

850—1200 °С при скорости нагрева 15 С/мин. Из рис. 1 и 2 легко заметить, что температурные области, соответствующие резкому уменьшению массы навески, практически совпадают.

Таким образом, результаты проведенных исследований термогравиметрии свидетельствуют о том, что термостойкость кубического нитрида бора марки «Светланит» нарушается при температурах выше 900 °С. При исследовании дифференциального термического анализа (ДТА) изменение температуры в печи нагрева осуществляли в линейном режиме со скоростью 5 и 10 С/мин. Измерение температуры при ДТА проводили традиционным способом при помощи Pt—Pt—Rh термопар в воздушной стационарной атмосфере. В качестве инертного материала использовали окись алюминия.

На рис. 3 представлены результаты исследования ДТА порошкообразных навесок кубического нитрида бора марки «Светланит» в диапазоне температур 50—1200 °С при скоростях нагрева 5 С/мин (кривая 2) и 10 С/мин (кривая 1). Как следует из рис. 3, в диапазоне температур от комнатной до 300 °С разница температур исследуемого и инертного материалов практически не изменяется. Однако, начиная с температуры 300 °С и до 900 °С, наблюдается практически линейное увеличение разности температур. Следует отметить, что этот температурный диапазон хорошо коррелирует с первым температурным интервалом, соответствующим уменьшению массы навески КНБ (см. рис. 1).

Таким образом, исследования термогравиметрии, ДТА в различных средах показали, что термостойкость КНБ марки «Светланит» сохраняется до температуры 1300 К. При более высокой температуре интенфицируется обратный процесс превращения КНБ в его графитоподобную модификацию.

1. А. с. 286743 СССР. В 23В27/16. Способ получения кубического нитрида бора.
2. Мазуренко А. М., Ракицкий Э. Б. и др. Техника и технологии высоких давлений. Мн., 1990. С. 189.
3. Бойко Б. Б., Мазуренко А. М., Леусенко А. А. Сверхтвердые материалы. Киев, 1981. Т. 1. С. 16.
4. Мазуренко А. М., Леусенко А. А. и др. // Синтетические алмазы. 1982. № 2. С. 11.
5. А. с. 1417253 СССР. В 0113/06. Устройство для создания сверхвысокого давления.

Поступила в редакцию 03.10.94.

УДК 621.396.181.48

А. А. ЛАБУДА, А. А. СИДЕРКО

ДЕФЕКТНОСТЬ СЛОЕВ БОРОФOSFOSИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ОСАЖДЕННОГО ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

The conditions of defect formation in the layers of borophosphosilicate glass in the process of planarization have been determined, their classification has been performed and the processing regimes for their minimization have been determined.

Слои борофосфоросиликатного стекла (БФСС) являются перспективным материалом межуровневой изоляции интегральных микросхем (ИМС), так как позволяют производить планаризацию поверхности приборов при более низких температурах, чем в случае использования фосфоросиликатного стекла (ФСС) [1, 4]. Однако в технологическом процессе при использовании этого материала на обрабатываемой поверхности появляется ряд неконтролируемых дефектов в виде иородных включений, трещин и др., что приводит к увеличению брака и снижению процента выхода годных изделий. Поэтому выявление причин и закономерностей дефектообразования в БФСС имеет практическое значение для технологии производства ИМС. Данная проблема рассматривалась в [1, 2] для стекол, полученных методами окисления гидридов при температуре 440 °С и пиролизом элементоорганических соединений [3]. В настоящей работе обобщены исследования по дефектообразованию в слоях БФСС блока технологических операций: осаждение БФСС — химическая обработка — оплавление.

Экспериментальная часть

Пленки БФСС осаждались на структуры со сформированным рельефом из легированного поликристаллического кремния методом окисления газовых смесей моносилана, фосфина, диборана с аргоном и кислородом при температуре 325 °С в реакторе атмосферного давления вертикального типа с холодной стенкой [5]. Контроль компонентного состава пленок, в частности содержания в них бора и фосфора, производился по методике, изложенной в [5]. Были опробованы различные способы химических обработок пленок БФСС с целью уменьшения их дефектности. Оплавление стекла проводилось при атмосферном давлении в среде сухого кислорода при температуре 850 °С.

В ходе выполнения исследований было установлено, что дефекты в БФСС могут образовываться как в процессе осаждения пленки, так и при их химической обработке, а также в период межоперационного хранения.

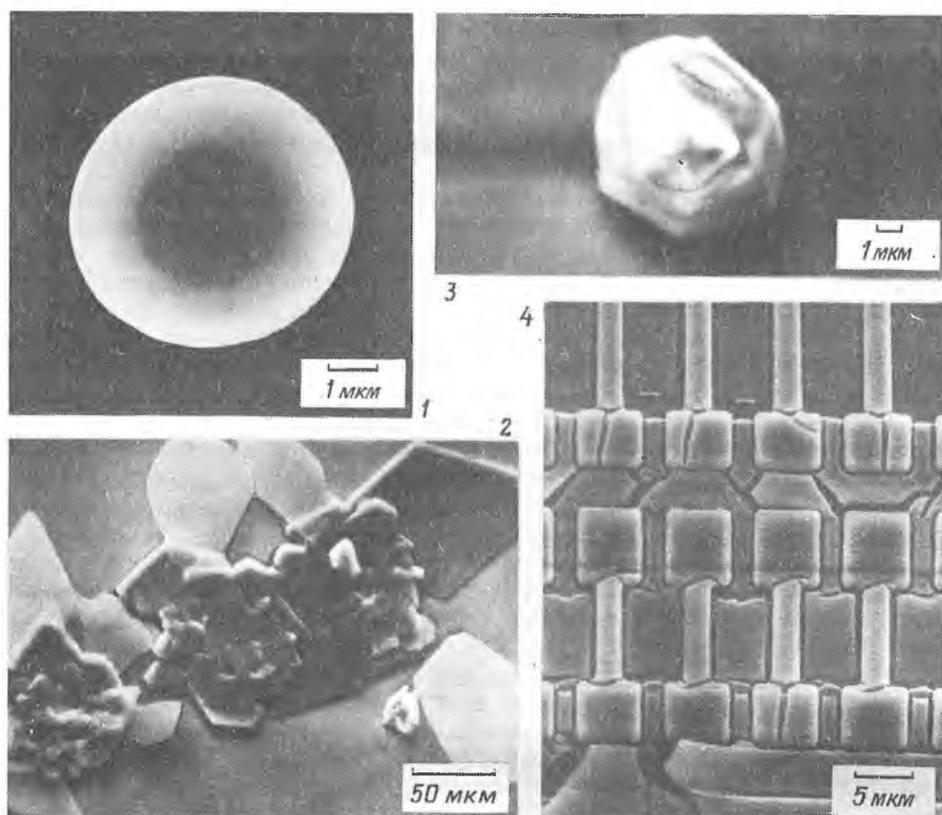


Рис. 1. Микрофотография дефекта типа «пустоты» в БФСС

Рис. 2. Микрофотография дефекта типа «чешуйки» борной кислоты

Рис. 3. Микрофотография дефекта на поверхности БФСС, образовавшегося после отмывки на автомате гидромеханической отмывки и после термообработки

Рис. 4. Растрескивание слоев свежеосажденного БФСС при отмывке в растворе КАРО и последующей термообработке

При осаждении БФСС в реакторах вертикального типа с «холодной стенкой» возможно загрязнение пленки продуктом реакции — аэросилом, осаждаемым на подколпачных устройствах реактора в незначительных количествах. Данные дефекты имеют большие линейные размеры, более 5—10 мкм, и хорошо классифицируются с помощью оптического микроскопа. Они могут быть частично устранены гидромеханической отмывкой.

Из-за некачественной подготовки поверхности ИМС перед осаждением БФСС возможно загрязнение потожировыми отпечатками, органиче-

скими веществами и т. п. При осаждении пленки есть вероятность возникновения «пустот»: достаточно крупных шарообразных образований в толщине пленки с линейными размерами свыше 4 мкм. На рис. 1 приведена микрофотография дефекта данного типа, полученная на просвечивающем электронном микроскопе. При качественной отмывке поверхности структур перед осаждением БФСС возникновения данных дефектов не наблюдается.

Хранение структур со свежесаждаемыми пленками БФСС способствует интенсивному дефектообразованию. На поверхности пленок могут образовываться «чешуйки» борной кислоты, легко классифицируемые под оптическим микроскопом по их неправильной форме и линейному размеру более 3 мкм. При нагревании свыше 280 °С происходит возгонка данных образований. На рис. 2 представлена микрофотография одного из таких дефектов, полученная методом растровой электронной микроскопии через 38 ч после осаждения. Содержание бора и фосфора в образцах было 5,74 и 2,87 весовых частей соответственно. Отмечено, что с повышением процентной концентрации бора в стекле время, необходимое для образования дефектов данного типа, уменьшается и при концентрации бора порядка 8,5 и фосфора порядка 2,9 весовых частей оно составляет ~5 мин. Были отмечены случаи образования «чешуек» борной кислоты в течение 30 мин при содержании в БФСС 5,49 весовых частей бора и 2,97 — фосфора.

Наблюдение за динамикой роста «чешуек» борной кислоты показало, что после их образования на поверхности подложки со сформированным рельефом с течением времени происходит их линейный рост. Размер данных образований может превосходить 150—200 мкм. Дефектообразование идет одновременно на значительной поверхности подложки со сформированным топологическим рельефом. На подложках без рельефа этот процесс идет гораздо менее интенсивно, что позволяет предположить о влиянии механических напряжений в структурах на процесс образования дефектов данного типа. После достижения дефектом линейного размера порядка 200 мкм увеличение размера «чешуек» прекращается, что, вероятно, связано с обеднением бором приповерхностного слоя пленки БФСС. С увеличением температуры окружающей среды и влажности воздуха процесс дефектообразования идет более интенсивно.

Установлено, что дефекты данного типа могут образовываться на поверхности пленок БФСС, нанесенных на структуры со сформированным топологическим рельефом, с содержанием бора более 5,65 весовых частей и фосфора — более 2,75, в течение короткого промежутка времени, порядка 60 мин. Минимизировать данный дефект позволяет снижение температуры окружающей среды и влажности воздуха, что не всегда является практически осуществимым. Наиболее устойчивыми к данному типу дефектообразования были пленки БФСС с концентрацией бора 5,5 весовых частей, фосфора — 2,7. Образование дефектов данного типа на свежесаждаемой пленке БФСС данного состава не наблюдалось в течение 42 ч. На пленках же БФСС, подвергающихся термической обработке непосредственно после осаждения, образования данных дефектов не наблюдалось в течение 180 сут. Поэтому эффективным средством уменьшения вероятности возникновения дефектов является сокращение срока хранения между операциями осаждения и отжига (оплавления) БФСС до 30—40 мин.

Следует отметить, что интенсивность образования дефектов данного типа уменьшается при снижении процента содержания в стекле легирующих компонентов бора и фосфора, однако при этом одновременно снижается и текучесть стекла. Следовательно, снижение концентрации бора и фосфора в пленке менее 5,5 и 2,7 весовых частей соответственно нецелесообразно.

Для устранения включений аэросила на поверхности пленок диэлектриков применялась обработка подложек после осаждения на автоматах гидромеханической отмывки раствором синтанола и деионизованной воды. После же данной обработки структур со свежесаждаемым БФСС

наблюдались дефекты, изображенные на рис. 3. Дефекты данного типа хорошо классифицируемы под оптическим микроскопом после операции «оплавления БФСС» по достаточно крупному линейному размеру до 4 мкм и характерной кристаллографической огранке. Причем внешний вид, изображенный на рис. 3, они приобретают именно после отжига при температуре 850 °С в атмосфере сухого кислорода.

Данные дефектообразования чрезвычайно устойчивы к воздействию химических травителей на основе плавиковой кислоты и аргоновой плазмы. Поэтому не удалось утончить данные дефекты до толщины, прозрачной для электронного пучка, и, как следствие, невозможность определения фазового состава дефектов методом электронной дифракции на просвет. Анализ данных дефектов методом вторичной ионной масс-спектропии показал, что в масс-спектре присутствуют интенсивные пики бора, бородислородных комплексов и фосфора, что дает возможность предположить, что наблюдаемые дефекты представляют собой труднорастворимое соединение типа силицида бора с сегрегацией примеси фосфора и кислорода. Воспроизводимое цепочное расположение данных дефектов в виде концентрических окружностей дает основание предположить, что причиной возникновения данных дефектов является операция гидромеханической отмывки, а отжиг лишь стимулирует кристаллизацию стекла. Дефекты данного типа приводят к полному браку структуры.

Не обнаружено влияния концентраций бора в пределах 5,3+6,1 весовых частей и фосфора — 2,5+3,1 на закономерность возникновения дефектов отмеченного выше типа в блоке операций гидромеханическая обработка — оплавление БФСС. Следовательно, образование дефектов данного типа может быть несколько снижено контролем прижима кисти автомата к подложке гидромеханической отмывки. При исключении операции гидромеханической отмывки возникновения дефектов не наблюдалось.

При гидромеханической обработке и промывке в деионизованной воде в каскадной ванне структур с дефектами типа «чешуйки» борной кислоты были отмечены случаи растрескивания БФСС по границам рельефа (рис. 4).

Отмечена также возможность растрескивания слоев свежесаждаемого БФСС при отмывке в растворе КАРО. Последующее термическое воздействие, как и в предыдущем случае, ведет к дальнейшему растрескиванию слоя и нарушению адгезии слоя БФСС к подложке, которые ведут к окончательному браку структур.

В результате проведенных исследований установлено, что дефекты в БФСС возникают в процессе осаждения, химической обработки и межоперационного хранения. При межоперационном хранении и гидромеханической отмывке возможно выделение фазы другого состава. Обработка БФСС в смеси КАРО, деионизованной воде может стимулировать растрескивание пленок. Последующая термическая обработка приведет к окончательному браку структур. Поэтому целесообразно исключать названные химические обработки из технологического маршрута изготовления приборов, а необходимой чистоты поверхностного слоя осаждаемой пленки достигать в процессе осаждения периодической очисткой реакторного объема и подколпачных устройств установки.

Для устранения дефектов типа «чешуйки» борной кислоты при межоперационном хранении подложек с нанесенным слоем БФСС необходимо жестко поддерживать температуру и влажность окружающей среды в производственном помещении. Наиболее бездефектные слои содержат 5,3+6,1 весовых частей бора и 2,5+3,1 — фосфора и могут быть с успехом использованы для межуровневой изоляции ИМС с оплавливаемым рельефом. Межоперационный срок хранения не должен превышать 30 мин, что реально при нормальной организации производства и отработанных технологических процессах. При возникновении данного вида дефектов возможно восстановление БФСС, заключающееся в травлении слоя стекла в перекисиоаммиачном растворе (ПАР). Скорость травления БФСС в кипящем ПАР составляет порядка 0,01 мкм/мин.

Выполнение данных условий позволяет при серийном производстве ИМС минимизировать процессы образования дефектов в БФСС и существенно повысить процент выхода годных изделий в блоке операций осаждения и оплавления БФСС.

1. В а с и л ь е в В. Ю., Д у х а н о в а Т. Г. // Электрон. пром-сть. 1989. № 3. С. 31.
2. Э д е л ь м а н Ф. Л., Л а т у т а В. З., Н о в и к о в В. В., В о л к о в А. Ф. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1975. Вып. 3. 84. С. 102.
3. W i l l i a m s D. S., D e i n E. A. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 3. P. 657.
4. Л а б у д а А. А., С и д е р к о А. А. // Актуальные проблемы социально-гуманитарных и естественных наук: Тез. науч. конференции. Мн., 1991. С. 124.
5. Л а б у д а А. А., С и д е р к о А. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1993. № 3. С. 25.

Поступила в редакцию 13.07.94.