

ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ПРИМЕСНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Moisture resistance of doped silicate glasses used in planarization of integrated circuits has been experimentally studied. It has been shown that leaching of a dopant can take place under the effect of moisture. The measures aimed at the improvement of moisture resistance of the above glasses are demonstrated.

Одним из обязательных требований, предъявляемых к изделиям электронной техники, является их эксплуатационная надежность и стабильность рабочих параметров при воздействии на них разнообразных климатических факторов, в том числе и влаги. Поскольку в качестве межуровневой и пассивирующей изоляции в технологии интегральных схем используются пленки примесносиликатных стекол, то их влагостойкость во многом будет определять качество изделий микроэлектроники. Эти соображения побудили нас к детальному исследованию устойчивости боро-, фосфо- и борофосфоросиликатных стекол (БСС, ФСС, БФСС) к воздействию влаги.

Исследуемые образцы представляли собой пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 с осажденными на них пленками примесносиликатных стекол методом вакуумного пиролиза элементоорганических соединений и низкотемпературного окисления моносилана при атмосферном давлении [1,2]. Температура осаждения пленок БСС и БФСС составляла 325°C, а для ФСС – 320–690°C. Термическая обработка данных пленок проводилась в атмосфере сухого кислорода при $T=850^\circ\text{C}$ в течение 45 мин. Воздействие влаги моделировалось кипячением пластин в деионизованной воде при атмосферном давлении в течение 60 мин. Влагостойкость исследуемых образцов оценивалась путем сравнения таких параметров, как толщина пленки, массовое содержание легирующих примесей и содержание воды до и после воздействия влаги. Кроме того, в процессе кипячения отслеживался pH водного раствора. Для определения указанных параметров использовались известные методики. Так, толщина пленок определялась спектрофотометрическим методом на спектрометре MPV-SP Leitz [3]. Массовое содержание бора в пленках определялось ИК-спектрометрическим методом [4], а фосфора – методом рентгеновской флуоресценции [5]. Запись ИК-спектров пропускания производилась через 2 ч после осаждения пленок с помощью ИК-спектрофотометра "Specord 80M" в диапазоне частот 4000–400 см^{-1} .

Изменение состава пленок при испытаниях на влагостойкость

Диэлектрик	Т осаждения, °C	Состояние образца	Содержание легирующей примеси, масс. %				Содержание влаги, масс. %			
			Свежеосажденные пленки		После воздействия влаги		Свежеосажденные пленки		После воздействия влаги	
			СВ	СР	СВ	СР	H ₂ O	ОН	H ₂ O	ОН
ФСС	320	а	–	6,30	–	4,85	–	–	7,87	1,34
		б	–	6,28	–	6,25	–	–	–	–
ФСС	435	а	–	6,40	–	5,90	–	–	–	–
		б	–	6,15	–	6,13	–	–	–	–
ФСС	480	а	–	5,17	–	5,05	–	–	–	–
		б	–	5,15	–	5,14	–	–	–	–
ФСС	690	а	–	5,51	–	5,51	–	–	–	–
		б	–	5,51	–	5,51	–	–	–	–
БСС	325	а	5,90	–	5,00	–	3,40	6,22	6,69	4,17
		б	5,40	–	5,38	–	–	–	0,43	1,55
БФСС	325	а	5,65	5,03	3,75	3,15	2,71	0,07	5,20	0,92
		б	5,00	4,99	5,0	4,93	–	–	0,50	1,67

Примечание: а – свежеосажденный диэлектрик, б – после термоотжига при $T=850^\circ\text{C}$.

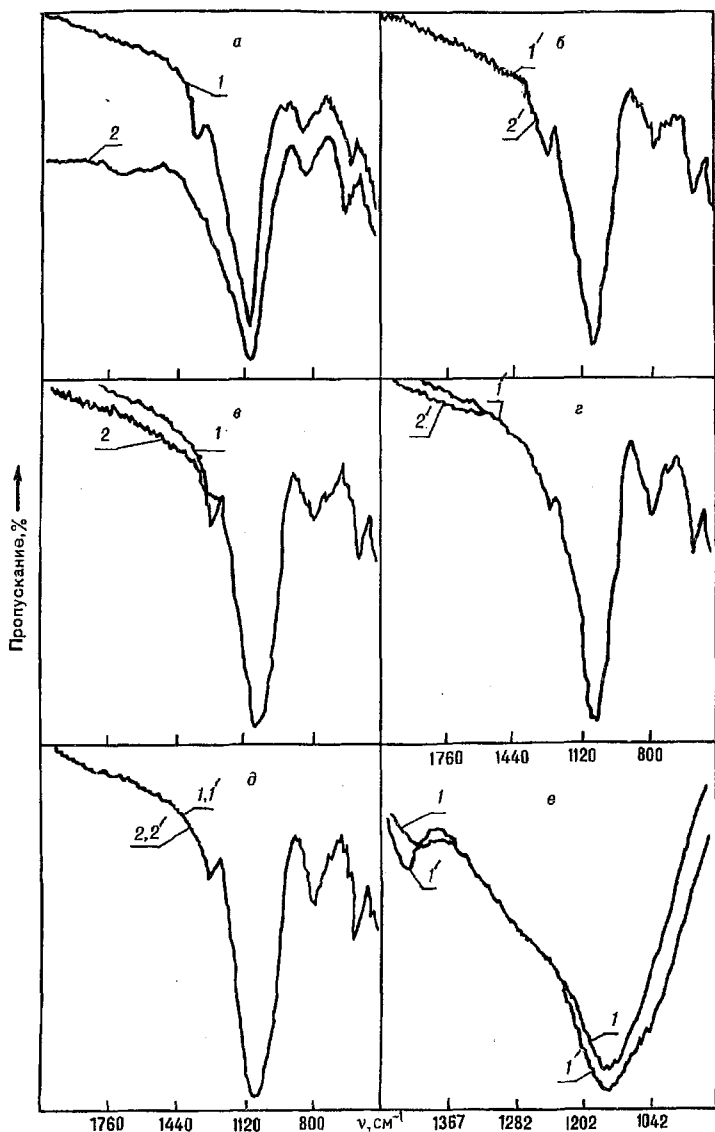


Рис.1. ИК-спектры пропускания пленок ФСС:
температура осаждения: а, б – 325°C; в, г – 435°C, д – 690°C;
е – 390°C; 1 – свежеосажденные пленки, 1' – термоотожженные
пленки при $T=850^\circ\text{C}$, 2 – свежеосажденные пленки после кипячения
в воде, 2' – термоотожженные пленки после кипячения в воде

Следует отметить, что для всех исследованных образцов, как свежеосажденных, так и после термоотжига, не обнаружено сколько-нибудь существенного изменения толщины пленок после воздействия влаги. Водная среда во всех случаях сохраняла нейтральную реакцию ($\text{pH}=7$).

Данные по изменению массового содержания легирующих примесей бора и фосфора до и после кипячения представлены в таблице. Как следует из анализа данных таблицы, в свежеосажденных пленках влагостойкость определяется в основном температурой их формирования. При температурах осаждения ниже 480°C во всех исследованных пленках БСС, ФСС и БФСС наблюдается эффект выщелачивания легирующих примесей. И только в пленках, осажденных при $T=690^\circ\text{C}$, указанный эффект, т.е. уменьшение содержания фосфора, не наблюдается. Значительно повышает влагостойкость отжиг пленок при $T_{\text{отж}}=850^\circ\text{C}$.

Эти данные коррелируют с результатами расчетов влагосодержания в данных пленках, представленных в таблице. Массовое содержание влаги

оценивалось по методике, использованной в работе [6], позволяющей рассчитать процент содержания воды и ОН-комплексов по оптическим плотностям характеристических полос поглощения на частотах 3330 см^{-1} и 3650 см^{-1} соответственно. Данная методика не отличается высокой точностью, однако позволяет отследить тенденцию изменения содержания влаги в пленках до и после кипячения.

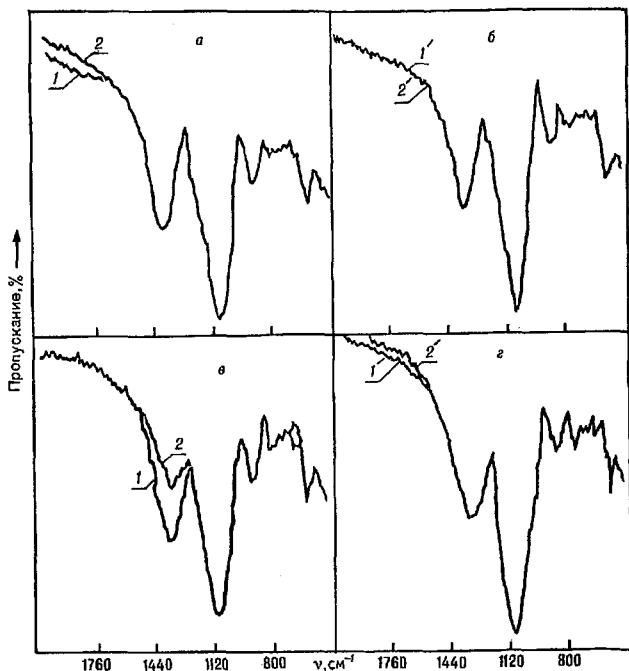
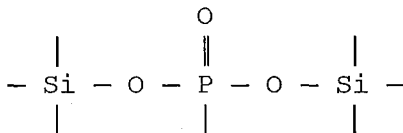


Рис.2. ИК-спектры пропускания БСС (а,б) и БФСС (в,г): 1 — свежесажденные пленки, 1' — термоотожженные пленки при $T=850^{\circ}\text{C}$, 2 — свежесажденные пленки после кипячения в воде, 2' — термоотожженные пленки после кипячения в воде

Зарегистрированные ИК-спектры пропускания представлены на рис.1 и рис.2. Анализ ИК-спектров свежесажденных при $T<500^{\circ}\text{C}$ пленок ФСС показывает, что характеристическая полоса поглощения связи фосфор-кислород смещена в низкочастотную область 1306 см^{-1} и не может быть классифицирована, как связь $P=0$, которая характеризуется частотой 1320 см^{-1} [7]. Можно предположить, что фосфор в данных пленках входит в структуру стекла в состоянии, отличном от приведенного [8]:



и, вероятно, валентность его в свежесажденной пленке равна III. Нахождение в таком метастабильном состоянии может явиться причиной выщелачивания фосфора из пленок, осажденных при температурах $320-480^{\circ}\text{C}$ при кипячении. В пленках ФСС, осажденных при температурах порядка 690°C или отожженных при $T=850^{\circ}\text{C}$, весь фосфор сохраняется и находится в состоянии $P=0$ [1,7,11]. Этим можно объяснить влагостойкость пленок ФСС. На рис.1,е показана трансформация ИК-спектра пленки ФСС, осажденной при 300°C , а затем отожженной при 850°C .

Интенсивная адсорбция влаги неотожженными пленками БСС и БФСС может быть связана с большим количеством разорванных силоксановых групп на границе раздела диэлектрик-атмосфера, что делает поверхность более гигроскопичной [9]. Кроме того, гигроскопичность, а следовательно,

и низкая влагостойкость пленок, осажденных при низких температурах, может быть обусловлена микрошероховатостью и рыхлостью поверхности, что увеличивает контактирующую с атмосферой поверхность пленок. Термический отжиг уменьшает количество разорванных связей путем упорядочения системы, что увеличивает влагостойкость, а происходящий при термоотжиге процесс оплавления примесносиликатного стекла дополнительно стабилизирует его параметры путем минимизации площади поверхности.

Таким образом, осажденные при средних температурах пленки БСС, ФСС и БФСС с последующим отжигом при $T=850^{\circ}\text{C}$ удовлетворяют требованиям современной технологии по влагостойкости. Однако в случае осаждения указанных пленок на алюминиевую металлизацию термоотжиг при $T=850^{\circ}\text{C}$ недопустим. Альтернативой может быть применение "плазменных" пленок диоксида и оксинитрида кремния с присадкой фосфора [12], отличающихся повышенной влагостойкостью.

Процесс выщелачивания легирующих примесей возможен также при химических обработках свежесажденных стекол, сформированных при температурах ниже 480°C , что значительно ухудшает их способность к оплавлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке НПО "Интеграл". Запись ИК-спектров произведена Г.М.Сороко. Помощь в обработке данных ИК-спектроскопии оказал С.Н. Шашков.

1. Лабуда А.А., Сидерко А.А. //Вакуумная техника и технология. 1994. №2. Т.4. С.52.
2. Они же //Вестн. Белорус. ун-та. Сер.1. 1993. №1. С.25.
3. Быстров Ю.А., Колчин Е.А., Котлецов Б.Н. Технологический контроль размеров в микроэлектронном производстве. М.,1988. С.168.
4. Hudhes M.C., Wondsidler D.B. //J. Electrochem. Soc. 1987. V.134. №6. P.1488.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.,1989. С. 288.
6. Pliskin W.A. //J. Vac. Sci. Technol. 1977. V.14. №5. P.1064.
7. Tenney A.S., Chezzo M. //J. Electrochem. Soc. 1973. V.120. №9. P.1279.
8. Гончакова Н.Н., Левнева В.А., Тулин В.А. // Электронная техника. Сер.6. Материалы. 1986. Вып.5. С.46.
9. Моро У. Микролитография: В 2 ч. М.,1991. С.1240.
10. Турцевич А.С., Зайцев Д.А., Кабанов М.М. //Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. 1992. Вып.1,146. С.24.
11. Грибов Л.А., Деменьтьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.,1981. С.355.
12. Плазменная технология в производстве СБИС /Под ред. Н.Айспрука, Д.Брауна. М.,1987. С.470.

Поступила в редакцию 11.11.96.

УДК 535.337

С.В. БАРАРЬ, А.П. ЗАЖОГИН, М.Н. КОВАЛЕНКО

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Cr^{3+} ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЕГО В САПФИРЕ

The temperature effect on spectral characteristics of luminescence of chromium ions with varying concentrations in sapphire has been investigated. It has been determined that the change in spectral characteristics (halfwidths and shift of R -lines) in the crystals depending on temperature is adequately governed by the power law. The possibility for using ruby crystals with the concentration of chromium ions of the order of 0,7–0,75% as contactless temperature detectors for samples has been demonstrated.

Большой интерес для таких разделов физики, как материаловедение, физика твердого тела, представляют рентгеноструктурные исследования материалов при очень высоких давлениях и температурах. Прогресс в методах получения и измерения высокого давления и температуры позволил произвести обширные исследования структуры твердых веществ, причем измерение давлений и температур в этих экспериментах производилось по