

2008-11-28

## Behavior of Copper Electrodeposition in Copper Electroplating Solution with Different PEG Molecular Weight

Lie YIN

Zeng-lin WANG

---

### Recommended Citation

Lie YIN, Zeng-lin WANG. Behavior of Copper Electrodeposition in Copper Electroplating Solution with Different PEG Molecular Weight[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 431-435.

DOI: 10.61558/2993-074X.1937

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 不同分子量 PEG 的铜电镀液对 电化学沉积铜行为的研究

殷 列, 王增林\*

(陕西师范大学 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘要:** 研究了在酸性镀铜溶液中添加不同分子量的 PEG 对直径为 50 微米、深径比为 1 的镀层盲孔填充效果的影响。结果表明, 随着 PEG 分子量的增加, 电镀铜溶液的微孔填充力明显提高。电流密度为  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ , 添加剂 PEG 分子量 ( $\mu$ ) 超过 6000 时, 镀液可以完全填充盲孔, 镀层不出现任何空洞和缝隙。这是由于添加剂 PEG 能明显加强电镀铜镀液阴极极化, 抑制了电镀铜的沉积。同时, PEG 于镀液中的扩散系数还随其分子量的增加而降低, 从而增加了 SPS 在微孔底部的吸附力, 加速了电镀铜在微孔底部的沉积。进一步, 增大 PEG 分子量, 沉积铜膜的表面粗糙度、铜膜结晶度和电阻率均有所降低。

**关键词:** 电镀铜; PEG; 分子量; 微孔填充; 阴极极化; 结晶度

**中图分类号:** TQ153.1<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

电化学沉积铜已广泛应用于半导体和印刷电路板孔金属化的互连线<sup>[1-3]</sup>。随着芯片集成度的不断提高, 互连线的宽度越来越窄, 高深径比微孔无空洞、无缝隙填充已成为印刷电路板铜互连线制造技术的一个关键<sup>[2]</sup>。为了保证印制板铜互连线质量, 方法是在电镀液中添加聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS)、聚乙二醇 (PEG)、 $\text{Cl}^-$  等添加剂以实现微孔的超级电镀铜填充。研究表明 SPS 的加入, 加速电镀铜的沉积<sup>[4-5]</sup>, 而 PEG 和  $\text{Cl}^-$  的共同加入则抑制铜沉积<sup>[6]</sup>。由于 PEG 分子量与其在电镀液中的吸附、扩散与微孔填充有密切关系<sup>[7-9]</sup>, Dow 研究了不同分子量 PEG 对直径 105  $\mu\text{m}$ 、深度 55  $\mu\text{m}$  的微孔填充效果的影响<sup>[7]</sup>, Stelter 研究了添加不同分子量 PEG 对电镀液阴极极化的影响<sup>[9]</sup>, Hebert 报道了不同分子量 PEG 对电镀液沉积电位的影响<sup>[10]</sup>。另外, Vas'ko<sup>[11]</sup>和 Osaka<sup>[12]</sup>研究了大马士革铜电镀液中添加剂 ( $\text{Cl}^-$ , PEG, SPS) 的种类和浓度对镀铜膜自结晶、电阻率的影响。然而, 有关直径为 50  $\mu\text{m}$ 、深径比为 1 的盲孔的超级电镀铜填充以

及 PEG 分子量对填充效果的影响未见文献报道。本文研究不同分子量 PEG 对直径为 50  $\mu\text{m}$ 、深度为 50  $\mu\text{m}$  微孔的填充效果以及沉积铜膜质量的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料

基板为两面和中间夹层均含 25  $\mu\text{m}$  厚铜膜的环氧树脂基板, 其盲孔由激光法烧制, 直径为 50  $\mu\text{m}$ 、深度为 50  $\mu\text{m}$ 。实验时将基板切成 45 mm  $\times$  20 mm 的长方形小片。实验药品均为分析纯, 电镀液由去离子水配制。分子量 ( $\mu$ ) 为 600 的 PEG 用 PEG-600 来表示。

### 1.2 流程

为了在基体表面形成连续、均匀铜种子层, 环氧树脂基底先经膨润、微蚀等前处理。然后, 将试样板浸入  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  的胶体溶液作表面活化和敏化处理; 再于化学镀铜液 (70  $^\circ\text{C}$ ) 中处理 30 min, 使其表面和微孔内部形成 2~3  $\mu\text{m}$  厚, 连续均匀的铜

种子层. 上述试样板的前处理过程、表面活化条件和化学镀铜溶液组成见文献<sup>[13]</sup>. 化学镀铜后的基板微孔借助电镀铜来填充. 为观察不同分子量 PEG 对电镀铜液微孔填充效果的影响, 镀铜后的基板经过镶嵌、抛磨、干燥, 后使用金相显微镜观察其微孔截面填充效果. 电镀铜溶液主要组成如表 1 所示, 电镀时电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$ , 时间  $90 \text{ min}$ .

表 1 电镀铜溶液的主要组成

Tab 1 Main components of the electroplating Cu solution ( $t: 25^\circ\text{C}$ )

Component	Concentration
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$0.65 \text{ mol/L}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$0.53 \text{ mol/L}$
$\text{Cl}^-$	$40 \text{ mg/L}$
SPS	$15 \text{ mg/L}$
PEG ( $u=600, 1000, 4000, 6000, 8000$ )	$350 \text{ mg/L}$

### 1.3 电化学测定

CHI660型电化学工作站、三电极体系(上海辰华仪器公司)工作电极为铜电极( $3.0 \text{ mm}$ ), 每次实验前依次用 6#、4#金相砂纸及  $100 \text{ nm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光成镜面, 超纯水超声清洗. 对电极为铂片( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ), 参比电极为饱和甘汞电极. 扫描速率均为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 溶液温度为  $25^\circ\text{C}$ .

### 1.4 镀铜膜结构表征

使用 D/MAX-3C X 射线衍射仪(日本理学公司,  $\text{CuK}\alpha$  靶, 波长为  $1.5406 \text{ nm}$ , 管流  $40 \text{ mA}$ , 管压  $40 \text{ kV}$ , 以石墨单色器滤波, 扫描速率为  $1^\circ/\text{min}$ )测定铜镀层结晶状态. WET-SPM-9500-3 原子力显微镜(AFM, Shimadzu Co Ltd)观察铜镀层表面粗糙程度. 电镀铜膜的电阻率则由四点探针仪(SZT-2000)测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同分子量的 PEG 对电镀铜微孔填充能力的影响

图 1 为添加不同分子量 PEG 的电镀铜溶液填充微孔的截面照片. 可以看出, 对于 PEG-600 的电镀铜液(a), 微孔内铜填充的厚度较薄, 且微孔内外均均匀沉积(上层表面原先有  $25 \mu\text{m}$  的铜膜). 这说明 PEG-600 分子体积小, 易进入微孔. 由

于 PEG-600 在微孔内外的浓度基本相同, 使其 PEG- $\text{Cl}^-$  对微孔内外铜沉积的抑制作用基本相同, 从而形成均匀沉积层. 而当 PEG 分子量从 1000 增加到 4000 时(b, c), 电镀铜在微孔底部沉积速率高于微孔表面铜沉积速率, 这主要是由于 PEG 分子量增大, 使其难进入微孔. 同时, 随着 PEG 分子量的继续增加, 以及在基材表面吸附力的增强, 使得 PEG 在微孔内外的浓度差别相应扩大, 从而使 PEG- $\text{Cl}^-$  对铜在基材表面沉积的抑制作用大于铜在微孔内沉积的抑制作用. 当电流密度为  $2 \text{ A/dm}^2$  和 PEG 分子量为 6000 时(d), 电镀铜已经完全填充整个盲孔, 没有任何空洞或缝隙出现, 表明在该电镀条件下已经完全实现了超级电镀铜填充. PEG 分子量增至 8000 时(e), 微孔填充后的基板在有微孔的上部出现了过度沉积, 即 overgrowth 现象, 这也是形成超级电镀铜填充的另一个证据. 以上结果表明, 电镀液 PEG 分子量对铜在基材表面沉积的抑制作用随分子量增大而增强.

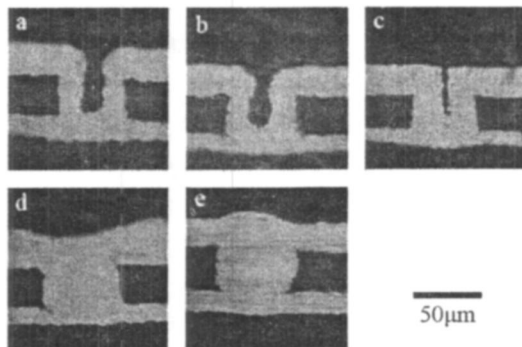


图 1 含不同分子量 PEG 的电镀铜溶液填充微孔的截面照片 PEG 分子量: a) 600, b) 1000, c) 4000, d) 6000, e) 8000

Fig 1 Cross-sectional images of holes filled in the electroplating solution with various PEG PEG ( $u$ ): a) 600, b) 1000, c) 4000, d) 6000, e) 8000

### 2.2 极化曲线

图 2 示出添加不同分子量 PEG 的电镀液的阴极极化曲线. 如图, 随着 PEG 分子量由 600 增至 8000,  $\text{Cu}^{2+}$  的还原电位也从  $-0.32 \text{ V}$  逐渐负移到  $-0.45 \text{ V}$ , 同时, 还原电流也明显变小.  $\text{Cu}^{2+}$  还原电位的明显负移和还原电流的显著减小说明随着 PEG 分子量增大, PEG 对铜沉积的抑制作用越来越强.

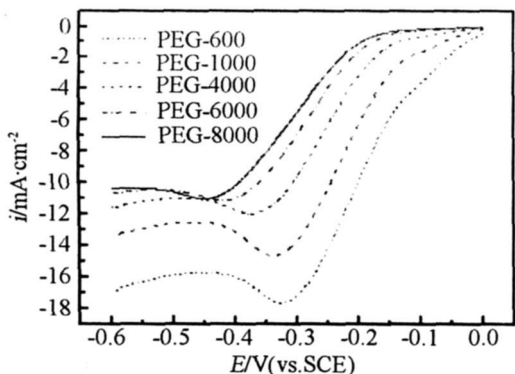


图 2 添加不同分子量 PEG 的电镀液阴极极化曲线  
PEG 分子量: 600, 1000, 4000, 6000, 8000

Fig. 2 Cathodic polarization in copper electroplating solution with various PEG  
PEG (u): 600, 1000, 4000, 6000, and 8000

### 2.3 电镀铜的物理特性表征

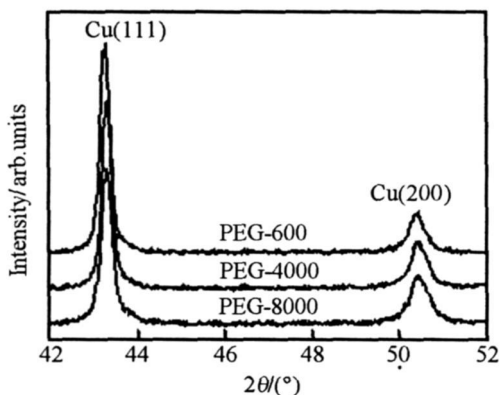


图 3 添加不同分子量 PEG 的电镀液电沉积铜膜的 XRD 图谱 电流密度:  $2 \text{ A/dm}^2$ , 沉积时间: 90 min

Fig. 3 XRD spectra of the Cu films electrodeposited from plating bath containing different molecular weights of PEG  $I: 2 \text{ A/dm}^2$ , plating time 90 min

图 3 为在添加不同分子量 PEG 的电镀液中电

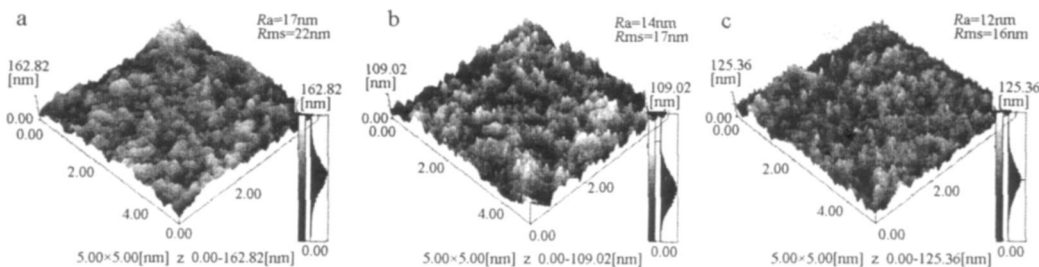


图 4 不同分子量的 PEG 电镀液电沉积铜膜的 AFM 照片 a) PEG-600, b) PEG-4000, c) PEG-8000

Fig. 4 AFM images of Cu films deposited from electroplating solution containing different MW PEG

a) PEG-600, b) PEG-4000, c) PEG-8000

沉积铜膜的 XRD 图谱. PEG 分子量为 600 时, 铜镀膜的峰强度比  $I(111)/I(200)$  为 5.15,  $\text{Cu}(111)$  晶面的半宽高为  $0.27^\circ$ ; 而 PEG 分子量从 4000 增大到 8000 时, 铜镀膜的峰强度比  $I(111)/I(200)$  由 4.09 降至 3.289,  $\text{Cu}(111)$  晶面的半宽高由  $0.282^\circ$  增至  $0.318^\circ$ . 这说明随着 PEG 分子量增大, 铜镀膜的结晶度降低, 铜镀膜在 (111) 晶面的成核趋势也不断减弱, 不利于其机械性能的提高.

铜膜的电阻率是衡量铜膜质量的重要指标, 本文采用四点探针法测定铜膜的电阻率, 其结果列于表 2. 由表可见, 电镀铜膜的整体电阻率在  $1.90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以下, 明显低于化学镀铜膜的电阻率 ( $2.20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以上). 同时, 随着 PEG 分子量增大, 铜镀膜的电阻率有少许减小, 说明高分子量的 PEG 的加入, 有利于获得高质量的电镀铜膜.

表 2 在不同分子量 PEG 的电镀液中电沉积铜膜的电阻率  
Tab. 2 Resistivity of the Cu films electrodeposited from the plating bath containing different PEG

PEG (u)	铜膜厚度 / $\mu\text{m}$	$\rho/\mu\Omega \cdot \text{cm}$
600	22.6	1.88
4000	24.4	1.81
8000	22.9	1.79

图 4 示出不同分子量 PEG 电镀液铜镀膜的 AFM 照片. 从图可以看出, PEG 分子量为 600 时, 铜镀膜的粗糙度 ( $R_a$ ) 和方均粗糙根值 ( $R_{ms}$ ) 分别为  $17 \text{ nm}$  和  $22 \text{ nm}$ . 当 PEG 分子量从 4000 增大到 8000 时, 铜镀膜的粗糙度 ( $R_a$ ) 由  $14 \text{ nm}$  降至  $12 \text{ nm}$ , 其方均粗糙根值 ( $R_{ms}$ ) 也由  $17 \text{ nm}$  降至  $16 \text{ nm}$ . 这说明随电镀液 PEG 分子量的增大, 铜颗粒晶粒变细, 铜镀膜表面越光滑.

### 3 结 论

添加剂 PEG对镀铜溶液微孔填充能力具有相当影响,而且随着 PEG分子量增大,电镀液的微孔填充力明显增强.当电流密度为  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$  时,添加 6000、8000分子量的 PEG电镀液能够完全填充直径  $50 \mu\text{m}$ 、深径比为 1的微孔,没有任何空洞和缝隙出现.随着 PEG分子量增大,  $\text{Cu}^{2+}$ 的极化电位明显负移,还原电流减小,抑止了铜在表面的沉积.沉积铜的物理特性研究表明,随着添加剂 PEG分子量增大,沉积铜层的结晶度和  $\text{Cu}(111)$ 晶面的成核趋势降低,沉积铜膜的电阻率也随之降低,表面更加光滑.

### 参考文献 (References):

- [1] Andricacos P C, Uzoh C, Dukovic J O, et al. Damascene copper electroplating for chip interconnections [J]. *IBM J Res Dev* 1998, 42 (5): 567.
- [2] Kobayashi T, Kawasaki J, Kuniaki M, et al. Via-filling using electroplating for build-up PCBs [J]. *Electrochim Acta* 2001, 47: 85.
- [3] Dow W P, Huang H S, Lin Z. Interactions between brightener and chloride ions on copper electroplating for laser-drilled via-hole filling [J]. *Electrochim Solid-State Lett* 2003, 6 (9): C134.
- [4] Pasquale M A, Gassa L M, Arvia A J. Accelerator aging effects during copper electrodeposition [J]. *Electrochim Acta* 2008, 53: 5891.
- [5] Moffat T P, Baker B, Wheeler D, et al. Accelerator aging effects during copper electrodeposition [J]. *Electrochim Solid-State Lett* 2003, 6 (9): C59.
- [6] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol chloride and copper in plating baths: a surface-enhanced Raman study [J]. *Phys Chem B* 2003, 107: 9415.
- [7] Dow W P, Yen M Y, Lin W B, et al. Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating [J]. *Electrochim Soc* 2005, 152 (11): C769.
- [8] Willey M J, West A C. Microfluidic studies of adsorption and desorption of polyethylene glycol during copper electrodeposition [J]. *Electrochim Soc* 2006, 153 (10): C728.
- [9] Stelter M, Bombach H, Nesterov N. Using polyethylene glycols as alternative inhibitors in copper electrorefining [J]. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society* 2002, 54: 32.
- [10] Hebert K R, Adhikari S, Houser J E. Chemical mechanism of suppression of copper electrodeposition by poly(ethylene glycol) [J]. *Electrochim Soc* 2005, 152 (5): C324.
- [11] Vas'ko V A, Tabakovic I, Riemer S C. Effect of organic additives on structure, resistivity, and room-temperature recrystallization of electrodeposited copper [J]. *Microelectron Eng* 2004, 75: 71.
- [12] Hasegawa M, Nonaka Y, Negishi Y, et al. Enhancement of the ductility of electrodeposited copper films by room-temperature recrystallization [J]. *Electrochim Soc* 2006, 153 (2): C117.
- [13] Jiang H Y, Liu Z J, Wang X W, et al. Effect of triethanolamine on deposition rate of electroless copper plating [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 2007, 85 (2): 103.

# Behavior of Copper Electrodeposition in Copper Electroplating Solution with Different PEG Molecular Weight

YIN Lie WANG Zeng-lin\*

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry (Shaanxi Normal University),  
Ministry of Education, School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University,  
Xi'an, 710062, China)

**Abstract:** The effect of the polyethylene glycol (PEG) molecular weight (MW) upon via-hole filling with diameter of  $50\ \mu\text{m}$  and aspect ratio of 1 in the acid copper plating solution was studied. The cathodic polarization in copper electroplating bath with PEG of different molecule weights was investigated by linear sweep voltammetry. The surface roughness, crystallography and the resistivity of copper films were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and the four-point probe measurements. The results showed that the polarization on the cathode and the hole-filling capability of electroplating copper bath were increased evidently with an increase of PEG molecular weight from 600 to 8000. When the PEG MW was larger than 6000 in electroplating bath, a void-free filling was achieved. While the surface roughness, resistivity and crystallinity of plated Cu film were decreased with an increase of PEG molecular weight from 600 to 8000.

**Key words:** copper electrodeposition; PEG; molecular weight; hole-filling; cathodic polarization; crystallinity