



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103668356 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310697666. 2

(22) 申请日 2013. 12. 17

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 凌惠琴 张子名 李明 杭弢

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 牛山 陈少凌

(51) Int. Cl.

C25D 3/38 (2006. 01)

C25D 7/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法, 包括以下步骤: 将带有 TSV 通孔的硅片放在前处理液中进行超声波前处理; 将所述硅片浸入到含 Cu^{2+} 、 Cl^- 和硫酸的酸性硫酸铜电镀液中; 将添加剂 PEG、SPS、JGB 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对进行预混合, 静置, 获得预混合的添加剂溶液, 将所述预混合的添加剂溶液注入所述酸性硫酸铜电镀液中, 经过搅拌混合后, 在恒定工作电流下进行电镀, 同时在电镀过程中使电镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽。本发明在镀液中增加了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对与 PEG 和 SPS 进行组合, 从而加快通孔内部铜的沉积速率并能够有效抑制表面铜的沉积, 进而实现无缺陷填充并降低表面镀铜的厚度, 方便后续处理过程。

1. 一种在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤(1) 将带有 TSV 通孔的硅片放在前处理液中进行超声波前处理;

步骤(2) 将所述经过前处理的硅片浸入到含 Cu^{2+} 、 Cl^- 和硫酸的酸性硫酸铜电镀液中, 所述酸性硫酸铜电镀液的 pH 值为 $0 \sim 4$;

步骤(3) 将添加剂 PEG、SPS、JGB 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对进行预混合, 静置, 获得预混合的添加剂溶液, 将所述预混合的添加剂溶液注入所述酸性硫酸铜电镀液中, 经过搅拌混合后, 在恒定工作电流下进行电镀, 同时在电镀过程中使电镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽。

2. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 步骤(1) 中, 所述超声波前处理的时间为 2min。

3. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 步骤(2) 中, 所述酸性硫酸铜电镀液的 Cu^{2+} 浓度为 35g/L、 Cl^- 浓度为 50ppm、硫酸浓度为 0.6mol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 步骤(3) 中, 添加剂 PEG、SPS、JGB 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对进行预混合后的静置时间为 3 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 步骤(3) 中, 电镀过程在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定工作电流下进行电镀, 增加了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对在阴极表面发生还原反应使铜离子沉积电流减小从而降低了 TSV 通孔口周围铜离子的沉积速率。

6. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 步骤(3) 中, 电镀过程采用尺寸固定的不溶性电极, 避免了使用电解铜阳极会引入杂质。

7. 根据权利要求 1 所述的电镀方法, 其特征在于, 电镀过程中镀液通过装有高纯铜粒的电解槽, 补充消耗的铜离子和 Fe^{2+} 离子, 延长电镀液寿命。

8. 根据权利要求 7 所述的电镀方法, 其特征在于, 沉积铜中的杂质减少, 将镀层内应力降低到 10MPa 以下, 从而得到性能更加稳定的 TSV 互联器件。

在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法

技术领域

[0001] 本发明属于电子封装技术领域,具体涉及一种在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法。

背景技术

[0002] 基于硅通孔的 TSV 三维叠层封装是封装技术发展的必然趋势。目前 TSV 通孔填充的研究重点已经从无孔隙填充转到高速,高质量,低成本填充上来。在电镀过程中面临着添加剂的氧化消耗,夹杂和铜阳极带来的一系列问题。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对可以控制电极电位,防止添加剂氧化夹杂,使惰性电极的应用成为可能,降低镀液中的磷含量,减少杂质;并且通过 Fe^{3+} 浓度控制,利用通孔内外电流效率的差别可提高镀液的超填充能力,降低添加剂的使用。但是氧化还原对在 TSV 通孔电镀中对其他有机添加剂的影响,对通孔填充效果和镀层质量的影响还亟待深入研究。本发明过程中通过研究 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对电极过程动力学、添加剂作用和镀层性能特别是应力的影响,明确了镀层应力与杂质之间的关系,提高镀液的超填充能力,提高镀层可靠性,降低成本。

发明内容

[0003] 针对现有镀铜填充技术存在的上述问题,本发明提供了一种在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法,本发明在镀液中增加了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对与 PEG 和 SPS 进行组合,从而加快通孔内部铜的沉积速率并能够有效抑制表面铜的沉积,进而实现无缺陷填充并降低表面镀铜的厚度方便后续处理过程。

[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的,一种在铜互连硫酸铜镀液中添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的电镀方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0005] 步骤(1) 将带有 TSV 通孔的硅片放在前处理液中进行超声波前处理;

[0006] 步骤(2) 将所述经过前处理的硅片浸入到含 Cu^{2+} 、 Cl^- 和硫酸的酸性硫酸铜电镀液中,所述酸性硫酸铜电镀液的 pH 值为 0 ~ 4;

[0007] 步骤(3) 将添加剂 PEG、SPS、JGB 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对进行预混合,静置,获得预混合的添加剂溶液,将所述预混合的添加剂溶液注入所述酸性硫酸铜电镀液中,经过搅拌混合后,在恒定工作电流下进行电镀,同时在电镀过程中使电镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽。

[0008] 优选的,步骤(1) 中,所述超声波前处理的时间为 2min。

[0009] 优选的,步骤(2) 中,所述酸性硫酸铜电镀液的 Cu^{2+} 浓度为 35g/L、 Cl^- 浓度为 50ppm、硫酸浓度为 0.6mol/L。

[0010] 优选的,步骤(3) 中,添加剂 PEG、SPS、JGB 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对进行预混合后的静置时间为 3 小时。

[0011] 优选的,步骤(3) 中,电镀过程在 10mA/cm² 的恒定工作电流下进行电镀,增加了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对在阴极表面发生还原反应使铜离子沉积电流减小从而降低了 TSV 通孔

口周围铜离子的沉积速率。

[0012] 优选的,步骤(3)中,电镀过程采用尺寸固定的不溶性电极,避免了使用电解铜阳极会引入杂质。

[0013] 优选的,电镀过程中镀液通过装有高纯铜粒的电解槽,补充消耗的铜离子和 Fe^{2+} 离子,延长电镀液寿命。

[0014] 更优选的,沉积铜中的杂质减少,将镀层内应力降低到 10MPa 以下,从而得到性能更加稳定的 TSV 互联器件。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:与不含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对的镀液相比,因为 Cu^{2+} 是由镀液通过含有高纯铜颗粒的电解槽 Fe^{3+} 与 Cu 反应产生的,因此本发明方法中可以使用尺寸固定的不溶性阳极,这样就可以防止由于可溶性铜阳极在溶解过程中会引入含磷杂质,同时因为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的存在可以减少加速剂的使用,从而保证了得到的沉积铜含有更少的杂质,含有较少的杂质在增加了性能的稳定性的同时也降低了镀层应力,保证镀层应力在 10MPa 以下;由于 Fe^{3+} 在阴极表面还原为 Fe^{2+} 消耗了电子,降低了 TSV 通孔口周围硅表面铜离子沉积电流,从而导致了通孔周围表面处沉积的铜膜比较薄,而且因为 Fe^{3+} 的传递主要受到扩散控制,因此对 TSV 通孔内部的沉积速不受到影响,从而方便了 Cu^{2+} 的同时方便后续化学抛光过程。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对的存在减薄了表面铜膜的同时能够实现更大直径的通孔的无缺陷填充。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0017] 实施例 1

[0018] 本实施例涉及一种在固定电极条件下的 TSV 电镀方法,包括以下步骤:

[0019] 步骤(1) 带有 TSV 通孔的硅片的制备:首先采用深反应离子刻蚀(Deep Reactive Ion Etch, DRIE)制作一定尺寸的通孔,然后利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)沉积绝缘层,使用的沉积材料为氮化硅或二氧化硅(SiN_x 或 SiO_2),接着利用有机金属化学气相沉积法(MOCVD)沉积阻挡层(TiN 或 TaN),作用是防止铜向硅基底的扩散,最后用化学气相沉积法(CVD)或者物理气相沉积法(PVD)沉积种子层(Cu);

[0020] 步骤(2) 将带有 TSV 通孔的硅片在前处理液中经过超声波处理 2min;

[0021] 步骤(3)将经过前处理的硅片浸入到含 Cu^{2+} 浓度为 35g/L、 Cl^- 浓度为 50ppm、硫酸浓度为 0.6mol/L 的酸性硫酸铜电镀液中, pH 值对溶液中离子的存在状态有至关重要的作用,PH 值在 0-4 之间时在正电位下,溶液以二价铜离子存在;

[0022] 步骤(4) 将以下添加剂预混合处理,包括:300ppm PEG (polyethylene glycol)、3ppm SPS (bis-(3-sulfopropyl)disulfide)、20ppm JGB (整平剂)、50ppm Cl^- 、0.5g/L Fe^{2+} 以及 0.024g/L Fe^{3+} ,其中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是通过 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 来添加,获得预混合的添加剂混合液;将预混合的添加剂混合液加入到电镀液中,经过充分的搅拌混合,在固定电极条件下,在 10mA/cm² 的恒定工作电流下采用尺寸固定的不溶性电极进行电镀,电

极电势为为 -150mV, 在电镀过程中, 让镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽。

[0023] 实施例 2

[0024] 本实施例涉及一种在旋转圆盘电极(RDE)条件下的 TSV 电镀方法, 包括以下步骤:

[0025] 步骤(1) 带有 TSV 通孔的硅片的制备: 首先采用深反应离子刻蚀(Deep Reactive Ion Etch, DRIE)制作一定尺寸的通孔, 然后利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)沉积绝缘层, 使用的沉积材料为氮化硅或二氧化硅(SiN_x 或 SiO_2), 接着利用有机金属化学气相沉积法(MOCVD)沉积阻挡层(TiN 或 TaN), 作用是防止铜向硅基底的扩散, 最后用化学气相沉积法(CVD)或者物理气相沉积法(PVD)沉积种子层(Cu);

[0026] 步骤(2) 将带有 TSV 通孔的硅片在前处理液中经过超声波处理 2min;

[0027] 步骤(3) 将经过前处理的硅片浸入到含 Cu^{2+} 浓度为 35g/L、 Cl^- 浓度为 50ppm、硫酸浓度为 0.6mol/L 的酸性硫酸铜电镀液中, pH 值对溶液中离子的存在状态有至关重要的作用, pH 值在 0-4 之间时在正电位下, 溶液以二价铜离子存在;

[0028] 步骤(4) 将以下添加剂预混合处理, 包括: 300ppm PEG (polyethylene glycol)、3ppm SPS (bis-(3-sulfopropyl) disulfide)、20ppm JGB (整平剂)、50ppm Cl^- 、12g/L Fe^{2+} 以及 0.5g/L Fe^{3+} , 其中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是通过 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 来添加, 获得预混合的添加剂混合液; 将所述预混合的添加剂混合液加入到电镀液中, 经过充分的搅拌混合, 在旋转圆盘电极(RDE)条件下, 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定工作电流下采用尺寸固定的不溶性电极进行电镀, 其中旋转圆盘电极的转速为 900rpm (此时工作电流的 9% 被 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 还原反应消耗掉), 电极电势为 -50mV, 在电镀过程中, 让电镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽。

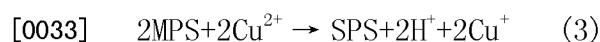
[0029] 实施效果

[0030] 根据实施例 1 和实施例 2, 本方法要求添加剂根据需要添加的比例预混合一段时间后再添加到电镀液中, 由于 Fe^{2+} 与铜离子以及 SPS 与 Fe^{2+} 之间存在下列反应:

[0031]



[0032]



[0035] 通过反应(1)增加了 Cu^+ 的浓度从而加快了铜的沉积速率, 因为 Fe^{2+} 的传质速度受扩散控制, 实验加速存在一个极大值。通过反应(2)产生的 MPS 比 SPS 加速效果要快。反应(2) - (4) 可以消耗 Fe^{2+} 来保持溶液里 MPS 的量不变, 同时 Fe^{2+} 能够通过 Fe^{3+} 与高纯铜颗粒发生反应不断的产生而且在阴极有部分 Fe^{2+} 产生, 因此可以加快通孔内部的铜的沉积速率。通过实验研究表明 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对 SPS 在沉积表面处的反应基本没有影响, 主要是对电解液组成有影响, 即产生 MPS 的平衡。

[0036] 根据实施例 1 和实施例 2, 在旋转电极条件下, 电极过电势降低了, 由于旋转电极条件下铁离子的传质作用加快使电极过电位降低, 能够更好的抑制通孔口处的铜离子沉积。

[0037] 在本发明方法的电镀过程中, 让电镀液通过装有高纯铜颗粒的电解槽, 在这个过

程中 Fe^{3+} 与铜颗粒发生氧化还原反应,生成了 Fe^{2+} 以及 Cu^{2+} ,从而实现了铁离子生成与消耗的平衡,而且生成的铜离子能够补充镀液中铜离子的消耗,从而能够延长镀液的使用寿命。

[0038] 由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对能够减慢通孔口处的铜离子沉积,同时能够加快通孔内部铜离子沉积速率,这样就可以减少添加剂的使用。

[0039] 本发明方法中通过使用惰性电极并且使镀液通过高纯铜颗粒从而避免了使用阳极铜会引入含磷杂质的缺点。由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的使用可以减少添加剂的消耗,添加剂的使用减少也能够得到更加纯净的铜,含有较少的杂质能够得到性能更加稳定的器件,也能够将镀层应力降低到 10MPa 以下。

[0040] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。