

無電鍍銅錳合金薄膜抑制高溫誘發 團聚行為研究

陳松德、陳錦山、呂育霖

摘要

本研究以真空電漿/化學溶液雙重表面改質，採用全程濕式之無電鍍(Electroless Plating)製程，在 SiO_2 介電層表面生長具自我強化的銅錳(Cu-Mn)合金薄膜。在無電鍍銅鍍液添加的微量 Mn (0.4 at.%)元素，以共沉積方式生長的此種銅錳合金薄膜用於探討錳異質摻雜物對抑制高溫銅薄膜球狀化之影響。經高溫快速退火處理的無電鍍 Cu-Mn (0.4 at.%)合金薄膜除因溫度誘發的晶粒成長外，薄膜仍能維持其連續性與完整性，但無電鍍 Cu 薄膜卻會有嚴重的團聚島狀化現象。同步輻射 XAS 能譜分析證實，經熱處理之無電鍍 Cu-Mn(0.4 at.%)合金薄膜之 Mn 元素會因高溫偏析及氧化，並以 MnO 型態存在於 Cu-Mn 薄膜與 SiO_2 界面處。這使得 Cu-Mn(0.4 at.%)合金薄膜具有較純 Cu 薄膜佳的抑制高溫誘發薄膜團聚行為。

關鍵詞：真空電漿表面改質、無電鍍、銅錳合金薄膜、高溫誘發團聚。

Investigation of Electroless Cu-Mn Alloy to Suppress Thermal-induced Copper Agglomeration Behaviors

Sung-Te Chen, Giin-Shan Chen, Yu-Lin Lu

Abstract

In this work, a nano-seeding process step, involving dual (vacuum plasma/chemical solution) surface pre-treatment, is applied for the dense growth of ultrafine (≤ 3 nm) seed particles on SiO₂ dielectric layer, facilitating the electroless deposition of barrier-free Cu-Mn alloy thin films. The electroless Cu-Mn thin films were incorporated very minute amounts (0.4 at.%) of manganese. The synchrotron radiation XAS analysis reveals that manganese can be segregated to form an interfacial oxide layer at the SiO₂/Cu interface upon high temperature annealing in an Ar-H₂ atmosphere. This study demonstrated that the capacity of the electroless Cu-Mn layer in maintaining the integrity of the copper metallization layer by retarding its agglomeration into isolated islands after high temperature annealing treatment.

Keywords: Vacuum Plasma, Electroless Plating, Cu-Mn Alloy, Agglomeration.

壹、前言

近年來，嘗試應用在半導體技術製作銅合金化的技術以物理氣相沉積、化學氣相沉積與電化學沉積薄膜為主，並藉由適當的氣氛退火使摻雜合金元素逐漸偏析至銅薄膜導線的外表及(或內部介面)，以形成完全包裹銅導線的阻障層及覆蓋層(Capping Layer)^[1]。著名的研究單位包括 Applied Materials, Inc.、美國以色列理工學院^[2,3]、成功大學陳貞夙教授^[4,5]及台科大朱瑾教授^[6,7]等。日本東芝公司也與日本東北大學小純淳一教授合作開發出可在 12 吋晶圓應用之 Cu-Mn 合金化自封裝(Self-encapsulated)銅導線的製程技術^[8]。近年來，銅錳合金之金屬化技術的研

究與發展更是受到 ITRS 極度的關注^[9]。

本研究將採用一種涉及真空電漿及化學溶液的雙重表面改質之獨特的超細微、超緻密金屬晶種濕式製程^[10]，結合無電鍍銅合金化的全程濕式流程，以開發出銅錳合金之導線薄膜生長技術。此種無電鍍銅錳合金薄膜，除具低電阻率的優良特徵外，更有免除異質阻障層的自我強化與抑制高溫誘發銅薄膜團聚球狀化的能力，因此可以符合半導體銅金屬化製程之需求。

貳、實驗步驟

圖 1 示意說明，採用此一全程電化學生長技術以製作金屬晶種及銅合金化

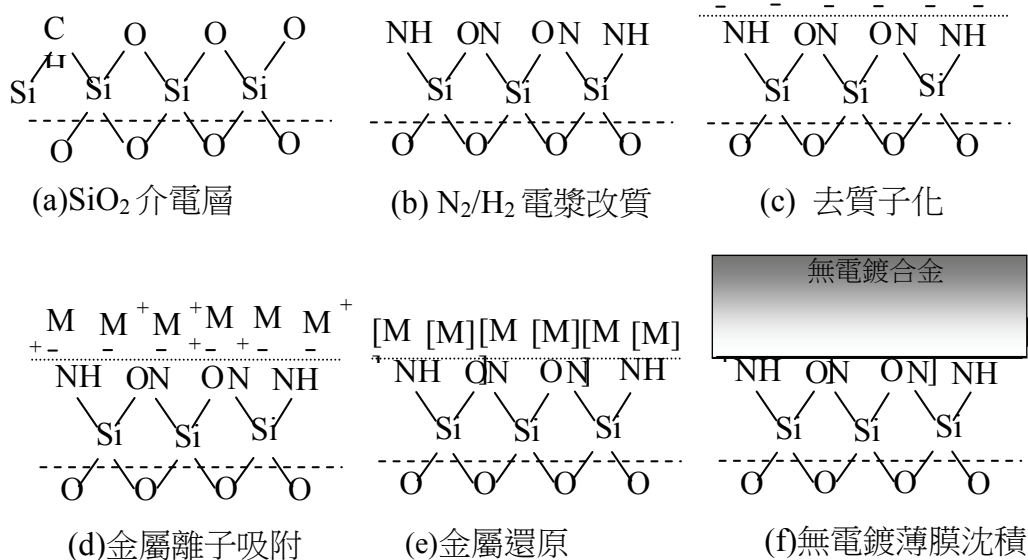


圖 1 本研究採用在(a)SiO₂ 介電層表面以真空電漿/化學溶液雙重表面改質生長奈米晶種技術，其步驟依序為(b)介電層電漿表面改質、(c)溶液表面改質(去質子化)、(d)金屬離子吸附、(e)金屬離子還原及(f)無電鍍銅合金薄膜生長。

(Cu-Mn)薄膜導線的流程圖^[11]：在(a)SiO₂介電層表面進行步驟(b)之表面改質—首先對 SiO₂ 介電層進行 N₂-H₂ 混合電漿表面改質，以提升表層的 Si-OH 親水基密度，以利後續的金屬離子與其進行離子交換。藉由光釋放能譜儀(Optical Emission Spectroscopy, OES)可得知最佳化的 N₂-H₂ 的電漿物種分布^[10]。(c)強氧化性溶液表面改質—使用 H₂O₂ : NH₄OH : H₂O = 1 : 1 : 5 (pH = 8~10)比例之鹼性水溶液浸漬基材試片，促使其表面產生去質子化反應而呈現負電位後，再的去離子水清洗之。(d)金屬離子吸附—表面具負電位的試片被浸漬於鎳(Nickel; Ni)金屬鹽類水溶液時，會經由庫倫靜電吸附水溶液中之 Ni 金屬陽離子。(e)金屬離子還原—將吸附 Ni 金屬離子的介電薄膜試片置於還原性溶液中，以將金屬陽離子還原為中性的 Ni 金屬晶種。(f)無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜生長—利用介電薄膜表面之金屬晶種以催化無電鍍銅合金薄膜導線的生長。

無電鍍銅薄膜之生長在其還原析鍍反應過程會生成大量的氫氣，故鍍液中常添加介面活性劑以降低基板(或薄膜)與氫氣氣泡間之表面張力。以加速氫氣脫離基板表面，避免氣體聚集所形成的氣泡阻礙後續無電鍍薄膜的生長，而生成針孔(Pin Hole)或孔隙等缺陷。介面活性劑也可以降低微量氫氣被捕捉在無電鍍薄膜

內的可能性，例如：無電鍍銅的氫脆效應^[12]。

本研究首先即探討無電鍍液分別添加三種濃度(2.0 μM, 4.0 μM, 6.0 μM)之中性非離子型界面活性劑，以觀察對生長厚度 125 nm 之無電鍍 Cu 及 Cu-Mn 薄膜之影響。隨後這些薄膜立即進行快速熱處理，以高解析掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察經高溫(600°C/650°C)短時間的(≤ 60s)退火處理之銅膜團聚球狀化行為。同步輻射吸收能譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)則用以分析 Mn 元素 L₂/L₃ 邊緣吸收能譜，用以探討 Cu-Mn 薄膜抑制高溫球狀化之機理。

參、結果與討論

3.1 介面活性劑對無電鍍 Cu 及 Cu-Mn 薄膜生長之影響

圖 2(a)為添加 2.0 μM 的介面活性劑之無電鍍 Cu 鍍液所析鍍 125 nm 薄膜的 SEM 表面影像。由於此時所添加之介面活性劑濃度不足，因此 Cu 薄膜表面仍存在尺寸 50~100 nm 不規則狀之孔隙。雖延長析鍍時間可消弭這些表面的孔隙缺陷，但卻無法適用生長厚度尺寸低於 125 nm 的無電鍍 Cu 薄膜。圖 2(b)當鍍液之介面活性劑濃度提高 2 倍(4.0 μM)時，無電鍍 Cu 薄膜表面所殘留的孔隙已有顯著

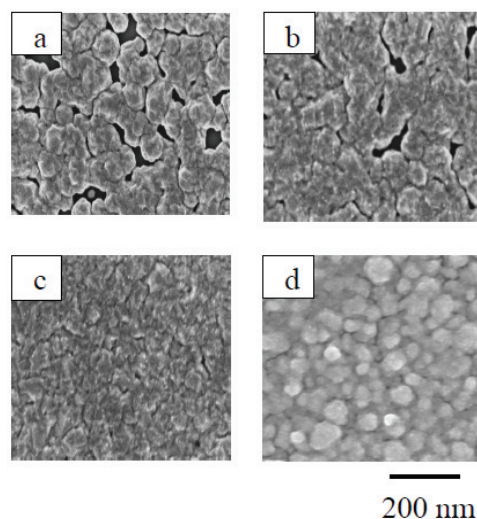


圖 2 典型無電鍍 Cu 鍍液分別添加 (a)2.0 μM 、(b)4.0 μM 、(c)6.0 μM 與無電鍍 Cu-Mn 鍍液添加 (d)6.0 μM 濃度之介面活性劑。在 SiO_2 介電基材表面析鍍生長 125 nm 無電鍍薄膜平面 SEM 顯微影像。

的降低。圖 2(c)當介面活性劑濃度提高至原本採用劑量的 3 倍(6.0 μM)時，無電鍍 Cu 表面即無明顯的孔隙缺陷，薄膜表面形貌連續且完整的。圖 2(d)當無電鍍 Cu-Mn 合金鍍液添加與圖 2(c)相同的介面活性劑濃度(6.0 μM)時，亦可析鍍出不具孔隙缺陷之完整且連續之無電鍍 Cu-Mn 薄膜。

綜合圖 2 結果說明無電鍍 Cu 或 Cu-Mn 合金鍍液添加適當的介面活性劑濃度(6.0 μM)能提高析鍍過程所產生的氫氣的逸離能力。因此能有效地降低氫氣泡阻礙生長所導致的孔隙缺陷，進而在較

低的成膜厚度獲得連續生長的無電鍍銅薄膜。本研究也利用此介面活性劑濃度生長之實驗所需之 125 nm 的電鍍 Cu 或 Cu-Mn 合金薄膜。

3.2 無電鍍 Cu 及 Cu-Mn 合金薄膜 高溫團聚球狀化性能評估

生長在 SiO_2 介電基板之 Cu 薄膜經高溫熱處理常會依晶粒成長、薄膜破裂 (Broken) 與團聚球狀化的敗損程序進行。本研究為了瞭解無電鍍 Cu 及 Cu-Mn 薄膜經熱處理後的團聚球狀化行為，因此利用高溫熱處理(600 $^{\circ}\text{C}$ 與 650 $^{\circ}\text{C}$)進行短時間($\leq 60\text{s}$)的快速退火處理，以觀察這些薄膜在高溫時的團聚球狀化行為差異。

圖 3 為無電鍍 Cu 薄膜分別經高溫 (600 $^{\circ}\text{C}$) 與不同退火時間(5~60s)處理的

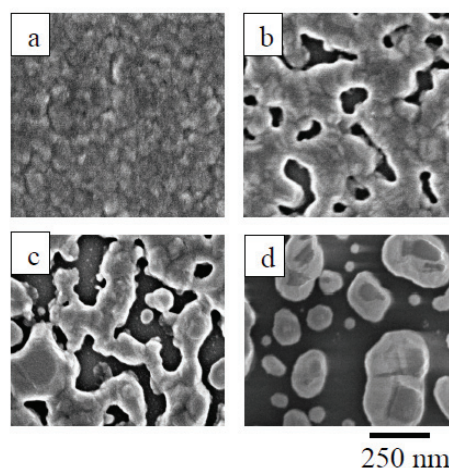


圖 3 無電鍍 Cu 薄膜分別經 600 $^{\circ}\text{C}$ (a)5s、(b)15s、(c)20s、(d)60s 熱處理之 SEM 平面影像。

SEM 平面影像。首先，圖 3 (a) Cu 薄膜經 5s 退火處理其薄膜仍能保持完整的形貌；圖 3 (b)當熱處理時間延長至 15s 時，Cu 薄膜開始在晶粒與晶粒之交界處產生不連續的孔洞或空隙，代表薄膜已開始產生破裂。圖 3 (c)經熱處理 600°C/20s 熱處理後，Cu 膜破裂情況則已相當嚴重。大部分因熱誘發生成的孔隙已交連在一起，並因而使 Cu 膜分離成各自獨立的區域。少部分完全裸露出基材的孔隙處，也可觀察到尺寸約~50 nm 獨立的 Cu 團聚顆粒。圖 3 (d)進一步顯示經 600°C/60s 處理後，連續之無電鍍 Cu 薄膜已完全不復存在，並且轉變成尺寸達 100~200 nm 之團聚 Cu 顆粒。此種高溫 Cu 薄膜團聚行為一般認為是起因於 Cu 與 SiO₂ 介電材料之附著性不佳所致。此外，二者之熱膨脹係數(Cu 的 CTE 為 $17.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ；SiO₂ 之 CTE 為 $0.524 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)與表面能(Cu 的表面能為 1.79 J/m^2 ；SiO₂ 之表面能為 0.62 J/m^2)差異也極大^[13,14]。因此，一旦 Cu 膜經高溫熱處理即會在熱應力的誘發下使連續薄膜產生破裂，進而使其聚集並球狀化。

圖 4 (a)顯示無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜經 600°C/5s 熱處理後，與無電鍍 Cu 膜一樣已有顯著的晶粒成長的現象。圖 4 (b)當熱處理時間延長至 60s 時，無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜僅亦僅能發現薄膜晶粒

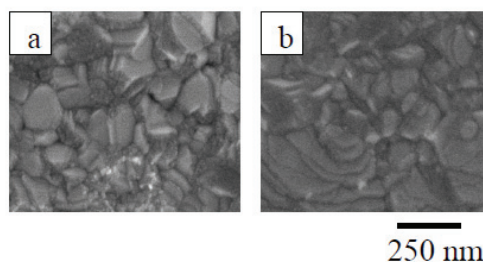


圖 4 無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜分別經 600°C (a)5s 與(d)60s 熱處理的 SEM 平面影像。

之成長現象，卻沒有觀察到如同圖 3(d)之無電鍍 Cu 膜之嚴重的高溫誘發團聚球狀化行為。

圖 5(a)與(b)分別顯示無電鍍 Cu 與 Cu-Mn 合金薄膜進一步在更高溫度(650°C)度下，經 15s 熱處理的薄膜 SEM 平面與橫截面(插圖)影像。圖 5(a)的 SEM 平面照片顯示，當在更高的溫度(650°C)僅需 12s，無電鍍 Cu 膜則幾已完全形成巨大團聚顆粒[見圖 5(a)右下方插圖]。圖 5 (b) 顯示無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜若在相同熱處理條件(650°C/15s)，僅有因高溫誘發之晶粒成長，而不至於產生薄膜破裂或是更嚴重的團聚球狀化。由此再次證實，無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜確實有較無電鍍 Cu 膜更佳之高溫熱穩定性與抗高溫團聚能力。

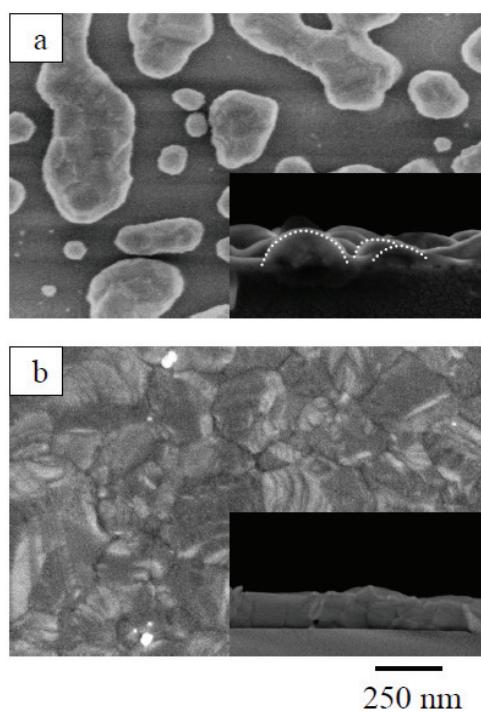


圖 5 (a)無電鍍 Cu 薄膜與(b)無電鍍 Cu-Mn 合金經 650°C/15s 的高溫退火處理之平面與橫截面(插圖)SEM 影像。

3.3 無電鍍 Cu-Mn 合金薄膜抑制高溫團聚機理探討

綜合上述結果 Cu-Mn 合金薄膜相對於 Cu 薄膜在 SiO₂ 表面的抗高溫球狀化能力之所以較佳，極可能是合金薄膜在高溫熱處理後 MnO 氧化物存在於 SiO₂ 基材表面使二者附著性獲得提高；或 MnO 氧化物夾雜存在於薄膜晶界交界處導致晶界表面能較高，而能抑制高溫晶粒晶界凹槽 (Grain Boundary Grooves) 的生成、增加晶

界處孔洞孕核的困難度^[15]。

圖 6 即利用同步輻射 XAS 分析無電鍍 Cu 與 Cu-Mn 合金薄膜經高溫退火，再經稀釋硝酸溶液蝕刻後暴露的 SiO₂ 基材表面 Mn(L₂、L₃) 邊緣吸收能譜。圖 6(a) 顯示經退火後 Cu 薄膜與 SiO₂ 基材界面處 Mn 的邊緣吸收能譜並無任何訊號峰值的產生。圖 6(b) 的 Cu-Mn 合金薄膜試片則可清楚的觀察到分別位於 636.2 eV 與 637.3 eV 能量位置代表 Mn L₃ 之吸收邊緣峰值；即與在 646.7 eV 與 648.5 eV 位置的 Mn L₂ 所貢獻之吸收邊緣峰值^[11]。圖 6(c) 進一步比對標準 MnO 粉末樣品所測得的邊緣吸收能譜的能量位置證實圖 6(b) 的特徵波峰確實為 MnO。

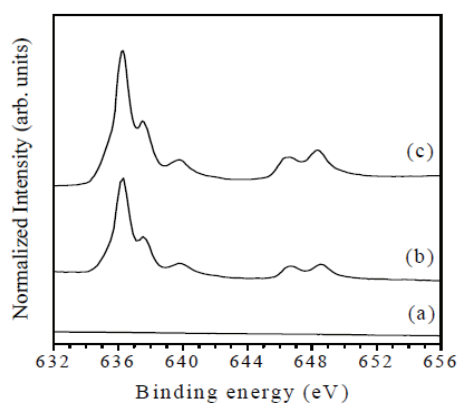


圖 6 經高溫熱處理並移除表面無電鍍 (a)Cu 與 (b)Cu-Mn 鍍層之 SiO₂ 表層及 (c) MnO 粉末的 Mn L-edge 同步輻射 XAS 能譜。

經高溫退火 $\text{SiO}_2/\text{Cu-Mn}$ 薄膜試片之 XAS 能譜介面分析結果顯示， MnO 存在於退火後與無電鍍 Cu-Mn 薄膜鄰近之 SiO_2 界面處，故此 MnO 氧化層可提高二者介面附著性，因此使得 Cu 膜之高溫團聚球狀化不易進行。當然無電鍍 Cu-Mn 薄膜中摻雜微量的 Mn 元素，可藉由無電鍍共沉積在於薄膜晶粒之晶界處。因此能抑制高溫晶界凹槽的形成，使得 Cu-Mn 合金薄膜不易產生高溫聚集，但此部分機制仍須未來進行更深入的研究探討。

四、結論

本研究利用在 SiO_2 介電層表面濕式生長的緻密晶種，藉由調整無電鍍液之介面活性劑濃度，成功地生長厚度 125 nm 的無電鍍 Cu 與 $\text{Cu-Mn}(0.4 \text{ at.}\%)$ 薄膜。經由快速高溫熱退火處理的「 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ 」與「 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Cu-Mn}(0.4 \text{ at.}\%)$ 」積層薄膜試片的 SEM 顯微影像證實，無電鍍 $\text{Cu-Mn}(0.4 \text{ at.}\%)$ 合金薄膜確實有較純無電鍍 Cu 膜佳之抗高溫誘發團聚球狀化的能力。此外，藉由 XAS 能譜分析經高溫退火 $\text{SiO}_2/\text{Cu-Mn}$ 薄膜介面，發現存在 MnO 氧化鍵結層而使能 $\text{Cu-Mn}(0.4 \text{ at.}\%)$ 合金薄膜承受更高的熱處理溫度，而不至於產生銅膜破壞。

伍、參考文獻

- [1] K. Barmak, C. Cabral, Jr., K. P. Rodbell, J. M. E. Harper, "On the use of alloying elements for Cu interconnect applications," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24(2006), pp. 2485–2496.
- [2] P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, S. P. Muraka, "Oxidation resistant high conductivity copper films," *Appl. Phys. Lett.*, 64(1994), pp. 2897–2899.
- [3] W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes, S. P. Muraka, "Low-temperature passivation of copper by doping with Al or Mg," *Thin Solid Films*, 262(1995), pp. 234–241.
- [4] C. J. Liu, J. S. Chen, "Low leakage current $\text{Cu}(\text{Ti})/\text{SiO}_2$ interconnection scheme with a self-formed TiO_x diffusion barrier," *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002), 2678.
- [5] C. J. Liu, J. S. Chen, Y. K. Lin, "Characterization of microstructure, interfacial reaction and diffusion of immiscible $\text{Cu}(\text{Ta})$ alloy thin film on SiO_2 at elevated temperature," *J. Electrochem. Soc.*, 151(2004), G18–G23.
- [6] J. P. Chu, C. H. Lin, "Formation of a reacted layer at the barrierless $\text{Cu}(\text{WN})/\text{Si}$ interface," *Appl. Phys. Lett.*, 87(2005), 211902.
- [7] J. P. Chu, C. H. Lin and Y. Y. Hsieh,

- “Thermal performance of sputtered insoluble Cu(W) films for advanced barrierless metallization,” *J. Electron. Mater.*, 35(2006), pp. 76–80.
- [8] http://www.semicon.toshiba.co.jp/keytechnology/tomorrow/1181843_5583.html
- [9] The National Technology Roadmap for Semiconductors (2012, Update).
- [10] S. T. Chen, Y. H. Hsieh, Y. C. Shih, P. W. Hsu, G. S. Chen, “Synergetic effect of vacuum-plasma and solution-colloidal seeding process for the fabrication of nanostructured barrier layers,” *Electrochem. Commun.*, 9(2007), pp. 2764–2767.
- [11] G. S. Chen, S. T. Chen, Y. L. Lu, “A new seeding and electroless approach to alloying, direct patterning, and self-forming barriers for Cu thin-film nanostructures,” *Electrochem. Commun.*, 12(2010), pp. 1483–1486.
- [12] X. Wu, W. Sha, “Experimental study of the voids in the electroless copper deposits and the direct measurement of the void fraction based on the scanning electron microscopy images,” *Appl. Surf. Sci.*, 255(2009), pp. 4259–4266.
- [13] T. S. Park, S. Suresh, “Effects of line and passivation geometry on curvature evolution during processing and thermal cycling in copper interconnections,” *Acta Mater.*, 48(2000), pp. 3169–3175.
- [14] J. Cechal, J. Polcak, M. Kolibal, P. Babor, T. Sikola, “Formation of copper islands on a native SiO₂ surface at elevated temperatures,” *Appl. Surf. Sci.*, 256(2010), pp. 3636–3641.
- [15] C. Y. Yang, J. S. Chen, “Investigation of copper agglomeration at elevated temperatures,” *J. Electrochem. Soc.*, 150(2003), G826–G830.

