

难镀基材上乙醛酸作为还原剂的化学镀铜

唐 电^{1,2}, 魏良¹, 邵艳群¹, 孙荆华², LEE Ye kun², 游少鑫², 李敬业²

(1. 福州大学 材料研究所, 福州 350002; 2. 美国密苏里罗拉大学 材料研究中心, 罗拉 65409)

摘 要: 采用乙醛酸代替有害的化学药品(如甲醛)作为还原剂的化学镀技术, 在工业纯铝片、工业纯钛片、以 TiN 作为扩散防护层的硅片和以 TiSiN 作为扩散防护层的硅片等难镀材料实现了化学镀铜。被覆铜镀层的表面形貌和晶粒结构的分析结果表明: 不同基材对铜镀层的组织结构影响很大, 尤其在以 TiN 作为扩散防护层的硅片和以 TiSiN 作为扩散防护层的硅片上, 获得了由平均尺寸为 50 nm 的颗粒所构成的较精细镀层, 为半导体器件采用铜金属化工艺提供了新的方法。

关键词: 铜; 乙醛酸; 基材

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

有关报道化学镀铜最早的文献见于 1947 年。第一次工业应用开始于 19 世纪 50 年代中叶, 此后化学镀铜技术被大量用于电子和涂装行业, 其中印刷电路板的工业生产一度成为规模最大的应用领域^[1]。化学镀铜技术继而被用于金属化工艺, 在半导体电子行业等高新技术领域扮演着越来越重要的角色^[2,3]。特别是近年来, 超大规模集成电路由铝金属化发展为铜金属化工艺以来, 化学镀铜技术更加受到关注^[4]。

化学镀铜工艺采用的还原剂一直是人们研究的焦点, 已经试验的还原剂有: 甲醛、次磷酸钠、水合肼、甲酸等, 而作为工业大规模应用的化学镀铜目前仍大多采用甲醛为还原剂。随着人们对生产条件和环境保护意识的不断提高, 寻找甲醛替代物的研究越来越受到重视。1990 年日本的本间英夫等^[5,6]提出了采用乙醛酸作为还原剂的化学镀铜。在工业领域, 由于乙醛酸是未成熟水果中常存的成分, 几乎不存在污染问题, 所以这一研究具有重大的实用价值。国外许多大公司都在加紧研究这一新工艺^[7], 美国采用乙醛酸作为还原剂的化学镀铜产品已开始占据一定市场, 而且其比例正在不断攀升。有关这一课题的工艺研究目前仍处于保密阶段, 研究重点主要在于添加剂对施镀工艺的影响和不同半导体材料的施镀工艺。

化学镀铜是半导体金属化最重要的工艺之一。在电子领域, 不良导体包括铝、钛、钽、氮化钛、氮

化钽、氮化钨等^[8,9], 主要应用于半导体器件, 特别是芯片中^[10]。采用以往的甲醛为还原剂化学镀铜技术已成功地在某些带有钛、钨等保护层的硅片上实现了铜金属化工艺, 但这些技术都离不开镀前的种子镀处理。由于种子镀处理对铜互连性能有一定的影响, 如何能获得无种子镀前处理的镀铜工艺也是国际上非常关心的问题。对 TiN/SiO₂/Si 基材的铜金属化工艺的公开报道不多^[11,12], 而且基本上都局限于采用甲醛为还原剂的化学镀铜工艺。本文作者在对采用乙醛酸作为还原剂的化学镀铜的镀前处理和施镀工艺的系列研究后, 继而探索了采用乙醛酸作为还原剂的无种子镀技术, 对工业纯铝片、工业纯钛片、以 TiN 作为扩散防护层的硅片和以 TiSiN 作为扩散防护层的硅片等几种难镀材料进行化学镀铜, 并采用场发射扫描电子显微镜和扫描俄歇谱仪对镀铜层进行了表征。

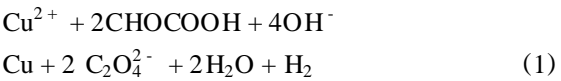
1 实验

1.1 主要原材料和基材

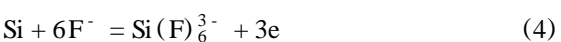
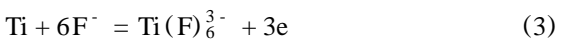
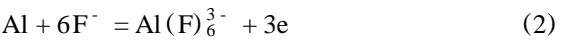
化学镀铜的还原剂采用美国 Fisher 公司生产的乙醛酸(CHOCOOH), 镀铜的基材采用厚度为 1 mm 的工业纯铝片、厚度为 1 mm 的工业纯钛片、经磁控溅射沉积 25 nm TiN 作为扩散防护层的硅片(TiN/SiO₂/Si)和经磁控溅射沉积 25 nm TiSiN 作为扩散防护层的硅片(TiSiN/SiO₂/Si)。

1.2 实验原理

以乙醛酸作为还原剂的镀铜属醛系自催化沉积, 其镀铜的主反应为



实验所用的基材均为不良的导体。这些不良导体经腐蚀前处理, 腐蚀反应如下:



腐蚀反应为难镀表面带来了活化点, 保留在表面的活化点很容易成为自催化沉积镀铜的核心, 使镀铜继续, 最终覆盖整个基材表面。

1.3 反应过程

实验中将 4 种基材先经过皂液脱脂处理, 然后在不同浓度的含氟腐蚀液中腐蚀至表面出现小气泡, 经丙酮冲洗干净, 吹风干燥后, 直接入镀槽。镀液主要含有 8 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 40 g/L EDTA 钠盐, 20 g/L 乙醛酸, 8 g/L NaOH 和约 2 g/L KOH 及少量稳定剂。槽温控制在 65℃, pH 值用 M250 型酸度计测量, 用 KOH 调节, pH 控制在 12.5。基材镀铜结束后, 用清水冲洗 2 min 后, 用去离子水冲洗, 吹干。

1.4 分析测试

经不同时间化学镀后的镀层的表面形貌和断面形貌用场离子发射扫描电子显微镜 S 470 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 铝基材的镀铜

铝属于难镀材料, 因为铝是活泼金属, 在大气中氧的作用下, 其表面极易形成一层很薄的氧化膜。这层氧化膜导电性较差, 不容易产生催化活性中心。为了使其表面活化, 一般要进行镀前处理。实验中采用含氟稀溶液进行短时腐蚀, 然后用去离子水清洗, 再用丙酮处理后, 置入镀槽, 30 s 后即有铜沉积。1 min 后铜全部铺满基材表面。扫描电镜观测表明, 其表面由大小不等的颗粒构成, 颗粒的形貌基本为等轴状。颗粒的尺寸为 250 ~ 350 nm, 平均尺寸约为 300 nm(图 1(a))。图 1(b)所示为较高放大倍数下的电镜图像, 可见在颗粒间有许多孔隙, 表明涂层的致密度不太高。

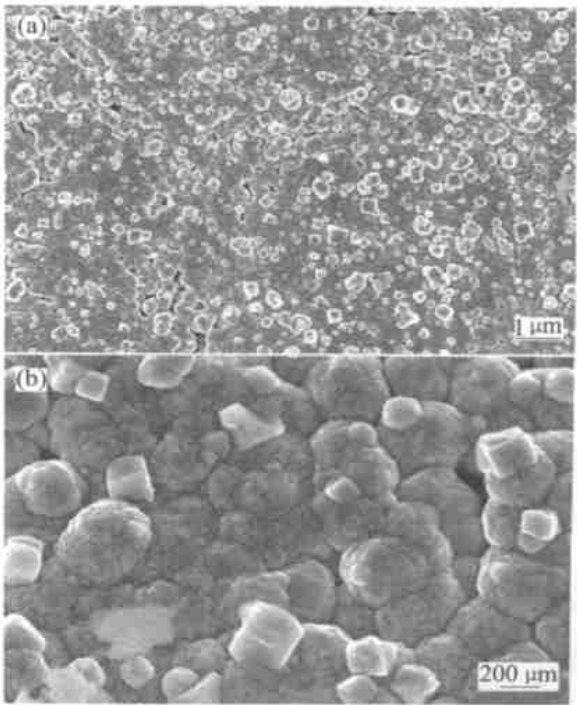


图 1 铝基材表面化学镀铜的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of copper electroless coating on aluminum

2.2 钛基材的镀铜

同铝类似, 钛亦是活泼的轻金属, 在自然条件下, 其表面也有一层很薄的氧化膜。为了去除其表面的氧化物, 镀前处理采用含 1 %氢氟酸的水溶液进行短时腐蚀, 清洗后, 置入镀槽, 2 min 后即观察到钛片表面出现零星的铜沉积点。3 min 后铜镀层几乎铺满钛基材表面。图 2(a), (b)所示分别为不同放大倍数下的电镜图像。扫描电镜观测结果表明, 镀层表面由大小不等的颗粒构成, 颗粒的形貌基本为等轴状。在较低倍数的图像上几乎分辨不出颗粒单元。在精细颗粒组成的平面上还观察到一些大的聚集体。这在一般的化学镀铜表面上也常出现。在钛上获得的镀层表面颗粒的尺寸比在铝上镀层的颗粒尺寸小得多, 其尺寸为 60 ~ 140 nm, 平均尺寸为 100 nm 左右。

2.3 TiN/SiO₂/Si 的镀铜

同铝、钛一样, 在硅片上溅射获得的具有防扩散作用的保护层 TiN 的表面亦有一层很薄的氧化膜。实验中镀前处理也采用氢氟酸水溶液进行腐蚀, 腐蚀时间稍长。试样入槽 5 min 后才观察到表面上出现零星的铜沉积点。8 min 后铜镀层才铺满基材表面。扫描电镜观测结果表明, 其镀层的颗粒

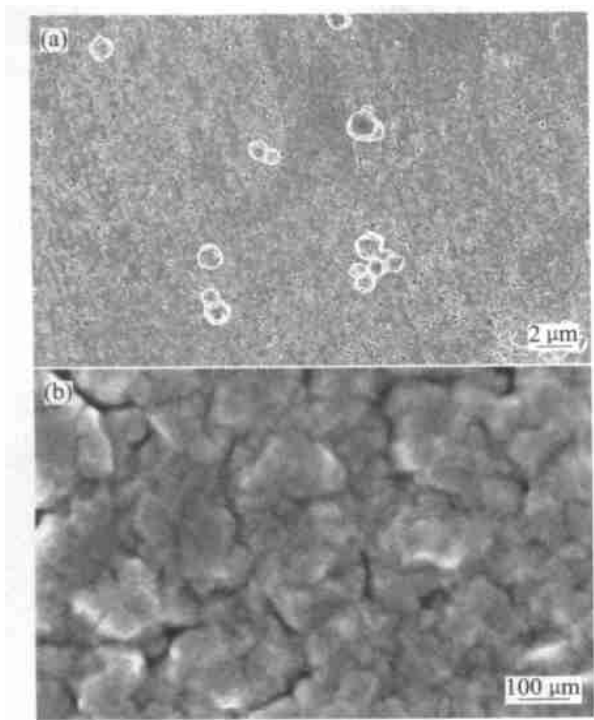


图 2 钛基材表面化学镀铜的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of copper electroless coating on titanium

更小，颗粒的形貌总体为等轴状，但有些颗粒存在角状特征。图 3(a)，(b)所示均为 TiN/ SiO₂/ Si 表面化学镀铜倾斜 30° 的扫描电镜图像。图 3(a)所示为镀后硅片断面的结构，这是一般硅片的典型层状结构。该图显示了以氮化钛为防扩散层的目前仍为主流芯片的层次结构。最底层为单晶硅，第 2 层为二氧化硅层，第 3 层为氮化钛防扩散层，最外层为铜镀层。图上可见二氧化硅层的厚度为 800 nm 左右，其氮化钛防扩散层的厚度似乎不均，这是由于观察方位不同造成的。据图 3(b)可测量其厚度，为 200 nm 左右。铜镀层由尺寸为 20~80 nm 的颗粒构成，颗粒的平均尺寸为 50 nm，较精细的镀层显然使镀层的组织较为致密。在高放大倍数下观察撕裂的铜层，可见较大的颗粒还有更精细的结构。

很明显，不同的基材对铜镀层的组织结构影响很大。氮化钛是由磁控溅射法制备所得，其涂层结构细密，颗粒组织属纳米级，其活化的表面上可提供有许多铜的形核位置，使得最终所获得的铜镀层的组织亦相对细密。

2.4 TiSiN/ SiO₂/ Si 的镀铜

TiSiN 是以非晶硅为骨架的非晶结构材料，作为扩散防护层亦有一层很薄的氧化膜。为了去除其

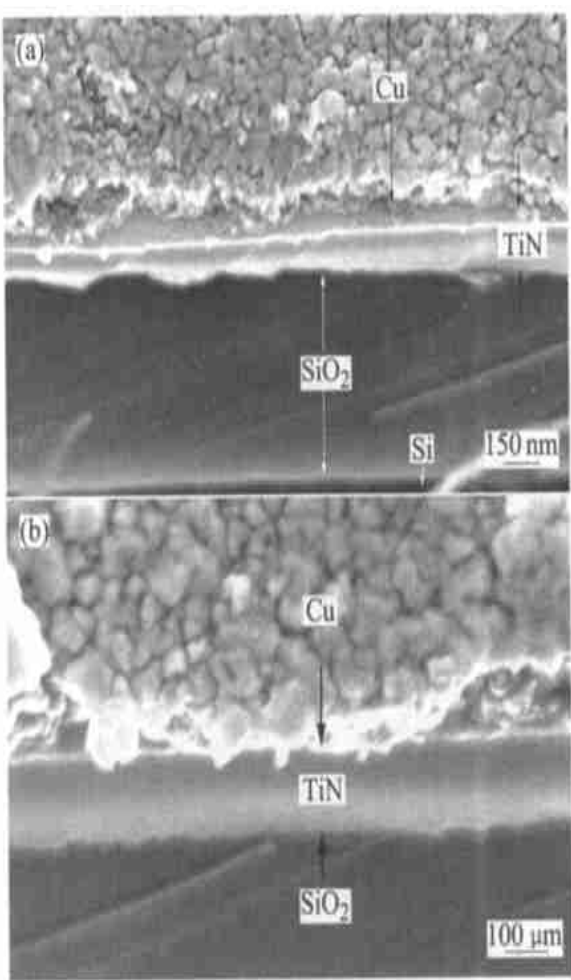


图 3 TiN/ SiO₂/ Si 表面化学镀铜的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of the copper electroless coating on TiN/ SiO₂/ Si

表面的氧化物，氢氟酸水溶液的腐蚀处理采用更长时间。试片置入镀槽 8 min 后即观察到其表面出现零星的铜沉积点。10 min 铜镀层才铺满钛基材表面。图 4(a)所示为扫描电镜正面图像。观测结果表明：铜镀层的颗粒很小，其平均尺寸为 60 nm，颗粒的形貌为等轴状，镀层较为致密。由于芯片有许多尺寸精细的沟槽，要求在电镀时能被均匀覆盖，由精细的纳米颗粒组成镀层较为适宜，本研究的镀层具有较精细的结构，值得推广。

图 4(b)所示为垂直断面的扫描电镜图像。硅片断面有类似于 TiN/ SiO₂/ Si 镀铜硅片的结构。即最底层为单晶硅(由于放大倍数的关系，单晶硅层未显示在图 4 上)，第 2 层为二氧化硅层，第 3 层为 TiSiN 防扩散层，最外层为铜镀层。二氧化硅层的厚度为 800 nm 左右，TiSiN 防扩散层的厚度为 20 nm 左右。由于 TiSiN 具有很低的铜扩散系数，能有效防止铜向硅扩散，故此仅需要很薄的一层就可

保证其防扩散性。这一结构的芯片是上述以氮化钛为防扩散层的芯片的替代产品。原设计的 TiSiN 防扩散层的厚度为 25 nm, 因采用氢氟酸水溶液的腐蚀处理, 使 TiSiN 防扩散层的厚度减为 22 nm 左右。采用场发射扫描电子显微镜, 可清楚地观察到这一防护层。由于该防护层很薄, 镀前处理的纳米尺寸控制就显得非常重要。镀铜层的断面组织如图 4(b) 所示, 此铜镀层的厚度为 80 nm 左右。很显然该镀层基本上仅由一层铜颗粒所构成, 其组织较为致密。上述的研究进一步表明不同的基材对铜镀层的组织结构影响很大。尽管 TiSiN 属非晶结构, 但也是由磁控溅射法制备所得, 如同 TiN 层一样, 涂层结构细密, 颗粒组织为纳米级。使得最终所获得的铜镀层的组织同样细密。此外, 也需看到在表面仍有一些大颗粒零散地分布在镀层表面(如图 4(b) 的左上角所示)。

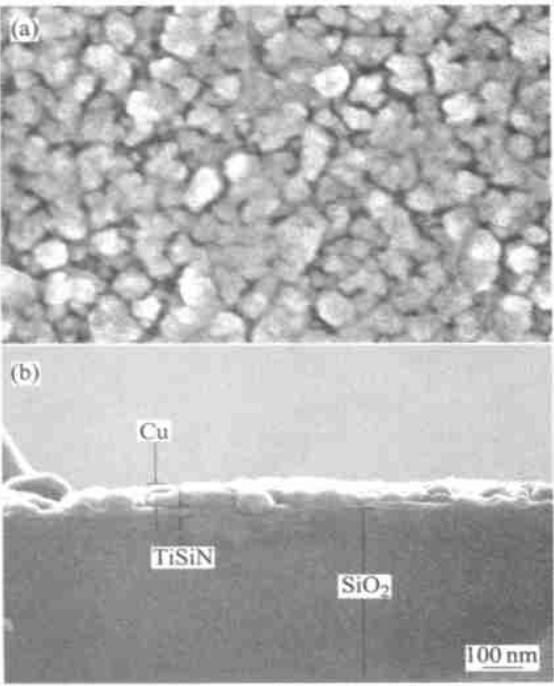


图 4 TiSiN/ SiO₂/ Si 表面化学镀铜的扫描电镜图像

Fig. 4 SEM images of copper electroless coating on TiSiN/ SiO₂/ Si

(a) —Front side; (b) —Vertical section

3 结论

1) 采用乙醛酸作为还原剂的化学镀技术, 在工业纯铝片、工业纯钛片、以 TiN 作为扩散防护层的硅片和以 TiSiN 作为扩散防护层的硅片的等难镀材料上实现了化学镀铜。

2) 在工业纯铝片上的铜镀层由大小不等的颗粒构成, 颗粒的形貌基本为等轴状。颗粒的平均尺寸约为 200 nm。在工业纯钛片上的铜镀层上颗粒尺寸小得多, 颗粒的平均尺寸约为 100 nm。

3) 在厚度为 200 nm 左右的氮化钛防扩散层面上的铜镀层由平均尺寸为 50 nm 的颗粒所构成。对具有经过磁控溅射获得的厚度为 25 nm 的 TiSiN 防扩散层的硅片进行处理, 保留了 22 nm 左右的 TiSiN 防扩散层厚度, 其铜镀层由平均尺寸为 50 nm 的颗粒所构成。

REFERENCES

[1] Coombs C F. Printed Circuit Handbook [M]. New York: McGraw-Hill, 1988. 90 ~ 101.

[2] Christie I R. Future trends in electroplating for the electronics industry [J]. Trans Inst Met Finish, 1986, 64 (2): 47 ~ 51.

[3] Lee Y P, Tsai M S, Hu T C, et al. Selective copper metallization by electrochemical contact displacement with amorphous silicon film [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4 (7): C47 ~ C49.

[4] Hajdu J. Electroless plating [J]. Plat Surf Fini, 1996, 83 (9): 29 ~ 33.

[5] Darken J. Printed Circuit World Conventions - V Glasgow [R]. B6/2 Technical Paper, U K: Society of Manufacturing Engineers, 1990.

[6] Honma H, Komatsu S, Fujinawi T. Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent [J]. J Surf Finish Soc Japan, 1991, 42 (9): 913 ~ 917.

[7] Shacham-Diamand Y. Electroless copper deposition using glyoxylic acid as reducing agent for ultralargr scale integration metallization [J]. Electrochem Solid-State Let, 2000, 3 (6): 279 ~ 282.

[8] Hsu H H, Hsieh C C, CHEN M H, et al. Displacement activation of tantalum diffusion barrier layer for electroless copper deposition [J]. Journal of the Electronchemical Society, 2001, 48 (9): C590 ~ C598.

[9] Wang Z, Ida T, Sawa H, et al. Direct electroless copper plating on barrier metals without Pd catalyst [A]. Materials Research Society, Advanced Metallization Conference 2001 (AMC 2001) (USA) [C]. Warrendale: Materials Research Society, 2002. 185 ~ 190.

[10] Nawafune H, Nakao S, Mizumoto S, et al. Fabrication of ultra-large scale integrated circuits by electroless copper plating system [J]. J Surf Finish Soc Japan. 1998, 49 (12): 1360 ~ 1361.

[11] Hsu H, Lin K, Lin S, et al. Electroless copper deposi-

Electroless copper plating on difficultly deposited substrates by using glyoxylic acid as reducing agent

TANG Dian^{1, 2} , WEI Zhe-liang¹ , SHAO Yan-qun¹ ,
SUN Jing-hua² , LEE Ye-kun² , YOU Shao-xin² , LI Jing-ye²
(1. Fuzhou University , Fuzhou 350002 , China ;
2. University of Missouri Rolla , Rolla , Missouri , MO65401 , American)

Abstract : Using glyoxylic acid to replace the harmful chemical substance such as formaldehyde as a reducing agent , an electroless copper plating on difficulty deposited substrates was fulfilled , which including Al ,Ti and wafers having TiN and TiSiN as the barrier layers. The surface morphologies and grain structures of copper deposits prepared were analyzed. The results show that different substrates would influence the morphology of coating and inner structures greatly. Among the various substrates , the emphasis is put up on the deposits on the TiN and TiSiN barrier layers on silicon substrate. The fine structured coatings are composed of grains with their average diameters around 50 nanometer ,which would provide a new method for copper interconnections in semiconductor devices.

Key words : copper ; glyoxylic acid ; substrate

(编辑 龙怀中)