

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОКОПРОВОДЯЩИХ МЕЖСОЕДИНЕНИЙ

Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, С. К. Лазарук,  
А. В. Долбик, Д. Ю. Гульпа

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

Увеличение плотности межсоединений, в значительной степени определяющих возможности повышения степени интеграции микросхем, в частности за счет трехмерной интеграции, способствует многократному сокращению затрат на производство интегральных схем. Формирование межсоединений с помощью сквозных отверстий через кремний (through silicon via – TSV-технология) не только позволяет повысить степень интеграции, но и снижает трудоемкость сборки, улучшает быстродействие и энергопотребление систем.

Исследованы закономерности электрохимической металлизации переходных отверстий в кремниевой пластине при получении токопроводящих межсоединений. Формирование кремниевых кристаллов с упорядоченными сквозными и глухими отверстиями диаметром 5 мкм и глубиной 20–70 мкм проводили методом анодного травления кремния с заданным рисунком пор с последующим низкотемпературным электрохимическим окислением поверхности и нанесением барьерно-затравочного слоя, препятствующего диффузии меди в объем кремния. Заполнение отверстий проводили методом электроосаждения меди, исполь-

зование которой при формировании межсоединений взамен традиционно используемого алюминия позволяет повысить стойкость межсоединений к электромиграции и снизить величину удельного электросопротивления.

Проведенные исследования показали, что состав и постоянное перемешивание электролита оказывают значительное влияние на электрохимическое зарастивание отверстий без пустот. Электроосаждение меди проводили в сульфатном электролите, включающем сульфат меди, серную кислоту и хлорид-ион. Показано, что осаждение меди из электролита без органических добавок на постоянном токе не всегда обеспечивает качественное заполнение отверстий. Неоднородное распределение плотности тока при осаждении в отверстия, которая во много раз выше на углах, чем в глубине, приводит к тому, что 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 бездефектного заполнения отверстий использовали электроосаждение с применением специальных добавок, что обеспечивает превышение скорости осаждения меди внутри отверстия над скоростью меднения на его вершине и внешней поверхности. Использование замедляющих и ускоряющих добавок, создающих барьерный слой в местах наибольших градиентов (на поверхности и углах), ингибирует там осаждение и ускоряет рост меди. Скорость осаждения меди зависит от степени покрытия поверхности ингибитором и ускорителем.

Исследование кинетики электродных процессов при электроосаждении меди в присутствии выравнивающих добавок показало, что введение в состав электролита меднения ингибитора полиэтиленгликоля приводит к повышению катодной поляризации (рис. 1, а).

Являясь поверхностно-активным веществом, ингибитор адсорбируется на поверхности и формирует пассивирующий слой в присутствии ионов хлора, что и способствует формированию мелкокристаллических покрытий, замедляя процесс заполнения отверстий.

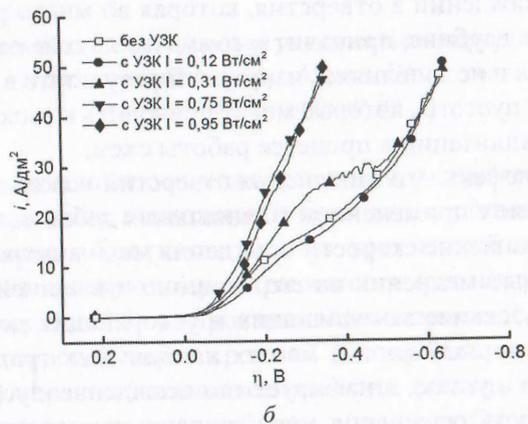
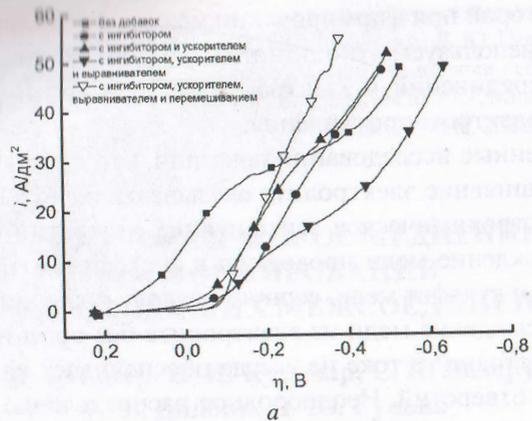


Рис. 1. Влияние состава электролита меднения (а) и интенсивности ультразвука (б) на катодную поляризацию процесса осаждения

Ускоритель (бис(3-сульфопропил) дисульфид натрия) облегчает разряд ионов меди, повышает предельный ток и снижает катодную поляризацию. Он увеличивает скорость осаждения покрытия вследствие каталитического стимулирования процесса адсорбции ионов меди поверхностными промежуточными комплексами, также уменьшая блокировку поверхности ингибитором. В процессе электролиза ускоритель разлагается с образованием продуктов, ускоряющих процесс осаждения еще в большей степени.

При усложнении поверхности (например, наличием отверстий) высокая скорость диффузии и медленная адсорбция 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 [1]. Чем выше содержание в электролите замедляющей добавки, тем выше скорость суперзаполнения.

Положительно заряженная в электролите выравнивающая добавка, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), подавляет осаждение меди на углах структур, деактивирует молекулы ускорителя на поверхности, способствуя ее выравниванию.

Повышение поляризации катодного процесса при введении в электролит комплексной добавки приводит к увеличению скорости зародышеобразования (что особенно важно в условиях ограниченного массопереноса в глухих отверстиях и отверстиях с большим аспектным отношением) и формированию более плотных мелкокристаллических осадков с лучшей прочностью сцепления с барьерно-адгезионным слоем. При перемешивании электролита с выравнивающими добавками обнаружен рост поляризации, повышающейся с увеличением скорости перемешивания, т. е. ускорение подачи добавок привело к усилению ингибирования процесса, что подтверждает адсорбционно-диффузионный механизм выравнивания поверхности. Установлено, что в отличие от электролита без добавок, обеспечивающего выравнивание только при очень низких плотностях тока, используемый электролит обладает выравнивающей способностью и может быть применен при заполнении глухих отверстий.

Перемешивание электролита сперва затрудняет, а при плотности тока выше 10 А/дм<sup>2</sup> облегчает процесс осаждения. Аналогичное действие оказывает ультразвук, что позволяет расширить диапазон рабочих плотностей тока [2]. Увеличение интенсивности ультразвуковых колебаний при электроосаждении приводит

к снижению перенапряжения выделения меди (рис. 1, б), позволяет повысить скорость зародышеобразования (рис. 2) и прочность сцепления покрытия с подложкой, уменьшить размеры зародышей, интенсифицировать процесс электролиза. Установлено, что ультразвук более эффективен при заравнивании отверстий, чем перемешивание электролита.

Для металлизации отверстий в зависимости от их размеров разработаны программные режимы осаждения с постепенным повышением плотности тока.

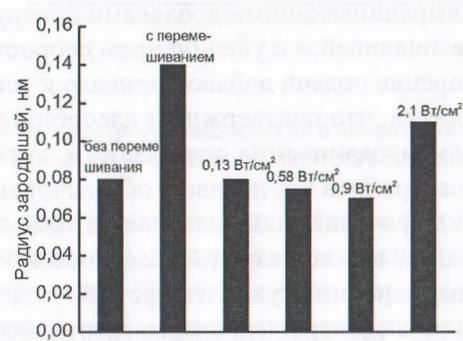
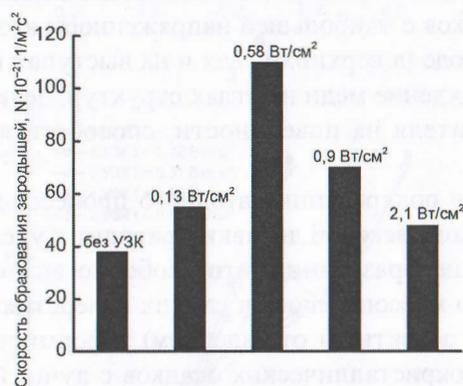


Рис. 2. Влияние интенсивности ультразвука ( $f = 38$  кГц) на параметры ( $a$  – скорость образования;  $b$  – радиус) зародышеобразования медных осадков

Для электрохимического заполнения глухих отверстий с высоким аспектным отношением ( $>5$ ) исследован процесс осаждения меди на реверсированном токе в присутствии выравнивающих добавок. Механизм осаждения заключается в преимущественном анодном травлении металла на выступающих участках, т. е. на поверхности пластины и на кромках отверстий, где произошло наибольшее наращивание при катодном импульсе, что приводит к выравниванию покрытия по поверхности. Кроме

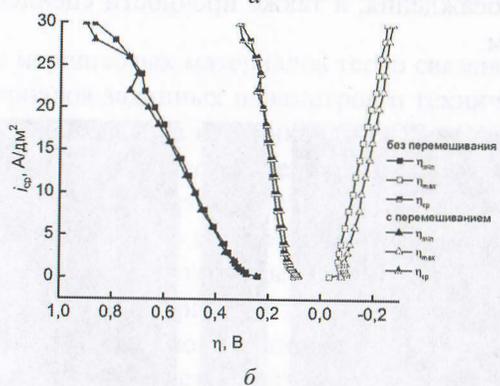
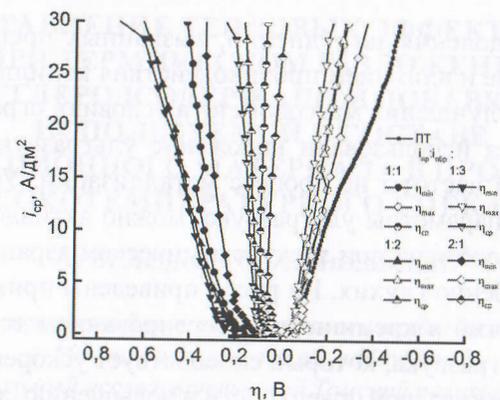


Рис. 3. Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока ( $a - \tau_{пр} : \tau_{обр} = 10 : 1$  мс) и перемешивания электролита ( $b - \tau_{пр} : \tau_{обр} = 50 : 3$  мс,  $i_{пр} : i_{обр} = 1 : 3$ ) на катодную поляризацию процесса меднения на реверсированном токе

того, растворение меди на обратном импульсе приводит к более эффективному выравниванию концентрации ионов меди в прикатодном слое. Исследование кинетики процесса металлизации на реверсированном токе в разработанном электролите меднения показало, что периодический ток приводит к значительной деполаризации процесса и повышению предельного тока [2] (рис. 3), что особенно важно при осаждении в условиях ограниченного массопереноса, например, в отверстиях, где обмен электролита затруднен.

Для преодоления затруднений, вызванных препятствиями в массообмене и влиянием противодействия капиллярных сил, а также для улучшения массообмена в условиях ограниченного массопереноса использовали наложение ультразвуковых колебаний низкой частоты на процесс металлизации. Установлено, что изменяя параметры ультразвука, можно активно влиять на процесс массообмена при электрохимическом заращивании отверстий, особенно глухих. На рис. 4 приведены примеры заполнения TSV-отверстий на реверсированном токе при воздействии ультразвука, который способствует ускорению обмена электролита у катодной поверхности и повышению селективности процесса осаждения, а также прочности сцепления с затравочным слоем.

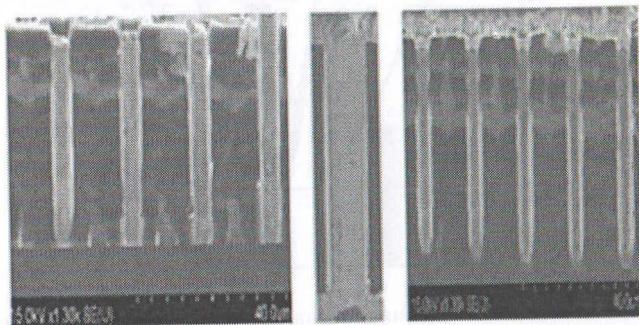


Рис. 4. Примеры заполнения TSV-отверстий на реверсированном токе при воздействии ультразвука

## Литература

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. А. П. Достанко и В. Л. Ланина. – Минск : Бестпринт, 2021. – 270 с.
2. Влияние ультразвука и периодического тока на процесс электроосаждения меди /Л. К. Кушнер [и др.] //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 497–500.