



高密度多層構裝基板與接合材料研究-子計畫二：  
銅接合-低介電材料介電層之界面可靠度提昇研究(II)

計畫編號: NSC 89-2216-E-009-038

執行期限: 89年8月1日至90年7月31日

子計畫主持人: 邱碧秀 國立交通大學電子工程學系

總計畫主持人: 邱碧秀 國立交通大學電子工程學系

## 一、中文摘要

本研究中，使用純銅作導線及低介電常數的 HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) 作介電材質的結構來量測電致遷移現象。由 FTIR 及 TDS 來分析 HSQ 於熱處理過程中之鍵結變化及因化學反應所釋收出的氣體成份。並於不同固化溫度下觀察厚度和折射係數之關係發現 HSQ 於較高的固化溫度下結構會變得近似於二氧化矽。不同固化溫度下的化學鍵變化量亦隨之觀察。氫氣電漿處理可以增強受損的 HSQ 之抗吸水性。而因氧氣電漿灰化所造成的 Si-OH 鍵之增加也可利用前置的氫氣電漿處理來減少其影響。另外由電漿處理後所測得拉伸應力的增加表示出電漿處理會令 HSQ 薄膜的表面更加緻密並可防止後續製程的傷害。

二次離子質譜儀的結果顯示電漿處理可以改善對銅擴散的抵抗力。然而電漿處理會對 HSQ 的表面造成物理性及化學性的傷害並造成較為粗糙的表面。而較為粗糙的表面會令沉積於上面之銅膜由優選之 (111) 晶向趨向於 (200) 之晶向且獲得較為鬆散的結構。在電漿處理後的 HSQ 上所沉積的較劣銅膜對電致遷移的抵抗力會有所降低。

關鍵字: 電致遷移、電子構裝、銅-低介電材料

## Abstract

In this study we use the structure of copper as conduct line and low-k material HSQ as dielectric to measure the electromigration phenomenon. The bond structure change and gas desorption from chemical reaction of HSQ during thermal process was observed by FTIR and TDS. The thickness and refractive index of different curing temperature were investigated and it was found that HSQ would become more silica like with higher curing temperature. The chemical bond structure change with different curing temperatures was also observed. The H<sub>2</sub> plasma treatment can enhance the water resistance of damaged HSQ film. The Si-OH bond increment due to O<sub>2</sub> plasma damage was also reduced by H<sub>2</sub> plasma pre-treatment. The tensile stress increment after plasma treatment shows the plasma treatment would make HSQ films denser and avoid the injuries from subsequent processes.

The SIMS depth profiles show the resistance of copper diffusion into HSQ was improved by plasma treatment. The surface of HSQ is roughened by H<sub>2</sub> plasma treatment. The rougher surface makes the upper copper film has worse degree of preferred (111) to (200) crystallization and a loose structure. The poor quality of copper film deposited on

plasma treated HSQ degrades the electromigration performance.

Keyword: Electromigration, Electronic package, Cu-low k dielectric

## 二、緣由與目的

積體電路的製作技術已邁入 ULSI，當元件的尺寸逐漸縮小的時候，為了克服 RC 時間延遲的問題，必須採用高導電率的金屬導線與低介電常數的介電材料[1]。而隨著導線的寬度變細，電流密度亦隨增高。在此情形下電致遷移現象將更容易令金屬連線斷裂，而令元件的可靠度大幅降低[2,3]。因此，低介電材質及高導電率的金屬之整合結構，為一值得研究的課題。

就內部金屬導線而言，基於速度與可靠性的考量，將由較鋁電阻小 40% 且抗電致遷移能力較好的銅取代。銅製程的金屬連線有較佳的電致遷移抵抗能力，也就代表著，銅金屬導線能負荷較大的電流密度。使用銅導線在能維持電路的可靠性的時候也可以提升導線傳輸速度。在鋁導線的相關研究中發現 (111) 之晶向對電致遷移有較大的抵抗力[4]。然而在銅膜沉積時不同的基板條件對於所生長的晶向會有所影響。因此新的低介電材料引進時必需研究其與銅整合時之可靠性。

HSQ 為一矽氧基的無機聚合物，具有介電常數低 (k=2.6~3)、易平坦化、無碳污染、製程簡單等優點。然而其較低的熱穩定性 (~400°C) 是在製程實用上的一大缺點。在高溫製程中 HSQ 會分解並放出 SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 等氣體，造成可靠性的問題。過去文獻中提到氫氣電漿處理可以增加 HSQ 之熱穩定性及抗濕性[5]。然而，本研究中觀察到 HSQ 在電漿處理的過程中，HSQ 的化學鍵結構及表面結構會隨之變化。而此變化對其本身的物理及化學特性和其後的金屬化製程會有其影響力。因而可能造成整條金屬導線的劣化令銅導線對電致遷移的抵抗減少。本實驗中使用不同的固化溫度及電漿處理來觀察 HSQ 的特性變化，並研究沉積其上之銅薄膜特性的改變。

本計畫是以銅及 HSQ 為金屬化材料，並以濺鍍法及舉離法 (Lift-off) 來製備銅的導線，電致遷移實驗是以四點探針的 Kelvin 結構來量測導線的電阻變化。由 “Resistance-changes Method” 來求得電致遷移活化能。本實驗的目的是要觀察表面電漿處理對 HSQ 及銅導線電致遷移的影響。

## 三、結果與討論

### 3-1 HSQ 的性質

圖 1 是 HSQ (Fox-15) 的聚合反應機制。經由加熱

固化的處理能將 HSQ 由 cage-like 的結構轉變成 network-like 的結構，因而獲得多孔性及低介電常數值。HSQ 的固化過程可以由傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR) 得到驗證。圖 2 是 HSQ 在 150°C、200°C、350°C 及 400°C 熱處理的傅立葉轉換紅外光譜。HSQ 主要的紅外光譜線在 2250 cm<sup>-1</sup> 的 Si-H 及在 1100 cm<sup>-1</sup> 附近的 Si-O 系列有吸收峰。HSQ 於 400°C 固化處理後譜線會明顯的有 1150 cm<sup>-1</sup> 的減少及 1070 cm<sup>-1</sup> 的增加，而 Si-H 鍵 (2250 cm<sup>-1</sup>) 則會有輕微的減少。圖 3 是 HSQ 在以氬氣為載氣所測得的熱脫附質譜 (TDS)。由質譜中可看出 HSQ 於熱製程中會因熱分解而釋放出 SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 及 H<sub>2</sub> 等。首先釋出的為溶劑 MIBK，其約在 150°C 左右揮發殆盡。H<sub>2</sub>O 會隨著溫度的上升而有約 8% 的量，然而在 350°C 左右降至 2% 左右。此第一部份為 HSQ 之 resin 中原有的水份，而後續的氣體釋放為 HSQ 本身於熱處理過程中所造成的裂解。SiH<sub>4</sub> 的質譜有一峰值和 MIBK 的特性符合，此可能為 MIBK 在熱脫附之過程中分解而其破片之分子量和 SiH<sub>4</sub> 群相同而被記錄之，故不列入真正的考量。我們看到 SiH<sub>4</sub> 在 350°C 左右會有 13% 的值，而隨著 400°C 溫度的持續會跟著下降。由此推論，HSQ 在 350°C 附近即開使會有鍵結重組的情形發生。

HSQ 的結構是在 SiO<sub>2</sub> 之結構上加入 H (圖 4)，令其產生額外的孔洞，造成它的低介電性質。圖 5 是 HSQ 於不同的固化溫度下紅外光譜線之變化。可看到愈高的固化溫度會造成鍵結改變量的增加，在文獻中有提到在高溫固化處理之後的 HSQ 其結構會趨近於二氧化矽 [6]。圖 6 是不同固化溫度所得到 HSQ 的厚度、折射係數和介電常數，可以看到隨固化溫度的上升，HSQ 會因為其 Si-H 的減少，導致多孔性結構的崩潰，因而造成厚度的下降、密度上升。隨之而來的便是折射係數和介電常數的上升。

### 3-2 氬氣電漿處理對 HSQ 的影響

圖 7 是將 HSQ 於氬氣電漿處理後之紅外光譜扣除剛 curing 完的光譜所得的鍵結改變量。由圖中看到氬氣電漿處理會造成 Si-H 鍵的減少及其它鍵結結構的改變，此改變和之前於高溫下固化所產生的變化相類似。因此可知經氬氣電漿處理後的 HSQ 不但會有 Si-H 鍵的減少，連帶的也會有近似二氧化矽的結構產生。此外，由 HSQ 表面的 AFM 分析，可得到經氬氣電漿處理五分鐘及十分鐘後的表面粗糙度會由 0.748nm 增加為 0.965 及 1.204nm。

#### 3-2-1 氬氣電漿處理對 HSQ 吸水性之影響

我們將經氬氣電漿處理後的 HSQ 放至於去離子水中 30 小時，觀察到 Si-OH 的增加比例量分別為 1、4.45、3，並非是一線性關係。因此我們將浸泡 30 小時後的試片作 TDS 分析得到圖 8。圖 8 可以分成兩個區域，第一個區域之水氣釋放量為 5min 處理 > 10min 處理 > 0min 處理，第二個區域之水氣釋放量為 0min 處理 > 5min 處理 > 10min 處理。在此的推論結果為於第一區中主要釋出的為於浸泡過程中所吸收之水分，而第二區中為殘留的 Si-H 鍵分解所產生。因此氬氣電漿處理可以因為減少殘留的 Si-H 和所產生類似二氧化矽而較為緻密的表面結構增強 HSQ 在高溫下的穩定性。

### 3-2-2 氬氣電漿處理對 HSQ 氧氣電漿抵抗性的影響

現今的製程中會利用氧氣電漿先灰化光阻再去除，因此介電材質對氧氣電漿的抵抗性是一件非常重要的事。在此我們在氧氣電漿處理前先以不同時間的氬氣電漿來作前置處理。圖 9 為此四種處理後所測得的介電常數，可以看到單以氧氣電漿處理的試片之介電常數會大幅升高，而隨著前置氬氣電漿處理時間的增加其增加量隨之減小。由此可知前置的氬氣電漿處理可以增加 HSQ 對氧氣電漿的抵抗性。這是因為未經處理的 HSQ 其表面為多孔結構，而氧氣電漿處理時的基板為 250 的高溫，並且氧氣電漿本身能量很高，在處理時會快速的深入 HSQ 造成較深層的氧化，產生較大量的 Si-OH 鍵。Si-OH 鍵的極性較大，因此導致 HSQ 的介電常數大幅上升。然經氬氣電漿前置處理過的試片表面形成似二氧化矽的較緻密結構，可以令氧氣電漿將其表面氧化後，無法對它作更進一步的深層氧化。

### 3-3 電漿處理之 HSQ 基板和退火對銅膜微結構的影響

圖 10 是在電漿處理後的 HSQ 基板上所沉積的銅膜經稀硝酸處理過而凸顯出的場發射電子顯微鏡 (SEM) 照片。可以看到於經電漿處理過的試片上沉積的銅膜有較鬆散的結構。這是因為經電漿處理過的 HSQ 表面較為粗糙而產生表面能量不均勻，而在銅膜沉積過程中，較高能量的部位令銅原子在未能擴散之前即快速成長，以致於有較疏鬆的結構。而在 400°C，1 小時退火之後，此試片上的銅原子擴散並無法填補原有的空隙，因此膜的品質會較標準試片劣化。所有量測試片的電阻率在退火後皆有下降，然而會隨著電漿處理時間的增加而有增加 (圖 11)。圖 12 顯示銅膜在退火前後的 XRD 圖，可看到 (111)/(200) 的比例會隨著電漿處理時間的增加而減少，這顯示出在經電漿處理過的 HSQ 基板上所沉積的銅膜會趨向 (200) 的結構。

### 3-4 電致遷移現象

電致遷移實驗是利用圖 13 所示以四點探針的 Kelvin 結構，通以定電流而量測電壓的變化來計算導線的電阻變化。

#### 3-4-1 因焦耳熱效應造成的溫度上升

在測量初期因有大密度的電流加入導線內，會由於焦耳熱效應使得導線升溫，電阻也因此上升，最後達成熱平衡而使得電阻變化趨於穩定。如前所述，在電致遷移實驗中應將焦耳熱效應對實驗所造成的溫度上升於計算活化能時予以考慮。為了估計銅導線上的溫度，我們利用電阻溫度係數 (TCR) 來估計電流所引起的焦耳熱效應。其中電阻溫度係數是在極低的電流密度下 (1×10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>) 所量測，使得量測電流所引起的焦耳熱能保持很小。

電阻溫度係數的定義為：

$$TCR = \frac{1}{R_0} \frac{R - R_0}{T - T_0} \dots\dots\dots(1)$$

其中 T<sub>0</sub> 和 R<sub>0</sub> 分別為室溫和室溫時之電阻值。本研究得到的電阻溫度係數分別約為 3020ppm/K、3520ppm/K 和 2730ppm/K。轉換為導線上溫度增加對電流密度的函數圖則為圖 14，由此得到在量測所使用的 4MA/cm<sup>2</sup> 的電流密

度下溫度升高量分別為 7.8、8.3 和 10.5 度。

### 3-4-2 銅的電致遷移效應

電致遷移效應是經由溫度和電子風 (electron wind) 加成效應所造成的金屬離子的移動。在高電流密度下，電子和金屬離子碰撞使金屬離子受電子風推擠而順著電子流方向移動，而空位 (vacancy) 則逆著電子流方向移動。

相較於鋁而言，銅因為缺乏自我保護層對氧原子的擴散較無保護機制。而且，銅在溫度 160°C 便開始氧化 [7]。氧化效應會對整條銅導線造成破壞且會造成銅導線電阻持續的快速上升。為了避免氧化效應對電致遷移實驗造成干擾，銅導線需要覆蓋保護層或者在超高真空的測試環境中進行高溫的電致遷移實驗。然而，在超高真空的測試環境中進行高溫的電致遷移實驗會因為導線上的焦耳熱的累積，造成導線溫度的升高。本研究中，銅導線覆蓋著 TEOS 以避免銅的氧化。而在與外界連接的金屬墊的材質是選擇鋁金屬而非使用銅金屬以避免高溫時銅的氧化。

圖 15 是沉積於不同處理之 HSQ 上的銅導線於電致遷移實驗中相對電阻對測試時間的圖，其測試電流密度為 4MA/cm<sup>2</sup>。電致遷移測試初期會因焦耳熱效應而有一快速的阻值上升，在初期的電阻變化之後，電阻值幾乎是線性的隨時間而緩慢的增加。在此電阻緩慢上升的區域，主要是由於電子風對金屬離子碰撞。如此，導線的各處隨機的被破壞而造成電阻值緩慢而趨近線性的上升。

在電致遷移實驗的後段導線電阻值會快速的上升。其成因是由於導線內局部區域產生了和導線寬度相當的孔洞。此局部的較大的孔洞會因電流擁擠 (current crowding) 現象而使局部電流密度增加，而局部電流密度增加會加速導線破壞。且因焦耳加熱效應使得導線在孔洞附近局部升溫。導線局部升溫將加速孔洞的形成，如此的自我回饋加速孔洞的擴大。導線局部升溫也會提高孔洞旁金屬的電阻率，如此又加強了焦耳熱效應。兩個回饋的機制，如圖 16 所示，最後將導致導線開路使元件失效。

本電致遷移實驗在溫度為 225°C、250°C、275°C 和 300°C 下量測，然而即使電致遷移實驗在如此高溫的條件下進行，仍然需要有冗長的量測時間。因此，我們將元件失效定義在當量測電阻值增加 5% 時。在圖 15 的實驗結果中我們可以看到失效時間會隨著 HSQ 基板的電漿處理時間而減少。

### 3-4-3 電致遷移的活化能

我們將不同溫度下量測電阻對時間的變化率帶入下式來求得電致遷移的活化能：

$$\frac{dR}{dt} \frac{1}{R_0} = AJ^n \exp(-Q/kT) \dots \dots \dots (2)$$

- A=與金屬薄膜特性相關之結構常數
- J=電流密度(A/cm<sup>2</sup>)
- n=電流密度加速因子
- Q=活化能(eV)
- K=波茲曼常數 8.62x10<sup>-5</sup> eV/K
- T=絕對溫度(K)

在本研究中所獲得的銅電致遷移的活化能分別為 0.94、0.81 及 0.76，此值會隨著 HSQ 基板電漿處理的時間而跟著降低。電致遷移的活化能會依金屬離子移動的路徑不同而有變異，整理成下表：

Lattice[8] Ea(eV)	Grain Boundary[8] Ea(eV)	Interface[8] Ea(eV)	Surface[9] E1(eV)
2.2	1.2	0.7 to 1.0	0.47

因此，由此表可知本研究中電致遷移的金屬離子移動路徑主要經過銅膜和介電層的介面。然而由之前 SEM 所得的銅膜結構圖知道銅膜的結構會因基板的不同而變得鬆散，且所獲得的活化能亦和基板之狀態有關，因此由晶界擴散的機制應占了相當大的比重。圖 17 是銅金屬導線在經過電致遷移破壞後的場發射電子顯微鏡照片。從圖中可以看出金屬導線的斷路。因此金屬離子移動路徑除了透過介面亦會有相當的比例由晶粒的邊界來擴散。

## 四、結論

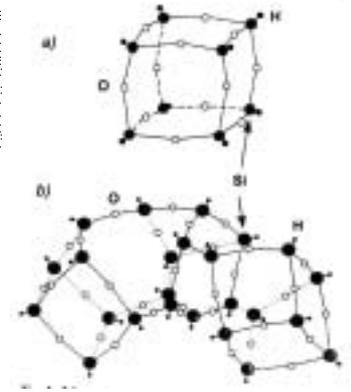
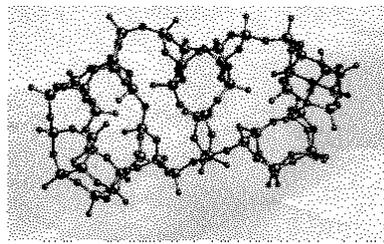
由 HSQ 的熱脫附質譜可以看出固化反應在 350°C 即會開始進行。這可以從傅立葉轉換紅外光譜得到驗證。由不同的固化溫度分析，觀察到 HSQ 經過愈高溫的固化溫度，會有更多的結構變化並趨向於二氧化矽的結構。而氫氣會減少 HSQ 中的 Si-H 鍵並令其表面更為緻密，可以增加 HSQ 的抗水性和氧氣電漿抵抗力。然而氫氣電漿處理會讓後續沉積的銅膜品質變差，會有較疏散的結構且較高的阻值。因而會有較短的電致遷移失效時間及活化能。銅金屬離子的移動路徑由活化能推測是經過 TEOS/Cu 的介面，但經晶界的擴散應有相當的比例。

## 五、參考文獻

- [1] C.-K. Hu, B. Luther, F.B. Kaufman, J. Hummel, C. Uzoh and D.J. Pearson, "Copper Interconnection Integration and Reliability", *Thin Solid Films*, Vol. 262, pp. 84-92, 1995.
- [2] J.R. Black, "Electromigration Failure Modes in Aluminum Metallization for Semiconductor Devices", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 57, No. 9, pp.1587-1594, September, 1969.
- [3] C-K. Hu, K.Y. Lee, L. Gignac and R. Caruthers, "Electromigration in 0.25 μm Wide Cu Line on W", *Thin Solid Films*, Vol. 308-309, pp. 443-447, 1997.
- [4] D.G. Pierce and P.G. Brusius, "Electromigration: A review", *Microelectron. Reliab.*, Vol. 37, No. 7, pp. 1053-1072, 1997.
- [5] P.T. Liu, T.C. Chang, S.M. Sze, F.M. Pan, Y.J. Mei, W.F. Wu, M.S. Tsai, B.T. Dai, C.Y. Chang, F.Y. Shih, H.D. Huang, "The effects of plasma treatment for low dielectric constant hydrogen silsesquioxane (HSQ)", *Thin Solid Films*, Vol. 332, pp. 345-350, 1998.
- [6] H.C. Liou, J. Pretzer, "Effect of curing temperature on the properties of hydrogen silsesquioxane thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 335, pp. 186-191, 1998.
- [7] S. Riedel, J. Röber and T. Geβner, "Electrical Properties of Copper Films Produced by MOCVD", *Microelectronic Engineering*, Vol. 33, pp.165-172, 1997.
- [8] F. Fantini, J.R. Lloyd, I.D. Munari and A. Scorzoni,

“Electromigration Testing of Integrated Circuit Interconnections”, Microelectronic Engineering, Vol. 40, pp. 207-221, 1998.

[9] B.H. Jo and R.W. Vook, “In-situ Ultra-high Vacuum Studies of Electromigration in Copper Films”, Thin Solid Films, Vol. 262, pp. 129-134, 1995.



圖目錄

- 圖 1 HSQ 的聚合反應機制。
- 圖 2 HSQ 於不同熱處理階段的傅立葉轉換紅外光譜。
- 圖 3 HSQ 在以氬氣為載氣所測得的熱脫附質譜。
- 圖 4 HSQ 之結構圖。
- 圖 5 HSQ 於不同固化溫度下的傅立葉轉換紅外光譜改變量。
- 圖 6 不同固化溫度下 HSQ 的厚度、折光係數和介電常數值。
- 圖 7 HSQ 於氬氣電漿處理後之紅外光譜鍵結改變量。
- 圖 8 浸泡 30 小時後的試片的 TDS 分析質譜。
- 圖 9 四種電漿處理條件所得之介電常數值。
- 圖 10 電漿處理後的 HSQ 基板上所沉積的銅膜之場發射電子顯微鏡(SEM)照片
- 圖 11 不同電漿處理的 HSQ 基板上所沉積的銅膜退火前後之電阻率。
- 圖 12 不同電漿處理的 HSQ 基板上所沉積的銅膜退火前後之 XRD pattern
- 圖 13 四點探針的 Kelvin 結構。
- 圖 14 銅導線溫度上升與電流密度關係圖 (由電阻溫度係數計算)。
- 圖 15 沉積於不同處理之 HSQ 上的銅導線於電致遷移實驗中相對電阻對測試時間。
- 圖 16 電致遷移破壞後銅導線的場發射電子顯微鏡照片。

