

## 研究综述

## 铜金属化中扩散阻挡层的研究进展

李荣斌<sup>1,2</sup>, 康旭<sup>1</sup>, 周滔<sup>2</sup>, 张如林<sup>2</sup>, 蒋春霞<sup>2</sup>, 王璐<sup>2</sup>

(1.上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2.上海电机学院 材料学院, 上海 201306)

**摘要:** 随着第四次工业革命的到来, 集成电路尺寸的微小型化是其发展的必然结果。铜互连取代铝互连在集成电路后道工艺中取得了革命性变革, 为推动集成电路产业迈向新的发展阶段注入了强劲动力。然而, 随着半导体器件尺寸的减小, 铜原子向硅界面的快速扩散行为严重阻碍了铜金属化的发展。该领域重要的目标是制造超薄尺寸、低电阻率和热稳定的新型铜扩散阻挡材料, 以实现铜/硅界面的可靠耦合。从 4 个方面总结了铜金属化中扩散阻挡层的研究进展, 首先讨论了铜金属化取代铝金属化面临的关键问题及其解决方案; 随后, 介绍了铜金属化中扩散阻挡层的制备方法, 主要包括气相沉积技术、原子层沉积技术和电沉积技术等; 然后着重对铜互连中扩散阻挡层的常用材料 (金属基、碳材料、自组装分子层及高熵合金) 进行了讨论, 系统综述了不同材料的阻挡特性, 理清了扩散阻挡层材料结构与扩散阻挡性能的构效关系; 最后展望了亚纳米厚度的高性能扩散阻挡层的材料筛选策略, 以及制备方法的选择。

**关键词:** 铜金属化; 扩散阻挡层; 薄膜制备; 石墨烯; 自组装分子层; 高熵合金

**中图分类号:** TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)01-0084-13

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.01.008

## Research Advances in Diffusion Barrier Layers in Copper Metallization

LI Rongbin<sup>1,2</sup>, KANG Xu<sup>1</sup>, ZHOU Tao<sup>2</sup>, ZHANG Rulin<sup>2</sup>, JIANG Chunxia<sup>2</sup>, WANG Lu<sup>2</sup>

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

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

**ABSTRACT:** With the arrival of the Fourth Industrial Revolution, the inevitable consequence of its development is the miniaturization of integrated circuit dimensions. Interconnect materials must possess excellent electrical conductivity and thermal conductivity, as these are crucial for reducing signal transmission delays and preventing chip overheating. The replacement of aluminum interconnects with copper interconnects represents a revolutionary advancement in the post-processing technology of integrated circuits, thus propelling the development of the integrated circuit industry. However, as semiconductor device dimensions continue to decrease, the rapid diffusion of copper atoms towards the silicon interface poses a significant challenge to the advancement of copper metallization. This diffusion phenomenon severely impedes the performance and reliability of integrated circuits. In response to these challenges, researchers have focused on developing effective diffusion barrier layers in copper metallization. These barrier layers play a crucial role in

收稿日期: 2024-04-02; 修订日期: 2024-06-13

Received: 2024-04-02; Revised: 2024-06-13

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目 (U23A20607); 上海市工业强基专项 (GYQJ-2023-1-06); 上海大件热制造工程技术研究中心项目 (18DZ2253400)

Fund: National Natural Science Foundation of China (NSFC) Joint Fund Priority Program (U23A20607); Shanghai Industry Strong Base Project (GYQJ-2023-1-06); Shanghai Engineering Research Center of Hot Manufacturing (18DZ2253400)

引文格式: 李荣斌, 康旭, 周滔, 等. 铜金属化中扩散阻挡层的研究进展[J]. 表面技术, 2025, 54(1): 84-96.

LI Rongbin, KANG Xu, ZHOU Tao, et al. Research Advances in Diffusion Barrier Layers in Copper Metallization[J]. Surface Technology, 2025, 54(1): 84-96.

preventing the undesired diffusion of copper atoms into the silicon substrate, thereby ensuring the integrity and stability of the integrated circuits. Moreover, the development of advanced diffusion barrier materials has become imperative to meet the increasing demands for ultra-thin dimensions, low resistivity, and thermal stability in modern semiconductor devices. The diffusion barrier layer should meet the following conditions: The diffusion barrier layer should have a high melting point and maintain good adhesion with both copper and the dielectric layer, so as to ensure that even at elevated temperature, the layer will not crack due to thermal stress; The diffusion barrier layer should exhibit excellent chemical inertness, which means that it should not dissolve into copper nor react with silicon; The diffusion barrier layer should have low resistivity and good thermal conductivity to facilitate efficient electrical and thermal conduction; The diffusion barrier layer should be deposited uniformly and smoothly onto the dielectric layer to ensure consistent performance across the integrated circuit.

This paper aims to provide a comprehensive overview of the research progress in diffusion barrier layers for copper metallization, focusing on key aspects, including challenges, solutions, preparation methods, and materials selection strategies. Firstly, this paper delved into the critical challenges encountered during the transition from aluminum to copper metallization, so as to address issues such as reliability, compatibility, and performance enhancement. Various solutions, including process optimization and material engineering, were explored to mitigate these challenges and improve the overall performance of copper metallization. Subsequently, this text discussed the preparation methods employed for creating diffusion barrier layers in copper metallization. These methods encompassed a range of techniques, including vapor deposition, atomic layer deposition, and electroplating. Each technique offered unique advantages and challenges, and their suitability depended on factors such as the desired film thickness, deposition rate, and material properties. Furthermore, the text delved into the selection of materials for diffusion barrier layers in copper interconnects. Commonly used materials included metal-based alloys, carbon-based materials, self-assembled monolayers, and high-entropy alloys. A systematic review of the barrier properties of these materials was provided, elucidating their structure-property relationships and their effectiveness in inhibiting copper diffusion. Finally, prospective strategies for selecting high-performance diffusion barrier materials and choosing appropriate preparation methods were outlined, particularly focusing on the emerging trend of ultra-thin diffusion barrier layers with sub-nanometer thickness. This entailed exploring novel materials with enhanced thermal stability, lower resistivity, and improved compatibility with copper metallization processes. In conclusion, the development of advanced diffusion barrier layers is essential for overcoming the challenges associated with copper metallization in modern integrated circuits.

**KEY WORDS:** copper metallization; diffusion barrier layer; thin film fabrication; graphene; self-assembled monolayers; high-entropy alloys

随着集成电路的不断发展, 其工艺制程已进入 5 nm 节点, 电路的特征尺寸不断减小, 因此对互连材料提出了更高的要求<sup>[1-2]</sup>。互连材料应具有良好的电导率和导热性, 这对于减小传输延迟、防止芯片过热等至关重要。此外, 互连材料还应与制造工艺兼容, 兼顾成本、可加工性等因素。目前, 常用的互连材料有铝、铜及新兴的低介电常数材料等。尽管部分低介电常数材料在降低信号延迟方面优势突出, 但其力学性能较差, 给工程化制造提出了更高的要求。将传统的铝材料作为互连线时, 铝和硅界面存在低温互扩散行为, 会导致电流泄漏、化合物的形成及高接触电阻。由于铝材料具有高反应性, 会与绝大部分间隙化合物和部分无定形阻挡层发生反应, 这极大地缩小了扩散阻挡层的选择范围。此外, 铝材料的抗电迁移能力较差, 铝互连在工作过程中大电流密度的作用下, 金属原子沿着电子的流动方向迁移, 会在一个方向形成空洞, 在另一个方向出现由金属原子

堆积形成小丘的电迁移现象, 造成互连线的断路和短路。其次, 硅在铝中的溶解度很高, 当互连线铝与硅基底接触时, 硅会快速溶解于铝中, 形成裂缝, 铝进入裂缝, 出现尖楔现象, 将进一步恶化器件的性能<sup>[3-5]</sup>。相较于铝, 铜的电阻率约降低了 40%, 其抗电迁移能力提高了 2 个数量级, 逐渐替代了传统的铝互连工艺。此外, 由于铜具有良好的可塑性和工艺兼容性, 在柔性集成电路和可穿戴智能设备方面显示出广阔的应用前景。

铜金属具有较高的扩散系数 (在 380 °C 时, 其扩散系数高达  $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ), 在较低温度下发生扩散, 并与介质层反应, 生成高阻态化合物  $\text{Cu}_3\text{Si}$ , 进而在电路中形成深能级的缺陷, 这将对器件的性能及稳定性产生影响。此外, 铜与介质层的热膨胀系数差异较大, 热应力可能导致薄膜出现裂纹, 甚至脱落, 最后失效<sup>[6-7]</sup>。为了解决上述问题, 众多学者进行了大量研究, 主要采用合金化、沉积扩散阻挡层等方法

提高铜互连器件的稳定性和可靠性<sup>[8]</sup>。合金化通常是在 Cu 中掺杂微量固溶度较低的 Al<sup>[9]</sup>、Mg<sup>[10]</sup>、Mn<sup>[11]</sup>、Zr<sup>[12]</sup>、Ru<sup>[13]</sup>、Re<sup>[14]</sup>等其他金属元素,此方法仅能在一定程度上延缓铜的扩散速度。值得注意的是,在铜与介质层之间填充热稳定、高黏附、低电阻率扩散阻挡层的方法,能够从根源上减缓铜的扩散,有效改善界面结合问题<sup>[15]</sup>。

本文介绍了铜金属化所面临的关键问题及其解决方案,回顾了铜扩散阻挡层的制造方法,以及不同材料的扩散阻挡特性和遵循的构效关系。此外,还对未来高性能的集成电路应用提出了建议和看法,拟为今后的研究提供参考。

## 1 Cu 互连工艺

传统的铝互联工艺采用反应离子刻蚀法,其工艺

流程包括溅射、涂胶、光刻、显影、刻蚀、除胶。然而,铜不能轻易地通过反应离子刻蚀工艺进行图案化。这是由于氯化铜和氟化铜在低温下具有低挥发性<sup>[16]</sup>,且反应离子刻蚀温度较高,将导致铜互连材料发生氧化,增加串联电阻,这不利于器件的效率及稳定性。

为了解决以上问题,IBM 公司于 20 世纪 90 年代提出了双镶嵌大马士革工艺,用于 Cu 为互连材料时<sup>[17]</sup>。双镶嵌工艺是先将介质平坦化,然后图案化,用于金属互连的沟槽,然后依次沉积扩散阻挡层、籽晶层和互连线,最后采用化学机械抛光法去除多余覆盖层,这解决了化学机械抛光介质层的难题<sup>[18-19]</sup>。双镶嵌大马士革工艺简单,能够在较低的布线层中构造尽可能小的间距和厚度,产生最小化电容和最大化布线密度,在保持恒定电容的同时降低了电阻。Cu 互连工艺广泛应用于集成电路的生产制造过程中,其工艺布线如图 1 所示。

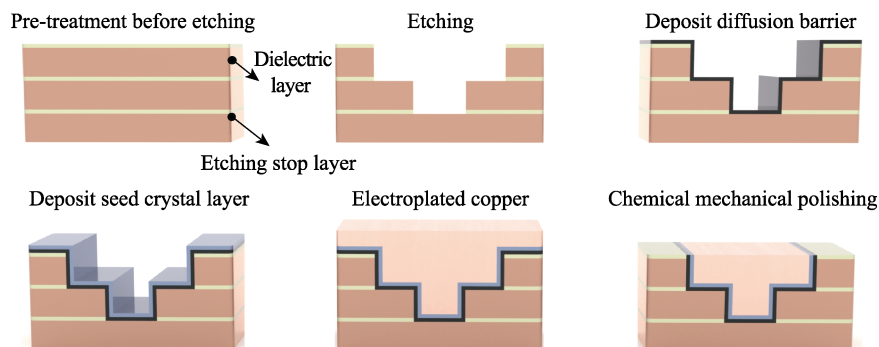


图 1 铜金属化中双镶嵌大马士革工艺布线

Fig.1 Dual-embedded damascus craft wiring in copper metallization

## 2 扩散阻挡层的制备方法

为了适应前端面积缩小的趋势,半导体器件后端互连线宽度逐渐变窄,这对扩散阻挡层的厚度提出了更高要求,因此迫切需要采用先进的薄膜制备技术制备亚纳米级厚度的热稳定势垒层,主要包括气相沉积、原子层沉积和电沉积等技术。

### 2.1 气相沉积技术

气相沉积技术是利用气中发生的物理、化学过程,形成高质量薄膜的常用技术,可分为物理气相沉积和化学沉积技术 2 种。物理气相沉积是在真空条件下,采用物理方法,将材料源气化成气态原子、分子或离子,并在基体表面沉积薄膜的技术。磁控溅射技术作为物理气相沉积的重要组成部分,普遍应用于高质量薄膜的可控制备,可以通过改变沉积参数(如基底偏压、溅射电流和气氛类型)来控制薄膜的组成和性能。Jiang 等<sup>[6]</sup>采用磁控溅射技术制备了仅有 15 nm 的 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N 复合薄膜,将其作为铜互连材料的势垒层。在 900 °C 下退火 1 h 后,阻挡层

与 Si 基底、Cu 薄膜之间的界面清晰,薄膜平坦且未脱落,其结构和电学性质表明,复合薄膜依然具备出色的 Cu 互连扩散阻挡性能。

化学气相沉积是在高温或活性化的环境中,利用衬底表面的化学反应制备高纯度、高致密度薄膜的可靠方法。利用化学气相沉积技术,可以制备具有大晶粒尺寸的单层二维材料,这有助于实现铜电极和介电层界面的良好附着,以及对台阶的全方位覆盖。例如,Nguyen 等<sup>[20]</sup>采用化学气相沉积方法制备了厚度 1 nm 的三层石墨烯,将其作为铜互连扩散阻挡层。研究发现,Cu/石墨烯/Si 结构在 500 °C 退火温度下仍具有良好的黏接性,而 Cu/Si 结构发生了剥落现象。当退火温度高达 750 °C 时,尽管降解成纳米晶,仍能够阻碍铜的扩散。

### 2.2 原子层沉积技术

原子层沉积技术(ALD)通过交替脉冲将气相前驱体导入反应室,并在沉积基体表面发生气固相化学吸附反应,从而形成薄膜。ALD 沉积前驱体饱和地进行化学吸附,因此不需要精确控制反应物流量,便能形成均匀的薄膜。此外,ALD 沉积参数可以通过

控制反应周期数来精确调节薄膜的厚度,从而高度控制沉积速度。该技术还具有优异的台阶覆盖性,可以生成高质量的三维保形性化学计量薄膜。例如,Deijkers 等<sup>[21]</sup>使用 ALD 在 450 °C 下沉积 MoS<sub>2</sub> 作为 Cu 互连技术的扩散势垒,通过瞬态介电击穿测试发现,与无势垒层结构相比,其器件性能得到明显改善,并且在 7 MV/cm 电场下,具有厚度 2.2、4.3、6.5 nm 的 MoS<sub>2</sub> 势垒层的中位故障时间分别提高了 2.6、5.8、17 倍。此外,与低温 CVD 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 相比,采用该方法制备的扩散阻挡层在相同电压下,其中位故障时间提升了 2.1 倍<sup>[22-23]</sup>,再次印证了 ALD 沉积技术在扩散阻挡层制备中具有极好的应用前景。

## 2.3 电沉积技术

电沉积技术指金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程。该方法能够在不同形状的基材表面形成均匀、致密、高质量的金属薄膜,并且沉积速率快、生产效率高、可控性好,常用于沉积金属势垒层。Wu 等<sup>[24]</sup>通过电沉积技术在织构化的 NiSi<sub>y</sub>/Si 上沉积 Ru<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> (100 nm) 薄膜,并将 Cu/Ru<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>/NiSi<sub>y</sub>/Si 结构放置在 300~800 °C 的温度下退火,以评估其热稳定性。结果表明,Ru<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> 在 400 °C 下仍具有清晰的堆叠结构,可有效阻挡 Cu 的扩散。

## 3 扩散阻挡层材料

根据摩尔定律<sup>[25]</sup>,晶体管数量在芯片中每 2 年翻 1 番,随着超大规模集成电路技术中临界尺寸的缩小,人们对更快、更可靠的互连方案的需求日益迫切,因此铜互连技术逐渐成为关注的焦点。为了防止集成电路在运行期间,Cu 在相邻互连线之间产生的电场中漂移扩散到电介质中<sup>[26]</sup>,制备稳定、长久、高效的扩散阻挡层在集成电路中十分重要。同时,还需要满足以下条件:扩散阻挡层应具备高熔点,且与铜及介质层具有良好的黏附性,即使在高温环境下也能保持稳定,避免因热应力出现层间开裂问题;扩散阻挡层应具有良好的化学惰性,不与铜混溶,也不与硅发生反应;扩散阻挡层的电阻率应尽可能低,同时具备良好的导热性能,以保证信号的传输效率,并降低电路的发热温度;扩散阻挡层应能均匀、平整地沉积在介质层。目前,主要的扩散阻挡材料包括金属基扩散阻挡层材料、碳材料、自组装分子层(SAM)和高熵合金(HEA)。下面详细介绍各种扩散阻挡层材料的特性和应用。

### 3.1 金属基扩散阻挡层材料

在过去 30 年,集成电路中的 Cu 金属化扩散阻挡层材料通常采用 Ta/TaN。随着集成技术的更迭,集

成电路的工艺制程将达到 3 nm 节点,所需扩散阻挡层材料的厚度将小于 1 nm,TaN/Ta 势垒材料在如此小的尺寸下将失效。已有研究表明,当沟槽宽度为 20 nm、深宽比为 2 时,厚度为 3 nm 的 Ta/TaN 结构所占横截面积大于 30%,这种结构导致铜线电阻增加 3 倍以上,如图 2a 所示<sup>[27]</sup>。Zhao 等<sup>[28]</sup>在气相沉积厚度 3 nm 的 TaN 薄膜作为 Cu 金属化的阻挡层时发现,在热应力下,阻挡层在 500 °C 下形成的亚纳米级、不均匀的 TaN 薄膜失效,因此急需 Cu 互连金属化中金属基势垒的替代材料。

Ru 作为化学稳定的过渡金属,具有高熔点(2310 °C)、低电阻率(7.6 μm·cm),在 900 °C 下 Ru 与 Cu 不混溶,且对铜具有良好的附着力,在 650 °C 下退火后,Ru 基底上 Cu 的接触角为 43°<sup>[29]</sup>。基于以上特性,在铜电极与介电层之间插入约 10 nm 的 Ru,可在低温条件下有效阻碍铜的扩散行为(图 2b),然而纯 Ru 扩散阻挡层的柱状晶粒结构为 Cu 提供了快速扩散路径,并且其阻挡效率高度依赖于层厚及热退火时间,如厚度 22 nm 的阻挡层能在 450 °C 温度下保持 10 min,且不失效<sup>[30]</sup>,但厚度 5 nm 的阻挡层在相同时间、300 °C 时就发生失效<sup>[31]</sup>。从微观尺度来看,扩散阻挡失效是由介电层附近生成硅化铜颗粒所致,如图 2c 所示。

通过将 Ru 与 N、W、Mn 等元素耦合,可进一步提高对 Cu 的扩散阻挡性能。在 N<sub>2</sub> 气氛中溅射 Ru 薄膜有助于破坏柱状晶粒,从而形成非晶结构,有效抑制 Cu 的扩散。通过实验发现,Cu/Ru-N/Si 体系的失效温度为 900 °C,而 Cu/Ru/Si 体系的失效温度为 700 °C<sup>[32]</sup>。进一步通过构建厚度 10 nm 的非晶 Ru<sub>37.2</sub>W<sub>62.8</sub> 阻挡层,可显著提高纯 Ru 的扩散阻挡性能<sup>[33-34]</sup>。由 X 射线光电子能谱深度剖面分析结果可知(图 2d~e),在 500 °C 下退火 30 min 后,纯 Ru 扩散阻挡层中各个界面的元素分布发生了明显改变,铜原子逐渐扩散至硅介电层界面。在 Ru<sub>37.2</sub>W<sub>62.8</sub> 阻挡层中,铜和硅的信号在扩散阻挡层处快速降至 0,证明它具有良好的扩散阻挡性能。此外,在 Ru 中掺杂 Mn 并在 500 °C 下退火 30 min,Mn 向 Ru/SiO<sub>2</sub> 界面扩散,在 Ru/SiO<sub>2</sub> 界面处形成的硅酸锰能够增加阻挡层与基底间的结合力,并且有效阻止了 Cu 的扩散<sup>[35]</sup>。采用厚度为 5 nm 的 RuMo 阻挡层,即使在 700 °C 下退火,Cu 与 Si 层之间也未发生相互扩散行为。如图 2f 所示,与纯 Ru 阻挡层相比,RuMo 阻挡层的漏电流降低了 2 个数量级,其热稳定性提高了 175 °C<sup>[36]</sup>。

### 3.2 碳基扩散阻挡层材料

如图 3a 所示,碳基材料(如单层石墨烯、多层石墨烯和非晶碳等)在高温下具有优良的稳定性,在常规的氧化和腐蚀条件下表现出高反应惰性及良好的导电性,因此研究学者将其作为势垒层。



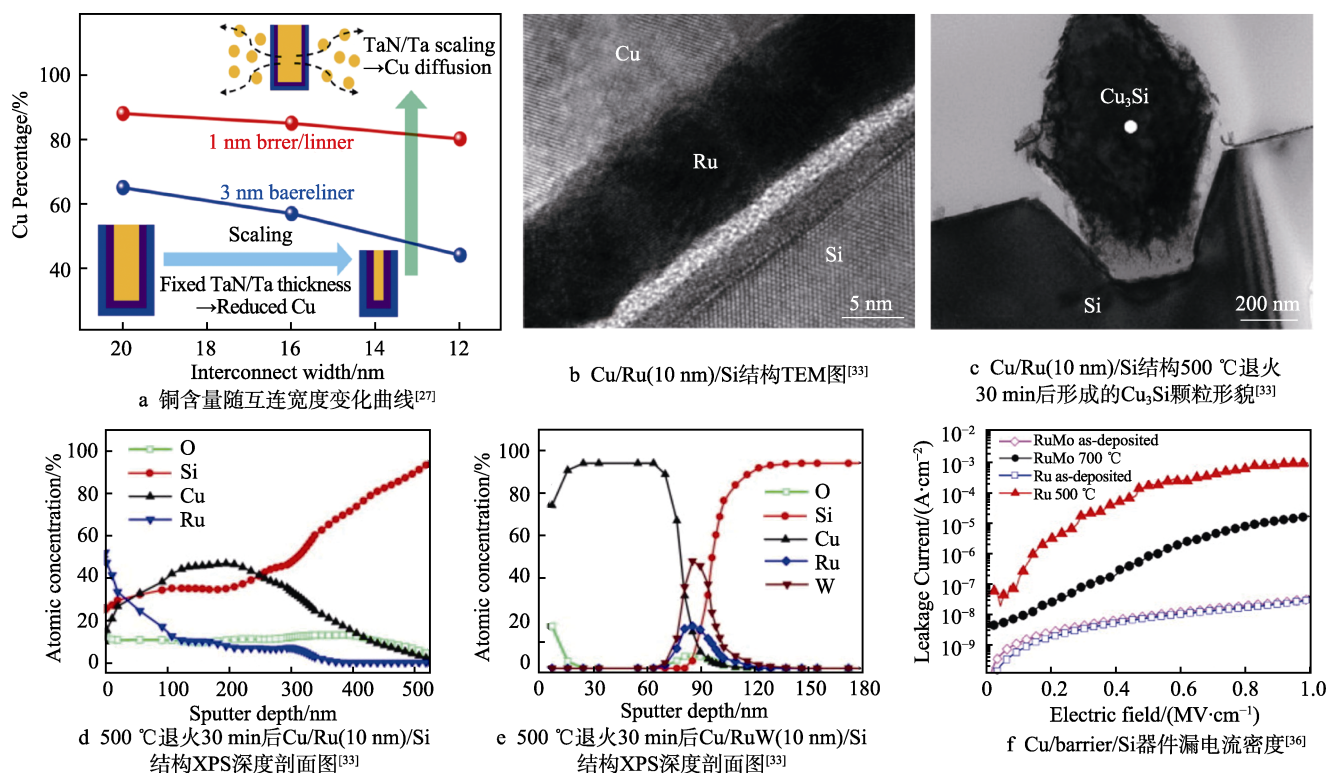


图2 金属基扩散阻挡层材料

Fig.2 Metal based diffusion barrier layer materials: a) copper content variation curve with interconnect width<sup>[27]</sup>; b) TEM image of Cu/Ru (10 nm)/Si structure<sup>[33]</sup>; c) Cu/Ru (10 nm)/Si structure annealed at 500 °C for 30 min<sup>[33]</sup>; d) XPS depth profiles of Cu/Ru (10 nm)/Si structure annealed at 500 °C for 30 min<sup>[33]</sup>; e) XPS depth profiles of Cu/RuW (10 nm)/Si structure annealed at 500 °C for 30 min<sup>[33]</sup>; f) leakage current density of Cu/barrier/Si devices<sup>[36]</sup>

单层石墨烯具有优异的电气特性、热稳定性和化学稳定性,能够有效阻止Cu原子扩散到低电阻率电解质中,被认为是Cu扩散阻挡材料的候选材料<sup>[37-38]</sup>。Hong等<sup>[39]</sup>采用高温化学气相沉积技术制备了平均晶粒尺寸分别为2、10 μm的单层石墨烯,薄膜平坦且无明显裂纹和孔洞。此外,其热稳定性表明,无扩散阻挡层的空白样退火至300 °C时就出现高阻态的Cu<sub>3</sub>Si,如图3b所示。对于小晶粒单层石墨烯(2 μm),当退火温度达到800 °C时,出现了Cu<sub>4</sub>Si峰,而温度达到850 °C时,转变为高温下更稳定的Cu<sub>3</sub>Si相。大晶粒单层石墨烯(10 μm)在900 °C下,也未出现Cu<sub>4</sub>Si相。说明单层石墨烯可有效阻止Cu原子扩散到Si中,且晶界的数量与单层石墨烯的平均半径相关,被认为是Cu原子的快速扩散路径。单层石墨烯在生长后转移到目标基底中,无疑增加了工程应用难度。X射线衍射实验结果表明,约10 nm的多层石墨烯仍然可以起到与大尺寸一样的扩散阻挡作用。进一步可以采用等离子体增强化学气相沉积方法直接在目标基底上低温制备高质量、无缺陷的石墨烯薄膜,且不需要任何催化剂。Mehta等<sup>[40]</sup>直接在SiO<sub>2</sub>基底生长随机堆叠的多层石墨烯(MLG),避免了单层石墨烯缺陷和垂直对齐带来的消极影响。正偏压温度应力测试结果表明(图3c~d),无势垒器件在几分钟内失效,而MLG和Ta势垒样品在整个测试期间

都保持低漏电流。其次,对比样Ta扩散阻挡层表现出大的平带电压漂移(-2.5 V)和高还原电流密度峰值( $8 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>),表明在施加应力期间,SiO<sub>2</sub>层内有正电荷积累,然而随机堆叠的多层石墨烯基本未受到铜原子传输的影响,仅显示-0.12 V的小平带位移,且未出现还原峰。在计算2个样品的总铜离子电荷时发现,势垒厚度为5 nm的随机堆叠的多层石墨烯允许通过的铜原子比Ta低约94.12%。

为了避免铜原子通过多层小晶粒石墨烯扩散势垒中的碳空位、晶界和边缘平面扩散到电介质中,迫切需要开发无缺陷单晶结构或非晶相作为理想的扩散阻挡层。由于制备非晶相更容易,因此被优选。An等<sup>[37]</sup>采用物理气相沉积技术制备了厚度仅为0.75 nm的非晶碳(a-C),将其作为铜原子扩散阻挡层。飞行时间二次离子深度剖面分析结果表明,所有沉积态薄膜均受到轮廓展宽效应的影响,铜原子扩散并延伸至SiO<sub>2</sub>区域。在400 °C下对薄膜退火10 h后,对于无阻挡层的样品,其Cu原子扩散到SiO<sub>2</sub>层中。对于有非晶碳势垒的样品,其退火后与沉积态样品中的Cu深度分布基本相同,表明厚度仅为0.75 nm的非晶碳层具有高效的扩散阻挡性能。电流电场曲线如图3e~f所示,与未退火的样品相比,具有0.75 nm非晶碳的样品其介电击穿电场显著地提高至17.9 MV/cm,而且经过退火处理后,曲线未发生明显变化。在无扩散

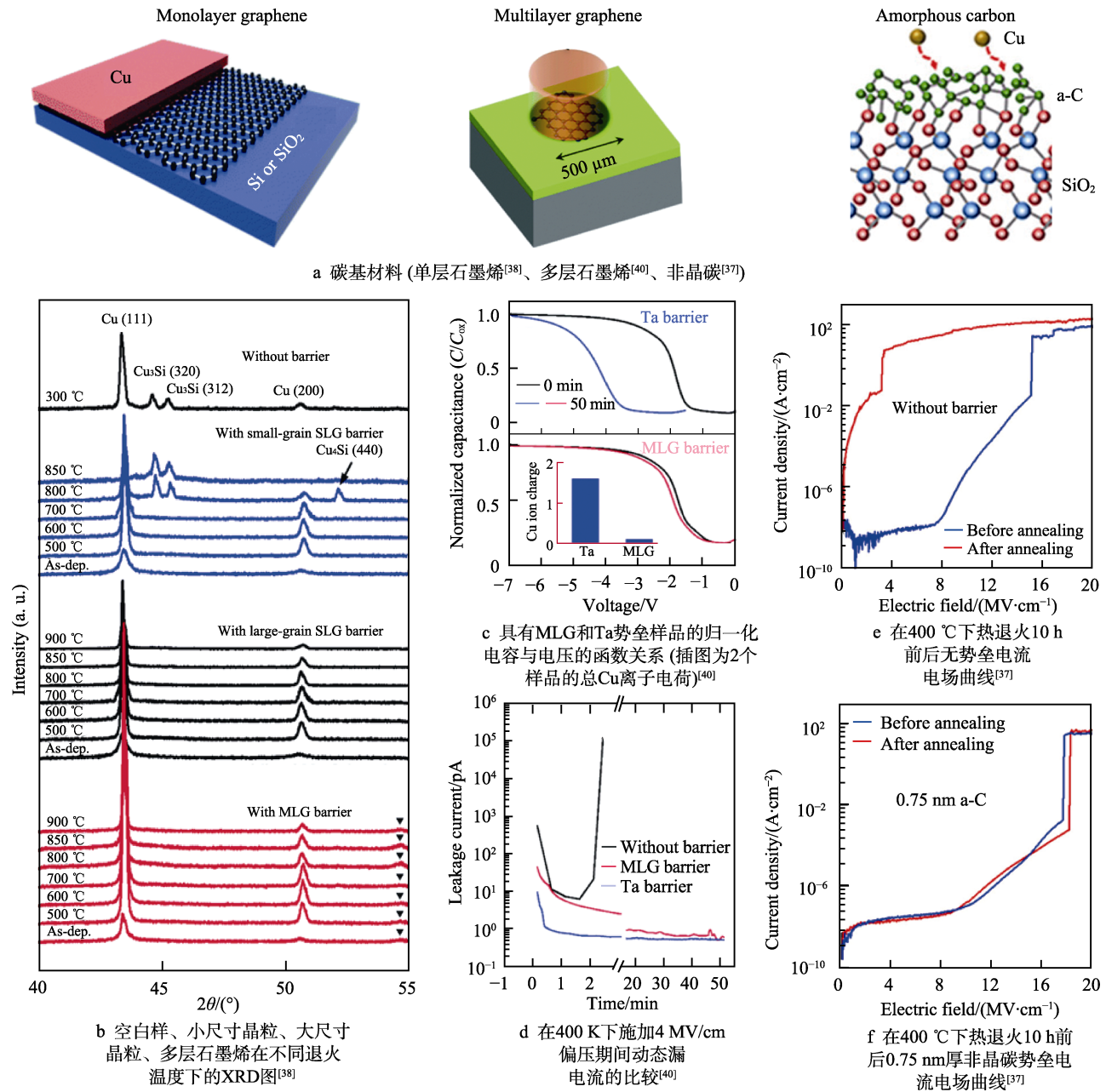


图 3 碳基扩散阻挡层材料

Fig.3 Carbon based diffusion barrier layer materials: a) carbon-based materials (monolayer graphene<sup>[38]</sup>, multilayer graphene<sup>[40]</sup>, amorphous carbon<sup>[37]</sup>); b) XRD images of blank samples, small-sized grains, large-sized grains, and multilayer graphene at different annealing temperature<sup>[38]</sup>; c) normalized capacitance as a function of voltage for samples with MLG and Ta barrier (The inset shows the calculated total Cu ionic charge for the two samples)<sup>[40]</sup>; d) comparison of dynamic leakage current during the applied bias of 4 MV/cm at 400 K<sup>[40]</sup>; e) current electric field curve before and after thermal anneal at 400 °C for 10 h<sup>[37]</sup>; f) current electric field curve of MOS structure with 0.75 nm thick a-C before and after thermal anneal at 400 °C for 10 h<sup>[37]</sup>

阻挡层的样品中, 由于退火铜原子向基底扩散迁移, 导致样品在较低电场下就发生了介电击穿, 再次表明扩散阻挡层是集成电路的重要组成部分。

### 3.3 自组装分子层

随着集成电路中布线间距的减小, 出现了具有自组装能力的分子层, 其单层沉积可以实现厚度小于 1 nm 的自组装膜。基于自组装分子层的硅金属化

的工艺流程如图 4a 所示<sup>[41]</sup>, 包括清洗活化硅片表面、表面硅烷化、催化剂吸附、沉积铜膜等步骤。其中, 活化后的硅表面存在大量的羟基, 这为后续的自组装过程提供了活性位点。硅烷偶联剂作为有机合成和材料科学领域中广泛应用的化合物, 可以通过设计硅烷基团、调谐烷基链长、稳定性改进等手段, 为亚纳米级的集成电路势垒层提供丰富的模板库。

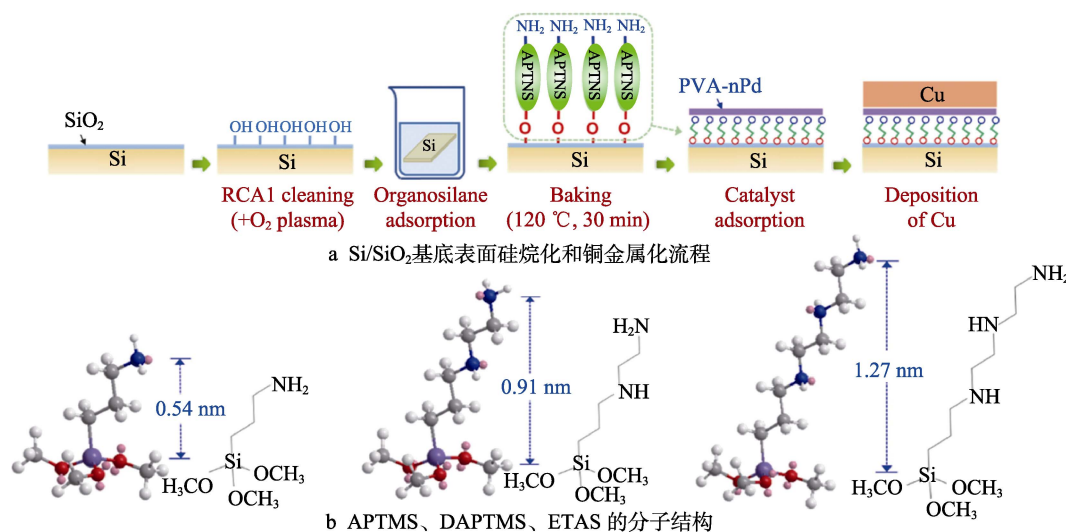


图 4 自组装分子层扩散阻挡层材料

Fig.4 Self assembling molecular layer diffusion barrier material<sup>[41]</sup>: a) flowchart of surface silanization and copper metallization of Si/SiO<sub>2</sub> substrate; b) molecular structures of APTMS, DAPTMS and ETAS

Wu 等<sup>[42]</sup>采用溶液自组装方法沉积了硅烷偶联纳米层,在经过 30 min、400 °C 的快速热退火后,未检测到 Cu<sub>3</sub>Si,说明自组装纳米层能够有效地阻挡原子的相互扩散。这是由于可水解的烷氧基可以与 SiO<sub>2</sub> 基底以共价键连接,并且末端官能团将吸附金属原子,这提供了强大的黏附性,提高了界面强度。Maestre 等<sup>[43]</sup>系统考察了硅烷偶联剂官能团对扩散阻挡性能的影响,电学性质表明,自组装层的引入可以提高硅化铜的生成温度,带有胺基末端的硅烷可将其从 200 °C 提高至 400 °C,优于氰基、溴基和甲基。Ramanath 等<sup>[44]</sup>制备了厚度 0.7 nm 的含有甲基丙基三甲氧基硅烷自组装分子层,基于 Cu 与硫醇间的强相互作用,Cu 扩散至 SiO<sub>2</sub> 介质的时间增加了 4 倍。Zhang 等<sup>[41]</sup>进一步对比了具有不同烷基链长度和胺数的 3 种氨基硅烷的扩散阻挡性能,分别为三甲氧基硅烷 (APTMS)、三甲氧基硅烷 (DAPTMS) 和丙基三甲氧基硅烷 (ETAS),如图 4b 所示。经过快速热退火后,采用 APTMS、DAPTMS、ETAS 势垒的击穿温度分别为 600、500、500 °C。APTMS 抑制 Cu 的扩散及 Cu<sub>3</sub>Si 的形成优于其他 2 种氨基硅烷,其主要原因是 APTMS 接枝体系的线性距离仅为 1.3~1.5 nm,其接枝构象可以使 SiO<sub>2</sub> 表面具有更多的活性位点与游离氨基硅烷分子相互作用,使得接枝密度最大化。此外,氨基硅烷分子接枝密度的增加,有助于构建致密组织的分子纳米层,从而有效增加阻挡可能性。

### 3.4 高熵合金

高熵合金 (HEA) 的概念在 2004 年由 Yeh 等<sup>[45]</sup>提出,它由至少 5 种元素组成,每种元素的质量分数为 5%~35%。HEA 具有高熵、晶格畸变、迟滞扩散、“鸡尾酒”四大效应<sup>[46-50]</sup>。在高熵效应的驱动下,HEA 更倾向于形成简单的固溶体,而不是金属间化

合物,在结构上形成纳米晶和非晶结构。尽管较少的晶界已经超越了传统具有多晶或柱状晶结构的阻挡层 (如 Ta、Ru<sup>[51]</sup>),这被认为是切断了铜金属化的快速扩散路径,但这并不应该是高扩散阻挡能力的唯一判据。值得注意的是,晶格畸变、内聚能和堆积密度等因素也会影响其扩散活化能。例如,一些具有结晶性质的高熵合金仍然具有与非晶结构媲美的扩散阻挡性质。

在高熵合金中,随着元素种类的增多,混合熵不断增高,这必然会其扩散阻挡性能<sup>[52]</sup>。Chang 等<sup>[53]</sup>沉积了具有不同金属元素数量的扩散阻挡层,从单元素 Ti(1A),逐渐过渡至六元的高熵合金 TiTaCrZrAlRu(6A)。如图 5a 所示,相较于沉积态薄膜,加热后铜膜会长大,甚至会形成孔洞或岛状形貌。随着温度的提高,铜会扩散到硅表面,进而生成颗粒状铜硅化合物,此时温度被称作扩散失效温度。同样,对于沉积态的铜膜,由于缺陷的存在,使得其电阻率高于 10 μΩ/cm,退火后降至 2.5 μΩ/cm。进一步加热到扩散失效温度,铜扩散至硅表面,生成了大量的高阻态铜硅化合物,使得其电阻率跃升至 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup> μΩ/cm 量级,如图 5b 所示。如图 5c 所示,随着更多元素的加入,阻挡层的失效温度从 550 °C 增加到 900 °C,其中纯金属 Ti 的扩散阻挡层失效温度为 500 °C,二元合金 Ti-Ta 的扩散阻挡层失效温度为 700 °C,三元合金 TiTaCr、四元合金 TiTaCrZr 的扩散阻挡层失效温度为 800 °C,五元合金 TiTaCrZrAl 的扩散阻挡层失效温度为 850 °C,六元合金 TiTaCrZrAlRu 的扩散阻挡层失效温度为 900 °C。此外,将原子数分数为 20% 的 Ru 掺入 AlCrTaTiZr 高熵合金中<sup>[54]</sup>,也使其在 800 °C 下退火后,仍然表现出对 Cu、Si 相互扩散的高抵抗力,这一特性在掺杂 W 的 NbTiAlSi<sup>[55]</sup>体系中也得以体现。然而并不是所有的掺杂均能提高扩散阻挡性能,



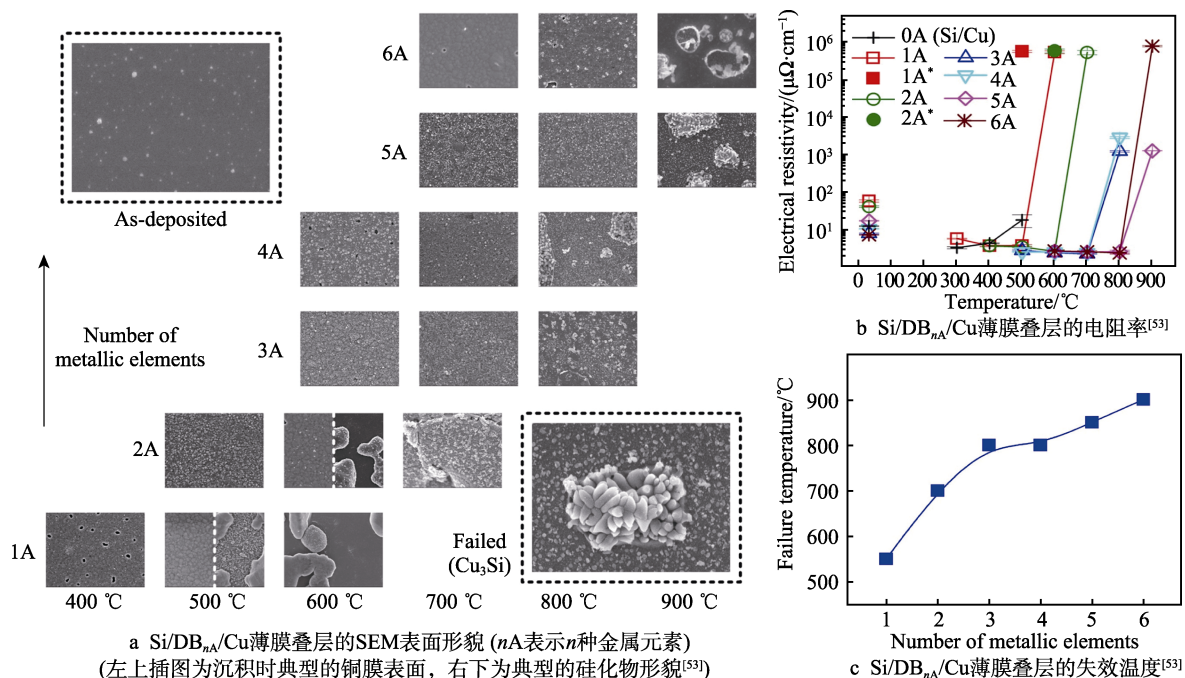


图 5 高熵合金扩散阻挡层材料

Fig.5 High entropy alloy diffusion barrier layer materials: a) SEM surface morphology of Si/DB<sub>nA</sub>/Cu thin film stacks ( $nA$ : represents  $n$  types metal element); (Inset: (top left) typical surface of copper film during deposition, (bottom right) typical silicide morphology<sup>[53]</sup>); b) Resistivity of Si/DB<sub>nA</sub>/Cu thin film stacks<sup>[53]</sup>; c) failure temperature of Si/DB<sub>nA</sub>/Cu thin film stacks<sup>[53]</sup>

也应考虑构型熵和混合焓等因素。当 Cu 与 HEA 扩散势垒内所有元素之间的混合焓为正时, 势垒层的失效温度将会有效增加。这是因为当元素与 Cu 之间的混合焓为负时, 如 Ti<sup>[56]</sup>、Zr、Hf, 元素扩散溶解到 Cu 的含量较多, 导致扩散势垒内出现缺陷, 扩散阻挡层失效。例如, 在 MoNbTaW 体系中, 掺杂 Zr、Hf 的高熵合金, 在 650~700 °C 时, 铜膜突然破裂, 在 XRD 谱图中发现大量的硅化铜化合物<sup>[57]</sup>。

进一步在高熵合金中引入小尺寸的 N、O 元素, 将发生严重的晶格畸变, 进而影响其晶体结构。在高熵氮化物中, 氮元素能够与合金中元素形成稳定氮化物, 增加合金的堆积密度, 使其具有高温抗氧化性、高热稳定性和结构稳定性。Chang 等<sup>[58]</sup>通过磁控溅射沉积了非晶的 AlCrTaTiZr:N 薄膜, 薄膜在 700 °C 下退火时仍呈非晶结构, 当温度达到 800 °C 时, 薄膜晶化为面心立方结构, 而此时 Si 衬底与 Cu 薄膜之间既未通过 HEAN 层相互扩散, 也未形成任何 Cu 硅化物, 并且在 800 °C 下仍保持着较低的电阻率水平, 为 378 μΩ·cm。引入氮元素提高扩散阻挡层性能的方法同样在 AlCrTaTiZrMo 体系中得到印证<sup>[59-60]</sup>。此外, 高熵氧化物也被引入研究领域。Lin 等<sup>[61]</sup>采用磁控溅射技术制备了 (AlCrTaTiZr)O<sub>x</sub> 薄膜。当退火温度达到 800 °C 时, 其结构仍为非晶, 在温度 900 °C 下退火 5 h 后, 氧化膜结晶为 ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>ZrO<sub>6</sub> 等多种结构。然而, 应谨慎控制高熵合金中氧的质量分数, 因为当氧的质量分数增加到 2.5% 时, 薄膜的电阻率急剧升至 10<sup>12</sup> μΩ·cm, 远远超过扩散阻挡层的实际应用

值 (10<sup>2</sup> μΩ·cm), 这使得 HEA 氧化物在扩散阻挡层的应用中受到限制。

高熵合金薄膜已将铜金属化中扩散阻挡温度显著提至 800~900 °C, 有必要挖掘其宏微观结构特性, 并建立相应的性能-结构关系, 这将是进一步提高性能的关键。在之前的报道中, 使用透射电镜技术研究了不同退火温度下的高熵合金薄膜, 并研究了其微观结构的变化<sup>[59]</sup>。如图 6 所示, 在沉积态的未退火样品中, 单晶 Si 表面具有原生的 2 nm 的非晶 SiO<sub>2</sub> 层, 高熵合金 HEA-N 与 SiO<sub>2</sub>、HEA-N、Cu 之间的界面清晰可见。在放大的晶格图像中可以发现, 高熵合金的主体结构为非晶, 其中存在少量直径均小于 4 nm 的纳米晶, 通过晶格间距判断其分别归属于 HEA-N 的 (111) 和 (200) 面。经过 800 °C 退火后, 高熵合金仍为非晶结构, 但其纳米晶的直径显著增至 10~20 nm, 薄膜仍具有良好的扩散抵抗能力。然而, 当温度达到 900 °C 后, 整个界面变得模糊, 生成了明显的金属间化合物 (Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>、AlTa<sub>2</sub>、Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>) 及铜硅化合物。然而, 在微电子实际应用中, 其工作温度均小于 600 °C, 长时间的退火稳定性及扩散阻挡机理仍不明确。通过研究 600 °C 下不同退火时间的高熵合金样品<sup>[60]</sup>发现, 铜膜在长期退火过程中, 会不断长大、团聚, 出现岛状晶粒。尽管在加热前期, 缺陷的消除会提高电阻率和界面黏附力, 但随着时间的延长, 不同界面的热膨胀系数不匹配, 使得薄膜界面分层。在高熵合金样品中, 经过 7 h 热退火后, 仍然未发现铜硅化合物, 证明它具有优异的长期稳定性。结合以上数据可知,

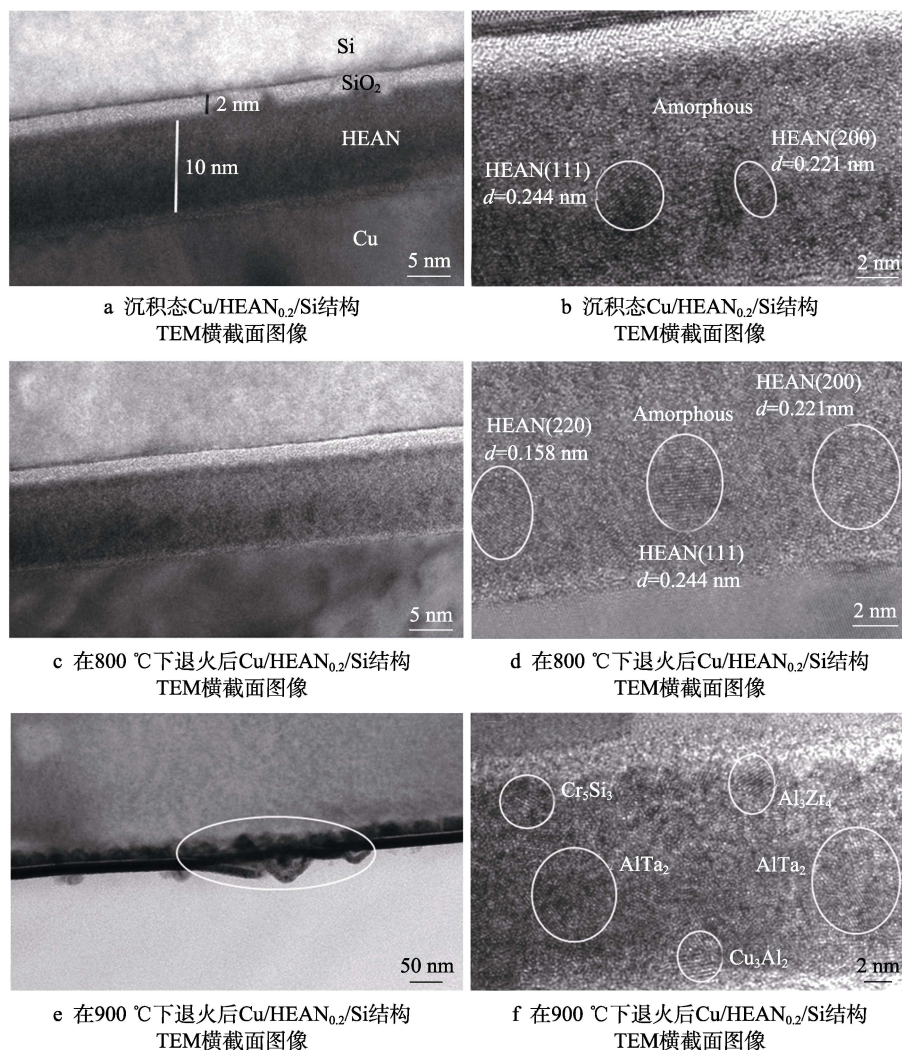


图 6 高熵氮化物不同温度退火微观结构变化<sup>[59]</sup> (b、d、f 中圆圈表示纳米晶格)

Fig.6 Changes in microstructure of high entropy nitrides after annealing at different temperature<sup>[59]</sup> (The circles in b, d, and f represent nanolattices): a) TEM cross-sectional image of deposited Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure; b) TEM cross-sectional image of deposited Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure; c) TEM cross-sectional image of Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure annealed at 800 °C; d) TEM cross-sectional image of Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure annealed at 800 °C; e) TEM cross-sectional image of Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure annealed at 900 °C; f) TEM cross-sectional image of Cu/HEAN<sub>0.2</sub>/Si structure annealed at 900 °C

具有非晶性质的高熵合金，由于缺少快速扩散的晶界，使其在铜金属化的扩散阻挡方面显示出卓越性能，其扩散阻挡性质与其微观结构(纳米团簇的大小)强关联。同时，也不应忽略长时间加热过程中残余热应力所致的宏观结构坍塌。

铜原子从铜膜扩散至单晶硅表面的过程包含 2 个物理过程，即空位形成活化能及原子转移。晶格畸变的应变能及堆积密度的变化是从结构上抑制扩散的有效途径，内聚能被认为是空位形成和原子转移紧密相关的热力学因素。在纯金属中，原子通过相邻空位并沿着具有最低能量势垒的方向移动，而多组分固溶的高熵合金具有高度扭曲的晶格，具有不同的应力分布，需要频繁切换扩散路径，进而大大拉长了扩散距离。此外，在多组分高熵合金固溶体中，堆积密度将增加，即自由体积收缩，这将有效减少空位形成能和浓度分布，从而增大了扩散难度，表现出较低的扩

散系数。高熵合金相较于纯金属，其内聚能增大了约 2 倍，有望减少空位形成和键断裂，以及改变原子运动方向。相反，低内聚会增加空位，原子更频繁地朝着弱键方向移动，导致平均键断裂能力增强，扩散路径延长。

### 3.5 多层堆栈材料

2 层及以上的多层堆栈材料(包括 Ti/MoN、Ir/TaN、Ru/TaN 等<sup>[62-64]</sup>)，通过构建层间较大的晶格失配，增大扩散距离，从而实现扩散阻挡性能。以 Ru/TaN 为例，在纯 Ru 薄膜中引入 N 元素，可以改善其扩散阻挡性能，但其热稳定性较差。如图 7a 所示，通过引入高氮含量的 TiN 功能层，在退火过程中充当 N 源，缓慢释放到 Ru 薄膜中，原位生成 RuN，以填充 Ru 晶界处的扩散路径。加上层间存在较大的晶格失配，使得双层膜的扩散阻挡温度显著提高至 650 °C<sup>[65]</sup>。



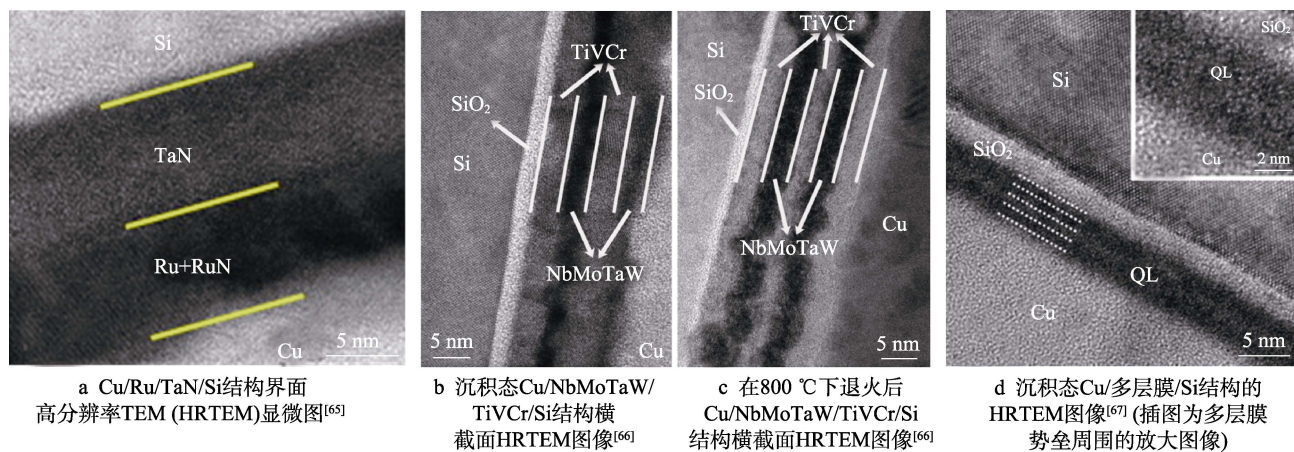


图 7 多层扩散阻挡层材料

Fig.7 Multi-layer diffusion barrier layer materials: a) high-resolution TEM micrograph of Cu/Ru/TaN/Si structure interface<sup>[65]</sup>; b) HRTEM images of as-deposited Cu/NbMoTaW/TiVCr/Si structure cross sections<sup>[66]</sup>; c) HRTEM images of Cu/NbMoTaW/TiVCr/Si structure cross sections annealed at 800 °C<sup>[66]</sup>; d) HRTEM image of as-deposited Cu/multilayer film/Si structure<sup>[67]</sup> (Inset: magnified image around the multilayer barrier)

在本课题组之前的工作中, 构建了 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N 双层堆叠结构, 由于磁控溅射的高能量特性, 使其存在轻微的互扩散层, 通过综合考量稳定性及电阻率, 即使在 900 °C 下仍然具有良好的扩散阻挡能力。此外, AlCrTaTiZr 具有与纯铜相近的热膨胀系数, 这将改善铜和扩散阻挡层的黏附性<sup>[6]</sup>。

有研究表明, 铜原子在层间的面内扩散比在层内部扩散容易得多, 层数的增多将显著增大扩散距离。Li 等<sup>[66]</sup>通过磁控溅射技术制备了具有交替排列的非晶 NbMoTaW/TiVCr 五级多层结构, 总厚度在 15 nm 左右, 沉积态薄膜的各个界面清晰、平坦, 如图 7b 所示。在 800 °C 下退火后, 在 2 个 TiVCr 层中观察到部分结晶, 但在 NbMoTaW 层中基本未出现晶体, 并且越接近铜膜的界面, 变得越模糊, 如图 7c 所示。值得注意的是, 靠近 Si 衬底的势垒层保持完整, 具有清晰的界面, 这有助于进一步防止 Cu 与 Si 之间的扩散。

多层堆叠的最显著的特征是薄膜厚度的提高, 这不利于后端芯片尺寸的进一步缩小。Chang 等<sup>[67]</sup>开发了一种总厚度仅为 4 nm 的交替(AlCrRuTaTiZr)N<sub>0.5</sub>/AlCrRuTaTiZr 多层结构, 作为 Cu 互连结构的扩散阻挡层, 如图 7d 所示。当退火温度升高到 800 °C, 尽管 Cu 膜因热膨胀系数的不匹配引起的应力在晶界处形成了一些小孔, 但四层势垒有效阻止了 800 °C 高温下退火过程中 Cu 与 Si 的相互扩散, 且未形成任何 Cu 硅化物。相较于单层(AlCrRuTaTiZr)N<sub>0.5</sub><sup>[68]</sup>、AlCrRuTaTiZr<sup>[54]</sup>扩散阻挡层(失效温度均为 800 °C), 多组分引起的晶格畸变和层状结构增大了扩散距离, 有效提高了阻挡层对铜扩散的抵抗力。

## 4 结语

文中主要概述了铜金属化中扩散阻挡层的制备

方法及材料的研究进展, 涉及金属、碳、自组装分子层及高熵合金材料。为了真正应用于集成电路的制造环节, 制造工艺的选择极为重要。目前, 实验室中已成功的新扩散阻挡案例仍处于开发的早期阶段, 缺少实际的集成电路应用数据及工作条件下的性能评价标准。实验室应用的大部分薄膜制备技术, 亟待与集成电路产业线兼容。尽管等离子体增强沉积技术能够在较低温度下制备扩散阻挡层, 但晶粒尺寸较小, 使得扩散阻挡性能较差。原子层沉积具有极好的三维保形性及薄膜均匀性, 从而受到广泛关注。ALD 沉积均匀性薄膜的能力, 对于未来技术节点中较小尺寸的器件至关重要。

在减小的沟槽宽度中沉积扩散阻挡层, 不仅受到制备方法和工艺条件的影响, 还与材料自身的特点、性质有关。Ru 薄膜具有优异的润湿性, 且与 Cu 不混溶, 使其在扩散阻挡层领域具有广阔的应用前景, 但材料的价格昂贵, 难以推广应用。制备石墨烯扩散阻挡层的工艺条件较高, 并且在转移过程中引入的缺陷弱化了其阻挡性能。与此相比, 制备无缺陷的非晶碳势垒具有更好的应用前景。SAM 具有足够的灵活性, 可以通过取代头基和端基来提供各种功能, 覆盖衬底表面的缺陷和台阶, 并能有效防止 Cu 扩散。高熵合金具备四大效应, 使其很容易形成非晶结构或固溶体, 从而在不同尺寸的不同原子混合时抑制 Cu-Si 相互扩散。由于大量的扩散阻挡材料已经以不同的维度实现, 这里讨论的结构-性能关系可以作为合理选择新候选材料的指南。

尽管已成功将铜扩散温度提高至 900 °C, 但仍然需要进行大量研究工作, 从而更好地解释这些扩散阻挡材料的特性及其器件物理特性。目前, 该领域大部分研究仅通过升温实验和常规结构表征来评价扩散阻挡性能, 新型亚纳米级的高性能扩散阻挡层仍处于开发的早期阶段。扩散阻挡层背后深层次的扩散动



力学及阻挡机制仍未解释清楚,而这可能是实现更高性能的关键。未来研究者应关注工作条件及高温加速实验下扩散系数的差异,建立可能的联系,理清晶粒、晶界的扩散差异,提供确凿的实验证据。

#### 参考文献:

- [1] GU Y, HUO Y. Advanced Electronic Packaging Technology: From Hard to Soft[J]. *Materials*, 2023, 16(6): 2346.
- [2] LEE T E, KIM H J, YU T S. Semiconductor Manufacturing Automation[M]. *Springer Handbooks*, 2023: 841-863.
- [3] CHEN Z, ZHANG J, WANG S, et al. Challenges and Prospects for Advanced Packaging[J]. *Fundamental Research*, 2023
- [4] 张明辉, 高丽茵, 刘志权, 等. 先进封装铜-铜直接键合技术的研究进展[J]. *电子与封装*, 2023, 23(3): 30106.  
ZHANG M H, GAO L Y, LIU Z Q, et al. Research Progress of Copper-Copper Direct Bonding Technology in Advanced Packaging[J]. *Electronics & Packaging*, 2023, 23(3): 30106.
- [5] LI Z, TIAN Y, TENG C, et al. Recent Advances in Barrier Layer of Cu Interconnects[J]. *Materials*, 2020, 13(21): 5049.
- [6] JIANG C X, LI R B, WANG X, et al. Diffusion Barrier Performance of AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N High-Entropy Alloy Films for Cu/Si Connect System[J]. *Entropy*, 2020, 22(2): 234.
- [7] AYOUB B, LHOSTIS S, MOREAU S, et al. Investigation into Cu Diffusion at the Cu/SiO<sub>2</sub> Hybrid Bonding Interface of 3d Stacked Integrated Circuits[J]. *Microelectronics Reliability*, 2023, 143: 114934.
- [8] JUNK T. Confidence Level Computation for Combining Searches with Small Statistics[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1999, 434(23): 435-443.
- [9] DING P, LANFORD W, HYMES S, et al. Effects of the Addition of Small Amounts of Al to Copper: Corrosion, Resistivity, Adhesion, Morphology, and Diffusion[J]. 1994, 75(7): 3627-3631.
- [10] LANFORD W A, DING P J, WANG W, et al. Low-Temperature Passivation of Copper by Doping with Al or Mg[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 262(12): 234-241.
- [11] WOJCIK H, KRIEN C, MERKEL U, et al. Characterization of Ru-Mn Composites for ULSI Interconnects[J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 112: 103-109.
- [12] MENG Y, SONG Z, LI Y, et al. Effect of Zr Incorporation on Microstructure and Properties of Magnetron Sputtered RuZr Thin Films[J]. *Vacuum*, 2020, 179: 109516.
- [13] 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.
- [14] CHENG B, CHEN H, ASEMPAH I, et al. Self-Formed Diffusion Layer in Cu(Re) Alloy Film for Barrierless Copper Metallization[J]. *Coatings*, 2022, 12(5): 613.
- [15] KANG Y, LEE S, CHOI Y, et al. Large-Area Uniform 1-nm-Level Amorphous Carbon Layers from 3D Conformal Polymer Brushes. A "Next-Generation" Cu Diffusion Barrier?[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2110454.
- [16] KIM Y, KANG H, HA H, et al. Atomic Layer Etching of Molybdenum with Fluorination and Ion Bombardment[C]//IEEE, 2023 International Interconnect Technology Conference (IITC) and IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (MAM) (IITC/MAM), 2023: 1-3.
- [17] ANDRICACOS P C. Copper On-Chip Interconnections: a Breakthrough in Electrodeposition to Make Better Chips[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 1999, 8(1): 32-37.
- [18] ZHANG L, WANG T, LU X. Research on Weakly Alkaline Bulk Slurries Relevant to Chemical Mechanical Polishing for Cobalt Interconnects[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 125(9): 4549-4559.
- [19] YAN H, NIU X, QU M, et al. A Review: Research Progress of Chemical-Mechanical Polishing Slurry for Copper Interconnection of Integrated Circuits[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 125(1): 47-71.
- [20] NGUYEN B S, LIN J F, PERNG D C. 1-nm-Thick Graphene Tri-Layer as the Ultimate Copper Diffusion Barrier[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(8).
- [21] DEJKERS J S H, JONG A A, MATTINEN M J, et al. MoS<sub>2</sub> Synthesized by Atomic Layer Deposition as Cu Diffusion Barrier[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(12): 2202426.
- [22] LO C L, CATALANO M, SMITHE K K, et al. Studies of Two-Dimensional h-BN and MoS<sub>2</sub> for Potential Diffusion Barrier Application in Copper Interconnect Technology[J]. *2D Materials and Applications*, 2017, 1: 42.
- [23] LO C L, ZHANG K, SMITH R S, et al. Large-Area, Single-Layer Molybdenum Disulfide Synthesized at BEOL Compatible Temperature as Cu Diffusion Barrier[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39(6): 873-876.
- [24] WU K C, TSENG J Y, CHEN W J. Electroplated Ru and RuCo Films as a Copper Diffusion Barrier[J]. *Applied*

- Surface Science, 2020, 516: 146139.
- [25] MOORE G E. Cramming More Components onto Integrated Circuits[J]. Proceedings of the IEEE, 1998, 86(1): 82-85.
- [26] TAPPERTZHOFEN S, MUNDELEIN H, VALOV I, et al. Nanoionic Transport and Electrochemical Reactions in Resistively Switching Silicon Dioxide[J]. Nanoscale, 2012, 4(10): 3040-3043.
- [27] LO C L, HELFRECHT B A, HE Y, et al. Opportunities and Challenges of 2D Materials in Back-End-of-Line Interconnect Scaling[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(8): 080903.
- [28] ZHAO C, TOKEI Z, HAIDER A, et al. Failure Mechanisms of PVD Ta and ALD TaN Barrier Layers for Cu Contact Applications[J]. Microelectronic Engineering, 2007, 84(11): 2669-2674.
- [29] KIM H, KOSEKI T, OHBA T, et al. Cu Wettability and Diffusion Barrier Property of Ru Thin Film for Cu Metallization[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(8): 594.
- [30] CHAN R, ARUNAGIRI T N, ZHANG Y, et al. Diffusion Studies of Copper on Ruthenium Thin Film[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(8): 154.
- [31] ARUNAGIRI T N, ZHANG Y, CHYAN O, et al. 5nm Ruthenium Thin Film as a Directly Plateable Copper Diffusion Barrier[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(8): 083104.
- [32] DAMAYANTI M, SRITHARAN T, MHAISALKAR S, et al. Effects of Dissolved Nitrogen in Improving Barrier Properties of Ruthenium[J]. 2006, 88(4): 044101.
- [33] YE H J B, PERNG D C, HSU K C. Amorphous RuW Film as a Diffusion Barrier for Advanced Cu Metallization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(8): 810.
- [34] KUO T C, SU Y H, LEE W H, et al. A Study on the Plating and Wetting Ability of Ruthenium-Tungsten Multilayers for Advanced Cu Metallization[J]. Microelectronic Engineering, 2016, 162: 27-33.
- [35] SON K, KIM Y H, KIM S H, et al. Interfacial Adhesion Energies of Ru-Mn Direct Plateable Diffusion Barriers Prepared by Atomic Layer Deposition for Advanced Cu Interconnects[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(15): 20559-20569.
- [36] HSU K C, PERNG D C, WANG Y C. Robust Ultra-Thin RuMo Alloy Film as a Seedless Cu Diffusion Barrier[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 516: 102-106.
- [37] AN B S, KWON Y, OH J S, et al. Characteristics of an Amorphous Carbon Layer as a Diffusion Barrier for an Advanced Copper Interconnect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 12(2): 3104-3113.
- [38] HONG J, LEE S, LEE S, et al. Graphene as an Atomically Thin Barrier to Cu Diffusion into Si[J]. Nanoscale, 2014, 6(13): 7503-7511.
- [39] MORROW W K, PEARTON S J, REN F. Review of Graphene as a Solid State Diffusion Barrier[J]. Small, 2016, 12(1): 120-134.
- [40] MEHTA R, CHUGH S, CHEN Z. Transfer-Free Multilayer Graphene as a Diffusion Barrier[J]. Nanoscale, 2017, 9(5): 1827-1833.
- [41] ZHANG Y P, CHANDRA S M, CHEN C M. Organosiloxane Nanolayer as Diffusion Barrier for Cu Metallization on Si[J]. Applied Surface Science, 2021, 567: 150800.
- [42] WU P H, LAI Y Z, ZHANG Y P, et al. Organosiloxane Monolayers Terminated with Amine Groups as Adhesives for Si Metallization[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(4): 3741-3749.
- [43] MAESTRE C A, MAES G, BORGHS G, et al. Screening Self-Assembled Monolayers as Cu Diffusion Barriers[J]. Microelectronic Engineering, 2008, 85(10): 2047-2050.
- [44] RAMANATH G, CUI G, GANESAN P G, et al. Self-Assembled Subnanolayers as Interfacial Adhesion Enhancers and Diffusion Barriers for Integrated Circuits[J]. 2003, 83(2): 383-385.
- [45] 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.
- [46] CHEN S N, YAN W Q, LIAO B, et al. Effect of Temperature on the Tribocorrosion and High-Temperature Tribological Behaviour of Strong Amorphization AlCrNiTiV High Entropy Alloy Film in a Multifactor Environment[J]. Ceramics International, 2023, 49(4): 6880-6890.
- [47] HACHE M J, CHENG C, ZOU Y. Nanostructured High-Entropy Materials[J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(8): 1051-1075.
- [48] LI W, LIU P, LIAW P K. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloy Films and Coatings: a Review[J]. Materials Research Letters, 2018, 6(4): 199-229.
- [49] TSAI M H, YE H J W. High-Entropy Alloys: a Critical Review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [50] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [51] KIZIL H, STEINBRUCHEL C. TiN, TaN and W<sub>x</sub>N as Diffusion Barriers for Cu on SiO<sub>2</sub>: Capacitance-Voltage, Leakage Current, and Triangular-Voltage-Sweep Tests

- after Bias Temperature Stress[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 449(12): 158-165.
- [52] CHEN S, ZHANG Y, CHEN L, et al. Performance of Amorphization AlCrTiZrMo High Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 2868-2875.
- [53] CHANG S Y, LI C E, HUANG Y C, et al. Structural and Thermodynamic Factors of Suppressed Interdiffusion Kinetics in Multi-Component High-Entropy Materials[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4162.
- [54] CHANG S Y, WANG C Y, CHEN M K, et al. Ru Incorporation on Marked Enhancement of Diffusion Resistance of Multi-Component Alloy Barrier Layers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 85-89.
- [55] SHENG W J, YANG X, WANG C, et al. Nano-Crystallization of High-Entropy Amorphous NbTiAlSiW<sub>x</sub>Ny Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Entropy*, 2016, 18(6): 226.
- [56] FUGGER M, PLAPPERT M, SCHAFFER C, et al. Comparison of WTi and WTi(N) as Diffusion Barriers for Al and Cu Metallization on Si with Respect to Thermal Stability and Diffusion Behavior of Ti[J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(11): 2487-2493.
- [57] GRUBER G C, KIRCHMAIR M, WURSTER S, et al. A New Design Rule for High Entropy Alloy Diffusion Barriers in Cu Metallization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 953: 170166.
- [58] CHANG S Y, CHEN M K. High Thermal Stability of AlCrTaTiZr Nitride Film as Diffusion Barrier for Copper Metallization[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4961-4965.
- [59] LI R B, QIAO B W, SHANG H L, et al. Multi-Component AlCrTaTiZrMo-Nitride Film with High Diffusion Resistance in Copper Metallization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 258-264.
- [60] LI R B, LI M X, JIANG C X, 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.
- [61] LIN M I, TSAI M H, SHEN W J, et al. Evolution of Structure and Properties of Multi-Component (AlCrTaTiZr)O<sub>x</sub> Films[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(10): 2732-2737.
- [62] 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.
- [63] LEU L C, NORTON D P, WHITE L M, et al. Ir/TaN as a Bilayer Diffusion Barrier for Advanced Cu Interconnects[J]. 2008, 92(11): 111917.
- [64] XIE Q, JIANG Y L, MUSSCHOOT J, et al. Ru Thin Film Grown on TaN by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(16): 4689-4693.
- [65] WANG L, CAO Z H, HU K, et al. Improved Diffusion Barrier Performance of Ru/TaN Bilayer by N Effusion in TaN Underlayer[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(23): 806-809.
- [66] LI P F, MA Y J, MA H, et al. Enhanced Diffusion Barrier Property of Nanolayered NbMoTaW/TiVCr High Entropy Alloy for Copper Metallization[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162574.
- [67] CHANG S Y, LI C E, CHIANG S C, et al. 4-nm Thick Multilayer Structure of Multi-Component (AlCrRuTaTiZr)N<sub>x</sub> as Robust Diffusion Barrier for Cu Interconnects[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 515: 4-7.
- [68] CHANG S Y, WANG C Y, LI C E, et al. 5 nm-Thick (AlCrTaTiZrRu)N<sub>0.5</sub> Multi-Component Barrier Layer with High Diffusion Resistance for Cu Interconnects[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011, 3(2): 289-293.