

УДК 661.682:621.3.049.77

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СОЕДИНЕНИЯ «КРЕМНИЙ – ДИЭЛЕКТРИК – КРЕМНИЙ» ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

**В. Е. ГАЙШУН, Я. А. КОСЕНОК, В. В. ВАСЬКЕВИЧ,
О. И. ТЮЛЕНКОВА, Н. А. АЛЕШКЕВИЧ**

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Республика Беларусь

Н. С. КОВАЛЬЧУК, А. Н. ПЕТЛИЦКИЙ

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», г. Минск, Республика Беларусь

Разработана лабораторная технология формирования высокотемпературного соединения «кремний – диэлектрик – кремний» посредством слоя стеклообразующего материала, полученного золь-гель методом, для микромеханических датчиков, работоспособных в широком диапазоне температур, силовых и тепловых нагрузок. Исследована микроструктура промежуточных золь-гель слоев и неразъемных соединений. Определены толщина и температура кристаллизации стекломатериала.

Ключевые слова: золь-гель метод, высокотемпературное соединение, кремний, склейка, микроструктура, боросиликатная суспензия.

SOL-GEL HIGH-TEMPERATURE COMPOUND SYNTHESIS TECHNOLOGY SILICON – DIELECTRIC – SILICON FOR USE IN MICROELECTRONICS

**V. E. GAISHUN, Y. A. KOSENOK, V. V. VASKEVICH,
O. I. TULENKOVA, N. A. ALESHKEVICH**

Educational Institution “Francisk Skorina Gomel State University”, the Republic of Belarus

N. S. KOVALCHUK, A. N. PETLITSKI

JSC “INTEGRAL” – manager holding company “INTEGRAL”, Minsk

The article shows laboratory technology for the formation of a high-temperature silicon-dielectric-silicon compound by means of a layer of glass-forming material obtained by the sol-gel method for micromechanical sensors that are operable in a wide range of temperatures, power and thermal loads. The microstructure of intermediate sol-gel layers and permanent joints has been studied. The thickness and crystallization temperature of the glass material were determined.

Keywords: sol-gel method, high-temperature bonding, silicon, gluing, microstructure, borosilicate suspension.

Введение

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) – это устройства, которые осуществляют преобразование механической энергии, оптических, акустических и других видов воздействий в электрический сигнал. Этот класс устройств является наиболее перспективным и востребованным в настоящее время. Микроэлектромеханические

системы состоят из чувствительных элементов и первичных преобразователей, являются основой интегрированных датчиков физических и химических величин, разрабатываемых с использованием микросистемных технологий: акселерометров, гироскопов, датчиков давления и других устройств [1]. Актуальной проблемой является разработка и получение новых МЭМС-устройств, решить которую можно с помощью применения новых технических решений и методик проектирования на основе новых математических моделей функционирования и программных продуктов.

Ключевым этапом микросистемной технологии является получение неразъемного соединения элементов МЭМС, которые изготавливаются из неметаллических материалов: кремния, стекол, пьезокварца, ниобата лития, танталата лития, лангасита, лангатата. Физико-химические характеристики этих материалов затрудняют их обработку традиционными методами и манипулирование в процессе производства. Хрупкость неметаллических материалов приводит к разрушению при тепловых воздействиях [1].

Основу ряда микроэлектромеханических систем составляет двухслойный пакет пластин кремний-стекло, полученный методом анодной сварки при помощи боросиликатных стекол типа Pyrex и Borofloat. Наиболее распространен вариант сварки пластин кремния и стекла по всей поверхности общей толщиной 0,3–3 мм и диаметром от 30 до 150 мм. В объемах приваренных кремниевой и стеклянной пластин в пределах единичных элементов заданной формы и размеров (несколько мм) формируются соответствующие структуры. Далее производится разделительная резка на отдельные элементы. Сущность процесса анодной сварки заключается в сжатии пластин кремния и стекла, нагреве до температуры 550 °С и приложении электрического напряжения от 200 до 2000 В постоянного тока (так называемое анодное напряжение). При нагреве происходит расщепление оксидов натрия в стекле, далее под воздействием электрического поля положительно заряженные ионы щелочных металлов перемещаются от границы соприкосновения с пластиной кремния, тем самым оставляя на границе слой, обогащенный кислородом, который вступает в реакцию с кремнием, окисляя его и формируя неразъемный слой. Основным недостатком анодной сварки – необходимость дорогостоящего технологического оборудования в случае интеграции разнородных материалов, а также высочайшие требования к геометрии склеиваемых пластин кремния и стекла [2].

Цель данной работы состоит в получении стекломатериала для склейки, который позволит снизить требования, предъявляемые к качеству обработки и отмывки соединяемых поверхностей, который не требует дорогостоящего оборудования и дает возможность соединять различные поверхности, упрощая процесс подготовки и соединения. К преимуществам данного процесса относятся его простота и совместимость с планарной технологией.

Экспериментальная часть

Для создания стабильного соединения посредством легкоплавкой стеклокомпозиции требуется, в первую очередь, минимизировать разницу в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов и промежуточного слоя [3]. Оптимальное значение разности ТКЛР соединяемых материалов должно составлять не более $1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. При больших значениях разности ТКЛР и коэффициентов теплопроводности в соединениях могут возникать механические напряжения, приводящие к растрескиванию соединения и нарушению герметичности.

Технология предполагает формирование тонкого слоя легкоплавкой золь-гель композиции на поверхности пластин монокристаллического кремния. Данный слой выполняет функцию буферного слоя и выравнивает коэффициент термического

расширения кремния. Были разработаны составы золь на основе метилтриэтоксисилана (МТЭС), тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и фенилтриэтоксисилана (ФТЭС). Компоненты перемешивались до прозрачного состояния. После завершения реакций гидролиза и поликонденсации золи выдерживались при комнатной температуре ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 3 суток. В качестве метода нанесения был выбран метод центрифугирования, который позволяет формировать покрытие путем растекания под действием центробежных сил. Нанесение выполнялось на центрифуге для нанесения тонких пленок Arogee See 200X, позволяющей устанавливать различные режимы нанесения золя и регулировать скорость вращения в пределах от 1 до 12000 об/мин. Была выбрана скорость вращения 500 и 2000 об/мин.

Для разработки стеклообразующих составов на боросиликатной основе были определены исходные компоненты и их соотношения в суспензиях на основе диоксида кремния:

- аэросил ОХ-50 (Evonik Industries AG, Германия);
- вода дистиллированная.

Аэросил ОХ-50 представляет собой химически чистый порошок диоксида кремния с минимальной удельной поверхностью и слабой агрегированностью первичных частиц. Аэросил ОХ-50 может образовывать стабильные водные суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных первичных частиц. Мольное соотношение компонентов в суспензии $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} - 4,5-6,3 : 100$.

Водную суспензию приготавливали следующим образом: в дистиллированную воду порционно добавляли аэросил при постоянном перемешивании, затем выполняли ультразвуковую обработку при скорости перемешивания 250 об/мин в течение 1 ч. Центробежная сепарация выполнялась на центрифуге при скорости вращения 2000 об/мин в течение 15 мин с целью удаления из коллоидной системы более крупных частиц и примесей.

Для склейки кремниевых пластин слоем боросиликатной суспензии приготавливали следующую смесь: 100 мл водной суспензии на основе аэросила ОХ-50 доводили до температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавляли в нее 20 г борной кислоты и перемешивали до полного растворения. Затем полученную смесь наносили методом распыления на поверхность пластин с буферным слоем золь-гель композиции.

Метод распыления заключается в нанесении раствора краскопультотом, подключенным к компрессору, посредством распыления его по поверхности материала ровным слоем (рис. 1). Сущность метода заключается в дроблении жидкости струей сжатого воздуха, в результате которого раствор переходит в состояние аэрозоля, аэрозольные частицы движутся в направлении воздушной среды и на поверхности сливаются в сплошной слой.

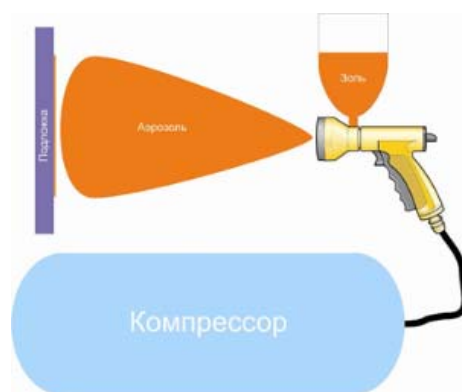


Рис. 1. Схема нанесения золя на поверхность пластины методом распыления

Основное преимущество данного метода заключается в том, что при его использовании можно покрыть поверхность любого размера и формы, возможно также покрытие текстурированных поверхностей. Универсальность метода заключается в возможности его применения с разной производительностью практически в любых производственных условиях. Важную роль в методе распыления играет давление компрессора и расстояние от распылителя до поверхности деталей. При большом расстоянии в аэрозоле образуется капельная фаза, и на подложке формируются капли золя, что вызывает зернистость пленки.

Главным недостатком аэрозольного распыления является неоднородность полученной золь-гель композиции по толщине слоя. Если при центрифугировании разнотолщинность пленки не превышает 10 нм, то при распылении разнотолщинность слоя достигает нескольких микрометров.

С применением боросиликатной суспензии была выполнена склейка кремниевых пластин как без буферного слоя, так и со следующими буферными слоями золь-гель композиций:

- на основе МТЭС и ТЕОС, нанесение методом центрифугирования, скорость вращения – 500 об/мин, термообработка – при 550 °С;
- на основе МТЭС и ТЕОС, нанесение методом центрифугирования, скорость вращения – 2000 об/мин, термообработка – при 550 °С;
- на основе ФТЭС, нанесение методом центрифугирования, скорость вращения – 2000 об/мин, термообработка – при 250 °С.

После нанесения стеклообразующего состава на поверхность пластин монокристаллического кремния пластины выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 20–30 мин и помещали в муфельную печь для термической обработки. Термическая обработка производилась в следующем режиме:

- нагрев до 1200 °С – 1 ч;
- выдержка при 1200 °С – 30 мин;
- постепенное охлаждение до комнатной температуры – 4–5 ч.

Полученные легкоплавкие золь-гель слои и стеклокомпозиционные материалы на поверхности кремния были исследованы с помощью металлографического микроскопа серии XJM500 и цифровой камеры Levenhuk M300 BASE при увеличении $\times 100$. Образцы предварительно полировались с торцевой стороны. Толщины и однородность получаемых золь-гель слоев определяли по сколу кремниевой пластины с сформированным золь-гель покрытием с использованием растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония).

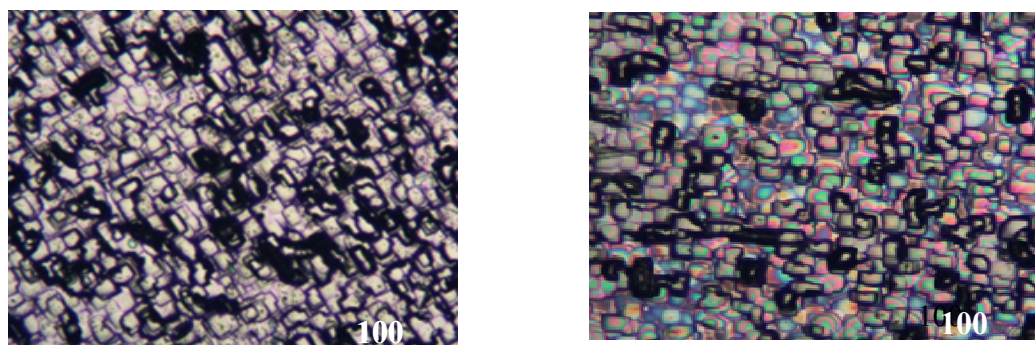
Результаты и их обсуждение

Результаты исследований толщины золь-гель композиций различного состава на поверхности пластин монокристаллического кремния, полученных в различных режимах нанесения и термообработки, выполняли с помощью профилометра TAYLOR HOBSON Surtronic 25. Значения толщины полученных слоев золь-гель стеклокомпозиции представлены в табл. 1.

Результаты исследований толщины золь-гель композиций

| Состав | Скорость вращения при нанесении, об/мин | Температура обработки, °С | Толщина покрытия, мкм |
|-------------|---|---------------------------|-----------------------|
| ФТЭС | 500 | 250 | 0,68 |
| ФТЭС | 500 | 350 | 0,7 |
| ФТЭС | 2000 | 250 | 0,5 |
| ФТЭС | 2000 | 350 | 0,48 |
| МТЭС + ТЭОС | 500 | 350 | 0,5 |
| МТЭС + ТЭОС | 500 | 250, 550 | 0,51 |
| МТЭС + ТЭОС | 2000 | 350 | 0,36 |
| МТЭС + ТЭОС | 2000 | 250, 550 | 0,38 |

Изображения микроструктуры легкоплавких золь-гель слоев на основе фенилтриэтоксисилана, а также метилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата представлены на рис. 2 и 3. Микрофотография кремниевой пластины со слоем стеклообразного материала, полученного при температуре обработки 1200 °С, представлена на рис. 3, б.



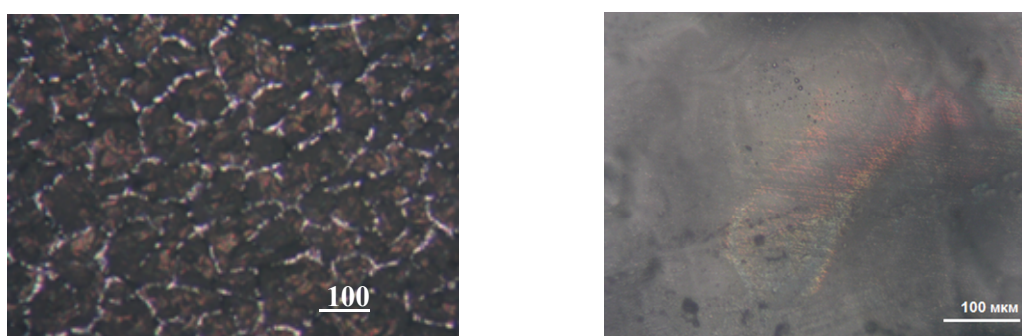
а)

б)

Рис. 2. Микрофотографии:

а – чистая кремниевая пластина;

б – кремниевая пластина с нанесенной золь-гель композицией на основе фенилтриэтоксисилана



а)

б)

Рис. 3. Микрофотографии:

а – золь-гель композиция, сформированная на кремниевой пластине на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата;

б – кремниевая пластина со слоем сформированного стеклообразного материала

Сформированные на поверхности стекломатериалы имеют достаточно однородную структуру, встречаются пористые включения на поверхности. Отсутствие растрескиваний свидетельствует о том, что полученные стекломатериалы обладают коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту термического расширения кремниевых пластин с золь-гель покрытием.

Были исследованы неразъемные соединения кремниевых пластин с буферным слоем на основе МТЭС и ТЭОС (рис. 4) и с буферным слоем на основе ФТЭС (рис. 5), полученные при 1200 °С с применением боросиликатной суспензии.

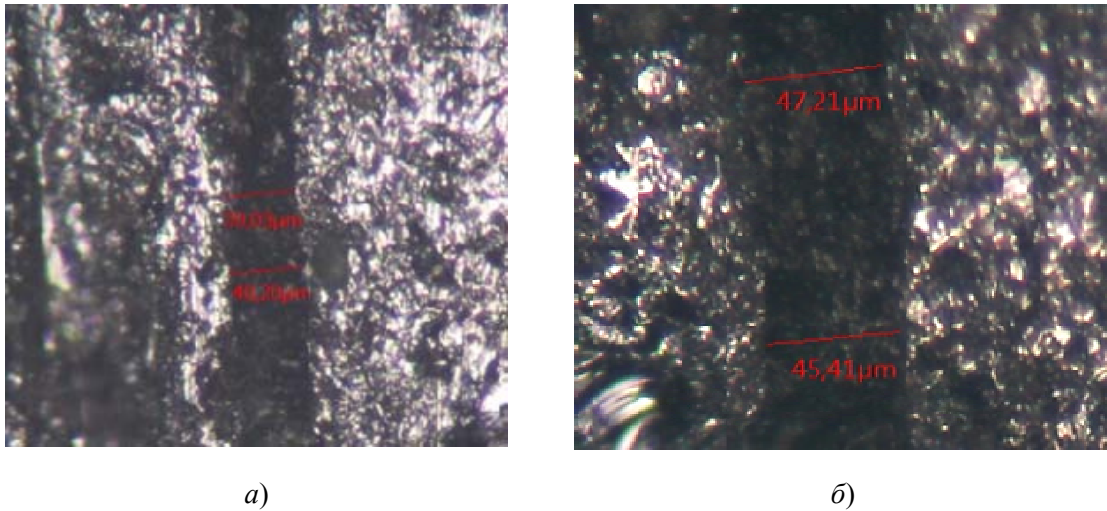


Рис. 4. Микрофотографии неразъемных соединений, полученных с применением боросиликатной суспензии между кремниевыми пластинами со слоем на основе метилтриэтоксисилана:
а – нанесение при 500 об/мин; б – нанесение при 2000 об/мин

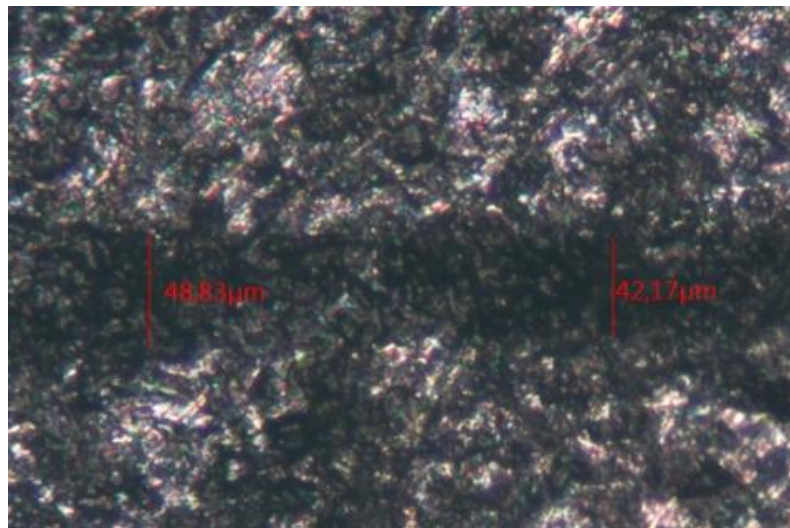


Рис. 5. Микрофотография неразъемного соединения, полученного с применением боросиликатной суспензии между кремниевыми пластинами со слоем на основе фенилтриэтоксисилана

Результаты исследований толщины промежуточных слоев в полученных неразъемных соединениях кремниевых пластин в зависимости от метода формирования, типа буферного золь-гель слоя и температуры обработки представлены в табл. 2.

Средние размеры промежуточных слоев в полученных неразъемных соединениях кремниевых пластин

| Материал для формирования неразъемного соединения | Состав буферного золь-гель слоя | Температура обработки, °С | Средний размер промежуточного слоя, мкм |
|---|---|---------------------------|---|
| Боросиликатная суспензия | МТЭС + ТЭОС (нанесение при 500 об/мин) | 1200 | ≈ 40 |
| | МТЭС + ТЭОС (нанесение при 2000 об/мин) | | ≈ 46 |
| | ФТЭС (нанесение при 2000 об/мин) | | ≈ 45 |

Размеры толщины промежуточного слоя на боросиликатной основе в склейке кремниевых пластин составляют от 40 до 46 мкм. Сформированные с применением легкоплавких стекломатериалов и боросиликатной суспензии промежуточные слои формируют устойчивое соединение поверхностей пластин монокристаллического кремния.

С целью уменьшения толщины диэлектрического слоя между пластинами кремния была выполнена склейка с использованием только боросиликатной суспензии. После нанесения боросиликатной суспензии проводился отжиг образцов и исследование поверхности (рис. 6). Видно, что боросиликатная суспензия после сушки при 60 °С состоит из наноразмерных частиц (80–180 нм), распределенных равномерно по поверхности подложки. Стеклообразующий слой однороден по всей толщине пластины без пустот и инородных включений, толщина слоя при этом составляет 5–6 мкм (рис. 7).

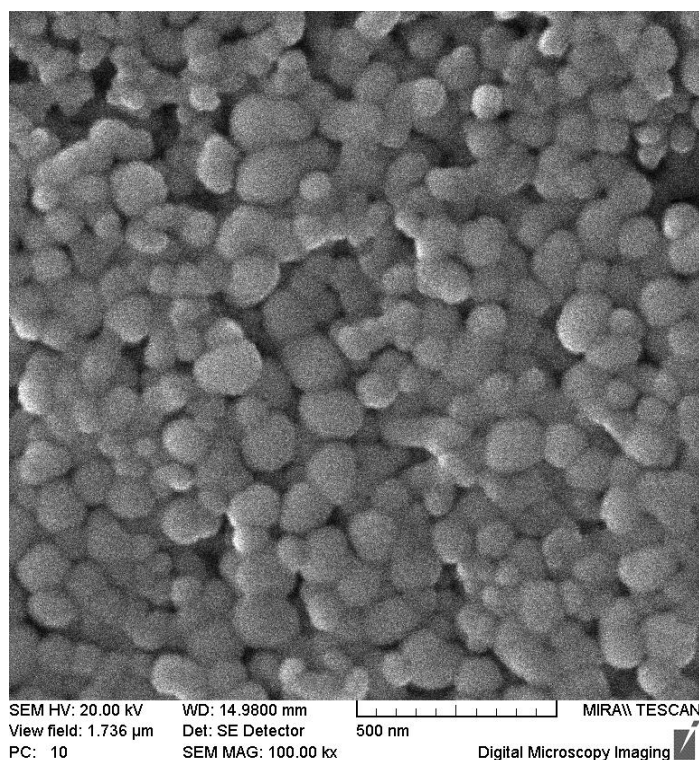


Рис. 6. Микрофотография боросиликатной суспензии на поверхности кремния, высушенной при 60 °С

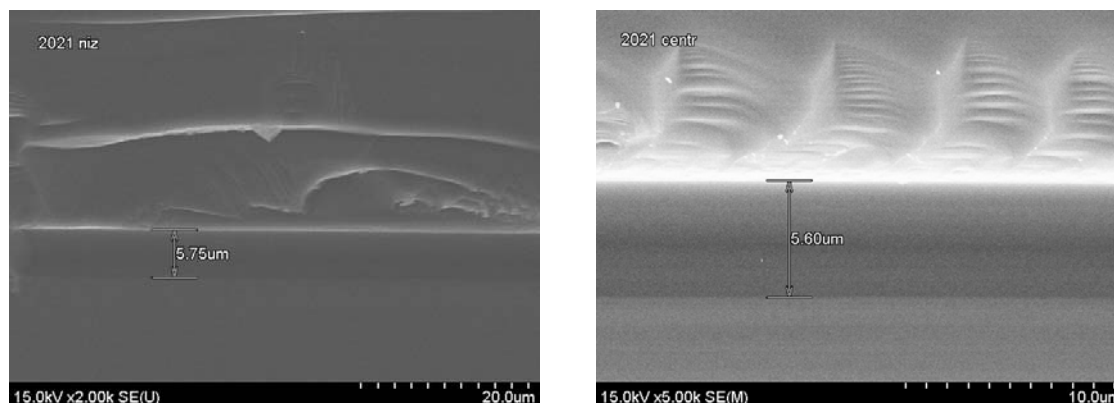


Рис. 7. РЭМ-скол пластин кремния, соединенных с применением боросиликатной суспензии (образцы взяты с разных частей одной пластины)

Заключение

На основании приведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Разработана технология формирования высокотемпературного соединения «кремний – диэлектрик – кремний» посредством слоя стеклообразующего материала, для микромеханических датчиков, работоспособных в широком диапазоне температур, силовых и тепловых нагрузок.

Синтезируемый высокотемпературный материал обладает следующими характеристиками:

- температура кристаллизации в требуемом диапазоне температур (1200 °С);
- температурный коэффициент линейного расширения, совпадающий или очень близкий к ТКЛР кремния ($5,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) во всем диапазоне температур термообработки структур и эксплуатации приборов;
- достаточно высокие прочностные характеристики и адгезия к кремнию;
- отсутствие в составе активных примесей, влияющих на параметры приборов;
- химическая стойкость.

Применение золь-гель технологии позволяет получить стеклообразующий состав с требуемыми характеристиками и снизить температуру стеклообразования. Многослойные стеклокомпозиции могут быть использованы в технологических процессах, требующих формирования неразъемных соединений кремниевых пластин на ОАО «ИНТЕГРАЛ», а также на других предприятиях электронной промышленности в странах СНГ и ближнего зарубежья.

Работа выполнена при поддержке Государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» (задание 3.5.6) и «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание 2.1.04.06).

Литература

1. Технологические комплексы интегрированных процессов производства изделий электроники / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. А. П. Достанко ; Нац. акад. наук Беларуси, Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники. – Минск : Беларус. навука, 2016. – 250 с.
2. Козлов, И. К. Исследования и разработки в области анодной сварки / И. К. Козлов, Д. Г. Сироткин // Тр. НГТУ им. Р. Е. Алексеева. – 2014. – № 5 (107). – С. 426–431.

3. Неразъемные соединения в конструкциях микроэлектронных датчиков. Особенности материалов и технологий формирования / П. Г. Михайлов [и др.] // Вестн. Пенз. гос. ун-та. – 2016. – № 4 (16). – С. 78–85.

References

1. Dostanko A. P., Avakov S. M., Ageev O. A., Batura M. P. *Technological complexes of integrated processes for the production of electronic products*. Ed. Dostanko A. P. Minsk, Belorusskaya Navuka Publ., 2016. 250 p. (in Russian).
2. Kozlov I. K., Sirotkin D. G. Research and development in the field of anode welding. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni R. E. Alekseeva = Proceedings of the Nizhny Novgorod State Technical University R. E. Alekseeva*, 2014, no. 5 (107), pp. 426–431 (in Russian).
3. Mihajlov P. G., Fadeev E. D., Mihajlov A. P., Sokolov A. V., Sazonova V. P. Permanent connections in designs of microelectronic sensors. Features of materials and forming technologies. *Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 4 (16), pp. 78–85 (in Russian).

Поступила 28.02.2023