

Pier Luigi Cavallotti

## Rivestimenti metallici nanostrutturati per elettronica

### Nanostructured metallic coatings for electronics

Two hundred years ago Volta, starting the modern era with the pile invention, did not know how many consequences would have been; among them, process control at the atomic scale and direct view of atoms and molecules at surfaces have enlarged knowledge limits. But novel problems arise because it is not only important the size of structures at the micro and nano scale, but it becomes vital to control their interaction ways and define surfaces as connection interphases, not only as matter boundaries. This new technology is a nanotechnology, applying the new possibilities to microelectronics and microelectromechanical devices. Evolution of integrated circuits is based on copper interconnection by ElectroDeposition ED, this means to control "superfilling" of nanodefined motifs, vias or surface connects; the control of the ED process is reached with system of additives having synergetic action, one inhibiting, the second activating at the hole mouth and the last

decreasing and defining the grain size. Multilayers can be grown depositing from the gas phase or by electrodeposition and can arrive to very interesting properties, such as giant magnetoresistance (a very great change of electrical resistivity when magnetic field is applied to the layers). The ED process is of interest for its low cost, and low temperature of operation, decreasing interdiffusion problems among layers in the solid state. On the other hand, definition is not simple at the nanometric scale because the bath contains the two metals of the multilayer, but can be achieved with specific electrolytes and controlling the deposition rate with sequence of programmed current pulses. Nanostructured coatings were applied to realise ▶

### Introduzione

La dimensione nanometrica sta entrando in elettronica ed in elettromeccanica per la possibilità di progettare e controllare dispositivi definiti a livello di scala appena superiore a quello atomico. In particolare le superfici, il luogo della trasmissione delle informazioni, il confine fra il particolare e l'universale, sono definibili solo a livello nanometrico, perché pochi atomi sono modificati nelle loro interazioni dal fatto di affacciarsi al mondo esterno. La tecnologia solo ora è in grado di controllare le regioni interfase e da qui nascono interessanti applicazioni in campi anche molto diversi. Si sta ad esempio esplorando la possibilità di realizzare dispositivi capaci di gestire lo scambio, di corrente elettrica o di deformazione, fra atomi in condizioni di comportamento quantistico, superando la statica delle popolazioni di specie interagenti. La prospettiva è quella di arrivare a reti che evolvono per stati e così trasmettono. In questo articolo prenderemo in esame alcuni risultati in cui la definizione a livello nanometrico sta diventando fondamentale, per ridurre le dimensioni e per ottenere effetti altrimenti non raggiungibili. Considereremo l'evoluzione delle interconnessioni nei circuiti integrati, in cui la definizione è ormai ai 50nm, i sistemi microelettromeccanici e le possibilità di applicare multistrati magnetici.

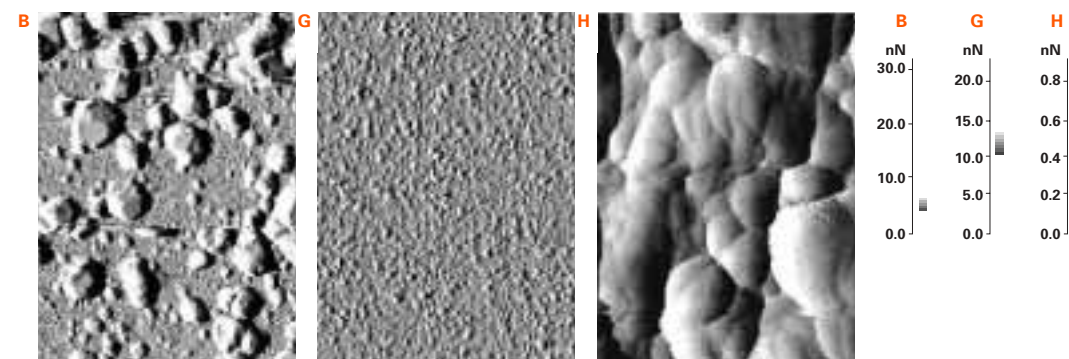
### Interconnessione di circuiti integrati

La sostituzione dell'alluminio con il rame nell'industria microelettronica per la realizzazione dell'interconnessione dei circuiti integrati ha rappresentato una rivoluzione tecnologica senza precedenti, che è stata resa possibile ricorrendo all'elettrodeposizione.

Lo sviluppo di questo tipo di processi per le interconnessioni nei circuiti integrati ha richiesto la messa a punto di soluzioni per l'elettrodeposizione di rame con specifiche caratteristiche, per conferire loro la capacità di riempire microfori e recessi su substrati caratterizzati da una complessa microtopografia.

La composizione di questi bagni si basa su un insieme di additivi, che impartiscono alle soluzioni potere livellante ottimale e proprietà di superriempimento ("superfilling")<sup>[1]</sup>. L'influenza degli additivi non è limitata alla distribuzione ed all'evoluzione della forma dei depositi, ma conferisce al metallo elettrodeposto particolari caratteristiche microstrutturali, esercitando un controllo a scala nanometrica

1. Immagini AFM di strati sottili di rame dai bagni B, G ed H, a 30°C, 20 mA cm<sup>-2</sup>, 30 s, non agitati su Si/TiN/Cu 0,1 μm.



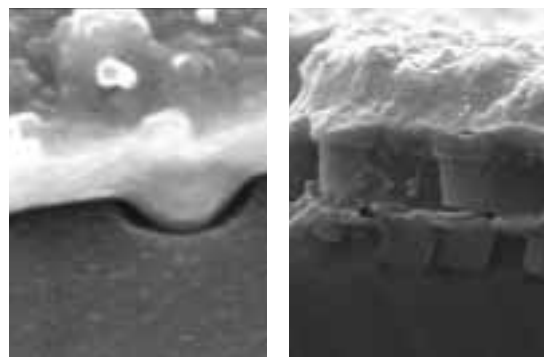
sulle proprietà fisiche e meccaniche del materiale. La ricerca sugli effetti che gli additivi esercitano nei bagni di elettrodeposizione sulle caratteristiche geometriche e topografiche e sulle proprietà dei depositi di rame è condotta a diversi livelli: dalla scala molecolare, con studi ab initio delle interazioni chimico-fisiche degli additivi con il metallo elettrodeposto, alla scala macroscopica corrispondenti alle dimensioni della cella elettrochimica, con metodi di simulazione numerica della distribuzione di corrente e di potenziale in sistemi elettrochimici in cui è presente l'effetto degli additivi.

La capacità livellante e di superriempimento conferita alle soluzioni dalla miscela di additivi è il risultato di effetti opposti e bilanciati dei diversi suoi componenti. L'influenza di ciascun componente può essere classificata come attivante o inibente, in relazione agli effetti di polarizzazione o depolarizzazione catodica cui ciascun additivo dà luogo. Questi effetti cinetici possono essere caratterizzati mediante le tecniche elettrochimiche convenzionali quasi-stazionarie o mediante tecniche di transitorio, rivelatrici degli aspetti sinergici di funzionamento degli additivi. L'integrazione dei risultati elettrocinetici con l'osservazione delle proprietà morfologiche e

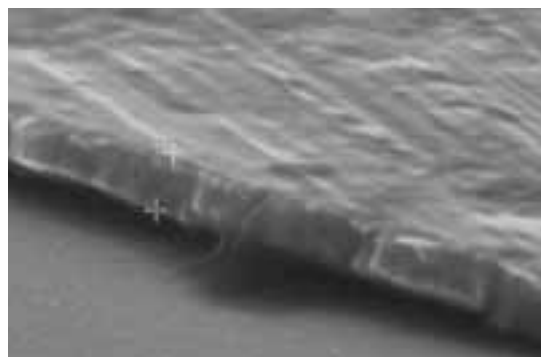
strutturali dei depositi, in particolare negli stadi iniziali di crescita, determinanti ai fini del riempimento di vie e microfori (per densità di corrente tipica 20 mA cm<sup>-2</sup> sono sufficienti pochi secondi di deposizione per riempire fori di diametro 200nm o inferiore e altezza 1 μm), permette di comprendere in modo esauriente il funzionamento dei bagni e quindi di controllare il processo di crescita. L'influenza dei diversi additivi sulla morfologia superficiale degli strati di rame negli stadi iniziali di crescita è stata caratterizzata esaminando con microscopia a forza atomica strati sottili su substrato Si/TiN/Cu (100nm). Le immagini topografiche presentate in Fig. 1<sup>†</sup> sono riferite a film sottili di rame elettrodeposto da bagni di CuSO<sub>4</sub> 0,8 M a pH 3<sup>[2]</sup> con aggiunte successive di: cloruri 50ppm (bagno B), polietilenglicole PEG 300ppm (bagno G), dibenzil-ditio-carbammato TC 8ppm (bagno H).

I depositi ottenuti dalla soluzione priva di qualsiasi aggiunta dopo 30s di deposizione a 20 mA cm<sup>-2</sup>, non risultano continui; in presenza di Cl<sup>-</sup>, il film di rame mostra invece una superficie caratterizzata da grani isolati, appiattiti o piramidali, con dimensioni relativamente grandi, sopra uno strato sottostante

2. Parziale riempimento di microfori con rapporto di aspetto 1:1, depositando da soluzione  $\text{CuSO}_4$  0,8 M a pH 3 con  $\text{Cl}^-$  50 ppm, PEG 300 ppm (a sinistra) e con ulteriore aggiunta di TC 8 ppm (a destra), a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $30^\circ\text{C}$ , su  $\text{Si}\text{TIN}\text{Cu}$  (100nm).  
2.00 m m



3. Micrografia SEM di un multistrato  $[\text{Cu}(7\text{nm})/\text{CoNi}(\text{Cu})(3\text{nm})]_{40}$  ML depositato su substrato  $\text{Si}\text{SiO}_2/\text{Cr}(70\text{nm})\text{Au}$ .  
500 nm



che è costituito da grani sferoidali con dimensioni inferiori a 100nm. In effetti, i cloruri svolgono un ruolo importante nel favorire la crescita epitassiale, che coinvolge l'avanzamento laterale di macro-grani di crescita e pertanto favorisce un più rapido ricoprimento della base [2,3]. La crescita del rame dal bagno B procede pertanto attraverso uno stadio precoce di diffusa nucleazione seguito da uno stadio di crescita preferenziale, probabilmente in corrispondenza di difetti superficiali. L'aggiunta di PEG alla soluzione B sopprime completamente la crescita preferenziale di cristalli isolati, dando evidenza all'azione specifica di questo additivo quale inibitore dei centri di crescita di attività più alta. La superficie diviene livellata e uniforme e la crescita è controllata dall'adsorbimento dell'inibitore, con indebolimento dell'influenza della base sulla crescita epitassiale. L'effetto simultaneo di PEG e TC promuove l'incremento delle dimensioni di grano, indicando che il tiocomposto svolge un'azione riattivante della crescita, mantenendo figure di crescita cripto-cristalline e favorendo la formazione di geminati.

L'importanza dell'effetto sinergico degli additivi con funzione inibitrice PEG ed attivante TC, peraltro

influenzata in modo specifico dalla presenza di cloruri [2], è dimostrata dagli effetti di questi additivi sulla capacità di riempimento dell'elettrolita: la sola presenza di PEG e cloruri in soluzione non consente di ottenere il riempimento di microfori aventi rapporto profondità larghezza pari a 1:1 [v. Fig.2' a sinistra], che è invece ottenuto quando è presente anche il tiocomposto [v. Fig.2' a destra], dimostrando che entrambi gli additivi PEG e TC sono necessari per conferire all'elettrolita buone capacità di riempimento.

#### Multistrati metallici con magnetoresistenza gigante

Il fenomeno della magnetoresistenza gigante (GMR) in strati sottili metallici fu riportato per la prima volta per il sistema  $\text{Fe}\text{Cr}$  [4]. Le proprietà fisiche peculiari dei cosiddetti superreticoli, strutture costituite da strati alternati di diversa composizione e di spessore definito, e la loro applicazione come sensori di campo magnetico, fanno dell'effetto GMR un soggetto di ricerca di grande rilevanza tecnologica e scientifica.

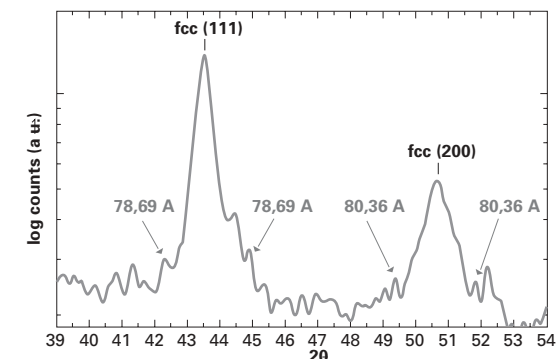
I metodi più impiegati per la sintesi di multistrati metallici sono deposizioni da fase gas, mediante

*sputtering* o epitassia da fasci molecolari. Anche l'elettrodeposizione è stata considerata e studiata come metodo concorrenziale rispetto a quelli tradizionali [5], potendo realizzare multistrati o strati a modulazione composizionale, controllando opportunamente le condizioni operative [6]. La competitività delle tecniche di elettrodeposizione deriva soprattutto dall'intrinseca economicità di questi processi rispetto alle tecniche da vuoto: tanto i costi di investimento che quelli di esercizio sono sensibilmente inferiori. Inoltre, i processi di elettrodeposizione sono condotti a temperatura moderata e non espongono pertanto la struttura multistrato a fenomeni di interdiffusione tra strati adiacenti. Tuttavia, la complessità del comportamento elettrochimico nell'elettrocristallizzazione di superreticoli metallici e la difficoltà di controllo dei processi a scala di dimensioni nanometriche, rilevanti per la definizione della lunghezza di modulazione degli strati, della loro composizione, della dimensione dei cristalli, dello spessore globale dei film, costituiscono aspetti delicati per lo sviluppo dei processi all'applicazione industriale.

L'elettrodeposizione di multistrati  $\text{CoNi}(\text{Cu})/\text{Cu}$  [v. Fig.3' ] è stata ottenuta da una soluzione studiata per limitare i fenomeni di spostamento e ridissoluzione tipici dei bagni acidi già ampiamente considerati e caratterizzati in questo tipo di applicazioni [7]. Allo scopo di ottenere la desiderata modulazione di composizione si impiegano soluzioni che contengono i cationi dei due metalli, Cu e Co, e si adotta la tecnica di elettrodeposizione a corrente impulsata con tre stadi: i primi due a corrente imposta di valore opportuno per la scarica del catione del metallo più nobile (bassa ddc) e del catione del metallo meno nobile (alta ddc); il terzo a corrente nulla o inversa, avente la funzione di annullare il gradiente di concentrazione dei cationi che si viene a formare al catodo. Proprio nello stadio a corrente nulla o inversa è possibile che lo strato di lega ricco del metallo meno nobile subisca una parziale ridissoluzione a causa dello spostamento da parte del metallo più nobile.

Si possono ottenere depositi a composizione modulata con buona definizione dell'interfaccia tra i singoli strati, come dimostra la presenza di riflessioni di superreticolo negli spettri di diffrazione di raggi X, che compaiono come picchi satellite delle riflessioni (111) e (200) della struttura cfc del multistrato [v. Fig. 4' ] e definiscono lo spessore degli strati. Effetti GMR importanti sono stati osservati per

4. Spettro di diffrazione di raggi X di un multistrato  $[\text{Cu}(5\text{nm})/\text{CoNi}(\text{Cu})(3\text{nm})]_{40}$  deposto su  $\text{Si}\text{Cr}(20\text{nm})\text{Au}$ .



spessore degli strati di Cu maggiore di 3,5 nm ed i migliori risultati si sono ottenuti per spessore nominale dello strato singolo di rame compreso tra 5 e 8 nm e dello strato di  $\text{CoNi}(\text{Cu})$  pari a 3 nm, con valori di GMR fino a 8%. L'intensità dell'effetto GMR è risultata correlata con l'orientamento preferenziale dei multistrati, tendendo a ridursi con la diminuzione della frazione di cristalli con orientamento [111] e con l'incremento della frazione di cristalli con orientamento [100].

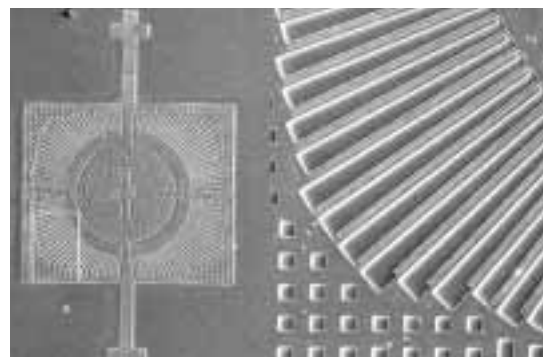
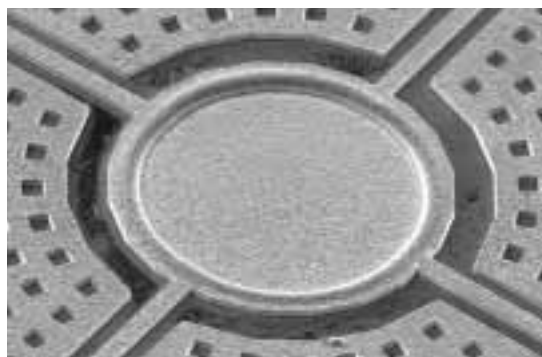
Questi risultati dimostrano che l'elettrodeposizione è una soluzione di processo promettente anche per quelle applicazioni in cui le proprietà dei materiali o delle strutture realizzati dipende dall'abilità di definire e controllare i processi alla scala nanometrica.

#### Dispositivi MEMS

La possibilità di realizzare dispositivi caratterizzati da dimensioni micrometriche e capaci di azioni elettromeccaniche ha dato sviluppo allo studio dei processi per la deposizione di rivestimenti metallici nanostrutturati.

Il silicio è il materiale base per la produzione di sistemi microelettromeccanici MEMS e la microla-

5. Micrografia SEM di dispositivi MEMS; a sinistra elettroformato in Ni; a destra elettroformato in Fe-Ni 64%.  
100  $\mu$ m



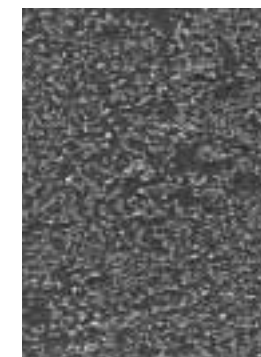
6. Immagine SEM della sezione di rame elettrodeposto dopo 2h (spessore 200 nm).  
1.00 mm



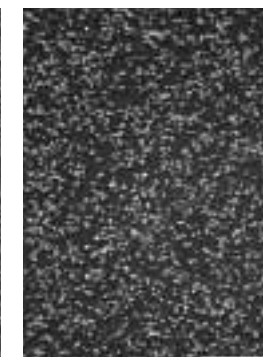
7. Dispositivo MEMS con rivestimento conforme di rame



8. Immagini SEM di depositi di nanoparticelle di Pd. ottenute dopo 10 min. A sinistra rapporto fra parti acquosa ed organica 5; dimensioni particelle 5 nm; a destra rapporto acquosa/organica 50, dimensioni particelle 45 nm.  
6  $\mu$ m



6  $\mu$ m



vorazione del silicio permette di ottenere dispositivi con strutture flottanti di elevata precisione e riproducibilità. Metalli e leghe possono essere utilizzati in alternativa al silicio, quando vi sia la possibilità di mettere a punto processi di microelettroformatura e le proprietà del metallo siano compatibili per l'integrazione "on chip" del dispositivo. A questo riguardo il comportamento dilatometrico riveste particolare importanza per garantire tanto la fattibilità di processo quanto la stabilità dimensionale dei dispositivi entro un ampio intervallo di temperatura e la scelta di leghe dimensionalmente stabili come l'invar (Fe-Ni36%) risponde a questa esigenza [8]. Esempi di strutture del tipo accelerometro rotazionale in metallo, nichel o invar, sono riportate in Fig. 5'. L'integrazione di rivestimenti metallici con la tecnologia MEMS ha evidenziato come i processi elettrochimici per la deposizione di strati metallici nanostrutturati fossero i più semplici da impiegare e da introdurre nelle fasi finali della produzione dei MEMS. La deposizione di metalli nobili o appartenenti al gruppo del platino mediante spostamento galvanico su silicio in elettroliti acquosi contenenti fluoruri è stato il metodo studiato per ottenere sia strati continui di dimensioni nanometriche control-

late sia particelle nanometriche disperse in modo omogeneo. Mediante immersione in elettroliti contenente fluoruri, ioni rameici e acido ascorbico, è stato possibile realizzare rivestimenti di rame su dispositivi MEMS. I rivestimenti erano omogenei e conformi alla geometria della struttura e caratterizzati da una elevata adesione al substrato di silicio. In Fig.6' è riportata l'immagine SEM della sezione di un deposito di rame; in Fig.7', l'immagine di un dispositivo MEMS dopo la deposizione di rame 50 nm. È possibile notare come il deposito sia conforme alla struttura e come il processo di deposizione sia selettivo per il silicio rispetto alla maschera di nitrato di silicio. La deposizione per spostamento galvanico è stata anche utilizzata per la deposizione di particelle nanometriche di palladio su silicio per catalizzatori in microreattori. La deposizione è stata condotta mediante immersione in una microemulsione caratterizzata da micelle acquose di dimensione controllata contenenti fluoruri e ioni metallici. La possibilità di controllare le dimensioni delle micelle variando il rapporto tra parte acquosa e organica, permette di depositare nanoparticelle metalliche con dimensioni che possono essere scelte nell'inter-

vallo 2-50 nm. In Fig.8' sono riportate le immagini SEM di nanoparticelle di Pd su Si, che mostrano una distribuzione omogenea.

### Conclusioni

Duecento anni fa l'invenzione della pila di Volta apriva la strada all'era moderna. Nemmeno lo stesso Volta poteva aspettarsi tutte le conseguenze che ne sono derivate e che pure erano *in nuce* nella sua invenzione. La capacità di controllare i processi alla scala atomica e di poter vedere cosa succede sulle superfici agli atomi ed alle molecole ha permesso di spostare ancora i confini della conoscenza. Nuovi problemi nascono, perché diventa importante non solo diminuire le dimensioni delle micro e nanostrutture, ma anche controllarle nel loro modo di interagire, definire le superfici come interfase di collegamento e non solo come limite della materia. È già possibile pensare in termini ingegneristici ai processi applicativi di queste tecnologie che non sono più soltanto alte tecnologie "hi tech", ma rappresentano un modo diverso di guardare la realtà produttiva.

Con la collaborazione di G. Bazzani, M. Bestetti, L. Magagnin, L. Nobili, A. Vicenzo.

micrometric devices with electromechanical actions (MEMS Micro-ElectroMechanical Systems). Silicon is the election material for these applications and its micro-machining permits the construction of floating structures well defined and reproducible. On silicon, metallic features can be grown by microelectroforming. It is also possible to obtain nanolayers or nanosize particles on silicon by discharge from aqueous solutions containing fluorides. Applications are foreseen for microreactors or for microcombustion with catalytic layers.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] P.C. Andricacos, C. Uzoh, J.O. Dukovic, J. Horkans e H. Deligianni, *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 567 (1998).
- [2] A. Vicenzo, P.L. Cavallotti, J. Appl. Electrochem. **32** (2002) 743.
- [3] E. Chassaing and R. Wiert, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 649.
- [4] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- [5] J. Yahalom, O. Zadok, *J. Mat. Sci.* **22**, 499-503 (1987).
- [6] W. Schwarzacher and D.S. Lashmore, *IEEE Trans. on Magn.*, **32**, 3133 (1996).
- [7] P.L. Cavallotti, D. Manara, R. Vallauri, A. Vicenzo, J. Machado da Silva, M.A. Sà, in Proc. 5<sup>th</sup> International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices; Eds. L.D. Romankiw, S. Kröngelb, C.H. Ahn; PV98-20, ECS INC., Pennington NJ, 1999.