文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 499　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0061

集成电路用高纯镍铂靶材的制备及发展趋势

韩思聪[1,2],徐国进[1,2,*],罗俊锋[1,2],李勇军[1,2],何金江[1,2],郭继华[3]
(1. 有研亿金新材料有限公司,北京 102200;2. 北京市高纯金属溅射靶材工程技术研究中心,北京 102200;3. 北方集成电路技术创新中心(北京)有限公司,北京 100176)

摘要:本文围绕半导体集成电路产业的需求,综合说明了高纯镍铂靶材制备过程中纯度、组织及透磁率、表面质量的控制要求、技术难点及发展趋势。针对 65 nm 以下制程使用的高纯镍铂靶材,纯度方面由 4N5(99.995%)逐步提升至 5N(99.999%)及以上;组织及透磁率方面向精确调控晶粒取向追求高透磁同时保证组织均匀的方向不断优化;表面质量方面向低粗糙度方向不断发展。

关键词:高纯镍铂靶材;纯度;组织;透磁率;表面质量
中图分类号:TG146.3　　**文献标志码**:A

Preparation and Development Trend of High Purity Nickel-Platinum Targets for Integrated Circuits

HAN Si-cong[1,2], XU Guo-jin[1,2,*], LUO Jun-feng[1,2], LI Yong-jun[1,2], HE Jin-jiang[1,2], GUO Ji-hua[3]
(1. GRIKIN Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 102200, China;2. The High purity metal sputtering target Engineering Technology Research Center in Beijing, Beijing 102200, China;3. Semiconductor Technology Innovation Center (Beijing) Corporation, Beijing 100176, China)

Abstract: Based on the demand of semiconductor integrated circuit industry, this paper comprehensively describes the control requirements, technical difficulties and development trend of high purity nickel-platinum target in the preparation process of purity, structure, permeability and surface quality. For the high purity nickel-platinum target used in the process below 65 nm, the purity gradually increased from 4N5 (99.995%) to 5N (99.999%) and above. In terms of microstructure and permeability, the grain orientation should be precisely regulated to pursue high permeability while ensuring uniform microstructure. The surface quality is developing to low roughness.

Key words: High Purity Nickel-platinum Target; Purity; Microstructure; Permeability; Surface Quality

0　引言

金属靶材经物理气相沉积技术(PVD)溅射至硅衬底上后形成的金属硅化物薄膜[1-2]可降低因多晶硅线宽变化和源/漏区域的接触引起的高电阻率,

收稿日期:2022-10-21;　**修订日期**:2022-11-29
作者简介:韩思聪(1996-),女,硕士,主要研究方向为磁性及贵金属靶材开发(E-mail:hsc@grikin.com).
通信作者:徐国进(1986-),男,硕士,高工,主要研究方向为磁性及贵金属靶材开发(E-mail:xgj@grikin.com).

常见金属硅化物有 WSi_2、$MoSi_2$、$TaSi_2$、$TiSi_2$、$CoSi_2$、NiSi 等。除降低电阻率外,金属硅化物的热稳定性、氧化性、化学反应性和在硅中的扩散性等性能也很重要。镍硅化物因其低电阻率和低硅耗特性逐渐取代其它金属硅化物,作为接触层被广泛应用于 65 nm制程以下的器件之中,但其缺点是热稳定性较差。在后续退火高温下 NiSi 相呈亚稳状态易转化成稳定 $NiSi_2$相[3],而 $NiSi_2$相形成时可伴随瞬态相 Ni_3Si_2,有使电阻升高、界面粗糙和增加侵占缺陷等缺点[4]。大量研究表明 Pt 元素的添加可抑制 $NiSi_2$相的形成[5-7]从而提升镍硅化物薄膜的稳定性。Lai 等人[8]通过添加 Pt 至 10 at.%后,与添加 5 at.%的 Pt 在 28 nm 制程自对准镍硅化物工艺中的性能进行了对比,发现 Pt 含量的增加减少了 50%~80%的 NiSi 缺陷。对此,如图 1 所示,镍铂靶材成为 65 nm 制程以下接触层的首选镀膜材料,在集成电路应用器件中供不应求[9]。

本文针对集成电路行业用高纯镍铂靶材的纯度、组织、透磁率和表面质量相关制备控制要点及研究现状进行了综合说明,同时对高纯镍铂靶材的发展趋势进行了探讨。

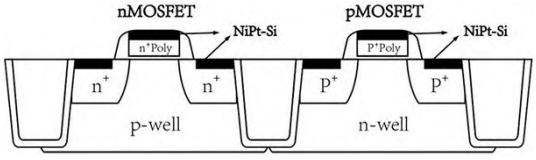

图 1 镍铂薄膜在集成电路 CMOS 单元中的分布示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nickel-platinum film distribution in integrated circuit CMOS cell

1 高纯镍铂靶材的纯度控制

为保证溅射过程中的稳定性和薄膜的均匀性,镍铂靶材作为接触层薄膜材料,其纯度要求随线宽的减少逐步收紧,当 65 nm 线宽减少到 14 nm 线宽,纯度由 4N5(99.995%)向 5N(99.999%)过渡。随着线宽的不断微缩,晶体管结构从平面型过渡到 3D 鳍式(FinFET)以及未来 5 nm 以下节点使用的新型结构如栅极全环绕式(GAA)、纳米管等,平面到 3D 的转变程度会直接影响散热效率,并伴随有镍铂硅化物接触稳定性能的退化[10]。国外学者研究了镍钴硅化物薄膜的相形成及优于镍铂硅化物的热稳定接触性能[11],14 nm 技术节点以后的镍铂合金薄膜预计会被其它更优质性能材料替代,而 5N 纯度可完全覆盖 65 nm 以下制程区间的使用要求。YS/T 937-2013《镍铂靶材》[12]行业标准中详细规定了不同 Pt 含量的 4N5 镍铂靶材各化学成分的控制要求。

纯镍(8.9 g/cm^3)和纯铂(21.45 g/cm^3)的密度相差较大,纯铂熔点较纯镍高约 320 ℃且铂金性质稳定,在熔化过程中不易挥发。综合以上特点,为防止镍铂合金过度的成分偏析和提升纯度,真空感应熔炼为国内外研究最为广泛的镍铂合金制备技术。此法以一定纯度的镍和铂作为原料在真空条件下通过加热线圈进行感应熔炼,待原材料完全熔化搅拌均匀后再浇注成锭,轻金属元素及气体杂质元素在此过程中挥发,最终得到高纯镍铂铸锭。专利《一种高纯度低气体含量镍铂合金的制备方法》[13]中详细描述了一种通过真空感应熔炼方式分别使用镍块与铂块得到高纯镍铂铸锭的工艺方法;真空感应熔炼后还可配合区域熔炼法或真空电子束熔炼对铸锭进一步提纯[14-15]。除常见的真空感应熔炼法外,镍铂靶材还可由粉末冶金法制备,专利《一种镍铂合金溅射靶材及其制备方法》[16]中介绍了一种由镍粉末和铂粉末按质量份数进行烧结制得镍铂合金的工艺方法。此种方法相较真空熔炼法虽简化加工过程和降低加工难度,但所得到合金的致密度及纯度难以控制到满足高纯溅射薄膜材料要求。

除过程中对纯度的控制外,在原材料方面若采用高纯镍和高纯铂进行熔炼自然利于对镍铂铸锭更高纯度(5N 及以上)的控制,但会使生产成本大幅上涨。因铂金为贵金属,将镍铂靶材制造过程中剩余的边角料和溅射使用后的残靶等废料收集后进行提纯会大幅节约成本,提纯难度与提纯后的纯度呈正比例关系。

2 高纯镍铂靶材的组织及透磁控制

为获得具有良好成膜速率的均匀性溅射薄膜,集成电路用高纯镍铂靶材对晶粒组织要求在 200 μm 以下且要均匀一致。因溅射时晶界处的原子较晶粒内的原子更易被剥离刻蚀[17-19],且晶界比例随晶粒尺寸减小而增大,故小尺寸晶粒组织有利于提高溅射薄膜的沉积效率。

镍铂二元合金为置换型固溶体,由真空感应熔炼制备后的铸态镍铂合金组织除等轴晶外还存在柱

状晶,铂含量大于 6 wt.%时树枝晶逐渐发达[20]。为消除铸态组织及其缺陷,常进行热锻开坯结合退火热处理,再在一定温度下进行多道次单向或横纵交向轧制以破碎晶粒,最终进行完全再结晶退火处理来消除轧制应力和变形织构[15,21]即可得到尺寸在 100 μm 以下、细小均匀且取向随机分布的晶粒组织。不同制备工艺获得不同晶粒大小及分布均匀性的靶材在溅射后的形貌和利用情况相应不同[17],一般而言铸锭经过高温退火去除组织缺陷后进行轧制及退火等工艺最终机加工获得的靶材晶粒组织更加均匀,能更好的溅射成膜[17,22]。

另外,集成电路用高纯镍铂靶材常见成分为 NiPt 5 at.%和 NiPt 10 at.%,对应为呈铁磁性的富镍二元合金(镍含量≥23.5 wt.%)。铁磁性靶材置于磁控溅射设备施加的磁场中时很容易将磁场分流,使能穿越出靶面的磁力线数量锐减。通常透过靶材的磁场强度占总磁场强度的比率(透磁率 PTF)超过 30%以上才可起辉[23],镍铂合金本身的材料特性对其在磁控溅射中的应用是非常不利的。

镍与铂同属过渡族金属,其中镍表现为铁磁性、铂表现为顺磁性。镍铂合金的磁性来源于未被电子填满的 Ni3d 与 Pt5d 间的相互作用,合金中镍的磁矩较弱即 1 个镍原子至少需邻近的 6 个镍原子来维持铁磁性,故可通过铂含量的添加降低镍铂合金的铁磁性,使其逐步向顺磁性转变[24];除添加铂含量减弱磁性外,将靶材减薄至 3 mm 左右可直接解决因靶材磁性分流磁场问题,因为材料厚度在 3 mm 以下时不足以影响大部分的磁力线;富镍的镍铂合金具有较高的磁各向异性,沿不同晶向的磁化率不同,例如其[111]轴为易磁化轴,[100]为难磁化轴,故通过调控其内部晶粒取向也可改善提高透磁率,如使组织呈现<111>择优取向垂直于靶面,晶向与易磁化轴方向一致以降低其他方向对磁场的分流作用从而获得高透磁性能[25]。

结合磁性能来看,(111)面取向的大量存在不利于溅射沉积,但另一方面镍铂合金为面心立方结构,(111)面为原子密排面。相较于其它取向晶面来看,(111)面做溅射面时会有更多原子参与溅射沉积,故提高(111)面的取向率可提升溅射沉积效率。综合来看,若同时保证溅射过程中的透磁性能、薄膜均匀性及成膜速度,各晶面的取向率存在一个平衡区间。实际应用中发现,镀膜均匀性在(111)面的取向率大于 30%且(200)面的取向率大于 20%时最佳[26]。目前国内外关于调整控制溅射面晶粒取向的相关文献报道较少,但调控晶粒取向的关键在于冷变形和不完全退火[25-27]。专利[26,28]中实现了晶面高定向取向的精确调控:通过真空热压方式控制铸锭仅沿厚度方向变形以确保消除所有缺陷后,将铸锭置于液氮环境中固定宽度方向进行低温压制,随后进行低温退火以获得期望组织。此过程利用了低温变形条件下位错的大量产生、聚集和后续低温退火对储存变形能的不完全释放,既能保证再结晶的发生从而细化晶粒,又能保证择优晶粒取向的保留。但是,靶材溅射沉积时随局部剖面的减少形成溅蚀沟后,若组织均匀性差极易使溅蚀沟附近磁力线密度增加进而加速溅蚀沟处的原子溅射沉积,最终会使溅蚀沟变得非常窄从而大大降低靶材利用率。

集成电路用 12 英寸晶圆所需高纯镍铂靶材的靶面直径通常在 Φ400 mm 以上。一方面,调控整体靶面织构取向或保留一定程度的变形组织以提升透磁性能同时保证大尺寸范围内的组织均匀性难度较大;另一方面,靶坯加工时对平面度和工装模具要求很高,且靶面内部易产生加工变形应力从而影响靶面整体的透磁均匀性。对此,如何调控大尺寸镍铂靶材组织使其保证微观组织均匀性的同时仍能高度适配于在低纳米技术节点的溅射场景是亟需解决的技术难题。

3　高纯镍铂靶材的表面质量

集成电路制造相较于信息存储用磁盘、半导体分立器件等对镍铂靶材的表面质量要求更高,而表面粗糙度是衡量靶材表面质量的重要直观参数,代表着微观纹路结构的起伏状态。靶材初始粗糙度过大,易在纹路中嵌入杂质使局部不导电或使局部存在尖点致电场线密度增大从而产生异常放电[23,29],严重影响溅射过程中的稳定性,并且溅射使用后靶材表面会变得更粗糙。相关研究[18,30]发现,粗糙度在 1.39~0.18 μm 范围的铜靶溅射刻蚀后的形貌直接受初始粗糙度大小影响,从溅射蚀坑和溅射产额对比来看初始粗糙度最小的靶材相应溅射稳定性和薄膜沉积速率最好。另外,初始粗糙度小时靶面微观起伏低,从表面溅射出的原子重新沉积到表面即发生再沉积的可能性变小。一般应用于 12 英寸晶

圆的高纯镍铂靶材表面粗糙度要求在 0.5 μm 以下[29],此时靶材的溅射性能更加稳定。随技术节点的不断缩小,溅射工艺对靶材表面质量要求会更为苛刻。

4 结论

镍铂硅化物作为优异的接触材料应用于集成电路时,因苛刻的溅射沉积环境和尺寸不断缩小的技术节点使相应镍铂硅化物的镍铂靶材的纯度、组织及透磁率、表面质量有相应严苛的制备要求和技术难点:

1)靶材纯度要求随线宽的减少逐步收紧,65 nm 线宽减少到 14 nm 线宽,纯度由 4N5(99.995%)逐步提升至 5N(99.999%)及以上,常使用真空感应熔炼法得到高纯度铸锭;

2)经过高温均匀性退火去除组织缺陷后再进行轧制、退火等工艺最终机加工获得的靶材晶粒组织更加均匀,溅射性能更加稳定;实现晶粒取向调控的关键是冷变形和不完全退火,可提升靶材透磁率从而延长靶材使用寿命。若同时保证组织均匀性和高透磁性能还需深入研究;

3)镍铂靶材的表面质量直接影响溅射过程的稳定性,初始粗糙度越小越利于稳定溅射和薄膜沉积。

参考文献:

[1]田民波. 薄膜材料与薄膜技术 [M]. 北京:清华大学出版社, 2006.

[2]尚再艳, 江 轩, 李勇军, 等. 集成电路制造用溅射靶材 [J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 475-477.

[3]Kittl J A, Opsomer K, Torregiani C, et al. Silicides and germanides for nano-CMOS applications [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 154: 144-154.

[4]Lavoie C, Detavernier C, Cabral Jr C, et al. Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(11-12): 2042-2054.

[5]Mangelinck D, Dai J Y, Pan J S, et al. Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100) Si and (111) Si by Pt addition [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(12): 1736-1738.

[6]黄 伟, 张利春, 高玉芝, 等. Ni(Pt)Si 硅化物温度稳定性的研究 [J]. 固体电子学研究与进展, 2005, 25(3): 422-426.

[7]Qiu Z, Zhang Z, Ostling M, et al. A comparative study of two different schemes to dopant segregation at NiSi/Si and PtSi/Si interfaces for Schottky barrier height lowering [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2007, 55(1): 396-403.

[8]Lai J, Chen Y W, Ho N T, et al. NiPt salicide process improvement for 28 nm CMOS with Pt (10%) additive [J]. Microelectronic engineering, 2012, 92: 137-139.

[9]何金江, 贺 昕, 熊晓东, 等. 集成电路用高纯金属材料及高性能溅射靶材制备研究进展 [J]. 新材料产业, 2015, 9: 47-52.

[10]Fenouillet-Beranger C, Previtali B, Batude P, et al. FD-SOI bottom MOSFETs stability versus top transistor thermal budget featuring 3D monolithic integration [J]. Solid-State Electronics, 2015, 113: 2-8.

[11]Rodriguez P, Deprat F, Séséé C, et al. Phase formation sequence and cobalt behavior in the $Ni_{0.9}Co_{0.1}$ system during the thin film solid-state formation [J]. Microelectronic Engineering, 2018, 200: 19-25.

[12]朱晓光, 顾新福, 杨永刚, 等. YS/T 937-2013 镍铂靶材 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

[13]张巧霞, 李勇军, 罗俊锋, 等. 一种高纯度低气体含量镍铂合金的制备方法: CN, 112853131A [P]. 2021-05-28.

[14]张俊敏, 闻 明, 谭志龙, 等. 一种制备超高纯镍铂合金靶材的方法: CN, 105986138A [P]. 2016-10-05.

[15]邵 玲, 王广欣, 赵学义. 镍铂合金靶材及其制备方法: CN, 104018120B [P]. 2016-05-25.

[16]林泓成, 黄军浩. 一种镍铂合金溅射靶材及其制备方法: CN, 112410608A [P]. 2021-02-26.

[17]王传军, 闻 明, 张俊敏, 等. NiPt60% 合金靶材磁控溅射前后形貌及结构观察 [J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 57-60.

[18]杨文灏, 鲍明东, 唐 宾, 等. 表面粗糙度对磁控溅射纯 Cu 靶材刻蚀区表面形貌及溅射性能的影响 [J]. 金属热处理, 2021, 46(8): 230-235.

[19]林冰涛, 王 娜, 杨明珲, 等. 钼靶材溅射沉积效果差异原因分析 [J]. 粉末冶金工业, 2022, 32(3): 127-130.

[20]谭志龙, 张俊敏, 闻 明, 等. 铸态 Ni-Pt 二元合金的显微组织及力学性能 [J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 45-49.

[21]王传军, 谭志龙, 张俊敏, 等. 一种镍铂合金溅射靶材及其制备方法: CN, 104018128B [P]. 2016-08-24.

[22]宋克睿, 肖 柱, 朱云天, 等. 高温均质化退火对

NiPtB 合金组织及溅射成膜性能的影响 [J]. 有色金属材料与工程, 2021, 42(3): 1-4.
[23] Sarkar J. Sputtering materials for VLSI and thin film devices [M]. USA: William Andrew, 2010.
[24] 王一晴, 郭俊梅, 管伟明, 等. 镍铂合金溅射靶材在半导体制造中的应用及发展趋势 [J]. 贵金属, 2016, 37(3): 87-91.
[25] 王一晴, 许彦亭, 闻　明, 等. 冷轧过程中 NiPt5 合金的结构演变及磁性能 [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 559-565.
[26] 王传军, 闻　明, 谭志龙, 等. 一种镍铂合金溅射靶材及其制备方法: CN, 111286703B [P]. 2021-12-10.
[27] Luo J F, Fang Y Y, Xu G J, et al. Development of Ferromagnetic Sputtering Targets with High Performance [C]. //Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2020: 820-825.
[28] 闻　明, 郭俊梅, 管伟明, 等. 一种晶粒高定向取向的镍铂合金溅射靶材及其制备方法: CN, 111304608B [P].2021-10-15.
[29] 许彦亭, 郭俊梅, 王传军, 等. 贵金属溅射靶材的研究进展 [J]. 机械工程材料, 2021, 45(8): 8-14.
[30] 杨文灏. 磁控溅射金属靶刻蚀区表面形貌及其溅射机理研究 [D]. 山西:太原理工大学, 2021.