

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.

БГУИР, Минск;

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук

БГТУ, Минск;

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук; А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук;

Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук; Н.В. Богуш, науч. сотр.

БГУИР, Минск

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДНЕНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Тенденция к большей интеграции и миниатюризации изделий микроэлектроники, появление высокоплотных печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий особенно остро ставят проблему выравнивания металлизации на поверхности изделия и в отверстиях, обусловленную неоднородностью распределения плотности тока и, вследствие этого, неоднородными условиями диффузии, и катодной концентрационной поляризацией.

Для выравнивания градиента тока в отверстиях и на поверхности, приводящего к неравномерной металлизации, используются выравнивающие добавки, которые создают барьерный слой в местах наибольших градиентов, т.е. на поверхности и в углах, замедляя там осаждение металла, наращивание происходит в углублениях, что приводит к выравниванию поверхности [1]. Одним из основных приемов выравнивания металлизации, особенно при необходимости металлизации глухих отверстий, является нестационарный электролиз, позволяющий изменением только формы и параметров тока управлять электродными процессами и воздействовать на скорость осаждения, структуру и свойства покрытий. При импульсной металлизации с реверсом тока при обратном импульсе идет анодное стравливание металла на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большое наращивание при прямом токе. Кроме того, происходит в интенсивное разрушение концентрационной катодной поляризации, что способствует обновлению раствора в прикатодном слое. Эффективным способом интенсификации обмена электролита является электроосаждение при воздействии ультразвука. Его роль будет возрастать при металлизации мелких отверстий (особенно глухих) с высоким аспектным отношением.

В работе исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) и нестационарных режимов электролиза на физико-химические зако-

номерности процесса меднения в сульфатном электролите при различных концентрациях сульфата меди и серной кислоты в присутствии ионов хлора. Электроосаждение при воздействии ультразвуковых колебаний проводили с использованием экспериментальной ультразвуковой установки, включающей генератор УЗГ 53-22 с пьезокерамическим излучателем, работающим на частоте 36,7-38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, потребляемая мощность 40 Вт, интенсивность 0,058-2,1 Вт/см².

Установлено, что ультразвук снижает катодную поляризацию процесса меднения, повышает предельный ток и допустимую плотность тока, а, следовательно, позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения (рисунок 1).

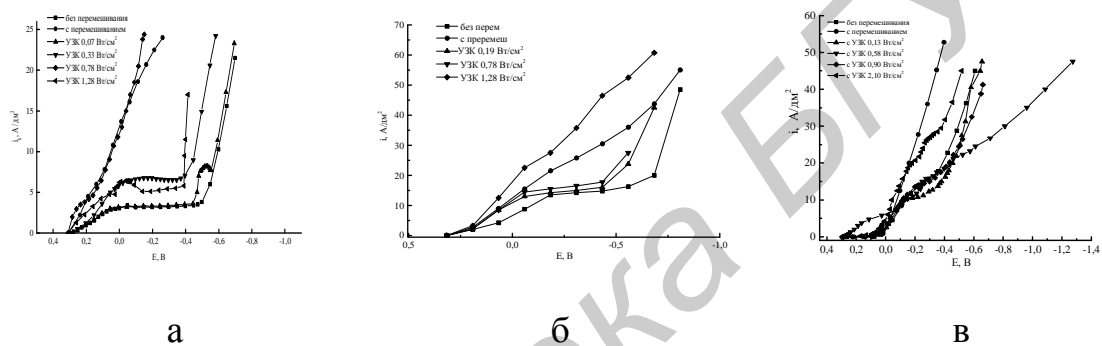


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения в сульфатных электролитах без добавок (а,б) и с комплексной выравнивающей добавкой (в) при различных концентрациях серной кислоты и сульфата меди: а - соответственно 180 и 80 г/л; б, в – 100 и 190 г/л

Ультразвук ускоряет процесс зародышеобразования и уменьшает размер зародышей (рисунок 2).

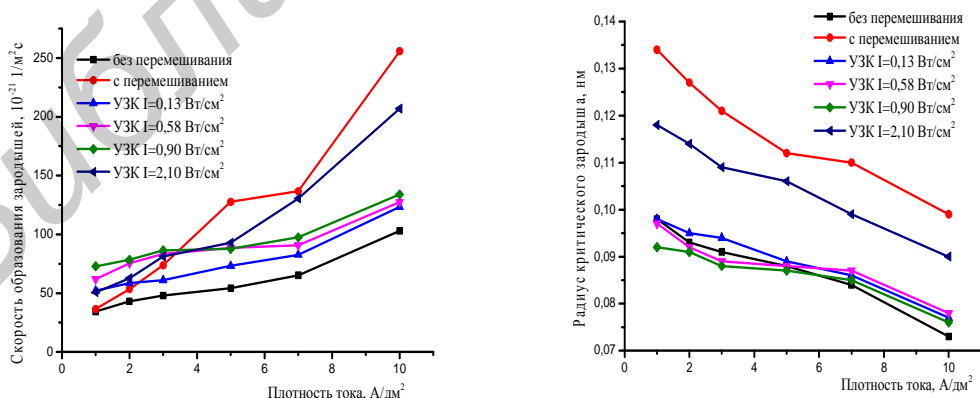


Рисунок 2 – Влияние интенсивности ультразвука на скорость зародышеобразования и радиус критического зародыша медных осадков.

Рассеивающая способность электролита характеризует равномерность распределения покрытия по поверхности детали и зависит от состава электролита и условий электролиза. Измерение рассеивающей способности по току (РСт) проводили в щелевой ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом.

Исследовано влияние параметров периодического тока и ультразвука на рассеивающую способность сульфатных электролитов меднения, содержащих выравнивающие добавки. Осаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсным током ИП 15-5, предназначенном для формирования в гальванической ванне импульсов тока положительной и отрицательной полярности. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 1 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 1 до 10 А/дм², длительность импульса и паузы – от 0,1 до 100 мс.

Результаты исследований приведены в таблицах 1 и 2. Установлено, что введение в состав электролита используемых выравнивающих добавок (солей третичных аминов) в целом не повышает рассеивающую способность. Ультразвук при малых интенсивностях (0,06-0,3 Вт/см²) может увеличивать РСт электролита, причем эффективность воздействия зависит от состава электролита и плотности тока.

Таблица 1 – Влияние условий электролиза на рассеивающую способность электролитов меднения

Электролит	i, А/дм ²	Интенсивность УЗК, Вт/см ²	РСт, %	Электролит	i, А/дм ²	Интенсивность УЗК, Вт/см ²	РСт, %
Без добавок	1		32,09	Добавка №1	3	0,06	40,55
Без добавок	2		38,5	Добавка №1	3	0,11	32,80
Добавка №1	1		47,62	Добавка №4	2		27,26
Добавка №1	2		38,54	Добавка №4	2	0,06	37,67
Добавка №1	2	0,06	28,47	Добавка №4	2	0,11	29,46
Добавка №1	2	0,11	50,46	Добавка №4	2	0,75	26,38
Добавка №1	2	0,3	38,56	Добавка №4	3		33,35
Добавка №1	2	0,7	21,73	Добавка №4	3	0,06	38,62
Добавка №1	3		38,73				

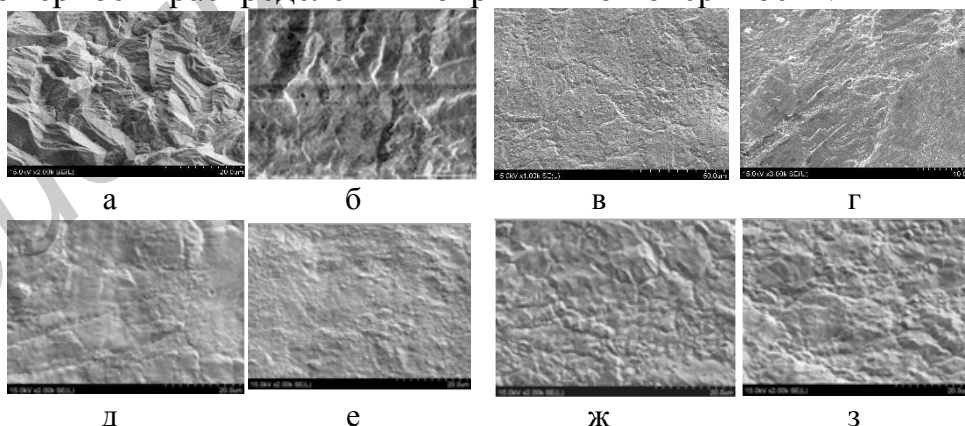
В сульфатном электролите меднения без выравнивающих добавок частота реверсированного тока (РТ) при соотношении $\tau_{пр}:\tau_{обр}=10:1$ не оказывает заметного влияния на РСт в отличие от электролита с доб. №3, когда рассеивающая способность увеличивается от 37% при 0,9 Гц до 48% при 180-1000 Гц. Реверсированный ток позволяет повысить РСт на 18-35% с увеличением плотности тока и при соотношении длительностей прямого и обратного импульсов $\tau_{пр}:\tau_{обр}$ до 10-30:1. Положительное влияние на рассеивающую способность оказывает по-

вышение плотности анодного тока, что позволяет увеличить равномерность покрытия и при низкой частоте РТ. На импульсном токе (ИТ) максимальная рассеивающая способность получена при частоте 100 Гц и скважности 1,25-2,5, изменение частоты в сторону уменьшения и увеличения привело к снижению величины рассеивающей способности.

Таблица 2 - Влияние периодического тока на рассеивающую способность электролитов меднения

Условия электроосаждения		РСт, %	Условия электроосаждения			РСт, %	Условия электроосаждения			РСт, %
$i_{cp}, A/dm^2$	РТ, $\tau_{пр}:\tau_{обр}, мс$		$i_{cp}, A/dm^2$	РТ, $\tau_{пр}:\tau_{обр}, мс$	ИТ, $\tau_{и}:\tau_{п}, мс$		$i_{cp}, A/dm^2$	РТ, $\tau_{пр}:\tau_{обр}, мс$	ИТ, $\tau_{и}:\tau_{п}, мс$	
Без добавок			С добавкой № 3							
0,5		23,84	1,0			31,1	2,0		500:500	38,42
1,0		32,09	2,0			35,75	2,0		50:50	35,69
1,5		37,50	2,0	10:1		42,39	2,0		8:2	43,88
2,0		38,5	2,0	100:10		44,73	2,0		6:4	48,79
2,0	10:1	40,19	2,0	1000:100		37,22	2,0		0,6:0,4	35,04
2,0	100:10	40,81	2,0	1:0,1		48,11	2,0		60:40	37,62
2,0	1:0,1	40,84	2,0	5:0,5		48,63	2,0		600:400	39,7
2,0	20:1	44,77	2,0	5:1		38,79	2,0		4:6	42,39
2,0	30:1	56,16	2,0	3:1		40,03	2,0		3:7	39,73
2,5/6,5	20:1	37,73	2,0	20:1		46,67	3,0			44,15
4/4	220:20	47,0	2,0	30:1		43,23	3,0	10:1		48,6
3,0		44,65	2,5/6,5	20:1		46,67	3,0	30:1		48,76
3,0	30:1	43,55	2,0		0,5:0,5	38,21	4/4	220:20		40,51

Таким образом, установлено, что использование при электроосаждении медных покрытий ультразвукового стимулирования и периодического тока позволяет не только улучшить качество и структуру (рисунок 3), эксплуатационные свойства осадков, но и повысить равномерность распределения покрытия по поверхности.



а – электролит без добавок, РТ, $i=1 A/dm^2$; б – РТ; в – РТ; г – РТ, УЗК, $I=0,2 Вт/см^2$; д – ИТ, $q=2, f=10 Гц$; е – ИТ, $q=2, f=100 Гц$; ж – ИТ, $q=5, f=10 Гц$; з – ИТ, $q=5, f=100 Гц$

Рисунок 3 – Влияние периодического тока на структуру медных покрытий из электролита с выравнивающими добавками, $i_{cp}=2 A/dm^2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнер Л.К. Электрохимическое осаждение меди при формировании TSV-межсоединений интегральных схем / Л.К.Кушнер, А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.И. Степанова, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016, часть 4. – С.211-213

УДК 621.794.61

А.А. Касач, Г.М. Довгань, И.И. Курило,
С.Л. Радченко, И.М. Жарский
Белорусский государственный технологический университет

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ В СРЕДЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

Электролитическое меднение является одним из наиболее распространенных гальванических процессов. Ценные физико-механические свойства электроосажденной меди обусловили широкое применение этих покрытий. Несмотря на то, что процесс гальвано-меднения уже успешно применяется в промышленности, до настоящего времени весьма актуальным остается вопрос об изыскании путей его интенсификации. Известно, что одним из наиболее перспективных средств интенсификации электрохимических реакций является наложение ультразвукового (УЗ) поля [1].

Целью данной работы является изучение влияния параметров УЗ поля на кинетические особенности осаждения и микротвердость медных покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения с повышенной рассеивающей способностью.

В результате анализа литературных источников и ранее проведенных исследований [2] был выбран сернокислый электролит меднения с повышенной рассеивающей способностью следующего состава, моль/дм³: CuSO₄·5H₂O – 0,32, H₂SO₄ – 1,63. Микротвердость медных образцов определяли с использованием оптического микроскопа – твердомера AFRI - MVDM8. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. Генератором ультразвуковых колебаний являлся гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Нт. Частота ультразвуковых колебаний составляла 26 кГц, выходная мощность – 1-200 Вт. Опре-