

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.007

微细凹槽电沉积铜工艺及影响因素研究

琚文涛, 徐舒婷, 屠道航, 江莉*, 黄晓巍, 余云丹, 张中泉, 卫国英
(中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州, 310018)

摘要: 微细凹槽内无空洞和缝隙缺陷铜填充是集成电路芯片铜布线制造工艺技术需解决的关键问题。采用酸性镀铜工艺, 在镀铜硅片上开展了微细凹槽内电沉积铜填充研究; 采用正交试验法和单因素实验, 分析了电沉积过程中重要因素的影响排序和作用机理。研究表明, 各影响因素数值的增加均能提高凹槽的填充率, 电流密度和加速剂浓度的增加可以提高凹槽的填充速率, 而电镀时间和整平剂浓度的增加以及过大的加速剂浓度则会降低填充速率。

关键词: 凹槽填充; 电沉积; 正交试验; 填充率

中图分类号: TQ153.1+4 **文献标识码:** A

Study on Electrodeposition Process of Copper in Micro-grooves and Its Influencing Factors

JU Wentao, XU Shuting, TU Xiaohang, JIANG Li*, HUANG Xiaowei, YU Yundan,
ZHANG Zhongquan, WEI Guoying
(College of Materials and Chemistry, China University of Metrology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The best way to optimize copper wiring manufacturing technology of integrated circuit chips would be to remedy copper filling without cavity and gap defects in micro-grooves. The electrodeposition of copper in fine grooves on copper-plated silicon wafers is carried out with acid copper plating process. According to orthogonal experiment and single factor experiment, the influence order and mechanism of important factors in electrodeposition process were analyzed. The results show that the filling rate of the groove can be improved by increasing the value of each influencing factor. The filling speed of the groove can be improved by increasing the current density and the concentration of accelerator, while the filling rate can be reduced by increasing the plating time, the concentration of leveling agent and the excessive concentration of accelerator.

Keywords: groove filling; electrodeposition; orthogonal experiment; filling rate

随着时代的发展, 集成电路芯片制造工艺早已成为各国科研人员研究的重点。铜布线工序是将芯片上下金属层连接在一起的重要技术, 芯片上需要填充的凹槽及微孔的尺寸越来越小, 所填充的铜层

中容易出现空洞、缝隙之类的缺陷, 这些缺陷的存在会降低铜作为布线材料的性能^[1-3]。

影响凹槽填充的因素繁多, 主要分为内部因素和外部条件。其中内部因素有电解质的种类, 铜离

收稿日期: 2022-03-17

修回日期: 2022-03-22

作者简介: 琚文涛, 硕士研究生, email: jwt18768158448@163.com

*通信作者: 江莉, 副教授, 研究方向为材料电化学。email: jiangli@cjlu.edu.cn

基金项目: 浙江省公益基金项目(No.LGG22E010002)

子、Cl⁻浓度,添加剂的种类和浓度等;外部条件有环境温度,凹槽尺寸大小、电流密度及电镀时间等。近几年来,科研人员研究了不同添加剂在沟槽或深孔铜填充中的发挥的作用与自身影响机制之间的联系^[4]。增大加速剂的浓度会提高表面镀层的质量,但同时也会影响到其他添加剂分子的分布^[5];Xiao, Dow 以及 Wang 等^[6-8]人通过研究抑制剂在沉积过程中的作用机制,提出了加强对流速度、提高传质效率以及采用较大分子量的抑制剂等方法来提高填充能力;Tan, Zhu 等^[9-10]通过电化学分析以及模拟实验展示了电流密度对于添加剂的吸附行为的影响,说明选择合适电流密度对填充质量的重要性。电镀填充速率取决于电流密度的大小,电流密度越大,所需电镀时间越短^[11],为提高生产效率及减少其他因素的影响,应探究合适的电镀时间。

为探究影响凹槽电沉积铜工艺的主要因素,优化微细凹槽完全填充工艺,采用纯铜板为基底,模拟芯片制造工艺中已经制作完阻挡层和铜种子层后的表面(见图1),采用酸性镀铜工艺,研究了凹槽电沉积铜的最佳工艺参数和影响因素作用机理。

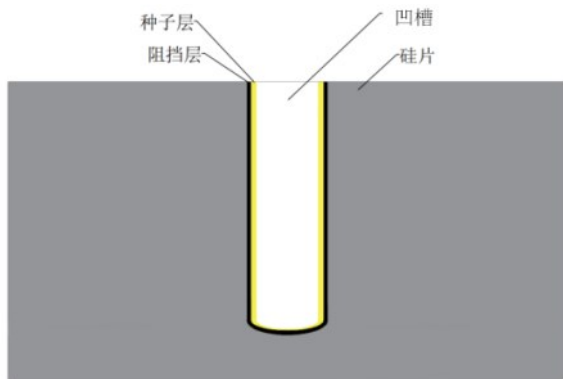


图1 硅片上已经具有种子层和阻挡层的凹槽截面示意图
Fig.1 Groove section diagram of silicon wafer with seed layer and barrier layer

1 实验

1.1 实验方法

1.1.1 凹槽制备

实验选取 20 mm×50 mm×0.80 mm 的纯铜板为工作电极,依次经 500#、800#、1000#、1200#砂纸打磨,露出工作面积为 20 mm×20 mm,其它地方采用环氧树脂密封;使用划痕仪(WS-2005)在工作区域

上通过恒载荷 30 N 的加载方式制得尺寸为 3 mm×0.25 mm×0.15 mm 凹槽。

1.1.2 电沉积铜填充实验

采用硫酸铜镀液体系,主盐为硫酸铜 220 g/L,硫酸 40 g/L,选用添加剂为 NaCl 100 mg/L,3-巯基-1-丙烷磺酸钠(加速剂)100 mg/L,聚乙二醇(抑制剂)100 mg/L,健那绿 B(整平剂)1 g/L。

前处理工艺:酸洗(1 mol/L 的稀硫酸溶液浸泡 5 min)、去离子水清洗、碱洗(1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 5 min)、去离子水清洗。

将制备的凹槽样品放入电镀液内,采用电化学工作站(Advanced Measurement PARSTAT2273),辅助电极为磷铜阳极,于室温下开展实验。电镀时间为 1~3 h,电流密度 0.5~2.5 A/dm²,Cl⁻ 60 mg/L,加速剂 1.0~3.5 mg/L,抑制剂 100 mg/L,整平剂 10~40 mg/L。

1.1.3 正交试验

以电流密度、电镀时间、加速剂的浓度、整平剂的浓度这四个影响因素为主要探究因素,做四因素三水平正交试验(见表1),制得正交表 L₉(3⁴)^[12]。以凹槽的铜填充率和填充速率(即铜沉积速率)作为考查依据。

表1 影响因素与水平表

Table 1 Table of influencing factors and levels

水平	影响因素			
	A	B	C	D
	加速剂/ (mg·L ⁻¹)	整平剂/ (mg·L ⁻¹)	电流密度/ (A·dm ⁻²)	电镀时间/ h
1	1	16	0.5	1
2	2	24	1.0	2
3	3	32	1.5	3

1.2 形貌表征及填充效果评估

1.2.1 形貌及结构分析

采用扫描电镜(FEI Quanta 650)观察镀后凹槽的截面形貌以及表面形貌,采用X射线衍射(Ultima IV)分析了电沉积铜及基地铜的成分差异。

1.2.2 填充率及填充速率计算

采用台阶仪(P-6 Step Profiler)测量出铜片上凹槽的深度(h_1)、镀后深度(h_2),记下电镀时间(t),计算出凹槽的填充率 a 及填充速率 v 。公式为:

$$a = 1 - h_2 / h_1 \quad (1)$$

$$v = (h_1 - h_2) / t \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

通过正交试验表(表2)中极差分析可得出,电沉积过程中,对微细凹槽填充率的影响因素排序为: $R^C > R^A > R^B > R^D$,即电流密度>加速剂浓度>整平剂浓度>电镀时间;而对于微细凹槽填充速率的影响因素排序为 $R^C > R^B > R^A > R^D$,即电流密度>整平剂浓度>加速剂浓度>电镀时间。

表2 正交试验方案及结果分析

Table 2 Orthogonal test programme and results analysis

试验号	因素				填充率/%	沉积速率/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	75.26	7.25
2	1	2	2	2	93.33	19.50
3	1	3	3	3	92.00	21.67
4	2	1	2	3	91.14	11.67
5	2	2	3	1	100.00	24.00
6	2	3	1	2	85.80	7.50
7	3	1	3	2	100.00	21.00
8	3	2	1	3	87.28	7.16
9	3	3	2	1	95.10	12.00
K1	260.59	266.40	248.34	270.36	—	—
K2	276.94	280.61	279.57	279.13	—	—
K3	282.38	272.90	292.00	270.42	—	—
k1	86.86	88.80	82.78	90.12	—	—
k2	92.31	93.54	93.19	93.04	—	—
k3	94.13	90.97	97.33	90.14	—	—
R	7.26	4.74	14.55	2.92	—	—
K1'	48.42	39.92	21.91	43.25	—	—
K2'	43.17	50.66	43.17	48.00	—	—
K3'	40.16	41.17	66.67	40.50	—	—
k1'	16.14	13.31	7.30	14.42	—	—
k2'	14.39	16.89	14.39	16.00	—	—
k3'	13.39	13.72	22.22	13.50	—	—
R'	2.70	3.20	14.90	2.50	—	—

微细凹槽电沉积铜填充的最优工艺为:室温条件下抑制剂 100 mg/L,加速剂 3 mg/L,整平剂 24 mg/L,电流密度 1.5 A/dm²,电镀时间 2 h时,凹槽的填充率最大可达到 100%且无缺陷,填充速率最快可达到 24 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

2.2 形貌及结构分析

图2和图3分别为微细凹槽区电沉积铜截面和表面形貌。图2为填充率较高且具有明显区分的正交试验3、5、8的实验样品的截面SEM图像,因为基底和电沉积的物质都是铜,从截面上看不出分界,因此根据镀前和镀后的形貌对比,通过做辅助线,方便看出微细凹槽的截面填充效果。凹槽在该工艺下可以被完全填充,且没有出现明显缝隙、空洞等缺陷。从图3可知,试验8样品的凹槽表面比较平整,但相比试验3样品和试验5样品,填充能力明显较弱;试验3样品的表面形貌十分粗糙,这是因为加速剂比例较小(见表2),溶液中加速剂分子不能充分附着在凹槽表面所造成的;试验5样品的填充效果是最好的,且表面在微观观察下也是十分光滑平整的,该电镀工艺最接近正交试验所得到的最优组合。

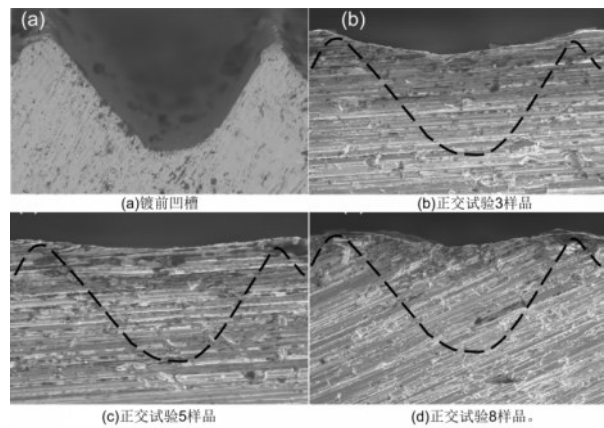


图2 镀前凹槽与正交试验样品3、5、8的截面SEM图像
Fig. 2 SEM images of grooves before plating and orthogonal test samples 3, 5, and 8

为了探究基底铜和电沉积铜的差别,在截面选取不同的位置进行了物质结构和组成分析(见图4)。通过XRD分析可知,镀层铜的与基底铜的衍射峰都在相同的位置,均与Cu的PDF卡片#04-0836一致;然而这两种铜的同一晶面的强度和峰面积不一致;铜的不同晶面的电化活性不同,(110)晶面的电化活性最高,(111)晶面的电化活性较低,不同晶面上原子排布情况不同,排布越不紧密的越能与更多的相邻原子结合形成金属键,形成的金属键越多,体系的能量就越低,电沉积的速率也就越快^[13]。因为生长速率较快的晶面会被不断地覆盖并发生改变,而生长速度慢的晶面则会“保形”生长^[14],

因此通过电沉积生长得到的镀层铜中的(111)晶面的表征强度比冶炼加工得到的基底铜要更高。

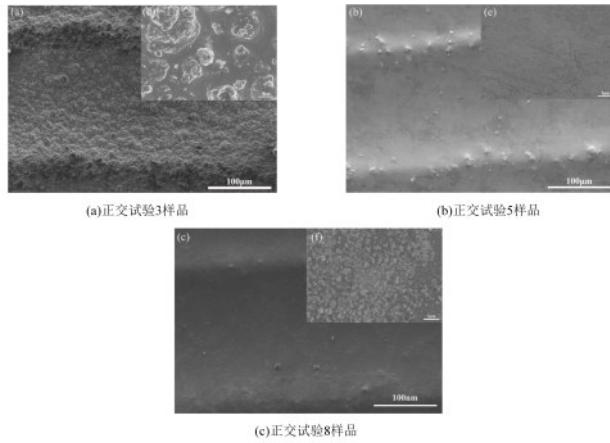


图3 正交试验样品3、5、8凹槽表面形貌的SEM图像
Fig. 3 SEM images of groove surface morphology of orthogonal test samples 3, 5, and 8

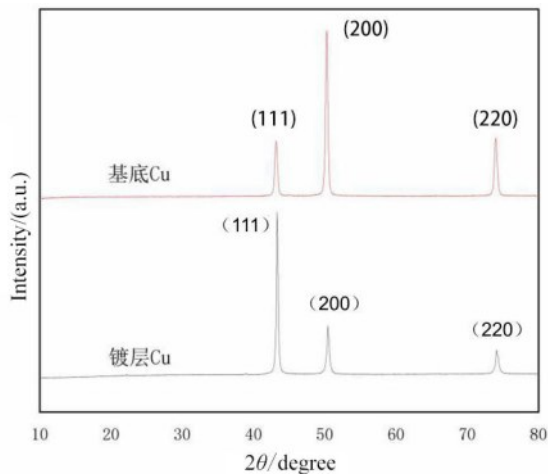


图4 基底铜层与表面铜层的XRD测试结果

Fig. 4 XRD test results of substrate copper layer and surface copper layer

2.3 单因素影响及作用机理

2.3.1 电镀时间

图5为电镀时间对填充率和填充速率的影响。可以看出,凹槽的填充需要足够的时间,当电镀时间达到2 h后,凹槽已经接近完全填充了,而根据下图笔者发现,随着时间的延长,铜的沉积速率变得越来越慢,这是因为随着电镀时间的延长,溶液中铜离子的浓度有所下降,同时镀液中的添加剂在电镀过程中是处于一个不断被消耗的状态^[15]。

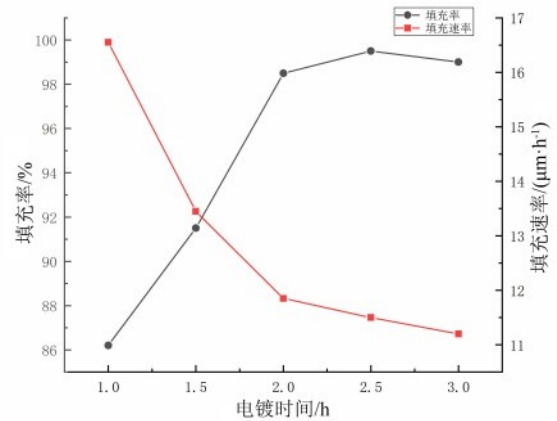


图5 电镀时间对填充率和填充速率的影响

Fig. 5 Effect of electroplating time on filling rate and filling speed

2.3.2 电流密度

图6为电流密度对填充率和填充速率的影响。可以看出实验中铜层的沉积速率与电流密度正相关,电流密度越大,沉积的速率也越快,而当电流密度达到 $1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 的时候,凹槽的填充率已经接近最大值,之后加大电流密度也不能提高凹槽的填充率。电流密度较低时,表面不能吸附足够多的整平剂,导致铜离子主要在外表面和凹槽侧壁沉积,底部生长较慢,导致填充效果不理想;随着电流密度的增加,整体电势满足生长分布需要,添加剂有了比较理想的吸附,从而形成底部生长;但当电流密度过大时,可能会打破原来的生长模式,比如出现两壁沉铜的效率过快的现象^[16],从而导致凹槽底部出现空隙或空洞。

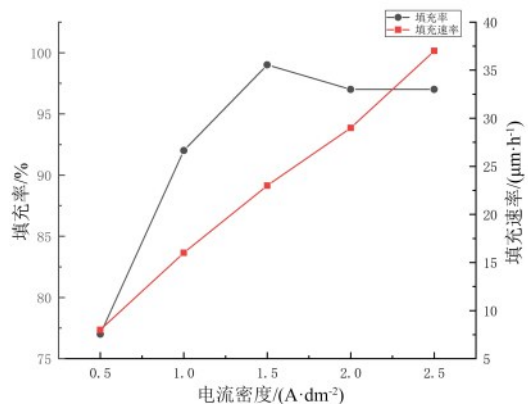


图6 电流密度对填充率和填充速率的影响

Fig. 6 Effects of current density on filling rate and filling speed

3 结论

采用酸性镀铜工艺,开展了微细凹槽内电沉积铜填充研究。结论如下:

(1)最优参数:室温条件下,抑制剂为100 mg/L时,加速剂为3 mg/L,整平剂24 mg/L,电流密度为1.5 A/dm²,电镀时间2 h。通过正交试验得出了各因素影响凹槽填充率的主次顺序:电流密度>加速剂浓度>整平剂浓度>电镀时间;同时也得到了各因素对铜填充速率的影响能力的主次顺序:电流密度>整平剂浓度>加速剂浓度>电镀时间,

(2)通过单因素实验得出:在一定范围内,随着电流密度和加速剂浓度的增加,凹槽的填充率和填充速率均增大;而随着电镀时间和整平剂浓度的增加,凹槽的填充率增加,填充速率降低。过大的加速剂浓度对凹槽的填充速率会起到抑制作用。

参考文献

- [1] 苏亚东. 电沉积对铜晶粒生长的调控及其在电子互连中的应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [2] 桂鹏. 大马士革铜互连工艺中氮化硅薄膜层球状缺陷形成机制的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [3] 李高升, 陈苑明, 何为, 等. 印制电路厚铜线路蚀刻效果的研究[J]. 印制电路信息, 2018, 26(7): 17-21.
- [4] 李杰, 王雷, 姜理利, 等. 多种添加剂及电流密度对高径深 TSV 电镀影响研究[J]. 固体电子学研究与进展, 2021, 41(3): 166-170.
- [5] 曾曙, 张伯兴. 电镀填孔工艺影响因素之探讨[J]. 印制电路信息, 2005(9): 33-36.
- [6] Xiao N, Li D Y, Cui G F, et al. An effective triblock copolymer as a suppressor for microvia filling via copper electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 226-232.
- [7] Dow W P, Yen M Y, Liao S Z, et al. Filling mechanism in microvia metallization by copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(28): 8228-8237.
- [8] Wang F L, Zhou K, Zhang Q L, et al. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through-silicon via filling by copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019(215): 111003.
- [9] Min T, John N. Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing Cl⁻, PEG, and SPS[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(6): C420-C425.
- [10] Zhu Y H, Ma S L, Sun X, et al. Numerical modeling and experimental verification of through silicon via (TSV) filling in presence of additives[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014(117): 8-12.
- [11] 刘佳, 陈际达, 陈世金, 等. 印制电路板电镀填盲孔的影响因素[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(15): 839-845.
- [12] 汤玉超, 王棒棒, 俞东瑞, 等. 碳/二氧化硅颗粒制备及其镀铜工艺研究[J]. 安徽化工, 2017, 43(3): 26-29+35.
- [13] Damjanovic A, Setty T H V, Bockris J O. Effect of crystal plane on the mechanism and the kinetics of copper electrocrystallization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1966, 113(5): 429-437.
- [14] 周绍民. 金属电沉积: 原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 107-308.
- [15] 周慧敏, 周国云, 何为, 等. 加速剂局部预吸附提升电镀铜填充深盲孔技术研究[J]. 印制电路信息, 2021, 29(S1): 240-246.
- [16] 王义. 电镀铜填盲孔添加剂性能及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [17] 黄崑, 曾振欧, 谢金平, 等. HEDP 溶液体系镀铜添加剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 95-99.
- [18] 逢凯宁. 超填孔镀铜加速剂分子的构效关系及填盲孔效果的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [19] 姚龙杰, 路旭斌, 任少军, 等. 高酸低铜酸性镀铜溶液中添加剂对微盲孔填充效果的影响[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(8): 15-20.
- [20] 金磊, 杨家强, 杨防祖, 等. 芯片铜互连研究及进展[J]. 电化学, 2020, 26(4): 521-530.