 VLSI、ULSI MOS 器件的栅长已缩小到微米和亚微米, 按等比例缩小原则, MOS 器件的源、漏区 PN 结的深度亦必须相应缩小 ($< 0.2\mu m$)。如继续延用 Al/Si 接触结构, 由于 Al-Si 互扩散造成源漏区浅 PN 结穿通和漏电流增大, 将严重影响器件的成品率和可靠性。为了解决这个问题, 最初采用 Al-Si(1%) 合金代替纯 Al, 但 Si 在 Al(Si)/Si 界面产生沉积可使接触电阻变大, 即使采用先进的硅化物 (CoSi₂ 或 TiSi₂) / 硅接触结构, 在较高温度下 ($> 500^\circ C$) Al 也会穿过硅化物与硅反应。改进的方法是在 Al 和 Si 之间附加一层防止 Al-Si 扩散的阻挡层——扩散势垒。作为扩散势垒材料应满足下列要求: 有良好导电性; 对 Si 和 SiO₂ 粘附性能好; 与 Si 有低的欧姆接触电阻和应力小; 稳定的物理化学特性, 不易与 Al、硅化物反应等。现在一般常用的扩散势垒材料有 W^[1]、TiN^[2]、TiW^[3] 等, 其中以 TiN、TiW 特性较好, 但 TiN 有时受工艺条件影响应力较大^[3], TiW 容易与 Al 反应影响了扩散势垒作用^[4]。为改善 TiW 的扩散势垒作用, 本文报道用反应溅射方法制备 TiW_yN_x 膜的工艺及特性, 用 X 射线衍射(XRD)、卢瑟夫背散射(RBS)、俄歇电子能谱(AES)、扫描电子显微镜(SEM)、四探针和 PN 结反向漏电流测量等技术系统分析了工艺条件 (N_2 流量和溅射功率) 对 TiW_yN_x 膜的组份、结构和特性的影响, 特别是研究了 TiW_yN_x 膜作为 Al-Si 扩散势垒层的特性, 并应用于 Al/ TiW_yN_x /CoSi₂/Si 浅结接触系统中, 研究了该结构的热稳定性。

二、实 验

1. TiW_xN_x 薄膜制备

使用 system 34 Series III 型单片 S-枪磁控溅射台(SFI, USA)用 Ti-W 镶嵌靶(Tile Target)在 Ar-N₂ 混合气氛中进行反应溅射, 具体工艺条件如下:

本底真空: 6.65×10^{-5} Pa
 溅射功率(DC): 1—3kW
 工作压力: 0.14—0.16Pa
 氩气流量: 2.5sccm(固定)
 氮气流量: 0—5.0sccm(变化)

采用 4 英寸 Si, SiO₂/Si 衬底, 溅射 TiW_xN_x 膜厚为 800—1800 Å, 厚度均匀性优于 5%, 衬底保持在室温, 溅射时间为 10—20 分钟。

为了研究 TiW_xN_x 膜扩散势垒特性, 溅射制备了 Al/TiW/Si, Al/TiW_xN_x/Si 结构, TiW, TiW_xN_x 厚度为 800—1000 Å, Al 厚度为 2000 Å.

2. Al/TiW_xN_x/CoSi₂/Si 浅结热稳定性试验

为进一步研究 TiW_xN_x 的扩散势垒作用, 并同 TiW 和 TiN 的势垒作用进行比较, 我们制备了以下几种浅结接触结构: Al/TiW/CoSi₂/n⁺Si, Al/TiW_xN_x/CoSi₂/n⁺Si, Al/TiN/CoSi₂/n⁺Si. CoSi₂/n⁺p 浅结采用自对准技术形成, 即常规工艺完成结区光刻和刻蚀, 在结区硅表面形成 CoSi₂, 向硅化钴注入 As, 然后退火推进形成浅 n⁺p 结,(结深小于 0.15 μm)然后在其上连续溅射淀积 TiW, Al 和用反应溅射淀积 TiW_xN_x 或 TiN 和 Al, Al 厚 200nm, TiW, TiW_xN_x, TiN 厚 80—100nm. 溅射是在 Research Turbosystems S-枪溅射系统(Sputtered Films Inc. USA), TiW 膜溅射条件: 本底压力: 2.08×10^{-4} Pa, 工作压力: 1.7Pa, 氩气流量: 20.0sccm, 功率为 200W, 溅射时间 7 分钟, TiW_xN_x 膜溅射条件: 氩气流量: 18.5sccm, 氮气流量: 1.5sccm, 功率 200W, 溅射时间 7 分钟。

将不同的接触系统在 450℃、500℃、550℃进行热退火 30 分钟(N₂-H₂ 中)之后, 进行各种测量分析, 研究其扩散势垒特性及热稳定性。

3. 测量分析方法

用四探针测量 TiW_xN_x 膜的薄层电阻; 用台阶测厚仪测量膜厚度; 用 RBS(能量为 2.275MeV He⁺⁺ 离子, 正常检测角为 160°, 掠角为 120°, Charles Evans & Associates USA)和 AES 分析 TiW_xN_x 膜的组份和不同退火处理对扩散势垒特性的影响; 用 X 射线衍射仪测量 TiW_xN_x 膜的相结构; 用 SEM 观测热退火处理对膜结构形貌的影响; 通过 PN 结漏电流测试(HP4145B 半导体参数分析仪), 检验扩散势垒的效果。

三、实验结果和讨论

1. TiW_xN_x 膜的组份和结构特性

通过用 RBS 测量和计算机模拟得到 TiW_xN_x 膜的组份列于表 1, TiW_xN_x 膜的 RBS

谱如图 1 所示。表中结果表明, TiW_xN_x 膜中 Ti、W、N 含量受溅射时氮气流量的影响, 膜中的氮含量随氮流量增加而增加, 而 W、Ti 含量则有所降低, 当氮流量为 5sccm 时膜中氮原子浓度达 41%。

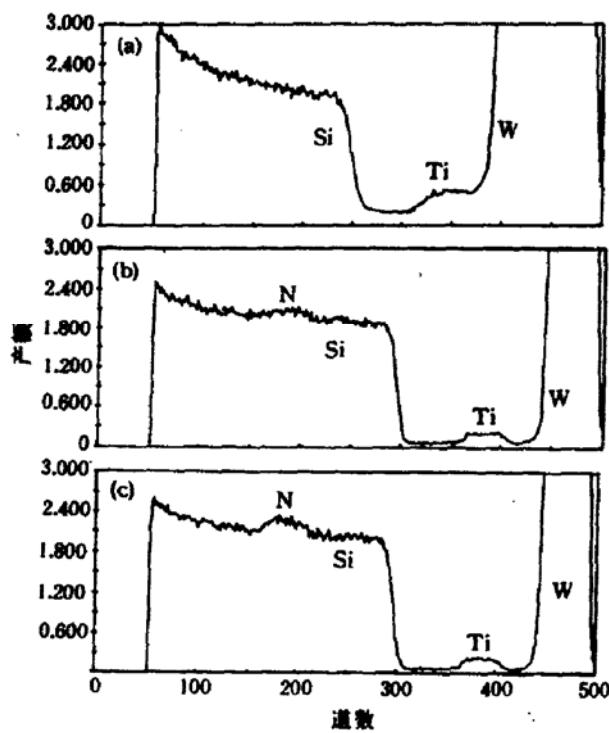


图 1 反应溅射 TiW_xN_x 膜 RBS 谱

- (a) 氮气流量 $F_{\text{N}_2} = 0$ sccm
- (b) 氮气流量 $F_{\text{N}_2} = 3.0$ sccm
- (c) 氮气流量 $F_{\text{N}_2} = 5.0$ sccm

为研究薄膜的相结构, 对不同条件沉积的 TiW_xN_x 膜进行了 X 射线衍射测量, 具体结果如图 2 所示。

结果表明, 当 N_2 流量为零时, 溅射膜结构为 $\text{W}(110)$ 和 Ti 混合的多晶体—— TiW 。在 N_2 流量较小时图 2(b) 溅射膜为 Ti-W-N 混合的微晶结构, 随着 N_2 流量增加, 相继出现了 $\text{W}_2\text{N}(200)$ 和 $\text{W}_2\text{N}(111)$ 多晶相(图 2(c,d)), 说明 TiW_xN_x 膜主要由钨的氮化物($\text{W}_2\text{N}(200)$ 、 $\text{W}_2\text{N}(111)$)组成的多晶结构。

图 3 给出不同氮流量下溅射的 TiW_xN_x 膜的电阻率测量结果。当氮气流量 $F_{\text{N}_2} = 0$, 溅射功率为 1kW 时, TiW 膜电阻率 $\rho = 40 \mu\Omega\text{cm}$, 随氮流量增加, 电阻率增大, 在 $F_{\text{N}_2} = 5\text{sccm}$ 时

表 1 RBS 分析 TiW_xN_x 膜组份

样品 编号	工艺条件*	原子浓度(%)		
		W	Ti	N
0#	氩气流量 $F_{\text{Ar}} = 2.5\text{sccm}$ 氮气流量 $F_{\text{N}_2} = 0$	78	10	测量误差 差之内
4#	$F_{\text{Ar}} = 2.5\text{sccm}$ $F_{\text{N}_2} = 3.0\text{sccm}$	70	4	26
6#	$F_{\text{Ar}} = 2.5\text{sccm}$ $F_{\text{N}_2} = 5.0\text{sccm}$	55	4	41

* 溅射功率为 1kW.

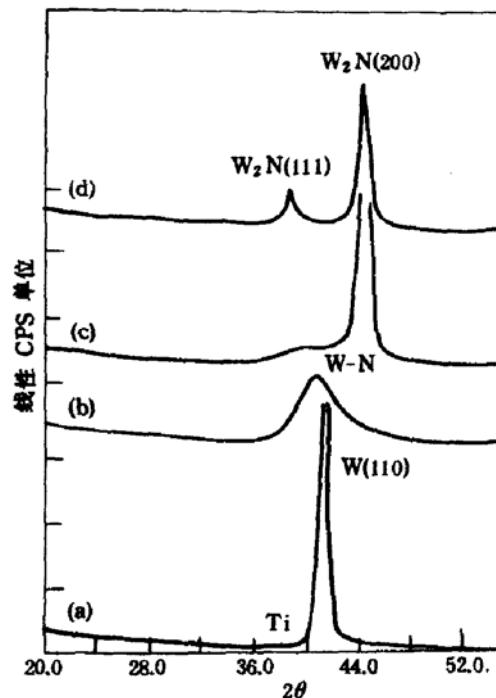


图 2 不同氮气流量下溅射 TiW_xN_x 膜的 X 射线衍射谱

- (a) $F_{\text{N}_2} = 0$ sccm
- (b) $F_{\text{N}_2} = 2.0$ sccm
- (c) $F_{\text{N}_2} = 3.0$ sccm
- (d) $F_{\text{N}_2} = 4.0$ sccm

TiW_xN_x 膜电阻率 $\rho = 384 \mu\Omega\text{cm}$, 当溅射功率由 1kW 增加至 3kW 时, 同样的氮气流量下膜的电阻率变小。电阻率在 4 英寸硅片上均匀性为 $\pm 5\%$ 。

2. TiW_xN_x 膜扩散势垒特性

对 $Al(2000 \text{ \AA})/TiW(800 \text{ \AA})/Si$ 和 $Al(2000 \text{ \AA})/TiW_xN_x(800 \text{ \AA})/Si$ 结构在 450°C 、 500°C 、 550°C N_2 氮气下退火 30 分钟, 用 AES 检测退火前后 Al 、 W 、 Ti 和 Si 各元素深度分布情况, 其结果如图 4 所示。

从图可看出, 对于 $F_{N_2} = 5.0 \text{ sccm}$ 溅射

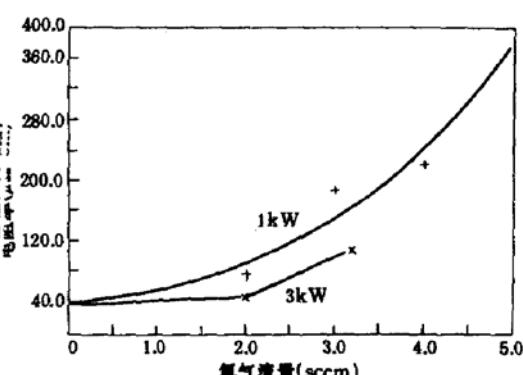


图 3 TiW_xN_x 膜电阻率与氮流量
和溅射功率的关系

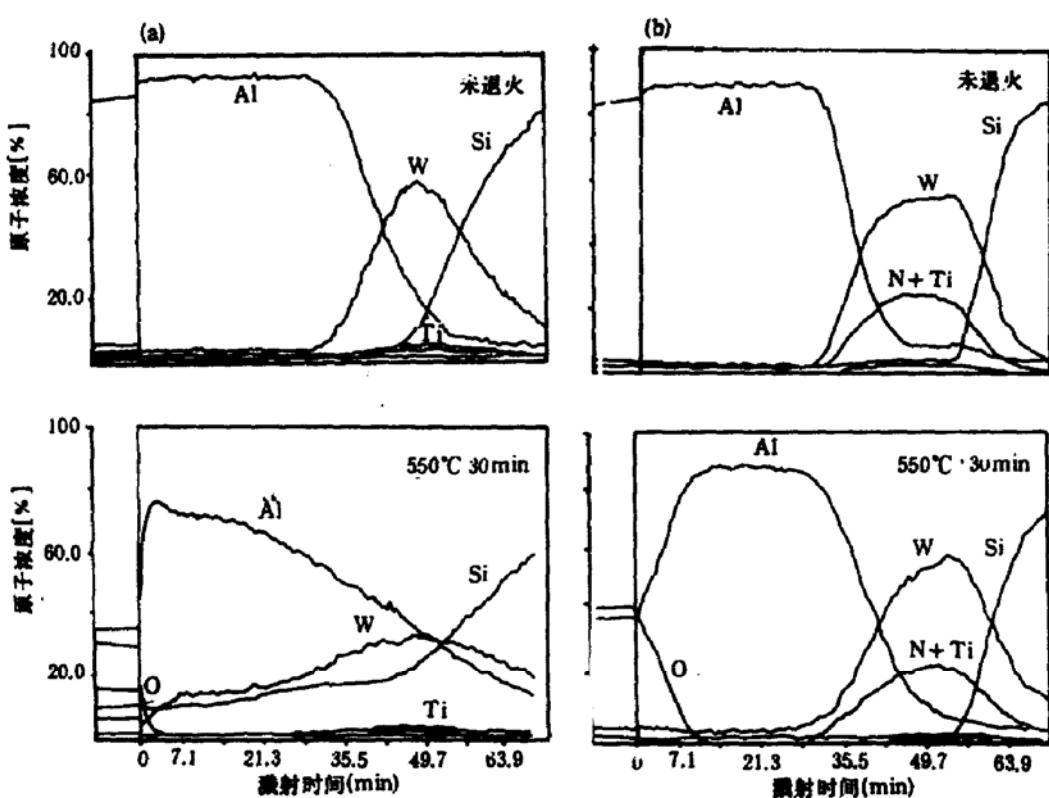


图 4 $Al/TiW/Si$ 和 $Al/TiW_xN_x/Si$ 结构退火前后 AES 深度分布

(a) $F_{N_2} = 0.0 \text{ sccm}$ (b) $F_{N_2} = 5.0 \text{ sccm}$

$Ti_4W_{55}N_{41}$ 膜经 550°C 退火后, Al 、 W 、 Ti 和 Si 各元素深度分布与未退火时相同, 说明有良好的扩散势垒特性, 而在 $F_{N_2} = 0$ 下溅射的 TiW 膜经 550°C 、30 分钟退火后, Al 、 W 、 Ti 和 Si 互扩散严重, Al 已穿透到 Si 中, 与 RBS 测量结果一致。

为了进一步研究扩散势垒作用和失效机理, 我们用 SEM 观察了 $Al/TiW/Si$ 和 $Al/TiW_xN_x/Si$ 结构退火前后膜表面形貌如图 5(见图版 I)所示。

对 $Al/TiW/Si$ 膜 500°C 退火后表面出现小颗粒, 说明 Al - W - Ti 开始反应, 550°C 退火后整个表面粗糙不平, 说明 Al - W - Ti 反应严重而生成新的中间化合物, 对于 $Al/TiW_xN_x/Si$ 膜经 550°C 退火后只有局部区域出现小颗粒。我们用 X 射线衍射分析了退火前后膜的相结构, 如图 6 所示。

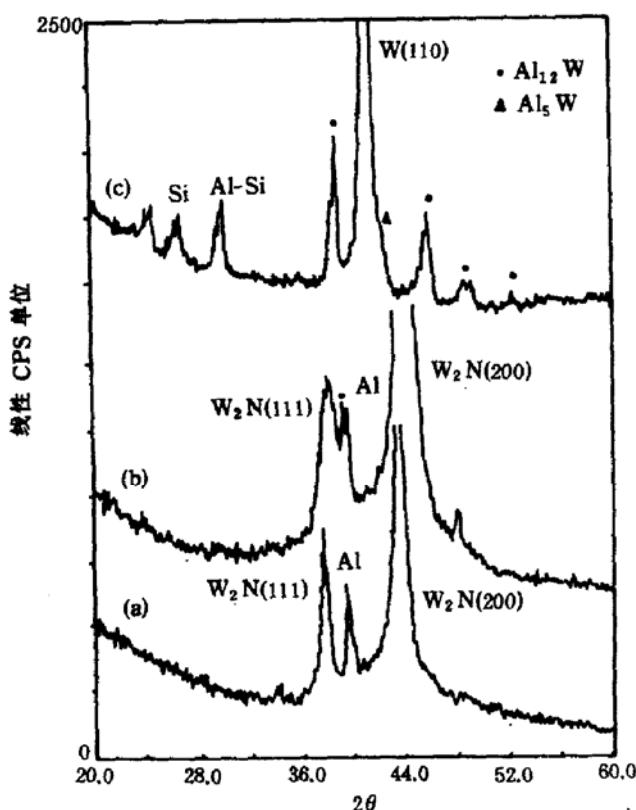


图 6 Al/TiW/Si, Al/TiW_xN_x/Si 结构
退火前后 X 射线衍射谱

(a) $F_{N_2} = 5.0 \text{ sccm}$ 未退火
(b) $F_{N_2} = 5.0 \text{ sccm}, 550^\circ\text{C}, 30\text{min}$ 退火后
(c) $F_{N_2} = 0.0 \text{ sccm}, 550^\circ\text{C}, 30\text{min}$ 退火后

在 $F_{N_2} = 0$ 时溅射的 Al/TiW/Si 结构, 在退火 500°C 后 XRD 图中出现新的 Al_{12}W 相, 说明 Al-W 反应开始形成新的化合物, 在 550°C 退火 XRD 图中 Al 峰消失, 除 Al_{12}W 峰外又出现 Al_5W 和 Al-Si 峰, 说明 Al 已和 W 反应形成新的化合物 Al_{12}W 和 Al_5W ^[4]. 由于扩散势垒作用失效, 使 Al-Si 扩散形成了 Al-Si 合金相. 因为 Ti 含量较少受检测灵敏度限制, 没有发现 Al_3Ti 相, 但从 RBS 测量可看出在 550°C 退火后 Ti 亦外扩散到 Al 中.

对于 $F_{N_2} = 5.0 \text{ sccm}$ 溅射的 Al/TiW_yN_x/Si 结构, 经 550°C 退火后的 X 射线衍射谱基本与未退火时相同, 即存在 Al、W₂N(111)、W₂N(200), 只有很少部分 Al-W 反应形成 Al_{12}W , 说明 TiW_yN_x 中 W₂N 相是稳定的化合物, 它不容易与 Al 反应, 从而阻挡了 Al-Si 互扩散, 改善了扩散势垒特性.

用 PN 结漏电流测量来检查扩散势垒特性是比较灵敏的. 因为, 一方面扩散势垒失效造成 Al-Si 扩散, 使 PN 结穿通; 另一方面 Al 原子可通过扩散势垒材料晶界扩散到 PN 结的耗尽区使漏电流增加^[5].

将 Al/TiW/CoSi₂/n⁺Si 和 Al/TiW_yN_x/CoSi₂/n⁺Si, Al/TiN/CoSi₂/n⁺Si 硅化物浅结接触系统分别经 500°C 、 550°C , 30 分钟退火后, 测量 PN 结反向漏电流, 其结果如表 2 所列. (结面积 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 结深为 $0.15 \mu\text{m}$).

表 2 不同接触系统热稳定性比较

退火温度(°C)	漏电流 >10 ⁻⁹ A(%)		
	Al/TiW/CoSi ₂ /n ⁺ Si	Al/TiW _y N _x /CoSi ₂ /n ⁺ Si	Al/TiN/CoSi ₂ /n ⁺ Si
500 30min	20	0	10
550 30min	100	0	90

测量结果表明, TiW_yN_x 扩散势垒作用比 TiW 和 TiN 膜有明显改善, 使 Al/CoSi₂/n⁺Si 浅结接触的热稳定性提高.

通过上面 PN 结反向漏电流测量也证明了 TiW_yN_x 膜是一种较好的扩散势垒材料. 当然 TiW_yN_x 的电阻率较高, 并随氮含量增加而增大, 因此应适当选择反应溅射条件, 控制合理的含氮量, 即能达到改善阻挡层作用的目的, 而不致明显增加系统的电阻.

四、结 论

反应溅射制备 TiW_xN_x 膜组份和特性受溅射工艺条件(F_{N_2} , 功率等)的影响, 我们通过实验研究了工艺条件和 TiW_xN_x 膜特性之间的关系。当氮流量增加, 使 TiW_xN_x 中 N 含量增加, 在膜中形成 W_xN 多晶结构, 它具有稳定的化学特性, 直到 550°C 未发现与 Al 有明显反应, 从而改进了扩散势垒特性。 TiW_xN_x 扩散势垒明显地改善了 Al/CoSi₂/n⁺Si 浅结接触的热稳定性。Al/TiW_xN_x/Si 和 Al/TiW_xN_x/CoSi₂/Si 接触系统最高稳定温度可达到 550°C。而 Al/TiW/Si、Al/TiN/CoSi₂/Si 接触系统最高稳定温度为 500°C。

参 考 文 献

- [1] P. B. Ghat, *Thin Solid Films*, **93**, 359(1982).
- [2] C. Y. Ting et al., *Thin Solid Films*, **80**, 327(1982).
- [3] H. P. Kattus et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(6), 2246 1958).
- [4] Peng-Heng Chang et al., *J. Appl. Phys.*, **62**(6), 2485(1987).
- [5] S. A. Eshrahi et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1), 69(1991).

Characterization of Reactively Sputtered TiW_xN_x Diffusion Barriers

Zhang Guobing, Wu Guoying, Xu Li, Hao Yilong and Sui Xiaoping

Institute of Microelectronics, Peking University Beijing 100871

A. P. Clarke and P. J. Clarke

Sputtered Films Incorporated, USA

M. D. Strathman, T. Gates and S. Baumann

Charles Evans & Associates, USA

(Received 17 March 1992; revised manuscript received 1 July 1992)

Abstract

The composition structure and barrier properties of reactively sputtered TiW_xN_x thin films were investigated by XRD, RBS, AES, SEM, four-point probe and leakage test techniques. The results show that the composition and properties of TiW_xN_x films were controlled by changing the N_2 content in Ar-N₂ mixed ambient gas and power during film depositing. TiW_xN_x films can effectively prevent interdiffusion between Al and Si at an annealing temperature of 550°C for 30 min. The thermal stability of Al/TiW_xN_x/CoSi₂/Si silicide shallow junction systems is improved.

PACC: 6848, 8115C, 8140C