

薄膜材料技術

報告人：張子欽

勤益技術學院機械系

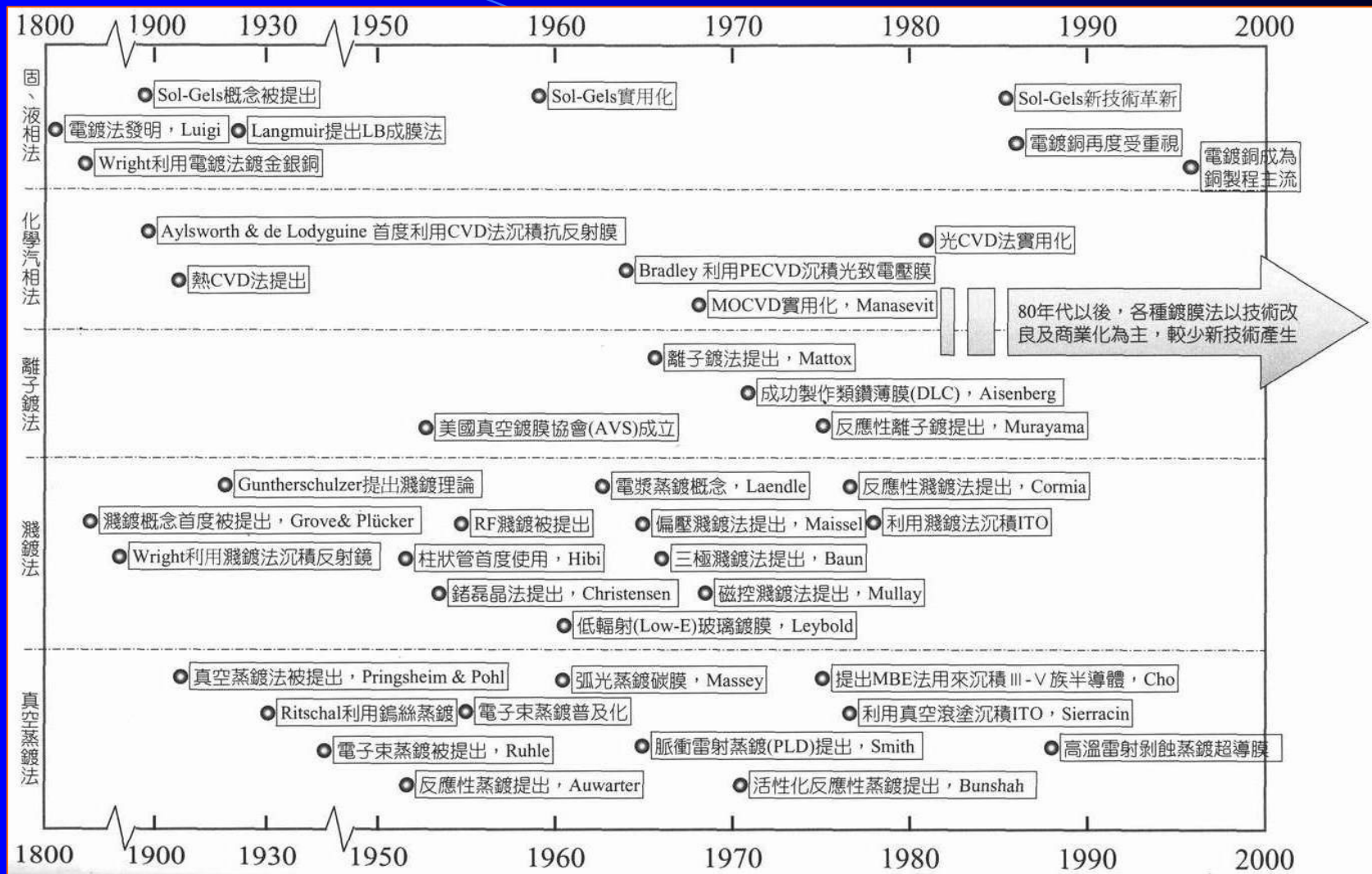
2002. 6. 6

● 大綱

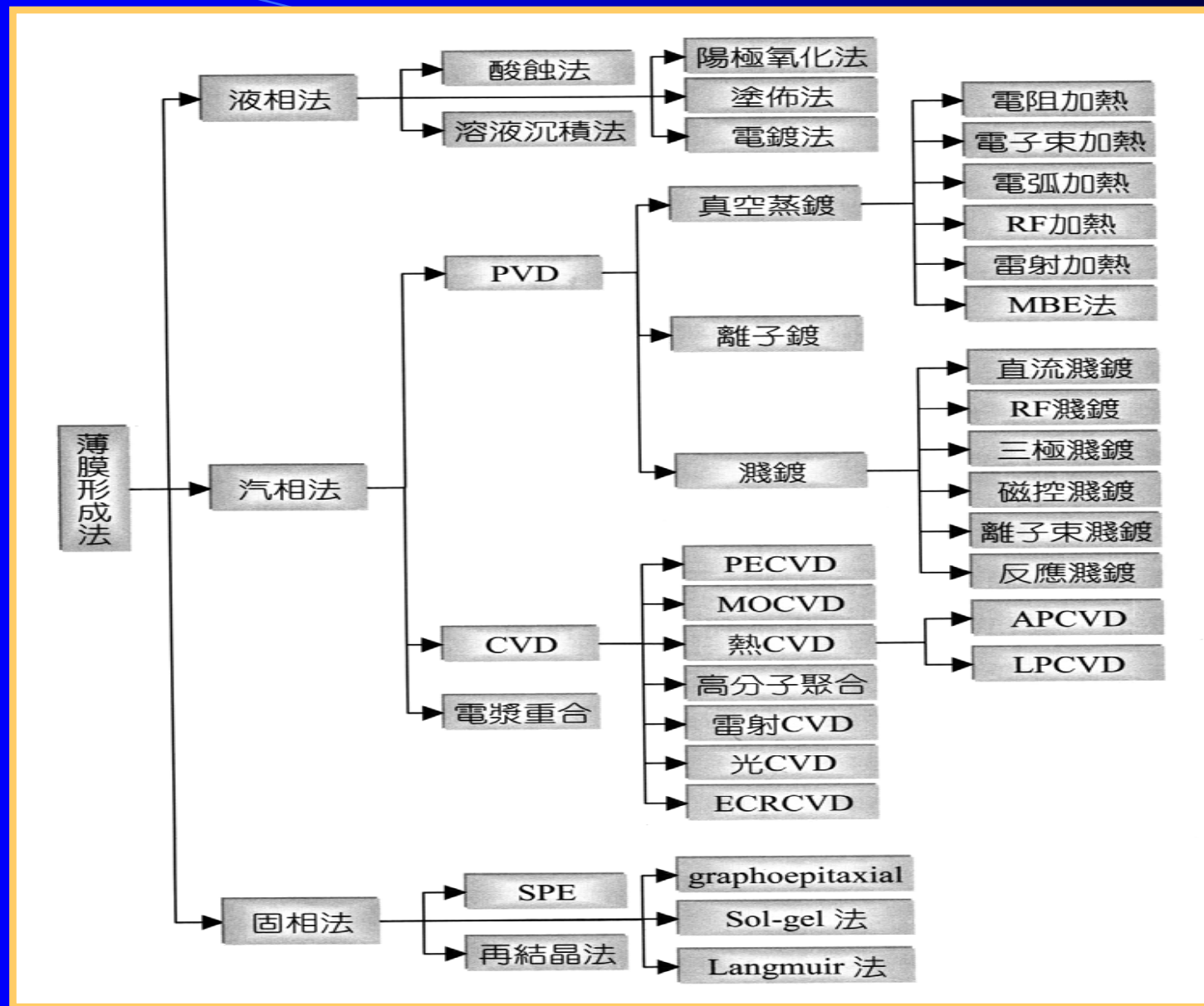
● 硬質膜結構簡介

● 離子束材料表面改質技術概述

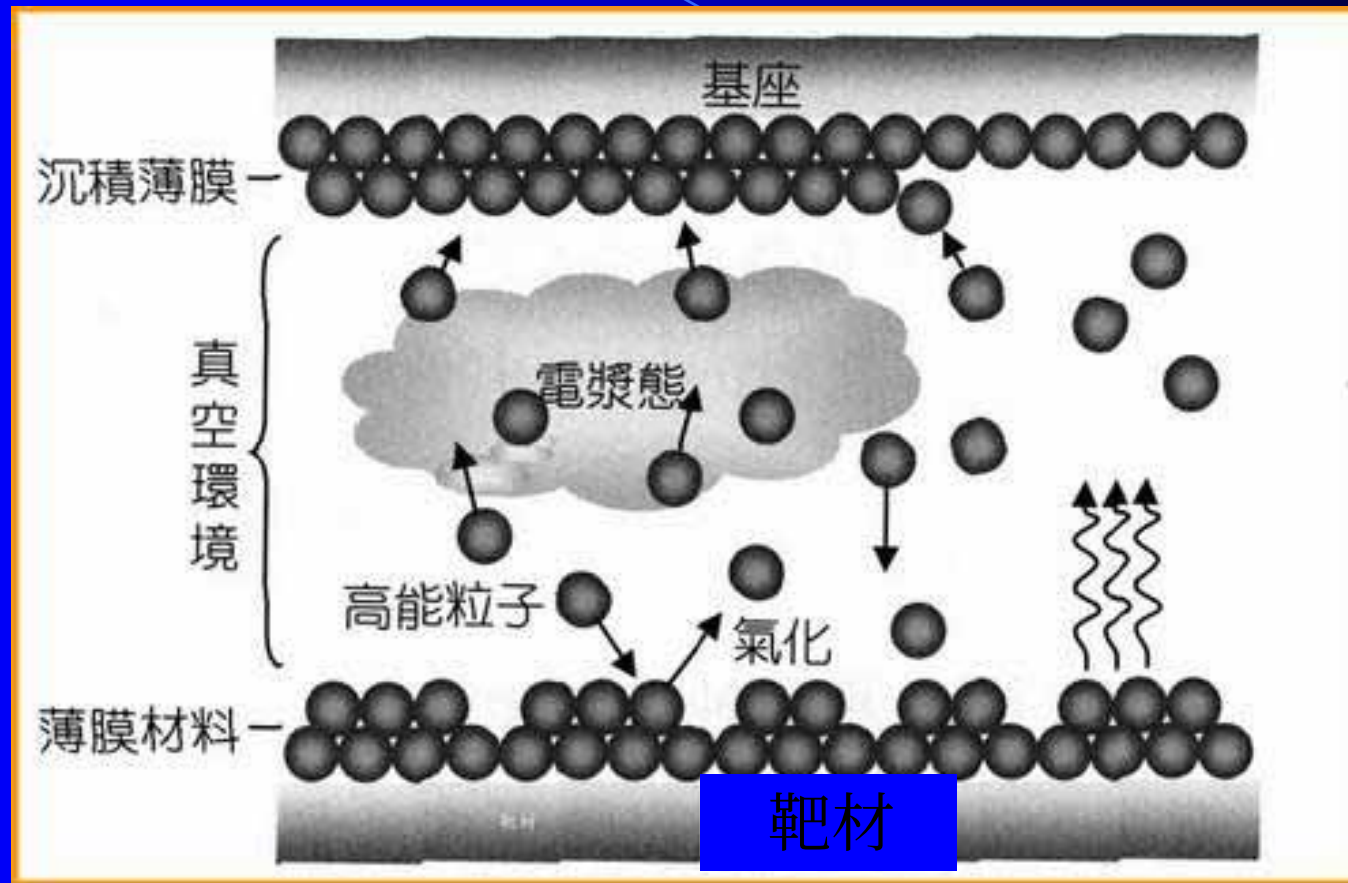
● 離子束濺鍍沉積應用於超大型積體電路之銅製程研究



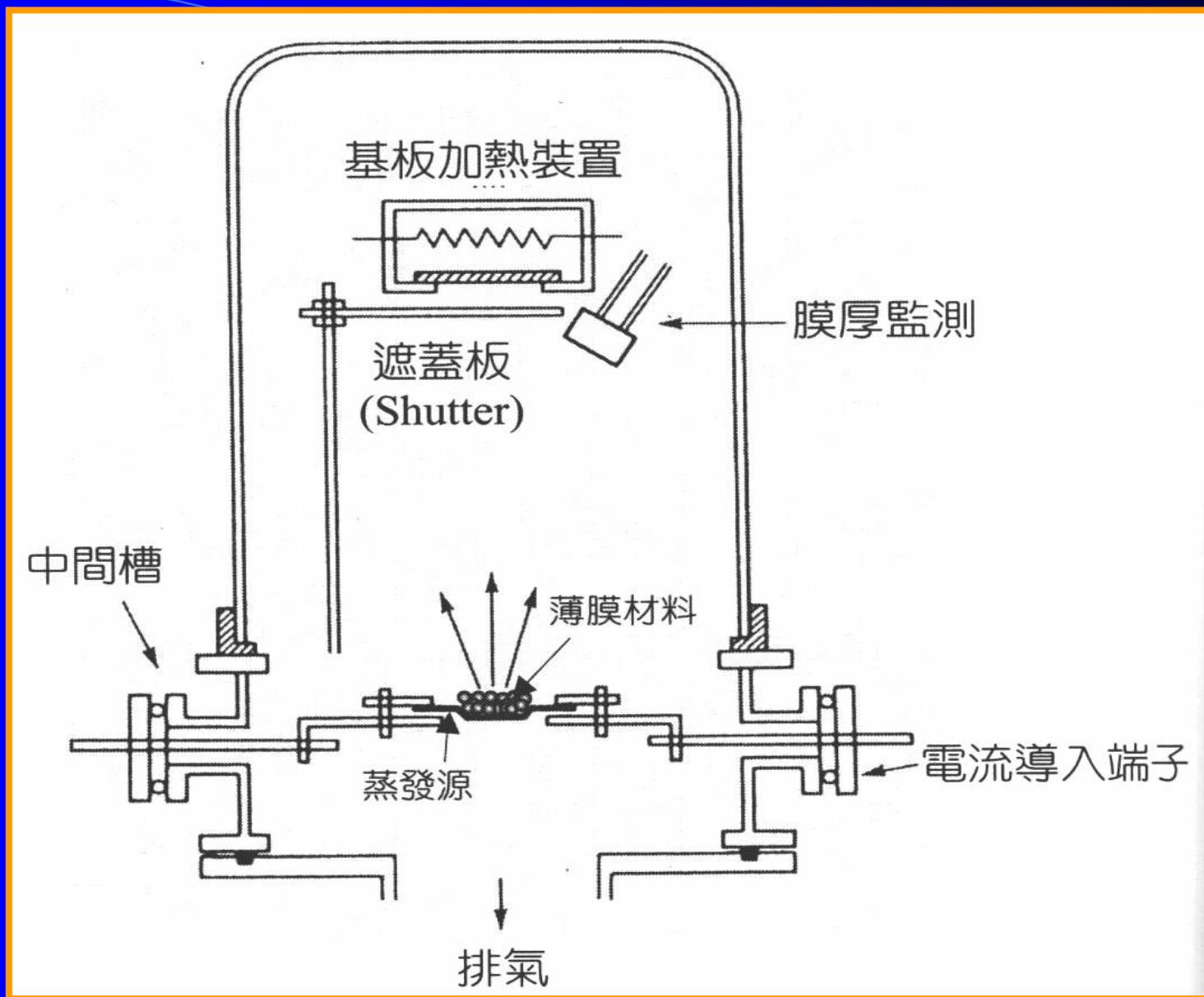
鍍膜技術發展歷程



鍍膜技術之分類

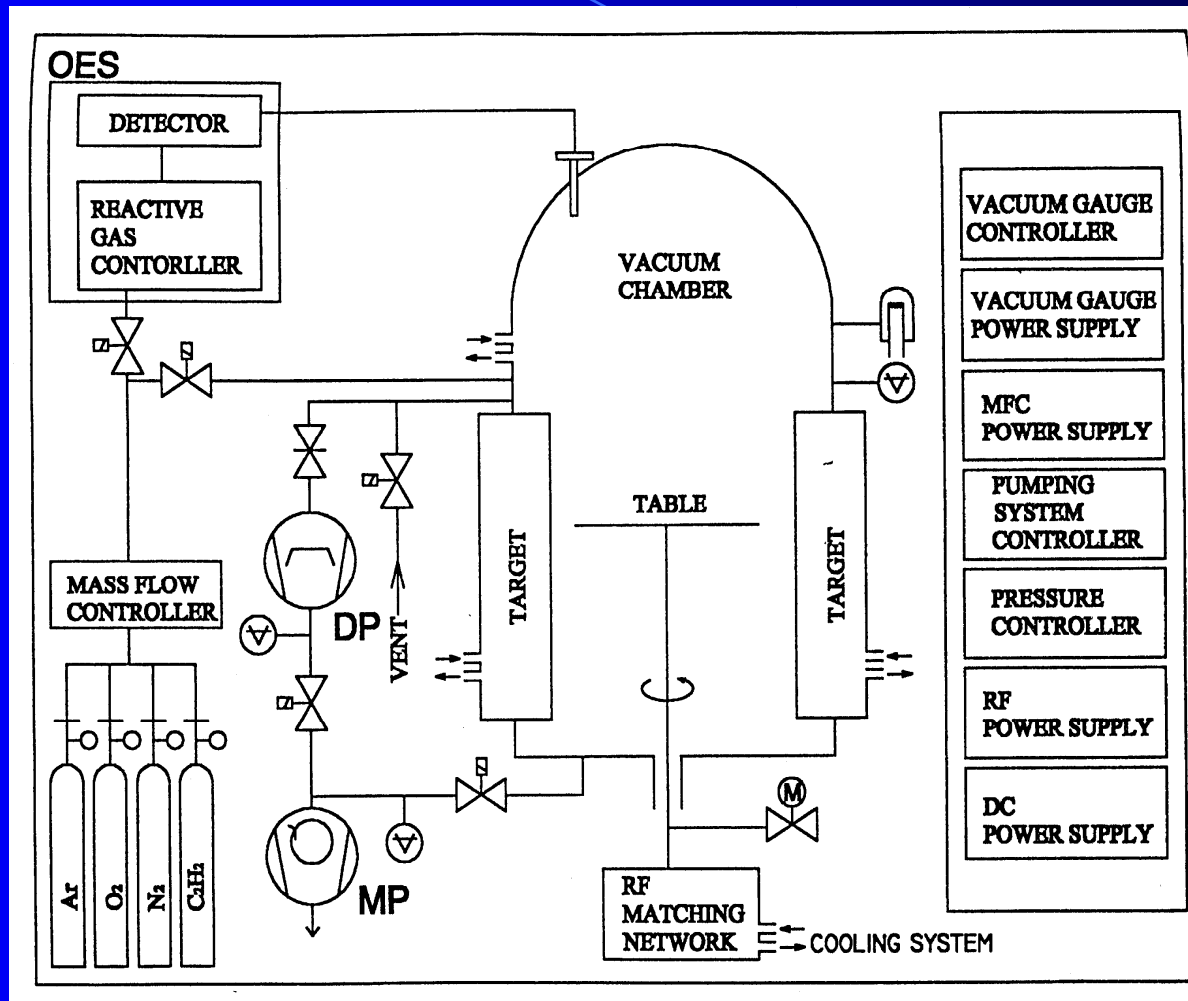


PVD沉積過程概念圖

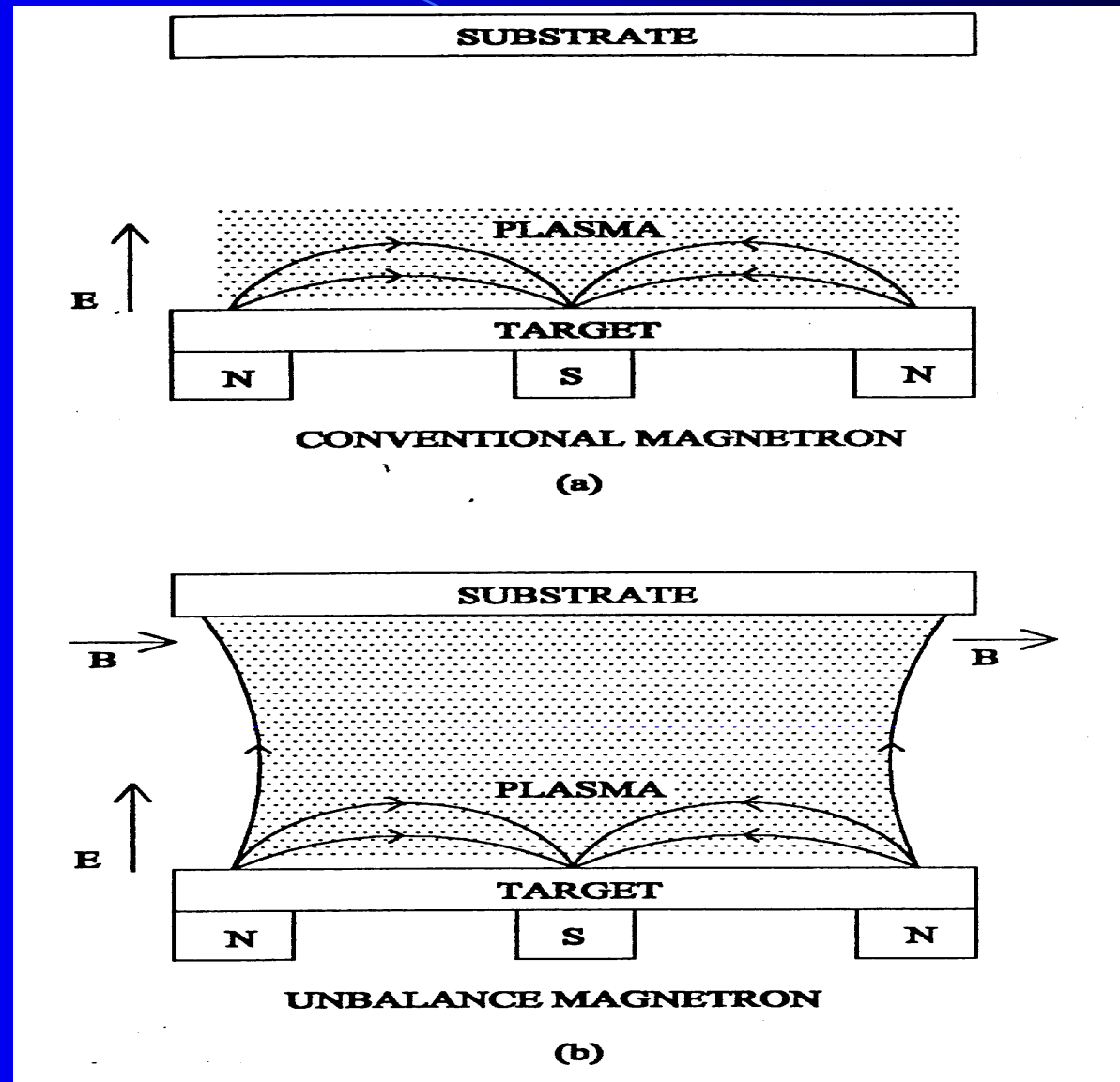


PVD真空蒸鍍裝置

UBM鍍膜系統示意圖



鍍膜系統沈積原理



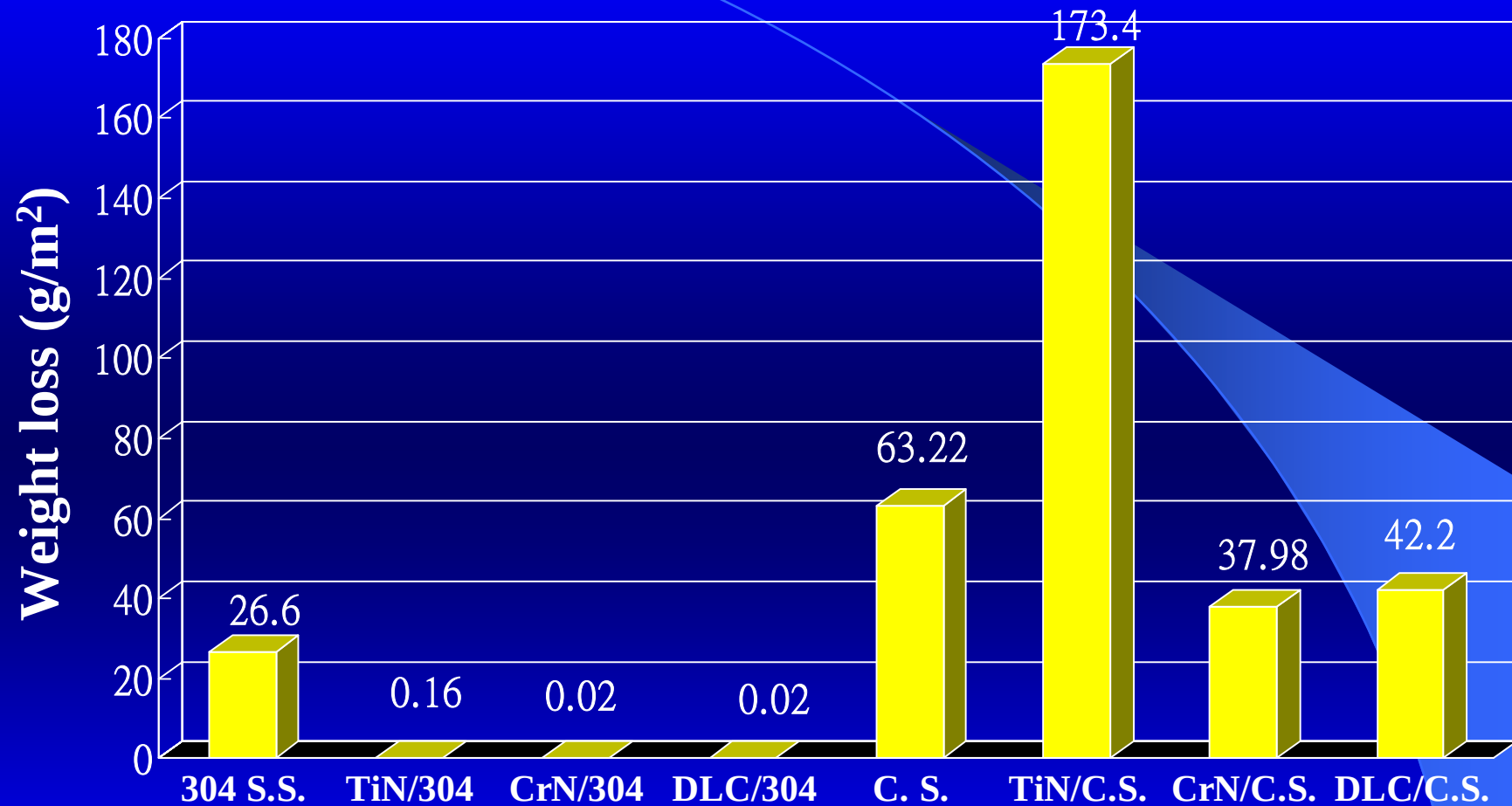
特性/技術	真空蒸鍍	濺鍍	離子鍍
薄膜材料	金屬	金屬, 合金, 化合物	金屬, 合金, 化合物
技術特點	真空蒸發	真空電漿法	真空電漿法
粒子能量(eV)	0.1~1	1~100	10~數千
沉積速率($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.1~70	0.01~1.0	0.01~1.0
薄膜特點	密度普通	密度較高	密度較高, 針孔少
附著性	一般	好	非常好
基板溫度($^{\circ}\text{C}$)	30~200	150~500	150~500
薄膜純度	與薄膜材料有關	與薄膜材料有關	與薄膜材料有關
複雜形狀基板附著能力	只鍍直射表面	只鍍直射表面和少部分非直射表面	能鍍所有表面且厚度均勻

PVD 蒸鍍技術比較

氮化鉻和硬鉻 耐磨性之比較

鍍膜種類	氮化鉻(CrN)	硬鉻(Cr)	氮化鈦(TiN)
應用厚度(um)	2-10	20-50	2-10
硬度(Hv)	2100-2400	750-1000	2100-2500
氧化溫度	800℃	-----	500℃
耐酸性腐蝕	極佳	差	差
脫模能力	極佳	普通	普通
壽命(以成型模具沖撞為例)	350,000次	100,000次	180,0

➤ Why CrN coating?

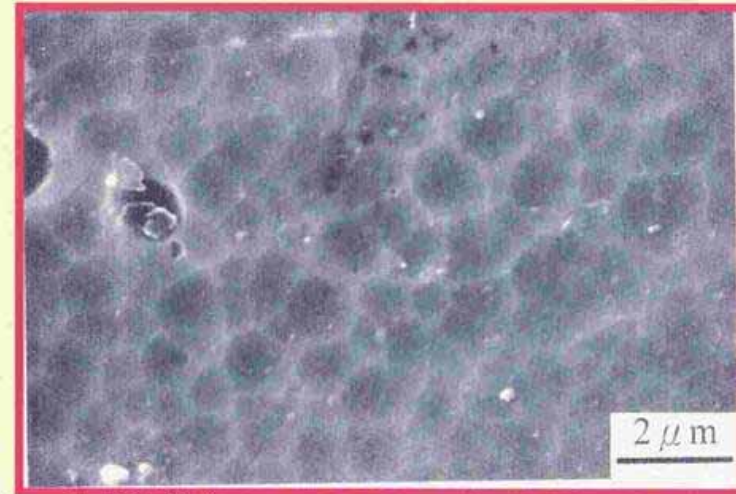
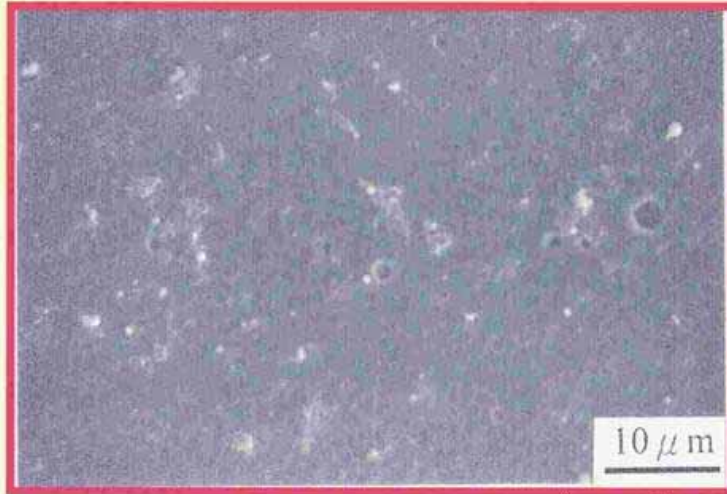


Weight loss of various coatings in 30% H₂SO₄ solution at 105 °C for 12 h.

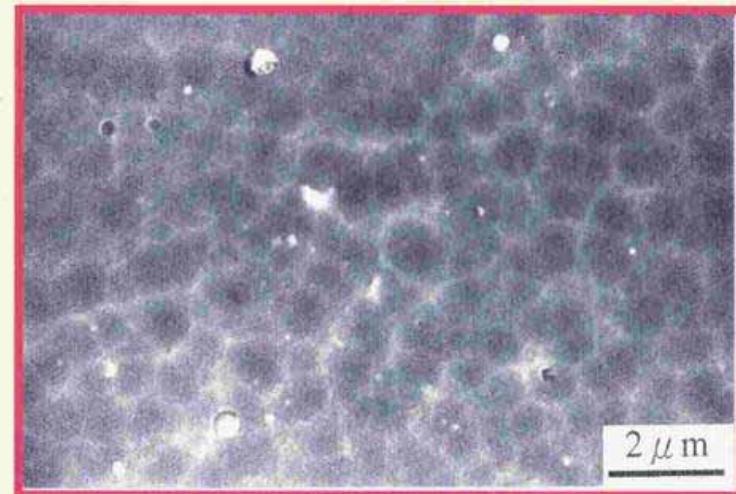
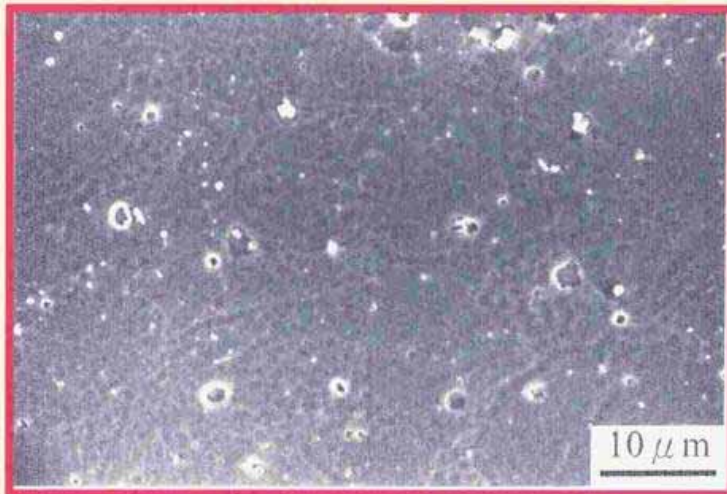
➤ Physical characteristics of hard coatings [2-4]

	TiN	CrN	ZrN	TiCN	DLC	Diamond
Hardness (Hv)	1900 ~2400	2100 ~2400	2300 ~2700	~3500	>4000	>8000
Temperature limit (°C)	450 ~ 600	700 ~ 800	430 ~500	350 ~ 400	300 ~ 350	600-650
Friction coef. (Dry, against steel)	0.4 ~ 0.7	0.3- 0.55	0.3 ~0.46	0.25 ~0.45	0.03 ~0.15	0.01-0.2
Density (g/cm ³)	5.43	6.1	7.35	5.18	1.4 ~2.0	3.52 (111)
Thermal expansion coef. (10 ⁻⁶ /°C)	8.3	2.3	7.24	8.1	0.8	0.7

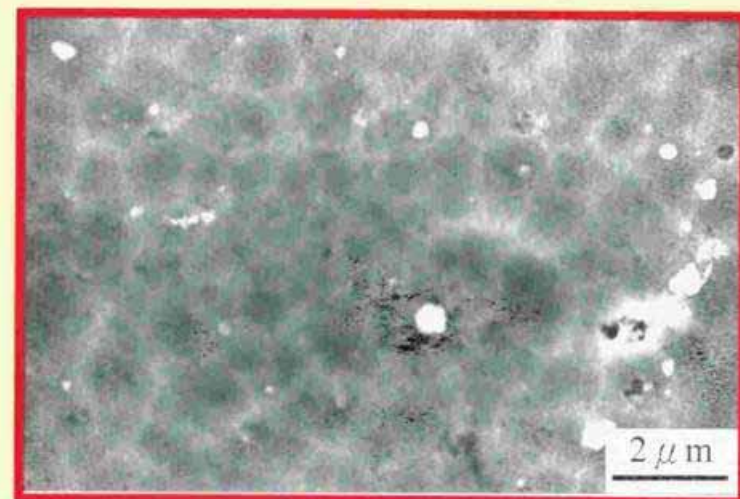
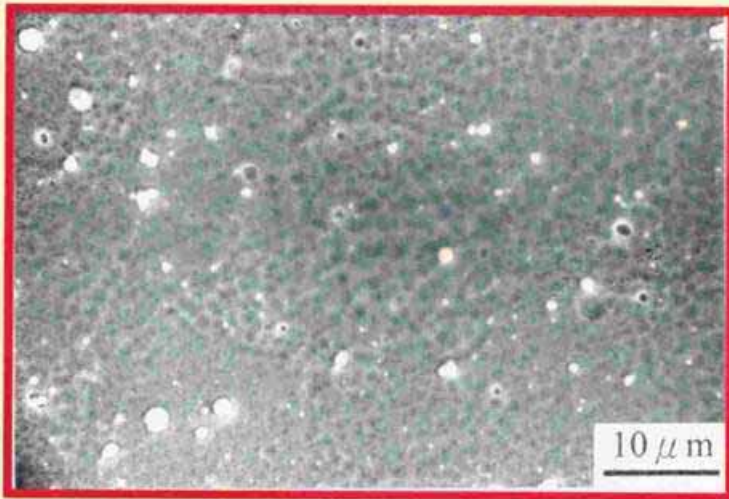
➤ SEM-SE images of the coating surface



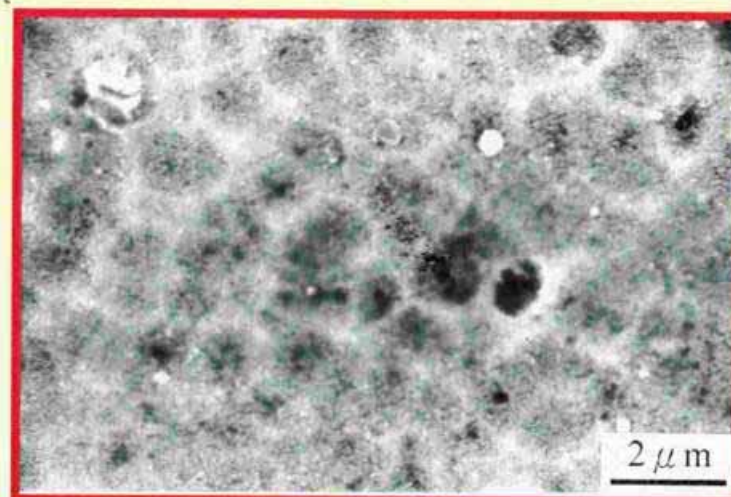
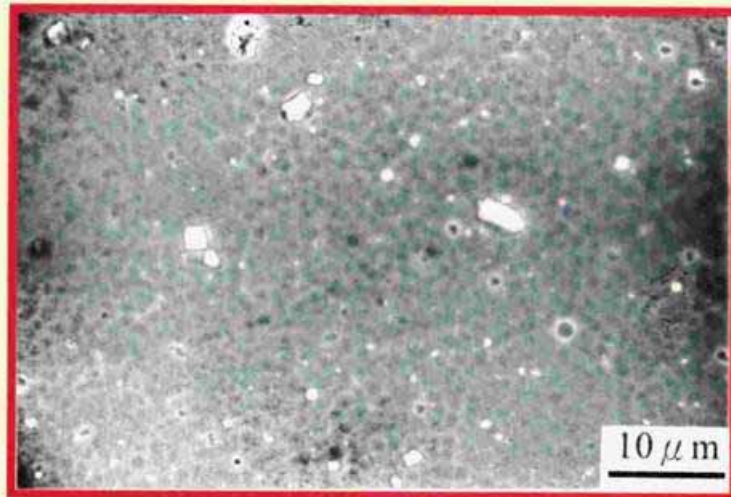
As-deposited CrN



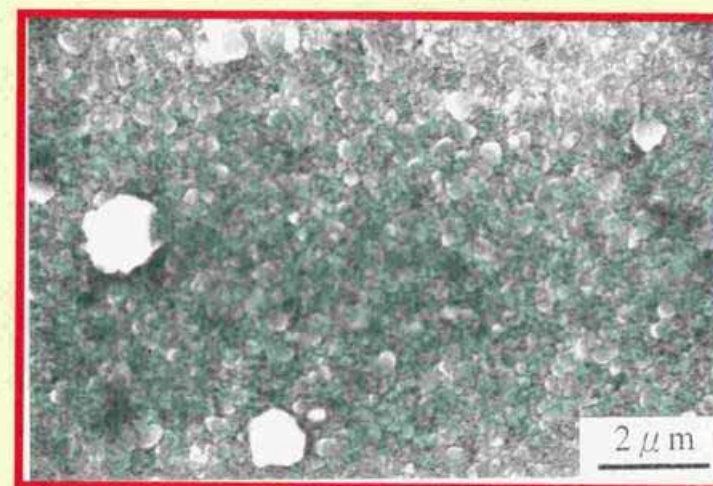
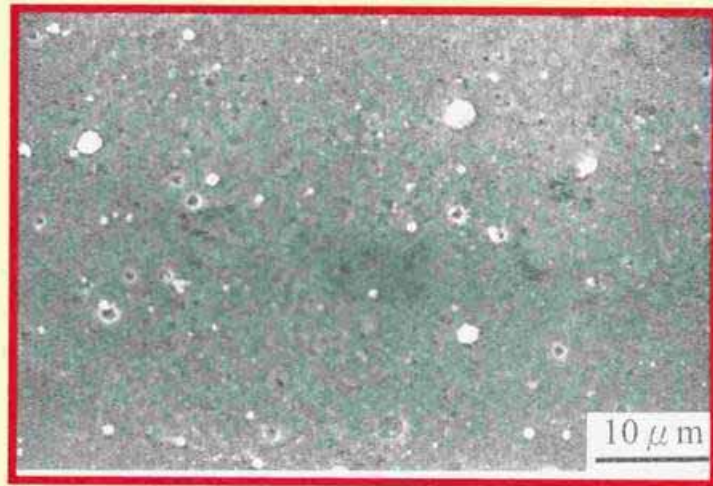
CrN oxidized at 300°C



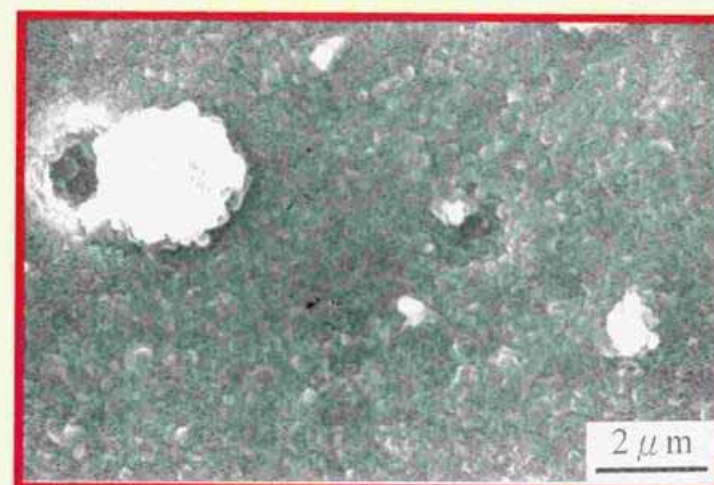
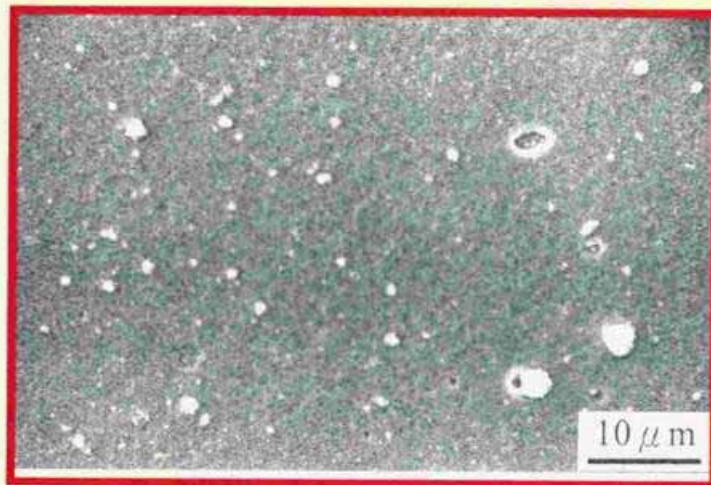
CrN oxidized at 500°C



CrN oxidized at 600°C

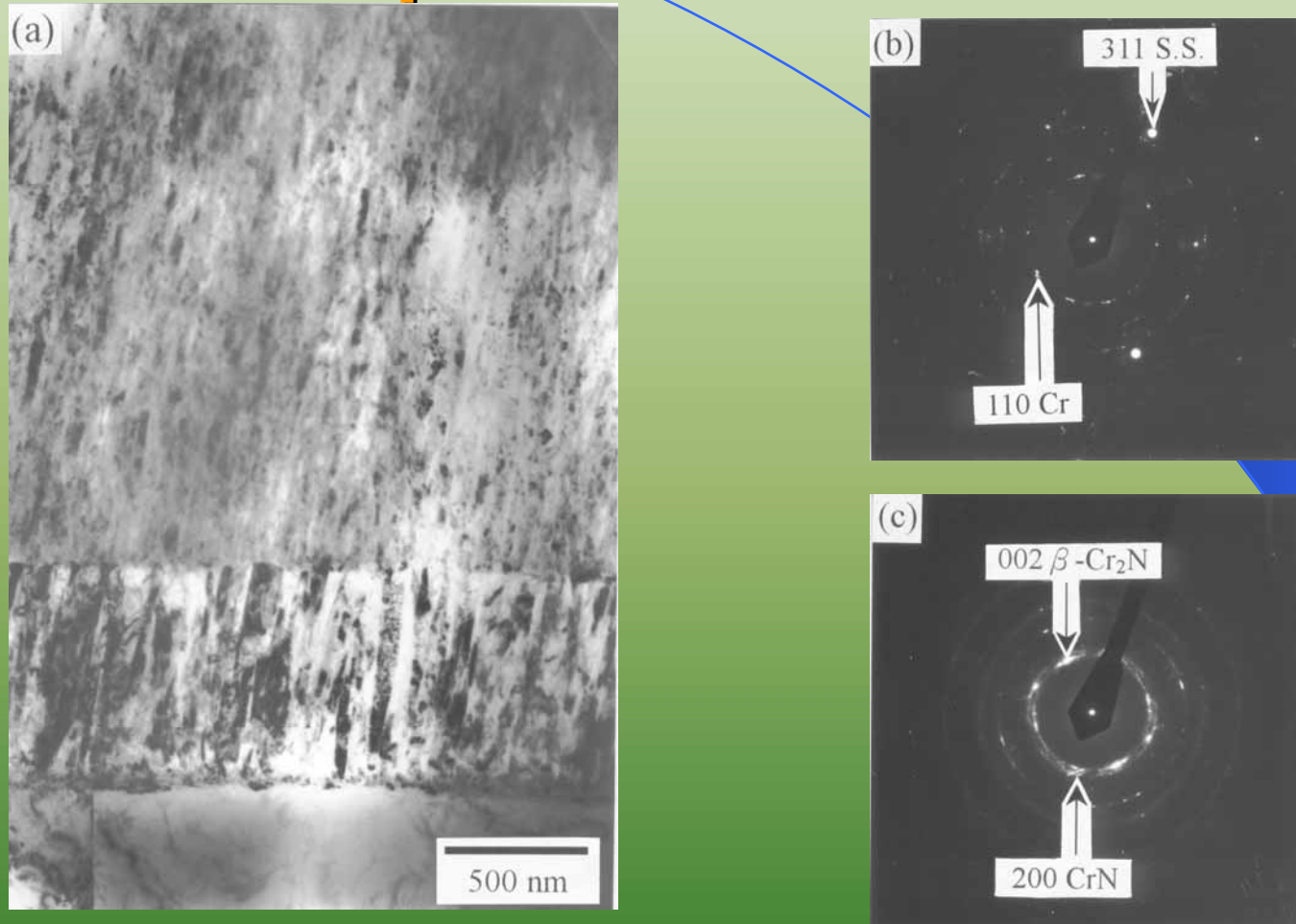


CrN oxidized at 700°C



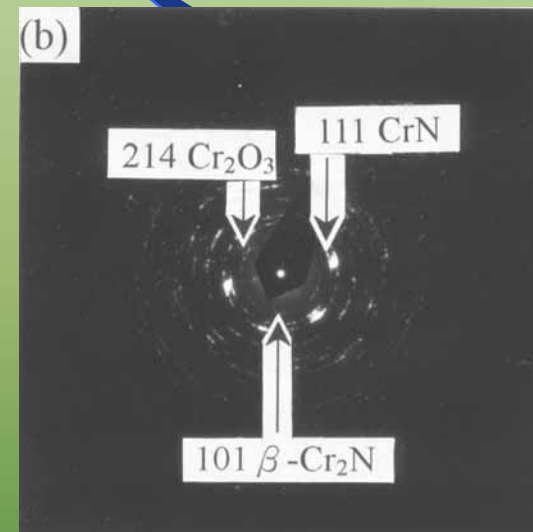
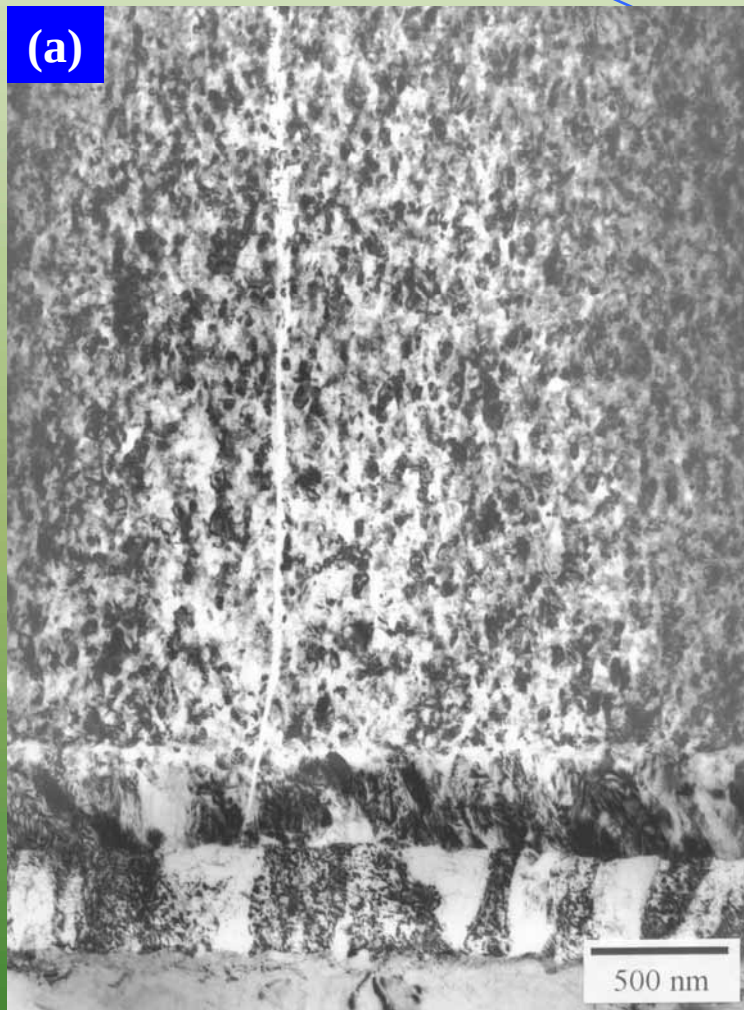
CrN oxidized at 800°C

➤ The as-deposited UBM-CrN coating



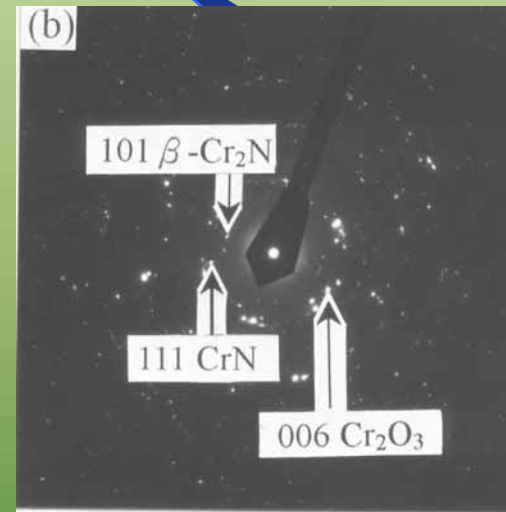
Electron micrograph of the as-deposited UBM-CrN coating with Cr interlayer. (a) The BF image and SAD patterns of (b) the interfacial region around the Cr interlayer and (c) CrN near the coating surface

➤ The 600 °C oxidized UBM-CrN coating



Electron micrograph of the 600 °C UBM-CrN coating with Cr interlayer.
(a) The BF image and SAD patterns of (b) CrN near the coating surface

➤ The 800 °C oxidized UBM-CrN coating



Electron micrograph of the 800 °C UBM-CrN coating with Cr interlayer.
(a) The BF image and SAD patterns of (b) CrN near the coating surface

離子束材料表面改質技術發展概述

- 60年代離子植入技術首先在半導體元件上得到了應用，進而使用離子植入技術替代了傳統的熱擴散方法形成了微細加工技術，推動和促進了大規模積體電路的發展。
- 80年代以來，強流金屬離子源-MEVVA離子源、電漿沉浸式離子植入技術(PIII)等分別開始得到發展，進而促進和推動離子束材料表面改質技術應用和發展。

電漿沉浸式離子植入技術 *PIII (Plasma Immersed Ion Implantation)*

工作原理與特性

- **工作原理:**利用熱燈絲、DC、RF 或 ECR 方式使氣體在真空腔中解離產生均勻的電漿，欲處理的樣品沉浸於該電漿中，再於樣品上施加一脈衝負高壓(-1~100kV)，電漿中的離子在樣品表面高壓電場的作用下，加速入射到樣品各個表面並注入到材料晶格中，形成PIII技術的改質層。
- **特點:**與傳統離子植入技術相比具有無方向性的植入即在樣品表面全方位植入之優點。

PIII 系統



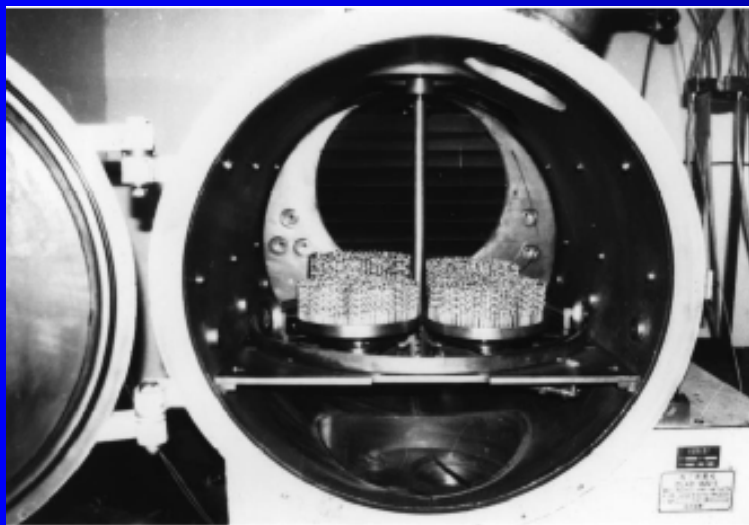
UC Berkeley PIII系統

金屬蒸氣真空弧離子源 MEVVA (*Metal Vapor Vacuum Arc*)

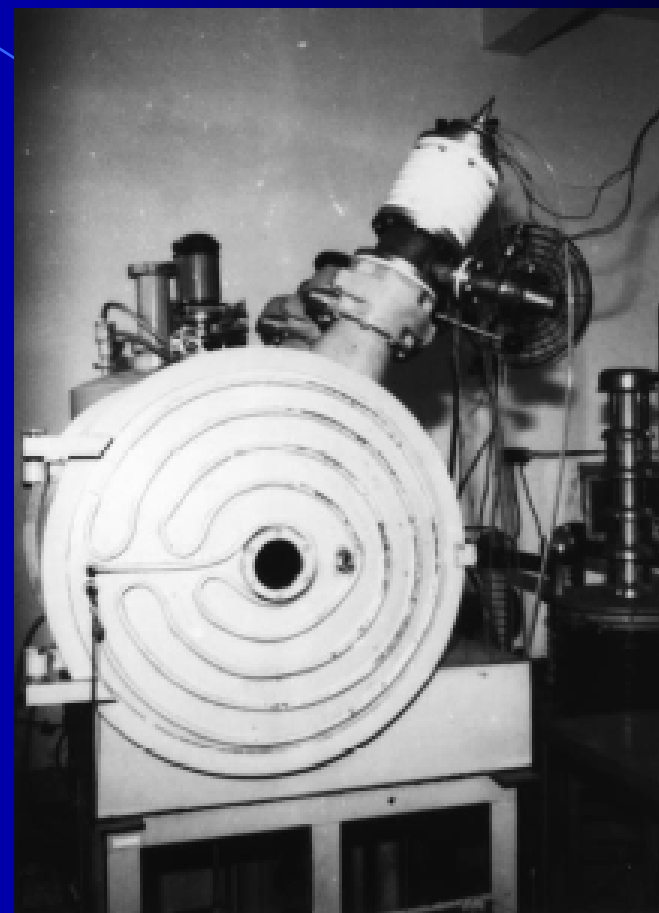
工作原理與特性

- **工作原理:** 利用陰極真空弧放電，由陰極表面直接產生高密度金屬電漿，經多孔三電極系統引出，形成強流金屬離子束。MEVVA源由金屬電漿形成區和離子束引出區二部分組成。前者包括陰極、陽極和觸發極組成，後者由多孔三電極引出系統組成。
- **特點:** MEVVA離子源是在脈衝狀態下工作的一種強流金屬離子源，具有束流強、金屬離子種類多、離子電荷態高、束流純度高、束斑面積大以及結構簡單、穩定、可靠等獨特的優點。

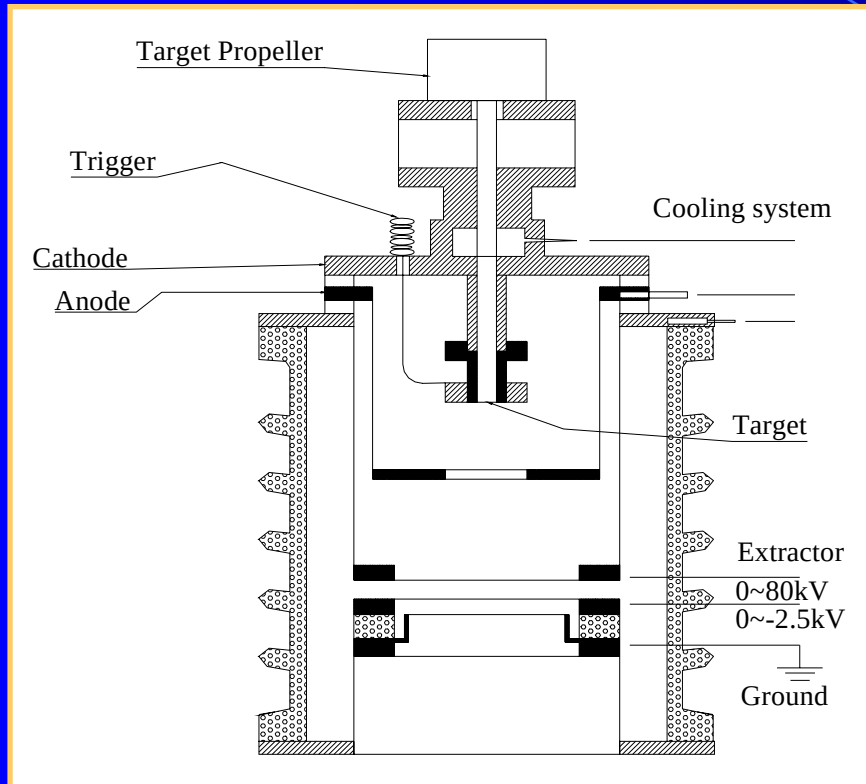
MEVVA源離子植入系統



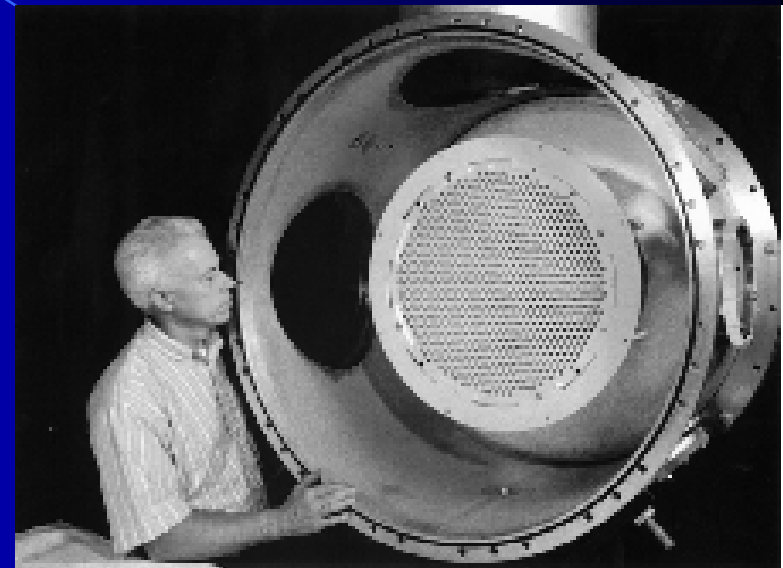
北京低能核物理所 MEVVA系統



MEVVA源結構



MEVVA離子源細部結構示意圖



大尺寸引出電極可獲得寬離子束

植入元素與改質效果

Ion	$\varnothing$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (KeV)	Φ ($\times 10^{17}/\text{cm}^2$)	Hv (kg/mm^2)	η (%)	μ
No implant	–	–	–	400	100	0.80
Ti	46	86	5.0	750	188	0.20
Ta	40	84	5.0	572	143	0.20
C	20	30	9.0	900	225	0.35
Co	17	72	6.0	1100	385	0.15
Mo	46	106	3.0	500	125	–
V	46	82	3.0	503	126	–
Ti + C	20 + 20	86 + 30	6.0 + 9.0	1100	295	0.20
V + C	40 + 20	80 + 30	3.0 + 3.0	1700	425	0.25
Mo + C	50 + 50	106.4 + 30	3.0 + 4.0	1700	425	0.46
Co + C	17 + 17	72 + 60	6.0 + 6.0	1200	250	0.14
Ta + C	40 + 40	84 + 42	3.0 + 3.0	1200	250	0.20

³Note. $\varnothing$, ion flux; E , energy; and Φ , dose.

- Φ : 植入劑量
- E : 加數電壓
- μ : 摩擦係數
- η : 磨耗率 = $W1/W2$ $W1$: 未植入工件重量損失 $W2$: 植入後工件重量損失

MEVVA離子源結合PVD混合系統之發展

系統特性

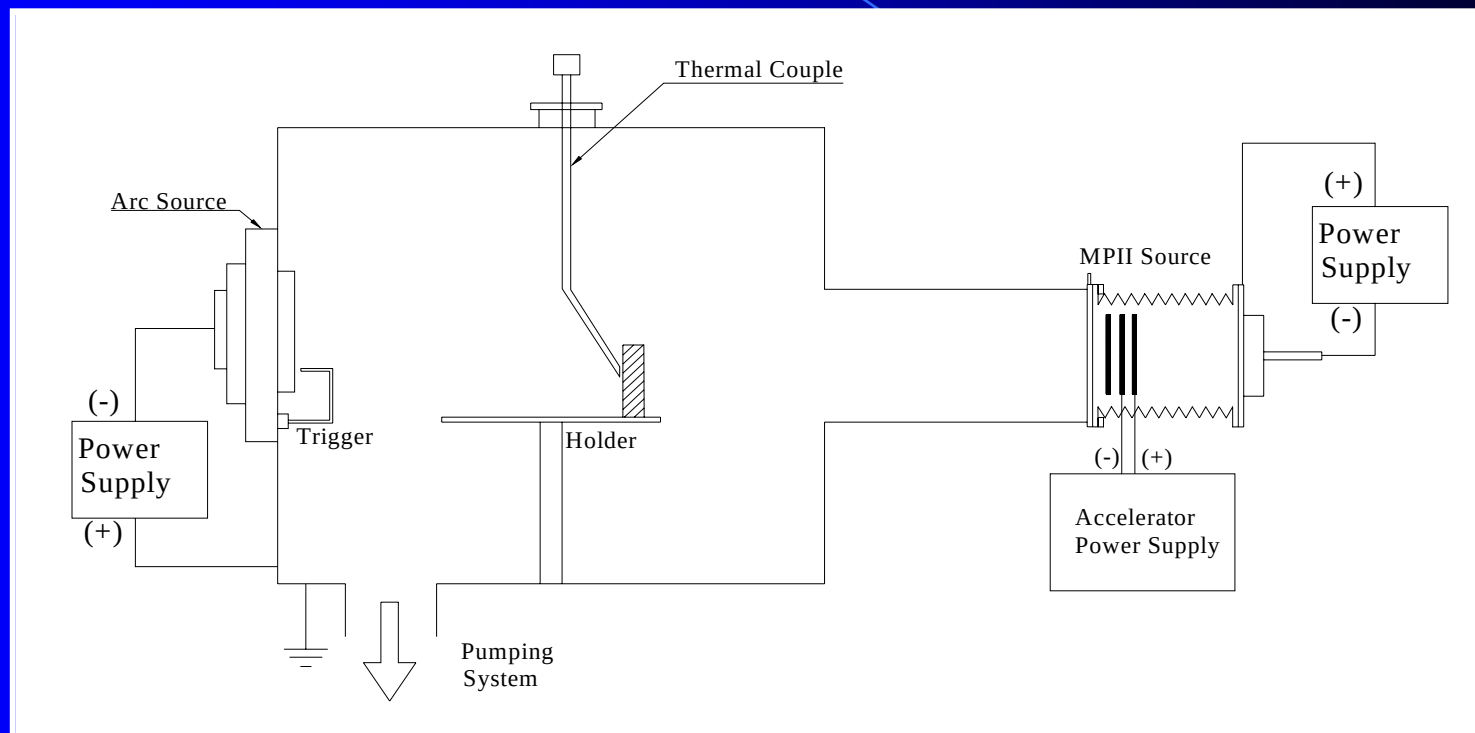
- **工作原理:**利用陰極電弧沉積法(Cathodic Arc Evaporation)之高沉積速率與高離化率之特性，再輔以MEVVA源之離子混合(Ion mixing)效果與準確的植入劑量控制改善界面與表面性質進而製備出更具環境適應性之新一代鍍膜。此混合系統已於永源科技組裝完成，包括一組MEVVA源與改良式陰極電弧源。
- **特點:**被覆前後藉由MEVVA離子源一定劑量之植入具有活化表面性質與相變化之結果進而顯著提昇鍍膜品質。

MEVVA+PVD混合系統



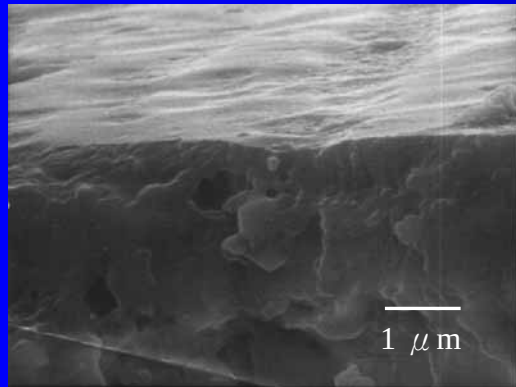
永源科技 MEVVA+PVD混合系統

MEVVA+PVD混合系統示意圖

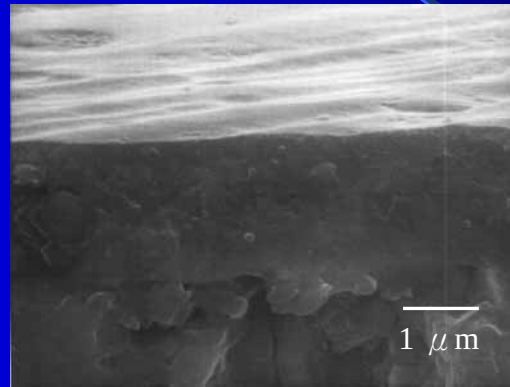


MEVVA+PVD 鍍膜性質(界面植入)

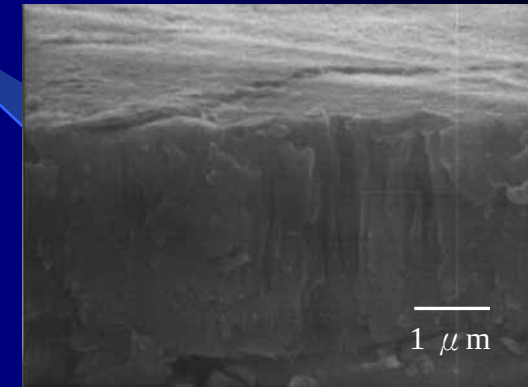
A. 微觀結構



(a)TiN (未植入)



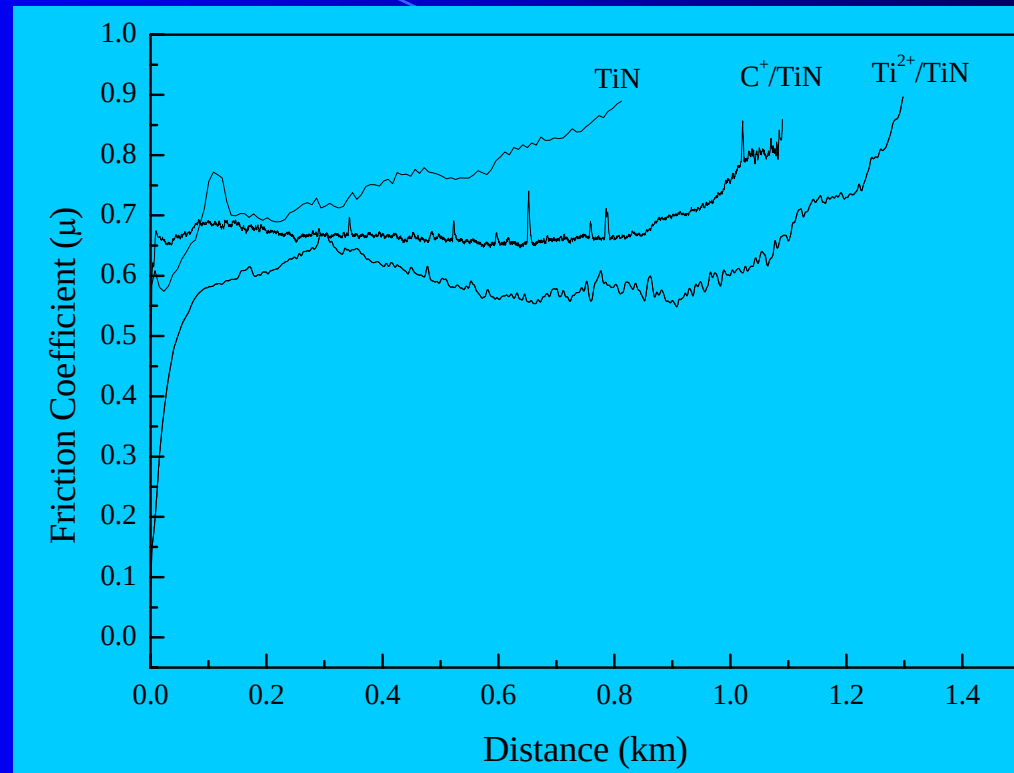
(b)Ti²⁺/TiN (TiN 植入 Ti²⁺)



(c)C⁺/TiN (TiN 植入 C⁺)

- CAE製程前於界面植入適當劑量有助於後續鍍膜成長之緻密性。
- 表面活化→dislocation density增加→提昇nucleation sites。

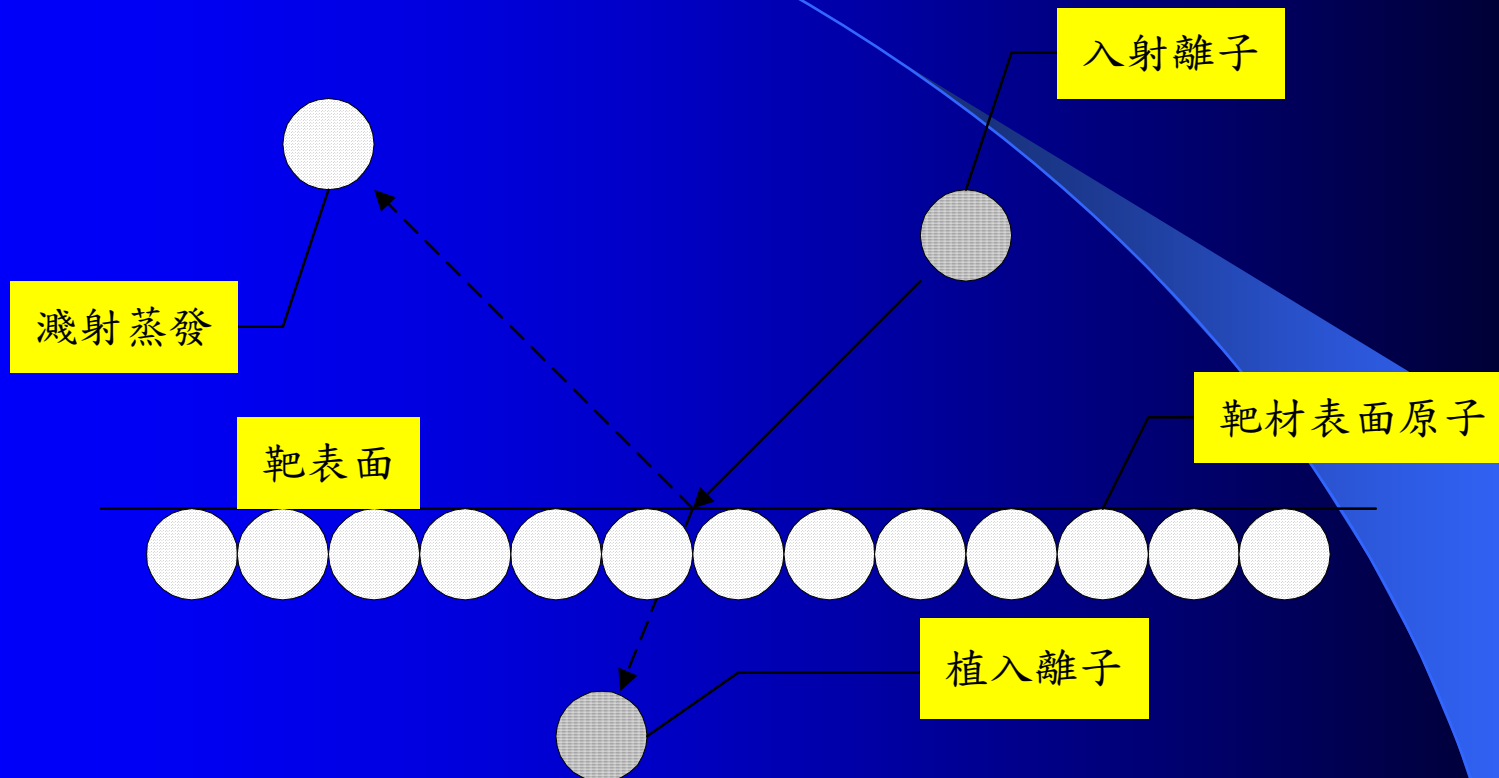
磨耗壽命量測



- Ti²⁺/TiN 與 C⁺/TiN之磨耗壽命 分別為CAE-TiN 的1.7 和1.4 倍。

離子束濺鍍沉積應用於超大型 積體電路之銅製程研究 (NSC90-2626-E-167-001)

❖離子束濺鍍沉積法（IBSD）的工作原理是將氬氣（Ar）離子化後施加電壓使其加速轟擊銅靶，在氬離子撞擊銅靶之前，會先通過中和絲極使表面電荷被中和。銅靶被氬離子以斜角撞擊後，被擊出的銅原子會飛出而沉積在基材上。



表面濺射原理示意圖

離子束濺鍍沉積參數

❖ 離子束濺鍍沉積主要控制參數有離子束電流、離子束電壓、沉積速率、沉積時間。固定工作壓力為 3.4×10^{-4} torr，調變其中一項參數值，比較不同參數條件下對晶種層的影響。

離子束濺鍍沉積參數及調變範圍

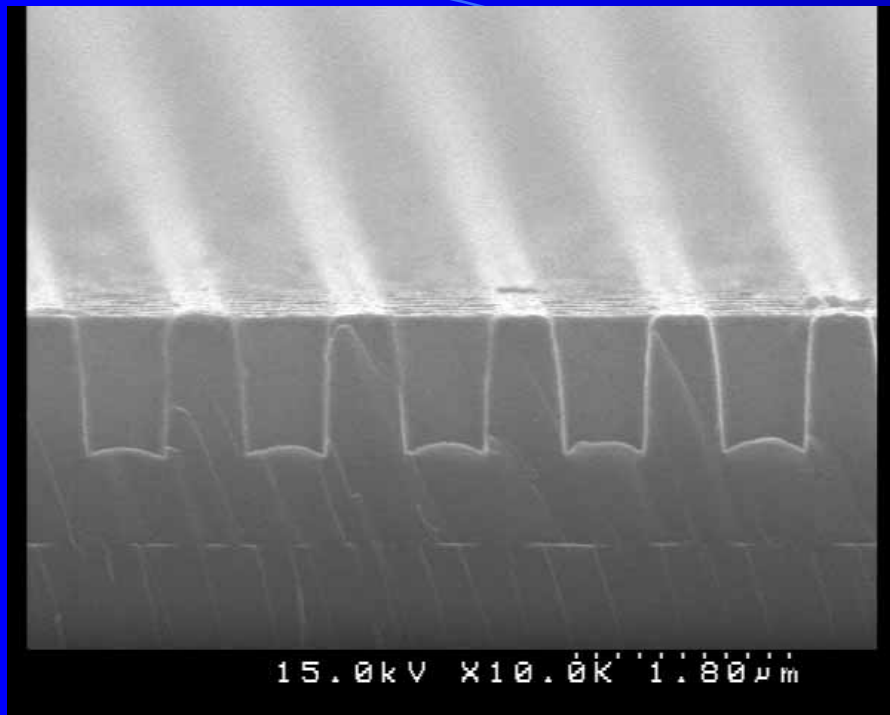
沉積參數	調變範圍
離子束電流	6.0–8.0 mA
離子束電壓	600–800 V
沉積率	0.1–0.3 Å/sec

晶種層之沉積

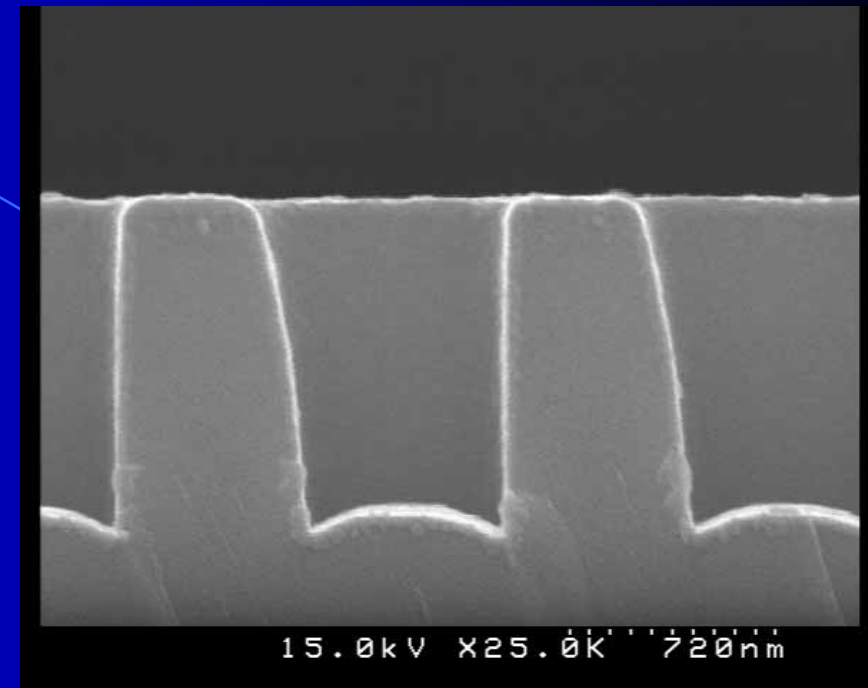
❖ 金屬連線在深次微米製程中，via或trench的填充能力，是影響製程技術重要的關鍵，若是填充能力不良在via或trench中形成孔洞或是階梯覆蓋不均勻，會造成電阻率激增且性質不均。

❖通常會影響via或trench填充能力的因素除了無電鍍銅的晶粒大小及其沉積速率之外，催化晶種層也扮演重要角色，催化層與擴散阻障層的附著力以及階梯覆蓋率（step coverage），影響銅膜與擴散阻障層間的附著性。若是無電鍍銅晶粒過大將無法填入較小的via或trench，因此適當的晶粒大小有助於小洞的填充。

❖而沉積速率太快則使得銅膜成長鬆散、不緻密，在較小的via或trench中容易形成void或不連續的膜，故控制適當的沉積速率才能獲得良好的鍍膜品質。

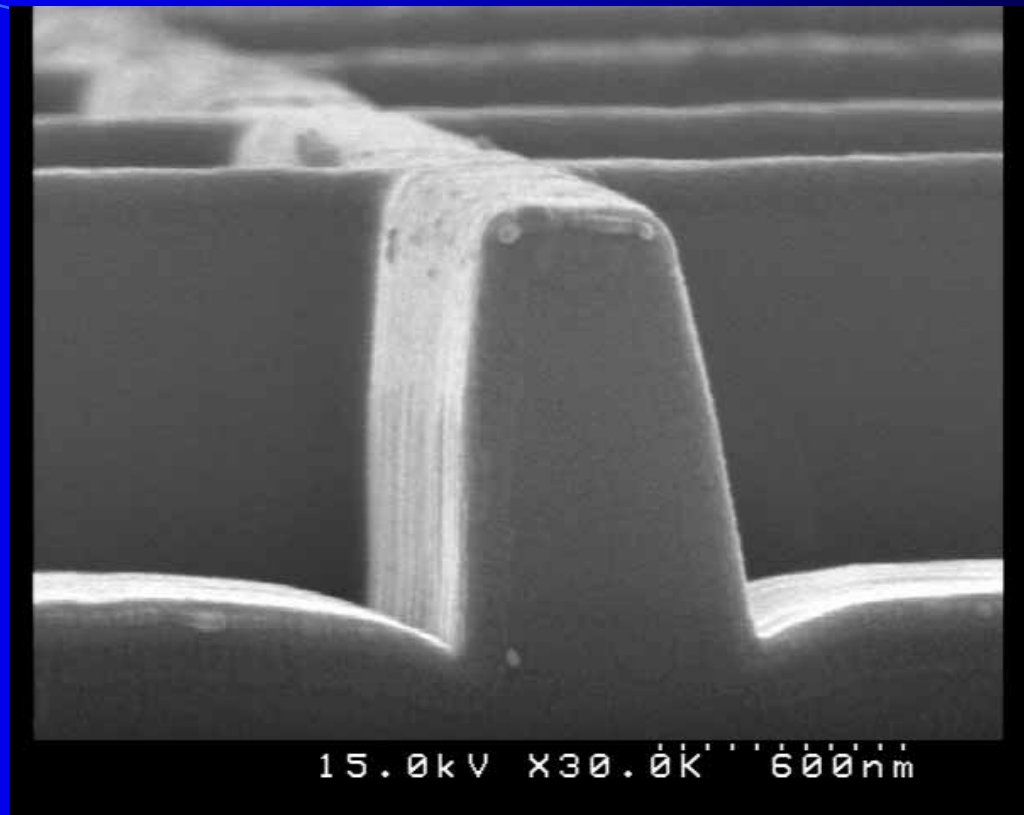


(a)

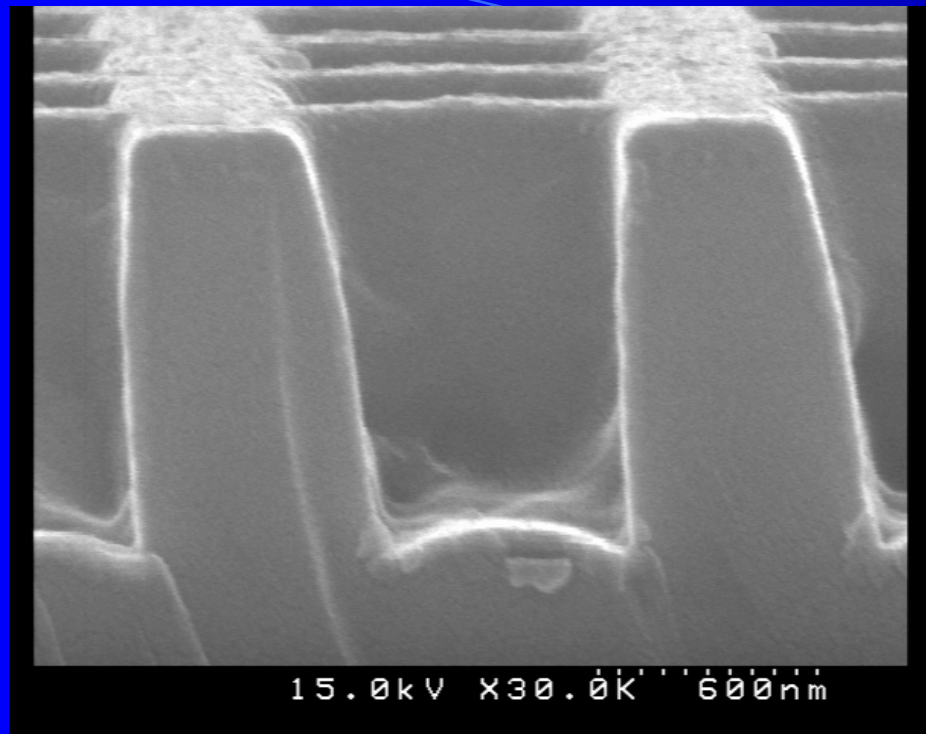


(b)

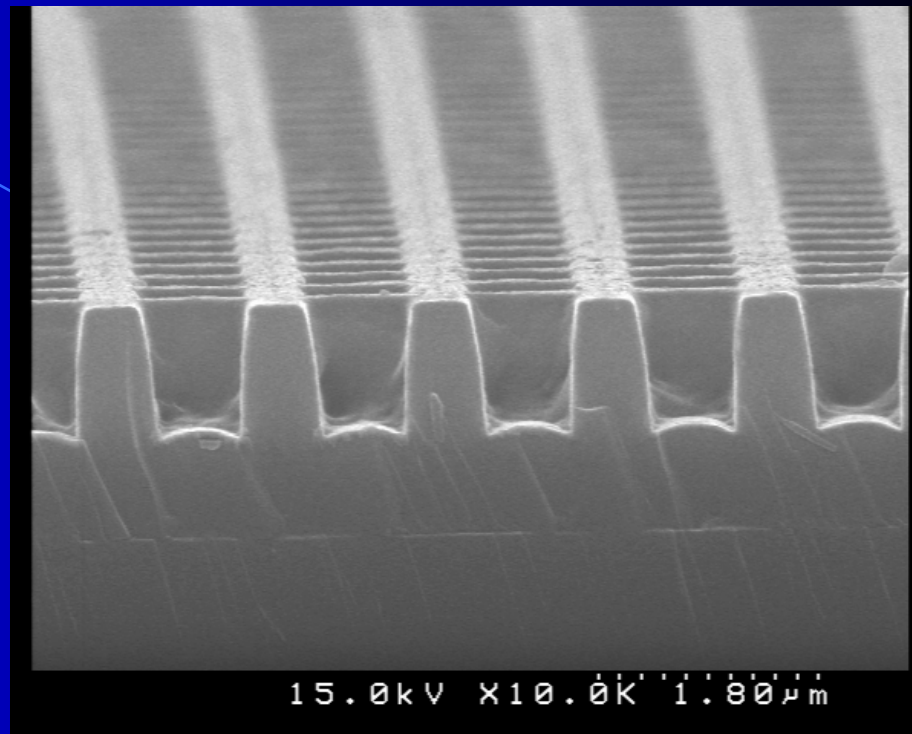
(a)介電層經過圖案化再沉積阻障層之試片截面，將試片劈開後，利用FESEM觀察其橫截面，此via深 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.5\mu\text{m}$ ，深寬比約2:1。(b)相同的試片經過離子束濺鍍沉積後，濺鍍沉積時間為30分鐘之試片截面，由圖上看到via最底層以及上層的壁上均附著較薄的銅晶種層。



濺鍍沉積時間45分鐘之試片截面，一樣可看出有較薄的銅晶種層附著，此via深 $1\mu\text{m}$ 、寬 $1\mu\text{m}$ ，深寬比約1：1。

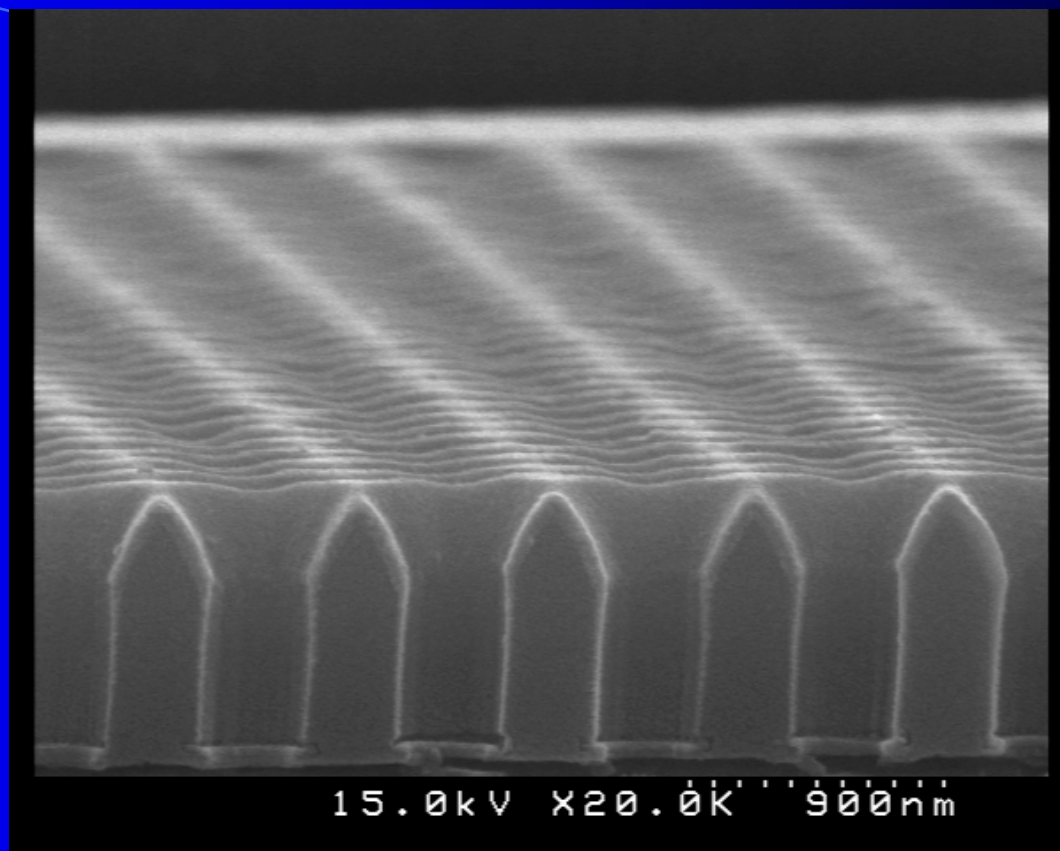


(a)

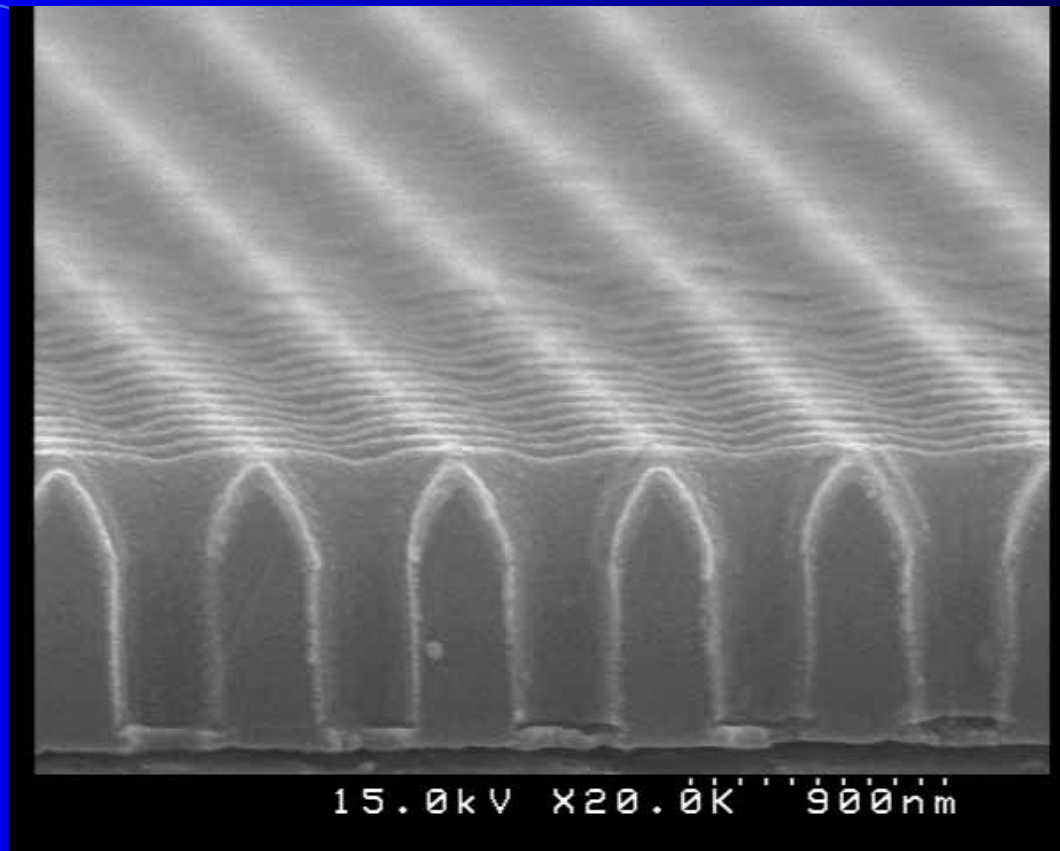


(b)

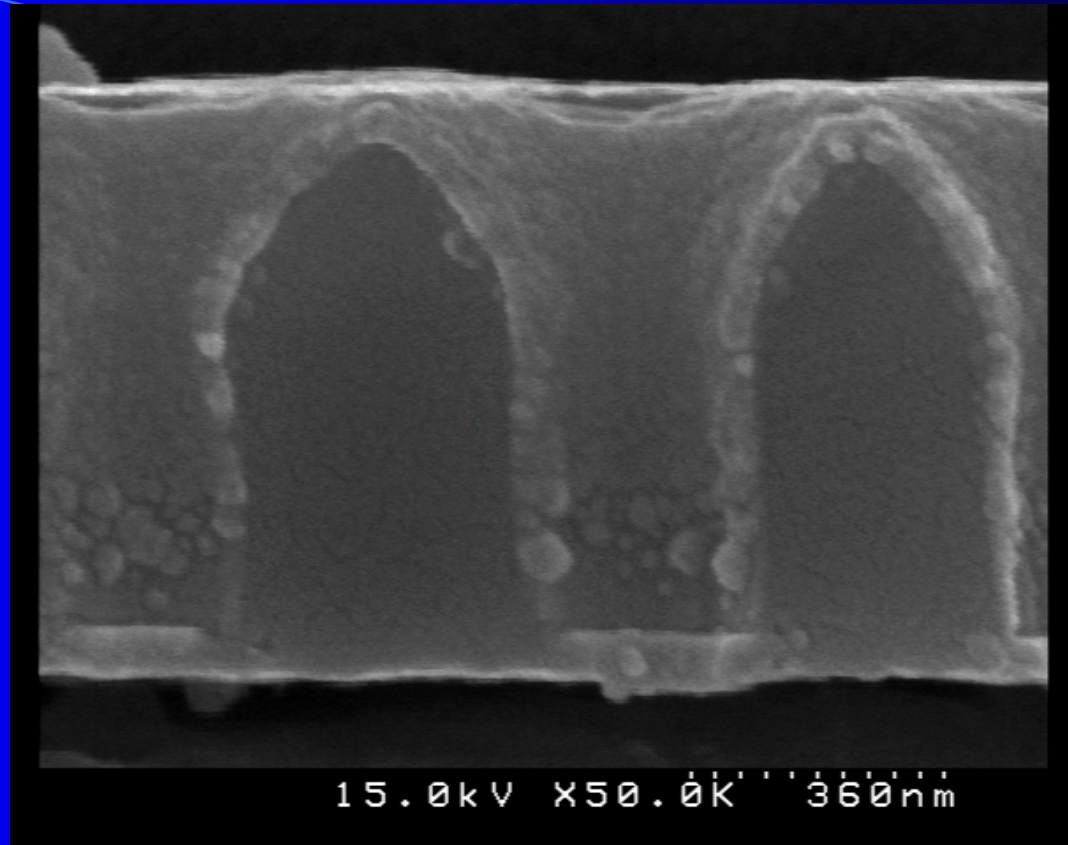
(a) 濺鍍沉積時間1小時之試片截面，此via深 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.5\mu\text{m}$ ，深寬比約2:1。(b) 與左圖有相同製程條件的試片，via最底層明顯已經有銅晶種層填入。



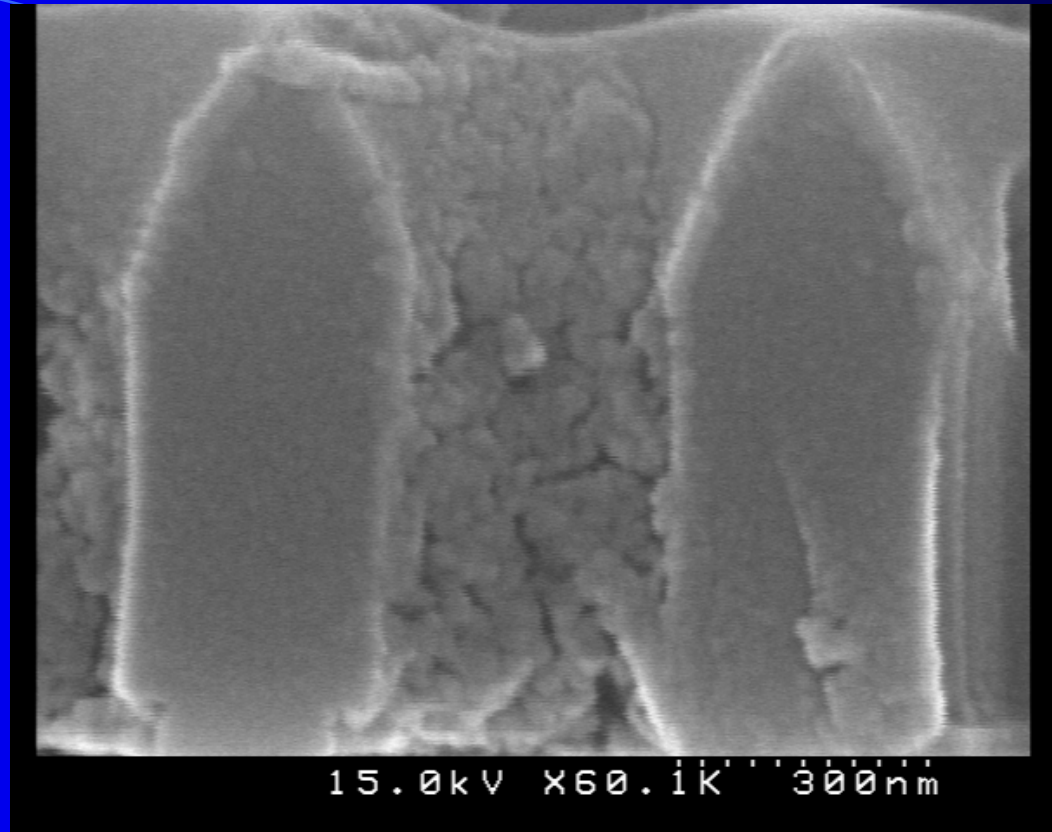
濺鍍沉積時間為30分鐘，已有銅晶種層沉積，深度約 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.35\mu\text{m}$ ，比例3:1的via試片截面。



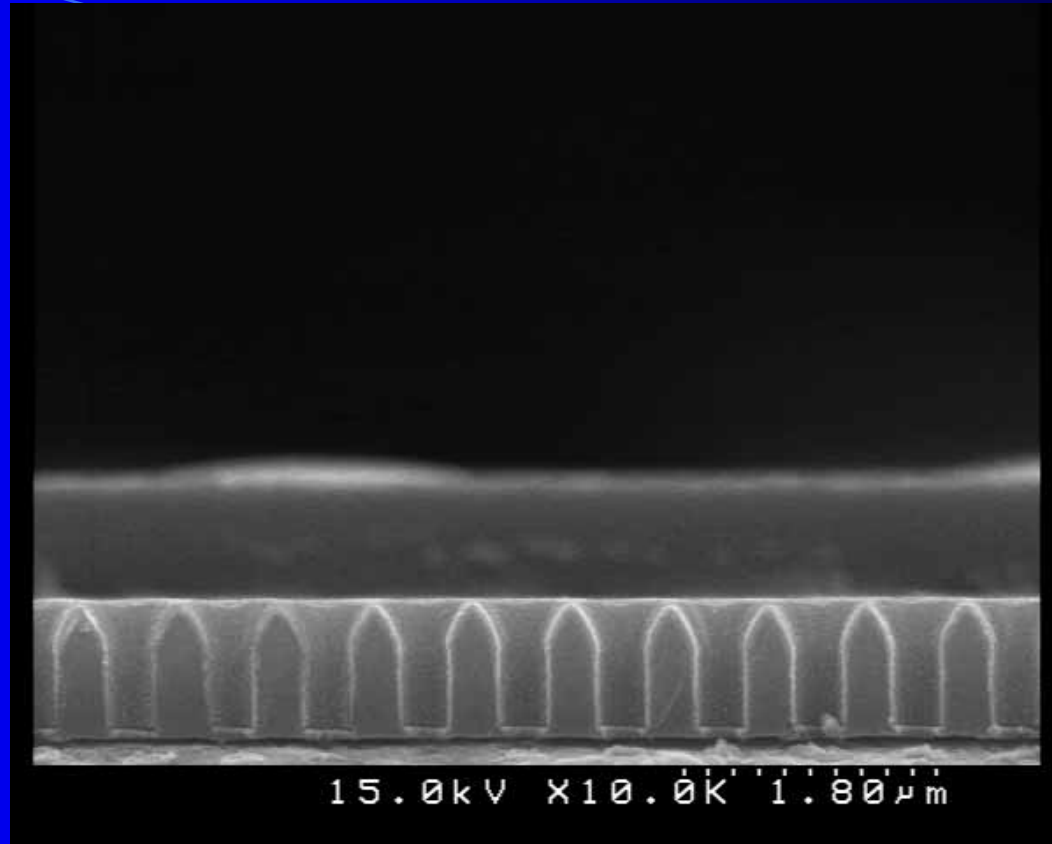
離子束濺鍍沉積30分鐘後，在無電鍍液中反應3秒鐘之試片截面，在上層的壁上有銅晶粒附著，其晶粒相當細小，深度約 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.35\mu\text{m}$ ，比例3:1的via試片截面。



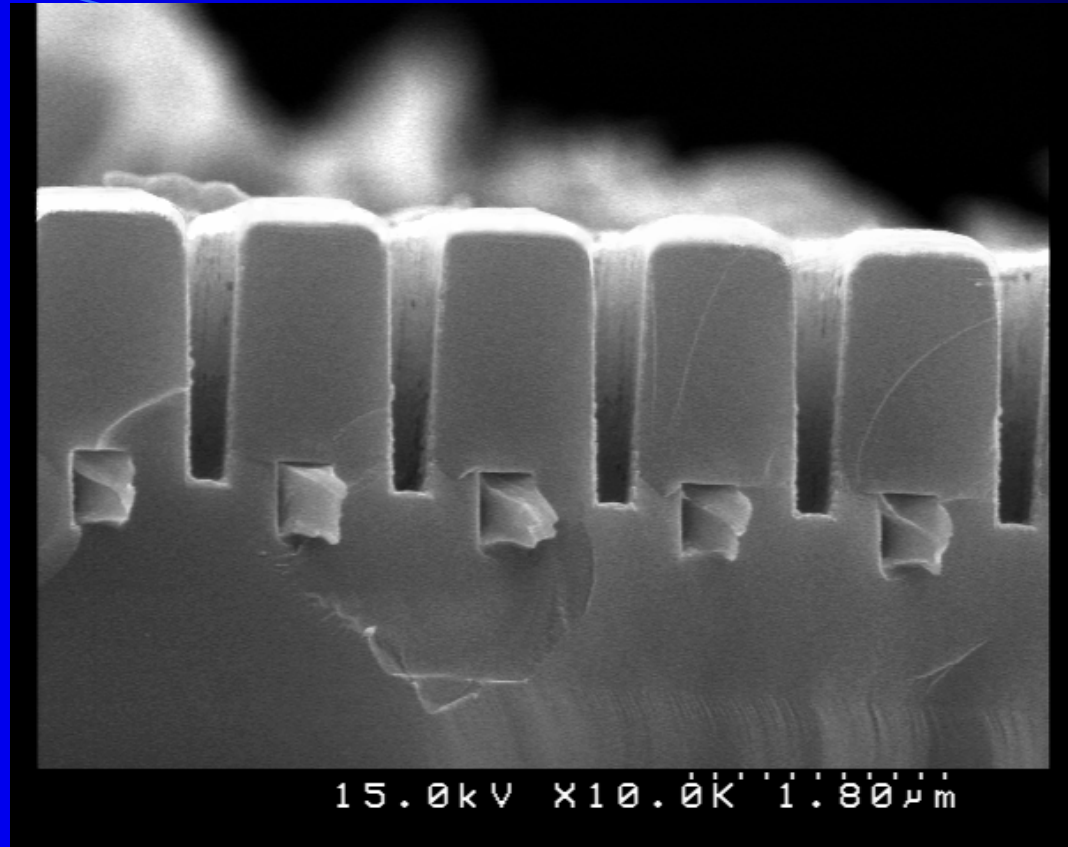
經過離子束濺鍍沉積後在無電鍍液中反應5分鐘的試片截面，經過5分鐘的鍍著反應，via已經完全被填滿，深度約 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.35\mu\text{m}$ ，比例3:1的via試片截面。



直接利用離子束濺鍍沉積銅，由圖中可以看出因濺鍍沉積速率較快，所以會發生堆積效應，並產生孔洞，深度約 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.35\mu\text{m}$ ，比例3:1的via試片截面。



深度約 $1\mu\text{m}$ 、寬 $0.35\mu\text{m}$ ，比例3:1的via試片可看到銅膜填充情形相當良好，每個via都有填滿且無小孔或膜不連續的現象。

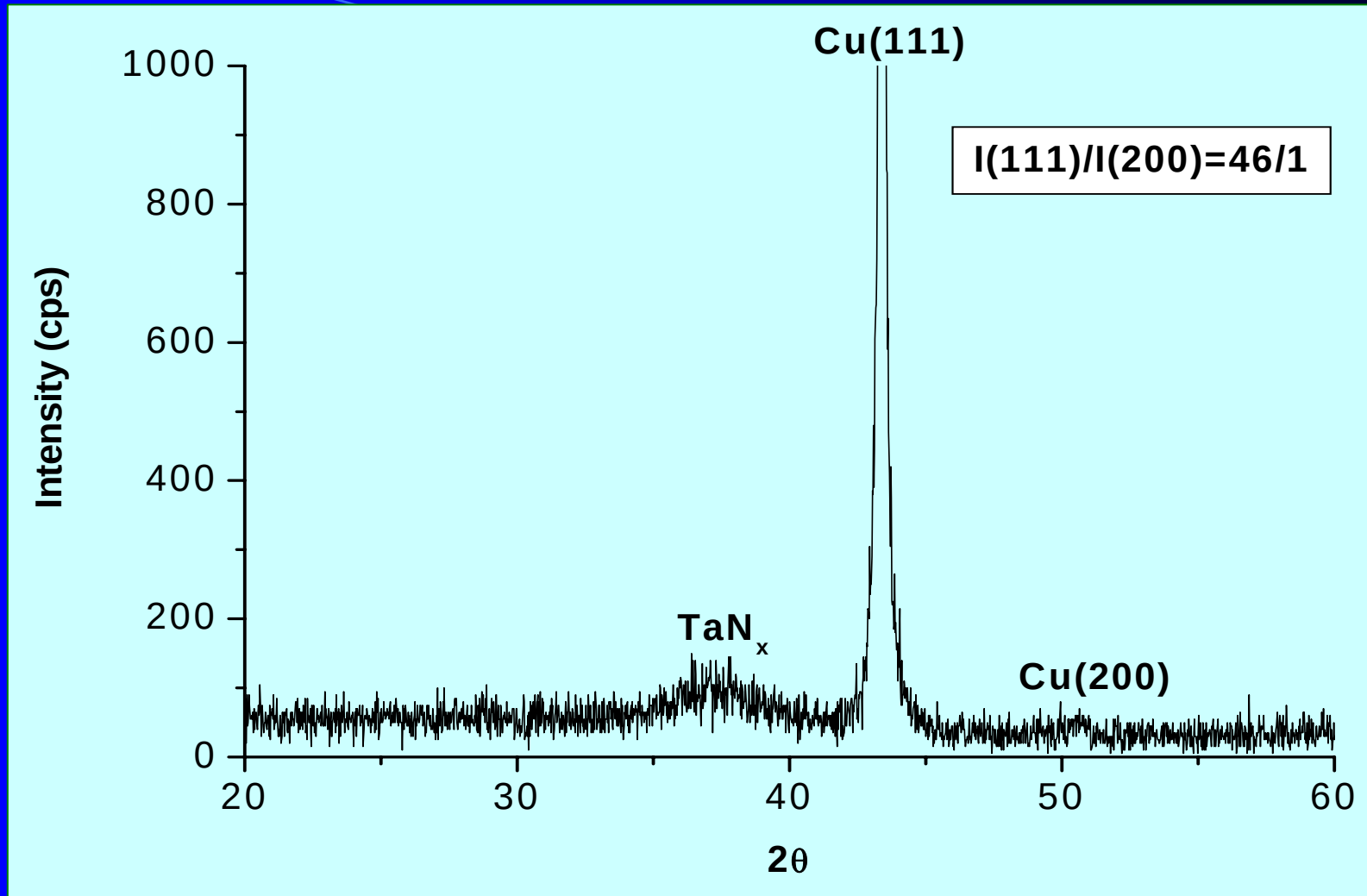


經過離子束濺鍍沉積銅晶種層，試片表層已經均勻覆蓋一層銅晶種層，在側壁與底層也有較薄銅晶種層覆蓋，此trench寬度為 $0.35\mu\text{m}$ 、深度約 $2\mu\text{m}$ ，深寬比約6:1。

❖由於離子束濺鍍沉積可以均勻的將銅濺鍍沉積在試片表層上，且與擴散阻障層有相當好的附著性，而本實驗所得銅膜對於via有良好的填充能力。

XRD

❖銅膜的織構（texture）會隨底材種類與沉積方式不同而有所改變。而在銅的織構（texture）中，以（111）面的性質最好，因此我們可利用X光繞射儀探討銅晶種層存在時，再經無電鍍銅金屬層對織構（texture）的影響。



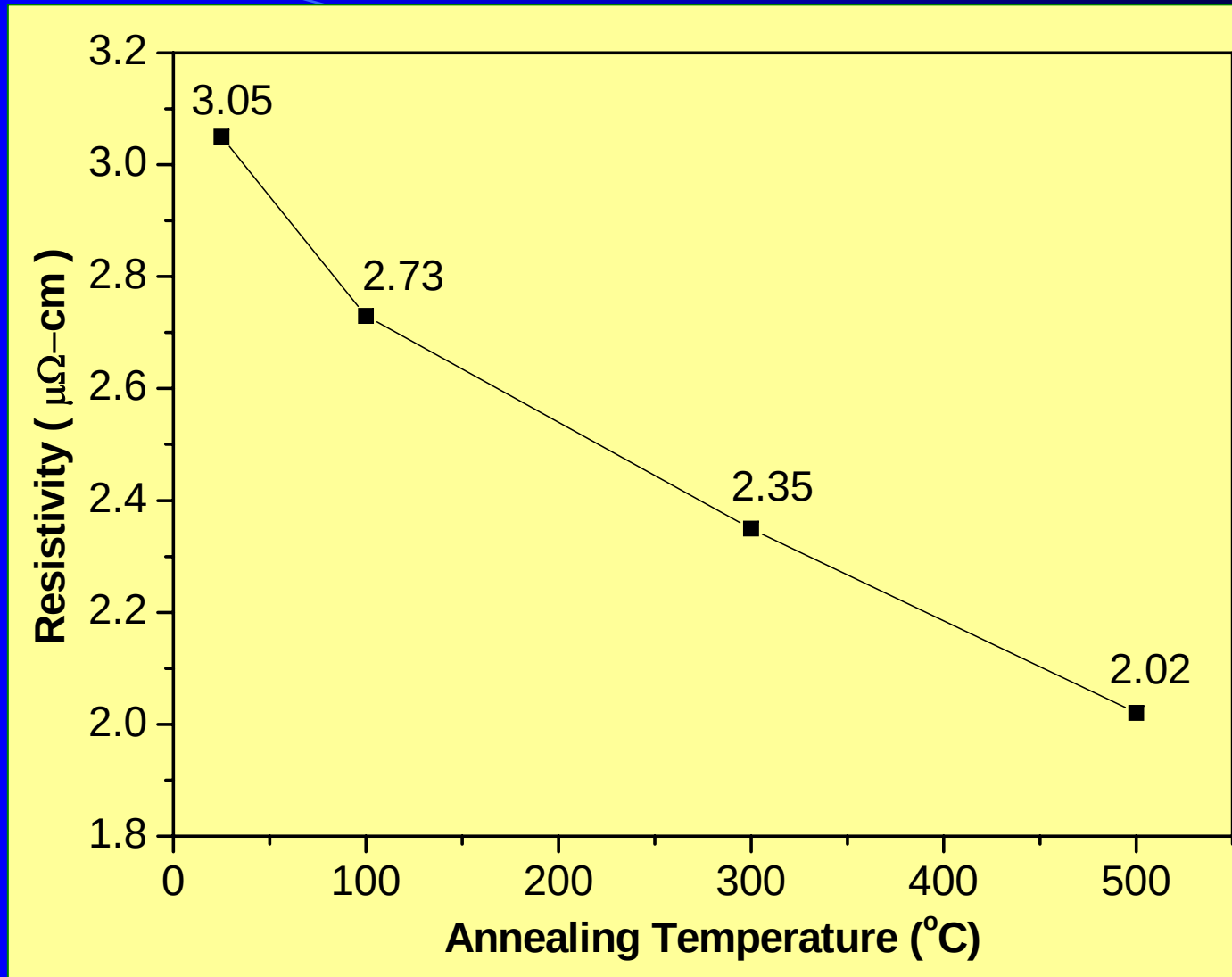
在離子束濺鍍沉積銅晶種層上無電鍍銅膜之X光繞射圖

❖在銅晶種層上，無電鍍 $0.3\ \mu\text{m}$ 厚銅膜之X光繞射圖，與銅晶種層比較後， $I(111)/I(200)$ 比值增加，無電鍍銅膜是以銅晶種層的優選方向成長，這個結果證明以離子束濺鍍沉積銅的晶種層的確會改善後續無電鍍銅膜的性質。

❖另外退火可以消除晶粒中的缺陷，並使儲存的能量被釋放出來，這些能量主要來自無電鍍銅晶粒成長時為了降低表面能，晶粒之間相互吸引，產生一種拉伸應力，一旦這些能量經由退火被釋放出來，銅膜的織構（texture）會以較穩定的結晶面來存在。

❖就積體電路的製程而言，銅金屬層的退火溫度不能過高，第一是因為各層的材料其熱膨脹係數會不同，而在高溫時會造成熱應力過大，進而使銅膜發生破壞。

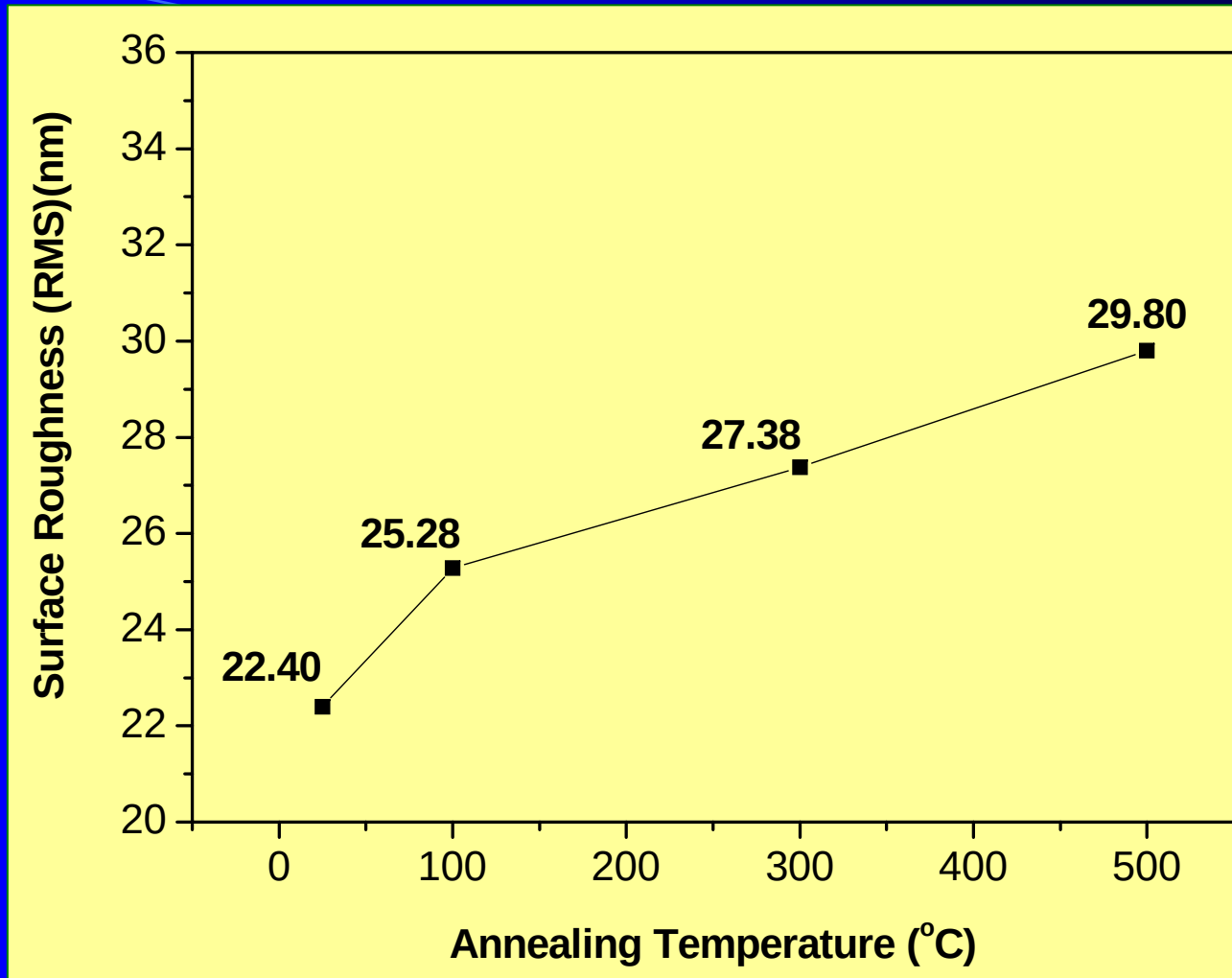
❖退火處理可以降低電阻率，主要是因為消除細小的晶粒使晶界較少，銅金屬層更緻密。另一個主要原因則是因為退火改變了銅金屬層的纖構，使(111)面的比例增加。銅屬於面心立方晶體結構(fcc)，在這種晶體結構中，最密的堆積面就是(111)。由於原子排列的關係，使最密堆積面上的電阻值會比其他結晶面要低一些。



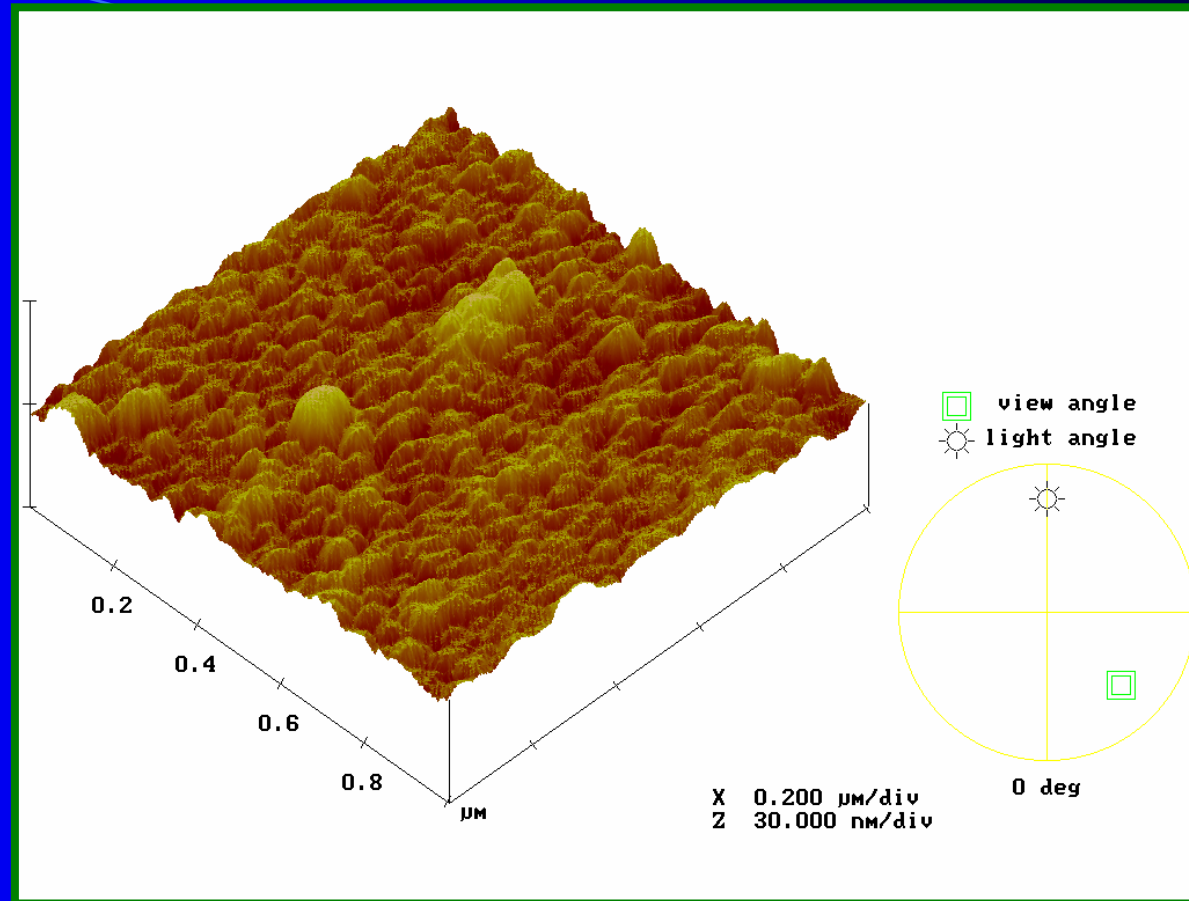
退火溫度與電阻率之關係，隨著退火溫度上升電阻率一直降低，在500°C可達 $2.02 \mu\Omega\text{-cm}$

AFM

❖藉由原子力顯微鏡可測知試片表面粗糙度，圖為室溫與退火後的試片表面粗糙度的比較，當退火溫度增加銅膜表層粗糙度也隨之增加，是因為經退火後晶粒再成長，而在較高溫度退火後晶粒越大，致使表面粗糙度增加，但其差異並不會太大可能是膜層較薄的緣故。



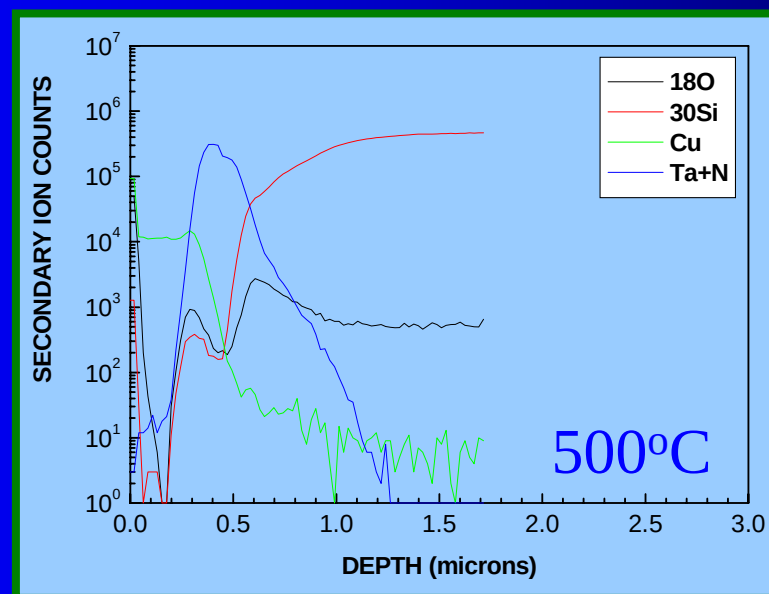
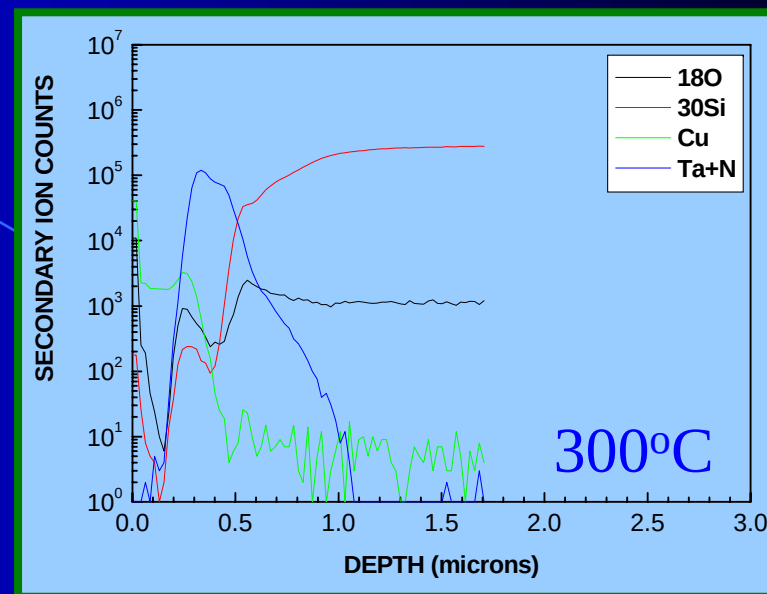
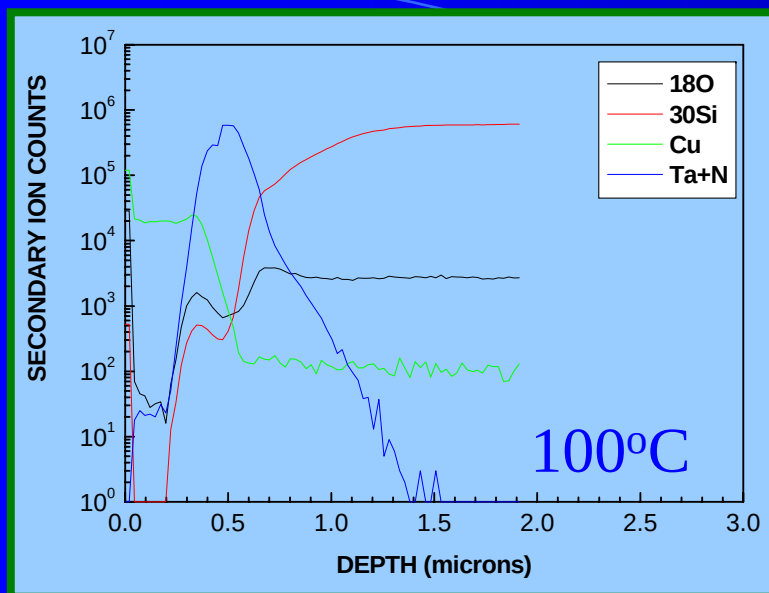
退火溫度與表面粗糙度之關係，隨著退火溫度增加晶粒成長，使得銅膜表面越粗糙。



銅膜經500°C退火處理後試片表面AFM立體影像。其粗糙度為29.80 nm，由圖上可以看出其顆粒比其他退火的試片要大，因此粗糙度也最大。

SIMS

❖ 不同退火溫度試片，以 Cs^+ 的離子束測二次正離子的縱深分佈。在縱深分佈中，以圖中各層的半波高來定義各層之間厚度，可看出各層厚度大約符合，另外在銅和氮化鈮界面處沒有擴散的趨勢，所以在退火後也未發現銅有擴散現象。



結 論

- ❖ 最佳製程參數:離子束電壓約700V、沉積速率約0.1-0.3 Å/sec及適當的濺鍍沉積時間，可以得到附著性佳、緻密而連續的銅晶種層。
- ❖ 由FESEM可看出於離子束濺鍍沉積的銅晶種層階梯覆蓋性良好，且可與擴散阻障層緊密接合，使無電鍍銅膜可以均勻覆蓋在各種凹凸的表面，並均勻填滿深寬比約3:1的via。

❖利用離子束濺鍍沉積（IBSD）銅晶種層會提高後續無電鍍銅膜中（111）的結晶面比例，而銅金屬層（111）面的性質最好，這結果顯示銅晶種層可以提升鍍膜的品質。

