

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

兩種含硫醇基添加劑對電鍍銅填孔力影響之研究

Effects of Additives Containing Mercapto Group on Copper
Electroplating Filling Performances

研究生：張玉塵

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

中華民國九十七年九月

兩種含硫醇基添加劑對電鍍銅填孔力影響之研究

Effects of Additives Containing Mercapto Group on Copper
Electroplating Filling Performances

研究生：張玉塵

Student：Yu-Chen Chang

指導教授：林 鵬 教授

Advisor：Dr. Pang Lin

吳樸偉 教授

Dr. Pu-Wei Wu

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in Materials science and Engineering

Sep. 2008

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年九月

兩種含硫醇基添加劑對電鍍銅填孔力影響之研究

學生：張玉塵

指導教授：林 鵬 教授

吳樸偉 教授

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

摘 要

以 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 及 2-mercapto-benzothiazole 兩種含硫醇基的有機化合物分別作為微尺寸銅電鍍的添加劑。在具備 120nm 寬度溝槽的矽晶圓基板上電鍍銅，並觀察添加劑對填孔能力的影響，同時以 AFM 觀察電鍍銅層的表面平整度。

從 I-V 量測分析，添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 配方有較好的加速銅離子還原能力，但此配方在低添加濃度高電鍍電流與高添加濃度低電鍍電流條件下，無法獲得“superfilling”的填孔效果。

其中除了添加 100 μM 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 配方於低電流密度電鍍下的銅導線試片會出現空孔缺陷，其餘配方均可以達成 IBM 理論中所謂“superfilling”的效果。高添加濃度於高電鍍電流條件下電鍍，因利於均勻成核故試片表面形貌較平整。

Effects of Additives Containing Mercapto Group on Copper Electroplating Filling Performances

Student : Yu-Chen Chang

Advisor : Dr. Pang Lin

Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Compounds of 6-amino-2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole were investigated as chemical additives for Cu electrodeposition in trenches of 120 nm width on Si substrates. The Scanning Electron Microscope was employed to observe the morphologies of the electrodeposited Cu and evaluated the trench-filling abilities of the additives. Electrochemical analysis was conducted to measure their respective reducing performances and Atomic Force Microscope was adopted to record the surface roughness.

From current-potential profiles, the additive of 6-amino-2-mercaptobenzothiazole exhibited an enhanced Cu electrodeposition behavior. Unfortunately, it was not able to deliver the “superfilling” requirement at low concentration/high depositing current, as well as high concentration/low depositing current. For both additives, improved surface characteristics were obtained at high concentration and current density

誌 謝

去年退伍，回到交大繼續完成懸宕的碩士論文。首先要感謝指導教授林鵬老師的接納、包容及研究工作上的支援；感謝指導教授吳樸偉老師在實驗上的指導及在待人處事上一直給我磨練的機會。其次也很感謝已退休的涂肇嘉老師多年來的指導與教誨，還要感謝口試委員鄭裕庭教授的指導與建議。

感謝和成、佩砮兩位工作夥伴在實驗上給我許多幫助；感謝勝結、Matt、逸凡、柏均及雲閔在論文研究期間多方的幫忙；感謝世儒、育淇及苡叡在實驗上給與的建議與討論，也感謝咏錚、庭瑜、境好的幫助與鼓勵；感謝耕余、滌芳和茹夢常常在實驗儀器上的支援；也感謝于凡、立忠、儷尹、儷曄、晨宏和冠廷於論文研究期間的支援。還要感謝巴斯夫公司的詹博士、Justin、Astar 在實驗上熱心的協助。

最後要感謝我的另一半-兆玲，多年來持續給我鼓勵與支持，默默的為我照顧家庭，感謝母親及兒子正揚、正威這些年來的支持，是你們給我安定的心，讓我能持續的把碩士論文完成。

目錄

第一章、緒論	1
第二章、理論與文獻回顧	5
2-1 晶圓銅製程技術簡介	5
2-2 電化學電鍍法	9
2-3 無電鍍法	15
第三章、實驗器材及實驗步驟	17
3-1 分析儀器	17
3-2 實驗步驟	18
3-2-1 實驗流程	18
3-2-2 電鍍液製備	18
3-2-3 前置作業	19
3-2-4 電鍍	20
3-2-5 分析	21
第四章、實驗結果與討論	22
4-1 添加劑系統的選用	22
4-2 電鍍添加劑極化曲線測試	24
4-3 SEM 觀察分析	26
4-3-1 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 試片觀察	26
4-3-2 添加 2-mercaptobenzothiazole 試片觀察	36
4-3-3 SEM 觀察試片剖面及表面形貌整體比較	42
4-4 AFM 觀察分析	42
第五章、結論與建議	45
第六章、參考文獻	47

圖目錄

圖 1.1:RC delay 與 IC 製程技術 Generation 關係圖。.....	2
圖 1.2:各種被考慮為 IC 連線用金屬化材料之金屬的物理性質比較圖。...	3
圖 2.1:IC 結構尺度與延遲時間的關聯性示意圖。.....	5
圖 2.2:銅導線的雙鑲嵌製程示意圖。.....	7
圖 2.3:新舊導線製程比較示意圖。.....	8
圖 2.4:銅導線電鍍過程的三種發展模式與結果示意圖。.....	10
圖 2.5:superfilling 機制示意圖。.....	11
圖 2.6:晶圓電鍍銅完美填充過程的示意圖。.....	12
圖 2.7:無電鍍銅的常用配方組成。.....	16
圖 3.1:實驗流程圖。.....	18
圖 3.2:電鍍裝置示意圖。.....	20
圖 3.3:電化學 I-V 曲線量測裝置示意圖。.....	21
圖 4.1:兩種添加劑的化學結構式。.....	23
圖 4.2:BE、BE+PEG、BE+10 μM 2-mercapto.、BE+10 μM 6-amino. 電流-電壓曲線比較圖。.....	24
圖 4.3:BE、BE+1 μM 6-amino. 及 BE+10 μM 6-amino. 之電流-電壓曲線 比較圖。.....	25
圖 4.4:BE、BE+10 μM 2-mercapto. 及 BE+100 μM 2-mercapto. 電流-電壓曲線比較圖。.....	26
圖 4.5:添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 1。.....	27
圖 4.6:添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 2。.....	28
圖 4.7:添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 3。.....	28
圖 4.8:添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 4。.....	29
圖 4.9:添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 5。.....	30

圖 4.10: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 6。	30
圖 4.11: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 7。	31
圖 4.12: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 8。	32
圖 4.13: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 9。	32
圖 4.14: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 10。	33
圖 4.15: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 11。	33
圖 4.16: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 12。	34
圖 4.17: 添加 6-amino-2-mercapto. 電鍍試片剖面 13。	35
圖 4.18: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 1。	36
圖 4.19: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 2。	37
圖 4.20: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 3。	37
圖 4.21: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 4。	38
圖 4.22: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 5。	39
圖 4.23: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 6。	39
圖 4.24: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 7。	40
圖 4.25: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 8。	40
圖 4.26: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 9。	41
圖 4.27: 添加 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 電鍍試片剖面 10。	41
圖 4.28: 添加 6-amino-2-mecapto. 試片表面 AFM 3D 形貌比較圖。	43
圖 4.29: 添加 6-amino-2-mecapto. 試片表面 AFM 3D 圖。	44

第一章、緒論

由於積體電路(Integrated Circuit, IC)製程技術的進步，IC 半導體元件積集度(Integration)也隨之快速成長，從 1960 年代第一個 IC 發明至今，製程技術已進展到 VLSI、ULSI (Ultra Large Scale Integration, 極大型積體電路)。英特爾公司於 2002 年發表新一代 90nm 技術的 IC 晶片，在約只有一片指甲大小的晶片上容納了將近 3 億 3000 萬個電晶體。

IC 製程技術發展主要有兩大趨勢，其一是透過持續縮減個別元件的尺度增加電晶體的速度來提高元件積集度；另一面持續發展複雜的內連線(Interconnect)系統，在 ULSI 技術製程中更開發出多重內連線(Multi-Level Interconnects)之結構，並透過多層化的技術進一步提高 IC 元件的積集度。

早期 IC 工業(約 1970 年代中~1990 年)中金屬內連線的延遲(delay)，相對而言，遠小於 IC 內部元件(device)的 switching times，因此 IC 的效能(performance)主要由內部元件的速度所決定，隨著元件尺度縮小，只要把金屬導線做得更細就可以滿足產業需求。但是當製程技術進展至 0.25 微米技術節點 (technology node) 時，內部金屬導線的電阻-電容延遲(Resistance Capacitance delay, RC delay)，超越了個別元件速度的影響，成為影響 IC 效能的主導因素之後，就必須改用 RC delay 更小的導線材料，所以發展出銅製程技術。圖 1.1[1]說明了各個技術節點及兩種導線

材料系統分別對應的 delay 情形與趨勢。

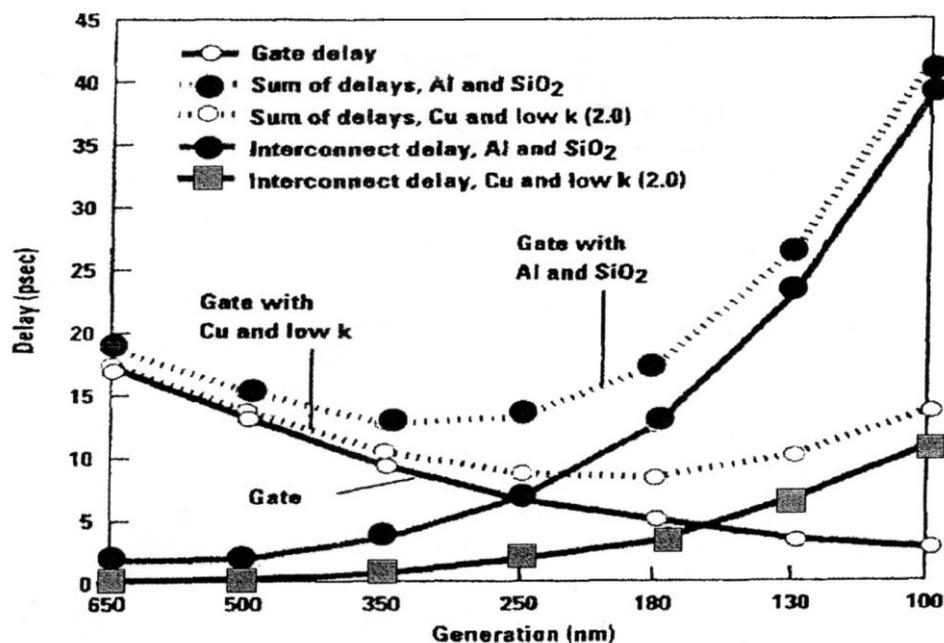


圖 1.1：RC delay 與 IC 製程技術 Generation 關係圖[1]。

為降低金屬導線之 RC delay，於是選擇導電率更高之銅金屬取代鋁、鋁銅合金成為新一代之導線材質，銅相較於鋁而言，不僅電阻較低，而且電致遷移耐力(Electro-migration Endurance)為鋁的二十倍，經過多方考慮後，銅被選為新一代導線材料。表 1.1 就各種可能被選為導線材質之金屬材料的物理性質做一列表比較[2]。

但銅製程技術在當時仍有一些待解決的問題，例如無法適用乾式蝕刻技術等，直到 1990 年代中期化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing, CMP)技術發展成功後才獲克服。1997 年 IBM 公司率先發表銅的雙鑲嵌製程技術(Dual Damascene Process)[3]，並於隔年推出第一個完整以銅製程製

作的 CPU[4]。

	Ag	Cu	Au	Al	W	Mo
Resistivity($\mu\Omega\text{-cm}$)	1.6	1.7	2.2	2.8	5.5	5.6
Melting point($^{\circ}\text{C}$)	961	1083	1063	660	3390	2610
Oxide formation (kcal/mol)	-40	-0.8	-7.3	-400	---	---
Diffusion into SiO_2	yes	yes	no	no	---	---
EM endurance (compare to Al)	10	20	20	1	---	---
Agglomeration	severe	no	small	no	---	---

圖 1.2: 各種被考慮為 IC 連線用金屬化材料之金屬的物理性質比較[2]。

以傳統技術製作 IC 晶片之金屬導線，主要有 PVD(Physical Vapor Deposition)和 CVD(Chemical Vapor Deposition)兩種方法。PVD 製程可精確控制導線的組成成份，但其階梯覆蓋率不佳，應用於高深寬比微結構時鍍層品質不佳。CVD 製程的階梯覆蓋率雖然較好，但其製程溫度較高，需要較高的系統真空度，且反應前驅物的毒性也高。反觀之，以電化學沉積法(Electrochemical Deposition, ECD)鍍銅的製程，相較於 PVD、CVD 法鍍銅，具有成本低廉、產率高且品質較高的優勢。

但電鍍銅製程需預先於矽晶圓表面鍍上一層很薄的晶種層 (Sputtered Seed-Layer)，因為銅晶種層會與矽互相擴散產生介金屬相，所以在晶種層

與矽基材間還需先鍍上一層阻障層。晶種層一般是以 ALD (Atomic Layer Deposition) 方法製作[5]，目前此技術尚可以應付技術上的需求，但 ALD 製程所需的反應物和前驅物都昂貴，系統的設置也相對複雜。

本研究是於銅電鍍配方中嘗試分別添加兩種含有硫醇基 (Mercapto Functional Group) 的有機添加劑，探討這兩種添加劑對增進銅導線製程的電鍍填孔力之效果。



第二章、理論與文獻回顧

2-1 晶圓 (Wafer) 銅製程技術簡介

自從1960年代第一個IC研發完成，IC工業不斷的進步至今，四十幾年來，IC一直往高積集度、微小化發展，為滿足不斷提高的應用需求，過去工程師一直朝向縮小IC中電晶體尺寸努力，希望可以降低各元件的反應時間。在線寬大於微米級以上的製程技術階段，只要縮小元件及鋁基金屬導線的尺寸，都可以符合需求。但當IC製程技術小至微米尺度後，IC中間極延遲 (Intrinsic Gate Delay) 時間漸漸小於導線的 R-C 延遲時間，尤其邁入0.25微米製程技術階段，導線的 R-C delay問題更已成為拖慢IC效能的主導因素[6]。圖2.1為IC信號傳輸延遲時間與結構尺度 (Feature Size) 的關連性示意圖[7]。

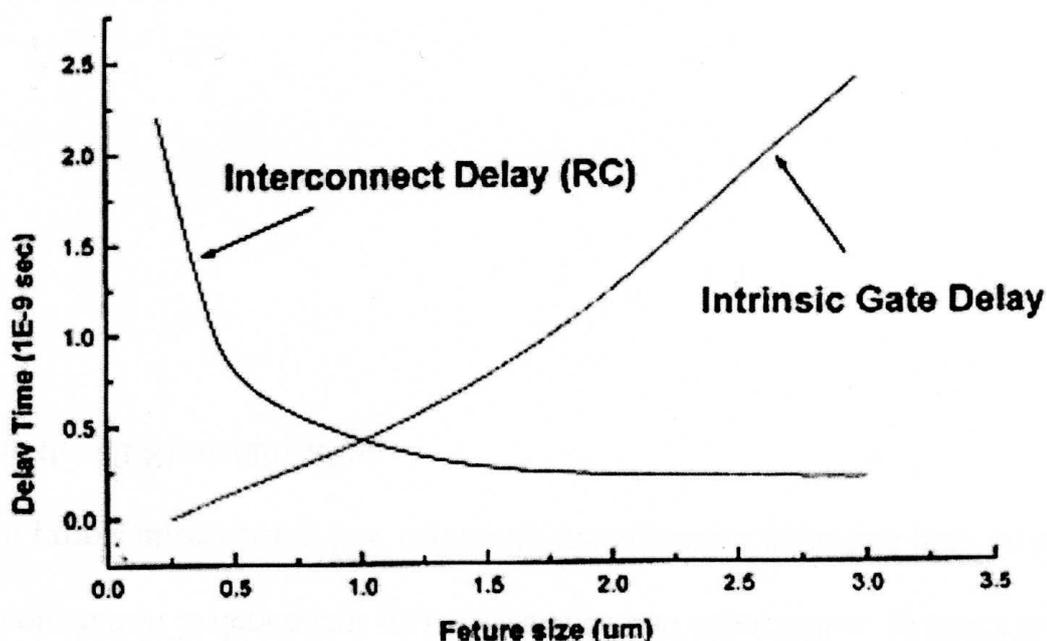


圖 2.1： IC 結構尺寸與延遲時間的關連性示意圖[7]。

IC 工程師竭力發展新的導線材料系統，希望降低 Interconnects Delay，最終選用銅材質取代鋁成為新一代的導線材料。銅被選為深次微米 (deep sub-micron) IC 導線材料主因有三項[1]：

(1) 銅的電阻係數比鋁約低 40%，比鋁銅合金低 50%。($\rho_{Cu} = 1.7 \mu\Omega\text{-cm}$ ，

$$\rho_{Al} = 2.7 \mu\Omega\text{-cm}，而 \rho_{Al:Cu (0.5\text{-at}\%)} = 2.9\sim 3.3 \mu\Omega\text{-cm})。$$

(2) 銅膜的電致遷移耐力 (EM Endurance) 約為鋁膜的 20 倍。

(3) 銅導線製程的成本比鋁導線製程便宜許多。銅的雙鑲嵌技術讓 IC 製程簡化許多，且改用銅導線讓導線可以做得更細，IC 單層的積集度提高許多，就可以少做幾層，而降低製程成本。

IBM 實驗室約於 1990 年代初期始發想以銅導線系統取代當時主流的鋁導線，但銅材料難以乾式蝕刻技術製成導線，溼式蝕刻的精確選向性又不如乾蝕刻，直到 1990 年代中期 CMP 技術發展成熟，IBM 終於 1997 年成功開發了銅製程的雙鑲嵌技術 (Dual Damascene Process) [8, 9]，並於隔年發表了第一顆銅製程 CPU。

Damascene 衍生自大馬士革 (Damascus) 這個字，原意是古代大馬士革工匠的一種嵌刻技術，所以簡體中文中翻譯成『大馬士革技術』。傳統 IC 的多層金屬連線是先長好金屬層，再以乾式蝕刻法移除導線外的多餘金屬並做出介電層的圖案 (pattern)，再成長介電層，最後再以 CMP 法磨平介電層。而雙鑲嵌製程則是先在介電層上面將溝槽 (trench) 及導孔 (via)

蝕刻出來，再以 PVD 方法成長一層氮化鈮 (TaN) 或氮化鈦 (TiN) 阻障層 (barrier layer)，以防止銅原子擴散入矽基材，再以 CVD 或 ALD 方法將一層很薄的銅佈植在阻障層上，做為後續電鍍銅的晶種層，再電鍍填入銅，將溝槽及導孔都電鍍填充銅並使其滿溢，最後再以 CMP 法磨除多餘的銅。詳細的雙鑲嵌技術示意圖請參考圖 2.2，鋁導線與銅導線製程對比示意圖如圖 2.3 所示[10]。

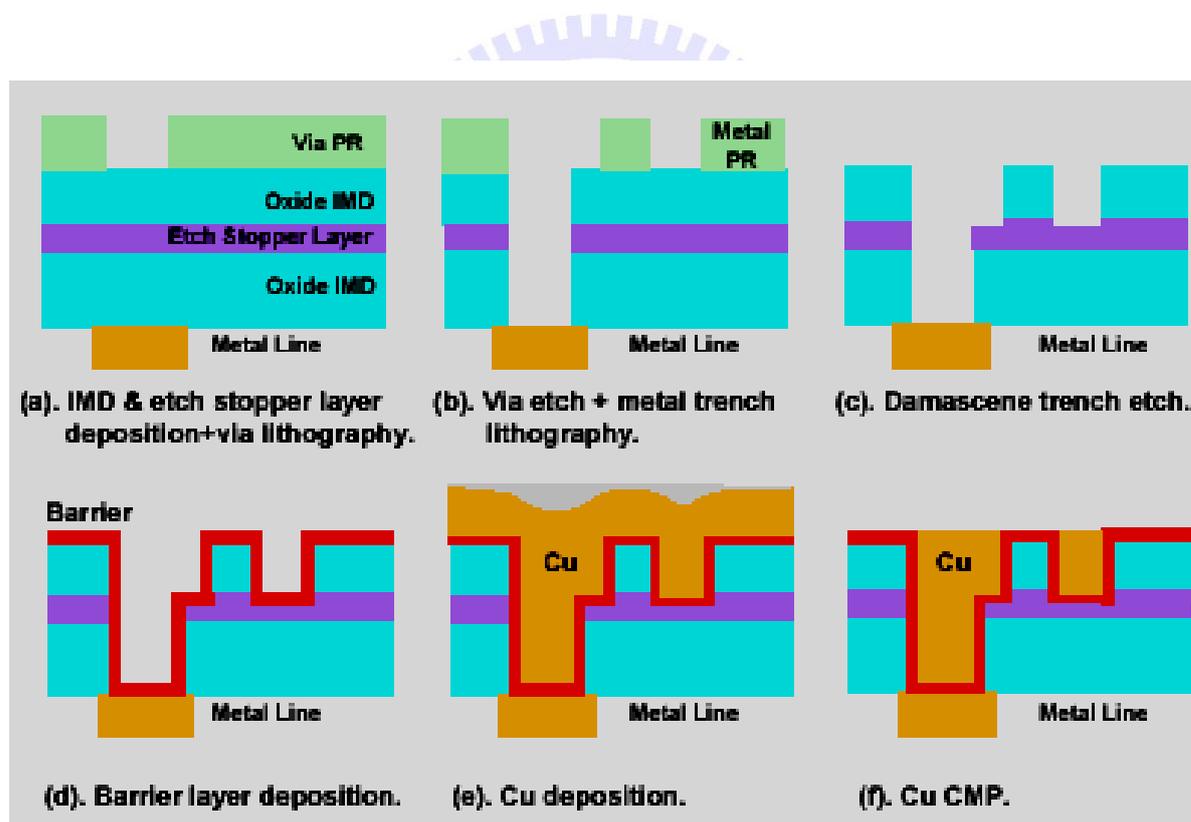


圖 2.2：銅導線的雙鑲嵌製程示意圖。

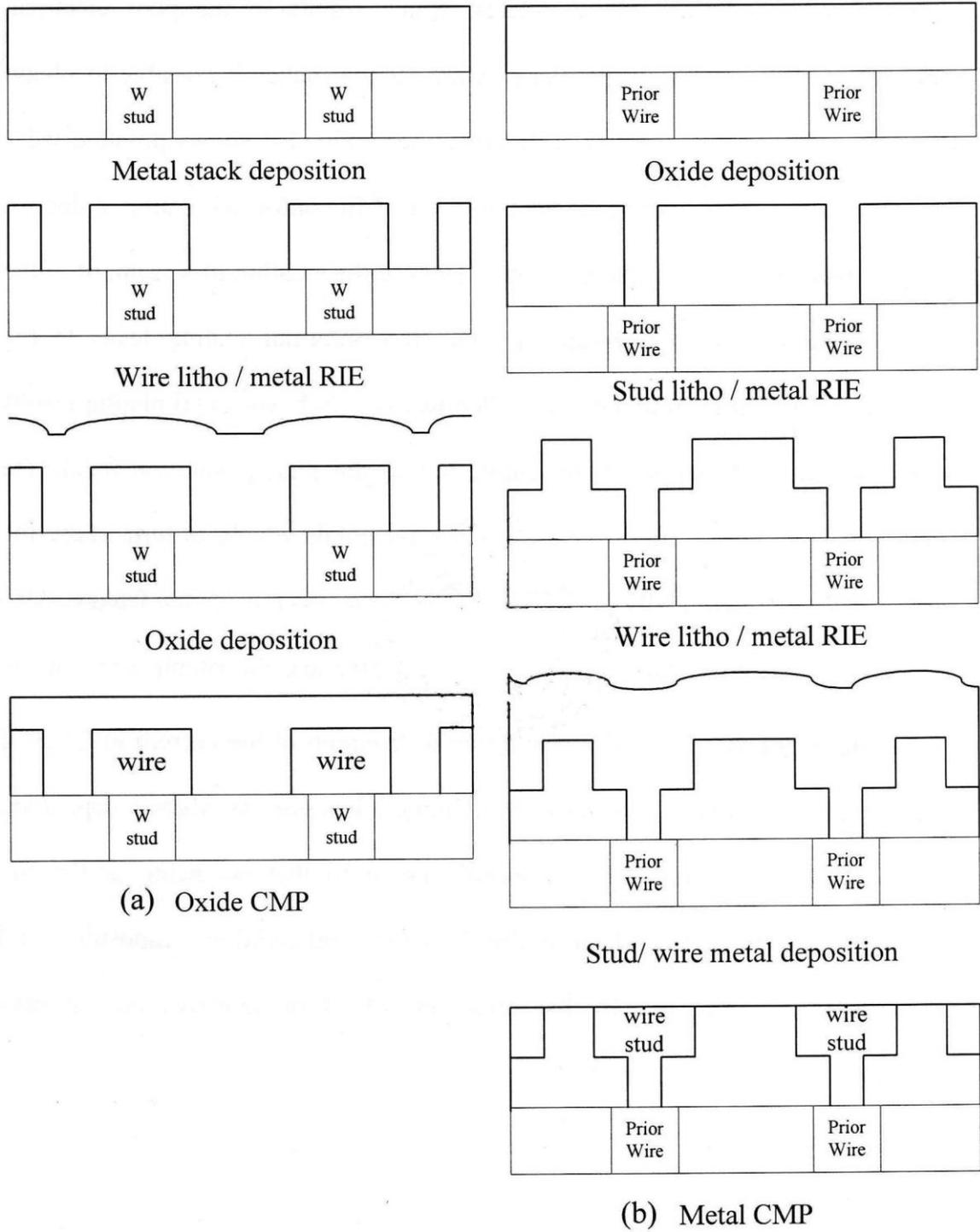


圖 2.3：(a)傳統的導線製程；(b)雙鑲嵌導線製程[10]。

在以雙鑲嵌技術製作銅導線時，需要克服的技術瓶頸，除了阻障層及晶種層的製程技術外，就是如何將高深寬比的 trench 及 via 填滿無缺陷的金屬銅，倘若導線內留有隙縫 (seam) 或空孔 (void) 會降低 IC 的信號傳輸速率並降低導線的電致遷移耐力。目前填充銅的主流製程是電化學電鍍銅，也有文獻提到用 CVD 方法[11-13]或無電鍍方法[14-18]鍍銅與化學製換法[19]，但效果都沒有電鍍法好。

2-2 電化學電鍍法

電化學電鍍法的優點在製程簡便，成本低廉，利於大量生產，不需要高真空、高溫等複雜的系統條件，濕式的製程利於克服各式表面形貌並可擁有較高的階梯覆蓋率，非常適合微小化的元件製程，所以成為目前業界的主流技術。

目前主要應用於 IC 銅導線製程的鍍浴主要為酸性硫酸銅系統，但傳統的銅酸氣（硫酸銅、硫酸與氯離子）配方很難達到完美填充高深寬比微細結構的要求，故必須加入各種有機添加劑（如抑制劑-Suppressor、加速劑-Accelerator 或平整劑-Levelor）以改善電鍍填充能力[20-22]。

依據 IBM 公司於 1998 年發表的論文所提出的雙鑲嵌製程電鍍銅填充的模式示意圖，如圖 2.4[23]所示。晶圓電鍍銅過程可能循三種模式發展，當然最終電鍍的結果也不同。吾人希望得到的結果是無缺陷 (defect free)

的銅導線，所以希望他循 superconformal(或 superfilling)的模式發展，希望在 trench 開口端及側壁的电鍍電流分佈是受抑制的，所以鍍率慢一點，溝底部的電流密度是被增加的，使鍍率高一些，而有” bottom-up filling”的效果。” conformal ” 的成因是由於在 trench 結構內每一部份的同都已相同的速率被還原，最終究會得到留有隙縫 (seam) 的導線結構。若於電鍍過程中由於局部銅離子濃度差異，溝底的離子濃度較低，而使 trench 開口端先封閉，就會造成留有空孔 (void) 的結構。

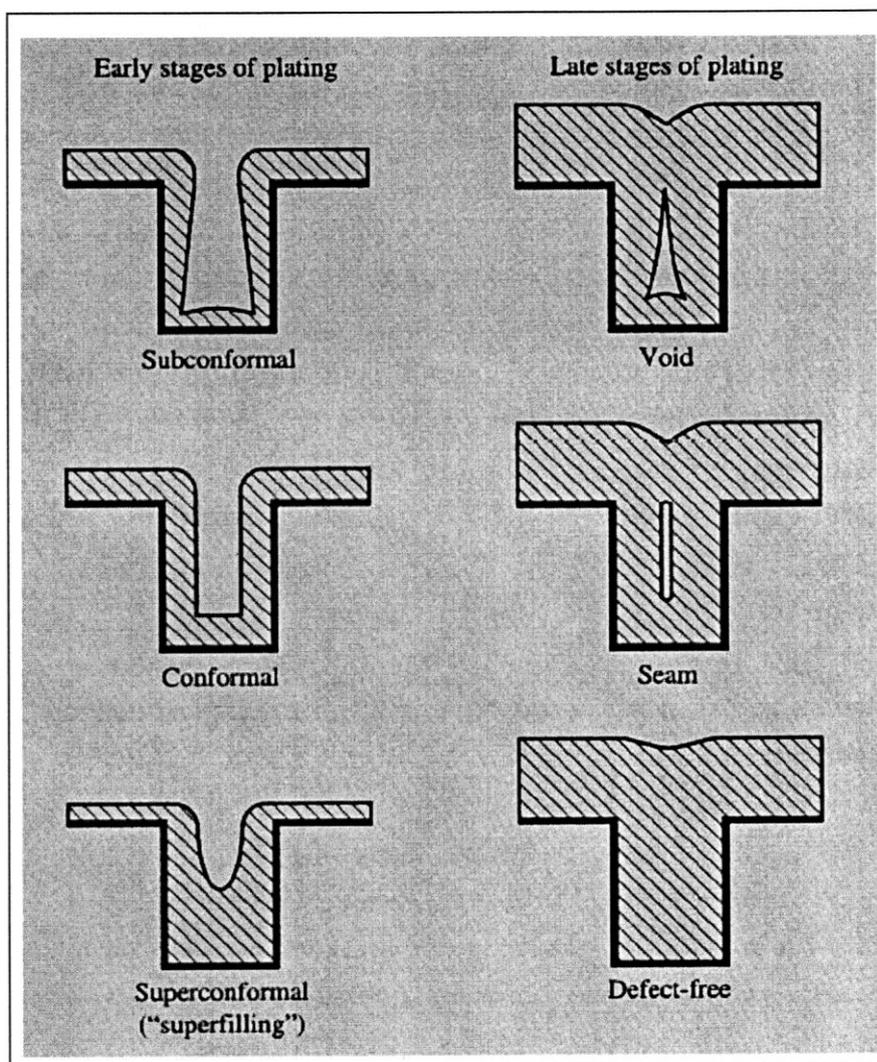


圖 2.4：銅導線電鍍的三種發展模式與結果示意圖[16]。

圖 2.5[24]簡略示意說明加速劑、抑制劑及平整劑如何幫助達成

“super- filling ” 的填孔模式。(a)圖中平整劑有強吸附力，取代了抑制劑而在溝渠開口部分與平面部分吸附，造成那些部分銅還原速率變慢，而使溝渠底部有時間填滿。(b)圖中由於溝渠底部的表面積變化較快，使那區域的加速劑相對濃度變高，更加速底部 “bottom-up” 填充的速率。

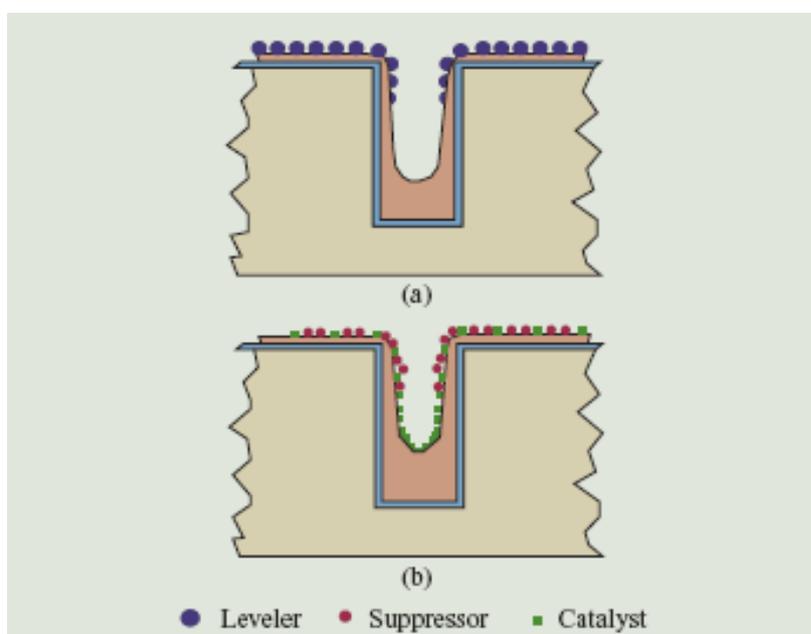


圖 2.5：“superfilling” 機構示意圖(a)強吸附性平整劑吸附於結構頂面與溝渠開口部使該部分的銅還原受抑制；(b)溝渠底部的加速劑造成底部銅還原加速反應 [24]。

圖 2.6[23]是 IBM 公司於 1998 年提出論文中的一張晶圓電鍍銅完美填充模式的模擬圖。

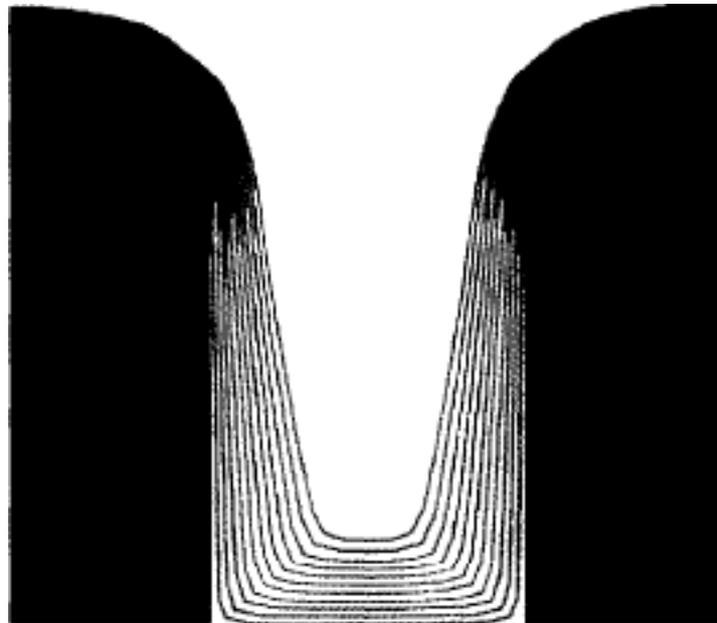


圖 2.6：晶圓電鍍銅完美填充的模擬圖[23]。

2-2-1 晶圓電鍍填孔製程添加劑簡介

晶圓電鍍銅製程要獲得無缺陷的填孔效果，需在鍍液中添加數種添加劑，讓溝渠底部的銅還原速率大於平面的銅還原速率，才可能有“superfilling”的填孔效果。有一項 1966 年的美國專利[25]，曾報導使用聚乙二醇（PEG）、含硫醇（mercapto）基類化合物、氯離子及雜還含氮化合物 JGB（Janus Green B）為添加劑，可以達到“superfilling”的填孔效果，此添加劑系統的框架被學術界沿用至今，下面就個別添加劑近年來學術界發表的結果說明如下。

1. 含硫醇基化合物：

硫醇基化合物電鍍銅填充模式中通常被稱為加速劑 (Accelerator) 或光澤劑 (Brightener)，在學術性論文中被應用與研究的有兩種，一種是 SPS (bis (3-sulfopropyl) disulfide)；另一種是 MPS (3-mercaptopropanesulfonate)，研究結果顯示 SPS 與 MPS 在電鍍過程中會互相轉換，且 MPS 所含之硫醇 (-SH) 官能基會和銅離子形成錯合物，改變銅離子還原的反應機構，提高電鍍反應的交換電流密度，而加速銅的沈積 [26-29]。

依據 Mattsson 與 Bockris 在西元 1959 年提出的理論，二價銅離子還原成銅原子是兩步驟反應，二價銅離子會先還原成一價銅離子，再還原成銅原子，且一價銅離子的生成是整個還原反應的速率決定步驟。一般相信 MPS 的加速能力是因他能增加電極表面一價銅的生成速率，而加速電鍍反應速率。1960 年 Fleischmann 等人認為一價銅離子會在電極表面生成並吸附，再還原成銅離子 [30]。

2. 聚乙二醇與氫離子：

聚乙二醇與氫離子被稱為抑制劑 (Suppressor)，因它們能明顯的降低電鍍銅反應沈積速率，然而其抑制機制至今仍眾說紛紜。

西元 1984 年 Yokoi 等人 [31] 首先提出了聚乙二醇與氫離子於硫酸銅鍍液中的陰極銅表面之吸附機構，他們認為 PEG 在酸性環境中是以螺旋狀結構存在，因 PEG 上的氧離子會抓住一價的銅離子並吸附於陰極銅表面。

1992 年，Healy 等人提出 PEG 會跟銅離子形成錯合物[32]的反應機制，但他們認為不需要先形成錯合物才可以吸附在陰極銅表面，而是 PEG 單獨可以吸附於陰極銅表面上。Kelly 等人 1998 年的研究報告復指出於氯離子存在的狀況下，PEG 是以球狀、單層的形式吸附在陰極銅表面，佔據表面的一價銅位置，使一價的銅離子難以還原[33, 34]。但 2002 年 Bonou 等人的實驗結果[35]認為，在電鍍銅初期，加電壓電流反應之後 PEG 會離開陰極銅表面，並於溶液中與氯離子一起對銅的還原反應提供抑制效果。Moffat 等人的研究，則自 2000 年起加入了 MPS (3-Mercapto-1-Propanesulfonate) 作為加速劑，和 PEG 一起行複合電鍍[36-39]，他們認為微量 PEG 在銅的還原過程會被埋入還原的銅層，並以 MPS 的表面覆蓋率作為影響底部及表面沉積速率的決定性因素，他們認為 superfilling 並非僅以抑制劑的吸附機制就可以達成，必須存在其他適當的添加劑作為輔助之用。

2-3 無電鍍法

無電鍍銅是利用化學反應以提供銅離子還原所需的電子，跟一般電鍍原理不同，電鍍是利用外部電路提供電子，無電鍍銅常使用的化學藥品如圖 2.7 所示。無電鍍的應用範圍很廣，無電鍍時試片不一定要是導體，因此不管是塑膠，玻璃，木材等材質都可以應用無電鍍法來成長所需之金屬薄膜。

無電鍍銅在工業上主要應用在使印刷電路板導孔的內壁金屬化，主要的反應式如下：



無電鍍反應中甲醛氧化產生氫氣且放出電子，並將被乙二胺四乙酸 (EDTA) 螯合住的銅離子還原。整個反應分成兩部分，分別為局部陰極與局部陽極反應：

1. 局部陽極反應，依陽極反應的電化學定義應為甲醛的氧化和氫氣的產生：



因局部脫氫反應會消耗鹼，故鍍液的酸鹼度會影響局部陽極反應的速率。

2. 局部陰極反應時銅離子會跟 EDTA 形成錯合物，並吸附至金屬表面，在金屬表面接收局部陽極反應所產生的電子，而使銅離子還原形成銅薄膜。

無電鍍銅膜緻密且導電性佳，跟基板的附著性較佳，且沒有電流分布不均勻的問題，具有量產的優勢。但另一面，無電鍍銅也有缺點，因組成無電鍍液的化學藥品非常多，與電鍍銅鍍液比較起來並不穩定，實驗過程

較敏感，溫度等各式外界條件改變對無電鍍銅的結果影響較大，尤其當基板為高深寬比或奈米尺度的微小填孔時。

鍍液的成份	作用	實例
1.銅鹽	提供鍍銅用銅離子	硫酸銅、硝酸銅、氯化銅、碳酸銅、酒石酸銅、氫氧化銅、醋酸銅等
2.配位劑(錯化劑)	1. 防止 Cu^{2+} 水解 2. 改善鍍液的穩定性 3. 改善沉積速度 4. 改善鍍膜的性能	氨二乙酸、氨三乙酸、EDTA、N-羥乙基乙二胺三乙酸、酒石酸鉀鈉、檸檬酸鈉、三乙醇胺、甘油、四羥丙基乙二胺、羥基乙叉二膦酸(HEDP)、氨基三甲叉膦酸(ATMP)
3.還原劑	使銅配離子還原為金屬銅	甲醛或聚甲醛、次磷酸鈉、硼氫化鈉(或鉀)、二甲氨基硼烷
4.pH調整劑	使鍍液 pH 達規定值	氫氧化鈉、氫氧化鉀、硫酸、有機酸
5.加速劑	提高鍍液的沉積速度	4-羥基氨基苯、4-氨基氨基苯、脘間二氨基苯、2-氨基氨基苯、聯氨基苯、鹽酸亞胺代尿素、6-氨基尿環、6-氨基-2-羥尿環、鹽酸亞胺代尿素、苯駢三氮唑
6.穩定劑	抑制 Cu_2O 粉的產生，防止鍍液自然分解	氰化鈉、鐵氰化鉀、亞鐵氰化鉀、鎳氰化鉀、硫氰化鉀、氫硫基聯硫氮茂、若丹寧、聯氨基苯、1-10-亞鐵靈、丙晴、硅酸鈉、碘化鉀、2-碘-3-羥基氨基苯
7.穩定、加速劑	1. 穩定鍍液 2. 加快沉積速度	聚氧乙烷十二烷基硫酸醚、8-羥基-7-碘-5-氨基茶磺酸
8.增韌劑	提高銅膜的韌性	聚氧乙烷烷基醇醚、聚氧乙烷烷基醚、全氟烷、基磺酸鉀、聚氧乙烷脂肪酸胺
9.光澤劑	提高銅鍍膜的光澤度	α 、 α^1 -聯氨基苯、1,10-亞鐵靈

圖 2.7：無電鍍銅的常用配方組成[40]。

第三章、實驗器材及實驗步驟

3-1 分析儀器

1. 恆電位/電流儀 (Potentiostats / Galvanostats) : Solartron
SI 1287
2. 掃瞄式電子顯微鏡 : JOEL- 6500、JOEL- 6700F
3. 能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) :
INCA
4. X光繞射儀 : Siemens Diffractometer D5000
5. 掃瞄探針顯微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM-AFM) : NCTUMSE
6. 電源供應器 : BaSy Tec - Battery Test System, 10V/3A

3-2 實驗步驟

3-2-1 實驗流程

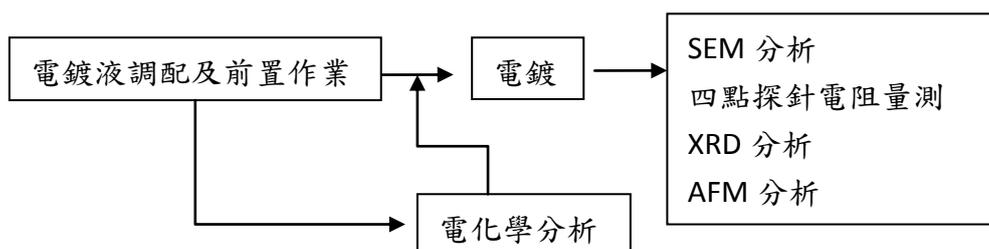


圖 3.1: 實驗流程圖。

3-2-2 電鍍液製備

基底液成分包含 CuSO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、PEG3350 (聚乙二醇, M_w 3350)。其中 CuSO_4 提供電鍍時所需的銅離子, H_2SO_4 則提供電鍍液呈酸性環境, 而 HCl 提供反應中最重要的氯離子, 由於氯離子的加入, 會防止溶液中的一價銅與空氣中的氧反應形成氧化銅, 但若氯離子濃度太高則容易與銅形成氯化銅, 造成銅膜的電阻係數增加, 故氯離子濃度需控制在一定範圍內。加入之 PEG3350 是作為抑制劑, 具有抑制銅離子沉積的功用。

另外在基底液加入添加劑, 攪拌使其完全溶解, 並靜置數日使電鍍液穩定, 添加劑濃度的大小作為一個參數進行探討。

3-2-3 前置作業

1. 將矽晶片切割成適當大小（約 2.3 cm^2 ），依試片面積及所定之電流密度值決定電鍍電流，所採用的矽晶片，其 trench 深寬比為 2.5，寬度為 120nm。
2. 將銅板（約 36 cm^2 ）以 400 號砂紙研磨，以去除表面氧化層。
3. 以少量電解液清洗電鍍槽內各面，同時接上小馬達以氣泡將電鍍槽底雜質清除，倒掉電解液後用去離子水沖洗乾淨並以無塵紙吸乾水分。
4. 矽晶片以銅膠固定於載玻片，然後夾上鱷魚夾置於陰極，而銅片則置於陽極，接上電源。
5. 倒入已製備好的電解液 300 毫升至電鍍槽中。
6. 開啟 BaSy Tec 電源，啟動程式將電鍍參數逐一設定完畢後，開始進行直流電鍍。

3-2-4 電鍍

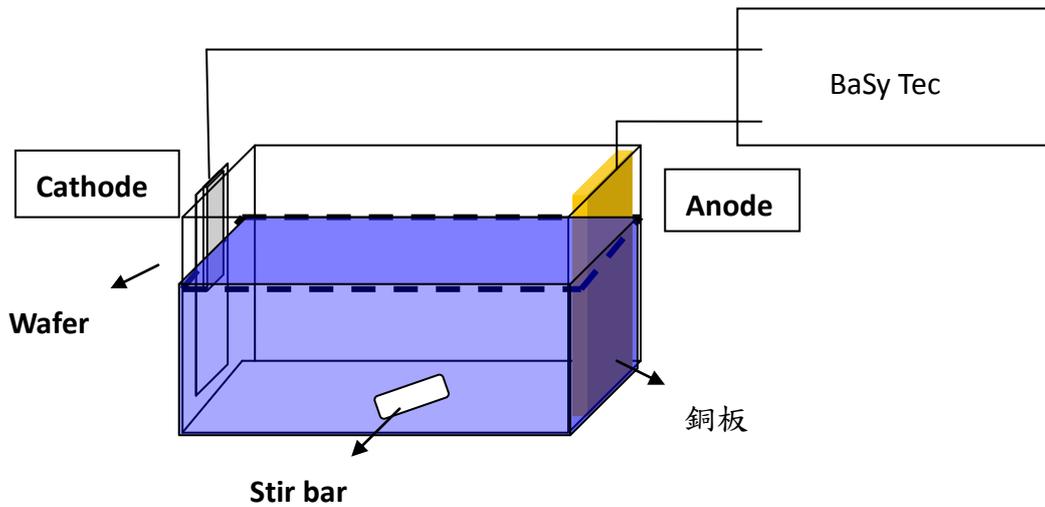


圖 3.2：電鍍裝置示意圖。

1. 由於電鍍銅的溶液大多是強酸，若在沒有電壓的情況下會腐蝕被鍍物的表面，故盡量不要讓矽晶片和銅片泡在電鍍液中過久。
2. 加入磁石旋轉攪拌，會使溶液中之添加物濃度均勻並有效減小電雙層厚度，對銅離子的擴散有很大幫助，有助於銅的沉積。
3. 電流密度的大小，為本次實驗參數。
4. 本實驗溫度控制在 25°C。

3-2-5 分析

1. 利用 Solartron SI 1287 進行 Potentiodynamic 電流-電壓及電化學塔佛分析(如圖五)。
2. 利用 SEM 觀察次微米尺寸下電鍍銅的填孔能力。
3. 以 X-Ray 繞射分析, 觀察沉積銅的晶面方向。
4. 使用 AFM 進行銅鍍層表面平整度分析。

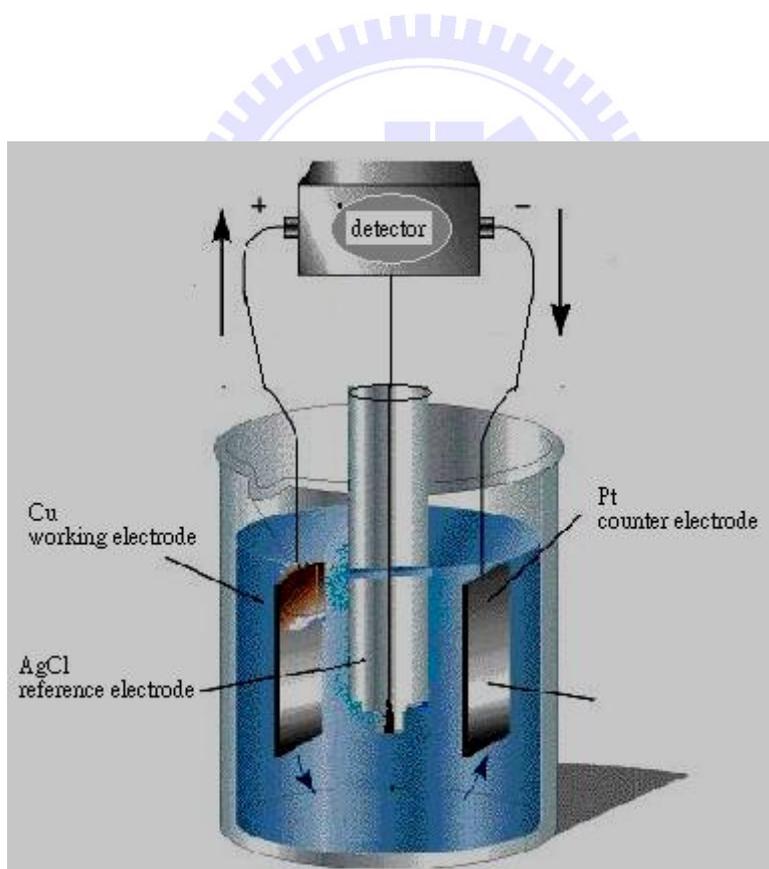


圖 3.3：電鍍液電化學極化曲線量測裝置示意圖。

第四章、實驗結果與討論

4-1 添加劑系統的選用

在測試新的添加劑之前，先參考其他文獻以決定電鍍銅基底液的配方。參考文獻並經初步測試，最後決定基底液配方如下表。

基底液配方中硫酸銅將形成水合銅離子，並於電鍍過程中被還原成銅；加入硫酸以增加電鍍基底液的離子導電度，並增進潤濕性及溶解晶種層上的自生氧化層；添加鹽酸以提供反應進行中最重要氯離子，氯離子於反應中會與添加劑結合而增進 Cu^{2+} 還原速率；在硫酸銅鍍浴中，聚乙二醇 (PEG) 是一種常見的抑制劑，可以使電鍍銅導線時較容易有 superfilling 的填孔效果。

電鍍基底液配方
$\text{CuSO}_4 = 0.4 \text{ M} \sim 0.6 \text{ M}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.5 \text{ M} \sim 2.0 \text{ M}$
$\text{Cl}^- = 40 \text{ ppm} \sim 70 \text{ ppm}$
$\text{PEG} = 300 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm} (\approx 0.3 \text{ M})$ (PEG 分子量 3350)

在決定添加劑系統時，先參考文獻報導並做初步電鍍實驗以選定添加劑系統，最後決定選用 PEG 抑制劑並分別添加 6-amino-2-mercapto benzothiazole 或 2-mercaptobenzothiazole 兩種添加劑。

根據 Jonathan REID、P.M. Vereckend 等人之論文報導，含有

硫醇基 (mercapto) 或含硫基的有機分子可以歸類為加速劑，於電鍍銅過程中加速劑分子會選擇性地吸附於陰極銅表面而局部加速銅還原。

6-amino-2-mercaptobenzothiazole 及 2-mercaptobenzothiazole 的化學結構如圖 4.1。

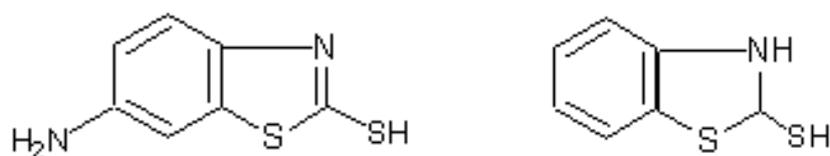
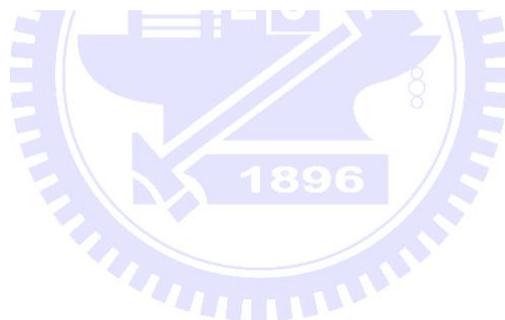


圖 4.1：兩種添加劑的化學結構，由左至右分別為 6-amino-2-mercaptobenzothiazole 及 2-mercaptobenzothiazole。



4-2 電鍍添加劑極化曲線測試

決定了添加劑以後，第一步先量測基底液及基底液加入抑制劑後的電流-電壓曲線 (I-V curve)，觀察其相對之效應。首先分別量測基底液 (Base electrolyte, BE)、基底液加 1000 ppm PEG (BE+PEG)，及基底液分別添加 $10\ \mu\text{M}$ 2-mercaptobenzothiazole (BE+2-mercapto.) 或 6-amino-2-mercaptobenzothiazole (BE+6-amino.) 添加劑之電流-電壓曲線，擷取工作電極電壓為 $0\sim-0.4\text{V}$ 這段的電流-電壓曲線進行觀察分析。

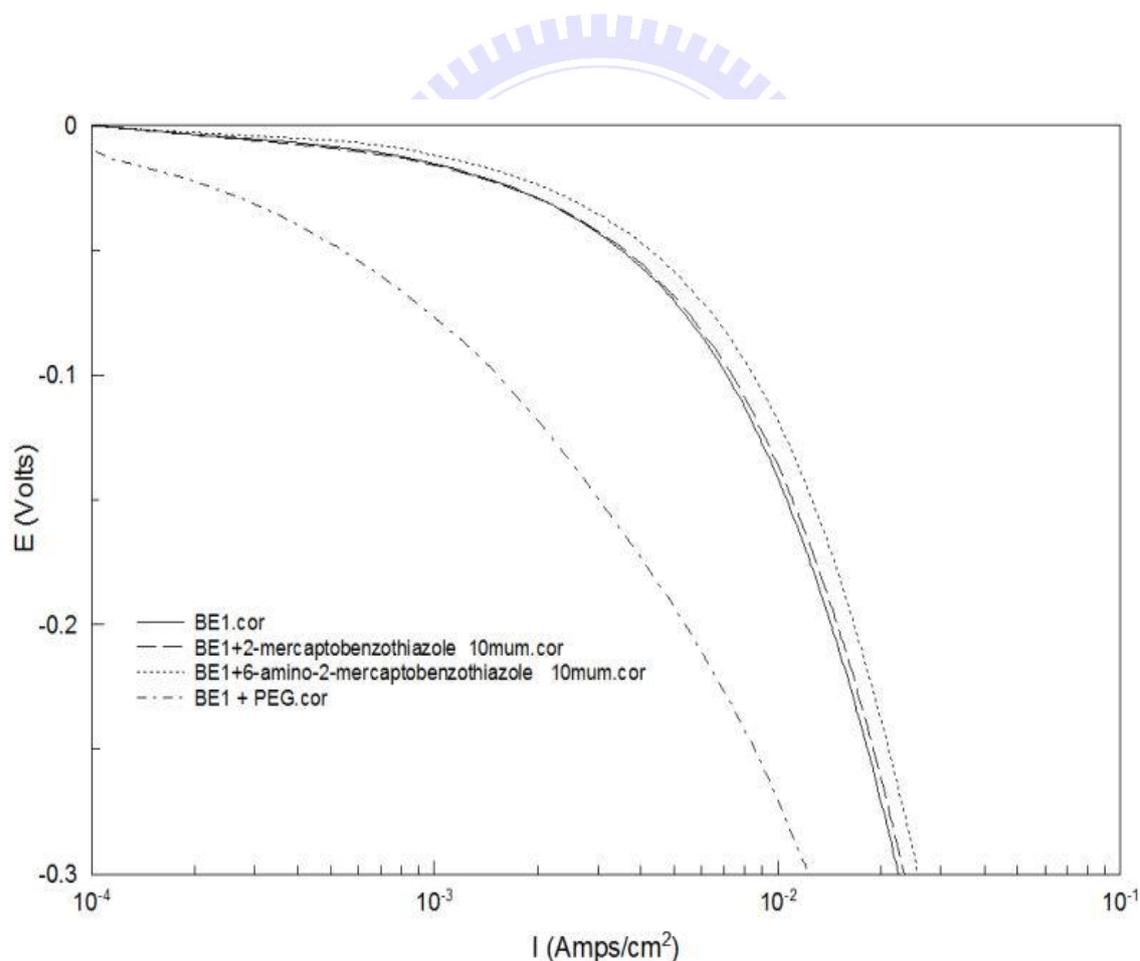


圖 4.2：BE、BE+PEG、BE+ $10\ \mu\text{M}$ 2-mercapto.、BE+ $10\ \mu\text{M}$ 6-amino. 電流-電壓曲線比較圖。

如圖 4.2 顯示，加入 1000ppm PEG 的電鍍液電流明顯降低，此外分別添加 $10\ \mu\text{M}$ 6-amino. 或 2-mercapto. 添加劑之鍍液則有提升電流的趨勢，而且 6-amino. 的提升電流效果比 2-mercapto. 明顯。

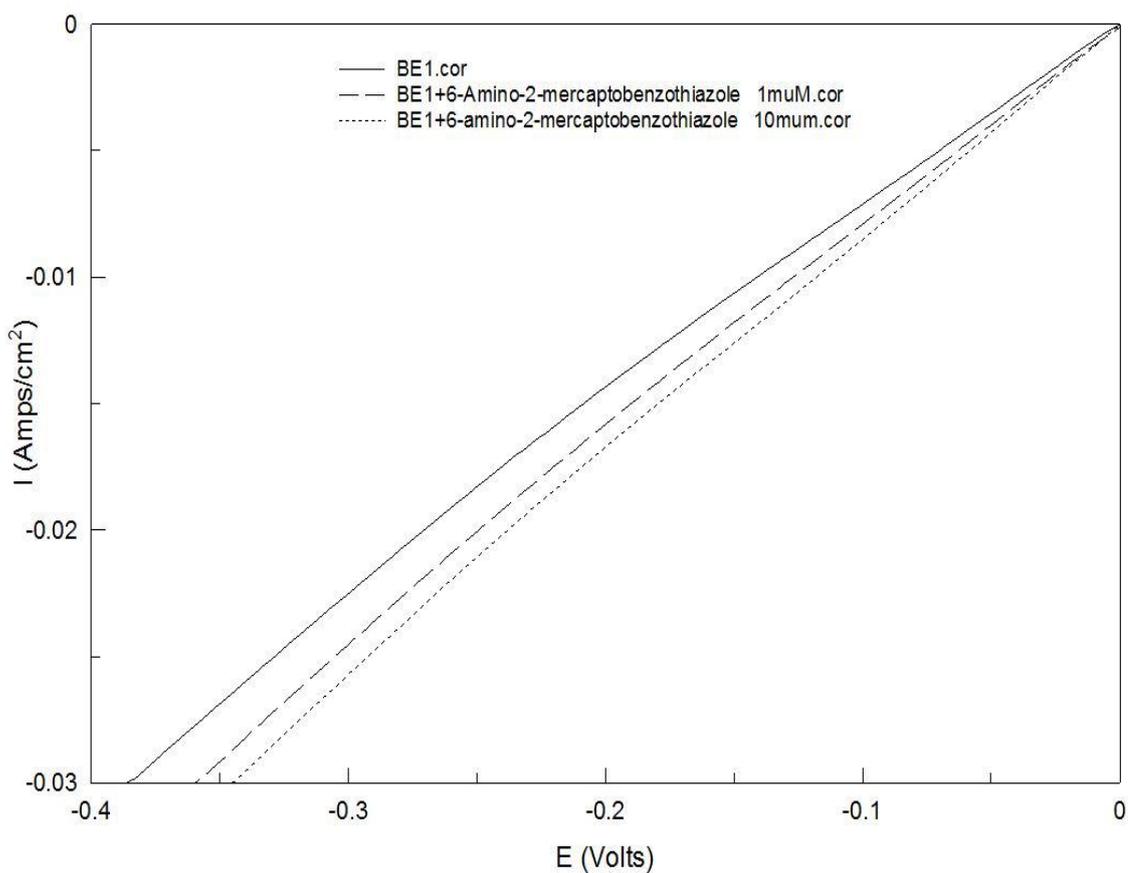


圖 4.3: BE、BE+ $1\ \mu\text{M}$ 6-amino. 及 BE+ $10\ \mu\text{M}$ 6-amino. 之電流-電壓曲線比較圖。

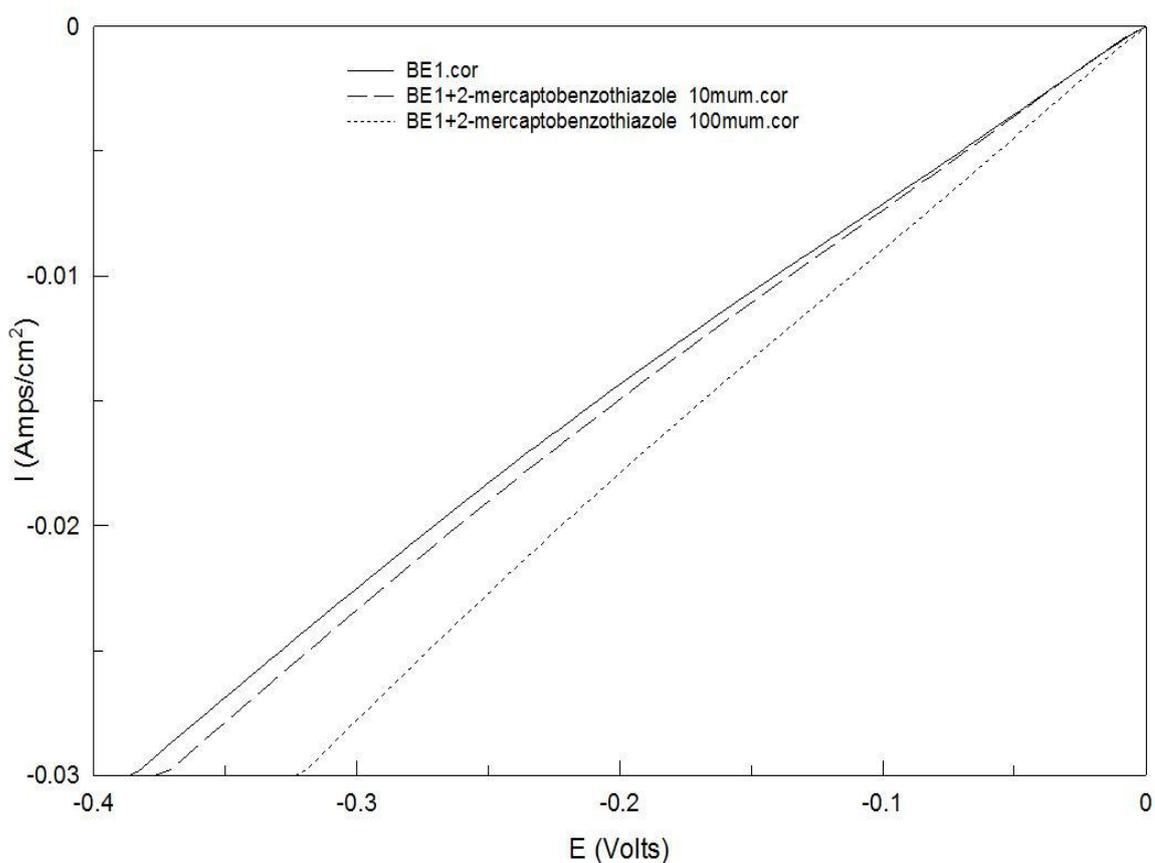


圖 4.4：BE、BE+10 μ M 2-mercapto. 及 BE+100 μ M 2-mercapto. 電流-電壓曲線比較圖。



圖 4.3、4.4 顯示單純於基底液中添加 6-amino-2-mecapto-

benzothiazole 或 2-mecaptobenzothiazole 相對於基底液而言都有提升電流密度的趨勢，且隨添加之濃度呈正比提升。

4-3 SEM 觀察分析

4-3-1 添加 6-amino-2-mecapto-benzothiazole 電鍍試片剖面 SEM 形貌

添加濃度分別為 10 μ M、25 μ M、50 μ M、100 μ M，電鍍電流密度 1.87 mA/cm² 及 3.75 mA/cm²。

首先比較圖 4.5~圖 4.7 電鍍銅填孔情形，鍍液添加 PEG 及 $10\ \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole，在電流密度 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 條件下電鍍 300、600 秒均可填滿 trench，可得到 defect-free 的填孔效果，應屬於 super-conformal 填孔（圖 4.5 及圖 4.6），但在 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電鍍 300 秒之試片剖面，發現於 trench 中留下隙縫(seam)，則應屬 conformal 填孔模式（圖 4.7）。

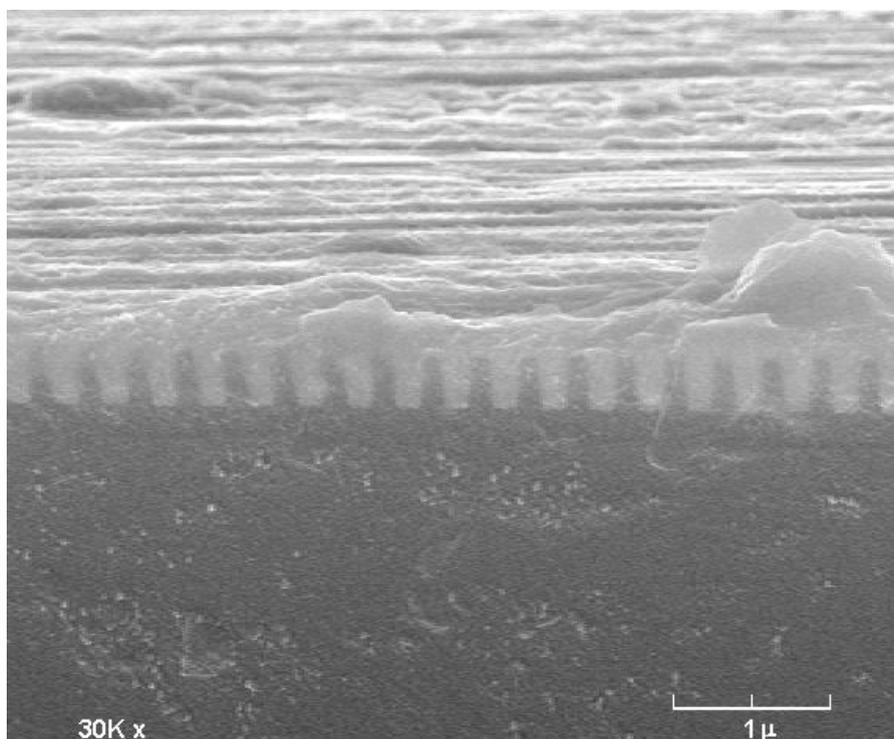


圖 4.5: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($10\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X300 sec)

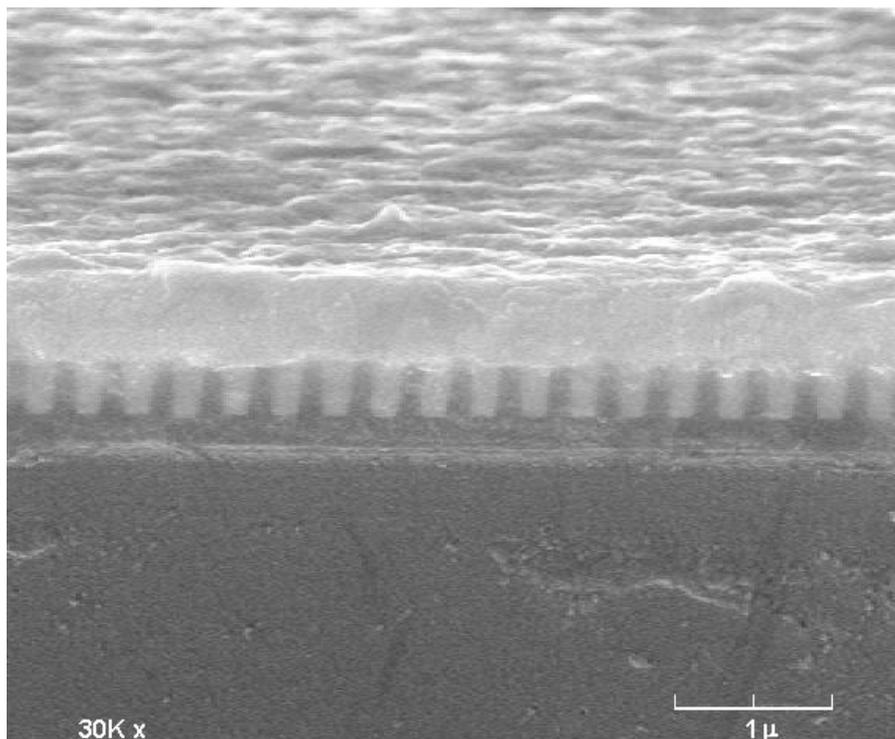


圖 4.6：添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($10 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 ; X 600 sec)

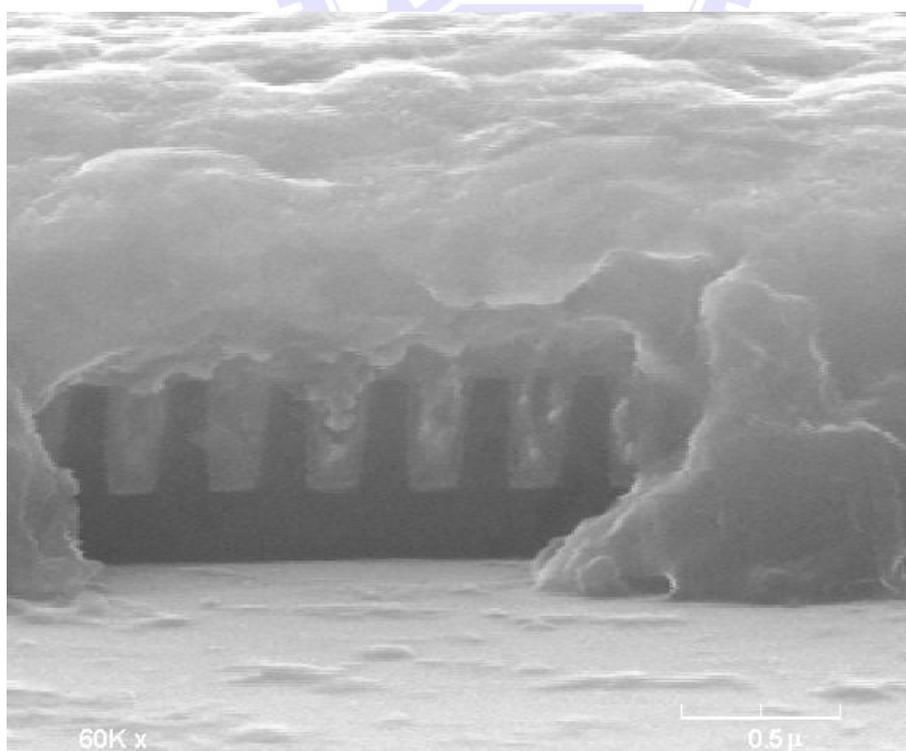


圖 4.7：添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($10 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec)

圖 4.8~圖 4.11 為添加 $25\ \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方在不同電流密度條件下之電鍍試片剖面觀察，當電流密度為 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ，無論電鍍時間為 300 秒或 600 秒，都能夠獲得 defect-free 的填孔效果，圖 4.8 顯示於 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電鍍 300 秒，其鍍層表面較細緻而規律。試片表面形貌雖有波紋狀的起伏，但波谷仍落於溝渠開口正上方，顯示因加速劑加速溝底銅還原速率而形成突塊 (bump) 的效應尚未發生，可見此添加濃度還不是最適當的。

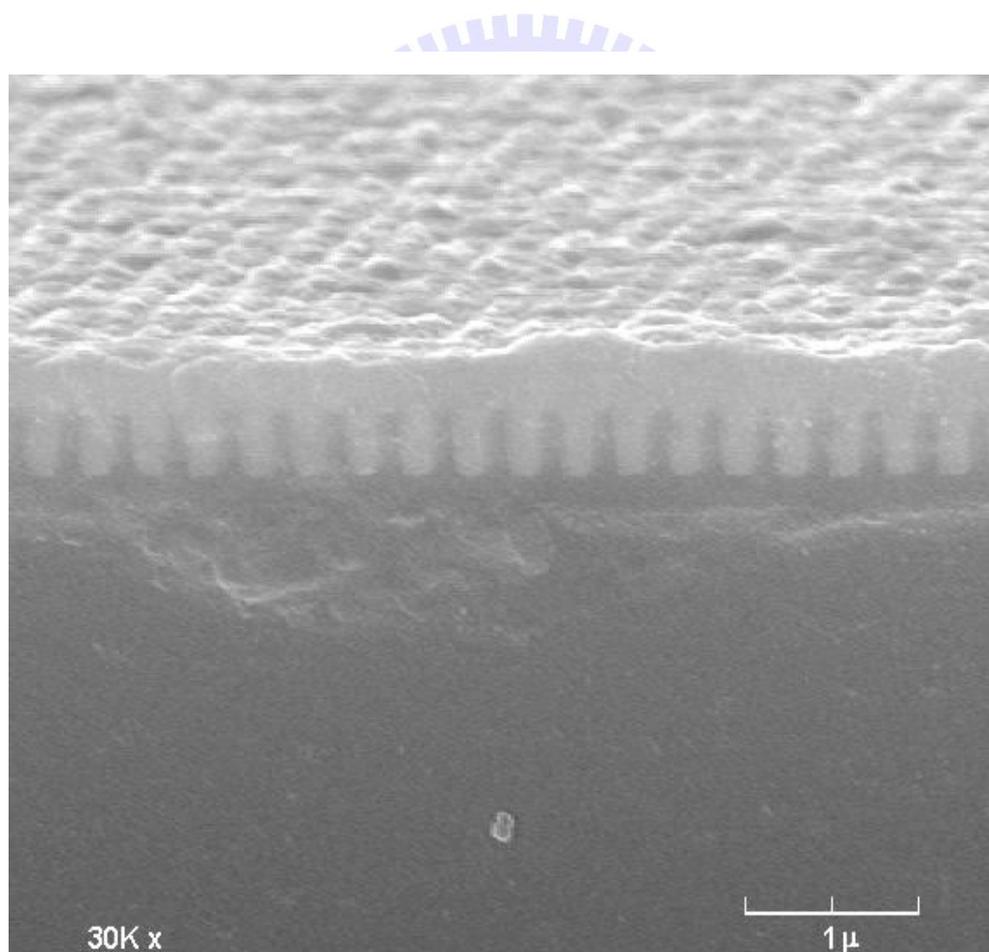


圖 4.8: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($25\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

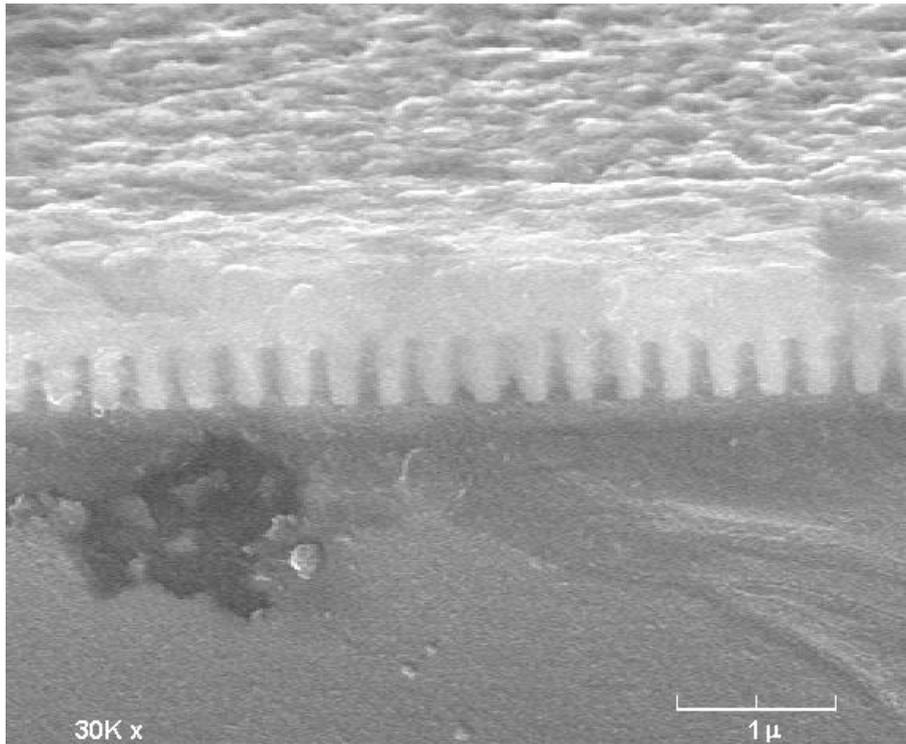


圖 4.9：添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($25 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 ; X 600 sec)

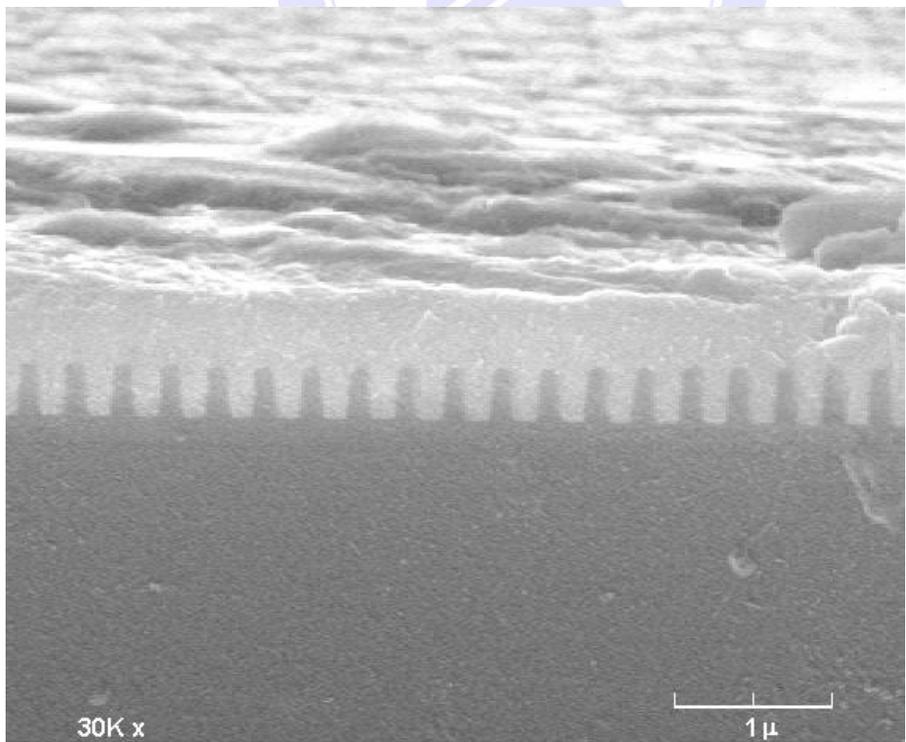


圖 4.10：添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($25 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec)

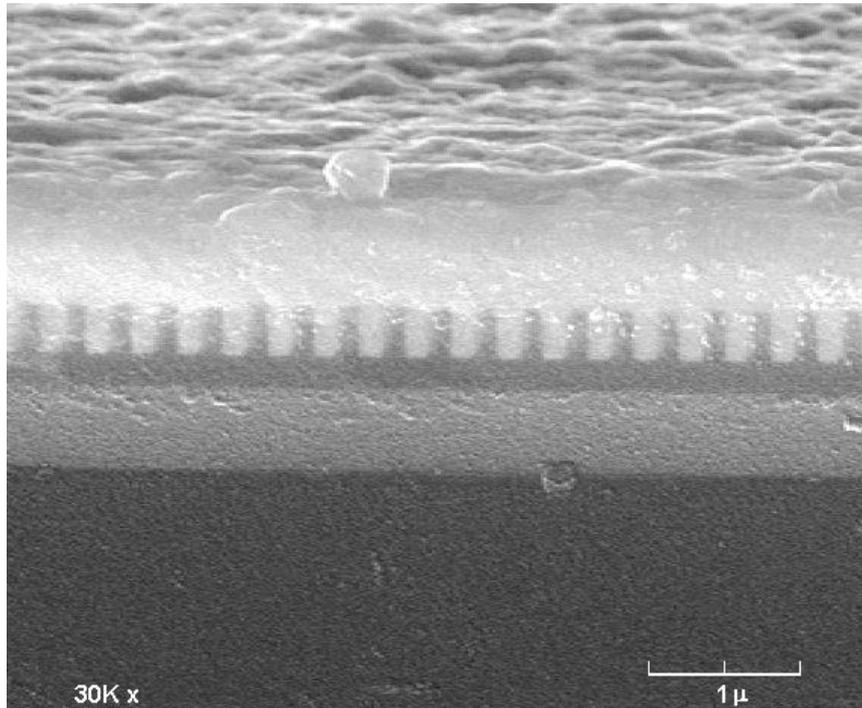


圖 4.11: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面。

($25\ \mu\text{M}$; $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 600 sec)

圖 4.12~圖 4.15 為添加 $50\ \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方在不同電流密度條件下之電鍍試片剖面觀察。兩種電流密度均可得到 defect-free 的填孔效果，但圖 4.13 顯示在 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、600 秒電鍍條件下，鍍層表面會長出一些較大顆粒的銅。因低電流密度電鍍時，提供足以越過成核能障的能量較低，成核點較少，當電鍍時間拉長，少部分的核有機會較迅速的成長，所以會有一些大顆粒的突出物。

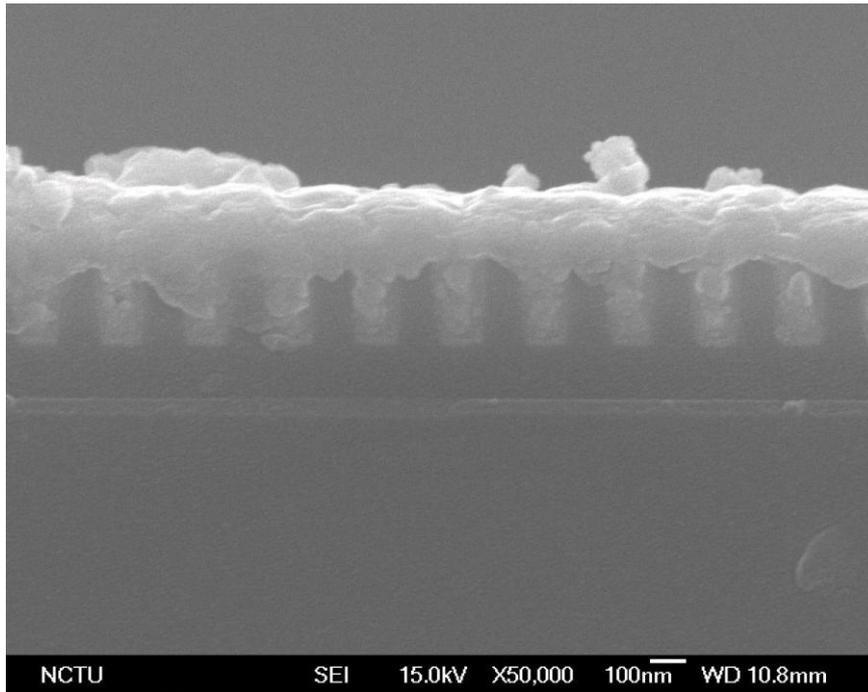


圖 4.12: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面。

($50 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 ; X 300 sec)

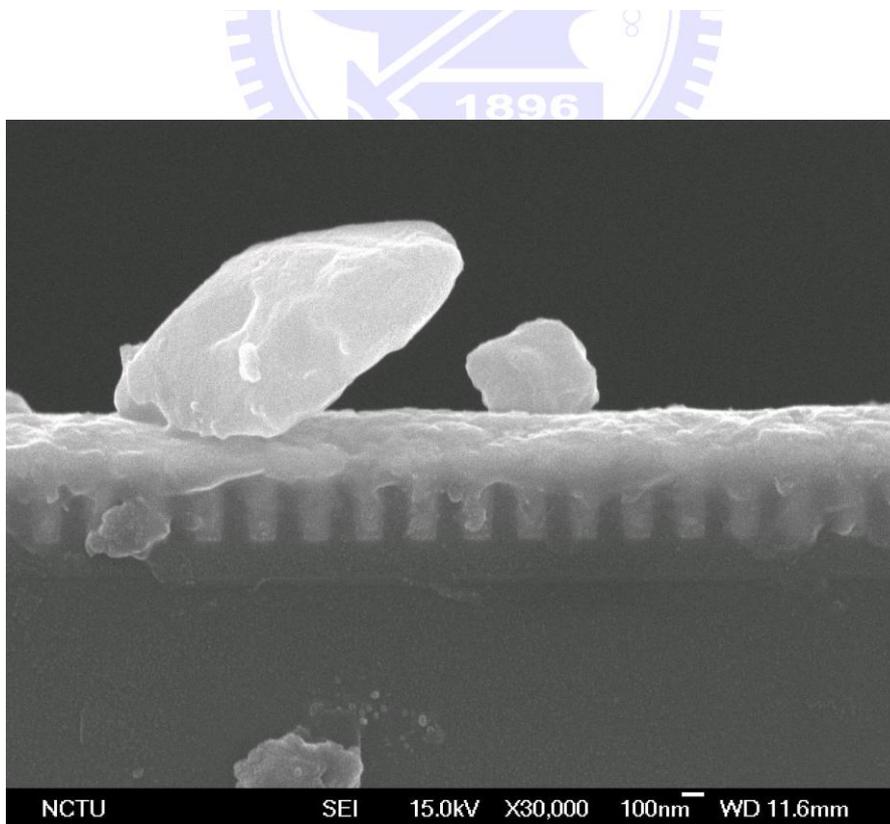


圖 4.13: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面。

($50 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 X 600 sec)

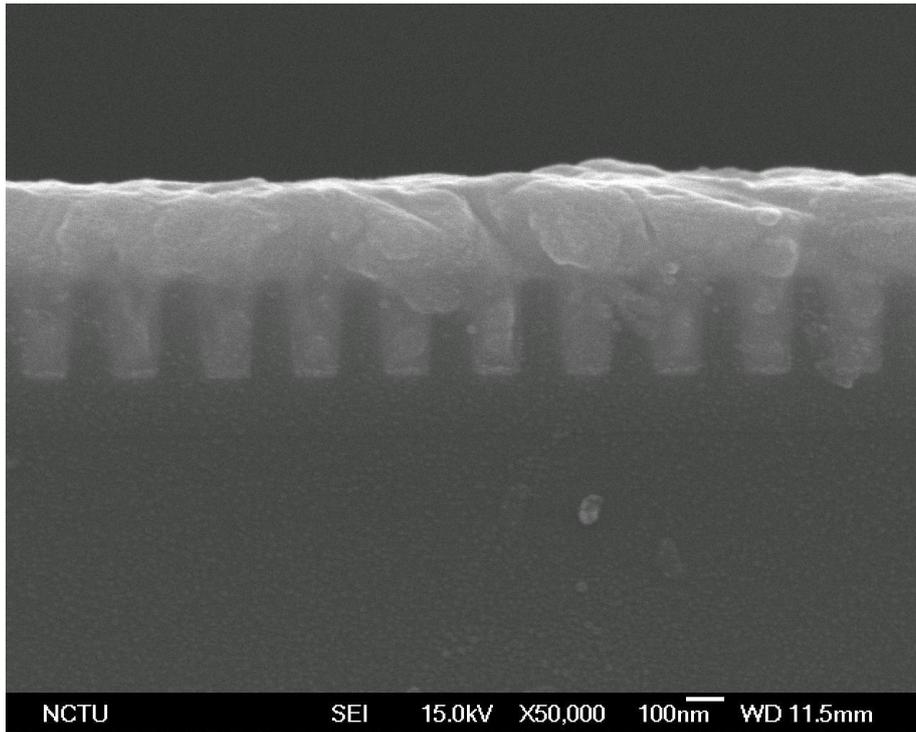


圖 4.14： 添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。
($50 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec)

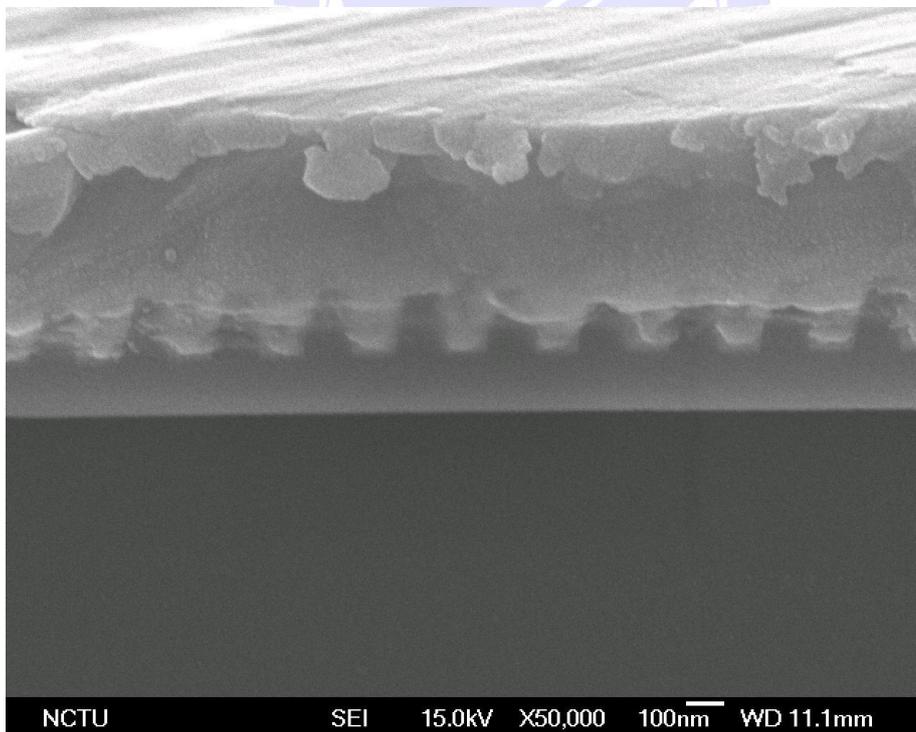


圖 4.15： 添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。
($50 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 600 sec)

比較圖 4.16~圖 4.17 試片之剖面 SEM 顯微組織，發現添加 $100\ \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 之配方，在電流密度 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電鍍條件下填孔效果不理想，鍍層表面粗糙且有 seam。但在 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍，則可以得到 superconformal 的填孔效果。依

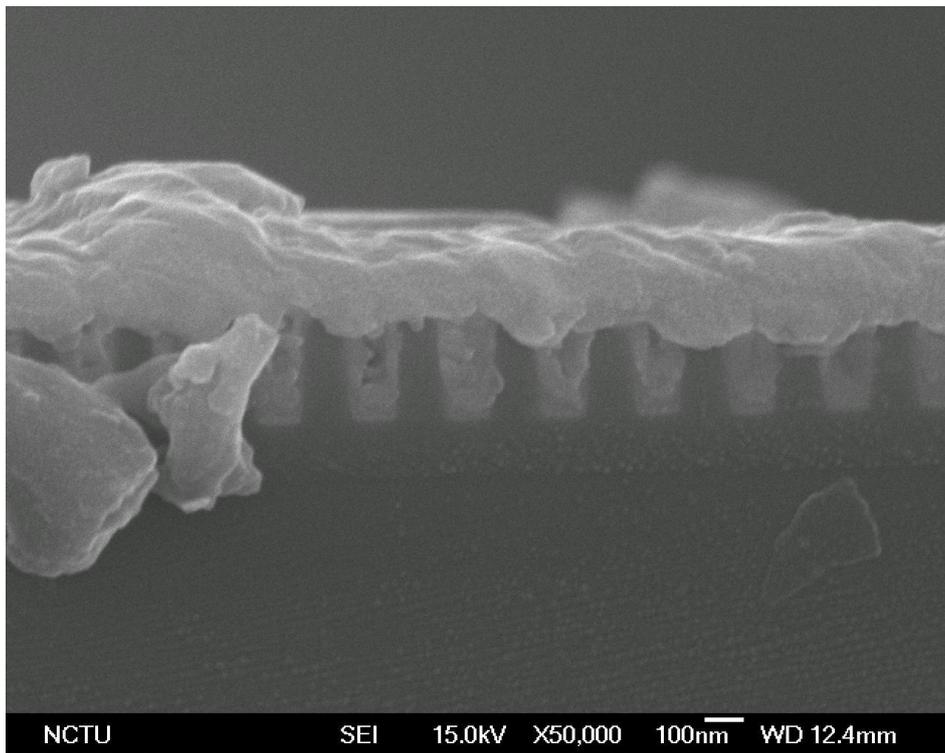


圖 4.16：添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

($100\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

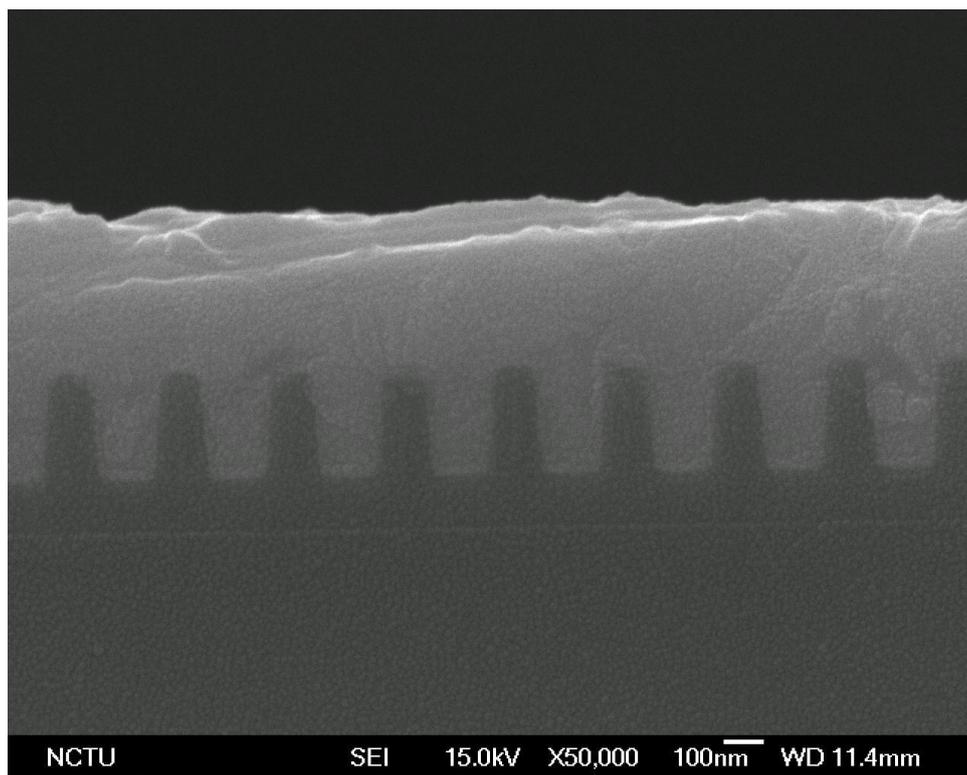


圖 4.17: 添加 6-amino. 電鍍試片剖面觀察。

(100 μ M; 3.75 mA/cm² ; X 300 sec)



4-3-2 添加 2-mecaptobenzothiazole 試片剖面 SEM 形貌

在電鍍液中添加 2-mecaptobenzothiazole 濃度及所採用之電鍍的電流密度及時間條件均與 4.3.1 添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 試片相同。圖 4.18~圖 4.21 為 2-mecaptobenzothiazole 濃度為 $10\ \mu\text{M}$ 時試片剖面之顯微觀察，顯示無論在何電鍍條件下，都可得到無缺陷的填孔形貌，應屬於 Super-Conformal 的填孔模式。但觀察圖 4.18、4.19，在低電流密度 ($1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$) 電鍍，試片鍍層表面較容易出現一些隆起的顆粒，類似添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 在低濃度、低電流密度時的表現。推論應是在較高的電流密度下電鍍，較有利於均勻的成核反應，所以低電流密度時試片表面較粗糙。

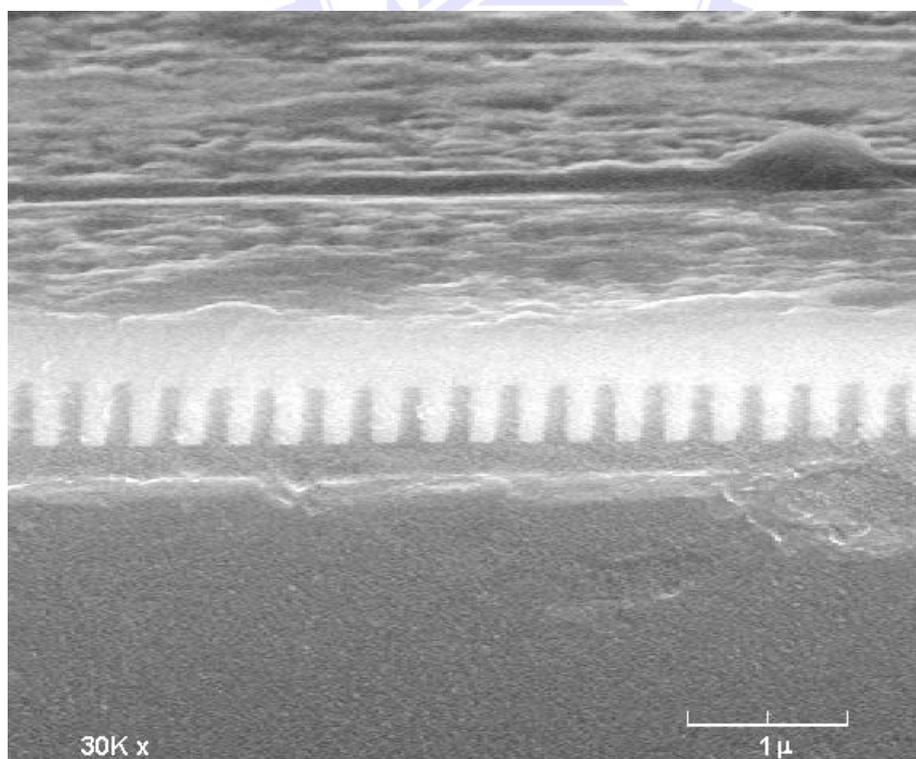


圖 4.18: 添加 2-mercpto. 電鍍試片剖面觀察。
($10\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

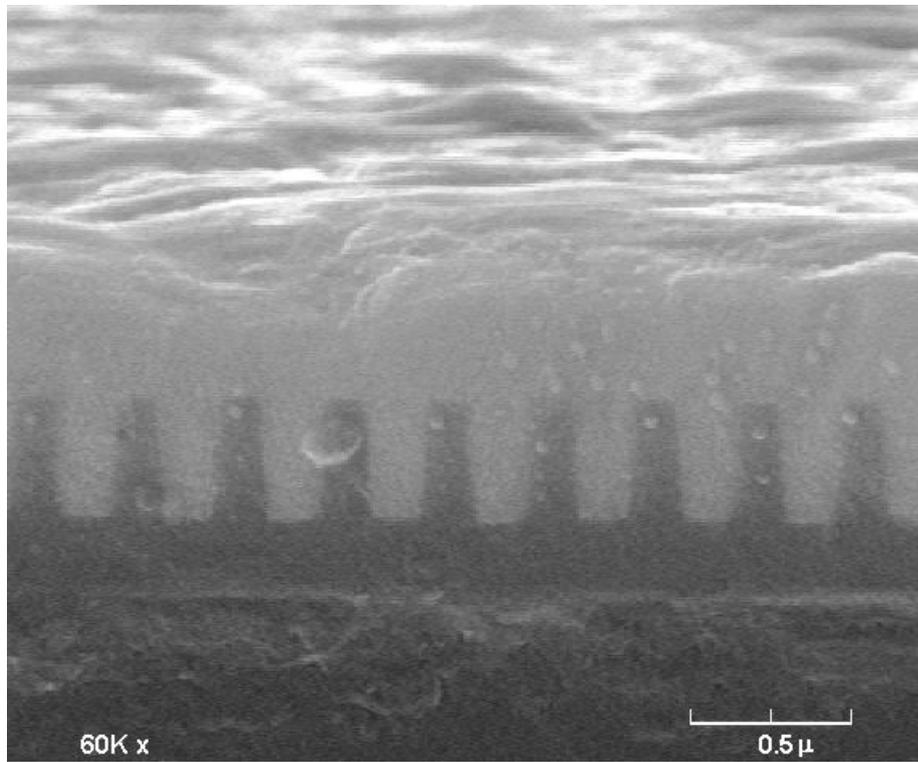


圖 4.19: 添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。

($10 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec)

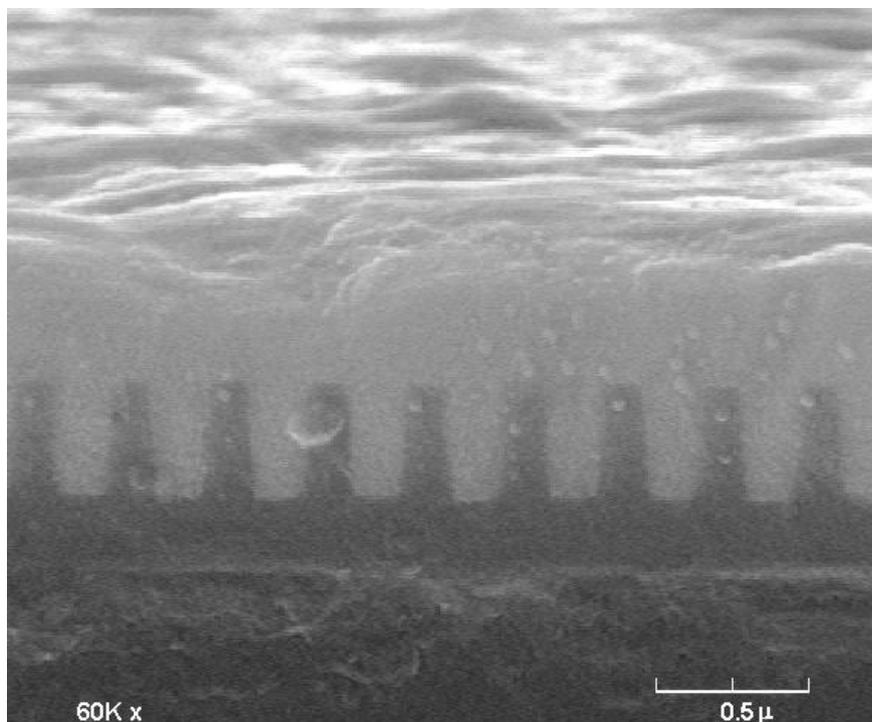


圖 4.20: 添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。

($10 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 ; X 600 sec)

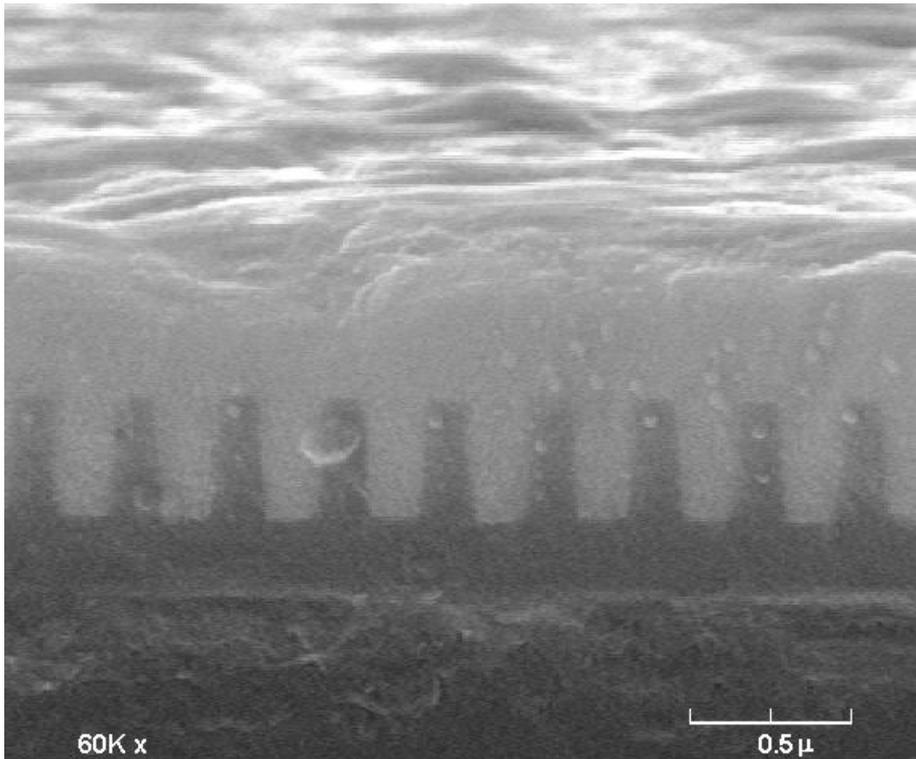


圖 4.21: 添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。

($10 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 600 sec)

比較圖 4.22~圖 4.27，當添加劑 2-mecaptobenzothiazole 濃度為 $25 \mu\text{M}$ 、 $50 \mu\text{M}$ 及 $100 \mu\text{M}$ 時，試片之剖面形貌也都呈現 superconformal 的填孔模式，但在圖 4.27 的電鍍條件下 (添加 $100 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec) 試片表面形貌較為平整。依據西元 2001 年 Moffat 等人提出的加速劑填孔模型理論曾提出說明，當加速劑濃度較高時，低的過電位 ($\eta = -0.152 \text{ V}$) 電鍍，於 100nm 寬，深寬比為 5 的 trench 結構中電鍍，就可能因側壁與底部的鍍率差異不夠大，而使最後的電鍍結構留下縫隙或空孔。他並提出一個模型，當加大電鍍電壓可以克服，而得到 superfilling 的填孔效果。

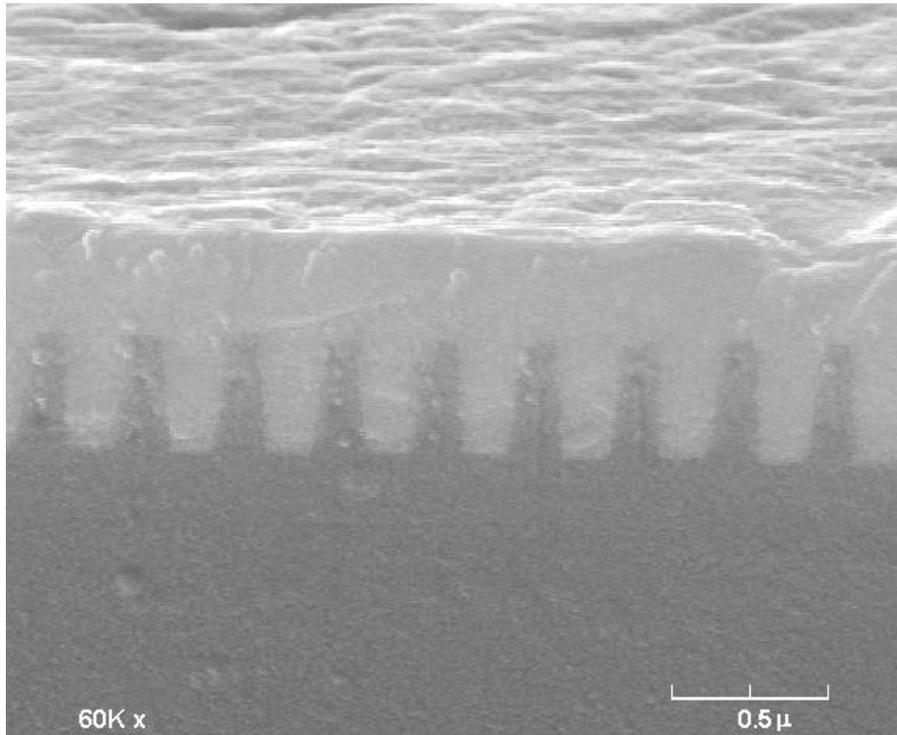


圖 4.22：添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($25\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

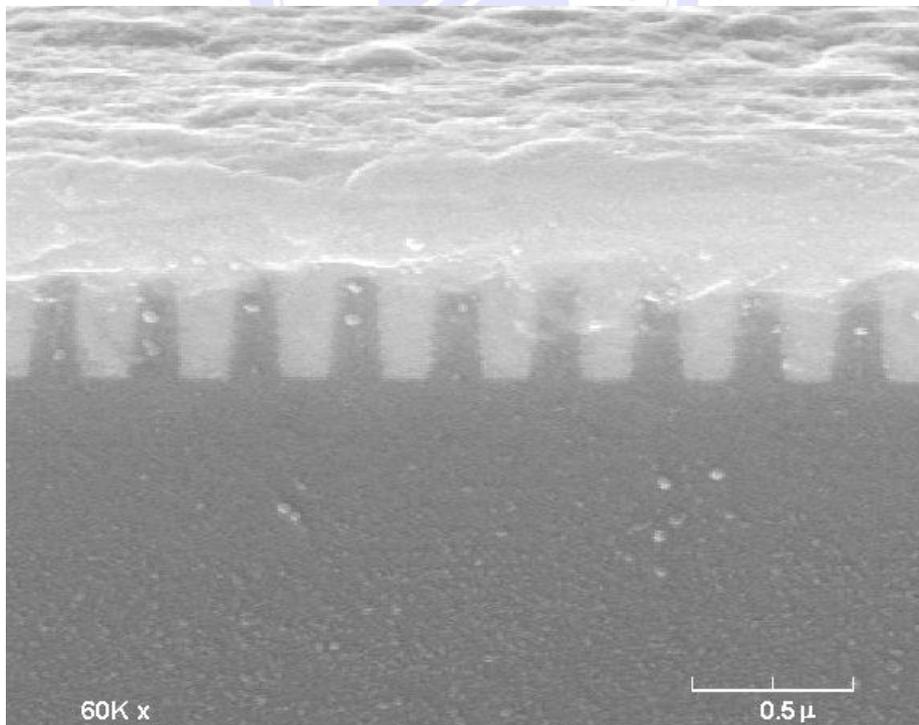


圖 4.23：添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($25\ \mu\text{M}$; $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

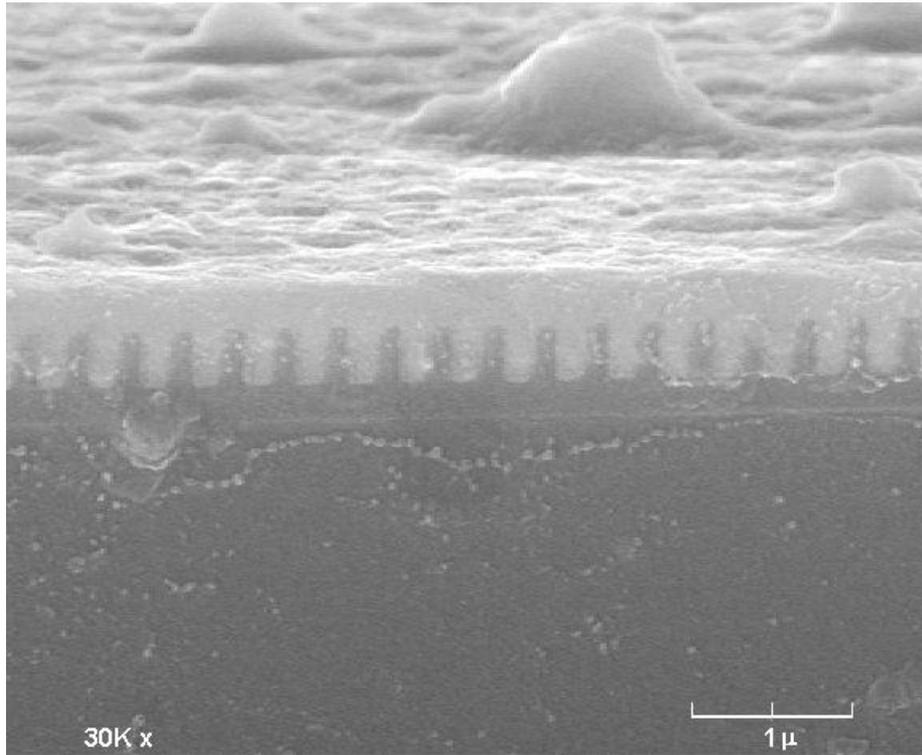


圖 4.24: 添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($50 \mu\text{M}$; 1.87 mA/cm^2 ; X 300 sec)

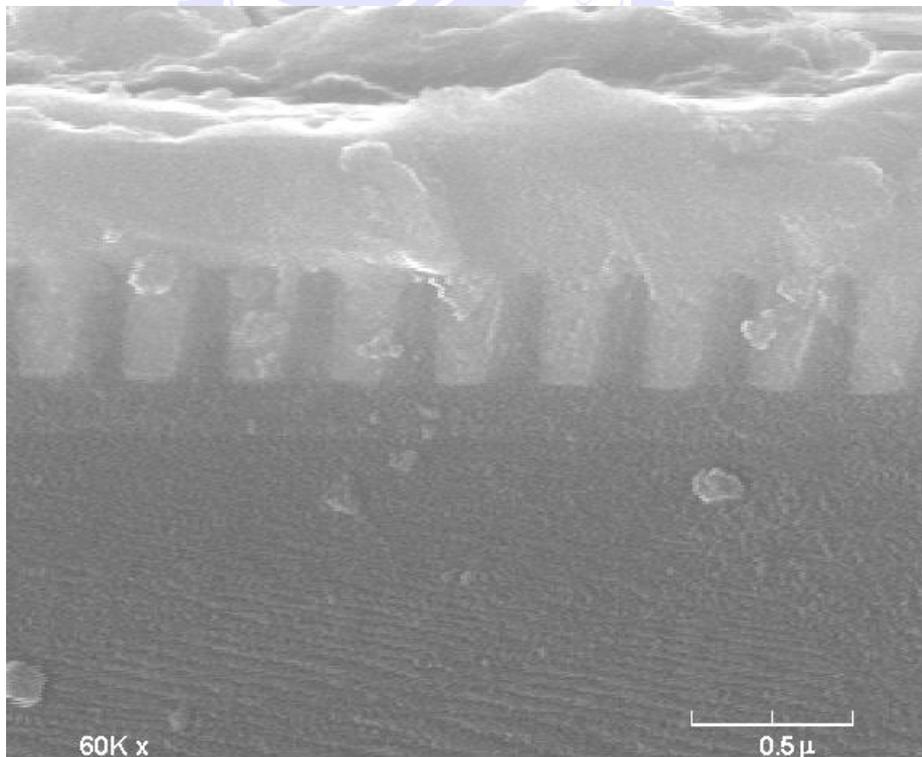


圖 4.25: 添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($50 \mu\text{M}$; 3.75 mA/cm^2 ; X 300 sec)

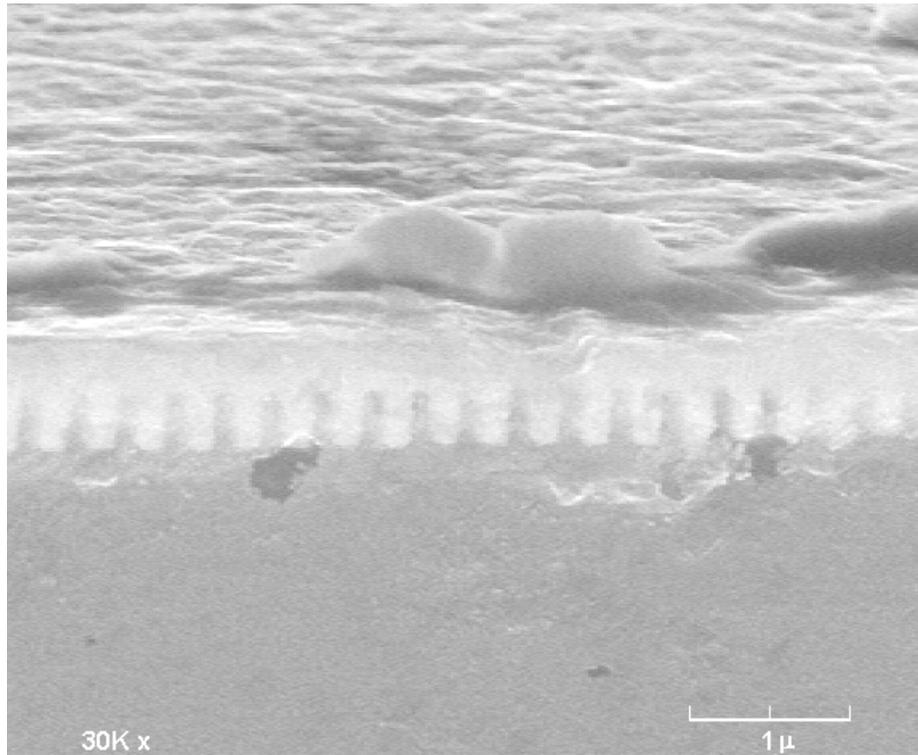


圖 4.26：添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($100\ \mu\text{M}$; $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

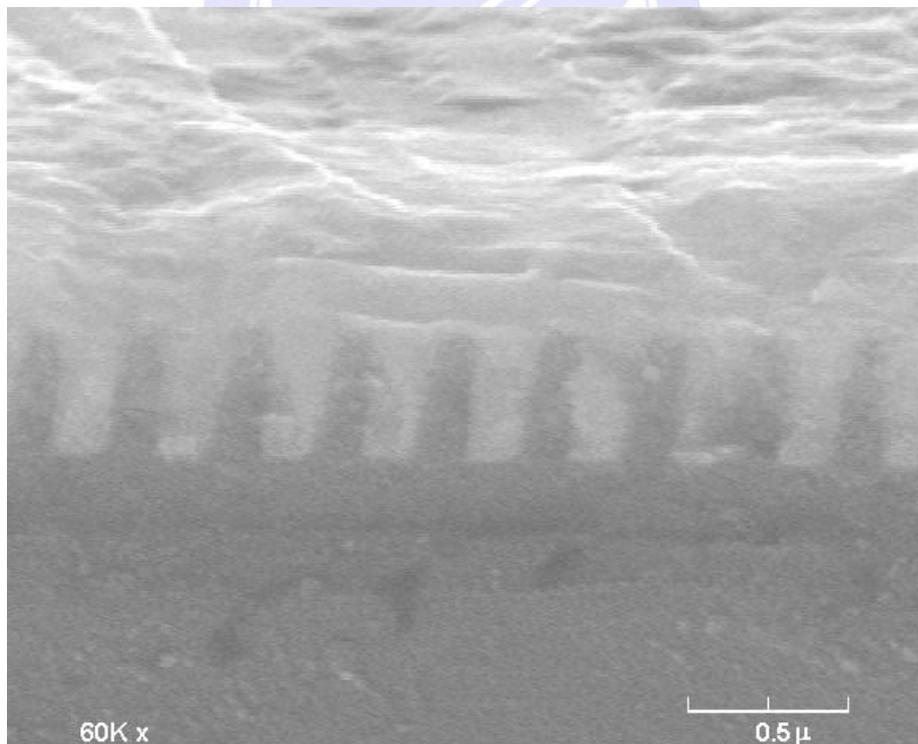


圖 4.27：添加 2-mercapto. 電鍍試片剖面觀察。
($100\ \mu\text{M}$; $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$; X 300 sec)

4-3-3 SEM 觀察剖面、表面形貌整體比較

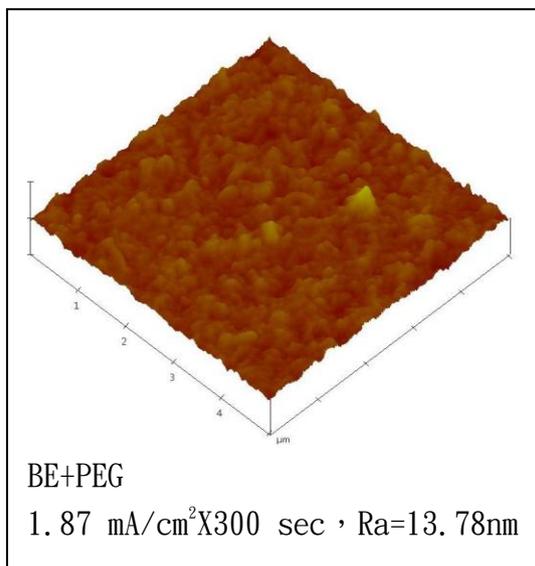
整體而言，本研究所採用之電鍍液配方只有添加 $100\ \mu\text{M}$

6-amino-2-mecaptobenzothiazole 的鍍液於 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍會出現有缺陷的填孔剖面形貌，其餘的配方都可以有不錯的填孔力表現。

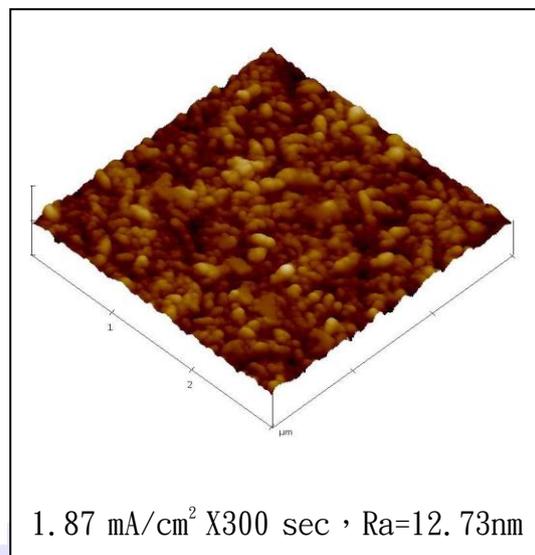
比較添加劑濃度效應，採用濃度在 $50\ \mu\text{M}$ 以上，6-amino-2-Mecaptobenzothiazole 配方或 $100\ \mu\text{M}$ 2-mecaptobenzothiazole 之配方，於 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 有較佳的填孔效果及平整表面形貌。

4-4 AFM 觀察分析

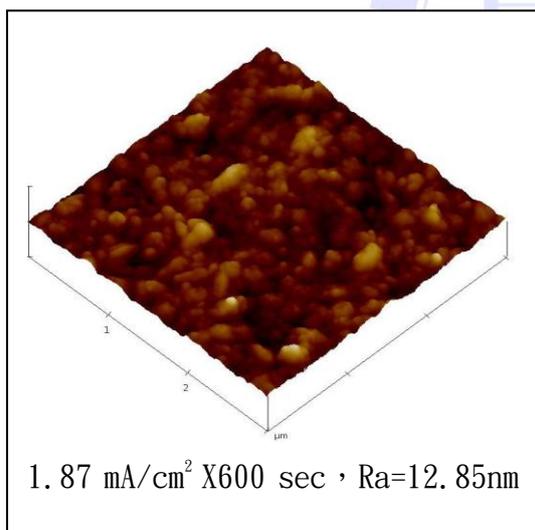
以添加 $50\ \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 分別於 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍之試片，與僅添加 PEG 配方電鍍之試片進行對比。如圖 4.28 所示，加入添加劑電鍍之晶片，其表面粗度皆比僅添加 PEG 電鍍試片低，又以 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電鍍後晶片表面最為平坦；但在相同電流密度 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 下，拉長電鍍的時間也會增加試片的表面粗度。



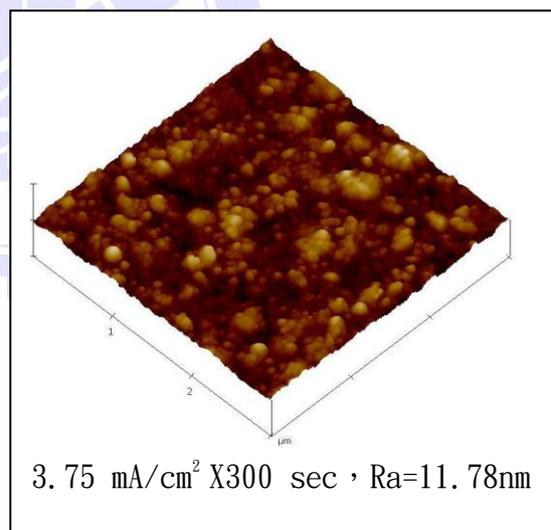
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.28：添加 50 μM 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 試片表面 AFM 3D 圖比較。(a) 基底液僅添加 PEG (b) 添加劑電鍍條件 1.87 mA/cm²、300 sec (c) 電鍍條件 1.87 mA/cm²、600 sec (d) 電鍍條件 3.75 mA/cm²、600 sec。

同樣以添加 $50 \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方，將電流密度提高至 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，如圖 4.29 所示，發現電鍍後試片表面粗度提高，且表面形貌多為樹枝狀組織，較少大顆粒組織。

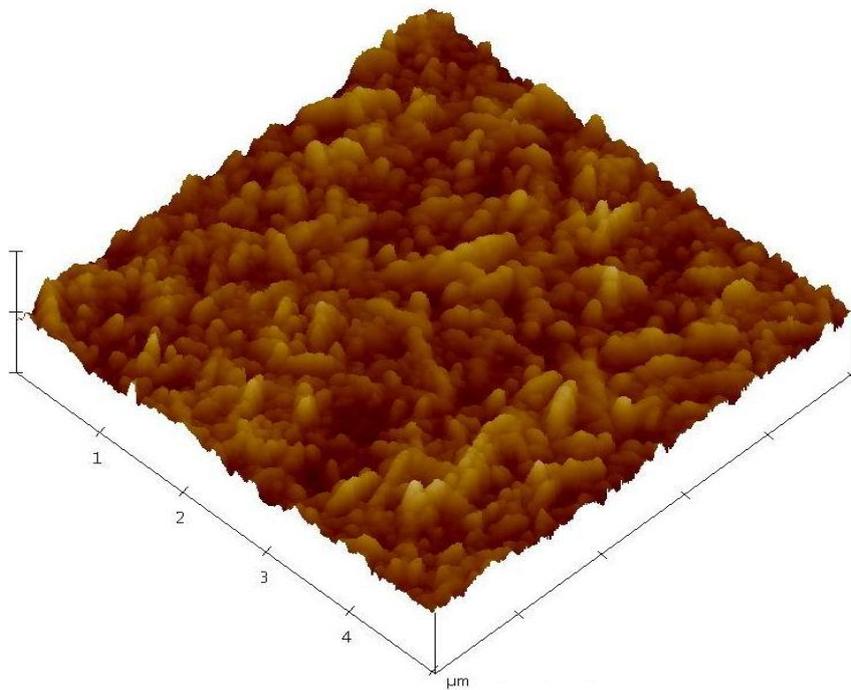


圖 4.29：添加 $50 \mu\text{M}$ 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 試片表面 AFM 3D 圖 ($10 \text{ mA}/\text{cm}^2$; X300 sec, $R_a=23.02\text{nm}$)。

第五章、結論與建議

本研究於電鍍液中分別添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 及 2-mecapto-benzothiazole 兩種含硫醇基的有機添加劑，由研究結果顯示：

1. 從 I-V 曲線看，6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方有較好的加速銅離子還原能力，但在 $10\ \mu\text{M}$ 濃度、 $3.75\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $100\ \mu\text{M}$ 、 $1.87\text{mA}/\text{cm}^2$ 條件下電鍍，會出現 seam 缺陷。

2. 除添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方於 $100\ \mu\text{M}$ 添加濃度 $1.87\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下，及 $10\ \mu\text{M}$ 濃度 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍，會得到有縫隙的微結構外，其餘配方均可以輕易的達到 superconformal 的填孔效果。

3. 從試片表面形貌來看，添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 濃度在 $50\ \mu\text{M}$ 以上與添加 $100\ \mu\text{M}$ 2-mecaptobenzothiazole 兩類配方，於 $3.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍可以獲得較平整的表面形貌，但在 $1.87\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度下電鍍則無法達到平整的表面形貌。推論是高濃度的配方有較明顯的加速效果，但須在較高的電流密度下電鍍，才利於均勻的成核，而可得較平整的表面形貌。

4. 用濃度 $50\ \mu\text{M}$ 以下添加 6-amino-2-mecaptobenzothiazole 配方，或濃度 $100\ \mu\text{M}$ 以下添加 2-mecaptobenzothiazole 配方進行晶片電鍍銅，雖也可得到無缺陷的填孔狀態，但從剖面與表面形貌觀察，仍比較像添加抑制劑的電鍍結果，在本研究中看不出有加速劑的效果。



第六章、參考文獻

1. Wolf, S.C.R. Silicon Processing for the VLSI Era. Vol. 4. 2002. 574.
2. 陳來助, *ULSI 超大型積體電路之銅導線技術*. 電子與材料, 1998. **1**.
3. *IBM Makes Breakthrough To Copper*. Electronic Buyers' News, 09/22/1997.
4. IBM Microelectronic News, September 1, 1998.
5. Roule, A., et al., *Seed layer enhancement by electrochemical deposition: The copper seed solution for beyond 45 μ m*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(11): p. 2610-2614.
6. Heng, S.P. and e. al., International Symposium on VLSI TSA, 1995. **164**.
7. Rathore, H.S. and D. Nguyen, *Copper Metallization for Sub-micron Intergrated*. 1998. **8, May**.
8. Xiao, H., *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology* 2001: p. p515-516.
9. 邱顯光, 蔡明蒔, and 林鴻志, *雙鑲嵌結構製作技術簡介*. 奈米通訊, 第六卷, 第三期, 民國八十八年.
10. Contolini, R.J., et al., VMIC Conference, 1995. **27**.
11. Xiao, H., *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology*. 2001: p. 499-500.
12. 吳世全, *銅金屬導線之發展與研製評估*. 奈米通訊, 民國八十七年. **第五卷, 第三期**.
13. Shim, K.C., et al., *Bottom-Up of Submicrometer Features in Catalyst-Enhanced CVD of Copper*. J. Electrchem. Soc., 2002. **149**: p. G109-G113.
14. 方景禮, *電鍍添加劑總論*, 民國八十五年. **第十四章**.
15. Schlesinger, M. and M. Paunovic, *Modern Electroplating*. 2000. **Ch17**.

16. Yosi, S.D., D. Valery, and A. Matthe, *Electroless Copper Deposition for ULSI*. Thin Solid Films, 1995. **V8**: p. 93-103.
17. Hsu, H.H., et al., *Electroless Copper Deposition for Ultralarge-Scale Integration*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**: p. C47-C53.
18. Diamand, Y.Y.S., *Electroless Deposition Copper Using Glyoxylic Acid as Reducing agent for Ultralarge Scale Intergration Metallization*. Electrochem. Solid- State Lett., 2000. **3**: p. 279-282.
19. Lee, Y.P., et al., Electrochem. Solid- State Lett., 2001. **4**: p. p47-49.
20. Hung, C.C., et al., *Suppression effect of low-concentration bis-(3-sodiumsulfopropyl disulfide) on copper electroplating*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(2): p. D133-D136.
21. Pasquale, M.A., L.M. Gassa, and A.J. Arvia, *Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(20): p. 5891-5904.
22. Kim, S.K., et al., *Leveling of superfilled damascene Cu film using two-step electrodeposition*. Electrochemical and Solid State Letters, 2006. **9**(2): p. C25-C28.
23. Andricacos, P.C., et al., *Damascene copper electroplating for chip interconnections*. IBM Journal of Research & Development, 1998. **42**(5): p. 567.
24. Vereecken, P.M., et al., *The chemistry of additives in damascene copper plating*. IBM Journal of Research & Development, 2005. **49**(1): p. 3-18.
25. Creutz, H.G., R.M. Stevenson, and E.A. Romanowski, *Electrodeposition Copper from Acidic Bath*. U. S. Pat. **3,267,010 1966**; **3,288,690 1966**.
26. Zukauskaitė, N. and A. Malinauskas, *Electrocatalysis by a Brightener in Copper Electrodeposition*. Sov. Electrochem., 1989. **24**: p. p1564-1566.

27. Healy, J.P. and D. Pletcher, *The Chemistry of the Additives in an Acid Copper Electroplating Bath Part II*. J. Electroanal. Chem., 1992. **338**: p. p167-177.
28. Farndon, E.E., F.C. Walsh, and S.A. Campbell, *Effect of Thiourea, Benzotriazole and 4,5-Dithiaoctane-1,8-Disulphonic Acid on the Kinetics of Copper Deposition from Dilute Acid Sulphate Solutions*. J. Appl. Electrochem., 1995. **25**: p. p574-583.
29. Mattsson, E. and J.O.M. Bockris, *Glvanostic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper+Copper Sulphate System*. Trans. Farady Soc., 1959. **55**: p. p1586-1601.
30. Fleischmann, M. and H.R. Thirsk, *Anodic electrocrystallization*. Electrochim. Acta, 1960. **2**: p. p22-49.
31. Yokoi, M., S. Konishi, and T. Hayashi, *Denki Kagaku*, 1984. **52**: p. p218-223.
32. Healy, J.P. and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 1992. **338**: p. P155-165.
33. Kelly, J.J. and A.C. West, *Copper deposition in the presence of polyethylene glycol - I. Quartz crystal microbalance study*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(10): p. 3472-3476.
34. Kelly, J.J. and A.C. West, *Copper deposition in the presence of polyethylene glycol - II. Electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(10): p. 3477-3481.
35. Bonou, L., et al., *Electrochim. Acta*, 2002. **47**: p. p4139-4148.
36. Moffat, T.P., et al., *J. Electrchem. Soc.*, 2000. **147**: p. p4524-4535.
37. Moffat, T.P., et al., *Superconformal electrodeposition of copper*. Electrochemical and Solid State Letters, 2001. **4**(4): p. C26-C29.
38. Josell, D., et al., *A simple equation for predicting superconformal electrodeposition in submicrometer trenches*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(12): p.

C767-C773.

39. Josell, D., et al., Phys. Rev. Lett., 2001. **87**: p. 16012-1-16012-4.
40. 方景禮, 電鍍添加劑總論, 民國八十五年: p. p373.

