

# 基于稳定固溶体团簇模型的无扩散阻挡 Cu 合金薄膜的成分设计

杨冕<sup>1</sup>, 利助民<sup>1</sup>, 李晓娜<sup>1</sup>, 李南军<sup>1</sup>, 郑月红<sup>1,2</sup>, 朱瑾<sup>3</sup>, 董闯<sup>1</sup>

(1.大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;  
2.兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;  
3.台湾科技大学 材料科学与工程系, 台北 10607)

**摘要:** 随着超大规模集成电路的发展, 器件特征尺寸不断缩小, 必然会出现 Cu 互连扩散阻挡层厚度无法进一步减小等瓶颈问题。因此, 开发新型无扩散阻挡层 Cu 合金薄膜 (Cu 种籽层) 势在必行。该新型互连结构在长时间的中高温 (400~500 °C) 后续工艺实施过程中, 需同时具备高的稳定性 (不发生互扩散反应) 和低的电阻率。基于此, 首先综述了目前无扩散阻挡层结构的研究现状及问题, 然后对基于稳定固溶体团簇模型设计制备的无扩散阻挡 Cu-Ni-M 薄膜的研究工作进行了梳理, 通过多系列薄膜微观结构、电阻率及稳定性的对比, 深入探讨了第三组元 M 的选择原则及其对薄膜热稳定性的影响。为进一步验证稳定固溶体团簇模型的有效性, 对第二组元的变化进行了相关讨论。结果证实, 选取原子半径略大于 Cu、难扩散且难溶的元素作为第三组元 M, 薄膜表现出良好的扩散阻挡能力; 当 M/Ni=1/12, 即合金元素完全以团簇形式固溶于 Cu 基体时, 薄膜综合性能达到最优, 能够满足微电子行业的要求。所有研究表明, 稳定固溶体团簇模型在无扩散阻挡层 Cu 合金薄膜的成分设计方面十分有效, 该模型也有望在耐高温 Cu 合金及抗辐照材料成分设计方面推广使用。

**关键词:** 铜合金薄膜; 无扩散阻挡结构; 稳定固溶体团簇模型; 成分设计; 热稳定性; 电阻率

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0048-13

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.006

## Composition Design of Barrierless Cu Alloy Films Based on the Stable Solid Solution Cluster Model

YANG Mian<sup>1</sup>, LI Zhu-min<sup>1</sup>, LI Xiao-na<sup>1</sup>, LI Nan-jun<sup>1</sup>, ZHENG Yue-hong<sup>1,2</sup>, Jinn P. Chu<sup>3</sup>, DONG Chuang<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of

收稿日期: 2020-02-10; 修订日期: 2020-03-12

Received: 2020-02-10; Revised: 2020-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0306100), 国家自然科学基金项目 (51271045) 和大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室开放课题项目 (KF1803)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFB0306100), the National Natural Science Foundation of China (51271045), and the Open Project of Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Dalian University of Technology), Ministry of Education (KF1803)

作者简介: 杨冕 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 Cu 合金及薄膜制备与表征。

Biography: YANG Mian (1996—), Female, Master, Research focus: preparation and characterization of Cu alloys and films.

通讯作者: 李晓娜 (1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能薄膜材料和 Cu 合金。邮箱: lixiaona@dlut.edu.cn

Corresponding author: LI Xiao-na (1972—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: functional thin film materials and Cu alloys. E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn

引文格式: 杨冕, 利助民, 李晓娜, 等. 基于稳定固溶体团簇模型的无扩散阻挡 Cu 合金薄膜的成分设计[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 48-60. YANG Mian, LI Zhu-min, LI Xiao-na, et al. Composition design of barrierless Cu alloy films based on the stable solid solution cluster model[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 48-60.

Technology, Dalian 116024, China; 2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3.Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei 10607, China)

**ABSTRACT:** With the development of ultra-large-scale integrated circuits, a bottleneck problem will eventually appear due to further shrinking of device feature sizes, which is the thickness of Cu interconnect diffusion barrier layer fail to continuously reducing. Therefore, it is imperative to develop a new barrierless structure Cu alloy thin film (Cu seed layer), that needs keeping high stability (no interdiffusion occurs) and low resistivity in a moderate temperature environment (400~500 °C) of subsequent processes for a long period. In present paper, the current state and problem of the barrierless structures were summarized firstly. Then, the research work of the barrierless Cu-Ni-M films based on the stable solid solution cluster model was reviewed, and the selection principle of the third element M and its influence on the thermal stability were discussed through the comparison of the microstructure, resistivity and stability of the multi-series films. Finally, the changes of the second element were discussed to further verify the validity of the stable solid solution cluster model. The results show that the films have excellent ability to inhibit diffusion under the condition of the third element M with a slightly larger atomic radius than Cu and difficult to diffuse and insoluble in Cu. When  $M/Ni=1/12$ , i.e., the alloying elements are completely dissolved into the Cu matrix in the form of clusters, the comprehensive performance of the film reaches the optimal, which can meet the requirements of the microelectronics industry. All these studies indicate that the stable solid solution cluster model is very effective in the composition design of the barrierless Cu thin film, and this model is also expected to be widely used in the composition design of high temperature resistant Cu alloy and radiation resistant materials.

**KEY WORDS:** copper alloy film; barrierless; stable solid solution cluster model; composition design; thermal stability; resistivity

铜因为具有良好的导电导热性能,作为当前集成电路中首选的互连材料,然而超大规模集成电路制程包括至少 350 道加工工序<sup>[1]</sup>,铜互连需要长时间处于后续工艺的中高温(400~500 °C)环境中,但铜与相邻含硅介质很容易在较低温度下就发生互扩散甚至化学反应,生成高阻的铜硅化合物,进而导致器件失效。因此,铜与介质材料之间需要沉积一层扩散阻挡层来阻止扩散,如图 1a 所示。

在扩散阻挡层方面,研究者们已经开发了基于难溶金属(如 Ta<sup>[3]</sup>、Mo<sup>[4]</sup>、Ir-Zr<sup>[5]</sup>和 Ta-Ni<sup>[6]</sup>)、难溶金

属氮化物(如 TiN<sup>[7]</sup>、RuN<sup>[8]</sup>和 TaN<sup>[9]</sup>)、高熵合金(如 (AlCrTaTiZr)N<sup>[10]</sup>和 NbSiTaTiZr<sup>[11]</sup>),甚至多层组合结构(如 ZrN/Zr/ZrN<sup>[12]</sup>、Ta/TaN<sup>[13]</sup>和 Ru/Ta-Si-C<sup>[14]</sup>)的扩散阻挡层材料,但随着器件特征尺寸的不断缩小,阻挡层厚度需要等比例减小。当阻挡层厚度小于 1 nm 时,将不具备扩散阻挡效果,并且在该尺度下,散射作用增强会造成铜互连整体电阻的增加。因此,开发新型扩散阻挡结构势在必行。

将扩散阻挡元素直接加入铜种籽层(铜互连线电镀铜前必须制备的导电层)中的无扩散阻挡结构(图 1b)是一种相对有效的解决方法。一方面,该方法与现有集成电路的制备工艺完全相容,扩散阻挡元素可在溅射铜种籽层时直接添加;另一方面,直接去掉扩散阻挡层,有利于降低铜互连的总体电阻(虽然扩散阻挡元素的添加会使铜种籽层的电阻略微增大)。制备无扩散阻挡结构的关键是添加元素的选择,一般认为添加的合金元素需要满足以下要求<sup>[15]</sup>:①能够提高薄膜稳定性,阻止膜基互扩散;②对薄膜电阻率的影响要尽可能的小;③能够提高膜基结合力以及薄膜抗电迁移能力。

原则上,向铜薄膜中添加的合金化元素越多,阻挡扩散和提高薄膜稳定性的效果越好,但是对电阻率的影响也越大。目前文献中报道元素添加方式可以简单地以添加组元的数量来区分:单一组元和多组元添加。单一组元添加时,添加原子的半径不同,需要的添加量也存在差异。因为小原子半径元素(如 B<sup>[16]</sup>、C<sup>[17]</sup>等)多数以间隙固溶的方式加入,需要相对较高

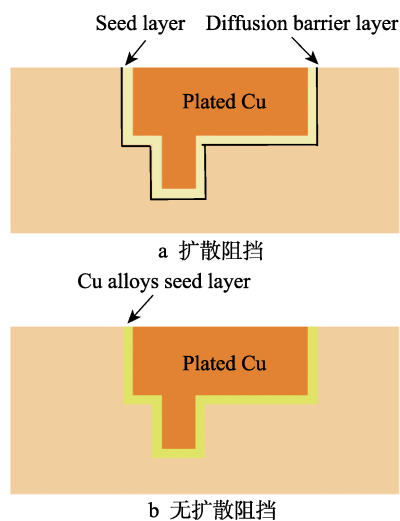


图 1 扩散阻挡和无扩散阻挡结构示意图<sup>[2]</sup>  
Fig.1 Schematic diagrams of barrier (a) and barrierless (b) structures<sup>[2]</sup>

的添加量才能观察到明显效果。相反,大原子半径元素(常见有 Al<sup>[18]</sup>、Mg<sup>[19]</sup>和过渡族金属元素,如 V、Co、Cr、Ta、Ru、Zr、Ti、W 和 Mn 等<sup>[20-29]</sup>)不需要很高的添加量就可以明显提升稳定性,但其对电阻率的影响较大,所以添加量要严格控制,如过渡金属的添加量通常在 0.1%~3% (原子数分数)之间,若要退火后薄膜的电阻率低于 3  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,添加量则不能超过 1%。多组元添加时,组元可以是两种金属元素或金属碳化物、氮化物,如 Zr-Ru<sup>[27]</sup>、Ti-W<sup>[30]</sup>、(Sn、W)-C<sup>[31-32]</sup>、(Co、V、Mo、Sn、Zr、Re、Ir、Hf、Ti、Ag、Ru、Hf-Ru、Ti-W、Re-Ta)-N 等<sup>[30, 33-41]</sup>,而且添加量一般也在 1%左右。

上述合金元素添加到铜种籽层中之所以能够起到阻挡铜的扩散及提高薄膜稳定性的作用,其机理主要涉及以下三个方面:

第一,在铜中添加固溶度极小或者没有固溶度的难溶元素时,这类元素通常在晶界或缺陷处析出,阻碍主要扩散通道,抑制互扩散,从而提高薄膜的稳定性。然而,添加元素(除 Co 外<sup>[25]</sup>)同时也会抑制铜晶粒的合并生长,大量晶界会使薄膜电阻率居高不下。尤其是线宽很小时,晶界对电阻率的影响尤为明显<sup>[42]</sup>。如向 Cu 薄膜中添加 4%和 25%的 Mo 时<sup>[4]</sup>,两薄膜经 530  $^{\circ}\text{C}$ 退火后仍然保持纳米柱状晶结构,甚至在 800  $^{\circ}\text{C}$ 退火温度后,Cu-25%Mo 薄膜的晶粒尺寸仍与溅射态时的相差不大,说明 Mo 的添加的确能够提高 Cu 薄膜显微组织的稳定性,但保留下来的大量晶界对电阻率影响非常大,其添加量应严格控制,因为即使是添加量较少的 Cu-3%Mo 薄膜<sup>[31]</sup>,400  $^{\circ}\text{C}$ 退火后,其电阻率仍为~5.6  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,并不能满足无扩散阻挡层 Cu 薄膜导电性能的要求。

第二,在铜中添加易扩散元素。这类元素在后续热处理中易向膜基界面扩散,形成自扩散阻挡层,达到抑制互扩散的效果。然而,要形成致密连续的自扩散阻挡层(自钝化层),需要足量的添加元素,这样势必会恶化薄膜电阻率。同时自扩散阻挡层的厚度、界面的平整度及质量都会影响阻挡效果和薄膜整体电阻。如 Ti 在 Cu 中有一定的固溶度(0.3%),高温下该元素在 Cu 中的扩散速率快(400  $^{\circ}\text{C}$ 时, $D_{\text{Ti 在 Cu 中}}=1.6\times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ )。Cu-Ti 薄膜<sup>[43-44]</sup>的研究结果表明,退火后膜基界面处会形成自扩散阻挡层,且该层厚度随 Ti 含量的变化而变化,很难精确控制。Cu-Mn 薄膜的研究<sup>[45]</sup>也发现退火温度、时间以及 Mn 的添加量也会影响自扩散阻挡层的厚度(2~8 nm),该层在 450  $^{\circ}\text{C}/100 \text{ h}$ 退火后仍然保持着高的热稳定性,但是自扩散阻挡层的界面平整度并不好。

第三,在铜中添加可固溶合金化元素。这类元素在进入铜晶格后,在降低铜化学反应活性的同时会产生晶内钉扎作用,从而提高薄膜的稳定性,但是添加量要合适,超过固溶度时也会影响合金的综合性能。例如,在铜中添加固溶度和原子半径均较小的 C 原

子,C 在 Cu 中的理论极限固溶度约为 4%<sup>[46]</sup>,高温下小原子半径的元素更容易扩散,所以它不仅停留在晶格内部,还会分布在晶界和缺陷处阻碍 Cu 晶粒长大。在接近固溶度添加时,薄膜稳定性有一定的提升,但是效果有限,仅能在 400  $^{\circ}\text{C}$ 下稳定 9 h;更长时间退火后,C 会扩散到界面非晶层并使之增宽,扩散阻挡机制会发生改变。文献[17,32,46]研究显示,小原子半径元素对电阻率的影响相对较小,Cu-2.9%C 和 Cu-4.2%C 薄膜的电阻率分别为 2.5  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  和 2.7  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,Cu-2.9%C 薄膜中的 C 完全固溶于 Cu 晶格中;而 Cu-4.2%C 薄膜中除了固溶的 C 外还有剩余的 C,由于基体 Si 和 C 原子的相互作用更强,所以退火温度升高、退火时间增加,会导致多余的 C 向 Si 中扩散,在基体顶部形成含有 SiC 纳米晶的附加层(如图 2a—d),进一步提升了薄膜扩散阻挡的能力,但实际上破坏基体的添加方式是不可取的。

在铜中添加有少许固溶度且原子半径大的 Sn 元素(Cu-Sn 相图显示 200  $^{\circ}\text{C}$ 下 Sn 在 Cu 中的固溶度为 1.3%<sup>[47]</sup>)时,可以达到相对满意的结果。实验表明,固溶态 Cu-0.6%Sn<sup>[48]</sup>薄膜退火后可以实现纳米晶合并生长,电阻率持续降低,最低电阻率为~3.2  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,其 700  $^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$ 退火后,薄膜截面分析显示(如图 3a、b),膜基界面仍然干净平整,没有任何 Cu-Si 和 Cu-Sn 化合物产生,Cu 晶粒明显合并生长;薄膜界面依然稳定且电阻率依然保持较低水平。但是,当添加的 Sn 超过固溶度时(如图 3c、d),薄膜中无法固溶的 Sn 与 Cu 在退火过程中发生反应生成  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,一定程度上消耗了 Sn 的含量,减小了 Sn 扩散阻挡的能力。结果证实,利用元素在 Cu 晶格中固溶可以提高 Cu 膜稳定性和扩散阻挡能力,但元素的添加量应该越低越好,使其保持固溶状态,不能有化合物析出。

上述研究结果表明,Cu 晶格中固溶原子不会阻碍晶粒的合并生长,对电阻率的影响较小。与前两种阻挡方式比较,采用固溶方式来提高铜薄膜的稳定性更具优势,如 Sn、C 的固溶,可以保证其热稳定性的同时还具有较低的薄膜电阻率。然而这类固溶元素对薄膜热稳定性的提升有限,需要进一步考虑扩散阻挡能力强的原子(如 Mo、Nb 等)的固溶,但是这类元素大多数在铜中没有固溶度,为了让这些元素固溶进 Cu 基体中必须借助第二组元。因此,在 Cu 薄膜成分设计中,需要充分考虑元素之间的相互作用及其本身的性质(原子半径、在 Cu 中的固溶度及扩散速率等),合理选择添加元素及其含量。

目前 Cu 合金薄膜文献中的成分设计并没有理论模型的指导,大多是通过经验直接添加,添加量也是通过尝试法来选择,无法准确地确定薄膜体系的最佳成分。稳定固溶体团簇模型可以用来描述各类固溶体的短程序特征,可以指导合金的定量成分设计,目前已在 Cu 合金<sup>[49]</sup>、Ni 基高温合金<sup>[50]</sup>及 Ti 合金<sup>[51]</sup>等领域应用并得到验证。因此,本文综述了将该模型引入

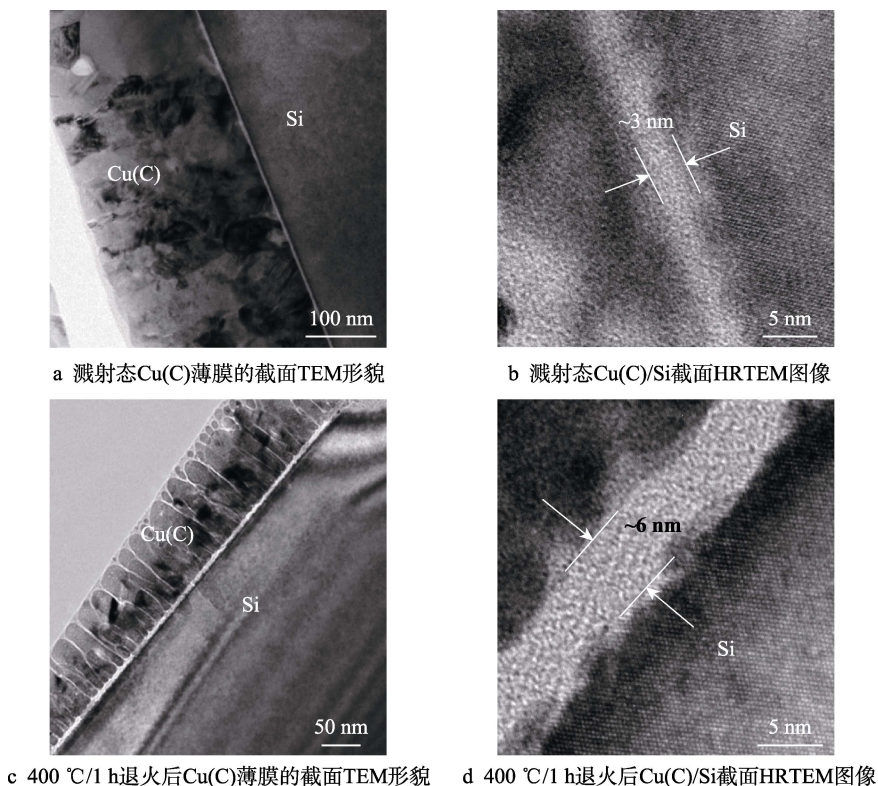


图 2 Cu(C)/Si 截面 TEM 形貌及 HRTEM 图像<sup>[46]</sup>;

Fig.2 Cross-sectional TEM image and high-resolution image at the Cu(C)/Si interfacial region: a) cross-sectional TEM image of the as-deposited Cu(C) film, b) high-resolution image at the Cu(C)/Si interfacial region; c) cross-sectional TEM images of Cu(C) film after annealing 400 °C for 1 h, d) high-resolution image at the Cu(C)/Si interfacial region<sup>[46]</sup>

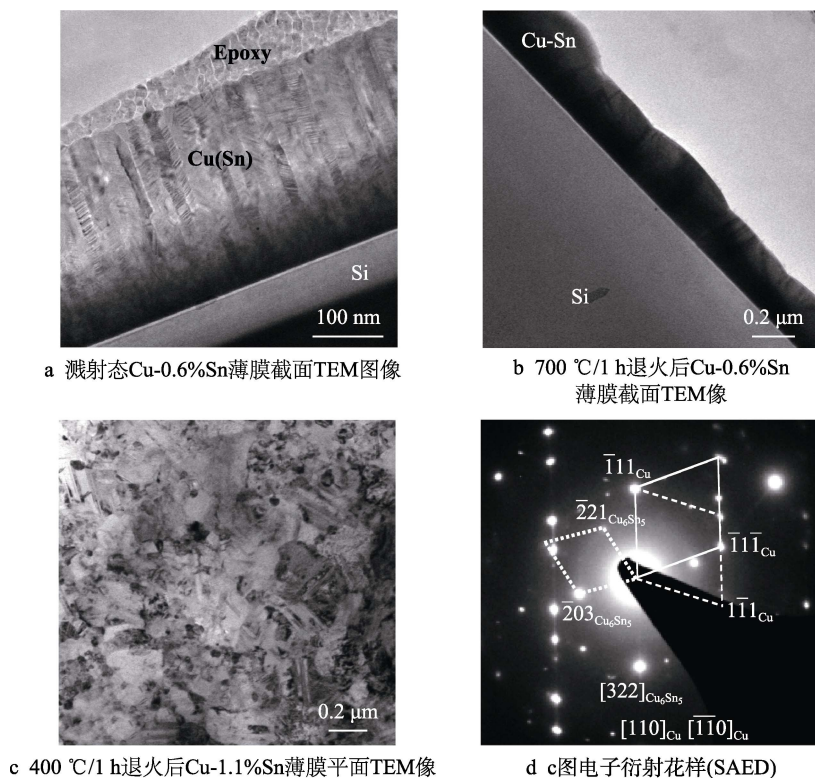


图 3 Cu ( Sn ) 薄膜 TEM 像及相应的选区电子衍射花样(SAED) <sup>[48]</sup>

Fig.3 Cross-sectional TEM image of Cu ( Sn ) film and corresponding selected area electron diffraction pattern (SAED): cross-sectional TEM image (a) of as-deposited Cu-0.6at.%Sn film and (b) of corresponding film annealing at 700 °C for 1 h; plane-view TEM image of Cu-1.1at.%Sn thin film annealed 400 °C for 1 h (c) and corresponding selected area electron diffraction pattern (SAED)(d)<sup>[48]</sup>

Cu 合金薄膜成分设计中的所有研究结果，这些研究基于同一个基础，即通过第二组元 Ni 的帮助，将不固溶于 Cu 的扩散阻挡元素引入 Cu 晶格中，以获得低电阻率且热稳定性良好的 Cu-Ni-M 薄膜。同时，也详细综述了不同元素在 Cu 薄膜中的扩散阻挡机理，对无扩散阻挡结构的后续研究提供了新思路。

### 1 稳定固溶体团簇模型与合金薄膜成分设计方法

扩散阻挡能力强的元素 M，如 Ru、Nb 及 W 等，与 Cu 之间的混合焓为正，两元素趋于分离，即此类元素在 Cu 中几乎没有固溶度，有必要选择其他组元来帮助 M 原子的固溶，该组元必须同时与 Cu 及 M 都有一定的固溶度，以便将 M 带入 Cu 晶格中。Ni 与 Cu 之间虽然为弱的正混合焓，但二者之间可以无限互溶，同时 Ni 与大多数阻挡能力强的元素 M 有负混合焓，如  $\Delta H_{Ni-Mo} = -7$  kJ/mol、 $\Delta H_{Ni-Nb} = -30$  kJ/mol 及  $\Delta H_{Ni-Fe} = -2$  kJ/mol 等（如图 4），负混合焓的元素之间趋向于相互近邻。满足了上述元素间混合焓的要求，M 原子周围会自然分布 Ni 原子。在面心立方晶格中，第一近邻配位多面体是配位数为 12 的立方八面体。因此，M 原子周围有 12 个 Ni 原子，形成  $[M-Ni_{12}]$  团簇随意分布在 Cu 晶格中<sup>[52-53]</sup>（如图 5 所示）。

从 Cu-Ni-M 团簇模型可以看出，该模型的稳定性与第三组元 M 的选择息息相关。在 Cu-Ni-M 体系中具体对第三组元 M 的基本要求有：（1）M 与 Cu 的混合焓为正，与 Ni 的混合焓为负（或者与 Cu 和 Ni 的混合焓都为负，但与 Ni 混合焓的绝对值要大于与 Cu 的混合焓，即相对更负）；（2）M 的原子半径要略大于 Cu。从混合焓、原子半径及实验的安全性

和可行性出发，最终选取了 Fe、Cr、V、Mo、Ti、Nb、Ta、Sn 和 Zr 九种元素作为 Cu-Ni-M 的第三组元 M，具体信息如表 1<sup>[55-59]</sup>所示。由表 1 可以看出，Mo、

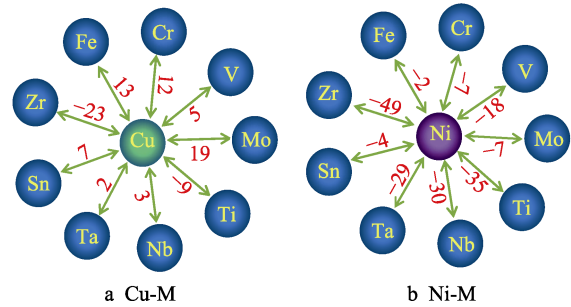


图 4 Cu-M 和 Ni-M (M=Fe、Cr、V、Mo、Ti、Nb、Ta、Sn 和 Zr) 原子间的混合焓 (kJ/mol)<sup>[54]</sup>  
Fig.4 Mixing enthalpy (kJ/mol) for Cu-M (a) and Ni-M (b) (M=Fe、Cr、V、Mo、Ti、Nb、Ta、Sn and Zr) atomic pairs<sup>[54]</sup>

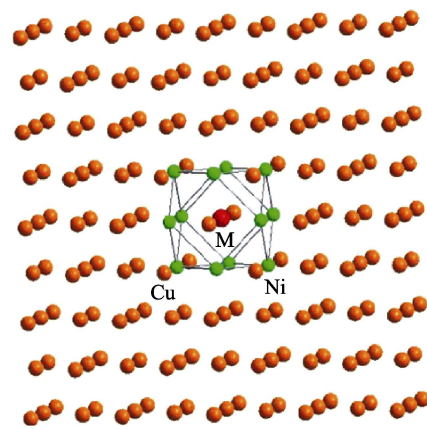


图 5 Cu-Ni-M 固溶体团簇模型结构示意图（图中的八面体结构即为  $(M_1Ni_{12})$  团簇）<sup>[2]</sup>  
Fig.5 Cluster-plus-glue-atom model of Cu-Ni-M stable solid solution, where the octahedral structure stands for the  $(M_1Ni_{12})$  cluster<sup>[2]</sup>

表 1 Cu、Ni 和第三组元 M 的原子半径和熔点及各元素在 Cu 中的固溶度、扩散系数、扩散激活能和 Cu 的自扩散参数 (400 °C)<sup>[55-59]</sup>

Tab.1 Atomic radius (R), melting point and boiling point of Cu, Ni and the third element M; solid solubility, diffusion coefficient (D), diffusion constant ( $D_0$ ) and activation energy (Q) of the related elements in Cu as well as self-diffusion parameters of Cu (at 400 °C)<sup>[55-59]</sup>

Element	R/nm	$\Delta R/\%$	Whether it forms intermetalsillic with Cu	Solid solubility in Cu/at.%	Melting point/°C	$D_{M \text{ in Cu (at 400 °C)}/(m^2 \cdot s^{-1})}$	$Q_{M \text{ in Cu}/(kJ \cdot mol^{-1})}$
Cu	0.128	—	—	—	1083	$6.9 \times 10^{-21}$	203.8
Ni	0.125	—	No	Complete miscibility	1453	$4.0 \times 10^{-22}$	230.9
Fe	0.127	-1.0	No	~0 (600 °C)	1535	$4.6 \times 10^{-21}$	230.5
Cr	0.128	0	No	~0 (800 °C)	1857	$1.1 \times 10^{-20}$	198.0
V <sup>a</sup>	0.135	5	No	~0 (500 °C)	1890	$4.9 \times 10^{-23}$	215.0
Mo <sup>b</sup>	0.140	9	No	~0 (800 °C)	2617	—	—
Ti	0.146	14	Yes	0.3 (400 °C)	1675	$1.6 \times 10^{-20}$	198.0
Nb	0.147	15	No	0.1 (1080 °C)	2468	$0.036 \times 10^{-12}$ (726 °C)	253.9
Ta <sup>b</sup>	0.147	15	No	~0 (800 °C)	2996	—	—
Sn	0.155	21	Yes	1.3 (200 °C)	232	$6.8 \times 10^{-19}$	176.2
Zr	0.160	25	Yes	~0 (500 °C)	1852	$2.0 \times 10^{-18}$	379.0

Note: a) Calculated from the diffusion formula between 955 K and 1342 K, the actual value may be lower than the calculated value; b) The diffusion parameters of this element in Cu are not found in the literature

Nb、Ta 及 V 元素均为难溶元素, 在 Cu 中完全没有固溶度, 且在 Cu 中扩散慢; Ti、Sn 与 Zr 元素在 Cu 中存在一定的固溶度, 且在 Cu 中容易扩散; Fe、Cr 在 Cu 中扩散慢, 且从混合焓角度考虑符合稳定固溶体团簇模型, 但其原子半径小于或等于 Cu 的原子半径。选择的九个第三组元 M 的性质各不相同, 其 Cu-Ni-M 薄膜显微结构与性能也完全不同。通过这九大体系的研究对比, 便于判断稳定固溶体团簇模型进行成分设计的有效程度。

确定第二组元和第三组元 M 后, 另一个需要关注的问题是具体的合金元素添加比例和总量。首先, 为了保持 Cu 薄膜低的电阻率, 九个体系均选择在高 Cu 含量端 (原子数分数大于 99%) 进行合金化; 其次, M/Ni 比对 Cu-Ni-M 薄膜电阻率及稳定性的影响较大, 因此需要着重考虑。从稳定固溶体模型来看: M/Ni 比 (原子数分数之比, 全文同) 等于 1/12 时, M 和 Ni 完全以团簇形式固溶于 Cu 基体中, 为理想的纯固溶状态; M/Ni 比大于 1/12 时, 除了团簇固溶外, M 含量过多, 容易析出; M/Ni 小于 1/12 时, Cu-Ni-M 薄膜中存在团簇固溶和多余 Ni 的固溶。为了考察 M、Ni 在 Cu 中存在形式对 Cu-Ni-M 薄膜热稳定性及电阻率的影响, 成分设计中均考虑了三种不同的 M/Ni 比, 便于对稳定固溶体团簇模型及薄膜合金成分的理解。

## 2 无扩散阻挡 Cu-Ni-M 薄膜微结构与性能

### 2.1 Mo、Nb、Ta 和 V 对 Cu-Ni-M 薄膜电阻率及热稳定性的影响

Cu 合金薄膜中添加一定量的难溶元素 (如 Mo、Nb 和 Ta 等) 可以很好地阻挡 Cu-Si 之间的互扩散, 因为这类元素会在晶界或缺陷处析出, 阻碍扩散通道, 但这些元素会使其电阻率升高。基于此, 根据稳定固溶体团簇模型, 利用 Ni 将 Mo、Nb 和 Ta 等在 Cu 中没有固溶度的元素带入 Cu 晶格中, 在保证 Cu 合金薄膜低电阻率的同时提高其热稳定性。

不同温度下退火 1 h 后 Cu-Ni-Mo 薄膜电阻率如图 6a 所示; 当 Ni/Mo 比等于 1/12 时, 即使在 700 °C 下退火, 薄膜仍然保持低的电阻率, 这主要是因为固溶在 Cu 基体中的合金元素不会阻碍 Cu 晶粒的合并生长。 $(\text{Mo}_{1/13}\text{Ni}_{12/13})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  薄膜在 400 °C 下退火 40 h 后仍然保持很低的电阻率 ( $\sim 2.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) (如图 7a), 膜基界面处无 Cu-Si 化合物形成, 同时膜内无析出相 (如图 8a)。这说明 Ni、Mo 同时添加并控制好添加量, 使其完全以  $[\text{MoNi}_{12}]$  团簇固溶 Cu 晶格中, 可以很好地阻碍 Cu 与介质材料之间的互扩散, 同时仍然保持低的电阻率。

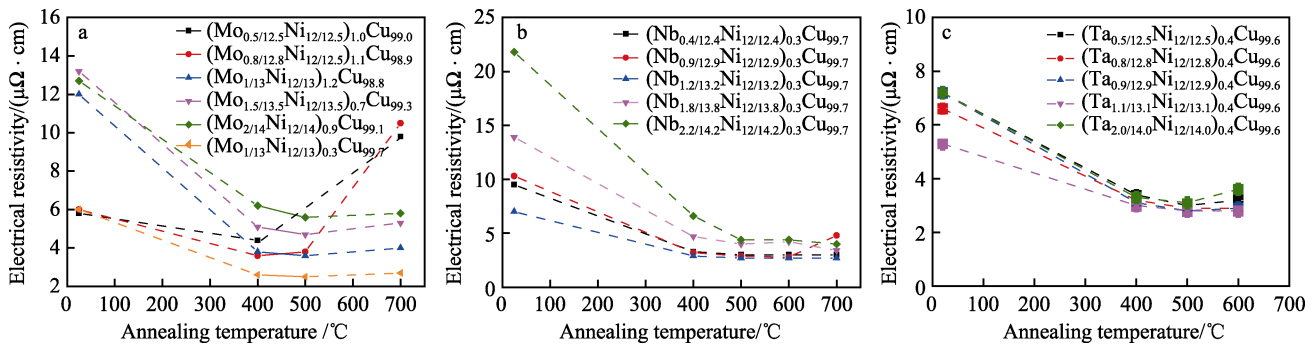


图 6 不同退火温度下退火 1 h 后 Cu-Ni-M (M=Mo, Nb, Ta) 薄膜电阻率变化<sup>[60-62]</sup>

Fig.6 Electrical resistivity variation of Cu-Ni-M (M=Mo, Nb and Ta) films after annealing at different annealing temperatures for 1 h<sup>[60-62]</sup>

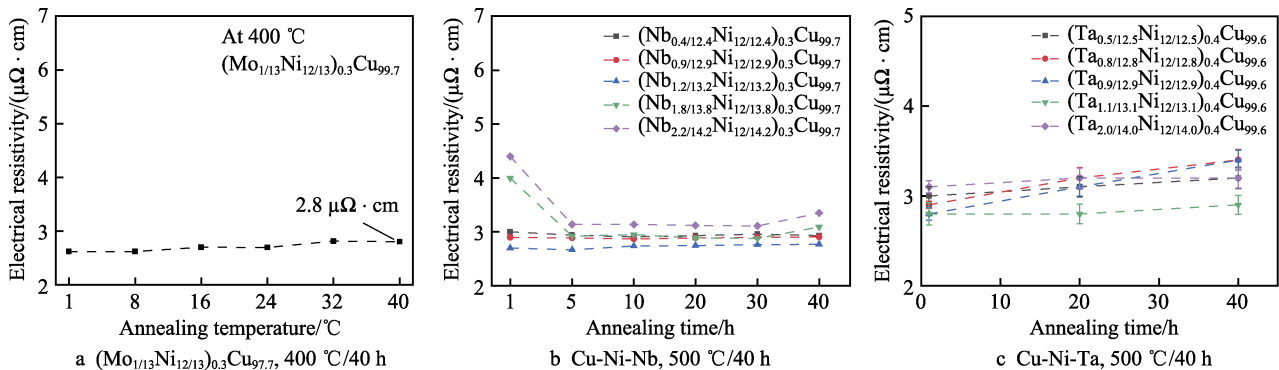


图 7 不同条件下  $(\text{Mo}_{1/13}\text{Ni}_{12/13})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  和 Cu-Ni-M (M=Nb, Ta) 薄膜电阻率的变化<sup>[60-62]</sup>

Fig.7 Variation of resistivity of Cu-Ni-Mo (a) during annealing at 400 °C for 40 h and Cu-Ni-M (M = Nb, Ta) (b and c) films during annealing at 500 °C for 40 h<sup>[60-62]</sup>

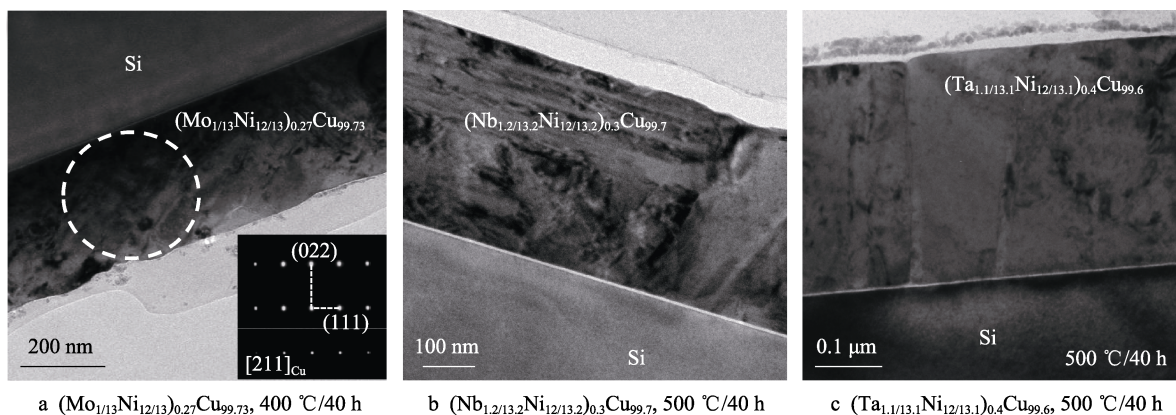


图8  $(\text{Mo}_{1/13}\text{Ni}_{12/13})_{0.27}\text{Cu}_{99.73}$ 、 $(\text{Nb}_{1.2/13.2}\text{Ni}_{12/13.2})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  及  $(\text{Ta}_{1.1/13.1}\text{Ni}_{12/13.1})_{0.4}\text{Cu}_{99.6}$  薄膜在不同退火工艺下退火后的截面 TEM 形貌<sup>[60-62]</sup>

Fig.8 Cross section TEM image of the  $(\text{Mo}_{1/13}\text{Ni}_{12/13})_{0.27}\text{Cu}_{99.73}$  film after annealing at 400 °C for 40h (a);  $(\text{Nb}_{1.2/13.2}\text{Ni}_{12/13.2})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  and  $(\text{Ta}_{1.1/13.1}\text{Ni}_{12/13.1})_{0.4}\text{Cu}_{99.6}$  film after annealing at 500 °C for 40 h (b, c)<sup>[60-62]</sup>

Mo 的原子半径比 Cu 大 9%，而 Nb 的原子半径比 Cu 大 15%，理论上 Nb 原子引起 Cu 晶格畸变的程度比 Mo 原子大，因此 Cu-Ni-Nb 薄膜电阻率整体要稍高于 Cu-Ni-Mo 薄膜（如图 6b）；当 Nb/Ni 比等于 1/12 时，该薄膜电阻率最低且在 500 °C/40 h 退火后仍然很小（图 7b）。膜基界面处依然平整，没有明显的扩散现象发生，无 Cu-Si 化合物生成（图 8b）。Cu-Ni-Ta 薄膜同样具有低电阻率和好的稳定性，且性能最优的成分点也是位于 Ta/Ni 比等于 1/12（如图 6c、图 7c），当 Ta/Ni 比大于 1/12 时，除了以团簇形式固溶的 Ni、Ta 外，还存在多余的 Ta，且以单质 Ta 的形式析出如图 8c，能够进一步提高薄膜阻碍扩散能力，但同时会让电阻率有所升高。

Cu-Ni-V 薄膜整体性能比 Cu-Ni-M (M=Mo, Nb, Ta) 薄膜差，只有  $(\text{V}_{0.8/12.8}\text{Ni}_{12/12.8})_{0.5}\text{Cu}_{99.5}$ <sup>[50]</sup> 薄膜长时间退火后可以保持相对较低的电阻率（3.0 μΩ·cm）（如图 9a）；同时经 500 °C/40 h 退火后膜基界面没有 Cu<sub>3</sub>Si 生成，保持较好的稳定性。其余 V/Ni 比的

薄膜都发生了不同程度的界面反应，生成了少量 Cu<sub>3</sub>Si（如图 9b—c）。虽然同样满足固溶体团簇模型的要求，但 V 的原子半径（0.135 nm）明显小于 Mo（0.140 nm）、Nb（0.147 nm）及 Ta（0.147 nm），这可能是导致 Cu-Ni-V 薄膜性能差以及性能最优成分点偏离 V/Ni=1/12 的原因。

综上，当 Ni、M (M=Mo, Nb, Ta) 以团簇形式固溶于 Cu 基体中，薄膜可以保证稳定性的同时获得较低的电阻率；当 M/Ni 比为 1/12 时，M、Ni 完全以团簇形式固溶在 Cu 晶格中，薄膜具有最佳性能；而 M/Ni 比大于 1/12 时，除了以团簇形式固溶的 M 外，剩余的 M 以单质形式析出，也会一定程度上影响电阻率和稳定性；当 M/Ni 比小于 1/12 时，薄膜中有剩余 Ni 的固溶，对薄膜电阻率损害很大。因此这些体系中要严格控制合金元素的添加量，使得 M、Ni 完全形成团簇固溶进 Cu 晶格中。另外，难溶元素原子半径也是影响薄膜性能的重要因素。对比这四个薄膜的性能，认为 M 元素的原子半径应大于 0.140 nm。

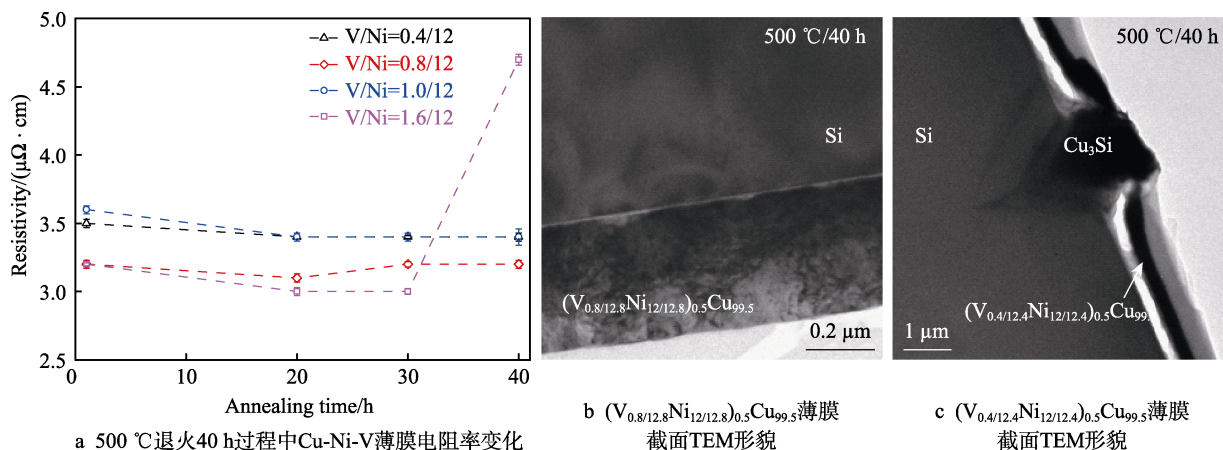


图9 长时间退火后 Cu-Ni-V 薄膜电阻率变化图及部分 Cu-Ni-V 薄膜的 TEM 形貌<sup>[50]</sup>

Fig.9 Electrical resistivity variation of Cu-Ni-V films after long time annealing and some cross section TEM image of Cu-Ni-V films: a) electrical resistivity variation of Cu-Ni-V films during annealing at 500 °C for 40 h; b, c) cross section TEM image of  $(\text{V}_{0.8/12.8}\text{Ni}_{12/12.8})_{0.5}\text{Cu}_{99.5}$  and  $(\text{V}_{0.4/12.4}\text{Ni}_{12/12.4})_{0.5}\text{Cu}_{99.5}$  films after annealing at 500 °C/40 h<sup>[50]</sup>

## 2.2 Ti、Sn、Zr 对 Cu-Ni-M 薄膜电阻率及热稳定性影响

Ti、Sn 及 Zr 在 Cu 中属于易扩散元素，高温下，这三个元素的扩散速率大于铜的自扩散速率，易于向界面扩散，可能会形成自钝化层，从而改变扩散阻挡机制。与 Cu-Ni-M (M=Mo, Nb, Ta) 薄膜不同, Cu-Ni-Ti

薄膜<sup>[61]</sup>的电阻率随着 Ti 含量的升高而先升高后降低。经 500 °C 长时间退火后，Cu 晶粒发生合并生长，Ti/Ni 比最高的 $(\text{Ti}_{1.5/13.5}\text{Ni}_{12/13.5})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  薄膜依然保持低的电阻率，约为  $2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  (图 10a、10c)。同时，该薄膜在长时间退火过程中界面处无 Cu-Si 化合物生成 (图 11a)；当 Ti/Ni 比大于 1/12 时，除了以  $[\text{TiNi}_{12}]$  团簇固溶外，剩余的 Ti 也会发生固溶 (根据 Cu-Ti

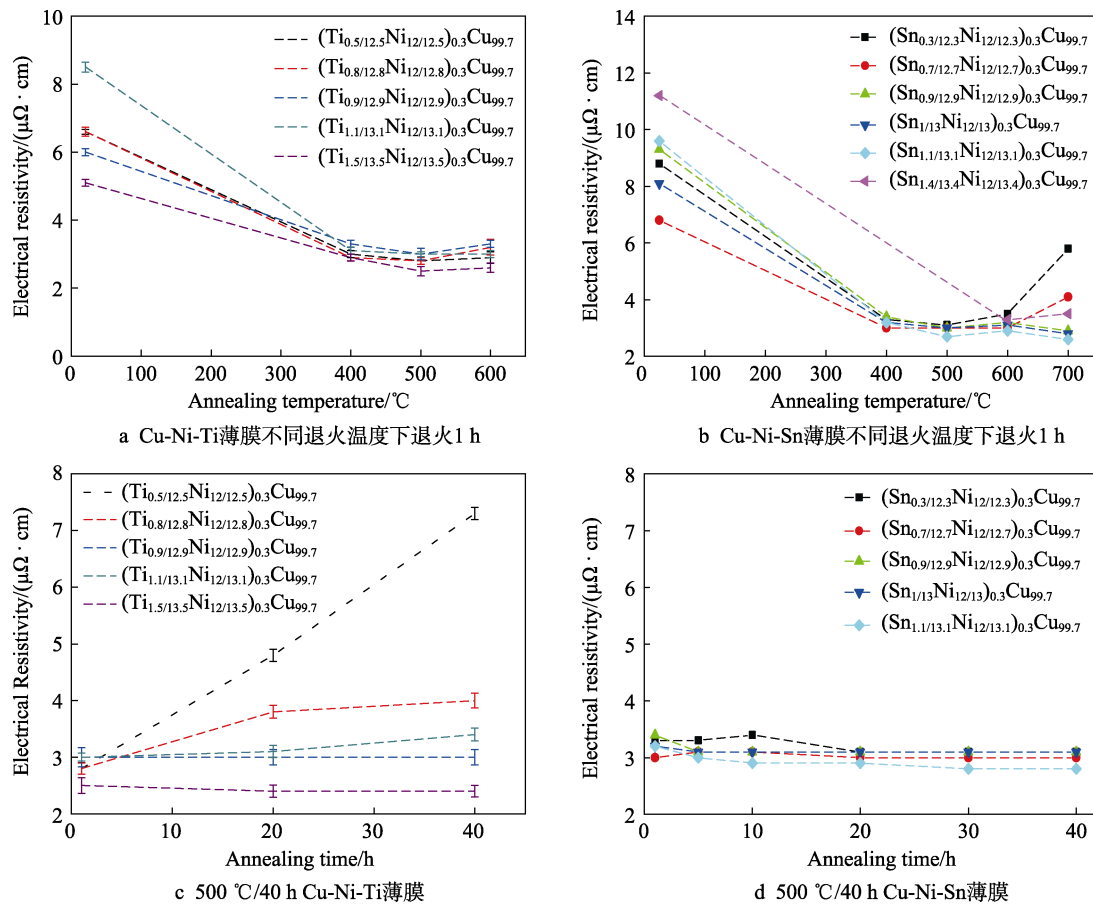


图 10 Cu-Ni-M (M=Ti, Sn) 薄膜不同退火温度下退火 1 h 后及 500 °C 退火 40 h 过程中的电阻率变化<sup>[61,63]</sup>  
 Fig.10 Electrical resistivity variation of Cu-Ni-M (M=Ti, Sn) films after annealing at different annealing temperatures for 1 h (a, b) or during annealing at 500 °C for 40 h (c, d)<sup>[61,63]</sup>

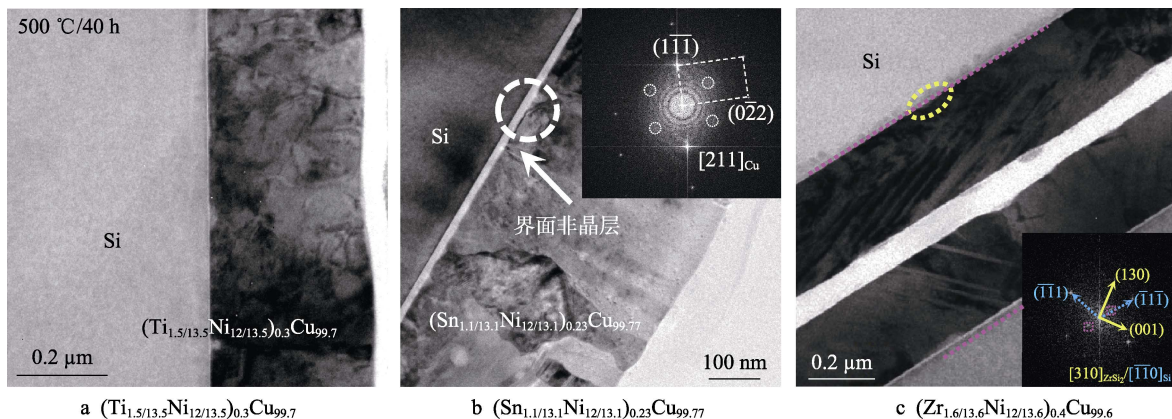


图 11  $(\text{Ti}_{1.5/13.5}\text{Ni}_{12/13.5})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$ 、 $(\text{Sn}_{1.1/13.1}\text{Ni}_{12/13.1})_{0.23}\text{Cu}_{99.77}$ 、 $(\text{Zr}_{1.6/13.6}\text{Ni}_{12/13.6})_{0.4}\text{Cu}_{99.6}$  薄膜 500 °C/40 h 退火后的截面 TEM 形貌<sup>[61,63-64]</sup>

Fig.11 Cross section TEM image of  $(\text{Ti}_{1.5/13.5}\text{Ni}_{12/13.5})_{0.3}\text{Cu}_{99.7}$  (a),  $(\text{Sn}_{1.1/13.1}\text{Ni}_{12/13.1})_{0.23}\text{Cu}_{99.77}$  (b) and  $(\text{Zr}_{1.6/13.6}\text{Ni}_{12/13.6})_{0.4}\text{Cu}_{99.6}$  (c) films after annealing at 500 °C/40 h<sup>[61,63-64]</sup>



相图, 400 °C 时 Ti 在 Cu 中的固溶度为 0.3%)。退火后 Ti 在 Cu 中很容易扩散, 有研究<sup>[43-44]</sup>显示, 固溶的 Ti 退火时会向薄膜的表面和界面扩散, 这也许是高 Ti 含量薄膜电阻率下降的主要原因。然而, 因为 Ti 的相对含量比较少且向两侧扩散, 实验中在界面和表面并未观察到明显的 Ti 富集层。

Sn 原子半径比 Ti 大, 固溶进 Cu 晶格后引起晶格畸变也会比 Ti 大, 声子散射增强, 因此同成分 Cu-Ni-Sn 薄膜电阻率比 Cu-Ni-Ti 薄膜要高。但退火过程中 Cu-Ni-Sn 薄膜的电阻率迅速降低, 且 Sn/Ni 比为 1/12 的薄膜电阻率始终维持在 3  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  左右, 完全满足微电子行业的要求 (图 10b、10d)。退火后膜基界面平整, 无 Cu-Si 化合物产生 (图 11b), 说明由扩散较快的低熔点元素 Sn 和 Ni 组成的 [SnNi<sub>12</sub>] 团簇同样可以降低 Cu 与 Si 的化学反应活性, 阻碍膜基界面互扩散行为。当 Sn/Ni 比略大于 1/12 时, 薄膜中多余的 Sn 不会固溶在 Cu 晶格中, 而是向界面处扩散, 最终会形成纳米量级的 Cu-Sn 化合物, 具有一定的扩散阻挡作用。上述结果也说明了在 Cu-Ni-Sn 薄膜实际应用中需要考虑 Sn 的添加量, 应严格控制在 [SnNi<sub>12</sub>] 团簇成分附近<sup>[63]</sup>。

Zr 的原子半径比 Sn 的原子半径还大, 但在添加量更多的情况下, 溅射态及退火态 Cu-Ni-Zr 薄膜<sup>[64]</sup>电阻率比 Cu-Ni-Sn 薄膜电阻率还要低 (图 12), 其中

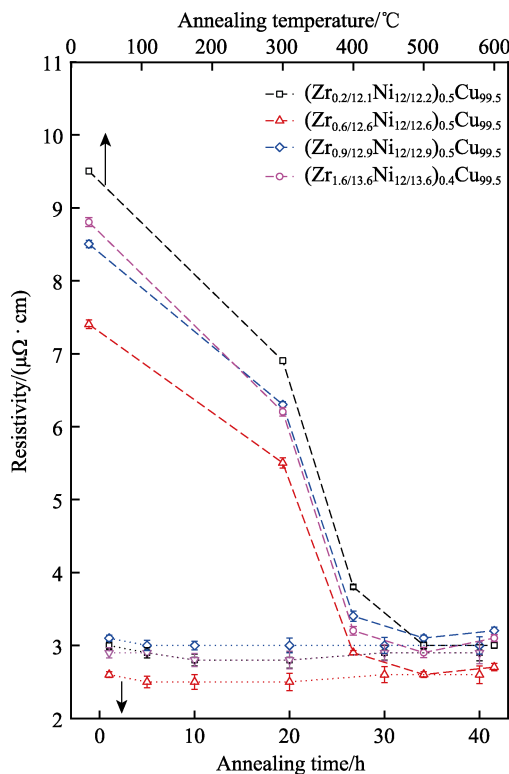


图 12 Cu-Ni-Zr 薄膜不同退火温度下退火 1 h 后及 500 °C 退火 40 h 过程中电阻率变化<sup>[64]</sup>

Fig.12 Electrical resistivity variation of Cu-Ni-Zr films after annealing at different annealing temperatures of for 1 h or during annealing at 500 °C for 40 h<sup>[64]</sup>

(Zr<sub>0.6/12.9</sub>Ni<sub>12/12.9</sub>)<sub>0.5</sub>Cu<sub>99.5</sub> 在 500 °C 退火中, Cu 晶粒合并长大, 薄膜始终保持低的电阻率 (~2.7  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )。这说明添加元素的原子半径并不是影响电阻率的唯一因素, 在后续研究中需要综合考虑原子半径及元素之间的相互作用。经 500 °C/40 h 退火后, Cu-Ni-Zr 薄膜膜基界面处并无 Cu<sub>3</sub>Si 生成 (图 11c), 具有良好的扩散阻挡能力。但需要注意的是, 当 Zr/Ni 比大于 1/12 时, 薄膜中多余的 Zr 容易向界面扩散, 甚至部分扩散到基体 Si 中生成了 ZrSi<sub>2</sub>。从混合焓的角度来看,  $\Delta H_{\text{Cu-Zr}}$  为 -23 kJ/mol,  $\Delta H_{\text{Si-Zr}}$  为 -84 kJ/mol, 因此界面处 Zr 更易与 Si 发生反应。Zr/Ni 比的增加会使得这种扩散, 行为更加明显, 但是 ZrSi<sub>2</sub> 层呈岛状分布且并不连续致密, 所以它所能起到的扩散阻挡作用有限。从结构稳定性角度衡量, 薄膜内元素向外扩散是不被允许的, 因此选择 Ni、Zr 共添加时, 需要严格控制添加比例, 研究表明只有在 Zr/Ni ≤ 0.6/12 时才能得到高稳定且电阻率低的 Cu-Ni-Zr 合金薄膜。

### 2.3 Cr、Fe 对 Cu-Ni-M 薄膜电阻率及热稳定性影响

Cu-Ni-M (M= Cr, Fe)<sup>[56,64]</sup> 薄膜从混合焓的角度看符合稳定固溶体团簇模型, 但这两个体系并不符合 M 的原子半径要略大于 Cu 的基本要求, Cr 的原子半径 (0.128 nm) 与 Cu 相同, 而 Fe 的原子半径 (0.127 nm) 甚至略小于 Cu。因此, 虽然这两个元素也是在 Cu 中扩散慢的难溶元素, 但 Cu-Ni-M (M=Cr, Fe) 薄膜电阻率及扩散阻挡能力却并不理想。Cu-Ni-Cr 薄膜中只有 Cr/Ni 为 1.4/12 的薄膜电阻率经长时间退火后没有生成 Cu<sub>3</sub>Si (如图 13), 保持较好的稳定性。所有溅射态及退火态 Cu-Ni-Fe 薄膜, 在 500 °C 退火 40 h 后, 膜基界面处都出现了倒金字塔状 Cu<sub>3</sub>Si 相, 致使膜基部分分离而失效, 扩散阻挡效果都不好。

综上, 基于稳定固溶体团簇模型设计的 Cu-Ni-M 薄膜都能保证低的电阻率和高扩散阻挡能力, 说明这种合金薄膜成分设计思想是有效的。M 元素的添加量需要严格控制, 大部分薄膜只有在 M/Ni=1/12, 也即合金元素完全以团簇形式固溶于 Cu 基体中时才具有最优的稳定性。薄膜电阻率及扩散阻挡能力与 M 元素在 Cu 中的扩散速率、原子半径及元素间相互作用息息相关。Cu-Ni-M (M=Mo, Nb, Ta 或 V) 薄膜中 [MNi<sub>12</sub>] 团簇的形成保证了其扩散阻挡能力。M 元素过量时, 会以单质形式析出, 对电阻率有一定影响。V 的原子半径较 Mo、Nb 及 Ta 原子半径略小, Cu-Ni-V 薄膜的扩散阻挡能力稍差。Ti、Sn 及 Zr 同属于易扩散元素, Cu-Ni-M (M=Ti, Sn, Zr) 薄膜同样可以保持低电阻率的同时兼具高的扩散阻挡能力。但当 M/Ni 大于 1/12 (M 元素过量) 时, 三者表现出不同的存在状态, 多余的 Ti 继续固溶在 Cu 晶格中, 而

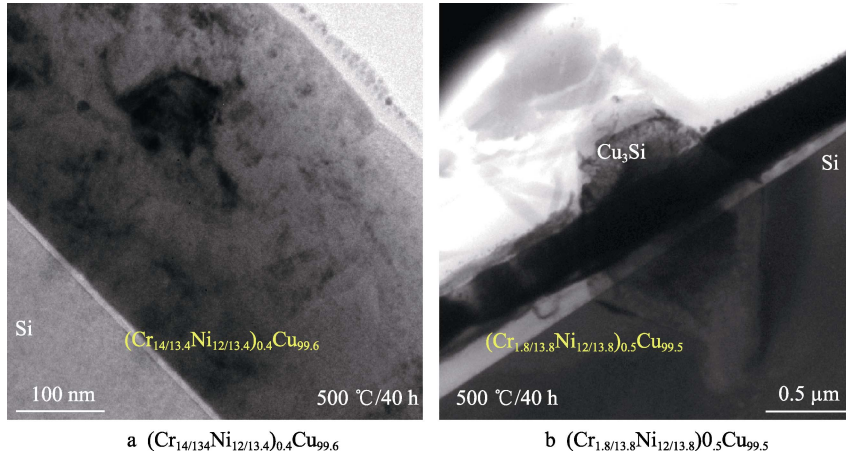


图 13  $(Cr_{1.4/13.4}Ni_{12/13.4})_{0.4}Cu_{99.6}$  及  $(Cr_{1.8/13.8}Ni_{12/13.8})_{0.5}Cu_{99.5}$  薄膜 500 °C/40 h 退火后的截面 TEM 形貌<sup>[56,64]</sup>  
 Fig.13 Cross section TEM image of  $(Cr_{1.4/13.4}Ni_{12/13.4})_{0.4}Cu_{99.6}$  and  $(Cr_{1.8/13.8}Ni_{12/13.8})_{0.5}Cu_{99.5}$  (b) films after annealing at 500 °C for 40 h<sup>[56,64]</sup>

Sn 或 Zr 在退火过程中会向界面扩散生成 Cu-Sn 化合物或者 Zr-Si 化合物。Fe、Cr 虽然也完全符合稳定固溶体团簇模型，但并不符合原子半径要求（原子半径小于或者等于 Cu 原子半径），这两个体系薄膜的扩散阻挡能力较差，并不适合作为扩散阻挡层。

### 2.4 第二组元的选择对薄膜电阻率及热稳定性影响

为了进一步拓宽无扩散阻挡层 Cu 合金薄膜体系，本课题组在稳定固溶体团簇模型成分设计思想下，在第二组元选择方面也进行了相关研究。Ge 与 Cu 都为 FCC 结构，且在 Cu 中有近 9% 的固溶度，其原子半径等于 0.137 nm（与 Cu 的原子尺寸差为 7%）。同时，Ge 与大部分元素存在负的混合焓，也有望形成以 M 为中心若干个 Ge 原子包围的团簇结构，无序地分散到 Cu 晶格中，起到阻碍扩散及降低电阻率的效果。另外，与 Ni 不同，Ge 为类金属元素，便于了解第二组元性质的不同对薄膜性能的影响。因此，选择 Ge 为第二组元，制备了系列 Cu-Ge-Fe (Sn) 薄膜<sup>[65]</sup>，并对其电阻率及热稳定性进行了相关研究。

溅射态 Cu-Ge-Fe (Sn) 薄膜电阻率均小于溅射态 Cu-Ni-Fe (Sn) 薄膜电阻率，这主要是因为 Ge-Fe (Sn) 之间相互作用比 Ni-Fe (Sn) 更强 ( $\Delta H_{Ge-Fe} = -15.5$  kJ/mol,  $\Delta H_{Ni-Fe} = -2$  kJ/mol,  $\Delta H_{Ge-Sn} = -12.5$  kJ/mol,  $\Delta H_{Ni-Sn} = -4$  kJ/mol)。Fe (Sn) 共掺杂进 Cu 晶格中，由 Ge、Fe (Sn) 引起的晶格畸变比 Ni、Fe (Sn) 引起的更小，其电阻率在 500~600 °C 间退火后到达最低点。继续升高退火温度，薄膜发生了界面反应生成  $Cu_3Si$ ，电阻率上升（如图 14 所示）。

Cu-Ge-Fe 薄膜<sup>[65]</sup>经 400 °C/41 h 退火后截面 TEM 形貌如图 15a—d 所示。Cu-Ge-Fe 薄膜中界面扩散层随 Fe 含量的增加逐渐减少，Cu-Si 反应也逐渐减少。在  $Cu_{99.18}Ge_{0.77}Fe_{0.05}$  薄膜样品中仅发现一处  $Cu_3Si$ 。继续增加 Fe 含量（原子数分数）至 0.08%

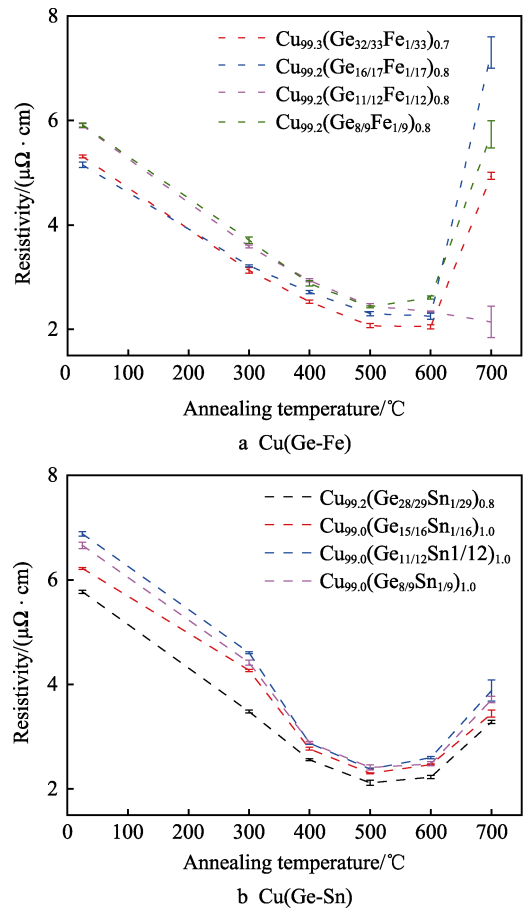


图 14 Cu(Ge-Fe)及 Cu(Ge-Sn)薄膜不同温度退火 1 h 后的电阻率变化<sup>[65]</sup>

Fig.14 Electrical resistivity variation of (a) Cu(Ge-Fe) and (b) Cu(Ge-Sn) films annealed at different temperatures for 1 h<sup>[65]</sup>

后，扩散层彻底消失，界面干净平整，无  $Cu_3Si$  颗粒生成，薄膜稳定性也同步提高。Cu-Ge-Sn 薄膜扩散层厚度也随 Sn 含量的增加逐渐减小，稳定性升高(图 15e—g)，但是 Sn 原子数分数为 0.10% 时，扩散层再次在膜基界面处出现（图 15h），可见 Cu-Ge-Sn 薄膜稳定性在 0.06%~0.10%Sn 之间有一个极值。

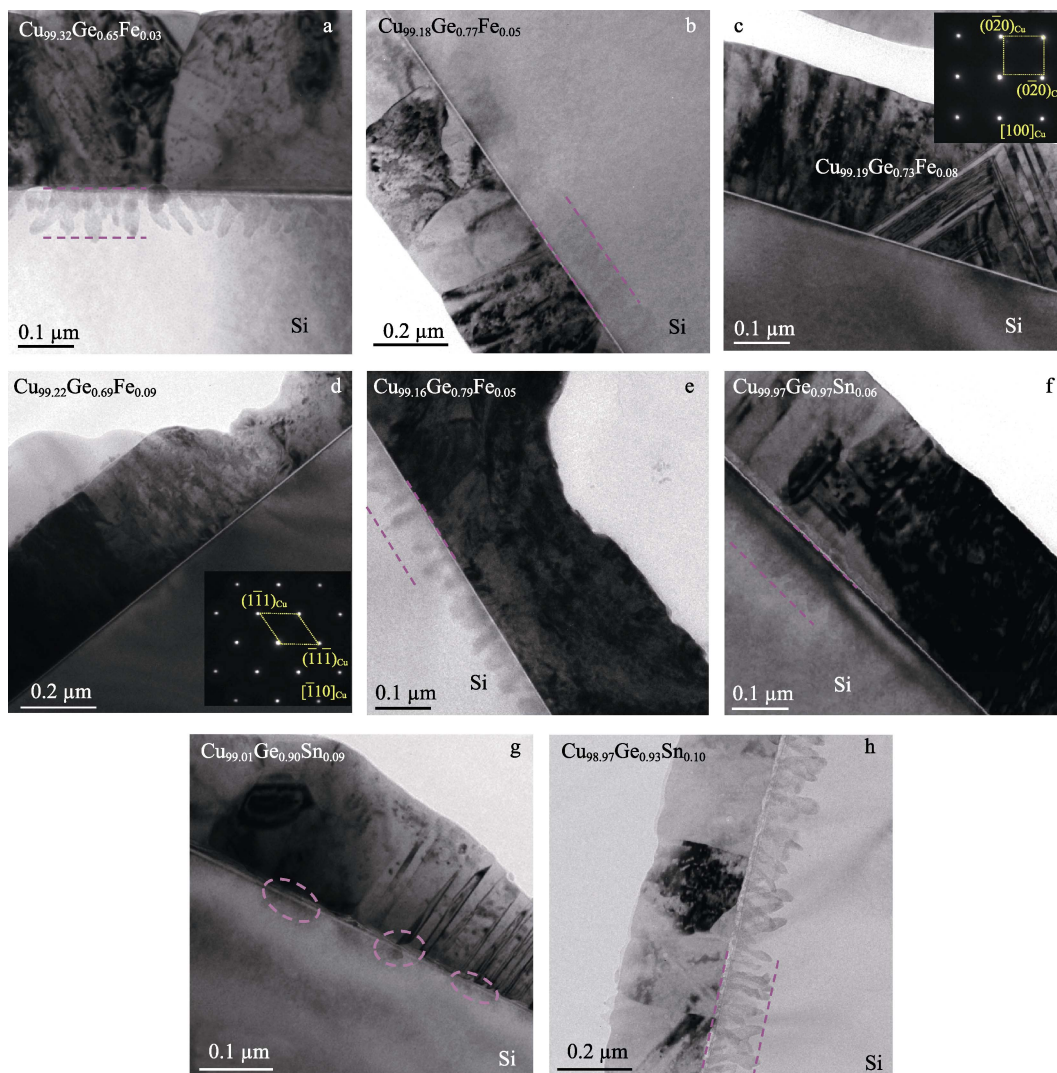


图 15 Cu(Ge-Fe)和 Cu(Ge-Sn)系列薄膜 400 °C/41 h 退火后截面 TEM 图像和微区电子衍射图<sup>[65]</sup>  
 Fig.15 Cross-section TEM bright-field images and electron diffraction patterns of the Cu(Ge-Fe)(a-d) and Cu(Ge-Sn)(e-h) films after 400 °C/41 h annealing<sup>[65]</sup>

在 Cu-Ni-M 薄膜中, Ni 是不容易扩散的, 通过 Ni-M 之间的强化作用, 阻挡 M 元素扩散, 也即是通过第二组元阻挡第三组元的扩散。上述实验结果表明了 Cu-Ge-M 薄膜恰恰相反, Ge 在 Cu 中容易扩散, 第三组元的添加可以阻挡其扩散, 这是团簇内强相互作用的结果, 这种强相互作用提高稳定性的做法可以推广到其他高稳定性合金和薄膜的成分设计中。另外, 与 Cu-Ge 薄膜相比, Cu-Ge-Fe (Sn) 薄膜在扩散阻挡能力及电阻率方面有明显的提升, 说明与溶质原子随意固溶相比, 溶质原子以团簇形式固溶进 Cu 晶格中, 可以在提高薄膜扩散阻挡能力的同时对电阻率影响更小。

结合 Cu-Ni-M 薄膜及 Cu-Ge-Fe (Sn) 薄膜研究, 可以看出稳定固溶体团簇模型在设计电阻率低及扩散阻挡能力强的无扩散阻挡层 Cu 薄膜方面十分有效, 所设计的薄膜体系满足微电子行业要求, 其薄膜电阻率及扩散阻挡能力与第二组元的选择、M 元素在

Cu 中的扩散速率、原子半径及元素间的相互作用息息相关。

### 3 结语

无扩散阻挡层 Cu 薄膜的开发, 有效地解决了集成电路中 Cu 互连线在中高温环境下与介质材料发生互扩散引起器件失效的问题, 同时避免了扩散阻挡层随厚度不断减小, 扩散阻挡效果也不断削弱的问题。本文针对无扩散阻挡层 Cu 薄膜合金化研究中的主要问题进行了综述: (1) 总结了目前无扩散阻挡层 Cu 合金薄膜的研究现状及存在的问题, 提出难溶元素在 Cu 晶格中固溶是保持 Cu 薄膜低电阻率及提高扩散阻挡能力的有效途径; (2) 基于稳定固溶体团簇模型, 选择 Ni 为第二组元, 通过 Ni 的帮助, 使得难溶元素以  $[M_1Ni_{12}]$  团簇的形式固溶于 Cu 晶格中, 设计并制备了大量的低电阻率且扩散阻挡能力强的无扩散阻

挡层 Cu-Ni-M 合金薄膜, 完全满足微电子行业的需求; (3) 在稳定固溶体团簇模型成分设计思想下, 对第二组元选择进行了相关研究, 在 Cu-Ge-M 体系中实现通过第三组元抑制第二组元 Ge 的扩散, 进一步拓宽无扩散阻挡层 Cu 合金薄膜体系。

无扩散阻挡层 Cu 薄膜合金化是一个比较复杂的问题, 需要充分考虑合金元素的原子半径、元素之间的相互作用、在 Cu 中的扩散能力以及固溶度。本研究验证了稳定固溶体团簇模型在无扩散阻挡层 Cu 薄膜成分设计中的有效性, 并认为这种成分设计思想有望拓宽到耐高温 Cu 合金、Ni 基高温合金及耐辐照材料等众多高稳定性材料领域。

### 参考文献:

- [1] 刘洪图, 吴自勤. 超大规模集成电路的一些材料物理问题(II)—尺寸缩小带来的巨大挑战[J]. 物理, 2004, 31(1): 11-16.  
LIU Hong-tu, WU Zi-qin. Some issues of the material physics for ultra large scale integration (part II)—Giant challenges for the scaled ulsi[J]. Physical, 2004, 31(1): 11-16.
- [2] 郑月红. 基于团簇模型设计的高稳定性铜合金[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.  
ZHENG Yue-hong. High stability copper alloys designed by a cluster model[D]. Dalian: Dianlian University of Technology, 2018.
- [3] LAURILA T, ZENG K, KIVILAHTI J K, et al. Chemical stability of Ta diffusion barrier between Cu and Si[J]. Thin solid films, 2000, 373(1-2): 64-67.
- [4] CHU J P, LIN T N. Deposition, microstructure and properties of sputtered copper films containing insoluble molybdenum[J]. Journal of applied physics, 1999, 85(9): 6462-6469.
- [5] YANG H, GILMORE C M, RAMAKER D E. Ir-Zr alloys as diffusion barriers between Cu and Si(100)[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 1993, 11(4): 1454-1457.
- [6] FANG J S, HSU T P, CHEN G S. Crystallization and failure behavior of Ta-Ni nanostructured/amorphous diffusion barriers for copper metallization[J]. Journal of electronic materials, 2004, 33(10): 1176-1181.
- [7] WANG S Q, RAAIJMAKERS I, BURROW B J, et al. Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si[J]. Journal of applied physics, 1990, 68(10): 5176-5187.
- [8] DAMAYANTI M, SRITHARAN T, MHAISALKAR S G, et al. Effects of dissolved nitrogen in improving barrier properties of ruthenium[J]. Applied physics letters, 2006, 88(4): 44101.
- [9] HOLLOWAY K, FRYER P M, CABRAL J R C, et al. Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions[J]. Journal of applied physics, 1992, 71(11): 5433-5444.
- [10] CHANG S, CHEN M. High thermal stability of AlCrTa-TiZr nitride film as diffusion barrier for copper metallization[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4961-4965.
- [11] TSAI M, WANG C, TSAI C, et al. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(11): H1161-H1165.
- [12] 翟艳男, 杨坤, 张晖, 等. Cu 互连中 Zr 嵌入层对 ZrN 阻挡层热稳定性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 2007-2010.  
ZHAI Yan-nan, YANG Kun, ZHANG Hui, et al. Effect of insertion of a thin Zr interlayer on thermal stability of ZrN barrier in Cu metallization[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(8): 2007-2010.
- [13] YANG L Y, ZHANG D H, LI C Y, et al. Comparative study of Ta, TaN and Ta/TaN bi-layer barriers for Cu-ultra low-*k* porous polymer integration[J]. Thin solid films, 2004, 462: 176-181.
- [14] 黄孟硕. 双层超薄 Ru/Ta-Si-C 扩散阻挡层与铜连导线制程特性探讨[D]. 台湾: 虎尾科技大学, 2011.  
HUANG Meng-shuo. Properties of ultrathin Ru/TaSiC bi-layer diffusion barrier for Cu interconnects[D]. Taiwan: National Formosa University, 2011.
- [15] 陈海波, 周继承, 李幼真. 集成电路 Cu 互连扩散阻挡层的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 8-11.  
CHEN Hai-bo, ZHOU Ji-cheng, LI You-zhen. Development of diffusion barrier for Cu interconnection in ULSI[J]. Materials review, 2006, 20(12): 8-11.
- [16] HYMES S, KUMAR K S, MURARKA S P, et al. Oxidation resistant dilute copper(boron) alloy films prepared by DC-magnetron cosputtering[J]. MRS online proceedings library archive, 1996, 427.
- [17] ZHANG X Y, LI X N, NIE L F, et al. Highly stable carbon-doped Cu films on barrierless Si[J]. Applied surface science, 2011, 257(8): 3636-3640.
- [18] DING P J, LANFORD W A, HYMES S, et al. Effects of the addition of small amounts of Al to copper: Corrosion, resistivity, adhesion, morphology, and diffusion[J]. Journal of applied physics, 1994, 75(7): 3627-3631.
- [19] YI S, AN J, HWANG S, et al. Electrical reliability and interfacial adhesion of Cu(Mg) thin films for interconnect process adaptability[J]. Thin solid films, 2008, 516(8): 2325-2330.
- [20] LIN C. A thermally-reliable, low-resistivity Cu(Ir) and Cu(IrN) alloy films for barrierless Cu metallization[J]. Japanese journal of applied physics, 2012, 51(5S): 5E.
- [21] CHU J P, LIN C H, JOHN V S. Barrier-free Cu metallization with a novel copper seed layer containing various insoluble substances[J]. Vacuum, 2008, 83(3): 668-671.
- [22] LIU C J, CHEN J, LIN Y K. Characterization of microstructure, interfacial reaction and diffusion of immiscible Cu(Ta) alloy thin film on SiO<sub>2</sub> at elevated temperature[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(1): G18-

- G23.
- [23] WANG Y, CAO F, ZHANG M, et al. Comparative study of Cu-Zr and Cu-Ru alloy films for barrier-free Cu metallization[J]. *Thin solid films*, 2011, 519(10): 3169-3172.
- [24] 王新建, 刘嘉聪, 董显平, 等. Cr, Mo 对 Cu/Si(100) 薄膜体系结构、电阻率及扩散性能的影响[J]. *上海交通大学学报*, 2007, 41(11): 1882-1886.  
WANG Xin-jian, LIU Jia-cong, DONG Xian-ping, et al. The effect of Cr, Mo on microstructure, electrical resistivity and diffusion property of Cu films on Si(100)[J]. *Journal of the Shanghai JiaoTong University*, 2007, 41(11): 1882-1886.
- [25] BARMAK K, CABRAL J R C, RODBELL K P, et al. On the use of alloying elements for Cu interconnect applications[J]. *Journal of vacuum science & technology B: Microelectronics and nanometer structures processing, measurement, and phenomena*, 2006, 24(6): 2485-2498.
- [26] FANG J S, CHEN Y T. Passivation of copper-hafnium thin films using self-forming hafnium oxide[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 231: 166-170.
- [27] WANG Y, CAO F, ZHANG M, et al. Property improvement of Cu-Zr alloy films with ruthenium addition for Cu metallization[J]. *Acta materialia*, 2011, 59(1): 400-404.
- [28] FANG J S, HSIEH H Y. Structural and passivative behaviors of Cu(In) thin film[J]. *Journal of electronic materials*, 2007, 36(2): 129-135.
- [29] HOSHINO K, YAGI H, TSUCHIKAWA H. TiN-encapsulized copper interconnects for ULSI applications[C]//IEEE vlsi multilevel interconnection conference. Santa Clara: IEEE, 1989.
- [30] LIN C, CHUANG H, KAO C R. Cu(TiWN<sub>x</sub>) Film as a barrierless buffer layer for metallization applications[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2013, 52(1S): 1A-12A.
- [31] CHU J P, LIN C H. Sputtered Cu films containing various insoluble substances for advanced barrierless metallization[J]. *Materials science forum*, 2007, 539: 3497-3502.
- [32] LI X N, JIN L J, ZHAO L R, et al. Stability and microstructure characterization of barrierless Cu(Sn, C) films[J]. *Advanced materials research*, 2014, 1052: 163-168.
- [33] LIN C H, LEAU W K. Copper-silver alloy for advanced barrierless metallization[J]. *Journal of electronic materials*, 2009, 38(11): 2212-2221.
- [34] 方昭训, 王梓育, 戴明凤. Cu(CoN)与 CoN 颗粒薄膜应用于铜制程之特性[C]//中国颗粒学会超微颗粒专委会 2013 年年会暨第八届海峡两岸超微颗粒学术研讨会论文集. 湘西土家族苗族自治州: 中国地质大学(武汉), 2013.  
FANG Jau-shiung, WANG Zi-yu, TAI Ming-fong. Properties of Cu(CoN) and CoN particle films used in copper process[C]//Chinese society of particuology of ultrafine particles professional board 2013 annual conference and proceedings of the eighth cross-strait ultrafine particle symposium. Xiangxi Tujia and Miao Autonomous Prefecture: China University of Geosciences(Wuhan), 2013.
- [35] CHU J P, LIN C H, SUN P L, et al. Cu(ReN<sub>x</sub>) for advanced barrierless interconnects stable up to 730 °C[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(7): H540-H543.
- [36] LIN C. Cu(ReTaN<sub>x</sub>) copper alloy films suitable for electronic-device manufacturing-process simplification[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2012, 51(1S): 1A-8A.
- [37] WANG Y, CAO F, ZHANG M, et al. Effects of thermal annealing on Zr-N doped magnetron sputtered copper[J]. *Thin solid films*, 2011, 519(10): 3407-3410.
- [38] LIN C H, LEAU W K, WU C H. High-performance copper alloy films for barrierless metallization[J]. *Applied surface science*, 2010, 257(2): 553-557.
- [39] LIN C. New copper alloy, Cu(SnN<sub>x</sub>), films suitable for more thermally stable, electrically reliable interconnects and lower-leakage current capacitors[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2011, 50(5S1): 4E-5E.
- [40] LIN C H, LEAU W K, WU C H. The application of barrierless metallization in making copper alloy, Cu(RuHfN), films for fine interconnects[J]. *Journal of electronic materials*, 2010, 39(11): 2441-2447.
- [41] CHU J P, LIN C H, LEAU W K, et al. Thermal stability study of Cu(MoN<sub>x</sub>) seed layer on barrierless Si[J]. *Journal of electronic materials*, 2009, 38(1): 100-107.
- [42] 王洪波. 2007 年国际半导体技术发展路线图摘要介绍[J]. *中国集成电路*, 2008, 17(3): 17-30.  
WANG Hong-bo. Summary of the 2007 international roadmap for semiconductor technology development[J]. *China integrated circuit*, 2008, 17(3): 17-30.
- [43] TSUKIMOTO S, KABE T, ITO K, et al. Effect of annealing ambient on the self-formation mechanism of diffusion barrier layers used in Cu(Ti) interconnects[J]. *Journal of electronic materials*, 2007, 36(3): 258-265.
- [44] TSUKIMOTO S, MORITA T, MORIYAMA M, et al. Formation of Ti diffusion barrier layers in thin Cu(Ti) alloy films[J]. *Journal of electronic materials*, 2005, 34(5): 592-599.
- [45] PARK J, MOON D, HAN D, et al. Self-forming barrier characteristics of Cu-V and Cu-Mn films for Cu interconnects[J]. *Thin solid films*, 2013, 547: 141-145.
- [46] NIE L F, LI X N, CHU J P, et al. High thermal stability and low electrical resistivity carbon-containing Cu film on barrierless Si[J]. *Applied physics letters*, 2010, 96(18): 182105.
- [47] FÜRTAUER S, LI D, CUPID D, et al. The Cu-Sn phase diagram, part I: New experimental results[J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 142-147.
- [48] XU L Y, LI X N, CHU J P, et al. The preparation for Cu(Sn) films of barrierless interconnection[J]. *Materials science forum*, 2010, 654-656: 1744-1747.
- [49] YU Q X, LI X N, WEI K R, et al. Cu-Ni-Sn-Si alloys designed by cluster-plus-glue-atom model[J]. *Materials & design*, 2019, 167: 107641.

(下转第 97 页)

- cations[J]. Journal of Chongqing University of Posts and Telecommunications (natural science edition), 2010, 22(6): 703-707.
- [14] ZHONG S. Progress in terahertz nondestructive testing: A review[J]. Frontiers of mechanical engineering, 2018(3): 1-9.
- [15] FUKUCHI T, FUSE N, OKADA M, et al. Measurement of refractive index and thickness of topcoat of thermal barrier coating by reflection measurement of terahertz waves[J]. Electronics and communications in Japan, 2013, 96(12): 37-45.
- [16] FUKUCHI T, FUSE N, OKADA M, et al. Topcoat thickness measurement of thermal barrier coating of gas turbine blade using terahertz wave[J]. Electrical engineering in Japan, 2014, 189(1): 1-8.
- [17] CHEN C C, LEE D J, POLLOCK T, et al. Pulsed-terahertz reflectometry for health monitoring of ceramic thermal barrier coatings[J]. Optics express, 2010, 18(4): 3477-3486.
- [18] WATANABE M, KURODA S, YAMAWAKI H, et al. Terahertz dielectric properties of plasma-sprayed thermal-barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(19): 4620-4626.
- [19] YE D, WANG W, HUANG J, et al. Nondestructive interface morphology characterization of thermal barrier coatings using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Coatings, 2019, 9(2): 89.
- [20] FLETCHER J R, SWIFT G P, DAI D C, et al. Pulsed terahertz signal reconstruction[J]. Journal of applied physics, 2007, 102(11): 113105.
- [21] CHEN Y, HUANG S, PICKWELL-MACPHERSON E. Frequency-wavelet domain deconvolution for terahertz reflection imaging and spectroscopy[J]. Optics express, 2010, 18(2): 1177-1190.
- [22] DONG J, LOCQUET A, CITRIN D S. Enhanced terahertz imaging of small forced delamination in woven glass fibre-reinforced composites with wavelet de-noising[J]. Journal of infrared millimeter and terahertz waves, 2016, 37(3): 289-301.
- 
- (上接第 60 页)
- [50] ZHENG Y H, LI X N, CHENG X T, et al. Ni-V(or Cr) Co-addition Cu alloy films with high stability and low resistivity[J]. Materials chemistry and physics, 2018, 205: 253-260.
- [51] ZHANG C, TIAN H, HAO C, et al. First-principles calculations of elastic moduli of Ti-Mo-Nb alloys using a cluster-plus-glue-atom model for stable solid solutions[J]. Journal of materials science, 2013, 48(8): 3138-3146.
- [52] ZHANG J, WANG Q, WANG Y M, et al. Effect of heat treatment on the highly corrosion-resistant  $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{27.7}\text{Fe}_{2.3}$  alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 505(2): 505-509.
- [53] LI H, ZHAO Y, LI X, et al. Electrical resistivity interpretation of ternary Cu-Ni-Mo alloys using a cluster-based short-range-order structural model[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2015, 49(3): 35306.
- [54] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [55] ALMAZOUZI A, MACHT M, NAUNDORF V, et al. Diffusion of iron and nickel in single-crystalline copper[J]. Physical review B, 1996, 54(2): 857.
- [56] ALMAZOUZI A, MACHT M P, NAUNDORF V, et al. Diffusion of manganese, chromium, and titanium in single crystalline copper[J]. Physica status solidi A, 1998, 167(1): 15-28.
- [57] HOSHINO K, IJIMA Y, HIRANO K. Diffusion of vanadium, chromium, and manganese in copper[J]. Metallurgical transactions A, 1977, 8(3): 469-472.
- [58] VILJOEN E C, Du PLESSIS J, SWART H C, et al. Sn bulk-to-surface diffusion in a Cu(111)(Sn) single crystal[J]. Surface science, 1995, 342(1-3): 1-10.
- [59] 葛永能. 块体 Zr 基非晶合金过冷液相区中变形及扩散连接性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010.  
GE Yong-neng. Superplastic formation and diffusion behavior of a Zr-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2010.
- [60] LI X N, LIU L J, ZHANG X Y, et al. Barrierless Cu-Ni-Mo interconnect films with high thermal stability against silicide formation[J]. Journal of electronic materials, 2012, 41(12): 3447-3452.
- [61] LI X, DING J, WANG M, et al. Application of cluster-plus-glue-atom model to barrierless Cu-Ni-Ti and Cu-Ni-Ta films[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2014, 32(6): 61510.
- [62] LI X N, ZHAO L R, LI Z, et al. Barrierless Cu-Ni-Nb thin films on silicon with high thermal stability and low electrical resistivity[J]. Journal of materials research, 2013, 28(24): 3367-3373.
- [63] LI X N, WANG M, ZHAO L R, et al. Thermal stability of barrierless Cu-Ni-Sn films[J]. Applied surface science, 2014, 297: 89-94.
- [64] ZHENG Y, LI X, CHENG X, et al. Enhanced thermal stability of Cu alloy films by strong interaction between Ni and Zr(or Fe)[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2018, 51(13): 135304.
- [65] LI X N, LIU M, ZHENG Y H, et al. Addition of strong interaction element Fe(or Sn) to improve the stability of solid solution Cu(Ge) film[J]. Surface and coatings technology, 2017, 321: 328-335.