

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036179**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.09</p> <p>(21) Номер заявки
201800261</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2018.04.04</p> | <p>(51) Int. Cl. C23C 28/00 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)
C23C 18/50 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

(54) **СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ**

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(43) 2019.10.31</p> <p>(96) 2018/EA/0023 (BY) 2018.04.04</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (BY)</p> <p>(72) Изобретатель:
Воробьева Татьяна Николаевна,
Врублевская Ольга Николаевна,
Галуза Мария Геннадьевна, Кудачо
Антон Александрович, Хасьянов
Алексей Михайлович, Елисеева
Валерия Романовна (BY)</p> | <p>(56) BY-C1-12790
BY-C1-17596
SU-A-1180404
SU-A1-808563
US-A-5583073
JPH-A-01185920</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- (57) Изобретение относится к области осаждения пленок металлов на монокристаллический кремний, что необходимо в производстве изделий электронной техники. Задачей изобретения является создание способа осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний, позволяющего исключить использование драгоценных металлов для активации его поверхности и электрохимически осаждают покрытие из сплава Ni-Sn, обеспечивая хорошую адгезию, достаточную для резки кремния без отслаивания металла, и способность к пайке с высокой прочностью паяного соединения, сохраняющуюся не менее года. Решение поставленной задачи достигается тем, что в отличие от прототипа предлагаемый способ включает травление кремниевых пластин в две стадии: сначала в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем - в растворе NH₄F 20 г в 1 дм³ концентрированной HNO₃ в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию поверхности кремния в растворе, содержащем 6-30 г/дм³ NiCl₂·6H₂O, 40 см³/дм³ HF и 10 см³/дм³ HCl, в течение 3 мин при 60°C; осаждение пленки Ni-P из раствора, включающего (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 37, NaH₂PO₂ - 12, (NH₄)₂NC₆H₅O₇ - 85, NH₄Cl - 62, NH₃·H₂O - 25, в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C; формирование барьерного адгезионного слоя термической обработкой в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин с удалением частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂·4H₂O - 25, NaH₂PO₂ - 25, NaCH₃COO - 15, глицин - 20 в течение 4-7 мин при температуре 85°C; осаждение контактного способного к пайке слоя Ni-Sn из электролита состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 100, SnCl₂·2H₂O - 20, NaF - 30, pH 4,0 в течение 3,0-3,5 мин при 50°C и плотности тока 0,75 А/дм².

B1**036179****036179****B1**

Изобретение относится к области осаждения из растворов пленок металлов на монокристаллический кремний, что необходимо в производстве интегральных схем, диодов, транзисторов и других изделий электронной техники для создания структуры полупроводниковых кристаллов с металлизацией.

Сложный и многостадийный процесс металлизации включает последовательное нанесение на пластины кремния металлических пленок, выполняющих определенные функции: барьерных слоев, предотвращающих диффузию и электромиграцию в кремний атомов металлов; слоев, обеспечивающих невыпрямляющий контакт; проводников электрического тока; слоев для пайки, сварки, защиты от окисления при длительном хранении и др. [1-3]. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к таким последовательно нанесенным слоям, являются хорошее сцепление с основой (гладкой поверхностью кремния) и между собой, мелкозернистость, беспористость, однородность, равнотолщинность, способность к пайке, сохраняющаяся длительное время. В современной электронике для получения многослойных структур "кремний - металл" обычно используют вакуумные методы нанесения пленок: термическое испарение, катодное, магнетронное, плазменное напыление. Недостатками указанных способов являются их высокая стоимость, энергоемкость, необходимость дорогостоящего оборудования и специальных производственных помещений, трудности получения пленок из сплавов с заданным соотношением металлов или содержащих летучие компоненты, например, фосфор. Определенные проблемы возникают при необходимости создания многослойных структур, обеспечения однородности состава, равномерности и достаточной толщины пленок.

Альтернативный способ получения многослойных структур - осаждение металлов и сплавов из растворов. Процессы контактного, химического и электрохимического осаждения металлических пленок являются простыми и недорогими, характеризуются возможностью регулировать микроструктуру пленок, создавать нанозернистые слои, получать сплавы и многослойные структуры, варьировать их состав и толщину в широких пределах, обеспечивать однородность состава и равномерность толщины слоев. Все это в совокупности позволяет получать изделия нового качества простыми и дешевыми методами и перспективно для использования в электронной технике [4].

Реализовать потенциальные возможности процессов осаждения пленок металлов на кремниевые пластины из растворов крайне непросто из-за трудностей в обеспечении требуемой адгезии к подложке и сцепления пленок друг с другом в случае многослойных структур, ограничений из-за плохой адгезии пленок в их толщине, а также по причинам наличия в пленках пор и внутренних напряжений, необходимости активировать поверхность кремния наночастицами благородных металлов для придания образцам каталитической активности в реакциях восстановления металлов из растворов.

При создании на кремниевых пластинах многослойных структур из пленок золота, серебра, меди, алюминия, олова, свинца и их сплавов требуется формировать барьерные адгезионные слои, предотвращающие диффузию и электромиграцию в кремний атомов металлов. Обычно они представляют собой тонкие пленки тугоплавких металлов (титана, вольфрама) или соединений переходных металлов (нитридов, карбидов, силицидов титана, никеля и некоторых других), хотя наряду с ними можно использовать для указанных целей пленки никель-фосфор, осаждаемые из растворов [4, 5]. Наряду с барьерными функциями пленки Ni-P могут играть роль токопроводящего подслоя для электрохимического осаждения на них других металлов. Для увеличения адгезии пленок можно использовать термическую обработку пленок никеля на кремнии, в процессе которой образуется барьерный слой силицида никеля [6]. Таким образом, сокращается число операций и слоев, что не только экономически выгодно, но обеспечивает повышение выпуска годных изделий.

Осаждать металлические пленки из растворов на кремний можно с использованием процессов контактного вытеснения. Этим способом наносят пленки металлов с более высоким, чем у кремния, электродным потенциалом, например, меди [7-10], золота [11], палладия и серебра [12]. Ни один из указанных металлов не может выполнять функции барьерного и адгезионного слоя, в качестве которого наиболее пригодны пленки Ni-P [4] и/или силицида никеля [6].

В принципе, на кремнии возможно также контактное осаждение никеля, однако это осуществимо лишь при условии смещения значений электродных потенциалов никеля и кремния для увеличения электродвижущей силы до значений, достаточных для протекания реакции вытеснения никеля(II) из раствора. Увеличить электродвижущую силу можно, проводя процесс в среде, где присутствуют фторид-ионы, образующие комплексные ионы SiF_6^{2-} , в результате чего электродный потенциал кремния смещается в область отрицательных значений. К сожалению, при наличии фторид-ионов электродный потенциал никеля также понижается вследствие комплексобразования. Еще большие затруднения связаны с тем, что при окислении кремния как кислородом воздуха, так и другими окислителями в водной среде, формируются оксидные пленки, препятствующие дальнейшему окислению кремния. Никель также легко окисляется кислородом с образованием оксида, что может привести к пассивации поверхности контактно осаждаемой пленки никеля. Вероятно, поэтому литературные данные о контактном осаждении никеля на кремний немногочисленны. Известны сведения о получении лишь тонких пленок никеля, не способных выполнять функции барьерного и адгезионного слоя и подслоя для других металлов. Для получения этих пленок используют растворы соли никеля в присутствии фторид-ионов в щелочной среде, в то время как из подкисленных растворов осаждение никеля на кремнии не происходит [13-16].

Альтернативой является химическое осаждение пленок Ni-P на кремний, содержащий каталитически активные частицы палладия или золота [4, 17-20]. В принципе, эти частицы можно нанести контактным осаждением на кремний из растворов. При этом для активации поверхности кремния с целью последующего химического осаждения пленок Ni-P используют драгоценные металлы. Другой известный способ активации поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков палладием заключается в использовании растворов SnCl_2 и PdCl_2 [17-20]. Так, проведение операции обработки поверхности в подкисленных растворах SnCl_2 , а затем в воде приводит к образованию пленки гидроксосоединений Sn(II), выполняющей функции адгезионного подслоя и восстановителя палладия(II). Образующиеся частицы палладиевого катализатора обеспечивают химическое восстановление меди (реже пленок Ni-P) из растворов.

Реализация такого способа весьма затруднена вследствие плохой адгезии пленок Ni-P к поверхности кремния, которая является гладкой и практически не содержит функциональных групп, способных обеспечить взаимодействие осаждаемого металла с кремнием.

Для увеличения адгезии используют травление кремниевых пластин в кислотах и щелочах [17, 18, 20-22], их анодирование с созданием слоя аморфного кремния [12]. В работах [17, 18] показано, что при щелочном травлении кремниевых пластин и их последующей палладиевой активации удастся химическим путем осадить из раствора пленки Ni-P и даже осаждают на них слои других металлов и сплавов (например, медь, золото, палладий, сплавы никель-палладий, олово-медь) до суммарной толщины 2-7 мкм. В указанных работах для активации поверхности кремния использовали драгоценный металл - палладий.

Наиболее близок к заявляемому способ, описанный в патенте [17], в котором для получения барьерного адгезионного слоя никель-фосфор на монокристаллическом кремнии после травления пластин кремния в щелочном растворе и активации их поверхности сенсибилизацией в водно-спиртовом растворе SnCl_2 и обработкой в водном растворе PdCl_2 , проводят химическое осаждение пленок Ni-P из слабосилового ацетатно-гипофосфитного раствора. Далее формируют барьерный адгезионный слой термической обработкой полученных образцов (120-130 мин при 250-270°C) и электрохимически осаждают сплав Cu-Sn или Au-Sn до суммарной толщины пленок металлов 4-7 мкм, которые не отслаиваются при скотч-тесте.

Недостатки указанного способа - использование драгоценного металла, палладия, для активации поверхности кремния перед химическим осаждением пленок Ni-P, а также небольшая толщина (0,20-0,25 мкм), адгезия этих пленок, способность к пайке и сохранность этой способности. Необходимость увеличения толщины первичной химически осажденной пленки Ni-P обусловлена тем, что при отжиге пленок, требуемом для повышения адгезии и формирования барьерного слоя силицида никеля необходимой толщины, никель может полностью превратиться в силицид, что делает невозможным дальнейшее химическое или электрохимическое осаждение металлов из растворов. Недостаточность адгезии пленки Ni-P (или никеля вместе с его силицидом) даже при небольшой указанной выше толщине следует из того факта, что в патенте [17] рекомендуется на подслои Ni-P осаждают слои только из мягких, пластичных металлов и сплавов (меди, золота, олова и их сплавов). Сплавы, обладающие повышенной твердостью, износостойкостью и сохранностью способности к пайке в течение длительного времени (например, сплав Ni-Sn) в предлагаемый в прототипе список не входят. Кроме того, в прототипе не указано, выдерживают ли получаемые изделия процессы механической обработки (резки пластин) и пайки с высокой прочностью паяных соединений.

Задачей изобретения является создание способа осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний, позволяющего исключить использование драгоценных металлов для активации его поверхности и электрохимически осаждают покрытие из сплава Ni-Sn, обеспечивая хорошую адгезию, достаточную для резки кремния без отслаивания металла, и способность к пайке с высокой прочностью паяного соединения, сохраняющуюся не менее года.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в отличие от прототипа кремний травят в две стадии сначала в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем - в растворе NH_4F 20 г в 1 дм^3 концентрированной HNO_3 в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию поверхности кремния проводят в растворе, содержащем 6-30 г/дм^3 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HF и 10 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HCl в течение 3 мин при температуре 60°C; пленку Ni-P осаждают из раствора, включающего (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 37; NaH_2PO_2 - 12; $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 85; NH_4Cl - 62; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 25, в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C; барьерный адгезионный слой формируют термической обработкой в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин с удалением образовавшегося частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе состава (г/дм^3): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 25; NaH_2PO_2 - 25; NaCH_3COO - 15; глицин - 20 в течение 4-7 мин при температуре 85°C; контактный способный к пайке слой Ni-Sn осаждают из электролита состава (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 100; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 20; NaF - 30, pH 4,0 в течение 3,0-3,5 мин при 50°C и плотности тока 0,75 А/дм^2 .

Следующие примеры доказывают преимущества заявляемого способа, которые состоят в исключении использования драгоценного металла для активации кремниевых пластин при нанесении из раство-

ров барьерного адгезионного и токопроводящего слоев Ni-P и силицида никеля, а также в обеспечении электрохимического осаждения контактного способного к пайке слоя Ni-Sn, что позволяет получать многослойные металлические структуры, выдерживающие операции резки монокристаллического кремния и пайки с высокой прочностью паяного шва и сохранностью способности к пайке до года и более.

В приведенной после примеров таблице суммированы данные по операциям получения и свойствам многослойных металлических структур на монокристаллическом кремнии.

Пример 1 (прототип). Пластины монокристаллического кремния травят в 48-53% растворе KOH в течение 10-12 мин при 83-87°C; активацию осуществляют обработкой в 0,1-0,3% растворе SnCl₂ с нейтральной водно-спиртовой средой при объемном соотношении вода : этанол, равном 3 : 1, в течение 8-15 мин при комнатной температуре, а затем в растворе, содержащем 0,3-0,6 г/дм³ PdCl₂ и 1 см³/дм³ HCl, в течение 1-3 мин при комнатной температуре. После этого проводят химическое осаждение пленки Ni-P в течение 2,5-3,0 мин при температуре 40-45°C из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1 состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂ - 28-32, NaH₂PO₂·H₂O - 35-40, NH₄CH₃COO - 25-30, малеиновый ангидрид - 0,3-0,8. В результате осаждается равномерная пленка Ni-P толщиной 0,20-0,25 мкм. При попытке дальнейшего доразрастворения пленка отслаивается (таблица, пример 1).

После осаждения пленки Ni-P кремниевую пластину тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образца в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 250-270°C. Получаемый барьерный слой не отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин.

На получаемом барьерном слое возможно электрохимическое осаждение способного к пайке покрытия из сплава Pb-Sn (ПОС-60) толщиной 2 мкм из известного борфтористого электролита состава (г/дм³): Pb(BF₄)₂ - 23-42, Sn(BF₄)₂ - 35-60, HBF₄ - 40-100, клей столярный - 3-5, температура 20°C, плотность тока 1,5 А/дм² [23], которое не отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин, но отслаивается при пайке.

На получаемом барьерном слое возможно также гальваническое осаждение паяемого покрытия из сплава никель-олово толщиной 1 мкм из раствора состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 100; SnCl₂·2H₂O - 20; NaF - 30, pH 4,0 ± 0,2 при температуре 50°C и плотности тока 0,75 А/дм². Состав раствора осаждения сплава никель-олово и условия проведения процесса на медной фольге обоснованы в работе авторов заявляемого способа [24]. Однако покрытие частично отслаивается при осаждении и полностью отслаивается на операции резки кремниевой пластины. Смачиваемость припоем удовлетворительная (таблица).

Пример 2. Пластины монокристаллического кремния травят в 48-53% растворе KOH в течение 10-12 мин при 83-87°C, затем, исключив активацию поверхности кремния обработкой растворами хлорида олова(II) и хлорида палладия, проводят химическое осаждение пленки Ni-P в течение 2,5-3,0 мин при температуре 40-45°C из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1. В результате осаждается пленка Ni-P толщиной до 0,1 мкм. При попытке дальнейшего доразрастворения пленка отслаивается. После осаждения пленки Ni-P кремниевые пластины тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образцов в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 250-270°C. Получаемая пленка характеризуется неравномерностью, отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин и на ней невозможно дальнейшее электрохимическое осаждение паяемых покрытий Pb-Sn и Ni-Sn (таблица).

Пример 3. Пластины монокристаллического кремния травят в 48-53% растворе KOH при температуре 83-87°C в течение 10-12 мин, затем, исключив активацию поверхности кремния обработкой растворами хлорида олова(II) и хлорида палладия, пластины обрабатывают в течение 3 мин при температуре 60°C в растворе № 2 состава: NiCl₂·6H₂O - 6-30 г/дм³, HF - 40 см³/дм³, HCl - 10 см³/дм³. Поверхность кремния при этом приобретает каталитическую активность в реакции восстановления никеля гипофосфит-ионами. Затем проводят химическое осаждение пленки Ni-P в течение 2,5-3,0 мин при температуре 40-45°C из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1. В результате осаждается пленка Ni-P толщиной до 0,2 мкм. При попытке дальнейшего доразрастворения пленка отслаивается. После осаждения пленки Ni-P кремниевую пластину тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образца в муфельной печи при температуре 250-270°C в течение 2 часов. Получаемая пленка характеризуется неравномерностью (имеются участки, где никель отсутствует). При адгезионных испытаниях наблюдаются локальные отслаивания пленки. При электрохимическом осаждении паяемых сплавов Pb-Sn и Ni-Sn до суммарной толщины металлических структур 0,5-1,5 мкм покрытия отслаиваются. При резке кремниевых пластин и пайке металлические покрытия даже меньшей толщины отслаиваются (таблица).

Пример 4. Вместо щелочного раствора кремниевые пластины травят в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем, заменив палладиевую активацию, проводят их активацию в растворе № 2 в течение 3 мин при температуре 60°C, после чего химически осаждают пленку Ni-P в течение 3,0-4,5 мин при температуре 95-99°C из раствора № 3 состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 37; NaH₂PO₂ - 12; (NH₄)₂HC₆H₅O₇ - 85; NH₄Cl - 62; NH₃·H₂O - 25. Пластины промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. В результате формируется неравномерная пленка Ni-P толщиной 0,3-0,7 мкм, которая после сушки обдувом теплым воздухом частично отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин. При меньшей длительности оса-

ждения пленка Ni-P несплошная, неравномерная, а при большей - происходит ее отслаивание.

Как в предыдущих примерах и в соответствии с прототипом после осаждения пленки Ni-P кремниевые пластины прогревают при температуре 250-270°C в течение 2 ч, что должно способствовать повышению адгезии никеля. После этих операций проводят электрохимическое осаждение слоев паяемых сплавов Pb-Sn и Ni-Sn до суммарной толщины металлических структур не более 0,5-1,5 мкм. Покрытия полностью или частично отслаиваются. При резке кремниевых пластин и пайке металлические покрытия даже меньшей толщины отслаиваются (таблица).

Пример 5. Как и в предыдущем примере, пластины монокристаллического кремния травят в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем активируют в растворе № 2 в течение 3 мин при температуре 60°C и химически осаждают пленку Ni-P из раствора № 3 в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C до толщины пленки 0,4-0,7 мкм. После промывки и сушки теплым воздухом пластины с пленкой Ni-P отжигают в атмосфере аргона в течение 20 мин при температуре 760°C. Условия отжига по сравнению с прототипом изменены (повышена температура, уменьшена длительность термообработки для увеличения адгезии пленки Ni-P и улучшения условий формирования барьерного слоя силицида никеля). Для удаления сформированного при отжиге частично окисленного слоя никеля отожженные пластины обрабатывают в течение 30 с при комнатной температуре в растворе NH₄F (20 ± 2) г в 1 дм³ концентрированной азотной кислоты, после чего следует промывка водой. Образованная на поверхности пластин пленка неравномерная, имеются темные пятна. Она выдерживает адгезионные испытания без отслаивания.

Осадить электрохимическим путем на сформировавшуюся пленку силицида никеля с остатками никеля слои паяемых сплавов Pb-Sn и Ni-Sn невозможно. Поэтому далее вновь проводят химическое осаждение пленки Ni-P (для освежения поверхности полученных пластин) в течение 4-5 мин при температуре 85-90°C (до суммарной толщины слоя Ni-P 0,7-0,9 мкм в зависимости от назначения и последующих операций) из раствора № 4 состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂·4H₂O - 25; NaH₂PO₂ - 25; NaCH₃COO - 15; глицин - 20. Получаемая пленка неравномерна, содержит темные пятна. Тем не менее, на ней возможно электрохимическое осаждение слоев сплавов Pb-Sn и Ni-Sn под пайку до суммарной толщины всех слоев металлов 2,0-3,0 мкм. Пластины кремния с нанесенной многослойной металлической структурой лишь частично выдерживают адгезионные испытания липкой лентой и нанесением сетки царапин, разрезаются с локальным отслаиванием, при пайке недостаточна прочность паяного соединения (таблица).

Пример 6. Вместо щелочного травления (по прототипу) кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению сначала в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем - в растворе NH₄F (20 ± 2) г в 1 дм³ концентрированной азотной кислоты в течение 1 мин при комнатной температуре. После травления вместо палладиевой активации кремниевые пластины активируют в растворе № 2 в течение 3 мин при температуре 60°C. Затем проводят химическое осаждение пленки Ni-P из раствора № 3 в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C. В результате формируется равномерная пленка Ni-P толщиной 0,4-0,7 мкм, которая после сушки обдувом теплым воздухом не отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин.

Как и в примере 5, пластины кремния с нанесенной пленкой Ni-P отжигают в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин. Для удаления сформированного при отжиге частично окисленного слоя никеля отожженные пластины обрабатывают в течение 30 с при комнатной температуре в растворе NH₄F (20 ± 2) г в 1 дм³ концентрированной азотной кислоты, после чего следует промывка водой. Далее для освежения поверхности полученных пластин проводят химическое осаждение пленки Ni-P из раствора № 4 в течение 7-8 мин при температуре 85°C до суммарной толщины пленки Ni-P 1,1-1,3 мкм. Осажденное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и разрезании кремниевых пластин.

Для проверки способности к электрохимическому нанесению слоя под пайку, определения прочности получаемого после пайки соединения и сохранности способности к пайке осаждают покрытие сплавом олово-свинец толщиной 4-5 мкм. Полученное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин, а также при пайке.

Недостатком полученной многослойной металлической структуры является потеря способности к пайке при хранении более 3 месяцев (таблица).

Пример 7. Как и в предыдущем примере, кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению, активируют в растворе № 2, осаждают из раствора № 3 пленку никеля толщиной 0,4-0,7 мкм, после промывки и сушки пластины кремния отжигают в атмосфере аргона, затем обрабатывают в растворе фторида аммония в концентрированной азотной кислоте и проводят химическое осаждение никеля из раствора № 4 в течение 4,0-4,5 мин при температуре 90°C до толщины слоя Ni-P 1,0-1,1 мкм. Затем, в отличие от примера 6, электрохимическим путем осаждают слой никеля толщиной 1 мкм в течение 4 мин при температуре 50°C и плотности тока 1,0 А/дм² из раствора № 6 состава (г/дм³): NiSO₄·7H₂O - 120, NH₄Cl - 15, H₃BO₃-15; pH 5,0-5,5 [25].

Полученное многослойное покрытие равномерно, без пятен, не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин. Для обеспечения способности к пайке на полученный образец наносят, как в примере 6, электрохимически сплав олово-свинец с толщиной слоя 4-5 мкм. Мно-

гослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин, образует при пайке шов с высокой прочностью.

Недостатком полученной многослойной металлической структуры является потеря способности к пайке при хранении более 3 месяцев (таблица).

Пример 8 (заявляемый способ). Как и в предыдущем примере, кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению, активируют в растворе № 2, осаждают из раствора № 3 в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C пленку Ni-P толщиной 0,4-0,7 мкм. После промывки и сушки пластины кремния отжигают в атмосфере аргона, затем обрабатывают в растворе фторида аммония в концентрированной азотной кислоте и проводят освежение поверхности полученных пластин в растворе № 4 в течение 4-7 мин при температуре 85-90°C (до суммарной толщины слоя Ni-P 1,0-1,3 мкм). Далее для пайки наносят электрохимически слой сплава никель-олово толщиной $1,0 \pm 0,1$ мкм в течение 3,0-3,5 мин при температуре 50°C и плотности тока 0,75 А/дм². Полученное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин. Покрытие хорошо смачивается припоем, причем смачиваемость не ухудшается в течение года и более. При пайке образуется прочное соединение.

Полученный результат свидетельствует о решении задачи изобретения - создании способа осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний, позволяющего исключить использование драгоценных металлов для активации его поверхности и электрохимически осаждают покрытие из сплава Ni-Sn, обеспечивая хорошую адгезию, достаточную для резки кремния без отслаивания металла, и способность к пайке с высокой прочностью паяного соединения, сохраняющуюся не менее года (таблица).

При выходе за указанные пределы длительности (3,5-4,5 мин) и температуры (95-99°C) при химическом осаждении Ni-P из раствора № 3 формируется либо слишком тонкая (ниже указанных значений), либо слишком толстая (выше указанных значений) пленка. На слишком тонком подслое Ni-P невозможно электрохимическое осаждение слоя сплава Ni-Sn. Слишком толстый подслой имеет плохую адгезию и при электрохимическом осаждении слой Ni-Sn отслаивается. Кроме того, при температуре кипения раствор химического осаждения Ni-P быстро разлагается.

При выходе за указанные пределы длительности (4-7 мин) и температуры (85-90°C) при освежении полученной после отжига поверхности монокристаллического кремния в растворе № 4 становится невозможным электрохимическое осаждение слоя сплава Ni-Sn (ниже указанных пределов) или слой Ni-Sn отслаивается (выше указанных пределов).

Снижение длительности процесса менее 3,0 мин на стадии электрохимического осаждения слоя сплава никель-олово приводит к ухудшению смачиваемости покрытия припоем ПОС-61 и уменьшению прочности паяного соединения. Увеличение длительности этого процесса более 3,5 мин приводит к частичному отслаиванию покрытия на стадии резки пластин монокристаллического кремния.

Последовательно осаждаемые по заявляемому способу адгезионные барьерные токопроводящие слои и контактный способный к пайке слой Ni-Sn, на пластинах монокристаллического кремния равномерны, не содержат пятен, не отслаиваются при адгезионных испытаниях скотчем и нанесением сетки царапин, а также при резке кремниевых пластин на фрагменты. На кремниевых пластинах в результате проведения последовательных операций осаждения пленки Ni-P из раствора, включающего (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 37, NaH₂PO₂ - 12, (NH₄)₂HC₆H₅O₇ - 85, NH₄Cl - 62, NH₃·H₂O - 25, в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C, термической обработки в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин, удаления частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежения полученной поверхности в растворе состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂·4H₂O - 25; NaH₂PO₂ - 25; NaCH₃COO - 15; глицин - 20 становится возможным последующее электрохимическое осаждение слоя сплава никель-олово толщиной $1,0 \pm 0,1$ мкм. Конечные покрытия хорошо смачиваются припоем ПОС-61, высока прочность крепления арматуры к кристаллу кремния с припоем (более 200 Н). Способность к пайке сохраняется более 12 месяцев. Для сравнения в случае конечного покрытия припоем олово-свинец после трех месяцев хранения смачиваемость припоем уменьшается, что характерно для этого припоя.

Характеристика операций получения, состава и свойств многослойных металлических структур на кремниевых пластинах

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Характеристика	Пример 1 (прототип)	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8, заявляемый способ
	–	Исключение палладиевой активации (отсутствие операций обработки растворами хлорида олова(II) и хлорида палладия)	Замена палладиевой активации (операций обработки растворами хлорида олова(II) и хлорида палладия) активацией в растворе № 2 на основе хлорида никеля	Замена щелочного травления на водном растворе HF, палладиевой активации на растворе № 2; замена раствора химического пленок Ni-P № 1 на раствор № 3	По аналогии с примером 4 после травления в растворе HF беспалладиевая активация в растворе № 2 и химическое осаждение пленок Ni-P из раствора № 3; изменение условий термообработки для формирования барьерного адгезионного слоя и введение операции удаления частично окисленного слоя никеля в растворе NH ₄ F в конц. HNO ₃ ; введение операции освежения поверхности	Введение двухстадийного травления пластин в растворах а) HF и б) NH ₄ F в конц. HNO ₃ ; как в примере 5 беспалладиевая активация в растворе № 2, химическое осаждение пленок Ni-P из раствора № 3, термообработка для формирования барьерного адгезионного слоя и удаление частично окисленного слоя никеля в растворе NH ₄ F в конц. HNO ₃ ; освежение поверхности пластин в растворе № 4 и электрохимическое осаждение покрытия сплавом	Все операции как в примере 6, но после освежения поверхности пластин в растворе № 4 следует электрохимическое осаждение слоя никеля, а затем способное к покрытию сплавом олово-свинец	Все операции как в примере 6, но после освежения поверхности пластин в растворе № 4 следует электрохимическое осаждение слоя сплава никель-олово толщиной 1 мкм
Толщина барьерного адгезионного токопроводящего слоя на кремнии, мкм	0,25	0,1	0,2	0,7	0,9	1,3	1,1	1,3
Внешний вид барьерного адгезионного слоя на кремнии, его адгезия	Равномерная бездефектная пленка Ni-P, не отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, частично отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, частично отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка силицид никеля + Ni-P, имеются темные пятна, выдерживает адгезионные испытания без отслаивания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания
Электрохимическое осаждение лаемого сплава Pb-Sn или Ni-Sn. Смачиваемость покрытия припоём ПОС-61	Покрyтие Pb-Sn осаждается до толщины 2 мкм, но отслаивается при пайке; покрытие Ni-Sn частично отслаивается; смачиваемость припоём удовлетворительная	Отслаивание покрытия в процессе осаждения	Частичное отслаивание Pb-Sn, полное отслаивание Ni-Sn в процессе осаждения	Частичное отслаивание Pb-Sn, полное отслаивание Ni-Sn в процессе осаждения	Покрyтие Pb-Sn осаждается до толщины 3 мкм, но отслаивается при пайке; покрытие Ni-Sn частично отслаивается при осаждении, недостаточное растекание припоя	Покрyтие Pb-Sn осаждается до толщины 4-5 мкм, хорошее растекание припоя	Покрyтие Pb-Sn 4-5 мкм толщиной осаждается по подслою электрохимически осажденного никеля, хорошее растекание припоя	Покрyтие Ni-Sn осаждается до толщины 1 мкм, хорошее растекание припоя
Резка пластин кремния многослойным покрытием	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Слои металлов не отслаиваются	Слои металлов не отслаиваются	Слои металлов не отслаиваются
Прочность крепления арматуры к кристаллу кремния припоём, Н	0	–	–	40–50	50–80	> 200	> 200	> 200
Сохранность способности к пайке, месяцы	2	–	–	–	2	3	3	>12

Сущность изобретения поясняется фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 приведена фотография кристаллов кремния, содержащих многослойное покрытие силицид никеля - Ni-P - Ni-Sn с суммарной толщиной 2,5 мкм, полученное по примеру 8, после нанесения капли припоя. Фотография иллюстрирует хорошее растекание припоя.

На фиг. 2 приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии фотографии поперечных сколов кремниевых пластин, содержащих с обеих сторон барьерный адгезионный токопроводящий слой силицида никеля и Ni-P, а также слой припоя Pb-Sn с суммарной толщиной 7 мкм, которые осаждены по примеру 6. Видно, что слои металлов равномерные по толщине и морфологии, мелкозернистые, плотные, неразрывно связаны друг с другом. В точках, указанных на фотографиях, методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа определен состав слоев, который соответствует предполагаемому, судя по последовательности операций. Так, в точках 1, 2, 5, 6 (наружный слой припоя олово-свинец) обнаружены Pb, Sn, иногда-немного никеля и следы фосфора, которые образуют барьерный адгезионный токопроводящий слой. В точках 3, 4, соответствующих внутреннему слою Ni-P, плавно переходящему в силицид никеля, обнаружены Ni, P и Si.

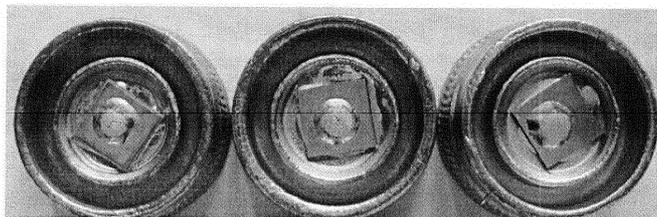
Приведенный пример 8, данные таблицы и фотографии доказывают, что поставленная задача осаждения из растворов на монокристаллический кремний без использования драгоценных металлов для активации их поверхности многослойных металлических структур, включающих барьерный адгезионный слой Ni-P и силицида никеля, токопроводящий слой Ni-P и контактный способный к пайке слой Ni-Sn до суммарной толщины слоев 2,0-2,5 мкм, отличающихся хорошей адгезией, достаточной для выдерживания процессов резки кремниевых пластин без отслаивания металла, и способностью к пайке с высокой прочностью паяного соединения и сохранностью этой способности не менее года, решена.

Литература

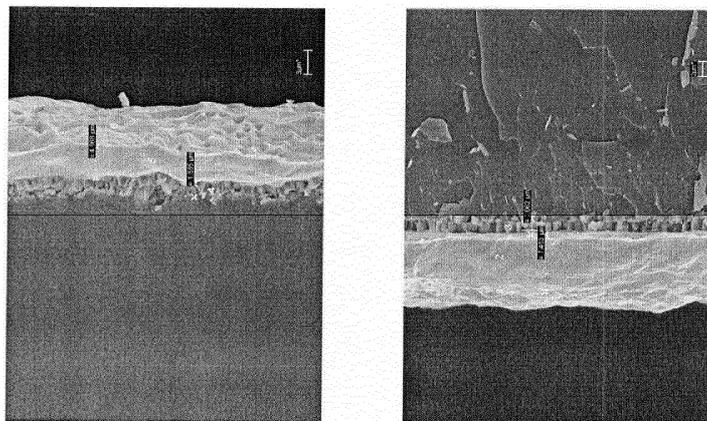
1. Пичугин, И. Г. Технология полупроводниковых приборов [Текст] / И.Г. Пичугин, Ю.М. Таиров. - М.: Высшая школа, 1984. С. 246-252.
2. Тилл, У. Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление [Текст] / У. Тилл, Дж. Лаксон. - М.: Мир, 1985. С. 391-398.
3. Епифанов, Г. И. Твердотельная электроника [Текст] / Г. И. Епифанов, Ю. А. Мома. - М.: Высшая школа, 1986. С. 143-144, 188-191, 332-338.
4. Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society. 1990. P. 273-291.
5. Fong, H. P. Electroless Cu deposition process on TiN for ULSI interconnect fabrication via Pd/Sn colloid activation / H. P Fong, Y. Wu, Y. Y. Wang, C. C. Wan // J. Electronic Materials. - 2003. - № 1. - P. 9-17.
6. Hsieh, S. H. Electroless nickel deposition for front side metallization of silicon solar cells / S. H. Hsieh, J.M. Hsieh, W.J. Chen, C.C. Chuang // Materials. - 2017. - Vol. 10, № 8. -P.942-948.
7. Harraz, F. A. Effect of chloride ions on immersion plating of copper onto porous silicon from a methanol solution / F. A. Harraz, T. Sakka, Y. H. Ogata // Electrochimica Acta. - 2002. - Vol. 47. - P. 1249-1257.
8. Magagnin, L. Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation measurements / L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro // Thin Solid Films. - 2003. - Vol. 434. - P. 100-105.
9. Sasano, J. Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating / J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka, Y. H. Ogata // J. Electroanal. Chem. - 2003. - Vol. 559. - P. 125-130.
10. Balaur, E. Electron beam-treated organic monolayers as a negative resist for Cu immersion plating on Si / E. Balaur, Y. Zhang, T. Djenizian, P. Schmuki // J. Solid State Electrochem. - 2004. - Vol. 8. - P. 772-777.
11. Warren, S. A structure study of the electroless deposition of Au on Si(1 11):H / S. Warren, A. Reitzle, A. Kazimirov [et al.] // Surf. Sci. - 2002. -Vol. 496.-P. 287-298.
12. Pap, A. E. Simultaneous chemical silver and palladium deposition on porous silicon; FESEM, TEM, EDX and XRD investigation / A. E. Pap, K. Kordas, R. Peura, S. Leppävuori // Appl. Surf. Sci. - 2002. - Vol. 201. - P. 56-60.
13. Патент US 6472310, V 021/476.3, 06.05.2003.
14. Xu, C. Nickel displacements deposition of porous silicon with ultrahigh aspect ratio / C. Xu, X. Zhang, K.N. Tu, Y. Xie // J. Electrochem. Soc. - 2007. - Vol. 154, № 3. P. D170-D174.
15. Yao, Y. Uniform Plating of Thin Nickel Layers for Silicon Solar Cells / Y. Yao, J. Rodriguez, J. Cui [et al.] / Energy Procedia - 2013. - Vol. 38. P. 807-815.
16. Harraz F. A. Immersion plating of nickel onto a porous silicon layer from fluoride solutions / F.A. Harraz, T. Sakka, Y.H. Ogata // Phys. Stat. Sol. -2003. - Vol. 197, № 1. - P. 51-56.
17. Патент BY 12790, C 23C 18/31, HO 1L 21/02, 28.02.2010.
18. Воробьева, Т. Н. Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на кремний / Т. Н. Воробьева, А. В. Кобец, О. В. Рева, О. Н. Врублевская // Сб. ст. Свиридовские чтения, Минск : БГУ, 2011. - Вып.7.- С. 34-43.
19. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов [Текст] / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. - Минск: Университетское, 1987. - 270 с.
20. Talanin, V. I. Physics of the formation of microdefects in semiconducting silicon / V. I. Talanin, I. E. Talanin, D. I. Levinson // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. - 2003. -Vol. 6, №4.-P. 431-436.
21. Юхневич, А. В. Поверхность монокристаллов как нано-технологическая среда [Текст] / А. В. Юхневич // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. - Минск, 1998. - Вып.2. - С. 483-488.
22. Tsai, Ting-Kan. The growth morphology and crystallinity of electroless Ni-P deposition on silicon / Ting-Kan Tsai, Chuen-Guang Chao // Appl. Surf. Sci.-2004.-Vol. 233, Iss. 1-4.-P. 180-190.
23. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов [Текст] / П. М. Вячеславов. -Л. : Машиностроение, 1986. С. 30-34.
24. Воробьева, Т. Н. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni-Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита / Т. Н. Воробьева, А. А. Кудако // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. - 2017. - № 2 - С. 28-35.
25. Теория и практика электроосаждения металлов [Текст] / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. - М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015. С. 328-335.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллический кремний, включающий травление кремния, активацию его поверхности, химическое осаждение пленки Ni-P, формирование барьерного адгезионного слоя термической обработкой в атмосфере аргона, электрохимическое осаждение контактного способного к пайке слоя, отличающийся тем, что кремний травят в две стадии: сначала в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем - в растворе NH_4F 20 г в 1 дм^3 концентрированной HNO_3 в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию поверхности кремния проводят в растворе, содержащем 6-30 г/дм^3 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HF и 10 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HCl, в течение 3 мин при 60°C; пленку Ni-P осаждают из раствора, включающего (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 37, NaH_2PO_2 - 12, $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 85, NH_4Cl - 62, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 25, в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C; барьерный адгезионный слой формируют термической обработкой в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин с удалением частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе состава (г/дм^3): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 25, NaH_2PO_2 - 25, NaCH_3COO - 15, глицин - 20 в течение 4-7 мин при температуре 85°C; контактный способный к пайке слой Ni-Sn наносят из электролита состава (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 100, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 20, NaF - 30, pH 4,0 в течение 3,0-3,5 мин при 50°C и плотности тока 0,75 А/дм^2 .



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2