Cu在TaN(111)表面团聚行为的分子动力学模拟

陈 蓓,韩 波,周成冈,吴金平*

中国地质大学理论化学与计算材料科学研究所,湖北武汉 430074

摘要:原子层沉积(ALD)是下一代超大规模集成电路的首选工艺,但是 Cu 籽晶层在阻挡层上的团聚限制了 ALD 工艺在半导体工业中的应用.目前对 Cu 在阻挡层 TaN 表面的团聚机理和行为还缺乏足够的理论认识,为此利用第一性原理密度泛函理论(DFT)对不同覆盖度下 Cu 原子在 TaN(111)表面的吸附能和电荷转移进行了研究,结果显示,Cu 在 TaN(111)表面的吸附 强度随着 Cu 覆盖度的增加而减弱.利用从头算分子动力学模拟了 500 K 温度下 Cu 单分子层在 TaN(111)表面的吸附动力学行为,结果表明,在这一典型的 ALD 温度下,Cu 层在 TaN(111)表面发生团聚,与实验中的观察结果相符.

关键词:团聚;TaN;DFT;分子动力学;半导体材料.

中图分类号: 0.647 文章编号: 1000-2383(2009)04-0635-06

A Molecular Dynamics Simulation on the Agglomeration Behavior of Cu on TaN (111) Surface

CHEN Bei, HAN Bo, ZHOU Cheng-gang, WU Jin-ping

Institute of Theoretical Chemistry and Calculated Material Science, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China

Abstract Cu seed layer agglomeration on barriers is a bottleneck in semiconductor industry for the application of atomic layer deposition (ALD) which is the preferred technology for the next-generation ultra large-scale integrated circuit (ULSC). However, the theoretical understanding of the underlying mechanisms of Cu aggregation is still not clearly known. We made a firstprinciples study of copper aggregation on the TaN (111) surface, using density functional theory. The adsorption energies and charge transfers were evaluated to address the interactions between Cu and the substrate. Ab initio molecular dynamics simulations were performed to examine the dynamic behavior of a copper monolayer originally commensurate with the TaN substrate at the typical atomic layer deposition (ALD) operating temperature (500 K). The results revealed that the copper film underwent substantial agglomeration on the TaN (111) surface at this ALD operating temperature, which was consistent with experimental observations.

Key words: agglomeration; TaN; DFT; molecular dynamics; semiconductor materials.

进入 21 世纪以后, 随着半导体工业的持续发展, 芯片集成度进一步提高, 芯片特征尺寸不断减 小, RC 延时已经取代器件内部延时, 成为限制纳米 级节点间通讯速度的主要因素 (Sai-Halasz, 1995; Jackson *et al.*, 1998; Rosenberg *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2004). 设计稳定高速的互联系统取代传统 的铝互联工艺成为研究热点. 由于铜与铝相比有更 低的电阻(1.67 $\mu\Omega$ ° cm) 和更高的抗电迁移能力, 能显著降低 RC 延时并提高器件的稳定性, 是最受 关注的新一代互联金属材料(Kaloyeros and Eisenbraun, 2000; 张文杰等, 2006).目前的互联工艺是 通过将铜沉积在预先设计好的沟槽或孔洞中来实现 导电和传输信号的.原子层沉积(ALD)技术能够在 高纵横比的沟槽或孔洞中沉积出厚度均匀且可控的 功能层和铜种子层,对接下来的电化学填充非常有 益;但是在用ALD方法沉积铜种子层时,铜很容易 扩散到Si或SiO₂等衬底材料的内部,影响器件的 稳定性(Torres, 1995).因此,人们在衬底材料和铜

收稿日期: 2009-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20873127).

作者简介,陈蓓(1983-),女,硕士研究生,主要研究方向为半导体材料及工艺的模拟设计.*通讯作者:吴金平,E-mail.wujp@cug.edu.cn. (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

种子层之间引入一薄层扩散阻挡层(diffusion barrier layer) (Becker and Gordon, 2003) 以阻止铜的扩 散,作为铜的扩散阻挡层要满足与铜不互溶、沉积温 度低、应力低、与 SiO2 粘附力高、抗电迁移能力强等 条件 (Nicolet, 1978; Murarka et al., 1993; Torres, 1995; Inberg et al., 2001). 目前, TaN、 WN和 TiN 等过渡金属氮化物是被广泛研究的扩 散阻挡层材料(Kaloyeros and Eisenbraun, 2000; Becker and Gordon, 2003; Li et al., 2005), WN 和 TaN 薄层是很有潜力的扩散阻挡层材料(Becker and Gordon, 2003). 且 TaN 已经在工业生产中使 用.然而,铜在阻挡层材料表面上黏附力很弱,实验 观察到铜种子层很容易团聚而形成一些不连续的孤 岛(Besling et al., 2005; Kim et al., 2006; Zhao et al., 2007),因而进一步的电化学填充铜互联线包 含大量的空穴,导致互联线的电阻严重降低,甚至造 成断路.同时过低的黏附能力使得铜互联线的抗电 迁移能力严重减弱,降低了器件的可靠性(Kim et al., 2006).目前对铜的团聚机理和行为还缺乏足 够的认识,相关的理论研究也只是最近才展开,如本 文作者就铜在 WN 表面团聚行为作了初步研究 (Wu et al., 2007; Han et al., 2008), 认为铜在 WN 表面的团聚和铺展是一个互相竞争的过程,且 低温条件下铜倾向于铺展,高温下则倾向于团聚.本 文亦就铜在 TaN(111) 表面的吸附与团聚行为进行 了研究,并将其结果与铜在 WN(001)表面的行为进 行了比较.

1 计算方法

本文选用的 TaN (111)表面包含四层原子, Ta 层和 N 层交替排列. 晶胞含有 32 个 Ta 原子和 32 个 N 原子, 符合化学计量比, 如图 1a 和 1b 所示. 晶 胞参数先由 TaN 晶体得到, 然后进行表面的全优化 确定.真空层间的距离设定为 25 Å, 该距离可以保 证层与层之间没有相互作用. 计算过程中, 固定基底 底部的两层原子, 全优化表面两层原子及吸附的金 属原子. 所有的计算均在第一原理密度泛函理论软 件 SIESTA 中完成(Soler *et al.*, 2002).采用的广 义梯度近似(GGA) 结合 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换相关性函数(Perdew *et al.*, 1996), 用 T roullier 和 M artins 的模守恒赝势(Norm-conserving Pseudopotential)来描述电子一离子间的相互





作用,采用极化泛函的双精度数值基组来描述价电 子的相互作用(Kleinman and Bylander, 1982; Troullier and Martins, 1991).使用 200 Ry 的能量 截断可以得到很精确的结果.布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack(Machado *et al.*, 2005)形式的2× 2× 1k 点方案,计算模型考虑周期边界条件.这些计 算参数被广泛地应用于对表面性质的研究,并且被 证明能够得到精确的结果(Perdew and Wang, 1992; Kohn, 1999).计算得到 Cu 的内聚能为 3.54 eV,与实验数据 3.49 eV 非常接近,说明设定 的参数能够得到准确结果.从头算分子动力学对 Cu 在 TaN 表面的吸附动力学行为进行了模拟,采用 NVT 系综实现,并由 Nose-Hoover thermal chain 控制恒温为 500 K,这也是 ALD 过程的一般温度.

经过优化的 TaN(111) 表层, 其最小重复单元 是由顶层的 3 个 N 原子与次层的 3 个 Ta 原子组成 的一个 Ca 对称性的椅式六元环结构. 根据表面结构 性质, 我们定义 3 种吸附位(图 1b): 次层 Ta 原子正 上方(Tar), 表层 N 原子正上方(N T) 以及椅式六元 环中心(N3h). 吸附能的计算公式如下:

$$\Delta E_{ad} = -\left[E(Cu_n + TaN) - n \circ E(Cu) - E(TaN) \right] / n,$$
(1)

其中: $E(Cu_n+TaN)$ 、E(Cu)和E(TaN)分别代表铜 团簇吸附在 TaN (111)基底所选最小重复单元上的 整个体系的总能量、Cu原子的能量和基底自身的能 量, n 为吸附的 Cu原子数.

2 结果与讨论

Cu 原子在 Tar、N T 和 N^{3h}位的吸附能分别为 3.01、2.42 和 3.52 eV. 显然 Cu 与基底间的相互作 用主要来自 Cu-N 键, 其中 Cu 作为电子给体向 N 提供电子. 在 N^{3h}和 Tar 位, Cu 原子都位于表面 3

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

个 N 原子的中心,可以同时与周围的 3 个 N 原子相 互作用,因此在这两个吸附位置,Cu原子与基底间 的作用力要高干 NT 位: 同时因为 Ta和 Cu都失去 电子显正价.在 Tar 位吸附时.Cu-Ta 之间的库伦 斥力较大,因此Cu原子在N3h吸附时最稳定.Cu原 子在 Tar、N T 和 N 3h 位吸附时向表面转移的电子数 分别为 0. 816 e/atom、0. 576 e/atom 和 0.920 e/ atom, 与吸附能顺序一致.因此, Cu 吸附在 N3h位时与基底间作用最强,吸附最稳定.

为了揭示覆盖度对 Cu 在 TaN 表面吸附稳定 性的影响,我们计算了不同覆盖度下 Cu 原子以二 维最紧密方式吸附在 TaN(111) 表面的吸附能以及 Cu 原子与基底间的电子转移数, 如表1 所示. 不难 看出,随着 Cu 原子覆盖度的增加, TaN(111) 表面 对于每个 Cu 原子的平均吸附能以及每个 Cu 原子 与基底间的平均电子转移数均有所减小,如前所述, Cu 与 TaN(111) 表面的相互作用强弱主要 取决于 Cu 与表面 N 原子间的相互作用. 随着 Cu 原子覆盖 度的增加, 表面 N 原子与 Cu 原子的比例减少, 作为 电子受体的 N 原子数相对减少.相应地, Cu 向 TaN (111) 表面转移的电子数减少, 使得 Cu-N 键的强度 降低,吸附强度也随之减弱,这意味着随着 Cu 原子 覆盖度的提高,其吸附稳定性将逐步下降,即当 Cu 原子在 TaN(111) 表面达到饱和吸附时, Cu 与表面 的相互作用最弱.

因此我们模拟了满覆盖度下 Cu 在 TaN(111) 表面的吸附行为.根据TaN(111)表面的结构特征, 将 Cu 原子吸附在表面所有最稳定的吸附位(N_{3h}) 构建一个理想的 Cu 单分子薄膜. 计算此单分子膜 在TaN(111) 表面的吸附能为 3.31 eV/atom, 表明 Cu 单分子层与 TaN(111) 表面间的吸附强度相对 单原子而言较弱: Cu 原子向表面转移的电子数为 0.661 e/atom, 比单个 Cu 原子吸附时的电子转移数 降低了 0.259 e/ atom, 表明 Cu-N 键的强度 明显减 弱.结构优化显示所有的 Cu 原子都仍然稳定的吸 附在N_{3h}位,没有出现实验中观察到的团聚现象,这

表 1 TaN(111)表面吸附不同覆盖度的 Cu 原子的吸附能和 电子转移

Table 1 Adsorption energy and electron transfer of copper on TaN (111) surface at different coverage

Cu 原子个数	1	2	3	4	16
$E_{\rm ad}$ (eV/ at om)	3.520	3.530	3.430	3.420	3.310
电子转移(e/atom)	0.920	0.882	0.834	0.814	0.661

是因为 Cu 的团聚需要越过一个适中的活化能垒, 即团聚需要在一定的温度下才能发生.

为此,我们进一步模拟了 500 K 温度下 Cu 单 分子薄膜在 TaN (111) 表面的吸附动态学行为. 如 图 2a 所示. 最初, Cu 单原子层非常规整的排列在基 底表面,随着分子动力学模拟的进行,Cu原子很快 通过表面扩散离开它们原来的平衡位置.在t=1 ps 时,已经有相当一部分 Cu 原子向上迁移形成四面 体结构; t = 2 ps 时, 大量的 Cu 原子团聚在一起, 形成表面的孤岛,原本规整的单层结构被完全破坏,





- 图 2 分子动力学过程中的几个时间点的结构(a)和 TaN 表面 Cu 团聚形成的孤岛的 SEM 照片(b) (Zhao et al., 2007)
- Fig. 2 Snapshot of the MD trajectory (a) and SEM im-

age of Cu islands on TaN surface (b) (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

第34卷

随着分子动力学模拟的进行,可以观察到 Cu 原子 不断的迁移,从一个团聚结构变成另一个团聚结构, 但是 Cu 原子并没有散开团聚结构而重新回到表 面.结果表明,在 500 K 这一典型的 ALD 温度下, Cu 原子在 TaN(111) 表面的团聚非常容易,与实验 过程中观察到的现象一致(Zhao *et al.*, 2007),如 图 2b 所示.

由图 3 可知, 当 Cu 在 TaN 表面吸附后(图 3b), N 原子的未成对电子接受 Cu 原子的电子后形 成低能态的电子对,使得低能态的电子态密度增大; 当 Cu 团聚后(图 3c),一部分 Cu 原子断开与表面 N 原子之间的 Cu-N 键而形成 Cu-Cu 键,原本填充到 N 原子低能态的电子重新返回到 Cu 原子而出现大 量高能态的未成对电子,导致 N 和 Cu 的高能态的 电子态密度增大.

图 4 是统计的整个分子动力学模拟过程中 Cu-Cu, Cu-N 和 Ta-N 原子之间距离分布函数. 从初始 态的径向分布图上可以看到, 所有的距离分布都非 常集中. 当体系在 500 K 温度下达到平衡时, 由于原 子的热运动, 所有的峰都有不同程度的加宽, 使得峰 强度下降. 其中 *racu* 和 *rav* 距离的变化非常大, 其 主峰都有不同程度的左移. Cu-Cu 距离从最初的 3. 10 Å减小到 2. 60 Å, 接近 Cu 团簇的键长分布 (2.40~2.65 Å)(Guvelioglu *et al*., 2006), 而略高 于 Cu 块体结构的键长(2.556 Å). 观察其结构的演 化, 发现部分 Cu 原子迁移到了第二层, 与第一层 Cu 原子形成了四面体结构. 该过程中 Cu 原子由最 初的规整结构演变成无定形结构, 致使图中的 *racu*





Fig. 3 Electron density of states of TaN surface (a), Cu monolayer adsorbed on TaN surface (b) and Cu ag-



图 4 Cu-Cu、Cu-N 和 Ta-N 原子间距离的距离分布函数 Fig. 4 Distance distribution function of Cu-Cu, Cu-N and Ta-N

峰出现了非常严重的加宽.同样地,由于 Cu 原子在 表面的剧烈运动,使得 Cu-N 之间的距离也出现连 续的变化,导致 Cu-N 峰也相应的出现了加宽.随着 Cu-Cu 键长的减小, Cu 原子离开其最初的 N₃位而 互相靠拢,使得 Cu-N 键的平均键长相应缩短,由 2.05 Å减少到 1.90 Å.在模拟过程中,表示 Ta-N 原 子间距的峰也有一定的加宽,这主要是由原子在高 温下的热振动引起的.团聚后 Cu-N 相互作用的减 弱使得 Ta-N 相互作用相对增强,因此 *rTaN* 有一定 程度的左移,但是 TaN (111)表面的晶体结构并没 有本质上的改变,表明 Cu 原子的团聚并不影 TaN 基底的结构.

Wu et al.(2007) 报道了另一有潜力的扩散阻 挡层材料 WN(001),表 2 所示列出了 TaN(111)表 面和 WN(001) 表面的稳定性以及 Cu 在两者表面 的吸附情况计算结果.由于 TaN(111) 表面和 WN (001) 表面均由 64 个原子构成,其中包括 32 个金属 原子和 32 个 N 原子,因此表面的平均结合能由式:

 $\Delta E_c = (E_M \times 32 + E_N \times 32 - E_{sub})/64$, (2) 得出, E_M 表示金属 Ta 或 W 单个原子的能量, E_N 表示 N 原子的单原子能量, E_{sub} 表示 TaN 或 WN 基 底的能量. TaN(111) 和 WN(001) 表面的结合能分 别为 7.40 eV/atom 和 7.00 eV/atom, 意味着 TaN 基底本身具有更高的结合能, 因而其稳定性更高, 与 实验报道的 TaN 具有较 WN 更高热力学、机械和 化 学稳定 性相 符(刘洪图和 吴自 勤, 2001).

638

639

表 2 TaN(111)和 WN(001)表面作为不同吸附基底的比较

Fable 2 Comparison between TaN	(111)	and WN	(001)	substrate
--------------------------------	-------	--------	-------	-----------

	平均结合能	单个 Cu 原子在表面吸附		Cu 单分子层在表面吸附		
	(eV/atom)	吸附能(eV)	电子转移数(é atom)	吸附能(eV)	电子转移数(e/atom)	Cu-Cu 距离(Å)
T aN(111)	7.40	3.52	0.920	3.31	0.661	3.12
WN(001)	7.00	4.94	0.966	3.91	0.469	2.88

TaN(111) 表面自身的高稳定性使得 Cu 原子在 TaN(111)表面的吸附能比在 WN(001)表面小.但 是从电子转移数的比较上可以看出,当 Cu 原子在 两种表面饱和吸附时,Cu与TaN(111)表面之间的 电子转移数反而大于 Cu 与 WN(001)表面间的电 子转移数,这是因为 Cu 单分子层在两种表 面吸附 时, Cu 原子除了主要与表面的 N 原子形成 Cu-N 键 之外,还与周围相邻的Cu 原子之间有一定的相互 作用.由于 TaN(111)表面的晶格常数比 WN(001) 表面的晶格常数大,相应地,Cu单分子层在 TaN(111)表面吸附后相邻 Cu 原子之间的距离也 比在WN(001)表面吸附时的距离大. 即 Cu 在 TaN (111)吸附时, Cu 原子之间的相互作用较弱使得 Cu 原子有更多的电子参与到与表面 N 原子之间的相 互作用而形成 Cu-N 键, Cu 在 WN(001) 表面吸附 时则刚好相反.Cu 原子的团聚实际上是由于Cu-N 键的断裂引起的.以上对比结果表明.当 Cu 原子在 两种表面的覆盖度较低时, Cu 在 TaN(111) 表面更 容易团聚;当 Cu 原子的覆盖度较高时, Cu 在 WN (001) 表面更容易团聚. 而实际的 ALD 过程中 Cu 原子总是大量存在的,因此Cu原子在WN(001)表 面更容易团聚.

3 结论

本文进行了一系列基于第一性原理的计算研 究,通过计算不同覆盖度下 Cu 原子的吸附能,发现 吸附能随着覆盖度的增加而相应减小. Cu 原子在 TaN(111)表面的覆盖度越高越容易团聚.分子动力 学模拟重现了实验中在 A LD 的典型温度下观察到 的 Cu 原子团聚现象. 与 WN 表面相比, Cu 在 TaN 团聚性稍弱.

References

Becker, J. S., Gordon, R. G., 2003. Diffusion barrier properties of tungsten nitride films grown by atomic layer deposition from bis(tert-butylimido) bis(dimethylamido) (14):2239-2241.

- Besling, W. F. A., Federspiel, X., Vanypre, T., et al., 2005. Copper alloy seed integration for reliability improvement. *Microelectronic Engineering*, 82(3-4): 254-260.
- Guvelioglu, G. H., Ma, P., He, X., et al., 2006. First principles studies on the growth of small Cu clusters and the dissociative chemisorption of H₂. *Physical Review B*, 73(15): 155436-155445.
- Han, B., Wu, J., Zhou, C., et al., 2008. Ab initio molecular dynamics simulation on the aggregation of a Cu monolayer on a WN (001) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(26):9798-9802.
- Inberg, A., Shacham-Diamand, Y., Rabinovich, E., et al., 2001. Material and electrical properties of electroless Ag-W thin film. J. Electron. Mater., 30(4): 355-359.
- Jackson, R. L., Broadbent, E., Cacouris, T., et al., 1998. Processing and integration of copper interconnects. Solid State Technology, 41(33):49-59.
- Kaloyeros, A. E., Eisenbraun, E., 2000. Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization. Annual Review of Materials Science, 30(1): 363-385.
- Kim, H., Koseki, T., Ohba, T., et al., 2006. Effect of Ru crystal orientation on the adhesion characteristics of Cu for ultra-large scale integration interconnects. *Applied Sur face Science*, 252(11): 3938–3942.
- Kleinman, L., Bylander, D. M., 1982. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48 (20):1425-1428.
- Kohn, W., 1999. Nobel lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5): 1253-1266.
- Li, B. Z., Sullivan, T. D., Lee, T. C., et al., 2004. Reliability challenges for copper interconnects. *Microelectronics Reliability*, 44(3): 365-380.
- Li, Z., Gordon, R. G., Farmer, D. B., et al., 2005. Nucleation and adhesion of A LD copper on cobalt adhesion layers and tungsten nitride diffusion barriers. *Electrochemical* and Solid-State Letters, 8(7): G182-G185.
- Liu, H. T., Wu, Z. Q., 2001. Some issues of the material physics for ultra-large-scale integration-Cu interconnect

tungsten and ammonia. Applied Physics Letters, 82 (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net & metallization (I). *Physics*, 30(12): 757-761 (in Chinese with English abstract).

- Machado, E., Kaczmarski, M., Ordejón, P., et al., 2005. First principles analyses and predictions on the reactivity of barrier layers of Ta and TaN toward organometallic precursors for deposition of copper films. *Langmuir*, 21(16): 7608-7614.
- Murarka, S. P., Gutmann, R. J., Kaloyeros, A. E., et al., 1993. Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal. *Thin Solid Films*, 236 (1-2): 257-266.
- Nicolet, M. A., 1978. Diffusion barriers in thin films. Thin Solid Films, 52(3):415-443.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865-3868.
- Perdew, J. P., Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23): 13244-13249.
- Rosenberg, R., Edelstein, D. C., Hu, C. K., et al., 2000. Copper metallization for high performance silicon technology. Annual Review of Materials Science, 30: 229– 262.
- Sai-Halasz, G., 1995. Performance trends in high-end processors. Proceedings of the IEEE, 83(1): 20-36.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., et al., 2002. The SIES-TA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (11):

2745-2779.

- Torres, J., 1995. Advanced copper interconnections for silicon CMOS technologies. *Applied Surface Science*, 91 (1-4):112-123.
- T roullier, N., Martins, J. L., 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3): 1993-2006.
- Wu, J. P., Han, B., Zhou, C., et al., 2007. Density function theory study of copper agglomeration on the WN (001) surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (26): 9403-9406.
- Zhang, W. J., Yi, W. B., Wu, J., 2006. Electromigration in Al interconnects and the challenges in ultra-deep submicron technology. Acta Physica Sinica, 55 (10): 5424-5434 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, C., Tö kei, Z., Haider, A., et al., 2007. Failure mechanisms of PVD Ta and ALD TaN barrier layers for Cu contact applications. *Microelectronic Engineering*, 84 (11): 2669-2674.

附中文参考文献

- 刘洪图, 吴自勤, 2001. 超大规模集成电路的一些材料物理问题(I)——Cu互连和金属化. 物理, 30(12): 757-761.
- 张文杰, 易万兵, 吴瑾, 2006. 铝互连线的电迁移问题及超深 亚微米技术下的挑战. 物理学报, 55(10): 5424-5434.