

# 应用于 MEMS 的单晶硅上无电镀铜、镀镍工艺\*

韩 翔 李 轶 吴文刚 闫桂珍 郝一龙

(北京大学微电子学研究院 微米/纳米加工技术国家级重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 开发了单晶硅上的选择性无电镀铜、镀镍工艺,形成了较为优化的施镀流程,实现了保形性、均镀性较好的铜、镍及其复合镀层.其中针对单晶硅表面的特点,采取了浓酸处理和氧等离子轰击两种表面预处理方法,优化了氯化钯对表面的激活时间,使得镀层质量得到提高.提出了以镍作为中间层以减小镀层应力的方法,施镀后获得的铜镀层的电阻率为  $2.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,铜/镍复合镀层的方块电阻为  $0.19\Omega/\square$ .在单晶硅 MEMS 电感结构上实现了较好的无电镀铜,使得该元件的品质因数超过 25.

**关键词:** 单晶硅; 无电镀; 铜; 镍; MEMS 电感; 品质因数

**PACC:** 8630D; 4283 **EEACC:** 2140

**中图分类号:** TN405 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)05-1059-06

## 1 引言

无电镀铜(或称化学镀铜)是印刷电路板的传统制造方法中制备通孔镀层的最为重要的一个步骤.20 世纪 50 年代即出现了商品化镀铜液,近来,又有新的配方被不断报道.实际应用中,在制备通孔镀层方面,所有的商用无电镀铜溶液都使用甲醛作为还原剂,这是出于对甲醛系统的成本、效率、可控性的综合考虑所决定的.目前在无电镀铜领域,广泛的研究主要集中在 ULSI 中的互连线应用方面<sup>[1]</sup>.

20 世纪 70 年代以来,无电镀镍在工艺、配方、监控、维护等方面获得了迅速的发展.无电镀镍的还原剂以次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )用得最多,这是因为其价格便宜,且镀液容易控制、镀层抗腐蚀性好等优点.目前,无电镀镍已有两百种以上的成熟配方.

在微机电系统(micro-electromechanical systems, MEMS)领域,单晶硅与多晶硅是用于微机械结构的主要材料,这是因为硅有很好的机械性能,掺杂后有较好的导电性.尤其是单晶硅,具有优良的机

械、物理特性,其机械品质因数可高达  $10^6$  数量级,滞后和蠕变极小,机械稳定性好<sup>[2]</sup>.实际中为了提高器件性能,例如,RF 器件的电学品质因数(quality factor,简称  $Q$  值),经常需要很高的导电性(即很小的串联电阻),即使重掺杂单晶硅或多晶硅仍无法满足此要求,因此只能应用金属材料.但是,基于半导体微加工技术所得到的金属的机械特性与单晶硅或多晶硅的相比相差甚远,而且在加工中有许多技术难题.

为了同时获得良好的电学特性和机械特性,硅上的无电镀金属特别是无电镀铜工艺开始获得重视<sup>[3~5]</sup>,目前大多数研究是针对多晶硅材料的.人们希望在单晶硅微结构上实现较好的镀铜,因为单晶硅在 MEMS 领域的使用同样十分广阔,且机械、物理性能更为优良.在硅 MEMS 上实现铜互连,对于实现 MEMS 制造工艺与深亚微米高速 CMOS 集成电路主流工艺相兼容,亦具有重要意义.

本文研究了单晶硅上的无电镀铜、镀镍工艺技术,特别是为提高镀层质量而采取的各种工艺处理方法以及工艺优化.本文还报道了其在单晶硅 MEMS 电感上的应用,结果使得电感的  $Q$  值达到较

\*国家自然科学基金资助项目(批准号:90307007)

韩 翔 男,硕士研究生,主要从事铜互联、RF MEMS 和 NEMS 的研究.

李 轶 女,硕士研究生,主要从事铜互连和 RF MEMS 的研究.

吴文刚 男,副教授,主要研究方向为 MEMS/NEMS. Email: wuwg@ime.pku.edu.cn

2004-07-18 收到,2004-12-27 定稿

高水平.

## 2 无电镀工艺

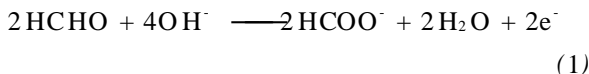
### 2.1 无电镀铜

无电镀铜的基本原理是:溶液中,在具有催化活性的固体表面上发生化学反应,由还原剂将铜离子还原成铜原子,铜原子沉积在固体表面形成金属铜层.

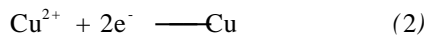
在无电镀铜前,需要将样品浸入到激活液中进行激活以形成具有催化活性的表面.激活液采用的是氯化钯和氢氟酸的混合溶液,其配比是 850mL  $H_2O + 150mL HF + 0.2g PdCl_2$ .激活时间在 1min 左右.在这一步湿法激活中,硅表面的本征氧化层被 HF 侵蚀掉,Pd 激活层(又称种子层)在硅表面形成,成为随后铜原子沉积的成核中心,而在不活泼的表面如氧化物、氮化物或玻璃衬底等材料上则没有形成 Pd 激活层.因此,无电镀铜时,在这些非激活表面上不出现铜原子的沉积,从而可实现选择性.

无电镀的过程是一个自催化的过程,反应一旦开始,就会不断沉积.样品放入含有硫酸铜和以甲醛为还原剂的碱性反应溶液中,其反应方程<sup>[6]</sup>为:

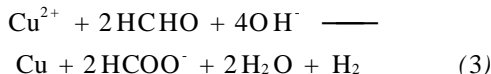
阳极:



阴极:



总方程式:



镀铜液的配方如表 1 所示,其中主盐是五水硫酸铜,还原剂是甲醛,络合剂是乙二胺四乙酸(EDTA).加入氢氧化钾是用来调节溶液的 pH 值.二二联吡啶作为光亮剂(稳定剂),能够减小平均粗糙度.RE610 作为一种表面活性剂,作用是减小表面张力,从而使铜镀层的表面更加平滑光亮<sup>[3]</sup>.镀铜液的温度通常设置在 60 °C,pH 值调节到 12~13.

表 1 无电镀铜溶液的配方

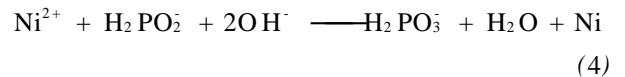
Table 1 Recipe of electroless copper-plating solution

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7g/L
EDTA(乙二胺四乙酸)	15g/L
KOH	18g/L
二二联吡啶	25mg/L
RE610	2.4mg/L
HCHO	5ml/L

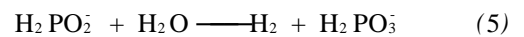
### 2.2 无电镀镍

在无电镀镍前,同样是将样品浸入到激活液中进行激活.激活液采用的仍是氯化钯和氢氟酸的混合溶液,其配比如前.激活原理与镀铜相同.激活后,样品放入含有硫酸镍和以次亚磷酸钠为还原剂的碱性反应溶液中,其反应方程为:

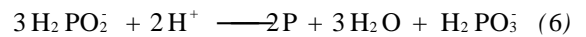
碱性镀液反应式为:



氢气的产生:



磷的析出:



由(6)式可知,实际上沉积出来的并非是纯镍,而是 Ni-P 的合金.由于(6)式的反应速度通常远低于(4)和(5)式的反应速度,故合金层中磷量一般在 1%~15%(重量)范围内变动<sup>[7]</sup>.

镀镍液的配方如表 2 所示,其中主盐是六水硫酸镍,还原剂是次亚磷酸钠,络合剂是柠檬酸二钠.最后加入氨水,调节溶液的 pH 值至 7~8.镀镍液的温度通常也设置在 60 °C.

表 2 无电镀镍溶液的配方

Table 2 Recipe of electroless nickel-plating solution

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	19g/L
柠檬酸二钠	20g/L
次亚磷酸钠	20g/L
氨水	滴加至 pH=7~8

### 2.3 复合镀层结构

为了防止铜在空气中被氧化以及方便于测试,我们采用了先镀铜,再在铜表面镀镍的复合镀层结构.根据无电镀原理,由于铜对镀镍溶液中的还原剂没有自催化活性,为了使镀镍得以实现,需要在镀铜后,再次用激活液激活表面,然后再镀镍.在此基础上,我们还实现了 Cu/Ni 和 Ni/Cu/Ni 复合镀层结构.由于镍对甲醛有自催化活性,镀镍后可实现直接镀铜,无需激活.

## 3 分析与讨论

### 3.1 表面预处理

由于单晶硅具有完整的晶格结构和光滑的表面,因此在其上镀铜相对于在多晶硅上镀铜要困难.

我们采取两种方法对单晶硅表面进行预处理：一是用浓硫酸 + 双氧水 (5 : 1) 煮 (或热泡) 预镀工件；二是用氧等离子体轰击单晶硅表面。这样做可以达到清洁表面并使之更适于无电镀的效果。实验表明，经过这两种方法的预处理，铜镀层质量有了明显地提高。图 1 (a) 和 (b) 分别示出了未经预处理与经预处理施镀后的镀层表面情况。

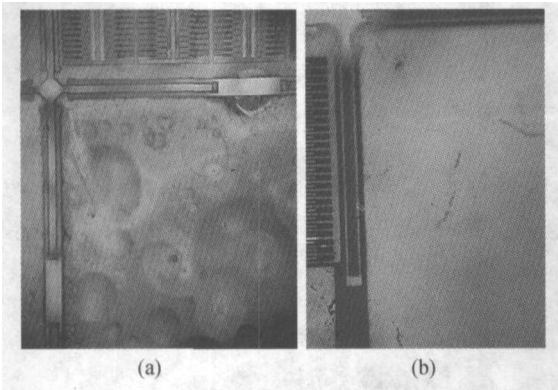


图 1 (a) 未经预处理的器件表面的镀铜情况；(b) 煮酸后器件表面的镀铜情况

Fig. 1 Plated copper surfaces on the devices without pretreatment (a) and with acid immersion pretreatment (b), respectively

### 3.2 优化激活时间

实际镀铜后，在扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 下观察，发现有时会出现如图 2 所示的现象。即在镀层的表面上有某些珊瑚状突起，这些突起在宏观上影响了铜层的亮度，微观上影响了镀层的平整度。对于一定的器件结构来说，例如梳齿驱动结构或电容结构，这种突起很可能导致两相邻极板的搭接，从而造成短路。

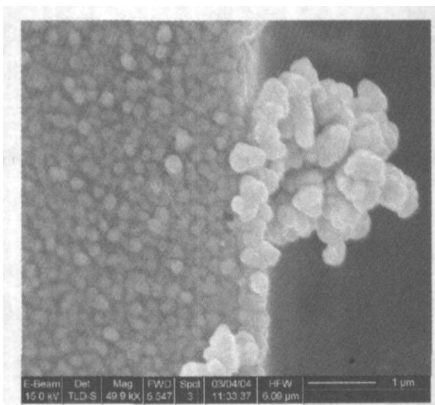


图 2 铜镀层表面突出的珊瑚状晶体

Fig. 2 Extruded coral crystal on surface of plated copper

对于这种现象，合理的解释是由于激活不均匀造成的。对于单晶硅器件结构表面来说，由于其自身或在加工过程中造成的表面状况不同，以及结构的特殊性，在激活过程中容易形成催化中心分布不均匀，这就导致在之后的镀铜过程中，以钯为催化中心的沉积具有不均匀性。

为了使激活更加均匀，我们研究了不同的激活时间对这种结晶体突起的影响。实验发现，激活时间在 30 ~ 60s，相同施镀时间得到的结晶体突起的尺寸和分布密度是比较优化的。

### 3.3 减小镀层应力的方法

对于多数镀铜结果来说，随着铜层厚度的增加，表面会出现鼓起现象，严重时表面将裂开。从固有应力角度出发，比较硅、铜及镍的晶格常数如下： $Si = 0.357$  nm,  $Cu = 0.356$  nm,  $Ni = 0.352$  nm。从理论上来看，镀镍的情况似乎应当与镀铜的相差不大，然而实际上，在相同厚度下，镍镀层的应力情况相对于铜镀层要好得多。经过研究发现，这是因为 (6) 式所示反应中 P 的析出。平衡状态下镍镀层基本上是由纯 Ni 和金属间化合物  $Ni_3P$  组成<sup>[7]</sup>。Ni +  $Ni_3P$  混合的结果，使得镍镀层的应力情况相对于铜镀层要好得多。从热应力角度来看，比较硅、铜及镍的热膨胀系数如下： $Si = 2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ ,  $Cu = 16.5 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ ,  $Ni = 13.3 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$  (非晶态镍磷合金在磷的质量分数为 0.10 时的热膨胀系数为： $13.8 \times 10^{-6} \sim 14.5 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ <sup>[8]</sup>)，镍介于铜、硅之间。

从以上的理论分析中，我们可以得出一个推论，即采用无电镀镍层作为中间层进行镀铜，所得到的镀层的应力应当小于直接镀铜的结果，进一步的实验验证了这个推论。在实验用的硅片上，一些区域是经过离子注入的，而其余地方是没有经过离子注入的。图 3 (a) 反映的是直接镀铜 6min 后的情况，图 3 (b) 反映的是先镀镍 1min，接着再镀铜 6min 的情况。由图 3 可见，直接镀铜时，离子注入区域内起泡现象严重，而先镀镍再镀铜时，该区域内表面平整，没有鼓起现象。因此，可以采用镍镀层作中间层，这样可以减小应力，使表面光滑，从而更有利于沉积较厚的铜层。

### 3.4 施镀流程

图 4 是经无电镀后一硅微机械梁结构的截面，可见其镀层保型性比较好，四周的均匀性比较一致。

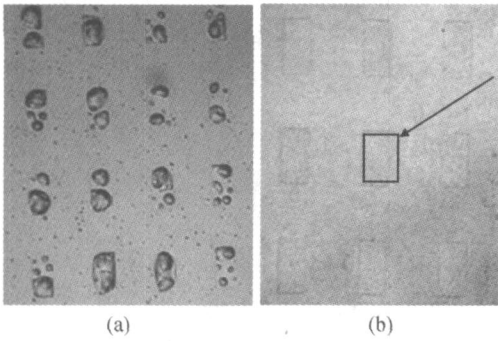


图 3 在离子注入区域直接镀铜时的情况(a)和先镀镍再镀铜时的情况(b)

Fig.3 Surfaces of plated copper (a) and plated copper/nickel (b) in ion-implanted region

经实验验证,我们将单晶硅上实现优质薄铜镀层的施镀流程总结为:首先对硅片进行预处理,包括煮酸与氧等离子轰击,其中煮酸这一步必不可少;其次,对硅片进行选择性激活,其中可通过二氧化硅、氮化硅等掩模实现选择性;再次,用无电镀溶液先后实现选择性镀镍、镀铜,即以镍镀层作为中间层进行镀铜(铜层外是否还要镀镍应根据实际需要而定).

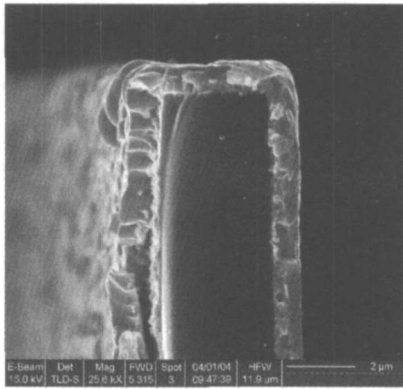


图 4 无电镀后硅微机械梁的截面图

Fig.4 Section of single-crystal-silicon beam after electroless plating

## 4 实验结果

### 4.1 方块电阻

对于铜来说,体电阻率为  $1.67\mu\Omega \cdot \text{cm}$  (20 ~ 25),然而当薄膜厚度在  $0.2\mu\text{m}$  以下时,其电阻率不是一个常数.我们通过台阶仪测镀层厚度,采用四探针法测方块电阻.当铜镀层厚度  $d = 0.15\mu\text{m}$ ,测得  $R = 0.15 / \text{cm}$ ,经换算得  $\rho = 2.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,这与

文献[9]中的报道基本相符;当铜镀层厚度  $d = 0.4\mu\text{m}$ ,测得  $R < 0.1 / \text{cm}$ ,但最接近表面的铜层已出现龟裂.

在我们的研究中,镍镀层厚度已达到  $0.9 \sim 1\mu\text{m}$ .但是,因为镍的电阻率相对铜的较大,所以单独镀镍对减小方块电阻意义不大.而先镀镍再镀铜,由于镍镀层做中间层,有效地减小了应力,使镀层总厚度达到  $1\mu\text{m}$  左右,其方块电阻达到  $0.19 / \text{cm}$ .

### 4.2 在 MEMS 电感上的应用

图 5 所示是一个 MEMS 加工技术结合无电镀铜、镀镍技术实际制作的单晶硅螺线电感,其无电镀工艺过程是:去离子水清洗,浓硫酸 + 双氧水煮 2min,去离子水清洗后在激活液中激活 2min,无电镀铜 10min.

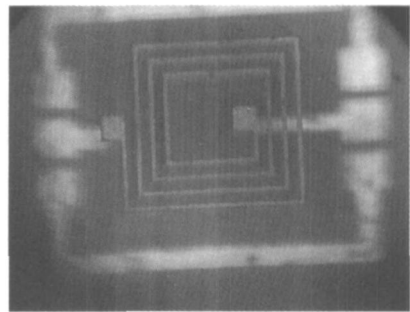


图 5 无电镀铜后的单晶硅螺线电感

Fig.5 Single-crystal-silicon spiral inductor after the electroless plating

为了保护铜镀层,并避免测试探针直接接触铜,我们在铜镀层外再进行了无电镀镍(激活 1min,无电镀镍 1min).测试表明,施镀前的单晶硅螺线电感结构,其  $Q$  值在高频下为 0.而经过上述无电镀工艺后,测得的排除寄生效应后的  $Q-f$  曲线如图 6 所示.根据该曲线,发现电感  $Q$  值在高频下超过了 25.由此可见采用无电镀铜对于提高单晶硅 MEMS 电感  $Q$  值的积极效果.

## 5 结论

本文研究了单晶硅上的无电镀铜、镀镍工艺,形成了较为优化的施镀流程,获得了保形性、均镀性较好的铜、镍及其复合镀层.其中针对单晶硅表面特点,采取了浓酸处理和氧等离子轰击两种表面预处理方法,控制氯化钯对表面的激活时间至 30 ~ 60s.

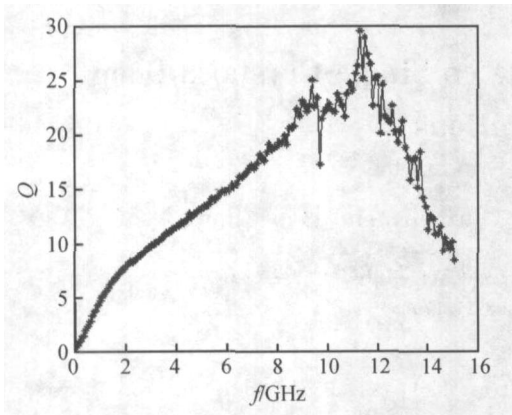


图 6 无电镀铜 10min、镀镍 1min 后的电感的  $Qf$  曲线

Fig.6 Measured  $Qf$  curve of an inductor after 10min electroless copper plating and then 1min electroless nickel plating

实验证明,这些新措施使镀层的质量得到提高. 提出并解释了以镍镀层作为单晶硅与铜镀层之间的中间层以减小整个镀层应力,从而提高铜镀层的厚度及质量的方法.

在提高电学性能方面,对于镀铜,得到了  $R < 0.1 \Omega$  的结果;对于镀镍,镍镀层厚度约有  $0.9 \sim 1\mu\text{m}$ ;对于铜/镍施镀,所得复合镀层总厚度也达到  $1\mu\text{m}$  左右,方块电阻达到  $0.19 \Omega/\square$ . 对于一种具体的单晶硅 MEMS 电感,经过镍/铜施镀,其  $Q$  值超过 25.

参考文献

[ 1 ] Wang Yangyuan ,Kang Jinfeng. Development of ULSI inter-

connect technology—copper interconnect with low  $k$  dielectrics. Chinese Journal of Semiconductors,2002,23(11):1126 (in Chinese) [ 王阳元,康晋锋. 超深亚微米集成电路中的互连问题——低  $k$  介质与 Cu 的互连集成技术. 半导体学报,2002,23(11):1126 ]

[ 2 ] Liu Guangyu,Chen Ming,Wu Zhihe,et al. New transducer technology and its applications. Beijing:Bei Hang University Press,1995:1,25[刘广玉,陈明,吴志鹤,等. 新型传感器技术及应用. 北京:北京航空航天大学出版社,1995:1,25]

[ 3 ] Yeh J L A,Jiang H,Neves H P,et al. Copper-encapsulated silicon micro-machined structures. J Microelectromech Syst,2000,9(9):281

[ 4 ] Jiang H,Yeh J L A,Wang Y,et al. Electromagnetically shielded high  $Q$  CMOS-compatible copper inductors. In: Tech Dig IEEE Int Solid-State Circuits Conference (ISSCC),2000:330

[ 5 ] Jiang H,Wang Y,Yeh J L A,et al. On-chip spiral inductors suspended over deep copper-lined cavities. IEEE Trans Micro Theory Tech,2000,48(12):2415

[ 6 ] Paunovic M. Electrochemical aspects of electroless deposition of metals. Plating,1968,55(11):1161

[ 7 ] Jiang Xiaoxia,Shen Wei. The fundamentals and practice of electroless plating. Beijing:National Defence Industry Press,2000:3,31,100,156[姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践. 北京:国防工业出版社,2000:3,31,100,156]

[ 8 ] Crehan WJ. Electroless nickel deposits. Metal Finishing,1975,73(1):38

[ 9 ] Zhang Guohai,Qian He,Xia Yang,et al. Electroplating technology for copper interconnection in ULSI. Chinese Journal of Semiconductors,2001,22(8):1093 (in Chinese) [ 张国海,钱鹤,夏洋,等. ULSI 铜互连线技术中的电镀工艺. 半导体学报,2001,22(8):1093 ]

## Electroless Copper and Nickel Plating on Single-Crystal Silicon for MEMS Applications \*

Han Xiang, Li Yi, Wu Wengang, Yan Guizhen, and Hao Yilong

(National Key Laboratory of Micro/ Nano Fabrication Technology, Institute of Microelectronics,  
Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract :** The process of electroless copper and nickel plating on single-crystal silicon is developed. In the process, two pretreatment methods, acid immersion and oxygen plasma bombardment, are applied to improve the quality of plated film. The activation time using palladium chloride is optimized. The stress in plated copper/ nickel film can be reduced using of nickel as an interface layer. Through an optimal processing flow obtained, the copper film with  $= 2.1\mu\text{m}$  as well as copper/ nickel compound film with  $0.19\mu\text{m}$  are plated successfully on single-crystal silicon surface, respectively. The achieved films also have good coverage. The single-crystal silicon MEMS inductors are well plated by electroless copper and nickel plating, and their quality factors exceed 25.

**Key words :** single-crystal silicon; electroless plating; copper; nickel; MEMS inductor; quality factor

**PACC :** 8630D; 4283      **EEACC :** 2140

**Article ID :** 0253-4177(2005)05-1059-06

---

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 90307007)

Han Xiang male, graduate student. His current researches are on RF MEMS and NEMS.

Li Yi female, graduate student. Her current researches are on RF MEMS.

Wu Wengang male, associated professor. His current researches are on MEMS and NEMS. Email: wuwg@ime.pku.edu.cn

Received 18 July 2004, revised manuscript received 27 December 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics