

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.010

碳化硅表面镀镍速率研究

李培仪¹, 王瑞², 雷程^{1*}, 梁庭¹, 白贵文¹, 党伟刚¹, 罗后明¹

(1. 中北大学 省部共建动态测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051;

2. 陕西华燕航空仪表有限公司, 陕西 汉中 723102)

摘要: 针对碳化硅基底深刻蚀过程中镍掩模的厚度会影响刻蚀效果, 为解决电镀镍时电镀速率不同从而导致厚度无法保证的问题。采用 COMSOL Multiphysics 软件对阴极镀层厚度进行模拟的方法, 研究了不同电导率对电镀速率的影响。通过对比相同条件下实际电镀速率来验证仿真的可靠性。结果表明: 在 50 °C 下, 当电导率为 15 S/m 时, 阴极镀层速率为 408.3 nm/min; 在相同条件下进行实验, 测得实际电镀速率为 425.5 nm/min, 验证了仿真模型的可靠性, 为电镀镍工艺优化以及 SiC 硬掩模刻蚀提供了仿真依据。

关键词: 碳化硅; 电镀镍; 仿真模拟

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Research on nickel plating rate on silicon carbide surface

Li Peiyi¹, Wang Rui², Lei Cheng^{1*}, Liang Ting¹, Bai Guiwen¹, Dang Weigang¹,
Luo Houming¹(1. State Key Laboratory of Dynamic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan
030051, China; 2. Shaanxi Huayan Aero-Instrument Co., Ltd., Hanzhong 723102, China)

Abstract: In view of the thickness of the nickel mask during the deep erosion of the silicon carbide substrate will affect the etching effect, so as to solve the problem that the thickness is different during nickel plating. The cathode plating thickness was simulated by COMSOL Multiphysics software to investigate the effect of different conductivity on the plating rate. The reliability of the simulation was verified by comparing the actual plating rates under the same conditions. The results show that at 50 °C, when the conductivity is 15 S/m, the cathode plating rate is 408.3 nm/min. Under the same conditions, the actual plating rate is 425.5 nm/min, which verifies the reliability and provides the simulation basis for nickel plating process optimization and SiC hard mask etching.

Keywords: silicon carbide; nickel plating; simulation

传统硅压阻式压力传感器在超过 125 °C 温度时, 由于压敏电阻与基底之间 pn 结电隔离失效, 漏电流急剧增大, 导致传感器无法正常工作^[1]。碳化

硅作为第三代宽禁带半导体材料, 不仅具有优良的热学和力学性能, 而且具有禁带宽、压阻性能良好等优秀电学性能^[2-3], 从理论上可用于制备高温环境下

收稿日期: 2023-03-30

修回日期: 2023-05-31

作者简介: 李培仪(1999—), 男, 硕士研究生, email: l19834280025@163.com

*通信作者: 雷程(1987—), 男, 博士, 高级实验师, email: leicheng@nuc.edu.cn

基金项目: 山西省科技重大专项计划“揭榜挂帅”项目(202201030201004); 山西省重点研发计划项目(202102030201001 & 202102030201009)

压力传感器,因此国内外学者将其广泛应用于高温压力传感器的研究开发中^[4-9]。以SiC晶圆作为衬底制作压阻式压力传感器,刻蚀过程中会存在SiC材料硬度大难以刻蚀,光刻胶掩模选择比低等问题,因此选择合适的金属掩模成为SiC刻蚀工艺的关键^[4]。相比于镍掩模,采用金属铝作为掩模刻蚀时会产生微掩模效应^[1],降低刻蚀速率的同时,影响刻蚀形貌,因此通常选用镍作为SiC刻蚀的掩模材料。因SiC晶圆本身不具备导电特性,在电镀之前需要在晶圆表面生长种子层作为后续工艺的基础^[10]。在微机电系统(micro-electro-mechanical-system, MEMS)工艺中^[11],首先进行光刻,其次通过磁控溅射生长种子层,然后使用剥离液在超声条件下剥离掉光刻胶上的金属,只留下需要电镀部分的种子层,最后进行电镀。在后续刻蚀过程中,掩模厚度对刻蚀工艺起到了至关重要的作用,因此需要得到稳定的电镀速率,从而通过控制电镀时间来获得所需镀层厚度。

通过多次实验得到稳定的镀层速率所需时间与成本过高,并且效率低下,故本文参考并设计了电镀模型^[12],利用COMSOL Multiphysics软件对溅射剥离再镀镍的电化学沉积过程进行了仿真模拟,研究了电镀过程中阴极镀层厚度以及金属掩模沉积的速率问题。将电导率为15 S/m的镀液,在50℃时金属掩模速率的仿真计算结果与实际阴极掩模速率进行了对比。

1 电化学仿真

COMSOL Multiphysics软件具有多个物理场耦合功能,其中包括基于电极形状变化的物理场接口电化学模块^[13],通过变形电极表面实现电流分布与变形几何耦合。

1.1 仿真理论

由于电镀液本身呈酸性,电极表面除了金属阳离子会发生还原反应之外,在阴极还会有小部分H⁺同时发生还原反应,由于参与析氢反应的质子数量远小于金属阳离子^[14],故忽略不计;同时软件当中假定电解液中均电离为离子,且阴极金属沉积效率与阳极金属溶解效率均为100%,即忽略其他可能会发生的副反应;在电镀过程中加入鼓泡装置,模拟在整个电镀环境中溶液内部浓度无差异,即不考虑电解的流动过程^[15-16]。模型当中参与反应的相关离子即

Ni²⁺和SO₄²⁻均满足质量守恒与电中性条件定义^[17-18]。

仿真模拟采用COMSOL Multiphysics电镀模块当中的“二次电流分布”接口,该接口下电解液中的传质和电流守恒,同时满足在电极上发生极化反应,满足仿真需要。电解液中每一种离子的通量可以通过Nernst-Planck方程计算得出:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_m F c_i \nabla \varphi_i \quad (1)$$

式中: J_i 为各种离子的通量; D_i 为扩散系数; ∇ 为哈密顿算子; c_i 为离子 i 的浓度; z_i 为离子 i 所带的电荷数; u_m 为离子 m 的迁移率; F 为法拉第常数; φ_i 为电解质电位。

质量守恒方程为式(2):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla J_i = 0 \quad (2)$$

式中: t 表示离子扩散的时间。

电中性条件通过式(3)表示:

$$\sum_{i=0}^n z_i c_i = 0 \quad (3)$$

电镀过程可以简化为式(4)机理:



1.2 模型建立

用COMSOL Multiphysics软件模拟镀层厚度以及阴极镀层速率的影响^[19-20],编程流程如图1所示。

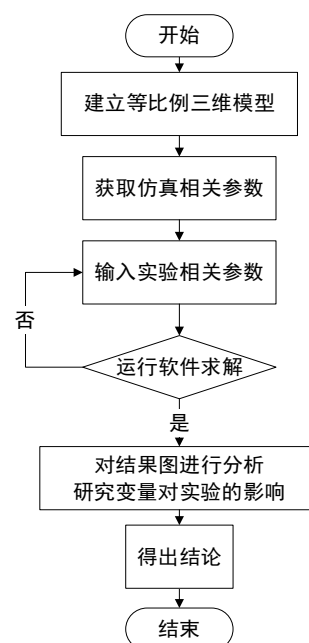


图1 仿真过程流程图

Fig.1 Flow chart of the simulation process

软件的编程流程主要包括:(1)在软件中建立等比例的几何模型;(2)设置参数及边界条件;(3)进行网格划分;(4)运行求解。需要注意的是,在运行求解的过程当中存在由于网格变形导致网格质量变差,从而影响求解结果的问题,设置求解器配置时需采用自动剖分网格。

图 2 是利用 COMSOL Multiphysics 软件构建的等比例三维仿真物理模型,按实际电镀装置等比例建模。镀槽为玻璃长方体:长 20 cm,宽 15 cm,高 15 cm。图中 X、Y、Z 分别为镀槽的长度、宽度和高度。阳极为纯度 99.99% 的镍板,阴极为溅射 Cr/Au 种子层剥离后的 SiC 晶圆,直径 4 in,两极板之间距离为 20 cm,其余部分为电解质溶液。电镀模拟仿真整个模块的边界条件是在整个模型中添加 2 次电流分布模块,阳极表面的载荷约束设置为平均电流密度,具体的边界条件如下:将整个仿真的物理场设置为 2 次电流分布模块,在属性设置中添加两个变量:加 c_{Ni} (镍离子浓度)、 c_{SO_4} (硫酸根离子浓度),以及设置二者的初始值以及两种离子在模型中的扩散系数、迁移率、电导率、参与电荷数、电化学当量等相关参数。将边界条件中的阳极表面属性中平均电流密度设置为 $i_{\text{avg}}=2 \text{ A/dm}^2$;阳极的电极反应动力学设置为线性 Butler-Volmer 方程,并将物质 Ni 加入到溶解-沉积物质中,设置其密度为 8900 kg/m^3 ,摩尔质量为 0.059 kg/mol ;电镀时间设置为 60 min。添加以上条件可以模拟得出仿真镀层厚度。

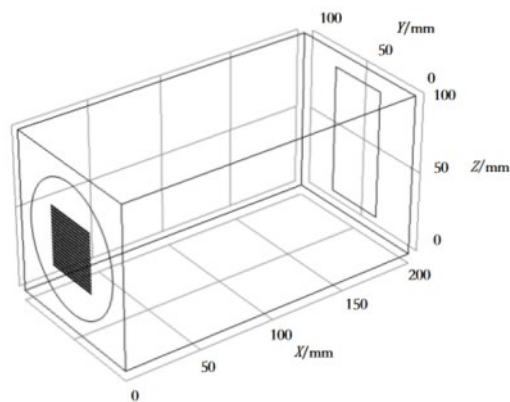


图 2 电镀三维模型

Fig.2 3D model of electroplating

1.3 仿真实验结果与讨论

图 3 是通过在晶圆表面沿水平直径方向添加一条三维辅助截线,通过绘制该方向上电解质电位图像得到。当电导率为 15 S/m 时,通过图 3(a)可以看出,晶圆边缘电位明显高于中心器件区,60 min 时边缘电解质电位最大值约为 62 mV ,中心器件区电解质电位最小值约为 26 mV ,相差 2.38 倍。电解质电位最初在水平方向呈指数衰减至 62 mV ,由于在中心器件区靠近器件部分存在的局部电流集中现象导致电解质电位小幅度增加,在晶圆中心呈现波动形电解质电位分布,远离中心器件区后电解质电位重新以指数增长至 62 mV 。图 3(b)表示电导率为 10 S/m 时电解质电位分布情况,图 3(c)为 5 S/m 。

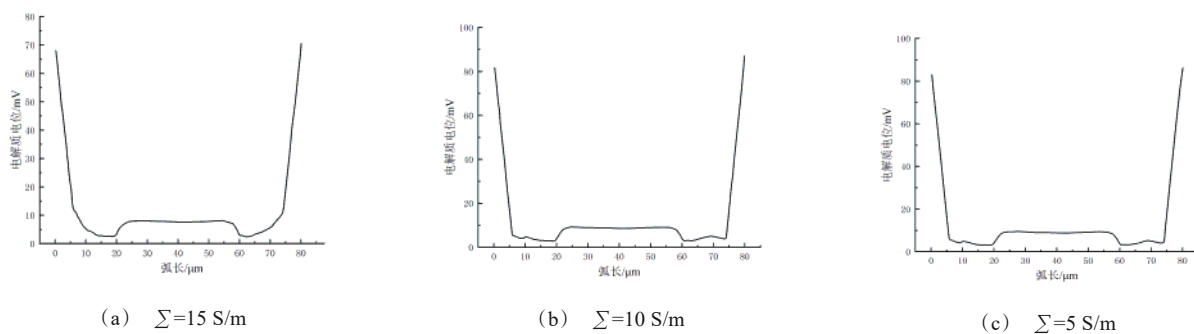


图 3 电解质电位分布

Fig.3 The potential distribution of electrolyte

图 4 是不同电导率下电解质点位的对比。通过图 4 对比 3 种电导率下电解质电位电解质电位分布可以得出,随着溶液电导率的提高,晶圆表面电解质

电位最大值在逐渐下降,最小值虽变化不大,但也有缓慢增长的趋势,可以得出在电导率增加的情况下,电解质电位分布也更加均匀。

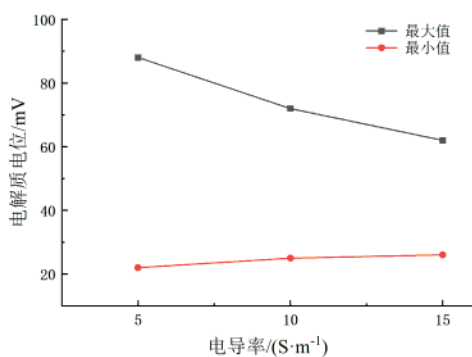


图4 电解质电位对比

Fig.4 Comparison of electrolyte potential

图5(a)电导率为15 S/m时阴极表面Ni镀层的沉积结果图,Ni镀层的最大沉积厚度出现在晶圆边界,约为46.7 μm ;Ni镀层的最小沉积厚度出现在中心器件区,约为25.3 μm ,最大厚度与最小厚度比为1.85。图5(b)表示电导率为10 S/m时阴极镀Ni层厚度,最大镀层厚度为54.7 μm ,最小镀层厚度为24.8 μm ,最大厚度与最小厚度比为2.21。图5(c)表示电导率为5 S/m时阴极镀Ni层厚度,最大镀层厚度约为68.1 μm ,最小镀层厚度约为24.5 μm ,最大厚度与最小厚度比为2.78。

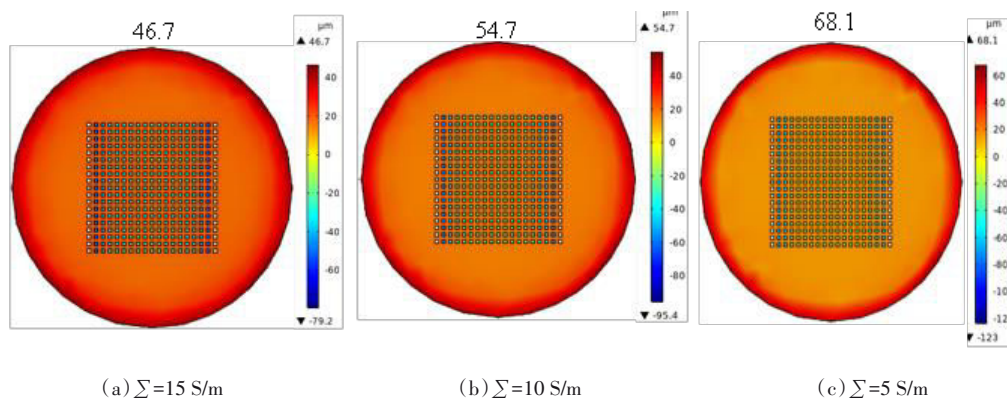


图5 阴极表面沉积厚度

Fig.5 Cathodic surface deposition thickness

图6是阴极表面沉积厚度对比。通过图6可以看出,沿水平直径方向镀层厚度变化与镀层表面电解质电位变化一致,晶圆边界镀层厚度相较于中心器件区差距较大。

镀层的均匀性通常用式(5)计算:

$$\delta = \frac{a-b}{a+b} \times 100\% \quad (5)$$

式中: δ 代表镀层均匀性; a 代表最大沉积厚度; b 代表最小沉积厚度。电导率分别为15 S/m、10 S/m、5 S/m时,镀层均匀性分别为29.7%、37.6%、47.2%。通过对比3种电导率下镀层厚度最大值与最小值之间的比值可知,随着电导率的升高,晶圆表面镀层变得更加平滑,镀层也更加均匀,同时中心器件区镀层厚度也有较小程度增加。

2 现实实验与结果分析

2.1 镀液配制

镀液中各成分如表1所示^[15]。

表1 镀液成分

Tab.1 Composition of the plating solution

成分	NiSO ₄	NiCl ₂	硼酸	糖精纳	2-乙基基硫酸钠
浓度/(g·L ⁻¹)	250	40	35	0.8	1.12

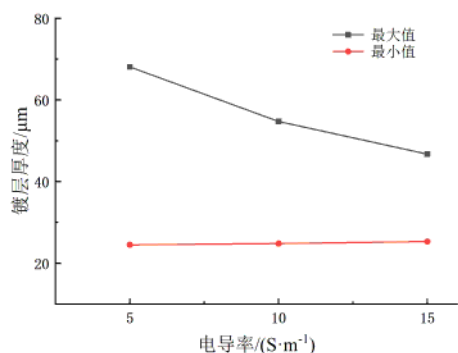


图6 阴极表面沉积厚度对比

Fig.6 Comparison of deposition thickness on the cathode surface

电镀槽容量为 4 L, 配制镀液流程为: (1) 在电镀槽内加入适量去离子水, 温度为 65~70 °C, 各组分溶质在较高温度下更易于溶解, 提升工作效率, 同时将电镀槽置于加热台之上, 保证去离子水温度始终保持在实验范围; (2) 将 1 kg NiSO_4 与 160 g NiCl_2 加入电镀槽并使用玻璃棒不断搅拌, 直至各组分溶质完全溶解; (3) 在 90 °C 热水中加入 140 g 硼酸待其完全溶解后倒入电镀槽, 硼酸在低温下溶解度低, 故需要在高温溶剂中将其完全溶解; (4) 向镀液中加入 4 mL (4.48 g) 2-乙基己基硫酸钠作为辅助光亮剂用来降低镀层的内应力; (5) 向镀液中加入 3.2 g 初级光亮剂糖精钠减小镀镍层晶粒尺寸, 增强镀层的延展性能。配置好的电镀液温度约为 50 °C, 测得溶液电导率约为 15 S/m。

2.2 待镀样品制备

待镀样品的制备工艺流程如图 7 所示。

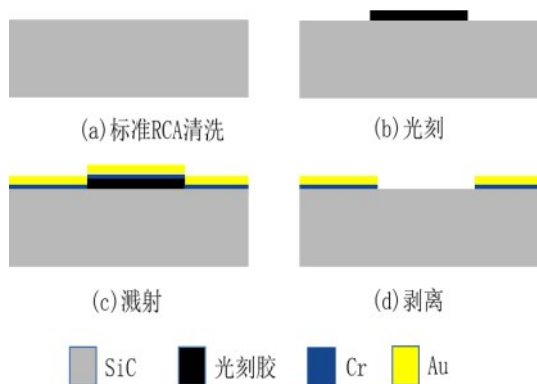


图 7 待镀样品工艺流程图

Fig.7 Process flow chart of the sample to be plated

首先将 SiC 晶圆采用标准 RCA (工业标准湿法清洗工艺) 进行处理。吹干后在 SiC 晶圆的背腔面旋涂 AZ7133 负性光刻胶进行光刻, 显影后去掉暗版上深色区域部分的光刻胶。在 EXPLORED 磁控溅射镀膜设备内先溅射 20 nm Cr 作为黏附层, 之后溅射 100 nm Au 作为种子层, 使用无水乙醇与丙酮分别超声 5 min 进行剥离, 只留下溅射在背腔面的金属, 将需要电镀的图形保留。待镀样品实物图如图 8 所示。

2.3 电镀实验

图 9(a) 为本实验采用电镀台 (北京市京徽龙江科技有限公司生产的型号为 XYQX-07), 实际电镀装置如图 9(b) 所示。

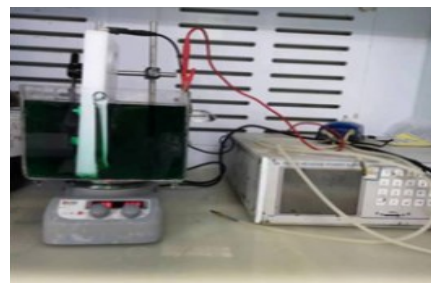


图 8 待镀样品实物图

Fig.8 Physical drawing of the sample to be plated



(a) 电镀台



(b) 电镀装置

图 9 电镀操作平台

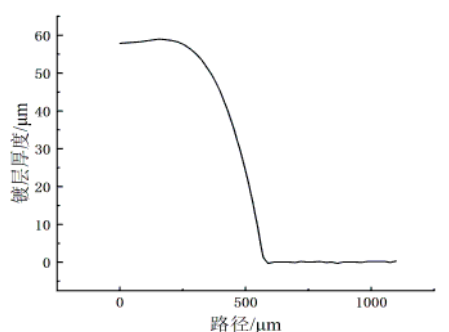
Fig.9 Electroplating operation platform

先打开电镀台通风门, 将电镀槽、磁力搅拌棒、加热台、导线、气泵以及电源放置于通风柜内, 连接导线并接通电源, 设定电镀所需电流电压, 固定阳极靶材以及阴极待镀样品, 阳极采用纯度为 99% 的镍板, 放入镀液前使用稀盐酸浸泡, 处理表面氧化层。将待镀 4 in SiC 晶圆置于电镀夹具中作为阴极连入, 将直流电源中电流密度设置为 20 mA/cm², 即 2 A/dm²。打开电源开关, 打开气泵, 计时 60 min。整个电镀流程均在超净间的电镀台内进行, 避免外部环境对电镀过程产生影响。

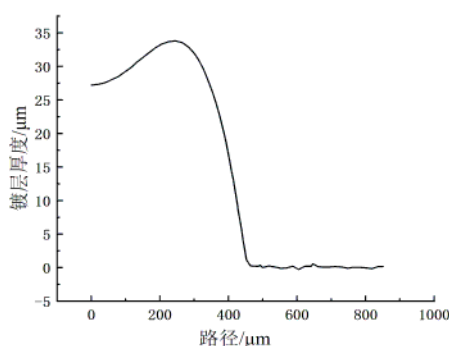
2.4 镀层厚度结果与镀层速率分析

2.4.1 台阶仪测试结果

KLA Tencor P-7 台阶仪使用时需注意探针应由高到低划过待测样品表面,避免对探针造成损坏。以溅射剥离后裸露出的SiC表面作为基准平面,镀层厚度表征为镀层表面至基准平面的相对高度,镀层厚度曲线如图10所示。



(a) 边缘位置镀层厚度



(b) 中心位置镀层厚度

图10 晶圆不同区域镀层厚度

Fig.10 Plating thickness of different areas of the wafer

晶圆边缘镀层厚度为58.68 μm ,与仿真结果相差25.6%,晶圆中心器件区镀层厚度为28.74 μm ,与仿真结果偏差为11.9%。台阶仪测试镀层曲线轨迹与仿真结果相同,镀层厚度由边缘向中心逐步降低,靠近器件区会有较小程度凸起,由于器件区存在高度差,侧壁位置会有局部电流聚集,导致局部突起,该现象与电解质电位仿真结果相对应。

2.4.2 激光共聚焦显微镜测试

LEXTOLS4100激光共聚焦显微镜分辨率可达

到10 nm,通过非接触的方式对被测样品表面进行三维形貌观察和测量,可以实现对被测样品的高度,线粗糙度等参数的测量。使用共聚焦显微镜观察中心器件区不同区域并测量中心器件区不同区域5个点镀层厚度,被测区域内镀层整体厚度为26.84~27.35 μm ,偏差为3.03%。中心器件区不同区域5个点镀层厚度如表2所示。

表2 晶圆中心器件区镀层厚度

Tab.2 The coating thickness in the central device area of the wafer edge

位置点编号	1	2	3	4	5
镀层厚度/ μm	26.84	26.96	27.29	27.31	27.35

使用共聚焦显微镜观察晶圆边缘区域并测量晶圆边缘不同区域5个点镀层厚度,被测区域内镀层厚度为55.48~56.21 μm ,偏差为1.32%。晶圆边缘不同区域5个点镀层厚度如表3所示。

表3 晶圆边缘镀层厚度

Tab.3 The plating thickness of the wafer edge

位置点编号	1	2	3	4	5
镀层厚度/ μm	55.48	56.15	55.95	56.21	55.95

3 仿真结果与实验结果对比

晶圆镀层厚度最大值与最小值之间的比值,采用中心器件区5个点镀层厚度平均值与晶圆边缘5个点镀层厚度平均值之间的比值,晶圆中心器件区镀层厚度取平均值为27.15 μm ,晶圆边缘区域镀层厚度取平均值为55.95 μm ,计算得到二者比值为2.06,与仿真结果相差10.2%。当电导率为15 S/m时,中心器件区实际电镀速率可达到452.5 nm/min,与仿真结果相差9.77%,说明仿真结果对实际情况可以起到参考作用。

4 结语

本文基于电化学仿真实理论,构建了SiC晶圆电镀镍模型,模拟溅射剥离工艺下电镀镍掩模过程,并通过实验验证电镀仿真模型的准确性。当镀液成分确定,电导率为15 S/m且温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 时,仿真模拟得到的电镀速率为408.3 nm/min,相同条件下实际测得电镀速率为452.5 nm/min。对比仿真结果与实际结果,二者相差9.77%,仿真结果对实际情况可以起到参考作用。当需要确定厚度镍掩模时,可通过

控制时间来得到理想的掩模厚度,为 SiC 压阻式压力传感器芯片加工提供了仿真实验数据的参考。

参考文献

- [1] 吴清仁,文璧璇. SiC 材料导热系数和热膨胀系数与温度关系[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996(3): 11-15.
- [2] Michael S, Sergey R, 杨银堂, 等. 碳化硅半导体材料与器件: SiC materials and devices, volume I&II[M]. 电子工业出版社, 2012.
- [3] 朱作云,李跃进,杨银堂,等. SiC 薄膜高温压力传感器[J]. 传感器技术, 2001(2): 1-3.
- [4] Wejrzanowski T, Tymicki E, Plocinski T, et al. Design of SiC-doped piezoresistive pressure sensor for high-temperature applications[J]. Sensors, 2021, 21(18): 6066-6082.
- [5] Okojie R S, Lukco D, Chen Y, et al. Reliability assessment of Ti/TaSi₂/Pt ohmic contacts on SiC after 1000 h at 600 °C[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(10): 6553-6559.
- [6] Okojie R S, Nguyen V, Savrun E, et al. Improved reliability of SiC pressure sensors for long term high temperature applications[C]//International Solid-State Sensors. IEEE, 2011.
- [7] 何洪涛,王伟忠,杜少博,等. 一种新型 MEMS 压阻式 SiC 高温压力传感器[J]. 微纳电子技术, 2015, 52(4): 233-239, 255.
- [8] 冯伟,雷程,梁庭,等. 低温 Au-Au 键合工艺的研究[J]. 电子测量技术, 2020, 43(21): 25-28.
- [9] 孙亚楠,石云波,冯恒振,等. 基于 4H-SiC 压敏电阻的同质外延工艺[J]. 微纳电子技术, 2017, 54(2): 131-135.
- [10] 孙亚楠,石云波,王华,等. 碳化硅 ICP 刻蚀的掩模材料[J]. 微纳电子技术, 2017, 54(7): 499-504.
- [11] 宫凯勋,梁庭,雷程,等. MEMS 电镀金属掩模工艺研究[J]. 传感器与微系统, 2022, 41(11): 27-30, 34.
- [12] 严子林. 碳化硅高温压力传感器设计与工艺实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [13] 程万. 高深宽比的 TSV 电镀铜填充技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [14] Dickinson E H, Ekström, Fontes E. COMSOL Multiphysics®: finite element software for electrochemical analysis: A mini-review[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 40: 71-74.
- [15] 李强,雷程,梁庭,等. 碳化硅表面电镀厚镍工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 51-55.
- [16] Klingert J, Lynn S, Tobias C, et al. Evaluation of current distribution in electrode systems by high-speed digital computers[J]. Electrochimica Acta, 1964, 9(3): 297-311.
- [17] Sun A, Chang Y, Li H. Numerical simulation of laser drilling and electrochemical machining of metal micro-hole[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2018, 181: 92-98.
- [18] 李志鹏,王博男,孟旭,等. 电磁式扭矩传感器原理、研究现状及发展趋势[J]. 仪器仪表学报, 2021, 42(1): 1-14.
- [19] 林来存,王启东,邱德龙,等. 基于光敏玻璃的垂直互连通孔仿真与电镀工艺研究[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(1): 52-57.
- [20] 丁莉峰,陈冲艳,李强,等. Comsol 模拟金属离子浓度对电镀铜锌合金的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(11): 820-828.