

探討低濃度Bis-(3-sodiumsulfoethyl disulfide) (SPS) 聚二硫二丙烷磺酸鈉對銅電鍍之抑制影響

洪奇成¹、李文熙^{1,*}、張世杰²、陳科維³、王英郎^{2,3}

¹國立成功大學電機研究所

²國立嘉義大學應用物理系

³國立台南大學材料科學系

leewen@mail.ncku.edu.tw

Journal of The Electrochemical Society, 155 (2) D133-D136 (2008)

隨者電子產品的需求，電子元件朝向輕薄短小的方向發展，同時必須在各種環境中都能夠保持其穩定性。至於在半導體製程上，為了降低成本，增加電子傳遞速度，晶圓大小慢慢變大，而製程技術也縮小至奈米等級，原來金屬內導體連線使用鋁金屬已經無法達到此要求。因此，IBM公司在1997年首次創造開發使用銅金屬取代鋁金屬成為鑲嵌金屬內導體連線。因為銅金屬比鋁金屬擁有較高的電子遷移阻抗和較低的電阻率。另外，不同於鋁金屬製程上的平坦蝕刻技術，以雙大馬士革法成長銅金屬導線，其中包含沉積防止銅金屬擴散阻障層和銅晶種層，以及移除多餘金屬達到全面平坦化的化學機械研磨製程。針對銅金屬化製程，電化學電鍍技術已經成為沉積銅導線的主要方法。這是由於銅電鍍技術擁有高沉積速度、優異的填洞能力等優勢。

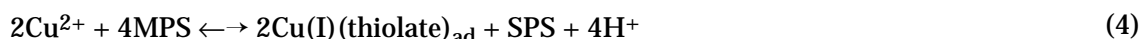


在銅電鍍過程中，銅電鍍槽通常包含許多物質，其中有提供銅離子來源的硫酸銅、增加溶液導電度的酸性硫酸、以及些許氯離子。這些媒介被用來控制電鍍的動能跟提高電鍍銅膜特性。此外，為了達到無缺陷銅膜或是所謂優越的填洞效果，通常需要額外添加的有機添加劑。最常見的添加劑有聚乙二醇(polyethylene glycol)或高分子聚合物聚亞烷基二醇(polyalkylene glycols)當作抑制劑；聚二硫二丙烷磺酸鈉(bis-(3-sodiumsulfoethyl disulfide))當作加速劑；高分子聚合物含有氮官能基的平坦劑。

文獻中指出，銅電鍍過程是以一價銅離子為中間過渡物質的兩步驟電子轉移機制，藉此達到銅還原而沉積銅膜。底下方程式1跟2就是銅電鍍銅還原反應方程式。



由方程式1、2得知，方程式1是銅電鍍銅還原反應的瓶頸反應。因此要提高銅電鍍速率就必須加入加速劑SPS來提高瓶頸反應速率。在很多文獻中，SPS提高電鍍反應速率的機制都相繼被提出以及驗證。



根據方程式3、4，可以了解SPS如何提高電鍍反應速率。SPS先藉由陰極還原反應形成MPS，之後MPS再與二價銅離子反應，使其還原並形成複雜的一價銅離子錯合物，這樣的反應將可以有效提高方程式1的反應速率，進而提高銅電鍍效率。另外並有文獻

指出，SPS並不能在水溶液中直接使二價銅離子還原成一價銅離子，它必須先消耗能量轉換成MPS，才能夠使二價銅離子還原成一價銅離子。因此，加速劑SPS提高電鍍反應速率的機制，就是先必須轉換還原成MPS，之後再與二價銅離子反應，形成一價銅離子錯合物，進而在陰極銅表面還原成銅膜。

在本篇文獻中，我們利用許多電化學分析方式，包含動態電位極化、循環電位剝離法、以及電化學阻抗頻譜，來探討不同SPS濃度對銅電鍍之影響。文獻裡面指出，我們發現加速劑SPS的濃度跟銅電鍍速率有很強烈的關係存在。結果顯示並非在電鍍槽加入加速劑SPS，就能提高電鍍反應速率。當我們在電鍍槽加入少許SPS，電鍍速率沒有提高，反而會抑制電鍍速率。這是因為加入的SPS太少，所有的SPS都必須損耗能量轉換成MPS，即使轉後之後的MPS有效提高二價銅離子還原反應，形成一價銅離子錯合物，但是因為量太少，因此還不足夠達到加速的效果。隨著SPS濃度慢慢增加至接近100ppm，它促進在銅表面長成更多一價銅離子錯合物，進而有效並加速電鍍反應速率。之後再持續增加SPS濃度至電鍍槽，我們發現電鍍速率並非無限制的增加，而是慢慢達到一個飽和速率，有學者Tan也證實了這個現象，因為在銅表面可吸附還原的面積有限，當在銅表面一價銅離子錯合物達到飽和，電鍍反應速率就會形成一個常數。

在這篇文獻中，我們證實低濃度的SPS(<100ppm)將會抑制銅電鍍反應速率，這是因為少數SPS都損耗能量轉換成MPS，少量的一價銅離子錯合物並不足以有效提高電鍍反應速率，因此反而顯現出抑制的效果。當SPS濃度達到一定的量(>100ppm)，足夠的一價銅離子錯合物足以有效提高電鍍反應速率，因此就會開始提高銅電鍍反應速率。若持續增加SPS濃度，電鍍速率並非無限制的提高，反之，銅電鍍反應速率就會達到一個常數，這也是因為有效的銅表面已經完全被一價銅離子錯合物所佔據而造成的現象。

Copyright 2009 National Cheng Kung University