

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 травление 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).

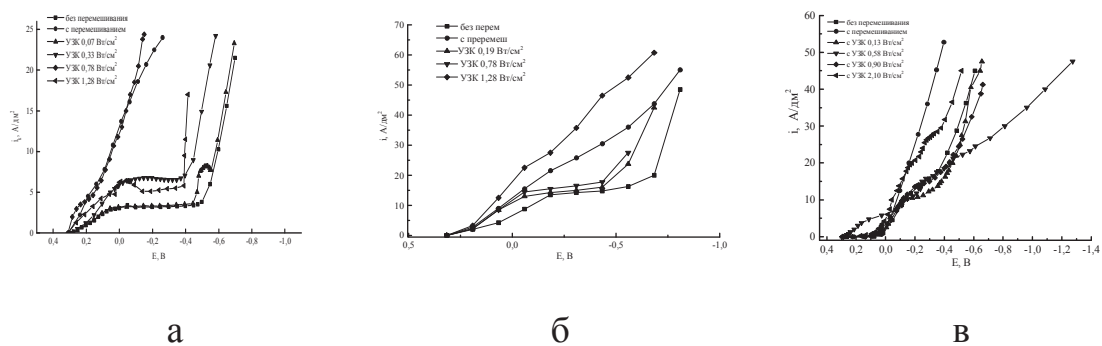


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения в сульфатных электролитах без добавок (а,б) и с комплексной выравнивающей добавкой (в) при различных концентрациях серной кислоты и сульфата меди: а - соответственно 180 и 80 г/л; б, в – 100 и 190 г/л

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

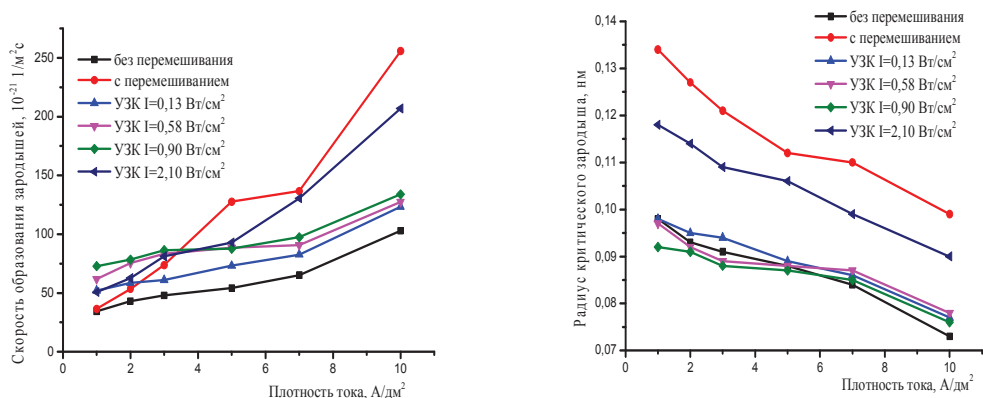


Рисунок 2 – Влияние интенсивности ультразвука на скорость зародышеобразования и радиус критического зародыша медных осадков.

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 | | | | |

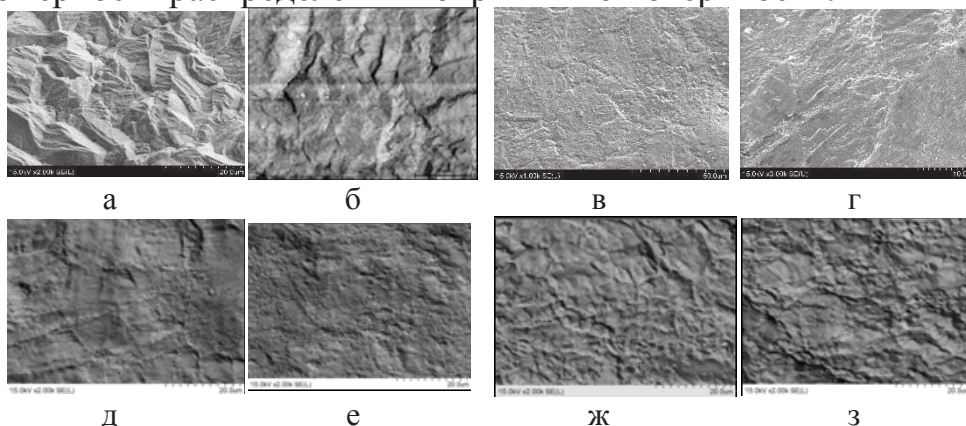
В сульфатном электролите меднения без выравнивающих добавок частота реверсированного тока (РТ) при соотношении $\tau_{пр}:\tau_{обр}=10:1$ не оказывает заметного влияния на РСт в отличие от электролита с доб. №3, когда рассеивающая способность увеличивается от 37% при 0,9 Гц до 48% при 180-1000 Гц. Реверсированный 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 наложения 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 Ht. Частота ультразвуковых колебаний составляла 26 кГц, выходная мощность – 1-200 Вт. Опре-