

文章编号: 1006-3471(2003)01-0081-06

# 聚乙二醇类表面活性剂对硅表面 无电沉积Ag膜光滑作用研究

佟 浩, 乔志清, 景粉宁, 李梦柯, 王春明\*

(兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 应用原子力显微镜技术及开路电位~ 时间谱技术, 研究了非离子表面活性剂聚乙二醇 2000, 6000, 20000 对硅(100)表面无电沉积银膜的光滑作用。实验表明硅(100)表面无电沉积银的光滑程度以及镀层的质量均随聚乙二醇聚合度的增加而变好。

**关键词:** 无电沉积银; 硅(100); 聚乙二醇; 开路电位~ 时间谱技术; 原子力显微镜

**中图分类号:** O 647. 2

**文献标识码:** A

无电沉积(electroless deposition)技术是在单晶硅片表面构建亚微米级金属薄膜<sup>[1]</sup>的主要方法。无电沉积只要将预表面处理的硅片浸入无电沉积溶液或将溶液喷淋于硅片上, 便能形成金属膜。操作简便, 成本较低。当在硅片上制备能用于制造大规模或超大规模集成电路板的金属膜时, 由于金属膜的厚度要求控制在亚微米级(一般为0.15~0.25  $\mu\text{m}$ )以内, 为此必须配制合适的无电镀浴以防镀膜出现针孔和窝洞。一般的处理是在镀液配方中使用添加剂以期达到镀层光滑、平整无孔。通常所采用的光滑剂(添加剂)大多是各类表面活性剂<sup>[2, 3]</sup>, 但大多文献对此都严格保密<sup>[4~6]</sup>, 且就表面活性剂所起的光滑作用亦缺乏系统性研究。本文应用原子力显微镜和开路电位~ 时间谱技术研究了非离子表面活性剂聚乙二醇 2000, 6000, 20000 对硅(100)表面无电沉积银的光滑作用。实验表明硅(100)表面无电沉积的光滑程度及其镀层质量均随聚乙二醇聚合度的增加而变好。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

CHI-660 电化学工作站(美国), 电解池由聚四氟乙烯材料加工而成, 体积 40 mL, 工作电极为自制硅片(100), 镶嵌于电解池底部小圆孔中, 电极面用固定硅片的O型橡胶圈定型为圆盘状, 面积 0.070 69  $\text{cm}^2$ 。参比电极为双盐桥饱和甘汞电极(外盐桥内充饱和  $\text{KNO}_3$  溶液), Pt 丝为辅助电极。P47-SPM-MDT 型原子力显微镜(俄罗斯)。

收稿日期: 2002-04-19, 修订日期: 2002-07-01

\* 通讯联系人, Tel: (86-931) 8911895(H)

国家自然科学基金(20073017)资助

## 1.2 试剂

0.1000 mol/L  $\text{AgNO}_3$  保存液: 称取 4.2470 g  $\text{AgNO}_3$  (上海试剂厂), 经水溶解后转到 250 ml 棕色容量瓶中定容; 2.0 mol/L  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液: 将 35.8 ml 浓  $\text{NH}_4\text{OH}$  (61%, 上海试剂厂) 溶液用水稀释到 250 ml 容量瓶中用水定容;  $\text{HCl}$  (36%, 上海试剂厂);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (31%, 上海试剂厂);  $\text{NH}_4\text{F}$  (40%, 上海试剂厂);  $\text{HF}$  (40%, 上海试剂厂). 所有试剂均为分析纯. 水为去离子水再蒸馏后使用. 高纯  $\text{N}_2$  除氧硅片 (p-型, 取向 100, 厚度为  $650 \pm 25 \mu\text{m}$ , 电阻率  $15 \sim 25 \Omega\text{cm}$ , 北京有研硅谷半导体材料公司).

## 1.3 硅片的表面处理

将硅片切成  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  大小, 在超声波清洗器中清洗 10 min, 然后置于 80 °C, 组成  $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{NH}_4\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 20 : 20 : 100$  的溶液中浸泡 5 min, 取出水洗后再放入 80 °C, 组成  $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 20 : 20 : 120$  的溶液中浸泡 5 min, 再水洗以除去表面污染物. 最后在室温下于体积比为  $V(\text{HF}, 40\%) : V(\text{NH}_4\text{F}, 40\%) = 20 : 200$  的溶液中浸泡 2 min 以除去表面硅氧化物 (刻蚀). 水洗后立即放入真空干燥器中备用.

实验之前先将经处理后的硅片于室温下放在  $1.127 \times 10^{-3} \text{ mol/L PdCl}_2 + 0.45 \text{ mol/L HF} + 8.7 \text{ mol/L 醋酸 (HAC)} + 0.036 \text{ mol/L HCl}$  的溶液中 2 min 以获得 Pd 活化的表面.

## 1.4 化学镀银实验步骤

将上述经 Pd 活化后的硅片浸入到组成为:  $0.0016 \text{ mol/L AgNO}_3 + 2.24 \text{ mol/L NH}_3 + 0.56 \text{ mol/L HAC} + 0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{NH}_2$  (pH 10~10.5) 的化学镀液中, 经无电沉积 20 s 后, 立即取出用超纯水清洗.

## 1.5 开路电位~ 时间谱测量

将表面处理后的硅片, 用橡胶密封圈镶嵌于电解池底部小圆孔中, 接好三电极系统, 经滴水润湿确信无气泡后, 置于经  $\text{N}_2$  气除氧后的待测定溶液中立即进行开路电位~ 时间谱测量.

## 1.6 AFM 镜像分析

用滤纸吸干无电沉积银后的硅片水分, 立即进行 AFM 镜像分析.

# 2 结果与讨论

## 2.1 聚乙二醇 2000, 6000, 20000 存在下无电沉积银硅片的 AFM 镜像分析

图 1 分别示出不使用和使用聚乙二醇时无电沉积银硅片的 AFM 镜像, 其中各分图并排的左方为 2 维平面图, 右方为 3 维立体图. 如图可见, 无表面活性剂存在时 (图 1 a), AFM 图所显示的 Ag 沉积层极不均匀, 且颗粒很大; 加入聚乙二醇后, Ag 沉积层均匀性变好, 且随着所加入的聚乙二醇分子量之增加, 其致密性、均匀性均逐步向更好的方向变化. 由图可见, 当镀液中有聚乙二醇 2000 (图 1 b) 存在时, 硅片表面沉积银的颗粒较大, 相应地其 AFM 镜像三维立体图于 50 nm 纵坐标上所显示的银簇高低差也较大. 但如镀液中加入的是聚乙二醇 20000 (图 1 d), 则硅片表面的银颗粒及其 AFM 镜像三维立体图于 40 nm 纵坐标上所显示的银簇高低差均同时较小, 且更加均匀. 由图 1 各分图所计算的表面粗糙度依次为: a: 8.5, b: 6.6, c: 5.2,

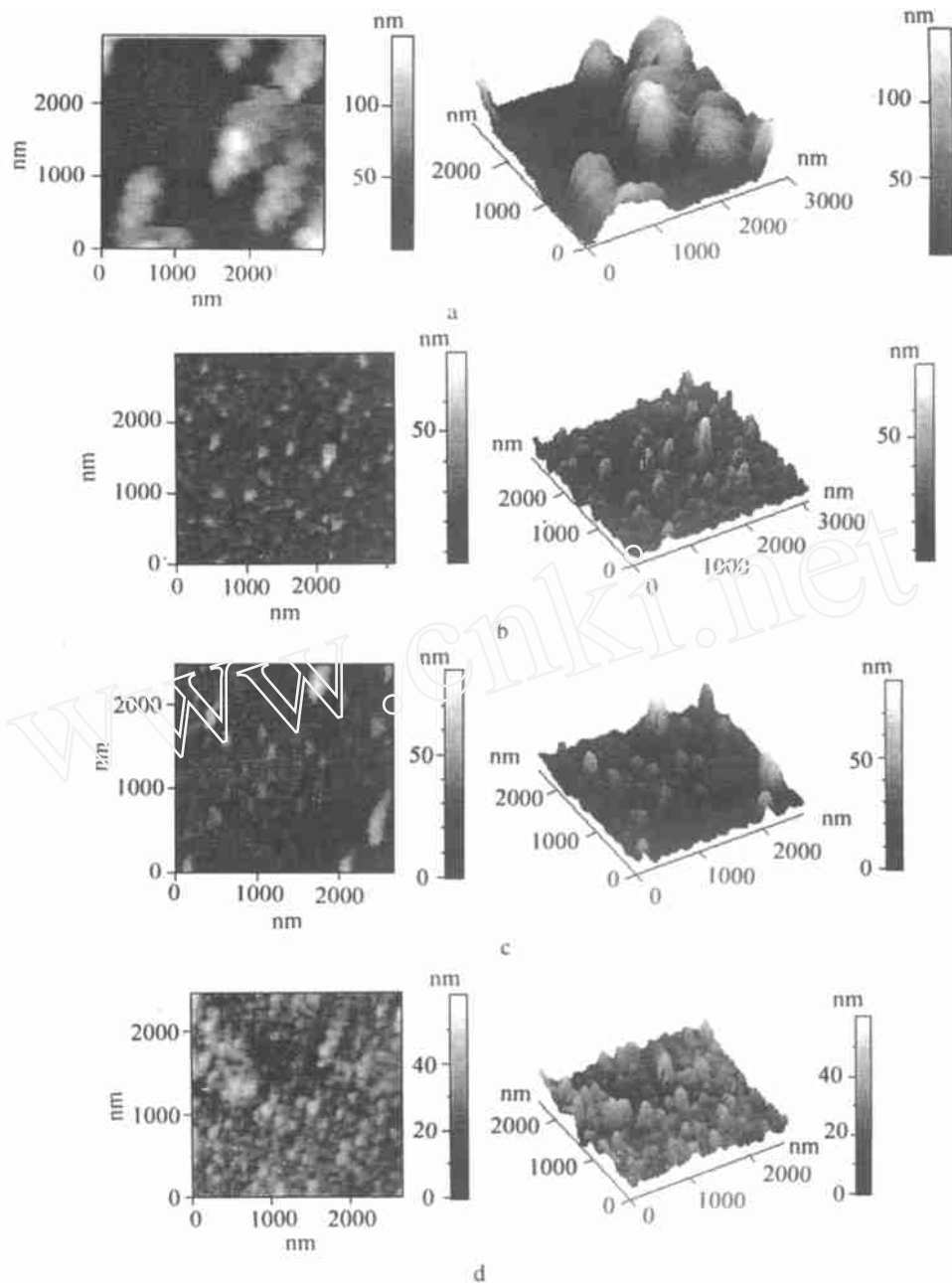


图 1 硅表面的 AFM 镜像(图中左方为 2 维图, 右方为 3 维图)硅片经蚀刻并进行过 Pd 活化处理, 在  $0.0016 \text{ mol/L AgNO}_3 + 2.24 \text{ mol/L NH}_3 + 0.56 \text{ mol/L HAC} + 0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{NH}_2$  (pH 10~10.5) 溶液中无电沉积银 20 s

Fig 1 AFM surface images of Ag film on Pd-activated Si wafer (the figure on the left is 2D and on the right is 3D). The composition of electroless Ag bath is  $0.0016 \text{ mol/L AgNO}_3 + 2.24 \text{ mol/L NH}_3 + 0.56 \text{ mol/L acetic acid} + 0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{NH}_2$  (pH 10~10.5). Deposition time: 20 s  
a) without surfactant in bath; b) the bath +  $0.05 \text{ g/L}$  polyethylene glycol 2000; c) the bath +  $0.05 \text{ g/L}$  polyethylene glycol 6000; d) the bath +  $0.05 \text{ g/L}$  polyethylene glycol 20000

d: 4.9 呈现了一定的规律性, 即随着聚乙二醇聚合度从 2 000 增加到 20 000, 无电沉积银的颗粒依次变小, 致密性加强, 表面平滑性变好。

按文献[7], 对聚乙二醇类非离子表面活性剂, 一般每增加两个碳原子, 临界胶团浓度 (cmc) 下降约为原来的 1/10。据此则在上述 3 种不同分子量的聚乙二醇当中, 聚乙二醇 20000 具有最小的 cmc 值。cmc 越小, 该表面活性剂于溶胶中形成胶团所需的浓度越小, 从而其改变界面性质作用所需的浓度也越小, 表面活性越高。这与图 1 所得到的结果完全一致。聚乙二醇类非离子表面活性剂在本研究中所起的作用应当是降低镀件表面吸附溶剂的表面张力, 增加了镀件表面无电沉积银的有效面积。

## 2.2 硅片/溶液界面态的开路电位 ~ 时间曲线

图 2 为经 Pd 活化的硅片在不添加任何表面活性剂的无电沉积溶液中的开路电位 ( $E$ ) ~ 时间 ( $t$ ) 曲线。图 2 示出, 当溶液中未加还原剂胼时, 即图上 0~120 s

区间内  $E \sim t$  曲线未见有明显下降。至 120 s 加入还原剂胼后, 则开路电位 ( $E$ ) 急剧下降, 这显然是由于胼对银离子的还原作用使电极表面  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  突然减少, 由此导致界面电势的降低, 反应的主要生成物是单质 Ag, 副产物是  $\text{N}_2$  和  $\text{NH}_3$ 。

值得一提的是, 实验所用硅片虽经  $\text{PdCl}_2$  溶液的活化处理, 但起始电位依然是在负电位区。这说明活化 Pd 层并没有完全占据硅的表面。这一点将在图 3 中得到进一步证实。

图 3 为无电沉积银溶液中分别添加聚乙二醇 2000, 6000, 20000 后硅电极的开路电位 ~ 时间曲线, 图中反映了明显而规律的差别。

按图 3, 3 条曲线起点 (0s) 的开路电位 ( $E$ ) 均为负值, 且比图 2 相应的起点电位更负。原因是由于胼的存在,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  和胼在主体溶液中发生自相反应 (镀液本体存在微量的氧化还原反应), 致使在图 3 的实验条件下, 电极上  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的表面浓度要比图 2 的小些。对晶向为 100 的硅片, 经在含有  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  溶液中进行表面化学刻蚀并预镀晶籽元素钯后, 硅表面除了覆盖钯层外, 还会由于该硅片在制备过程中产生的金属离子掺杂以及难以避免的晶格缺陷, 致使部分表面硅原子具有相当于共价键断裂时形成的单电子悬挂键<sup>[8,9]</sup>。Si(100) 表面具

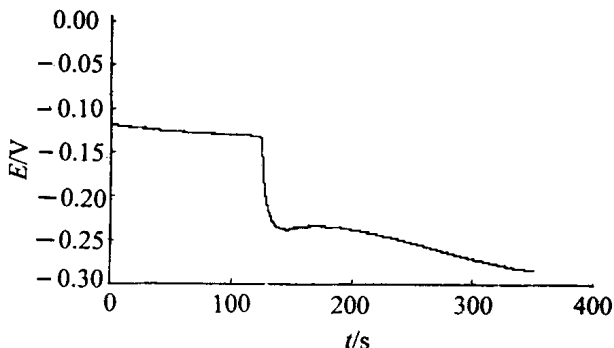


图 2 Pd 活化硅片的开路电位~时间曲线 0~120 s 的溶液组成是: 0.0016 mol/L  $\text{AgNO}_3$  + 2.24 mol/L  $\text{NH}_3$  + 0.56 mol/L  $\text{HAC}$ ; 120 s 时加入  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , 浓度为 0.1 mol/L (pH 10~10.5); 硅片依次经化学刻蚀和 Pd 活化

Fig. 2 Open circuit potential-time curves of the silicon wafer activated in  $\text{PdCl}_2$  Solution. Composition of the solution in 0~120 s is 0.0016 mol/L  $\text{AgNO}_3$  + 2.24 mol/L  $\text{NH}_3$  + 0.56 mol/L acetic acid. The  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  was added to the solution which concentration is + 0.1 mol/L at 120 s. The silicon wafer was etched and activated in  $\text{PdCl}_2$  solution before this experiment.

有负电荷性质, 当其处于 pH 10 以上的碱性无电沉积银溶液中时, 这样的表面在硅片/溶液界面最初构成的瞬间, 界面电位总是表现为负值

随着硅片在溶液中浸泡时间的延长, 具有负电荷性质的硅表面会由于吸引溶液中的正离子(如  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ), 而使电位向正电位区发展 图 3 中曲线 1, 3 于在初始阶段其相应电位值都有不同程度的上升正好说明了这一点 但在银的无电沉积发生后, 表面的  $[Ag(NH_3)_2]^+$  浓度因其还原生成 Ag 而减小, 开路电位随之负向增加, 此时  $E \sim t$  曲线出现单调下降的趋势 总之在任一时刻, 硅电极对  $[Ag(NH_3)_2]^+$  的吸附积累与  $[Ag(NH_3)_2]^+$  浓度因沉积反应而减小存在竞争 而不同的表面活性剂, 其降低表面张力的效果不一样, 这直接影响到硅电极对  $[Ag(NH_3)_2]^+$  吸附的有效面积 从上述分析看, PEG20000 具有最好的表面活性作用 与 AFM 分析结果非常一致

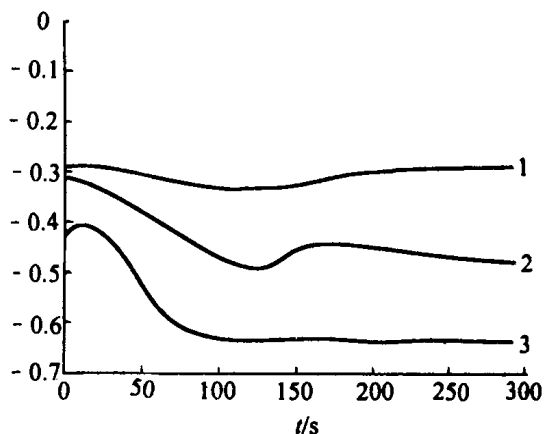


图 3 在  $0.0016 \text{ mol/L AgNO}_3 + 2.24 \text{ mol/L NH}_3 + 0.56 \text{ mol/L HAC} + 0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{NH}_2 + 0.05 \text{ g/L}$  聚乙二醇 (pH 10~10.5) 无电沉积银溶液中的开路电位~时间曲线(硅片依次经化学蚀蚀和 Pd 活化)

1) 聚乙二醇 2 000; 2) 聚乙二醇 6 000; 3) 聚乙二醇 20 000

Fig 3 Open circuit potential-time curves Ethed and Pd-activated Si in the electroless Ag solution of  $0.0016 \text{ mol/L AgNO}_3 + 2.24 \text{ mol/L NH}_3 + 0.56 \text{ mol/L acetic acid} + 0.1 \text{ mol/L NH}_2\text{NH}_2 + 0.05 \text{ g/L polyethylene glycol}$  (pH 10~10.5) curve: 1) polyethylene glycol 2 000; 2) polyethylene glycol 6000; 3) polyethylene glycol 20 000

## Investigations of Smooth Function of Polyethylene Glycol Surfactants on the Electrolessly Deposited Silver Film

Tong Hao, Qiao Zhi-qing, Jing Fen-ning, Li Meng-ke, Wang Chun-ming\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Some non-ionic surfactants of Polyethylene Glycol 2000, 6000 and 20000 were used to estimate the smooth affection on the electrolessly deposited silver film. The adsorp-

tion state of the surfactants about Si/solution interface was investigated by using open circuit potential-time technology (Opt). As comparative experiments, the atomic force microscopy (AFM) was also performed to study the surface smooth effect of the surfactants. It was found that with the increasing of the carbon chain in the surfactants, the smooth effect is getting great. PEG 20000 showed the best smooth function.

**Key words:** Electrolessly deposited silver film, Silicon wafer, Polyethylene Glycol, Open circuit potential-time technology, Atomic force microscopy, Silicon (100)

## References:

- [1] Khoperia T N, Tabatadze T J, Zedgenidze T I. Formation of microcircuits by electroless deposition [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(20~ 22): 3 049
- [2] Jiang Xiaoxia, Shen Wei. The Fundamental and Application of Electroless Plating [M]. Beijing: National Defence of Industry Publishing Company, 2000
- [3] Inberg A, Zhu L, Hirschberg, et al. Characterization of the initial growth stages of electroless Ag(W) films deposited on Si(100) [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(12): C784
- [4] Yosi Scham-Diamond, Alexandra Inberg, Yelena Sverdllov, et al. Electroless silver and silver with tungsten thin films for microelectronics and microelectromechanical system applications [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3 345
- [5] Yosi Schacham-Diamond, Valery Dubin, Matthew Angyal. Electroless copper deposition for ULSI [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 262: 93
- [6] Yosi Schacham-Diamond, Lopatin S. Integrated electroless metallization for ULSI [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(21-22): 3 639
- [7] Jiang Zhaohua, Sun Desheng, Shao Guangjie. Surface Chemistry of Application and Technology [M]. Haerbin: Haerbin Industrial University Publishing Company, 2000, 264
- [8] Que Duanlin, Chen Xiuzhi. Silicon Material Science and Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Publishing Company, 2000
- [9] Fumio Shimura. Semiconductor Silicon Crystal Technology [M]. Academic Press, Inc. 1989