

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Е. В. Кириленко, М. В. Безрученков

ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова», г. Москва

В данной работе рассматривают возможности метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для контроля качества различных материалов, применяемых в производстве полупроводниковых приборов: кремниевых кристаллов, металлов и сплавов, кремнийорганических и эпоксидных компаундов. Рассматривается влияние параметров эксперимента, таких как атмосфера измерительной ячейки, скорость нагрева на качество полученных результатов.

Обсуждается возможность применения метода модулированной ДСК (МДСК) для исследования теплофизических характеристик применяемых материалов.

Дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, основанный на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и образца сравнения. Получаемая информация позволяет определять характер протекающих процессов и характеризовать свойства испытуемого материала. Это универсальный, надежный и наиболее востребованный метод термического анализа. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) можно определить множество разнообразных величин, характеризующих свойства веществ и материалов и представляющих интерес, как для теории, так и для практики. ДСК позволяет, например, измерить характеристические температуры и выделяемое или поглощаемое теплофизических процессов или химических реакций, происходящих в образцах твердых тел и жидкостей при их контролируемом нагреве или охлаждении. Быстрота получения результатов анализа, большое значение для решения исследовательских задач и контроля качества сырья и продукции, удобство в обращении обуславливают его возрастающую роль в исследовании веществ и материалов.

Использование методов ДСК дает возможность определять:

- плавление-кристаллизацию;
- фазовые диаграммы;
- переходы в жидких кристаллах;
- чистоту материалов;
- кристалличность полукристаллических материалов;
- соотношение твердое тело-жидкость;
- фазовые переходы в твердом теле;

- переходы стеклования;
- удельную теплоемкость;
- структурообразующие реакции;
- окислительную стабильность;
- начало разложения.

Во ВНИИА использование метода ДСК для осуществления дополнительного контроля на различных стадиях технологического процесса герметизации полупроводниковых приборов [1].

В целях комплексного контроля качества материалов, применяемых в производстве полупроводниковых приборов, проводилось определение физико-химических характеристик следующих составных частей и материалов, входящих в состав полупроводниковых приборов: кремниевых кристаллов, металлов и сплавов, кремнийорганических и эпоксидных компаундов. Измерение методом ДСК проводилось на дифференциально-сканирующем калориметре Q200 TA Instruments. DSC Q200 обеспечивает высокое качество экспериментальных данных как с точки зрения разрешения, так и с точки зрения спецификации базовой линии. Конструкция ячейки представлена на рис. 1.

Измерительная ячейка ДСК состоит из двух нагревателей. На один из них мы помещаем тигель с образцом, на другой пустой тигель, который служит для сравнения. С помощью компьютера включаем оба нагревателя и нагреваем тигли со скоростью 10°C в минуту. Компьютер следит за тем, чтобы скорость нагревания оставалась одинаковой в течение всего эксперимента. Таким образом, мы получаем график зависимости выделяемого тепла с повышением температуры.

Представленные в докладе вещества можно разделить на три класса:

1. Неорганические соединения, которые изначально не имеют переходов, обусловленных изменением физико-химических свойств. Контроль качества таких соединений осуществляется методом ДСК по наличию несвойственных данным веществам переходов, т. е. если на термограмме присутствуют изменения по сравнению с термограммой эталонного вещества, это говорит либо о загрязненности, либо о наличии посторонних включений, либо о фальсификации материала.

2. Неорганические соединения, которые имеют переходы. Контроль качества осуществляется по

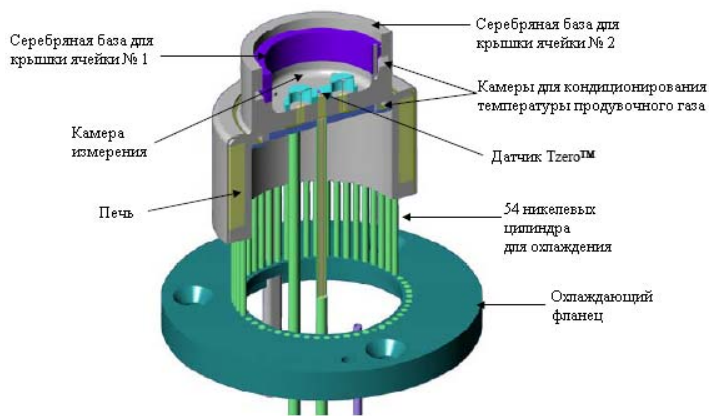
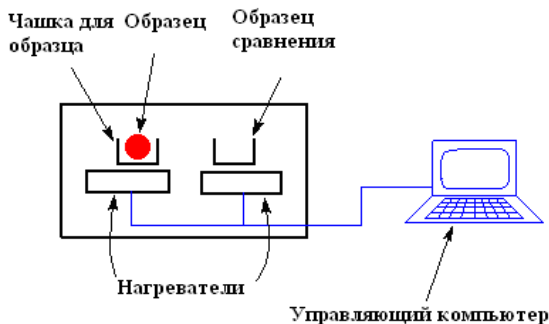


Рис. 1. Схема измерения методом ДСК и конструкция ячейки калориметра Q200

«пикам плавления». Эти пики говорят о качестве приготовления и чистоте сплава. Чем чище вещество, тем больше площадь пика эндотермического пика плавления и, соответственно, теплота плавления (Q , Дж/г). О наличии загрязнений может свидетельствовать уширение пика, т. е. увеличение отношения высоты пика к его полуширине.

3. Органические соединения. Они имеют ряд релаксационных переходов, которые характеризуют степень сшивки и структурообразующую сетку компаунда. Выше определенной температуры у компаунда на воздухе наблюдается процесс термоокисления. Присутствует некоторая корреляция между наличием остаточных релаксационных групп и характером протекания термоокислительной деструкции, что сказывается на экзотермическом пике разложения. Следует отметить, что при большем повышении температуры в компаунде отслеживается разрыв цепей и дальнейшая сшивка по малореакционноспособным группам. Происходит принудительная поликонденсация.

К первому классу соединений мы относим ковар, алюминий, теплопроводную керамику и кристаллический кремний, термограммы которых представлены на рис. 2–4. Как видно из термограмм соединения не содержат в себе посторонних включений. На рис. 3 представлена термограмма двух последовательных экспериментов по определению теплофизических свойств образца нитрида алюминия. Два эксперимента необходимы, если поверхность исследуемого образца загрязнена, тогда в процессе первого нагрева в воздушной среде органические примеси, привнесенные извне, подвергнутся процессу термоокислительной деструкции и их влияние на термограмму второго эксперимента будет исключено. На рис. 3.1 представлены термограммы двух последовательных нагревов образцов AlN и Al_2O_3 , которые представляют собой наглядный пример присутствия посторонних включений в исследуемом материале в процессе первого нагрева, которых на термограмме второго нагрева уже нет.

Для анализа процессов, происходящих при повышении температуры, систем устойчивых к нагреванию, таких как металлы и керамика, удобно использовать метод вычитания термограмм первого и второго нагрева (рис. 3.2). Предполагая, что при нагревании органические вещества, являющиеся сторонними примесями в резистивной системе, претерпевают термоокислительную деструкцию, можно сделать вывод, что термограмма второго нагрева будет описывать теплофизические свойства таких систем без загрязнений, а разница термограмм будет представлять термограмму органических загрязнений с четко выраженными пиками стеклования, разложения и другими переходами присущими органическим и полимерным системам. Надо отметить, что в случае пористой керамики загрязнения могут присутствовать не только на поверхности, но в пустотах и методы очистки растворителями могут быть не эффективными.

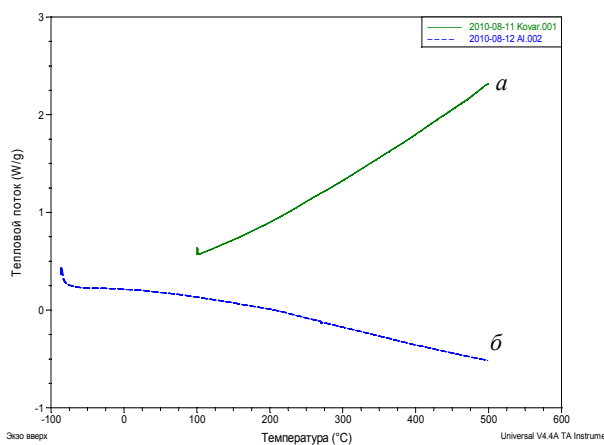
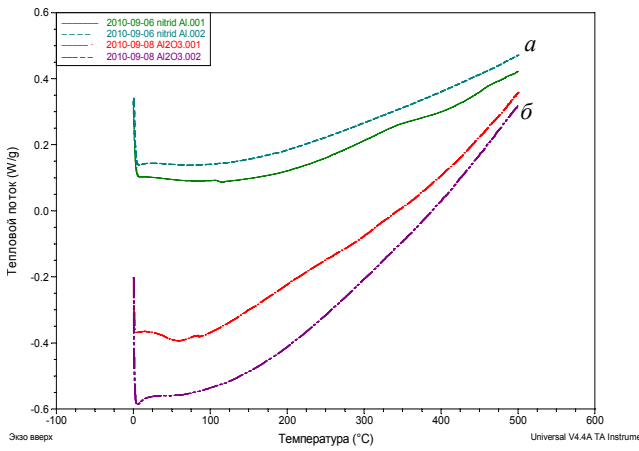
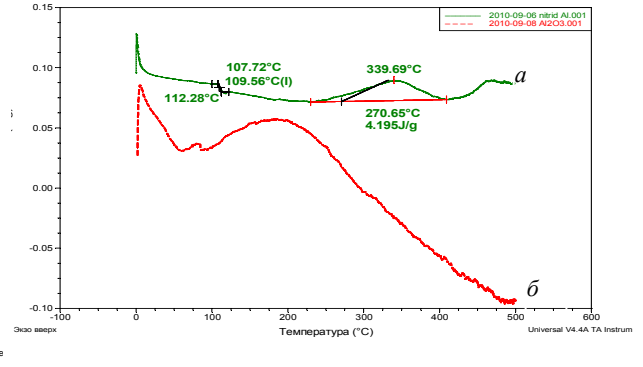


Рис. 2. Термограммы образцов металлов: а – ковара, б – алюминия

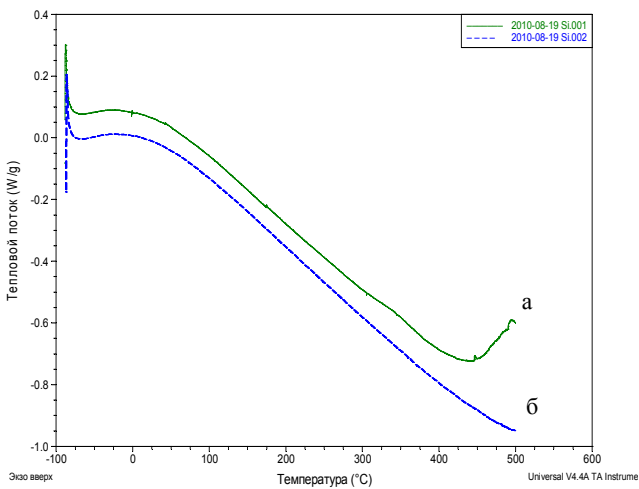


3.1

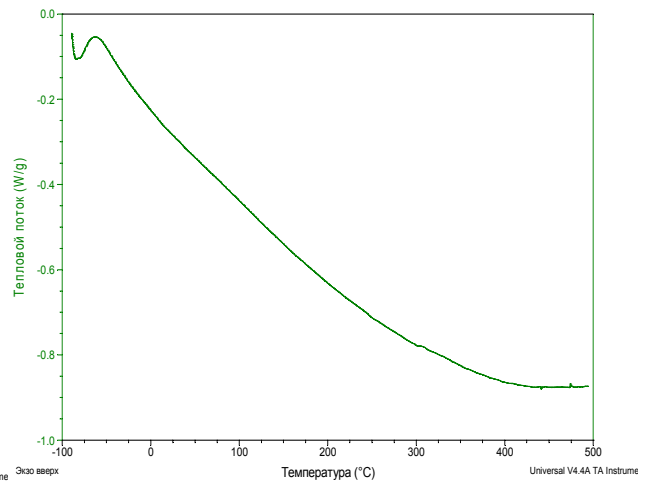


3.2

Рис. 3. Термограммы образцов теплопроводной керамики: 3.1 – два последовательных нагрева образца AlN (а) и Al₂O₃ (б) от 0 до 500 °С; 3.2 – результат вычитания термограмм первого и второго нагрева образца AlN (а) и Al₂O₃ (б)



4.1.



4.2.

Рис. 4. Термограммы образцов кристаллического кремния: 4.1: а – первый нагрев образца; б – второй нагрев образца; 4.2 – образец кристаллического кремния, нагретый в среде азота

Ко второму классу мы отнесли различные эвтектические припои: Pb-Sn, Al-Ge, Ga-Ni. Термограммы представлены на рис. 5.

Рассмотрим термограмму а) рис. 5. На ней мы наблюдаем 5 пиков (пики № 1–5), которые идентифицируют различные теплофизические процессы, происходящие с изменением температуры. При температуре 49,66 °С, 141,58 °С и 380,03 °С, пики № 1, № 2 и № 4 соответственно, в диффузионном припое происходит процесс плавления. При температуре 263,56 °С (пик № 3), происходит фазовое изменение состава: Ga диффундирует в Ni с образованием серого порошка и происходит разрушение кристаллической решетки холодного сплава.

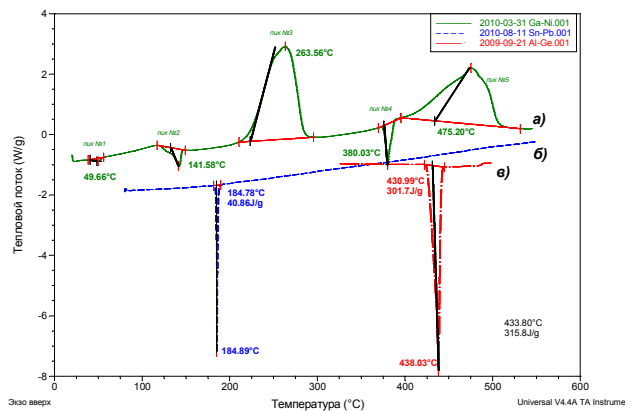


Рис. 5. Термограммы образцов эвтектических припоев а) Ga-Ni, б) Sn-Pb, е) Al-Ge

Качество эвтектических припоев Pb-Sn и Ge-Al оценивается по площади «пиков плавления» (термограммы *б*) и *в*) рис. 5). На рис. 6 для сравнения представлены сравнительные термограммы эвтектического припоя Al-Ge *а*) удовлетворительного и *б*) не удовлетворительного качества, а результаты измерений представлены в табл. 1.

Как видно, визуально из приведенных термограмм рис. 5 и 6 и по расчетам из табл. 1, площадь пиков плавления образцов удовлетворительного качества значительно превышает площадь пиков образцов неудовлетворительного, что свидетельствует о присутствии посторонних примесей в сплавах.

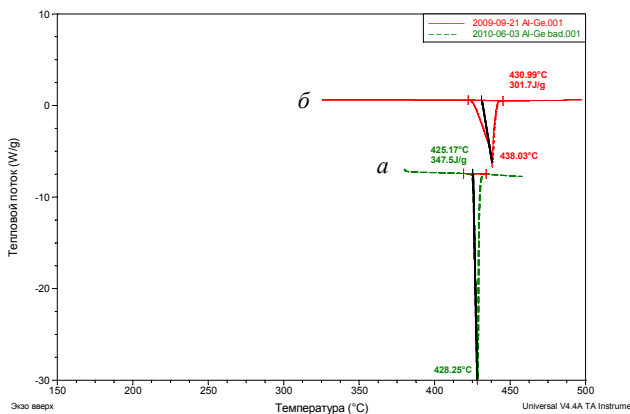


Рис. 6. Сравнение образцов эвтектического припоя Al-Ge: *а* – удовлетворительного и *б* – неудовлетворительного качества

Таблица 1
Сравнение образцов диффузионного припоя Al-Ge

		$T_{\text{нач.разл.}}$, °C	$Q_{\text{разлож.}}$, Дж/г	$T_{\text{разлож.}}$, °C
Al-Ge	Удовлетворительного качества	425,2	347,5	428,3
	Неудовлетворительного качества	430,9	301,7	438,0

К третьему классу относятся эпоксидные и кремнийорганические компаунды. Контроль качества эпоксидных компаундов осуществляется по температуре плавления. Годным признается компаунд, у которого минимум эндотермического пика находится в интервале температур от -44 до -46 °C, а площадь эндотермического пика составляет 16–17 Дж/г.

Рассмотрим рис. 7, на котором представлены термограммы образцов кремнийорганических компаундов. Присутствие эндотермических пиков в интервале температур $-48 \div -49$ °C говорит о процессах плавления, происходящих в представленных образцах, а подъем кривой вверх на термограммах для образцов КЭН-3С и КЛТ-30 означает начало процесса разложения.

Для образца ГКН (термограмма *в* рис. 7) процесс разложения не наблюдается, т. к. измерения проводились в среде азота. Отсутствие разложения в среде азота говорит о термоокислительном характере деструкции кремнийорганических компаундов.

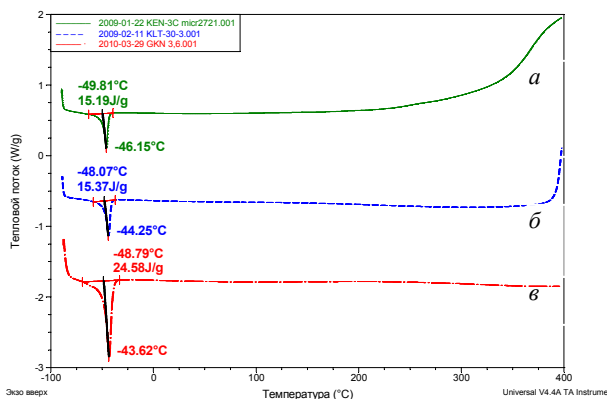


Рис. 7. Термограммы образцов кремнийорганических компаундов: *а* – КЭН-3С, *б* – КЛТ-30, *в* – ГКН

На рис. 8 представлены эпоксидные герметизирующие компаунды с наполнителями после отверждения. Контроль качества осуществляется по температуре стеклования. Для каждого компаунда свой диапазон стеклования, характерный для данного компаунда, приготовленного в соответствии с технологическим процессом. Если температура стеклования ниже диапазона, то это говорит о нарушении технологического процесса, например, изменение температурного режима, ошибка в рецептуре, некачественные компоненты (например, эпоксидная смола с меньшим эпоксидным числом), наличие посторонних примесей и т. п. Увеличение температуры стеклования выше указанного диапазона, как правило, наблюдается в готовом изделии, после прохождения различных испытаний и говорит о термическом воздействии сверх регламентируемого диапазона.

Как видно из рис. 8 для образцов ЭКМ, ТК-30 и ЭК-29М температура стеклования практически не отслеживается, что связано с наличием большого количества наполнителей в составе компаундов.

Использование МДСК часто помогает идентифицировать процессы, не фиксируемые с достаточной степенью точностью при линейном немодулированном нагреве, т. к. в процессе МДСК используется более сложный температурный режим по сравнению с обычной ДСК: синусоидальные модуляции накладываются на обычный линейный нагрев или охлаждение, приводя к тому, что окружающая образец температура меняется скорее синусоидально, чем линейно. Эффект этого процесса можно сравнить с эффектом от одновременного запуска двух процессов: обычного линейного нагрева образца и синусоидального (мгновенного) нагрева.

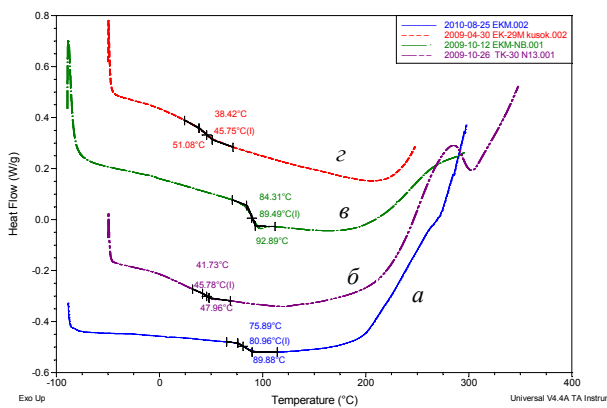


Рис. 8. Термограммы образцов эпоксидных компаундов: *a* – ЭКМ, *б* – ЭК-29М, *в* – ЭКМ-НБ, *г* – ТК-30

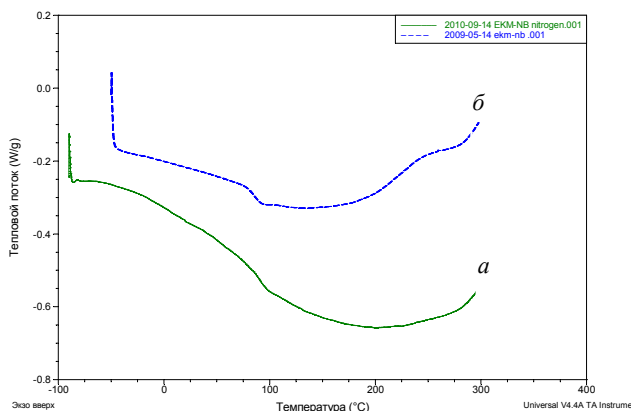


Рис. 9. Термограмма образца ЭКМ-НБ, сделанная в среде: *a* – азота, *б* – воздуха

На рис. 9 приведены термограммы образцов компаунда ЭКМ-НБ сделанные в среде азота и воздуха. Как мы видим на термограмме *a* рис. 9 отсут-

ствует процесс горения концевых -ОН групп, тогда как на термограмме *б* рис. 9 он присутствует в виде экзотермического пика.

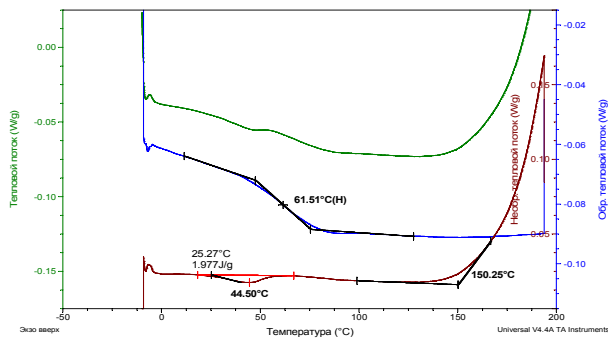


Рис. 10. Термограммы компаунда ТК-30, снятые в режиме МДСК со скоростью 3 град/мин

На рис. 10 представлены термограммы компаунда ТК-30 снятые в режиме МДСК. При использовании модулированного режима на кривой обратимого теплового потока четко фиксируется температура стеклования 61,5 °С, а на кривой необратимого теплового потока выявляется процесс релаксации энтальпии при 44,5 °С и температура начала разложения 150 °С.

Модулированный режим применяется также для определения теплоемкости материалов, что необходимо для расчета параметров микросхем. В табл. 2 приведены значения теплоемкости материалов, применяемых во ВНИИА.

При термическом воздействии на материалы имеют место два конкурирующих процесса – плавление одних кристаллитов (эндотерма обратимого теплового потока) и кристаллизация других (экзотерма необратимого теплового потока), т. к. изменение релаксационных процессов имеют сугубо обратимый характер, то удобно выделить из общего теплового потока его обратимую составляющую.

Таблица 2
Теплоемкость материалов, применяемых во ВНИИА для производства полупроводниковых приборов, определенная с помощью МДСК

Материалы		$c_{обр},$ Дж/(г*°С)	$c,$ Дж/(г*°С)	
Теплопроводная керамика	AlN	0,62	0,54	
	Al ₂ O ₃	1,18	0,93	
Металлы	Al	0,80	0,79	
	Ковар	0,47	0,40	
Припой	Al-Ge	0,84	0,78	
	Pb-Sn	0,32	0,31	
Компаунды	Кремний-органические	КЛТ-30	0,88	0,93
		КЭН-3С	1,30	0,79
	Эпоксидные герметизирующие	ЭКМ-НБ	1,31	1,08
		ТК-30	1,59	1,31
		ЭК-29М	0,94	1,02
	ЭКМ	1,29	1,14	

Выводы

1. С помощью метода ДСК можно оценивать изменение теплофизических характеристик материала в зависимости от его чистоты, наличия в нем примесей и загрязнений, поэтому он может быть использован в качестве дополнительного метода входного контроля материалов.

2. Метод ДСК является эффективным методом контроля качества отверженных кремнийорганических и эпоксидных компаундов.

3. Для компаундов с большой степенью наполненности используют более точный метод модулированной ДСК.

Литература

1. Безрученков М. В., Ватопедский А. Н. Контроль параметров герметизирующих компаундов методами ДСК и ИК-Фурье спектроскопии и разработка перспективных методик оценки качества технологических процессов. УДК 621.382.

2. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л.: ГСИ судостроительной промышленности, 1963.

3. Фридман Е. И. Герметизация радиоэлектронной аппаратуры. М.: Энергия, 1978.