

## ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА И ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: kushner@bsuir.by*

*Представлены результаты исследования механизма и кинетических закономерностей процесса электрохимического меднения в сульфатном электролите с выравнивающими добавками при воздействии интенсифицирующих факторов для металлизации печатных плат и переходных отверстий в кремнии.*

В последнее время локальное катодное осаждение меди широко применяется в производствах по технологии Dual Damascene. Вместе с тем отсутствие систематических исследований искусственной неоднородности и ограниченного массопереноса при воздействии интенсифицирующих факторов приводит к недостаточному использованию широких возможностей методов осаждения в условиях нестационарного электролиза и разработки простых эффективных способов создания металлических межсоединений в технологии трехмерной сборки.

Для успешного электрохимического осаждения необходимо выполнение наиболее важного требования – заполнять траншеи и межуровневые отверстия и их комбинации полностью, без полостей или пустот, что не всегда возможно при осаждении на постоянном токе из простых электролитов меднения.

Для установления механизма и закономерностей процесса электроосаждения меди в присутствии выравнивающих добавок и при воздействии интенсифицирующих факторов проведено исследование кинетических закономерностей процесса формирования медных покрытий, которое включало изучение катодных поляризационных кривых и определение механизма разряда. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Elins P-45X при скорости раз-вертки потенциала 5 мВ/с. Исследования проводили в электролите меднения с содержанием сульфата меди 100 г/л, серной кислоты 160 г/л, хлористого натрия 0,04–0,06 г/л, выбранном на основании предварительных испытаний.

Для создания условий для преимущественного осаждения меди внутри отверстия и так называемого заполнения «снизу вверх» в электролит вводились специальные добавки, образующие барьерный слой на поверхности и углах, ингибируя там осаждение, и ускоряющие рост меди в углублениях.

Введение в состав электролита меднения ингибитора приводит к повышению катодной поляризации на 0,18–0,25 В и снижению предельного тока (рис. 1). При протекании тока ингибитор (полиэтиленгликоль), являясь поверхностно-активным веществом, адсорбируется на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, что и способствует формированию мелкокристаллических покрытий, приводит к снижению предельного тока, обусловленному подавлением процесса осаждения меди, которое усиливается с увеличением концентрации добавки. Подавление является результатом действия ингибитора на диффузионный слой – адсорбция полиэтиленгликоля приводит к увеличению толщины диффузионного слоя, что и способствует улучшению структуры.

Ускоритель и продукты его разложения в процессе электролиза облегчают разряд ионов меди, повышают скорость осаждения и предельный ток, снижают катодную поляризацию на 0,16–0,20 В за счет каталитического стимулирования адсорбции ионов меди промежуточными комплексами, а также уменьшают блокировку поверхности ингибитором. Выравниватель аналогично действию

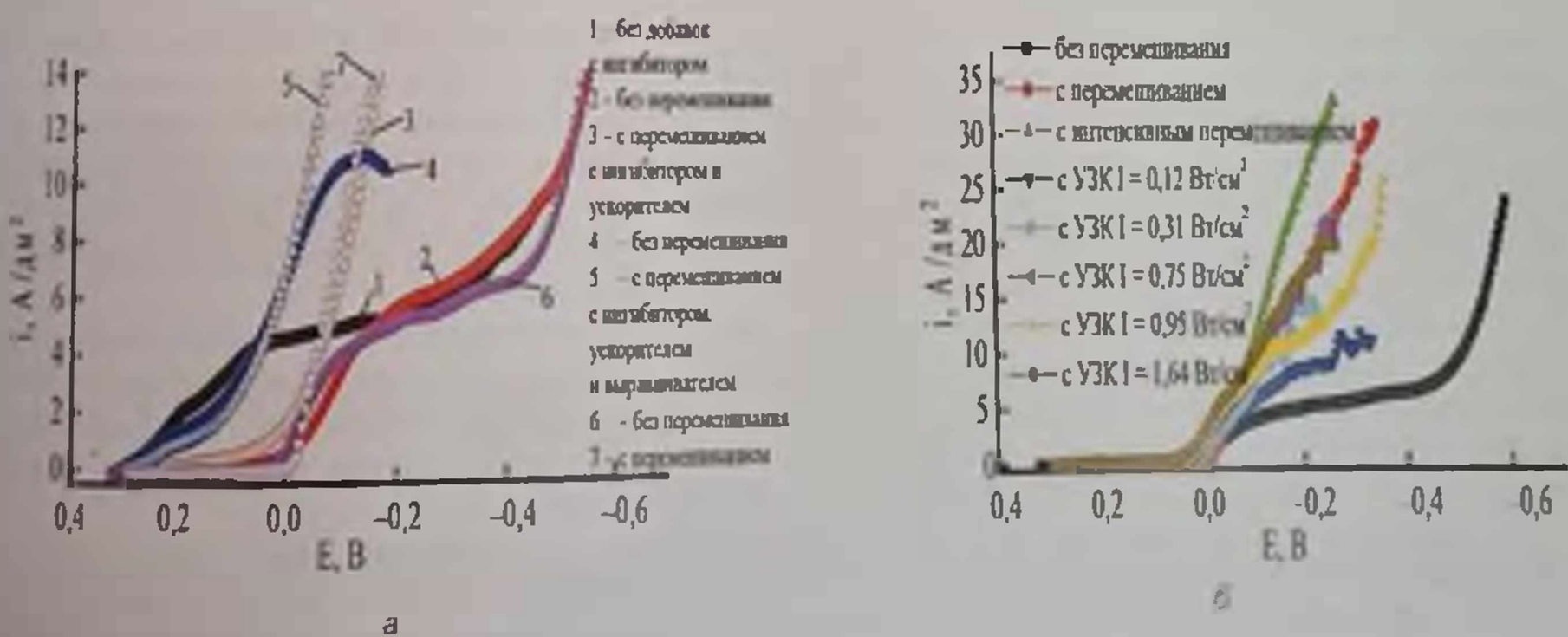


Рис. 1. Влияние состава и перемешивания электролита (а) и интенсивности (амплитуды) ультразвука (б) на поляризационные характеристики процесса меднения



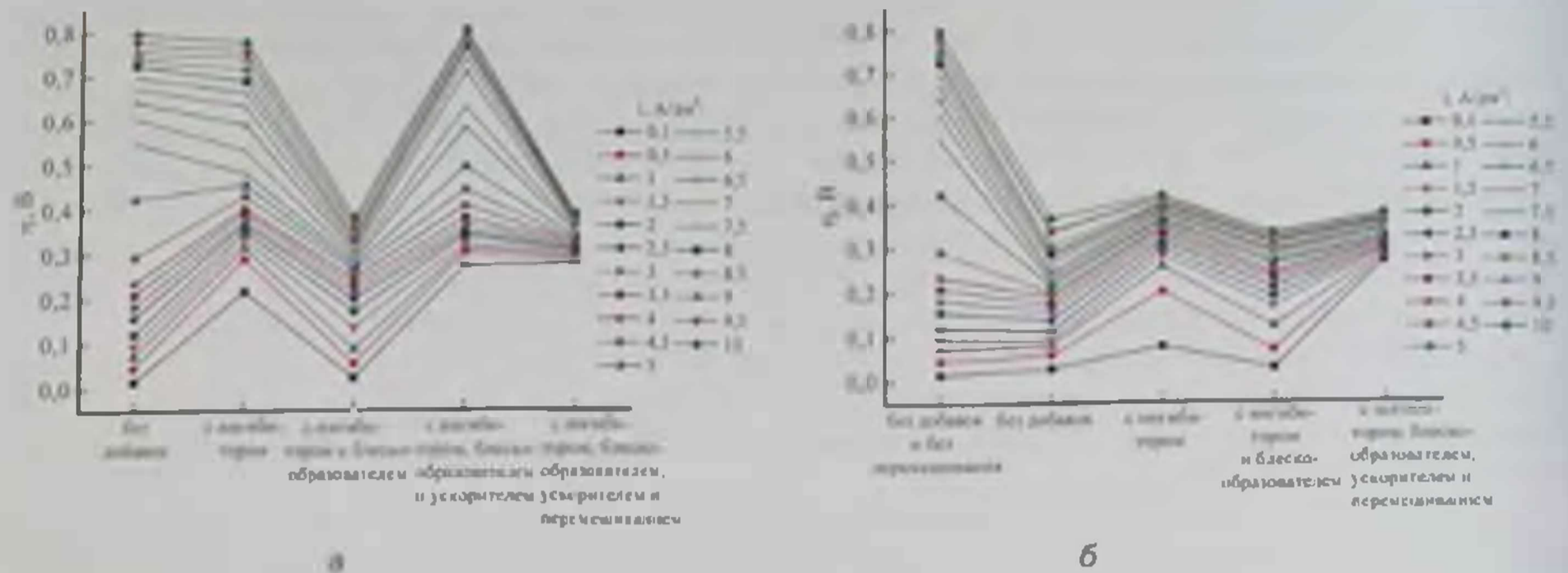


Рис. 2. Влияние состава электролита на поляризацию процесса меднения:  
а – без перемешивания; б – с перемешиванием

ингибитора повышает катодную поляризацию процесса осаждения, сдвигая вправо поляризационную кривую.

Наличие отверстий приводит к изменению механизма действия добавок. Медленная адсорбция и высокая скорость диффузии молекул ускорителя позволяют ему легко проникать в отверстия и повышать скорость разряда ионов меди. Обладающие низким коэффициентом диффузии и высокой абсорбционной способностью полимерные молекулы ингибитора пассивируют преимущественно внешнюю часть окон, что приводит к осаждению «снизу вверх» [1]. Выравниватель, накапливаясь возле участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах отверстий), подавляет осаждение там меди, способствуя выравниванию поверхности. Более подробно влияние добавок и перемешивания электролита на катодную поляризацию при различных плотностях тока представлено на рис. 2.

Перемешивание электролита сперва затрудняет, а при повышении плотности тока облегчает процесс осаждения. Аналогичное действие оказывает ультразвук, что позволяет расширить диапазон рабочих плотностей тока. Электроосаждение в ультразвуковом поле показало, что с увеличением интенсивности ультразвука наблюдается снижение катодной поляризации и повышение предельного тока (рис. 1), что позволяет повысить рабочую плотность тока. Ультразвук позволяет снизить поверхностное натяжение электролита и значительно улучшить массоперенос в отверстиях во время электроосаждения меди, тем самым повысить качество заполнения отверстий [2]. Экспериментальные данные свидетельствуют об ультразвуке как о лучшем виде перемешивания по сравнению с механическим перемешиванием.

Для металлизации отверстий с высоким аспектным отношением, особенно глухих, разработан процесс осаждения меди на реверсированном токе. Преимущественное растворение металла в анодный период на выступающих участках, где произошло наибольшее наращивание при катодном импульсе, приводит к выравниванию покрытия по поверхности и концентрации ионов меди в прикатодном слое. Исследование кинетических закономерностей меднения на реверсированном токе показало значительную деполяризацию катодного процесса и повышение предельного тока [2] (рис. 3, 4), что улучшает условия массопереноса и позволяет повысить качество и скорость заполнения отверстий. Увеличение плотности обратного тока повышает величину предельного тока и снижает перенапряжение выделения меди.

Повышение частоты реверсированного тока приводит к росту предельного диффузионного тока (рис. 4) и деполяризации процесса осаждения. При снижении частоты реактивная проводимость электрода уменьшается, емкостный ток также уменьшается, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и приводит к увеличению максимального значения поляризации. В результате растет размах ( $E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}}$ ) колебаний.

Использование для металлизации отверстий осаждения на реверсированном токе в ультразвуковом поле позволяет улучшить массообмен в условиях ограниченного массопереноса, облегчить смачивание электролитом отверстий и удаление водорода. Изменяя параметры (амплитуду) ультразвуковых колебаний, можно управлять процессом массообмена при электрохимическом зарастивании отверстий различных размеров, особенно глухих.

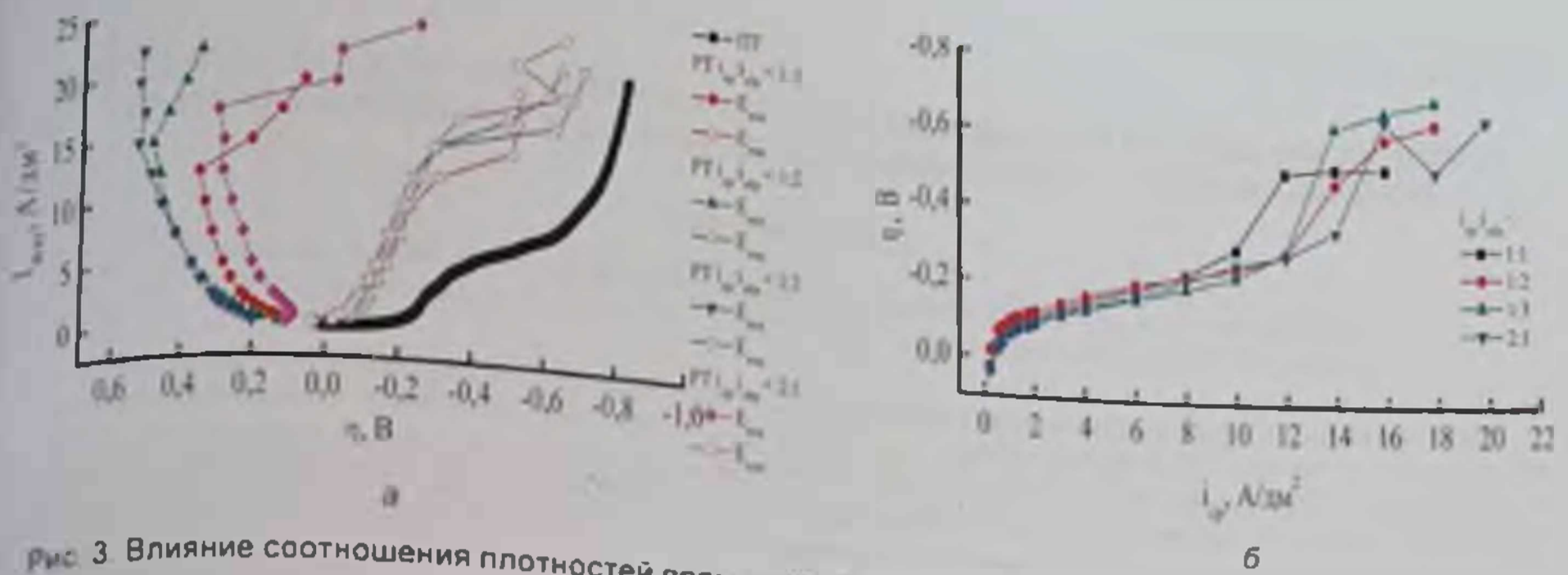


Рис. 3. Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока на поляризацию медного катода на реверсированном токе, коэффициент заполнения 0,9

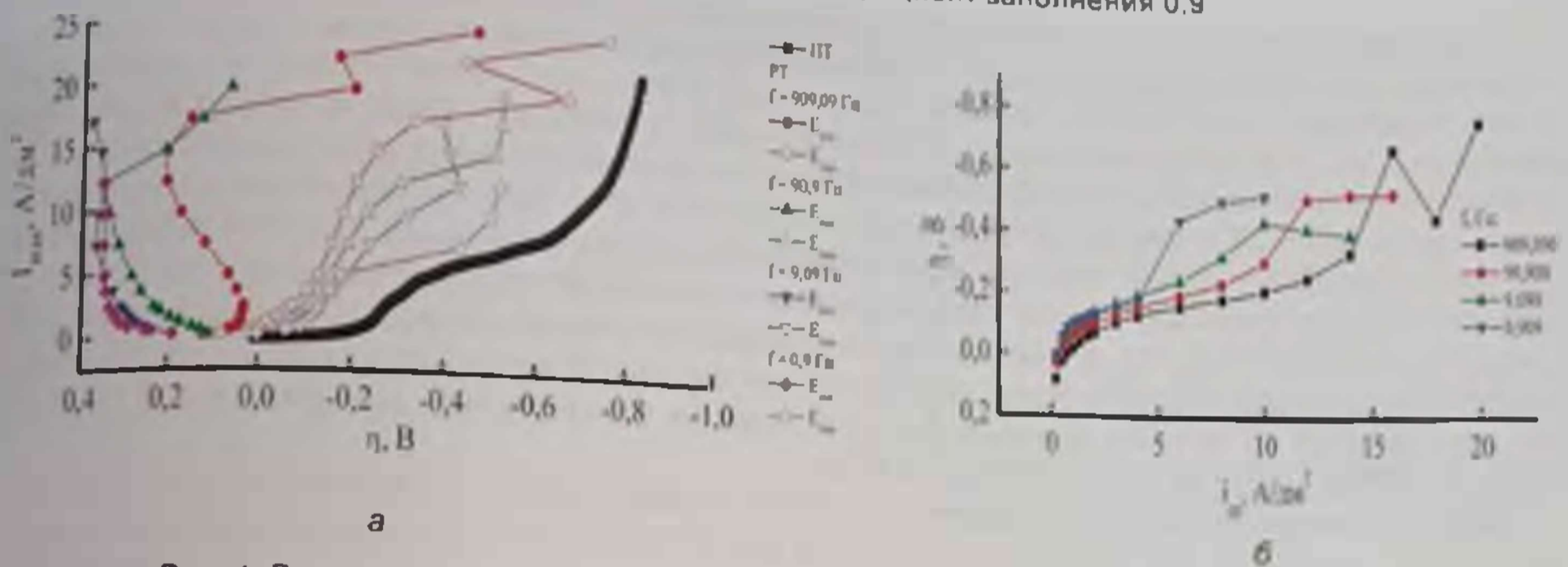


Рис. 4. Влияние частоты реверсированного тока на поляризацию медного катода: коэффициент заполнения 0,9

Проведенные исследования позволили установить механизм и кинетические закономерности осаждения меди в сульфатном электролите с выравнивающими добавками на постоянном и реверсированном токе и при воздействии ультразвука для металлизации изделий с усложненной отверстиями поверхностью (печатные платы, кремниевые пластины с переходными отверстиями, особенно глухими), показали перспективность использования интенсифицирующих факторов в процессе электроосаждения металлов и сплавов в технологии производства трехмерных структур.

### Литература

- 1 Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.] : под ред. А. П. Достанко, В. Л. Ланина. – Минск : Бестпринт, 2021. – 270 с.
2. Электрохимическое меднение при формировании токопроводящих межсоединений / Л. К. Кушнер [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка : сб. докл. 13-го Междунар. симп., г. Минск, 5–7 апр. 2023 г. – Минск : Беларуская навука, 2023. – Ч. 2. – С. 62–69.

### COPPER DEPOSITION UNDER CONDITIONS OF NON-STATIONARY ELECTROLYSIS AND UNDER INFLUENCE OF ULTRASOUND

L. K. Kushner, I. I. Kuzmar, D. Y. Gulpa

Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus, e-mail: kushner@bsuir.by

The results of a study of the mechanism and kinetic laws of the process of electrochemical copper plating in a sulfate electrolyte with leveling additives under the influence of intensifying factors for the metalization of printed circuit boards and vias in silicon are presented.