

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0441 - 04

磁控溅射偏压对 Zr-Si-N 扩散阻挡层组织结构的影响^①

宋忠孝, 徐可为, 陈 华

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 用反应磁控溅射法在不同偏压下沉积了 Zr-Si-N 扩散阻挡层。结果表明: Zr-Si-N 膜的成分、电阻率和结构均随偏压的改变而不同; 随着溅射偏压的增加, Zr-Si-N 膜的表面粗糙度值增大; Zr/Si 比值也随着偏压的增加而增大; 电阻率随偏压的增加显著降低; Zr-Si-N 膜的结构为类似 Si₃N₄ 的氮硅化物非晶相与 ZrN 组成的复合结构, 随着偏压的升高 ZrN 由非晶转变为纳米晶, 而且 ZrN 晶体相增加。

关键词: Zr-Si-N; 扩散阻挡层; 偏压; 结构

中图分类号: TG 305.93

文献标识码: A

Effect of bias on composition and microstructure of Zr-Si-N diffusion barrier

SONG Zhong-xiao, XU Ke-wei, CHEN Hua

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

Abstract: The Zr-Si-N diffusion barrier films were deposited by reactive magnetron sputtering with different negative biases. The composition, resistivity and structure of the Zr-Si-N films depend strongly on the substrates bias. With increasing the bias, the surface roughness and the ratio of Zr to Si of Zr-Si-N increase, but the resistivity of the films decreases. The microstructure of Zr-Si-N films is a composite structure consisting of ZrN and amorphous Si₃N₄-like compound of Si-N. With increasing the bias, the ZrN phase changes from amorphous to nanocrystalline, and the amount of ZrN crystalline phase in the films increases.

Key words: Zr-Si-N; diffusion barrier; bias; microstructure

随着集成电路集成度的提高, 内连材料线宽尺寸不断降低, 铝作为内连材料已难以满足集成电路的要求。铜由于具有低的电阻率和高抗电迁移与抗应力迁移能力而作为铝的替代材料被广泛研究^[1, 2]。但是铜膜容易与硅基体发生扩散^[3], 而且与基体的结合强度不高, 因而需要在铜与硅间添加扩散阻挡层。扩散阻挡层既能阻碍铜的扩散又能有效改善铜膜与基体的结合强度, 同时具有低的电阻率与高温稳定性, 与铜和硅不发生固相反应^[4]。研究表明耐热金属及其氮化物适于作扩散阻挡层材

料^[5-7]。对耐热金属的氮硅三元膜的研究发现, TM (Ti, Ta, W)-Si-N 膜具有更优良的阻挡性能, 实验证明 Ti-Si-N^[8]、Ta-Si-N^[9, 10] 和 W-Si-N^[11] 的阻挡效果明显改善。但是钨的氮硅三元膜作为扩散阻挡层的研究还尚无报道。本文用射频反应磁控溅射沉积 Zr-Si-N, 研究不同偏压下 Zr-Si-N 膜的结构。

1 实验

用 JGP560V 型超高真空反应磁控溅射机制备

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(59931010); 教育部骨干教师计划项目资助

收稿日期: 2003-06-19; 修订日期: 2003-09-19

作者简介: 宋忠孝(1971-), 男, 博士。

通讯作者: 徐可为, 教授; 电话: 029-82668614; E-mail: kwxu@xjtu.edu.cn

Zr-Si₃N₄膜, 该设备可用射频和直流脉冲两种电源溅射。基片采用抛光(100)单晶硅, 基片放入真空室前用超声波清洗器清洗, 在溅射前用氩气反溅射清洗基片。溅射Zr-Si₃N₄膜时采用射频反应磁控溅射, 工作气压0.3 Pa, 氮气与氩气的流量分别为4 cm³/min和16 cm³/min, 溅射电源功率300 W, 靶材为直径75 mm的锆(99.9%)片上放置4块10 mm × 10 mm的硅(99.99%)片。溅射时对基片分别施加-50 V、-100 V、-150 V和-200 V的偏压。基片与靶之间的距离保持80 mm不变, 基片放置在水冷工作台上, 本底气压小于2 × 10⁻⁵ Pa。Zr-Si₃N₄膜的厚度为100 nm。

用SDY-4型数字式四探针测试仪测定薄膜的电阻率, 对(111)单晶NaCl基片上沉积的Zr-Si₃N₄膜进行TEM实验。用D/MAX-3A型X射线衍射仪和JEM-200CX型透射电镜分析薄膜的结构。薄膜的表面形貌用原子力显微镜观察, 薄膜成分用Link-I-SIS型X射线能谱测试。用Fison(VG) Escalab 210型X射线光电子能谱研究薄膜构成元素的价态。

2 结果与讨论

2.1 Zr-Si₃N₄膜的表面粗糙度

AFM分析表明: Zr-Si₃N₄膜的表面粗糙度随着偏压的升高而增加, 当溅射偏压分别为-50、-100、-150和-200 V时对应的Zr-Si₃N₄膜的表面粗糙度值分别为0.6、0.7、1.1和1.8 nm。说明随偏压的升高, 离子对膜的轰击增强, 对膜表面产生粗化作用。

2.2 Zr-Si₃N₄膜的成分

EDS分析表明, 偏压不同, 沉积的Zr-Si₃N₄膜的成分也不同, 其中氮含量变化不大, 都约为50% (摩尔分数), 但是锆与硅的含量变化很大, 图1所示为不同偏压下Zr-Si₃N₄膜的Zr/Si比值。由图可以看出, 随着偏压的升高, 硅含量有显著降低。这种变化与偏压在薄膜沉积过程中对薄膜的轰击作用有关。由于硅和氮化程度低的硅化物比对应的氮化充分的硅化物更容易被轰击出薄膜表面^[12], 因而当偏压升高时, 对薄膜表面进行轰击的粒子的能量增加, 具有高能量的粒子可以轰击出Zr-Si₃N₄膜表面更多的硅以及氮化程度低的Si₃N₄化合物, 从而降低Zr-Si₃N₄膜中的硅含量。

图2所示为偏压与Zr-Si₃N₄膜电阻率的关系。可以看出随着偏压的增加电阻率降低, 与Ti-Si₃N₄

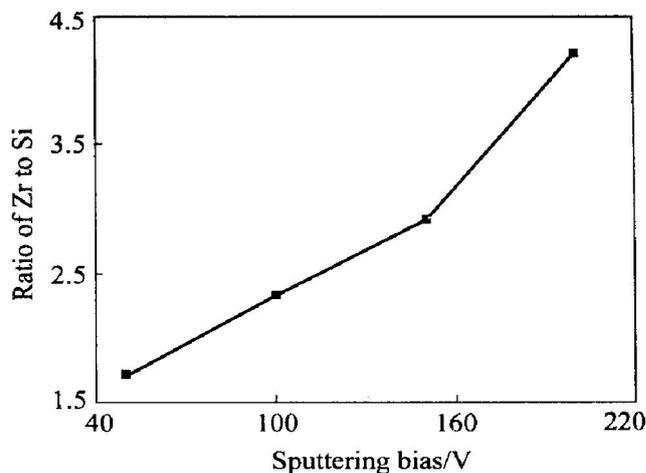


图1 溅射偏压与Zr-Si₃N₄膜中锆和硅含量比值的关系

Fig. 1 Relationship of sputtering bias with concentration ratio of Zr to Si in Zr-Si₃N₄ films

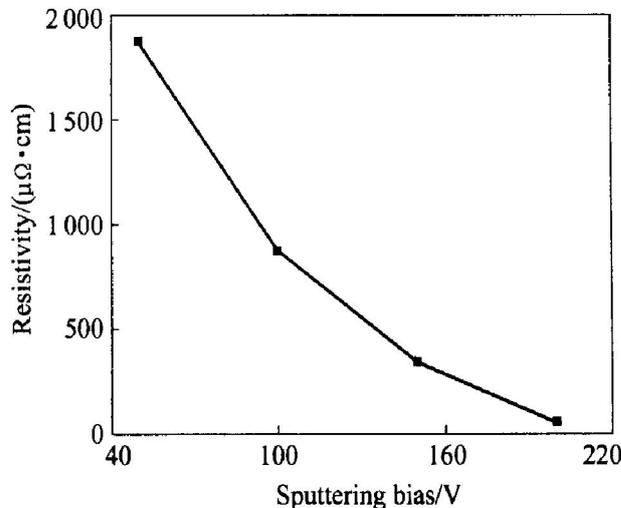


图2 溅射偏压与Zr-Si₃N₄膜电阻率的关系

Fig. 2 Relationship of sputtering bias with resistivity of Zr-Si₃N₄ films

和Ta-Si₃N₄扩散阻挡层的研究结果一致^[13, 14]。当然电阻率随偏压升高而降低的原因, 一方面与硅含量的降低有关; 另一方面也与Zr-Si₃N₄膜的结构有关。

2.3 Zr-Si₃N₄膜的结构分析

图3所示为不同溅射偏压时Zr-Si₃N₄膜的XRD谱。可以看出随着偏压的升高, ZrN晶体相逐渐增加, 当溅射偏压低时(-50 V), Zr-Si₃N₄膜中没有ZrN晶体相出现, 说明此时Zr-Si₃N₄膜为非晶。当偏压增加时, 轰击Zr-Si₃N₄膜表面的粒子的能量增加, 使沉积到Zr-Si₃N₄膜表面的原子与分子具有更高的能量, 促进了沉积原子与分子的扩散, 从而有利于ZrN晶体的生长。为进一步了解硅与锆的存在

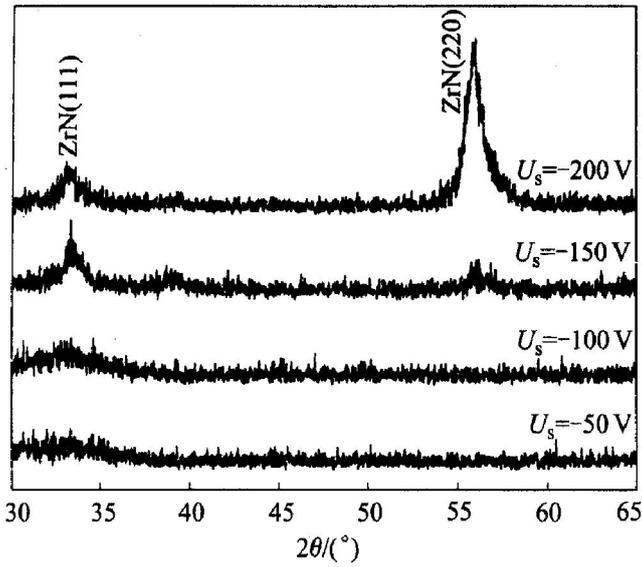


图 3 沉积态 Zr-SiN 膜的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of as-deposited Zr-SiN films

状态, 用 XPS 进行分析, 图 4 所示为 Zr-SiN 膜的 XPS 谱。可以看出, 锆以 ZrN 的形式存在, 硅以 Si₃N₄ 或者类似 Si₃N₄ 的 SiN 化合物的形式存在, 溅射偏压的变化对锆与硅结合能的影响并不明显, 说明溅射偏压不影响其存在的价态。结合 XRD 结果可以看出, 增加偏压可促进 ZrN 晶体的生长。此时都没有晶态的 SiN 化合物相出现, 说明硅以非晶结构存在。XPS 分析结果表明硅是以类似 Si₃N₄ 的结合态存在, 而锆是以 ZrN 结合态存在。由此可认为 Zr-SiN 薄膜中的硅以类似 Si₃N₄ 结合态存在, 即 Zr-SiN 膜的结构为 ZrN 晶体与非晶 Si₃N₄ 的复合结构。进一步分析 TEM 像, 可以证明 Zr-SiN 膜的结构确为 ZrN 与 Si₃N₄ 的复合结构。图 5(a) 所示为偏压 -200 V 时 Zr-SiN 膜的 TEM 明场像和电子衍射花样。此时 Zr-SiN 膜中只有 ZrN 晶体存在, 且为纳米晶, 晶粒尺寸约为 20 nm, Si₃N₄ 以非晶态存在。当偏压降为 -50 V 时 Zr-SiN 膜的明场像对比不明显, 只给出电子衍射花样, 如图 5(b) 所示。表明此时 Zr-SiN 膜中没有晶体相存在, 与 XRD 分析结果一致。XRD、XPS 和 TEM 分析结果表明, Zr-SiN 膜的结构为 ZrN 与 Si₃N₄ 组成的复合结构, 其中溅射偏压高时为纳米晶 ZrN 与类似 Si₃N₄ 的非晶氮硅化物组成的复合物; 当偏压低时, Zr-SiN 膜的结构为非晶的 ZrN 与非晶类似相 Si₃N₄ 组成的复合物。作者注意到 Nose 等^[15] 的实验与本实验不一致, 他们认为硅不是以氮化物的形

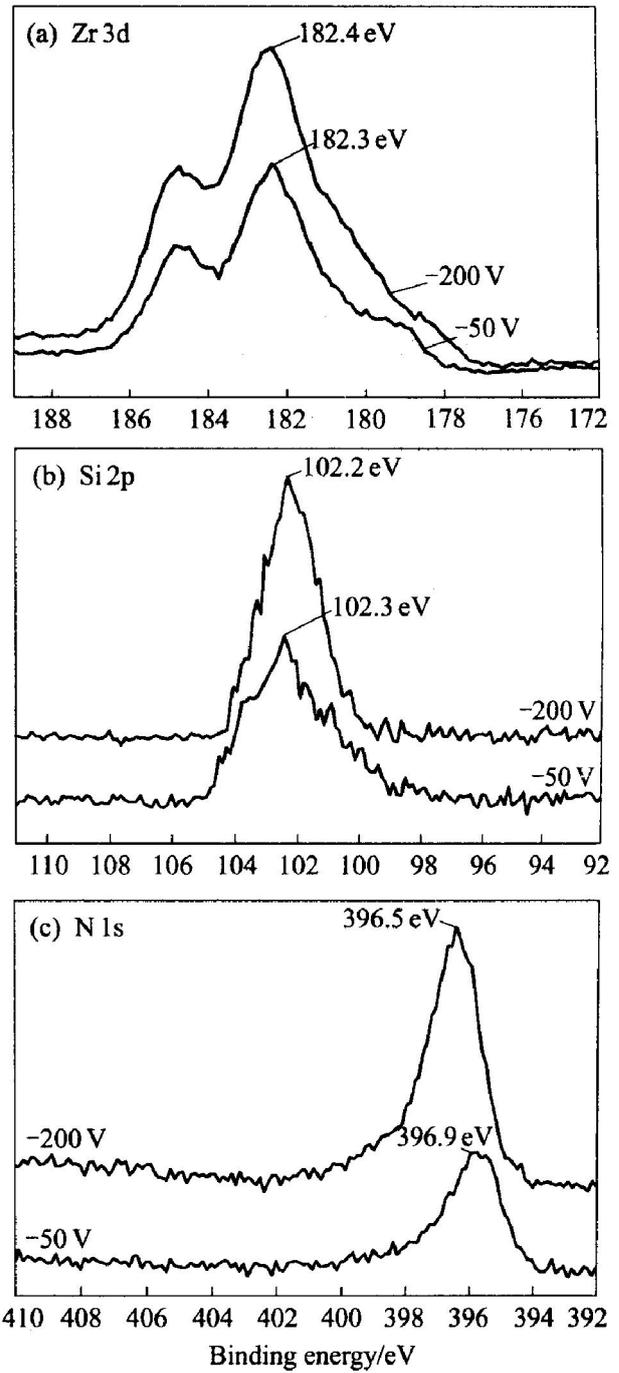


图 4 Zr-SiN 膜的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of as-deposited Zr-SiN films

式存在, 可能与他们没有对基片施加偏压有关, 施加偏压可以促进硅的氮化。

这种结构可以用来很好地解释增加偏压导致电阻率降低的现象。非晶态的电阻率很高, 因而晶态 ZrN 的存在方式与数量就成为决定 Zr-SiN 膜电阻率的主要因素, 图 3 表明随偏压增加 ZrN 晶体相增加, 而晶态 ZrN 的电阻率低于非晶态的值, 因此偏压高的 Zr-SiN 膜对应的电阻率较低, 偏压很低时 ZrN 以非晶态存在, 故 Zr-SiN 膜的电阻率增加。

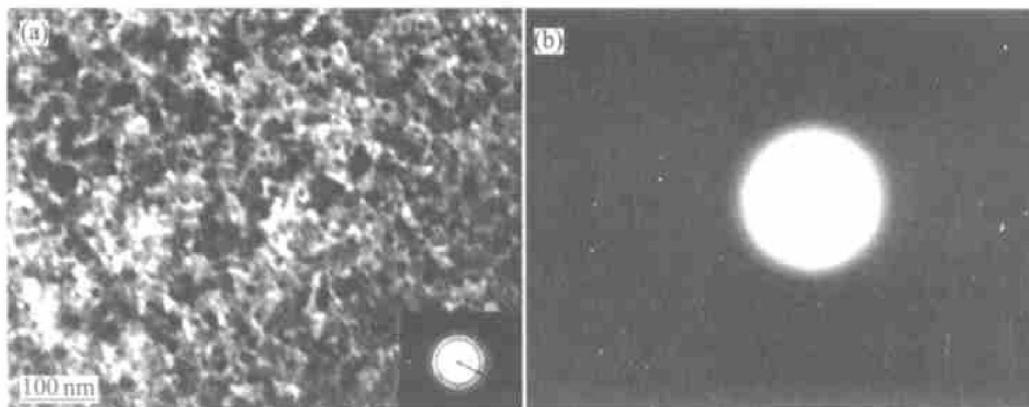


图5 不同溅射偏压 Zr-Si-N 膜的 TEM 像(a) 和电子衍射花样(b)

Fig. 5 TEM image (a) and ED pattern (b) of Zr-Si-N films sputtered with different biases (a) -200 V; (b) -50 V

3 结论

用反应磁控溅射对基片施加不同的偏压制备了 Zr-Si-N 扩散阻挡层, 结果发现: 随着溅射偏压增加, Zr-Si-N 膜的表面粗糙度和 Zr/Si 比值增大; 电阻率却显著降低; Zr-Si-N 膜的结构为类似 Si_3N_4 的氮硅化物非晶相与 ZrN 组成的复合结构; 随偏压的升高, ZrN 由非晶转变为纳米晶, ZrN 晶体相增加。

REFERENCES

- [1] Pai P, Ting C H. Copper as the future interconnection material[A]. Proceeding of the 6th International VLSI Multilevel Interconnection Conference[C]. 1989. 258 - 264.
- [2] Murarka S P. Advanced materials for future interconnections of the future need and strategy[J]. Microelectronic Engineering, 1997, 37/38: 29 - 37.
- [3] Chang C A. Formation of copper silicides from Cu(100)/Si(100) and Cu(111)/Si(111) structures[J]. J Appl Phys, 1990, 67: 566 - 569.
- [4] Nicolet M A. Diffusion barriers in thin films[J]. Thin Solid Films, 1978, 52: 415 - 443.
- [5] Holloway K, Fryer P M. Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1736 - 1738.
- [6] Kwak M Y, Shin D H, Kang T W, et al. Characteristics of TiN barrier layer against Cu diffusion[J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 290 - 293.
- [7] Takeyana M B, Itoi T, Aoyagi E, et al. High performance of thin nanocrystalline ZrN diffusion barriers in Cu/Si contact system[J]. Appl Surf Sci, 2002, 190: 450 - 454.
- [8] Joseph S, Eizonberg M, Marcadal C, et al. TiSiN films produced by chemical vapor deposition as diffusion barrier for Cu metallization[J]. J Vac Sci Technol B, 2002, 20: 1471 - 1475.
- [9] Fischer D, Scherg T, Bauer J G, et al. Study of Ta-Si-N thin films for use as barrier layer in copper metallizations[J]. Microelectronic Engineering, 2000, 50: 459 - 464.
- [10] Ivanov E. Evaluation of tantalum silicide sputtering target materials for amorphous Ta-Si-N diffusion barrier for Cu metallization[J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 325 - 328.
- [11] 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[J]. 半导体学报, 2003, 24(6): 612 - 615.
LU Hua, QU Xin-ping, WANG Guang-wei, et al. Ultrathin W-Si-N as diffusion barrier layer between Cu and Si[J]. Chinese J Semiconductors, 2003, 24(6): 612 - 615.
- [12] Diserens M, Patscheider J, Lèvy F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108 - 109: 241 - 246.
- [13] Sun X, Kolawa E, Im S, et al. Effect of Si in reactively sputtered Ti-Si-N films on structure and diffusion barrier performance[J]. Appl Phys A, 1997, 65: 43 - 45.
- [14] Olowolafe J O, Rau I, Unruh K M, et al. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films[J]. Thin Solid Films, 2000, 365: 19 - 21.
- [15] Nose M, Zhou M, Nagae T, et al. Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering[J]. Surface Coating and Technology, 2000, 132: 163 - 168.

(编辑 黄劲松)