

健那绿 B 平整剂对芯片互连钴的电沉积成核机理研究

王书鹏¹, 薛彦鹏², 范磊¹, 潘盈卓¹, 程洁^{1*}, 崔碧佳¹

(1. 中国矿业大学(北京) 机械与电气工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

摘要: 目的 探究了钴互连金属电子电镀工艺中的电镀成核机理, 使用健那绿 B (Janus Green B, JGB) 对钴的电沉积进行进一步优化, 并研究了 JGB 在改善电镀质量过程中的作用机理。方法 采用电化学测试方法包括循环伏安、电流瞬态曲线, 以及表征方法包括扫描电子显微镜 (SEM) 以及 X 射线衍射光谱 (XRD), 对钴在阻挡层 TiN 上的电子电镀机理以及 JGB 作用下的成核特点及晶体特性等进行研究。结果 测试得到了关于体系的电化学曲线以及薄膜微观表征图样, 发现了 JGB 的成核特征, 并在无金属阳离子的体系下进行对照实验, 进而得出 JGB 对钴电沉积体系的影响机理。结论 JGB 促进了体系氢还原的进行, 并改变了钴的成核特征, 包括成核大小和数目, 进而提升了电沉积质量, 实现了更高的薄膜沉积覆盖率。JGB 在体系中发生一系列电化学反应生成产物 γ , 产物 γ 由于带有不饱和 N 原子 (显正电), 会优先吸附到阴极的凸起处, γ 分子剩余 C—H—N 结构可以抑制新的钴原子成核, 从而增强电极表面还原沉积的平整度, 使晶粒生长更加均匀。

关键词: 钴; 电子电镀; 互连金属; 集成电路; 平整剂; 薄膜技术

中图分类号: TQ153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)24-0178-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.016

Effects of Janus Green B Leveler on Nucleation Mechanism of Cobalt Electrodeposition in Chip Interconnection

WANG Shupeng¹, XUE Yanpeng², FAN Lei¹, PAN Yingzhuo¹, CHENG Jie^{1*}, CUI Bijia¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: As the technology node of integrated circuit (IC) progressively shrinks, the critical dimension approaches the physical extremes of the interconnect metals. This trend is accompanied by a set of increasingly severe issues, notably the RC delay stemming from copper (Cu) interconnects. Cobalt (Co) emerges as a competitive alternative for Cu for the sub-10 nm nodes, and it is expected to replace Cu as new interconnect metal. This study explored the nucleation mechanism during the Co

收稿日期: 2024-01-11; 修订日期: 2024-03-15

Received: 2024-01-11; Revised: 2024-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (52075037); 北京市自然科学基金 (3222017); 清华大学高端装备界面科学与技术全国重点实验室开放基金 (SKLTKF21A01)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52075037); Beijing Natural Science Foundation (3222017); Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Tribology in Advanced Equipment (SKLTKF21A01)

引文格式: 王书鹏, 薛彦鹏, 范磊, 等. 健那绿 B 平整剂对芯片互连钴的电沉积成核机理研究[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 178-187.

WANG Shupeng, XUE Yanpeng, FAN Lei, et al. Effects of Janus Green B Leveler on Nucleation Mechanism of Cobalt Electrodeposition in Chip Interconnection[J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 178-187.

*通信作者 (Corresponding author)

electronic electroplating process on a TiN surface. Janus Green B (JGB), a leveler commonly used in the Cu electroplating process, was used to improve the film quality during the Co electroplating. Multiple methods such as the electrochemical cyclic voltammetry and current transient analysis, together with the scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) characterization were applied to fully reveal the nucleation mechanism during the Co electroplating. Cyclic voltammetry curves were used to determine the reaction composition of the system as well as the appropriate reduction potential. Transient currents were utilized to evaluate the extent of the electrode reaction, and the Volmer-Weber3D method was used to back-convolute the transient current curves to predict the form of Co reduction nucleation at the electrode surface. SEM was used to observe the microstructure of the film layer to evaluate the filling uniformity and gaplessness of the substrate. XRD was used to characterize the crystal information related to the surface of the film layer. Results showed that in the JGB-free accession system, the nucleation mode was dominated by instantaneous nucleation, supplemented by progressive nucleation. At more positive potentials, a part of progressive nucleation was slightly increased, but still dominated by instantaneous nucleation. The introduction of JGB promoted the hydrogen precipitation reaction of the system and changed the nucleation characteristics, including the size and number of nuclei, which lead to the improvement of the electrodeposition quality and the realization of higher coverage of thin film deposition. JGB with the proton together with the diffusion of the cathode surface of the combination of the electron break $N=N$ double bond got product α . Product α and the two protons continued to occur electrode reaction to get product β and product γ . Product γ due to the unsaturated N atoms (positively charged), would be preferentially adsorbed to the tip of the cathode or the protruding place, γ molecule residual C—H—N structure could hinder the new Co atoms nucleation at the point of its adhesion, which could hinder the nucleation of new Co atoms at their attachment sites, thus enhancing the flatness of the reduced deposition on the electrode surface and making the grain growth more uniform. This uniform growth was reflected in the increase of grain size on the one hand, and on the other hand, a uniform grain structure was produced, which lead to the increase of substrate coverage and the grain boundaries were no longer obvious, and the quality of the metal electrodeposited films was improved. The adsorption of the product γ ended with the disappearance of the tip on the electrode surface. The electrode surface without added JGB remained tip-retained point active, exacerbating the inhomogeneity of the film layer. The research results are of great theoretical value for the development of a new process of ultra-smooth and defectless plating of Co interconnect metals at nodes of integrated circuits below 10 nm.

KEY WORDS: cobalt (Co); electronic electroplating; interconnection metal; integrated circuit (IC); leveler; thin-film technology

集成电路逻辑芯片的节点已经缩小至 3 nm, 晶体管密度近乎达到了硅基材料的物理极限, 芯片图像化尺寸的减小伴随着包括垂直互连的金属线电阻上升引发的 RC 延迟问题, 受到了业界的广泛关注^[1]。自 1998 年发明铜双大马士革镶嵌结构互连以来^[2], 铜作为主流的芯片互连材料, 在半导体材料中拥有重要地位。但是随着逻辑尺寸的降低, 互连金属线宽逐渐逼近铜自身的平均电子自由程长度^[3], 致使其线电阻呈指数式增大^[4], 局部大电阻造成了芯片的 RC 延迟和功耗问题, 致使芯片可靠性降低。为了寻求解决方案, 业界开始寻求替代金属, 钴成为亚 10 nm 技术节点最具有潜力的替代铜互连的金属。钴被证实与铜一样, 可被电镀且金属性质也较不活泼, 可在酸性和碱性环境中较稳定存在, 同时也被证实其平均电子自由程小于铜^[3], 在极窄线宽处可以替代铜作为填充互连金属线, 实现线电阻的降低。因此, 相关研究人员自 2017 年^[5]起开展了系列关于钴的电子电镀研究。在 IEDM 2017 上英特尔 (Intel) 宣布其 10 nm 芯片的金属层 M0、M1 层采用钴替代铜填充方案^[6-7], 宣称

RC 延迟降低 50%, 性能提升 100%。台积电 (TSMC) 在其 7 nm 芯片中利用钴塞 (Plug) 替换钨塞实现了更好的芯片性能^[8-9]。

已有很多研究团队得出许多关于铜电子电镀添加剂的作用机制。在铜互连中, 实现纳米沟槽的自下而上超级填充往往采用 3 种不同的添加剂: 促进剂 (Accelerator)、抑制剂 (Suppresser) 和整平剂 (Leveler)^[10]。在铜互连中, 电镀液的创新一般会从整平剂出发, 而促进剂和抑制剂往往固定不变, 比如常用的聚乙二醇 (Percutaneous Gastrostomy, PEG) 和聚茴香磺酸钠 (bis(3-sulfopropyl)disulfide, SPS)^[11] 组合。钴互连则与铜互连的电子电镀过程较有区别, 考虑到过多种类的有机分子引入到更窄的沟槽中, 会增加填充金属中的有机杂质含量, 造成填充质量不佳, 因此在钴的电子电镀过程中多采用单一添加剂实现沟槽填充^[12]。Huang 等^[13]研发了许多添加剂应用于钴互连电子电镀, 比如使用二酮肟 (Dimethylglyoxime, DMG), 利用其和 Co^{2+} 形成 $[Co(DMG)_2]_{ads}$, 进而降低了钴还原的速度。近几年, Hu 等^[4,14]还发现 3-巯基-1-

丙烷磺酸钠 (3-Mercapto-1-Propanesulfonic Acid Sodium Salt, MPS)^[14]、环己烷二肟 (Cyclohexane Dioxime, CHD)^[4]以及十二烷基硫酸钠 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)^[4]也可用于钴互连的抑制剂体系中。美国商用电镀液研发公司 Atotech, 研发了一种未公开的添加剂 XF^[15], 实现了 4 nm Co 种子层上的沟槽超级填充。Ni 等^[16]也发现聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinyl pyrrolidone, PVP) 对钴的电沉积有抑制作用, 利用孔槽上下的添加剂浓度差实现了钴互连 TSV 的无空隙填充。第一性原理是现代化学研究有机添加剂官能团作用的有力工具, 利用 DFT 计算来对有机添加剂进行结构上的功能预测, 如 Ma 等^[17]利用能隙软件预测了孔雀石绿 (Malachite Green) 的活性位点, 解释了该添加剂对钴电沉积的抑制机理; Ni 等^[18]同样利用此方法解释了 3-巯基-1-丙烷 (3-Mercapto-1-Propane) 对钴沉积的抑制机理。因此在钴电子电镀工艺中, 研究单一添加剂作用机理有助于获得良好的电镀质量。

健那绿 B (Janus Green B, JGB) 曾作为新型整平剂被成功应用于铜互连电镀中, 已有学者开展系列基础研究工作。Zhang 等^[19]、Li 等^[20]和 Wang 等^[21]提出铜离子与 JGB 中 N=N 反应形成一种化合物, 这种化合物会与铜离子竞争电极表面的活性点位进而影响铜的还原沉积。窦维平等^[22]提出 JGB 中的不饱和氮原子 (显正电) 可以吸附在阴极的尖端处, 有望在钴电子电镀中作为整平剂实现应用, 以提高电镀薄膜质量。除此之外, 未发现使用 JGB 作为钴互连电子电镀的添加剂的研究报道。纵观整个互连电子电镀领域, 目前业界已经对钴互连电镀的添加剂选型和作用机理进行了一定程度的研究, 但是大多研究针对钴互连电镀添加剂选型, 对钴电子电镀的基础性机理研究较少, 尤其是对其成核机理的研究较少报道。除此之外, 电镀衬底材料的选择对电镀质量有明显影响^[10,23-26], 目前业界的亚 10 nm 节点钴互连的电子电镀的研究通常选择钴 (致密种子层)^[15]或铂^[13]作为直接衬底材料, 而在其互连阻挡层 Ti/TiN 上直接电镀钴的研究鲜有报道。本文探究了钴在互连阻挡层 TiN 上的无籽晶电子电镀工艺以及单一整平剂健那绿 B 对钴电子电镀体系的影响, 并揭示了健那绿 B 在提高镀膜质量方面的作用原理。研究成果对集成电路亚 10 nm 节点新型钴互连金属超平整、无缺陷电子电镀工艺的研发具有重要理论价值。

1 实验

本实验总共分为 2 个体系, 一个是基础电镀液的成核机理研究, 采用电镀空白溶液 (Virgin Makeup Solution, VMS); 另一个是引入健那绿 B 的成核机理研究, 采用 JGB 电镀液和无反应金属阳离子对照

溶液 (或称钠离子替换溶液)。VMS 溶液成分如下: 2.5 g/L CoSO₄·7H₂O (99.99%, 阿拉丁, 上海) 和 0.5 g/L H₃BO₃ (99%, 阿拉丁, 上海), 并使用硫酸调节溶液的 pH 值为 4。JGB 电镀液在 VMS 基础上, 加入了 60 mg/L 的 Cl⁻ (无水 CoCl₂, 99.99%, 阿拉丁, 上海) 和定量的 JGB (Dye Content 65%, 阿拉丁, 上海)。无金属阳离子对照溶液除了所有的钴盐改为钠盐 [Na₂SO₄ (AR, SCR, 上海) 和 NaCl (99.9%, Genral-Reagent, 上海)] 外其余都采用与 VMS 相同的药品及用量。每次实验前先采用无水乙醇进行超声清洗脱脂处理。电镀实验使用电化学工作站 (VersaSTAT 3F, Princeton), 采用三电极体系, 参比电极为饱和银-氯化银 (Ag/AgCl), 对电极为 4 cm² 的铂片电极 (99%), 工作电极为 2.5 cm² 采用化学气相沉积方法制备的 TiN 晶圆 (浙江驰拓科技有限公司), 结构为 Si/100 nm SiO₂/200 nm TiN。每次电镀实验前先采用无水乙醇进行超声清洗脱脂处理 10 min, 然后用质量分数为 30% 的硫酸溶液进行表面酸化处理, 用以活化电极表面。

采用电化学循环伏安 (Cyclic Voltammetry, CV) 和计时电流法 (Chronoamperometry, CA) 实验用以确定溶液的合理电镀电位并进行成核机理研究。采用 X 射线衍射仪 (XRD, MiniFlex, Rigaku) 测试薄膜表面的晶体信息。电镀膜层表面形貌则采用扫描电子显微镜 (SEM) (LYRA3, TESCAN 和 S-3400N, Hitachi) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 电镀空白溶液 (VMS) 体系的电化学反应行为及电镀成核机理

采用循环伏安曲线 CV (Cyclic Voltammetry) 来确定整个电化学体系的反应电位。图 1a 为不同扫描速度下 VMS 电镀液的 CV 曲线, 可以看到, 随着扫描速度的增大, CV 曲线的电流在相同电位下增大, 同时氧化区峰值正向偏移。在电位达到 -0.7 V (vs. Ag/AgCl) 时, 各扫描速度下的电流明显增大到毫安级别, 可以认为电镀体系已经开始发生钴的还原以及质子还原反应 (HER), 如式 (1) 和式 (2) 所示。其中钴离子和质子通过传质到达电极表面, 竞争占据电极表面的活性点位并发生还原反应。钴离子还原成钴原子, 一定数目的钴原子聚集在一起形成一定规模的电镀膜层, 质子还原形成分子, 还原的氢分子聚集在一起形成微小的疏水气泡, 达到一定规模后从电极表面散逸, 让出之前的活性点位供新的离子占据并发生电极反应。从循环伏安曲线中可以初步判定合理的电镀电位窗口为 -1.0~-1.5 V (vs. Ag/AgCl)。



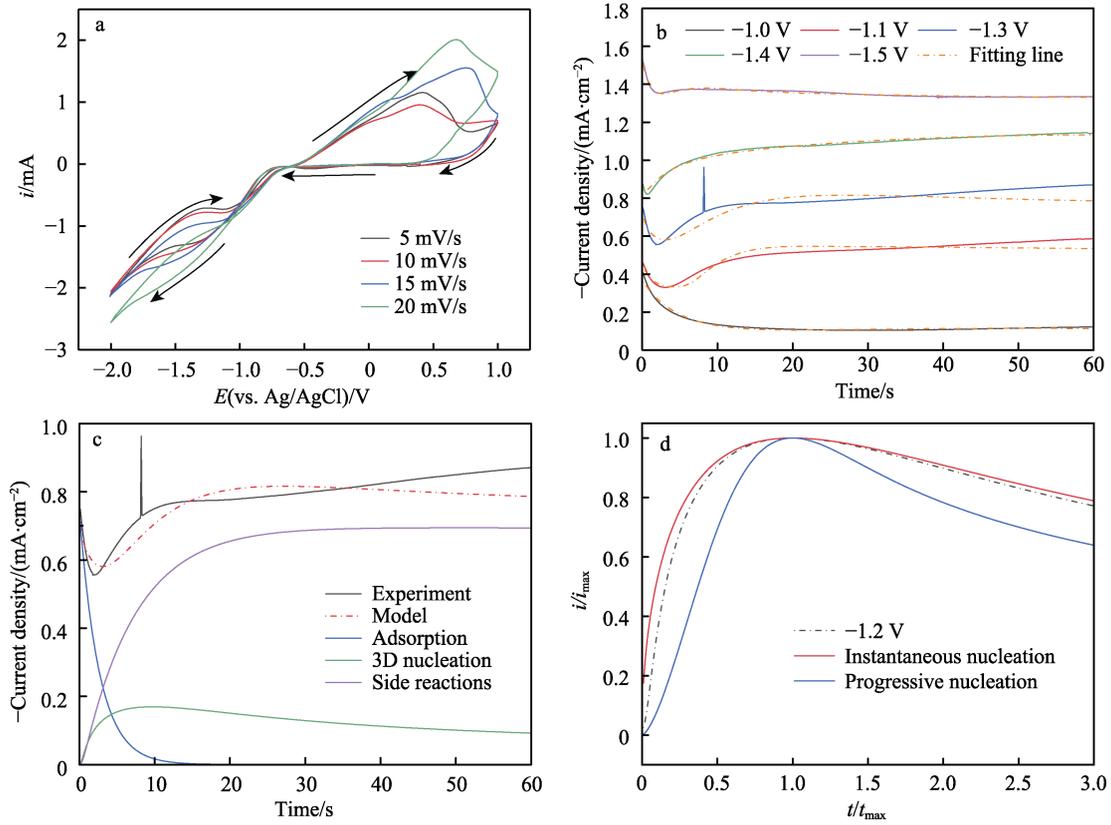


图 1 不同扫描速度下 VMS 电镀液中的 CV 曲线 (a)、不同电位下瞬态电流以及拟合曲线 (b)、-1.2 V 电位下瞬态电流曲线的去卷积结果 (c) 以及 -1.2 V 电位下归一化电流瞬态曲线 (d)

Fig.1 CV curves as a function of scanning speed in VMS electroplating bath (a), transient currents at different potentials and the fitted curves (b), deconvolution results (c), and normalized current transient curves (d) at -1.2 V potential

图 1b 为 -1.0~-1.5 V (vs.Ag/AgCl) 电位对应的 VMS 溶液瞬态电流曲线, 可以看到, 除了 -1.0 V (vs.Ag/AgCl) 以外, 其余的瞬态电流变化趋势几乎相同。所有电位下的电流在前 10 s 均有明显的下降趋势, 表明体系初期以反应离子扩散吸附为主。为了进一步利用瞬态电流曲线研究整个体系的成核过程, 采用 Volmer-Weber3D^[27-28]公式算出钴对应的成核标准公式, 式 (3) 和式 (4) 分别为钴的瞬时成核和连续成核 2 种不同成核形式^[29]。

$$\frac{i(t)}{i_{\max}} = \left\{ \frac{1.9542}{(t/t_{\max})} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}}\right) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$\frac{i(t)}{i_{\max}} = \left\{ \frac{1.2254}{(t/t_{\max})} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t}{t_{\max}}\right) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中: $i(t)$ 为瞬态电流随时间的变化; t 为时间; i_{\max} 和 t_{\max} 为瞬态电流最大值和对应的时间。电镀瞬态总电流 $i(t)$ 由三部分组成, 分别为物种吸附到电极对应的吸附电流 i_{ad} 、金属发生还原产生的电流 $i_{3\text{D}}$ 和析氢反应产生的电流 i_{side} , 因此需要对瞬态电流进行去卷积从而得到对应钴还原的电流 $i_{3\text{D}}$, 如式 (5)~(8) 所示。

$$i_{\text{total}}(t) = i_{\text{ad}}(t) + i_{3\text{D}}(t) + i_{\text{side}}(t) \quad (5)$$

$$i_{\text{ad}}(t) = i_{\text{ad}0} \exp(-t / \tau_{\text{ad}}) \quad (6)$$

$$i_{3\text{D}}(t) = C_{\text{cottrell}} t^{\frac{1}{2}} \frac{\varphi}{\phi} \theta(t) \quad (7)$$

$$i_{\text{side}}(t) = C_{\text{side}} \frac{\varphi}{\phi} \theta(t) \quad (8)$$

式中: $i_{\text{ad}0}$ 、 τ_{ad} 、 C_{cottrell} 和 C_{side} 为与时间无关的参数。其中有些可以用物理参数进一步描述, 有些则只能依靠经验参数^[29]。这些与时间无关的常数可能与电位有关, 因此可以通过拟合不同电位下的实验电流瞬态曲线来获得。但 θ 、 φ 以及 ϕ 3 个参数则与时间有关, 式 (9)~(11) 则为各参数与时间的关系。其中 A 表示稳态成核速率常数, 与时间无关, 与 i_0 等参数相同, 可通过拟合得到, C_{coverage} 同 C_{cottrell} 和 C_{side} 一样, 也是与时间无关的参数, 同样可通过拟合得到^[29]。图 1c 为 -1.2 V (vs.Ag/AgCl) 去卷积后的处理结果, 将钴还原的电流瞬态曲线归一化如图 1d 所示, 可以看到与瞬时成核曲线重合度较高, 可以判定 (达到峰值电流前后) 钴在电极上的成核形式主要以瞬时成核为主。初期瞬时成核有利于成核还原活性位点的积累, 但长期的瞬时成核不利于基底的完全覆盖。-1.2 V (vs.Ag/AgCl) 去卷积的各拟合参数如表 1 所示。

$$\theta(t) = 1 - \exp[-C_{\text{coverage}} \cdot t \cdot \phi(t)] \quad (9)$$

$$\phi(t) = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad (10)$$

$$\varphi(t) = 1 - \frac{0.0513 + 0.479 \cdot (At)^{\frac{1}{2}}}{\left[1 - 1.207 \cdot (At)^{\frac{1}{2}} + 1.186 \cdot At \right] \cdot (At)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

采用-1.0、-1.1、-1.2、-1.3、-1.4 以及-1.5 V (vs.Ag/AgCl) 的过电位进行恒电位电镀实验,使用SEM观察镀膜表面微观形貌如图2所示。可以看到,当沉积时间为8 min时,在-1.0~-1.2 V (vs.Ag/AgCl) 电位下,晶粒之间存在黏合现象,晶粒边缘相较更负电位变得不明显,这有利于衬底的无空隙填充。理想的无间隙沉积成核形式应是初期以晶粒数目增长的瞬时成核为主,中后期以晶粒大小增长的连续成核为主,如图3所示。从SEM图可以看到,当处于较低电镀电位时,沉积的晶粒较小,整个电极上的成核主要是以产生新的晶核为主,连续成核也就是晶核的生长并没有占主要地位,这在较正的电位下有所改善。但是在过正的电位下,电流变得更小,致使全局电镀速度较慢。因此从晶粒形态以及电镀速度等方面综合考虑,选取-1.2 V (vs.Ag/AgCl) 为VMS溶液体系中最佳的电镀电位,为后续JGB平整剂的研究提供参考。

2.2 健那绿 B (JGB) 平整剂对改善钴电镀质量的研究

如图4所示,根据CV曲线来确定JGB体系的电化学反应构成。随着JGB的浓度增大,整个CV曲线负移,意味着JGB的添加增大了整个体系的极化程度。因为电位随时间线性改变,所以CV图像的积分也可以等同于电流随时间的积分,面积即为电荷转移的数目,反映为电化学反应的程度。阳极区(-0.5~1.0 V)的积分面积(阳极剥落面积)随JGB浓度的增加出现减小的现象,如图4a所示,统计各浓度积分数值为阳极剥落量 Q ,并与0 mg/L浓度JGB溶液对应剥落量 Q_0 进行归一化比较作图4d,证明钴在电极上的沉积量在减小,同时可以看到在JGB浓度为100 mg/L时这种减小趋势趋近于饱和,可以证明JGB对体系的电沉积的抑制存在一种限度,当达到这种限度后,抑制的效果会在一定程度上减小。如图4b所示,整个弱极化区的电化学体系总电流大于未添加JGB溶液对应的总电流,可以证明在弱极化区(-0.75~0 V)扫描时,JGB即可活化电极表面放电进行电极

表1 -1.2 V (vs. Ag/AgCl) 去卷积拟合各参数大小
Tab.1 -1.2 V (vs. Ag/AgCl) deconvolution fitting of parameter sizes

Potential (vs.Ag/AgCl)/V	$i_{ad0}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$(1/\tau_{ad})/s^{-1}$	$C_{cottrell}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s^{-1/2})$	$C_{side}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{coverage}/s^{-1}$	A/s^{-1}
-1.2	0.74	0.38	0.71	0.69	0.14	1.6

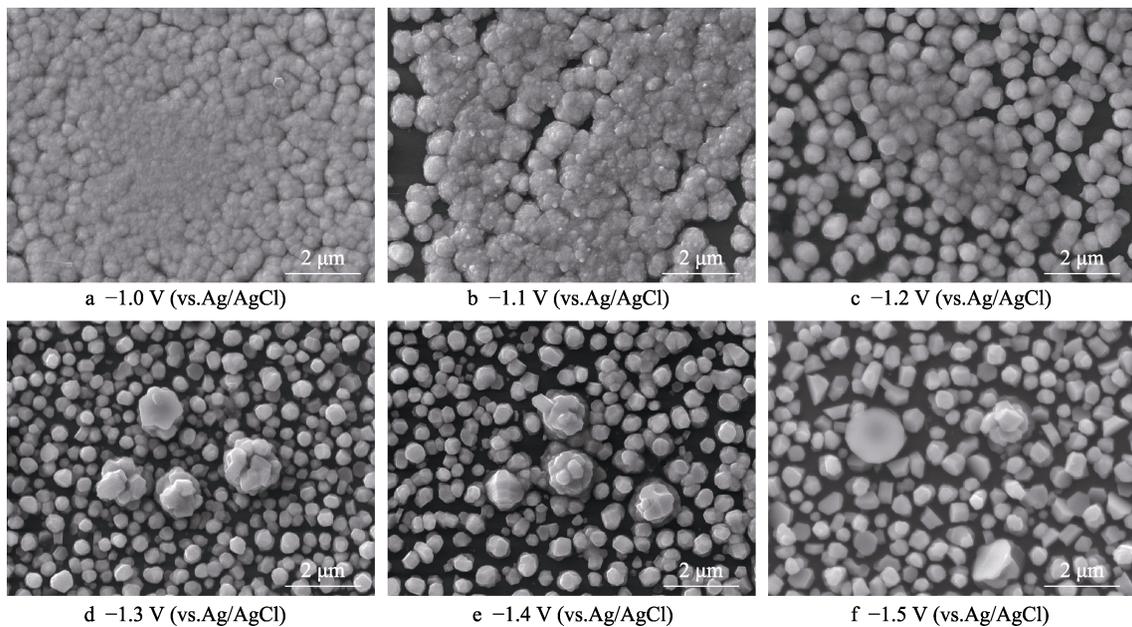


图2 不同电位下电沉积8 min的SEM图
Fig.2 SEM images of Co electrodeposition for 8 min

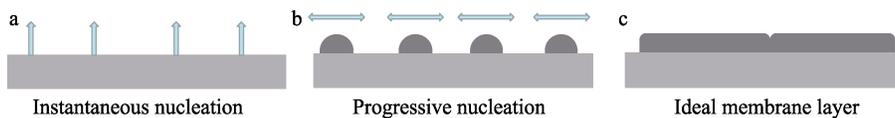
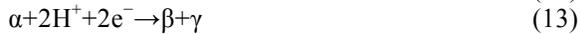


图3 理想成核机理示意图
Fig.3 Schematic of ideal nucleation mechanism

上的某种还原反应。为了更加了解 JGB 对整个电化学体系的影响, 这里采用了无金属阳离子对照溶液(钠盐溶液)来进行实验, 排除金属阳离子还原的部分, 单纯研究 JGB 对质子还原的影响, 如图 4c 所示。结果表明, JGB 加大了整个体系的电流, 证明 JGB 可以促进析氢反应的进行。同时发现除了 0 mg/L JGB 浓度下没有任何峰值且电流极小外, 每个浓度下 CV 曲线存在 2 个不同的反应峰, 这里证明 JGB 与质子还原之间应存在某 2 种电化学反应, 按照 Li 等^[20]的研究, 可由式 (12) 和式 (13) 表示。在式 (12) 中, 2 个质子获得 2 个阴极上的电子并断裂 JGB 中的 N=N 双键生成反应物 α ; 在式 (13) 中, 没有 N=N 双键的产物 A 继续发生扩散传质, 与 2 个质子反应发生电极反应, 产生反应物 β 和 γ , 如图 5 所示^[20]。式 (12) 和式 (13) 对应图如图 4 所示。JGB 参与了电极反应, 从而活化电极表面, 致使弱极化区产生较大的电流, 与 CV 曲线的结果相对应。



除了进行 CV 电化学测试外, 还进行了恒电位下的瞬态电流分析, 以对添加 JGB 的钴电镀成核作用

机理进行探究, 电镀电位设置为恒定值 -1.2 V (vs. Ag/AgCl)。如图 6a 所示, 随着加入的 JGB 浓度增加, 瞬态电流不断减小, 观察 60 s 时的电流值可以看到, 当添加 JGB 浓度仅为 20 mg/L 时, 瞬态电流从 2.45 mA 明显下降到 2 mA, 降低了 20%。这里和图 4 中的 CV 曲线结果一致, 证明少量添加 JGB 即可明显抑制整个电化学体系的反应进程, 体现出总电流的减小, 在一定程度上抑制了钴电镀沉积量, 且随着 JGB 含量的进一步增加, 这种抑制程度逐渐变缓。利用瞬态电流曲线研究整个体系的成核, 完成去卷积算法后, 得到的电流瞬态归一化曲线如图 6b 所示, 可以看到各个浓度对应的成核形式均靠近瞬时成核曲线, 这表明钴在 JGB 的存在下成核初期仍然为瞬时成核, 这有利于衬底的无缝隙填充。同 CV 实验保持一致, 这里也对钠盐替代溶液进行了瞬态电流实验, 用以分析 JGB 对质子还原反应的影响, 如图 6c 所示。随着 JGB 浓度的增加, 反应电流呈现增加的趋势, 证明 JGB 在无金属阳离子体系中存在某种电化学反应, 这和 CV 曲线的结果相对应。综上所述, 对于氢的电极还原反应, JGB 有一定的促进作用(式(12)~(13))。

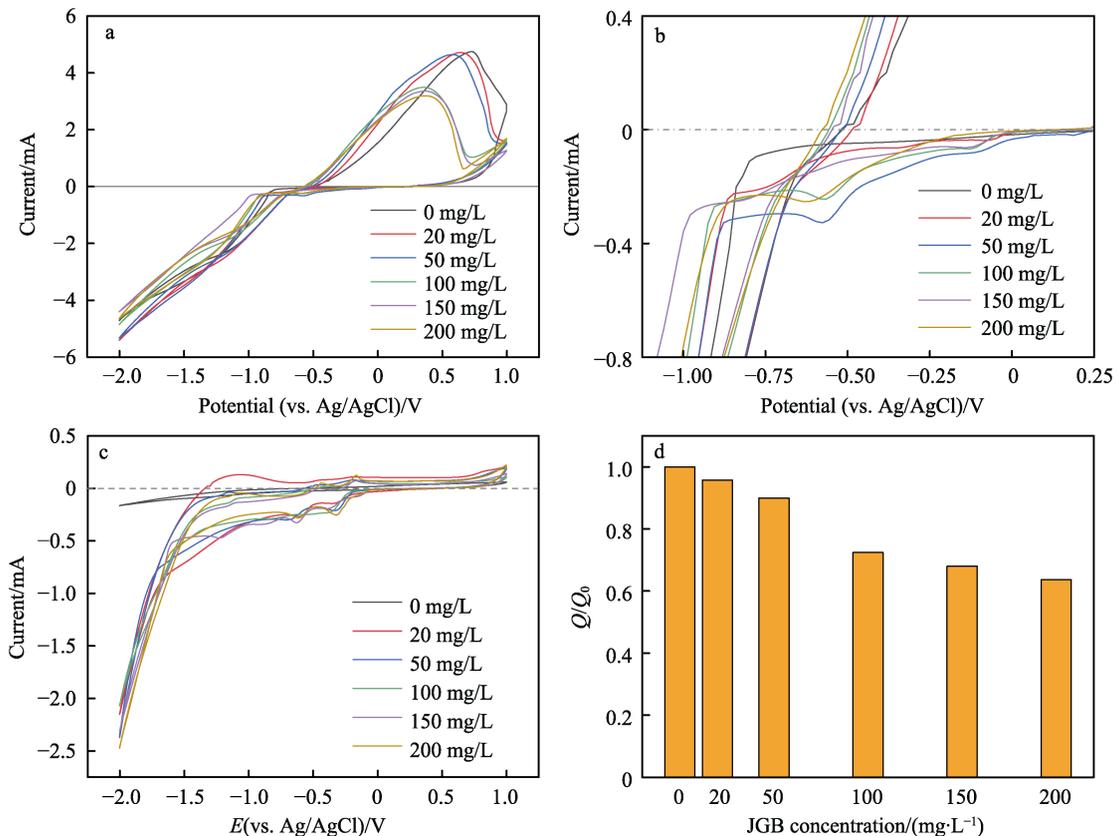


图 4 不同 JGB 浓度下的循环伏安曲线 (扫速为 20 mV/s) (a)、图 a 中循环伏安曲线在弱极化区域的放大图 (b)、钠离子替代体系的不同 JGB 浓度的循环伏安曲线 (扫速为 20 mV/s) (c) 以及不同 JGB 浓度下循环伏安曲线的阳极剥离量归一化对比 (d)

Fig.4 Cyclic voltammety curves at different JGB concentrations at a scanning rate of 20 mV/s (a), amplification of cyclic voltammety curves in the weakly polarized region in Fig.a (b), cyclic voltammogram curves for Na⁺ replacement system with different concentration of JGB a scanning rate of 20 mV/s (c), normalization comparison of anodic spalling for cyclic voltammograms at different JGB concentrations (d)

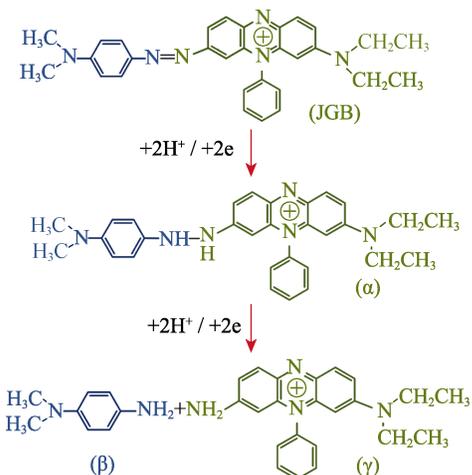


图5 JGB在电极上的两步电极反应示意图
Fig.5 Schematic diagram of two-step electrode reaction of JGB at the electrode

而对于钴的还原, JGB有一定程度的抑制, 但不会改变原有的初期成核形式, 仍旧保以瞬时成核为主的成核形式。

图7a~c为-1.2 V电压下电镀60 min后的样品表面微观形貌。可以看到, 经过1 h的填充, 50 mg/L JGB的溶液实现了较好的无间隙填充(图7b), 100 mg/L JGB的溶液实现了完全无间隙的填充(图7a), 而在未加入添加剂的电镀液中(图7c)对应的沉积缝隙很大。可以发现JGB的加入促使晶粒变得粗大: 直径从大约1 μm增大到3 μm左右, 单晶粒的覆盖面积增大为原来的9倍。除此之外, JGB的加入可以让相连的晶粒之间的边界不再明显, 甚至有融合的现象, 可以认为JGB的加入较未加入相比极大解决了各向异性的问题, 各晶粒之间的取向基本相同, 使衬底晶粒成分更加一致。利用图像处理软件计算衬底覆盖

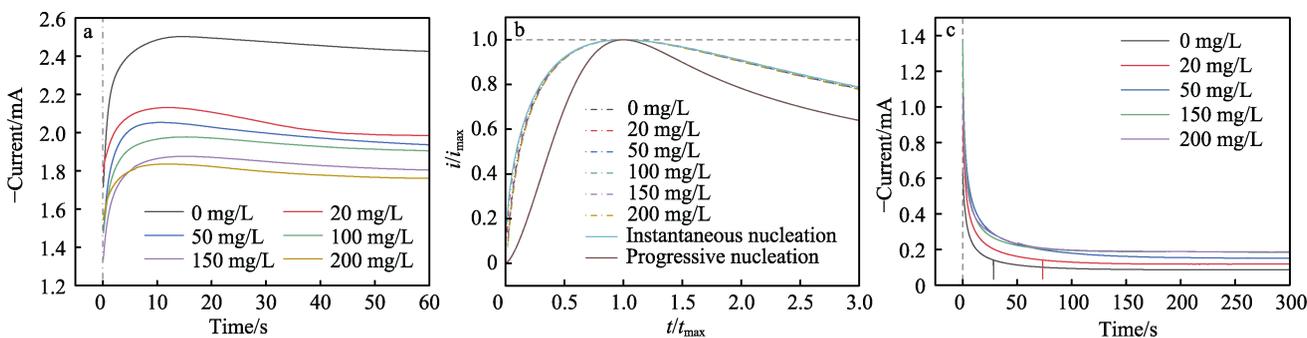


图6 不同JGB浓度下的瞬态电流曲线(电位恒为-1.2 V (vs.Ag/AgCl)) (a)、去卷积后不同JGB浓度下的归一化瞬态电流曲线(b)以及钠离子替换体系的不同浓度的电流瞬态曲线(c)

Fig.6 Transient current curves at different JGB concentrations with a constant potential of -1.2 V (vs. Ag/AgCl) (a), normalized transient current curves at different JGB concentrations after deconvolution (b) and current transient curves for different concentrations of sodium ion replacement system (c)

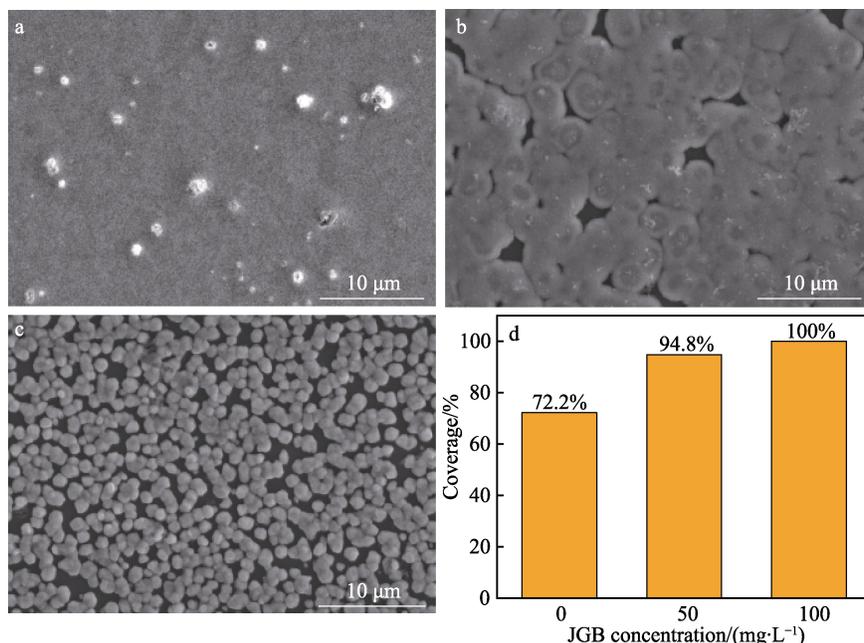


图7 100 mg/L (a)、50 mg/L (b) 和 0 mg/L (c) 健那绿 B 浓度下钴电镀的 SEM 形貌 (电压为-1.2 V, 电镀时间为 60 min) 以及 SEM 图片对应计算的衬底填充率 (d)

Fig.7 SEM morphology of substrate filling at different JGB concentrations of 100 mg/L (a), 50 mg/L (b) and 0 mg/L (c) (All the films were deposited at a potential of -1.2 V for 60 min), and coverage calculated based on the SEM images (d)

率,如图 7d 所示。可以看到,加入了 50 mg/L 的 JGB 可以使衬底的沉积填充率从原来的 72.2% 上升到 94.8%, 加入了 100 mg/L 便可以将衬底的沉积填充率上升到 100%, 在 SEM 中几乎看不到裸露衬底的存在。由此可见, JGB 可以极大改善钴金属还原沉积的填充质量。

XRD 表征可以获得钴镀层的结晶情况, 如图 8 所示。辨别图 8 中衍射线对应的入射角度, 可以看到未添加 JGB 的钴镀层拥有面心立方 (fcc) 排布和密排六方 (hcp) 排布 2 不同的晶粒^[14,30]; 但是在添加了 JGB 平整剂的溶液中, 钴电镀层显示出只有 fcc 排布的晶粒, 因此可以认为 JGB 的加入使钴镀层的晶粒类型趋于统一, 主要为 fcc (111)。在铜互连电子电镀领域中, Huang 等^[31]曾调查过铜更易在钴 fcc (111) 晶面上生长因其低表面能, 故 fcc (111) 是铜电子电镀领域中优选的钴种子层。

根据以上分析, 得出钴的电子电镀机理。JGB 随质子一同扩散至阴极表面, 并与极板上附着的电子相结合, 断裂其 N=N 双键分子结构得到产物 α (式 (12)), 产物 α 与 2 个质子继续发生电极反应, 得到产物 β 和产物 γ (式 (13))。如图 9a 所示, 产物 γ 由于带有不饱和 N 原子 (显正电), 会优先吸附到阴极的尖端处或者是凸起之处^[22], γ 分子剩余 C—H—N

结构可以阻碍新的钴原子成核在其附着点位还原, 从而增强电极表面还原沉积的平整度, 使晶粒生长更加均匀。这种均匀性生长一方面体现在晶粒尺寸的增大, 另一方面产生了统一的晶粒结构, 从而实现衬底的覆盖率增大以及晶粒边界不再明显, 改善了金属电沉积薄膜的质量。产物 γ 的吸附结束于电极表面尖端的消失。如图 9b 所示, 未添加 JGB 的电极表面仍然是尖端保持点位活性, 从而加剧膜层的不平整性。

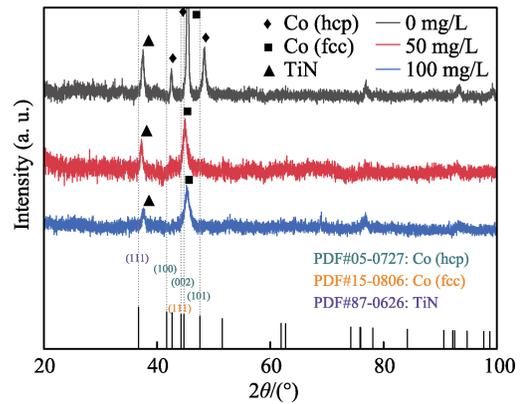


图 8 不同 JGB 浓度溶液中电镀膜层的 XRD 数据
Fig.8 XRD data of electroplated layers in electroplating bath with difference concentrations of JGB

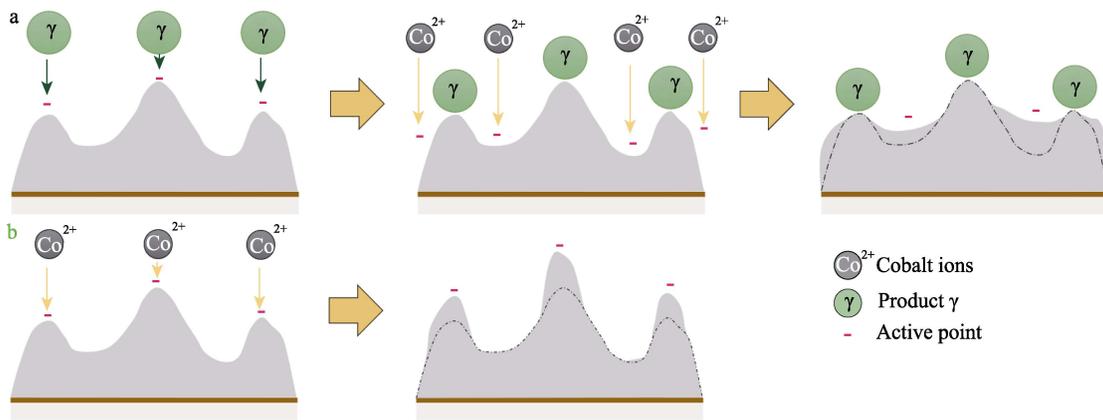


图 9 添加 JGB 的钴电镀示意图 (a) 以及未添加 JGB 平整剂的钴电镀示意图 (b)
Fig.9 Schematic of Co electrodeposition before (b) and after (a) the addition of JGB

3 结论

针对集成电路亚 10 nm 节点新型钴互连金属超平整、无缺陷电子电镀工艺的研发需求, 开展了钴互连电子电镀工艺中的电镀成核机理研究, 并使用平整剂健那绿 B (Janus Green, JGB) 来对钴的电沉积质量进行进一步优化, 并研究了 JGB 在改善电镀质量过程中的作用机理。采用电化学测试方法包括循环伏安、电流瞬态曲线, 以及表征方法包括扫描电镜 (SEM) 以及 X 射线衍射 (XRD) 对钴在 TiN 阻挡层上的电子电镀机理以及 JGB 作用下的成核特点及

晶面取向等进行了研究。结果表明, 在无 JGB 的加入体系中, 成核方式是以瞬时成核为主, 连续成核为辅; 在较正的电镀电位时, 连续成核的占比略有提升, 但是仍然以瞬时成核为主。而 JGB 促进了体系氢还原反应的进行, 并改变了成核的方式, 连续成核占比提升明显; 成核特征变化明显, 包括成核大小和数目, 进而提升了电沉积质量, 实现了更高的薄膜沉积覆盖率。进一步揭示了 JGB 的作用机理: JGB 随质子一同扩散至阴极表面的电子相结合断裂 N=N 双键得到产物 α (式 (12)), 产物 α 与 2 个质子继续发生电极反应, 得到产物 β 和产物 γ (式 (13))。产物 γ

由于带有不饱和 N 原子 (显正电), 会优先吸附到阴极的尖端处或者是凸起之处, γ 分子剩余 C—H—N 结构可以抑制新的钴原子成核, 从而增强电极表面还原沉积的平整度, 使晶粒生长更加均匀。这种均匀性生长一方面体现在晶粒尺寸的增大, 另一方面产生了统一的晶粒结构, 从而实现衬底的覆盖率增大以及晶粒边界不再明显, 改善了金属电沉积薄膜的质量。研究成果对集成电路亚 10 nm 节点新型钴互连金属超平整、无缺陷电子电镀工艺的研发具有重要理论价值。

参考文献:

- [1] PIOTR-PISZCZEK A R. Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties, Applications and Perspectives: Review[C]// Noble and Precious Metals-Properties, Nanoscale Effects and Applications, 2018: 187-213.
- [2] ANDRICACOS P C, UZOH C, DUKOVIC J O, et al. Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections[J]. IBM Journal of Research and Development, 1998, 42(5): 567-574.
- [3] STEINHÖGL W, SCHINDLER G, STEINLESBERGER G, et al. Size-Dependent Resistivity of Metallic Wires in the Mesoscopic Range[J]. Physical Review B, 2002, 66(7): 075414.
- [4] HU Y, HUANG Q. Effects of Dimethylglyoxime and Cyclohexane Dioxime on the Electrochemical Nucleation and Growth of Cobalt[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(1): D3175.
- [5] BOURZAC K. Cobalt could Untangle Chips' Wiring Problems[J]. IEEE Spectrum, 2018, 55(2): 12-13.
- [6] AUTH C, ALIYARUKUNJU A, ASORO M, et al. A 10 nm High Performance and Low-Power CMOS Technology Featuring 3rd Generation FinFET Transistors, Self-Aligned Quad Patterning, Contact over Active Gate and Cobalt Local Interconnects[C]// 2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). San Francisco, CA, USA. IEEE, 2017: 29.1.1-29.1.4.
- [7] GROVER R, ACOSTA T, ANDYKE C, et al. A Reliability Overview of Intel's 10 Logic Technology[C]// 2020 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). Dallas, TX, USA. IEEE, 2020: 1-6.
- [8] VAN DER VEEN M H, VANDERSMISSEN K, DICTUS D, et al. Cobalt Bottom-up Contact and *via* Prefill Enabling Advanced Logic and DRAM Technologies[C]// 2015 IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (IITC/MAM). Grenoble, France. IEEE, 2015: 25-28.
- [9] GRIGGIO F, PALMER J, PAN F, et al. Reliability of Dual-Damascene Local Interconnects Featuring Cobalt on 10 nm Logic Technology[C]// 2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). Burlingame, CA, USA. IEEE, 2018: 6E.3-1-6E.3-5.
- [10] 徐文忠. 基于新型铜互连扩散阻挡层的无籽晶电镀铜的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2014.
XU W Z. Investigation of Seedless Copper Plating on Novel Diffusion Barrier Materials for Cu Interconnect[D]. Shanghai: Fudan University, 2014.
- [11] JIN Y, SUI Y F, WEN L, et al. Competitive Adsorption of PEG and SPS on Copper Surface in Acidic Electrolyte Containing Cl[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(1): 20-27.
- [12] 魏丽君, 周紫晗, 吴蕴雯, 等. 芯片钴互连及其超填充电镀技术的研究进展[J]. 电化学, 2022, 28(6): 22-34.
WEI L J, ZHOU Z H, WU Y W, et al. Research Progresses of Cobalt Interconnect and Superfilling by Electroplating in Chips[J]. Journal of Electrochemistry, 2022, 28(6): 22-34.
- [13] HUANG Q, LYONS T W, SIDES W D. Electrodeposition of Cobalt for Interconnect Application: Effect of Dimethylglyoxime[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(13): D715-D721.
- [14] HU Y, DEB S, LI D, et al. Effects of Organic Additives on the Impurity and Grain Structure of Electrodeposited Cobalt[J]. Electrochimica Acta, 2021, 368: 137594.
- [15] WU J, WAFULA F, BRANAGAN S, et al. Mechanism of Cobalt Bottom-up Filling for Advanced Node Interconnect Metallization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(1): D3136.
- [16] NI X R, CHEN Y M, JIN X F, et al. Investigation of Polyvinylpyrrolidone as an Inhibitor for Trench Superfilling of Cobalt Electrodeposition[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 112: 232-239.
- [17] MA X C, LI Y Q, YANG P X, et al. Influence of Suppressing Additive Malachite Green on Superconformal Cobalt Electrodeposition[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 921: 116696.
- [18] NI X R, WANG C, SU Y Z, et al. Effect of 3-Mercapto-

- 1-Propane Sulfonate Sulfonic Acid and Polyvinylpyrrolidone on the Growth of Cobalt Pillar by Electrodeposition[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2022, 11(1): 1209-1218.
- [19] ZHANG Y M, ZHANG J H, HANG T, et al. Rapid Determination of the Electrodeposition Potential for Cu Superfilling Using a Nanocoons Array Structured Electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(9): D339-D343.
- [20] LI Y B, WANG W, LI Y L. Adsorption Behavior and Related Mechanism of Janus Green B during Copper Via-Filling Process[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(4): D119.
- [21] WANG C, ZHANG J Q, YANG P X, et al. Electrochemical Behaviors of Janus Green B in Through-Hole Copper Electroplating: An Insight by Experiment and Density Functional Theory Calculation Using Safranin T as a Comparison[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92: 356-364.
- [22] 窦维平. 利用电镀铜填充微米盲孔与通孔之应用[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2012, 51(2): 131-138.
- DOU W P. Applications of Microvia and Through-Hole Filling by Copper Electroplating[J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2012, 51(2): 131-138.
- [23] QIU L N, WANG X, HU C F, et al. Electrodeposition of Cu on CoTa Barrier in the Alkaline CuSO_4 -Ethylenediamine Solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(6): 062501.
- [24] WANG X, KIM H, QU X P. Properties of Directly Electroplated Copper on CoMo Alloy Diffusion Barrier[C]// 2014 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT). Guilin, China. IEEE, 2014: 1-3.
- [25] WANG X, CAO L, QU X P. Direct Copper Electrodeposition on Novel CoMo Diffusion Barrier[C]// 2015 IEEE International Interconnect Technology Conference and 2015 IEEE Materials for Advanced Metallization Conference (IITC/MAM). Grenoble, France. IEEE, 2015: 127-130.
- [26] WANG X, YANG G, CAO L, et al. Barrier Layer Dependence of Self-Annealing Effect in Directly Electroplated Copper Films[C]// 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC/AMC). San Jose, CA. IEEE, 2016: 189-191.
- [27] SCHARIFKER B R, MOSTANY J. Three-Dimensional Nucleation with Diffusion Controlled Growth Part I. Number Density of Active Sites and Nucleation Rates Per Site[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 177(1/2): 13-23.
- [28] MOSTANY J, MOZOTA J, SCHARIFKER B R. Three-Dimensional Nucleation with Diffusion Controlled Growth Part II. the Nucleation of Lead on Vitreous Carbon[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 177(1/2): 25-37.
- [29] HU Y, LYONS T, HUANG Q. Influence of Furlil Dioxime on Cobalt Electrochemical Nucleation and Growth[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 022509.
- [30] JIANG L, LONG P M, QIN F, et al. Effect of Electroplating Bath Composition on Corrosion Resistance of Deposited Cobalt Films[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(11): 11137-11149.
- [31] HUANG Q, BAKER-O'NEAL B C, CABRAL C J, et al. Enhanced Grain Growth of Electroplated Copper on Cobalt-Containing Seed Layer[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(12): D3045-D3050.