

## МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ОТВЕРСТИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТРЕХМЕРНЫХ МИКРОСТРУКТУР

© 2017 г. Л.К. КУШНЕР<sup>1</sup>, Л.И. СТЕПАНОВА<sup>2</sup>, И.И. КУЗЬМАР<sup>1</sup>, А.А. ХМЫЛЬ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, г. Минск, Беларусь

e-mail: kushner@bsuir.by

Технология трехмерной сборки кристаллов - перспективное направление исследований в современной микроэлектронике. Одной из разновидностей 3D - интеграции является вертикальная системная интеграция с формированием и последующей металлизацией отверстий в кремнии (TSV-технология), позволяющая осуществлять более высокую плотность монтажа при сопоставимых размерах пластины, достигая большей функциональности и улучшения характеристик.

В докладе рассмотрены некоторые аспекты формирования многослойной электропроводящей металлической пленки по слою диоксида кремния на кремниевых пластинах методом химического и электрохимического осаждения в отличие от традиционно используемых вакуумных методов применительно к металлизации отверстий. Наиболее важными из предъявляемых к металлическим пленкам требований являются хорошее сцепление с поверхностью подложки и между собой, мелкозернистость, беспористость, однородность, равномерность по толщине. Токопроводящие покрытия на стенках микроотверстий формируются в несколько стадий: сенсактивирование солями олова и палладия, химическое осаждение адгезионно-барьерных слоев из сплавов никеля для предотвращения диффузии меди в кремний и обеспечения высокой прочности сцепления металла с изоляционным слоем и электроосаждение меди до требуемой толщины. Для получения в отверстиях мультислойного металлического покрытия соответствующего качества необходимо оптимизировать условия проведения каждой из операций и согласовать их между собой.

Экспериментально установлено, что для обеспечения хорошей адгезии к Si/SiO<sub>2</sub>-подложке формирование каталитически активных частиц палладия, инициирующих в дальнейшем процессы химического осаждения металлов из растворов, необходимо проводить путем последовательной обработки в растворах солей олова и палладия при 40°C и концентрации 1.0 и 0.2 г/л соответственно. В качестве барьерных слоев рекомендуется использовать сплавы Ni-W-P, осаждаемые из цитратно-гипофосфитных растворов. Путем варьирования температуры процесса, концентрации лиганда и соотношения концентраций солей никеля и вольфрама обоснованы оптимальные условия осаждения этого сплава, обеспечивающие требуемую морфологию пленки, определяющую электрофизические и механические свойства, а также необходимую площадь контакта на границе подложка - металлическая пленка, гарантирующую требуемый уровень адгезионного взаимодействия.

На рис. 1 приведены электронномикроскопические снимки морфологии поверхности пленок сплава Ni-W-P, сформированных из растворов в различных условиях. Анализ показывает, что все исследовавшиеся пленки включают завершивший свой рост первичный слой, размер зерна которого определяется условиями осаждения, и второй растущий слой, состоящий из отдельных еще не соприкоснувшихся частиц (на снимках они выглядят крупными светлыми образованиями), сформированных из зерен тех же размеров, что и первый слой. В зависимости от условий осаждения размер зер-

на может изменяться от 20-50 до 500-700 нм, причем самыми значимыми факторами, влияющими на этот параметр, являются концентрация цитрата натрия и соотношение концентраций солей никеля и вольфрама. а наиболее плотноупакованные, практически беспористые и мелкодисперсные сплавы Ni-W-P осаждаются из растворов с мольным соотношением концентраций солей восстанавливаемых металлов, равным 1:1. В оптимальных условиях за 10 мин. формируется пленка сплава толщиной 100-120 нм, содержащая около 4 ат. % вольфрама и 15-16 ат. % фосфора. Однако даже осажденная в оптимальных условиях пленка сплава Ni-W-P не всегда обеспечивает необходимый уровень адгезии к подложке. Поэтому для увеличения силы адгезионного взаимодействия на границе подложка Si/SiO<sub>2</sub> ÷ пленка Ni-W-P предложено использовать тонкий (20-30 нм) подслои из термообработанного в течение 15 мин. при 295 °С никель-фосфорного сплава, осажденного из ацетатного раствора химического никелирования в течение 3 мин. при 50 °С.

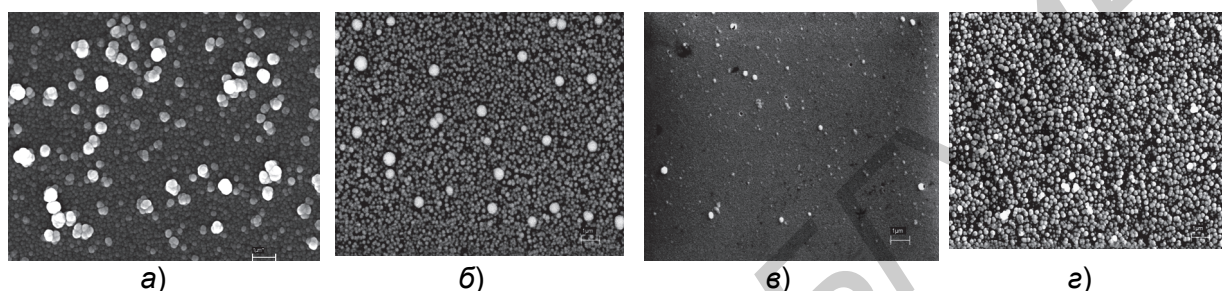


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки морфологии поверхности Ni-W-P-сплавов, осажденных в течение 10 мин. при 80 °С из растворов с соотношением концентраций солей Ni и W 3:7 (а, б), 1:1 (в), 7:3 (г) и концентрации цитрата натрия 0.1 (а), 0.5 моль/л (б-г).

Исследование распределения элементов в структурах Si/SiO<sub>2</sub>/Ni-P/Ni-W-P/Cu до и после термообработки методом Оже - спектроскопии с ионным травлением показало (рис. 2), что сплав Ni-W-P на адгезионном подслое из Ni-P может выполнять функцию диффузионного барьера, препятствующего диффузии меди в полупроводниковую подложку при использовавшихся условиях прогрева [1]: если до термообработки медь практически не фиксируется на глубине 600 нм, то после термообработки на этой глубине определяется менее 5 ат.% меди, а на глубине 1000 нм она практически отсутствует.

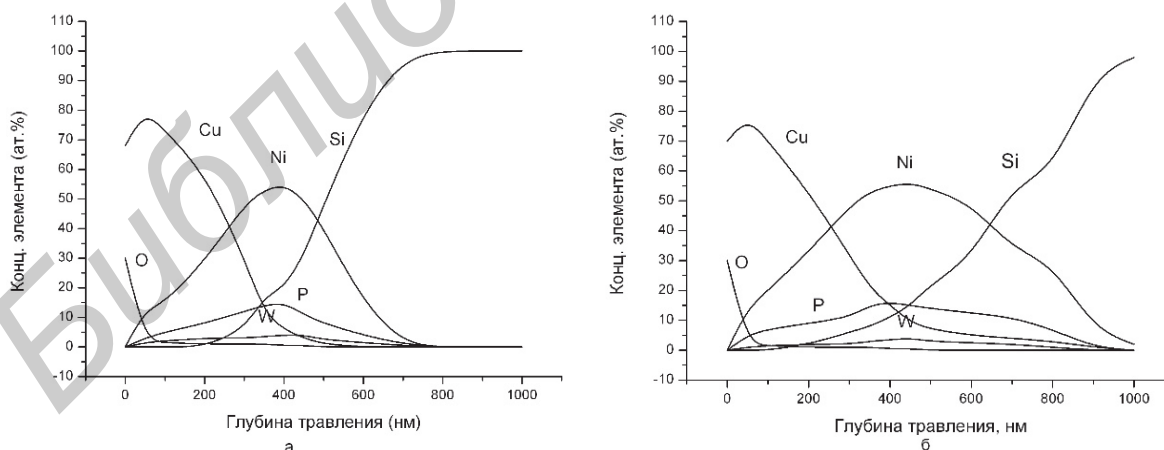


Рис. 2. Распределение элементов в трехслойных Si/SiO<sub>2</sub>/Ni-P/Ni-W-P/Cu-покрытиях до (а) и после (б) термообработки при 450°С в течение 2 ч.

Смачивание и способность к суперконформному заполнению отверстий различных размеров и аспектных отношений на более высоких скоростях являются основными характеристиками, предъявляемыми к материалам, используемым для электроосажде-

ния. Материалы с плохой смачиваемостью приводят к образованию пустот в глубине отверстия. Также на смачиваемость влияет присутствие окислов на затравочном слое.

Для заполнения переходных отверстий в кремнии с адгезионно-барьерным слоем на основе сплавов никеля использовали электрохимическое осаждение меди в сульфатном электролите, включающем сульфат меди, серную кислоту и хлорид-ион, концентрации которых зависели от размеров отверстий. Реакция с ионом хлора необходима для "активации" и "привязки" добавок к меди. Установлено, что неоднородное распределение тока при осаждении в отверстия обуславливает неоднородные условия диффузии, что приводит к тому, что узкие глухие отверстия зарастают с образованием пустот, которые могут приводить к выходу из строя систем металлизации. Для избежания пустот необходимо заполнять отверстие «снизу вверх», при этом скорость осаждения на дне отверстия выше, чем на стенках, что достигается введением в электролит специальных добавок, которые создают барьерный слой на поверхности и углах, ингибируя там осаждение, и ускоряют рост меди в углублениях [2,3].

Исследование методом вольтамперометрии кинетических закономерностей электрохимического меднения в присутствии замедляющих, ускоряющих и выравнивающих добавок показало, что введение в электролит ингибитора (полиэтиленгликоля) приводит к повышению катодной поляризации, обусловленному подавлением процесса осаждения меди (рис. 3). Адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, что приводит к увеличению толщины диффузионного слоя, он затрудняет разряд ионов меди и способствует формированию плотных мелкокристаллических осадков, а также улучшению распределения толщины металлизации за счет улучшения условий массопереноса [1,4].

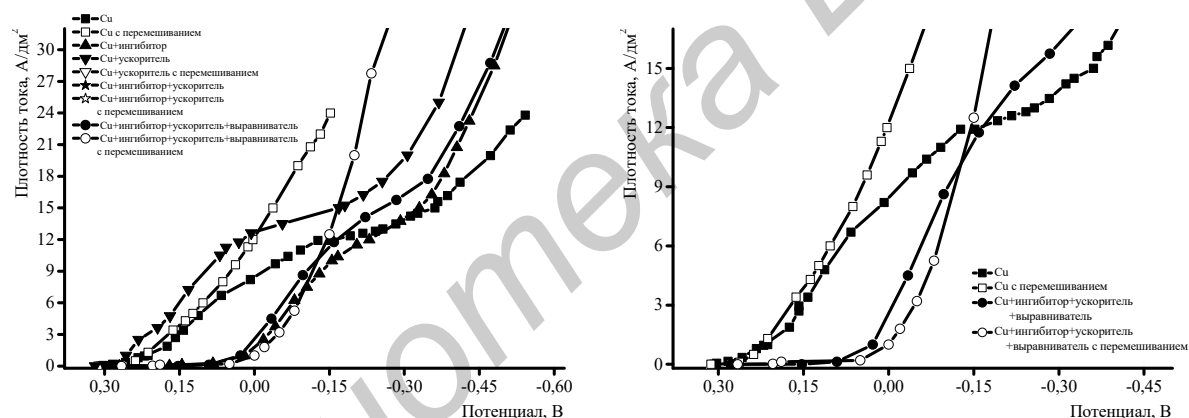


Рис. 3. Влияние состава электролита меднения и перемешивания на катодную поляризацию процесса осаждения.

Ускоритель (бис(3-сульфопропил)дисульфид), а также продукты его разложения в процессе электролиза, облегчает разряд ионов меди, повышает предельный ток и снижает катодную поляризацию за счет каталитического стимулирования процесса адсорбции ионов меди промежуточными комплексами, также уменьшает блокировку поверхности ингибитором. Эти закономерности характерны также и при осаждении на пластину с отверстиями. Усложнение поверхности приводит к изменению механизма действия добавок. Высокая скорость диффузии и медленная абсорбция молекул ускорителя позволяют ему легко проникать в отверстия и повышать скорость разряда ионов меди. Молекулы ингибитора вследствие высокой абсорбционной способности пассивируют преимущественно внешнюю часть окон, что приводит к осаждению снизу-вверх. Чем выше содержание в электролите замедляющей добавки, тем выше скорость суперзаполнения. Выравниватель, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), повышает катодную поляризацию и подавляет осаждение меди, деактивирует молекулы ускорителя на поверхности.

При перемешивании электролита с добавками наблюдается повышение катодной поляризации (рис. 3), усиливающееся с увеличением скорости перемешивания. Установленное усиление ингибирования процесса осаждения при ускорении подачи добавок является подтверждением адсорбционно-диффузионного механизма выравнивания поверхности. Установлено, что в отличие от стандартного сульфатного электролита меднения, разработанный электролит обладает выравнивающей способностью и может использоваться при заполнении глухих отверстий.

Разработаны программные режимы заполнения узких глухих отверстий, суть которых заключается в постепенном повышении плотности тока осаждения (от 0,1 до 1-2 А/дм<sup>2</sup>) при постоянном перемешивании электролита. При низкой плотности тока происходит достраивание затравочного слоя без преждевременного захлопывания отверстий. По мере роста осадка и повышения концентрации ускорителя проводим увеличение плотности тока, сопровождающееся увеличением скорости наращивания. Чем больше диаметр отверстия и меньше аспектное число, тем большие плотности тока можно использовать. Перспективным представляется для улучшения обмена электролита в глухих отверстиях использование ультразвука. На рис. 4 приведены примеры заполнения отверстий в кремнии в различных электролитах при механическом перемешивании (в электролите с добавками осаждение проводили на программных режимах).

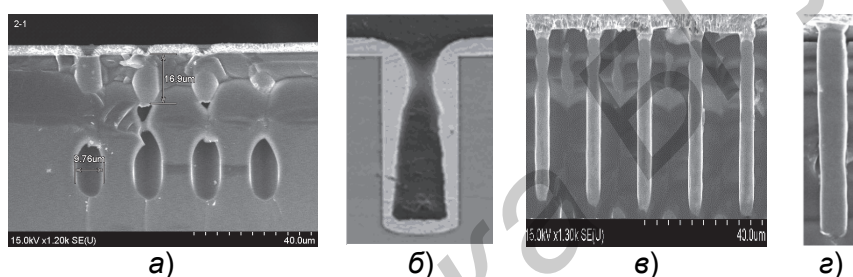


Рис. 4. Примеры заполнения отверстий в электролитах без добавок (а,б) и с добавками (в,д).

В результате проведенных исследований определены оптимальные составы растворов для химической и электрохимической металлизации TSV-отверстий и режимы осаждения в зависимости от размеров отверстий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Степанова Л.И., Лазарук С.К., Долбик А.В. Металлизация переходных отверстий в кремнии для создания токопроводящих межсоединений // «Современные электрохимические технологии и оборудование» / Материалы Международной НПК, Минск: БГТУ. – М., 2016, с. 10-13.
2. Wiley M.J., West A.C. J Electrochemical Society, 153(10), 2006; 154(3). – 2007.
3. Willey Reid, West, J. Electrochem. SocLet, 10(4). – 2007.
4. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Степанова Л.И., Лазарук С.К., Долбик А.В. Электрохимическое осаждение меди при формировании TSV-межсоединений интегральных схем // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2016, ч. 4, с.211-213.