

УДК 546.8, 661.682

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПЛАНАРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

В.В. Васькевич¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹, Сунгвок Мин²,
М.И. Москвичёв¹, А.Н. Петлицкий³, Д.В. Жигулин³

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Университет Кёнги, Сеул

³«Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикрoстемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск

DIELECTRIC SOL-GEL COATINGS BASED ON SILICA DIOXIDE FOR SURFACE PLANARIZATION OF INTEGRAL MICROCIRCUITS

V.V. Vaskevich¹, V.E. Gaishun¹, D.L. Kovalenko¹, Sungwook Mhin²,
M.I. Moskvichyov¹, A.N. Petlitskiy³, D.V. Zhyhulin³

¹F. Scorina Gomel State University

²Kyonggi University, Seoul

³JSC "INTEGRAL", Minsk

Исследованы условия формирования золь-гель покрытий для планаризации поверхности в зависимости от состава пленкообразующего раствора. Определены оптимальные режимы нанесения пленкообразующего раствора методом центрифугирования. Экспериментальным путем подобраны режимы термообработки полученных покрытий, и установлено влияние термообработки на толщину и сплошность формируемых покрытий. Проведены исследования шероховатости и планаризации поверхности алюминиевой металлизации интегральной схемы, с помощью получаемых золь-гель покрытий, методами профилометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Для анализа однородности структуры слоев золь-гель покрытий проведены исследования планарности и толщины с использованием растрового электронного микроскопа.

Ключевые слова: пленкообразующий раствор, золь-гель, термообработка, толщина покрытия, профилограмма, планаризация.

The conditions for the formation of sol-gel coatings for surface planarization were investigated depending on the composition of the film-forming solution. The optimal modes of applying a film-forming solution by spin-coating method were determined. The modes of heat treatment of the obtained coatings have been selected experimentally, and the effect of heat treatment on the thickness and continuity of the formed coatings has been established. By the methods of profilometry and scanning probe microscopy the roughness and planarization of the surface of the aluminum metallization of an integrated circuit using the obtained sol-gel coatings have been studied. To analyze the homogeneity of the layer structures of the deposited sol-gel coatings, studies of planarity and thickness were carried out using a scanning electron microscope.

Keywords: film-forming solution, sol-gel, heat treatment, coating thickness, profilogram, planarization.

Введение

Современное развитие конденсаторных и транзисторных элементов интегральных схем требует внедрения новых тонкопленочных материалов в микроэлектронную промышленность. Чтобы увеличить количество транзисторных структур без изменения технологических процессов, необходима разработка доступных материалов для возможности получения многоуровневых системы. Для таких целей требуется покрытие для обеспечения сглаживания поверхности нижнего уровня готовой интегральной схемы, для возможности формирования на поверхности еще одного интегрального слоя [1]. Такие покрытия обеспечивают сглаживание поверхности с 1 мкм до 100–150 нм, и в то же время, для снижения временной задержки в интегральных схемах с многоуровневыми системами, имеют низкую диэлектрическую проницаемость.

Для создания необходимого диэлектрического слоя в настоящее время используют тонкие слои, сформированные вакуумными методами (фосфоросиликатного стекла, борофосфоросиликатного стекла и др.) [2].

Интерес к диэлектрическим золь-гель пленкам на основе диоксида кремния, синтезированных химическим методом, привлекает к себе внимание, из-за простоты и дешевизны метода, что подтверждается публикациями, в которых описана методика получения устойчивых покрытий на основе гидролиза тетраэтилортосиликата [3]. Однако такие покрытия характеризуются отсутствием пластичности, которая дает возможность сглаживать большие перепады металлизации до 2 мкм, что негативно сказывается на их использовании в качестве межслойного диэлектрика при производстве интегральных микросхем.

Значительное развитие в последнее время получили так называемые органо-неорганические гибриды, в частности, материалы на основе модифицированных соединений кремния, титана, фосфора и другие [4]–[8]. В таких покрытиях фрагменты органических соединений встроены в каркас исходной матрицы, и они устойчивы к термическому расширению композиционной поверхности микросхемы. Таким образом поставленная в работе задача по получению диэлектрических планаризирующих золь-гель покрытий для микроэлектронных интегральных схем (0,3–0,5 мкм) является актуальной задачей.

1 Синтез золь-гель покрытий

В растворах пленкообразующих веществ должно осуществляться оптимальное соотношение исходных кремний органических веществ, растворителя и катализатора. Это должно одновременно обеспечить, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза соответствующих кислот или гидроокисей элементов в виде золя и, с другой стороны, – мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на обрабатываемой поверхности с выделением прозрачной плёнки соответствующей гидроокиси. Кроме того, только при оптимальных соотношениях компонентов в растворе образующиеся пленки сцепляются достаточно прочно с поверхностью обрабатываемого материала [9]–[10].

В ходе выполнения работы экспериментальным путем был подобран оптимальный состав на основе металлоорганических соединений кремния – метилтриэтоксисилана и тетраэтилорто-силиката производства фирмы Sigma-Aldrich.

Пленкообразующий раствор готовят следующим образом. Требуемое количество метилтриэтоксисилана ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) и тетраэтилорто-силиката ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) смешивают между собой, и полученную смесь заливают изобутиловым спиртом ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$) или изопропиловым

спиртом ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и перемешивают. После смешивания в раствор добавляют раствор ортофосфорной (соляной, азотной) кислоты или их композиции и перемешивают. При этом в растворе начинается протекать реакция гидролиза, и он нагревается. После завершения процесса гидролиза температура раствора опускается до комнатной температуры. Для полного созревания раствора его необходимо выдержать при температуре окружающей среды (22 ± 2)°С в течение 2–3 дней.

На предприятиях электронной промышленности для нанесения пленок используют установку с автоматическим захватом пластины, нанесения раствора методом центрифугирования и последующей термообработке в печи. Обычно процесс центробежного формования подразделяют на четыре стадии: нанесение раствора, растекание, удаление лишнего раствора и испарение растворителей. Избыток жидкости попадает на подложку на стадии нанесения, жидкость радиальным потоком стекает с подложки под действием центробежной силы.

Для формирования однородных покрытий необходимой толщины, экспериментальным путем были подобраны режимы нанесения золь-гель пленок методом центрифугирования. Подбор режимов нанесения проводили на центрифуге для нанесения тонких пленок Apogee See 200X. Использование данной центрифуги позволяет точно устанавливать различные режимы нанесения пленкообразующего раствора, регулировать скорость вращения в пределах от 1 об/мин до 12000 об/мин. Дает возможность программировать несколько режимов нанесения в одном цикле (например, нанесение производится на скорости вращения 100 об/мин, после чего центрифуга ускоряется до 6000 об/мин для подсушивания сформированного слоя). В результате экспериментальным путем были подобраны оптимальные режимы нанесения пленкообразующих растворов на пластины с металлической разводкой диаметром 100 мм. Установлено, что

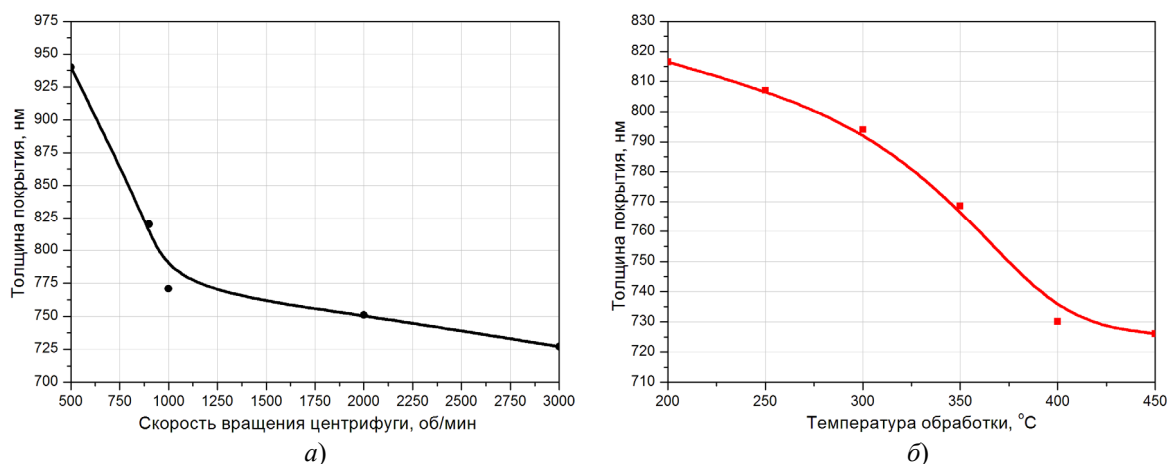


Рисунок 1.1 – Зависимость толщины получаемых золь-гель покрытий от скорости вращения центрифуги (а) и температуры отжига (б)

скорость вращения центрифуги оказывает влияние на толщину формируемых покрытий. С увеличением скорости вращения центрифуги толщина формируемого покрытия уменьшается (рисунки 1.1, а) до определенного значения, после которого толщина пленки не изменяется и зависит только от вязкости исходного пленкообразующего раствора.

Для улучшения планаризации поверхности металлической разводки интегральной схемы, дополнительно были сформированы двухслойные покрытия.

После нанесения пластины помещают в муфельную печь и производят отжиг на воздухе. Отверждение покрытия происходит в результате испарения растворителей, либо за счет реакций полимеризации или конденсации. Скорость отверждения покрытий зависит от состава пленкообразующего раствора, толщины покрытия, температуры и способа сушки, и других факторов.

В ходе термообработки происходит испарение растворителя и усиление поликонденсационных процессов, образование пространственной структуры кремнийорганического полимера. Однородное покрытие на поверхности подложки получается только при равномерном прогреве детали. Для предотвращения образования трещин на участках металлизации и переходах между участками без металлизации был подобран режим термообработки. Пластины в печи разогревают до 400°C в течении 120 минут (скорость нагрева $\approx 3,3^{\circ}\text{C}$ в мин.) и выдерживают при данной температуре в течении 60 минут, после чего подложка с покрытием остывает в течении 60–80 минут вместе с печкой. После термообработки и остывания пластины извлекают из печи и помещают в специальные пластиковые контейнеры для дальнейшего перемещения и исследования их свойств.

Результаты исследования показывают, что для окончательного формирования покрытия достаточно температуры обработки 400°C . При дальнейшем увеличении температуры толщина покрытия практически не изменяется, что свидетельствует об полном уплотнении покрытия и формировании в нем оксидной SiO_2 матрицы (рисунки 1.1, б).

Установлено, что увеличение температуры обработки приводит к уплотнению получаемого покрытия и, как следствие, уменьшению его толщины. При температурах отжига от 350°C до 450°C на поверхности пластин, формируется однородное покрытие без включений и трещин. Температуры отжига ниже 350°C не подходят для использования в технологии планаризации, так как покрытие имеет не до конца сформированный вид, отличается большим содержанием пор и не выдерживает дальнейшие технологии (подразумевающие частичное травление в кислотных растворах).

После формирования покрытий были проведены исследования показателя преломления и толщины полученных образцов с использованием быстродействующего лазерного эллипсометра ЛЭФ-757. Измерения проводили в 5 разных точках пластины и определяли среднее значение. Результаты исследования толщины и показателя преломления показывают, что использование в исходном составе разных растворителей и кислот не оказывает влияния на показатель преломления получаемых покрытий и в среднем составляет 1,42–1,44.

Установлено, что использование в качестве растворителя изобутилового спирта приводит к незначительному увеличению (до 20 нм) толщины формируемых покрытий. При использовании в качестве катализатора ортофосфорной кислоты происходит увеличение скорости протекания химических реакций в золе, что приводит к увеличению его вязкости и, как следствие, к увеличению толщины получаемых покрытий.

2 Результаты и их обсуждение

Первичные исследования планарности полученных золь-гель покрытий проводили с помощью профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson, Великобритания). Данный профилометр позволяет оперативно оценить уровень планаризации и шероховатости поверхности получаемых образцов. На рисунке 2.1 представлены профилограммы шероховатости поверхности.

Результаты исследования показывают, что шероховатость поверхности участка алюминия уменьшается с $Ra = 46,5$ нм (без покрытия) до $Ra = 9,27$ нм (с золь-гель покрытием). Максимальная глубина пор уменьшилась с 0,75 мкм до 100 нм, это свидетельствует о хорошем заполнении золем неровностей поверхности.

Так как профилометр не регистрирует участки с малой шириной металлизации 3–7 мкм, дальнейшее исследование проводили на участках с шириной металлизации 15 мкм с промежутками в 15 мкм (рисунки 2.2, 2.3).

Результаты исследования высоты профиля указывают на сглаживание участков перехода с опорной пластины кремния на металлизацию с 1 мкм (пластина без покрытия) до 0,4–0,5 мкм (пластина с золь-гель покрытием). Использование однослойного золь-гель покрытия позволяет улучшить планаризацию поверхности в 2 раза за счет хорошего заполнения раствором промежуточных участков между металлизацией.

Для более детального исследования планаризации интегральных схем золь-гель покрытиями провели исследования поверхности с использованием сканирующего зондового микроскопа СОЛВЕР Р47-PRO (ООО НТ-МДТ, Москва). Для исследования заполняемости участков с различной шириной металлических структур и расстоянием

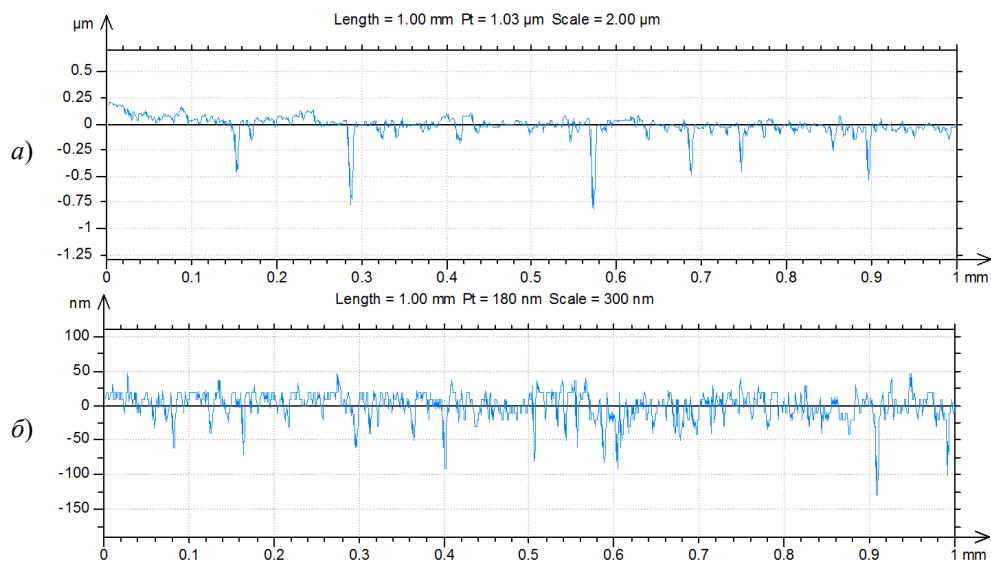


Рисунок 2.1 – Общая профилограмма участка 1 мм с алюминиевой металлизацией: а) без покрытия, б) с золь-гель покрытием

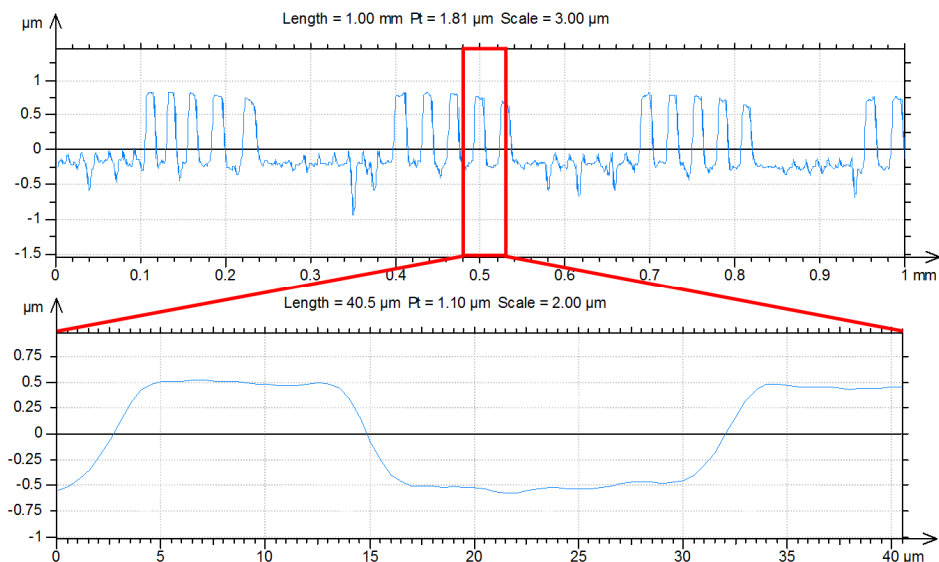


Рисунок 2.2 – Общая профилограмма исследуемого участка без покрытия

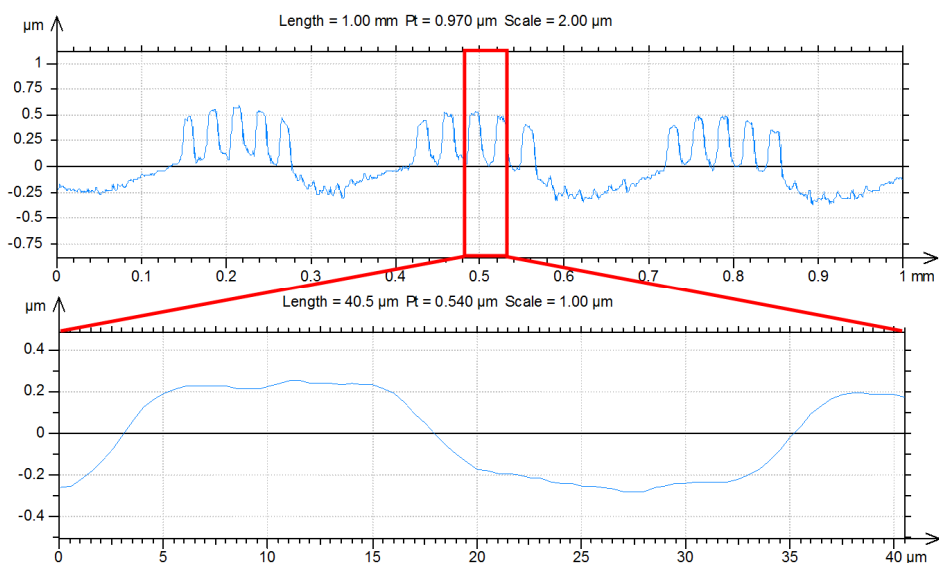


Рисунок 2.3 – Общая профилограмма исследуемого участка с золь-гель покрытием

между ними были подготовлены тестовые пластины со специальными структурными элементами (рисунок 2.4): ширина металлизации 15 мкм, ширина зазора 15 мкм; ширина металлизации 3 мкм, ширина зазора 15 мкм; ширина металлизации 15 мкм, ширина зазора 3 мкм; ширина металлизации 3 мкм, ширина зазора 3 мкм.

Результаты исследования выбранного участка (рисунок 2.5) показывают о сглаживании поверхности структурного участка после нанесения одного слоя золь-гель покрытия с 900 нм до 600 нм, после формирования двухслойного золь-гель покрытия до 150 нм, что является хорошим результатом и свидетельствует о полном заполнении плёнкообразующим раствором узких участков между металлизацией.

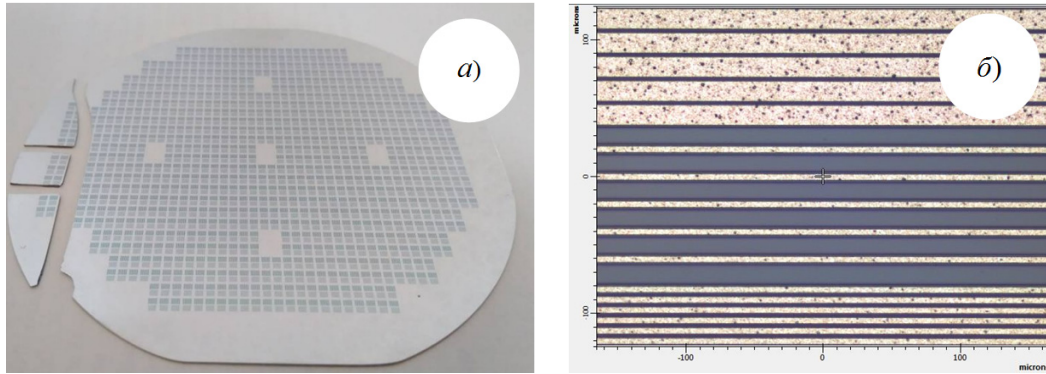


Рисунок 2.4 – Внешний вид исследуемой пластины (а) и увеличенное изображение тестовых участков металлизации (б)

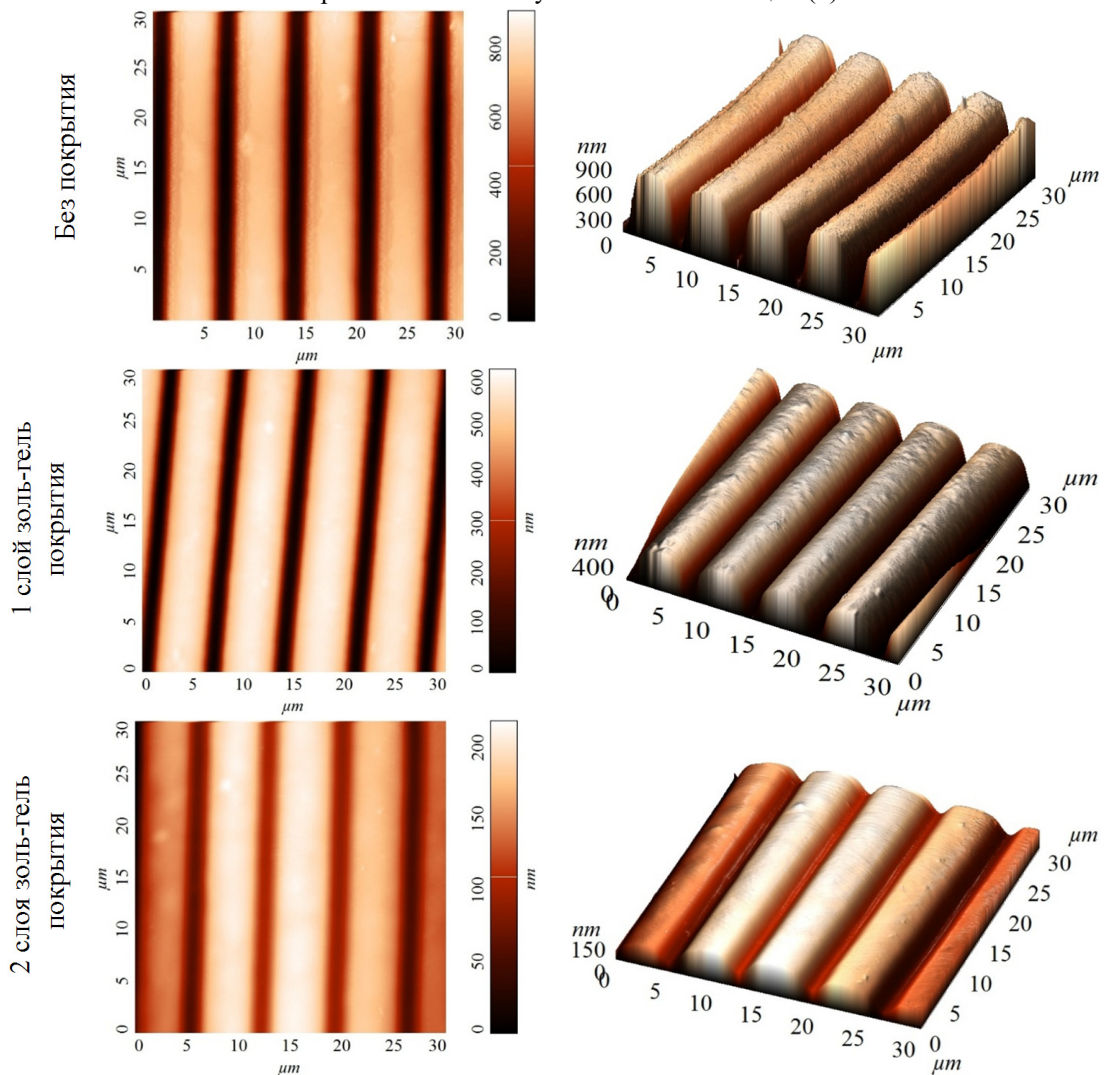


Рисунок 2.5 – АСМ изображения тестового участка пластины с шириной металлизации 3 мкм и шириной зазора 3 мкм

На рисунке 2.6 представлены результаты исследования планаризации всех видов структурных участков тестовой пластины.

Из результатов исследований трехмерных АСМ изображений поверхности структурных элементов следует, что использование разрабо-

танных двухслойных золь-гель покрытий позволяет планаризировать поверхность нижнего уровня металлизации и уменьшить перепад высот с 1 мкм до 80–150 нм в зависимости от структурного участка.

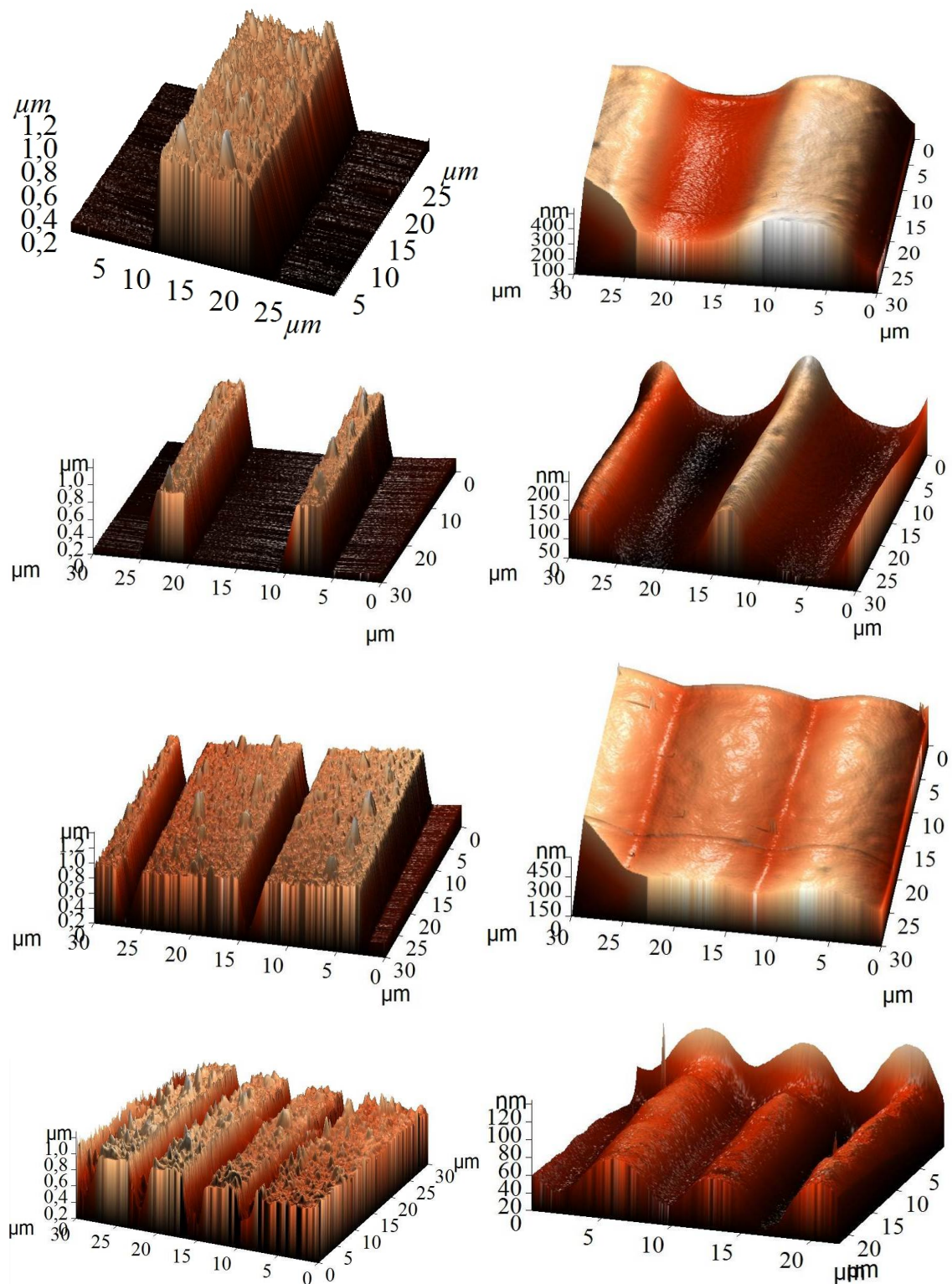


Рисунок 2.6 – 3D АСМ изображение структурных участков тестовой пластины до и после формирования двухслойных золь-гель покрытий

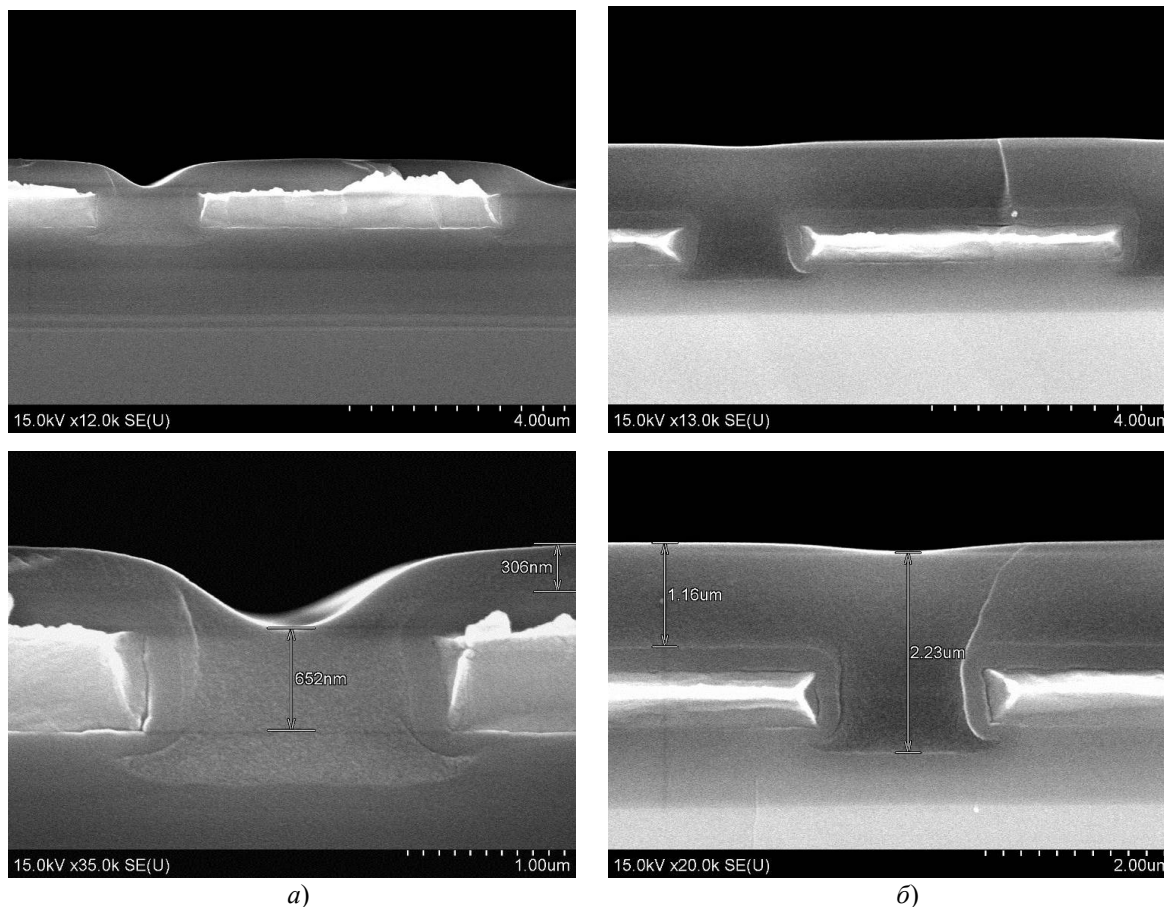


Рисунок 2.7 – Изображения поверхности и продольных сколов исследуемых тестовых пластин с однослойным покрытием (а) и двухслойным покрытием (б)

Для определения степени планаризации, толщины и структуры слоев получаемых золь-гель покрытий, провели экспериментальное исследование полученных однослойных и двухслойных золь-гель покрытий с использованием растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония).

На полученных РЭМ изображениях отчетливо просматриваются формируемые слои (кремниевая подложка, алюминиевая металлизация, золь-гель слой). Не зависимо от количества слоев полученные золь-гель покрытия имеют однородную структуру по всей толщине без видимых включений и дефектов, хорошо заполняют участки между металлизацией:

- толщина однослойного золь-гель покрытия: 306 нм на участках металлизации и 652 нм на участках кремниевой подложки;
- толщина двухслойного золь-гель покрытия: 1,16 мкм на участках металлизации и 2,23 мкм на участках кремниевой подложки.

Заключение

Приготовлены пленкообразующие растворы на основе металлоорганических соединений кремния. Установлено, что использование в качестве растворителя изобутилового спирта приводит к

незначительному увеличению (до 20 нм) толщины формируемых покрытий. Использование в качестве катализатора ортофосфорной кислоты приводит к увеличению скорости протекания химических реакций в золе, что повышает его вязкость и вызывает увеличение толщины получаемых покрытий.

Экспериментальным путем определены оптимальные режимы нанесения пленкообразующих растворов и отжига получаемых покрытий. Результаты исследования показывают, что термообработка при температуре 400° С в течении 60 минут достаточна для формирования плотного покрытия на поверхности кремниевых пластин с металлической разводкой.

Результаты исследования шероховатости поверхности получаемых пленок с использованием профилометра показывают, что нанесения наноструктурированных золь-гель покрытий позволяет уменьшить шероховатость поверхности алюминиевой металлизации с 46,5 нм (без покрытия) до 9,3 нм (с золь-гель покрытием). Исследование высоты профиля металлизации на участках пластины с шириной металлизации 15 мкм с промежутками в 15 мкм указывает на сглаживание этих участков с высотой 1 мкм

(пластина без покрытия) до высоты 0,4–0,5 мкм (пластина с золь-гель покрытием).

Из результатов исследований трехмерных АСМ изображений поверхности структурных элементов следует, что формирование однослойного золь-гель покрытия позволяет уменьшить перепад высот металлизации с 900 нм до 500 нм, а формирование второго слоя покрытия до 100 нм на всех исследуемых участках тестовых пластин.

На полученных РЭМ изображениях отчетливо просматриваются формируемые слои (кремниевая подложка, алюминиевая металлизация, золь-гель слой). Полученные золь-гель покрытия по всей толщине имеют однородную структуру без видимых включений и дефектов, хорошо заполняют участки между металлизацией.

Авторы работы выражают благодарность ЗАО «Группа Кремний Эл» за предоставленные образцы тестовых пластин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Redzheb, M. Enabling bottom-up nanoelectronics fabrication by selective sol-gel dielectric-on-dielectric deposition / M. Redzheb, S. Armini // *Materials Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 263. – P. 114808.

2. Термостимулированное течение легкоплавких стекол при планаризации рельефа поверхности микроэлектронных структур / С.П. Жвавий, Г.Д. Ивлев, В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь // *Журнал технической физики*. – 1998. – Т. 68, № 11. – С. 135–137.

3. Планаризация межуровневого диэлектрика с использованием жидкого стекла / В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, В.В. Горушко, В.В. Пономарев, Н.С. Куксова, А.В. Демьянович // *Вестник БГУ*. – 2005. – № 3. – С. 32–36.

4. *Изолирующие слои многоуровневой разводки интегральных схем с низкой диэлектрической проницаемостью* / В.А. Васильев [и др.] // *Электронная промышленность*. – 2004. – № 4. – С. 145–153.

5. Коваленко, Д.Л. Синтез и исследование силикатных золь-гель покрытий для микро- и наноэлектроники / Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун, В.В. Васькевич // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 279–293.

6. *Effects of annealing temperature on ultra-low dielectric constant SiO₂ thin films derived from sol-gel spin-on-coating* / W.C. Ee, K.Y. Cheong // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 403, iss. 4. – P. 611–615.

7. Munishamaiah, K. Improved dielectric properties of microwave irradiated sol-gel derived SiO₂–TiO₂ thin film / K. Munishamaiah // *Results in Engineering*. – 2019. – Vol. 4. – P. 100033.

8. Das, S. Inorganic – organic hybrid nanoparticles from n-octyl triethoxy silane / S. Das, T.K. Jain, A. Maitra // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – № 252. – P. 82–88.

9. *Исследование структурно-механических свойств защитных золь-гель покрытий на основе оксидов Si, Ti, Zr и их комплексов* / Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун, В.В. Васькевич, А.С. Русыкин, М.И. Москвичёв, В.А. Черчук, Мин Сунгвок // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2018. – № 4 (37). – С. 21–24.

10. *Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами* / Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун, В.В. Васькевич, В.В. Сидский // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2011. – № 3 (8). – С. 15–19.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ T19KOP-002).

Поступила в редакцию 18.10.2020.