

# 利用質譜儀探討在銅電鍍槽中之Bis-(3-sodiumsulfoethyl propyl disulfide)(SPS)聚二硫二丙烷磺酸鈉分解

洪奇成<sup>1</sup>、李文熙<sup>1\*</sup>、胡邵喻<sup>1</sup>、王英郎<sup>2</sup>

國立成功大學電機研究所<sup>1</sup>、國立嘉義大學應用物理系<sup>2</sup>

\*Email: leewen@mail.ncku.edu.tw

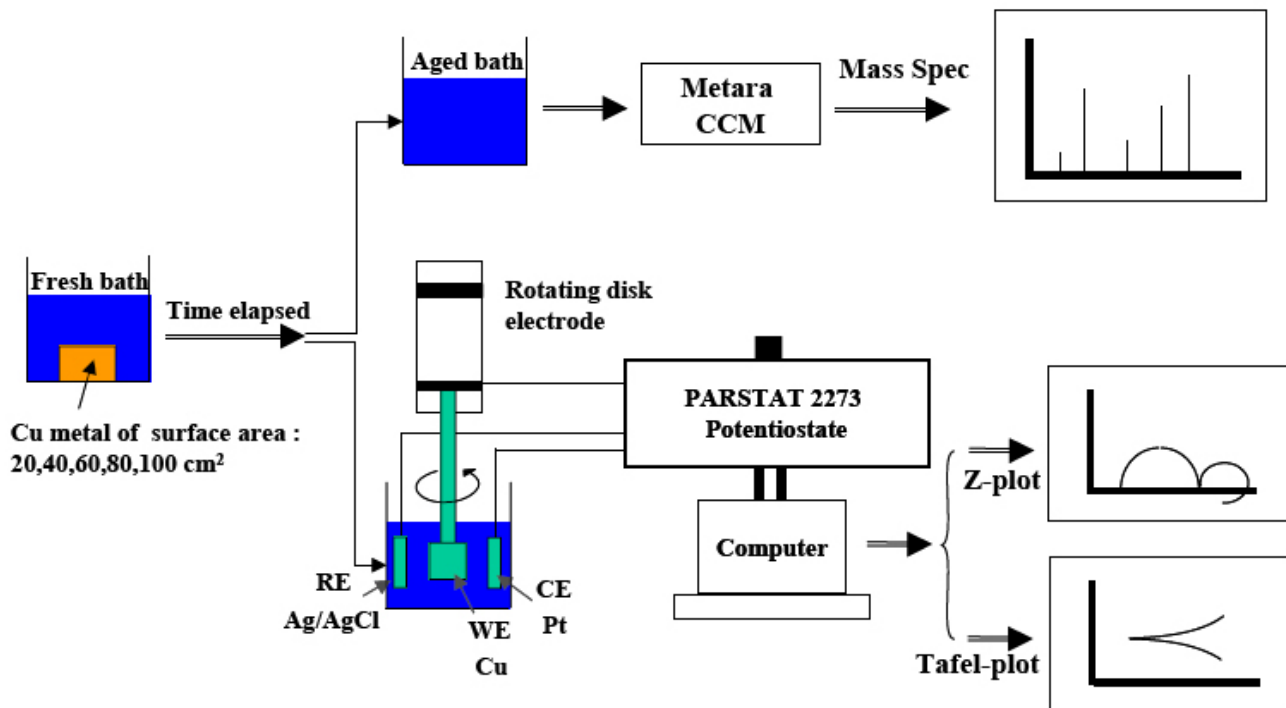
*Journal of The Electrochemical Society*, 155 (5) H329-H333 (2008)

在次世代130奈米半導體元件製造製程中，電化學電鍍技術已經被廣泛使用成為沉積銅導線的主要方法。這是由於銅電鍍技術擁有高產能、優異的填洞能力等優勢。為了達到無缺陷的填洞效果，額外的有機添加劑，包含加速劑、抑制劑、平整劑都被用來控制電鍍的動能。傳統電鍍溶液裡，聚二硫二丙烷磺酸鈉(SPS)被拿來當加速劑使用。文獻指出加速劑會吸附在銅表面，並且參與電荷轉換，以及共同吸附在陰極表面上的抑制劑將佔據提供銅成長場所，並且抑制銅電鍍速率。然而銅電鍍填洞效果以及平坦化效果的化學機械研磨所產生的缺陷效應都會因為SPS在老化溶液中所氧化、裂解所影響。因此，SPS的分解反應最近慢慢被研究，是值得探討的一門學問。目前循環伏安法是目前最常用的分析技術，用來即時監控電鍍槽的化學特性。使用這個方法來控制電鍍製程的化學性質是很困難，因為所量測的結果，都已經忽略了添加劑裂解的效果。在銅電鍍過程裡，由於電流的能量，或是長期持續電鍍，電鍍槽溶液的老化，都會使有機添加劑產生裂解。目前文獻也有記載，對於銅電鍍產生的銅膜特性，這些裂解物被視為是很重要的影響參數，所以的確需要有效的控制裂解物產生。



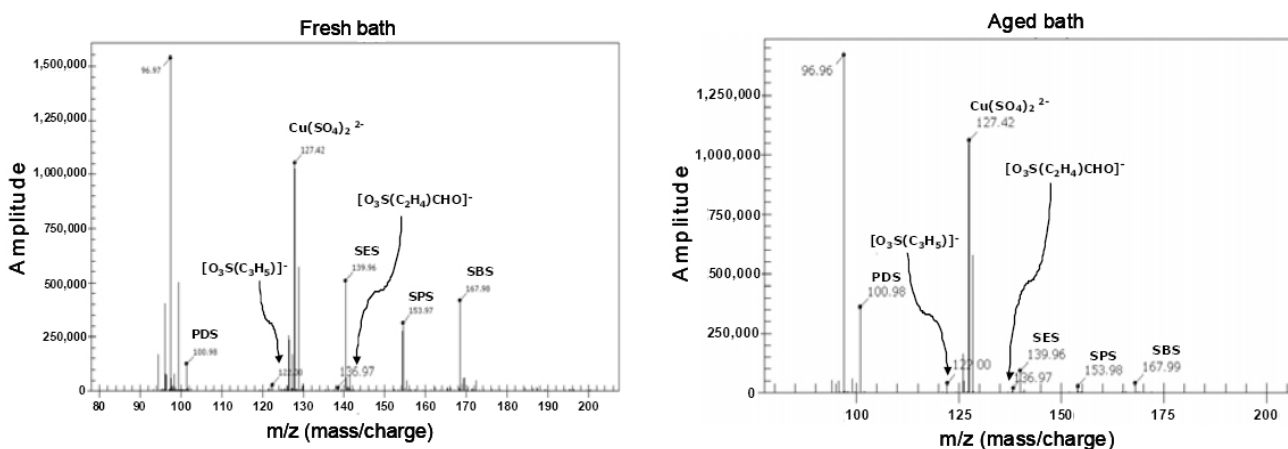
在銅電鍍過程中，銅金屬需要被當作陽極使用，因此在本篇文獻裡，我們利用質譜儀探討不同表面積的銅陽極，對銅電鍍槽中之SPS之分解影響效果。質量頻譜結果顯示1,3-propanedisulfonic acid (PDS)是在所有SPS的裂解附加產物裡面，呈現出最穩定的物種。我們也利用電化學阻抗頻譜來建立銅電鍍的等效電路，利用此等效電路來探討電鍍槽溶液老化的情形。缺陷的去除在金屬化製程中仍然是一件艱鉅的任務，因此對於銅金屬化學機械研磨製程而言，有效的控制SPS裂解、PDS的產生是很重要的，因為它將有助於降低銅缺陷的產生。

在本篇文獻裡面，沒有添加劑的銅電鍍液，包含每公升0.25莫爾的硫酸銅溶液、每公升1莫爾的硫酸、50ppm的氯離子被使用。因為在一般半導體銅電鍍溶液常有每公升5-15毫升的加速劑被添加，因此我們在本篇文獻探討裡面，也在銅電鍍液添加每公升7.5毫升的加速劑SPS當作標準溶液。所有反應的物種，以及SPS產生的裂解物都使用Metro Sentry CCM tool所提供質譜儀來加以量測，另外也利用電化學阻抗頻譜加上ZSimpWin模擬軟體來建立銅電鍍的等效電路，所有實驗的流程都以圖一來表示。



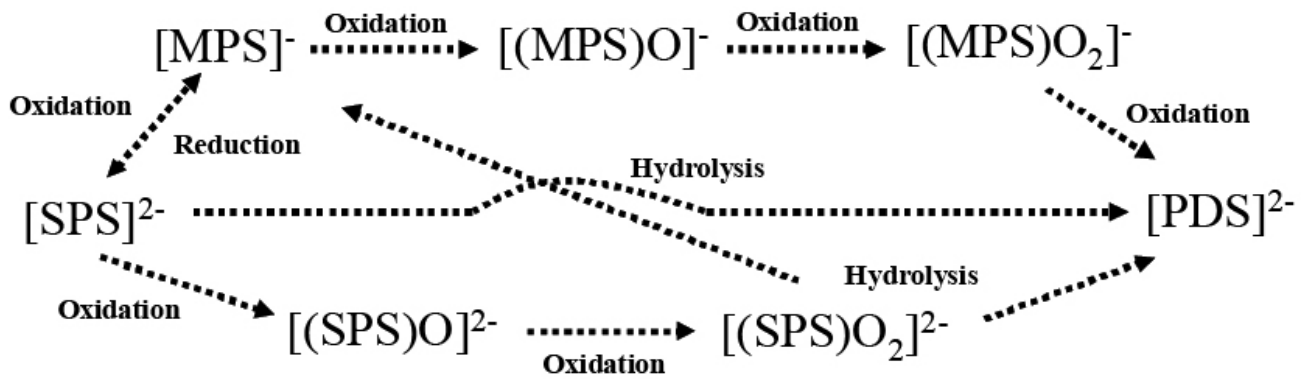
圖一: Scheme of the overall experiment on the decomposition of SPS with Cu metals.

圖二a跟b顯示新鮮以及老化的質量頻譜圖。因為電鍍溶液包含SPS以及硫酸銅溶液，所以質量頻譜除了Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>以及SPS的波峰，還有很多其他的SPS裂解所產生的波峰，例如[O<sub>3</sub>S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)CHO]<sup>-</sup>，[O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>-</sup>，and [O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)SH]<sup>-</sup> [mercaptopropanesulfonic acid](MPS), and PDS。加上為了量化所得到裂解物的波峰值，bis(2-sulfethyl) disulfide和 bis(1-sulfopropyl-1-sulfobutyl) disulfide 是額外添加至溶液裡面當基準物。除此之外，有些波峰變化很小，例如[O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>-</sup>，就是SPS裂解所產生的中間產物，因此濃度就會相對於PDS比較少以及不穩定。圖二a跟b也顯示出所有SPS的裂解物中，只有PDS的峰值變化差異比較大，這是因為PDS是SPS裂解最終產物，因此最為穩定，濃度以相對最高。



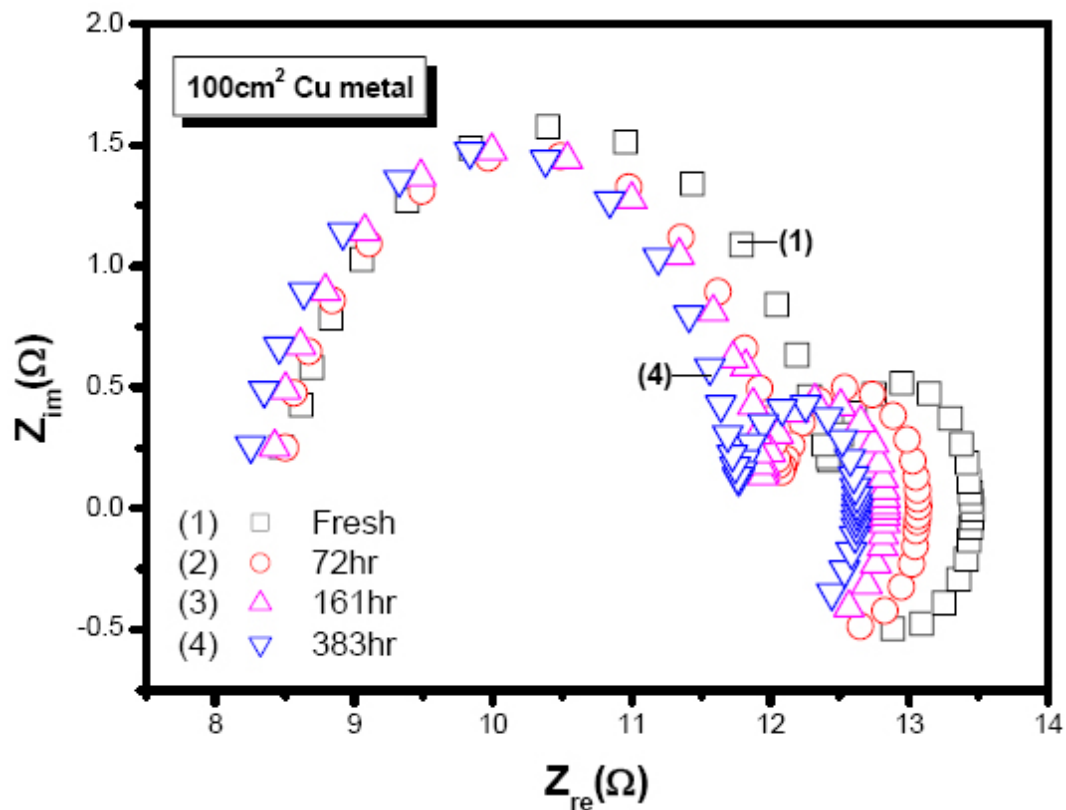
圖二: Mass spectrum of SPS species and its byproducts in (a) the fresh bath and (b) the aged bath.

圖三指出根據Bailey等人的文獻，SPS在裂解成PDS的途徑主要有兩個。因為SPS和MPS會隨著時間互相轉換，因此我們推測SPS分解到PDS產生主要過程是由SPS先氧化形成[(SPS)O<sub>x</sub>]，之後再繼續氧化成PDS。經由複雜的氧化還原反應或是SPS直接水解成PDS反應，我們可以知道要形成兩分子的PDS將必須由一分子的SPS所裂解。

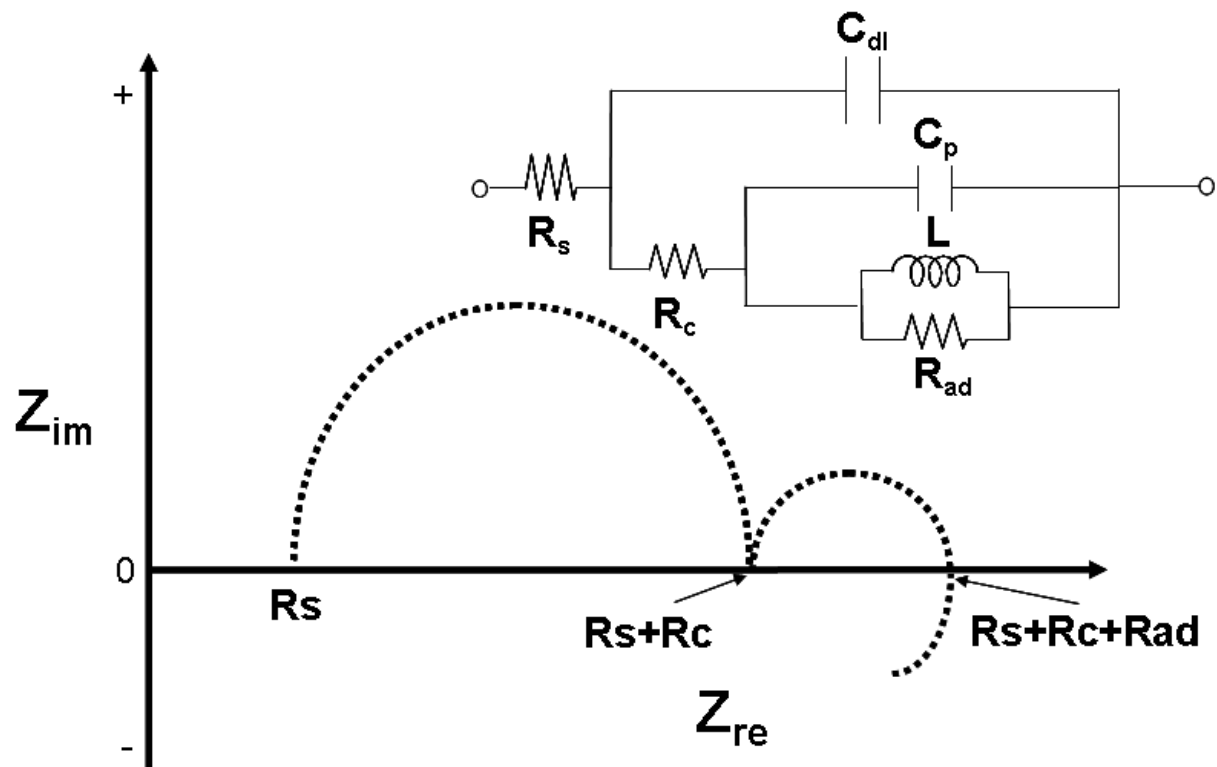


圖三: Major decomposition pathways of SPS to MPS and PDS.

在本篇文獻中，我們也針對老化溶液去分析。圖四顯示隨著老化時間變化，並且含有SPS的電鍍溶液 Nyquist plots。在此電化學系統裡面，存在著3個半圓。我們也根據這個結果，利用ZSimpWin模擬軟體建立一個等效電路，圖五就是一個適合的電路。在此電路中，包含3個電阻、2個電容、以及1個電桿。它們分別定義溶液的阻抗 $R_s$ ；溶液與金屬表面所形成的電雙層 $C_{dl}$ ；伴隨電雙層所進行的電子轉移反應阻抗 $R_c$ ；以及金屬表面形成吸附物的阻抗 $R_{ad}$ ；所形成一價錯合物所累積電荷產生的電容 $C_p$ ；最後是在金屬表面有著吸、脫附反應所形成的電感效應，這些元件可以清楚的模擬整個銅電鍍反應的機制。



圖四: Nyquist plots of the bath at different hours after dipping the samples.



圖五: Proposed equivalent circuit diagram of Cu electroplating in the electrolyte with SPS.

在這篇文獻中，我們利用質譜分析方式，清楚並且量化SPS裂解速率以及所產生裂解物PDS的產生率，加上利用電化學阻抗分析，以及模擬軟體找出適合的等效電路，來驗證SPS在銅電鍍裂解之後老化溶液的特性。這一種進步，可以幫助解決目前傳統循環伏安法量測誤差，也可以有效知道SPS裂解所產生哪些副產物，以及這些副產物對電鍍溶液所產生的影響。

*Copyright 2009 National Cheng Kung University*