

南台科技大學

化學工程研究所

碩士學位論文

超音波應用於積體電路電鍍銅導線製程
之研究

Influence of Ultrasonic Irradiation on
Electroplating Copper Metallization of ULSI



指導教授：吳文昌

中華民國九十二年六月

摘要

利用電鍍法來進行 IC 積體電路銅導線是現今主要製程方法，具有成本低廉、高沉積速率與鍍膜品質佳等優點，唯填洞能力較差。本研究著眼於利用超音波照射時發生的空洞現象所產生的噴射流、衝擊波和水錘等效應，再配合添加劑使用之條件下實施電鍍銅程序，來達到鍍膜平整且擁有超填塞之效果。第一階段量測電位-電流曲線與鍍膜物性來檢討超音波照射下電鍍銅之最佳化條件，爾後以所檢討之最佳化條件在矽晶片上實施電鍍銅，以 SEM、XRD、AFM 與四點探針等測量，來檢討超音波照射下鍍膜平整性與填洞能力外，並測量鍍膜之物性與電性。

超音波照射時由於激烈噴射流效應會增加極限電流密度且隨著超音波輸出密度增加而上升，但超音波輸出密度小於 30 W/cm^2 以下時，極限電流密度並無明顯的改變。超音波照射時較無超音波照射平整細緻其鍍膜表面粗糙度較小，且隨著輸出密度增加而表面粗糙度相對變小，這是由於超音波照射時所產生的衝擊波與水錘現象所造成。另一方面，鍍膜表面粗糙度亦會隨著 PEG 添加劑的分子量增加而下降。在二種異質添加劑條件中，鍍膜表面粗糙度隨著 JGB 添加量增加相對下降，且比添加單一種添加劑條件下有更小之表面粗糙度。超音波照射時並不會明顯影響鍍膜之導電性質，無論有無超音波照射時，皆可得到電阻係數很低的鍍膜，另一方面，鍍膜電阻則會隨著添加劑加入而有略微增加的趨勢。在只添加單一種 PEG 或 JGB 條件下，配合超音波照射比無超音波照射時溝渠內孔洞呈現縮小傾向但仍無法填滿，但若同時添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB，再配合輸出密度 180 W/cm^2 超音波照射時，就可得到平整且溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

關鍵字：超音波照射、電鍍銅導線、添加劑、空洞現象、超填塞

ABSTRACT

The electroplating is the major method for IC interconnection metallic process. The electroplating method has some advantages of low cost, low toxicant, high deposition rate, good quality of the copper film morphology and simple operation system, but the defect is the fair-poor filling. In this study, we focused the effects which the jet flow、shock wave and water-hammer effects due to cavitation phenomenon in the presence of ultrasonic irradiation and the addition of additives. We expected these effects could be achieved the leveling and the superfilling of deposited copper film.

The optimum conditions of copper electroplating had been decided with investigation of limiting current density and deposited copper film morphology with and without ultrasonic irradiation. Then, the optimum conditions had been applied to copper electroplating on silicon wafer substrate. After electroplating the surface morphology and the electric properties had been investigated by SEM、XRD、AFM and Four-Point Probe.

The limiting current density was increasing with increasing of the power density of ultrasonic irradiation, but the wasn't affected as power density of ultrasonic irradiation low than 30 W/cm^2 . In the presence of ultrasonic irradiation could be obtained more fine and lower roughness of deposited copper morphology. Further, the effects on surface morphology was increasing with increasing of power density of ultrasonic irradiation. The surface roughness was decreasing with increasing of the

Polyethylene Glycol (PEG) molecular weight, and was decreasing with increasing of the concentration of Janus Green B (JGB) as a constant amount PEG. On the other hand, the surface roughness with adding two additives condition was lower than only one additive condition. The resistivity was not affected in the presence of ultrasonic irradiation, but increasing with added additives. The trench filling was not affected remarkably as only one additive condition in the presence of ultrasonic irradiation. On other hand, it could be obtained the superfilling effect as added 300 mg/L PEG 6000 and 1 mg/L JGB with 180 W/cm^2 ultrasonic irradiation condition.

Key word : Ultrasonic irradiation 、 Copper electroplating 、 Additive 、 Cavitation 、
Superfilling

誌謝

感謝指導教授吳文昌老師在這一年多的研究生涯中，辛苦指導與照顧，在研究所期間除了學習到許多積體電路上的知識外，其治學、研究之嚴謹態度及思考推理模式讓我受益匪淺，同時也感謝蔡明雄老師，在實驗上的教導與指正，深表心中無限的謝意。口試期間感謝成功大學孫亦文教授與張憲彰教授的撥冗斧正與惠賜寶貴意見，讓本論文更加完善，感激之心溢於言表。

在研究期間感謝電機所邱志仁與施文傑及機械所黃榮鴻，在實驗儀器上鼎力幫忙。並感謝國家奈米元件實驗室吳政三先生技術指導及提供優良的儀器設備。此外，也謝謝傳威、江昇、柏源與明發學弟們對此論文的協助。沒有你們的協助這篇論文無法順利完成。

最後僅將此微不足道的畢業喜悅與成果，獻給我摯愛的雙親與家人。



目次

摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目次.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
第二章 簡介.....	3
2.1 金屬化製程.....	3
2.2 超音波原理.....	7
2.3 化學添加劑介紹.....	13
2.4 電鍍銅原理.....	14
2.4.1 電鍍銅反應機制.....	15
2.4.2 電極動力學.....	16
2.5 大馬士革技術與化學機械研磨.....	23
2.6 晶種層與阻障層.....	27
第三章 實驗.....	28
3.1 電鍍銅沉積設備.....	29
3.2 電鍍銅鍍液組成.....	31
3.2.1 實驗藥品.....	31
3.2.2 鍍液組成.....	32
3.3 實驗步驟.....	33

3.3.1 電流-電位掃描量測.....	33
3.3.2 銅基板電鍍.....	33
3.3.3 矽基板電鍍.....	34
3.4 分析儀器.....	36
3.4.1 掃描式電子顯微鏡.....	36
3.4.2 X光繞射.....	36
3.4.3 原子力學顯微鏡.....	36
3.4.4 四點探針.....	37
3.4.5 伏安儀.....	37
第四章 結果與討論.....	38
4.1 超音波照射對添加劑極限電流密度之影響.....	38
4.2 超音波照射放置位置之影響.....	41
4.3 添加劑條件下超音波照射之影響.....	45
4.3.1 超音波照射時添加劑含量對電鍍銅之影響.....	45
4.3.2 基本液(無添加劑).....	50
4.3.3 單一種添加劑.....	55
4.3.3.1 單一種分子量PEG添加劑.....	55
4.3.3.2 二種不同分子量PEG添加劑.....	66
4.3.3.3 三種不同分子量PEG添加劑.....	74
4.3.3.4 單一種JGB添加劑.....	79
4.3.4 二種異質添加劑.....	86
4.3.4.1 JGB與單一種分子量PEG添加劑.....	86
4.3.4.2 JGB與二種不同分子量PEG添加劑.....	102
4.3.4.3 JGB與三種不同分子量PEG添加劑.....	114
4.4 超音波對成核機制影響.....	121

第五章 結論.....	123
第六章 參考文獻.....	124

表目錄

表 2.1 不同金屬性質之比較.....	5
表 2.2 不同薄膜沉積方法比較.....	7
表 3.1 電鍍液組成.....	32
表 4.1 添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000；1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超 音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響.....	43
表 4.2 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 超音波發生器放置於電鍍槽中， 不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響.....	43
表 4.3 添加單一不同分子量 PEG 300 mg/L 條件下，鍍膜結晶成長面相對強度....	64
表 4.4 二種不同分子量 PEG 300 mg/L(1:1)條件下，鍍膜結晶成長面相對強度....	72
表 4.5 無添加及添加單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響.....	85
表 4.6 JGB 與單一種分子量 PEG 添加劑鍍膜結晶面相對強度.....	95
表 4.7 JGB 與二種不同分子量 PEG 添加劑鍍膜結晶面相對強度.....	111
表 4.8 固定 3 mg/L JGB 添加混合不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜 電阻之影響.....	119

圖目錄

圖 2.1 IBM 公司利用銅作六層的金屬連接線剖面圖.....	3
圖 2.2 閘極切換速度與內連導線訊號傳遞速度關係圖.....	4
圖 2.3 超音波發生器的結構圖.....	8
圖 2.4 空洞現象發生之說明圖.....	10
圖 2.5 電極附近氣泡崩壞說明圖.....	11
圖 2.6 電極附近氣泡崩壞引起之噴射流說明圖.....	11
圖 2.7 含大量空氣水中發生空洞現象必要的音波強度與頻率的關係.....	12
圖 2.8 電鍍銅在陰極表面上反應機制.....	16
圖 2.9 可逆電極之能量障壁.....	17
圖 2.10 不可逆電極反應之能量障壁.....	19
圖 2.11 不可逆電極反應下電流密度與過電壓之關係.....	21
圖 2.12 濃度過電位與電流密度之關係曲線.....	22
圖 2.13 傳統內連線製程.....	24
圖 2.14 大馬士革製程.....	24
圖 2.15 雙大馬士革製程.....	25
圖 2.16 化學機械研磨裝置圖.....	26
圖 3.1 實驗流程圖.....	28
圖 3.2 電鍍反應槽設備.....	29
圖 3.3 C-V 測試系統.....	30
圖 3.4 圖案晶片示意圖.....	35
圖 4.1 添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 對電流-電位之影響.....	39

圖 4.2 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)時對電流-電位之影響.....	40
圖 4.3 電鍍槽中超音波發生器放置之標示圖.....	41
圖 4.4 添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超 音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面狀態之影響.....	44
圖 4.5 添加不同含量 PEG 4000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響....	46
圖 4.6 不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響.....	47
圖 4.7 超音波照射時，不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響.....	48
圖 4.8 添加不同含量(PEG 4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗 糙度之影響.....	49
圖 4.9 基本液(無添加劑)超音波照射對極限電流密度之影響.....	51
圖 4.10 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	52
圖 4.11 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	52
圖 4.12 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	53
圖 4.13 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜電阻之影響.....	53
圖 4.14 基本液(無添加劑)超音波照射對填洞之影響.....	54
圖 4.15 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對極限電流 密度之影響.....	57
圖 4.16 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面 粗糙度之影響	58
圖 4.17 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，有無超音波照射對鍍膜 表面粗糙度之影響.....	58
圖 4.18 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影 響.....	59
圖 4.19 添加單一不同分子量 PEG 300 mg/L 條件下，超音波照射對鍍膜表面 狀態之影響.....	60

圖 4.20 PEG 在電極表面吸附情形.....	61
圖 4.21 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響 (鍍膜基材為矽晶圓).....	61
圖 4.22 添加 300 mg/L PEG 600 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	58
圖 4.23 添加 300 mg/L PEG 4000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	62
圖 4.24 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	63
圖 4.25 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響 (鍍膜基材為矽晶圓).....	63
圖 4.26 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響.....	64
圖 4.27 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射時對填洞之影響.....	65
圖 4.28 添加 300 mg/L(1：1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對極限 電流密度之影響.....	66
圖 4.29 添加 300 mg/L(1：1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜 表面粗糙度之影響.....	67
圖 4.30 添加 300 mg/L(PEG 4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面 粗糙度之影響(鍍膜基材為矽晶圓).....	67
圖 4.31 添加 300 mg/L(1：1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜 表面狀態之影響.....	68
圖 4.32 添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面 狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓).....	69
圖 4.33 添加 300 mg/L PEG(600+4000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構 造之影響.....	70
圖 4.34 添加 300 mg/L PEG(600+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構 造之影響.....	70
圖 4.35 添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶	

構造之影響.....	71
圖 4.36 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶 構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓).....	71
圖 4.37 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射下對鍍膜電 阻之影響.....	72
圖 4.38 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射時對填洞之 影響.....	73
圖 4.39 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對極 限電流密度之影響.....	74
圖 4.40 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對鍍 膜表面粗糙度之影響.....	75
圖 4.41 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對鍍 膜表面狀態之影響.....	76
圖 4.42 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000;1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜 結晶構造之影響.....	76
圖 4.43 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對鍍 膜電阻之影響.....	77
圖 4.44 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射時對 填洞之影響.....	78
圖 4.45 添加不同含量 JGB 條件下對極限電流密度之影響.....	79
圖 4.46 添加不同 JGB 含量條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	80
圖 4.47 JGB 在電極表面吸附情形.....	80
圖 4.48 添加不同含量 JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	81
圖 4.49 添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	82
圖 4.50 添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響.....	83

圖 4.51 為添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞之影響.....	83
圖 4.52 單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	84
圖 4.53 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	86
圖 4.54 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	87
圖 4.55 5 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	88
圖 4.56 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	89
圖 4.57 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	90
圖 4.58 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 4000) 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	91
圖 4.59 不同含量 JGB(添加量 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	92
圖 4.60 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	93
圖 4.61 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	94
圖 4.62 1 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	95
圖 4.63 1 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓).....	95
圖 4.64 固定 1 mg/L JGB 添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 條件下，超音波照	

射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	96
圖 4.65 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜 電阻之影響.....	97
圖 4.66 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填 洞之影響.....	98
圖 4.67 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填 洞時間之影響.....	99
圖 4.68 電鍍銅沉積時之三種形式.....	100
圖 4.69 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波 照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	102
圖 4.70 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波 照射對鍍膜表面狀態之影響.....	103
圖 4.71 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射對鍍膜結晶構造之影響.....	104
圖 4.72 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波 照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	105
圖 4.73 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波 照射對鍍膜表面狀態之影響.....	106
圖 4.74 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射對鍍膜結晶構造之影響.....	107
圖 4.75 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音 波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	108
圖 4.76 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音 波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	109
圖 4.77 3mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照	

射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽圓).....	110
圖 4.78 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射對鍍膜結晶構造之影響.....	110
圖 4.79 3mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓).....	111
圖 4.80 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射對鍍膜電阻之影響.....	112
圖 4.81 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照 射時對填洞之影響.....	112
圖 4.82 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下 ，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響.....	114
圖 4.83 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下 ，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響.....	115
圖 4.84 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下， 超音波照射對鍍膜結晶構造之影響.....	116
圖 4.85 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下， 超音波照射對鍍膜電阻之影響.....	117
圖 4.86 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下， 超音波照射時對填洞之影響.....	117
圖 4.87 固定 3 mg/L JGB 添加混合不同 PEG 分子量條件下，超音波照射對鍍 膜表面粗糙度之影響.....	118
圖 4.88 超音波照射時，觀察銅金屬不同沉積時間之表面狀態.....	122

第一章 緒論

自 1960 年積體電路(Integrated Circuit ;簡稱 IC)發明以來，所謂積體電路就是把特定電路所需的各種電子元件及線路縮小並製作在大小僅及 2 cm^2 或更小的面積上之一種電子產品。從早期的 SSI (Small Scale Integration)、LSI (Large Scale Integration)、VLSI(Very Large Scale Integration)至今日 ULSI(Ultra Large Scale Integration)，晶片改變了人類的生活型態，且所有的電子產品均朝向輕、薄、短、小並且速度更快，操作性能更佳的趨勢，所以電子元件的體積相對越來越小，其內部的線路可達深次微米(Deep Submicrometer)[1,2]。

當半導體製程技術進入到深次微米尺寸時，由於金屬多層化之關係，金屬內連線(Interconnects)[3-7]增長所引起的時間延遲[8]，就是所謂的 RC Delay 將造成訊號延遲的主要原因，使用銅導線取代傳統鋁導線降低電阻值，以減少時間延遲的產生，是目前金屬化製程(Metallization)[9,10]發展的趨勢。為了克服銅金屬應用在製程上的問題，1998 年 IBM 公司發展大馬士革 (Damascene) [3,6,11]技術配合化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) [11,12]來解決，此外銅金屬薄膜沉積方式的選擇亦是銅金屬化製程中所面臨的另一嚴重問題，由於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, 簡稱 PVD)[9,13]、化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition, 簡稱 CVD) [14,15]及無電電鍍法 (Electroless) [16,17]沉積銅金屬薄膜都有技術上限制，目前的沉積技術皆以發展溼式電鍍法 (Electroplating) [18-22]為主。

當積體電路銅導線的線寬越來越小時，深寬比(Aspect Ratio)相對也越來越大，把銅金屬填入溝渠中而無任何缺陷是很難達成的，而傳統電鍍法大多以直流

電當電源加上磁石攪拌、空氣攪拌或機械攪拌為主，這樣的傳統攪拌方式不能滿足更高品質與效率要求時，如何尋找更有效率之電鍍輔助方法，是許多研究者追求目標。幾乎大部份研究者皆提出在傳統攪拌條件下加入各式添加劑來達到預期效果，但添加劑除了價格昂貴和易產生環保問題外，大部分也無法同時解決鍍膜性質與填洞問題，因此再尋找更環保更有效率的輔助方法是有其必要的。

超音波照射(Ultrasonic Irradiation)應用於電鍍上，如果於良好控制之下，超音波照射除了有減少電極表面擴散層厚度[23,24]、提高極限電流密度外[25]、更能進一步改善鍍膜品質(例如提高鍍膜硬度[26-29]、消除鍍膜孔洞[27,30])。超音波照射時產生之空洞(Cavitation)現象[31,32]而形成噴射流(Jet Flow)[33]、衝擊波(Shock Wave)[34]與水錘效應(Water-Hammer)，而具有使鍍膜更加平整細緻等優點。

故本研究著眼於利用超音波照射時所發生空洞現象，同時產生衝擊波、噴射流與水錘效應....等等效應，再配合添加劑使用之條件下，來達到 IC 銅金屬鍍膜平整且擁有超填塞(Superfilling)[2,3,35-37]之效果。首先以無氧銅板為基材，先藉由線性伏安法(Linear Sweep Voltammetry)來量測超音波照射在電鍍液下，對電位-電流曲線之變化情形，進而了解其對沉積反應之影響，並檢討電鍍時之最佳化條件。利用所得最佳化條件來進行超音波照射下銅電鍍，所得之鍍膜利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope，簡稱 SEM)，觀察鍍膜表面微狀態，再以 X 光繞射(X-ray Diffraction，簡稱 XRD)來檢討鍍膜微結晶結構之變化，並以原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope，簡稱 AFM)來觀察鍍膜表面平整性，進一步檢討修正最佳化條件。第二階段以 P-type(100)矽晶圓為基材，利用第一階段所檢討之最佳化條件進行超音波照射下之銅電鍍，鍍膜除了利用 SEM、XRD 及 AFM，來檢討超音波照射下鍍膜平整性與填洞能力外並測量鍍膜之物性與電性。

第二章 簡介

2.1 金屬化製程

現今半導體元件設計都朝向高密度、高速度發展，而且元件尺寸以三年為週期 70% 程度縮小時，傳統的製程技術受到嚴酷的考驗，特別在金屬化製程方面，因為元件集積度增加，使得晶片表面無法有足夠的面積來製作所需的內連線，因此內層金屬導線必須採用二層以上之多層金屬化製程，圖 2.1 為 IBM 公司利用銅作六層的金屬連接線剖面圖[38]。

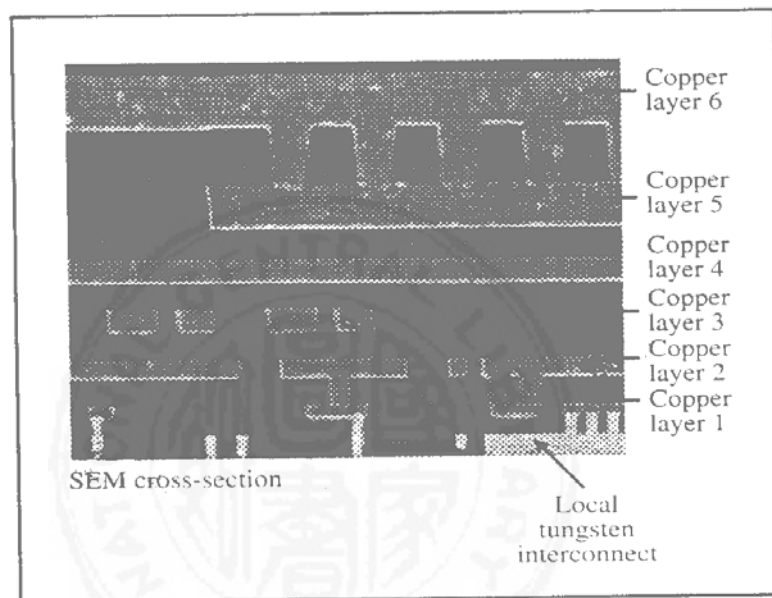


圖 2.1 IBM 公司利用銅作六層的金屬連接線剖面圖[38]

所謂的金屬化製程，是將半導體製程所製作的各種元件(如：電晶體、電阻及電容)依線路設計的需求，將元件用金屬薄膜連線而連接形成具有各種功能的積體電路製程。而當電子元件尺寸不斷縮小，金屬化製程趨向多層化時，未來訊號的傳輸速度快慢取決於金屬導線的性能(Performance)而不是電晶體的切換速度

(Switch Speed)。而且如圖 2.2 所示，當半導體製程技術進入深次微米時，由於金屬多層化的關係，金屬內連線增長所引起的時間延遲[38]。增加訊號傳輸速度，為了避免此 RC Delay 產生，使用銅金屬取代傳統的鋁導線，以降低電阻與減少 RC Delay 產生，增加訊號傳輸的速度減少功率損耗，是目前金屬化製程發展之趨勢。

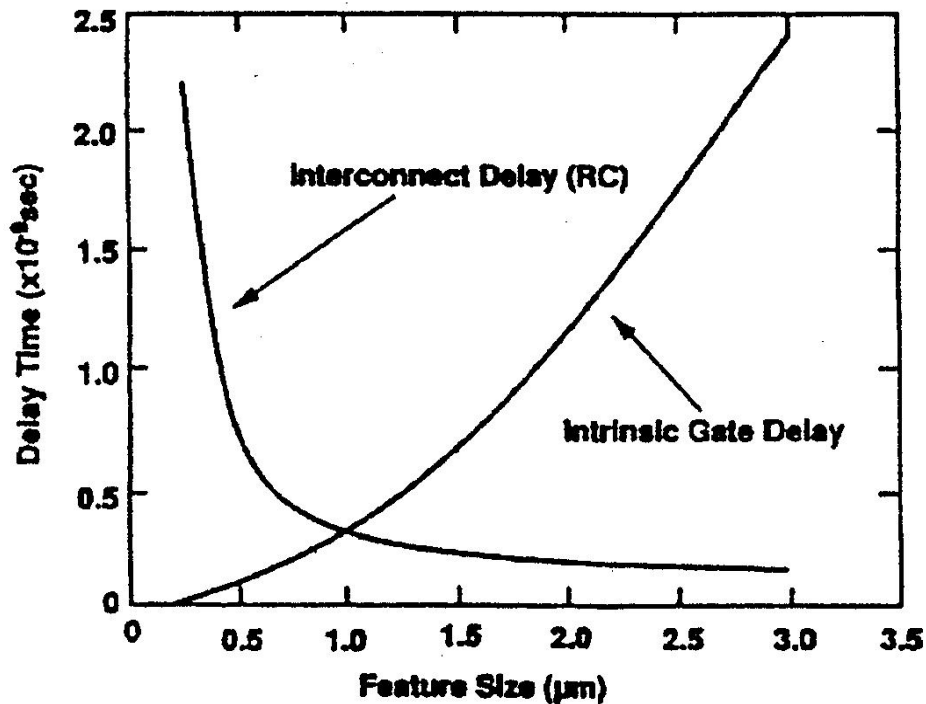


圖 2.2 開極切換速度與內連導線訊號傳遞速度關係圖[38]

銅金屬相較鋁而言，銅具有下列幾項優點[39]：

- (1) 擁有較低的電阻係數(銅為 $1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，鋁為 $2.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)。
- (2) 擁有較佳的熱傳導係數(銅熱傳導係數 $K=3.98 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ ；鋁熱傳導係數 $K=2.38 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$)。
- (3) 擁有較高的熔點(銅的熔點為 1085°C ，鋁的熔點為 660°C)。
- (4) 擁有良好的抗應力能力。
- (5) 擁有良好的抗電子遷移阻抗(Electromigration)[40]。

由於銅的電阻係數為鋁的 0.6 倍，能有效降低 RC Delay 的問題，而且銅的熔點與熱傳係數約鋁的 1.5 倍，電子遷移阻抗比鋁高出四個等量數，因此能有效減少電子遷移，避免造成金屬連線的破壞或應力而導致孔洞的形成(Stress Induced Formation)。表 2.1 為不同金屬性質之比較[41]。

表 2.1 不同金屬性質之比較[41]

	Al	Au	Ag	Cu	
Resistivity($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)	2.66	2.35	1.59	1.67	
Atomic weight (g/mole)	26.982	196.967	107.868	63.54	
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	660.1	1063	960.8	1083.4	
D_0 (cm^2/s) for diffusion	1.17	0.67	1.89	0.78	
Q (eV) for diffusion	1.48	1.96	2.01	2.19	
D(cm^2/s) at 100°C	2.1×10^{-20}	2.2×10^{-27}	1.1×10^{-26}	2.1×10^{-30}	
Young's modulus (Gpa)	70.6	78.5	82.7	129.8	
Yield strength (Mpa)	55	130	172	216	
Hardness (HV)	15	20-30	25	51	
-Zq (effective charge)	6.5-16.4q	5.9-7.4q	9.4-23.4q	3.7-4.3q	
$\Delta R / \Delta T$ at 0-100 (10^{-3} K)	4.5	4.0	4.1	4.3	
Thermal conductivity (W/cm)	2.38	3.15	4.25	3.98	
Availability of deposition and etching technique	Sputtering	Yes	Yes	Yes	Yes
	Evaporation	Yes	Yes	Yes	Yes
	CVD	Yes (?)	?	?	Yes
	Electroplating	?	Yes	Yes	Yes
	Wet etching	Yes	Yes	Yes	Yes
	Dry etching	Yes	?	?	?
Electromigration resistance	Low	High	Very low	High	
Corrosion resistance in air	High	Very high	Low	Low	

然而使用銅金屬材料作為金屬內連線，積體電路製程相對也衍生新的挑戰與困難點如：

- (1) 銅金屬很難蝕刻，因為傳統的蝕刻氣體不容易與銅金屬化合形成揮發性的物質。
- (2) 銅容易與矽基材化合形成 Cu_3Si 合金[42]。

由於銅金屬應用在積體電路金屬化製程有上述幾項缺點，因此目前解決的方法有下列幾個：

- (1) 為了解決銅金屬難蝕刻的問題，美國 IBM 公司研發出一種稱為大馬士革的技術再配合化學機械研磨方式，以化學機械研磨的方法來取代傳統化學蝕刻來解決銅不易蝕刻的問題。
- (2) 在銅金屬與矽基材間先鍍上一層金屬阻障層，此金屬阻障層主要的功能是在防止銅原子的擴散作用，並且能與矽基材間有良好的黏著能力[43]。

一般銅金屬薄膜沉積方式有物理氣相沉積、化學氣相沉積、無電電鍍法及電鍍法。物理氣相沉積可分為蒸鍍與濺鍍，蒸鍍就是在真空狀態下把欲成薄膜的物質加熱蒸發，使之附著在基材上。濺鍍是利用高能量粒子撞擊固體表面，使該固體表面的原子分子與高能量粒子動量交換，從表面彈出稱為濺射，而利用此法製成的薄膜稱為濺鍍。物理氣相沉積可得到品質較佳的銅金屬薄膜，但無法提供良好的階梯覆蓋性且薄膜純度不易控制。

化學氣相沉積是利用化學反應的方式，在反應室中將反應物(一般為氣體)生成固態生成物，沉積在基材表面的技術，化學氣相沉積可提供較好的階梯覆蓋性，但由於參與反應的氣體大都含有劇毒、易爆炸、控制不易和設備成本高，且銅膜電阻值過高等缺點，應用上受到很大的限制。

無電電鍍法原理是利用自身的氧化還原方式來進行薄膜沈積反應，而無電電

鍍法與電鍍法最大不同是在於無電電鍍法不藉由外界供給電流來提供金屬離子還原需要的動力，無電電鍍法由於沉積速度過於緩慢且溶液組成複雜，系統不易控制，造成銅膜品質不佳。以電鍍法來沉積銅膜時，具有成本低廉、高沉積速率、銅膜品質佳與操作系統簡單等優點。因此以電鍍銅的方法來沉積銅金屬已成為現今 IC 金屬化製程的趨勢。表 2.2 為不同薄膜沉積方法比較[38]。

表 2.2 不同薄膜沉積方法比較[38]

	CVD	PVD	Electroless	Electolytic
電阻係數 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)	>2	1.75~2	<2	<2
雜質	C, O	Ar	Seed layer	---
沉積速度(nm/min)	~100	>100	<100	~200
製程溫度($^{\circ}\text{C}$)	~250	RT	50~60	RT
步階覆蓋	Good	Fair	Good	Good
填洞能力	Good	Poor	Fair-poor	Fair-poor

2.2 超音波原理

一般定義超音波(Ultrasonic Wave)是指人耳聽不見的音波範圍，人耳一般可聽見音波的頻率範圍為 16 Hz~20 kHz，但因人隨著年齡不同，其可接受音的強度而也有所差異，所以人耳可聽見音波的頻率界線不明確，因此超音波頻率的上下限亦不容易決定，例如 10 kHz 頻率有時也稱超音波，而一般將 20 kHz 以上的音波稱為超音波。圖 2.3 為超音波發生器的結構圖[44]。

[註：頻率(Frequency)就是每秒振動的次數，以 Hertz 為單位，縮寫為 Hz。]

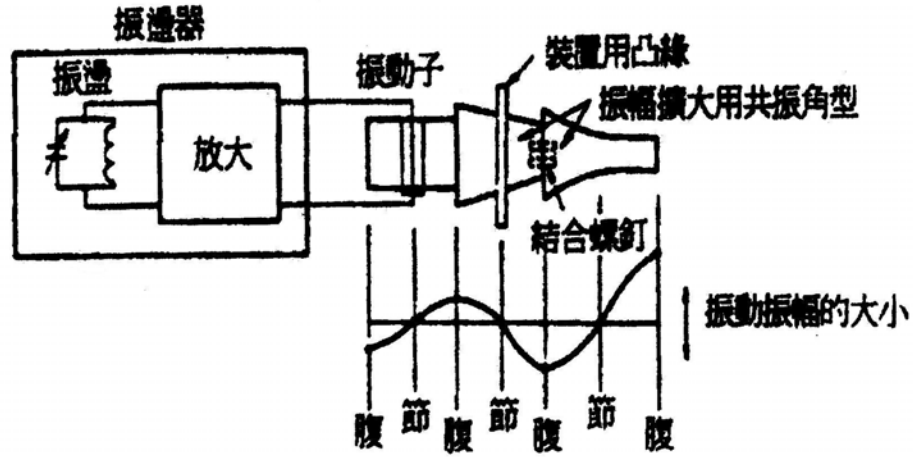


圖 2.3 超音波發生器的結構圖[44]

考慮一方向平行平面音波，音波強度 I (Intensity) 為單位時間通過垂直聲音進行方向之單位面積能量 (W/cm^2) 表示：

$$I = 2\pi^2 \rho c (fa) = \frac{1}{2\rho cv^2} \quad (2.1)$$

$$= \frac{P^2}{2\rho c} = PV = \rho cV^2 \quad (2.2)$$

ρ : 媒質密度 (g/cm^3)

c : 媒質中的音波速度 (cm/s)

f : 音波的頻率 ($1/s$)

a : 媒質粒子位移振幅 (cm)

v : 媒質粒子速度振幅 (cm/s)

P : 音波的壓力振幅 ($dyne/cm^2$)

P：音壓(Sound Pressure)的實效值(dyne/cm^2)

V：媒質粒子速度的實效值(cm/s)

ρc ：固有音響阻抗或音響阻抗(Specific Acoustic Impedance, g/cm/s^2)

音波的能量密度 (Energy Density) J (erg/cm^3 、 joule/cm^3)為單位體積的音能

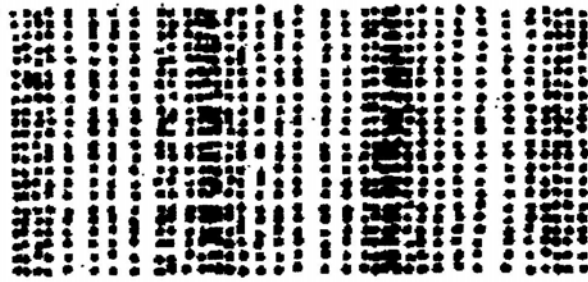
$$J = \frac{I}{C} \quad (2.3)$$

亦即 (能量密度) \times (音速度) = (輸出密度)

$$\text{J/cm}^3 \times \text{cm/s} = \text{W/cm}^2 \quad (2.4)$$

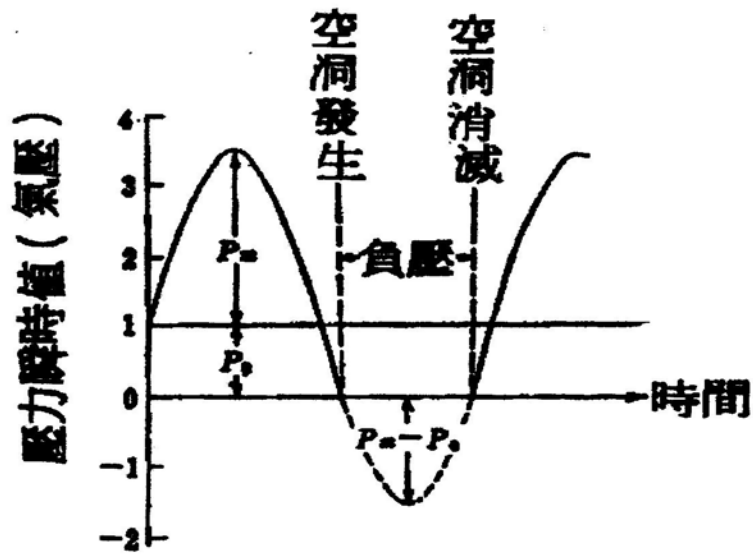
超音波強度常指振動子單位面積的輸出(W/cm^2)亦稱為輸出密度或出力密度。

當超音波照射在液體時，超音波為一種疏密波，圖 2.4(a)中質點較密的地方，相較於圖 2.4(b)的波峰，圖 2.4(a)中質點較稀疏的地方，則相當於圖 2.4(b)的波谷。超音波照射時液體中會發生正壓與負壓，負壓的現象由於不實在，負壓會將液體拉裂發生空洞，稱為空洞現象，此時發生的氣體由液體的蒸氣或溶於液體中的氣體所組成，但有時稀薄至可視為真空。此種氣泡有時被音壓壓縮而溶於液體中，若成某半徑以上的氣泡時就不會消滅。而有時氣泡在此振動中破裂發生衝擊波，在液體中局部施加發生很強的衝擊力，如圖 2.5[45]所示，在液體產生很強的噴射流，如圖 2.6[45]所示。例如：超音波洗淨也主要利用空洞現象。



縱波

(a)



(b)

圖 2.4 空洞現象發生之說明圖[44]

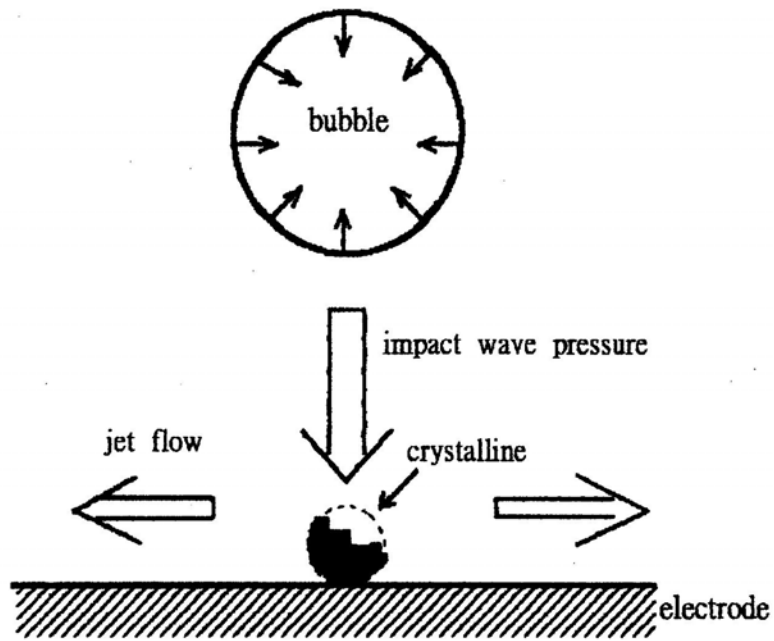


圖 2.5 電極附近氣泡崩壞說明圖[45]

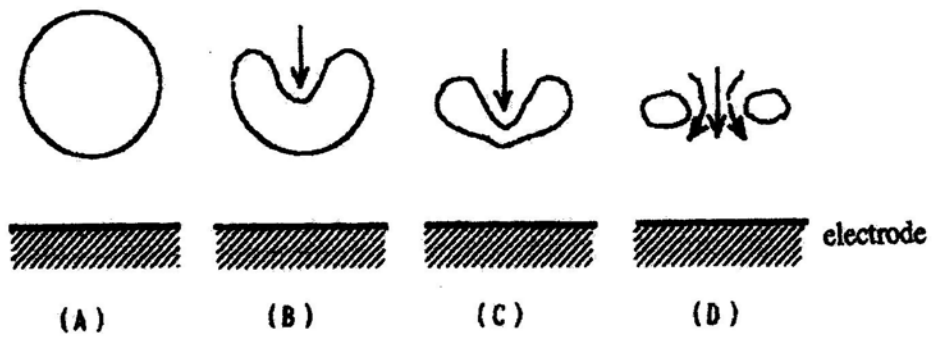


圖 2.6 電極附近氣泡崩壞引起之噴射流說明圖[45]

(A)最初之完整氣泡，(B)上部凹陷，(C)凹陷更深，(D)面向電極表面產生噴射流

當超音波的頻率增加時，液體中不易發生空洞現象，因為氣泡生成或消滅需一段時間，若頻率增加時超音波半周期中氣泡脹縮幅度變小，就不易產生空洞現象。圖 2.7 為含大量空氣水中發生空洞現象必要的音波強度與頻率的關係[45]。頻率約 5 kHz 以下與頻率無關，若 10 kHz 以上時，此音的強度隨頻率的增加而增大，欲產生空洞現象時，使用數十 kHz 的超音波照射即可。

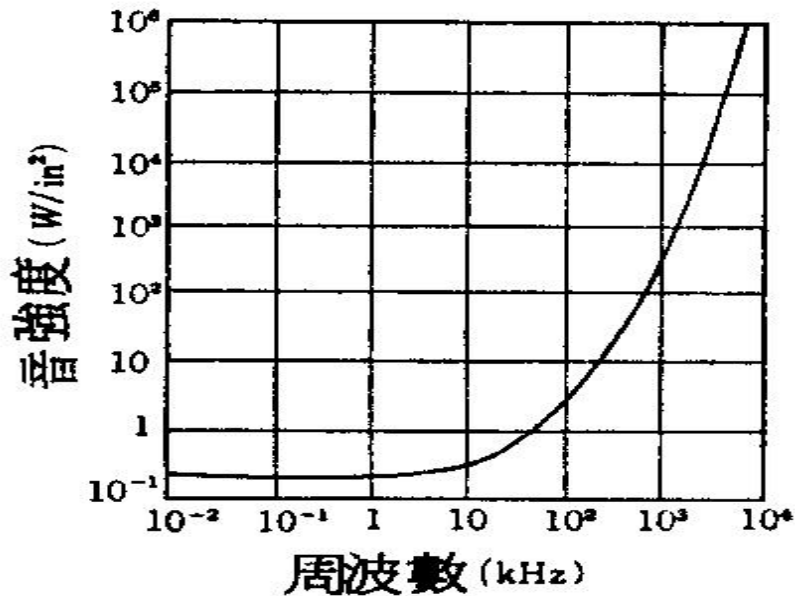


圖 2.7 含大量空氣水中發生空洞現象必要的音波強度與頻率的關係[45]

氣泡受超音波照射壓力而收縮時，氣泡內部會升溫。設氣泡內有若干空氣，而且氣泡以絕熱壓縮計算，設靜水壓 P_1 ，氣泡內空氣的最初壓力(收縮前壓力) P_0 ，水溫 T_1 ， r 為定壓下比熱與比容之比，則氣泡內部溫度為

$$T = T_1 (r-1) \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{r}} \quad (2.5)$$

$P_0/P_1 = 2 \times 10^{-3}$ 時 $T = 10^4$ K，實際上因熱傳導等因素影響氣泡破裂不是 10^4 K 這樣高溫，但局部溫度升高的現象還是存在的。氣泡收縮時氣泡內部壓力上升，設氣泡內有若干空氣，而且氣體絕熱壓縮，氣泡內部壓力 P 為

$$P=P_1(r-1)^{\frac{1}{r-1}}\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{-1}{r-1}} \quad (2.6)$$

設 $P_0/P_1=10^{-2}$ ，則 $P=4\times 10^3P_1$ ，亦即設開始收縮時氣泡內部壓力為靜水壓 1/100 時，氣泡在破裂前的壓力為靜水壓的 4000 倍，如果靜水壓是 1 atm 時，氣泡在破裂前的壓力為靜水壓 4000 atm，但實際上氣泡內部壓力是不明的，可能是數十到數千大氣壓力。

2.3 化學添加劑介紹

電鍍中使用添加劑，是指在正常成份的電鍍溶液中加入為改善鍍膜品質或為獲得有特定性質鍍膜之少量物質。使用添加劑不直接參與電極反應，添加劑主要對鍍膜與鍍液的界面和擴散層中起作用。根據添加劑本身的性質，可分為有機和無機二大類[46]，無機添加劑主要是一些金屬鹽類或氧化物，如 Zn、Cu、Hg、Ti、Te、Se、As、Pb、Co、Ni、Bi、S 等。而有機添加劑如芳香族化合物、各種基本有機物的衍生物及聚合物等，現在所使用的添加劑絕大部分屬於此類。而若根據添加劑之作用可分為：光澤劑、潤濕劑、改性劑、輔助劑與平整劑。光澤劑作用是以獲得光澤鍍膜為目的之添加劑；潤濕劑作用為減少鍍液表面張力，使氫氣容易逸出而減少孔洞的添加劑，此類添加劑多屬於界面活性劑，也有使用潤濕劑做為其他功能性電鍍添加劑的助劑；改性劑作用是為了改善鍍膜的內應力、硬度與韌性；輔助劑作用與其它添加劑一起使用以增加其它添加劑的作用，或只有與其他添加劑聯合使用才能起作用的添加劑；平整劑是為了獲得平滑的鍍膜。

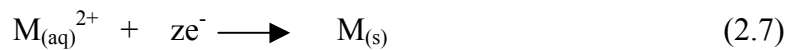
一般在電鍍銅時，常加入一些添加劑，是為了改變銅離子在基材表面沈積的微觀結構，以及改變電鍍時銅膜的沈積速率並得到結晶緻密、平滑的鍍膜表面，添加劑的種類如：界面活性劑又稱為潤濕劑，如聚乙二醇(Polyethylene Glycol；簡稱 PEG)[47,48]，由於加入界面活性劑，其分子本身具有親、疏水性的官能基，疏

水基會自然的聚集在二相界面上，而親水基則會留在水相中。這樣會在電極界面上形成一定方向排列的吸附層，藉以降低界面的自由能，進而改變電極表面之潤濕性質，且界面活性劑亦會吸附在電極表面[49,50]，抑制銅金屬的沈積[51]，加大銅析出時之陰極極化作用[52]，而獲得結晶緻密的鍍膜。

平滑劑如煙魯綠 B(Janus Green B；簡稱 JGB)[53]，在陰極表面擴散層內，只會在表面凸起部份吸附，使得凸部的反應阻力增加，相對的在凹部之電流密度增加，反應速度提高，這樣會使得凹部鍍膜成長速度高於凸起部分，隨著時間增加而使凹起的部份因為沈積速度快而逐漸被填平，達到表面平整的作用[54,55]，亦可被用作幫助填洞之促進劑。

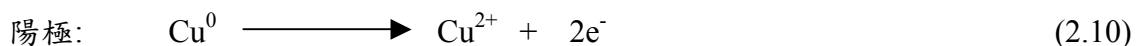
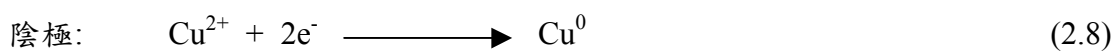
2.4 電鍍銅原理

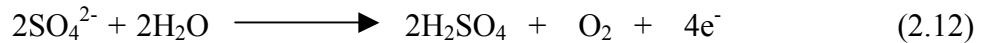
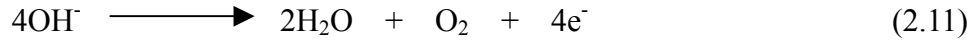
電鍍法是利用電解法在陰極表面強制使金屬離子還原析出，反應式如下：



一般電鍍銅的電鍍液可分為下列幾種：(1)酸性硫酸鹽（Sulfate Acid）鍍銅液[56,57]，(2) 氰化物（Cyanide）鍍銅液[58,59]，(3)氟硼酸鹽（Fluoroborate）鍍銅液[60]，(4)鹼性焦磷酸（Pyrophosphate）鍍銅液[61,62]。氰化物鍍銅液，因鍍液有劇毒性與穩定性不佳缺點，而氟硼酸鹽鍍銅液具腐蝕性（Corrosiveness）與製程成本高等缺點，較不常使用。至 1970 年代，硫酸鹽鍍銅液被開發出來，進而取代鹼性焦磷酸鍍銅液，因為硫酸鹽鍍銅液具低毒性與容易控制等優點而被大量使用。電鍍液中的成分包含有銅離子、硫酸、氯離子與添加劑等成分。

電鍍法電極總反應：





電鍍法來沉積銅膜具有下列許多優點：

- (1) 低成本：電鍍銅沉積設備簡單，並無使用較高成本的真空設備(PVD、CVD)，因此設備成本低廉。
- (2) 高鍍膜品質：電鍍銅沉積的薄膜與濺鍍法相似，擁有極低電阻係數。
- (3) 低製程溫度：一般操作溫度在室溫左右即可。
- (4) 低毒性、控制容易與高沉積速率之優點。

2.4.1 電鍍銅反應機制

電鍍銅過程中銅離子經由三個步驟來進行銅金屬沉積：(1)反應物質的傳遞，(2)電荷轉移，(3)金屬的成核結晶。如圖 2.8 所示[41]，電鍍銅在陰極表面上反應機制。在反應物質傳遞步驟，起初是欲還原的銅金屬離子，由陽極表面溶解出經由溶液向陰極表面擴散，當金屬離子在陰極表面接受電荷轉移，而還原成金屬原子，會在陰極表面成核結晶，形成銅金屬薄膜。反應物質在傳遞過程中，若金屬離子傳送只依靠離子的擴散與遷移提供電解反應所需的銅金屬離子來源，其所能容許的電流密度很小，一旦超過所能容許極限電流密度時鍍膜就會產生粗糙、鬆散甚至是焦黑狀之晶粒析出。

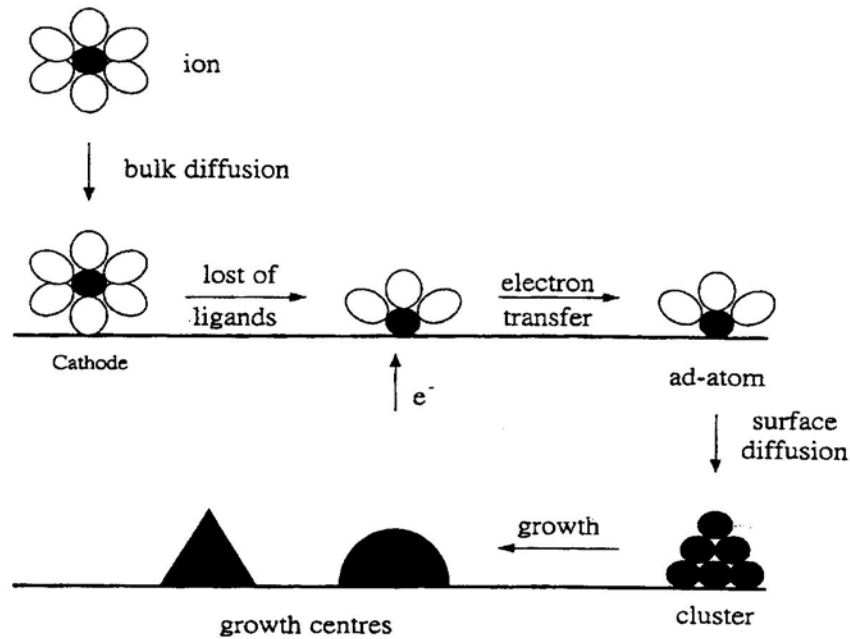


圖 2.8 電鍍銅在陰極表面上反應機制[41]

2.4.2 電極動力學

我們希望經由電化學分析了解超音波在電鍍液沉積過程，超音波在電鍍液中所扮演的角色，如此可以幫助我們了解在超音波的存在下，如何提高銅金屬的填洞能力與改善銅金屬的沉積機制會有很大的幫助，欲了解電鍍反應的過程，我們將藉由電極動力學來探討電極表面上發生的化學行為。

當電極放入電解溶液中，無外加電壓或電流時，整個電鍍系統會達平衡，即表示電極上會有部分的銅原子游離出來，而且游離氧化的速率與銅離子本身還原的速率恰好相等。此時系統的淨電流為零，稱之為可逆平衡狀態。且在此條件下系統中具有一特定的電位稱為平衡電位，電極上的銅原子與溶液中銅離子在氧化或還原反應過程中會經由一存在中間物(Entity Intermediate)，此存在中間物本身的自由能，(也就是俗稱活化能(Activation Energy))，與電極中銅原子或溶液中銅離子的自由能，具有不同的能量差異。存在中間物之自由能與銅原子及銅離子之間的

自由能差，即為此氧化及還原反應的活化能，其能量關係如圖 2.9 所示[63]。

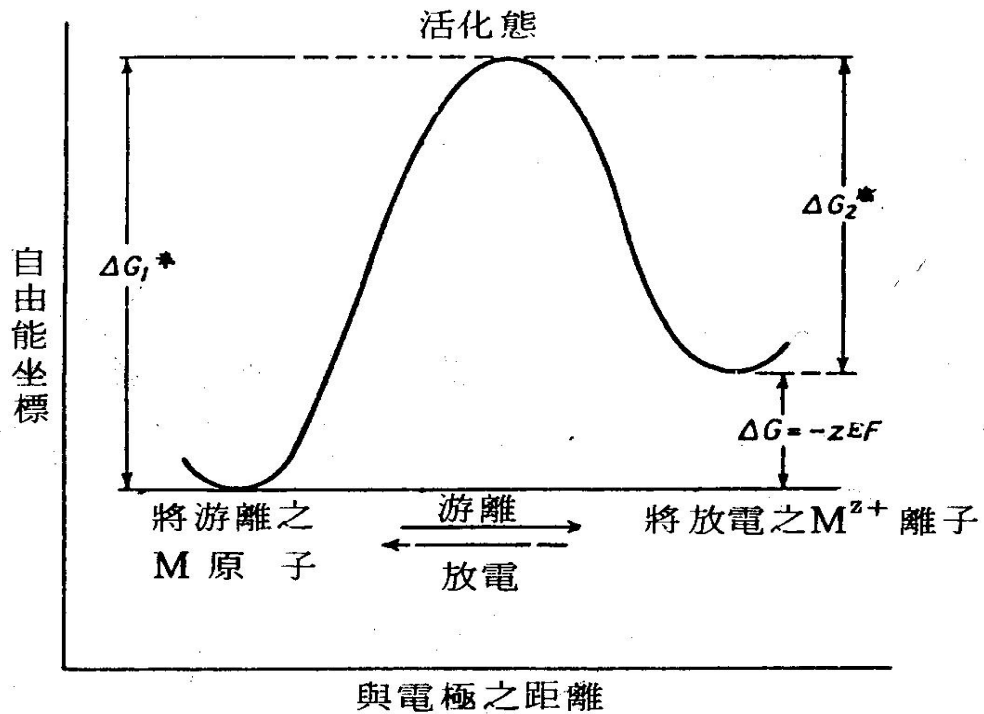


圖 2.9 可逆電極之能量障壁[63]

而氧化與還原反應的活化能分別以 ΔG_1^* 和 ΔG_2^* 表示，此二活化自由能之差為反應的自由能變化(Free Energy Change of Reaction)，以 ΔG 表示。下列為可逆電極的反應自由能變化



其可逆電位 E 與 ΔG 之關係式為

$$\Delta G = -zEF \quad (2.14)$$

式中 z 為反應轉移的電子數， E 為平衡電位， F 為法拉第常數。在反應間反應物粒子能量分佈，由馬克士威分佈定律(Maxwell's Distribution Law)所決定，對於具有自由能超過 ΔG^* 值反應物種粒子數 n 與總反應粒子數 n_t 之關係式為

$$n=n_t \exp\left[\frac{-\Delta G^*}{RT}\right] \quad (2.15)$$

其中 R 為氣體常數(Gas Constant)，T 為絕對溫度， ΔG^* 為活性自由能。假設具有活性自由能超過 ΔG_1^* 值的所有粒子數均完成反應而生成最終產物，則 M 原子的氧化速率 r_1 可用下式表示

$$r_1=k_1 \exp\left[\frac{-\Delta G_1^*}{RT}\right] \quad (2.16)$$

其中 k_1 為 M 原子的氧化反應速率常數，它和反應物的活性、溫度及 M 原子的本性有關。同樣地，逆反應(M^{2+} 離子的還原反應)其還原反應速率 r_2 可用下式表示

$$r_2=k_2 \exp\left[\frac{-\Delta G_2^*}{RT}\right] \quad (2.17)$$

k_2 為 M^{2+} 離子的還原速率常數，它與 k_1 類似的常數，而 ΔG_2^* 則為逆反應之活化自由能，當反應達平衡時 $r_1=r_2=r_0$ 時， $\Delta G=\Delta G_1^*-\Delta G_2^*$ ，由方程式(2.16)與(2.17)可得

$$K=\frac{k_1}{k_2}=\exp\left[\frac{-(\Delta G_2^*-\Delta G_1^*)}{RT}\right] \quad (2.18)$$

$$=\exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] \quad (2.19)$$

由方程式(2.14)與(2.19)

$$K=\exp\left[\frac{zEF}{RT}\right] \quad (2.20)$$

由上式得知，每一個可逆反應，在某一特定活性及溫度狀態下都具有特定一可逆電極電位 E。假設在某一電極上進行一電極反應時(如析出銅反應，產生氫氣或氧氣的反應)，電極的電位必須朝向維持電流流動的方向而變化時，此時電極反應變成不可逆反應。而當電極發生反應時，其不可逆的電極電位與可逆的電極電位的差值稱為過電位(Overpotential, η)。 η 的效應有二個作用：一部分的 η 用以

增加 M 的氧化速率，另一部分的 η 用以減少 M^{2+} 離子的還原速率。此二效應會分別降低氧化反應的自由能(由 ΔG_1^* 降至 $\Delta G_1^* - \alpha \eta zF$)及增加還原反應的自由能(由 ΔG_2^* 增加至 $\Delta G_2^* + (1 - \alpha) \eta zF$)。其中 α 用以協助電極氧化溶解的過電位分率(Fraction of Overpotential)或轉移係數(Transfer Coefficient)。

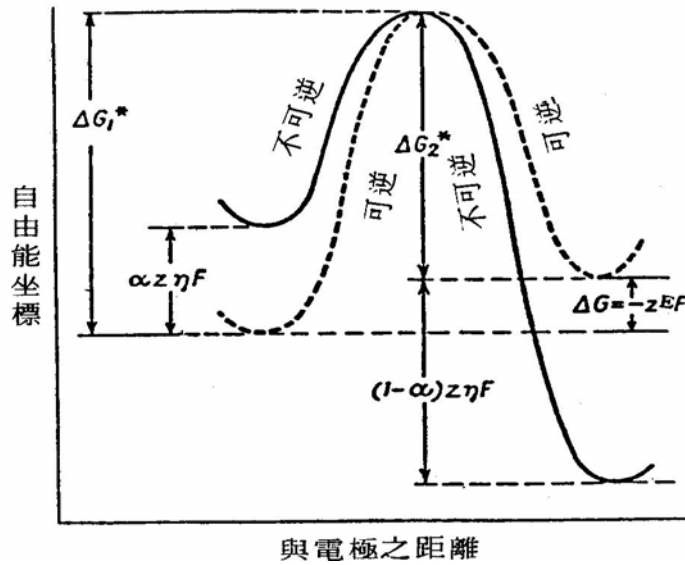


圖 2.10 不可逆電極反應之能量障壁[63]

在此不可逆情況下，氧化反應速率 r_1 及還原反應速率 r_2 分別變成 r_1' 及 r_2'

$$\begin{aligned}
 r_1' &= k_1 \exp\left[\frac{(-\Delta G_1^* - \alpha \eta zF)}{RT}\right] \\
 &= r_1 \exp\left[\frac{\alpha \eta zF}{RT}\right] \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_2' &= k_2 \exp\left[\frac{-\Delta G_2^* + (1 - \alpha) \eta zF}{RT}\right] \\
 &= r_2 \exp\left[\frac{-(1 - \alpha) \eta zF}{RT}\right] \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

r_1' 及 r_2' 可以藉由法拉第定律以相對應的電流密度 i_1 及 i_2 代替。而 r_1 及 r_2 以交換電流密度(Exchange Current Density) i_0 代替。 i_0 為在可逆電位時($\eta=0$)在各反應方向中，於單位面積電極上所通過的電流，故在不可逆時所觀測的淨電流密度 i 為

$$i = i_1 - i_2 = i_0 \exp\left[\frac{\alpha \eta zF}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha) \eta zF}{RT}\right] \quad (2.23)$$

則

$$i_0 = k_1 zF \exp\left[\frac{-\Delta G_1^*}{RT}\right] = k_2 zF \exp\left[\frac{-\Delta G_2^*}{RT}\right] \quad (2.24)$$

i_1 及 i_2 分別表示為 i_a 及 i_c ，式中 i_a 為陽極反應之交換電流密度， i_c 為陰極反應之交換電流密度。則(2.23)式可改寫成

$$i = i_c - i_a = i_0 \exp\left[\frac{\alpha \eta zF}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha) \eta zF}{RT}\right] \quad (2.25)$$

上式稱為巴特勒-伏耳末方程式(Butler-Volmer Equation)，若以電流密度 i 對過電位作圖可得如圖 2.11 所示[63]。

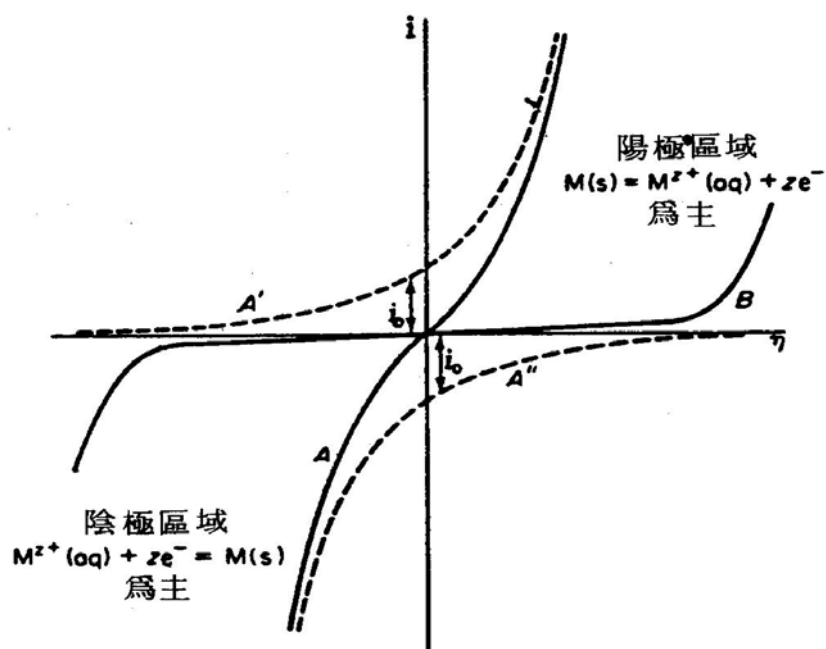


圖 2.11 不可逆電極反應下電流密度與過電壓之關係[63]

綜合以上所述，電鍍過程溶液中金屬離子在陰極因電位差而獲得電子被還原出來，故陰極過電位(Over Voltage)或極化(Polarization)會影響陰極表面，改變反應物質在電極上的反應度，並且改變鍍膜晶種大小與平整度。電極上引發極化現象原因通常可能為：(1)當電極表面吸附氣體時(如氫氣、氧氣)或其他不純物，將使電極表面顯示所吸附氣體活性，此稱為活性極化(Activation Polarization)；(2)當電極表面有氧化膜或其他金屬雜質時，會使該金屬電極之電阻增加，而需要更高的電壓才能使金屬析出，此稱為電阻極化(Resistance Polarization)；(3)若電極附近的電解質濃度不同而形成濃度梯度(Concentration Gradient)時，欲越過此梯度需增加電壓此稱為濃度極化(Concentration Polarization)。當電極表面鄰近的離子濃度趨近於零時，電極之過電位會突然增加，此時之電極稱為極限電流(Limit Current)以 I_L 表示。以濃度過電位與電流作圖可得極限電流，如圖 2.12 所示[63]。

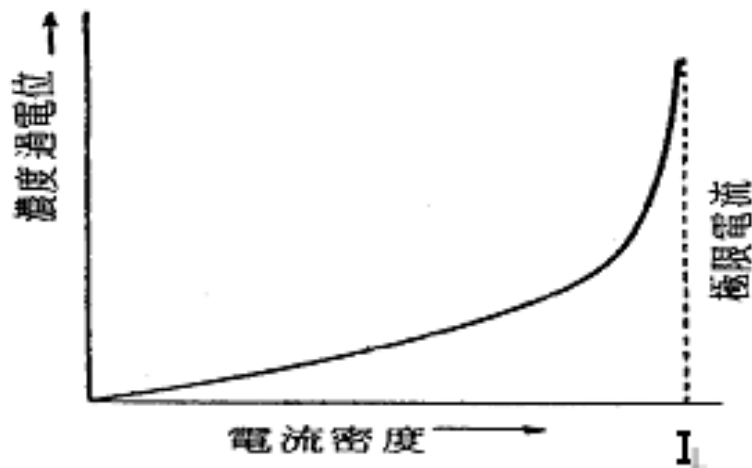


圖 2.12 濃度過電位與電流密度之關係曲線[63]

其數學式可用下列表示

$$\eta_c = \left(\frac{2.303RT}{zF} \right) \log \left(\frac{I_L}{I_L - i} \right) \quad (2.26)$$

式中 η_c 為電流密度 i 時之濃度過電位， I_L 為極限電流密度，當 i 趨近於 I_L 時， η_c 增加很快。而 I_L 可用下式表示

$$I_L = \frac{D_j z F a_j}{(1-t_j) \delta} \quad (2.27)$$

a_j : 離子 j 的活性

D_j : 離子 j 的擴散係數

t_j : 離子的遷移數

δ : 電極周圍濃度梯度之厚度

z : 電荷(金屬離子的價數)

F : 法拉第常數(Faraday's Constant)

2.5 大馬士革技術與化學機械研磨

由於銅金屬應用在積體電路金屬化製程有不易蝕刻缺點，因此目前解決的方法有下列幾個：

- (1)為了解決銅金屬很難蝕刻的問題，美國 IBM 公司研發出一種為大馬士革的技術配合化學機械研磨方式，以化學機械研磨的方法來取代傳統化學蝕刻來解決銅不易蝕刻的問題。
- (2)必需要在電鍍前，先沈積連續緻密且結構良好的阻障層與晶種層。

傳統的積體電路製程，如圖 2.13 所示[64]，基材為矽晶圓在上面先沉積一層金屬層經過曝光、顯影、去光阻與蝕刻之後，得到所需金屬導線，但還要再沉積一層阻障層通常使用 Ta[4]、TaN[65]、Ti[18] 或 TiN[66]金屬材料，目的是為了防止金屬與介電層(SiO_2)之間的擴散作用，然後在沉積 SiO_2 最後經化學機械研磨將 SiO_2 磨平，就可得到第一層金屬線，以相同步驟製作下一層，最後達到經多層內連線的結構。通常由導孔(Via Hole)及導線(Trench)構成內連線結構。

1998 年 IBM 公司發展出一種新的製程，即大馬士革製程(Damascene Process)，如圖 2.14 所示[64]，在晶圓上沉積一層 SiO_2 經上光阻、顯影、蝕刻與去光阻，得到欲沉積金屬線的凹槽，然後先沉積一層阻障層，在沉積金屬作為導線，最後經由 CMP 而變成第一層內連線，以此類推，即可得到多層金屬內連線結構。

大馬士革製程較傳統內連線製程的優點，在於大馬士革製程的製程可同時沉積導孔和導線二層金屬層，如圖 2.15 所示[64]，稱為雙大馬士革製程(Dual Damascene Wiring Process)，此方法可以減少製程的複雜性與節省製程時間，是現今積體電路內連線製程的主要趨勢。

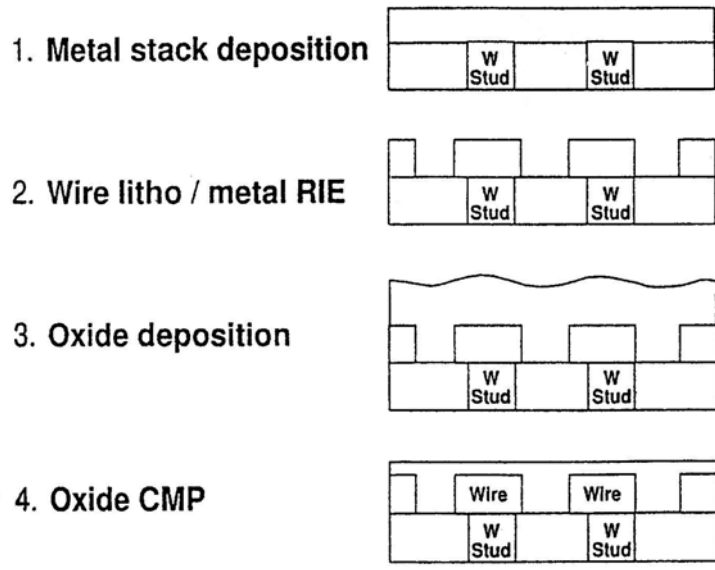


圖 2.13 傳統內連線製程[64]

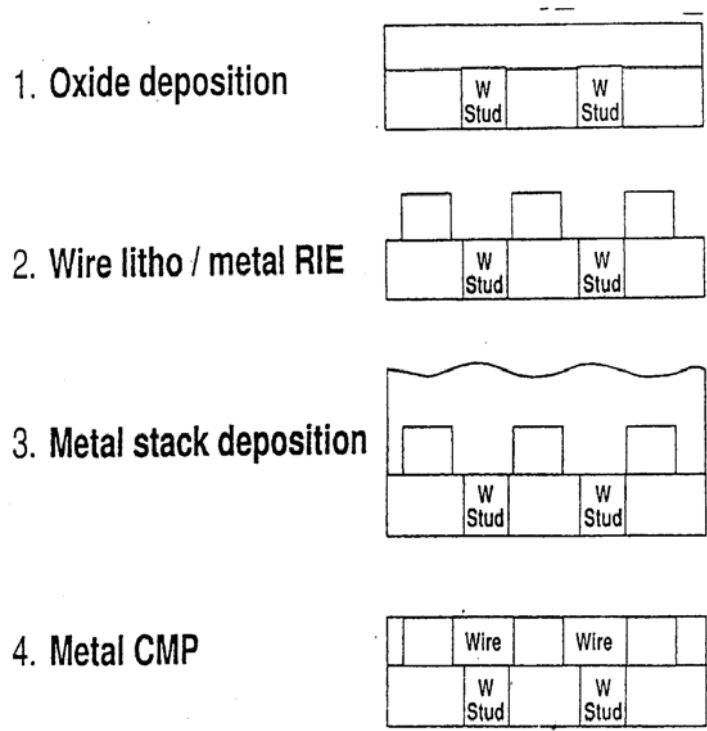


圖 2.14 大馬士革製程[64]

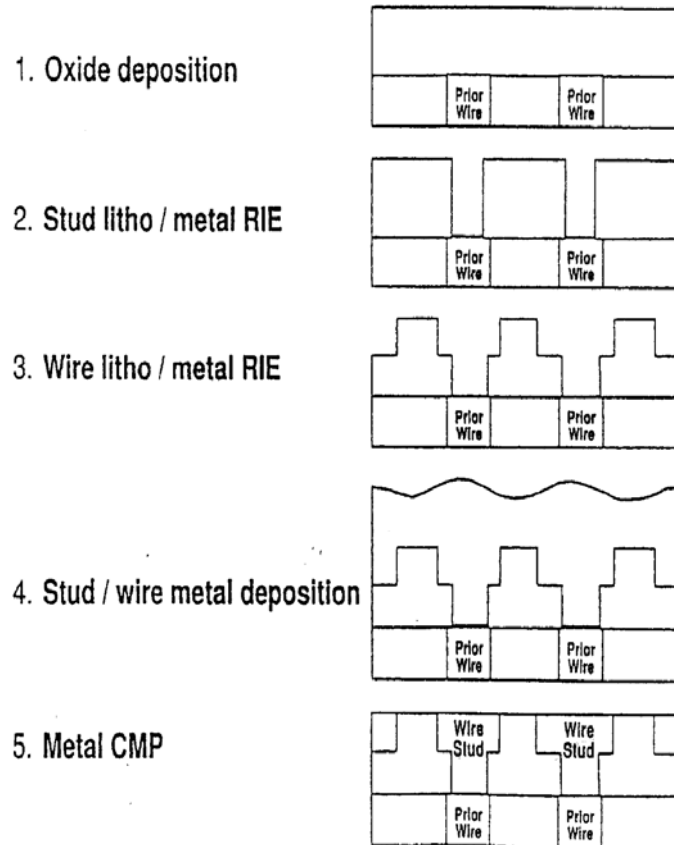


圖 2.15 雙大馬士革製程[64]

化學機械研磨，利用表面佈滿研磨顆粒的研磨墊（Polishing Pad）對表面凹凸不平的晶片表面，藉由化學助劑（Reagent），一般稱為研漿（Slurry），其主要是由呈膠體狀的矽土（Silica）[12]，或呈分散狀的鋁土(Alumina)[12]，如三氧化二鋁，加入鹼性的 KOH 或 NH_4OH 等溶液混合而成，這些研磨顆粒的硬度極高，研漿使金屬表面形成一層氧化膜，而位置較高的氧化膜被機械方式拋掉後裸露出新的金屬面再因研磨形成一層氧化層，然後又被機械方式拋掉，在位置較低的鍍膜因為有緻密的氧化層可保護金屬層不會繼續被侵蝕，最後可達到全面平坦化之效果。圖 2.16 為化學機械研磨裝置圖[67]。

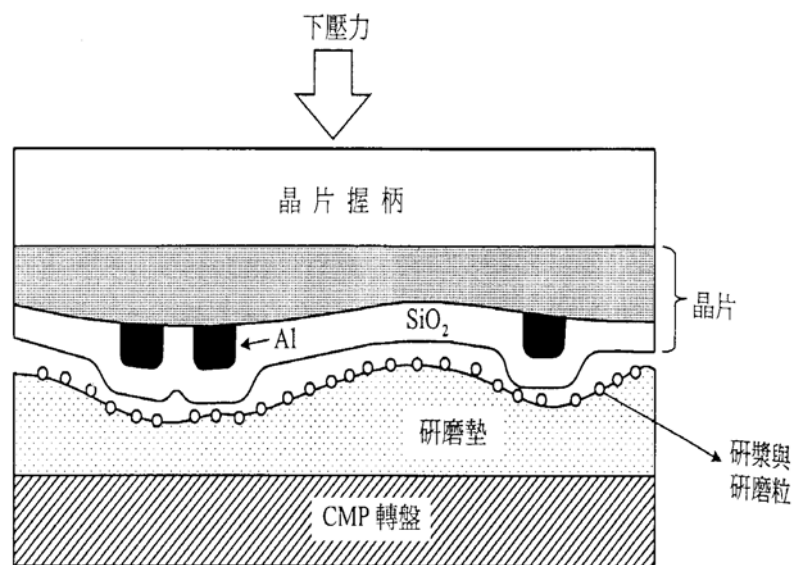


圖 2.16 化學機械研磨裝置圖[67]

2.6 晶種層與阻障層

雖然大馬士革製程技術與化學機械研磨解決了銅金屬蝕刻的問題，電鍍銅技術成為積體電路金屬化製程之主流，主要是電鍍法具有沈積速率高，製程成本低廉，低製程溫度，薄膜品質佳等優點，但要成功地將電鍍銅應用積體電路製程，更需要二個重要技術的配合，必需要在電鍍前先沈積連續緻密且結構良好的阻障層(Barrier Layer)與晶種層(Seed Layer)[20,39,68]。需要阻障層的原因，主要是阻止銅的擴散，而進入介電層而造成漏電，同時避免銅與矽產生反應，阻障層需具備之條件：

- (1) 不容易與銅金屬發生反應。
- (2) 具高溫穩定性。
- (3) 與銅及介電材料有良好的界面接著性。
- (4) 配合大馬士革技術與化學機械研磨製程作為研磨之終止(Polishing Stopper)

檢測層，以便在晶片研磨過程中能達到全面性平坦化 (Global Planarization) 的要求。

由於難溶性材料 (Refractory Materials) 如鈿 (Ta)、鈦(Ti)，在空氣中具有高度的安定性且耐高溫及化學物質腐蝕，因此可以作為金屬阻障層之材料，如鈿化氮(TaN)、鈦化氮(TiN)等等。阻障層沈積後，必須再沈積一層薄且連續的晶種層，此晶種層主要作用是提供電鍍反應時所需的導電層，晶種層必須具有薄、均勻且連續之特性，確保後續的電鍍銅能完整的填入而無任何缺陷產生，產生超填塞之效果。目前製程技術中採用物理氣相沈積法沈積阻障層及晶種層，因為物理氣相沈積所沈積薄膜低電阻係數、含雜質較少，而且薄膜密度較高，再以電鍍法沈積銅膜。

第三章 實驗

首先以無氧銅板為基材，先藉由線性伏安法來量測超音波照射下，對電位-電流曲線之變化情形，進而了解其對沉積反應影響，並檢討電鍍時最佳化條件。利用所得最佳化條件來進行超音波照射下銅電鍍，所得鍍膜利用掃描式電子顯微鏡，觀察鍍膜表面微狀態，再以 X 光繞射來檢討鍍膜微結晶結構之變化，並以原子力顯微鏡來觀察鍍膜表面平整性，進一步檢討修正最佳化條件。第二階段以 P-type(100)矽晶圓為基材，利用第一階段所檢討之最佳化條件進行超音波銅電鍍，鍍膜除了利用 SEM、XRD 及 AFM 來檢討超音波照射下鍍膜平整性與填洞能力外並測量鍍膜之物性與電性，實驗流程如圖 3.1 所示。

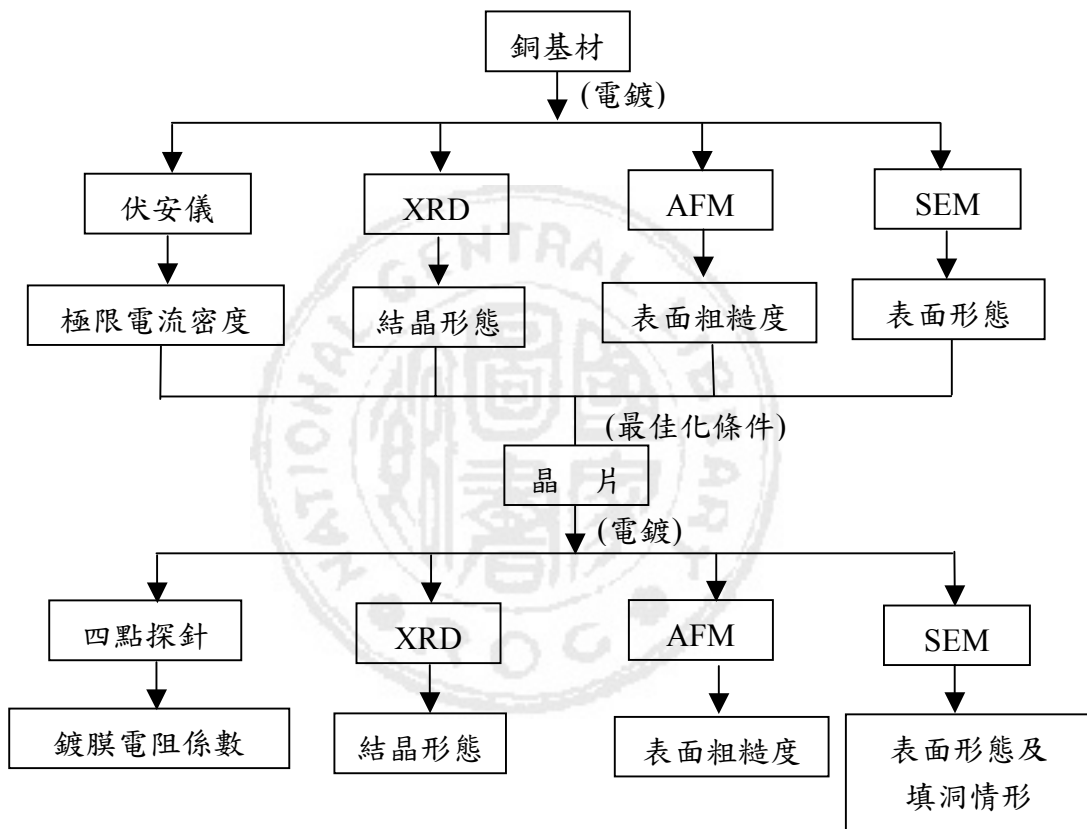


圖 3.1 實驗流程圖

3.1 電鍍銅沈積設備

本研究所使用的電鍍實驗設備，如圖 3.2 所示。在電源方面採用直流電源供應器做為能量供應來源，電鍍過程中操作溫度為 28 ± 1 °C，陰極上被鍍的基材(無氧銅板與矽晶圓)，陽極為白金片。電鍍溶液中有添加適量的化學添加劑及超音波照射作用，以改善銅金屬沉積及促進填洞能力。超音波為 MISONIX XL-2020 型號，頻率為 20 kHz，超音波輸出密度 $0 \sim 180$ W/cm²。

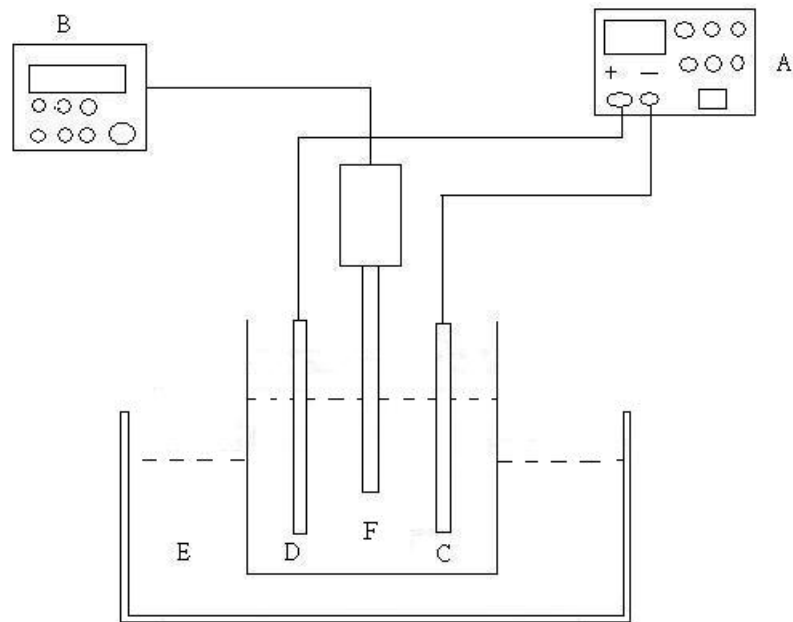


圖 3.2 電鍍反應槽設備

A：電源供應器(直流電)， B：超音波產生器，C：陰極，
D：陽極，E：恆溫槽(冷水循環)，F：超音波振動子

由 CH INSTRUMENT 公司製造 Model 600 A 型伏安儀來測量電鍍過程中電流與電位的變化情形，如圖 3.3 所示。利用線性電流-電位掃描方式(Linear Sweep Voltammetry)，掃描範圍為 0 ~ -1.0 V，掃描速度為 0.01 V/s，參考電極為銀-氯化銀 (Ag/AgCl) 電極。超音波輸出密度 0 ~ 180 W/cm²。

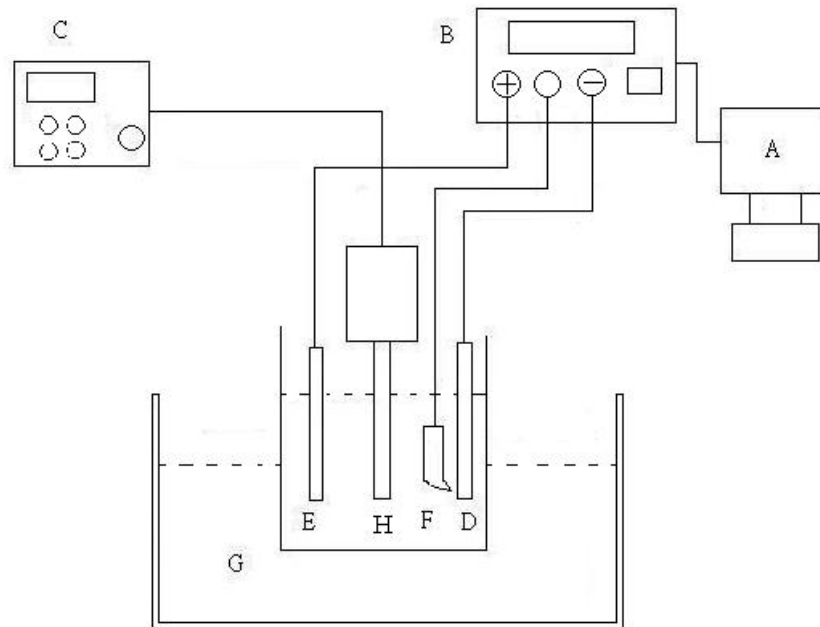


圖 3.3 C-V 測試系統

A：電腦，B：伏安儀測試主機，C：超音波發生器，D：陰極，
E：陽極，F：參考電極，G：恆溫槽(冷水循環)，H：超音波振
動子

3.2 實驗藥品與鍍液組成

3.2.1 實驗藥品

1. 硫酸銅(Cupric Acid) : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck 分析級
2. 硫酸(Sulfuric Acid) : H_2SO_4 , 聯工分析級
3. 鹽酸(Hydrochloric Acid) : HCl , 聯工分析級
4. 磷酸(Phosphoric Acid) : H_3PO_4 , 聯工分析級
5. 聚乙二醇(Polyethylene Glycol ; PEG) : $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 分子量 600 , Merck 分析級
6. 聚乙二醇(Polyethylene Glycol ; PEG) : $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 分子量 4000 , Merck 分析級
7. 聚乙二醇(Polyethylene Glycol ; PEG) : $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 分子量 6000 , Merck 分析級
8. 煙魯綠 B(3-(diethylamino)-7-[p-(dimethylamino)phenyl]azo}-5-phenylphenazinium chloride ; 氯化 3-(二乙基胺基)-7-[對-(二甲基胺基)苯基]偶氮}-5-苯基啡琳鹽) ; Janus Green B ; JGB) : $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$, ACROS 分析級
9. 氫氧化鉀(Potassium Hydroxide) : KOH , 聯工分析級
10. 丙酮(Acetone) : CH_3COCH_3 , 聯工分析級
11. 超純水 : H_2O , 電子級分析純水 $18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
12. 銅基材 : 無氧銅板(純度 99.99 %)
13. 矽晶圓 : 六吋 P-type(100)方向

3.2.2 鍍液組成

表 3.1 為電鍍銅所採用之電鍍液組成。加入硫酸銅的目的，是藉由硫酸銅提供銅離子來源；硫酸可增加導電度，且讓鍍液系統更穩定之能力；氯離子(Cl⁻)則能減少鍍膜內應力，且 Cl⁻於鍍液內會與 PEG 結合，有助於 PEG 穩定吸附於電極表面上；而 PEG 添加劑為抑制劑以及 JGB 添加劑為平整劑。其中僅含硫酸銅、硫酸與氯離子之溶液者稱為基本液。

表 3.1 電鍍液組成

成分	含量
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.333 M
H ₂ SO ₄	0.167 M
HCl	50 mg/L
PEG (M.W. : 600、4000 與 6000)	50~500 mg/L
JGB	1~10 mg/L

3.3 實驗步驟

3.3.1 電流-電位掃描量測

本實驗利用 CH INSTRUMENT 公司製造 Model 600 A 型電化學儀器，來測量電流-電位曲線並檢討超音波照射所產生的影響。以線性電流-電位方式掃描(Linear Sweep Voltammetry)，掃描範圍 0 ~ -1 V，掃描速度 0.01 V/s，使用銀-氯化銀(Ag/AgCl)為參考電極。

3.3.2 銅基板電鍍

以無氧銅板(純度 99.99 %)為基材，將無氧銅板裁成 $1 \times 6 \text{ cm}^2$ ，固定銅片電鍍作用面積為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，其餘用環氧樹脂膠帶貼住，試片先以丙酮脫脂後，再以 74 % 磷酸溶液進行電解拋光 1 分鐘，電流密度為 400 mA/cm^2 ，接著以超純水清洗去除表面殘留之酸液，冷風吹乾後秤重，立即將試片置入於電鍍反應槽中，以 40 mA/cm^2 定電流密度施以 30 分鐘電鍍。電鍍完成以超純水清洗，1 N KOH 溶液中中和鍍膜酸液，超純水清洗後，浸入丙酮，冷風吹乾秤重。鍍膜以掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察鍍膜表面形態，了解銅金屬結晶大小與操作條件之相互關係，以掌握銅金屬沉積反應之基本理論，並利用原子力顯微鏡(AFM)測得鍍膜表面粗糙度，以 X 光繞射(XRD)探討銅膜結晶結構。

銅基板電鍍流程:

- (1)無氧銅板裁成 $1 \times 6 \text{ cm}^2$ 。
- (2)截取無氧銅板面積 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，其餘用環氧樹脂膠帶貼住。
- (3)丙酮脫脂。
- (4)74 %磷酸溶液，電解拋光 1 分鐘，電流密度為 400 mA/cm^2 。
- (5)以超純水清洗去除表面殘留酸液。

- (6)冷風吹乾。
- (7)秤重。
- (8)電鍍。
- (9)以超純水清洗，去除鍍膜表面殘留酸液。
- (10)以 1 N KOH 溶液中中和鍍膜酸液。
- (11)超純水清洗。
- (12)冷風吹乾。
- (13)秤重。
- (14)測試分析。

3.3.3 矽基板電鍍

將圖案晶片先裁成 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ，固定晶片電鍍時作用面積為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，其餘用環氧樹脂膠帶貼住，將試片浸入超純水中並以超音波振盪 5 分鐘以去除晶片上的污染物，再以稀硝酸溶液清洗晶片表面，去除氧化物，再以超純水除去晶片上稀硝酸溶液，用氮氣吹乾後，立刻將試片置入電鍍反應槽中，以 40 mA/cm^2 定電流密度施以 30 分鐘電鍍，電鍍完成以超純水清洗，以 1 N KOH 溶液中中和鍍膜酸液，用氮氣吹乾。利用 SEM 觀察鍍膜表面形態及銅電鍍對溝渠之填洞能力，利用原子力顯微鏡測得鍍膜表面粗糙度，以 XRD 探討鍍膜結晶結構，以四點探針測得鍍膜電性與物性。

矽晶圓電鍍流程：

- (1)晶片裁成 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 。
- (2)截取有圖案晶片地方，並使作用面積 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，其餘用環氧樹脂膠帶貼住。
- (3)浸入丙酮中，以超音波振盪 5 分鐘。
- (4)以氮氣吹乾。

- (5) 秤重。
- (6) 電鍍。
- (7) 以超純水沖洗，去除鍍膜表面殘留酸液。
- (8) 以 1 N KOH 溶液中中和鍍膜酸液。
- (9) 以氮氣吹乾。
- (10) 秤重。
- (11) 測試分析。

圖案晶片的製造流程如下：

本實驗以六吋 P type(100)方向矽晶圓，如圖 3.4 所示。首先將晶片經標準 RCA 步驟清洗後，使用電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)成長氧化層 SiO_2 ，一般稱作介電層，膜厚約為 $2\ \mu\text{m}$ ，先上光阻、曝光、顯影與蝕刻製作深與寬各為 $1.2\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 之溝渠，再利用濺鍍設備，分別沉積 50 nm 的鈦金屬及 100 nm 銅金屬作為阻障層與晶種層。本實驗委託新竹國家奈米元件實驗室(National Nano Device Laboratories，簡稱 NDL)完成。

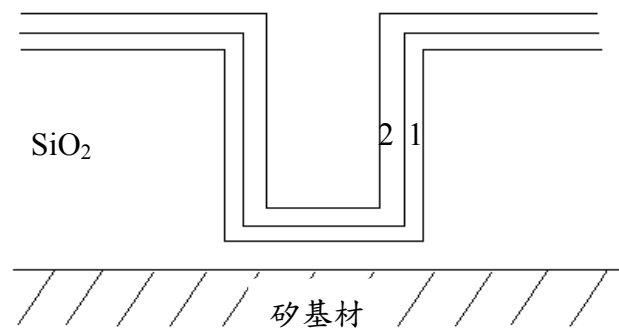


圖 3.4 圖案晶片示意圖。(1 為阻障層，2 為晶種層)

3.4 分析儀器

3.4.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用電子束經過不同電磁透鏡聚焦，入射掃描試片，同時偵測二次電子而得到影像，原理與光學顯微鏡相似，只是由電子取代光子，因入射電子的物質波長較可見光波長短，所以可得到較佳的解晰度及較大的放大倍率。本實驗所採用之 SEM 為 HITACHI S-3000N。將各項條件所得銅電鍍之基材，利用 SEM 觀察表面形態及銅金屬填洞情形。

3.4.2 X 光繞射(XRD)

X 光繞射原理是利用 X 光入射樣品中，對晶格原子產生散射，當反射波滿足布拉格(Bragg)繞射定律時， $2d\sin\theta = n\lambda$

式中， λ 為 X 光繞射波長

d 為原子平面晶距，反射原子面(h, k, l)之間距

θ 為入射光與原子面之夾角

n 為繞射階次

此為建設性干涉，利用此原理可得原子平面間距，進而得到薄膜晶相。本實驗所用之 XRD 為 SIEMENS D5000 型號。將各項條件所得銅電鍍之基材，利用 XRD 探討鍍膜結晶結構。操作條件:使用銅靶($\text{Cu } k\alpha=1.543$)，電壓為 40 kV，電流為 150 mA，掃描角度範圍從 35° 至 95° ，掃描速度為 $2^\circ/\text{min}$ 。

3.4.3 原子力顯微鏡(AFM)

原子力顯微鏡是利用利用一極微細彎曲且對力反應靈敏的探針(Probe)尖端，在樣品表面進行橫縱線方式的掃描，於掃描過程中探針與樣品表面間的力會使探

針產生偏移，此偏移量可以光學方式量測，進而可獲得樣品之表面形態。本實驗所用之型號為 METRIS 2001NC。將各項條件所得銅電鍍之基材，黏貼於試片座上，進行表面形態之量測，並分析其鍍膜表面粗糙度。

3.4.4 四點探針(Four-point probe)

利用四根探針接觸待測物，在四根探針間通入電流，透過 ohm's 定律來求得待測物之電阻(ohms/sq)，若知道待測物之厚度，即可求出待測物之電阻係數。對一薄膜而言，試片厚度遠小於其長及寬，求得電阻率為

$$\rho = V/I \times \delta \times CF$$

ρ 為電阻率， δ 為試片厚度， V 為量測電壓， I 為量測電流， CF 為校正因子（當四點探針之距遠小於試片大小時，其校正因子為 4.532）。本實驗所用之型號為 4-Dimension Model 280。

3.4.5 伏安儀

以線性電流-電位方式掃描，了解超音波照射對電流-電位所產生的影響。本實驗條件掃描範圍為 0 ~ -1 V，掃描速度 0.01 V/s，使用銀-氯化銀(Ag/AgCl)為參考電極。本實驗所用之型號為 CH INSTRUMENT 公司製造 Model 600 A 型。

第四章 結果與討論

4.1 超音波照射對添加劑極限電流密度之影響

圖 4.1 為添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 對電流-電位之影響。由圖中顯示基本液(無添加劑)之極限電流密度為 53 mA/cm²，當添加 PEG 分子量分別為 600(以下稱為 PEG 600)、4000(以下稱為 PEG 4000)與 6000(以下稱為 PEG 6000)時，極限電流密度分別為 47、45 與 43 mA/cm²。當鍍液中添加 PEG 時會降低其極限電流密度，這是因為 PEG 為一種界面活性劑，會在電極界面上形成一定方向排列的吸附層，吸附在電極表面上，且 PEG 容易與銅離子形成錯合物，而抑制銅金屬沉積，加大銅金屬析出時之陰極極化作用，又隨著 PEG 分子量的增加而下降，推斷可能是 PEG 6000 有較大分子量，而對銅離子擴散至電極表面時有較大的阻礙效應，使得沉積速度變慢而得到較佳的表面粗糙度與較好的鍍膜效果。添加劑在鍍液產生阻礙現象而形成極化作用，造成電位偏移。在超音波照射時極限電流密度比無超音波照射時大，這是因為當超音波照射在鍍液時，所產生的正壓與負壓，因負壓將液體拉裂而形成氣泡，正壓則把氣泡崩潰，而產生噴射流，在鍍液中形成激烈攪拌，將電極與電鍍液間的濃度梯度明顯下降所造成。根據方程式(2.27)當擴散層 δ 厚度減少時，會造成極限電流密度增加，而極限電流密度的上升，可以增加電鍍時電流密度利用範圍。

圖 4.2 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)時對電流-電位之影響。添加 JGB 含量分別為 1 mg/L、2 mg/L 與 10 mg/L 時所得的極限電流密度分別為 51、50 與 52 mA/cm²。結果顯示，添加 JGB 時，雖然極限電流密度會有些微降低，但 JGB 的含量多寡對於極限電流密度影響不大，在超音波照射時極限電流密度比無

超音波照射時增加，另一方面因添加劑在鍍液產生阻礙現象而形成極化作用造成電位偏移。由圖 4.1 與圖 4.2 結果，本實驗使用 40 mA/cm^2 之定電流密度來進行以下電鍍檢討。

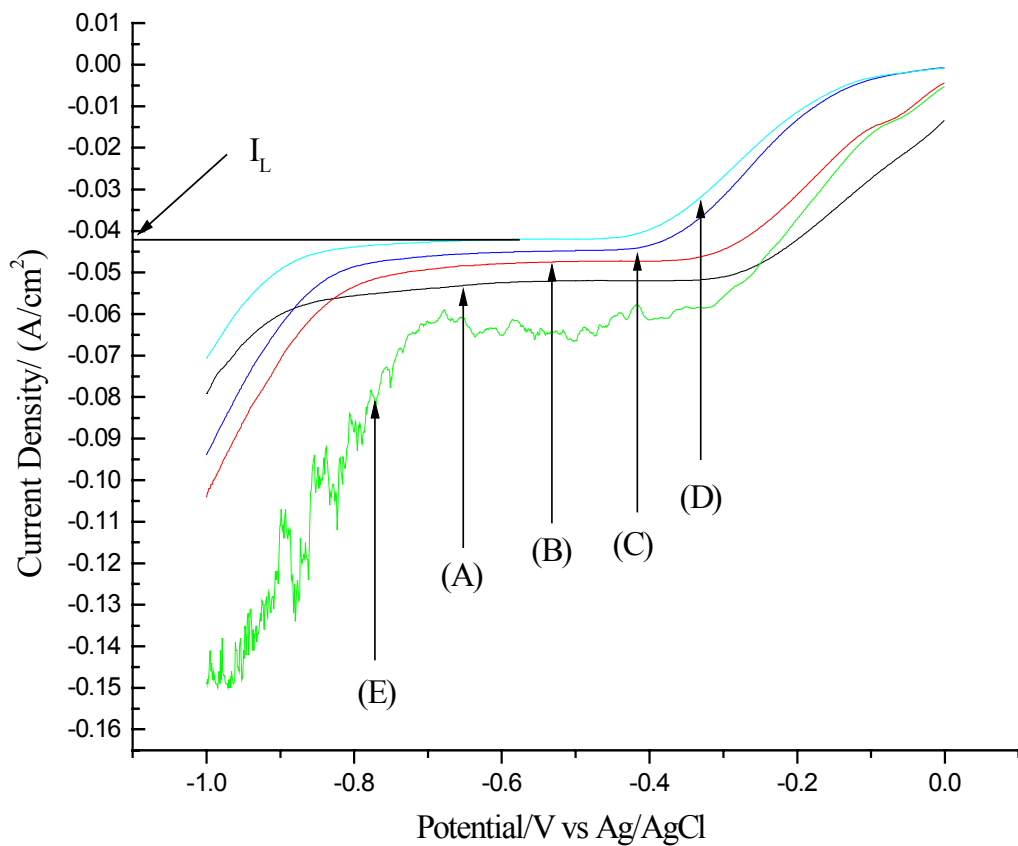


圖 4.1 添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 對電流-電位之影響。(A)基本液，(B)PEG 600，(C)PEG 4000，(D)PEG 6000，(E)PEG 600(超音波照射： 60 W/cm^2)。掃描速度： 0.01 V/s ，操作溫度： $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

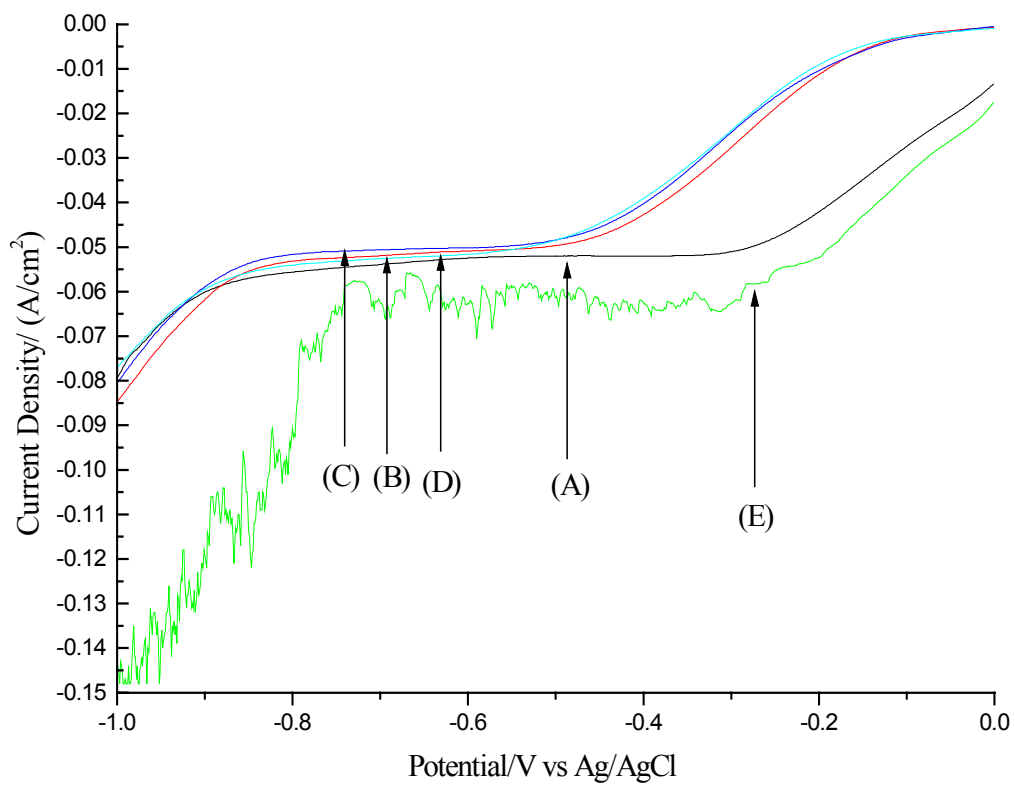


圖 4.2 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)時對電流-電位之影響。JGB 含量：(A)0 mg/L，(B)1 mg/L，(C)2 mg/L，(D)10 mg/L，(E)1 mg/L(超音波照射：60 W/cm²)。掃描速度：0.01 V/s，操作溫度：28±1 °C

4.2 超音波照射放置位置之影響

為了要探討於電鍍液中不同位置下，超音波照射對鍍膜結晶沈積所造成的影響，如圖 4.3 所示。將陰極與陽極的位置固定，利用改變超音波發生器於電鍍液中的位置來實施電鍍銅。

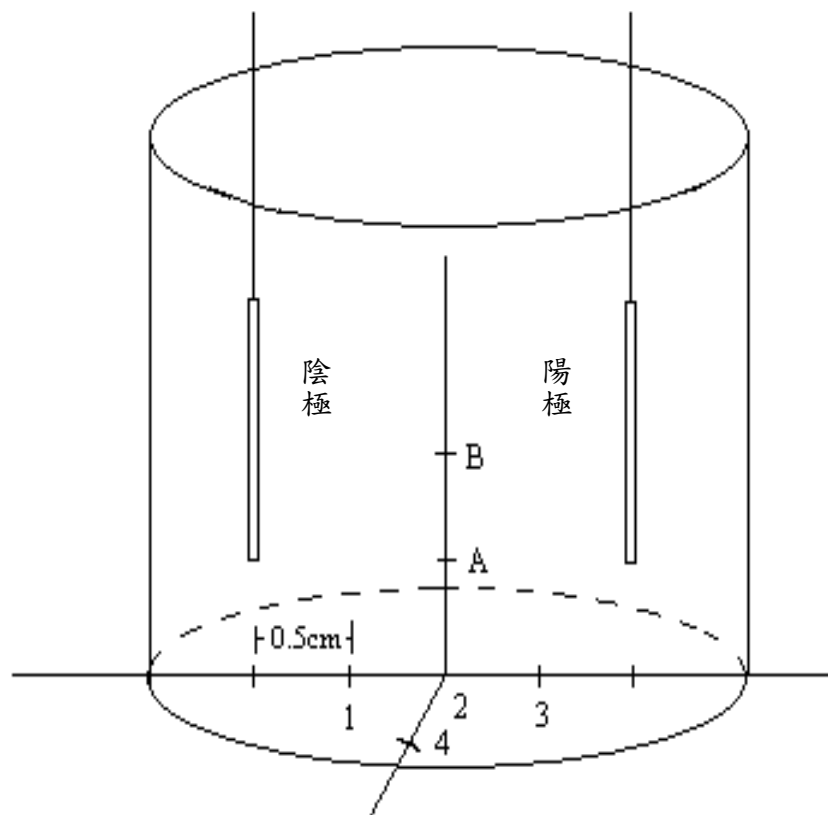


圖 4.3 電鍍槽中超音波發生器放置之標示圖

表 4.1 為添加 300 mg/L(PEG600 +4000+6000；1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響。由結果顯示，在超音波照射下，超音波放置於 A1 與 A2 位置時，其鍍膜表面粗糙度最小，由 AFM 測得粗糙度分別為 55.7 nm 與 56.6 nm。這表示超音波放置在 A1 與 A2 位置對於鍍膜影響作用最大，因為當超音波照射在鍍液時，在電極表面會形成衝擊波、水錘效應作用，使得鍍膜表面變得較平整、細緻。而其它位置均較 A1 與 A2 位置上超音波強度所產生的影響小，所以鍍膜表面較粗糙(如 B1、A3 的鍍膜表面粗糙度為 69.3 nm、76.5 nm，其餘位置鍍膜表面粗糙度更大)。

圖 4.4 為添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000；1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面狀態之影響。由結果顯示，在超音波照射下，超音波放置於 A1 與 A2 位置時，其鍍膜表面最為平整細緻。

表 4.2 為添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響。如同圖 4.4 與表 4.1 中所示，超音波放置於 A1 與 A2 位置時，其鍍膜表面最為平整細緻，其鍍膜表面粗糙度最小，分別為 75.5 nm 與 67.1 nm，表示超音波位置放置在 A1 與 A2 位置對於鍍膜影響作用最大。由以上討論得知無論電鍍液組成為何，A1 與 A2 位置對於鍍膜影響作用最大，但 A2 位置比較利於實驗進行，故本實驗使用超音波照射來進行相關討論時，皆固定置於 A2 位置。

表 4.1 添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000；1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響*

超音波發生器位置	鍍膜表面粗糙度(nm)
A1	55.7
A2	56.6
A3	76.6
A4	93.9
B1	69.3
B2	123.6
B3	83.5
B4	141.4

*超音波輸出密度為 180 W/cm²。

表 4.2 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面粗糙度之影響*

超音波發生器位置	鍍膜表面粗糙度(nm)
A1	75.5
A2	67.1
A3	150.0
A4	115.1
B1	202.4
B2	133.6

*超音波輸出密度為 180 W/cm²。

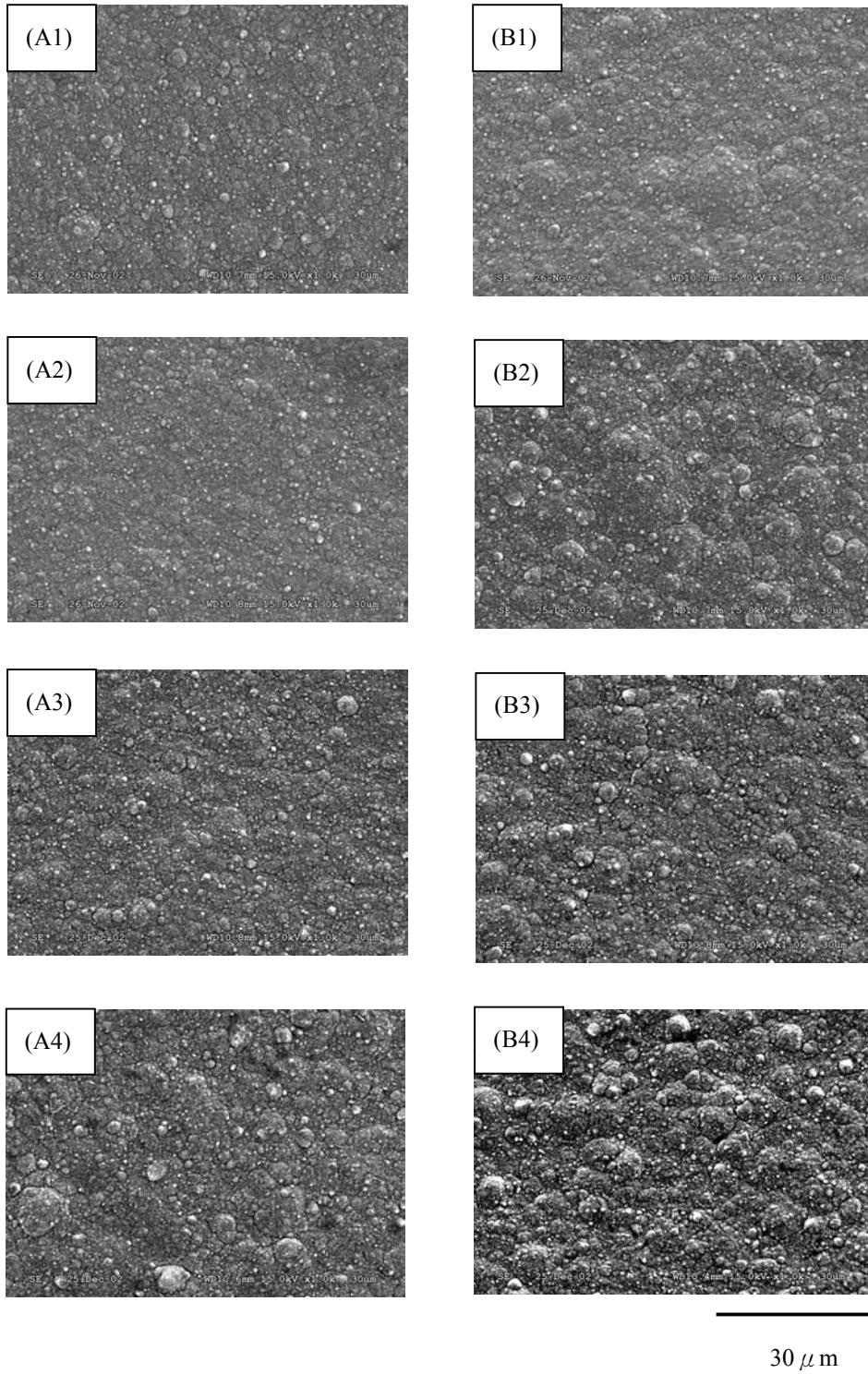


圖 4.4 添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000；1:1:1)與 10 mg/L JGB 條件下，超音波發生器放置於電鍍槽中，不同位置對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件：超音波輸出密度 180 W/cm²，電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

4.3 添加劑條件下超音波照射之影響

現今 IC 金屬化製程中添加劑扮演相當重要的角色，因傳統應用上之電鍍法來沉積銅金屬其電鍍液組成為硫酸與硫酸銅，若單以這二成份之電鍍液來沉積銅金屬則其鍍膜品質較差，而在一些文獻中曾經探討 IC 銅內連線製程上使用單一(PEG、JGB)[52,69]、二種(PEG 與 JGB)[53,54]添加劑來改善沉積鍍膜之細緻化與平整性，但缺點是在填洞方面效果都不盡理想，因此本研究藉由超音波照射配合添加劑來進一步提升鍍膜品質及改善填洞能力。

4.3.1 超音波照射時添加劑含量對電鍍銅之影響

關於超音波照射下鍍膜表面粗糙度的結果，圖 4.5 為添加不同含量 PEG 4000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。無論有無超音波照射時，皆隨著 PEG 含量增加而鍍膜表面粗糙度下降，無超音波照射時表面粗糙度從 530.3 nm，減少至 410.1 nm，超音波照射時表面粗糙度從 400.2 nm，減少至 240.1 nm。在 PEG 含量為 300 mg/L 以上時超音波照射的影響最大，比無超音波照射時表面粗糙度相差約為 190 nm。

而超音波照射下對鍍膜表面形態的結果，圖 4.6 為不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響。結果顯示，PEG 含量低於 400 mg/L 時，鍍膜表面較為粗糙，但當 PEG 含量高於 400 mg/L 時，則鍍膜表面較為平整、細緻。圖 4.7 為超音波照射時，不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響。由圖中觀察出超音波照射時，PEG 含量高於 300 mg/L 時，鍍膜表面較平整、細緻。而在 PEG 4000 含量低於 300 mg/L 時，鍍膜顯得較為粗糙。

圖 4.8 為添加不同含量(PEG 4000+6000; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射，皆隨著 PEG 含量增加而鍍膜表面粗糙度下降，由圖中亦可發現在含量為 300 mg/L 以上時超音波照射影響最大，表面粗糙度

相差約為 200 nm。

綜合以上的結果顯示，超音波照射時，PEG 含量為 100 mg/L~200 mg/L 之鍍膜與 PEG 含量為 300 mg/L 之鍍膜相較之下，鍍膜表面明顯由粗糙變得較為細緻；而 PEG 含量為 300 mg/L 之鍍膜與 PEG 含量 400 mg/L 及 500 mg/L 並無明顯差異。故本實驗條件採用以添加 PEG 含量為 300 mg/L，因為選擇更高 PEG 之含量，可能會使 PEG 吸附在鍍膜表面上造成鍍膜的污染，且含量增加時，製程成本也相對的提高。

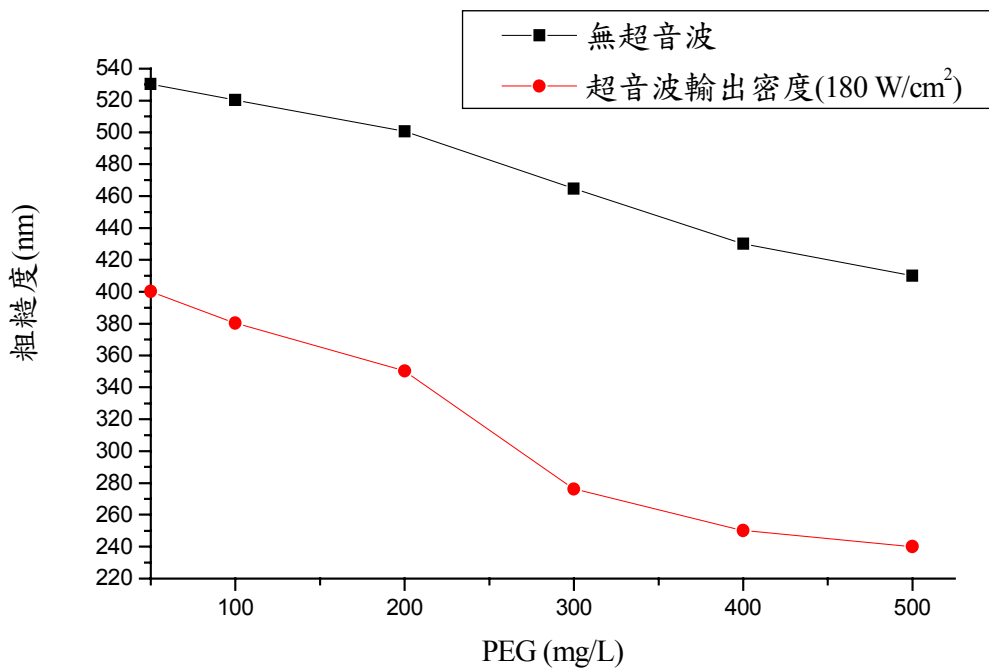


圖 4.5 添加不同含量 PEG 4000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

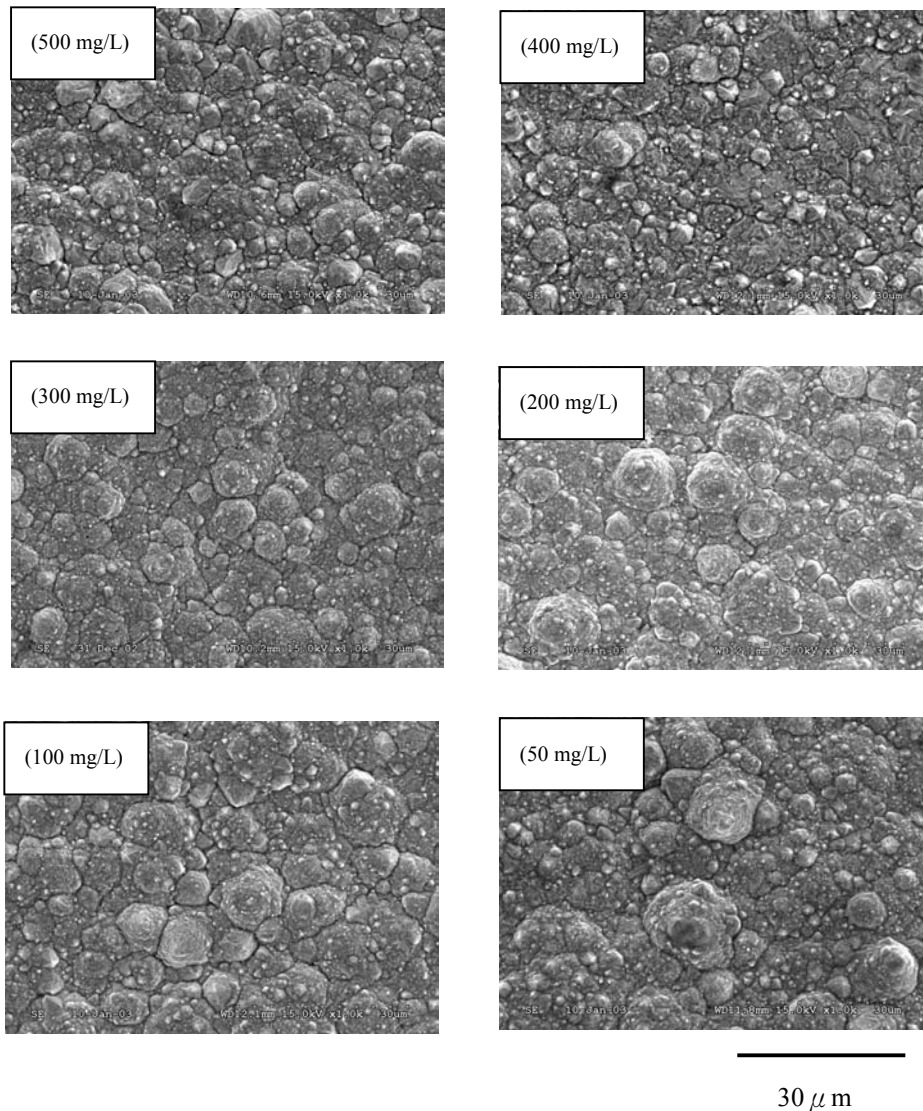


圖 4.6 不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件: 電流密度 40 mA/cm^2 , 沉積時間 30 分鐘, 沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

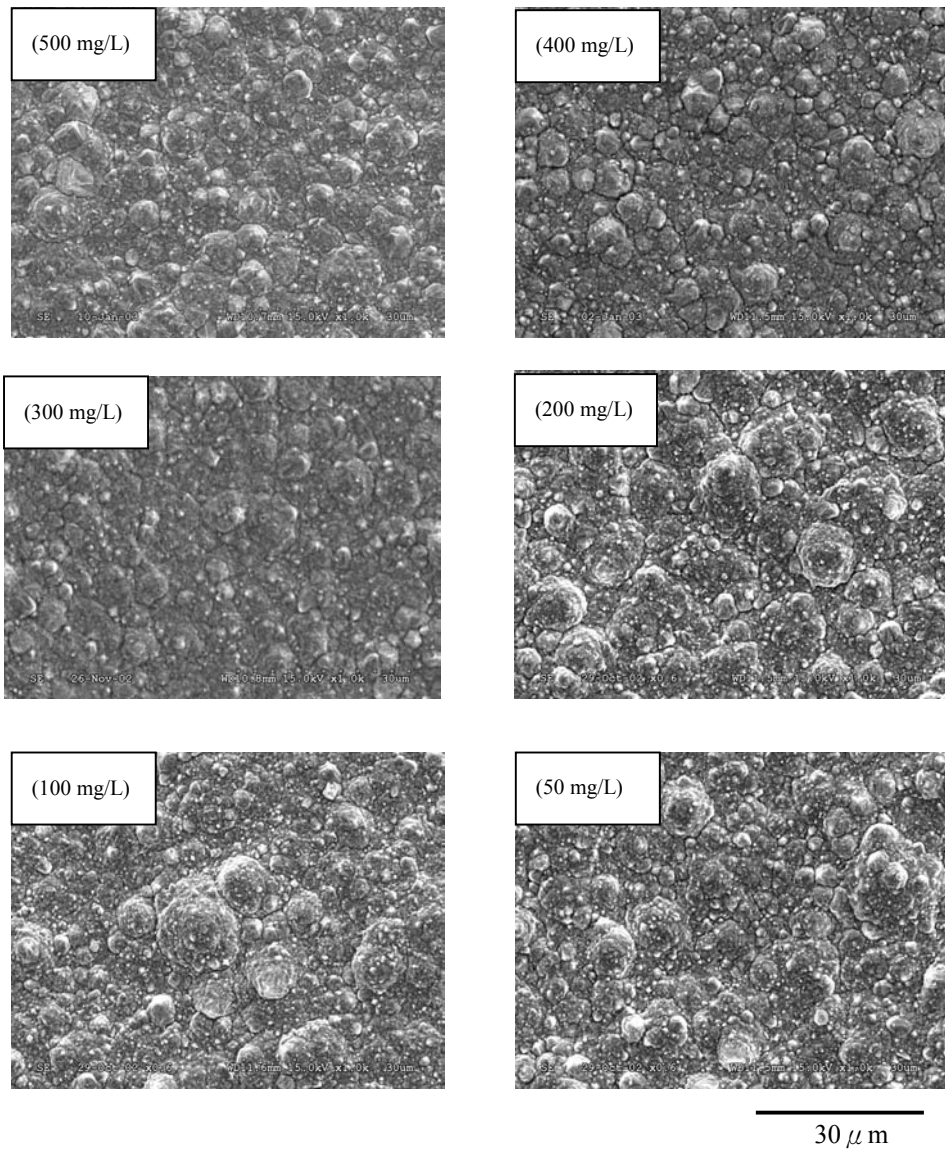


圖 4.7 超音波照射時，不同含量 PEG 4000 對鍍膜表面狀態之影響。
 (反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

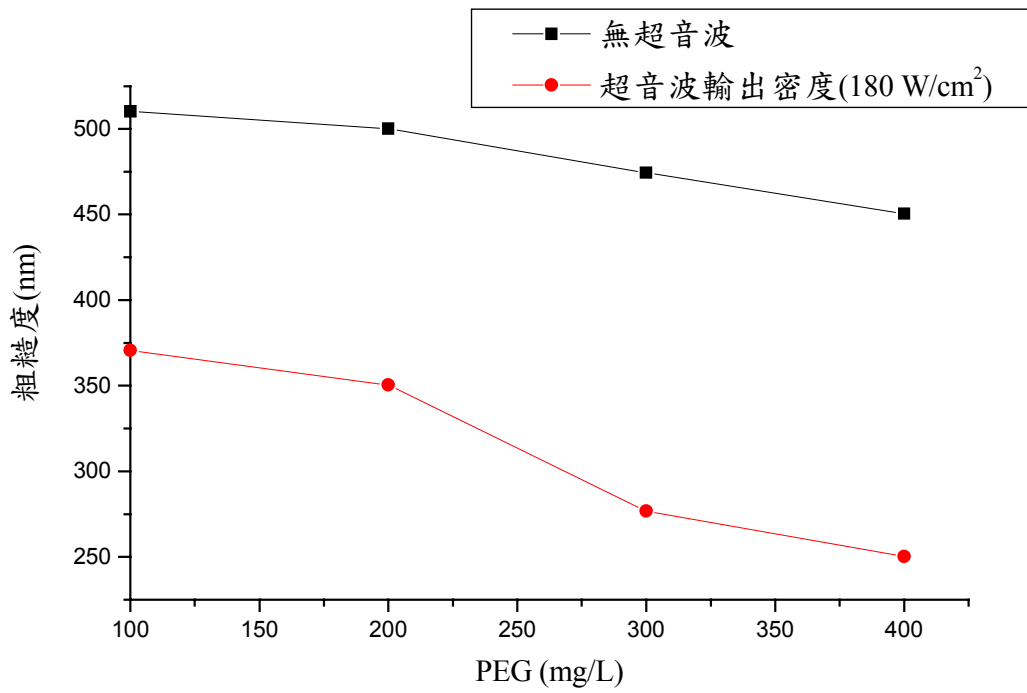


圖 4.8 添加不同含量(PEG 4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

4.3.2 基本液(無添加劑)

圖 4.9 為基本液(無添加劑)超音波照射對極限電流密度之影響。實驗結果顯示，在超音波輸出密度為 30 W/cm^2 以下照射時，極限電流幾乎不受影響，約為 54 mA/cm^2 。若於超音波輸出密度 30 W/cm^2 以上照射時，極限電流密度開始有明顯上升，約為 138 mA/cm^2 ，這是因為當超音波照射在鍍液時產生噴射流，在鍍液中造成激烈攪拌，將電極與電鍍液間的濃度梯度明顯下降所造成，根據方程式 (2.27) 當擴散層 δ 厚度減少時，會造成極限電流密度增加。當超音波輸出密度 120 W/cm^2 以上，極限電流密度的上升會趨於平緩，約為 148 mA/cm^2 ，當超音波照射強度達至 120 W/cm^2 時已經可以消除大部分電鍍液與電極間濃度梯度，所以超音波強度再增加時，極限電流只會些微上升。

圖 4.10 為基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。無超音波照射時，其鍍膜表面粗糙度為 534.7 nm ，若超音波輸出密度 60 W/cm^2 時，則鍍膜表面粗糙度稍微下降為 510.2 nm ，若超音波輸出密度 120 W/cm^2 與 180 W/cm^2 時，鍍膜表面粗糙度分別為 473.5 nm 與 437.5 nm 。隨著超音波強度增加而鍍膜表面粗糙度越小，這是因為超音波空洞現象作用在電極表面上形成衝擊波與水錘效應所造成。

圖 4.11 為基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。結果顯示，於超音波照射下對鍍膜表面具有平整細緻，同時發現不論基材為何都呈現相同影響傾向。

圖 4.12 為基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由結果顯示，不論有無超音波照射時，鍍膜皆為近似(200)單晶成長面。

圖 4.13 為基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射時

電阻係數為 $2.32 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，隨著超音波強度增加時最高電阻係數為 $2.45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (180 W/cm^2)，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升，但並不明顯。所以超音波照射對於鍍膜導電性幾乎沒有影響，即不論有無超音波照射均能得到電阻係數很低的鍍膜。

圖 4.14 為基本液(無添加劑)超音波照射對填洞之影響。無論有無超音波照射下溝渠內皆有孔洞的產生，但超音波照射時比無超音波照射孔洞有變小的傾向。

以上結果顯示，在基本液(無添加劑)超音波照射時，極限電流密度會隨著超音波輸出密度增加而上升，而鍍膜表面粗糙度會隨著超音波輸出密度增加而下降。另一方面，無論有無超音波照射，皆為近似(200)單晶成長面。在填洞方面，無論有無超音波照射下溝渠內皆有孔洞的產生。

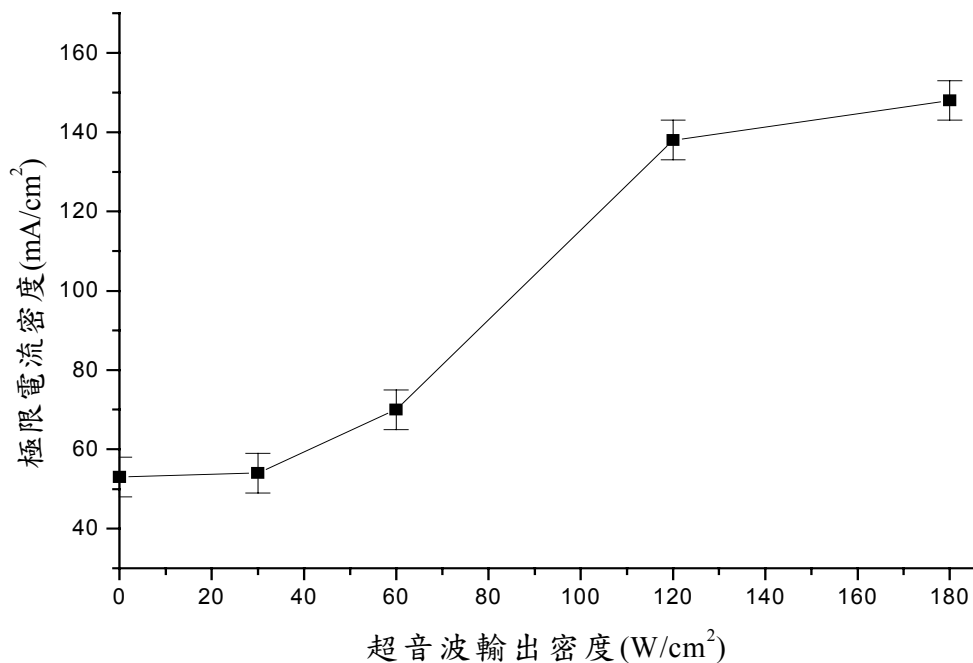


圖 4.9 基本液(無添加劑)超音波照射對極限電流密度之影響

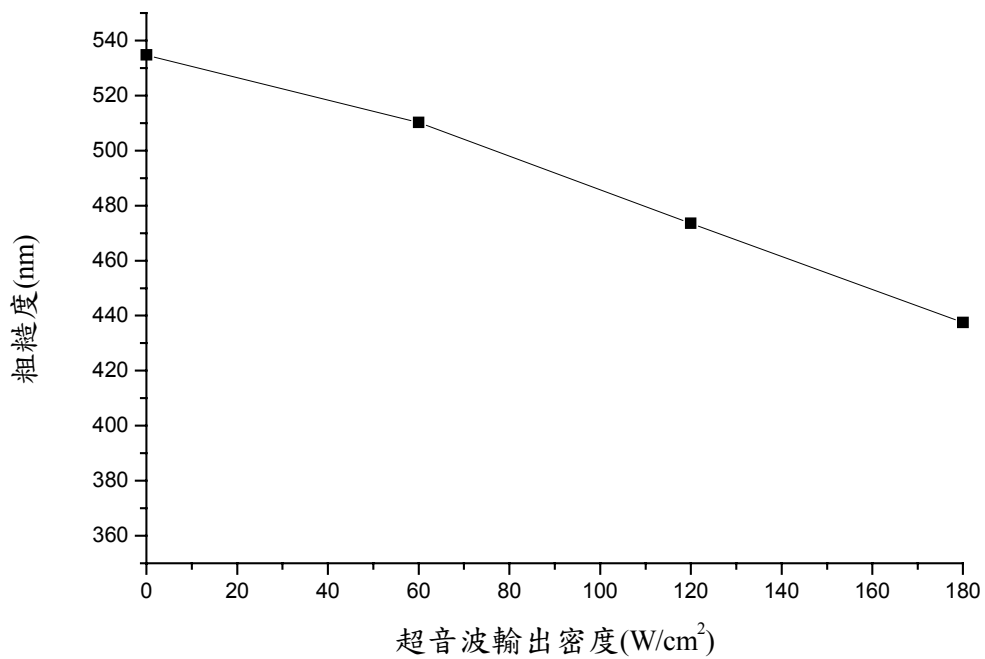


圖 4.10 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(反應條件: 電流密度 40 mA/cm², 沉積時間為 30 分鐘, 沉積溫度 28±1 °C)

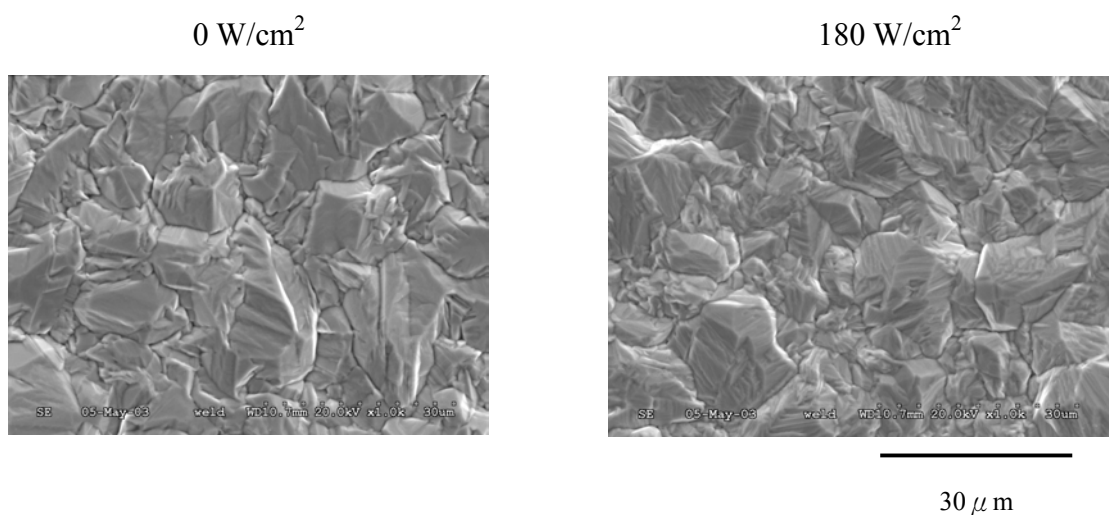


圖 4.11 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件: 電流密度 40 mA/cm², 沉積時間為 30 分鐘, 沉積溫度 28±1 °C)

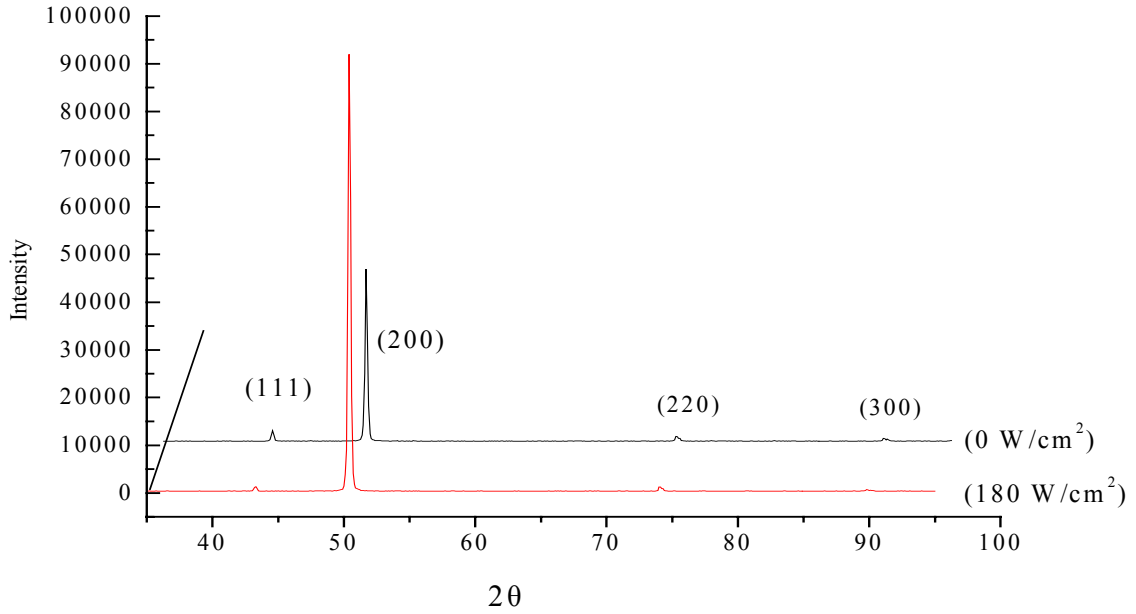


圖 4.12 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

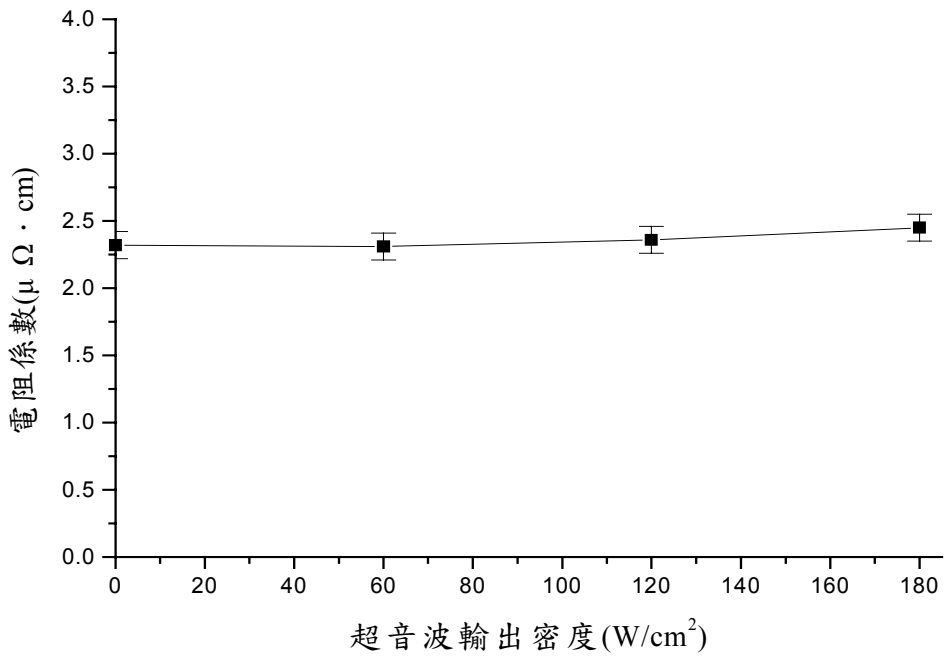
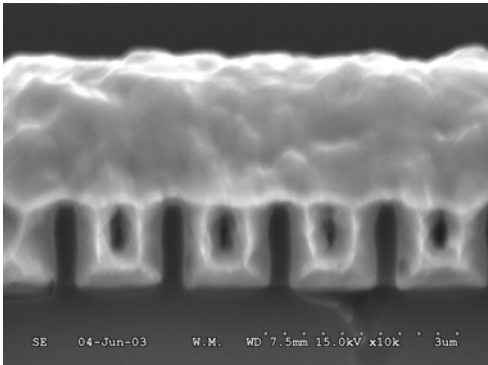


圖 4.13 基本液(無添加劑)超音波照射對鍍膜電阻之影響

0 W/cm²



180 W/cm²

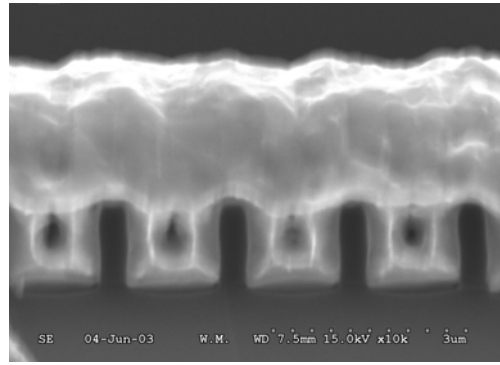


圖 4.14 基本液(無添加劑)超音波照射對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm², 沉積時間 3 分鐘, 沉積溫度 28±1 °C)

4.3.3 單一添加劑

4.3.3.1 單一種分子量 PEG 添加劑

圖 4.15 為添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對極限電流密度之影響。結果顯示不論哪種分子量 PEG，在超音波輸出密度 30 W/cm^2 以下時，極限電流密度幾乎不受影響，約為 47 mA/cm^2 ，若於超音波輸出密度 30 W/cm^2 以上時，極限電流密度開始有明顯上升，約為 130 mA/cm^2 ，而超音波輸出密度 120 W/cm^2 以上時，極限電流密度上升會趨於平緩，約為 148 mA/cm^2 。這與基本液(無添加劑)情形相似。

關於超音波照射下鍍膜表面粗糙度的結果，圖 4.16 為添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。由圖中可以很明顯觀察出，不論何種 PEG 分子量其鍍膜表面粗糙度隨著超音波輸出密度增加而降低。在無超音波照射時，PEG 6000 之粗糙度為 457.0 nm 比 PEG 600 與 4000 略小一點，而超音波照射時隨著超音波輸出密度增加至 180 W/cm^2 時，粗糙度降低為 218.5 nm 比 PEG 600 之 333.6 nm 與 PEG 4000 之 276.2 nm 明顯來得小。圖 4.17 為添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，有無超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。可觀察出不論有無超音波照射下，隨著 PEG 分子量越大，其鍍膜表面粗糙度越小。而超音波照射比無超音波照射時，PEG 600 之粗糙度相差約 150 nm ，PEG 4000 之粗糙度相差約 190 nm ，PEG 6000 之粗糙度相差最大約 240 nm 。圖 4.18 為添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。相同電鍍條件下，和銅基材一樣都呈現相同超音波照射之影響傾向。

圖 4.19 為添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。觀察發現，不論添加何種分子量 PEG，結果顯示超音波照射時，

比超音波照射鍍膜表面會更加平整細緻，這是因為由於超音波照射在鍍液中，在電極表面形成衝擊波與水錘效應作用，使得鍍膜表面變為平整細緻。圖 4.20 為 PEG 在電極表面吸附情形[69]，推斷可能是 PEG 6000 有較大分子量，而對銅離子擴散至電極表面時有較大的阻礙效應，抑制較粗的銅結晶沉積，使得有較低的表面粗糙度與較平整細緻效果。

圖 4.21 為添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。發現在相同電鍍條件下，基材為矽晶圓與銅片之鍍膜表面形態相似。

圖 4.22~24 分別為添加 300 mg/L 之 PEG 600、PEG 4000 與 PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，當超音波照射時，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微上升，根據文獻[70]中提出的如果(220)結晶成長面相對強度較大時，鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，另一方面，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微下降。圖 4.25 為添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶面之影響(鍍膜基材為矽晶圓)，結果顯示，如銅基材一樣都呈現相同超音波照射之影響傾向。

超音波照射下，對鍍膜導電性的影響，圖 4.26 為添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射時電阻係數為 $2.46 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時，隨著超音波強度增加最高電阻係數為 $2.60 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (180 W/cm^2)。鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，對於鍍膜導電性幾乎沒有影響，即不論有無超音波照射均能得到電阻係數很低的鍍膜。

圖 4.27 為添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射時對填洞之影響。不論有無超音波照射時，溝渠內都有孔洞的產生，但在超音波輸出密度 180 W/cm^2

照射下，可明顯觀察出溝渠內孔洞比無超音波照射時小。

在添加單一不同分子量條件下，不論何種 PEG 分子量，極限電流密度隨著超音波輸出密度增加而上升，且極限電流密度影響程度亦相近，也不論何種 PEG 分子量，鍍膜表面粗糙度隨著超音波輸出密度的增加而下降。另一方面在討論超音波照射強度範圍內，隨著 PEG 分子量的增加鍍膜表面粗糙度會有下降趨勢，推斷這可能是因大分子之吸附能力較強與吸附後佔較大面積，使有較大的極化效果，相對的會增加銅的成核點，因此較容易得到較細緻的晶粒，這也可由 SEM 結果觀察出。當超音波照射時，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微上升，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微下降。超音波照射對鍍膜的電阻幾乎沒有影響。填洞方面，不論有無超音波照射時，溝渠內都有孔洞的產生，但在超音波輸出密度 180 W/cm^2 照射下，可明顯觀察出溝渠內孔洞比無超音波照射時小。

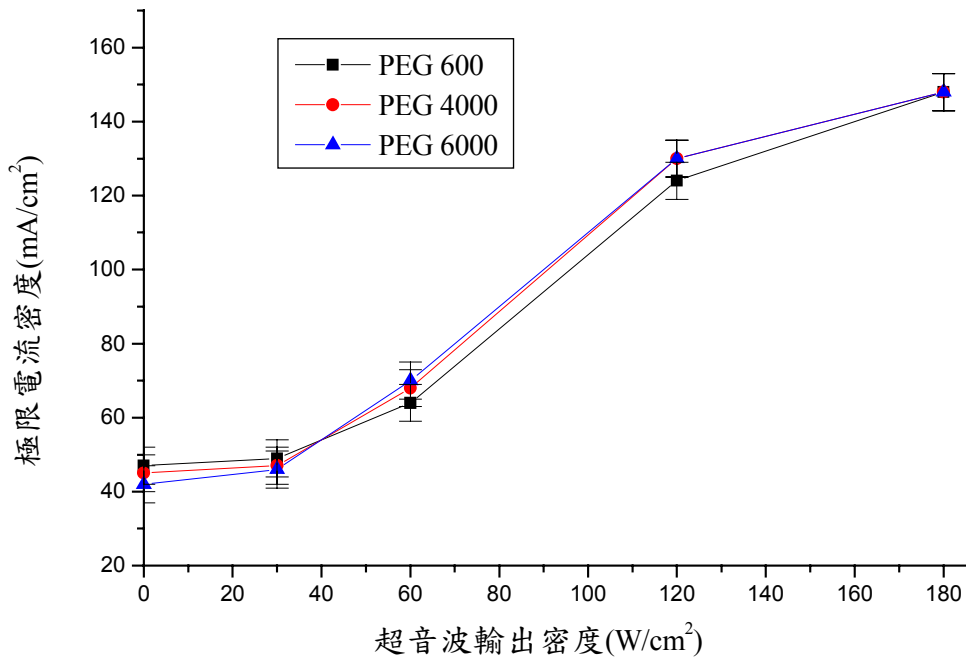


圖 4.15 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對極限電流密度之影響

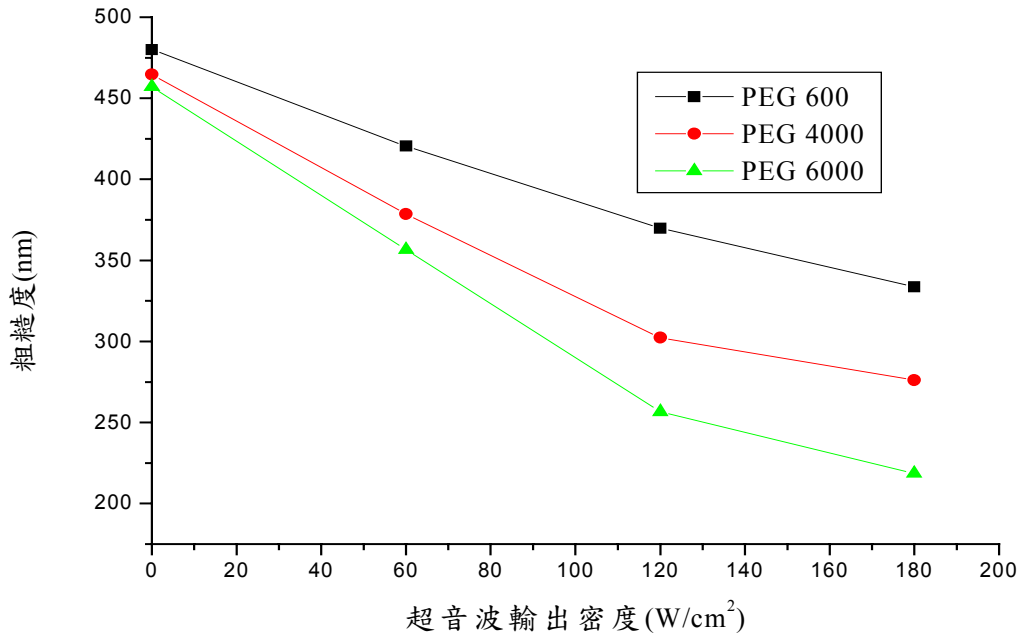


圖 4.16 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，超聲波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

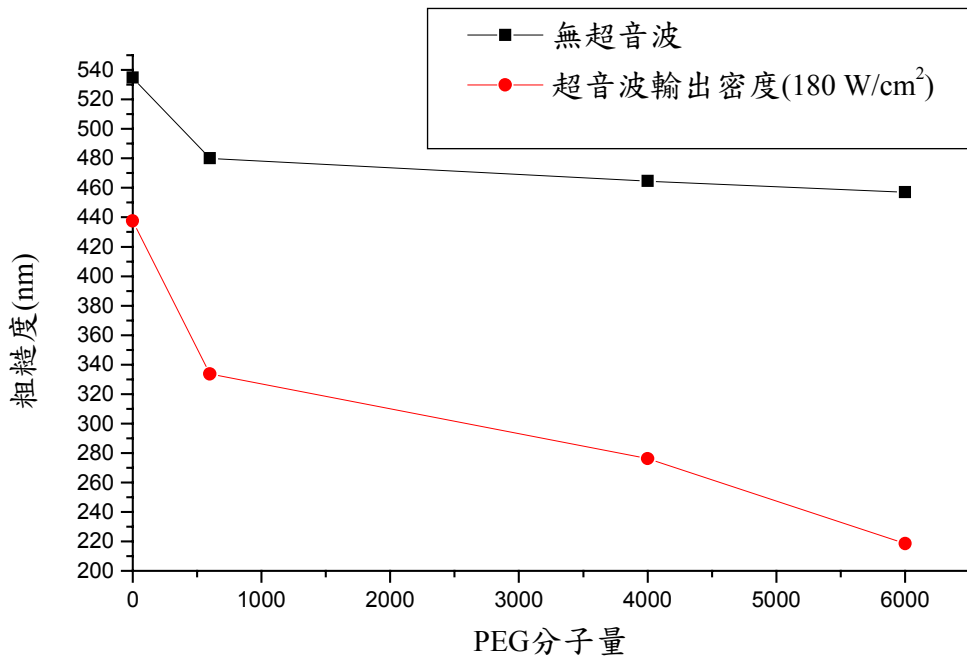


圖 4.17 添加 300 mg/L 單一不同分子量 PEG 條件下，有無超聲波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

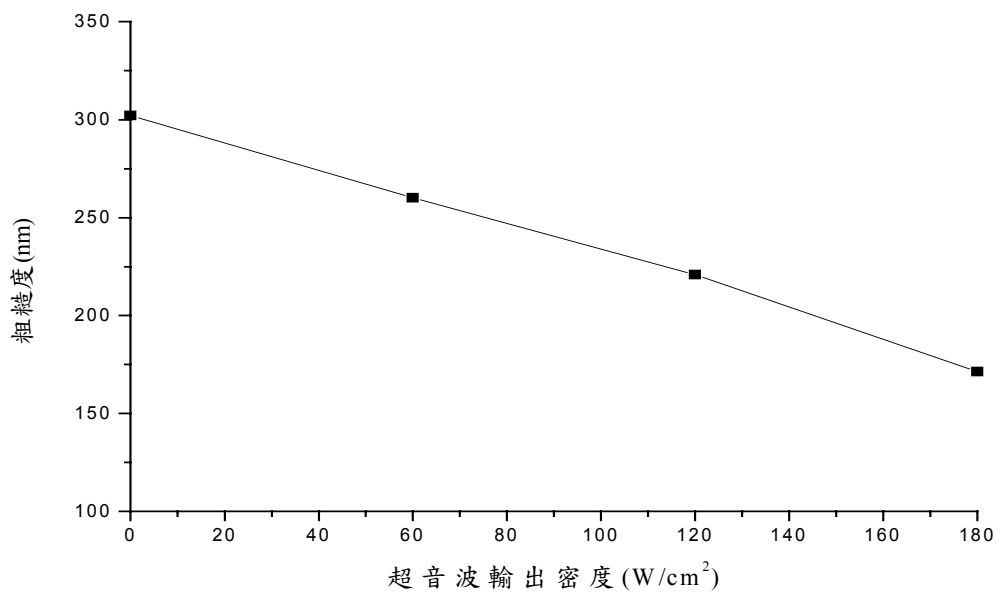


圖 4.18 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(鍍膜基材為矽晶圓)

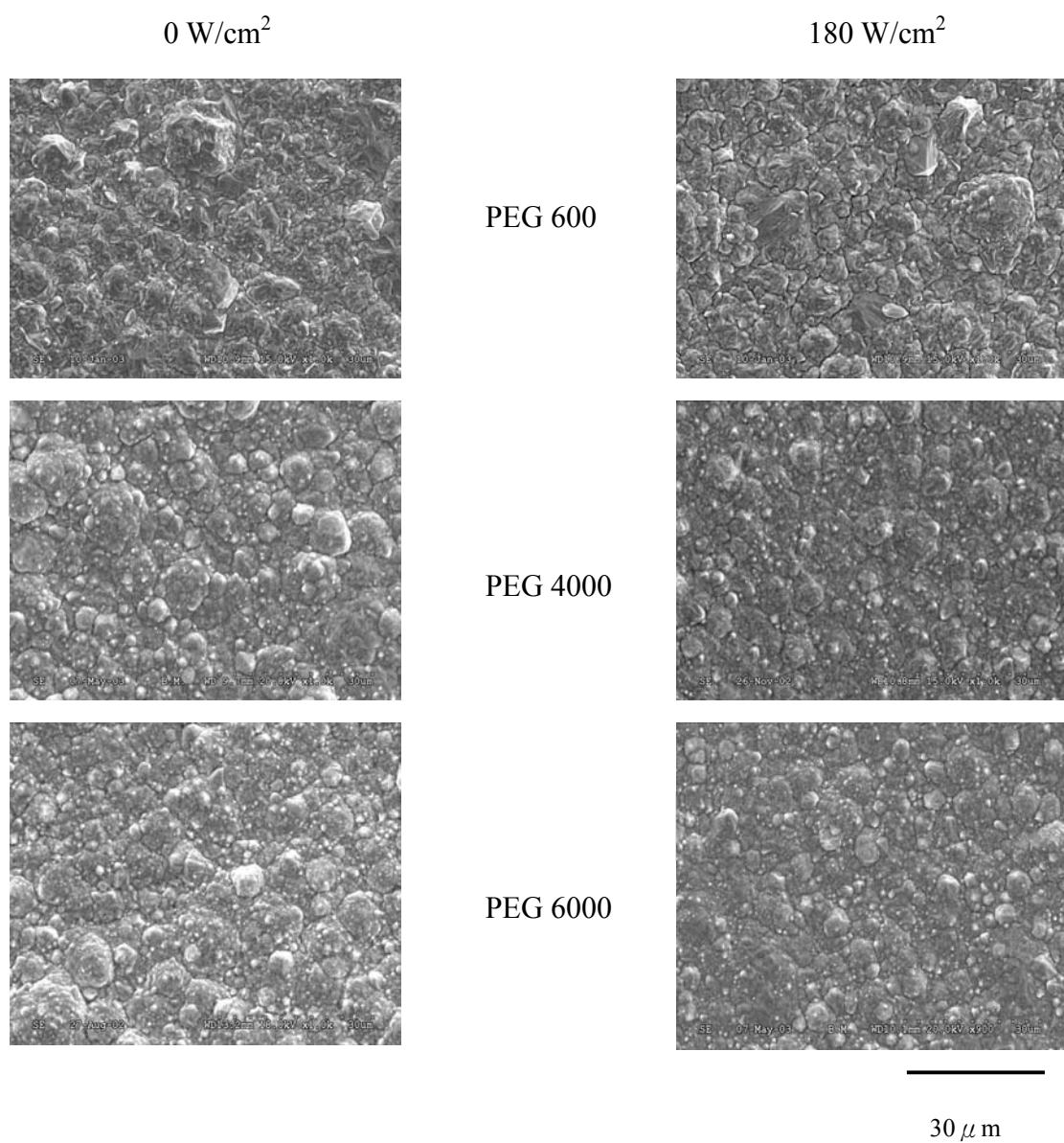


圖 4.19 添加單一不同分子量 PEG 300 mg/L 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

(a) Structural formula of polyethylene glycol

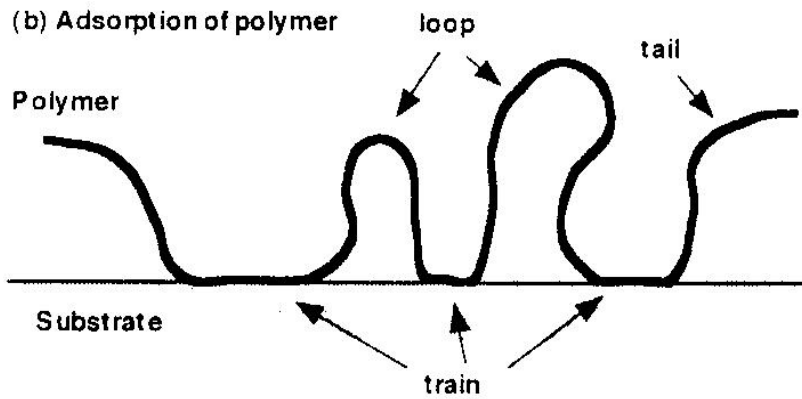
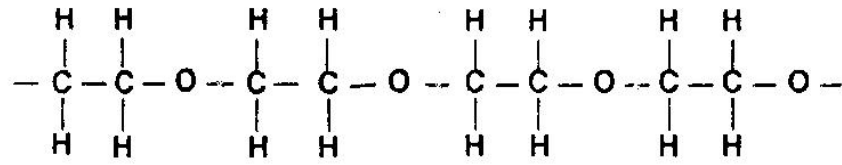


圖 4.20 PEG 在電極表面吸附情形[69]

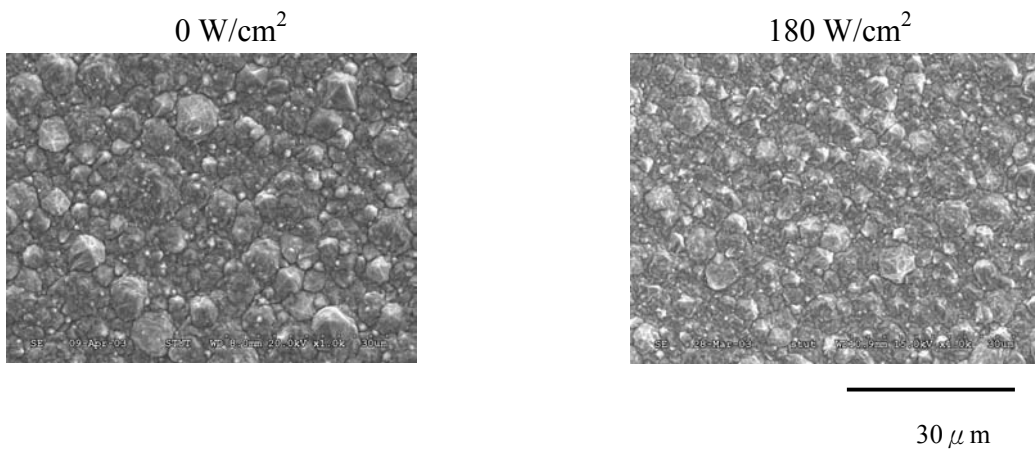


圖 4.21 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

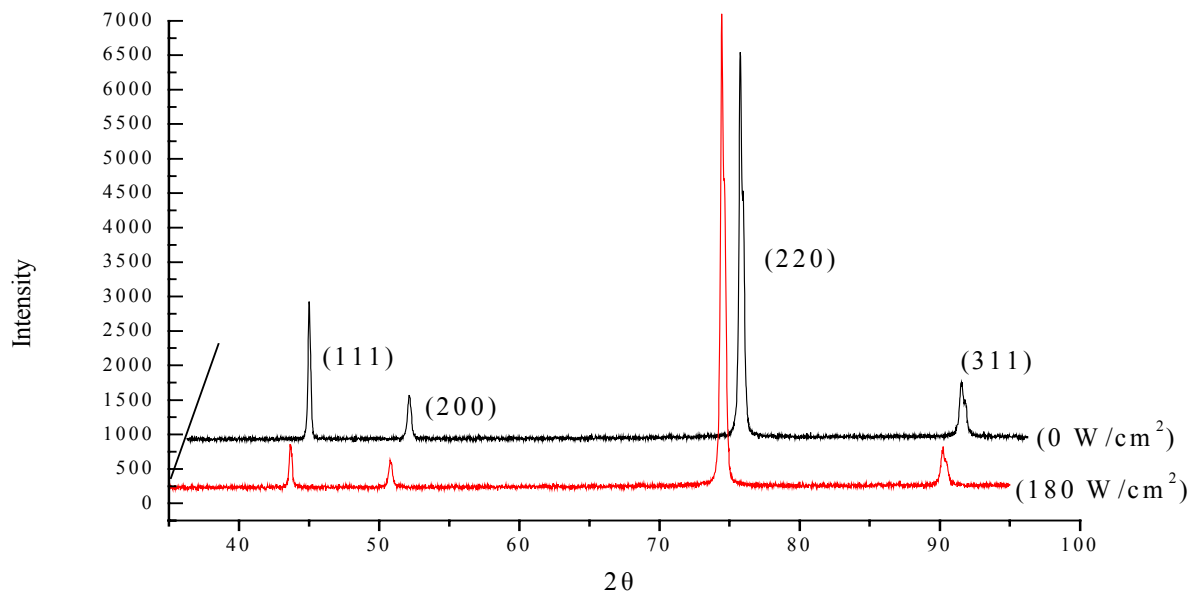


圖 4.22 添加 300 mg/L PEG 600 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

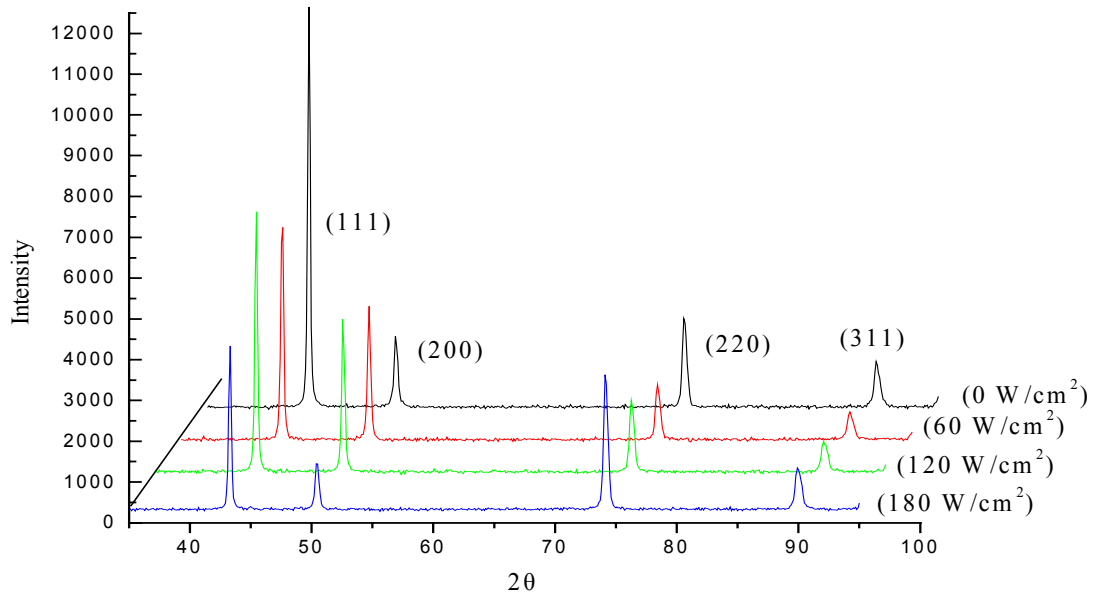


圖 4.23 添加 300 mg/L PEG 4000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

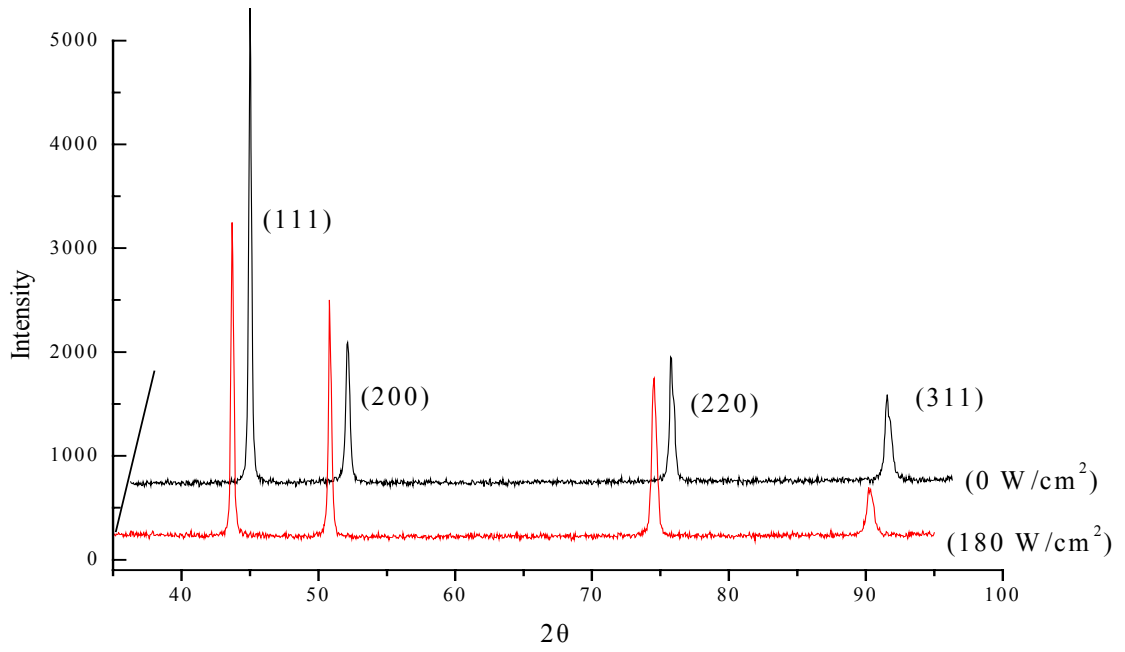


圖 4.24 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

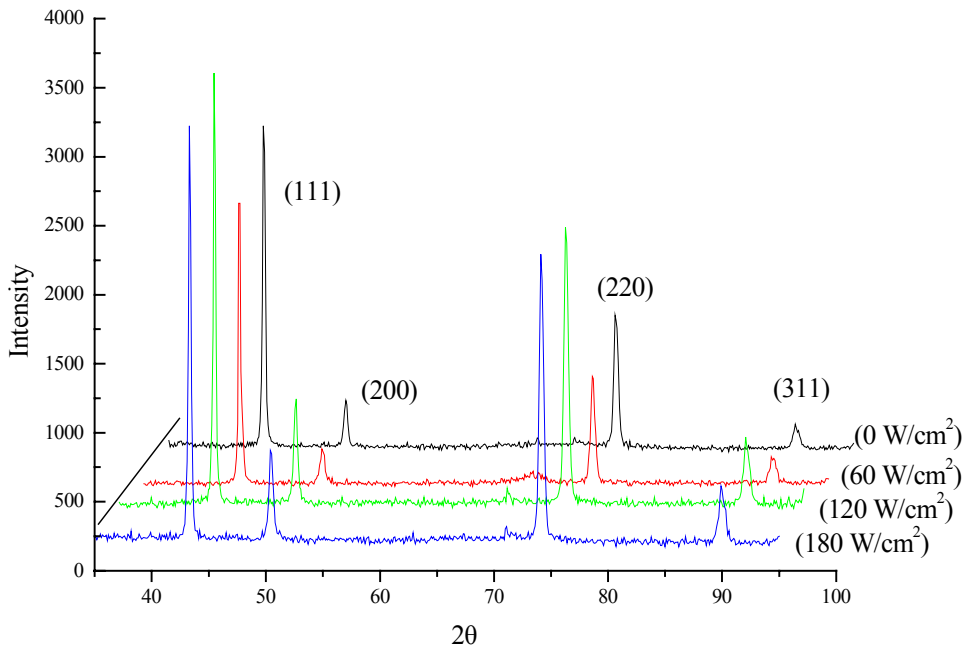


圖 4.25 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓)

表 4.3 添加單一不同分子量 PEG 300 mg/L 條件下，鍍膜結晶成長面相對強度

添加劑	相對強度							
	(111)面		(200)面		(220)面		(311)面	
	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²
PEG 600	22.2%	9.1%	8.5%	6.7%	58.8%	75.5%	11.0%	8.7%
PEG 4000	62.7%	40.3%	12.9%	13.5%	15.5%	33.8%	9.0%	12.5%
PEG 6000	53.9%	39.7%	17.8%	30.6%	16.2%	21.4%	12.1%	8.3%

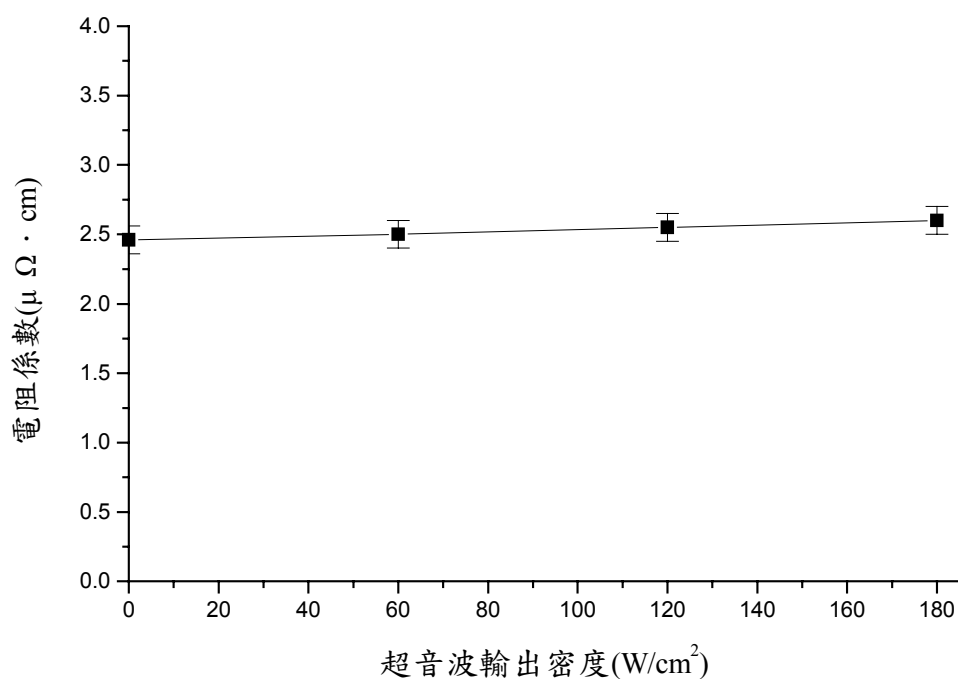


圖 4.26 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

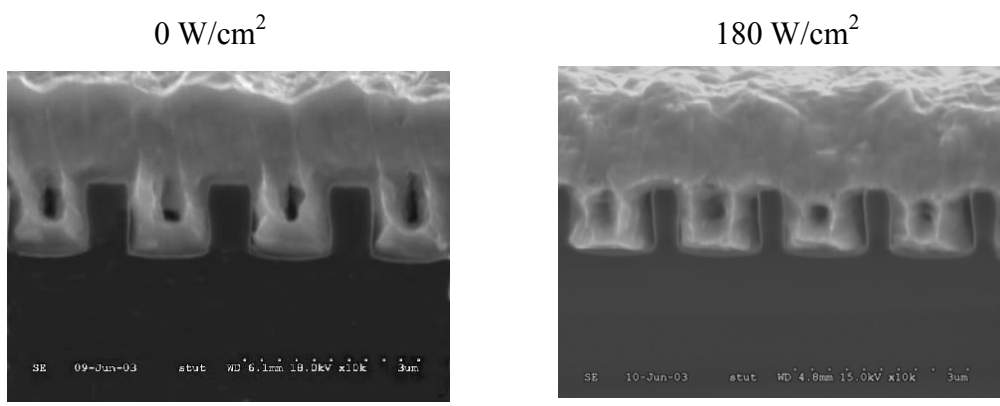


圖 4.27 添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，超音波照射時對填洞之影響。
(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.3.3.2 二種不同分子量 PEG 添加劑

探討在混合二種同質添加劑中超音波照射對極限電流密度的影響，圖 4.28 為添加 300 mg/L(1:1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對極限電流密度之影響。當超音波輸出密度 30 W/cm^2 以下時，只有造成極限電流密度略微上升，但影響並不明顯，約為 49 mA/cm^2 。當超音波輸出密度 30 W/cm^2 以上時，由空洞現象所產生噴射流造成鍍液強烈攪拌，而把電極與鍍液間的擴散層明顯縮小，而使得極限電流密度明顯激烈增加，約為 138 mA/cm^2 ，而超音波強度增加至 120 W/cm^2 以上時，空洞現象所產生的效應已達最大，因此極限電流密度的增加已趨於平緩，約為 149 mA/cm^2 。這結果與 4.3.2 節所討論基本液(無添加劑)及 4.3.3.1 節單一分子 PEG 添加劑之結果相似。

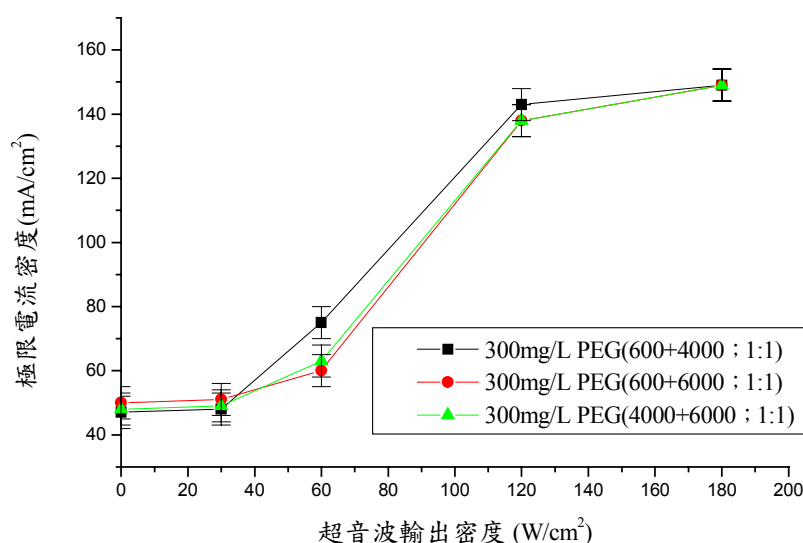


圖 4.28 添加 300 mg/L(1:1)二種不同分子量 PEG 條件下，
超音波照射對極限電流密度之影響

圖 4.29 為 300 mg/L(1:1)添加二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。由圖中可明顯觀察出，無論混合哪二種不同分子量 PEG 組合下，皆隨著超音波強度增加而使鍍膜表面粗糙度下降，相較之下，不論有無超音波照射時，混合的二種分子量越大時其鍍膜表面粗糙度越小，但與單一

PEG 結果相較下，不論有無超音波照射時，添加二種不同分子量 PEG 條件下，其鍍膜表面粗糙度比添加單一種 PEG 增加大約 20~40 nm。圖 4.30 為添加 300 mg/L (PEG 4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。在相同條件下，超音波照射影響亦和銅片基材相同。

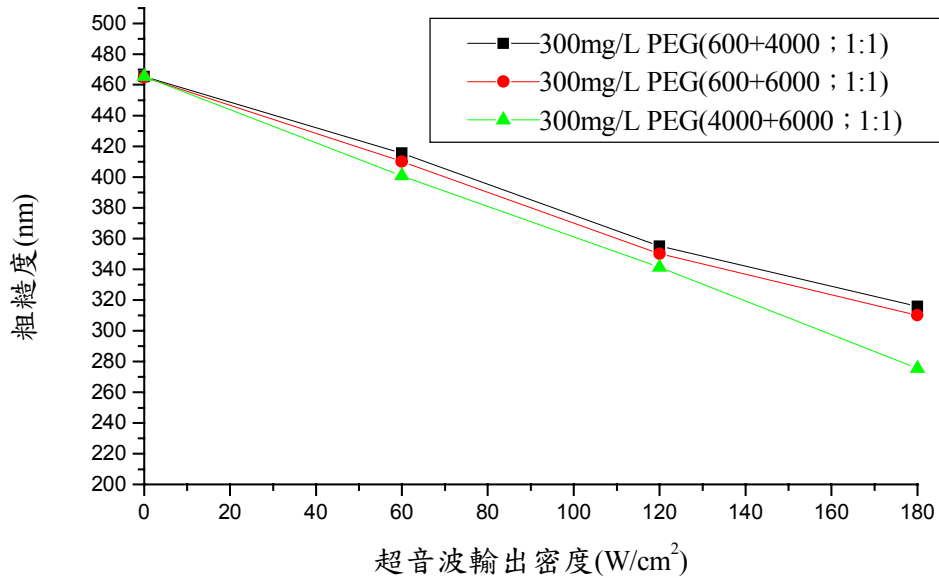


圖 4.29 添加 300 mg/L(1 : 1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

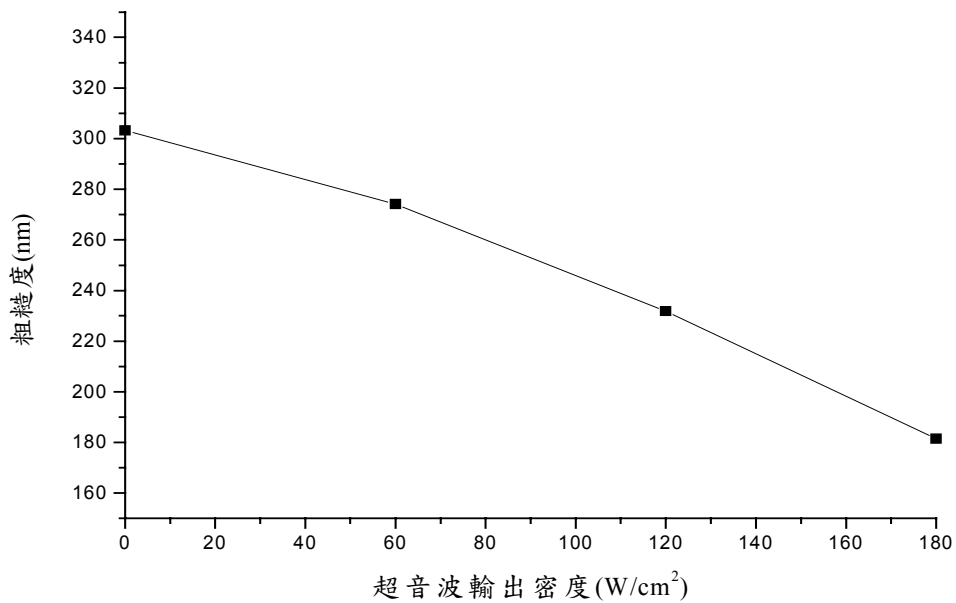


圖 4.30 添加 300 mg/L (PEG 4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響(鍍膜基材為矽晶圓)

圖 4.31 為添加 300 mg/L(1 : 1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。由圖中可明顯觀察出，當超音波照射時，鍍膜表面結晶狀態與無超音波照射相較之下較為平整、細緻。但與圖 4.19 單一種不同分子量 PEG 組合來比較，混合二種不同分子量 PEG，不論在有無超音波存在下，都比單獨一種 PEG 添加時，其鍍膜表面較粗糙。

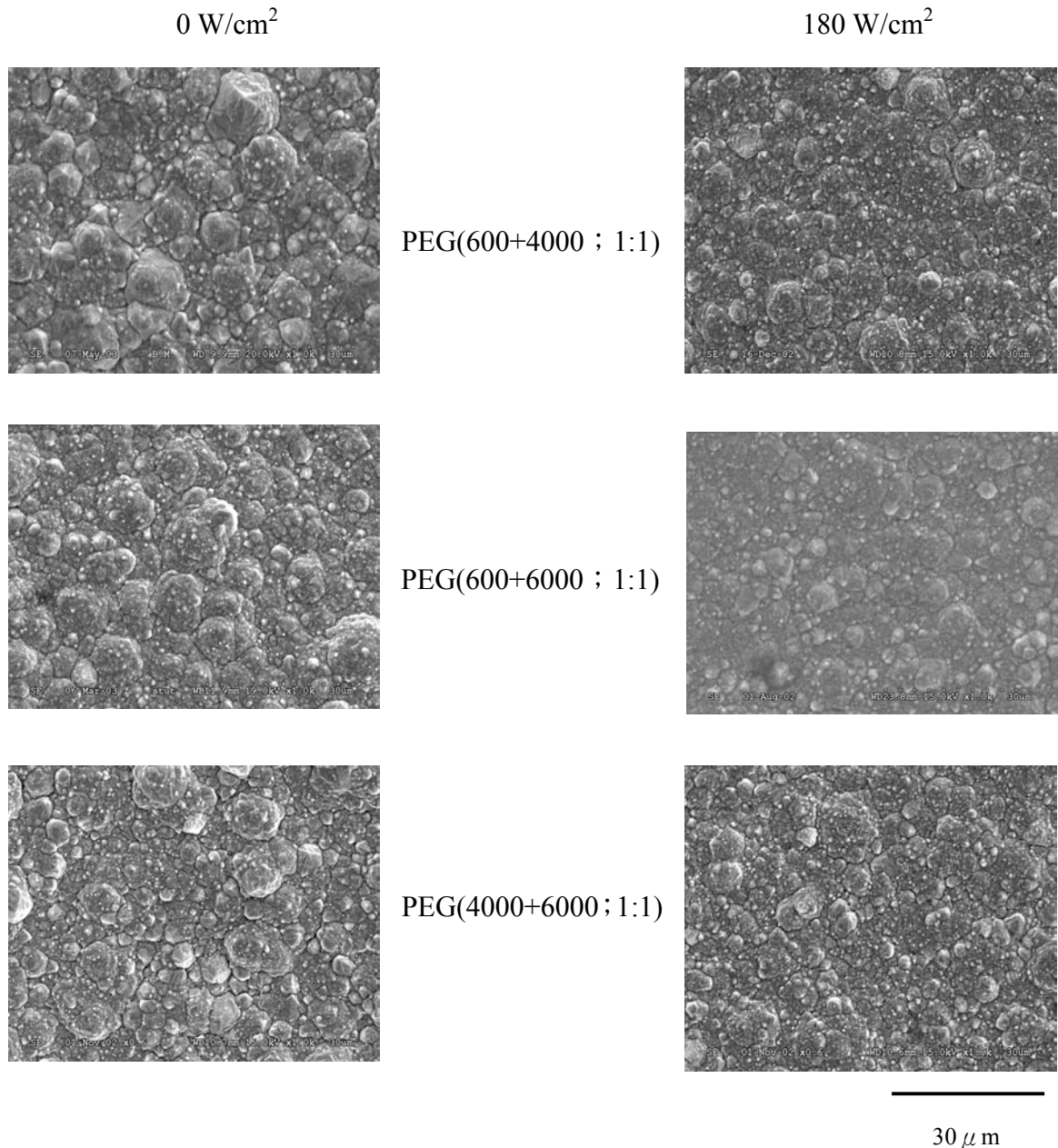


圖 4.31 添加 300 mg/L(1 : 1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間為 30 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

圖 4.32 為添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。在相同條件下，基材為矽晶圓亦和銅片之鍍膜表面形態相似，因此檢討超音波照射的影響和基材材料無關。

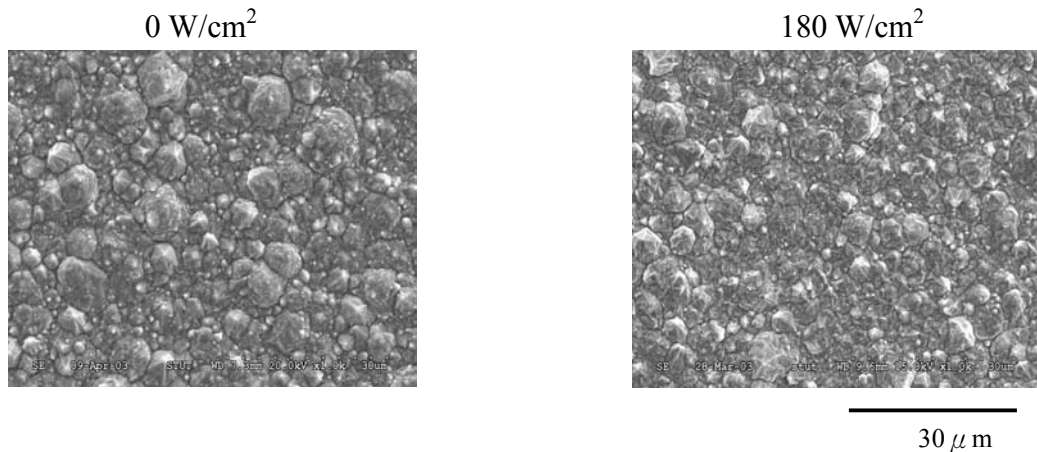


圖 4.32 添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.33~35 為添加 300 mg/L(1：1)二種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，不論混合哪二種分子量組合的 PEG，在超音波照射時，其鍍膜(111)結晶成長面相對強度略為下降，鍍膜(220)結晶成長面相對強度略為上升，如上一節中所述若(220)結晶成長面相對強度比例較大時，則鍍膜表面平整性越佳。這個結論與前述鍍膜表面粗糙度實驗結果相符合。圖 4.36 為添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓)，結果顯示，如銅基材一樣都呈現相同影響傾向。

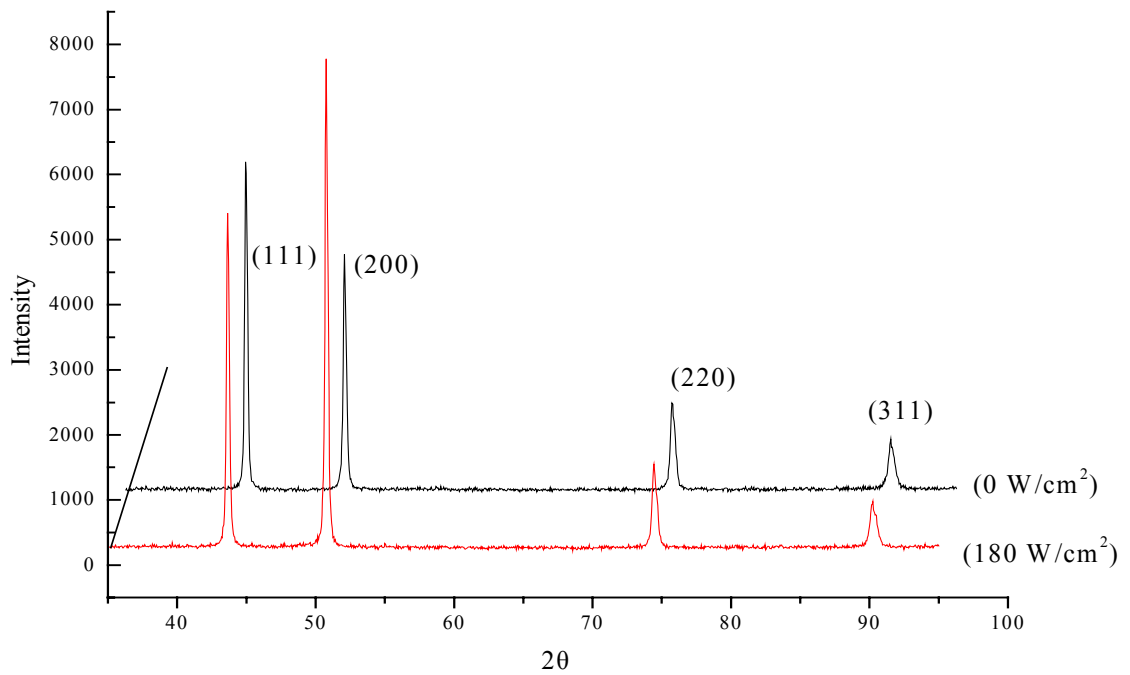


圖 4.33 添加 300 mg/L PEG(600+4000 ; 1:1)條件下，超音波照射對
鍍膜結晶構造之影響

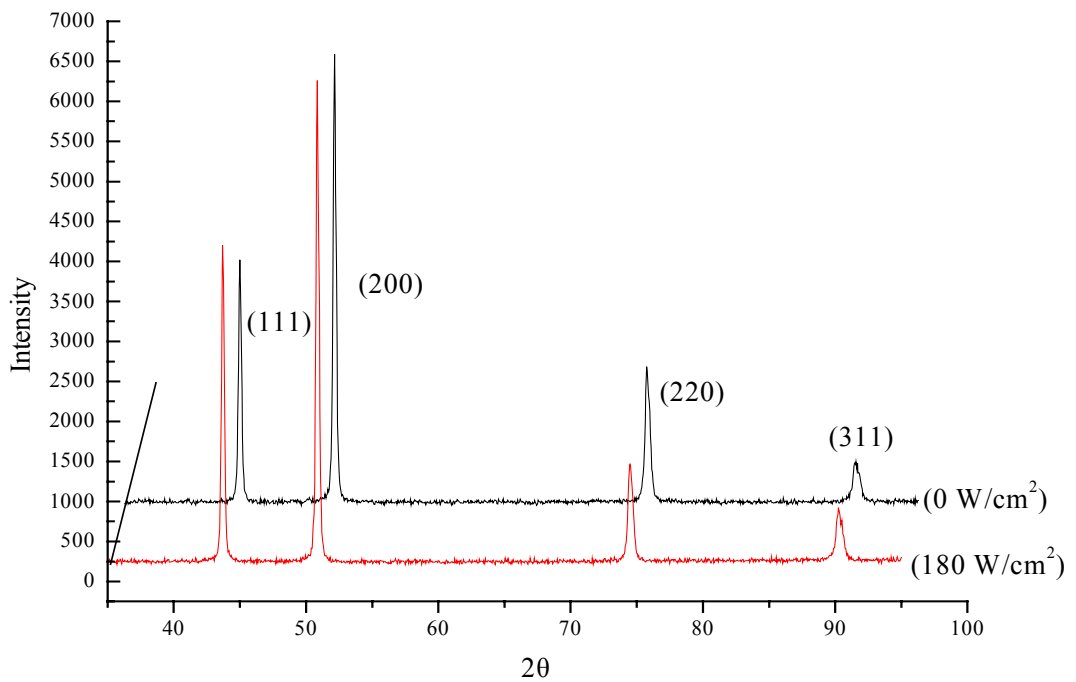


圖 4.34 添加 300 mg/L PEG(600+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對
鍍膜結晶構造之影響

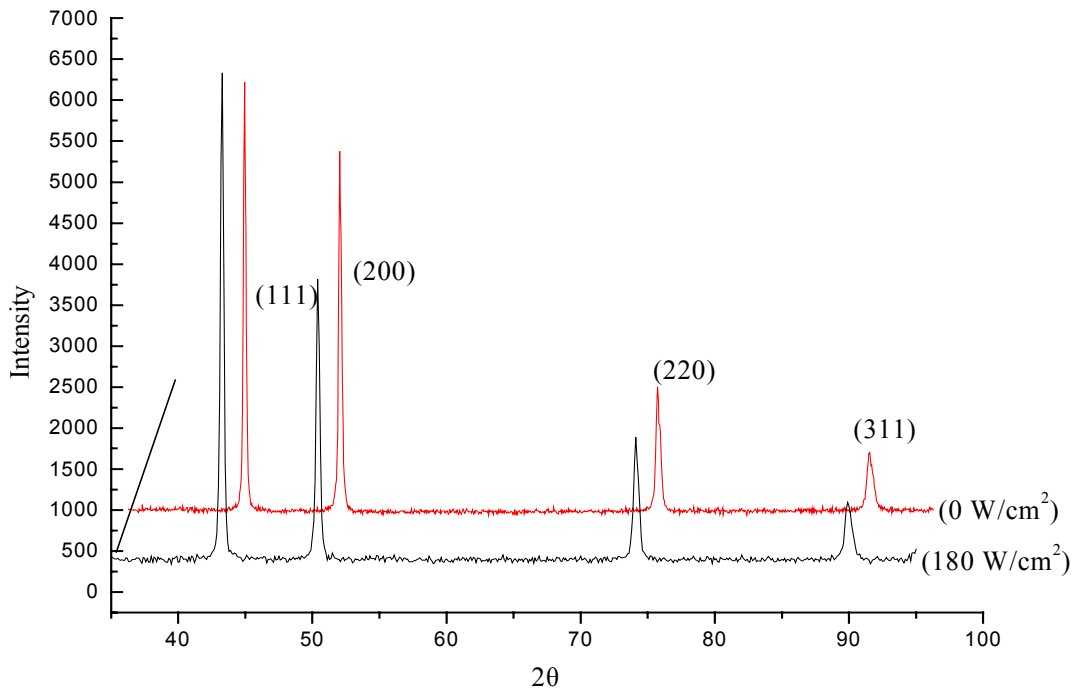


圖 4.35 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對
鍍膜結晶構造之影響

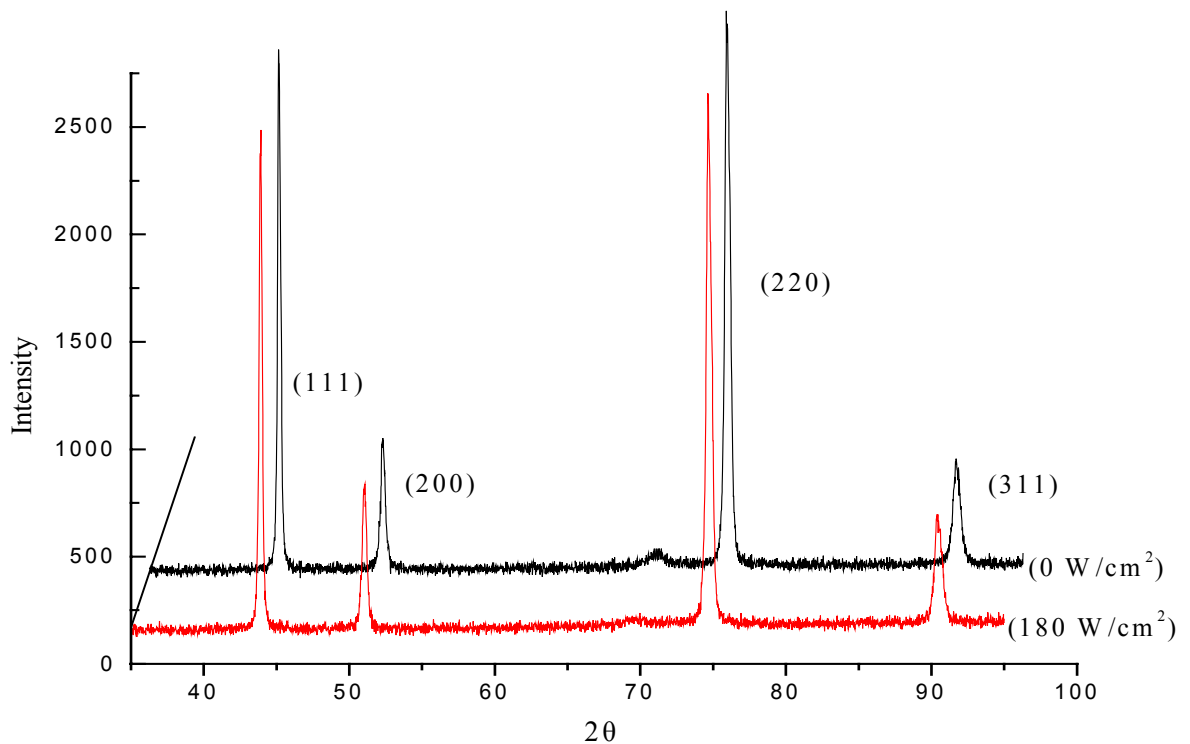


圖 4.36 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對
鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓)

表 4.4 二種不同分子量 PEG 300 mg/L(1:1)條件下，鍍膜結晶成長面相對強度

添加劑	相對強度							
	(111)面		(200)面		(220)面		(311)面	
	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²
PEG(600+4000)	44.9%	34.4%	32.8%	39.5%	13.5%	19.9%	8.8%	6.2%
PEG(600+6000)	32.7%	27.7%	48.8%	49.3%	11.4%	16.5%	7.1%	6.5%
PEG(4000+6000)	47.6%	42.2%	31.0%	35.1%	12.8%	15.4%	8.6%	7.3%

圖 4.37 為添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 2.51 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時隨著超音波強度增加時電阻係數分別 2.50、2.63 及 2.61 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，所以超音波照射對於鍍膜導電性幾乎沒有影響，即不論有無超音波照射均能得到電阻係數很低的鍍膜。

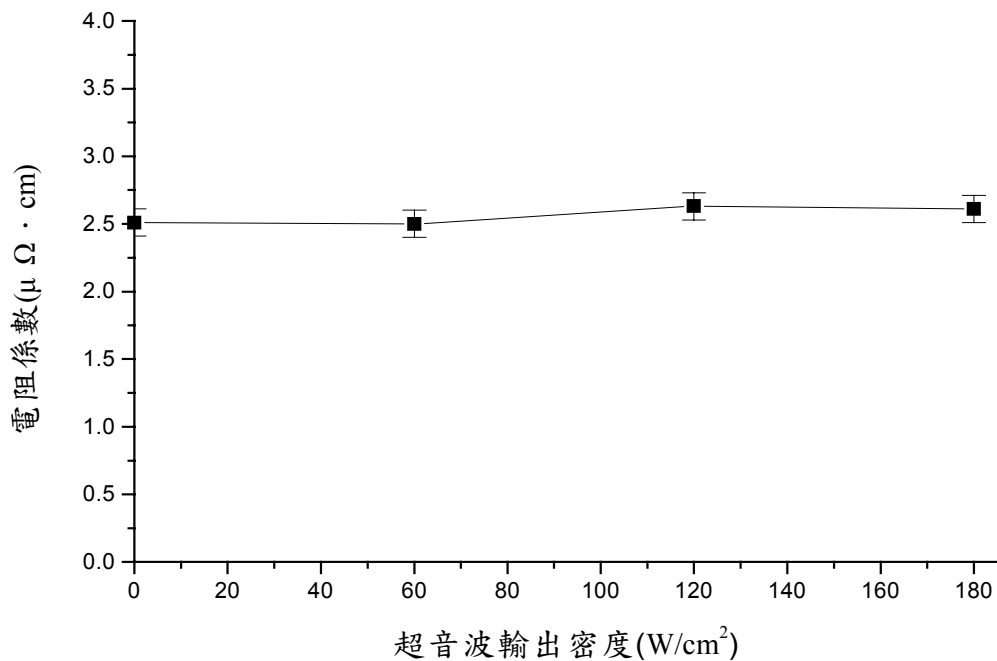


圖 4.37 添加 300 mg/L PEG(4000+6000 ; 1:1)條件下，超音波照射下對鍍膜電阻之影響

圖 4.38 為添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射時對填洞之影響。不論有無超音波照射時，溝渠內都有空孔的產生，但在超音波輸出密度 180 W/cm² 照射下，可明顯觀察出溝渠內孔洞比無超音波照射時小。

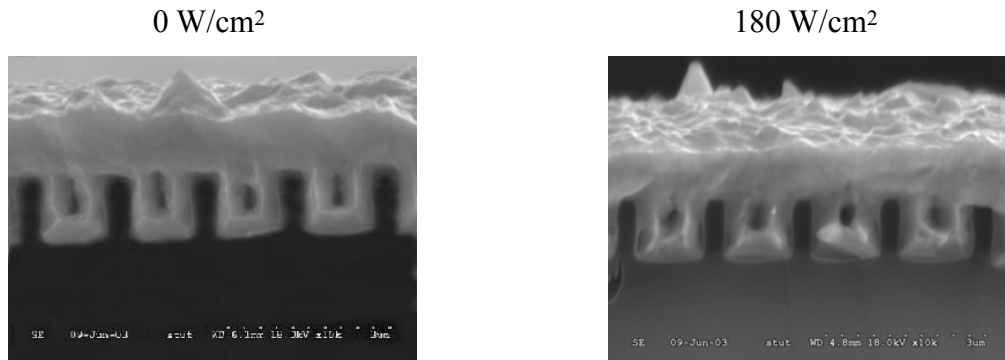


圖 4.38 添加 300 mg/L PEG(4000+6000；1:1)條件下，超音波照射時對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

混合二種分子量 PEG 中，極限電流密度會隨超音波輸出密度增加而上升，而不論混合哪二種分子量 PEG 時，其影響趨勢相近。鍍膜表面粗糙度會隨著超音波輸出密度增加而下降，由圖中觀察出，不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度隨著混合二種 PEG 之分子量越大時，相較之下其鍍膜表面粗糙度越小。

不論混合哪二種分子量 PEG，在超音波照射時，其鍍膜(111)結晶成長面相對強度皆會略微下降，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度皆會略微上升，XRD 有相同傾向。超音波照射對鍍膜導電性幾乎沒有影響。

4.3.3.3 三種不同分子量 PEG 添加劑

探討混合 300 mg/L(1:1:1)三種不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜的影響，圖 4.39 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對極限電流密度之影響。超音波輸出密度 30 W/cm² 以下照射時，極限電流略微上升並不明顯，約為 50 mA/cm²，在超音波輸出密度 30 W/cm² 以上照射時，會急劇上升，約為 138 mA/cm²，至 120 W/cm² 以上時，則上升趨於平緩，約為 149 mA/cm²，實驗結果顯示，與之前的基本液、添加一種以及二種不同分子量 PEG 所呈現的結果相似。

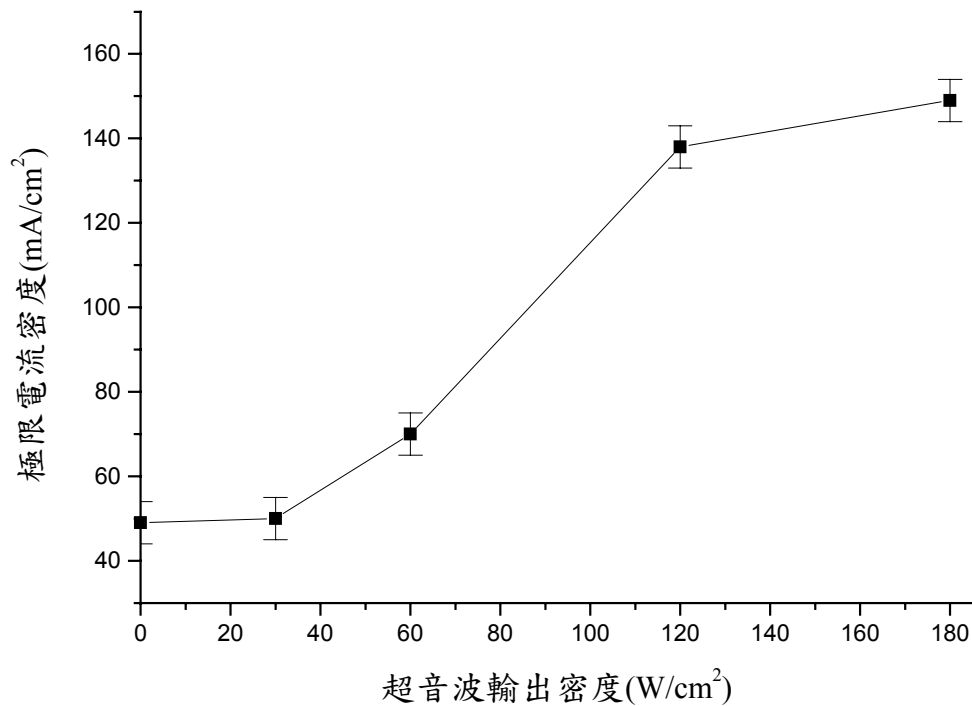
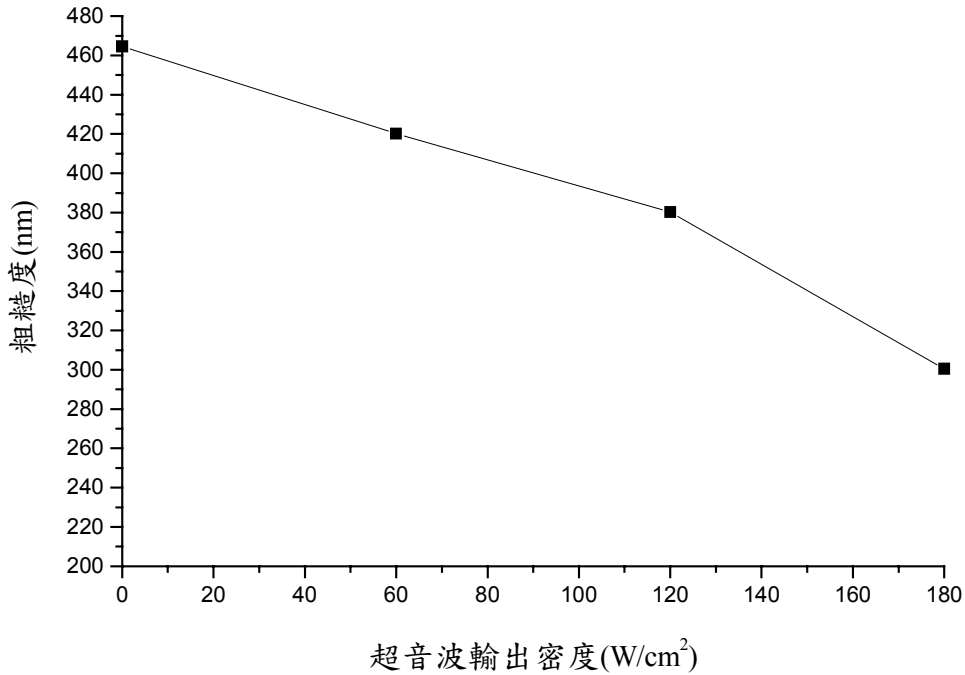


圖 4.39 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對極限電流密度之影響

超音波照射下鍍膜表面粗糙度的結果，圖 4.40 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。由圖中顯示，鍍膜表面粗糙度會隨著超音波輸出密度增加而下降，與 4.3.3.1 節單一種

分子量 PEG 中比較發現，無論有無超音波照射下，添加三種不同分子量 PEG 時，從 SEM 結果與 AFM 量測得鍍膜表面粗糙度來觀察，其表面形態比單獨加入一種 PEG 時的效果差。添加單一分子量 PEG 時，比添加三種不同分子量 PEG 其鍍膜表面粗糙度小，但與二種不同分子量 PEG 相較下，其結果與添加二種同質 PEG



差異不大。

圖 4.40 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.41 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。結果顯示，當超音波照射時，鍍膜表面變得較為平整細緻，這是由於超音波照射作用所形成衝擊波和水錘效應，使鍍膜表面變得較為平整細緻。

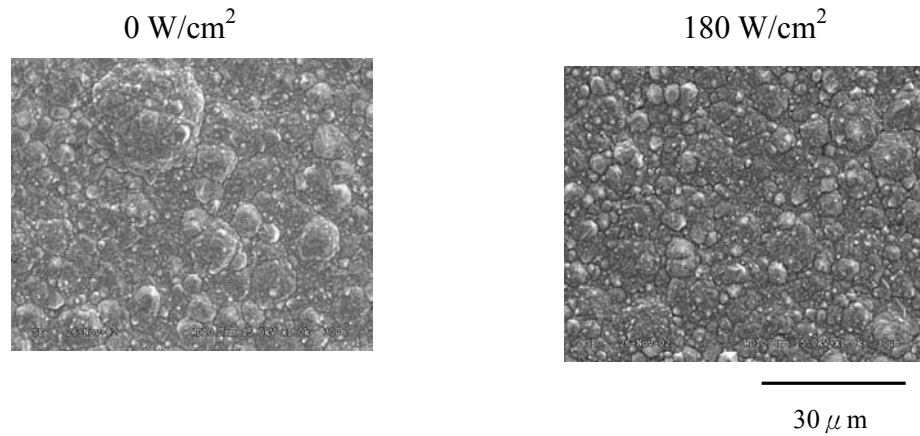


圖 4.41 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.42 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。在超音波照射時與無超音波相較之下，鍍膜(111)結晶成長面相對強度略微下降，而(220)結晶成長面相對強度會有略微增加，若(220)結晶成長面相對強度較大時，則鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度實驗結果相符合，結果顯示與基本液、添加一種分子量 PEG 以及二種不同分子量 PEG 一致。

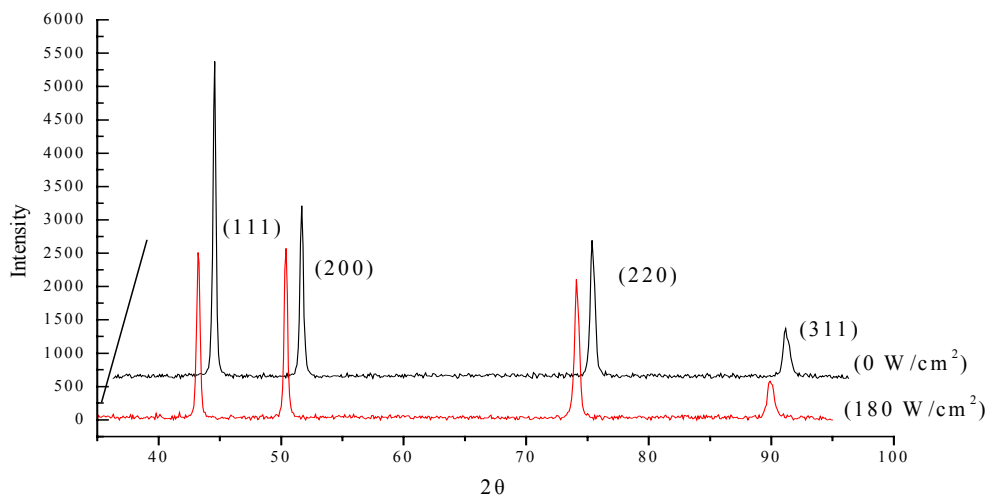


圖 4.42 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000;1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.43 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 $2.50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，當隨著超音波強度增加電阻係數分別 2.51、2.55 及 $2.60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，所以超音波照射對於鍍膜導電性幾乎沒有影響，即不論有無超音波照射均能得到電阻係數很低的鍍膜。

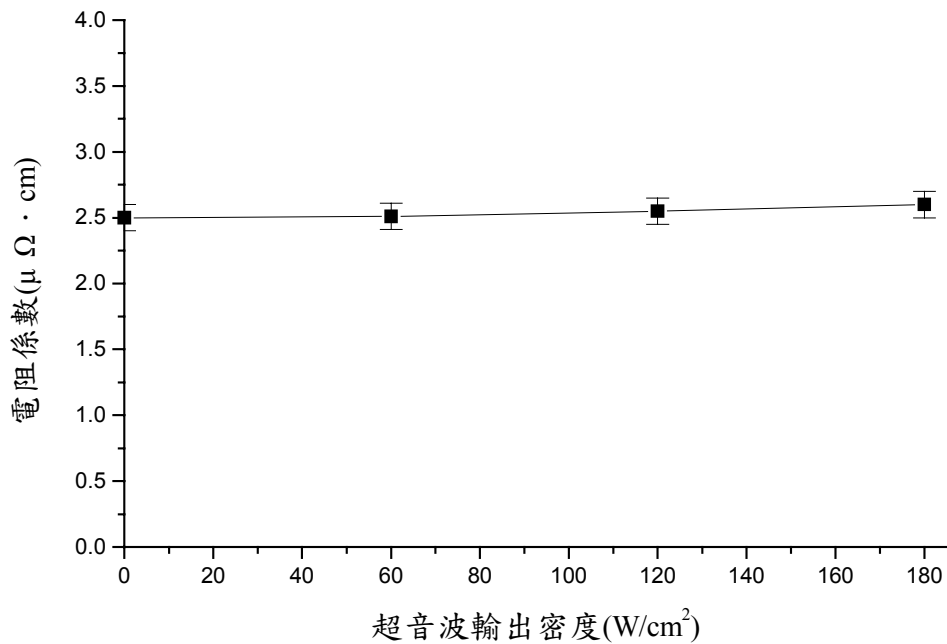


圖 4.43 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000 ; 1:1:1)條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

圖 4.44 為添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射時對填洞之影響。不論有無超音波照射時，溝渠內都有孔洞的產生，而在超音波輸出密度 180 W/cm^2 照射下，可明顯觀察出溝渠內孔洞比無超音波照射時小。

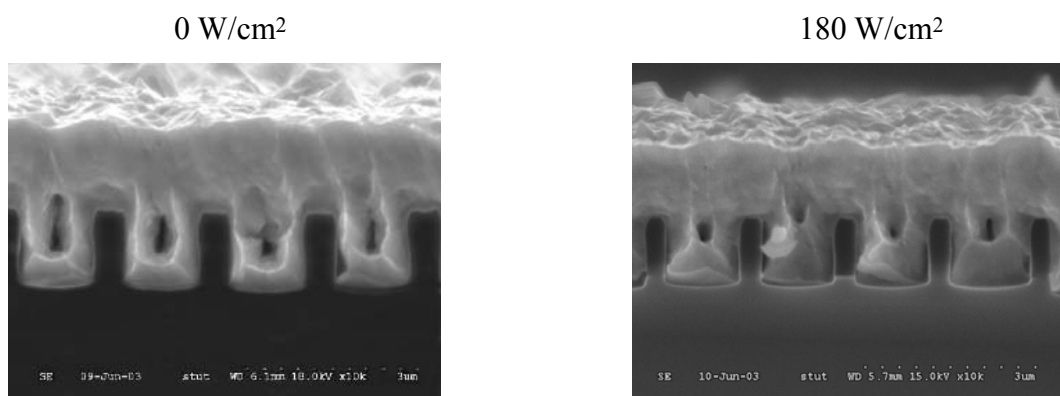


圖 4.44 添加 300 mg/L PEG(600+4000+6000；1:1:1)條件下，超音波照射時對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.3.3.4 單一種 JGB 添加劑

另一方面在添加單一種 JGB 添加劑條件下，探討超音波照射的影響。圖 4.45 為添加不同含量 JGB 條件下，對極限電流密度之影響。當無添加 JGB 時，其極限電流密度約為 53 mA/cm^2 ，若添加 1 mg/L JGB 時極限電流密度下降為 49 mA/cm^2 ，但添加量超過 2 mg/L 時，則有略微上升。可知在基本液中添加 JGB 時，極限電流密度稍微降低，但添加 JGB 含量多寡對極限電流密度並沒有明顯的影響。

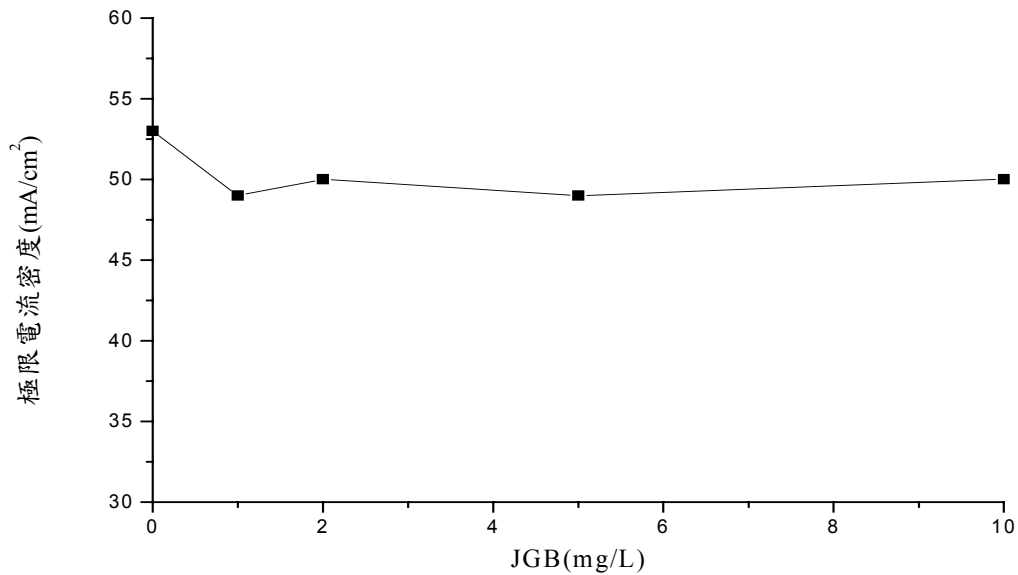


圖 4.45 添加不同含量 JGB 條件下，對極限電流密度之影響

圖 4.46 為添加不同含量 JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射下，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降，無超音波時鍍膜表面粗糙度從 534.7 nm 下降至 470.0 nm ，而超音波照射時鍍膜表面粗糙度從 437.5 nm 下降至 385.1 nm ，因為 JGB 在鍍液內扮演著平整劑的角色，JGB 會在陰極表面擴散層內，如圖 4.47 所示[71]，只會在表面凸起部份吸附，使得凸部的反應阻力增加，相對的在凹部之電流密度增加，反應速度提高，這樣會使得凹

部鍍膜成長速度高於凸起部分，隨著時間增加而使凹起的部份因為沈積速度快而逐漸被填平，達到表面平整的作用。超音波照射時鍍膜表面粗糙度比無超音波照射平均下降約 100 nm，這是由超音波效應所造成。

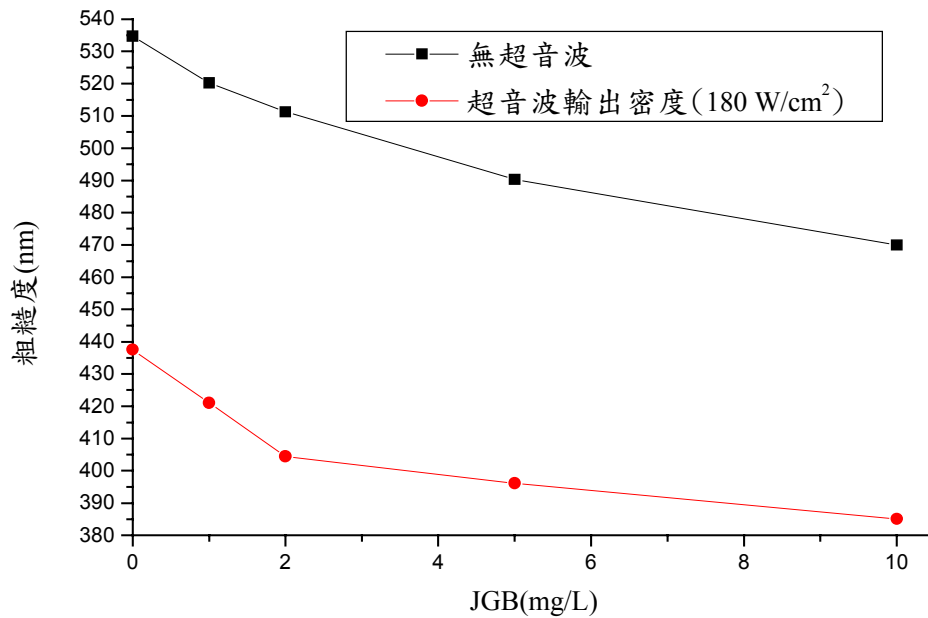


圖 4.46 添加不同 JGB 含量條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

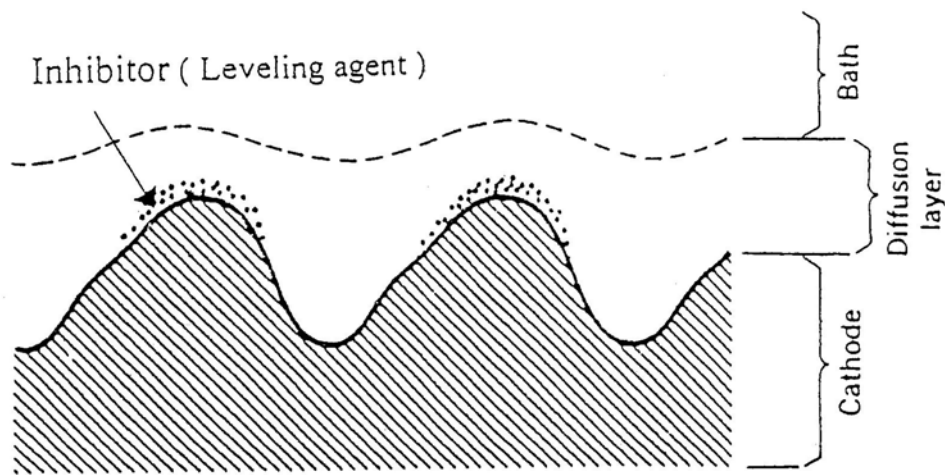


圖 4.47 JGB 在電極表面吸附情形[71]

圖 4.48 為添加不同含量 JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。結果發現，不論有無超音波照射時，隨著 JGB 添加量增加時鍍膜的表面趨於平整細緻，在超音波照射時鍍膜表面比無超音波照射更加平整細緻。

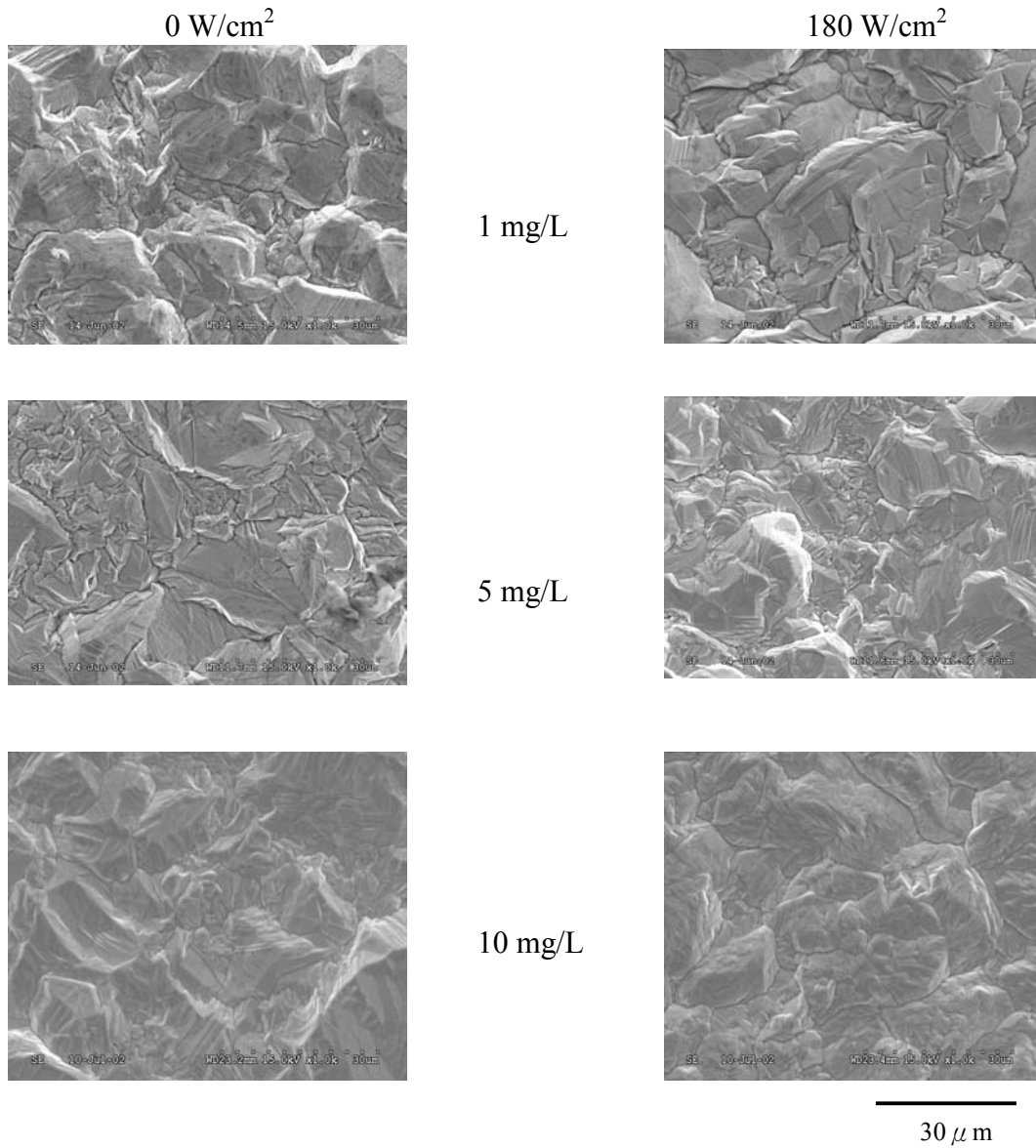


圖 4.48 添加不同含量 JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。
(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

圖 4.49 為添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。圖中顯示，在添加 JGB 條件下，當超音波照射時，(111)結晶成長面相對強度略微下降，(220)結晶成長面相對強度有略微增加，但影響並不明顯，鍍膜大部分為(200)單晶成長面。

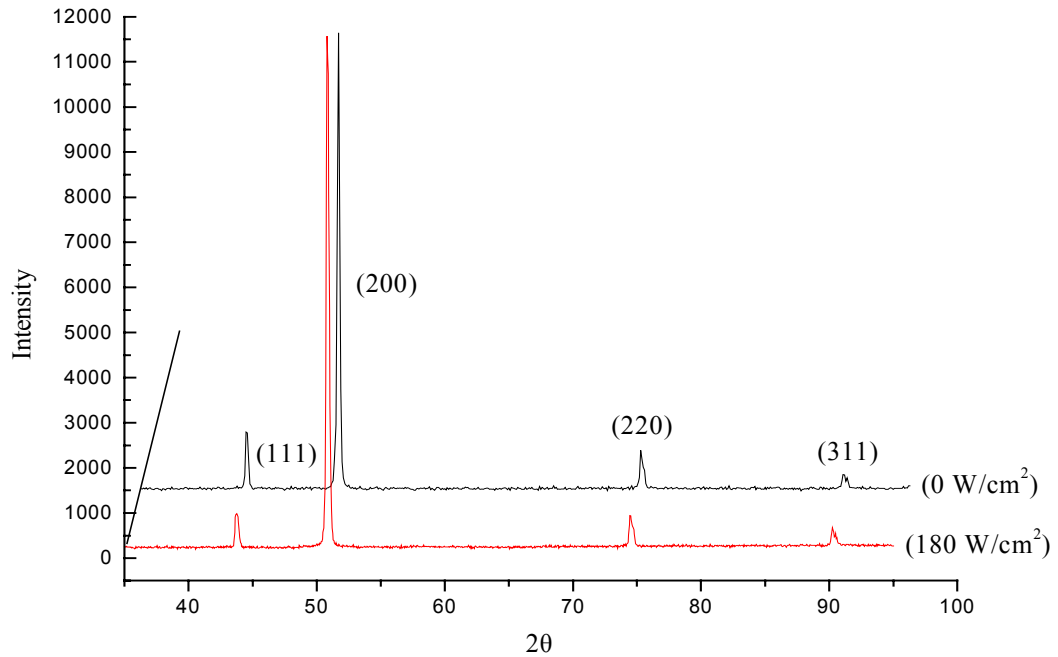


圖 4.49 添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.50 為添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 $2.34 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時，隨著超音波強度增加時最高電阻係數為 $2.44 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (180 W/cm^2)，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，所以超音波照射對於鍍膜導電性幾乎沒有影響，即不論有無超音波照射均能得到電阻係數很低的鍍膜。

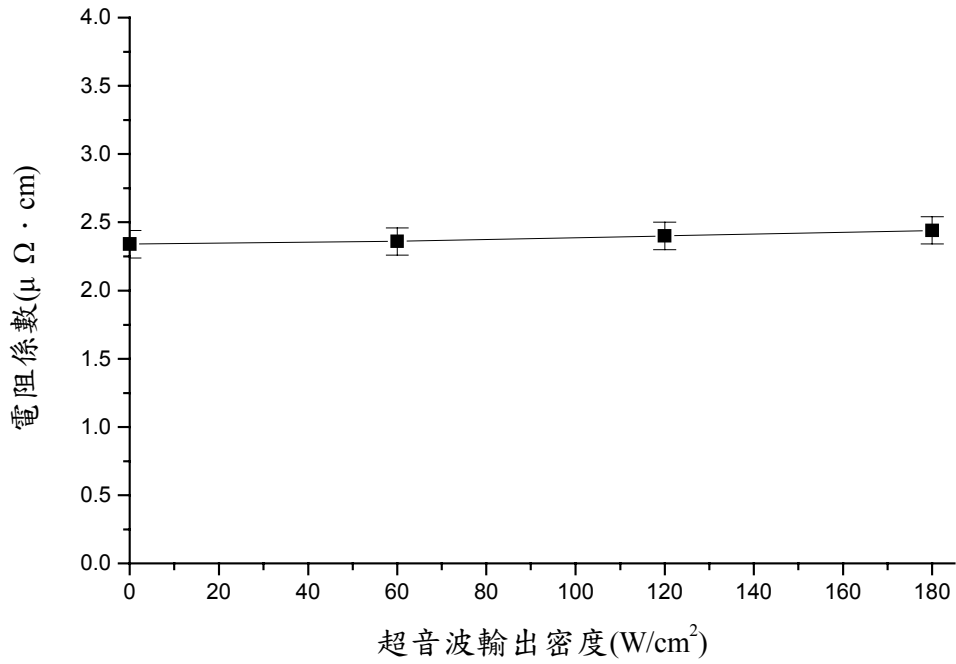


圖 4.50 添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

圖 4.51 為 5 mg/L JGB 添加條件下，超音波照射時對填洞之影響。不論有無超音波照射時，溝渠內都有孔洞的產生，而在超音波輸出密度 180 W/cm² 照射下，可觀察出溝渠內孔洞明顯比無超音波照射時小。

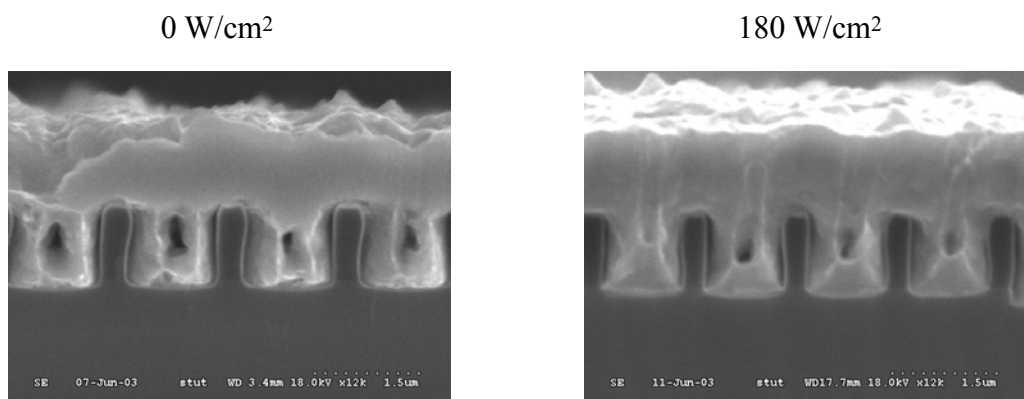


圖 4.51 為添加 5 mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.52 為單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射時，添加 PEG 或 JGB 時鍍膜表面粗糙度皆比基本液(無添加劑)時明顯來得小，而在添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，有無超音波照射情形下鍍膜表面粗糙度皆比其他條件小。

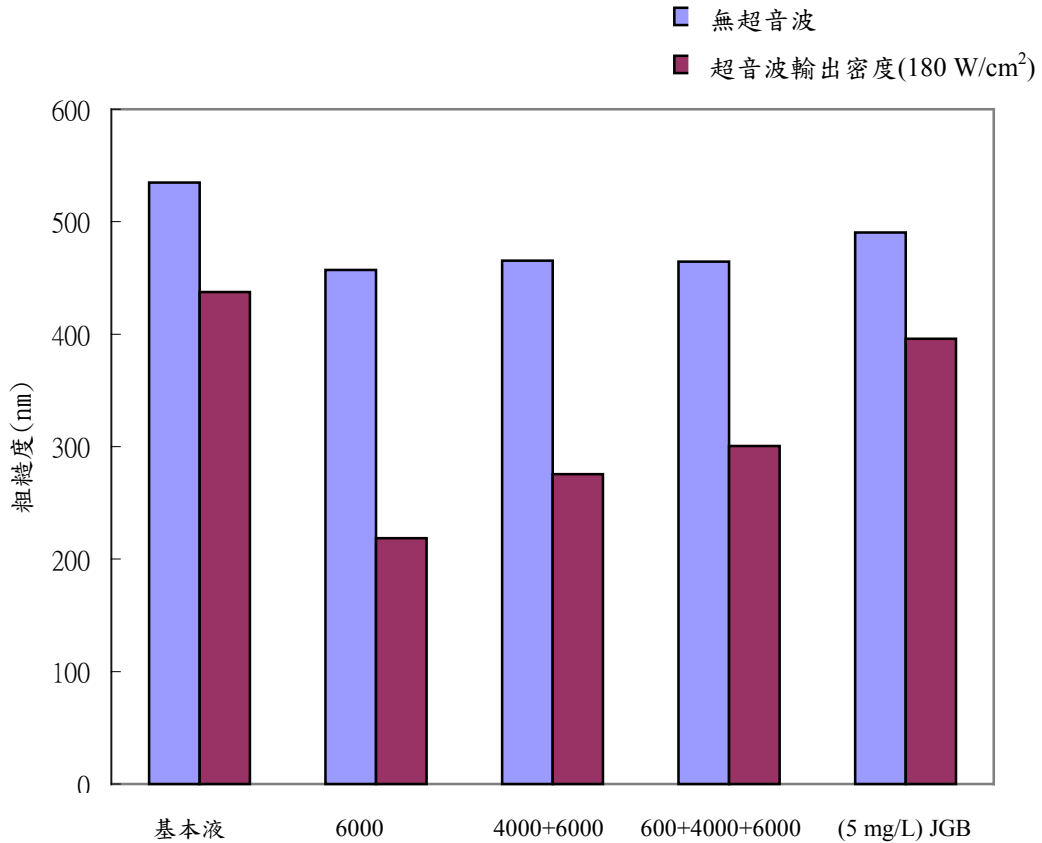


圖 4.52 單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

表 4.5 為無添加及添加單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。超音波照射對鍍膜導電性幾乎沒有影響，不論添加 PEG 和 JGB 時均能得到電阻係數很低的鍍膜。另一方面，鍍膜電阻則會隨著添加劑加入而有略微增加的趨勢。

實驗結果發現，JGB 含量對極限電流密度並沒有明顯的影響。不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降，只添加微量 JGB 條件下，鍍膜表面粗糙度就有明顯下降，證實 JGB 在電鍍過程中扮演著平整劑的角色。

而鍍膜結晶構造上大部分結晶成長面為(200)面。

表 4.5 無添加及添加單一添加劑條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

電解液組合		基本液	PEG 6000	PEG 4000 +6000	PEG 600+ 4000+6000	JGB (5mg/L)
電阻係數 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	0 W/cm ²	2.32±0.1	2.46±0.1	2.51±0.1	2.50±0.1	2.34±0.1
	180 W/cm ²	2.45±0.1	2.6±0.1	2.61±0.1	2.60±0.1	2.44±0.1

不論添加哪種組合之添加劑，極限電流密度皆隨著超音波輸出密度增加而上升。添加單一種 PEG 6000 時，不論有無超音波照射時，比基本液(無添加劑)及混合二種不同分子量 PEG 以及三種不同分子量 PEG 其鍍膜表面粗糙度小，鍍膜表面也較為細緻平整，但二種不同分子量 PEG 及三種不同分子量 PEG 其鍍膜表面粗糙度差異不大。

也不論添加哪種組合添加劑，當超音波照射時鍍膜(111)成長面對強度會略微下降，(220)成長面對強度會略微上升。而鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，鍍膜電阻係數會隨著添加劑的加入而使得電阻係數有增加的趨勢。在填洞方面，不論何種電解液組成條件下有無超音波照射時，溝渠內都有孔洞的產生，而在超音波輸出密度180 W/cm²照射下，可明顯觀察出溝渠內孔洞比無超音波照射時小，其中在添加5 mg/L JGB時影響較為明顯，與其他添加劑條件相較之下孔洞較小。

4.3.4 二種異質添加劑

4.3.4.1 JGB 與單一種分子量 PEG 添加劑

在混合二種不同添加劑條件下，探討超音波照射時對鍍膜表面狀態的影響。圖 4.53 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射下，其鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降，無超音波照射下，鍍膜表面粗糙度從 490.0 nm 下降至 320.1 nm，當超音波照射時，可明顯看出，鍍膜表面粗糙度從 333.6 nm 下降至 221.8 nm。在檢討的 JGB 添加量範圍內，超音波照射比無超音波照射時鍍膜表面粗糙度平均下降約 100-150 nm。因為 JGB 在鍍液內扮演著平整劑的角色，使得鍍膜粗糙度下降。在超音波照射時，其鍍膜表面粗糙比無超音波照射還要平整，因為超音波作用會在電極表面形成衝擊波與水錘效應與 JGB 雙重作用下使得鍍膜表面更為平整。

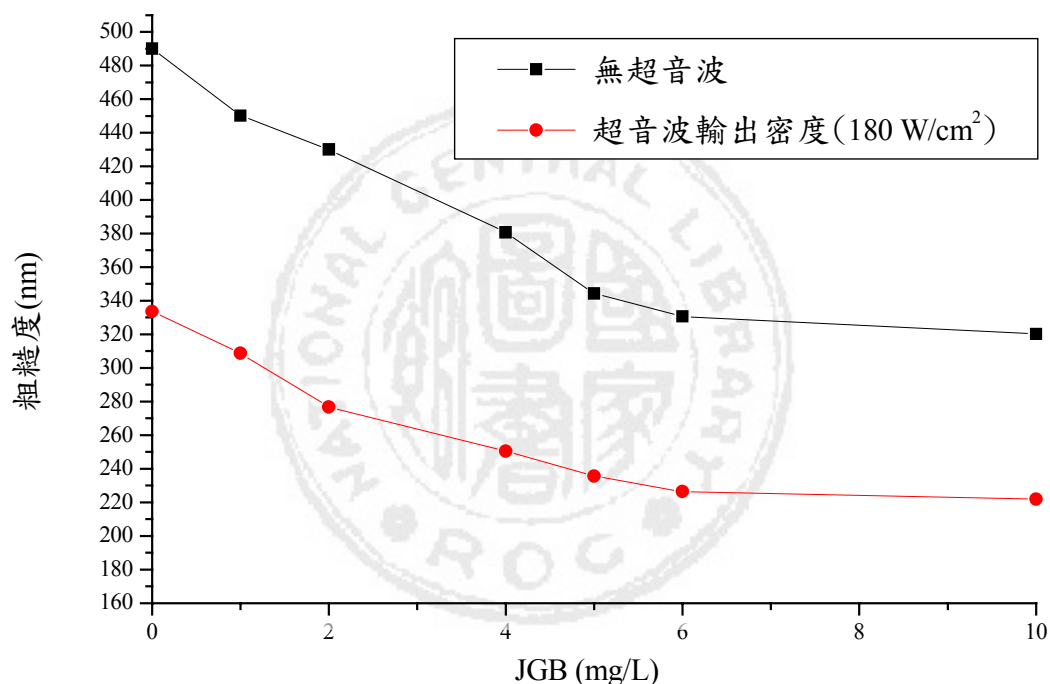


圖 4.53 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.54 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。由圖中觀察出，在固定添加 300 mg/L PEG 600 改變添加 JGB 含量條件下，當無超音波照射時，鍍膜表面形態隨著 JGB 含量增加而越為平整細緻。在超音波照射時，可明顯看出鍍膜表面比無超音波照射更為平整細緻。

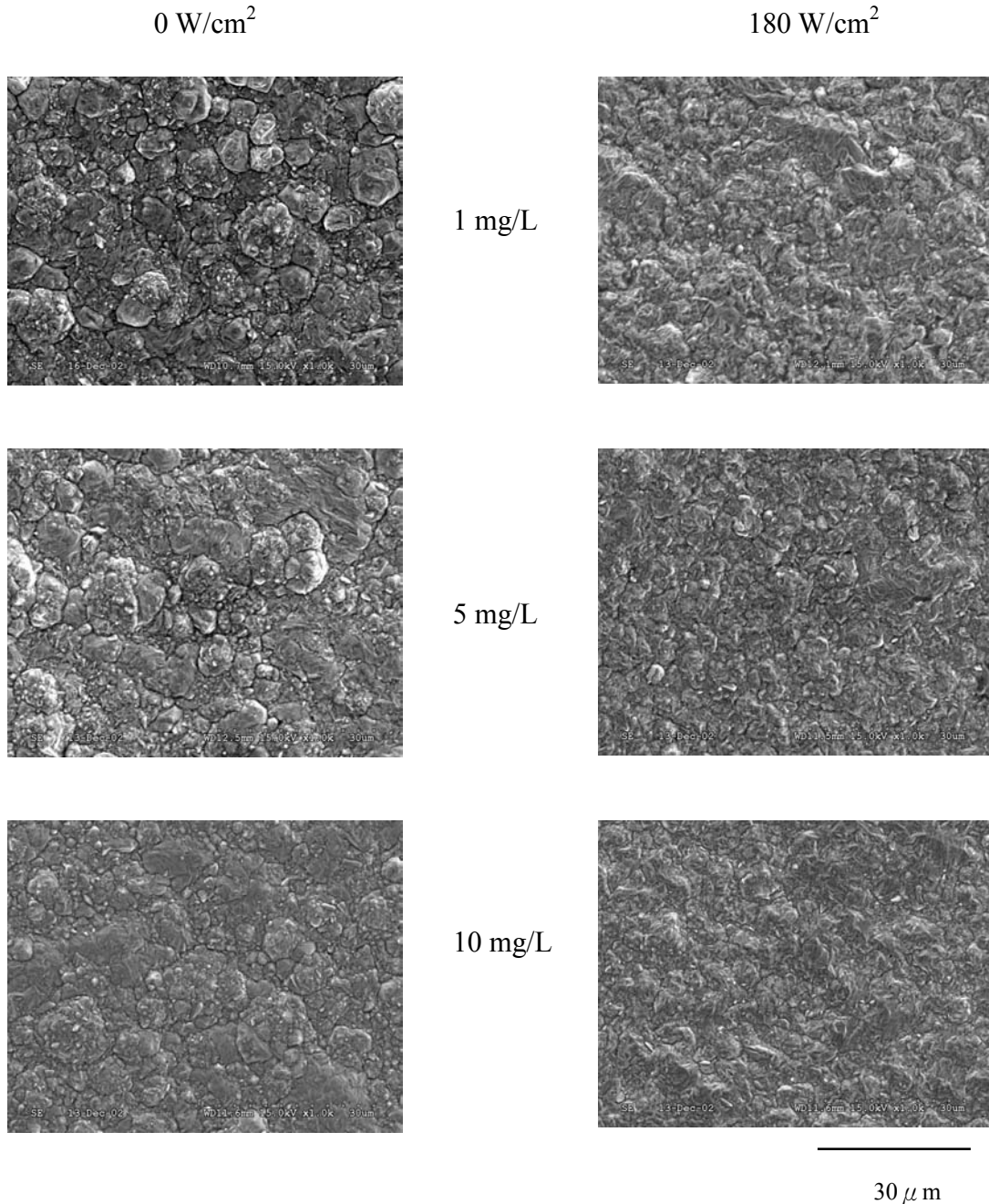


圖 4.54 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

另一方面，檢討超音波照射對鍍膜結晶構造的影響。圖 4.55 為 5 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由結果顯示，當超音波照射下，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，使得鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，而(111)結晶成長面相對強度會略微下降。

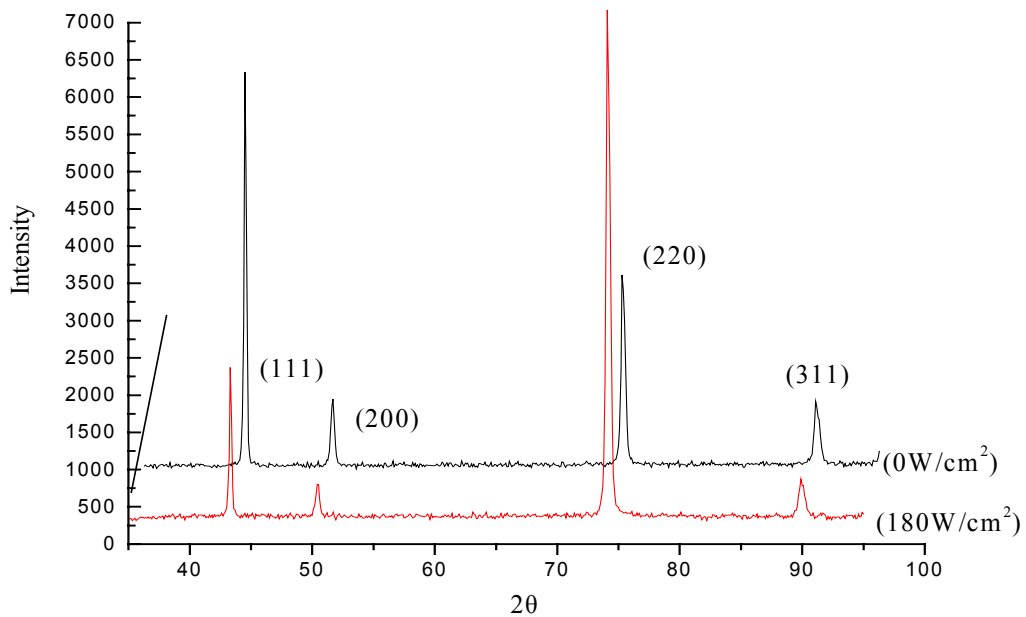


圖 4.55 5 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 600)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.56 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。在無超音波照射時，在添加量為 3 mg/L JGB 以下時，鍍膜表面粗糙度有明顯下降，而添加量為 3 mg/L JGB 以上時則下降趨於平緩，鍍膜表面粗糙度從 464.6 nm 減少為 138.8 nm。當超音波照射時，也有相同傾向，鍍膜表面粗糙度從 276.2 nm 減少為 40.4 nm。在所檢討的 JGB 添加量範圍內，鍍膜表面粗糙度隨著 JGB 添加量增加粗糙度差值有明顯下降。

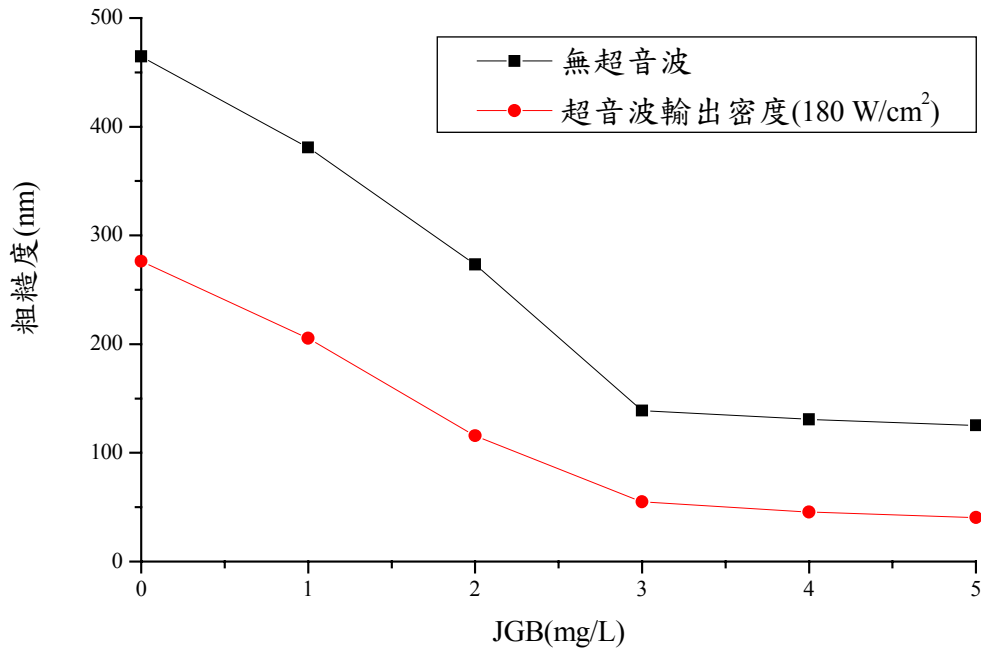


圖 4.56 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.57 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，在固定加入 300 mg/L PEG 4000 時改變添加 JGB 含量條件下，不論有無超音波照射下，當 JGB 添加量由 1 mg/L 增加至 3 mg/L 時，其鍍膜表面狀態明顯比較平整細緻。而超音波照射時，不論 JGB 含量多寡皆比無超音波照射時，其鍍膜表面狀態明顯變得更為平整細緻。

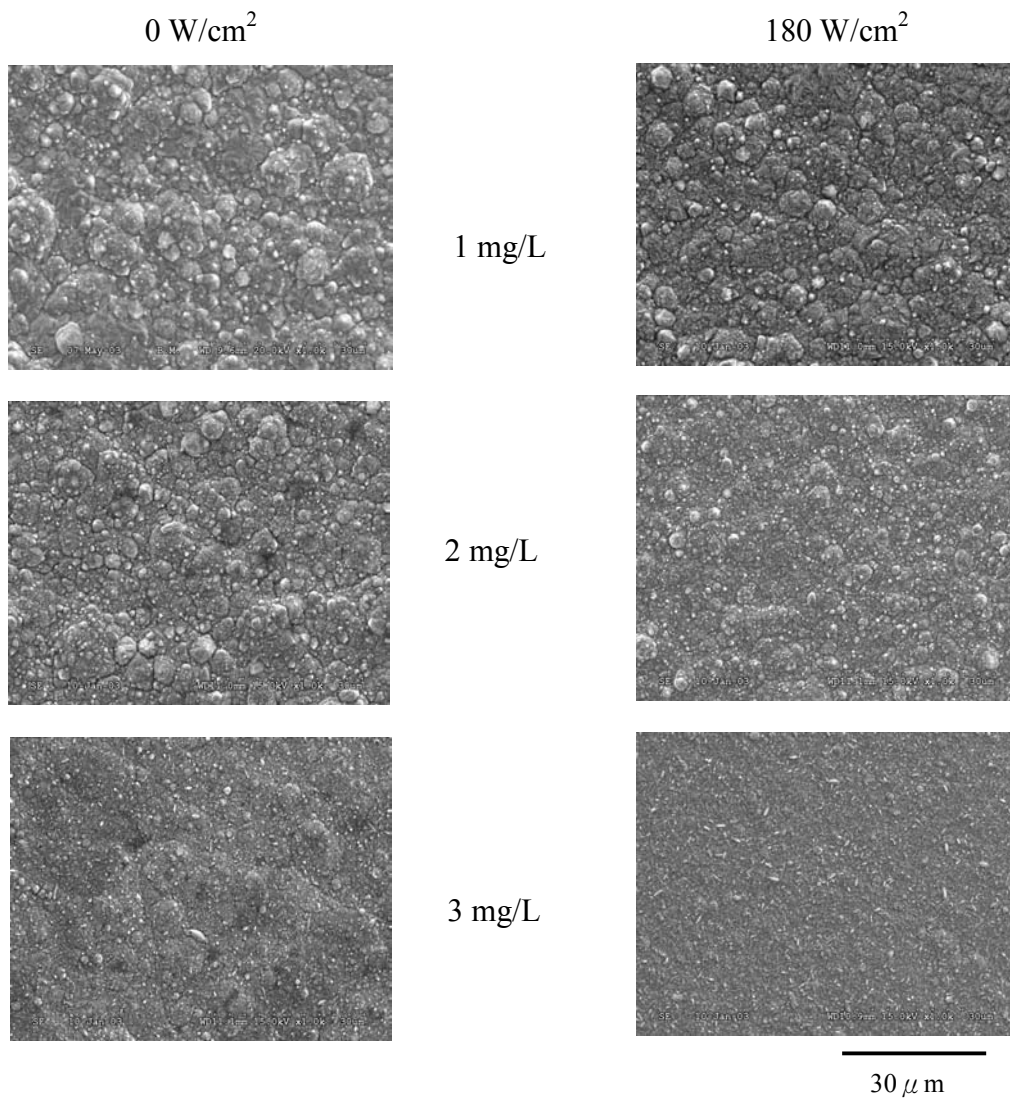


圖 4.57 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²、沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.58 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。實驗結果顯示，在超音波照射下，其(111)結晶成長面相對強度隨著超音波強度增強而相對下降，(220)結晶成長面相對強度隨著超音波強度增強而相對增加，使得鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合。

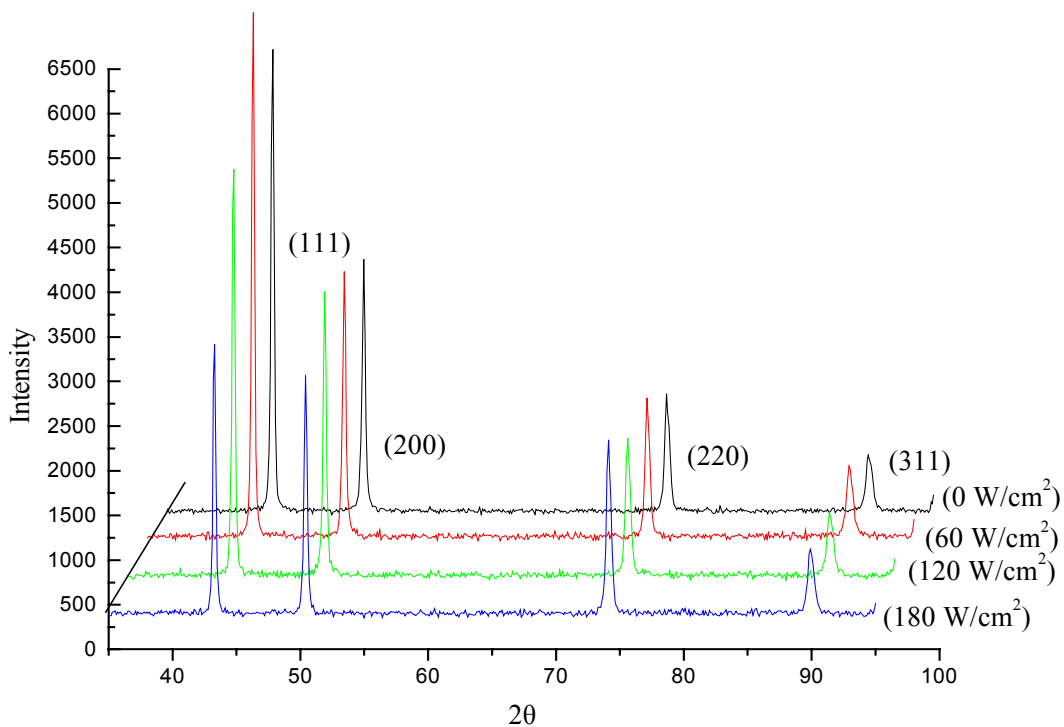


圖 4.58 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 4000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.59 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。由結果顯示，不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。在添加 1 mg/L JGB 時，鍍膜表面粗糙度有明顯激烈下降，表面粗糙度從 457.0 nm 減少為 164.6 nm，添加量為 1 mg/L JGB 以上時，粗糙度就大約趨於一定。在所檢討的 JGB 添加量範圍內，當超音波照射時皆比無超音波照射時粗糙度下降約 100 nm，這是由於超音波照射所產生的衝擊波、水錘

效應與 JGB 二者雙重作用下，使得鍍膜表面粗糙度更小，表面更加平整細緻。在矽晶圓基材上也得到相同結果。

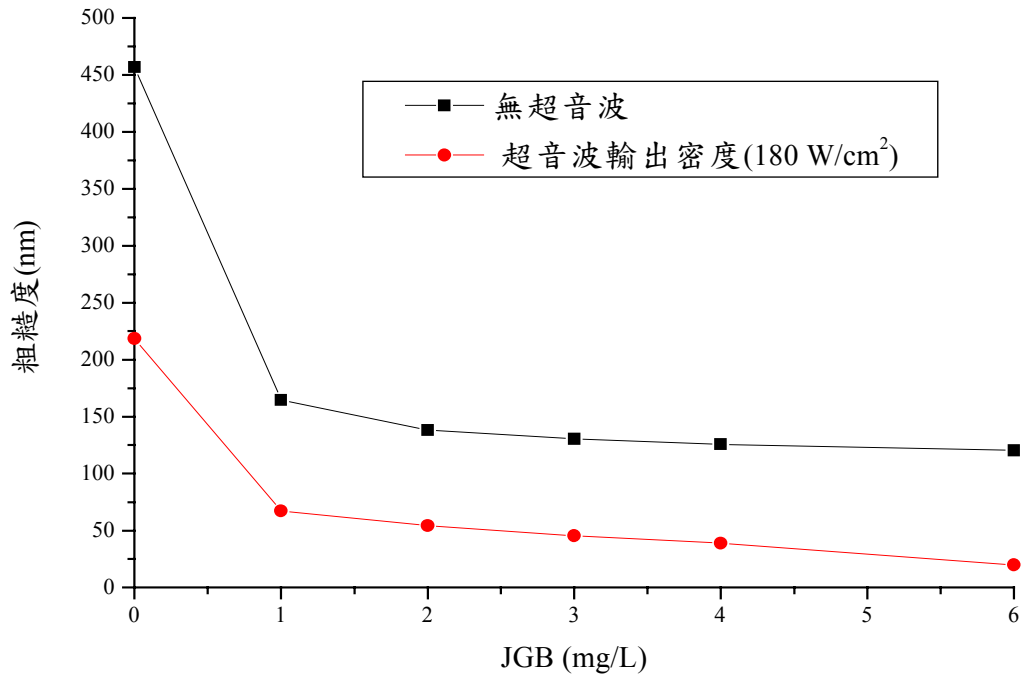


圖 4.59 不同含量 JGB(添加量 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.60 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，固定 300 mg/L PEG 6000 下，添加不同含量 JGB 條件下，在無超音波照射時，隨著 JGB 含量增加鍍膜表面變得較為平整細緻，而超音波照射下，只添加 1 mg/L JGB 時其鍍膜表面比無添加 JGB，可明顯觀察出表面更加平整細緻。

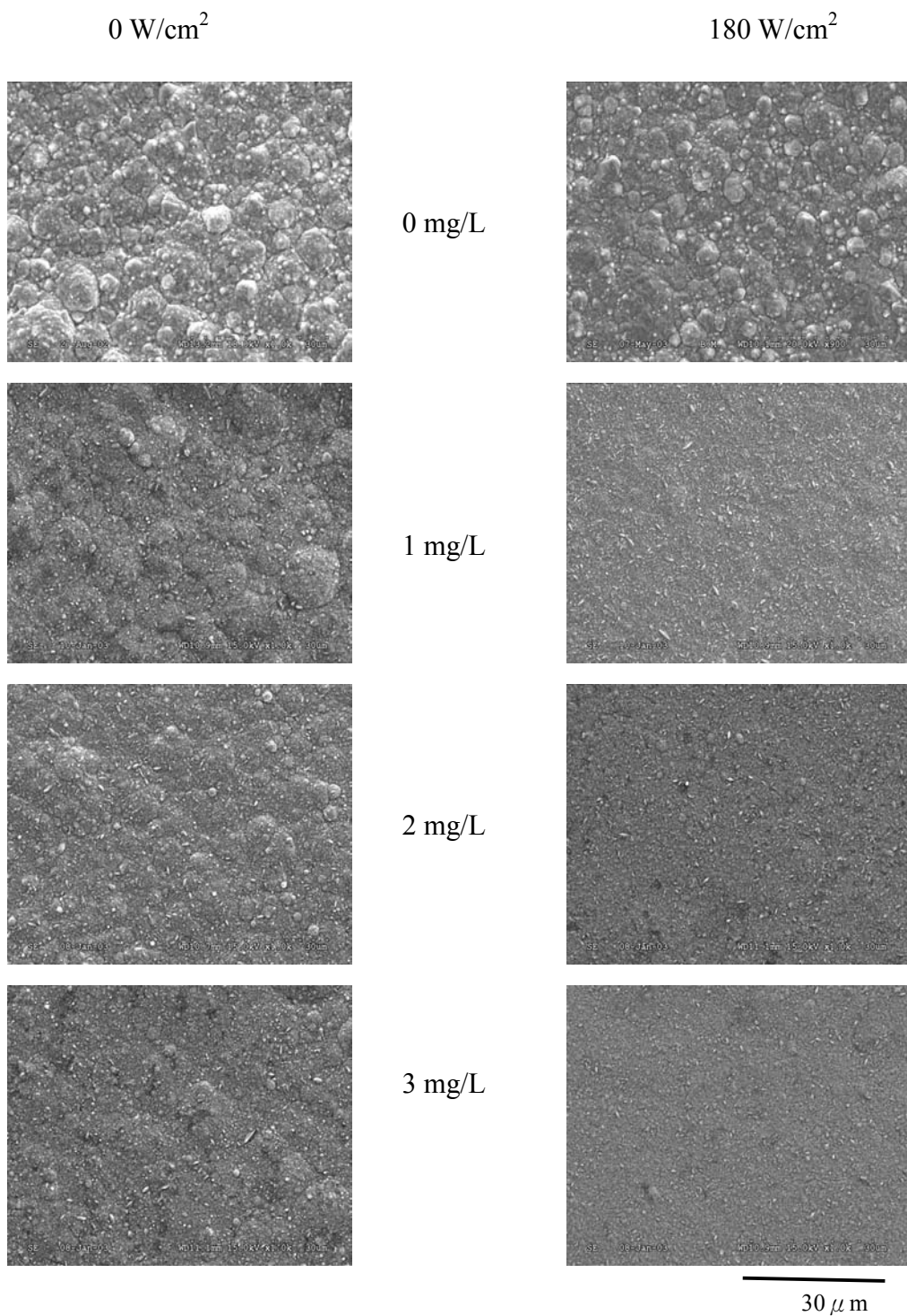


圖 4.60 不同含量 JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.61 為添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。在相同條件下，基材為矽晶圓與銅片之鍍膜表面形態相似。

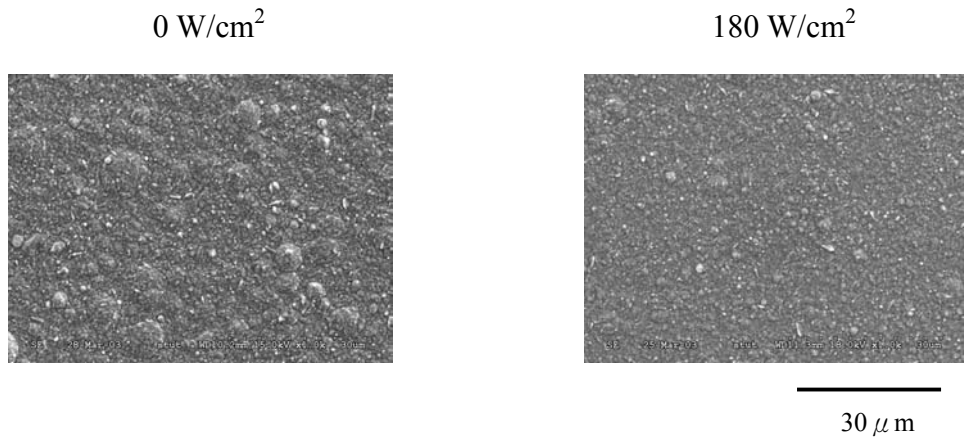


圖 4.61 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。(反應條件:電流密度 40 mA/cm^2 ，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

圖 4.62 為 1 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，當超音波照射時，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，超音波照射時，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微減少。基材為矽晶圓時亦有相同之結果，如圖 4.63 所示。

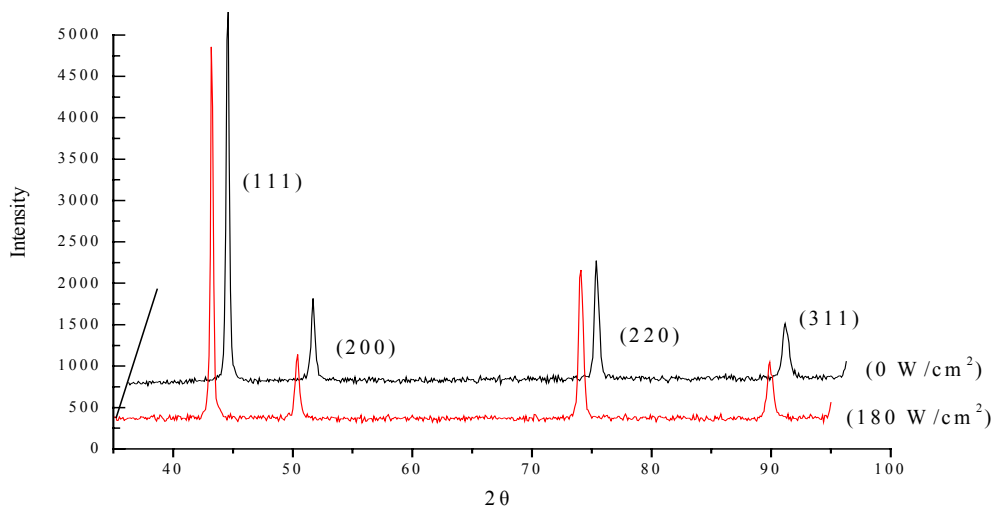


圖 4.62 1 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

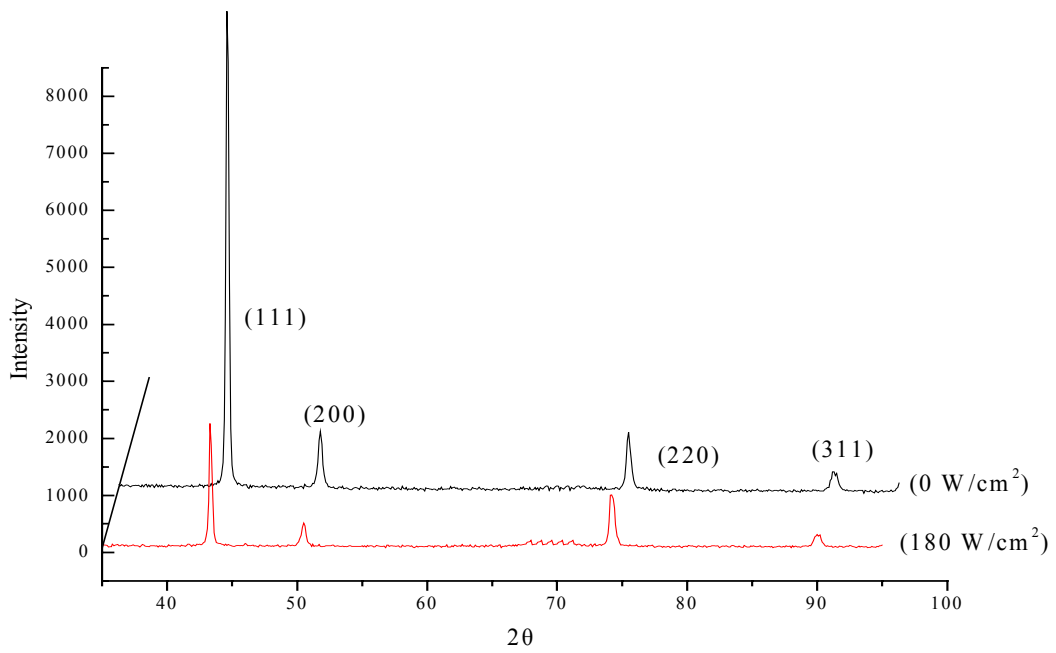


圖 4.63 1 mg/L JGB(添加 300 mg/L PEG 6000)條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓)

表 4.6 JGB 與單一種分子量 PEG 添加劑鍍膜結晶面相對強度

添加劑	相對強度							
	(111)面		(200)面		(220)面		(311)面	
	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²
PEG 600+ 5 mg/L JGB	51.2%	21.2%	11.3%	7.2%	26.5%	63.9%	11.1%	7.8%
PEG 4000+ 3 mg/L JGB	49.6%	34.4%	28.1%	30.8%	14.3%	23.6%	8.0%	11.3%
PEG 6000+ 1 mg/L JGB	54.8%	51.8%	13.8%	13.4%	20.0%	23.5%	11.4%	11.4%

圖 4.64 為固定 1 mg/L JGB 添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。在檢討的 PEG 分子量範圍內，不論有無超音波照射其鍍膜表面粗糙度皆隨著 PEG 分子量的增加而下降，在超音波照射時由於衝擊波與水錘效應使鍍膜表面粗糙度比無超音波照射時更為下降。

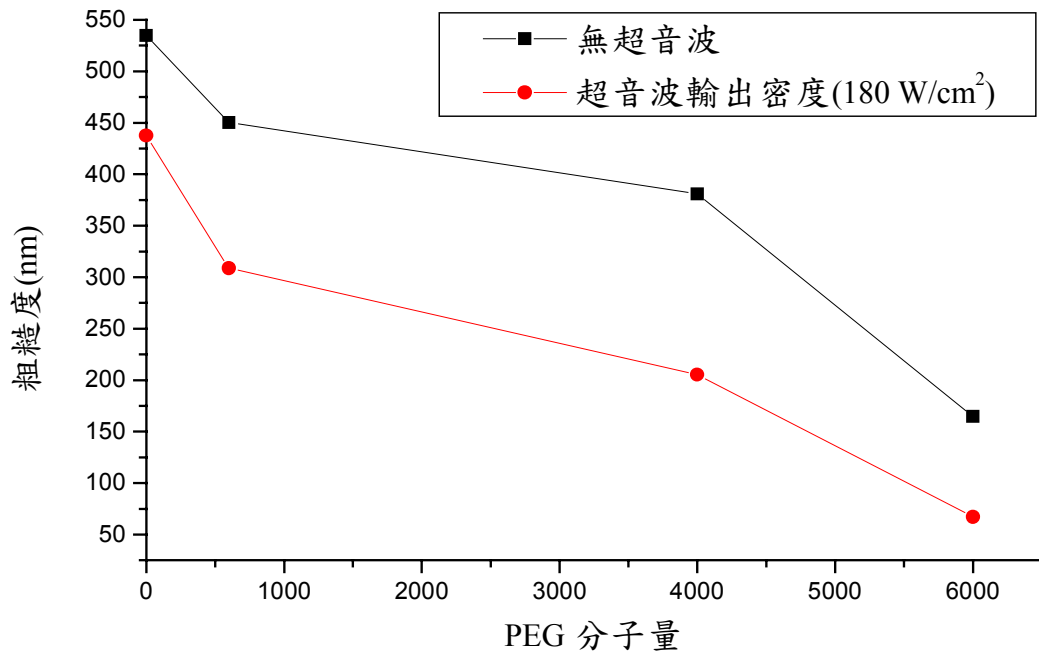


圖 4.64 固定 1 mg/L JGB 添加 300 mg/L 不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.65 為添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 $2.76 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時隨著超音波強度增加電阻係數分別 2.73、2.75 及 $2.78 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度變化幾乎不變，所以超音波照射對於鍍膜導電性質幾乎沒有影響。另一方面，鍍液中添加劑會使鍍膜的電阻係數有增加的趨勢。

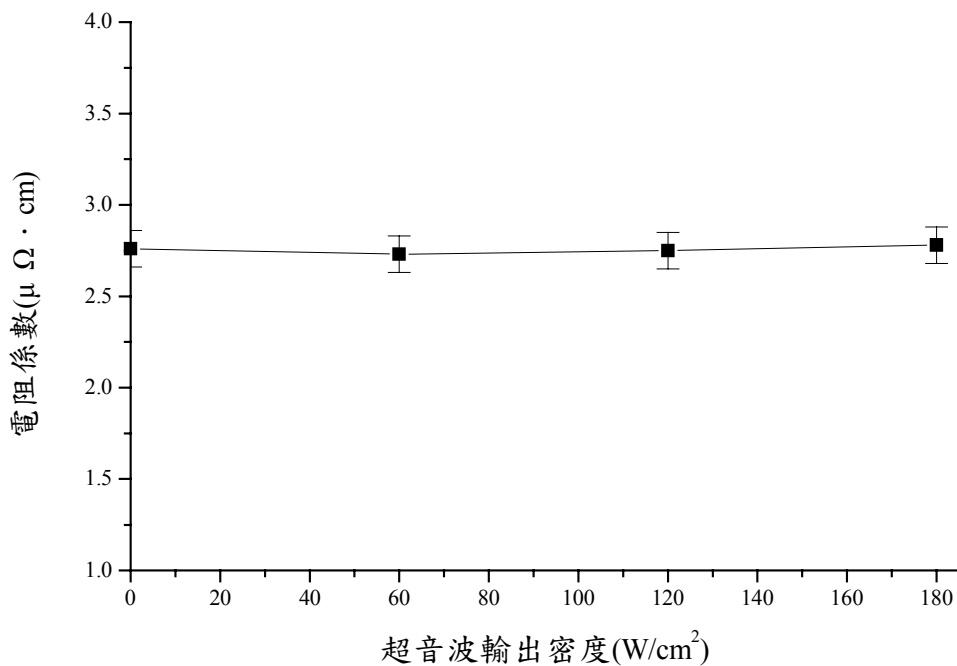


圖 4.65 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

圖 4.66 為添加 300 mg/L PEG 6000 與 1 mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞之影響。圖中顯示，在無超音波照射時溝渠內有孔洞產生，當超音波輸出密度為 $60 \text{ W}/\text{cm}^2$ 與 $120 \text{ W}/\text{cm}^2$ 時，溝渠內仍有孔洞的存在，但隨著超音波輸出密度增加，孔洞有明顯變小的趨勢。當超音波輸出密度達到 $180 \text{ W}/\text{cm}^2$ 時，就可得到溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

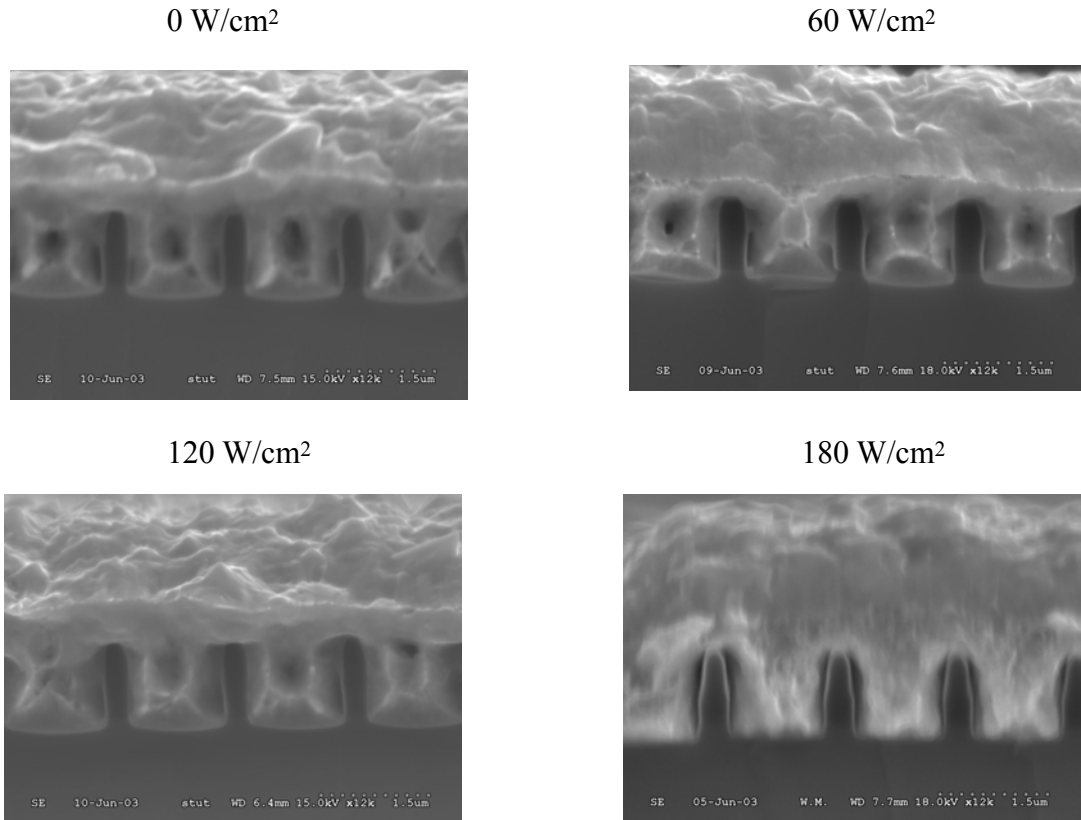


圖 4.66 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞的影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.67 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞時間之影響。不論有無超音波照射下，當沉積時間為 30 秒時，發現有銅粒子沉積在基材表面上。在無超音波照射時，在沉積時間 60 秒，溝渠上方有較多的銅粒子的沉積，當沉積時間為 120 秒，發現溝渠已有孔洞的產生(如圖 4.68(A))所示，當超音波照射時，在沉積時間 60 秒時，明顯發現在溝渠下方比溝渠上方有沉積較多銅粒子，而沉積時間 120 秒時，發現溝渠內無孔洞的產生(如圖 4.68(C))所示，這是在沉積初期，因為超音波照射時，空洞現象所產生噴射流以及衝擊波效應，將溝渠上方的銅粒子移動至溝渠下方所致，而使得溝渠下方沉積較快而達到超堵塞效果。

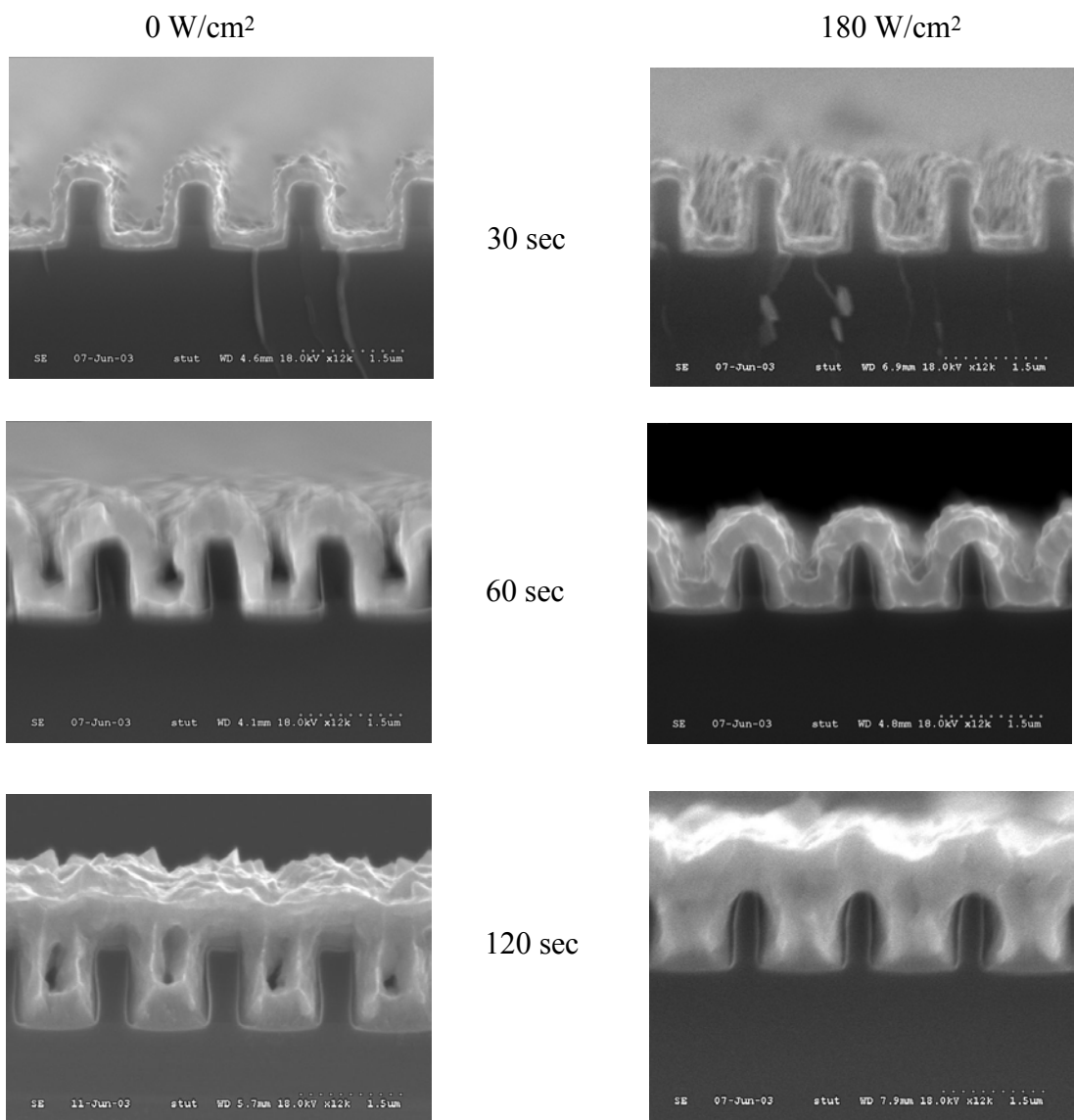


圖 4.67 添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 條件下，超音波照射時對填洞時間之影響

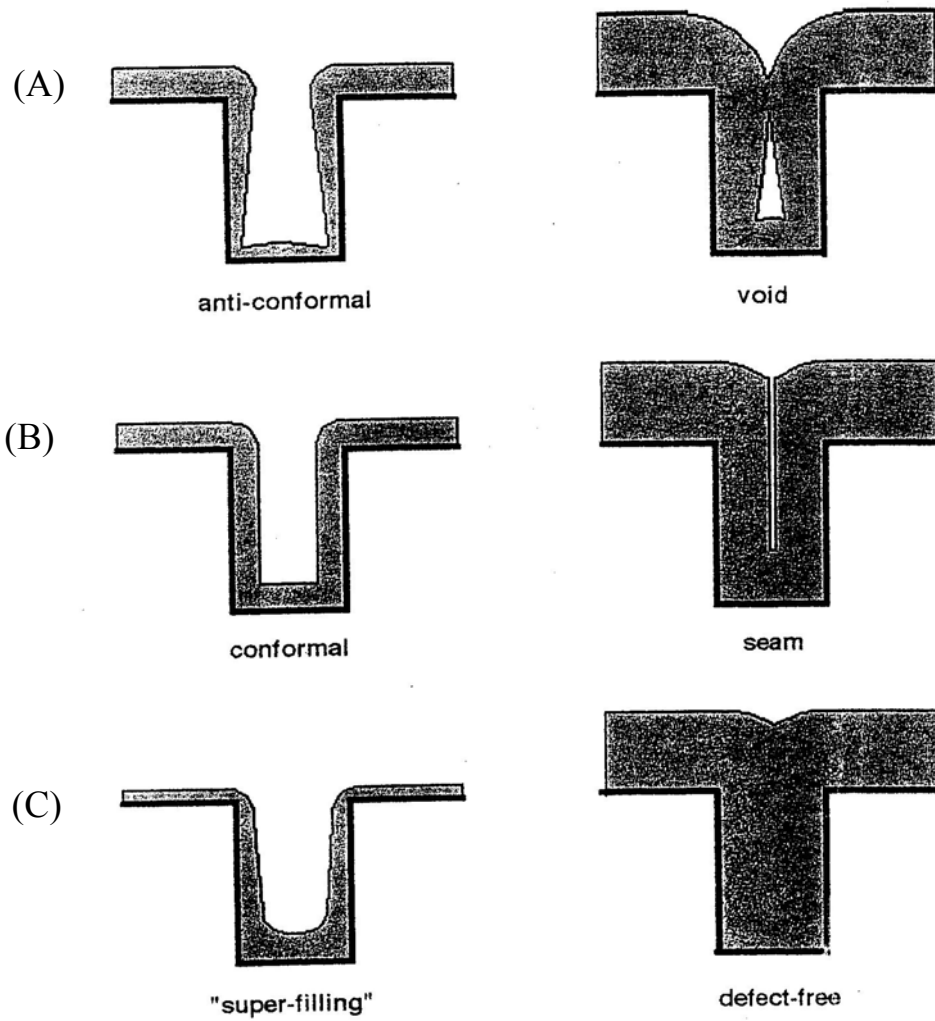


圖 4.68 電鍍銅沉積時之三種形式[3]

在 PEG 600 條件下，不論有無超音波照射時，JGB 添加量為 5 mg/L 以下時，鍍膜表面粗糙度有明顯變化，再增加 JGB 含量時，鍍膜粗糙度下降趨於平緩，在添加 5 mg/L JGB 時，無超音波照射時鍍膜表面粗糙度從 490.0 nm 下降為 344.2 nm，超音波照射時鍍膜表面粗糙度從 333.6 nm 下降為 235.6 nm。在 PEG 4000 條件下，不論有無超音波照射時，JGB 添加量為 3mg/L 以下時，鍍膜表面粗糙度就有明顯變化，再增加 JGB 含量時，鍍膜粗糙度下降則趨於平緩，在添加 3 mg/L JGB 時，無超音波照射時鍍膜表面粗糙度下降為 138.8 nm，超音波照射時鍍膜表面粗糙度下降為 54.9 nm。在 PEG 6000 條件下，不論有無超音波照射時，JGB 添加量為 1mg/L 以下時，鍍膜表面粗糙度就有明顯變化，再增加 JGB 含量時，鍍膜粗糙度下降則趨於平緩，在添加 1 mg/L JGB 時，無超音波照射時鍍膜表面粗糙度下降為 164.6 nm，超音波照射時鍍膜表面粗糙度下降為 67.1 nm。在混合 JGB 與 PEG 之條件下，不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度都會隨著 JGB 添加量增加相對下降，且比添加單一種添加劑條件時有更小表面粗糙度，且隨著 PEG 分子量增加只要添加較少量 JGB 就可得到較平整的鍍膜。

不論哪個 PEG 分子量組合中，在超音波照射時其鍍膜(111)結晶成長面相對強度皆會略微下降，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度皆會略微上升，XRD 有相同傾向。超音波照射對鍍膜電阻幾乎沒有影響。添加 300 mg/L PEG 6000 與 1mg/L JGB 時，在超音波輸出密度 120 W/cm² 以下照射時，溝渠內依然有孔洞的存在，但超音波輸出密度 180 W/cm² 時，就可得到較平坦且溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

4.3.4.2 JGB 與二種不同分子量 PEG 添加劑

圖 4.69 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。無論有無超音波照射，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。而在 JGB 添加量為 1~3 mg/L 時，鍍膜表面粗糙度有激烈明顯下降，但 JGB 添加量為 3 mg/L 以上時，則下降趨於平緩。在所檢討 JGB 添加量範圍內，在無超音波照射時，表面粗糙度從 465.4 nm 減少為 219.2 nm，而超音波照射下，也有相同傾向，表面粗糙度從 315.9 nm 減少為 50.6 nm。另一方面，超音波照射比無超音波時表面粗糙度平均下降約 150 nm，且在 JGB 添加量 3 mg/L 以上時影響最大。

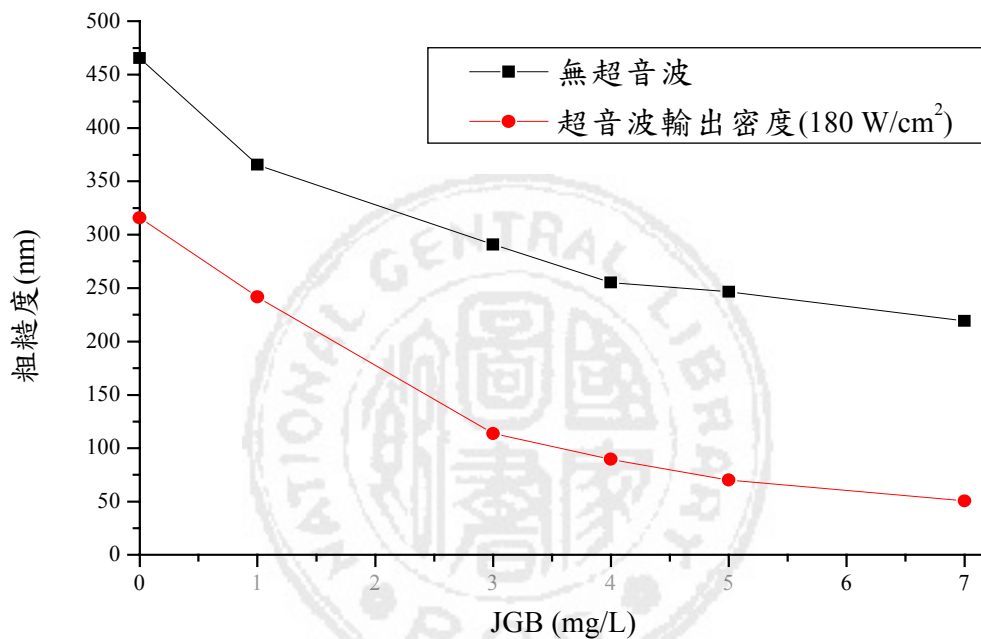


圖 4.69 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.70 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，不論有無超音波照射時，隨著 JGB 含量增加而鍍膜表面狀態趨於平整細緻，又超音波照射比無超音波照射時，鍍膜表面更為平整細緻，這是因為超音波之空洞現象作用在電極表面形成衝擊波與水錘效應使鍍膜表面更平整細緻。

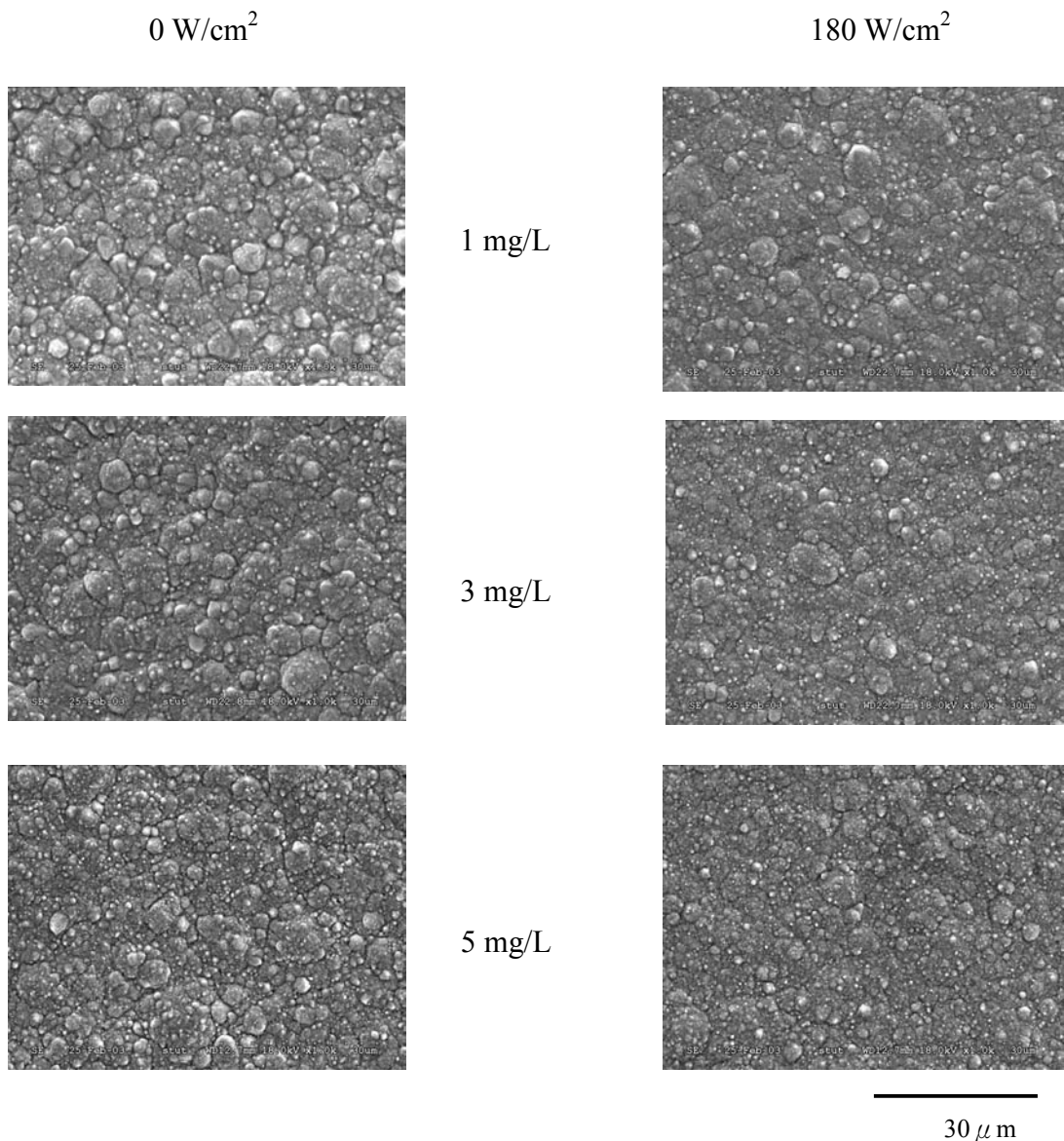


圖 4.70 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

同樣對 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，檢討超音波照射對鍍膜結晶構造之影響，如圖 4.71 所示。由實驗結果顯示，當超音波照射下，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，使得鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，而超音波照射下，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微減少。

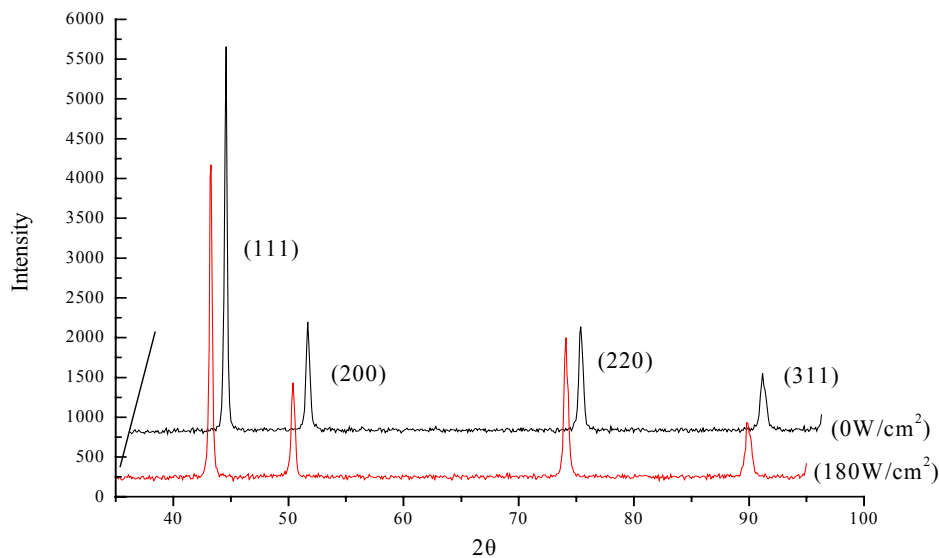


圖 4.71 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.72 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。而在 JGB 添加量為 1~3 mg/L 時，鍍膜表面粗糙度有較激烈明顯下降，但 JGB 為添加量 3 mg/L 以上時，則下降趨於平緩。在所檢討 JGB 添加量範圍內，在無超音波照射時，表面粗糙度從 464.9 nm 減少為 218.2 nm。而超音波照射下，也有相同傾向，表面粗糙度從 310.2 nm 減少為 60.2 nm。另一方面，超音波照射比無超音波時表面粗糙度平均下降約 160 nm，且在 JGB 添加量 3 mg/L 以上時影響最大。

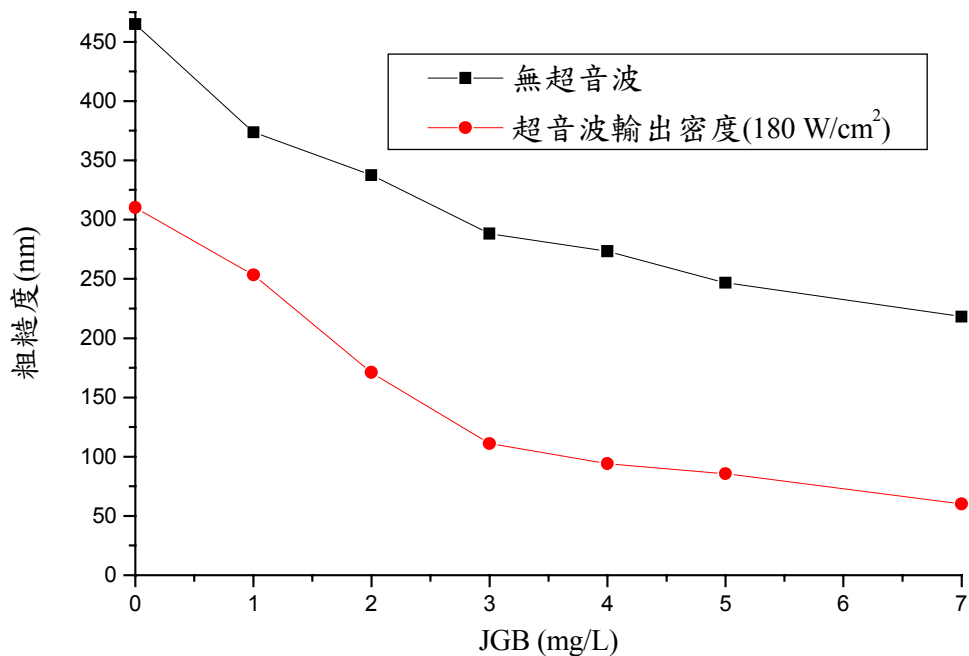


圖 4.72 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.73 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，不論有無超音波照射時，隨著 JGB 含量增加鍍膜表面狀態趨於平整細緻，又超音波照射時比無超音波照射時，更為平整細緻，這是因為超音波作用在電極表面形成衝擊波與水錘效應所造成。

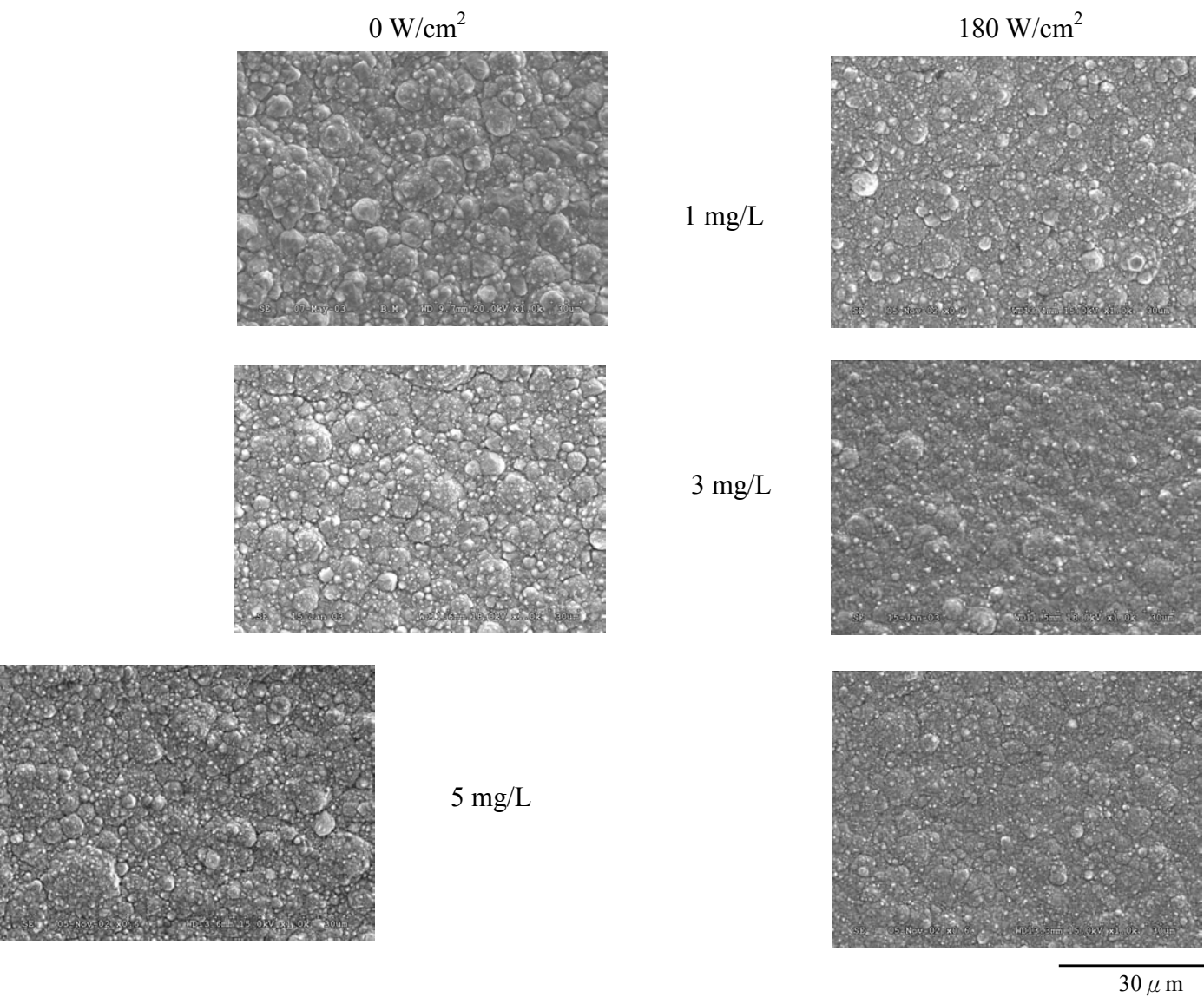


圖 4.73 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.74 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，當超音波照射下，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，使得鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，而超音波照射下，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微減少。

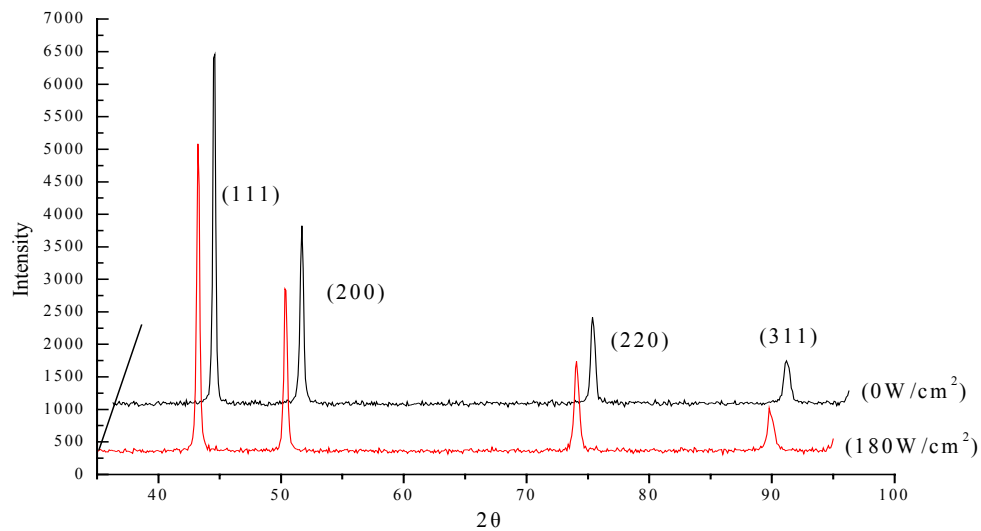


圖 4.74 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+6000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

關於超音波照射下對鍍膜表面粗糙度的結果，圖 4.75 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。在 JGB 添加量為 1~3 mg/L 時，鍍膜表面粗糙度有激烈明顯下降，但 JGB 添加量為 3 mg/L 以上時則下降趨於平緩。在所檢討 JGB 添加量範圍內，在無超音波照射時，表面粗糙度從 465.4 nm 減少為 208.2 nm，而超音波照射下，也有相同傾向，表面粗糙度從 275.4 nm 減少為 53.6 nm。另一方面，超音波照射比無超音波時表面粗糙度平均下降約 160 nm，且亦在 JGB 含量 3 mg/L 以上時有較大影響。

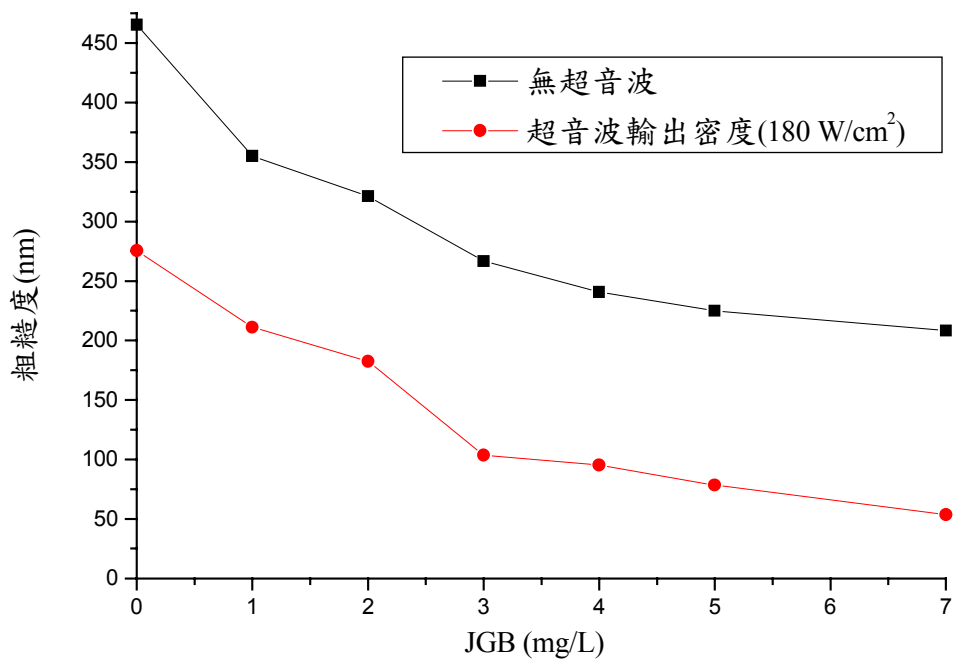


圖 4.75 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

圖 4.76 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，不論有無超音波照射時，隨著 JGB 含量增加鍍膜表面狀態趨於平整細緻，又超音波照射時比無超音波照射時，更平整細緻，這是因為超音波作用在電極表面形成衝擊波與水錘效應所造成。由圖 4.77 也得知不論基材為何都呈現相同影響傾向。

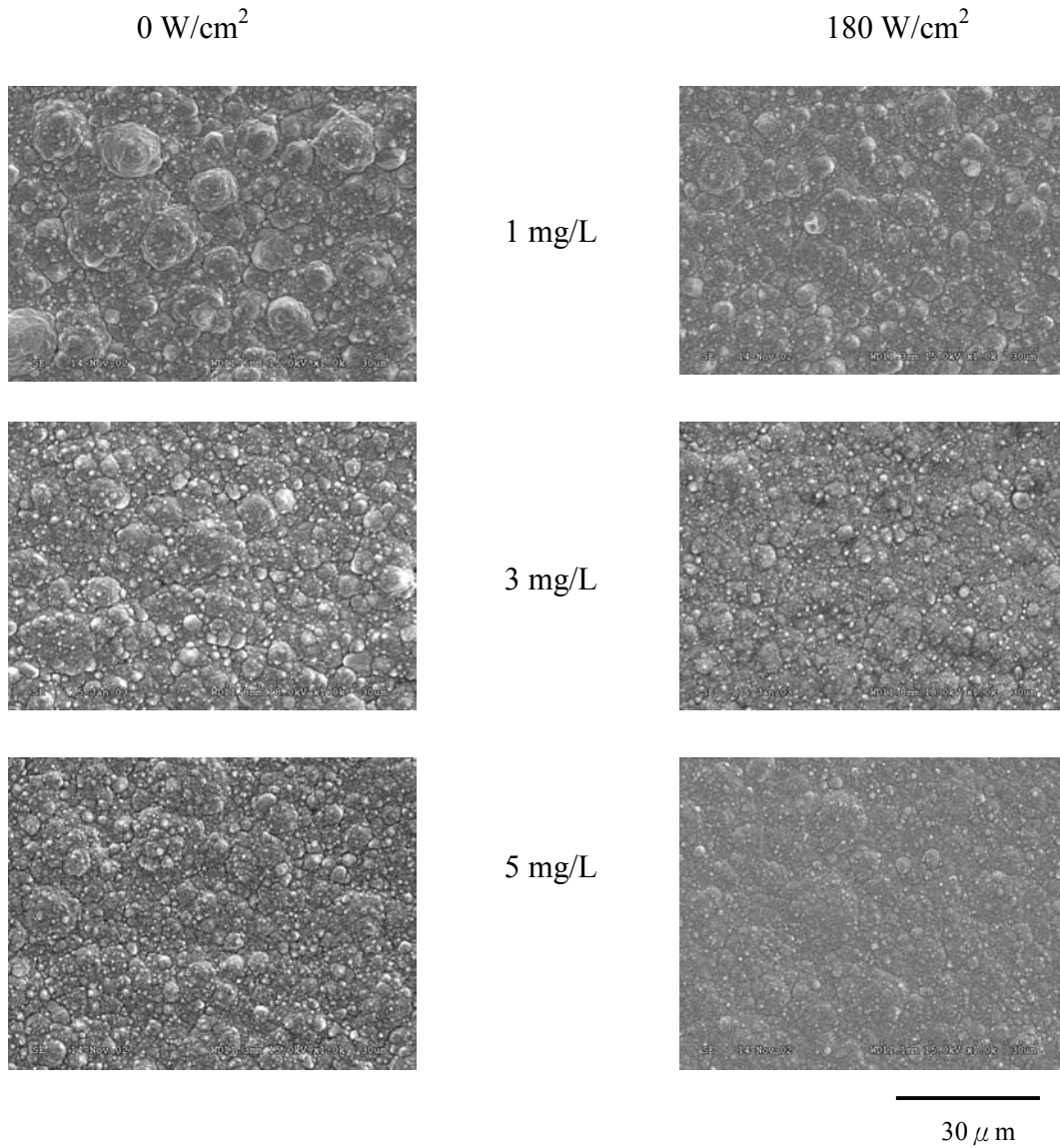


圖 4.76 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

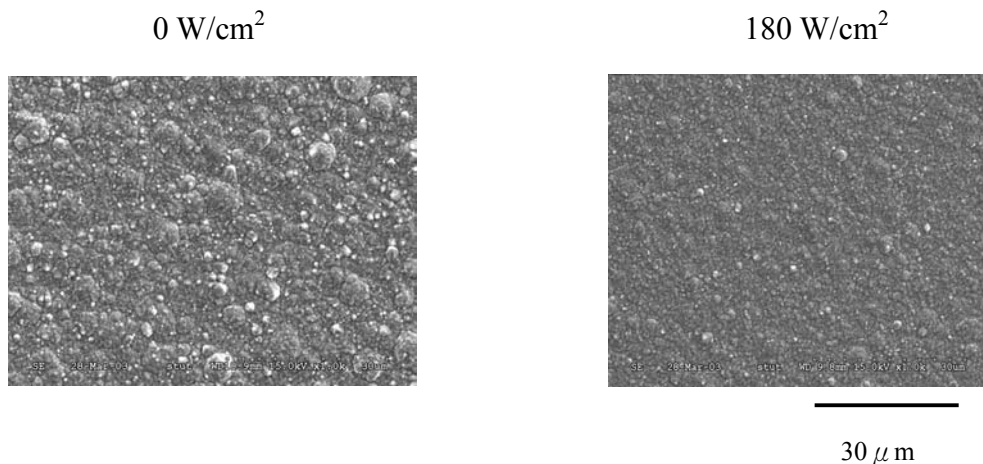


圖 4.77 3mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響(鍍膜基材為矽晶圓)。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.78 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，當超音波照射下，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，使得鍍膜表面平整性越佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微減少。無論基材為何都有相同之結果，如圖 4.79 所示。

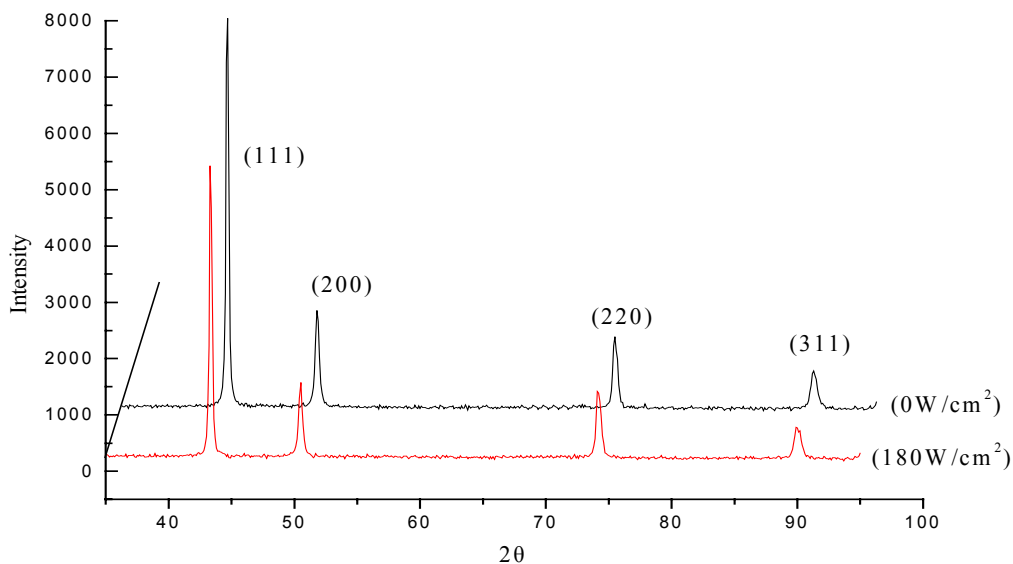


圖 4.78 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

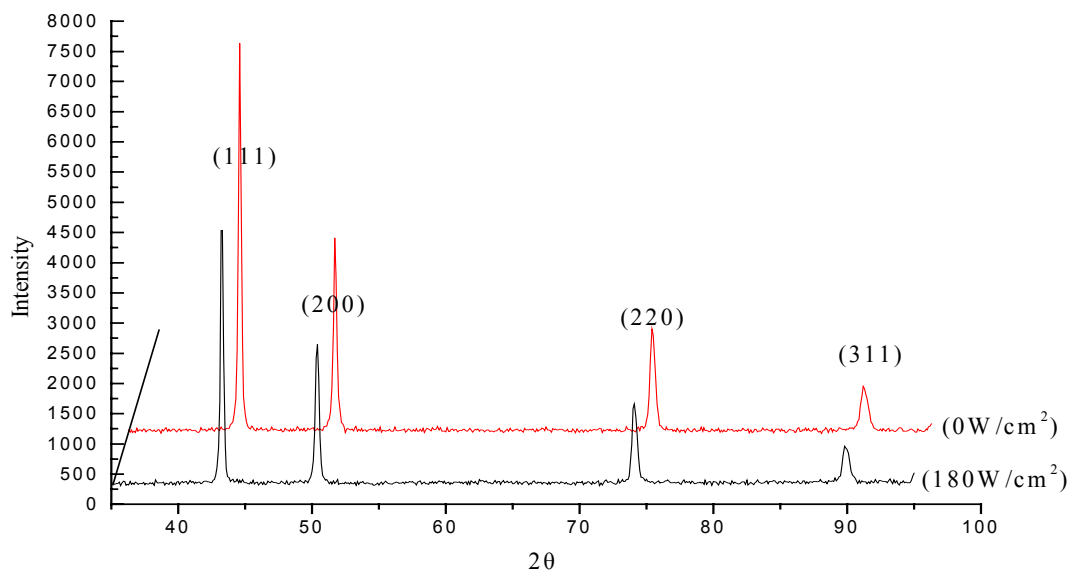


圖 4.79 3mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜結晶構造之影響(鍍膜基材為矽晶圓)

表 4.7 JGB 與二種不同分子量 PEG 添加劑鍍膜結晶面相對強度

添加劑	相對強度							
	(111)面		(200)面		(220)面		(311)面	
	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²	0 W/cm ²	180 W/cm ²
PEG(600+4000) +3 mg/L JGB	55.3%	48.9%	17.5%	16.8%	16.8%	23.4%	10.4%	10.9%
PEG(600+6000) +3 mg/L JGB	49.6%	45.4%	26.9%	26.7%	14.8%	18.3%	9.0%	9.5%
PEG(4000+6000) +3 mg/L JGB	51.9%	46.3%	26.4%	27.0%	13.3%	16.9%	8.4%	9.8%

關於超音波照射下，對鍍膜導電性之影響，圖 4.80 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 $2.77 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時，隨著超音波強度增加最高電阻係數為 $2.89 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (180 W/cm^2)，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，所以超音波照射對於鍍膜導電性的影響甚微。

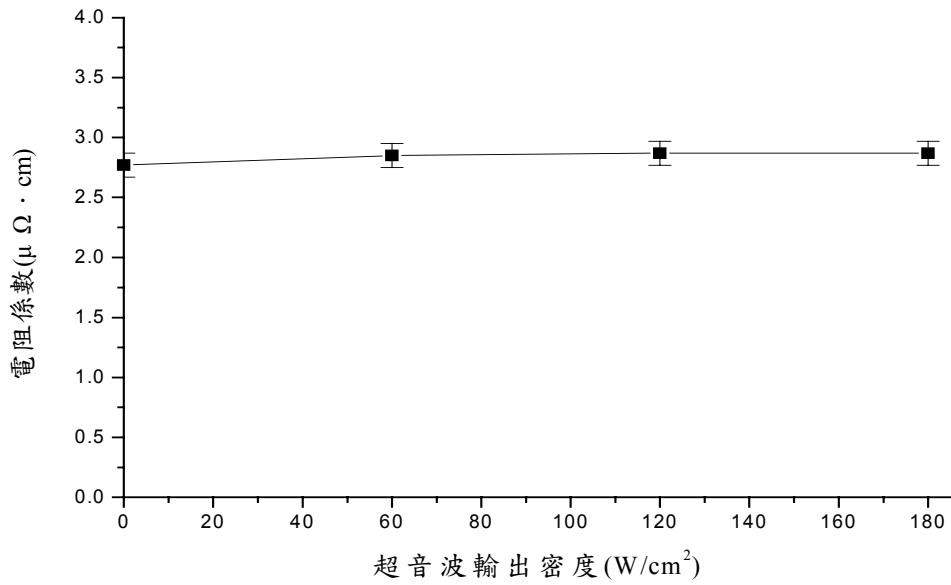


圖 4.80 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，
超音波照射對鍍膜電阻之影響

圖 4.81 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射時對填洞之影響。在無超音波照射時，溝渠內仍有孔洞的存在，但當超音波輸出密度為 180 W/cm² 時，就可得到溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

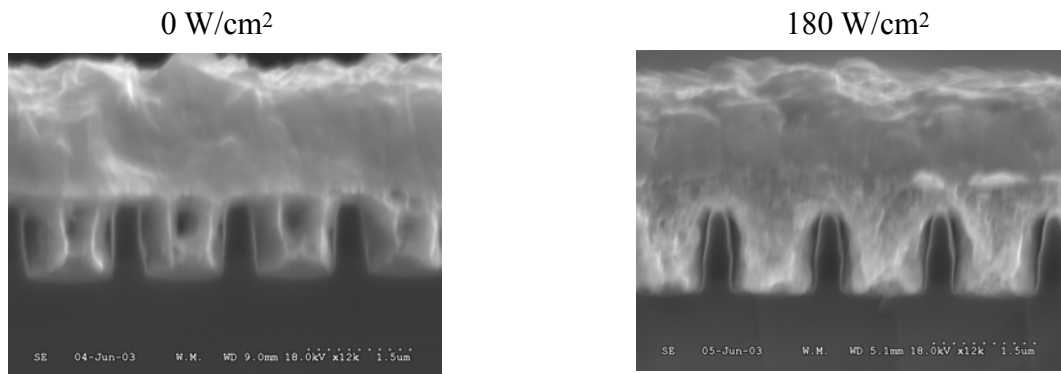


圖 4.81 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 4000+6000 ; 1 : 1))條件下，超音波照射時對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

不論混合哪二種分子量 PEG 時，有無超音波照射在 JGB 3 mg/L 以下時鍍膜表面粗糙度有明顯下降趨勢，再增加 JGB 含量時則下降趨勢會趨於平緩，這也可由 SEM 結果觀察出。無超音波照射時在 JGB 3 mg/L 時，PEG(600+4000)、PEG(600+6000)和 PEG (4000+6000)的鍍膜表面粗糙度各為 290.9 nm、288.2 nm 與 266.8 nm，而超音波照射時鍍膜表面粗糙度各為 113.5 nm、111.0 nm 與 103.5 nm，在相同添加 3 mg/L JGB 時，在 PEG(4000+6000)組合中，無論有無超音波照射時其鍍膜面粗糙度皆最小，影響最為明顯，隨 JGB 含量增加時亦有相同的傾向。

也不論哪種 PEG 分子量組合中，在超音波照射時，其鍍膜(111)結晶成長面相對強度皆會略微下降，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度皆會略微上升，XRD 有相同傾向。超音波照射對鍍膜電阻幾乎沒有影響。在填洞方面，添加 3 mg/L JGB 與 300 mg/L(PEG 4000+6000；1：1)條件下，無超音波照射時溝渠內依然有孔洞的存在，但當超音波輸出密度 180 W/cm² 時，就可得到溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

4.3.4.3 JGB 與三種不同分子量 PEG 添加劑

圖 4.82 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射，鍍膜表面粗糙度皆隨著 JGB 含量增加而下降。而在 JGB 添加量為 1~3 mg/L 時，鍍膜表面粗糙度有明顯下降，但 JGB 添加量 3 mg/L 以上時則下降趨於平緩，與前面所檢討條件結果相似。在所檢討 JGB 添加量範圍內，在無超音波照射時，表面粗糙度從 464.6 nm 減少為 230.2 nm，而超音波照射下也有相同傾向，表面粗糙度從 300.5 nm 減少為 80.7 nm。另一方面，不論 JGB 添加量為何，超音波照射比無超音波照射時表面粗糙度平均下降約 150 nm。

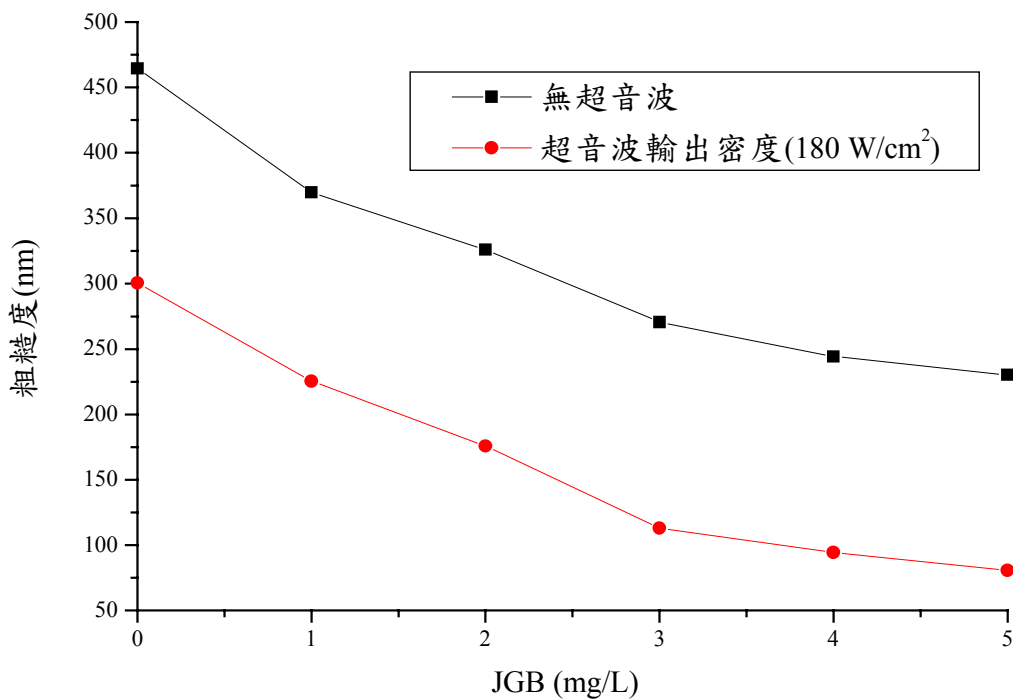


圖 4.82 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響

而超音波照射下對鍍膜表面狀態的結果，圖 4.83 為不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。實驗結果顯示，不論有無超音波照射時，隨著 JGB 含量增加鍍膜表面狀態趨於平整細緻，又超音波照射時比無超音波照射時更為平整細緻，這是因為超音波作用在電極表面形成衝擊波與水錘效應所造成。

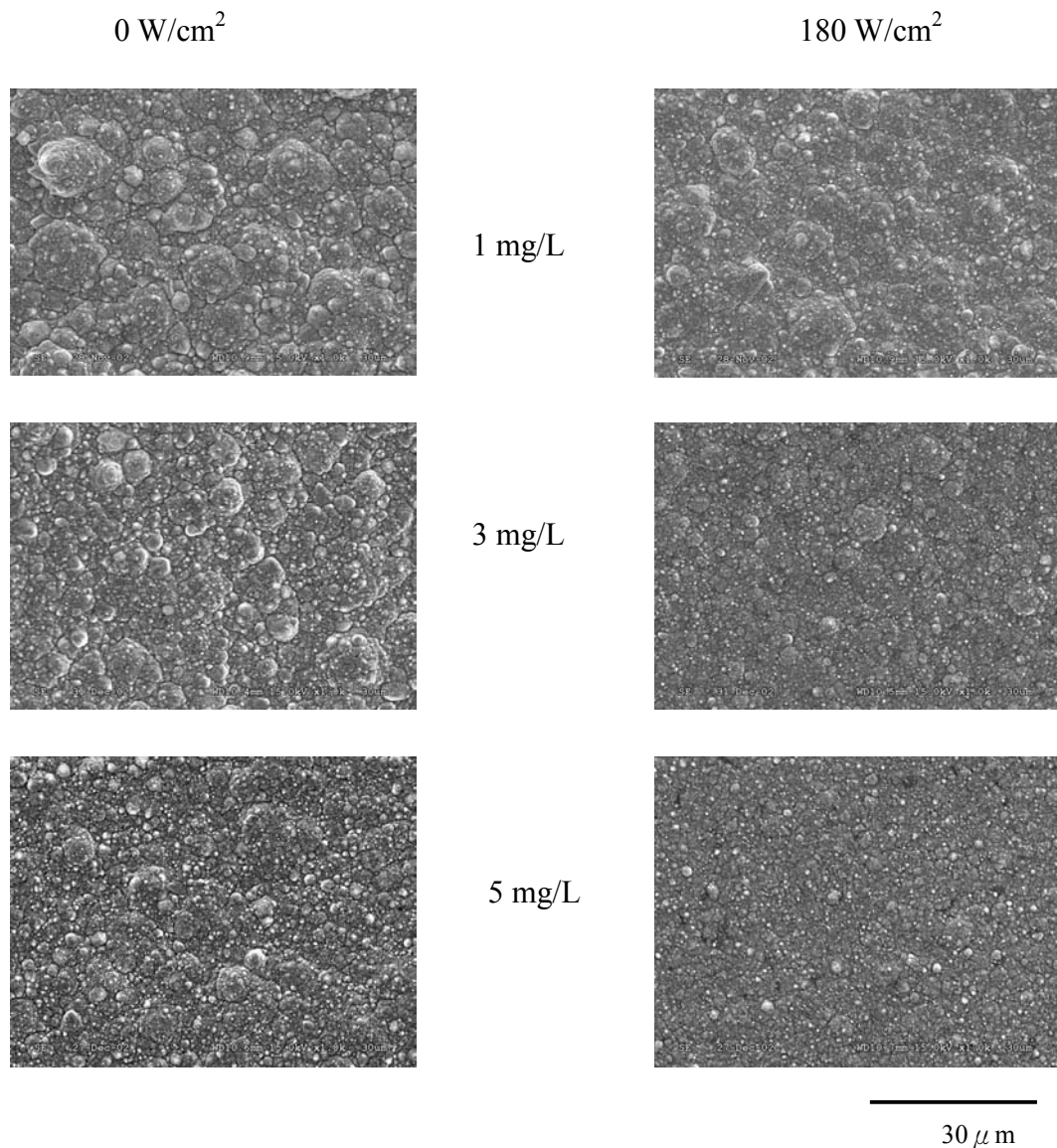


圖 4.83 不同含量 JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜表面狀態之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.84 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000; 1:1:1))條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響。由實驗結果顯示，當超音波照射下，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微增加，使得鍍膜表面平整性愈佳，這個結論與前述鍍膜表面粗糙度的實驗結果相符合，而超音波照射時鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微減少。

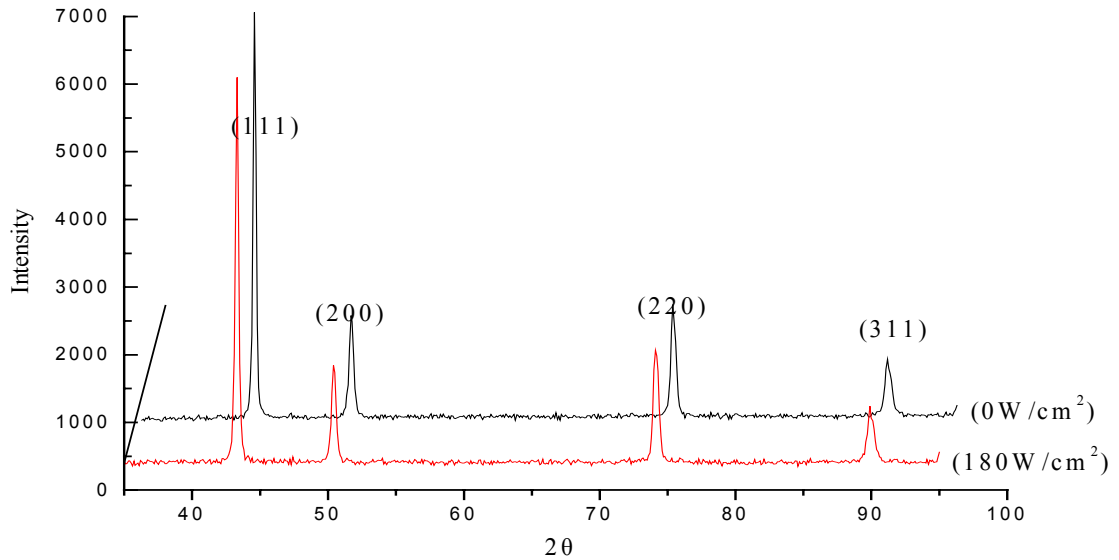


圖 4.84 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000; 1:1:1))條件下，超音波照射對鍍膜結晶構造之影響

圖 4.85 為 3mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000; 1:1:1))條件下，超音波照射對鍍膜鍍膜電阻之影響。無超音波照射下電阻係數為 $2.80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，而超音波照射時隨著超音波強度增加時最高電阻係數為 $2.91 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (180 W/cm^2)，鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，所以對於鍍膜導電性的影響甚微。

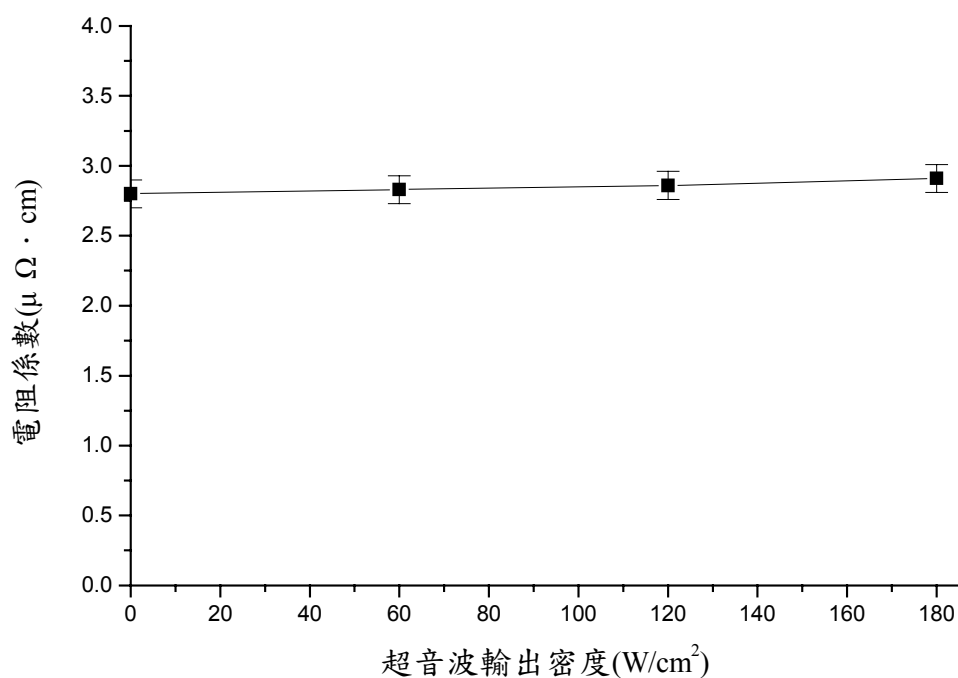


圖 4.85 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響

圖 4.86 為 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射時對填洞之影響。在無超音波照射時，溝渠內仍有孔洞的存在，但當超音波輸出密度 180 W/cm² 時，就可得到溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

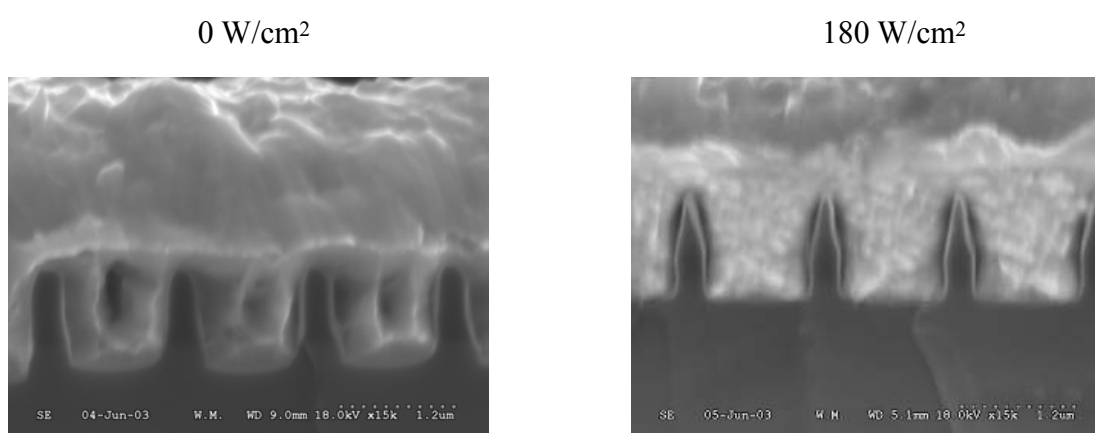


圖 4.86 3 mg/L JGB(添加 300 mg/L(PEG 600+4000+6000 ; 1 : 1 : 1))條件下，超音波照射時對填洞之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 3 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

圖 4.87 為固定 3 mg/L JGB 添加混合不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。不論有無超音波照射時，添加單一或混合二種以上分子量 PEG 鍍膜表面粗糙度皆比基本液(無添加劑)時明顯來得小，且超音波照射的影響也較大，而在只添加 300 mg/L PEG 6000 條件下，不論有無超音波照射情形下鍍膜表面粗糙度皆比其他條件小。

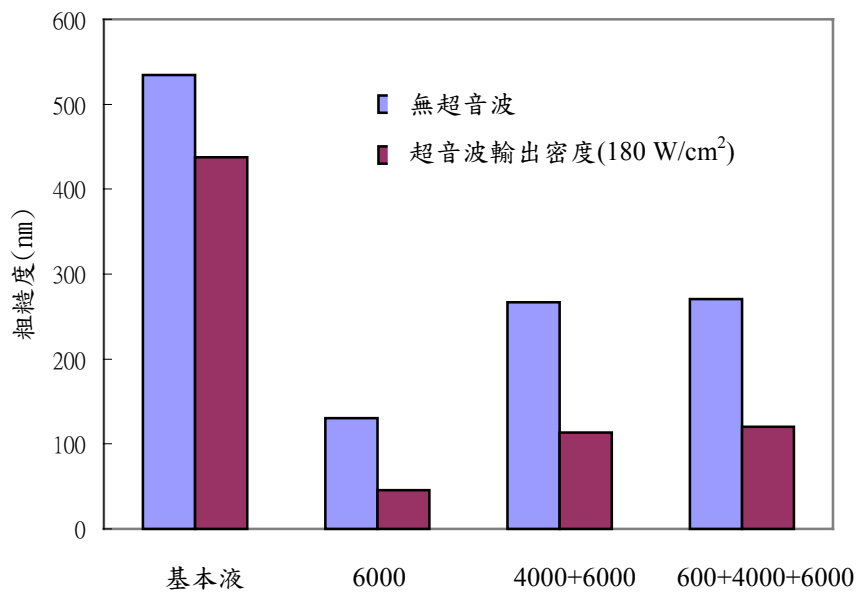


圖 4.87 固定 3 mg/L JGB 添加混合不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜表面粗糙度之影響。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

表 4.8 為固定 3 mg/L JGB 添加混合不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響。超音波照射對鍍膜導電性幾乎沒有影響，均能得到電阻係數很低的鍍膜。另一方面，鍍膜電阻則會隨著添加劑加入則有略微增加的趨勢。

表 4.8 固定 3 mg/L JGB 添加混合不同分子量 PEG 條件下，超音波照射對鍍膜電阻之影響(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積時間 30 分鐘，沉積溫度 28±1 °C)

電解液組合		基本液	PEG6000	PEG4000 +6000	PEG600+ 4000+6000
電阻係數 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	0 W/cm ²	2.32±0.1	2.76±0.1	2.77±0.1	2.80±0.1
	180 W/cm ²	2.45±0.1	2.78±0.1	2.89±0.1	2.91±0.1

不論有無超音波照射時，在 3 mg/L JGB 以下鍍膜表面粗糙度有明顯下降趨勢，再增加 JGB 含量時則下降趨於平緩，這也可由 SEM 結果觀察出。無超音波照射時在 JGB 3 mg/L 時，鍍膜表面粗糙度為 270.4 nm，超音波照射時鍍膜表面粗糙度 113.0 nm。在超音波照射時，其鍍膜(111)結晶成長面相對強度會略微下降，其鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微上升。而超音波照射對鍍膜電阻幾乎沒有影響。

由以上討論得知，不論有無超音波照射下，鍍膜表面粗糙度隨著 JGB 添加量增加而下降，但超音波照射時，由空洞現象所產生衝擊波以及與水錘效應使得比無超音波照射鍍膜粗糙度更小。

如果從表面形態及粗糙度來觀察時，相較之下 JGB 與單一種分子量 PEG 添加劑 PEG 6000 組合比 JGB 與二種不同分子量 PEG 或 JGB 與三種不同分子量 PEG 時鍍膜更加平整細緻鍍膜表面粗糙度也較小。不論添加何種組合添加劑，當超音波照射時鍍膜(111)成長面相對強度會略微下降，而(220)成長面相對強度會略微上升，在超音波照射時，隨著超音波輸出密度強度增加而使鍍膜表面粗糙度降低，此現象與實驗結果相符合。鍍膜的電阻係數會隨著超音波輸出密度增加而略微上升但並不明顯，且鍍膜電阻係數隨著添加劑的加入使得電阻有增加的趨勢。

在填洞方面，JGB 與添加一種或混合二種、三種 PEG 條件下，再配合超音波輸出密度 180 W/cm^2 照射時，皆可得到溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。

4.4 超音波對成核機制之影響

從上面所檢討的結果顯示，超音波照射在沉積表面有很明顯效應作用，因此針對沉積初期超音波照射的影響與機制有進一步瞭解的必要。圖 4.88 為超音波照射下，觀察銅金屬沉積初期之表面狀態。由圖中可看出，不論有無超音波照射下，當沉積時間為 20 秒時，發現有銅粒子已沉積在基材表面上，隨著時間持續增加，約 120 秒後，銅晶粒均勻分佈在整體基材表面上形成鍍膜。當超音波照射時，在沉積時間 20 秒時可發現，在凹部狹縫中有較多銅粒子的沉積，此現象隨著沉積時間增加更為明顯，而無超音波照射時，卻無此現象，所以由此現象可得知，超音波照射時有助於銅電鍍時之填洞能力。這是在沉積初期時，因為超音波照射時，空洞現象所產生噴射流以及衝擊波效應將凸部的銅粒子移動至凹部所致，而使得凹部沉積較快達到更佳填洞效果。另一方面，也由於衝擊波與水錘效應使得較大沉積銅粒子變為較小，比無超音波照射時可得較平整細緻之鍍膜。

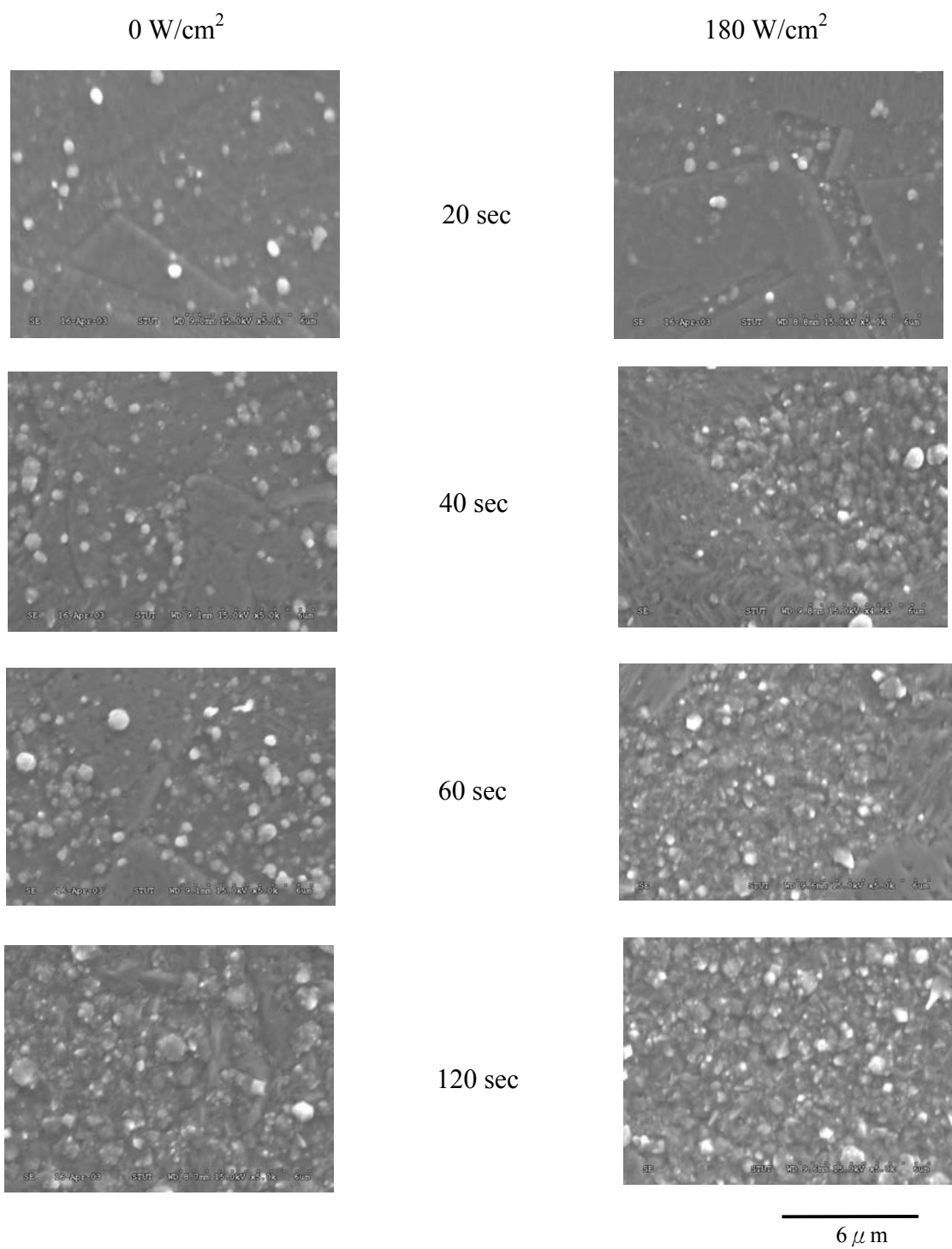


圖 4.88 超音波照射時，觀察銅金屬不同沉積時間之表面狀態。(反應條件:電流密度 40 mA/cm²，沉積溫度 28±1 °C)

第五章 結論

1. 不論何種電解液組成條件下，超音波照射時會增加極限電流密度且隨著超音波輸出密度增加而上升，但超音波輸出密度小於 30 W/cm^2 以下時，極限電流密度並無明顯的改變。
2. 在所有電解液組成條件下，超音波照射時鍍膜表面較無超音波照射下平整細緻，又表面粗糙度較小，且隨著超音波輸出密度增加而表面粗糙度相對變小。
3. 不論有無超音波照射及 JGB 存在時，鍍膜表面粗糙度隨著 PEG 分子量增加而下降。
4. 不論何種電解液組成條件下，超音波照射時(111)結晶成長面相對強度會略微下降，而鍍膜(220)結晶成長面相對強度會略微上升。
5. 超音波照射下，並不會明顯影響鍍膜之導電性質，無論有無超音波照射時，皆可得到電阻係數很低的鍍膜。另一方面，鍍膜電阻則會隨著添加劑加入而有略微增加的趨勢。
6. 在二種異質添加劑條件中，不論有無超音波照射時，鍍膜表面粗糙度隨著 JGB 添加量增加相對下降，且比添加單一種添加劑條件時有更小表面粗糙度。而在固定單一種 PEG 添加劑時，隨著 PEG 分子量增加只要添加較少量 JGB 就可得到較平整的鍍膜。
7. 在只添加單一種 PEG 或 JGB 條件下，無論有無超音波照射時溝渠內皆有孔洞的產生，但若同時添加 $300 \text{ mg/L PEG 6000}$ 與 1 mg/L JGB 再配合輸出密度 180 W/cm^2 超音波照射時，就可得到平整且溝渠內無孔洞的超填塞效應之鍍膜。
8. 超音波照射時，激烈的噴射流效應增加極限電流密度，衝擊波與水錘效應有效降低鍍膜粗糙度以及達到超填塞現象。

第六章 參考文獻

1. U. Cohen, and G. Tzanavaras, Jet ECD plating and seed layers for Sub-0.10 μ m Cu interconnects, *Solid State Technology*, **44**(5), 61-68, 2001.
2. T. P. Moffat, J. E. Bonevich, W. H. Huber, A. Stanishevsky, D. R. Kelly, G. R. Stafford, and D. Josell, Superconformal electrodeposition of copper in 500-90nm features, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(12), 4524-4535, 2000.
3. P. C. Andricacos, Copper on-chip Interconnections, *The Electrochemical Society Interface*, 32-37, 1999.
4. C. K. Hu, and J. M. E. Harper, Copper interconnections and reliability, *Materials Chemistry and Physics*, **52**, 5-16, 1998.
5. D. T. Price, R. J. Gutmann, and S. P. Muraka, Damascene copper interconnections with polymer ILDs, *Thin Solid Films*, **308-309**, 523-528, 1997.
6. P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, and H. Deligianni, Damascene copper electroplating for chip interconnections, *IBM Journal of Research and Development*, **42**(5), 567-573, 1998.
7. T. N. Theis, The future of interconnection technology, *IBM Journal of Research and Development*, **44**(3), 379-389, 2000.
8. B. Shieh, K. Saraswat, M. Deal, and J. Mcvittie, Air gaps lower k of interconnect dielectrics, *Solid State Technology*, **42**(2), 51-58, 1999.
9. T. Hara, K. Sakata, and Y. Yoshida, Control of the (111) orientation in copper interconnection layer, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**(3), C41-C43 2002.
10. X. W. Lin, and D. Pramanik, Future interconnect technologies and copper metallization, *Solid State Technology*, **41**(10), 63-79, 1998.

11. Y. Homma, and S. Kondo, Control of photocorrosion in the copper damascene, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(3), 1193-1198, 2000.
12. P. Wrschka, J. Hernandez, G. S. Oehrlein, and J. King, Chemical mechanical planarization of copper damascene structures, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(2), 706-712, 2000.
13. Z. C. Wu, Y. L. Liu, and M. C. Chen, Passivation of copper films with magnesium doping using recoil ion implantation, *Thin Solid Films*, **358**, 180-186, 2000.
14. P. Motte, J. Torres, J. Palleau, F. Tardif, O. Demolliens, and H. Bernard, Dielectric deposition process for Cu/SiO₂ integration in a dual damascene interconnect architecture, *Microelectronic Engineering*, **50**, 487-493, 2000.
15. J. Lim, and C. Lee, Enhancement of Cu nucleation in Cu-MOCVD by Pd sputtering pretreatment, *Solid-State Electronics*, **45**, 2083-2088, 2001.
16. H. H. Hsu, K. H. Lin, S. J. Lin, and J. W. Yeh, Electroless copper deposition for ultralarge-scale integration, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**(1), C47-C53, 2001.
17. Y. Shacham-Diamand, and S. Lopatin, Integrated electroless metallization for ULSI, *Electrochimica Acta*, **44**, 3639-3649, 1999.
18. O. Voigt, B. Davepon, G. Staikov, and J. W. Schultze, Localized electrochemical deposition and dissolution of Cu on microstructured Ti surfaces, *Electrochimica Acta*, **44**, 3731-3741, 1999.
19. D. Grujicic, and B. Pesic, Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta*, **47**, 2901-2912, 2002.
20. E. C. Cooney, D. C. Strippe, and J. W. Korejwa, Effects of copper seedlayer deposition method for electroplating, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **18**(4), 1550-1554, 2000.
21. T. Taylor, T. Ritzdorf, F. Lindberg, and B. Carpenter, Electroplating bath control for copper interconnects, *Solid State Technology*, **41**(11), 47-57, 1998.

22. L. T. Koh, G. Z. You, C. Y. Li, and P. D. Foo, Investigation of the effects of byproduct components in Cu plating for advanced interconnect metallization, *Microelectronics Journal*, **33**, 229-234, 2002.
23. W. R. Wolfe, H. Chessin, E. Yeager, and F. Hovorka, The effect of ultrasonic waves on the electrodeposition of copper, *Journal of the Electrochemical Society*, **101**(12), 590-596, 1954.
24. A. L. Rotinyan, V. S. Parfenova, R. A. Puchkova, and G. S. Semikozov, Electrochemical method of electrolyte purification under the influence of ultrasonic vibrations, *Journal of Applied Chemistry of the U.S.S.R.*, **34**, 327-331, 1961.
25. K. Kobayashi, A. Chiba, and N. Minami, Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions, *Ultrasonic*, **38**, 676-681, 2000.
26. 吳玉萍、李惠琪，超聲波化學鍍研究，*電鍍與環保*，**18**(2)，16-18，民 87 年。
27. M. C. Hsiao, and C. C. Wan, The effect of ultrasonic agitation on copper plating in an acid bath, *Plating and Surface Finishing*, **76**(3), 46-50, 1989.
28. C. T. Walker, and R. Walker, Hardening effect of ultrasonic agitation on copper electrodeposits, *Journal of the Electrochemical Society*, **124**(5), 661-669, 1977.
29. P. Kristof, and M. Pritzker, Improved copper plating though the use of current pulsing & ultrasonic agitation, *Plating and Surface Finishing*, **85**(11), 237-252, 1998.
30. R. G. Hickmam, The influence of ultrasonic agitation on porosity in nickel electroplates, *Plating*, **52**(6), 540-542, 1965.
31. Y. Zhao, C. Bao, R. Feng, and R. Li, A new method of etching ABS plastic for plating by ultrasound, *Plating and Surface Finishing*, **85**(9), 98-100, 1998.
32. J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A. Kirsch-de Mesmaeker, C. Maerschalk, and J. L. Delplancke, Sonochemistry in aqueous electrolyte: a new type of sonoelectroreactor, *Electrochimica Acta*, **39**(1), 37-39, 1994.

33. R. Aoyagi, R. Fujiwara, and T. Niita, Possibility of metal processing using ultrasonic cavitation jet, *The Japan Society of Applied Physics*, **40**, 3784-3786, 2001.
34. W. Lauterborn, and C. D. Ohl, Cavitation bubble dynamic, *Ultrasonic Sonochemistry*, **4**, 65-75, 1997.
35. A. C. West, S. Mayer, and J. Reid, A superfilling model that predicts bump formation, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(7), C50-C53, 2001.
36. S. Soukane, S. Sen, and T. S. Cale, Feature superfilling in copper electrochemical deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**(1), C74-C81, 2002.
37. T. P. Moffat, D. Wheeler, W. H. Huber, and D. Josell, Superconformal electrodeposition of copper, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(4), C26-C29, 2001.
38. 楊正杰，張鼎張，工業材料，167期，121-126，民89年。
39. R. Solanki, and B. Pathangey, Atomic layer deposition of copper seed layer, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**(10), 479-480, 2000.
40. J. R. Lloyd, and J. J. Clement, Electromigration in copper conductors, *Thin Solid Films*, **262**, 135-141, 1995.
41. 馮明憲，戴寶通，張世杰，交通大學材料所碩士論文，民89年。
42. C. S. Liu, and L. J. Chen, Room-temperature oxidation of silicon in the presence of Cu_3Si , *Thin Solid Films*, **262**, 187-198, 1995.
43. C. Ryu, H. Lee, K. Kwon, Alvin L. S. Loke, and S. S. Wong, Barriers for copper interconnections, *Solid State Technology*, **42**(4), 53-56, 1999.
44. 賴耿陽，超音波工學理論實務，復漢出版社公司，民81年。
45. 吳文昌，日本橫濱国立大学博士論文，民82年。
46. 劉仁志，電鍍用添加劑及其作用原理，表面工業雜誌，40期，37-40，民82

年。

47. J. P. Healy, and D. Pletcher, The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **338**, 155-165, 1992.
48. D. Stoychev, I. Vitanova, R. Buyukliev, N. Petkova, I. Popova, and I. Pojarliev, Effect of the structure of aromatic disulphides on some physico-mechanical properties of electrodeposited copper coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 987-990, 1992.
49. D. S. Stoychev, I. Vitanova, S. Rashkov, and T. Vitinov, Adsorption of substances acting as brighteners in the electrolytic deposition of copper, *Surface Technology*, **7**, 427-432, 1978.
50. J. J. Kelly, and A. C. West, Copper deposition in the presence of polyethylene glycol, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(10), 3477-3481, 1998.
51. W. Plieth, Additives in the electrocrystallization process, *Electrochimica Acta*, **37**(12), 2115-2121, 1992.
52. J. D. Reid, and A. P. David, Effects of polyethylene glycol on the electrochemical characteristics of copper cathodes in an acid copper medium, *Plating and Surface Finishing*, **74**(1), 66-70, 1987.
53. J. J. Kelly, C. Tian, and A. C. West, Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**(7), 2540-2545, 1999.
54. J. J. Kelly, and A. C. West, Leveling of 200nm features by organic additives, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**(11), 561-563, 1999.
55. Y. Cao, and A. C. West, Electrochemical and fill studies of a multicomponent additive package for copper deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**(7), C492-C497, 2001.
56. A. C. Hamilton Jr, Acid sulfate and pyrophosphate copper plating, *Plating and Surface Finishing*, **84**(8), 47-49, 1997.

57. A. Radisic, A. C. West, and P. C. Searson, Influence of additives on nucleation and growth of copper on n-Si(111) from acidic sulfate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**(2), C94-C99, 2002.
58. Y. J. Hsu, M. J. Kim, and T. Tran, Electrochemical study on copper cementation from cyanide liquors using zinc, *Electrochimica Acta*, **44**, 1617-1625, 1999.
59. S. C. Cheng, M. Gattrell, T. Guena, and B. Macdougall, The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions, *Electrochimica Acta*, **47**, 3245-3256, 2002.
60. R. Walker, Ultrasound and electroplating, *Chemistry in Britain*, **26**(3), 251-254, 1990.
61. L. Domnikov, Electrodeposition of copper from pyrophosphate baths, *Metal Finishing*, **67**(4), 59-65, 1969.
62. M. Cerisier, K. Attenborough, J. Fransaer, C. Van Haesendonck, and J. P. Celis, Growth mode of copper films electrodeposited on silicon from sulfate and pyrophosphate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**(6), 2156-2162, 1999.
63. 田福助，電化學理論與應用，高立書局出版社，民 85 年。
64. R. J. Contolini, L. Tarte, R. T. Graff and L. B. Evans, Copper electroplating process for sub-half-micron ULSI integrated, *VMIC Conference*, 27-29, 1995.
65. K. P. Yap, H. Gong, J. Y. Dai, T. Osipowicz, L. H. Chan, and S. K. Lahiri, Integrity of Copper-Tantalum nitride metallization under different ambient conditions, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(6), 2312-2318, 2000.
66. J. P. O'Kelly, K. F. Mongey, Y. Gobil, J. Torres, P. V. Kelly, and G. M. Crean, Room temperature electroless plating copper seed layer process for damascene interlevel metal structures, *Microelectronic Engineering*, **50**, 473-494, 2000.
67. 莊達人，VLSI 製造技術，高立圖書出版社，民 91 年。
68. T. Hara, and K. Sakata, Stress in copper seed layer employing in the copper

interconnection, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(10), G77-G79, 2001.

69. T. Akiyama, S. Kobayashi, J. Ki, T. Ohgai, and H. Fukushima, Role of polyethylene glycol in electrodeposition of zinc-chromium alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 817-822, 2000
70. S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin, and I. C. Popescu, Kinetic and morphological investigation of copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of an additive based on ethoxyacetic alcohol and triethyl-benzyl-ammonium chloride, *Materials Chemistry and physics*, **72**, 332-336, 2001.
71. 鄭俊麟，張鼎張，高武群，中原大學化工所碩士論文，民 88 年。