

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАПОЛНЕНИЯ 3D-МИКРОПЕРЕХОДОВ

Анастасия Александровна Тюлькова

Студент 4 курса

Кафедра «Электронные технологии в машиностроении»,

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: Ю.С. Боброва,

Ассистент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»

В настоящее время изделия микроэлектроники развиваются в направлении уменьшения габаритов и увеличения плотности расположения элементов за счет создания многослойных структур, таких изделиях как многослойные печатные платы и многослойные коммутационные платы. Поэтому вопрос соединения и/или создания слоев металлизации становится очень важным при изготовлении этих изделий.

Рассмотрим проблему создания многослойных структур с точки зрения гальванического доразщивания переходов между уровнями металлизации. В роли таких переходов могут выступать сквозные и глухие отверстия. Такие структуры могут быть гальванически металлизированы либо частично, либо полностью. Однако при неполной металлизации структур возникают 2 проблемы:

- 1) проблема качества и надежности образовавшегося соединения,
- 2) проблема заполнения оставшейся полости таким образом, чтобы в ней не осталось пузырька воздуха и соединение слой металлизации – заполняющий диэлектрик сохраняло целостность во всем диапазоне условий эксплуатации изделия.

Поэтому производители стремятся к полному заполнению сквозных и глухих переходов в многослойных структурах, в которых обеспечивается более надежное функционирование изделия и простота создания последующих слоев. Но и заполнение всего объема структуры связано с рядом затруднений, которые приходится решать разработчикам гальванического процесса.

К проблемам заполнения структур относятся: подбор электролитов, подбор режимов заполнения. Более подробно рассмотрим вопрос подбора электролита.

Как показывает практика, и о чем свидетельствуют результаты экспериментов по подбору электролитов, проводимые нами, электролит – раствор нескольких компонентов в дистиллированной воде, качество работы которого зависит от маленьких количеств добавок. Производители электролитов, описывая свой продукт, скрывают название одной или нескольких добавок, содержащихся в электролите в концентрации нескольких мг, но определяющих работу всего электролита. Таким образом, стоимость готового электролита, при изначально невысокой стоимости компонентов возрастает в несколько раз, что не может удовлетворять производителей плат. Кроме того, часто возникают ситуации, когда электролит не работает нужным образом, а именно не дает нужную заполняемость структуры, получаются осадки с плохой структурой зерен меди, медь неравномерно оседает в разных областях платы, и тому подобное. При этом очевидны 2 пути решения проблемы – либо обновлять/заменять готовый электролит, либо добавлять в него небольшие количества известных веществ в зависимости от причины возникновения недостатка. Поэтому желательно разбираться в конкретном составе используемого электролита и влияния его составляющих на результат осаждения для быстрого и дешевого выявления и устранения проблем.

Рассмотрим состав электролитов для заполнения отверстий и роль компонентов электролита в получающемся осадке. Стандартный электролит меднения для печатных плат содержит: ионы меди, ионы водорода, сульфат-ионы и ионы хлора. Электролит с таким составом получается при растворении в дистиллированной воде 5-водного сульфата меди (II)

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), серной кислоты (H_2SO_4 , 98%) и хлорида натрия (NaCl). Такой электролит называется базовым, или, в англоязычной литературе, VMS – Virgin Metal Solution or Make-Up Solution [1], поскольку он не содержит органических веществ и является основой для других электролитов, применяемых для печатных плат. Назначение этих компонентов в электролите следующее: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – источник ионов меди, осаждающихся на заготовке–катоде, H_2SO_4 – повышает электропроводность раствора, NaCl – влияет на микроструктуру, микротвердость, кристаллографическую ориентацию зерен, внутренние напряжения и внешний вид поверхности, ускоряет восстановление ионов Cu^{2+} до Cu^+ . Влияние базовых компонентов электролита на внешний вид осадка меди представлено на рисунках 1-3, на которых изображены поверхности двухстороннего фольгированного стеклотекстолита после гальванического осаждения меди в течение 5 мин при плотности тока 1 А/дм^2 и перемешиванием электролита с помощью барботажа.



Рис. 1. Заготовка после гальванического осаждения. Состав электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л



Рис. 2. Заготовка после гальванического осаждения. Состав электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л



Рис. 3. Заготовка после гальванического осаждения. Состав электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л, NaCl – 50 мг/л

Как видно из рисунков, для равномерного осаждения меди недостаточно только наличия неорганических компонентов в электролите.

На рисунках мы видим, что:

- 1) при добавлении компонентов к электролиту меняется цвет осадка – от бурого к розовому;
- 2) повышается равномерность распределения осадка.

Однако поверхность меди не является блестящей и равномерность осадка не одинакова по всей площади. Причем нужно учитывать, что площадь образцов ($0,25 \text{ дм}^2$) была существенно

меньше площади анода (1,7 дм²), а при условии, что площадь заготовки может быть равна или больше площади анода, неравномерность осадка может стать еще больше.

Поэтому для того, чтобы обеспечить равномерное распределение тока в электролите, а, соответственно, и по заготовке, производители стали добавлять в состав электролита различные добавки, представляющие собой органические вещества. Также эти добавки могут выполнять следующие функции: подавлять дендритообразование, уменьшить размер зерен осадка, получать блестящие осадки непосредственно при осаждении, увеличить рассеивающую или кроющую способность электролита, активировать растворение анода [2].

В книгах 50х - 90х годов, посвященных гальванике [3, 4, 5], в качестве блескообразующих добавок можно встретить следующие вещества: этиловый спирт С₂Н₅ОН, блескообразователи «ЛТИ», Б-11-72, БС-1, БС-2, «Меданит», «Новостар», «Юбак». Роль добавок заключается в повышении рассеивающей способности используемых кислых электролитов, которая, что важно заметить, мала по сравнению с цианистыми электролитами, а также в уменьшении размеров зерен осадка. Отмечается, что эти добавки способствуют металлизации отверстий с отношением глубины к диаметру, или aspect ratio в англоязычной литературе, не более 2,5. Варианты составов электролитов с перечисленными добавками представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Электролиты для печатных плат

Вещество	Состав 1	Состав 2	Состав 3
CuSO ₄ *5H ₂ O, г/л	150-250	200-240	60-80
H ₂ SO ₄ , г/л	50-70	40-60	150-160
NaCl, г/л		0,03-0,06	0,03-0,06
Спирт этиловый, С ₂ Н ₅ ОН, мл/л	5-10	-	-
ЛТИ, г/л	-	-	1-2
Б-72-11, либо БС-1, мл/л	-	3-5	-

Как видно из таблицы 1, дополнительные вещества добавляются в электролит в очень малых количествах, но и в такой концентрации они успешно выполняют свое предназначение. Заметим, что большинство блескообразователей было специально разработано для гальванического меднения печатных плат и широко известны лишь их названия, не отражающие состав и принцип работы в электролите. Также в рассмотренной литературе не указаны размеры элементов структуры, т.е. диаметры отверстий, которые можно покрыть представленными составами, вероятно, потому, что в 50-е – 90-е годы 20-го века преимущественно использовалась металлизация стенок переходных отверстий, а не их заполнение.

В 1997 году компания IBM сообщила о создании полностью интегрированных устройств с межсоединениями из меди, преимуществом которых было снижение сопротивления медных проводов на 40-45% и существенное улучшение сопротивлению электромиграции [1]. Также ими был использован процесс dual damascene, подразумевающий одновременное создание переходных соединений между 2-мя уровнями металлизации и 2го уровня проводников в диэлектрике. Этот процесс уменьшает количество этапов по изготовлению многослойных структур на 30%, что снижает затраты на изготовление плат [1]. В связи с изобретением такой технологии возникла необходимость беспустотного заполнения, суперконформного или суперзаполнения, superconformal filling или «superfilling» в англоязычной литературе, структур в слое диэлектрика, что привело к созданию электролитов с набором органических добавок, выполняющих определенные функции в рамках гальванического процесса. Как отмечается в различных источниках, технология суперзаполнения отверстий приемлема для гальванической металлизации отверстий с диаметрами от 1 до 150 мкм и глубиной от 5 до 450 мкм.

Добавки для беспустотного осаждения меди широко описаны во многих зарубежных (Германия, США, Китай), так и отечественных, литературных источниках – книгах, статьях,

патентах. Органические компоненты электролита в зависимости от их роли можно разделить на 3 группы – подавитель, ускоритель, выравниватель.

Подавитель – вещество с большим молекулярным весом (например, полиэтиленгликоль (PEG)) – уменьшает скорость осаждения ионов меди, особенно при наличии в электролите ионов хлора, поскольку сам полиэтиленгликоль является слабым ингибитором. Это соединение адсорбируется на поверхности подложки и образует полимерный адсорбированный PEG-Cl слой. Этот слой также содержит ионы меди [6]. Из-за большого размера и малой диффузии мала вероятность того, что молекулы подавителя достигнут дна глухого микроотверстия. Это приводит к меньшему содержанию подавителя на дне полости. Наибольший подавляющий эффект получается на поверхности подложки, помогая снизить перегрузки и уменьшить вероятность образования полостей в микропереходах [7]. Это вещество не входит в состав получаемого осадка и его концентрация в электролите остается практически постоянной [1].

Ускоритель – органические серосодержащие соединения (например, SPS, MPSA (3-меркапто-пропан-сульфонат)) - адсорбируется на дне полости, активно при наличии в электролите ионов хлора. При электроосаждении меди распадается дисульфидная связь. Ионы меди и SPS образуют адсорбированные частицы, образованный комплекс стабилизирует ионы одновалентной меди. Поскольку восстановление Cu^{2+} до Cu^+ является лимитирующей стадией электроосаждения меди, стабилизация ионов одновалентной меди приводит к увеличению их количества у поверхности меди, что приводит к повышению скорости осаждения. Другая модель каталитического эффекта - замещение SPS PEG-Cl, который замедляет осаждение, и эта конкурентная адсорбция приводит к увеличению скорости осаждения [6]. Способствует появлению зародышей для пленки с мелкозернистой структурой [7]. Ускоритель расходуется в процессе осаждения меди, так как его молекулы частично входят в состав осажденной меди [1].

Выравниватель - молекулы полимера с большим весом, содержащие функциональные группы аминов (-NH₃) или амидов (-NH₂) (например, соединения тиомочевины, полиэтиленимин и т.д.) - уменьшает шероховатость поверхности. Его блокирующий эффект локализован. Значительно сокращает осаждение меди на высоких местах, способствуя выравниванию образующегося слоя [8].

Несмотря на то, что известно много веществ, используемых в качестве органических добавок для электролитов, есть мало сведений про непосредственный механизм действия этих добавок, и все еще ведутся работы по подбору веществ, которые могут лучше исполнять ту или иную функцию в электролите. В качестве примера приведем патент российской компании БАСФ [6], которая разработала новую композицию, используемую в качестве выравнивателя.

Концентрации этих добавок, описываемые в литературе, находятся в довольно широких пределах: подавитель – от 5 до 5000 мг/л, ускоритель – от 0,05 до 200 мг/л, выравниватель – от 0,1 до 500 мг/л. Очевиден вопрос: в каких концентрациях и в каких пропорциях эти добавки должны присутствовать в электролите для отверстий определенного типа с определенными размерами? Учтем, что рекомендуемые концентрации неорганических компонентов электролита также находятся в широких диапазонах: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – от 20 до 250 г/л, H_2SO_4 – от 10 до 350 г/л, NaCl – от 30 до 120 мг/л.

Зарубежные производители электролитов и технологий металлизации (например, J-Kem international, Mega Electronics, Atotech) предлагают либо готовые электролиты с засекреченным составом органических добавок, либо непосредственно добавки в виде растворов с неизвестным составом, либо поставку и наладку технологии с использованием растворов с известным назначением, но неизвестным составом. Во всех описанных случаях очевидна проблема зависимости производства от конкретного поставщика электролита/добавки для электролита, сложности при выявлении причин возможных неполадок при работе электролита, зависимость стоимости производства от курса рубля к другим валютам.

Отметим, что неорганические компоненты для приготовления электролитов производятся в России и стоят относительно недорого, тогда как органические компоненты, а именно для процесса суперзаполнения отверстий, производятся зарубежом (производителями

являются Германия, Китай). Однако, из-за того, что концентрации органических компонентов малы, стоимость органических добавок, приходящихся на 1 л электролита, оказывается малой по сравнению со стоимостью неорганических компонентов. Примерный расчет стоимости компонентов электролита для заполнения глухих отверстий представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав и цены компонентов электролита

Вещество	Цена, руб/кг или руб/л	Максимальное содержание в электролите	Стоимость на 1 л электролита, руб
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч	300	250 г/л	75
H_2SO_4 (98%) ч	220	350 г/л (644 мл/л)	141,68
NaCl хч	60	120 мг/л	0,01
Подавитель - Полиэтиленгликоль 1500	735	5 г/л	3,7
Ускоритель - MPS	4500	200 мг/л	36

Стоимость компонентов электролита: $75+141,68+0,01+3,7+36=256,39$ руб

Компоненты нужно растворять в дистиллированной воде, стоимость которой находится в пределах от 10 до 30 руб/л, поэтому итоговая стоимость электролита составляет от 266,39 руб/л до 286,39 руб/л. Как видно, стоимость неорганических компонентов российского производства намного больше стоимости органических компонентов зарубежного производства (237 руб против 40 руб).

Очевидно, что электролит для металлизации отверстий можно составить на основе известных компонентов, большая часть которых производится в России. Поэтому мы стали заниматься детальным изучением влияния различных компонентов электролита на его способность к заполнению глухих и сквозных отверстий, изготовленных в печатных платах (стеклотекстолите) и многослойных коммутационных платах (слоях фоточувствительных полимеров).

Возникли следующие вопросы, ответы на которые предполагается найти в ходе исследований в лаборатории 400юа кафедры МТ11:

- 1) можно ли с помощью «новых» электролитов, содержащих подавитель, ускоритель и выравниватель, заполнять отверстия с диаметрами больше заявленных 100-150 мкм и сколько это будет занимать по времени;
- 2) можно ли с помощью «старых» электролитов успешно заполнять отверстия с диаметрами 100 мкм и менее и отношением глубины к диаметру более 2,5;
- 3) какого качества заполнения сквозных отверстий с помощью различных электролитов.

В ходе исследований будет рассматриваться способность заполнения электролитами различного состава следующих структур: глухие отверстия разного диаметра и глубины в стеклотекстолите и фоточувствительном полимере SU8, сквозные отверстия в стеклотекстолите, «траншеи» в стеклотекстолите и фоточувствительном полимере SU8. Примеры тестовых структур представлены на рисунках 4-6.



Рис. 4. Заготовка с гальванически металлизированными сквозными отверстиями

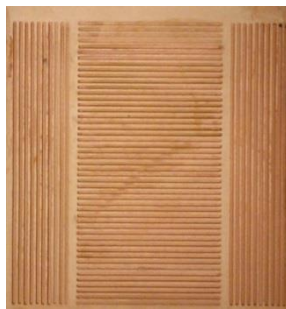


Рис. 5. Заготовка с гальванически металлизированными «траншеями» в стеклотекстолите

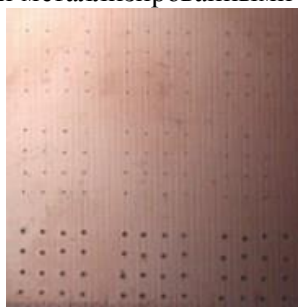


Рис. 6. Заготовка с глухими отверстиями в стеклотекстолите

Кроме того, планируется выявление влияние способа предварительной металлизации (прямая металлизация диэлектриков, зародышевый слой меди, полученный напылением) на качество гальванической металлизации в электролитах с различным составом.

Общий подход к проведению экспериментов следующий: выбирается заготовка определенного типа, изготавливается электролит с известным составом всех компонентов, выбирается режим проведения осаждения меди. Затем проводится 5-7 циклов осаждения при изменении (в зависимости от изучаемого параметра):

- 1) концентрации какого-либо компонента электролита,
- 2) режима осаждения (времени, плотности тока, наличия/отсутствия перемешивания),
- 3) вида заготовки,
- 4) вида предварительной металлизации.

После этого проводится изготовление микрошлифов и измерение толщины металлизации на стенках и дне структуры, на поверхности подложки. Также фиксируются такие данные как цвет осадка, равномерность осадка по площади заготовки, заполняемость структур в разных частях заготовки.

Заключение

Таким образом, тема подбора электролитов для гальванического заполнения глухих и сквозных отверстий является актуальной, в соответствии с современным уровнем развития технологий производства многослойных печатных и коммутационных плат и потребностью переходить от зарубежных реактивов и процессов к отечественным. В результате работ, проводившихся в лаборатории, был подобран состав электролита, подходящего для прямой металлизации печатных плат с глухими отверстиями, характеризуемые соотношением глубины отверстий к их диаметру, равному 5:1. Состав электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, H_2SO_4 – 150 г/л, NaCl – 100 мг/л, Полиэтиленгликоль 1500 – 250 мг/л.

Литература

1. Zhi, Charlie Chunxing, "Effect of thiols and their aging on Cu electrodeposition for ULSI interconnects" (2002). *Scholar Archive*.
2. Гальванические покрытия. Справочник по применению/ Ю.Д. Гамбург – М.: Техносфера, 2006 – 216с
3. «Гальванические покрытия диэлектриков» Справочник/ Н.Ф. Мелашенко: - Минск: Беларусь, 1987 – 176с.

4. Технология изготовления печатных плат/ *В.А. Ильин* – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1984 – 77с.
5. Спутник гальваника/ *Л.Г. Зальцман, С.М. Черная* – 3е изд., доп. – К.: Техника – 1989. – 191с.
6. Dr. A. Uhlig Electroplating aspects in 3D IC Technology [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.sematech.org/meetings/archives/3d/8510/pres/Atotech.pdf> - Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 17.03.2015)
7. Copper interconnect technology / *Taran Gupta*. - Springer Science+Business Media, LLC 2009
8. Патент RU 2 529 607 С2 от 27.09.2014 «Композиция для нанесения металлического покрытия, содержащая подавляющий агент, для беспустотного заполнения субмикронных элементов»