

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАПОЛНЕНИЕ TSV-ОТВЕРСТИЙ
НА РЕВЕРСИРОВАННОМ ТОКЕ**

© 2018 г. Л.К. КУШНЕР¹, Л.И. СТЕПАНОВА², И.И. КУЗЬМАР¹,
А.А. ХМЫЛЬ¹, С.К. ЛАЗАРУК¹, А.В. ДОЛБИК¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, г. Минск, Беларусь
e-mail: kushner@bsuir.by

Межсоединения элементов ИМС играют важную роль в решении вопросов повышения степени интеграции и надежности микросхем. Широкое использование в производстве современных микросхем получил метод формирования металлических межсоединений с помощью сквозных отверстий через кремний (TSV (Through Silicon Via)-технология), не только обеспечивающий повышение степени интеграции, но и позволяющий осуществлять более высокую плотность монтажа при сопоставимых размерах пластины, достигая большей функциональности и улучшения характеристик.

В докладе рассмотрены вопросы формирования TSV-межсоединений методами анодного растворения, химического и электрохимического осаждения из растворов, являющимися весьма перспективными вследствие простоты, низкой стоимости оборудования для их реализации, селективности осаждения, возможности управления составом и свойствами осадков.

Формирование кремниевых кристаллов с упорядоченными отверстиями проводили с помощью анодного травления кремния с заданным рисунком пор. В качестве исходных кремниевых подложек использовались пластины n-типа с ориентацией (100), легированные фосфором, с удельным сопротивлением 4,5 – 20 Ом см. Разработанный процесс включает формирование маски нитрида кремния на исходных кремниевых подложках и затравочных ямок путем травления кремния в 10% растворе KOH; формирование макропор глубиной 20-100 мкм при помощи электрохимического травления кремния, низкотемпературное электрохимическое окисление кремния в электролите на основе NH₄NO₃ в этиленгликоле при развертке напряжения формовки до 200 В со скоростью 3 В/мин. Сформированные структуры отжигали в среде аргона при температуре 450°C в течении 30 мин.

Изготовлены экспериментальные кремниевые кристаллы с глухими отверстиями упорядоченной формы. Показано, что предлагаемая технология может быть использована для кремниевых кристаллов с упорядоченными отверстиями с расстоянием между их центрами от 4 до 10 мкм, что позволяет использовать такие кристаллы в качестве исходных структур для трехмерных металлических межсоединений.

На рис. 1 представлены микрофотографии структур на различных операциях разработанного технологического маршрута. Упорядоченное расположение макропор задается фотолитографической маской и распространяется на всю глубину фронта электрохимического анодирования. Проведенные исследования показали, что глубина пор может достигать 200-300 мкм.

В отличие от традиционно используемых для нанесения барьерных (Ti, TiN, TaN) и затравочных (Au, TiW/Cu, Cu, W) слоев методов напыления, осаждения металлорганических соединений из газообразной фазы либо физического осаждения из газовой фазы для формирования барьерно-затравочного слоя, препятствующего диф-

фузии меди в объем кремния, и для улучшения адгезии было использовано химическое осаждение сплавов Ni-W-P [1], которые формируются путем сенсактивирования поверхности солями олова и палладия и химического восстановления из цитратно-гипофосфитных растворов. Экспериментально обоснованы параметры процесса формирования каталитически активных палладиевых частиц, инициирующих восстановление ионов металлов из растворов, существенно отличающиеся от общепринятых при химической металлизации непроводящих подложек и позволяющие достичь достаточно высокой прочности сцепления мелкозернистых и однородных пленок металлов с полупроводником. При химическом осаждении слоев Ni-W-P путем варьирования температуры процесса, концентрации лиганда и соотношения концентраций солей никеля и вольфрама удается достичь требуемой морфологии пленок (при толщине 100-120 нм и содержании 4 ат. % вольфрама и 15-16 ат. % фосфора), определяющей необходимые требуемые электрофизические и механические свойства и гарантирующей приемлемый уровень адгезии.

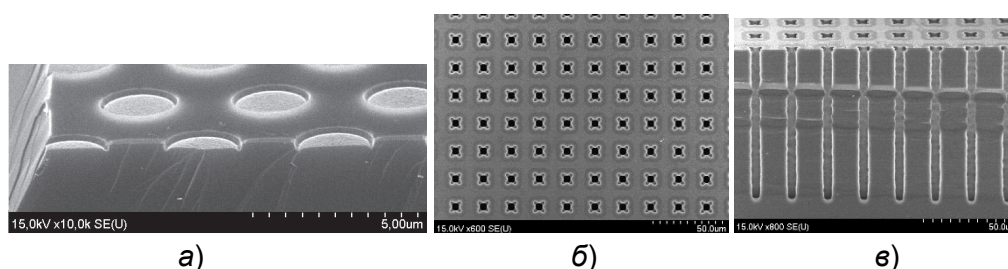


Рис. 1. Микрофотографии кремниевой подложки на различных этапах технологического маршрута: а) формирование маски; б) формирование затравочных ямок; в) формирование макропор.

Для увеличения прочности сцепления металлической пленки с подложкой дополнительно предложено использовать тонкий (20-30 нм) подслой из никель-фосфорного сплава, осажденного из ацетатного раствора химического никелирования, с последующей термообработкой. Методом Оже-спектроскопии с ионным травлением показано, что двухслойные пленки Ni-P+Ni-W-P эффективно тормозят термостимулируемую диффузию меди в объем полупроводника. Полученные результаты показали возможность использования химического осаждения сплавов никеля для формирования барьерно-затравочного слоя в TSV-отверстиях с аспектным отношением до 10.

Для заполнения отверстий проводящим материалом использован метод гальванического *осаждения* (ECD – electrochemical copper deposition), который может быть реализован как экономически эффективный низкотемпературный процесс, важнейшей задачей которого является беспустотное зарастивание медью сформированных отверстий в межслойном диэлектрике. Электроосаждение меди проводили в сульфатном электролите, содержащем сернокислую медь, серную кислоту и хлорид-ион, концентрация которых зависела от геометрических размеров отверстий. Усложнение поверхности наличием отверстий приводит к неоднородным условиям диффузии, обусловленным неоднородным распределением плотности тока, которая во много раз выше на углах, чем в глубине, вследствие чего узкие глухие отверстия зарастают, так и не заполняясь изнутри. В результате в отверстиях образуются пустоты, которые могут приводить к выходу из строя систем металлизации в процессе работы схем

Для беспустотного заполнения отверстий необходимо, чтобы скорость осаждения меди внутри отверстия была больше скорости меднения на вершине и внешней поверхности, что достигается введением в электролит замедляющих и ускоряющих добавок. При прохождении тока замедляющие добавки (поверхностно-активные вещества), обладающие высокой адсорбционной способностью и низким коэффициентом диффузии, располагаются на внешней поверхности пластины, адсорбируясь с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, затрудняют разряд ионов меди и способствуют формированию плотных мелкокристаллических осадков, а также повышению равномерности распределения толщины металлизации за счет улучшения

условий массопереноса, в то время как ускоряющие добавки легче диффундируют внутрь и адсорбируются на дне отверстий, каталитически стимулируя процесс адсорбции ионов меди поверхностными промежуточными комплексами, что приводит к росту осадка снизу вверх. Скорость осаждения меди зависит от степени покрытия поверхности ингибитором и ускорителем. Чем выше содержание в электролите замедляющей и ускоряющей добавки, тем выше скорость суперзаполнения. Положительно заряженная выравнивающая добавка, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах), деактивирует ускоритель на поверхности подложки и позволяет выровнять осадок за счет относительного увеличения скорости осаждения в углублениях и уменьшения ее на выступах поверхности [1, 2].

Электроосаждение в электролите с добавками позволяет качественно без пустот заполнять отверстия в кремнии с аспектным числом до 5-7. Концентрации добавок и плотность тока зависят от геометрических размеров отверстий.

Для заполнения глубоких отверстий использовано электроосаждение на реверсированном токе. Механизм импульсной металлизации с реверсом тока заключается в том, что выравнивающие добавки, адсорбирующиеся на поверхности катода при реверсе тока пропорционально градиенту тока, создают барьерный слой, препятствующий осаждению металла на выступах и острых кромках, способствуя преимущественному осаждению в глубине отверстий, с последующим анодным растворением при обратном импульсе металла преимущественно на выступающих участках. Кроме того, при обратном импульсе идет анодное стравливание металла на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большее наращивание при прямом токе. Наблюдается интенсивное разрушение концентрационной катодной поляризации, что способствует обновлению электролита в прикатодном слое.

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения показало, что реверсированный ток снижает катодную поляризацию, смещая поляризационную кривую в электроположительную сторону (рис. 2, а, б), повышает величину предельного тока, позволяя интенсифицировать процесс электроосаждения и повысить эксплуатационные свойства покрытий. Средние значения потенциала E_{cp} при импульсном электролизе с обратным импульсом всегда меньше E для режимов постоянного тока плотностью i_- равной i_{cp} . С увеличением плотности обратного тока наблюдается снижение величины E_{max} . При увеличении i_{max} (сжатии поляризующих импульсов) депольаризация возрастает. С ростом частоты E_{cp} приближается к значениям потенциала стационарного электролиза. Важным преимуществом импульсного электролиза является возможность по своему усмотрению изменять мгновенные плотности тока, а, следовательно, и мгновенные значения потенциала, от которых зависит ход электродного процесса. При этом необходимые значения E достижимы при средней плотности тока, не превышающей его предельной величины. Улучшение качества осадков, связанное также с нестационарностью электродных процессов, позволяет вести электролиз при более высоких плотностях, чем на постоянном токе (рис. 2, в, г).

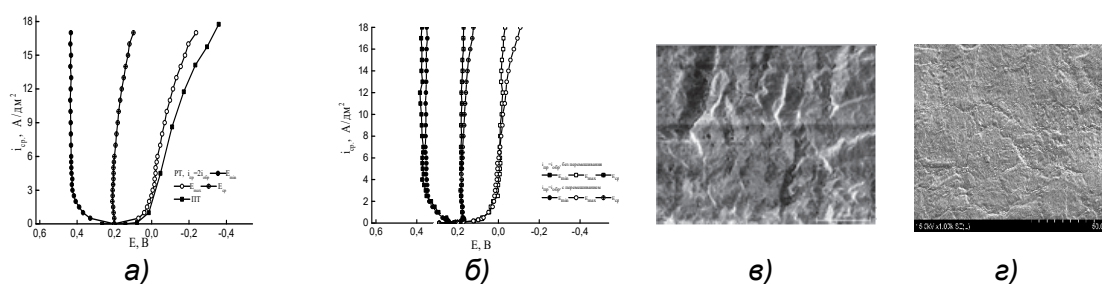
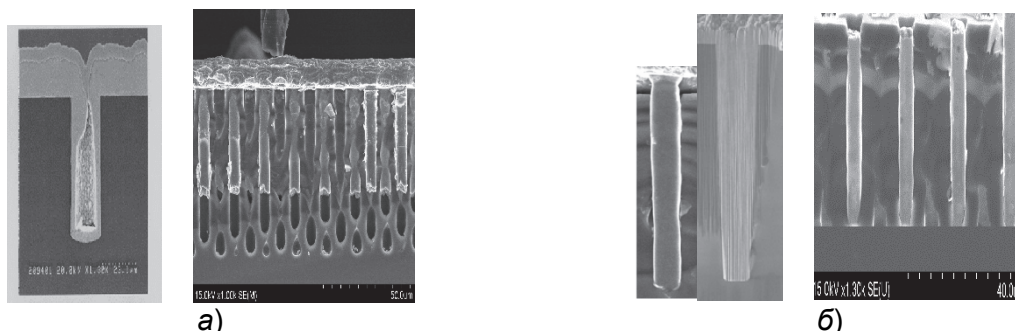


Рис. 2. Влияние реверсированного тока на вольтамперные характеристики процесса меднения (а, б) и структуру медных осадков (в, г); в) постоянный ток; г) реверсированный ток.

Путем варьирования длительностей прямого и обратного импульсов (от 1 до 25000 мс), катодной и анодной плотности тока (от 0,1 до 50 А/дм²) разработаны режи-

мы заполнения глухих отверстий в кремнии с различным аспектным отношением на реверсированном токе (рис. 3, б). Установлено, что перспективным для заполнения глухих отверстий является использование для перемешивания электролита ультразвука, позволяющего значительно улучшить массоперенос в отверстиях.



а)
б)
Рис. 3. Примеры заполнения отверстий на постоянном(а) и реверсированном (б) токе при воздействии ультразвука.

В результате проведенных исследований разработан процесс формирования и заполнения упорядоченных отверстий в кремнии при создании металлических межсоединений электрохимическим методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Кушнер Л.К., Степанова Л.И., Кузьмар И.И., Хмыль А.А. Металлизация отверстий при формировании трехмерных микроструктур // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. - 2017 г., т. 17, № 2, с. 554-557.