

高熵合金 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 扩散阻挡层的制备与性能研究

李荣斌^{1,2}, 陈童童¹, 蒋春霞², 张如林²

(1.上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 上海电机学院 材料学院, 上海 201306)

摘要: 目的 验证 15 nm 厚度 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 的势垒层热稳定性和扩散阻挡性能。方法 采用直流磁控溅射技术在 n 型 Si(111)基片上真空溅射沉积 15 nm 的 AlCrTaTiZrRu(3 nm)/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} (12 nm)双层阻挡层, 随后在双层 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 薄膜的顶部沉积 50 nm 厚的 Cu 膜, 最终制得 Cu/AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7}/Si 复合薄膜试样。将样品在真空退火炉中分别进行 600~900 °C 高温退火 30 min, 以模拟最恶劣的应用环境。用场发射扫描电镜 (FE-SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、能谱分析仪 (EDS)、四探针电阻测试仪 (FPP)以及原子力显微镜 (AFM)对试样的表面形貌、物相组成、化学成分、方块电阻和粗糙度进行表征分析。结果 沉积态 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 薄膜呈现非晶结构, 与 Cu 膜和 Si 衬底的结合良好。在 800 °C 退火后, Cu/AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7}/Si 薄膜系统结构完整, 膜层结构界面之间未出现分层现象, 表面 Cu 颗粒团聚现象加剧, Si 衬底和 Cu 膜表面未发现 Cu-Si 化合物生成, 薄膜方阻保持在较低的 0.070 Ω/sq; 900 °C 退火后, 薄膜系统未出现层间分离和空洞现象, Cu 膜表面形成孤立的大颗粒 Cu-Si 化合物, 薄膜电阻率大幅上升。结论 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 双层结构在 800 °C 退火后仍能有效抑制 Cu 与 Si 相互扩散, 其非晶结构增强了 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 体系的热稳定性和扩散阻挡性。

关键词: 高熵合金; 非晶结构; 磁控溅射; 扩散阻挡性; 退火

中图分类号: TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0161-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.017

Preparation and Properties of High-entropy Alloy AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} Diffusion Barrier Layers

LI Rong-bin^{1,2}, CHEN Tong-tong¹, JIANG Chun-xia², ZHANG Ru-lin²

(1.School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2.School of Materials, Shanghai DianJi University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to verify the thermal stability and diffusion-barrier performance of the 15-nm-thick AlCrTaTiZrRu/

收稿日期: 2020-01-10; 修订日期: 2020-04-23

Received: 2020-01-10; Revised: 2020-04-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51671125); 上海大件热制造工程技术研究中心 (18DZ2253400)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671125) and Shanghai Engineering Research Center of Large Piece Hot Manufacturing (18DZ2253400)

作者简介: 李荣斌 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高熵合金。邮箱: lirr@sdju.edu.cn

Biography: LI Rong-bin (1969—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high entropy alloys. E-mail: lirr@sdju.edu.cn

引文格式: 李荣斌, 陈童童, 蒋春霞, 等. 高熵合金 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 扩散阻挡层的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 161-167.

LI Rong-bin, CHEN Tong-tong, JIANG Chun-xia, et al. Preparation and properties of high-entropy alloy AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} diffusion barrier layers[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 161-167.

(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ barrier layers. The 15-nm AlCrTaTiZrRu (3 nm)/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ (12 nm) double-layer barrier layers were deposited on n-type Si (111) substrate by a DC magnetron-sputtering technology. Subsequently, a 50-nm-thick of Cu film was deposited on the top of the AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ composite film, to obtain the Cu/AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ /Si composite thin film samples. The samples were annealed in a vacuum-annealing furnace at 600-900 °C for 30 minutes to simulate the worst application environment. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffractometer (XRD), energy spectrum analyzer (EDS), four-probe resistance tester (FPP), and atomic force microscope (AFM) were applied to characterize and analyze the surface morphology, phase composition, chemical composition, square resistance and roughness of the samples. The results indicated that the as-deposited AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ films exhibited amorphous structure and were well bonded to Cu film and Si substrate. After annealing at 800 °C, the Cu/AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ /Si films system still exhibited a complete structure, no delamination occurred between the interface of the film structure, and the agglomeration of Cu particles on the surface was intensified. However, no Cu-Si compound was found on the surface of the Si substrate and Cu film, and the square resistance of the films was kept at a low value of 0.070Ω/sq. After annealing at 900 °C, there was no interlayer separation and void phenomenon in the thin films system. Isolated large particles of Cu-Si compounds were formed on the surface of the Cu film, and the resistivity of the films increased significantly. The AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ double-layer structure can still effectively inhibit the interdiffusion of Cu and Si after annealing at 800 °C. Its amorphous structure enhances the thermal stability and diffusion-barrier of the Cu/HEA/HEAN $_{0.7}$ /Si system.

KEY WORDS: high-entropy alloy; amorphous structure; magnetron sputtering; diffusion barrier; annealing

随着集成电路技术的更新,电路特征尺寸不断减小,为提高互连性能,减少电阻电容延迟,已经广泛将具有更低电阻率和更高抗电子迁徙率的Cu代替传统金属Al作为互连线材料^[1]。但是,Cu的扩散系数较高,且与介质层的结合能力差,在较低温度下就会与介质层之间相互扩散,形成高阻态的Cu₃Si化合物,导致微电子元件性能退化,甚至失效^[2,3]。因此,为了防止Cu原子扩散,需要在Cu和介质硅层之间加入高粘附性、高热稳定性和低电阻率的势垒层来提高元件的可靠性和稳定性^[4,5]。传统过渡金属的氮化物薄膜(如TiN和TaN),由于其具有较好的粘附性和高的热稳定性,被广泛用作互连结构中的阻挡层材料,但由于材料的微结构缺陷,易形成晶界或柱状结构,为铜的快速扩散提供了一些途径,从而降低了阻挡层的扩散阻力^[6-8]。近年来,为满足微电子32 nm的Cu互连工艺要求,三元或四元组分以及层状结构的氮化物阻挡层被投入研究,如Ru-Ti-N^[9]、NiAlN^[10]、Zr-Si-N^[11]、Zr-Cu-Ni-Al-N^[12]等,其晶格畸变以及层状结构延长了扩散距离,提高了对Cu的扩散阻挡能力。

2004年,台湾学者叶均蔚基于多组元引起的高混合熵和晶格畸变特点,提出高熵合金(HEAs)。这是将5种或以上元素等摩尔配比,每种元素的摩尔分数在5%~35%之间形成的新型合金^[13-15]。高熵合金具有高热稳定性、良好的力学性能、高耐腐蚀性和抗氧化性等优异性能,在互连应用方面获得了关注和发展^[16-19]。已有大量有关高熵合金以及氮化物薄膜作为扩散阻挡层的研究。例如,已被用于扩散阻挡的(AlBCrSiTi)N涂层可在700 °C以下真空中退火2 h内保持非晶态结构^[20]; (TiVCrZrHf) $N_{0.4}$ 和(TiVCrZrHf)N膜分别在600 °C和800 °C真空退火60 min后能有效

抑制Cu与Si相互扩散,阻挡Cu-Si化合物的生成^[21]; AlCrTaTiZrMoN_x薄膜在800 °C下真空退火保持1 h后,基本保持无定形态,但高温退火后,薄膜的粘附性降低^[22]。因此,本次研究采用直流磁控溅射技术在AlCrTaTiZrRuN_{0.7}基础上增加一层AlCrTaTiZrRu金属层,以降低阻挡层平均电阻,增加铜与基片材料的粘附性,并进一步进行600~900 °C高温退火处理,以验证其高热稳定性、高扩散阻挡性能,研究AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ 的扩散阻挡失效温度及失效机理。

1 实验

1.1 薄膜制备

本实验采用德国UDP 650/4闭合场非平衡磁控溅射离子镀膜系统,在n型(111)Si基片上真空溅射沉积AlCrTaTiZrRu(3 nm)/(AlCrTaTiZrRu) $N_{0.7}$ (12 nm)双层阻挡层。实验靶材由接近等摩尔配比的Al、Cr、Ta、Ti、Zr、Ru(纯度均为99.9%)金属粉末热压而成。将单晶Si基片分别在丙酮、无水乙醇、蒸馏水中超声波清洗10 min,烘干后,迅速放入溅射室。在室温下,本底真空度为 2.5×10^{-3} Pa,设置目标电流为1 A,衬底偏压为-100 V,并通入总气流量为20 mL/min的Ar和N₂混合气体。溅射开始前,先进行10 min预溅射,以清除表面杂质。随后将N₂流量调节为0%和20%分别沉积1 min和4 min,得到HEA/HEAN_{0.7}(3/12 nm)势垒层。之后在双层HEA/HEAN_{0.7}薄膜的顶部,在1 A的目标电流和-80 V的基板偏置电压下,真空沉积50 nm的Cu膜,最终获得了Cu/HEA/HEAN_{0.7}/

Si 复合结构薄膜。

1.2 薄膜测试

为测评此复合结构在高温下的扩散阻挡性，将 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 试样在真空度为 2.6×10⁻⁹ MPa 的退火炉中进行 600~900 °C 高温退火处理 30 min。用加速电压为 20 kV 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-7800F) 及其附带的能量色散谱 (EDS) 观测膜层的形貌、微观结构及化学成分；用原子力显微镜 (AFM, Bruker Multimode 8) 观察退火前后的三维形貌和表面粗糙度；用四点探针 (FPP, 280 型) 检测不同温度退火后薄膜样品表面的电阻率；在 40 kV 和 40 mA 工作条件下，用 X 射线衍射仪 (XRD, MinimFlex600X) 分析薄膜晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 薄膜成分分析

由 EDS 测定的 AlCrTaTiZrRu 合金薄膜和 AlCrTaTiZrRuN_{0.7} 氮化物薄膜的化学成分见表 1。在 HEA 合金薄膜和 HEA-氮化物中，除了 Zr 元素含量较高以外，其余的元素都接近设计成分和等摩尔比。各金属元素的原子数分数均在 5%~35%，氮含量占总金属元素含量的比例约在 0.71 左右 (41.5%/58.5%)，因此标记氮化物薄膜为 AlCrTaTiZrRuN_{0.7}。

表 1 AlCrTaTiZrRu 和 (AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 氮化物薄膜的化学成分
Tab.1 Chemical compositions of AlCrTaTiZrRu and (AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} thin films

Element	Al	Cr	Ta	Ti	Zr	Ru	N
AlCrTaTiZrRu	14.7	14.3	13.4	14.2	25.6	17.8	—
AlCrTaTiZrRu _{0.7}	8.8	8.7	8.03	8.52	14.3	10.3	41.5

2.2 薄膜扩散阻挡性分析

图 1 为 Cu/AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7}/Si 复合结构样品退火前后的截面 SEM 照片。如图 1 所示，厚度为 15 nm 的沉积态 HEA/HEAN_{0.7} 层和 Cu 膜、Si 衬底之间界面清晰，且各层之间粘附性良好。经过 800 °C 退火后，Cu 膜表面已经发生团聚，Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 系统依然分层清晰，界面未出现明显分离现象。薄膜系统在经过 900 °C 高温退火后，Cu 膜表面团聚加剧，系统结构保持完整，未出现层间隆起和空洞现象，表明 HEA/HEAN_{0.7} 层与 Cu 膜和 Si 基片依然表现良好的粘附性。这是由于 AlCrTaTiZrRu 高熵合金自身的良好润湿性，增强了 (AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 氮化物薄膜与基体的附着性，且 AlCrTaTiZrRu 热膨胀系数与 Cu 的热膨胀系数 (17.5×10⁻⁶/°C) 相近^[23-25]，因此在高温退火过程中，双层 HEA/HEAN_{0.7} 结构仍能够表现良好的热稳定性。

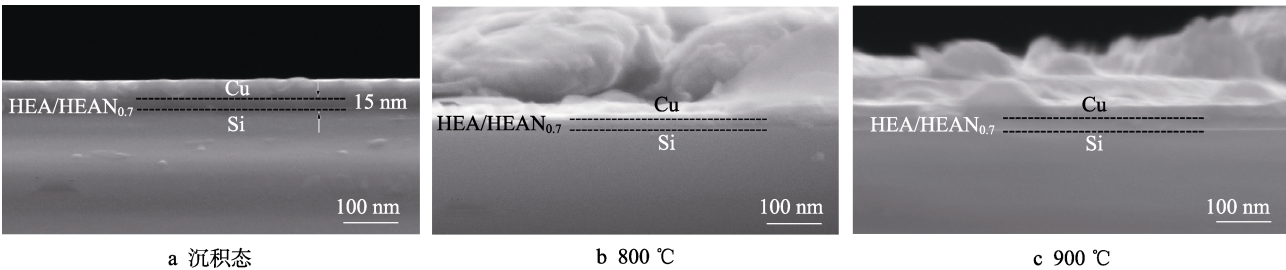


图 1 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 样品沉积态及不同温度退火后的 SEM 截面形貌
Fig.1 SEM cross-section morphologies of Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si samples (Dashed lines represent the interface of different layers): a) as-deposited; b) annealing at 800 °C; c) annealing at 900 °C

Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 复合结构在高温退火前后的 SEM 表面形貌变化情况如图 2 所示。常温下沉积态样品 Cu 膜表面光滑平整，结构致密，晶粒细小均匀，无明显表面缺陷 (见图 2a)。在 600 °C 退火保温 30 min 后，由于高温影响晶粒生长和表面张力，顶部 Cu 膜开始出现团聚现象，同时表面形成均匀分布的小尺寸 Cu 晶粒 (见图 2b)。经过 700 °C 退火后，Cu 膜在高温条件下，因为热应力集中，表面形成鼓泡现象，没有明显的空洞和裂纹形成 (见图 2c)。在 800 °C 退火后，Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 体系表面由于轻微的氧化，使 Cu 膜表面产生许多白色点状物。同时 Cu 膜团聚加剧和热应力增加，加之阻挡层材料与 Cu 的热膨胀

系数不同，导致薄膜表面形成微孔和微裂纹 (见图 2d)，此时表面变得粗糙。由 XRD 图 (见图 3) 可知，没有形成相关 Cu-Si 系列化合物，表明此 HEA/HEAN_{0.7} 双层结构仍然具有抵抗 Cu 和 Si 相互扩散的能力。在高温 900 °C 退火后 (图 2e)，表面鼓泡现象加剧，Cu 膜团聚严重，表面变得非常粗糙，并形成不连续的明亮大颗粒物。经过对颗粒物选区 (方框区域) 进行 EDS 能谱分析 (见图 4)，结果表明颗粒物成分主要包含 Cu 和 Si。结合 XRD 图谱 (见图 5) 和方阻变化图 (见图 6) 可知，此时 Cu 和 Si 已经发生严重相互扩散，并通过反应形成高阻态的 Cu-Si 相，说明在 900 °C 时 HEA/HEAN_{0.7} 扩散阻挡层已经完全

失效。这是由于高温退火导致高熵合金组织晶化^[17], 形成的多晶界为 Cu 原子提供了快速扩散的通道, 造

成 Cu 和 Si 原子发生化学反应, 生成高阻态 Cu-Si 化合物。

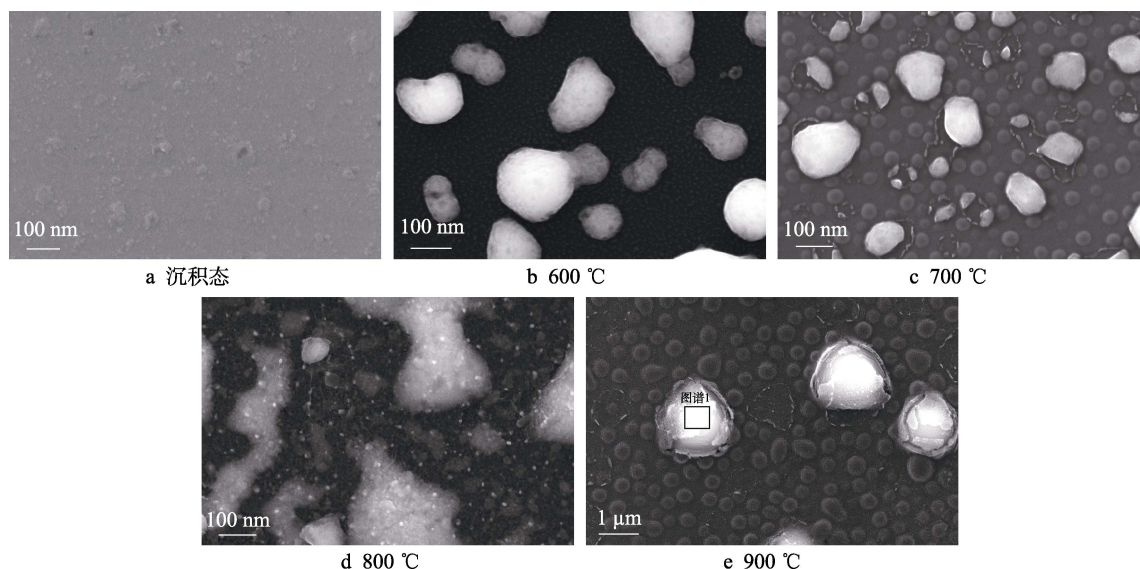


图2 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 复合结构不同温度退火前后的 SEM 表面形貌

Fig.2 SEM surface morphologies of Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si composite structures before (a) and after (b—e) annealing at different temperatures

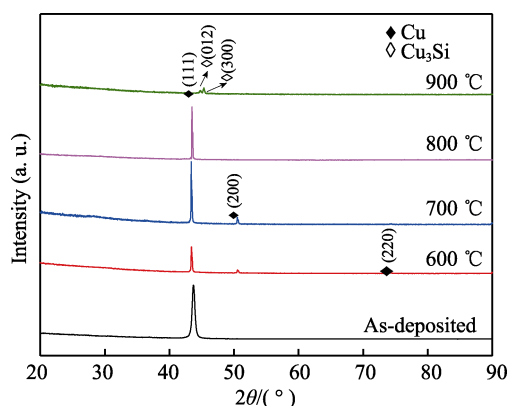


图3 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 叠层结构在高温退火前后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si laminated structures before and after high temperature annealing

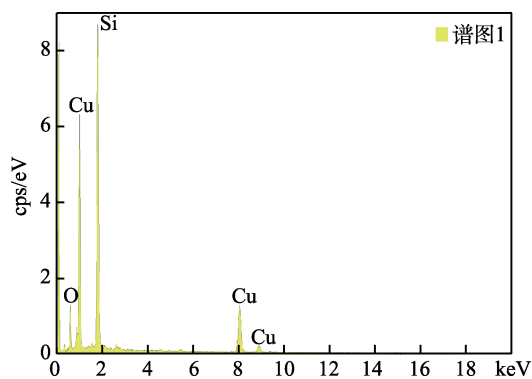


图4 图2e 中选区 EDS 图谱

Fig.4 EDS spectrum of selected area in Fig.2e

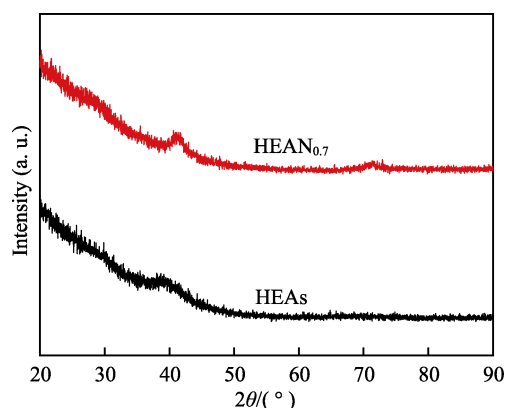


图5 室温下 Si/HEA 和 Si/HEAN_{0.7} 结构 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si structures at room temperature

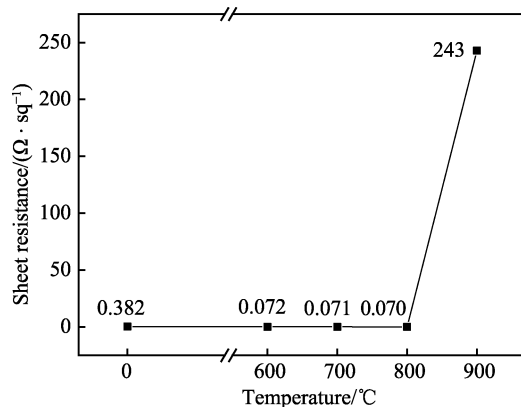


图6 不同温度退火后 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 薄膜表面方阻变化曲线

Fig.6 Curves of surface resistance of Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si films after annealing at different temperatures

由图 3 可知, 沉积态叠层结构仅存在对应于 43.4° 衍射峰的 $\text{Cu}(111)$ 晶面。600 $^\circ\text{C}$ 退火后, 开始出现对应于 50.6° 和 74.3° 的 $\text{Cu}(200)$ 、 $\text{Cu}(220)$ 晶面, 但衍射峰强度低, 表明铜的结晶度低。在进行 700 $^\circ\text{C}$ 退火后, 铜膜晶粒长大导致 $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Cu}(200)$ 晶面的峰值增强, 同时 $\text{Cu}(220)$ 晶面已经消失, 且衍射峰强度 $I[\text{Cu}(111)]/I[\text{Cu}(200)]$ 大于 3, Cu 膜表现出明显的 (111) 择优取向^[22,26]。在温度达到 800 $^\circ\text{C}$ 后, 此时只显示 $\text{Cu}(111)$ 晶面的衍射峰, 并没有形成 Cu-Si 化合物和其他结晶化合物相, 表明 $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 叠层结构在 800 $^\circ\text{C}$ 具有较高热稳定性。在 900 $^\circ\text{C}$ 退火后, Cu 峰已经消失, 同时在 44.7° 和 45.3° 的位置出现高阻态 Cu_3Si 化合物相, 表明 Cu 和 Si 已经穿透 $\text{HEA/HEAN}_{0.7}$ 双层势垒层, 发生了严重化学反应, 此时阻挡层已经完全失效。此外, 从图 3 还可看出, 随着退火温度的升高, $\text{Cu}(111)$ 晶面的衍射峰会向左发生小角度偏移。这是由于退火温度的升高促使结构内部存在的宏观残余拉应力增加, 进而导致晶格畸变增大, 引起晶格各向异性收缩, 造成衍射峰位置向低角度发生偏移。如图 5 所示, 沉积态下的 HEA 和 $\text{HEAN}_{0.7}$ 呈现低且宽的馒头峰, 表明薄膜结构为无定形的非晶态, 减少了原子的扩散通道, 抑制了原子扩散^[26,27]。据相关研究表明^[21-23,28], 由于 HEAN 阻挡层中 N 原子的填充效应, 增大了体系原子堆积密度, 延缓了 Cu 原子的扩散速率。同时氮化物的层状结构延长了扩散距离, 增加了原子的扩散阻力。 HEA 层增强了 HEAN 氮化物薄膜与基体的结合能力, 降低了体系的电阻率, 提

高了 HEA/HEAN 势垒层的扩散阻挡性和热稳定性。但由于非晶结构^[22,29]在高温退火环境下, 会发生晶化而形成晶体结构, 其晶界就会成为 Cu 原子穿透阻挡层的扩散通道。

根据 $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 薄膜表面方阻随退火温度变化的曲线 (图 6), 室温下, 沉积态 $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 薄膜表面方阻为 $0.382 \Omega/\text{sq}$, 经过 600、700、800 $^\circ\text{C}$ 退火后, 该薄膜体系方阻降低至 $0.07 \Omega/\text{sq}$ 。这是由于真空退火导致 Cu 晶粒生长, 结构变得致密, 减少了体系的缺陷密度, 降低了薄膜表面电阻率^[24,25]。在 900 $^\circ\text{C}$ 高温退火后, 薄膜电阻急剧增大至 $243 \Omega/\text{sq}$, 结合 XRD 图谱可知, 此时薄膜体系形成了 Cu_3Si 系列高阻态化合物, 阻挡层失效。

不同温度退火后, $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 薄膜体系表面 AFM 三维形貌如图 7 所示。未退火沉积状态的 Cu 膜表面结构致密, 晶粒细小均匀, 粗糙度仅 0.498 nm 。在进行 600 $^\circ\text{C}$ 退火后, Cu 膜表面的晶粒长大, 开始发生局部轻微团聚现象, 表面依然平整。当温度达到 700 $^\circ\text{C}$ 时, 薄膜表面晶粒继续长大, Cu 膜团聚现象明显, 表面粗糙度增加。在 800 $^\circ\text{C}$ 退火后, 由于表面的氧化以及微裂纹的存在, 导致 Cu 膜表面粗糙度增大至 42.5 nm 。温度达到 900 $^\circ\text{C}$ 后, 表面团聚现象严重, 粗糙度达 74.0 nm , 且由于 Cu 膜与势垒层在界面处的热应力和表面张力增加, 表面开始出现局部脱落现象。这与表面 SEM 图像结论一致, 表明 $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 系统结构被严重破坏, 扩散阻挡层完全失效。

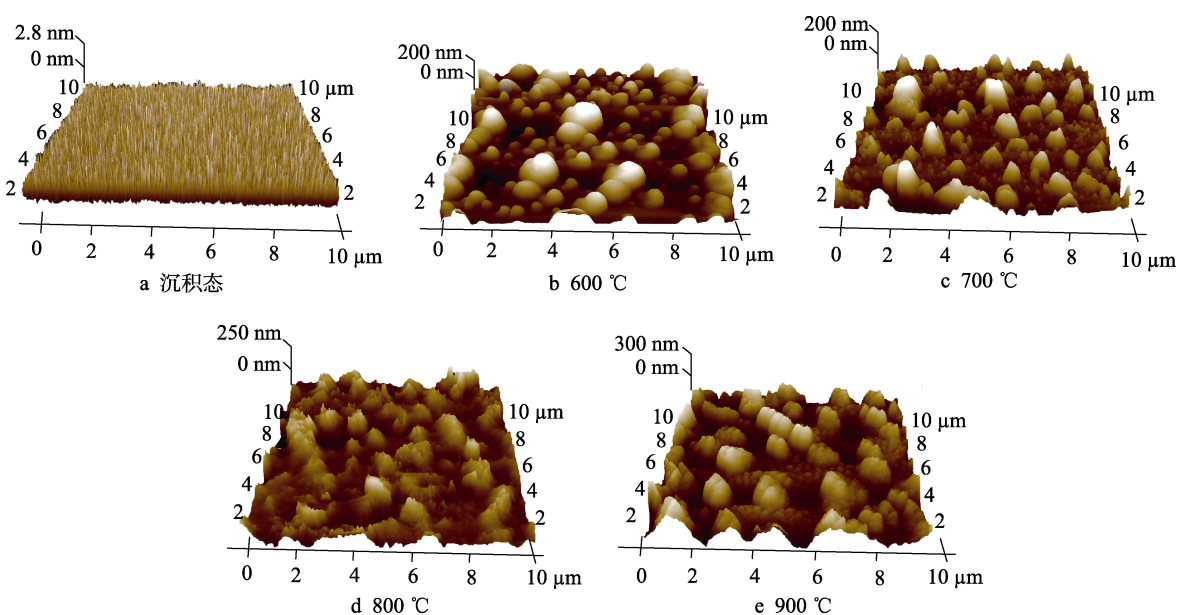


图 7 不同温度退火前后 $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ 薄膜表面 AFM 形貌

Fig.7 AFM morphologies of $\text{Cu/HEA/HEAN}_{0.7}/\text{Si}$ films surface before (a) and after (b—e) annealing at different temperatures

综上所述, $\text{AlCrTaTiZrRu}/(\text{AlCrTaTiZrRu})\text{N}_{0.7}$ 双层势垒层表现优异的高热稳定性和扩散阻挡性能。在极高温下, 影响 $\text{HEA/HEAN}_{0.7}$ 抑制 Cu 原子扩散的

因素如下^[22-24,26-31]:

1) 添加多元素原子形成的高混合熵, 降低了薄膜体系的自由能, 得到了稳定的简单固溶体结构。由

于该双层高熵合金薄膜为非晶态结构, 减少了原子扩散的晶界通道, 增强了势垒层的扩散阻挡性能, 且 AlCrTaTiZrRu 金属层具有良好的润湿性, 能增强体系的结合性能, 提升 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 系统的稳定性。

2) 各元素原子半径不同, 造成系统原子堆积密度增加, 减少体系空位浓度, 抑制原子扩散。此外, 高熵合金原子尺寸差异引起的严重晶格畸变, 增加了原子扩散的活化能, 降低了原子的扩散速度。因此, 在 Cu 互连应用中, AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 叠层结构可作为一种有效的扩散阻挡层。

3 结论

采用直流磁控溅射技术制备 15 nm 厚度的 AlCrTaTiZrRu/(AlCrTaTiZrRu)N_{0.7} 双层结构作为 Cu 互连的扩散阻挡层。将样品进行 600~900 °C 不同温度退火, 并对其表面形貌、电阻率、相结构进行表征, 结果如下:

1) 沉积态 Cu/HEA/HEAN_{0.7}/Si 体系各界面分层清晰, 结合性能良好。经过 800 °C 退火后, 薄膜仍保持低电阻率, 无 Cu-Si 相及其他金属间化合物形成, HEA/HEAN_{0.7} 依然发挥扩散阻挡的作用。900 °C 退火后, 薄膜体系结构完整, 结合良好, 表面形成孤立的 Cu-Si 大颗粒, 表明此时扩散阻挡层已经失效。

2) 添加不同原子尺寸元素形成的非晶结构以及产生的大晶格畸变, 是保证良好扩散阻挡的主要因素。

3) 过高温度退火导致 HEA/HEAN_{0.7} 结构严重晶化, 其晶界成为了 Cu、Si 原子的扩散通道, 导致阻挡层失效。

参考文献:

- [1] 宋登元, 宗晓萍, 孙荣霞, 等. 集成电路铜互连线及相关问题的研究[J]. 半导体技术, 2001, 26(2): 29-32.
SONG Deng-yuan, ZONG Xiao-ping, SUN Rong-xia, et al. Copper interconnections for IC and studies on related problems[J]. Semiconductor technology, 2001, 26(2): 29-32.
- [2] KALOYEROS A E, EISENBRAUN E. Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization[J]. Annual review of materials science, 2000, 30(1): 363-385.
- [3] ARNAUD L, BERGER T, REIMBOLD G. Evidence of grain-boundary versus interface diffusion in electromigration experiments in copper damascene interconnects[J]. Journal of applied physics, 2003, 93(1): 192-204.
- [4] WETZIG K, SCHNEIDER C M. Metal based thin films for electronics[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [5] DAVID N, BENLAHARCHE T, FIORANI J M, et al. Thermodynamic modeling of Ru-Zr and Hf-Ru systems[J]. Intermetallics, 2007, 15(12): 1632-1637.
- [6] RHA S K, LEE W J, LEE S Y, et al. Improved TiN film as a diffusion barrier between copper and silicon[J]. Thin solid films, 1998, 320(1): 134-140.
- [7] KIZIL H. TiN, TaN and W_xN as diffusion barrier for Cu on SiO₂: Capacitance-voltage, leakage current, and triangular-voltage-sweep tests after bias temperature stresses[J]. Thin solid films, 2004, 449(1): 158-165.
- [8] CHEN C W, CHEN J S, JENG J S. Improvement on the diffusion barrier performance of reactively sputtered Ru-N film by incorporation of Ta[J]. Journal of the electrochemical Society, 2008, 155: 438-442.
- [9] KWON S H, KWON O K, MIN J S, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ru-TiN thin films for copper diffusion barrier metals[J]. Journal of the electrochemical society, 2006, 153(6): 578-581.
- [10] 陈剑辉, 刘保亭, 李晓红, 等. 非晶 Ni-Al-N 薄膜用作 Cu 互连阻挡层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(1): 23-26.
CHEN Jian-hui, LJU Bao-ting, LI Xiao-hong, et al. Growth of Ni-Al-N diffusion barrier films in Cu metalization[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2011, 31(1): 23-26.
- [11] SONG Z X, XU K W, CHEN H. The effect of nitrogen partial pressure on Zr-Si-N diffusion barrier[J]. Microelectronic engineering, 2004, 71(1): 28-33.
- [12] LEE J, DUH J G. Structural evolution of Zr-Cu-Ni-Al-N thin film metallic glass and its diffusion barrier performance in Cu-Si interconnect at elevated temperature[J]. Vacuum, 2017, 142: 81-86.
- [13] TSAI C W, CHEN Y L, TSAI M H, et al. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 486(1-2): 427-435.
- [14] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [15] TANG W Y, CHUANG M H, CHEN H Y, et al. Microstructure and mechanical performance of new Al_{0.5}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys improved by plasma nitriding[J]. Surface & Coatings technology, 2010, 204(20): 3118-3124.
- [16] 陈永星, 朱胜, 王小明, 等. 高熵合金制备及研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(11): 129-138.
CHEN Yong-xing, ZHU Sheng, WANG Xiao-ming, et al. Progress in preparation and research of high entropy

- alloys[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(11): 129-138.
- [17] CHEN Y Y, HONG U T, YEH J W, et al. Mechanical properties of a bulk Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi glassy alloy in 288 °C high-purity water[J]. Applied physics letters, 2005, 87(26): 261918.
- [18] TANG Z, YUAN T, TSAI C W, et al. Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy[J]. Acta materialia, 2015, 99: 247-258.
- [19] TSAI M H, YEH J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. Thin solid films, 2008, 516(16): 5527-5530.
- [20] TSAI C W, LAI S W, CHENG K H, et al. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film[J]. Thin solid films, 2012, 520(7): 2613-2618.
- [21] LIANG S C, TSAI D C, CHANG Z C, et al. Thermally stable TiVCrZrHf nitride films as diffusion barriers in copper metallization[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2011, 15(1): 5-8.
- [22] LI R, QIAO B, SHANG H, et al. Multi-component AlCrTaTiZrMo-nitride film with high diffusion resistance in copper metallization[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 748: 258-264.
- [23] 张立东, 王飞, 陈顺礼, 等. AlCrTaTiNi/(AlCrTaTiNi)N 双层扩散阻挡层的制备及热稳定性[J]. 金属学报, 2013, 49(12): 1611-1616.
- ZHANG Li-dong, WANG Fei, CHEN Shun-li, et al. Fabrication and thermal stability of AlCrTaTiNi/(AlCrTaTiNi)N bilayer diffusion barrier[J]. Acta metallurgica sinica, 2013, 49(12): 1611-1616.
- [24] CHANG S Y, WANG C Y, LI C E, et al. 5 nm-thick (AlCrTaTiZrRu)N_{0.5} multi-component barrier layer with high diffusion resistance for Cu interconnects[J]. Nanoscience and nanotechnology letters, 2011, 3(2): 289-293.
- [25] CHANG S Y, LI C E, CHIANG S C, et al. 4-nm thick multilayer structure of multi-component (AlCrRuTaTiZr)N_x as robust diffusion barrier for Cu interconnects[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 515: 4-7.
- [26] LI R, LI M, JIANG C, et al. Thermal stability of AlCrTaTiZrMo-nitride high entropy film as a diffusion barrier for Cu metallization[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 773: 482-489.
- [27] CHANG S Y, CHEN D S. (AlCrTaTiZr)N/(AlCrTaTiZr)N_{0.7} bilayer structure of high resistance to the interdiffusion of Cu and Si at 900 °C[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 125(1-2): 5-8.
- [28] JACQUEMIN J P, LABONNE E, YALICHEFF C, et al. TaN/Ta bilayer barrier characteristics and integration for 90 and 65 nm nodes[J]. Microelectronic engineering, 2005, 82(3-4): 613-617.
- [29] 蒋春霞, 李荣斌, 王馨, 等. 不同氮气流量 AlCrTaTiZr 高熵合金氮化物薄膜扩散阻挡性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 163-171.
- JIANG Chun-xia, LI Rong-bin, WANG Xin, et al. Diffusion barrier properties of AlCrTaTiZr high-entropy alloy nitride thin films with different nitrogen flow rates[J]. Surface technology, 2019, 48(10): 163-171.
- [30] TSAI M H, WANG C W, LAI C H, et al. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ nitride film as diffusion barrier in copper metallization[J]. Applied physics letters, 2008, 92(5): 052109.
- [31] CHANG S Y, CHEN D S. Ultrathin (AlCrTaTiZr)N_x/AlCrTaTiZr bilayer structures with high diffusion resistance for Cu interconnects[J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157(6): G154-G159.