

文章编号 1004-924X(2008)09-1701-05

含 N'N-二乙基硫脲添加剂的微电铸工艺金属铜填洞机理

张涛¹, 吴一辉², 杨建成¹, 张平², 刘永顺²

(1. 天津工业大学机械电子学院, 天津 300160;

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:为了研究含 N'N-二乙基硫脲添加剂的微电铸工艺金属铜填洞机理, 采用线性伏安法、循环电压电流溶出法(CVS)、扫描电镜(SEM)以及 XRD 测量法研究了 N'N-二乙基硫脲对微电铸工艺电化学行为的影响, 并借助塔菲尔方程, 研究了微电铸铜反应过程中的电极动力学参数。结果表明, 当微电铸铜工艺中加入 N'N-二乙基硫脲添加剂时, 产生活性极化, 提高了铜离子还原时所需的活化能, 金属离子的放电速度从 2.2214 mA/cm^2 降低到约 0.076 mA/cm^2 , 从而增加了反应时的过电位, 促使电极表面晶核成型速度增加, 晶体成长速度由 $2.57 \mu\text{m/min}$ 降低到约 $0.17 \mu\text{m/min}$, 铜离子的平滑能力提高约 50%, 有效地减小了微电铸时的边沿效应, 使金属铜具有良好的填充微型孔洞的能力。本实验通过微电铸工艺成功地将金属铜填充入宽为 $10 \mu\text{m}$, 深宽比为 4:1 的微型凹槽中, 且镀层内没有空洞、空隙及细缝等缺陷。

关键词:微电铸工艺; N'N-二乙基硫脲; 活性极化; 电化学行为; 填洞能力

中图分类号: TN405; TG249.9 **文献标识码:** A

Research on copper gap-filling in micro electroplating process with N'N-diethylthiourea

ZHANG Tao¹, WU Yi-hui², YANG Jian-cheng¹, ZHANG Ping², LIU Yong-shun²

(1. School of Mechanical and Electric Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: In order to investigate the copper gap-filling in micro electroplating process with additive (N'N-diethylthiourea), the electrochemical behaviors of electrolyte were analysed by SEM, CVS and XRD, and the electrode dynamic parameters were studied by the Tafel equation. The results show that when N'N-diethylthiourea is used in micro electroplating copper process, an activation polarization is generated to improve the activation energy, the metal ion discharge rate is lowered from 2.2214 mA/cm^2 to about 0.076 mA/cm^2 . Therefore, the overpotential is increased, and the crystal nucleus molding speed on the electrode is accelerated; so that the crystal growth speed is decreased from $2.57 \mu\text{m/min}$ to about $0.17 \mu\text{m/min}$, and the leveling ability is increased about 50%. Experiments show that the side effect is lowered effectively, which makes the copper ions get a good filling

收稿日期: 2008-02-18; 修订日期: 2008-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 60574089); 天津工业大学青年基金资助项目(No. 029735)

ability for micro-trenches. Furthermore, some micro trenches in the silicon wafer with the width of 10 μm and aspect ratio of 4 : 1 are filled by metal copper in micro electroplating process with N'-N-diethylthiourea, the electroplating layer have no voids or seams.

Key words: micro-electroplating process; N'-N-diethylthiourea; activation polarization; electrochemical behavior; gap-filling

1 引言

随着 IC 技术和微机械电子技术 (MEMS) 的发展,器件尺寸的不断减小,金属铜的微电铸技术向多层化、微尺度方向发展^[1]。当铜金属的制作工艺进入微米量级时,通常采用化学电镀的方法。作为 LIGA 技术之一的微电铸工艺,在对微型孔洞或凹槽进行电铸时,微结构得不到完整的填充,常常在镀层内产生空洞、空隙以及细缝等缺陷,影响导线的阻抗性能。为了解决这一问题,国外采用过电铸 (supper-filling) 配合化学机械研磨的方法^[2],减小了上述缺陷的产生,但由于电铸时的边沿效应,这种方法制作的微型铜导线仍然有空洞出现;国内在减小微结构镀层孔洞方面也展开了相关研究,中科院长春光机所郭占社等^[3-6]采用二次光刻以及脉冲电铸的方法,有效地减少了微型凹槽镀层内空洞的产生;大连理工杜立群教授也在理论上分析了脉冲电流对铸层均匀性的改善作用,为脉冲电流在减少镀层空洞作用方面提供了科学依据^[7]。

本文把 N'-N-二乙基硫脲作为添加剂应用到微电铸铜工艺中,发现当这种添加剂存在时,金属铜离子有较好的填充孔洞和凹槽的能力,消除了镀层导线内空洞、空隙以及细缝等缺陷的产生。为了研究微结构电铸工艺中含 N'-N-二乙基硫脲添加剂时金属铜的填洞机理,本文采用线性伏安法、循环电压电流溶出法 (CVS)、SEM 以及 XRD 测量法研究 N'-N-二乙基硫脲存在时微电铸铜工艺中的电化学行为,并借助塔菲尔方程,研究电铸反应过程中的电极动力学参数,为认识 N'-N-二乙基硫脲添加剂在微结构电铸过程中改善金属离子的填充作用提供一定的理论及实验依据。

2 实验

2.1 试剂与仪器

N'-N-二乙基硫脲 (N'-N-Diethylthiourea), 分

子式为: $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, 白色或淡黄色粉末, 密度 1.100 g/cm^3 , 熔点 70 $^\circ\text{C}$ 以上, 购置于上海喜润化学有限公司。硫酸铜、硫酸、葡萄糖粉、丁炔二醇等均为分析纯试剂, 去离子水为本实验室自制。表 1 为铜微电铸液的主要成分和电铸条件。硅片购置于中国电子第 13 所, 微结构的制作在中科院长春光机所微系统实验室完成。

仪器主要包括扫描电子显微镜 (KYKY-2800, 中国京中科技公司)、电化学分析仪 (CHI604B, 上海辰华仪器有限公司)、X 射线衍射仪 (D/MAX-RA, 日本/RIGAKV 公司)。

表 1 Cu 电铸液主要成分

Tab. 1 Cu electroplating bath

组成成分/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		电铸条件	
五水硫酸铜	200	pH 值	2.5~4
硫酸(98%)	50	电流密度动态控制	
葡萄糖粉	35	搅拌	
丁炔二醇	5		
N'-N-二乙基硫脲	0.5		

2.2 实验过程

实验过程分三部分:(1)在硅片上进行金属铜电铸沉积,了解镀膜的表面形貌,沉积速度,电阻系数以及铜金属结晶大小,以掌握金属铜沉积反应的基本理论;(2)采用 MEMS 工艺在硅片上制作微型的凹槽,尺寸宽为 10 μm ,深宽比为 4 : 1,在此结构上进行铜电铸沉积,了解金属铜电铸时的填充能力;(3)利用电化学仪器分析测量含 N'-N-二乙基硫脲添加剂的微电镀过程电化学特性。

在电化学分析方面,以 CHI604B 电化学仪器来测量电镀过程中电流电位的变化值。实验中使用的是银-氯化银 (Ag/AgCl) 参考电极。并利用塔菲尔方程计算出电极动力学重要参数,比如交换电流密度 (I), 阴极转移系数 ($1-\alpha$) 等。在循环

电压电流溶出法中,以平衡电位为基准,施加0.16 V电压,由负电位向正电位循环扫描,扫描速度为0.04 V/s。此实验过程为了控制两等量且正负相异的扫描电位,可先使溶液中的铜离子在工作电极上先沉积析出,然后再电解,这样才能得到电位-电流扫描曲线图,可明显获得铜金属沉积量与溶出量的大小。

3 实验结果与讨论

3.1 从电极平衡电位角度研究N'-N-二乙基硫脲添加剂对金属铜填洞的能力影响

本文分别测定了有无N'-N-二乙基硫脲添加剂存在时,铜微电铸过程中线性扫描伏安曲线。从图1可以看到,当电铸液中加入N'-N-二乙基硫脲添加剂时,电镀液的平衡电位提高,这说明铜离子在还原过程中,具有较高的自由能,因此在相同操作电流下,会有较高的过电位,过电位的提高代表铜离子在阴极表面还原时的活性极化提高。活性极化的提高,会抑制微结构凹槽的洞口处金属的沉积速度,改善金属铜的填洞能力。

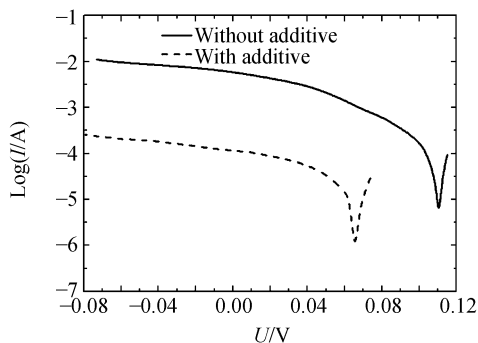


图1 线性扫描伏安曲线

Fig. 1 Linear-sweep voltammetric curves

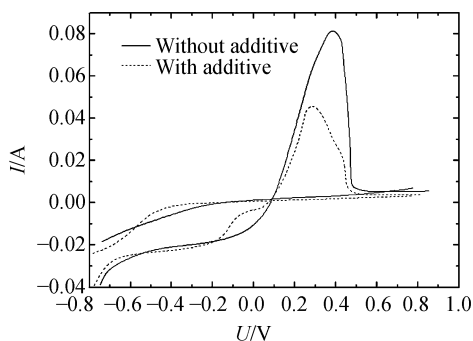


图2 循环电压电流曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetric curves of electrodes

表2 电极的主要动力学参数

Tab. 2 Dynamics parameters of the cathode

电镀液	斜率(β)	交换电流密度(I) A/cm ²	阴极转移系数 ($1-\alpha$)	沉积速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	电阻系数 ($\mu\Omega/\text{cm}$)
无添加剂	6.463 366	0.002 214	0.807 6	2.57	2.48
有添加剂	3.657 543	0.000 076	0.891 1	0.17	2.52

由电位电流极化曲线,借助塔菲尔(Tafel)方程^[8]:

$$\eta = a + b \lg I, \quad (1)$$

式中, η 为活性极化所造成的过电位,是实际操作电位与平衡电位的差值; I 为操作电流; a 为与电极材料、表面状态、溶液组成及温度有关的常数; b 是与温度有关的常数。

可以得到电极反应的动力学参数,如表2所示。从表中可以看出,当有N'-N-二乙基硫脲添加剂存在时,微电铸过程具有较小的交换电流密度,而没有添加剂时,其交换电流密度较大,而交换电流密度表示的是反应在可逆状态下,电极进行氧化或还原的速率。此反应速率与反应的活化能有关,活化能越高,反应越不易进行,反应速率

较慢,也就是交换电流密度较小。此结果也验证了本节开始时所描述的结论。

3.2 从阴极金属溶出面积角度研究N'-N-二乙基硫脲添加剂对金属铜的填洞能力影响

利用循环电压电流溶出法(CVS)研究阴极金属溶出面积大小,了解添加剂对金属沉积的影响,此方法目前已经被大量应用在化学电镀技术中^[9]。该方法在旋转电极上使电极电位循环变化,金属在电极上交替沉积和溶出可得到如图2所示的循环电压电流曲线。由于旋转电极的速度可以决定溶液中铜离子的扩散层厚度,因此平滑度可定义为^[10]:

$$\text{LP}(\%) = (1 - A_r/A_s) \times 100\%, \quad (2)$$

式中,LP(%)表示平滑度, A_r 为电极快速旋转时

的溶出面积, A_s 为电极静止(或慢速)旋转时的溶出面积。

在图 2 中,利用积分的方法估算电极上金属铜的溶出面积,发现当电铸液中加入 N'N-二乙基硫脲添加剂时,其溶出面积减小。根据公式(2)可以计算出,当有 N'N-二乙基硫脲添加剂存在时,金属铜离子的平滑度增加约 50%,即金属铜在微结构电铸过程中有较好的填充空洞的能力。

3.3 从阴极铜膜结晶强度和表面形貌角度研究 N'N-二乙基硫脲添加剂对金属铜填洞能力的影响

图 3 是以 XRD 测量在不同浓度 N'N-二乙基硫脲添加剂存在时,铜膜结晶强度变化情况。由实验结果显示,活性极化越大,其<111>方向与<200>方向结晶强度比值越高,也就是说,活性极化的增加有助于铜原子沿着原晶体层结晶方向持续生长。图 4(b)是有 N'N-二乙基硫脲添加剂存在时,铜膜表面晶粒形貌,从图中可以看出,

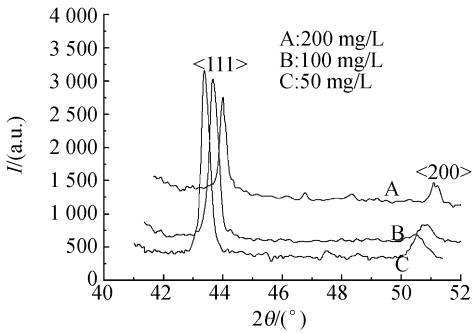
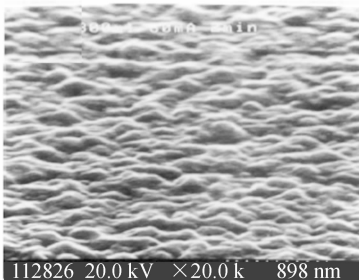
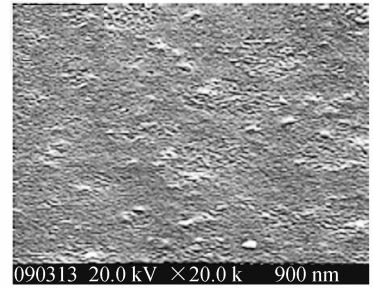


图 3 含不同浓度 N'N-二乙基硫脲添加剂时铜晶体的 XRD 曲线

Fig. 3 XRD patterns of Cu crystal with different intensities of N'N-diethylthiourea

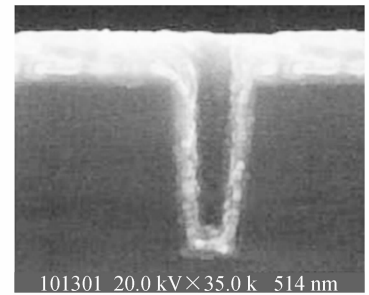


(a)无添加剂
(a)Without additive

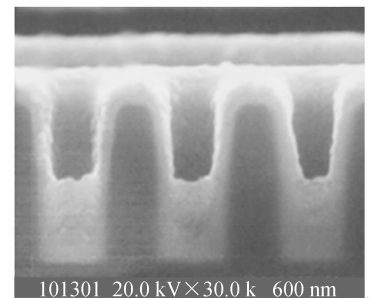


(b)有添加剂
(b)With additive

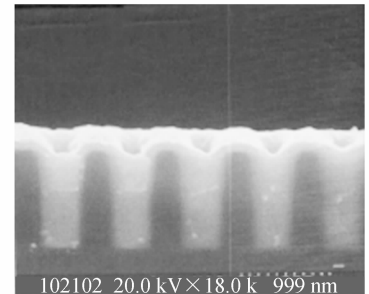
图 4 铜膜镀层的 SEM 图象
Fig. 4 SEM images of Cu film



(a)30 min



(b)120 min



(c)180 min

图 5 加入添加剂在不同时间下,铜金属在电铸过程中的填洞情形

Fig. 5 SEM image of gap-filling with additive at different time

比没有添加剂时(图4(a))平滑了很多。这也说明了N'-N-二乙基硫脲添加剂存在时,电极的活性极化较高,需要提高过电位,因而会导致成核点的增加,沉积膜的晶粒较小,镀膜也较平滑细致。当晶粒越细化时,填入孔洞越容易进行。图5表示电流密度为 30 mA/cm^2 ,不同时间段,铜金属在电铸过程中的填洞情形。

4 结 论

本研究在微电铸铜工艺中加入N'-N-二乙基硫脲添加剂,使金属铜具有良好的填充微型孔洞的能力,消除了镀层导线内空洞、空隙以及细缝等缺陷的产生。通过对含N'-N-二乙基硫脲添加剂微电铸铜工艺电化学行为研究,得出以下结论:

参考文献:

- [1] YAO F, EROL C H, MURALIDHAR K. Fabrication of microstructures with different aspect ratios in a single layer[J]. *SPIE*, 2005, 5650: 156-162.
- [2] ZHANG Y H, DING G F, CAI Y L, *et al.*. Electroplating of low stress permalloy for MEMS [J]. *Materials Characterization*, 2006, 1(6): 1-5.
- [3] 郭占社,吴一辉,宣明,等. 电磁型平面微电机及其制作工艺[J]. *光学精密工程*, 2003, 11(2): 120-124. GUO ZH SH, WU Y H, XUAN M, *et al.*. Electro-magnetic planar micromotor and its fabrication[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11(2): 120-124. (in Chinese)
- [4] 张涛,吴一辉,张平,等. Si基Cu/NiFe薄膜的生长及其粘附特性研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 9(5): 1444-1447. ZHANG T, WU Y H, ZHANG P, *et al.*. The growth and adhesion properties research of the Cu/NiFe films on the silicon substrates [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 9(5): 1444-1447. (in Chinese)
- [5] 杨杰伟,吴一辉,贾宏光,等. 轴向磁化永磁微电机磁场分析及设计方法研究[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(1): 83-88. YANG J W, WU Y H, JIA H G, *et al.*. Design method and magnetic field analysis of axial-magnetized permanent magnet micromotor [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(1): 83-88. (in Chinese)
- [6] 张涛,吴一辉,黎海文,等. 基于MEMS工艺的高能量密度微电磁驱动器[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(6): 866-872. ZHANG T, WU Y H, LI H W, *et al.*. Micro electromagnetic actuator with high energy density based on MEMS technology[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(6): 866-872. (in Chinese)
- [7] 杜立群,刘海军,秦江,等. 微电铸期间镀层均匀性的研究[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(1): 69-76. DU L Q, LIU H J, QIN J, *et al.*. Study on uniformity of micro-electroformed device [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(1): 69-76. (in Chinese)
- [8] 吴浩青,李永舫. 电化学动力学[M]. 北京:高等教育出版社,1998: 41-45. WU H Q, LI Y F. *Electrochemical Kinetics* [M]. Beijing: China Higher Education Press, 1998: 41-45. (in Chinese)
- [9] BRAUN A E. Copper electroplating enters mainstream processing [J]. *Semiconductor International*, 1999, 22(4): 58-66.
- [10] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京:国防工业出版社,2007: 57-60. FANG J L. *Theory and Application of Electroplating Additives* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2007: 57-60. (in Chinese)

当微电铸铜工艺中加入N'-N-二乙基硫脲添加剂时,产生活性极化,提高了铜离子还原时所需的活化能,金属离子的放电速度从 2.2214 mA/cm^2 降低到约 0.076 mA/cm^2 ,这样增加了反应时的过电位,促使电极表面晶核成型速度增加,晶体成长速度由 $2.57\text{ }\mu\text{m/min}$ 降低到约 $0.17\text{ }\mu\text{m/min}$,铜离子的平滑能力提高约50%。因此N'-N-二乙基硫脲添加剂的加入,改变了局部沉积速度,抑制沉积较快区域的产生,拉近与沉积速度较慢区域之间的差值,可以有效减小微电铸时的边沿效应,使金属铜具有良好的填充微型孔洞的能力。本实验成功地将金属铜通过微电铸方法填充入尺寸宽为 $10\text{ }\mu\text{m}$,深宽比为4:1的微型凹槽中,且镀层内没有空洞、空隙以及细缝等缺陷产生。

作者简介:张涛(1978—),男,博士,讲师,主要从事集成微光机电技术和微沉积技术的研究。E-mail: zqs_0431@126.