

# 基底偏压对 Zr-B-O-N 薄膜结构及性能的影响

孟 瑜<sup>1</sup>, 宋忠孝<sup>2</sup>, 王小艳<sup>1</sup>, 钱 旦<sup>2</sup>, 刘明霞<sup>1</sup>, 李晓华<sup>3</sup>

(1. 西安文理学院 陕西省表面工程与再制造重点实验室, 陕西 西安 710065)

(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(3. 中车永济电机有限公司, 山西 永济 044502)

**摘 要:** 二硼化锆(ZrB<sub>2</sub>)薄膜因具有高熔点、低电阻率等特点,在硅基器件 Cu 互连工艺中具有广阔的应用前景。然而,沉积态 ZrB<sub>2</sub> 薄膜多呈现结晶态,其晶界会为 Cu 原子提供快速扩散通道,通过非金属元素(N 或 O)掺杂可以得到非晶结构的 ZrB<sub>2</sub> 薄膜,以提高其扩散阻挡性能。采用反应磁控溅射技术,在不同基底偏压下在单晶 Si(100) 基底上沉积了 Zr-B-O-N 薄膜和 Cu/Zr-B-O-N 双层膜,分别利用原子力显微镜、X 射线衍射仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和四点探针仪等检测方法对薄膜的微观组织结构、电学和扩散阻挡性能进行表征分析。研究表明:沉积态 Zr-B-O-N 薄膜表面平整,粗糙度随基底偏压增加而增加,且薄膜均呈现非晶结构;当基底偏压为 150 V 时,10 nm 厚的非晶 Zr-B-O-N 薄膜可以在 700 °C 有效阻挡 Cu 原子扩散。因此,Zr-B-O-N 薄膜是一种具有应用潜力的扩散阻挡层材料。

**关键词:** Zr-B-O-N 薄膜;磁控溅射;基底偏压;微观结构;扩散阻挡性能

**中图分类号:** TG146.4; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)07-0584-05

**引用格式:** 孟瑜,宋忠孝,王小艳,等.基底偏压对 Zr-B-O-N 薄膜结构及性能的影响[J].中国材料进展,2022,41(7):584-588.

MENG Y, SONG Z X, WANG X Y, *et al.* Effect of Substrate Bias on Structure and Properties of Zr-B-O-N Thin Films[J]. Materials China, 2022, 41(7): 584-588.

## Effect of Substrate Bias on Structure and Properties of Zr-B-O-N Thin Films

MENG Yu<sup>1</sup>, SONG Zhongxiao<sup>2</sup>, WANG Xiaoyan<sup>1</sup>,  
QIAN Dan<sup>2</sup>, LIU Mingxia<sup>1</sup>, LI Xiaohua<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

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

(3. CRRC Yongji Motor Co., Ltd., Yongji 044502, China)

**Abstract:** Zirconium diboride(ZrB<sub>2</sub>) thin films possess high melting point and low resistivity, and has a wide application potential in Cu interconnection of silicon based devices. However, the deposited ZrB<sub>2</sub> films usually show crystal structure, and its grain boundary provides a fast diffusion path for Cu atoms. Amorphous structure can be obtained by doping nonmetallic elements (N or O atoms) to improve its diffusion barrier performance. In this paper, Zr-B-O-N films were deposited on single crystal Si (100) substrates by reactive magnetron sputtering under different substrate bias voltages. The microstructure, electrical and diffusion barrier performance of the films were characterized by atomic force microscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and four point probe. The results show that the deposited Zr-B-O-N films are amorphous and have flat surface, the roughness increases with the increase of substrate bias voltage. When the substrate bias voltage is 150 V, the formed amorphous Zr-B-O-N film with a thickness of 10 nm can effectively block Cu atom diffusion at 700 °C. Therefore, Zr-B-O-N film is a kind of potential diffusion barrier materials in the future.

the roughness increases with the increase of substrate bias voltage. When the substrate bias voltage is 150 V, the formed amorphous Zr-B-O-N film with a thickness of 10 nm can effectively block Cu atom diffusion at 700 °C. Therefore, Zr-B-O-N film is a kind of potential diffusion barrier materials in the future.

**Key words:** Zr-B-O-N thin films; magnetron sputtering; substrate bias; microstructure; diffusion barrier performance

收稿日期: 2021-06-15 修回日期: 2021-08-22

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2020JQ-889, 2018JQ5173, 2021JM-512); 陕西省教育厅科技项目(19JS056, 19JK0739); 西安市科技计划项目(2019KJWL24)

第一作者: 孟 瑜, 女, 1987 年生, 讲师

通讯作者: 宋忠孝, 男, 1971 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhongxiaosong@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106012

## 1 前言

随着微电子器件特征尺寸的逐渐减小, Cu 互连技术已进入微纳米时代。低温下 Cu 容易与 Si 或介质层发生界面扩散反应, 生成高电阻铜硅化合物, 增加互连体系电阻, 进一步导致器件失效<sup>[1-3]</sup>。通常在 Cu 与介质层之间加入一层扩散阻挡层, 可以有效解决 Cu 扩散问题, 同时改善 Cu 膜与介质层之间的结合性能。理想的扩散阻挡层材料应具备厚度薄、耐高温性好、化学性质稳定、结构致密且与基体结合良好等特点。目前扩散阻挡层材料的研究仍以过渡族金属及其化合物为主, 具有非晶或纳米晶结构的合金扩散阻挡层成为主流研究方向<sup>[4-6]</sup>。

二硼化锆 (ZrB<sub>2</sub>) 具有许多优异的性能, 如高熔点 (3250 °C)、高热导率 (57.9 W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>)、低电阻率 (4.6 μΩ · cm), 以及良好的耐腐蚀性、抗氧化性和耐磨性能, 可用作高温陶瓷材料和扩散阻挡层材料<sup>[7, 8]</sup>。例如, 在 SiC 基底上沉积 ZrB<sub>2</sub> 薄膜, 可以解决类似传统 Ni/SiC 肖特基二极管中肖特基触点与 n 型 SiC 的相互扩散和热稳定性差的问题<sup>[9]</sup>。然而, 沉积态 ZrB<sub>2</sub> 薄膜通常呈现纳米晶结构, 其晶界为 Cu 提供快速扩散通道。研究表明, 在其中掺杂 C, O, N 等非金属元素有利于形成非晶结构, 并在超过其固溶度后填充晶界, 堵塞 Cu 的快速扩散通道, 从而有效改善其扩散阻挡性能<sup>[10-12]</sup>。

本文采用反应磁控溅射技术, 设置不同基底偏压在 Si 基底上沉积 Zr-B-O-N 薄膜, 通过对 Zr-B-O-N 薄膜的表面形貌、微观结构、界面成分分布及电学性能进行表征, 研究基底偏压对 Zr-B-O-N 扩散阻挡层微观结构、热稳定性及扩散阻挡性能的影响。

## 2 实验

本文采用 JGP-450a 型双室磁控溅射沉积系统制备 Zr-B-O-N 非晶薄膜。基体材料为经过精抛光处理的单晶 Si (100) 基片, 靶材为 ZrB<sub>2</sub> 复合靶 (纯度 99.95%, Φ75 mm × 5 mm), 采用射频溅射。所用 Ar 和 N<sub>2</sub> 的气体纯度为 99.99%, O 来自溅射室的残余气体。沉积薄膜前, 将溅射室真空度抽到 7.0 × 10<sup>-4</sup> Pa; 预溅射功率设为 50 W, 溅射气压设为 1 Pa, Ar 气流量为 30 sccm, 时间约为 5 min; 薄膜沉积过程中, ZrB<sub>2</sub> 靶溅射功率为 80 W, 溅射气压为 0.3 Pa, N<sub>2</sub> 和 Ar 气流量比固定为 1:3, 沉积时间为 20 min。在沉积薄膜时向 Si 基底分别施加 0, 50, 100 和 150 V 的负偏压。为了进一步证明 Zr-B-O-N 薄膜的扩散阻挡性能, 在不破真空的条件下, 在 10 nm 厚的非晶 Zr-B-O-N 膜上沉积一层约 500 nm 厚的 Cu 膜, Cu 靶纯度为 99.99%, 采用直流电源溅射, 溅射功率为 120 W, 溅射时间为 30 min, Ar 流量为 30 sccm。将 Cu/Zr-B-O-N/

Si 样品在 600 ~ 750 °C 进行真空退火处理, 保温时间为 30 min, 得到不同退火温度处理后的薄膜样品。

利用原子力显微镜 (AFM, 美国 Bruker) 观察 Zr-B-O-N 薄膜表面形貌。利用掠入射 X 射线衍射仪 (GIXRD, XRD-7000, 岛津) 表征沉积态和退火态薄膜的物相结构, 2θ 扫描范围为 30° ~ 80°, 步长为 0.02°, 扫描速度为 8(°)/min。利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI, QUANTA: 600F) 观察样品的微观形貌。用数字式四点探针测试仪 (FPP, RTS-9) 测定薄膜的方块电阻 (方阻), 每个样品测试 5 次, 最后取平均值得出薄膜方阻。

用透射电子显微镜 (TEM, JEOL, 2100F) 观察薄膜截面形貌。关于透射样品制备: 将沉积在 Si 基底上的薄膜样品切成 2 mm × 2 mm 的小方块, 用对粘胶将沉积有薄膜的一面进行对粘, 将对粘好的样品置于恒温箱加热, 温度 120 °C, 保温时间 1 h。然后利用多粒度水砂纸对样品的截面进行机械减薄, 直至样品截面厚度只有数十个微米。最后用离子减薄仪继续减薄, 样品的最终厚度约 50 nm 左右。

## 3 结果与讨论

图 1 和图 2 为不同基底偏压下制备的 Zr-B-O-N 薄膜的表面形貌 AFM 照片及对应的表面粗糙度均方根 (RMS)。如图 1 所示, 当基底偏压分别为 0, 50, 100 和 150 V 时, 薄膜表面 RMS 分别为 0.191, 0.233, 0.259, 0.535 nm, 数值均较小, 说明在基底偏压较低时, 薄膜表面平整, 生长稳定。相比于未施加基底偏压获得的薄膜, 施加基底偏压后得到的薄膜表面更粗糙一些, 且随基底偏压的增加, 薄膜粗糙度增加。这是由于基底偏压过大时, 粒子散射增加, 导致入射离子能量损耗, 基底表面粒子扩散减少, 促进薄膜表面的颗粒团聚, 使薄膜粗糙度增加<sup>[13]</sup>。

对不同基底偏压下制备的 Zr-B-O-N 薄膜进行 GIXRD 分析, 结果如图 3 所示, 不同基底偏压下得到的 Zr-B-O-N 薄膜均呈现非晶结构, 当基底偏压为 150 V 时, 出现馒头状衍射峰, 但峰强较低, 表明薄膜为非晶或微晶结构。Lin 等<sup>[14]</sup>用射频磁控溅射法在不同基底偏压下制备了 Zr-Ge-N 薄膜, 结果表明, 减小基底偏压, ZrN 从纳米晶转变成非晶态, 而增加偏压有助于生成 ZrN 晶粒, 与本文研究结果一致。

图 4 为基底偏压为 150 V 时制备的沉积态 Zr-B-O-N 薄膜的截面 TEM 照片。由图 4a 的明场像可知, 薄膜厚度均匀, 厚约 20 nm, 与基底结合良好, 界面清晰。由图 4b 的高分辨 TEM 照片可知, Zr-B-O-N 薄膜主要呈现非晶态, 部分地方出现类似石墨烯结构的长条状晶粒。结合图 3 的 XRD 图谱结果可得, 薄膜为非晶结构。

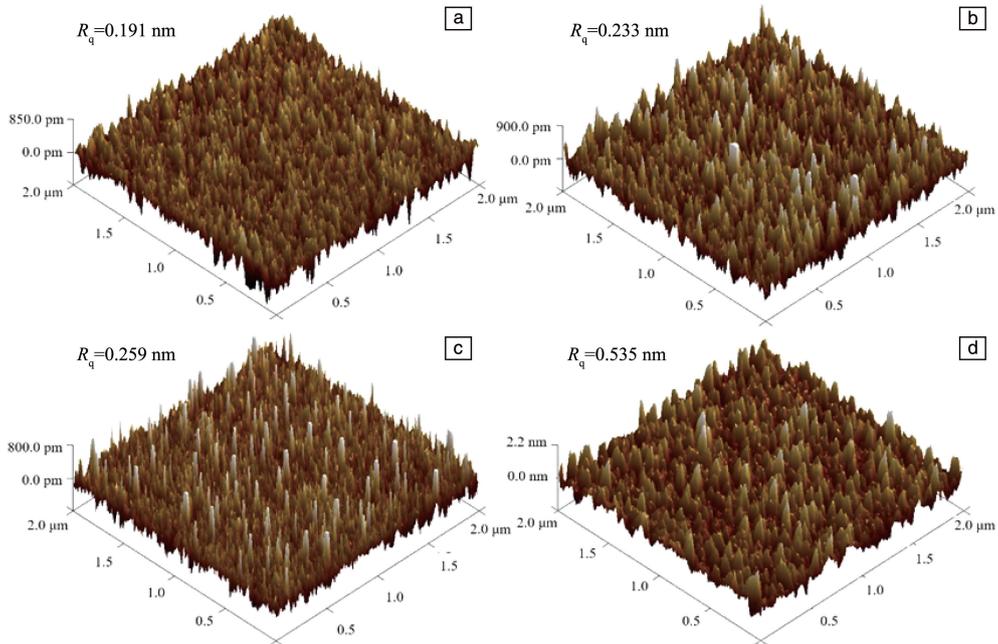


图 1 不同基底偏压下制备的 Zr-B-O-N 薄膜的 AFM 照片: (a) 0 V, (b) 50 V, (c) 100 V, (d) 150 V  
 Fig. 1 AFM images of Zr-B-O-N films sputtered with different substrate bias voltages: (a) 0 V, (b) 50 V, (c) 100 V, (d) 150 V

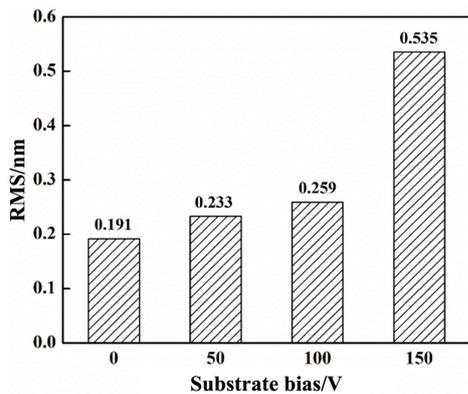


图 2 不同基底偏压下制备的 Zr-B-O-N 薄膜的粗糙度  
 Fig. 2 Roughness of Zr-B-O-N films sputtered with different substrate bias voltages

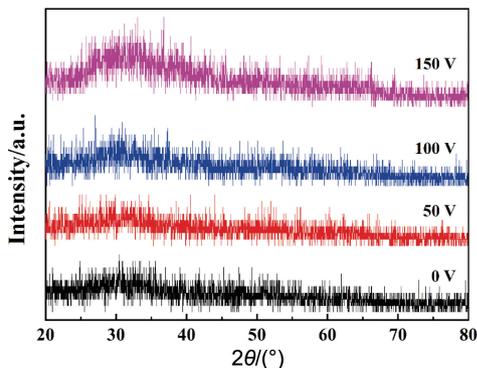


图 3 不同基底偏压下制备的 Zr-B-O-N 薄膜的 XRD 图谱  
 Fig. 3 XRD patterns of Zr-B-O-N films sputtered with different substrate bias voltages

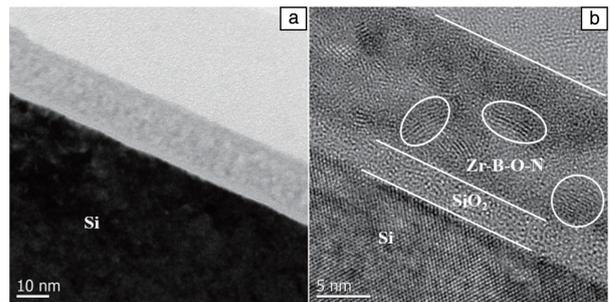


图 4 在基底偏压为 150 V 时制备的沉积态 Zr-B-O-N 薄膜的截面 TEM 照片: (a) 明场像, (b) 高分辨率 TEM 照片  
 Fig. 4 Cross-sectional TEM images of Zr-B-O-N films sputtered under the substrate bias of 150 V: (a) bright field, (b) HR-TEM image

图 5 为在基底偏压 150 V 下制备的 Cu/Zr-B-O-N/Si 膜系结构在沉积态和不同温度退火后的 XRD 图谱。当退火温度低于 700 °C 时, 在  $2\theta$  为 43.5° 和 50.4° 处出现了两个衍射峰, 分别代表 Cu (111) 和 Cu (200) 晶面, 且以 (111) 为择优取向, 表明 Cu 膜具有优异的抗电迁移性能<sup>[15]</sup>。随退火温度的升高, Cu (111) 和 Cu (200) 衍射峰变得尖锐, 半高宽逐渐减小, 这是由于 Cu 晶粒发生长大。图 5 中未发现 Zr-B-O-N 薄膜的衍射峰, 表明扩散阻挡层呈非晶态。在 750 °C 退火 30 min 后, 出现 Cu<sub>3</sub>Si 的衍射峰, 意味着 Cu 和 Si 原子已经穿过 Zr-B-O-N 扩散阻挡层并发生反应, 扩散阻挡层失效。

图 6 为 Cu/Zr-B-O-N/Si 薄膜方阻随退火温度的变化曲线。沉积态薄膜的方阻为 83 mΩ, 600, 650, 700 °C

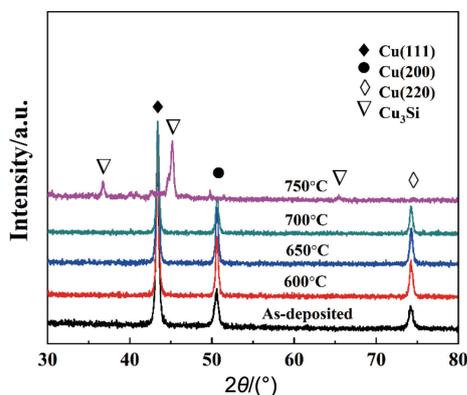


图 5 沉积态和不同退火温度处理后 Cu/Zr-B-O-N/Si 膜系的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of the Cu/Zr-B-O-N/Si thin films as-deposited and annealed at different temperatures

退后方阻分别为 57.6, 59.4, 76.2 mΩ, 即随着退火温度的上升, 薄膜方阻值先下降后上升, 方阻下降与退火过程中 Cu 膜晶粒长大以及薄膜应力的释放及缺陷的消失有关<sup>[16]</sup>; 方阻上升是由于 Cu 膜晶粒长大的同时, 表面粗糙度增加且存在孔洞, 造成薄膜表面对电子散射作用增强。而在 750 °C 退火后, 薄膜方阻急剧上升至 26.74 Ω, 结合 XRD 图谱可知, 此时 Cu 与 Si 原子发生互扩散反应生成高电阻的 Cu<sub>3</sub>Si 化合物。

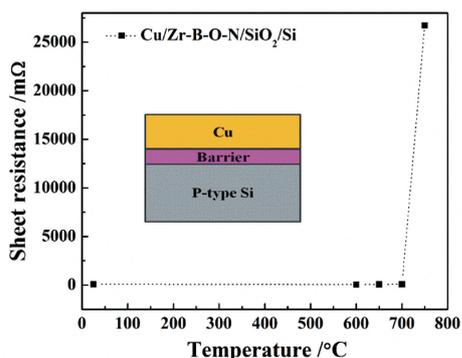


图 6 Cu/Zr-B-O-N/Si 样品的方阻值随退火温度的变化曲线  
Fig. 6 Sheet resistance of Cu/Zr-B-O-N/Si samples annealed at different temperatures

图 7 为 Cu/Zr-B-O-N 薄膜在不同温度退火后的表面 SEM 照片。从图 7a 可以看出, 600 °C 退火后的薄膜表面比较粗糙, 这是由于在高温下发生晶粒长大; 当退火温度升高至 650 °C 时, Cu 膜表面出现一些孔洞(图 7b), 这与 Cu 膜在加热过程中产生的热应力有关<sup>[17]</sup>; 700 °C 退火后晶粒长大程度增加, 表面开始出现团聚, Cu 膜接触面积增加; 在 750 °C 退火后, 由于 Cu 膜的消耗导致样品表面裸露区域面积增加, 且出现了一些 Cu<sub>3</sub>Si 颗粒, 表明扩散阻挡层失效。

作者在前期工作中研究了纳米晶 ZrB<sub>2</sub> 和非晶态

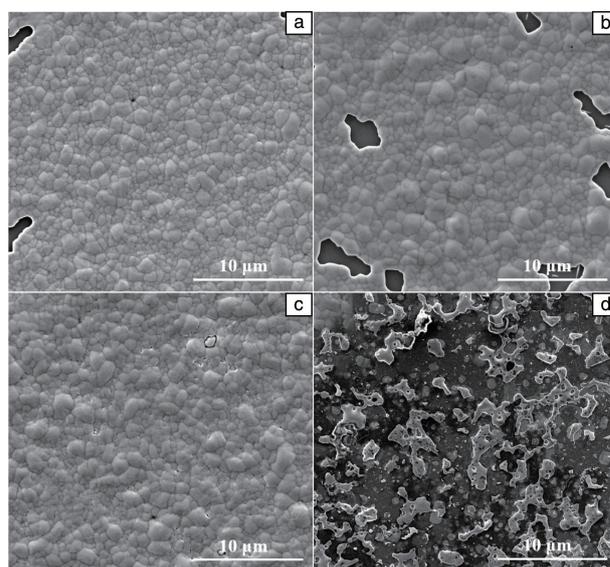


图 7 Cu/Zr-B-O-N 薄膜体系不同温度退火后的 SEM 照片: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C

Fig. 7 SEM images of Cu/Zr-B-O-N thin films annealed at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C

Zr-B-O、Zr-B-N 薄膜的扩散阻挡性能<sup>[8, 18, 19]</sup>, 表 1 列出了前期结果与本文结果对比情况。研究表明, 5 nm 厚的非晶 Zr-B-N 和 Zr-B-O 扩散阻挡层的失效温度分别为 650 °C 和 600 °C, 本文中 10 nm 厚的非晶态 Zr-B-O-N 阻挡层失效温度为 750 °C。相对于 15 nm 厚的纳米晶 ZrB<sub>2</sub> 薄膜, 非晶态薄膜具有更优异的扩散阻挡性能, 这是由于纳米晶中除了晶界, 孔洞和位错也是有效的扩散路径; 而非晶结构中没有这些缺陷, 扩散常数小, 可以提高失效温度<sup>[20]</sup>。综上, 非晶态薄膜比结晶态薄膜更能有效阻挡 Cu 原子的扩散。

表 1 不同晶体结构扩散阻挡层的失效温度

Table 1 Failure temperatures of barrier layers with different crystal structures

Barrier layers	Thickness /nm	Crystal structure	Faliure temperature/°C
ZrB <sub>2</sub> <sup>[8]</sup>	15	Nanocrystal	725
Zr-B-O <sup>[19]</sup>	5	Amorphous	600
Zr-B-N <sup>[20]</sup>	5	Amorphous	650
Zr-B-O-N	10	Amorphous	750

## 4 结 论

本文采用反应磁控溅射技术在 p 型 Si(100) 基底上, 在不同基底偏压下制备了 Zr-B-O-N 非晶薄膜, 系统研究了基底偏压对 Zr-B-O-N 薄膜的微观形貌和物相结构的影

响规律, 以及基底偏压为 150 V 时制备的 Zr-B-O-N 薄膜的热稳定性和扩散阻挡性能。研究结果如下: ① 随基底偏压的增加, Zr-B-O-N 薄膜表面粗糙度增加, 粗糙度均方根介于 0.191~0.535 nm 之间, 说明薄膜表面整体较平整; ② 不同基底偏压下制备的薄膜均呈现非晶结构, 随基底偏压增加, 薄膜有结晶趋势; ③ 沉积的 Zr-B-O-N 膜表面平整连续, 与基底界面结合良好, 薄膜结构致密; ④ 当基底偏压为 150 V 时, 10 nm 厚的 Zr-B-O-N 薄膜可以在 700 °C 有效阻挡 Cu 原子扩散, 750 °C 时阻挡层失效。综上, 非晶态的 Zr-B-O-N 薄膜可作为 Cu 互连扩散阻挡层的候选材料。

### 参考文献 References

- [1] ZHANG Y P, SIL M C, CHEN C M. *Applied Surface Science*[J], 2021, 567: 150800.
- [2] 邹建雄, 林黎蔚, 焦国华, 等. *稀有金属材料与工程*[J], 2019, 48(6): 1809-1813.  
ZOU J X, LIN L W, JIAO G H, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(6): 1809-1813.
- [3] YOUN H, KIM S, KIM S H. *Microelectronic Engineering*[J], 2021, 248: 111613.
- [4] ZHANG D, XU J, MAO S, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30: 10579-10588.
- [5] 蒋春霞, 李荣斌, 王馨, 等. *表面技术*[J], 2019, 48(10): 163-171.  
JIANG C X, LI R B, WANG X, *et al.* *Surface Technology*[J], 2019, 48(10): 163-171.
- [6] BERNASCONI R, MAGAGNIN L. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(1): D3219-D3225.
- [7] HARRINGTON G J K, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(11): 3622-3630.
- [8] MENG Y, MA F, SONG Z X, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(2): 844-850.
- [9] TENGDELIUS L, GRECZYNSKI G, CHUBAROV M, *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2015, 430: 55-62.
- [10] ZOU J X, LIU B, JIAO G H, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2016, 120(9): 095305.
- [11] NGUYEN M P, SUTOU Y, KOIKE J. *Thin Solid Films*[J], 2015, 580: 56-60.
- [12] 郭帅东, 王广欣, 李浩翔, 等. *河南科技大学学报(自然科学版)*[J], 2020, 41(4): 7-12.  
GUO S D, WANG G X, LI H X, *et al.* *Journal of Henan University of Science and Technology: Natural Science*[J], 2020, 41(4): 7-12.
- [13] LIU N, DONG L, JIN S, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 695: 3225-3232.
- [14] LIN L W, LIU B, REN D, *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 228: S237-S240.
- [15] WU K C, TSENG J Y, CHEN W J. *Applied Surface Science*[J], 2020, 516: 146139.
- [16] 李荣斌, 陈童童, 蒋春霞, 等. *表面技术*[J], 2020, 49(11): 161-167.  
LI R B, CHEN T T, JIANG C X, *et al.* *Surface Technology*[J], 2020, 49(11): 161-167.
- [17] SONG Z X, XU K W, CHEN H. *Microelectronic Engineering*[J], 2004, 71(1): 28-33.
- [18] MENG Y, SONG Z X, LI Y H, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 527: 146810.
- [19] MENG Y, SONG Z X, CHEN J H, *et al.* *Vacuum*[J], 2015, 119: 1-6.
- [20] LI R B, QIAO B W, SHANG H L, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 258-264.

(编辑 惠琼)