ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 621.793.3:66.011

Л. И. СТЕПАНОВА, В. Г. СОКОЛОВ, К. В. СКРОЦКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Ni–W–P НА КРЕМНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: stepanovali@bsu.by

Обоснованы оптимальные условия формирования хорошо связанных с подложкой химически осажденных пленок Ni–W–P толщиной 100–120 нм на поверхности полированного кремния с предварительно осажденной и термообработанной тонкой (~ 30 нм) пленкой сплава Ni–P. Показано, что наиболее мелкозернистые и плотноупакованные пленки, содержащие около 4 ат. % вольфрама и 15–16 ат. % фосфора, формируются из гипофосфитных растворов при соотношении концентраций солей никеля и вольфрама 1:1 и концентрации лиганда – цитрата натрия, в 5 раз превосходящей суммарную концентрацию солей восстанавливаемых металлов, при температуре 80 °C. Методом Ожеспектроскопии с ионным травлением показано, что двухслойные пленки Ni–P: Ni–W–P тормозят термостимулируемую диффузию меди в объем полупроводника.

Ключевые слова: кремний, химическое осаждение из растворов, сплавы Ni–W–P, морфология, диффузия.

L. I. STEPANOVA, V. G. SOKOLOV, K. V. SKROTSKAYA

ELECTROLESS PLATING OF Ni–W–P ALLOYS ON SILICON FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Research Institute for Physical Chrmical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: stepanovali@bsu.by

Electroless deposition of Ni–W–P films on silicon has been studied. The effect of the solution composition and operating parameters on Ni–W–P film deposition rate, microstructure and adhesion has been investigated and optimal conditions of alloy plating have been found. It has been shown that Ni–W–P films on thin Ni–P layers inhibits copper diffusion into silicon.

Keywords: silicon, electroless deposition, Ni–W–P alloys, morphology, diffusion.

Введение. Химическое осаждение из водных растворов, содержащих растворенные соли восстанавливаемых металлов и восстановители, является достаточно простым и перспективным способом для получения на поверхности диэлектриков и полупроводников пленок из различных по природе металлов и сплавов. Такие пленки могут выполнять различные функции – проводников электрического тока, резисторов, волноводов, а также барьерного слоя препятствующего диффузии электропроводящего металла в объем полупроводника [1, 2]. Наиболее часто в микроэлектронике для формирования проводящих пленок используют растворы химического осаждения меди, а резистивных – химического осаждения сплавов Ni–P.

Дополнительное введение в никель-фосфорные сплавы вольфрама при осаждении пленок Ni–W–P приводит к повышению термостойкости, более стабильным резистивным параметрам при термообработке и пониженному коэффициенту термического сопротивления, что делает тройные сплавы весьма перспективными для применения в качестве тонкопленочных резисторов в микроэлектронике [3, 4].

Ранее авторами данной статьи был обоснован состав раствора для осаждения сплавов никеля с вольфрамом и исследовано влияние термообработки на их фазовый состав при различном содержании вольфрама [5], а также показано, что тонкие пленки сплава определенного состава тормозят диффузию золота в объем арсенида галлия заметно более эффективно, чем сплав Ni–P в отсутствие в его составе W [6]. Применительно к другим полупроводниковым подложкам, в частности к кремнию, оптимальные условия осаждения таких сплавов детально не определены.

Результаты ранее проводимых исследований позволяют прийти к выводу, что состав и свойства пленок – их толщина, прочность сцепления с металлизируемой поверхностью – существенно зависят от состава раствора химического осаждения и условий подготовки поверхности металлизируемого образца. При химическом осаждении последняя предусматривает, наряду с операциями очистки и травления, активацию при последовательной обработке в растворах соединений олова и палладия, в результате чего образуются нанодисперсные частицы палладия, обеспечивающие протекание реакции восстановления ионов металлов из растворов в каталитическом, а далее в автокаталитическом режимах.

Цель данной работы – определение условий формирования хорошо связанных с поверхностью кремния тонких пленок сплава Ni–W–P и исследование их состава, морфологии и барьерных свойств по отношению к диффузии меди в объем полупроводника.

Методика эксперимента

Подготовка поверхности полупроводника. В качестве подложки использовали полированные кремниевые пластины марки КЭС. Во избежание значительного изменения шероховатости поверхности полупроводника операцию подтравливания при подготовке поверхности не проводили. Подложку вначале обрабатывали в растворе, содержащем воду, аммиак и пероксид водорода, взятые в объемном соотношении 5:1:1, при температуре кипения в течение 30 мин, после чего следовала тщательная трехкратная промывка и последующая выдержка в дистиллированной воде при температуре 70–80 ^{o}C в течение 20 мин. Затем образец промывали и помещали в дистиллированную воду. Время между окончанием операции подготовки поверхности и последующего ее активирования не должно превышать 10–15 мин.

Активирование подложки. Активирование проводили при последовательной обработке образца вначале в растворе хлорида олова (1 г/л) в течение 10 мин при температуре 40 ^{o}C с последующей промывкой в дистиллированной воде (2–3 мин), а затем в растворе хлорида палладия (0,2 г/л) при 40 ^{o}C в течение 5 мин, после чего следовала тщательная промывка.

Химическое осаждение Ni–W–P слоев. Химическое осаждение сплавов Ni–W–P осуществлялось из цитратно-гипофосфитных растворов с pH 8,5 и варьируемыми соотношением концентраций солей восстанавливаемых металлов (при постоянной суммарной концентрации 0,1 мол/л), концентрациями лиганда и восстановителя при 80 ^{o}C в течение 10 мин.

Адгезию сформированных пленок металлов толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен нм оценивали с использованием скотча: она считалась удовлетворительной, если при отрыве липкой ленты, прикатанной к покрытию, на ней не оставалось следов металла.

Электронно-микроскопическое исследование. Морфологию поверхности осажденных пленок сплавов Ni–W–P различного состава на кремниевых пластинах изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (приборы LEO 1420 или LEO – 1455 PV).

Состав покрытий. Состав сплавов и распределение элементов по глубине исследовали с помощью растрового Оже-спектрометра PHI–670xi фирмы Physical Electronics.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены составы использовавшихся в экспериментах растворов. Экспериментально установлено, что раствор № 1 из работы [5] для формирования пленок сплава Ni–W–P на кремниевой подложке при выбранных условиях ее подготовки неприемлем, поскольку через 20–30 с после начала процесса осаждения пленка сплава отслаивается от поверхности полупроводника, что связано, по-видимому, с несоответствием морфологий поверхности подложки и металлической пленки из-за достаточно высокой скорости осаждения.

По данным [7] при химическом осаждении пленок металлов из растворов на гладкие подложки одним из основных условий удовлетворительной адгезии является невысокая порядка 1,0–1,5 мкм/ч скорость осаждения, поэтому при выборе рецептур в дальнейшем преимущественно использовались растворы с близкой к указанной скоростью осаждения, что достигалось снижением температуры осаждения (табл. 1, раствор № 2), разбавлением раствора (раствор № 3), повышением концентрации лиганда – цитрата натрия (растворы № 4 и 5), изменением соотношения концентраций солей никеля и вольфрама (табл. 1, растворы № 6–9).

Морфология химически осажденных пленок во многом определяет их электрофизические и механические свойства, а также величину адгезионного взаимодействия, определяемую площадью контакта на границе подложка–металлическая пленка. Известно, что при химическом осаждении вначале формируются первичные зародыши металла на каталитически активных частицах палладия, затем происходит автокаталитический рост зародышей до перекрывания друг с другом, их рекристаллизация с образованием зерен и дальнейший автокаталитический рост зерен. В результате повторения процессов зародышеобразования, перекрывания зародышей, формирования из них зерен и их рекристаллизация в новых ярусах осаждаемого слоя металла его толщина увеличивается [8].

Т а б л и ц а 1. **Составы растворов химического осаждения сплавов Ni–W–P**

Компонент раствора	Концентрация компонента, моль/л								
Номер раствора	1*	2**	3	4	5	6	7	8	9
$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0,030	0,030	0,015	0,030	0,030	0,050	0,050	0,070	0,010
$Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$	0,070	0,070	0,035	0,070	0,070	0,050	0,050	0,030	0,090
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5\ H_2O$	0,100	0,100	0,050	0,300	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0,100	0,100	0,050	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
ПАВ, г/л	–	–	–	–	–	–	0,100	–	–
Скорость осаждения, мкм/ч	8,0	2,4	1,5	1,6	0,8	1,2	1,3	1,8	0,3

П р и м е ч а н и е. *Раствор из работы [5], температура осаждения 90 °C. **Растворы № 2–9, температура осаждения 80 °C.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки морфологии поверхности пленок, сформированных из растворов табл. 1 в течение 10 мин, анализ которых показывает, что все исследованные пленки включают завершивший свой рост первичный слой, размер зерна которого определяется условиями осаждения, и второй растущий слой, состоящий из отдельных еще не соприкоснувшихся частиц (на снимках они выглядят крупными светлыми образованиями), сформированных из зерен тех же размеров, что и первый слой. Оценка размера зерна позволяет прийти к выводу, что в зависимости от условий осаждения он может изменяться от 500–700 до 20–50 нм, причем самыми значимыми факторами, влияющими на этот параметр, являются концентрация цитрата натрия и соотношение концентраций солей никеля и вольфрама. Изменение температуры на 10 °C незначительно сказывается на морфологии поверхности сплавов, изменяется только скорость осаждения (рис. 1, *а* и *б*). Повышение концентрации цитрата натрия от 0,1 до 0,5 моль/л при неизменном соотношении концентраций солей никеля и вольфрама (рис. 1, *в* и *г*) приводит к резкому снижению размера зерна, а наиболее плотноупакованные, практически беспористые и мелкодисперсные сплавы Ni–W–P осаждаются на кремниевую подложку из растворов с мольным соотношением концентраций солей восстанавливаемых металлов, равным 1:1. Скорость осаждения в этом случае составляет 1,0–1,3 мкм/ч (табл. 1, растворы № 6 и 7). Как увеличение, так и снижение относительной концентрации соли никеля в растворе по сравнению с раствором оптимального состава приводит к увеличению размера зерен покрытий и снижению плотности их упаковки. Введение поверхностно-активного вещества Brij–35, часто рекомендуемого в литературе для повышения качества осаждаемых из растворов покрытий (табл. 1, раствор № 7), практически не влияет на скорость осаждения и морфологию.

В табл. 2 приведены реконструированные из Оже-спектров данные о содержании в сформированных из раствора № 6 (табл. 1) пленках сплава вольфрама, никеля и фосфора на разной глубине, анализ которых показывает, что вольфрам в осажденном слое содержится в количестве порядка 4 ат. %, а концентрация фосфора составляет ~15–16 ат. %.

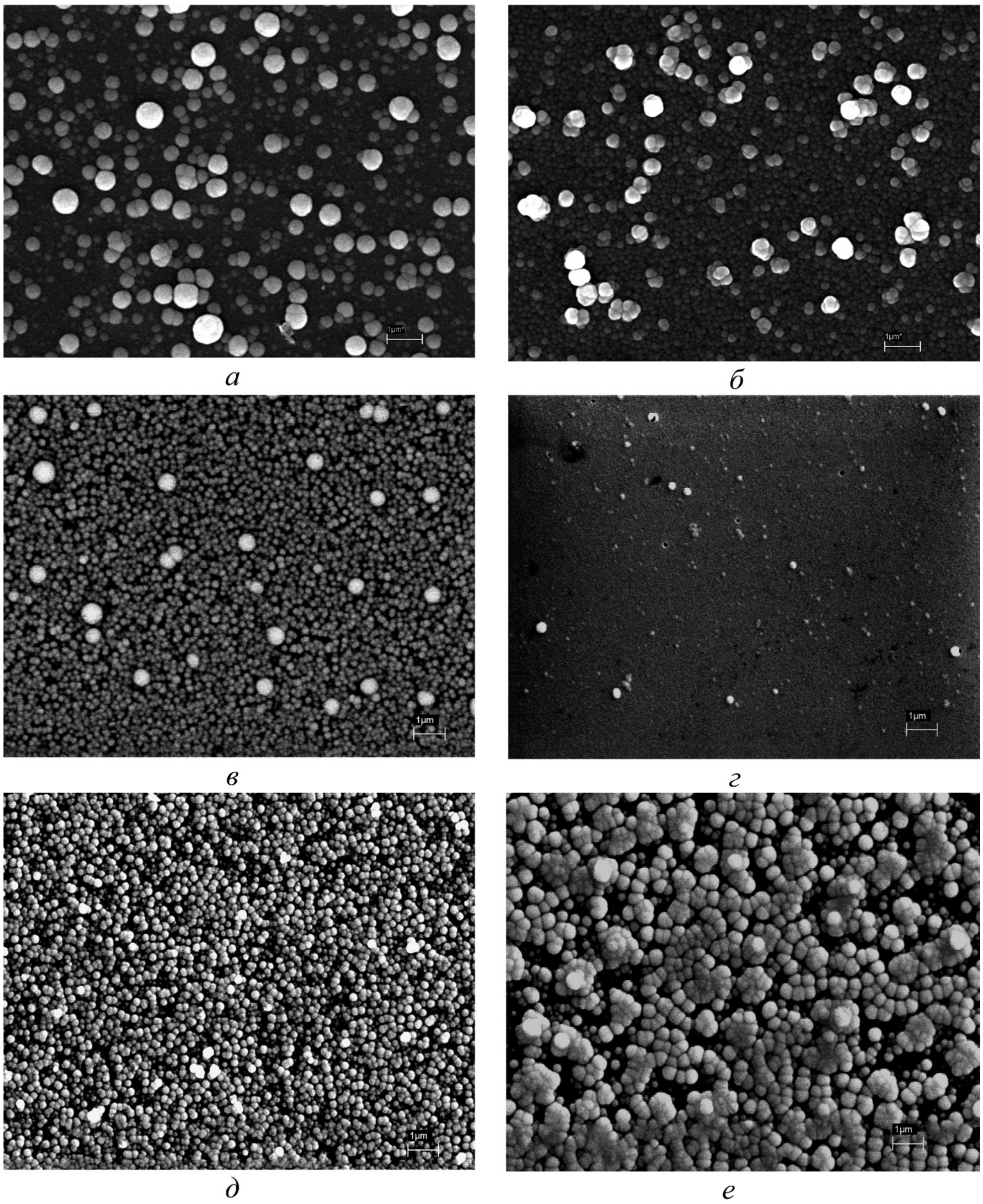

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки морфологии поверхности Ni–W–P сплавов, осажденных на кремний в течение 10 мин из растворов табл. 1: *а, б* – № 1, 2, *в* – 5, *г* – 6, *д* – 8, *е* – 9. Температура осаждения: *а* – 90 и *б–е* – 80 °C

Т а б л и ц а 2. **Данные о концентрации элементов по глубине слоя Ni–W–P**

Время ионного травления, мин	O	P	Ni	W
	Концентрация, ат.%			
0	60, 2	0,5	37,0	2,3
0,5	16,3	13,8	68,3	1,6
1	5,7	16,1	76,9	1,3
1,5	3,5	16,7	76,8	3,0
2	2,9	18,0	76,1	4,0
2,5	1,9	15,8	78,4	3,9
3	1,6	15,6	79,2	3,6
3,5	1,3	16,5	78,3,3	3,9
4	1,9	15,6	78,2	4,3
4,5	2,4	15,1	78,4	4,1

Из раствора состава № 6 при 80 °C за 8–10 мин формируется пленка сплава толщиной 100–120 нм без видимого отслаивания от полупроводника. Однако тест на адгезию такие пленки выдерживают не во всех случаях, даже после термообработки в течение 2 ч при 250 °C, что свидетельствует о недостаточной силе сцепления между пленкой и полупроводником.

Для увеличения силы адгезионного взаимодействия между подложкой и функциональным металлическим покрытием обычно наносят тонкие адгезионные слои. Так, например, в практике металлизации полированной керамики используют напыленные слои вольфрама, тантала или других тугоплавких металлов. В работе [9] в качестве тонкого адгезионного подслоя на непроводящих подложках высокого класса чистоты поверхности при нанесении на них сплава Ni–P толщиной до 3–10 мкм рекомендовалось использовать термообработанные пленки никель-фосфорного сплава, осажденные из низкотемпературного раствора химического никелирования ($Ni(CH_3COO)_2$ 4 H_2O – 0,04; NH_4CH_3COO – 0,26; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 0,2 моль/л) в течение 3 мин при 50 °C. Формируемая пленка Ni–P толщиной 20–30 нм после прогрева в течение 15 мин при 295 °C обеспечивала хорошую адгезию осаждаемых в дальнейшем пленок металлов с подложкой. Авторами данной статьи установлено, что при использовании такого адгезионного подслоя достигается удовлетворительная сила сцепления между кремниевой подложкой и сплавом Ni–W–P после прогрева последнего при 250 °C в течение 2 ч.

Таким образом, оптимальный маршрут формирования хорошо связанного с кремниевой подложкой никель-вольфрамового сплава толщиной порядка 100–120 нм можно представить следующим образом:

– нанесение адгезионного подслоя сплава Ni–P из раствора химического никелирования в течение 3 мин при 50 °C, прогрев сформированного слоя в течение 15 мин при 295 °C;

– нанесение слоя из сплава Ni–W–P в течение 8–10 мин при 80 °C из раствора состава № 6 (табл. 1), прогрев сформированного слоя при 250 °C в течение 2 ч.

Поскольку ранее было показано, что осажденный при 90° C и содержащий 8 ат.% вольфрама и 13 ат.% фосфора сплав Ni–W–P тормозит диффузию золота в объем полупроводниковой подложки из арсенида галлия [6], представлялось целесообразным оценить барьерные свойства формируемых по вышеописанной схеме двухслойных пленок применительно к кремнию. В качестве металла, диффузию которого в объем полупроводника необходимо было замедлить, выбрали медь, легко диффундирующую в кремний [10, 11] с образованием глубоких энергетических уровней в его запрещенной зоне, являющихся эффективными ловушками захвата. Их наличие приводит к резкому снижению быстродействия приборов, изготовленных на основе такой полупроводниковой подложки. По данным [11] после термообработки в течение 1 ч при 500–600 °C заметные количества меди фиксируются в кремнии на глубине в 7–14 раз большей, чем до прогрева. Для уменьшения риска загрязнения кремния медью обычно наносятся барьерные слои между пленками меди и полупроводником. При химическом осаждении из растворов для их формирования предлагается использовать гипофосфитные растворы химического осаждения сплавов Co–W–P. По данным [12], добавление всего лишь 2% вольфрама к сплаву Co–P понижает диффундируемость меди в кремний в 5–10 раз. Тонкие (до 30 нм) пленки сплава Co–W–P эффективно тормозят диффузию меди в объем полупроводника при термообработке при 400–500 °C. Сплавы Ni–W–P как барьерные слои для меди упоминаются значительно реже [13]. Детально не определена зависимость барьерных свойств от толщины пленок и содержания в них вольфрама.

Для исследования процесса диффузии меди в объем кремния при термообработке сформированы трехслойные покрытия Si:Ni–P:Ni–W–P:Cu. Слои Ni–P (30 нм) и Ni–W–P (100–120 нм) осаждали по приведенной выше схеме. Пленку меди (толщина около 500 нм) формировали при 60 °C в течение 30 мин из раствора, рекомендованного для осаждения меди на гладкую керамику из поликора [14], следующего состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,016; ЭДТА – 0,032; CH_2O – 0,2 моль/л; 2,2’ бипиридил – 0,01 г/л; ПАВ Brij-3 – 100 мг/л; NaOH – до pH 12,3–12,5.

Методом Оже-спектроскопии с ионным травлением исследовали распределение элементов в этих структурах до и после термообработки. Профили распределения элементов в трехслойных покрытиях Si:Ni–P:Ni–W–P:Cu приведены на рис 2. Из анализа данных можно сделать вывод, что осажденный в установленных авторами статьи условиях сплав Ni–W–P на адгезионном подслое

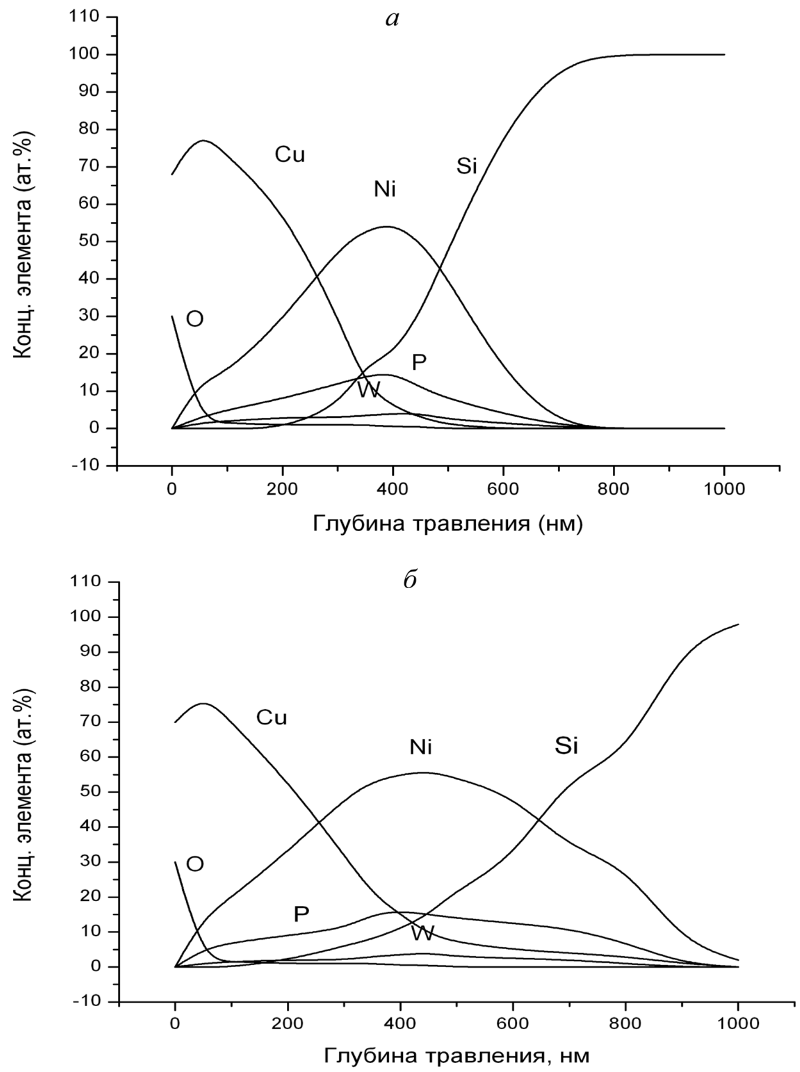

Рис. 2. Распределение элементов в трехслойных Si:Ni–P:Ni–W–P:Cu покрытиях до (*а*) и после (*б*) термообработки при 450 °C в течение 2 ч

из Ni–P может выполнять функцию диффузионного барьера, препятствующего диффузии меди в полупроводниковую подложку при использовавшихся условиях прогрева: если до термообработки медь практически не фиксируется на глубине 600 нм, то после термообработки на этой глубине определяется менее 5 ат.% меди, а на глубине 1000 нм она практически отсутствует.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные результаты позволяют заключить, что установлены оптимальные условия формирования хорошо связанных с кремниевой подложкой за счет нанесения подслоя из сплава Ni–P пленок сплава Ni–W–P толщиной 100–120 нм, содержащих около 4 ат. % вольфрама и 15–16 ат. % фосфора. Установлено, что такие двухслойные покрытия после соответствующей термообработки могут выполнять функцию адгезионно-барьерного слоя, препятствующего диффузии меди в объем полупроводниковой подложки. В дальнейших исследованиях необходимо определить оптимальную толщину сплава Ni–W–P и исследовать влияние условий термообработки на его барьерные свойства.

Список использованной литературы

1. *Wong, K.* Rangappan. Application of electroless nickel plating in the semiconductor microcircuit industry / K. Wong, Chi A. // Plat. Surface Finish. – 1988. – Vol. 75, № 7. – P. 70–76.

2. *Dubin, V. M.* Selective electroless Ni deposition on to Pd-activated Si for integrated circuit fabrication / V. M. Dubin, S. D. Lopatin, V. G. Sokolov // Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 226. – P. 87–98.

3. *Osaka, T.* Heat change properties of chemically deposited amorphous Ni–W–P films / T. Osaka, J. Koiwa, J. Kawaguchi // J. Surface Finish. Soc. Jap. – 1989. – Vol. 40, № 7. – P. 807–818.

4. *Aoki, K.* Electrical resistance of electroless nickel-tungsten-phosphorus alloy deposition / O. Takano, K. Aoki, O. Takano // Plat. Surface Finish. – 1990. – Vol. 77, № 3. – P. 48–52.

5. *Степанова, Л. И.* О химическом и фазовом составе осажденных из растворов Ni–W–P сплавов / Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых, В. В. Свиридов, Л. С. Ивашкевич // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 12. – С. 1951–1956.

6. *Stepanova, L. I.* The effect of tungsten inclusion into Ni–P Films on their thermal and barrier properties / L. I. Stepanova, T. I. Bodrikh // Metal Finish. – 2001. – Vol. 99, № 1. – P. 50–58.

7. *Honma, H.* Electroless nickel plating on alumina ceramics / H. Honma, K. Kanemitsu // Plat. Surface Finish. – 1987. – Vol. 74, № 9. – P. 62–67.

8. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов [и др.] – Минск: Университетское, 1987. – 267 с.

9. Химическое никелирование диэлектрических трубок для энергонапряженных разрядных систем мегагерцового диапазона: сб. науч. ст. /НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена; редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена, 2013. – 376 с.

10. *Wu, W.* Modeling of time- dependent dielectric breakdown in copper metallization / W. Wu, X. Duan, J. S. P. Yuan // IEEE Transactions on Device and Materials Reability. – 2003. Vol. 3, № 2. – P. 26–29.

11. *Murarka, S. P.* Gutman. Copper – fundamental mechanism for microelectronic applications / S. P. Murarka, I. V. Verner, R. J. – New-York:Wiiley, 2000. – 127 p.

12. *Kohn, A.* Copper grain boundary diffusion in electroless deposited cobalt based films and its influence on diffusion barrier integrity for copper metallization / A. Kohn, M. Eizenberg // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, № 5. – P. 3015–3024.

13. *Gambino, G.* Self-aligned metal capping layers for copper interconnects using electroless plating / G. Gambino, J. Wynne, J. Gill [et al.] // Microelectron. Eng. – 2006. – Vol. 83. – P. 2059–2067.

14. *Honma, H.* Direct electroless copper plating on alumina ceramics / H. Honma, Y. Kouchi // Plat. Surface Finish. – 1990. – Vol. 77, № 6. – P. 54–58.

Поступила в редакцию 13.10.2015