

# 超薄 W-Si-N 作为铜与硅之间的扩散阻挡层

陆 华 屈新萍 王光伟 茹国平 李炳宗

(复旦大学微电子学系, 上海 200433)

**摘要:** 研究了 W-Si-N 三元化合物对铜的扩散阻挡特性. 在 Si (100) 衬底上用离子束溅射方法淀积 W-Si-N, Cu/W-Si-N 薄膜, 样品经过高纯氮气保护下的快速热退火, 用俄歇电子能谱原子深度分布与 X 射线衍射以及电流-电压特性测试等方法研究了 W-Si-N 薄层的热稳定性与对铜的阻挡特性. 实验分析表明 W-Si-N 三元化合物具有较佳的热稳定性, 在 800°C 仍保持非晶态, 当 W-Si-N 薄层的厚度仅为 6nm 时, 仍能有效地阻挡铜扩散.

**关键词:** W-Si-N; 扩散阻挡层; 热稳定性; 铜互连

**PACC:** 6630; 6848; 8115C

**中图分类号:** TN 304.54

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)06-0612-05

## 1 引言

铜互连工艺研究中的一个热门课题在于寻找合适的抑制铜扩散的阻挡层. Ti, Ta, W 等难熔金属由于具有高熔点、良好的附着特性及高导电性而成为扩散阻挡层研究中最早采用的材料<sup>[1-5]</sup>. 人们发现, 在难熔金属层中引入氮可通过“填充”晶粒间界中的快速扩散通道而限制扩散<sup>[6]</sup>, 从而改善其阻挡特性, 因此人们对于难熔金属的氮化物也进行了大量的研究<sup>[1-5]</sup>. 由于传统的铝互连系统中采用 TiN 作为扩散阻挡层, 人们对 TiN 的铜扩散阻挡特性进行了大量的研究, 但实验结果表明效果不甚理想, 而对 TaN, WN 的研究显示它们的扩散阻挡特性较 TiN 有所提高. 另外, 氮在 SiO<sub>2</sub> 中也有类似于在金属氮化物中填充铜扩散途径的特性, 于是有人尝试在 SiO<sub>2</sub> 中注入氮来制备阻挡层并获得理想效果<sup>[7]</sup>. 人们还发现在溅射膜中加入 Si 可显著地提高其热稳定性<sup>[8]</sup>, 于是尝试在难熔金属的氮化物膜中加入硅以显著提高其扩散阻挡特性. 因此诸如 Ta-Si-N, W-Si-N 等三元化合物近来成为较为热门的研究对象. 文献[9]中指出, 厚度为 100nm 的 Ta-Si-N 膜的失效温度可超过 900°C, 表现出极佳的阻挡特性.

Reid 等人<sup>[10]</sup>报道 W-Si-N 同样具有良好的热稳定性, 溅射淀积的 W-Si-N 的晶化温度为 850°C 左右.

由于扩散阻挡层的加入增大了整个互连体系的电阻, 因此要求阻挡层越薄越好. 另外, 2001 年度国际半导体发展路线(ITRS)预言自 2004 年起 ULSI 互连系统中的扩散阻挡层厚度将低于 10nm. 本文研究了超薄的 W-Si-N 三元化合物的扩散阻挡特性, 通过实验分析证明它在较大的温度范围内能保持非晶状态而有效地阻挡铜的扩散.

## 2 实验

实验采用电阻率为 5~8Ω·cm 的 n 型(100)硅片作为衬底, 用标准 RCA 清洗方法处理, 其中部分硅片上用干氧生长厚度为 100nm 的氧化层. 将衬底硅片置于 Oxford 溅射系统中, 该系统采用 Kaufman 离子源, 其典型工作气压为  $5.5 \times 10^{-3}$  Pa, 离子束能量为 1000eV, 束流为 60~75mA. 淀积 W-Si-N 采用反应离子束溅射, 靶材采用高纯钨靶, 表面用导电胶粘上少量高纯硅片. 溅射时以 Ar:N<sub>2</sub>=2:1 的比例通入氩气和氮气, 淀积膜厚为 6~200nm. 在不打破真空的条件下接着淀积厚度为 100nm 的铜膜, 溅射铜采用的靶材为纯度超过 99.99% 的铜靶.

陆 华 1977 年出生, 硕士研究生, 主要从事互连薄膜接触研究.

屈新萍 1972 年出生, 博士, 副教授, 主要从事微电子薄膜研究.

2002-07-28 收到, 2002-10-21

淀积后样品置于国产 KST-2 型卤钨灯快速热退火(rapid thermal annealing)系统中,在高纯氮气保护下,进行不同温度下的快速热退火处理,退火时间固定为 1min. 薄膜厚度的测定是通过剥离(lift-off)工艺制备出台阶后由精密台阶测厚仪加以表征;样品的薄层电阻由四探针电阻仪测得;样品中的组分、原子扩散情况及深度分布由俄歇电子深度分析(AES depth profile)完成,测试采用 PHI550 ES-CA/SAM 型设备,刻蚀电流为  $1\mu\text{A}$ ,氩离子束电流密度为  $70\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;薄膜的结晶状况以及物相形成由 X 射线衍射(XRD)测试获取,采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射进行测试;采用掩膜版制备  $\text{Cu}/\text{W-Si-N}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  点电极 MOS 样品,在衬底背面淀积约 5nm 的金属 Ti 膜作为欧姆接触, MOS 样品的电流-电压特性由 Keithley 2400 源表一体测试仪测得.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 W-Si-N 薄膜分析

图 1 显示了 W-Si-N(200nm)/Si 样品刚淀积后的 AES 原子深度分布.从图中可以看出,薄膜中 W, Si, N 的原子分布比较均匀,其中, W 的含量约为 47%, Si 的含量约为 41%, N 的含量约为 12%.通过

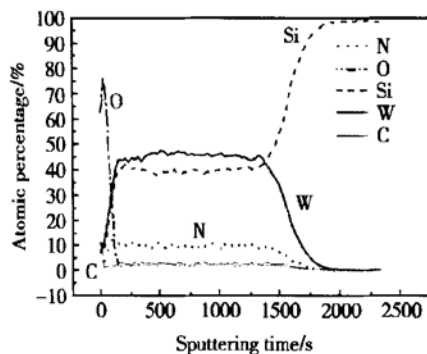


图 1 刚淀积 W-Si-N(200nm)/Si 样品的 AES 深度原子分布

Fig. 1 AES depth profile for as-deposited W-Si-N(200nm)/Si sample

对未退火以及经  $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  退火后的 W-Si-N(200nm)/Si 样品进行 X 射线衍射分析,我们发现样品直至  $800^\circ\text{C}$  仍保持非晶态.文献[10]指出 W-Si-N 膜直到  $850^\circ\text{C}$  退火后才开始结晶,本实验 XRD 谱

的结果与文献结论基本一致.图 2 显示了 W-Si-N(200nm)/Si 样品的薄层电阻随退火温度的变化关系.可以看出样品的薄层电阻在  $0\sim 800^\circ\text{C}$  的温度范围内基本保持不变,约为  $16.5\Omega/\square$ ;但经  $900^\circ\text{C}$  退火后,其薄层电阻突降至  $10.6\Omega/\square$ ,说明在  $800\sim 900^\circ\text{C}$  的温度范围内样品的薄膜结构发生了变化,这一结论与衍射分析结果基本吻合.

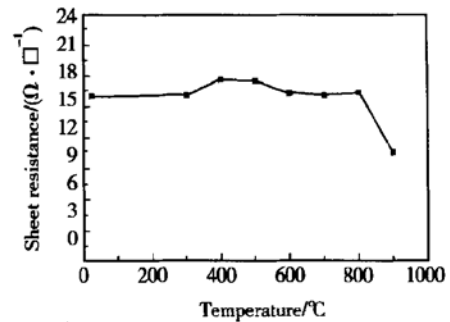


图 2 W-Si-N(200nm)/Si 样品在不同退火温度下的薄层电阻

Fig. 2 Sheet resistance for W-Si-N(200nm)/Si samples annealed at different temperatures

#### 3.2 Cu/W-Si-N/Si 结构特性

图 3 显示了  $\text{Cu}(100\text{nm})/\text{W-Si-N}(6\text{nm})/\text{Si}$  样品的薄层电阻随退火温度的变化关系.从图中可以看出,在室温~ $650^\circ\text{C}$  的温度范围内,样品的薄层电阻基本保持不变,而经  $700^\circ\text{C}$  退火后,样品薄层电阻骤然增加,经  $800^\circ\text{C}$  退火后,样品的薄层电阻又陡然下降.这表明经  $700^\circ\text{C}$  退火后,  $\text{Cu}-(\text{W-Si-N})-\text{Si}$  多层薄膜之间出现了强烈的互扩散和互反应,初步可以判定扩散阻挡层的失效温度在  $650\sim 700^\circ\text{C}$  之间,随后的分析将进一步证实这一结论.

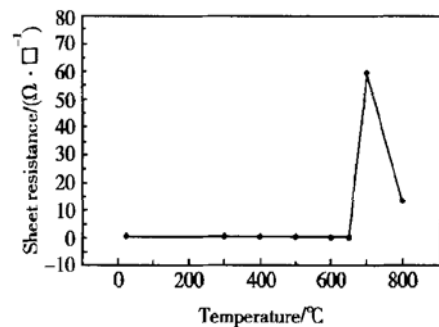


图 3  $\text{Cu}/\text{W-Si-N}/\text{Si}$  样品在不同退火温度下的薄层电阻  
Fig. 3 Sheet resistance of  $\text{Cu}/\text{W-Si-N}/\text{Si}$  samples annealed at different temperatures

图 4(a) ~ (c) 分别为 Cu(100nm)/W-Si-N(6nm)/Si 样品在刚淀积后(a) 以及经 650°C(b), 700°C(c) 退火后的原子深度分布 AES 谱图. 从图 4(a) 可以看出, 由于扩散阻挡层 W-Si-N(6nm) 比较薄以及系统分辨率所限, 因此从图中难以分辨出

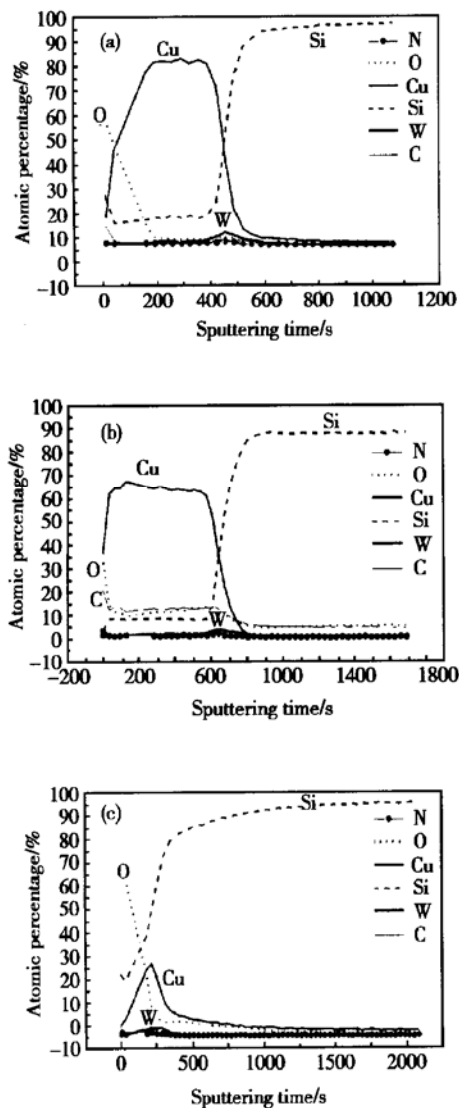


图 4 Cu/W-Si-N/Si 样品经不同温度退火后的 AES 原子深度分布 (a) 刚淀积; (b) 650°C 退火; (c) 700°C 退火

Fig. 4 AES depth profile of Cu/W-Si-N/Si samples annealed at different temperatures (a) as-deposited; (b) 650°C annealed; (c) 700°C annealed

显的 Cu/W-Si-N, W-Si-N/Si 界面, 但仍可观察到一薄 W-Si-N 层. 从图 4(b) 可以看出经过 650°C 退火后, W-Si-N 层两边的铜与硅基本上没有发生互扩散(铜层中较高的碳氧含量可能是衬底表面残余沾污所导致), 扩散阻挡层上面的铜总量基本保持不

变, 可以确定 W-Si-N 层有效地阻挡了铜的扩散. 而从图 4(c) 中可以看出, 在 700°C 退火后, 扩散阻挡中间层已被破坏, 其两边的铜和硅已发生了强烈的互扩散, 表面的铜绝大部分已消耗掉了, 表面硅的含量已高于 25%. 文献[6]中认为扩散阻挡层经过热处理后失效是由于非晶膜发生晶化从而提供了铜的快速扩散通道, 因此可以初步判断当 W-Si-N 层与铜接触后, 其晶化温度为 700°C 左右.

图 5 进一步用 XRD 谱研究了 Cu(100nm)/W-Si-N(6nm)/Si 样品淀积后以及经 400、500、650、700°C 退火后的物相变化. 从图中可以看出样品刚淀积后的谱中除了 Si(200) 衍射峰外只出现 Cu(111) 和 (200) 晶向的强衍射峰, 它们的衍射强度之比为  $I_{Cu(111)} : I_{Cu(200)} = 5.5 : 1$ . 当样品经过 400、500、650°C 退火后, 从图中可以看出没有新物相的衍射峰出现, 由于铜在较低温度下就可与硅反应生成硅化物, 因此本图说明直到 650°C 退火, 铜基本上也没有扩散过阻挡层到硅中. 另一方面, Cu(111) 与 Cu(200) 衍射峰的强度之比随着退火温度的升高逐步递增, 表现出一定的择优取向. 当样品经 700°C 退火后, Cu(111) 和 Cu(200) 衍射峰已消失, 而出现了强烈的  $Cu_3Si(320)$  和  $Cu_3Si(312)$  衍射峰<sup>[11, 12]</sup>, 以及  $Cu_4Si$  衍射峰<sup>[9]</sup>. 由此可见, 铜已扩散入硅中形成硅化物, 阻挡层已失效, 因此由 XRD 谱分析判断失效温度为 700°C, 这与对薄层电阻的分析以及对 AES 原子深度分布的分析结果一致.

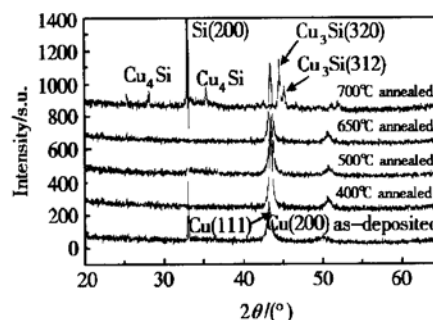


图 5 Cu/W-Si-N/Si 样品退火前以及 400、500、650、700°C 退火后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra for Cu/W-Si-N/Si samples as-deposited and annealed at 400, 500, 650, and 700°C, respectively

### 3.3 Cu/W-Si-N/SiO<sub>2</sub>/Si 电学特性

由于实际运用时, 铜互连体系直接与介质层接触, 因此我们制备了 Cu/W-Si-N/SiO<sub>2</sub>/Si MOS 电

容样品以考察其电学特性. 图 6(a)、(b) 显示了 Cu (100nm)/W-Si-N (6nm)/SiO<sub>2</sub> (100nm)/Si, Cu (100nm)/SiO<sub>2</sub> (100nm)/Si 样品在经 600°C 退火后, 以及 700°C 退火后的漏电流密度随电场强度变化的特性曲线. 从图 6(a) 可以看出, 经过 600°C 退火后, 未淀积扩散阻挡层的样品其漏电流密度随着电场的增大迅速上升. 当场强为 1MV/cm 时, 其漏电流密

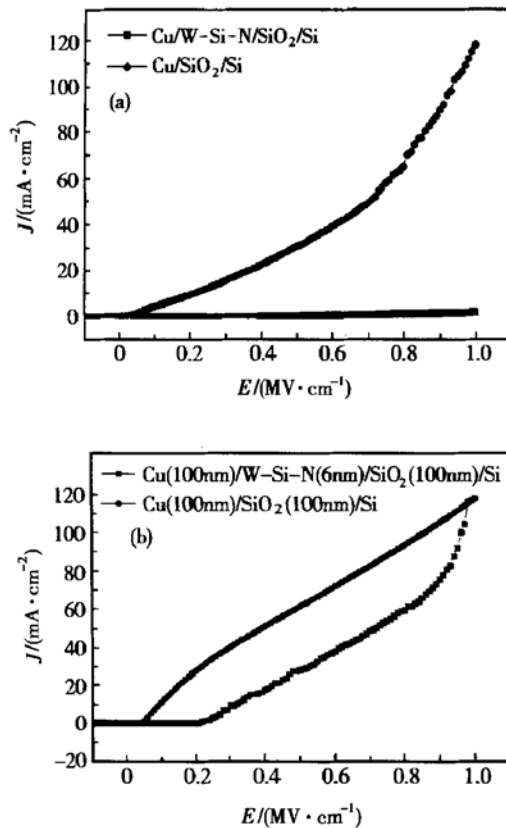


图 6 Cu/W-Si-N/SiO<sub>2</sub>/Si 与 Cu/SiO<sub>2</sub>/Si 样品经不同温度退火后在不同电场强度下的漏电流密度 (a) 600°C 退火; (b) 700°C 退火

Fig. 6 Leakage current density versus electric field for samples of Cu/W-Si-N/SiO<sub>2</sub>/Si and Cu/SiO<sub>2</sub>/Si after annealing at different temperatures (a) 600°C annealed; (b) 700°C annealed

度达到 0.13A/cm<sup>2</sup>, 这是由于 600°C 退火导致大量的铜扩散入氧化层中并受到电场“驱赶”所致<sup>[13]</sup>. 而淀积了扩散阻挡层的样品在电场强度增加到 0.4MV/cm 时漏电流密度仍小于  $8 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 只有在强电场下漏电流才有小幅的上升, 这是由于扩散阻挡层在 600°C 退火后仍保持非晶态, 从而有效阻挡了铜的扩散. 从图 6(b) 可以看出在 700°C 退火后, 扩散阻挡层的作用不是很明显, 随着场强的增

大, 样品的漏电流密度迅速增大最终与未淀积扩散阻挡层的样品具有相同的漏电流密度, 说明已有大量铜原子热扩散进入了氧化层.

## 4 结论

通过反应离子束溅射在 Si(100) 及 SiO<sub>2</sub>/Si(100) 衬底上淀积 W-Si-N 及 Cu/W-Si-N 薄膜, 利用 AES, XRD, *I-V* 测试等分析手段对薄膜组分、结构特性及电学特性加以表征. 实验结果表明, W-Si-N 薄膜具有较好的热稳定性, 在较高温度下仍保持非晶态而不存在铜的快速扩散通道, 因此厚度仅为 6nm 的超薄 W-Si-N 层仍能有效地对铜进行扩散阻挡. 此项研究显示, W-Si-N 三元化合物是理想的铜扩散阻挡材料, 适合超大规模集成电路对于互连方面的需求.

## 参考文献

- [1] Wang S Q, Suthar S, Hoeflich C, et al. Diffusion barrier properties of TiW between Si and Cu. *J Appl Phys*, 1993, 73(5): 2301
- [2] Wang C A. Reaction between Cu and PtSi with Cr, Ti, W and C barrier layers. *J Appl Phys*, 1990, 67(10): 6184
- [3] Shih D Y, Chang C A, Paraszczak J, et al. Thin-film interdiffusions in Cu/Pd, Cu/Pt, Cu/Ni, Cu/NiB, Cu/Co, Cu/Cr, Cu/Ti and Cu/TiN bilayer films: Correlation of sheet resistance with Rutherford backscattering spectrometry. *J Appl Phys*, 1991, 70(6): 3052
- [4] Ono H, Nakano T, Okta T. Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M = Cr, Ti, Nb, Mo, Ta, W). *Appl Phys Lett*, 1994, 64(12): 1511
- [5] Lane L C, Nason T C, Yang G R, et al. Secondary ion mass spectrometry study of the thermal stability of Cu/refractory metal/Si structures. *J Appl Phys*, 1991, 69(9): 6719
- [6] Gokce O H, Amin S, Ravindra N M, et al. Effects of annealing on X-ray-amorphous CVD W-Si-N barrier layer materials. *Thin Solid Film*, 1999, 353: 149
- [7] Zhao Guohai, Xia Yang, Qian He, et al. A novel barrier to copper metallization by implanting nitrogen into SiO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(3): 271
- [8] Lourok C, Cavaleiro A. The oxidation behavior of mixed tungsten silicon sputtered coatings. *Thin Solid Films*, 1999, 343/344: 50
- [9] Lee Chongmu, Shin Young-Hoon. Ta-Si-N as a diffusion barrier between Cu and Si. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 57: 17

- [10] Reid J S, Kolawa E, Ruiz R P, et al. Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barriers for [Si] Cu metallization. *Thin Solid Films*, 1993, 236: 319
- [11] Chuang J C, Tu S L, Chen M C. Sputtered-deposited Mo and reactively sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion. *Thin Solid Films*, 1999, 346: 299
- [12] Ezer Y, Harkonen J, Sokolov V, et al. Diffusion barrier performance of thin Cr films in the Cu/Cr/Si structure. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(9): 1331
- [13] Liu C J, Chen J S. Low leakage current Cu(Ti)/SiO<sub>2</sub> interconnection scheme with a self-formed TiO<sub>x</sub> diffusion barrier. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(15): 2678

## Ultra-Thin W-Si-N as Diffusion Barrier Layer Between Cu and Si

Lu Hua, Qu Xinp ing, Wang Guangwei, Ru Guoping and Li Bingzong

(*Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

**Abstract:** W-Si-N ternary compound was studied as a diffusion barrier between copper and silicon. W-Si-N and Cu/W-Si-N thin films were respectively deposited on Si(100) substrate through reactive ion beam sputtering. The samples were subjected to rapid thermal annealing under the protection of pure nitrogen gas. The thermal stability of W-Si-N film and its barrier property against Cu diffusion were investigated through AES depth profiling, X-ray diffraction and  $I-V$  test as well. The results showed that the ternary alloy of W-Si-N holded good thermal stability and still remained amorphous after being annealed at 800°C. Even when the thickness of the W-Si-N film was only 6nm, it still performed well against Cu diffusion.

**Key words:** W-Si-N; diffusion barrier; thermal stability; copper interconnect

**PACC:** 6630; 6848; 8115C

**Article ID:** 0253-4177(2003)06-0612-05

---

Lu Hua was born in 1977, graduate student. He is engaged in the research on the interconnect of thin films.

Qu Xinp ing was born in 1972, associated professor. She is engaged in the research on microelectronic thin films.

Received 28 July 2002, revised manuscript received 21 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics