

Pogrubiania elektrochemiczne złotem cienkich warstw metalicznych

Streszczenie. W artykule omówiono projekt układu zasilania w stanowisku do pogrubiania elektrochemicznego złotem cienkich warstw metalicznych. Pogrubianie cienkich warstw metalicznych w technologii półprzewodnikowej jest ważnym etapem w procesie wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych. Umożliwia ono wykonanie poprawnych połączeń drutowych w procesie termo- i/lub ultra-kompresji oraz zapewnia zmniejszenie rezystancji powierzchniowej, która jest istotna w celu zapewnienia poprawnej pracy przyrządów wytwarzanych w A^{III}N.

Abstract. The article presents the project of power supply unit of the system for electrochemical thickening of thin metallic layers with gold. Thickening of thin metallic layers in semiconductor technology is an important stage of the process of devices fabrication. It allows to obtain the proper wire connections in the process of thermo- and/or ultra-compression and additional advantage of thickened metallization layers is the reduction of surface resistance, that is important for ensuring proper operation of devices fabricated in A^{III}N (Electrochemical thickening with gold of thin metallic layers).

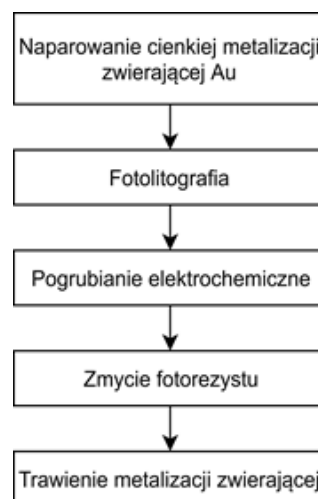
Słowa kluczowe: pogrubianie elektrochemiczne, przyrządy półprzewodnikowe, złącza omowe, złącza prostujące.

Keywords: electrochemical thickening, semiconductor devices, ohmic contacts, Schottky contacts.

Wstęp

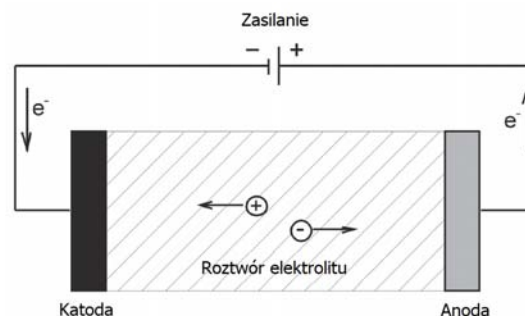
Wytwarzanie elementów półprzewodnikowych (diod, tranzystorów itp.) wiąże się z koniecznością zapewnienia połączeń elektrycznych pomiędzy materiałem półprzewodnika a zewnętrznymi wyprowadzeniami (np. drutowymi w przypadku montażu przewlekane). Pierwszym etapem umożliwiającym wytworzenie połączeń elektrycznych jest utworzenie kontaktów omowych i/lub prostujących. Kontakty omowe/prostujące typowo są odpowiednio dobranymi wielowarstwami metalicznymi parowanymi próżniowo w zdefiniowanych miejscach na powierzchni struktur półprzewodnikowych. Następnie do tak przygotowanych metalizacji z wykorzystaniem drutów (np. Au, Al. o średnicach 17, 25, 50 μm) w procesie termo- i/lub ultrakompresji wykonane zostaje połączenie elektryczne. Wymagane jest zatem zapewnienie dobrych warunków do procesu montażu drutowego oraz osiągnięcie możliwie małej rezystancji powierzchniowej parowanych wielowarstw metalicznych. Metalizacje takie w przeważającej większości są zakończone parowaną warstwą Au, a grubość łączna wielowarstwowej metalizacji nie przekracza 400 nm. Ze względu na specyfikę uzyskiwania wzorów metalicznych w procesie fotolitografii, otrzymywanie większych grubości jest niemożliwe do uzyskania lub bardzo trudne. Dlatego, aby umożliwić wykonanie poprawnego połączenia cienkim drutem Au do metalizowanego pola oraz zmniejszyć rezystancję powierzchniową metalizacji, cienkie parowane warstwy Au pogrubia się w kolejnych krokach technologicznych na przykład w procesie pogrubiania elektrochemicznego.

Etapy technologii pogrubiania elektrochemicznego pokazano na rysunku 1. Na wytworzoną strukturę półprzewodnikową z naniesioną metalizacją wielowarstwową, nanoszona jest na całej powierzchni próbki cienka (typowo do 20 nm) metalizacja zwierająca Au umożliwiającą przeprowadzenie procesu osadzania elektrochemicznego. Kolejnym etapem jest wytworzenie maski fotolitograficznej ograniczającej obszary, w których następnie nastąpi pogrubianie. Po osadzeniu elektrochemicznym metalizacji maska z fotorezystu zostaje zmyta. Na koniec należy pozbyć się cienkiej warstwy metalizacji zwierającej Au, aby pogrubiona elektrochemicznie metalizacja wielowarstwowa nie była zwarta elektrycznie.



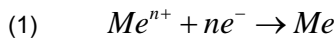
Rys.1. Etapy procesu wytwarzania metalizacji

Osadzanie elektrochemiczne powłoki metalicznej prowadzi się na podłożu przewodzącym. W czasie osadzania następuje wydzielanie metalu z roztworu elektrolitu wskutek reakcji redukcji [1]. Podstawowym układem służącym do prowadzenia tego procesu jest komórka elektrolityczna (rys. 2), w której do dwóch elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu podłączone jest zewnętrzne źródło zasilania powodujące przepływ nośników ładunku elektrycznego [2].



Rys.2. Schemat komórki elektrolitycznej [2]

Jeżeli roztwór zawiera jony osadzanego metalu, to w wyniku przepływu prądu elektrycznego zachodzi reakcja redukcji, którą w ogólnym przypadku można przedstawić za pomocą równania (1). Występuje ona w obszarze styku katody z roztworem elektrolitu. Proces ten włącznie z wbudowaniem atomu metalu w strukturę krystaliczną elektrody nosi nazwę elektrokryształizacji [3].



Kluczowym dla procesu zagadnieniem jest określenie grubości D osadzonej powłoki metalicznej dla zadanych parametrów. Przy stałym prądzie zasilania można ją określić na podstawie wzoru (2) wyznaczonego z pierwszego prawa Faraday'a dla elektrolizy [4]. Istotną cechą jest proporcjonalna zależność od natężenia prądu I przypadającego na daną powierzchnię katody S , czyli gęstości prądu J oraz od czasu osadzania t .

$$(2) \quad D = \frac{M \cdot J \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho}$$

M jest masą molową metalu, ρ to gęstość utworzonej powłoki, natomiast F to stała Faraday'a. Należy jednak mieć na uwadze, że przedstawiona zależność wyznaczona jest przy założeniu, że na katodzie nie występują żadne inne procesy niż opisany równaniem (1). Konieczne jest więc uwzględnienie wydajności prądowej dla warunków prowadzenia reakcji. Określa ona jaka część całkowitego płynącego prądu I zużyta jest na prowadzony proces i opisana jest wzorem (3) [3], przy czym I_p jest użytecznym natężeniem prądu. Praktycznie osiąganą grubość można wyznaczyć mnożąc jej wartość obliczoną teoretycznie przez wydajność η . Istotne jest, że wydajność może w dużej mierze zależeć od gęstości prądu.

$$(3) \quad \eta = \frac{I_p}{I} \cdot 100\%$$

Należy również pamiętać, że gęstość prądu wpływa na strukturę osadzonej warstwy. Większe wartości sprzyjają powstawaniu powłok drobnoziarnistych, a także mogą skutkować występowaniem porowatości [3]. Poza wpływem samej wartości gęstości prądu istotny jest również jego rodzaj. Badania prowadzone w tym zakresie wskazują na możliwość uzyskania większego rozdrobnienia ziaren oraz mniejszej porowatości powierzchni przy zastosowaniu okresowo zmiennego prądu zasilania o odpowiednio dobranych parametrach [2, 3].

Do zastosowania w omawianym stanowisku wybrany został kwaśny roztwór dwucyjanozłocinu potasowego firmy Heimerle + Meule GmbH o numerze GP 204. Producent deklaruje możliwość osiągnięcia powłok o grubości do 8 μm i zawartości złota 99,6%.

Projekt układu zasilania

Przed przystąpieniem do opracowania projektu stanowiska do pogrubiania warstw złota, określono jakie kryteria musi spełniać, aby było użyteczne. Najczęściej wykonywane będą metalizacje zajmujące około kilku procent płytki krzemowej o średnicy 2 cali. Aby jednak nie ograniczać zakresu prądowego przyjęto maksymalne pokrycie na poziomie 50%. Zakres generowanych natężeń prądu ma pozwolić na pokrywanie co najmniej takiej powierzchni S przy wykorzystaniu największej gęstości prądu, czyli dla dobranej kąpielii 1,8 A/dm². Obliczenia (4) wskazują, że tak wyznaczone natężenie prądu powinno mieć wartość co najmniej 182 mA. Wprowadzono niewielki

naddatek, aby zmiana wykorzystywanego roztworu na inny nie oznaczała konieczności przebudowy stanowiska i określono wydajność prądową urządzenia sterującego przepływem prądu na 200 mA. Jednocześnie podczas opracowania projektu źródła prądowego zwrócono uwagę na możliwość modyfikacji zakresu do co najmniej 1 A, aby nadać układowi bardziej uniwersalny charakter oraz umożliwić przyszłe zwiększenie jego wydajności prądowej w razie potrzeby.

$$(4) \quad I_{\max} = J_{\max} \cdot S \approx 182 \text{ mA}$$

W celu przystosowania stanowiska do prowadzenia badań osadzanych powierzchni w zależności od różnych przebiegów natężenia prądu, również okresowego odwrócenia polaryzacji, założono pełną dwukierunkowość przepływu prądu generowanego przez jednostkę sterującą. Odnosząc się do literatury [5], gdzie największa użyteczna częstotliwość została określona na 500 Hz, uznano, że układ będzie generował sygnał o częstotliwości co najmniej 1 kHz. Określony przez producenta roztworu wymagany zakres zmienności napięcia sterującego zawarty jest w przedziale od 2,5 V do 5 V. Ponieważ planowane jest wymuszanie przepływu prądu w obu kierunkach, więc założono zakres dostępnych napięć wyjściowych na co najmniej ± 5 V. Pomijając wpływ na zakres napięciowy, komórki elektrolityczne o dużych rezystancjach mogą być wymagające w kontekście precyzyjnego wymuszenia przepływu zadanego prądu. Ograniczeniem może być skończona wartość impedancji wyjściowej źródła prądowego, która powoduje spadek prądu wyjściowego o $U_{\text{wyj}}/R_{\text{wyj}}$ (dla wolnych zmian prądu). Ponieważ dla dużych rezystancji obciążenia napięcie wyjściowe jest duże, natomiast prąd wyjściowy jest mały, to aspekt ten ma szczególnie duże znaczenie (prąd upływu stanowi wtedy dużą część generowanego przez źródło prądu). Rezystancję obciążenia oszacowano uwzględniając zakres powierzchni osadzanych oraz napięcie i gęstość prądu podaną przez producenta roztworu i wynosi ona od 13,9 k Ω do 62,5 k Ω .

Układ zasilania składa się z dwóch źródeł prądowych sterowanych napięciowo (na większy i mniejszy zakres natężeń prądów). Elementem zadającym napięcie jest układ przetwornika cyfrowo-analogowego (DAC), którego sterowanie odbywa się za pośrednictwem układu mikrokontrolerowego. Część cyfrowa ma za zadanie zapewnić wygodne ustalanie przebiegów generacji prądu oraz czasową kontrolę procesu. Układ sterujący zrealizowano jako samodzielna jednostka z własnym systemem operacyjnym.

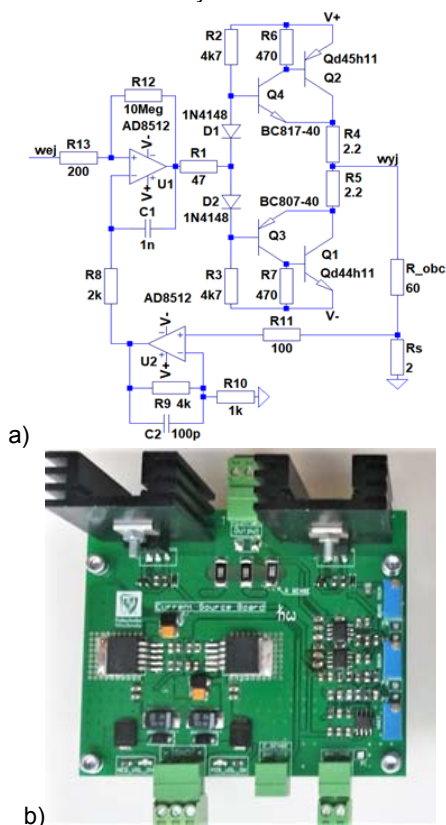
Układ źródła prądowego ma decydujący wpływ na funkcjonalność wykonanego urządzenia. Przy dokonaniu wyboru kierowano się zapewnieniem wymaganego zakresu generowanych natężeń prądu oraz osiągnięciem jak najlepszej stabilności, dużej impedancji wyjściowej i liniowości przenoszenia sygnału. Ostatecznie zdecydowano się na wykorzystanie wzmacniacza z obciążeniem w sprzężeniu zwrotnym. Jego zaletą poza prostszą strukturą, są mniejsze wymagania dokładnościowe elementów, przez co łatwiej osiągnąć dobrze określoną transkonduktancję oraz dużą impedancję wyjściową.

Ponieważ standardowy zakres dla wzmacniaczy operacyjnych jest rzędu dziesiątek miliamperów, a więc nie pokrywa założonych wartości, wybrano bufor bazujący na komplementarnym wtórniku emiterowym. Ze względu na większą wydajność energetyczną, większy zakres napięć wyjściowych i symetrię, jako wyjściową konfigurację przyjęto komplementarny wtórnik emiterowy. Umieszczenie sygnału sterującego na wejściu

nieodwracającym było naturalnym wyborem ze względu na potrzebę wymuszania dużych prądów wyjściowych.

Do wykonania układu wybrano wzmacniacz operacyjny AD8512 m.in. ze względu na małe napięcie niezrównoważenia, dobrą liniowość, małą zależność temperaturową i szybki czas działania. Jako tranzystory wzmacniacza wybrano komplementarną parę bipolarną D44H11 i D45H11, ze względu na szeroki zakres prądów, duże wzmocnienie prądowe oraz niskie napięcie kolektor-emiter w stanie przewodzenia. Dokonano wyboru tranzystorów bipolarnych zamiast MOSFET ze względu na lepszą liniowość stopni wyjściowych realizowanych z ich wykorzystaniem oraz mniejsze i dobrze określone napięcie przewodzenia, co eliminuje potrzebę dużych napięć zasilających a także poprawia powtarzalność i symetrię [7, 8].

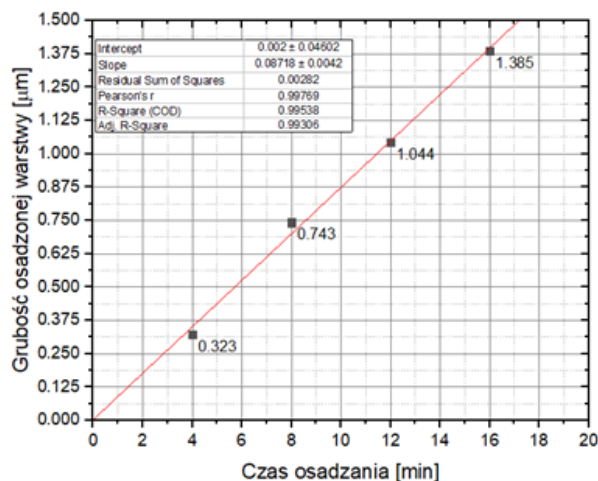
Zastosowano układ polaryzacji baz tranzystorów składający się w podstawowej formie z dwóch diod krzemowych powodujących przesunięcie poziomu napięcia wraz z rezystorami umożliwiającymi przepływ prądu (eliminacja zniekształcenia sygnału przy zmianie znaku napięcia wyjściowego). Sposobem na uniknięcie dużego prądu w układzie sterującym jest wykorzystanie pary Sziklai'ego ze względu na występowanie pojedynczego spadku napięcia krzemowego złącza p-n pomiędzy bazą a emiterem. Istotne było również dodanie wzmacniacza w sprzężeniu zwrotnym celem minimalizacji prądu upływu oraz zapewnienia łatwej regulacji wyjściowego zakresu prądów bez wymiany rezystora pomiarowego R_S . Zaletą wprowadzenia wzmocnienia sygnału jest też możliwość zmniejszenia wartości tego rezystora, co pozwala osiągnąć większy zakres napięć wyjściowych. Aby zapewnić stabilność działania wprowadzono do sprzężeń zwrotnych dodatkowe elementy pasywne zgodnie z literaturą [9]. Ostatecznie przyjęta struktura układu przedstawiona została na rysunku 3.



Rys.3. Schemat układu sterowanego źródła prądowego (a) oraz jego praktyczne wykonanie (b)

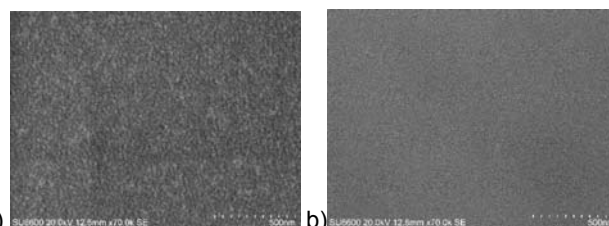
Wyniki

Przygotowano 4 próbki do pogrubienia elektrochemicznego. Znając wymiar pogrubianego pola testowego, obliczono natężenie prądu potrzebne, aby gęstość prądu wynosiła $0,8 \text{ A/dm}^2$, czyli $I = 8,96 \text{ mA}$. Dla takiego ustawienia układu źródła prądowego wykonano proces pogrubiania trwający 4, 8, 12 oraz 16 minut. Po procesie wykonano pomiary grubości za pomocą profilometru optycznego. Na podstawie wyników pogrubiania elektrochemicznego cienkich warstw metalicznych sporządzono wykres zależności grubości osadzonej warstwy złota od czasu pogrubiania (rys. 4).



Rys.4. Zależność grubości osadzonej warstwy Au od czasu osadzania

Na wykres naniesiona została prosta regresji liniowej oraz jej parametry. Dla wszystkich pomiarów zostały spisane także wartości napięcia przykadanego do komórki przy zadanym prądzie na początku i na końcu czasu osadzania, co pozwala oszacować rezystancję takiego układu. Zadana wartość prądu była zachowana z dokładnością do $10 \mu\text{A}$, co potwierdza stabilność natężenia generowanego prądu przy długim czasie osadzania. Otrzymana zależność wskazuje, że przy dobranych warunkach można założyć praktycznie idealnie liniową zależność grubości od czasu. Linia trendu z dużą dokładnością przechodzi przez środek układu współrzędnych. Grubości otrzymane w procesie nieznacznie różnią się od wskazania producenta i wyznaczony przyrost grubości warstwy na 1 minutę wynosi około 90 nm .



Rys.5. Mikroskopowy obraz SEM topografii metalizacji a) cienkiej naparowanej warstwy ($0,06 \mu\text{m}$) Au oraz b) warstwy po jej pogrubieniu elektrolitycznym $0,75 \mu\text{m}$

Wszystkie pogrubione metalizacje o grubościach od $0,323$ do $1,385 \mu\text{m}$ charakteryzowały się gładką powierzchnią (rys. 5b) od powierzchni wyjściowej (rys. 5a). Podstawowa funkcjonalność układu została potwierdzona – możliwość dostosowania natężenia prądu płynącego przez komórkę elektrolityczną oraz kontrola czasu pogrubiania pozwala na dostosowanie do pola powierzchni metalizacji i wytworzenie warstwy o zadanej grubości. Zaprojektowane i zbudowane stanowisko daje jednak dużo większe

możliwości doboru parametrów prowadzonego procesu pogrubiania, co będzie przedmiotem kolejnych badań w ramach prowadzonych prac w Wydziałowym Zakładzie Mikroelektroniki i Nanotechnologii PWr.

Praca była współfinansowana w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju TECHMATSTRATEG nr 1/346922/4/NCBR/2017, projektu Narodowego Centrum Nauki nrDEC-2015/19/B/ST7/02494, badań statutowych Politechniki Wrocławskiej oraz słowacko-polskiego programu współpracy międzynarodowej. Jej powstanie było możliwe dzięki wskaźnikom produktu i wskaźnikom rezultatu osiągniętym w ramach projektów współfinansowanych przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, poprzez dotację z Innowacyjnej Gospodarki(POIG.01.01.02-00-00-008 / 08-05) oraz w ramach Programu Badań Stosowanych nr 178782 oraz LIDER nr 027/533/L-5/13/NCBR/2014.

Autorzy: prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: Regina.Paszkiewicz@pwr.edu.pl, dr inż. Wojciech Macherzyński, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: Wojciech.Macherzynski@pwr.edu.pl, mgr inż. Piotr Pokryszka, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: Piotr.Pokryszka@pwr.edu.pl, inż. Piotr Buba, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: Piotr.Buba@pwr.edu.pl, mgr inż. Grzegorz Ilgiewicz, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: Grzegorz.Ilgiewicz@pwr.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Paunovic M., Schlesinger M., Fundamentals of electrochemical deposition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006
- [2] Hansal W. E. G., Roy S., Pulse Plating, Leuze Verlag KG, Bad Saulgau, 2012
- [3] Bagdach S., Poradnik galwanotechnika, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
- [4] Giurlani W., Zangari G., Gambinossi F., Passaponti M., Salvietti E., Benedetto F., Caporali Di, S., Innocenti M., Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development, *Coatings*, 8 (2018), nr.8, 260-268
- [5] N. V. Mandich, „Pulse and pulse-reverse electroplating”, *Metal Finishing*, vol. 97, pp. 382-387, 1999