ЛИТЕРАТУРА

1. *Venkatesan T., Calcagno L., Elman D.S., Foti G.* // In: Ion Beam Modification of Insulators Ed. P. Mazzoldi and G.W.Arnold. Elsevier, Amsterdam. 1987.
2. *Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В.*// Ионная имплантация полимеров. Белгосуниверситет, Минск. 1998.
3. *Meldrum A., Boatner L.A., White C.W.* // Nucl. Instrum. Meth. 2001. Vol. B178. P. 7–16.
4. *Stepanov A.L., Hole D.E.* //Recent Res. Devel. Appl. Phys. 2002. Vol. 5. № 1. P.1 – 25.
5. *Franko V., Batlle X., Labarta A.* // Eur. Phys. J. B. 2000.Vol. 17. P. 43–50.
6. *Batlle X., Labarta A., Phys J.* // D: Appl.Phys. 2002. Vol. 35. R15–R42.
7. *Laius L.A., Dergacheva E.N., Zhukova T.J.* // In Polyimides, chemistry and characterization, ed. by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath: Elsevier, Amsterdam. 1989.
8. *Popok V., Lukashevich M., Lukashevich S.* et al. // Surface Science. 2004. Vol. 566. 568P. P. 327–331.
9. *Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V.* et al. // Nucl. Instrum. Meth. 2002. Vol. B191. P. 695–699.
10. *Popok V.N., Khaibullin R.I., Toth A.* et al. //Surf. Sci. 2003. Vol. 1034. P.532–535.
11. *Mott N.F., Devis E.* // Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon, Oxford. 1979.
12. *Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y.* //Adv. Phys. 1975. Vol. 24. P. 407–461.
13. *Sheng P., Abeles B., Arie Y.* //Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 33. № 21. P. 44–47.
14. *Holdenried M., Micklitz H. Eur.* // Phys J. 2000. Vol. B 13. P. 205–208.
15. *Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г., Хмельницки Д. Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 5. С. 157–160.
16. *Shklovsky B. I., Spivak B. Z.* // Modern problems in condenced matter science. Vol. 4. Hopping transport in solids. Ed. M. Pollak, B. Shklovsky. North-Holland, 1990. P. 273–347.
17. *Schirmacher W.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 41. № 4. P. 2461 – 2468.
18. *Raich M. E., Wessels F.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 43. № 23. P. 15609–15621.
19. *Lukashevich M.G., Batlle X., Labarta A.* et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2007. Vol. 257. № 1–2. P. 589–592.
20. *Rubin S., Holdenried M., Micklitz H.* // Eur. Phys J. 1998. Vol. B 5. P. 23–28.

ФОРМИРОВАНИЕ ВАКУУМНО-ПЛОТНЫХ ТОКОПРОВОДОВ В КЕРАМИКЕ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ

Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, stepanovali@bsu.by

В производстве некоторых типов приборов микроэлектронной техники (гибридных или монолитных интегральных схем) при создании заземляющих структур и токопроводов возникает задача заполнения отверстий капиллярного типа в диэлектрических подложках (поликоре, кварце, нитриде кремния и др.) вакуумно-плотным слоем высокопроводящего металла, в частности меди. В традиционных технологических процессах для решения такой задачи через центр микроотверстия (диаметр от 30–50 до 150 мкм), на стенки которого предварительно нанесен тонкий слой меди, пропускается медная проволока соответствующего диаметра, после чего под давлением отверстие заливается расплавленным припоем. Такой способ энерго- и трудоемок и далеко не всегда обеспечивает надежность отверстий по герметизации из-за наличия раковин, воздушных пузырей и т. п.

Авторами настоящего сообщения показано, что задача заполнения отверстий капиллярного типа (соотношение глубины отверстия и его диаметра 10 и более) в диэлектрических подложках вакуумно-плотным слоем меди может быть решена путем

осаждения меди из специально подобранного раствора для химического осаждения меди. Разработан технологический процесс заполнения сквозных отверстий капиллярного типа в поликоре вакуумно-плотным высокопроводящим слоем меди. Схема процесса включает следующие стадии: 1) подготовка подложки (обезжиривание, при необходимости подтравливание); 2) избирательное активирование стенок отверстий; 3) химическое осаждение меди из раствора до полного заполнения отверстий этим металлом. Только при оптимальных условиях проведения каждой стадии процесса и правильном сочетании их друг с другом в отверстиях формируются токопроводящие вакуумно-плотные столбики меди с высокой адгезией к стенкам отверстий. Отклонение условий проведения процесса от оптимальных приводит к падению вакуумной плотности и снижению адгезии медных осадков к стенкам отверстий. Остановимся подробнее на каждой стадии процесса.

Подготовка поверхности. Обезжиривание является очень важным процессом при подготовке поверхности керамических подложек перед металлизацией. Правильное проведение операции обезжиривания – первая и важная предпосылка последующей успешной металлизации. Обезжиривание поверхности, кроме ее очистки, приводит к изменению морфологии поверхностных слоев, что в последующем сказывается на равномерности наносимого медного покрытия и его адгезии к керамике. Большинство применяемых обезжиривающих растворов являются щелочными, так как снижение pH, как правило, приводит к уменьшению обезжиривающей способности. Проведенный эксперимент показал, что для обработки керамики в принципе пригоден любой из стандартных наиболее часто употребляемых щелочных обезжиривающих растворов, например, раствор, содержащий по 30 г/л тринатрийфосфата, соды и 1 г/л неионогенного смачивателя. Процесс обезжиривания рекомендуется проводить в условиях интенсивного перемешивания или наложения ультразвука при температуре 80–90 °С в течение 3–5 мин. Именно в этих условиях стенки капиллярных отверстий приобретают требуемую степень гидрофильности. Травить керамические подложки нежелательно, поскольку поверхность в результате травления подвергается деструкции в намного большей степени, чем стенки отверстий, что в дальнейшем может привести к неконтролируемому осаждению на нее меди. Кроме того, при использовании подложек, например, в СВЧ диапазоне ее поверхность должна быть гладкой: уменьшение микронеровностей от 0.6 до 0.05 мкм снижает потери сигнала на 30 и 43 % при частоте 3 и 9 ГГц соответственно. Тщательно промытые после обезжиривания подложки активируют.

Активирование. В рассматриваемом процессе медь должна осаждаться только по стенкам капиллярных отверстий, т. е. процесс активирования должен быть селективным. В процессе исследований испытывались несколько вариантов селективного активирования:

- Фотоактивирование солями олова и палладия. Суть процесса заключается в том, что обработанный в растворе соли олова образец экспонируется через фотошаблон источником УФ-излучения, причем отверстия закрыты от воздействия излучения. На экспонированных участках происходит фотохимическое окисление Sn(II) до Sn (IV), в результате чего эти участки теряют способность реагировать с раствором Pd(II). На неэкспонированных участках протекает реакция взаимодействия Pd(II)+ +Sn(II)→ Pd(0) + Sn(IV), формируются каталитически активные палладиевые центры, инициирующие в дальнейшем реакцию химического осаждения меди. К достоинствам такого процесса активирования следует отнести высокую каталитическую

активность палладиевых частиц в процессах осаждения меди, к недостаткам – необходимость использования фотошаблонов, их совмещения с керамической подложкой, возможность осаждения меди по поверхности подложки при неправильно подобранной экспозиции в процессе экспонирования.

- Фотоактивирование солями железа (III) и меди (II). Керамическая подложка обрабатывается в растворе, содержащем оксалат Fe (III) и соль Cu(II), высушивается, после чего экспонируется через фотошаблон источником УФ-излучения, причем отверстия подвергаются засветке. В местах воздействия излучения происходит реакция фотохимического восстановления Fe(III) →Fe (II), а ионы двухвалентного железа восстанавливают ионы меди 2Fe(II)+Cu(II) → 2Fe(III) + Cu(0) с образованием медных центров, катализирующих процесс восстановления ионов меди из раствора. Достоинство процесса – полное отсутствие осаждения меди по поверхности образца, недостатки – связаны в первую очередь с использованием фотошаблона и УФ-излучения.
- Термоактивирование солями железа (III) и меди (II). Керамическая подложка обрабатывается в растворе, содержащем оксалат Fe (III) и соль Cu(II), высушивается и прогревается при умеренной температуре в течение получаса, в результате чего как в отверстиях, так и на поверхности формируются каталитически активные медные центры, катализирующие процесс восстановления ионов меди из раствора. Далее следует операция устранения активных центров с поверхности образца. К достоинствам такого активирования следует отнести отсутствие экспонирования и необходимости использования фотошаблона, недостатки – связаны с более низкой каталитической активностью медных центров в сравнении с палладиевыми.

Химическое осаждение меди. Анализ литературных данных и собственных результатов авторов данного сообщения позволил сделать вывод, что поиск раствора, пригодного для сплошного заращивания отверстий медью, необходимо проводить только среди растворов химического меднения, так как ни один из известных растворов электрохимического осаждения меди не обладает достаточной рассеивающей способностью, чтобы отверстие покрывалось металлом по всей его глубине, особенно на тех стадиях осаждения, когда часть отверстия уже заполнена медью и его диаметр существенно уменьшился.

В обычных процессах для осаждения меди может использоваться большое число растворов химического меднения, отличающихся концентрацией компонентов, природой лиганда и стабилизатора. В процессе исследований нами установлено, что при осаждении на поверхность образца в довольно широком интервале концентраций компонентов и условий осаждения можно получать плотные, компактные пленки меди светло-розового цвета, по внешнему виду и электропроводности близкие к гальванической меди. При осаждении же внутри узкого капилляра компактное покрытие формируется при значительно более узких пределах концентраций компонентов и условий протекания процесса осаждения. Следовало также иметь в виду, что наряду с высокой рассеивающей способностью раствор должен характеризоваться отсутствием явлений пассивации растущей поверхности и шламообразования в объеме раствора, возможностью регулировать размер зерна покрытия и скорость осаждения. Это повлекло за собой необходимость введения в раствор, предназначенный для заращивания отверстий, специально подобранного комплекса стабилизирующих модифицирующих добавок, без которых успешное осуществление процесса невозможно.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований был обоснован состав раствора химического осаждения меди и условия проведения процесса осаждения. Раствор отличается высокой стабильностью, скорость осаждения в оптимальных условиях составляет порядка 4–8 мкм/ч, в процессе работы не отмечаются явления пассивации поверхности и появления в объеме раствора медного шлама, спо-

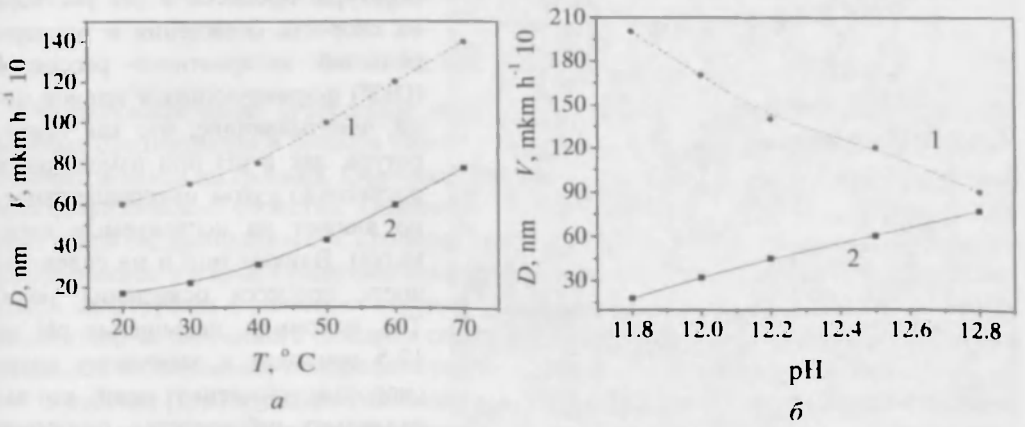

Рис. 1. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния D (*1*) и скорости осаждения меди V (*2*) от температуры (*а*) и pH (*б*) раствора химического осаждения меди

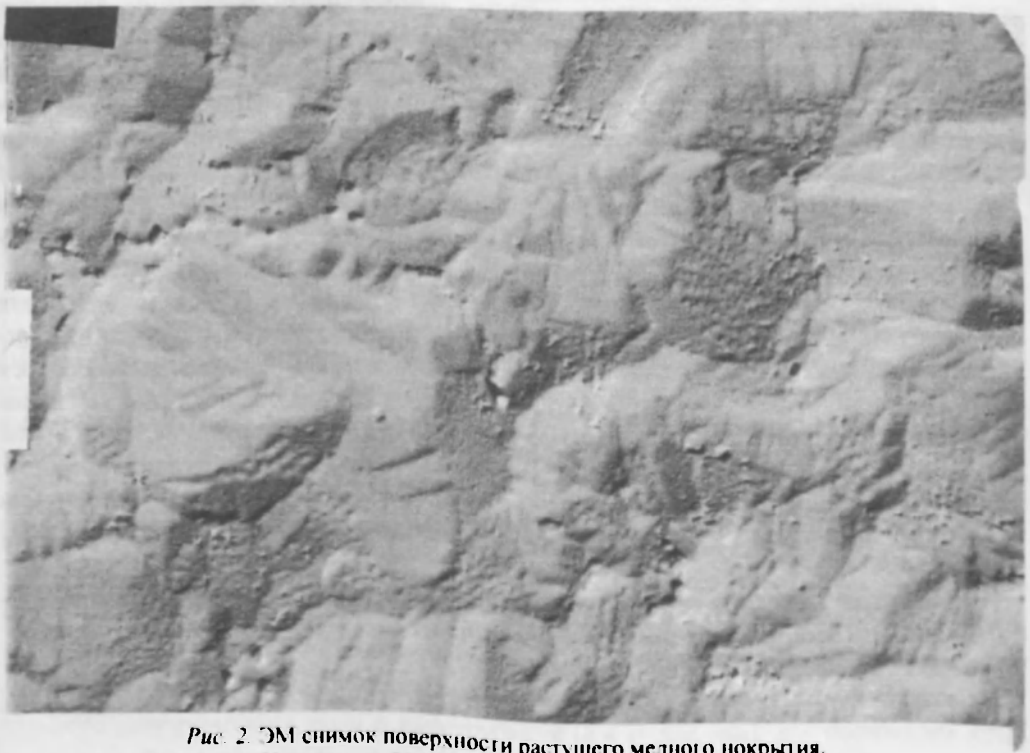

Рис. 2. ЭМ снимок поверхности растущего медного покрытия. Увеличение 20 000. ЭМ просвечивающего типа

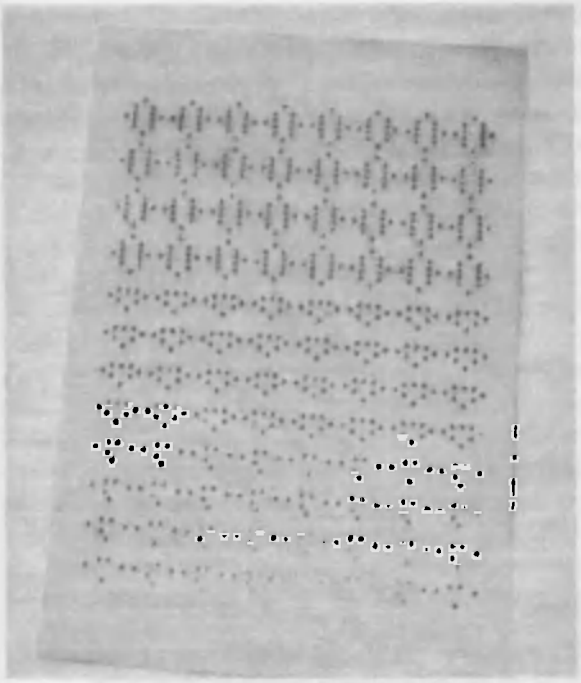

Рис. 3. Снимок керамической подложки с отверстиями, заполненными медью

собного закупорить отверстие. Процесс осаждения рекомендуется проводить при температуре 60 ± 2 °С и pH = 12.2 ± 0.1. На рис. 1, *а*, *б* приведены данные о влиянии температуры процесса и pH раствора на скорость осаждения и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) формирующихся пленок меди, показывающие, что как температура, так и pH при изменении в достаточно узком интервале заметно влияют на исследуемые параметры. Влияют они и на селективность процесса осаждения меди. Так, например, повышение pH до 12.5 приводит к заметному росту скорости осаждения меди, но параллельно наблюдается снижение селективности процесса, что может приводить к выделенню меди по поверхности образца. С использованием электронной микроскопии изучена морфология поверхности получаемых в оптимальных условиях пленок меди (рис. 2) и установлено, что они представляют собой плотноупакованные и практически беспористые структуры. Показано, что вакуумная плотность металлизированных отверстий составляет не менее 10^{-7} л мкм рт. ст. с$^{-1}$, пластичность (относительное удлинение до разрыва) – 11–16 %, наводораживаемость – 40–75 ppm, адгезионнная прочность к стенкам отверстий достигает 20–40 МПа, электропроводность близка к табличному значению для медных проводников ($1.8–2.0 \cdot 10^{-8}$ Ом· м).

Разработанный технологический процесс был использован для металлизации подложек их поликора (создание заземляющих микроструктур и СВЧ-трактов), используемых в дальнейшем в мелкосерийном производстве микросхем, работающих в СВЧ-диапазоне. Применение процесса химического осаждения меди для заращивания отверстий привело к повышению надежности приборов по герметизации и снижению стоимости микросхем за счет возможности проведения групповой сборки. Показана применимость разработанной схемы осаждения меди к другим устойчивым в растворе химического меднения диэлектрическим подложкам, в частности нитриду кремния.

На рисунке 3 приведен снимок керамической подложки с перфорированными лазером отверстиями, заполненными вакуумно-плотной медью.