



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 鉕導線及其障礙層之材質研究(2/2)

### Microstructural Characterization of Copper Metallization and Diffusion Barriers

計畫編號：NSC 90-2218-E-009-068

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：張立 交通大學材料科學工程系

lichang@cc.nctu.edu.tw

計畫參與人員：許順發、沈俊宏、陳種發、郭清松

交通大學材料科學工程系

#### 一、中文摘要

利用物理氣相沈積法鉕及擴散障礙層於 Si (001) 單晶基材上，然後退火至 800 C，再量測片電阻之變化，並用電子顯微鏡、Auger 電子縱深分析及 X 光繞射法探討其中的組織改變情形及熱穩定性。研究中之障礙層有：TaN/Ti、TiW、TiWN，厚度皆為 20 - 25 nm。結果顯示 TaN/Ti 電阻係數  $80 \mu \Omega \text{cm}$  熱穩定性皆可達到 600 C 以上；而 TiW 熱穩定性皆可達到 500 C；TiWN 電阻係數退火後約為  $300 \mu \Omega \text{cm}$ ，但熱穩定性可至 650 C。

**關鍵詞：**電阻係數、熱穩定性、擴散障礙層

#### Abstract

20-25 nm thick TaN/Ti, TiW and TiWN have been evaluated as diffusion barrier for application on Cu metallization in IC device fabrication. Resistivity and thermal stability are two major concerns for their properties. Resistance measurement with microstructural characterization indicates that the effective resistivity of TaN/Ti barriers can be as low as  $80 \mu \Omega \text{cm}$ , and thermal stability can reach 600 C/30 min annealing without failure, while the TiW is stable up to 500 C, and TiWN have resistivities of  $300 \mu \Omega \text{cm}$  with thermal stability to 650 C.

**Keywords:** resistivity, thermal stability, diffusion barrier

#### 二、緣由與目的

鉕製程目前使用於高階半導體元件之製作，為使其有效降低電阻，減低訊號延

遲之現象，必須以擴散障礙層防止鉕擴散至矽晶。擴散障礙層必須具有低電阻、高熱穩定性等特性，而一般擴散障礙層為 Ta 或 Ta<sub>2</sub>N 或 TaN，電阻係數超過  $100 \mu \Omega \text{cm}$ ，因此厚度相對需降至 10 nm 以下，這將造成製程上的困難 [1-4]。為了探求是否有其他擴散障礙層材料可以取代，本研究用 TaN/Ti、TiW、TiWN 障礙層材料，從熱穩定性及片電阻之變化結果，探討其中遲滯之原因。TiW、TiWN 障礙層過去只有一些相關文獻報導 [5-8]，但並不完整。

#### 三、結果與討論

實驗分別在 4 吋 Si (001) 單晶基材上以 PECVD 長 20 nm SiO<sub>2</sub>，在真空中用直流濺鍍沉積 20 - 25 nm 障礙層，在不破真空情形繼續沉積 100 nm 之 Cu 薄膜。退火是在保護氣氛下從 400 至 800 °C，時間 30 分鐘。片電阻用四點探針量取。微觀分析包括 SEM、TEM、XRD、Auger 電子縱深分析。

20 nm TaN/20 nm Ti 經 500 °C 退火後之有效電阻係數約為  $80 \mu \Omega \text{cm}$ ，較 Ta 及 TaN ( $100-250 \mu \Omega \text{cm}$ ) 低。圖 1 為 Cu/10nm TaN/10nm Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 片電阻變化跟退火溫度之關係，在 700 °C 開始有明顯上升的現象。圖 3 為橫截面 TEM 影像，影像可量測出 TaN/Ti 之厚度約 20 nm，且影像可看出 Cu 與 TaN 之間有非晶質介層，厚度約 3 nm 其成分以 Ta 及 Cu 為主。另外，SiO<sub>2</sub> 厚度降至 16 nm，表示可能產生解離，Auger 電子縱深分析顯示 SiO<sub>2</sub> 的氧在退火過程會溶解至 Ti，這可能是片電

阻上升的主要原因。

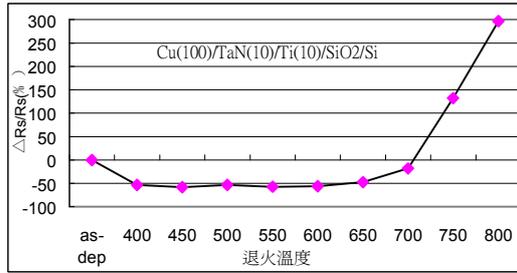


圖 1 Cu/TaN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 片電阻變化跟退火溫度之關係。

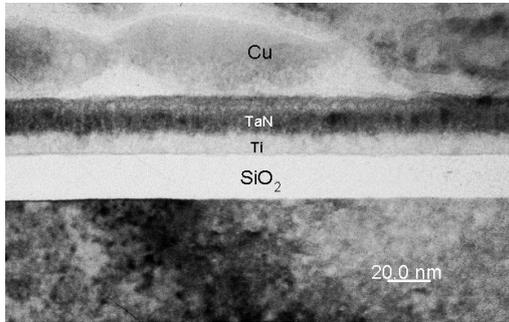


圖 2 Cu/TaN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 700C 退火後之橫截面 TEM 影像。

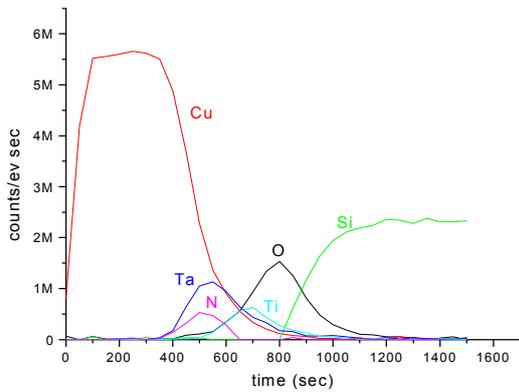


圖 3 Cu/TaN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 650C 退火後之 Auger 電子縱深分析。

TiW 及 TiWN 之障礙層共有下列結構：  
 Cu(100nm)/TiW(20nm)/SiO<sub>2</sub>(20nm)/Si ；  
 Cu(100nm)/TiWN(20nm)/SiO<sub>2</sub>(20nm)/Si，  
 鍍膜時之氣氛為 Ar-10%N<sub>2</sub> ；  
 Cu(100nm)/TiWN(20nm)/SiO<sub>2</sub>(20nm)/Si，  
 鍍膜時之氣氛為 Ar-16.6%N<sub>2</sub> ；  
 Cu(100nm)/TiWN(20nm)/SiO<sub>2</sub>(20nm)/Si 鍍  
 膜時之氣氛為 Ar-30%N<sub>2</sub>。TiW 靶材之組  
 成 Ti:W 原子比為 3:7。結果發現  
 Cu/TiW/SiO<sub>2</sub>/Si 結構與 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si  
 結構 (Ar-10%N<sub>2</sub>) 分別在 550°C 與 600°C 退  
 火後片電阻值仍呈現下降的趨勢，如圖 3

所示；Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結構 (Ar-16.6%N<sub>2</sub>  
 與 Ar-30%N<sub>2</sub>) 分別在 650°C 退火後片電阻  
 值也是呈現相似的現象，可能的原因為退  
 火過程中減少了銻膜與阻障層局部的缺  
 陷，差排及晶粒成長，因而降低片電阻值，  
 提高其導電度。TiWN(20nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 結構  
 (Ar-16.6%N<sub>2</sub>) 其鍍膜的原始試片經過 800  
 °C/退火後其電阻係數由 374 遞降至 284 μ  
 Ω-cm，可能的原因也是退火過程中減少了  
 阻障層局部的缺陷，差排及晶粒成長，因  
 而降低片電阻值。

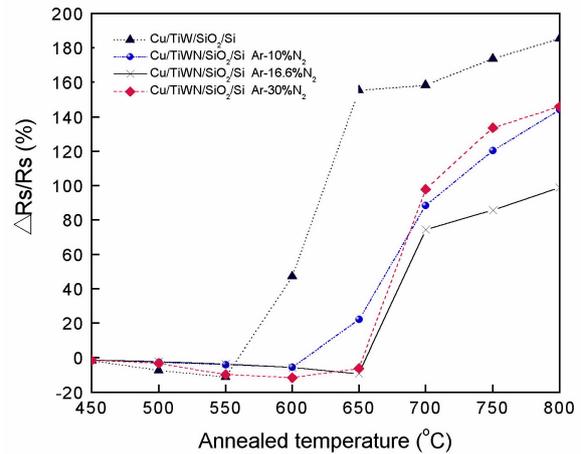


圖 4 Cu/TiW/SiO<sub>2</sub>/Si 及 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 片電阻變  
 化跟退火溫度之關係。

由 XRD 繞射圖 (如圖 5) 得知，  
 Cu/TiW/SiO<sub>2</sub>/Si 高溫退火會有 Cu<sub>4</sub>Ti 相  
 出現；而 TiWN 阻障層 (Ar-10%N<sub>2</sub>、  
 Ar-16.6%N<sub>2</sub> 與 Ar-30%N<sub>2</sub>) 在鍍膜的原始試  
 片均為單一 (W<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N<sub>y</sub> 化合物，如圖 6 之  
 16.7%N<sub>2</sub> 所示，且在 500°C 退火後分解為  
 W<sub>2</sub>N(111) 和 TiN(111) 兩相，就晶體結構而  
 言，TiWN 阻障層均為面心立方晶 (fcc)  
 結構。Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結構 (Ar-10%N<sub>2</sub>)  
 在 650°C 退火後片電阻值有明顯的上升，  
 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結構 (Ar-16.6%N<sub>2</sub> 與  
 Ar-30%N<sub>2</sub>) 分別在 700°C 退火後片電阻值  
 也呈現相似的情況，由 SEM 照片均顯示為  
 表面銻膜球化不連續的結團所導致的。  
 Cu/TiW/SiO<sub>2</sub>/Si 結構與 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結  
 構 (Ar-10%N<sub>2</sub>) 分別在 700°C 與 800°C 退火  
 後，由 XRD 繞射圖顯示有銻-鈦析出物的  
 產生，且 TEM (如圖 7) 及 EDS 能譜圖的成  
 分分析，顯示了阻障層局部的鈦有固溶到銻  
 膜中，證實阻障層已經失去了阻礙銻擴散

的能力。Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結構 (Ar-16.6%N<sub>2</sub>與 Ar-30%N<sub>2</sub>) 分別在 800°C 退火後，由 XRD 繞射圖、EDS 能譜圖的成分分析及 TEM 擇區繞射圖均顯示阻障層與鉕膜並無產生反應，顯示阻障層仍能維持其熱穩定性。圖 9 照片顯示 TiWN 仍維持完整之構造，但柱狀晶有橫方向成長之趨勢；而鉕晶粒則有球化之現象發生。就 TiWN 之障礙層其中以 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si 結構 (Ar-16.6%N<sub>2</sub>) 電阻值不高，具有較高熱穩定的特性。

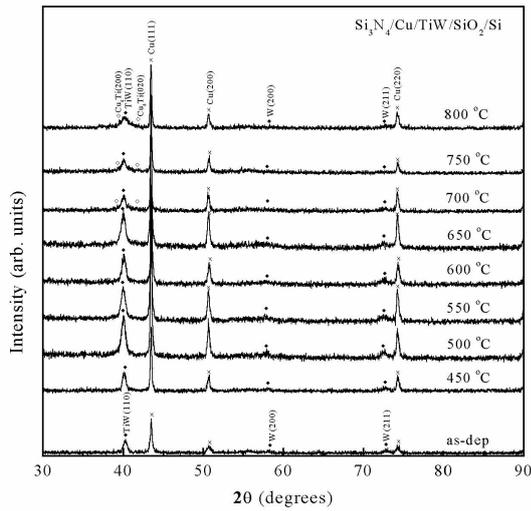


圖 5 Cu/TiW/SiO<sub>2</sub>/Si 不同退火溫度之 XRD。

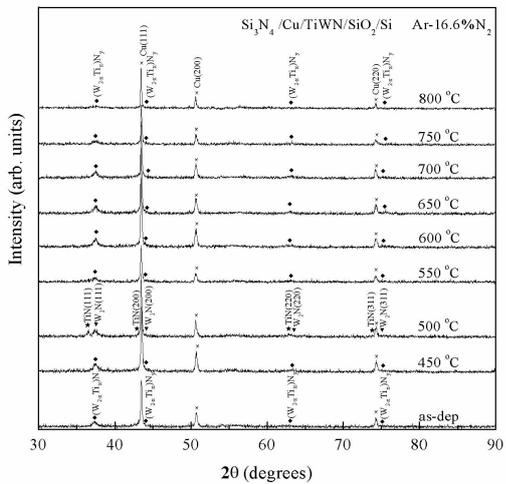


圖 5 Cu/TiWN/SiO<sub>2</sub>/Si (16.7%N<sub>2</sub>) 不同退火溫度之 XRD。

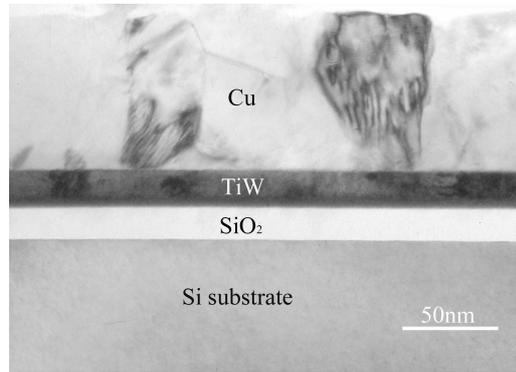


圖 6 TEM 影像，TiW，as-deposited.

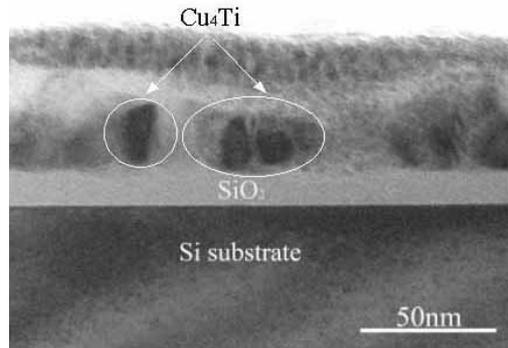


圖 7 TEM 影像，TiW 700 C 退火.

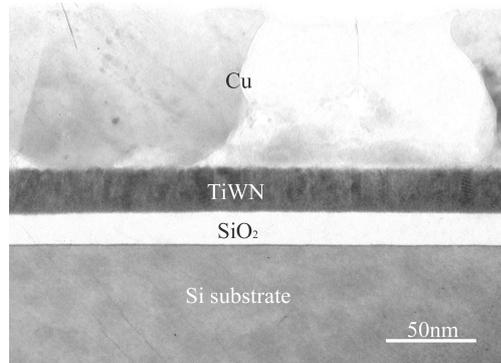


圖 8 TEM 影像，TiWN 16.7%N<sub>2</sub>，as-deposited.

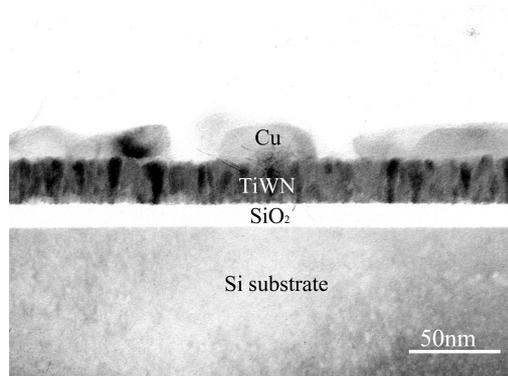


圖 9 TEM 影像，TiWN 16.7%N<sub>2</sub>，700 C 退火.

#### 四、計畫成果自評

本計畫探討 TaN/Ti、TiW、TiWN 等一系列之擴散障礙層於鍍金屬化製程的可能性。初步結果顯示 TaN/Ti 有較低電阻係數並維持其 500C 以上之熱穩定性。TiW、TiWN 若製程可以精確控制，在鍍膜時於基材加熱及偏壓下，材料純度更高，其性質還能提高，電阻係數可以更低。就上述之結果，有一部分已發表於研討會，待全部整理後將投稿於國際期刊兩篇，。參與之碩博士生計有 4 位。

#### 五、參考文獻

1. Holloway K, Fryer PM, Cabral C Jr, Harper JME, Bailey PJ, Kelleher KH., J. Appl. Phys., **71**,5433, (1992).
2. E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Pokela, and M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys. **70**, 1369 (1991).
3. K.H. Min, K.C. Chun, and K.B. Kim, J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 3263 (1996).
4. International Technology Roadmap for Semiconductor (Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 2000 update)
5. S. -Q. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich, and B. J. Burrow, J. of Appl. Phys, **73**, 2301 (1993).
6. J. O. Olowolafe, C. J. Mogab and R. B. Gregory, Thin Solid Films, **227**, 37-43 (1993).
7. J.C. Chiou, K.C. Juang, and M.C. Chen, J. Electrochem. Soc., 142, (1995).