

超薄 MoN 扩散阻挡层的扩散阻挡性能分析

刘春海^{1,2}, 王 龙^{1,2}, 崔学军^{1,2}, 金永中^{1,2}, 叶 松³

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000;
3. 巢湖学院电子工程与电气自动化学院, 合肥 238000)

摘 要:采用磁控溅射法,制备了超薄 MoN 扩散阻挡层,并对 Cu/MoN/Si 体系进行真空退火。用四点探针(FPP)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行薄膜电性能和微结构表征。分析结果表明,MoN 作为 Cu 扩散阻挡层结构具有良好的热稳定性,失效温度达到 600 °C,明显优于 Mo 扩散阻挡层。

关键词:磁控溅射;MoN;扩散阻挡层;热稳定性

中图分类号:TQ153.6

文献标志码:A

引 言

随着深亚微米集成电路的发展,Cu 由于具有极小的电阻率(1.67 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)和良好的抗电迁移性能,已经取代传统的 Al 作为集成电路的金属互连线,但与 Al 成熟的工艺技术相比,Cu 作为互连线材料主要面临以下问题:Cu 在 Si 和 SiO₂ 等硅基介质中扩散系数较高,与 Si 在 200 °C 以下就能反应生成深能级硅化物杂质,使器件性能劣化,甚至导致全局互连失效,且 Cu 与 SiO₂ 及大多数介质材料的黏附性较差。因此,为了克服 Cu 材料自身的缺点,在 Cu 和 Si 之间必须引入阻挡层材料。

目前,相对于 Cu 电阻率,得到广泛应用的 Ta(15 ~ 60 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)和 Ti(44 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)及其氮化物阻挡层的电阻率仍然偏高。随着互连层数的增加和 Cu 线宽的缩小,由于阻挡层电阻率升高而导致信号的 RC 延迟增加,将成为 ULSI 信号处理速度进一步提升的瓶颈。难熔金属 Mo,以其较低的电阻率(5.34 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)、单一的相结构(BCC),及与 Ta 具有同样良好的热稳定性,已经作为扩散阻挡层候选材料之一^[1-11]。与 Ta 氮化物一样,Mo 氮

化物因 N 在晶界处的聚集阻塞了扩散通道,从而进一步提高了扩散阻挡层的阻挡效果^[12]。然而,N 元素的引入将使阻挡层电阻率增加。因此,对 MoN 阻挡层进行超薄化工艺研究,以满足深亚微米集成电路对阻挡层的厚度和电阻率要求,具有一定的实践指导意义。

本文采用磁控溅射技术制备了超薄 MoN 阻挡层,并利用四点探针、XRD、SEM 等表征手段对 Cu/Mo/MoN/Si 膜系的热稳定性及其微结构变化进行了研究。

1 实验方法

用 SC-50 超高真空磁控溅射设备制备超薄 Mo 基扩散阻挡层。衬底采用直径 100 mm 单面精细抛光的 n 型 Si(100)晶片。沉积薄膜前,基底硅片进行超声清洗和离子源轰击清洗。所用 Cu 靶和 Mo 靶纯度分别为 99.995% 和 99.95%,本底真空为 2×10^{-4} Pa,溅射沉积前均进行预溅射,以去除表面氧化物或吸附杂质。Cu/MoN 薄膜样品的沉积步骤和参数如下:首先在硅基片上沉积 10 nm 厚度的 MoN,功率为 80 W,气压为 0.3 Pa,其中 Ar 为 36 sccm,N₂ 流量为 4 sccm;气压为 0.27 Pa,Ar 流量为

收稿日期:2012-09-20

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51201111);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2011CL15);四川理工学院人才引进基金项目(2011RC05,2011RC03);四川省教育厅项目(12ZB285)

作者简介:刘春海(1978-),男,四川内江人,讲师,博士,主要从事材料表面改性与薄膜材料方面的研究,(E-mail)lch0957@163.com

36 sccm;整个阻挡层沉积期间,功率均为 80 W;最后采用直流溅射方法在 MoN 薄膜上原位沉积约 200 nm 的 Cu,功率为 50 W,Ar 流量 28 sccm,气压 0.21 Pa。为对比分析,制备了 Cu/Mo 薄膜样品,步骤和参数如下:首先在硅基片上沉积 10 nm 厚度的 Mo,功率为 80 W,气压为 0.27 Pa,其中 Ar 为 36 sccm;再原位沉积约 200 nm 的 Cu,功率为 50 W,Ar 流量 28 sccm,气压 0.21 Pa。

所有样品在真空炉中退火,真空度为 1×10^{-3} Pa,退火温度范围为 500 ~ 700 °C,升温速率为 20 °C/min,退火时间为 1 小时。

用 D/Max - RA 型 X 射线衍射仪 (Cu - K α , 40 kV, 40 mA) 检测薄膜晶体结构。用四点探针仪测试薄膜结构的电阻率。用场发射扫描电镜 (S - 4800) 观测多层薄膜表面形貌,薄膜表面化学成分分析通过扫描电镜上配置的 EDS 采集。

2 结果与讨论

图 1 为超薄 Cu/Mo/Si 和 Cu/MoN/Si 薄膜表面方块电阻随温度变化的曲线,退火时间为 1 小时。对 Cu/Mo/Si 体系来说,膜系结构的方块电阻值在 500 °C 温度条件下退火后上升,说明该体系结构的热稳定性并不高。在目视条件下,可观察到 Cu 膜的外观颜色由红黄色变成黄灰色,甚至灰色。而对于 Cu/MoN/Si 体系,在 500 °C 温度条件下退火后出现方块电阻值的轻微降低,直到 600 °C 温度条件下退火后电阻值才有所升高,并在 700 °C 大幅增加,同时表面颜色变灰,说明此时样品可能已经失效。

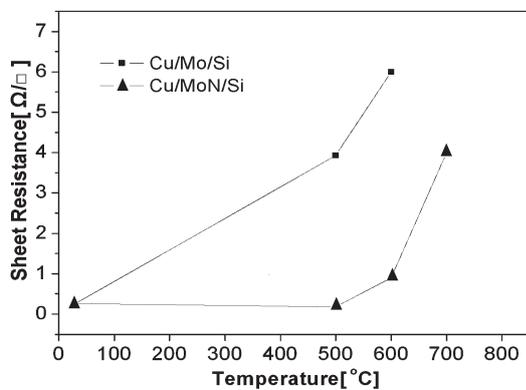


图 1 Cu/Mo/Si 和 Cu/MoN/Si 薄膜表面方块电阻随温度变化的曲线

图 2 是 Cu/Mo/Si 和 Cu/MoN/Si 薄膜体系在沉积态和退火态的 XRD 谱。由于 Mo 和 MoN 层较薄 (10 nm) 和 Cu 层较厚,在沉积态 XRD 谱中,除 Cu 膜的衍射峰外,并未出现相应的 Mo 和 MoN 的衍射峰。在如图 2 (a)

中,Cu/Mo/Si 膜系样品经 500 °C 退火后,样品在 44.6° 和 45.1° 分别出现了 Cu_3Si (012) 和 (300) 衍射峰,表明 Cu/Mo/Si 膜系样品在 500 °C 退火后已经失效。而在该温度下的 Cu/MoN/Si 体系,如图 2 (b) 所示,除铜峰增强,表示 Cu 晶粒长大外,并没有高阻的 Cu - Si 化合物衍射峰出现,说明样品依然稳定。在经 600 °C 退火后,出现微弱 Cu_3Si 的 (012) 和 (300) 峰,显示在该温度下扩散阻挡层已经失效,这与图 1 中 Cu/MoN/Si 薄膜体系方块电阻升高一致。此外,所制备的 Cu 膜均沉积态和退火态均保持 (111) 择优取向,这种取向有利于提高 Cu 的抗电迁移性能^[13-14]。

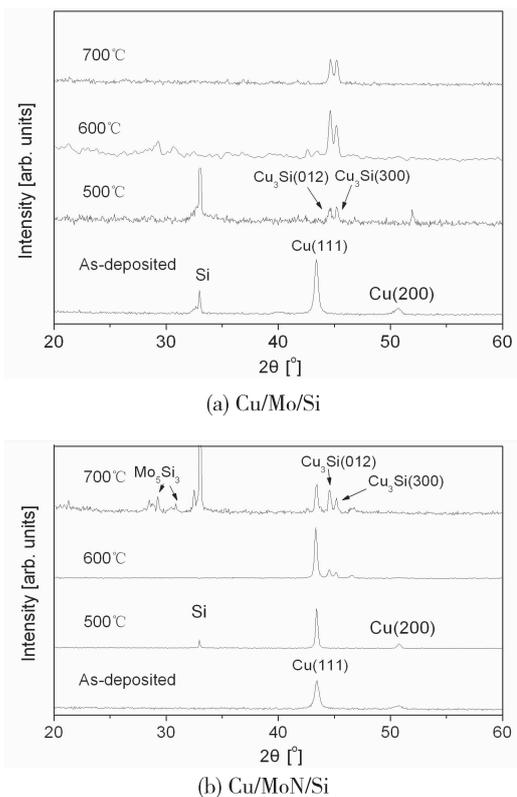


图 2 样品在不同温度条件退火后的 XRD 谱图

图 3 为 Cu/Mo/Si 样品退火前后的 SEM 表面形貌及 EDS 能谱。如图 3 (a) 所示,样品在沉积态下显示 Cu 表面致密、连续,在较大范围内没有观察到明显的缺陷。但在 500 °C 退火后,Cu 表面形貌开始严重恶化,表面变得粗糙且不连续,并在局部出现明亮的锥状颗粒。经过对锥状颗粒物的 EDS 能谱分析,如图 3 (c) 所示,发现颗粒中含有 Cu 和 Si。结合 500 °C 退火后的 XRD 谱 (如图 2 (a) 所示),可以确认生成物为高阻态的 Cu_3Si 化合物,说明 Cu/Mo/Si 样品在 500 °C 已经失效。阻挡层被破坏和表面形貌的恶化,应该是 Cu 表面方块电阻增加的主要原因。

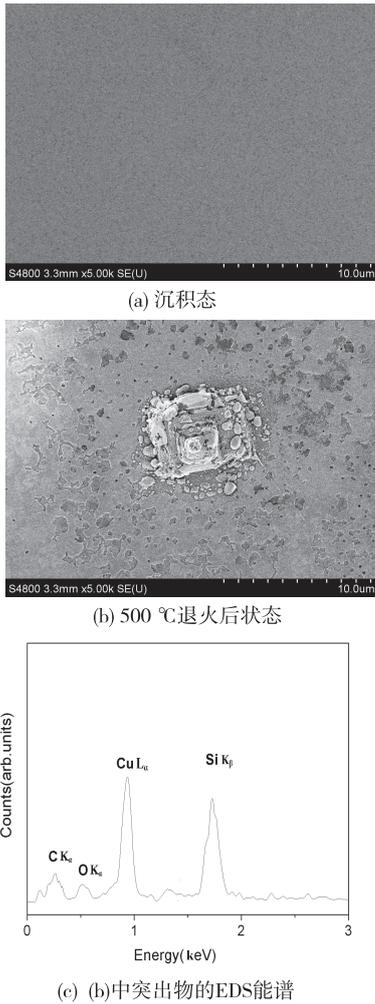


图 3 Cu/Mo/Si 样品退火前后的 SEM 表面形貌

图 4 为 Cu/MoN/Si 样品退火前后的 SEM 表面形貌及 EDS 能谱。在图 4(a) 中,沉积态下 Cu/MoN/Si 样品, Cu 表面致密、连续,但对于 Cu/Mo/Si 样品表面略显粗糙,这可能与下层 MoN 表面粗糙度较高有关^[15-16]。经 500 °C 退火后,如图 4(b) 所示,局部有孔洞和裂纹产生, Cu 表面仍然连续。在经 600 °C 退火后, Cu 膜表面形貌严重恶化且不连续,大部分区域暴露出底层物质,并有明亮颗粒物生成,如图 4(c) 所示。经如图 4(d) 所示的 EDS 能谱确定颗粒物为 Cu₃Si 化合物,说明 Cu/MoN/Si 在 600 °C 已失效。退火过程中,孔洞和裂纹的形成归因于克根达耳效应^[17],即当体系高温退火时,低熔点的金属 Cu 有较高的扩散系数,而高熔点金属 Mo 正好相反,于是低熔点 Cu 会先扩散进入 Mo,从而 Cu 中出现大量空位, Cu 晶体收缩不完全导致空位集中,形成孔洞或是裂纹,并导致界面处反应生成的颗粒状 Cu₃Si 化合物不断长大。考虑到一般半导体器件制造和应用环境不超过 500 °C, 10 nm 厚度的 MoN 作为扩散阻挡层,足以满足当前大多数 Cu 互连集成电路的要求。

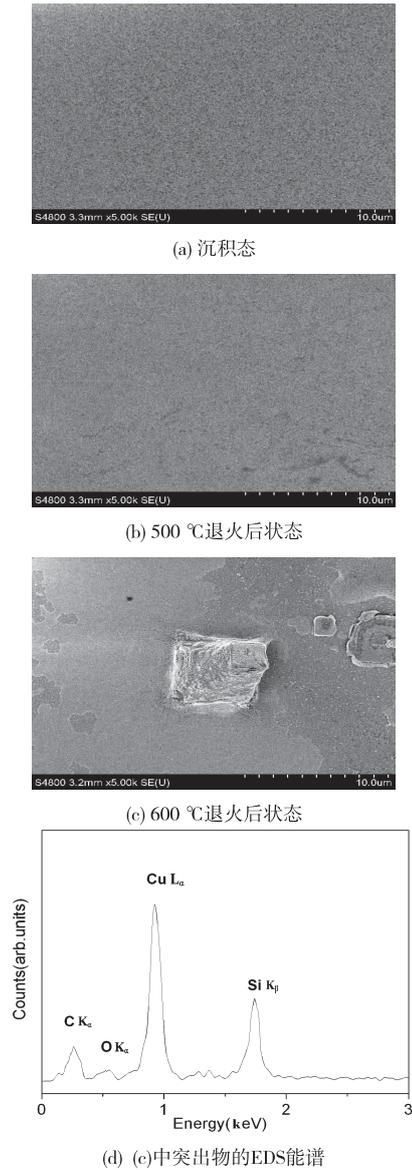


图 4 Cu/MoN/Si 样品退火前后的 SEM 表面形貌

3 结束语

在 Si(100) 基体上采用磁控溅射法制备超薄的 Mo 和 MoN 薄膜,通过测试分析 Cu/Mo/Si 和 Cu/MoN/Si 体系的晶体结构、薄膜电阻和表面形貌,研究它们的扩散阻挡性能。实验结果表明,MoN 作为 Cu 扩散阻挡层结构具有良好的热稳定性,失效温度达到了 600 °C,明显优于 Mo 扩散阻挡层。在制备超大规模集成电路用扩散阻挡层上,MoN 具有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] Luby S, Majkova E, Jergel M, et al. Stability of interfaces in Mo/Cu multilayered metallization [J]. Thin Solid Films, 1996, 277(1-2): 138-143.

- [2] Majumder P, Takoudis C. Thermal stability of Ti/Mo and Ti/MoN nanostructures for barrier applications in Cu interconnects[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(20):205202.
- [3] Majumder P, Takoudis C G. Investigation on the diffusion barrier properties of sputtered Mo/W-N thin films in Cu interconnects[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(16):3.
- [4] Miikkulainen V, Suvanto M, Pakkanen T A, et al. Thin films of MoN, WN, and perfluorinated silane deposited from dimethylamido precursors as contamination resistant coatings on micro-injection mold inserts[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(21):5103-5109.
- [5] Miller C W, Williams D V, Bingham N S, et al. Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(9):09A903.
- [6] Qasmi M, Delobelle P, Richard F, et al. Effect of the residual stress on the determination through nanoindentation technique of the Young's modulus of W thin film deposit on SiO₂/Si substrate [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(14-15):4185-4194.
- [7] Seo Y J. A study on the correlation between electrochemical corrosion and chemical mechanical polishing performance of W and Ti film[J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(12):2769-2774.
- [8] Soignard E, Shebanova O, McMillan P F. Compressibility measurements and phonon spectra of hexagonal transition-metal nitrides at high pressure: epsilon-TaN, delta-MoN, and Cr₂N [J]. *Physical Review B*, 2007, 75 (1): 014104.
- [9] Sproul W D. Multilayer, Multicomponent. Multiphase Physical Vapor-Deposition Coatings for Enhanced Performance[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1994, 12(4):1595-1601.
- [10] Takeno T, Komiyama T, Miki H, et al. XPS and TEM study of W-DLC/DLC double-layered film [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17):5010-5013.
- [11] Takeno T, Sugawara T, Miki H, et al. Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5-8):1023-1027.
- [12] 宋双喜, 刘玉章, 毛大立. 铜与硅之间 W/Mo-N 薄膜的扩散阻挡层性能[J]. *功能材料与器件学报*, 2005, 11(2):197-201.
- [13] Zhou J C, Li Y Z, Huang D H. Fabrication and diffusion barrier properties of nanoscale Ta/Ta-N bi-layer [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(2):774-778.
- [14] Wang Y, Zhu C C, Song Z X, et al. High temperature stability of Zr-Si-N diffusion barrier in Cu/Si contact system[J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 71(1):69-75.
- [15] 杨吉军. 薄膜表面动态演化及其生长行为、微结构的相关性研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2008.
- [16] 雷洁红, 段浩, 唐永建. LiH 薄膜制备技术进展[J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2010, 23(4):491-493.
- [17] 刘培生. 晶体点缺陷基础[M]. 北京: 科学出版社, 2010.

Thermal Stability of an Ultrathin MoN Diffusion Barrier

LIU Chun-hai^{1,2}, WANG Long^{1,2}, CUI Xue-jun^{1,2}, JIN Yong-zhong^{1,2}, YE Song³

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory Province of Sichuan Province, Zigong 643000, China;

3. School of Electronic Engineering and Electric Automatization of Chaohu College, Hefei 238000, China)

Abstract: An ultrathin MoN diffusion barrier is prepared by a magnetron sputtering method. Cu/MoN/Si film stack is annealed in vacuum. Four point probe (FPP), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used for characterization of the diffusion barriers electrical properties and microstructure before and after annealing. The results show that the MoN diffusion barrier has an excellent thermal stability. Its failure temperature can be up to 600 °C than that of Mo diffusion barrier with same thickness.

Key words: magnetron sputtering; MoN; diffusion barrier; thermal stability