



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

по дисциплине

«Материалы для систем микроэлектроники и вычислительной техники»

Авторы
Пустовойт В.Н.,
Бровер А.В.

Ростов-на-Дону, 2014



Аннотация

Рассмотрен широкий спектр контактных, проводниковых и др. материалов, используемых в микроэлектронике и вычислительной технике. Приводится их состав, свойства, области применения и особенности поведения в зависимости от условий эксплуатации.

Авторы

д.т.н., профессор Пустовойт В.Н.,
к.т.н., доцент Бровер А.В.,





Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	5
1.1. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ.....	10
1.2. СПЛАВЫ ПОВЫШЕННОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ	17
2. КОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	20
3. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	24
3.1. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения.....	24
3.2. Прецизионные сплавы с особыми упругими свойствами.....	26
3.3. Термобиметаллы.....	28
4. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ.....	32
4.1. Полупроводниковые материалы.....	32
4.2. Общие сведения о материалах для тонкопленочных гибридных интегральных схем.	40
РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	84



ВВЕДЕНИЕ

Развитие приборостроения, систем управления электронной и вычислительной техники, миниатюризация элементной базы, существенный прорыв в физике и технике сверхпроводимости оказались возможными в результате достижений современного материаловедения. В этой связи стоит вспомнить пророческие слова выдающегося английского физика Дж.Дж.Томпсона: «В техническом прогрессе участвуют три основных компонента: наука, энергия и материал».

Вместе с тем, учебная литература для студентов, специализирующихся в области создания и эксплуатации систем микроэлектроники и вычислительной техники, в систематизированном виде содержатся данные о структуре и свойствах материалов, применяемых в таких системах, практически отсутствуют.

Естественно, что в учебном пособии такого небольшого объема не удастся осветить в полной мере ряд вопросов практического характера, касающихся режимов термической обработки материалов, технологии получения материалов и их обработки, особенностей их структурной организации. Ответы на эти вопросы читатель может найти в литературе, указанной в конце настоящего пособия.

Учебное пособие не претендует на всю полноту информации о материалах для систем микроэлектроники и вычислительной техники. Сведения, например, о конструкционных материалах, используемых в этих системах, студенты могут получить в общем курсе «Материаловедение». Поэтому в пособии рассматриваются в основном схемотехнические материалы, такие как проводниковые, контактные, металлы и сплавы с особыми свойствами, полупроводниковые материалы и материалы для интегральных схем.

Настоящее учебное пособие, на наш взгляд, может оказаться полезным и для руководителей дипломного проектирования по указанным выше специальностям.



1. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все материалы, применяемые в технике, по своим электрическим свойствам делят на три группы: проводники, полупроводники и диэлектрики. Различаются эти материалы по величине электросопротивления, по характеру изменения его при нагреве и по типу проводимости.

Проводники. Используются для проводников постоянного и переменного тока, как материалы с малым переходным электросопротивлением, для элементов сопротивления, нагревательных элементов, контактов и др.

Полупроводники. Используются для выпрямления, усиления, превращения различных видов энергии в электрическую и т.д.

Диэлектрики. Используются как изоляторы.

Проводимость твердых тел в первую очередь определяется электронным строением атомов.

В твердых телах, в результате взаимодействия электромагнитных полей атомов, энергетические электронные подуровни расщепляются, образуя энергетические зоны.

Плотность заполнения электронами зон и их перекрытие определяют электропроводность твердых тел (рис.1).

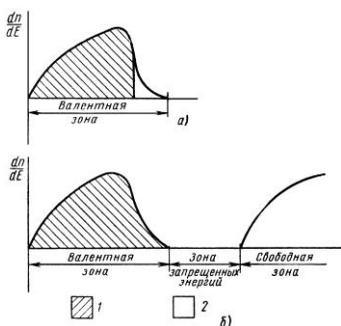


Рис.1. Функция распределения электронов по энергиям dn/dE :

а - в проводнике; б - в полупроводнике и диэлектрике;

1 - заполненные подуровни;
2 - свободные подуровни.

В кристаллах переходных металлов (Cu, Ag, Au, Al, Na) валентная зона заполнена неполностью, поэтому даже небольшое внешнее электрическое поле вызывает перемещение электронов в зоне на более высокие энергетические подуровни. Энергия, необходимая для такого перемещения, ничтожно мала, так как незанятые подуровни непосредственно примыкают к заполненным. Несколько меньшей электропроводностью обладают переходные металлы: Fe, Ni, Cr и т.д. Они имеют незаполненные подуровни $3d$ зоны, которая перекрывается с заполненной валентной зоной $4s$. В результате возникает общая зона проводимости со свободными подуровнями. При наложении электрического поля становится возможным перемещение электрона не только в пределах зоны $3d$, но и переход из зоны $4s$ в зону $3d$. Это уменьшает число электронов, создающих электрический ток и тем самым - электропроводность.

В кристаллах неметаллов (ковалентных и молекулярных) валентные зоны полностью укомплектованы и отделены от зоны проводимости широкой зоной запрещенных энергий (рис.1, б). При низких температурах такие кристаллы ведут себя как диэлектрики. При нагреве происходит термическое возбуждение электронов. В некоторых кристаллах, их называют полупроводниками, часть валентных электронов, преодолев зону запрещенных энергий, попадает в свободную зону и появляется проводимость.

Ширина запрещенной зоны определяет электропроводность химически чистых полупроводников. В алмазе она столь велика, что по электропроводности он близок к диэлектрикам, а в сером олове электропроводность близка к металлам, так как запрещенная зона мала. Примеси в химически чистых полупроводниках изменяют число электронов проводимости и тем самым величину и механизм проводимости (дырочная или электронная).

Электроны при своем движении при наложении электрического поля испытывают тормозящее влияние искажений кристаллической структуры. В идеальной кристаллической решетке, в узлах которой при температурах абсолютного нуля будут нахо-



даться неподвижные атомы, электроны, обеспечивающие проводимость, должны двигаться беспрепятственно. Такая решетка не должна оказывать сопротивления продвижению электронов, так как энергетические орбиты электронов точно повторяются от атома к атому (рис.2).

Сопротивление возникает при нарушении регулярного повторения орбит вследствие рассеяния электронов. Такие нарушения создают атомы примесей (или легирующие элементы) (рис.2, б), а также тепловые колебания атомов, при которых неизбежны отклонения амплитуды колебаний отдельных атомов от среднего значения (флуктуации энергии). Таким образом, общее электросопротивление металла складывается из сопротивлений за счет теплового и примесного рассеяний.

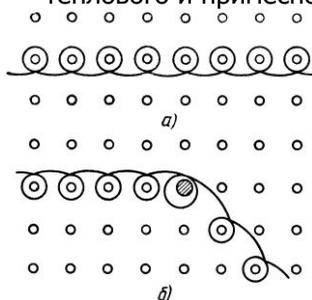


Рис.2. Движение электрона в решетке кристалла: а - в идеальной решетке; б - в реальной решетке с примесью чужого атома

Величина сопротивления, определяемая тепловым рассеянием ρ_m исключая низкие температуры, растет с повышением температуры линейно. Влияние легирующих элементов для сплава Cu+1% Ni оценивается величиной ρ_L . Общее сопротивление сплава будет равно сумме этих двух сопротивлений.

Деформация и остаточные напряжения, возникающие при технологической обработке, создают искажения в кристаллической структуре (вакансии, дислокации, блоки, границы), которые также повышают сопротивление вследствие дополнительного рассеяния. Однако доля этого сопротивления ρ_d невелика по сравнению с ρ_m и ρ_L .

В ферромагнитных металлах Fe, Ni, Co электроны испытывают еще одно рассеяние, вызванное магнитным взаимодействием электронов со спиновым моментом атома.

Температура нагрева оказывает влияние лишь на ту долю электросопротивления, которая определяется тепловым рассеянием ρ_m . Электросопротивление из-за примесного рассеяния ρ_L при всех температурах остается постоянным. Таким образом, для металлов, в которых есть примесь, а также для сплавов общее сопротивление складывается из ρ_L которое не изменяется при нагреве, и ρ_m которое линейно растет при повышении температуры.

Для технических металлов и их сплавов влияние температуры нагрева на электросопротивление с некоторым приближением можно выразить следующей формулой:



Физическое и прикладное материаловедение

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha_p T),$$

где ρ_T - удельное электросопротивление при температуре $T^\circ\text{K}$ (включает тепловое и примесное рассеяния); ρ_0 - удельное электросопротивление при 0°K (включает только примесное рассеяние).

Из этой формулы можно определить значение температурного коэффициента электросопротивления α_p :

$$\alpha_p = \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta T} \right) \frac{1}{\rho_0}.$$

Малые значения температурного коэффициента электросопротивления будут иметь не химически чистые металлы, у которых ρ_0 мало, а сплавы, образующие твердые растворы (рис.3). Для тех сплавов, у которых электросопротивление ρ_0 имеет максимальное значение, температурный коэффициент электросопротивления будет минимальным.

Влияние легирующих элементов в сплавах на проводимость различно и определяется природой образующихся фаз. При образовании твердых растворов удельное электросопротивление сплавов, как это показано на рис.3 в функции состава, согласно правилу Н.С. Курнакова растет по криволинейной зависимости. Сплав приобретает максимальное значение электросопротивления в большинстве случаев при концентрации элементов, равной 50 ат%. Видимо, в таком сплаве примесное рассеяние вследствие искажений кристаллической решетки и нарушения периодичности энергетических зон достигает максимального значения.

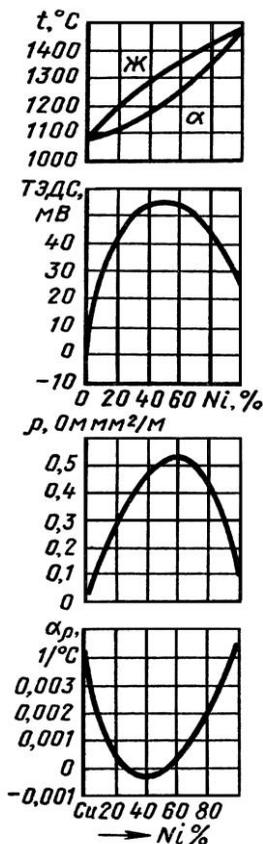


Рис.3. Диаграмма состояния и свойства сплавов Cu-Ni

В тех сплавах, в которых хотя бы один из элементов является переходным металлом, взаимодействие атомов может быть более сложным: валентные электроны непереходного металла могут заполнять недостроенные энергетические зоны переходного. В результате число носителей электрического тока в таких сплавах уменьшается и электросопротивление растет, а температурный коэффициент электросопротивления принимает отрицательные значения, т.е. электросопротивление при нагреве уменьшается. Таким образом, в тех случаях, когда необходим материал с повышенным электрическим сопротивлением, следует использовать сплавы со структурой твердых растворов.

При образовании в сплаве промежуточных фаз электросопротивление резко изменяется. В промежуточных фазах постоянного состава с ионным или ковалентным типом связи проводимость возможна лишь вследствие возникновения точечных дефектов, а также из-за частичной потери упорядоченности. В подобных же фазах переменного состава проводимость возникает из-за дефектности структуры вследствие недостатка или избытка атомов одного сорта. Те и другие фазы являются полупроводниками, при этом проводимость в ковалентных кристаллах создают электроны, а в ионных кристаллах также и ионы.

Промежуточные фазы с металлическим типом связи (электронные фазы, фазы Лавеса, σ -фазы, фазы внедрения) достаточно электропроводны, а при упорядочении в расположении атомов при определенном стехиометрическом составе возможно возникновение сверхпроводимости.

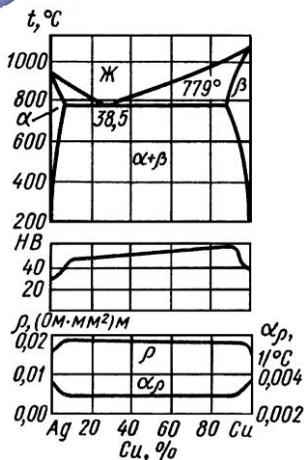


Рис.4. Диаграмма состояния и свойства сплавов Ag-Cu.

При образовании смесей из перечисленных фаз электросопротивление сплава согласно правилу Н.С.Курнакова растет по закону сложения. На рис.4 это показано на примере сплавов, образующих твердые растворы ограниченной растворимости и эвтектические смеси. Такая закономерность позволяет использовать подобные сплавы в тех случаях когда в них необходимо сохранить высокую электропроводность чистых металлов.

Сплавы по сравнению с химически чистыми металлами имеют некоторые дополнительные преимущества: более низкую температуру плавления; лучшую жидкотекучесть (для сплавов эвтектического состава); более высокую твердость и износостойкость, если один из сплавляемых металлов обладает таковыми и т.д. Таким образом, влияние легирующих элементов в сплавах на электропроводность разнообразно и это позволяет получать материалы, удовлетворяющие самым различным требованиям электротехнической промышленности.

Влияние деформации и остаточных напряжений на электропроводность чистых металлов ничтожно и составляет около 2%. Этот факт позволяет, не ухудшая электрических свойств, использовать пластическую деформацию и возникающий при этом наклеп как способ повышения прочности проводниковых материалов.

В сплавах влияние деформаций и остаточных напряжений на электропроводность значительно сильнее. Наклеп, вызывая значительное упрочнение, очень сильно (до 25%) снижает электропроводность сплава. Видимо искажения тонкой структуры сплава при деформации больше, чем чистых металлов. Таким образом, упрочнения проводниковых сплавов наклепом можно достичь только ценой потери электропроводности.

1.1. МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

1.1.1. Проводниковые материалы

Практическое применение в этой группе материалов нашли химически чистые металлы: Си, Al, Fe. Металлы высокой, проводимости характеризует высокая электропроводность (малое электросопротивление), достаточная прочность, пластичность, кото-



рая определяет технологичность, а также коррозионная стойкость в атмосферных условиях и в некоторых случаях высокая износостойкость. Кроме того, металл должен хорошо свариваться и подвергаться пайке для получения соединения высокой надежности и электропроводности.

Все перечисленные металлы обладают высокой проводимостью при минимальном содержании примесей и дефектов кристаллической решетки. В связи с этим металлы высокой проводимости (табл.1) используют в технически чистом виде и, для получения максимальной электропроводности, в отожженном состоянии.

ТАБЛИЦА 1

Электрические свойства металлов при 20° С

<i>Свойства</i>	Ag	Cu	Al	Fe	Sn	Zn	Pb	W
ρ , Ом·мм ² /м	0,016	0,017	0,028	0,098	0,120	0,059	0,210	0,055
α_{ρ} , 1/°С	0,004	0,004	0,004	0,006	0,004	0,004	0,004	0,005

Медь - проводниковый материал (ГОСТ 859-78). Наиболее чистая медь М00 имеет суммарное содержание примесей 0,01%, М0 - 0,05% и М1 - 0,1%.

Наиболее вредная примесь в меди - кислород. Помимо ухудшения проводимости, кислород при отжиге полуфабрикатов и изделий из чистой меди в водороде, вызывает «водородную болезнь» - растрескивание меди и потерю прочности, поэтому содержание кислорода в меди строго ограничено.

Наибольшей электропроводностью обладает безкислородная медь М00. Величина электросопротивления такой меди близка к значению, приведенному в табл.1. Такую медь получают переплавкой электролитически очищенной меди в вакууме или переработкой катодной меди методами порошковой металлургии.

Указанные марки меди используют в виде проката: проволоки разных диаметров, шин, полос и прутков. Прокат марки М1 поставляется либо в отожженном виде (ММ - мягкая медь), либо в нагартованном виде (МТ-твердая медь). В отожженном виде медь имеет более высокую проводимость, в нагартованном – прочность.

Мягкую медь используют для обмоточных проводов и кабельных изделий. Твердую медь применяют для подвесных токонесущих проводов, контактных проводов и коллекторных пластин.

Для изделий, от которых требуется прочность выше 40



Физическое и прикладное материаловедение

МПа, используются латуни и бронзы с кадмием и бериллием, обеспечивающие большую прочность и износостойкость, чем медь, вследствие некоторой потери электропроводности (табл.2).

ТАБЛИЦА 2

Сравнительные механические свойства и проводимость медных сплавов

Название сплава	Состояние	Проводимость сплава в % от проводимости меди	σ_B , МПа	δ , %
Латунь (30% Zn) Л70	Отожженная	25	350	60-70
	Твердая	25	880	5
Кадмиевая бронза (0,9% Cd)	Отожженная	95	310	50
	Твердая	90	730	4
Бериллиевая бронза (2,25% Be) Бр.Б2	Отожженная	30	600	40
	Закаленная и искусственно состаренная	17	1100	7

Кадмий в отличие от цинка и бериллия не растворяется в меди, но образует избыточные фазы, а поэтому, упрочняя медь, незначительно ухудшает электропроводность. Цинк при содержании его в латуни 30-36%, хотя и понижает проводимость, но сильно увеличивает пластичность, что придает латуни некоторые технологические преимущества перед чистой медью. Бериллий сильно снижает проводимость, но это окупается значительным упрочнением в особенности после термической обработки.

Из кадмиевой бронзы изготавливают троллейные провода, коллекторные пластины. Бериллиевую бронзу применяют для токоведущих пружин, щеткодержателей, скользящих контактов, ножевых рубильников. Латунь применяют для токопроводящих деталей, изготовление которых требует хорошей пластичности.

Алюминий высокой чистоты А995, А99, А97, А95, в котором содержание примесей соответственно изменяется от 0,005% до 0,05%, используют в электротехнических целях, а также алюминий технической чистоты А85, А8, А7 с содержанием примесей от 0,15% до 0,3% (ГОСТ 11069-78).

Все примеси, также как и в меди, снижают проводимость алюминия которая несколько ниже, чем у меди (см. табл.1).

Алюминий высокой чистоты обладает хорошей пластичностью, а поэтому его используют в конденсаторах в виде фольги толщиной 6-7 мкм. Технически чистый алюминий используют в



виде проволоки в производстве кабелей и токонесущих проводов.

Алюминий уступает меди в электропроводности и прочности, но он значительно легче, больше распространен в природе. При замене медного провода алюминиевым, последний должен иметь диаметр в 1,3 раза больше, но вес его и в этом случае будет в 2 раза меньше. Также как и медь, алюминий используют в отожженном и нагартованном виде.

Для токонесущих проводов воздушных линий электропередачи с большими расстояниями между опорами используют алюминиевые сплавы (Al-Mg-Si) большей прочности, чем чистый алюминий.

Легирование алюминия магнием и кремнием в небольших количествах (менее 1 % каждого) несколько ухудшает электропроводность, но упрочняет сплав, практически не ухудшая пластичность и коррозионную стойкость. Такие сплавы как АД31, АД33 наилучшую пластичность имеют в свежезакаленном состоянии, так как после закалки структура сплава представляет собой однофазный несколько пересыщенный твердый раствор магния и кремния в алюминии. В таком состоянии сплав подвергают волочению. Готовая проволока приобретает максимальную прочность после естественного старения, при котором идут процессы выделения фазы Mg_2Si . Прочность сплава после закалки и старения составляет $\sigma_B=350$ МПа, $\delta=6\%$ при $\rho=0,032$ Ом·мм²/м.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на поверхности защитной тонкой окисной пленки Al_2O_3 . Эта пленка обладает высоким электросопротивлением (полупроводник), что затрудняет пайку алюминиевых проводов обычными методами. Необходим специальный припой или ультразвуковые паяльники. Места контакта алюминиевого провода с медным следует покрывать лаком во избежание атомосферной коррозии. При наличии влажной атмосферы алюминий в контакте с более благородным металлом - медью - быстро разрушается.

Железо, как проводниковый металл значительно уступает меди и алюминию по проводимости, но имеет большую прочность, что в некоторых случаях оправдывает его применение, как проводникового материала.

Проводимость железа сильно снижают примеси, особенно Si, P, Mn, S. Обычно в таких случаях используют низкоуглеродистые качественные стали (08, 10, 15) с содержанием углерода 0,1-0,15%, а также стали обыкновенного качества (Ст3, Ст4, Ст5 и т.д. до Ст7). Такие стали обеспечивают достаточно высокую



прочность $\sigma_B=300\div 700$ МПа и идут на изготовление шин, трамвайных рельс, рельс метро и железных дорог с электрической тягой, а также проводок воздушных линий при передаче небольшой мощности (телефон, телеграф). В последнем случае сечение провода определяется не электропроводностью, а механической прочностью материала.

Биметаллический провод (стальной провод покрытый медью) используют при переменном токе повышенной частоты для уменьшения электрических потерь, связанных с ферромагнетизмом железа, и уменьшения расхода дефицитной меди. В этом случае проводимость определяет металл наружного слоя, так как токи повышенной частоты вследствие скин-эффекта распространяются по наружному контуру провода. Сердцевина из стали воспринимает силовую нагрузку. Покрытие создается гальваническим способом или плакированием. Наружный медный слой, кроме этого, предохраняет железо от атмосферной коррозии.

Биметаллический провод используют для линий связи, линий электропередачи. Кроме этого, из биметаллического металла изготавливают шины для распределительных устройств, полосы для рубильников, различные токопроводящие части электрических аппаратов.

1.1.2. Припой.

Сплавы, используемые при пайке металлов высокой проводимости - припои должны обеспечивать небольшое переходное сопротивление.

Припои различают двух типов: для низкотемпературной пайки, имеющие температуру плавления до 400°C, и для высокотемпературной пайки с более высокой температурой плавления. Для получения хорошего соединения припой должен иметь более низкую температуру плавления, чем металл, подвергающийся пайке; в расплавленном состоянии он должен хорошо смачивать поверхности. Температурный коэффициент расширения металла и припоя должен быть близок.

Для этих целей используют припои на основе Sn, Pb, Zn и Ag. Выбор этих элементов определяется их хорошей электропроводностью. Сплавы этих металлов образуют эвтектические механические смеси, в которых электросопротивление изменяется по закону сложения и оказывается не выше, чем у металлов, образующих сплав.

Припои для низкотемпературной пайки распространены в приборостроении, особенно оловянно-свинцовые и оловянно-



но-цинковые припои. Сплавы олова и свинца образуют диаграмму состояния эвтектического типа с твердыми растворами ограниченной растворимости (рис.5). Сплав эвтектического типа имеет состав 61% Sn и 39% Pb; самую низкую температуру плавления 183°C; наилучшую жидкотекучесть, что обеспечивает хорошее заполнение шва и в связи с этим хорошие механические свойства. Такой сплав обозначают ПОС-61 («третник», так как 1/3 в сплаве составляет свинец). Применяются также сплавы доэвтектического ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-50 и заэвтектического состава ПОС-90. Цифра в марке указывает на содержание олова. Припои такого типа имеют переходное электросопротивление $\rho = 0,14 \div 0,21 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ и применяются для пайки очень тонких проводов из меди и медных сплавов, а также в тех случаях, когда недопустим высокий нагрев в зоне пайки.

Сплавы олова и цинка образуют также диаграмму эвтектического типа (рис.6). Взаимная растворимость элементов отсутствует. Наилучшим припоем является сплав ПОЦ-90, отвечающий эвтектическому составу: 90% Sn и 10% Zn. Сплав имеет самую низкую температуру плавления 199°C из всех сплавов этой системы. Сплавы ПОЦ-70, ПОЦ-60, ПОЦ-40 также как и ПОЦ-90 используют для пайки алюминия и его сплавов.

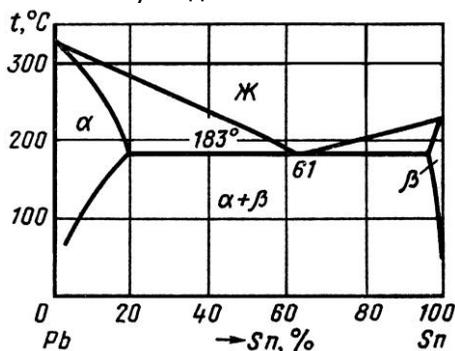


Рис.5. Диаграмма состояния Pb-Sn.

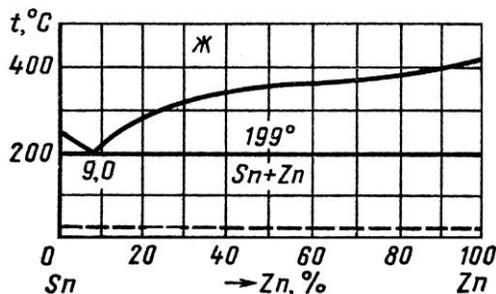


Рис.6. Диаграмма состояния Sn-Zn.

Припои для высокотемпературной пайки обеспечивают получение более прочного соединения, чем припои для низкотемпературной пайки, так как вследствие высокой температуры нагрева возможна взаимная диффузия элементов основного металла и припоя. Переходное электросопротивление твердых припоев ниже, чем мягких припоев.

Как твердые припои, используют медь, медно-цинковые и медно-фосфористые припои, а также припои, содержащие серебро. Медно-цинковые припои ПМЦ-36, ПМЦ-48, ПМЦ-54 (цифра



указывает содержание меди) имеют величину переходного электросопротивления в пределах $0,03\div 0,04$ Ом·мм²/м, температура плавления их при увеличении содержания меди возрастает от 825 до 880°C. Применение медно-фосфористых припоев ПМФ7 (цифра указывает процентное содержание фосфора) позволяет вести пайку меди без флюса, что технологически проще.

Припои, содержащие серебро, очень технологичны, так как обладают хорошей растворимостью и смачиваемостью; пригодны для пайки любых металлов и сплавов, дают соединения с хорошими механическими свойствами и имеют невысокое переходное сопротивление. Кроме серебра, содержание которого указывает цифра в марке, припой содержит медь или медь с цинком. В припоях ПСр-72, ПСр-50, ПСр-45, ПСр-10 переходное сопротивление возрастает от 0,022 до 0,065 Ом·мм²/м, температура плавления соответственно изменяется от 779 до 850°C (см. рис.4).

1.1.3. Сверхпроводники

Особую группу материалов высокой проводимости занимают сверхпроводники.

С понижением температуры электросопротивление всех металлов монотонно падает. Однако есть металлы и сплавы, в которых электросопротивление при определенной температуре, которую называют критической, резко падает до нуля и при более низкой температуре они становятся сверхпроводниками. Сверхпроводимость обнаружена у 25 элементов и более, чем в 1000 сплавах. Сверхпроводниковые свойства обнаруживают многие сплавы со структурой упорядоченных твердых растворов и промежуточных фаз (σ -фаза, фаза Лавеса и др.). При обычных температурах эти вещества не обладают высокой проводимостью.

Переход металла в сверхпроводниковое состояние считают фазовым переходом. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки, но вступают во взаимодействие между собой.

В результате этого, электроны с противоположно направленными спинами спариваются. Результирующий спиновый момент становится равен нулю и сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком, выталкивая магнитное поле. Все электронные пары располагаются на низких энергетических уровнях, где они перестают испытывать тепловые рассеяния, так как энергия, которую пара может получить от взаимодействия с ионами решетки слишком мала, чтобы вызвать это рассеяние.



Физическое и прикладное материаловедение

Сверхпроводниковое состояние разрушается не только нагревом, но также сильным магнитным полем и пропусканием электрического тока большой силы (критические значения поля и тока).

Из всех элементов, способных переходить в сверхпроводниковое состояние, ниобий имеет самую высокую критическую температуру перехода 9,17 К. Практическое использование нашли сверхпроводниковые сплавы на основе ниобия.

Промышленный сплав 65БТ (ГОСТ 10994-74) содержит 22,0-26,0% Ti, 63,0-68,0% Nb, 8,5-11,5% Zr и имеет критическую температуру перехода 9,7 К. Для $T=4,2$ К критические значения плотности тока составляют $2,8 \cdot 10^6$ А/м, магнитного поля - $6,0-7,2 \cdot 10^6$ А/м. Проволоку сплава 35БТ состава 60-64% Ti, 33,5-36,5% Nb, 1,7-4,3% Zr используют в медной матрице, как композиционный материал.

Оба сплава применяют в соленоидах, кабелях и магнитах колоссальной мощности.

Способность сверхпроводников выталкивать магнитное поле нашла применение в магнитных насосах, позволяющих генерировать магнитные поля колоссальной напряженности, а также в криогенных гироскопах. Якорь гироскопа, изготовленный из сверхпроводника, «плавает» в магнитном поле. Отсутствие опор и подшипников устраняет трение и повышает долговечность гироскопа.

1.2. СПЛАВЫ ПОВЫШЕННОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Такие материалы имеют применение для прецизионных элементов сопротивления (обмоток потенциометров, шунтов, катушек сопротивления, резисторов термопар, тензометрических датчиков) и нагревательных элементов электрических приборов и печей.

Повышенное сопротивление обеспечивается применением металлических сплавов со структурой твердых растворов. Как указывалось выше, физико-механические свойства, в том числе электросопротивление таких сплавов изменяется по криволинейной зависимости (см. рис.3), причем электросопротивление сплавов выше сопротивления металлов его составляющих. Кроме этого, сплавы высокого сопротивления должны обладать малым температурным коэффициентом электросопротивления, а также высокой жаростойкостью, что особенно важно для нагревательных



элементов. При использовании сплавов в электроизмерительных приборах в паре с медью от них требуется малая ТЭДС. В большинстве случаев сплавы используют в виде лент или проволоки, а поэтому они должны обладать хорошей пластичностью.

Все сплавы с повышенным электросопротивлением делят на две группы: реостатные сплавы, рабочая температура которых не выше 500°C, и сплавы для нагревательных элементов, рабочая температура у которых значительно выше и доходит до 1100°C.

ТЭДС, В

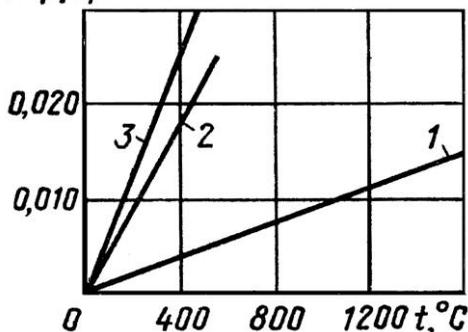


Рис.7. Зависимость ТЭДС для термопар: 1 - медь-манганин; 2 - медь-константан; 3 - медь-копель

Сплавы константан и копель (табл.3) в паре с медью обладают большой ТЭДС (рис.7), поэтому в измерительных схемах и для прецизионных сопротивлений используют манганин. Константан и копель используют для термопар.

Таблица 3

Химический состав (%) и свойства реостатных сплавов (ГОСТ 492-73)

Марка сплава	Ni	Mn	Cu	ρ , Ом·мм ² /м	α , 1/°C	$t_{\text{раб}}$, °C
МНМц-3-12 (манганин)	2,5-3,5	11,6-13,15	Остальное	0,43	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	200
МНМц-40-1,5 (константан)	39-41	1-2		0,48	$3 \cdot 10^{-5}$	500
МНМц-43-0,5 (копель)	42,5-44,0	0,1-1,0		0,50	$(1-4) \cdot 10^{-4}$	500

Для получения стабильных значений электросопротивления и коэффициента электросопротивления проволоку из манганина подвергают рекристаллизационному отжигу в вакууме при 400°C,



Физическое и прикладное материаловедение

а после изготовления сопротивления подвергают повторному высокому нагреву (250°C) для устранения остаточных напряжений.

Сплавы для нагревательных элементов включают сплавы на железной и никелевой основе, что обеспечивает высокое электросопротивление вследствие образования твердых растворов (табл.4). Для повышения жаростойкости сплавы должны содержать высокий процент хрома и алюминия. Однако последний ухудшает пластичность сплава и затрудняет тем самым получение проволоки. Так как сплавы на железной основе дешевы, их используют для грубых реостатов и нагревательных элементов в мощных электронагревательных установках и промышленных печах.

Таблица 4

Химический состав (%) и свойства сплавов для нагревательных элементов

Марка сплава	Cr	Al	Fe	Ni	ρ , Ом·мм ² /м	α , 1/°C	$t_{\text{раб}}$, °C
0X23Ю5 (хромаль)	21,5-23,5	4,6-5,3	Остальное	-	1,37	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1200
X13Ю4 (фехраль)	12-15	3,5-5,5		-	1,26	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1000
X20H80 (нихром)	20-23	-	Менее 1,5	75-78	1,11	$9 \cdot 10^{-5}$	1100

При температурах выше 1200°C используют сплавы на основе тугоплавких металлов (W, Mo, Ta), а также керамические материалы (силит). Силитовые стержни спекают из карбида кремния и используют в качестве нагревателей в электрических печах до 1500°C. Силит является полупроводниковым материалом и имеет высокое электросопротивление (0,1-10 Ом·см).



2. КОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Электрические контакты подразделяют на разрывные, скользящие и неподвижные. Основное требование для всех контактов - малое переходное электросопротивление.

Материалы для разрывных контактов. Эти контакты предназначены для периодического замыкания и размыкания цепи и работают в наиболее трудных условиях. В процессе работы разрывных контактов возникает искра или электрическая дуга, что вызывает коррозию и электрический износ (эрозию). Коррозия приводит к окислению контакта. Это повышает переходное электросопротивление, вызывает разогрев и сваривание (или прилипание) контакта. Электрический износ приводит к появлению на контактных поверхностях кратера на одном контакте и иглы - на другом, так как металл контакта плавится, испаряется, распыляется на рабочей поверхности и переносится с одного контакта на другой. Сопротивление электрическому износу в металлах растет с повышением температуры плавления, в сплавах оно повышается с ростом твердости и прочности. Из всего сказанного следует, что материал для разрывных контактов должен иметь не только небольшое переходное электросопротивление, но и хорошее сопротивление коррозии и электрическому износу.

В зависимости от электрической мощности разрывные контакты подразделяют на слабонагруженные и высоконагруженные.

Слабонагруженные контакты изготавливают из благородных металлов: золота, серебра, платины, палладия и их сплавов, которые обладают низким переходным электросопротивлением и повышенной стойкостью против окисления. Высокой стойкостью против электрического износа эти металлы и сплавы не обладают, поэтому их можно использовать только в слабонагруженных контактах.

Наибольшее распространение имеет серебро и сплавы на его основе. Основным преимуществом серебра является его высокая электропроводность, а следовательно, малое переходное электросопротивление. Однако при воздействии электрической дуги оно окисляется и подвергается электрическому износу. Окисление не приводит к значительному росту переходного электросопротивления, так как окисел серебра электропроводен и при нагреве восстанавливается. Чистое серебро применяют в слабонагруженных контактах при небольшой частоте переключения. Серебро технологично в производстве проката и наиболее дешево из всех благородных металлов.



Физическое и прикладное материаловедение

Широко применяются также сплавы серебра с медью, которые образуют диаграмму состояния с эвтектикой и областями ограниченной растворимости твердых растворов (см. рис.4). Такие сплавы сохраняют высокую электропроводность и имеют более высокую твердость и сопротивление электрическому износу, чем чистое серебро. Но медь ухудшает стойкость сплавов против окисления, а поэтому такие сплавы используют также в слаботокопроводящих контактах, где нет дуги.

Высоконагруженные контакты изготавливают из вольфрама, молибдена, их сплавов и металлокерамических композиций. Вольфрам вследствие тугоплавкости хорошо сопротивляется электрическому износу. Кроме этого, такие контакты не свариваются в работе, а поэтому их применяют при большой частоте переключения и высоких давлениях. Несмотря на окисление, вольфрам имеет невысокое и устойчивое переходное сопротивление, так как он достаточно электропроводен, а окисная пленка вольфрама при контакте разрушается.

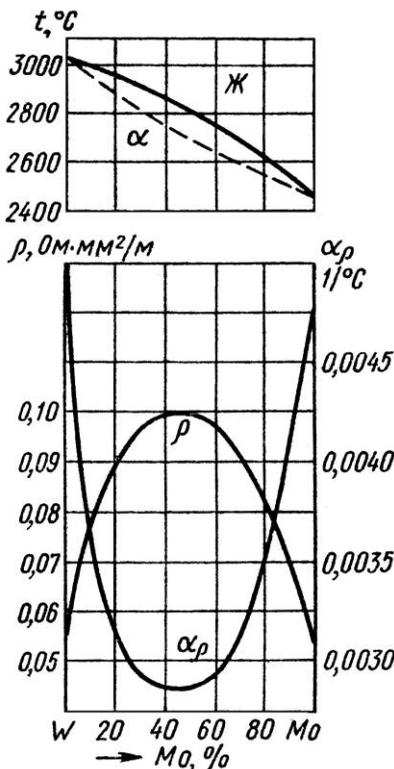


Рис.8. Диаграмма состояния и свойства сплавов W-Mo

В тех же целях используют вольфрамовые сплавы с молибденом (рис.8). Эти сплавы с 40-50% Mo обладают высоким сопротивлением электрическому износу, но вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов, электросопротивление сплавов и переходное электросопротивление велико. Сплавы обладают пониженным сопротивлением газовой коррозии, так как молибден способствует получению легко испаряющихся окисных пленок. Поэтому такие сплавы можно использовать в мощных контактах, но в среде инертных газов или в вакууме. Сплавы вольфрама с 45% Mo помимо контактов используют для нитей накаливания электрических ламп и катодов, как сплавы повышенного сопротивления.

В наиболее мощных контактах используют спеченные композиции вольфрама с серебром или медью, либо спекают пористый вольфрам, который затем пропитывают жидкой медью или серебром в вакууме.

Разработан новый способ обработки серебряно-медных контактов - метод внутреннего окисления. Сплав COM-10 с содержанием 10% Cu и структурой $\alpha + \beta_{II}$ подвергают длительному (в течение 50 ч) окислению при температуре 700°C на воздухе. Благодаря большой растворимости и скорости диффузии кислорода в серебре (в α -фазе) он проникает в металл и окисляет менее благородную медь (β -фазу). В результате такой обработки получается композиционный материал: в серебряной матрице равномерно распределены окислы меди. Наличие окислов меди повышает сопротивление свариванию и стойкость против электрического износа. Такие сплавы применяют в тяжелонагруженных контактах. Кроме этого, такие материалы можно использовать в скользящих контактах, так как у них высокое сопротивление свариванию.

Материалы для скользящих контактов. К ним предъявляют те же требования, что и к разрывным. Но основное требо-



вание - это высокое сопротивление свариванию, в связи с этим кроме вышеназванного окисленного серебряно-медного сплава, применяют металло-керамические композиции из порошков меди или серебра с небольшой добавкой графита, который препятствует свариванию (МГЗ, МГ5, СГЗ, СГ5). Цифра в марках указывает на содержание графита в процентах.

Материалы для неподвижных контактов. Эти контакты должны иметь низкое значение переходного сопротивления. Кроме этого, это значение должно быть стабильным при небольших контактных усилиях, поэтому материал для зажимных контактов должен быть коррозионностойким и не образовывать окисных пленок высокого электросопротивления на контактной поверхности. Таким требованиям удовлетворяют: медь, латунь, цинк.



3. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

К этим металлам и сплавам относят обычно прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения и упругости, немагнитные, коррозионностойкие и теплостойкие сплавы, термометаллы и другие, а также редкие элементы.

3.1. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения.

В приборостроении требуются сплавы с различными заданными значениями коэффициентов теплового расширения (табл.5).

Таблица 5

Химический состав, основная техническая характеристика и примерное назначение сплавов с заданным коэффициентом теплового расширения

Марка	Основные компоненты, %	Основная техническая характеристика	Примерное назначение
1	2	3	4
<i>Сплавы с малым коэффициентом теплового расширения</i>			
36Н (инвар)	35-37 Ni; <i>Fe - остальное</i>	Сплав с минимальным коэффициентом теплового расширения $1,5 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -60 до $+100$ $^\circ\text{C}$	Для деталей высокоточных измерительных и контрольных приборов, требующих постоянных размеров в интервале климатических изменений температуры; для изготовления термометалла
32НҚД (ЭИ630А, Н32К4Д)	31,5-33 Ni; 3,2-4,2 Co; 0,6-0,8 Cu; Fe - остальное	Сплав с минимальным коэффициентом теплового расширения $1,0 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -60 до $+100$ $^\circ\text{C}$	Для деталей высокоточных приборов, работающих при повышенных механических нагрузках и требующих постоянных размеров в интервале климатических изменений температуры
35НКТ (Н35КТ)	34,0-35,0 Ni; 5,0-6,0 Co; 2,3-2,8 Ti; Fe - остальное	Сплав с низким коэффициентом теплового расширения $4 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -60 до $+100$ $^\circ\text{C}$ с повышенной механической прочностью (в 2 раза превосходящей инвар)	Для деталей высокоточных приборов, работающих при повышенных механических нагрузках и требующих постоянных размеров в интервале климатических изменений температуры



Сплавы с заданным коэффициентом теплового расширения для спаев и соединений с другими материалами

29НК (Н29К18, ковар)	28,5-29,5 Ni; 17-18 Co; Fe - остальное	Сплав с низким коэффициентом теплового расширения $(4,5 \div 6,5) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -70 до +420°C	Для различных вакуумноплотных спаев элементов приборов и аппаратов со стеклами С49-1, С49-2 (ЗС-5), С48-1 (ЗС-8), С47-1 (46)
33НК (Н33К17)	32,5-33,5 Ni; 16,5- 17,5 Co; Fe - остальное	Сплав со средним коэффициентом теплового расширения $(6 \div 12) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -70 до +500°C	Для изготовления вакуумноплотных соединений с керамикой и стеклокерамикой
1	2	3	4
47НХ (Н47Х)	46,0-47,5 Ni; 0,7-1,0 Cr; Fe - остальное	Сплав со средним коэффициентом теплового расширения $(8 \div 10,5) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от 20 до 500°C	Для вакуумноплотных соединений с тонкими пленками «мягкого» стекла («лензос» и др.)
47НД (Н47Д5)	46-48 Ni; 4,5-5,5 Cu; Fe - остальное	Сплав со средним коэффициентом теплового расширения $(8 \div 11) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -70 до +460°C	Для спаев с «мягкими» стеклами, для соединений со слюдой «мусковит» и керамикой «стеатит»
18ХМТФ (Х18МТФ)	17-19 Cr; 0,25-0,43 Mo; 0,60 Ni; 0,25-0,45 V; 0,40-0,80 Ti; Fe - остальное	Сплав со средним коэффициентом теплового расширения $(11 \div 11,4) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в интервале температур от -70 до +550°C	Для вакуумноплотных соединений с контрастным стеклом С87-1, Б9-1

Из этих сплавов представляют интерес следующие:

А. Сплавы с минимально возможным коэффициентом теплового расширения (практически равным нулю) в интервале температур $-60 \div +100^\circ\text{C}$. Их используют для изготовления деталей высокоточных приборов, аппаратов, устройств, требующих стабильности размеров в интервале климатических изменений температуры. Линейные размеры таких деталей практически не изменяются при нагреве до $50-60^\circ\text{C}$.

Б. Сплавы с определенными заданными коэффициентами теплового расширения в интервале рабочих температур ($-70 \div +500^\circ\text{C}$ и выше), обычно близкими или равными по величине соответствующим коэффициентам теплового расширения со-



единяемых с ними материалов. Обычно эти сплавы служат для соединения с неорганическими диэлектриками (стеклом, керамикой, слюдой, искусственным сапфиром и т. д.), создавая вакуумноплотные спаи элементов приборов и различной аппаратуры.

В. Сплавы с заданными коэффициентами теплового расширения, отличающимися на заданную величину (часто значительную) от соответствующих коэффициентов теплового расширения других металлов или сплавов и стабильными в интервале рабочих температур. В этом случае сплавы служат для создания элементов приборов и аппаратуры, чувствительных к изменению температуры окружающей среды.

3.2. Прецизионные сплавы с особыми упругими свойствами.

Представляют интерес сплавы с высоким пределом упругости, применяемые для изготовления упругих чувствительных элементов приборов, с высоким неизменяющимся при изменении температуры модулем упругости, применяемые для упругих элементов особо точных приборов, с высокими упругими свойствами, обладающие коррозионной устойчивостью, теплостойкостью, немагнитностью. Основные данные по этим сплавам приведены в табл.6.

Таблица 6

Сплавы с особыми упругими свойствами

Сплав	Химический состав	Техническая характеристика	Примерное назначение
42НХТЮ (Н41ХТ)	5,1-5,9 Cr; 41,57-43,5 Ni; 0,5-1,0 Al; 2,4-3 Ti; Fe - остальное	Сплав дисперсионно-вердеющий с низким температурным коэффициентом модуля упругости до +100°С. Высокочувствительный ($\sigma_B=120\div 160$ МПа)	Для изготовления упругих чувствительных элементов, работающих при температуре до 100°С (пружины, мембраны, датчики давления, трубки Бурдона, диафрагмы и др.)

Физическое и прикладное материаловедение

97НЛ (ЭИ996)	2,1-2,5 Вe; Ni - остальное	Сплав дисперсионно- твердеющий, коррозион- нстойкий с высокими упругими характеристи- ками, предел прочности 160÷190 МПа, модуль нормальной упругости 20000÷21000 МПа, удар- ное электросопротивле- ние 0,35 мкОм·м	Для токоведущих и силовых упругих чувствительных элементов, работающих при температуре до 300°С
10КНХМВ	1,8-2,2 Mn; 14-16 Ni; 18-20 Cr; 39- 41 Co; 3-4 Mo; 3,5-4,5 W; Fe - остальное	-	Растяжки и подвесы элект- роизмерительных приборов
36НХТЮ (Н36ХТЮ, ЭИ702, ЭИ702С)	0,8-1,2 Mn; 11.5- 13 Ni; 35-37 Cr; 0,9-1,2 Al; 2,7- 3,2 Ti; Fe - остальное	Сплав немагнитный кор- розионнстойкий дис- персионнотвердеющий повышенной прочности (предел прочности 120- 160 МПа, с высоким мо- дулем нормальной упру- гости (19000-20000 МПа)	Упругие чувствительные элементы приборов и дета- лей, работающих в азотной кислоте и других агрессив- ных средах при температу- рах до 200°С - манометриче- ские трубки, сильфоны, трубки Бурдона, анероидные коробки, витые и цилиндри- ческие пружины
40КХНМ (К40НХМ)	1,8-2,2 Mn; 19-21 Cr; 15- 17 Ni; 6,4-7,4 Mo; 39- 41 Co; Fe - ос- тальное	Сплав высокопрочный (предел прочности про- волоки до 270 МПа) с высокими упругими свойствами (модуль нормальной упругости 20000 МПа), немагнит- ный, коррозионнстой- кий в агрессивные сре- дах и в условиях тропи- ческого климата.	Для заводных пружин часов механизмов, витых цилинд- рических пружин, работаю- щих при температурах до 400°С и в резко, агрессивных средах, для кернов электро- измерительных приборов. Применяется после высокого наклепа и последующего отпуска.



3.3. Термобиметаллы.

Термобиметалл - это материал, состоящий из двух или нескольких слоев металла или сплава с различными коэффициентами теплового расширения. Слой металла или сплава (составляющая, компонент) с большим коэффициентом теплового расширения называют активным, с меньшим - пассивным. Между активным и пассивным слоями может находиться промежуточный. Слои термобиметалла прочно соединены по всей поверхности соприкосновения (обычно сваркой) и, таким образом, представляют собой единое целое.

На различии в коэффициентах теплового расширения слоев термобиметалла, обуславливающим его способность к деформации при изменении температуры, основаны принцип действия и практическое применение в виде термобиметаллических элементов.

Механизм действия термобиметаллических элементов следующий: полоса, лента, диск или любой другой элемент из термобиметалла, имеющий плоскую форму при исходной температуре, в процессе нагрева деформируется (изгибается) за счет неравномерного распределения внутренних напряжений в его сечениях, вызванного вышеуказанным различием в коэффициентах теплового расширения его слоев. Изгиб происходит таким образом, что при нагреве слой с большим коэффициентом теплового расширения (испытывающий напряжения сжатия) находится с выпуклой стороны, а слой с меньшим коэффициентом теплового расширения (испытывающий напряжения растяжения) - с вогнутой стороны. При охлаждении термобиметаллический элемент изгибается в противоположном направлении. Однако термобиметаллические элементы могут фиксировать (или измерять) не только изменение температуры окружающей среды, но и все изменения состояния, процессов, параметров, связанные с вышеуказанным изменением температуры. При этом термобиметалл может выполнять функции измерительного, компенсационного, регулирующего или защитного элемента.

Получение оптимальных свойств термобиметалла достигается подбором (т.е. определенным сочетанием) его активного и пассивного компонентов.

Высокая температурная чувствительность термобиметалла получается сочетанием компонентов, значительно отличающихся друг от друга по температурным коэффициентам расширения. Линейная зависимость деформации от температуры, отсутствие



гистерезиса этой деформации достигается в основном за счет применения для компонентов термобиметалла материалов с высокими упругими свойствами сохраняющимися во всем диапазоне рабочей температуры. Высокий предел упругости и максимально высокий модуль упругости на растяжение и сжатие компонентов термобиметалла в заданном интервале температур обеспечивают в процессе его работы отсутствие в нем пластической деформации.

Оптимальными свойствами должен обладать термобиметалл, сочетающий высокие упругие свойства и большую или заданную разность температурных коэффициентов расширения компонентов.

Материалы для изготовления термобиметалла. В качестве материалов для компонентов термобиметалла принципиально могут применяться как чистые металлы, так и сплавы. За исключением никеля, используемого для изготовления активного компонента, чистые металлы почти не используются, так как трудно найти металл, сочетающий необходимый комплекс свойств и технологичность, а также экономичный.

Среди сплавов наибольшее применение для изготовления термобиметаллов находят сплавы системы железо - никель. Никель оказывает сильное влияние на физические свойства железа, резко изменяя его электропроводность, теплопроводность и коэффициент теплового расширения. Сплавы этой системы, содержащие более 20 % Ni, обладают особыми свойствами, в частности имеют особенности теплового расширения. Эти сплавы, сильно различаясь по температурным коэффициентам теплового расширения, обладают высокими механическими, например упругими, свойствами, мало отличающимися друг от друга. Сваренный из этих сплавов термобиметалл совершенно однороден по механическим свойствам по всему сечению и может рассматриваться как однородное тело. При этом он может обладать большой или заданной температурной чувствительностью, что облегчает расчет прогиба и напряжений в термобиметаллическом элементе.

Наиболее интересным сплавом в этой системе, применяемым для изготовления пассивных компонентов, является сплав, содержащий 36 % Ni, так называемый инвар (т.е. неизменяющийся). Он имеет чрезвычайно низкий коэффициент теплового расширения, минимальный в этой системе (примерно в 12 раз меньший, чем у железа), малую теплопроводность и высокое удельное электросопротивление (1,0 мкОм·м). Малым коэффициентом теплового расширения в системе Fe-Ni обладают также сплавы с



еще большим содержанием никеля (до 50%).

Очень низким (практически равным нулю) и стабильным коэффициентом теплового расширения обладает сплав системы Fe-Ni, легированный кобальтом (суперинвар).

Для изготовления пассивных компонентов применяют также сплавы системы Fe-Ni (Ni 36-48%), легированные Cr (6 %) или Ti (2,5 %) и Al (0,6%).

Для повышения стабильности и улучшения свойств сплавы системы Fe-Ni легируют хромом, марганцем, молибденом. Хорошими свойствами обладает стабилизированный сплав Mn с присадкой Ni и Cu. Он имеет высокое удельное электросопротивление.

Кроме системы Fe-Ni есть много сплавов с высоким α_L , но в качестве активных компонентов могут применяться немногие, а именно те из них, которые имеют модуль упругости, близкий по значению модулю упругости пассивного компонента, и хорошую свариваемость. К ним относятся сплавы меди с цинком (латуни), с оловом (бронзы), с никелем и т. д.

Термобиметалл изготавливают в виде холоднокатаных нагретых лент и полос по ГОСТ 10533-78.

Термобиметалл технологичен: хорошо выдерживает штамповку, гибку, клепку, сварку. После проведения этих технологических операций необходима термическая обработка термобиметалла, которая устраняет или уменьшает внутренние напряжения, возникающие в процессе изготовления термобиметалла и изделий из них, делает стабильными свойства термобиметаллов в рабочих условиях. Стабилизирующая термообработка должна быть конечной технологической операцией, она проводится по окончании всех технологических процессов, вызывающих наклеп. По ГОСТ 10533-78 термическую обработку термобиметалла рекомендуется проводить в вакууме или в защитной атмосфере (водород, аргон) для предохранения поверхности металла от окисления.

Как дополнительная операция рекомендуется термотренировка изделий в приборах (или узлах приборов). Термотренировку следует проводить в интервале температур, соответствующем условиям эксплуатации приборов. После термотренировки производят окончательную тарировку прибора.

Для обеспечения высоких прочностных характеристик в изделиях из биметалла марки ТБ0921 ($\sigma_B=1300$ МПа; $\sigma_T=1150$ МПа и HV370) рекомендуется производить по режиму: нагрев до температуры 630°C, выдержка при этой температуре не менее 3 ч, скорости нагрева и охлаждения произвольные. Термобиметалл при-



Физическое и прикладное материаловедение

меняется для изготовления чувствительных к изменению температуры элементов приборов, аппаратов и автоматических устройств (температурные компенсаторы, тепловые реле, реле времени, чувствительные элементы термометров и регуляторов времени).



4. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

4.1. Полупроводниковые материалы.

4.1.1. Строение и свойства полупроводниковых материалов.

К полупроводниковым относятся материалы, обладающие удельным электросопротивлением в пределах от 10^{-3} до 10^{10} Ом·см. К этим материалам относятся 12 элементов (табл.7), представляющие простые полупроводники, а также многие химические соединения элементов различных групп периодической таблицы Д.И. Менделеева (табл.8). Из простых полупроводников наиболее распространены германий (Ge) и кремний (Si).

Таблица 7

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых элементов

Элемент	Группа	Ширина запрещенной зоны, эВ	<i>Элемент</i>	Группа	Ширина запрещенной зоны, эВ
Бор	III	1,1	<i>Мышьяк</i>	V	1,2
Углерод (алмаз)	IV	5,3	<i>Сурьма</i>	V	0,12
Кремний	IV	1,12	<i>Сера</i>	VI	2,5
Германий	IV	0,72	<i>Селен</i>	VI	1,7
Олово (Sn _α)	IV	0,08	<i>Теллур</i>	VI	0,36
Фосфор	V	1,5	<i>Иод</i>	VI	1,25

Таблица 8

Ширина запрещенной зоны и структура сложных полупроводниковых фаз

Соединение			Тип решетки	Тип связи	Ширина запрещенной зоны, эВ
Название	Формула	Тип			
Карбид кремния	SiC	A ^{IV} B ^{IV}	<i>Гексагональная</i>	<i>Ковалентный</i>	2,8
Антимониды	InSb	A ^{III} B ^V	<i>Кубическая</i>	Ионно-ковалентный	0,27
Арсениды	GaAs				1,52



Сульфиды	ZnS	A ^{II} B ^{VI}	Гексагональная	Ионный	3,7
	CdS				2,4
Оксиды	ZnO		Кубическая		3,2
	FeO				1,5

Германий и кремний - элементы IV группы, имеют кристаллическую решетку алмаза с ковалентным типом межатомной связи. В такой решетке атом, расположенный в центре правильного тетраэдра, имеет четырех соседей, с которыми он вступает в ковалентную связь (рис.9), достраивая свою валентную зону до восьми электронов (рис.10). В результате каждый валентный электрон становится «общим» для двух атомов и валентная зона каждого атома оказывается заполненной.

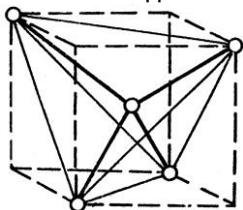


Рис.9. Атомно-кристаллическая решетка алмаза.

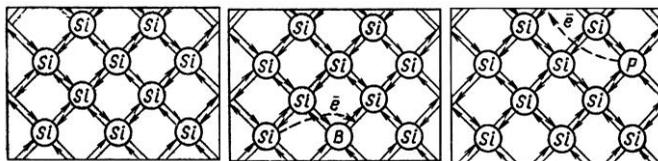


Рис.10. Схема ковалентной связи в кремнии: а - в чистом кремнии; б - в кремнии, легированном акцепторной примесью; в - в кремнии, легированном донорной примесью.

Появление электрического тока в полупроводнике возможно лишь тогда, когда часть электронов покидает заполненную валентную зону и переходит в зону проводимости, где они становятся носителями электрического тока. Для перехода из одной зоны в другую электроны должны пройти зону запрещенных энергий, для чего необходима определенная энергия, которую полупроводник может получить в виде света или теплоты. При нагреве увеличивается концентрация носителей электрического тока и электросопротивление полупроводника уменьшается.

Чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше должен быть нагрев полупроводника для разрушения ковалентных связей и образования носителей тока. Так, у кремния эта величина существенно выше, чем у германия, поэтому при нагреве кремний сохраняет высокие постоянные значения электросопротивления



до больших температур, что позволяет использовать кремниевые приборы для работы при более высоких температурах, чем германиевые.

В кристаллах с ковалентной связью проводимость электрического тока может осуществляться как путем перемещения электронов (электронная - n проводимость), так и путем перемещения «дырок» (дырочная - p проводимость). Вследствие большой подвижности электронов в «идеальных» кристаллах химически чистого полупроводника электронная проводимость превалирует. В реальных кристаллах химически чистых германия и кремния может превалировать дырочная проводимость из-за неизбежных дефектов в упаковке атомов (дислокации, вакансии, границы зерен, блоков и т.д.). Проводимость, обусловленная нарушением ковалентных связей в химически чистом полупроводнике, называется *собственной проводимостью*. Однако получить химически чистые элементы весьма сложно. Вследствие этого, полупроводники всегда содержат примеси, которые меняют характер и величину проводимости. Электропроводность, обусловленная присутствием примесей в полупроводнике, называется *примесной*.

Примеси элементов V группы в германии и кремнии вызывают преобладание электронной проводимости, так как отдают в валентную зону кристалла полупроводника четыре электрона, а пятый становится носителем электрического тока. Такие примеси называют *донорными*. Для германия ими являются мышьяк и сурьма, а для кремния - фосфор и мышьяк. Полупроводники, в которых преобладают донорные примеси, называются *электронными или n-типа*.

Примеси элементов III группы вызывают преобладание дырочной проводимости, так как отдают в валентную зону кристалла полупроводника только три электрона. В кристалле образуются незаполненные связи - «дырки», что вызывает ряд последовательных перемещений соседних электронов. В результате дырка перемещается подобно положительному заряду. Такие примеси называют *акцепторными*. Для германия ими служат: галлий и индий, для кремния - бор и алюминий. Полупроводники с преобладанием акцепторных примесей называются *дырочными или p-типа*.

К основным характеристикам полупроводниковых материалов относятся электросопротивление, которое зависит от концентрации и подвижности носителей электрического тока, а также время жизни носителей электрического тока. Каждая из этих характеристик зависит от природы и количества примесей, а также



от наличия дефектов кристаллической структуры.

Все сказанное объясняет необходимость получения монокристаллического германия и кремния высокой степени чистоты и совершенной кристаллической структуры с последующим легированием в строго контролируемых микродозах.

Кроме химически чистых элементов, в полупроводниковой технике находят применение сложные полупроводниковые соединения. Это промежуточные фазы элементов разных групп периодической таблицы: соединения элементов четвертой группы $A^{IV}B^{IV}$; третьей и пятой группы $A^{III}B^V$ а также второй и шестой группы $A^{II}B^{VI}$.

Основной представитель соединения типа $A^{IV}B^{IV}$ - карбид кремния SiC. В гексагональной кристаллической решетке карбида кремния, как и в кубической решетке алмаза, каждый атом кремния (или углерода) имеет четырех соседей (тетраэдрическое окружение), с которыми он вступает в ковалентную связь. Атомы углерода занимают тетраэдрические поры. В результате межатомного взаимодействия валентные электроны объединяются, также как в германии и кремнии. Карбид кремния является фазой определенного стехиометрического состава, поэтому проводимость ее создают точечные дефекты структуры, частичная разупорядоченность атомов в кристаллической решетке или примеси. Примеси III и II групп относятся к акцепторным, а примеси V и IV групп - к донорным.

Из соединений типа $A^{III}B^V$ применяются соединения с сурьмой (антимониды), например InSb и соединения с мышьяком (арсениды), например GaAs (см. табл.8). Применение находят также соединения типа $A^{II}B^{VI}$. К ним относятся сульфиды (соединения с серой) и окислы (соединения с кислородом). В таких соединениях преобладает ионный тип связи. Кроме того, такие соединения в отличие от предыдущих, имеют переменный химический состав. На их основе образуются твердые растворы с избытком элемента A или B.

4.1.2. Кристаллофизические методы получения сверхчистых материалов.

Кристаллофизические методы дают возможность получать в серийном производстве материалы высокой степени чистоты, например, германий и кремний с содержанием атомов примесей в 1 см^3 $1 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{13}$ соответственно.

Кристаллофизические методы очистки основаны на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазе.



Схема диаграммы состояния для германия и примеси, которая при малых концентрациях образует с ним твердый раствор, показана на рис.11. Если общее содержание примесей составляет $N\%$, то в процессе кристаллизации при температуре 720°C в твердой фазе этой примеси будет значительно меньше N_{α} чем в жидкой фазе $N_{\text{ж}}$. Распределение примесей между фазами характеризуется коэффициентом распределения K , равном отношению концентрации примесей в твердой фазе N_{α} к концентрации примесей в жидкой фазе $N_{\text{ж}}$:

$$K = \frac{N_{\alpha}}{N_{\text{ж}}}$$

Таким образом, если примеси имеют $K < 1$, то при кристаллизации они скапливаются в жидкой фазе. Это явление легло в основу нескольких методов очистки.

При **методе зонной очистки** (рис.12) пруток технически чистого германия помещают в вакуум и при помощи индуктора ТВЧ расплавляют узкую зону, в которой и скапливаются примеси, имеющие $K < 1$. Вместе с перемещением индуктора и расплавленной зоны примеси сгоняются к правому концу. Процесс повторяют многократно, либо используют сразу несколько индукторов и через них проталкивают графитовую лодочку с прутком германия. После окончания процесса правый конец прутка отрезают.

Метод зонной очистки широко применяют для очистки германия от всех примесей, за исключением бора, у которого $K = 1$. После зонной очистки слиток германия имеет поликристаллическую структуру и еще не пригоден для производства полупроводниковых приборов.

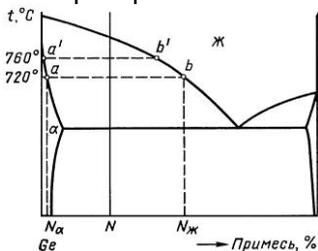


Рис.11. Схема диаграммы состояния системы германий – примесь.

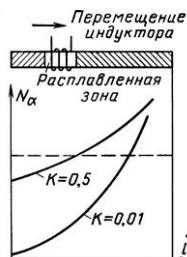


Рис.12. Схема установки зонной очистки германия.

Метод вытягивания монокристалла из расплава используют для получения сверхчистых монокристаллов германия.

Как уже отмечалось, дефекты кристаллического строения, неизбежные в поликристаллах, ухудшают электрические свойства



Физическое и прикладное материаловедение

полупроводников. Монокристаллы лишены многих дефектов, их структура более совершенна. Кроме этого, при медленном росте кристалла, лишенного дефектов, атомам примеси трудно внедряться в кристаллическую решетку основного элемента и монокристалл получается химически чистым. Для получения монокристаллов используют метод Чохральского.

Германий после зонной очистки помещают в тигель и расплавляют в вакууме, а затем поддерживают расплав при температуре несколько выше температуры плавления. В расплав опускают затравку, которая представляет собой стержень сечением 5×5 мм, вырезанный из монокристалла германия в определенном кристаллографическом направлении. К затравке предъявляют жесткие требования в отношении дефектов кристаллографической структуры, так как все ее дефекты «наследуются» в монокристалле, ухудшая его полупроводниковые свойства. Затравку слегка оплавливают для устранения остаточных напряжений, возникших при механической обработке, так как они дезориентируют кристаллографические плоскости в растущем кристалле и приводят к получению поликристалла.

После оплавления затравку медленно вытягивают из расплава, который вследствие адгезии приподнимается над поверхностью, охлаждается и затвердевает.

Для лучшей очистки затравку и тигель вращают либо с разными скоростями, либо в разные стороны. Это создает лучшее перемешивание раствора и более однородный температурный режим. Скорость вытягивания должна быть небольшой - порядка $0,1$ мм/с, а скорость вращения не менее 60 об/мин.

При вытягивании монокристалла с постоянной скоростью из расплава, поддерживаемого при определенной температуре, степень очистки по длине кристалла получится переменной, так как по мере вытягивания расплав обогащается примесями, и конец монокристалла будет загрязнен ими. Этот дефект устраняют, постепенно уменьшая скорость вытягивания, так как изменение скорости вытягивания меняет коэффициент распределения K . (рис.13).

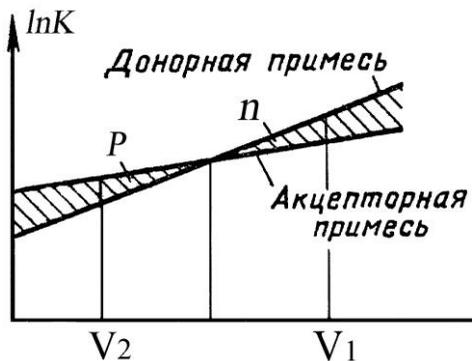


Рис.13. Зависимость коэффициента распределения K доновой и акцепторной примесей от скорости вытягивания V .

Кроме этого, выращивание монокристалла прекращают прежде, чем будет использован весь расплав. В этом случае примесь останется в ванне.

Для кремния рассмотренные методы не приемлемы из-за его высокой химической активности и высокой температуры плавления ($t_{пл}=1414^{\circ}\text{C}$). При такой высокой температуре кремний загрязняется материалом тигля. Кроме этого, коэффициент распределения у кремния со многими примесями больше, чем у германия, а с примесью бора, также как у германия, близок к единице ($K=0,90$).

Метод бестигельной зонной очистки, применяемый для кремния, включает основные принципы ранее описанных методов (рис.14).

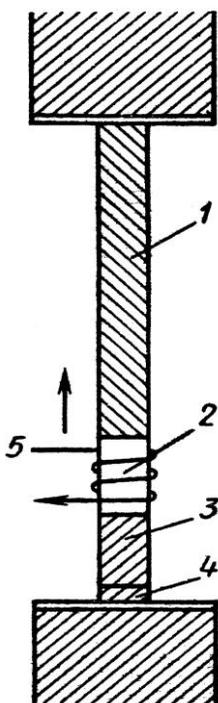


Рис.14. Схема установки для безтигельной зонной очистки кремния: 1-поликристалл; 2- расплавленная зона; 3- монокристалл; 4- затравка; 5 - индуктор ТВЧ.

Пруток технически чистого кремния укрепляют вертикально. В нижней части прутка укрепляют затравку монокристалла. Нагрев производят индуктором ТВЧ, который слегка оплавляет затравку, а затем медленно поднимается вверх. На затравке кристаллизуется монокристалл. Примеси скапливаются в жидкой расплавленной зоне и перемещаются к верхнему концу прутка, который после окончания процесса отрезают. Процесс повторяют многократно.

Таким способом очищают прутки небольшого размера. Ширина расплавленной зоны должна быть небольшой, чтобы расплав удерживался силами поверхностного натяжения.

Помимо описанных методов, позволяющих получать крупные объемные монокристаллы германия, кремния, а также некоторых полупроводниковых соединений, разрабатывается принципиально новая технология - получение *эпитаксиальных пленок*. Технология получения таких пленок позволяет создавать высокоомные (более чистые) кремний и германий; исключить трудную технологическую операцию разрезки монокристаллов на тонкие пластины; получать сложные полупроводниковые материалы (например карбид кремния), производство которых в виде объемных монокристаллов затруднено вследствие высокой стоимости процесса.

Последнее обусловлено либо низкой производительностью, либо высокой температурой плавления и химической активностью компонентов, либо летучестью одного из компонентов соединения ($A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$). Кроме этого, применение тонких пленок толщиной 15-20 мкм улучшает параметры прибора, так как при разрезке объемных монокристаллов нельзя получить пластины тоньше, чем 100-200 мкм. Излишняя толщина пластин ухудшает частотные



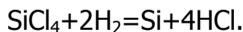
свойства приборов из-за роста потерь.

Эпитаксиальные пленки выращивают на подложке из монокристалла того же или другого материала. В первом случае эпитаксиальный слой при правильной технологии становится естественным продолжением подложки. При подложке из другого материала эпитаксиальная пленка полупроводника будет монокристаллической только в том случае, если между кристаллографическими решетками будет структурное и размерное соответствие, т.е. межатомные расстояния (угловые и линейные) будут отличаться не более, чем на 25%.

Наиболее прост и технологически управляем процесс получения эпитаксиальных пленок методом водородного восстановления хлоридов.

Такой метод используют для получения высокоомных пленок германия и кремния на монокристаллических низкоомных подложках.

Хлориды кремния или германия испаряются, транспортируются потоком водорода к подложке и восстанавливаются по реакции



Пары чистого полупроводника осаждаются на подогреваемой подложке.

Этот же метод положен в основу получения легированных и сложных полупроводниковых веществ. Помимо хлоридов основного элемента в камеру вводят хлориды, либо иные соединения легирующих веществ.

4.2. Общие сведения о материалах для тонкопленочных гибридных интегральных схем.

Многие материалы в приборостроении используются для изготовления различных приборов и устройств в микроминиатюрном исполнении, в том числе на основе полупроводниковых и гибридных микросхем и микросборок, больших интегральных микросхем, элементов, основанных на использовании физических эффектов в твердых телах, высокостабильных, прецизионных тонкопленочных резисторов и делителей напряжений и т.п.

Применение новых, специальных материалов для микронэлектронных элементов и соответствующих процессов их переработки позволяет успешно решать задачи повышения надежности, точности и быстродействия приборов.

Микросхема представляет собой многокомпонентное тело из слоев композиций на поверхности или в приповерхностном



Физическое и прикладное материаловедение

слое твердого тела, ее характеристики определяются свойствами тонких слоев различных материалов, которые, в свою очередь, во многом зависят от условий их формирования и последовательности технологических операций. Поверхность твердого тела нарушает симметрию кристаллической решетки и превращает приповерхностный слой в особую, неравновесную область. «Погружение» электронной схемы вызывает необходимость получения элементов микронных и субмикронных размеров и выдвигает на первый план свойства поверхности и тонких слоев, которые для массивных образцов материалов практически не принимаются во внимание.

Наиболее важной проблемой при создании микроэлектронных приборов является применение совместимых друг с другом материалов со стабильными и воспроизводимыми характеристиками тонких слоев, а также последовательности технологических операций формирования многослойной структуры, при которой последующие операции не оказывают влияние на характеристики ранее сформированных слоев.

Материалы для микроэлектронных приборов можно условно разбить на четыре группы в соответствии с основными конструкторско-технологическими направлениями в микроминиатюризации: тонкопленочным, толстопленочным, полупроводниковым, а также материалы для селективного травления (фотолитографии).

Материалы для тонкопленочной технологии предназначены для нанесения (в вакууме или химическим способом) на общее основание тонких (до 10-12 мкм) пленок проводникового, контактного, резистивного, изоляционного назначения с формированием топологического рисунка либо в процессе осаждения с помощью маскирования, либо с помощью фотолитографии после нанесения нескольких сплошных слоев материалов.

Материалы (пасты и др.) толстопленочной технологии предназначены для нанесения на керамическую подложку резистивных, диэлектрических, контактных и проводящих слоев. Для создания необходимой топологии отдельных слоев используются трафареты из сетчатых материалов с очень малым размером ячеек. В соответствии с топологией на определенных участках трафаретов ячейки заполняются эмульсией, предохраняющей подложку от попадания пасты на эти участки. Пасты, нанесенные на подложку, приобретают необходимые свойства при температуре испарения органической связующей компоненты пасты и спекания материала.

Материалы для полупроводниковой технологии предназна-



чены для создания в твердом теле или на его поверхности микрообластей с различным характером проводимости, проводящих и изоляционных областей, контактных слоев. Полупроводниковая технология использует часть основных и вспомогательных материалов, с помощью которых создаются контактные площадки, проводниковые соединения.

Основные области применения тонко- и толстопленочной технологии в приборостроении: электроизмерительное, аналитическое приборостроение, системы промышленной автоматики, внешние устройства и устройства управления памятью электронно-вычислительных машин.

Преимущественное развитие тонкопленочной технологии в отраслях прецизионного приборостроения объясняется возможностью получения высокой разрешающей способности, точности и стабильности элементов схем. Этот вид технологии, единственно приемлемый при производстве матриц прецизионных резисторов, делителей напряжения, операционных усилителей высокого класса, стабилизаторов напряжения, а также специальных схем усилительных и измерительных приборов контроля и регулирования.

Ведущую роль тонкопленочная технология играет в производстве цифро-аналоговых и аналого-цифровых преобразователей, которые используются в большинстве комплексов современного приборостроения.

Толстопленочная технология, отличающаяся несколько меньшим циклом подготовки производства и менее сложным оборудованием, используется в приборостроении для сравнительно несложных схем в устройствах числового программного управления, ЭВМ и ряде аналитических приборов.

Полупроводниковая технология характерна для изделий массового производства таких, как электронные клавишные вычислительные машины, электронные часы, микропроцессоры и запоминающие устройства.

Для всех этих устройств в приборостроении технически обосновано и экономически целесообразно изготавливать специальные интегральные схемы высокой степени интеграции на базе технологии МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) структур. Основные достоинства МДП-структур - более простая технология формирования структуры и повышенная плотность компоновки за счет исключения изолирующих областей.

Для большинства схем запоминающих устройств более целесообразно внедрение n -канальной МОП-технологии (металл-окисел-полупроводник), позволяющей получать схемы с повы-



шенным быстродействием, необходимые для управляющих вычислительных комплексов.

Интегральные схемы, предназначенные для электронных кварцевых наручных часов и состоящие, как правило, из задающего генератора, делителя напряжения и схемы управления, должны отличаться высокой степенью интеграции, минимальным потреблением мощности, повышенной точностью и надежностью, а также низким уровнем питания.

Этим требованиям отвечает технология КМДП-структур (комплементарных металл-диэлектрик-полупроводник структур), характеризующихся наличием каналов двух типов проводимости. Технология КМДП-структур намного сложнее обычной планетарной технологии.

При необходимости выбора направления создания гибридных интегральных микросхем толсто пленочная технология обладает преимуществами по сравнению с тонко пленочной в условиях большого рассеяния мощности, необходимости внесения корректировки в параметры схемы в процессе производства, малого количества резисторов, отсутствии жестких допусков на параметры пассивных элементов, необходимости создания индуктивностей.

4.2.1. Материалы для подложек гибридных интегральных схем.

Технологический процесс изготовления тонко пленочных гибридных интегральных микросхем состоит из следующих основных этапов:

- а) подготовки диэлектрической подложки;
- б) последовательного формирования на подложке слоев резисторов, контактных площадок, проводников, обкладок конденсаторов, межслойной изоляции, защитных слоев;
- в) подгонки по номиналам, в случае необходимости тонко пленочных резисторов;
- г) установки навесных компонентов схемы;
- д) сборки и герметизации микросхемы.

Требования к материалам подложек. Конструкция гибридной интегральной схемы предполагает наличие подложки, в большинстве случаев диэлектрической (аморфной, поликристаллической или монокристаллической), на которой размещаются пленочные пассивные и навесные активные и пассивные элементы. Подложка обеспечивает не только размещение этих элементов, но и сама может являться частью гибридной интегральной схемы. В частности, величина связей емкостных и индуктивных



Физическое и прикладное материаловедение

между отдельными элементами схемы определяется диэлектрической постоянной материала и толщиной подложки, что можно использовать при создании конденсаторов и индуктивностей. Многие электрические и механические свойства элементов, особенно резисторов и проводников, зависят от свойств материала и шероховатости поверхности подложки. Подложка может выполнять функцию элемента корпуса, т. е. в этом случае она должна обеспечивать также герметизацию микросхемы.

В идеальном случае подложка должна обладать малой удельной электропроводностью, химической инертностью, плоской и гладкой поверхностью, высокой диэлектрической прочностью, высокой удельной теплопроводностью, низкой стоимостью, малым разбросом на подложке значения диэлектрической постоянной, высокой химической и физической стойкостью при нагревании до 500°C в вакууме или на воздухе, температурным коэффициентом линейного расширения, по возможности, близким к температурному коэффициенту линейного расширения формируемых слоев.

Увеличивающийся уровень интеграции приводит к требованию повышения коэффициента теплопроводности материала подложки.

В настоящее время нет такого материала для подложек, который в одинаковой мере удовлетворял бы этим разнообразным требованиям. Многие органические материалы не могут быть использованы в качестве подложек из-за температурных режимов формирования элементов микросхем. Исключение составляют лишь некоторые полимерные материалы, например лавсан и полиамид. Поэтому для подложек используют в основном стекла и керамики. Монокристаллические подложки из-за их высокой стоимости используются для гибридных интегральных схем в редких случаях.

Стекланные подложки. Лучшими и наиболее широко применяемыми в мировой практике являются боросиликатные и алюмосиликатные сорта стекол. Применение щелочных стекол ограничено нестабильностью их свойств, поскольку при нагреве наблюдается их выщелачивание. Главным преимуществом стекол является возможность получения гладких поверхностей непосредственно при вытягивании из расплава, что резко удешевляет процесс изготовления подложек для гибридных схем.

К недостаткам подложек из стекла следует отнести малую теплопроводность, что не позволяет их применять при повышенном нагреве элементов схемы. При сильном нагреве предпочти-



тельное использовать стекло «пирекс», кварцевое стекло, ситаллы и керамические материалы.

Стекла имеют значительный разброс величины объемного удельного сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь и температуры размягчения. Поскольку в состав практически всех стекол входит кремнезем, химическая стойкость стеклянных подложек невысока, и в ряде случаев необходимо применять специальные меры по защите поверхностей слоями окислов или нитридов.

Стекла обычно изготавливают путем смешивания сырых исходных материалов, расплавления их в конвейерной печи с последующей вытяжкой из расплава. Оптимальные условия плавления и изготовления зависят в основном от вязкости стекла. Большинство процессов стеклообразования начинается при «точке текучести», когда вязкость становится равной 10^4 Па·с.

Стекла, содержащие окислы щелочных металлов, например натрийкаль-циевое стекло, могут быть вытянутыми при средних давлениях и отожджены при довольно низких температурах (700-1000 °С). Изменение толщины для тонких (до 1,5 мм) слоев стекла достигается регулированием скорости вытягивания.

Вязкость боросиликатных стекол в интервале обработки не изменяется быстро. Контроль толщины слоя за счет вытягивания осуществлять нельзя, поэтому ленту расплавленного боросиликатного стекла пропускают между валками. При этом зачастую из-за изменений в составе стекла и скорости охлаждения на поверхности стекла часто образуются линии вытяжки, которые устраняются шлифовкой и полировкой. Модифицированные боросиликатные имеют более крутые кривые вязкости и более пригодны для вытягивания, однако их изготовление связано с рядом проблем: трудностью регулирования температуры резистивным нагревом из-за высокого удельного сопротивления и высокой вязкости, затрудненным отжигом, склонностью к растрескиванию и наличием газовых включений.

Керамические подложки. Основными керамическими материалами для подложек тонко- и толсто пленочных схем являются керамика на основе окиси алюминия, марки «поликор» и бериллиевая керамика. Последняя обладает хорошими тепловыми свойствами, что делает ее самым приемлемым материалом для мощных схем, однако по прочности она уступает керамике на основе окиси алюминия.

Основным преимуществом керамических подложек по сравнению со стеклянными является их высокая теплопроводность.



Теплопроводность керамики на основе окиси бериллия в 200-250 раз больше, чем у стекла, однако даже незначительная добавка некоторых примесей (например, окиси алюминия) резко снижает теплопроводность.

К недостаткам следует отнести значительную шероховатость поверхности. Микронеровности необработанной керамики достигают нескольких десятых долей микрометра. Полировка существенно снижает шероховатость, но загрязняет поверхность. Многие керамические материалы имеют значительную пористость.

Керамические материалы не допускают прокатки и вытягивания из расплава. Керамика формируется и спекается с требуемыми допусками из сырья в виде очищенных окисных порошков, разбавленных органическими компонентами в качестве пластификатов, связок или смазок.

После формования, перед спеканием подложки для удаления органических связок, смазок и пластификаторов, часто необходим предварительный отжиг при 300-600°C. Затем осуществляется спекание порошка, при этом мелкие частицы соединяются рекристаллизацией и крупные частицы растут за счет мелких. Чрезмерная рекристаллизация приводит к характерной для керамических подложек шероховатости поверхности. При спекании керамика уменьшается в размерах на 10-25 % и теряет до 50 % объема из-за улетучивания связки и рекристаллизации. Для порошков с высокой температурой спекания применяют также горячее прессование, при котором уплотнение происходит без роста зерен.

Подложки из ситаллов. В отечественной промышленности в качестве материалов для подложек наиболее широко применяются ситаллы, являющиеся продуктами рекристаллизации стекол с равномерно распределенными по объему маленькими кристаллами, размер которых может быть порядка 0,01 мкм. Ситаллы имеют высокие электроизоляционные свойства, механическую прочность, термостойкость, влаго- и газонепроницаемость, химическую устойчивость. По своим характеристикам они приближаются к керамическим материалам, однако лишены таких недостатков, как сложность механической обработки, шероховатость поверхности и т.д.

Ситаллы хорошо обрабатываются, полируются, их можно прессовать, вытягивать, прокатывать и отливать центробежным способом.

Сравнительные исследования свойств тонкопленочных ком-



понентов, изготовленных на ситалле и других материалах, показали несомненное преимущество первых. Резисторы, изготовленные на ситалле, имеют меньший разброс сопротивлений по подложке, максимальный выход годных конденсаторов. Температура деформации ситалла выше, чем температура размягчения исходного стекла. Ситалл выдерживает в воздушной среде резкие перепады температуры от -60° до $+700^{\circ}\text{C}$. Он обладает высоким электрическим сопротивлением, которое несколько уменьшается с повышением температуры. По электрической прочности ситалл не уступает керамике, а по механической прочности в 2-3 раза прочнее стекла. Ситалл имеет малую газоотдачу при высоких температурах.

Анализ рентгенодифрактограмм показывает, что в ситалле СТ-50-1 имеются три фазы - аморфная стеклофаза и две кристаллические фазы, а именно: двуокись титана в форме рутила TiO_2 и клиноэнстатит Mg_2SiO_6 .

Низкотемпературная термообработка не влияет на изменение фазового состава ситаллов. При осаждении тонких слоев подложка, как правило, подвергается нагреву до температур $200-450^{\circ}\text{C}$, и, хотя в объеме подложки существенных изменений фазового состава не происходит, в поверхностных слоях имеют место определенные структурные изменения. Чтобы свести к минимуму структурные изменения в поверхностных слоях в процессе осаждения пленок и стабилизировать параметры тонкопленочных элементов микросхем, необходима предварительная термостабилизация подложек.

Материалы для подложек ограниченного применения. В ряде случаев в микроэлектронике могут быть использованы и другие материалы для изготовления подложек. Это может быть связано, например, с необходимостью встраивания микросхемы в посадочное место прибора сложной конфигурации, с применением бескорпусной конструкции микросхемы с выводами, смонтированными непосредственно в подложку, для создания микросхем с повышенной мощностью рассеяния. Наибольший интерес представляет фотоситалл и монокристаллические подложки.

Фотоситалл получается, как и другие ситаллы, путем кристаллизации светочувствительного стекла, состоящего из окиси кремния (75 %), окиси лития (11,5 %), окиси алюминия (10 %) и окиси калия с небольшими добавками азотнокислого серебра и двуокиси церия. Фотоситалл устойчив к кислотам, обладает высокой механической и термической прочностью. Теплопроводность его в несколько раз выше, чем у других ситаллов, температурный



Физическое и прикладное материаловедение

коэффициент линейного расширения составляет $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне до $120 \text{ }^\circ\text{C}$, удельное объемное сопротивление $10^7\text{-}10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Под воздействием ультрафиолетового излучения на фотоситалле проявляется конфигурация рисунка фотошаблона. В результате последующей химической обработки можно получить подложку любой формы с отверстиями и рисками размером до нескольких десятков микрон.

Монокристаллические подложки применяются для мощных схем. Получаются они разрезанием больших кристаллов (слитков) на пластины. Слитки в большинстве случаев выращиваются по методу Чохральского либо плавлением в пламени по методу Вернейля. Кристаллы, выращенные по методу Вернейля, ограничены в размерах и содержат большее количество дефектов в единице объема.

Очистка подложек. Чистота поверхности подложек во многом определяет условия и процесс формирования тонких и толстых пленок, а также их адгезию. Неполное удаление загрязнений с подложки может привести к закорачиванию электрической цепи, коррозии материалов, повышенной проницаемости влаги и к локальным отслоениям покрытий. Источниками загрязнения поверхности могут быть пыль и металлические частицы из атмосферы, жидкие химические реактивы, остатки полировочных паст, пальцы операторов, металлические пинцеты. Типичными загрязнениями являются жиры, масла из насосов, металлические частицы, силиконы, силикаты.

Очистка подложек подразумевает устранение загрязнений без нарушения поверхности самой подложки. Поэтому нельзя использовать сильные химические травители и допускать попадание абразивных материалов на поверхность подложки.

Очистка может производиться с помощью химических реакций, термообработки, ионной бомбардировки. Обычно используют комплекс различных обработок.

Для большинства подложек эффективна очистка в ультразвуковой ванне с растворителем. Степень ультразвуковой очистки зависит от частоты колебаний, их мощности, поверхностного натяжения и вязкости растворителя, расположения подложки относительно источника колебаний. Наиболее важное для очистки свойство растворителя - поверхностное натяжение: чем оно выше, тем больше энергии высвобождается при кавитации. Однако для очистки поверхностей с микротрещинами целесообразно применять растворители с низким поверхностным натяжением, которые легко проникают в микротрещины.



Для очистки поверхности в качестве растворителей используют галлоидо-замещенные углеводороды такие, как трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлористый метил и др., имеющие низкую удельную теплоемкость и легко перегоняющиеся. Химическая обработка может применяться как самостоятельно, так и в сочетании с ультразвуковой.

Хорошие результаты достигаются при очистке подложек из стекла, сапфира, керамики последовательно в ультразвуковой ванне в растворителе при температуре 70°C, промывке в проточной воде, кипячении в растворе перекиси водорода, промывке в горячей деионизованной воде, сушке в потоке чистого азота при температуре 110-120 °С.

При очистке подложек из ситаллов ультразвуковая промывка недопустима из-за возникновения поверхностных микротрещин. В связи с этим основным методом очистки поверхности ситаллов является химическая очистка. Для химической обработки поверхности ситаллов используют растворы кислот, нейтральные и кислые растворы солей, которые образуют на поверхности ситалла малорастворимые вещества (гидросиликаты, соли металлов), тормозящие процесс разрушения поверхностного слоя многофазных по своей природе ситаллов.

Наиболее оптимальной является очистка ситалловых подложек в горячих водных растворах перекиси водорода с добавлением аммиака до pH=7.

Высота неровностей при этом не возрастает, а даже немного уменьшается. После кипячения в растворителе подложки промываются в кипящей деионизованной воде, а затем сушатся в потоке горячего азота высокой чистоты. Температура сушки до 300°C.

4.2.2. Материалы для элементов тонкопленочных гибридных интегральных схем (ГИС).

Тонкопленочные элементы ГИС и различных устройств функциональной микроэлектроники могут создаваться с помощью большого многообразия технологических методов, выбор которых обуславливается назначением, характеристиками, конфигурацией элемента, условиями его эксплуатации, природой исходного материала, наличием в схеме других элементов, составом имеющегося технологического оборудования.

Наибольшее распространение получили в настоящее время вакуумные методы формирования тонких пленок - термическое испарение исходного материала и катодное распыление.



Термическое испарение основано на нагреве исходного материала или композиции материалов в вакууме до температуры, при которой возрастающая с нагревом кинетическая энергия атомов и молекул вещества становится достаточной для их отрыва от поверхности и распространения в окружающем пространстве. Это происходит при температуре, когда давление собственных паров вещества превышает на несколько порядков давление остаточных газов. При этом атомарный поток распространяется прямолинейно, и при соударении с поверхностью подложки испаряемые атомы и молекулы конденсируются на ней.

Испарение производится из жидкой либо из твердой (сублимация) фазы. Степень разрежения в камере диктуется требованиями к чистоте формируемых покрытий, химической стойкостью испаряемого материала, расстоянием до подложки, которое не должно превышать длину свободного пробега испаряемых атомов.

Метод термического испарения имеет разновидности, которые различаются по способу нагрева испаряемого материала. Наиболее простым является испарение с резистивного испарителя, который нагревает испаряемый материал за счет джоулевого тепла. Метод применяется для испарения материалов с температурой испарения до 2000-2200°C. Материал резистивного испарителя должен иметь температуру размягчения более высокую, чем температура испарения материала, не вступать с ним в химическую реакцию при высоких температурах. Испаряемый материал не должен диссоциировать при высоких температурах, сплавы и композиции должны иметь близкие друг к другу парциальные давления паров составных материалов при температуре испарения.

«Взрывное» (дискретное) испарение применяется в основном для испарения с резистивного испарителя сплавов и композиций, а также смеси диэлектрических материалов со значительно различающимися парциальными давлениями паров компонентов. Заключается он в подаче порошка испаряемого материала на резистивный испаритель, нагретый до температуры, превышающей на 200-300°C температуру испарения наиболее тугоплавкого компонента.

Для соблюдения на подложке стехиометрии испаряемого материала должно выполняться условие соответствия массы испаряемой частицы порошка количеству материала, необходимого для получения нескольких монослоев на подложке. В этом случае не имеет значения неодновременность попадания на подложку



различных атомов. Скорость подачи испаряемого материала должна быть равна или меньше скорости испарения, в этом случае материал не скапливается на испарителе. Метод требует визуального контроля процесса испарения.

Нагрев электронной пушкой - метод нагрева испаряемого материала кинетической энергией пучка электронов. Испаряемый материал помещается обычно в тигель из тугоплавкого материала либо из водоохлаждаемой меди.

Иногда испарение производится из прутка. При испарении из водоохлаждаемого тигля и из прутка пучок электронов должен быть сфокусирован электростатической либо магнитной системой в центр испаряемого материала.

Наиболее распространены водоохлаждаемые тигли, которые позволяют избежать взаимодействия испаряемого материала с материалом испарителя, а также позволяют испарять самые тугоплавкие материалы. С помощью электронно-лучевого нагрева трудно осуществлять испарение диэлектрических материалов из-за накопления на испаряемом материале электрического заряда. Наличие заряженных частиц, в том числе и вторичных электронов, приводит к необходимости принятия мер предосторожности против попадания их на подложку, что может привести к пробоям по поверхности подложки.

Лазерный нагрев позволяет испарять любые материалы, в том числе и сплавы с различными парциальными давлениями паров компонентов. Однако при лазерном нагреве возможно разбрызгивание испаряемого материала. Кроме того, должны быть приняты специальные меры предосторожности против попадания испаряемых атомов на вводное окно лазерного луча.

Высокочастотные (индукционные) испарители обеспечивают требуемую температуру нагревом вихревыми токами, создаваемыми высокочастотным полем. Метод пригоден для испарения материалов с большим удельным сопротивлением. Испаряемый материал помещается в тигель из тугоплавкой керамики.

Катодное распыление материалов в отличие от методов термического испарения осуществляется за счет энергии положительных ионов, образующихся в тлеющем разряде и бомбардирующих катод из распыляемого материала. С помощью катодного распыления получают пленки тугоплавких материалов, различных сплавов и смесей без нарушения процентного соотношения входящих компонентов.

Ионно-плазменное распыление - метод получения резистивных, проводящих и диэлектрических пленок, при котором



Физическое и прикладное материаловедение

распыление осуществляется бомбардировкой материала мишени ионами плазмы газового разряда низкого давления, формируемого между термокатодом и независимым анодом. Отличительной чертой ионно-плазменного распыления является высокий вакуум, что обеспечивает получение более чистых пленок. Электрические цепи разряда и распыления развязаны.

Реактивное распыление предусматривает введение в среду тлеющего разряда реактивного газа (кислород, окись углерода и др.), что позволяет получать пленки с заданными свойствами, а также пленки соединений основного материала. Окисление или азотирование распыляемого материала происходит на поверхности мишени либо в процессе формирования пленки. При низких давлениях более вероятен второй механизм, при высоких - первый. Возможен также механизм образования соединения в паровой фазе. Реактивное распыление позволяет регулировать состав пленки за счет изменения концентрации реактивного газа.

Термическое осаждение из газовой фазы позволяет получать изоляционные, проводниковые, полупроводниковые слои. Перенос вещества осуществляется газом-носителем. Наиболее часто термическое осаждение из газовой фазы используется для нанесения пленок окиси кремния и полупроводниковых пленок на поверхности кремния или сапфира. Можно получать этим методом и различные металлические пленки.

Некоторые вещества сложного состава при соприкосновении с нагретой до определенной температуры поверхностью распадаются на составные части, одна из которых (обычно органического происхождения) улетучивается, а другая осаждается на подложке. Распад вещества может осуществляться также под действием облучения лазерным лучом, ультрафиолетовыми лучами, электронным лучом, γ -квантами и т.п. Метод получил название *пиролиза*.

Электролитическое осаждение осуществляется в специальных ваннах, заполненных электролитом и содержащих анод и катод (подложка). В качестве катода используют проводящие материалы, анод выполняют из инертного по отношению к электролиту материала или из материала, из которого осаждается пленка.

Для формирования окисных пленок металлов используют также анодное окисление, при котором химически активные вещества (металлы) взаимодействуют с ионами кислорода, выделяющегося у анода при электролизе. При этом металл анода не растворяется как в случае электроосаждения. Механизм роста



пленки заключается в переносе ионов кислорода через растущий окисный слой под действием электрического поля, возникающего в пленке при приложении к электродам внешнего поля.

Материалы для тонкопленочных резисторов. Тонкопленочные резисторы (ТПР) являются наиболее распространенными тонкопленочными элементами гибридных интегральных схем, формированию которых уделяется наибольшее внимание при производстве гибридных схем. Основными параметрами ТПР, определяющими выбор их конструкции и материалов для их изготовления, являются величина сопротивления, номинальная мощность рассеяния, временная и температурная стабильность, слабая зависимость удельного сопротивления от различных факторов технологического процесса формирования.

Взаимосвязь конструктивных и технологических параметров ТПР устанавливается основным уравнением для их расчета:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \frac{l}{bh}$$

где R - сопротивление резистора; ρ - удельное сопротивление материала резистивной пленки; l - длина резистора; b - ширина резистора; h - толщина резистивной пленки.

С учетом того, что все резисторы на подложке формируются в едином технологическом цикле, можно допустить, что величины ρ и h имеют незначительный разброс по подложке (на практике этот разброс не превышает $\pm 5-7\%$). Это позволяет ввести понятие удельного поверхностного сопротивления ρ_{Π} резистивной пленки, величина которого определяется только удельным сопротивлением материала пленки и его толщиной и численно равна сопротивлению пленочного резистора в форме квадрата с произвольным размером сторон. Это понятие специфично для микроэлектроники и не применяется в других областях техники. Уравнение для сопротивления резистора при этом может быть записано

$$\text{но в виде } R = \rho_{\Pi} \frac{l}{b} = \rho_{\Pi} N,$$

где N - отношение длины резистора к его ширине или число квадратов резистора.

Из выражения для сопротивления тонкопленочного резистора видно, что теоретически можно добиться бесконечно большого сопротивления даже в пленках благородных металлов, уменьшая их толщину. На практике добиться высокого поверхностного сопротивления пленок высокопроводящих материалов (Au,



Cu, Ag) не удается в связи с физическими законами, образования пленок.

Испаряемые атомы металла, сплава, композиции, попадая на подложку, не сразу конденсируются на ней. В зависимости от условий взаимодействия с поверхностью подложки они либо отражаются от поверхности подложки, либо мигрируют по поверхности. Чем выше температура подложки, тем больший процент атомов повторно испаряется с поверхности подложки. Адсорбированные атомы во время поверхностной диффузии образуют вначале двухатомный зародыш (дуплет) в точках поверхности, способствующих образованию зародышей. Зародыши, захватывая вновь поступающие атомы, увеличиваются в размерах преимущественно в плоскости подложки и в меньшей степени перпендикулярно ей, образуя островки. Адсорбированные атомы обладают достаточно большой поверхностной подвижностью, и в результате ярко выраженные островки из материала пленки на подложке образуются спустя длительное время после образования зародышевых центров. В конце концов, эти островки сливаются и образуют непрерывную пленку, но это происходит после того, как средняя толщина пленки составит несколько атомарных слоев.

Резистивные пленки толщиной менее 0,01 мкм имеют нестабильные характеристики из-за большого количества пор и являются нетехнологичными из-за трудностей в контрольных операциях.

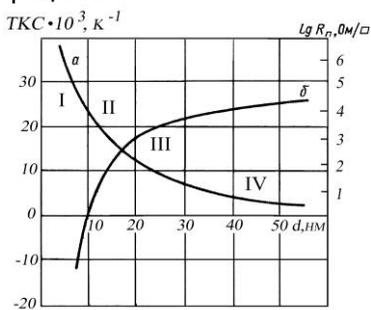


Рис.15. Зависимость поверхностного сопротивления (а) и ТКС (б) металлической пленки от толщины для участков с различной структурой

На рис.15 приведены типичные зависимости поверхностного сопротивления металлических пленок ρ_{Π} и температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от ее толщины. Следует различать четыре характерных для проводящих пленок этапов роста: I - образование и рост островков металла; II - касание островков между собой; III - образование проводящей сетки с дальнейшим уменьшением размера и числа промежутков между островками; IV - формирование сплошной проводящей пленки.

Средняя толщина пленок с островковой структурой зависит от температуры подложки, температуры испарителя, скорости осаждения, поверхностных энергий пленки и подложки. Эта тол-



щина составляет от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров для тугоплавких металлов W, Mo, Re, Ta, для Au она составляет несколько десятков нанометров.

Проводимость островковой пленки определяется размером островков и средним расстоянием между ними, проводимость основного металла при этом не существенна. Транспорт электронов в островковых пленках осуществляется посредством эмиссии Шотки и туннелированием через зазор между островками и диэлектрическую подложку.

Смыкание островковой структуры приводит к монотонному уменьшению поверхностного сопротивления, увеличивается вклад металлической проводимости в общую проводимость пленки. Наиболее приемлемыми с технологических и надежностных точек зрения являются тонкопленочные резисторы с толщиной, превышающей 100 нм.

Помимо уменьшения толщины пленки повышение удельного сопротивления можно добиться путем использования ряда явлений в чистых металлах, сплавах и композициях.

Монометаллические системы. Проводимость массивного материала связана с временем релаксации τ между двумя актами взаимодействия свободных электронов соотношением Зоммер-

$$\text{фельда: } \sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau$$

где e - заряд электрона; n - число носителей заряда; m^* - эффективная масса носителя заряда.

Понятие эффективной массы носителя заряда вводится для учета взаимодействия между электронами и электронов с кристаллической решеткой. Время релаксации между двумя актами взаимодействия τ должно уменьшаться в тонкой пленке ввиду близости границ, а следовательно, удельное сопротивление возрастает.

Уменьшения проводимости можно добиться путем сокращения числа свободных носителей заряда и увеличения эффективной массы электрона, для чего используются тугоплавкие металлы (Cr, Ta, Mo) и полупроводники. Однако для чистых полупроводников характерна экспоненциальная зависимость концентрации n носителей заряда от температуры, что приводит к большим отрицательным значениям ТКС.

Хром удовлетворяет практически всем требованиям, предъявляемым к материалу резистивной пленки - воспроизводимости и стабильности электрических параметров, способности



длительное время работать без отказов, иметь высокое удельное сопротивление, низкий температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Он достаточно тугоплавок, имеет стабильную и плотную окисную пленку.

В интегральных схемах при некоторых технологических операциях хром может служить в качестве и резистивного, и адгезионного слоя. Кроме того, хром хорошо совместим с любым проводящим материалом. При испарении он легко сублимируется, навеска хрома для испарения используется однократно вследствие образования на ней плотной окиси, препятствующей последующему испарению.

Пленки хрома, как и большинство резистивных пленок чистых металлов, состоят из относительно чистых островков металла в матрице изолирующей окиси хрома. Обнаружено, что пленки с минимальным удельным сопротивлением могут быть получены только при одном сочетании температуры подложки и скорости осаждения.

Тугоплавкий металл *рений* применяется для создания тонкопленочных резисторов с высоким удельным поверхностным сопротивлением. Резистивные пленки рения находятся в стадии агломерации, в которой добавочное сопротивление появляется вследствие конечного расстояния между частицами пленки. Тугоплавкость рения позволяет использовать его даже при толщинах порядка 4 нм. Пленки получают чаще всего посредством электронно-лучевого разогрева гранул рения в вакууме $1\div 6\cdot 10^{-4}$ Па. Осаждение пленок осуществляется при температуре подложки порядка 350°C. Пленки рения нуждаются в защите от воздействия атмосферы, поэтому их обычно покрывают защитным диэлектрическим слоем монооксида или окиси кремния. После ускоренного старения в течение 100 ч при температуре 80°C под нагрузкой, соответствующей номинальной мощности рассеяния, рениевые резисторы практически не изменяют своего номинала.

Резистивные пленки из *вольфрама* получают катодным распылением вольфрамовой мишени при давлении аргона порядка 2-5 Па. При малых скоростях распыления получают более высокоомные пленки с большим количеством дефектов и включениями. При увеличении скорости распыления пленки получают более плотными и стабильными во времени.

Тантал и его соединения. Универсальность применения тантала объясняется его высоким удельным сопротивлением, возможностью контролируемого изменения электрических параметров путем легирования и окисления, хорошими защитными свой-



ствами окисных пленок. Термообработанные или анодированные пленки тантала характеризуются высокой стабильностью электрических свойств и малым значением ТКС.

Вследствие высокой тугоплавкости предпочтительным методом получения танталовых пленок является катодное распыление.

Структурные исследования тонких пленок тантала позволили обнаружить присутствие по крайней мере двух основных фаз: с объемно-центрированной кубической решеткой α -Та и с тетрагональной структурой β -Та. Первая структура характерна для массивного тантала, вторая встречается только в тонких слоях. Пленки β -Та имеют большее удельное сопротивление и меньший ТКС по сравнению с α -Та, и с этой точки зрения его использование в качестве резистивного материала более предпочтительно. Однако в реально получаемых структурах танталовых пленок обычно присутствуют обе модификации тантала, что приводит к зависимости электрофизических характеристик танталовых пленок от конкретных условий формирования. Величину поверхностного сопротивления нужно контролировать непосредственно, а не косвенно по времени напыления.

Пленки с малой плотностью получают при особых режимах распыления и отличаются от других танталовых пленок большим количеством пор, которые уменьшают фактическое сечение проводящего слоя. Пористая структура имеет много областей, в которых удельное сопротивление гораздо выше обычного из-за рассеяния в переходных зонах электронов проводимости. Танталовые пленки малой плотности имеют нестабильные характеристики.

Сплавы и композиции. Резкого уменьшения проводимости металлической пленки можно добиться путем уменьшения длины свободного пробега носителей заряда. В частности, существует рассеяние электронов проводимости на поверхности пленки (эффект Фукса-Зондхеймера), обуславливающее увеличение поверхностного сопротивления при сохранении низкого температурного коэффициента. Эффект проявляется при малых толщинах пленки, подобные пленки легко агломерируются и поэтому имеют ограниченную механическую целостность. Эффект можно использовать для уменьшения проводимости в совокупности с другими эффектами.

Тонкие пленки, полученные различными методами осаждения, имеют большое количество структурных дефектов таких как дислокации, границы зерен, вакансии, примесные атомы и др.



Физическое и прикладное материаловедение

Согласно правилу Матиссена суммарное удельное сопротивление «грязной» пленки определяется выражением

$$\rho' = \rho(T) + \rho_{\text{деф}},$$

где $\rho(T)$ - составляющая, зависящая от температуры и вызванная рассеянием электронов на температурных колебаниях решетки; $\rho_{\text{деф}}$ - остаточное сопротивление, вызванное рассеянием на дефектах структуры и зависящее от толщины пленки, особенно для материалов, склонных к окислению.

Любое изменение концентрации дефектов выразится в изменении дополнительного сопротивления. Ниже приведены примерные дополнительные сопротивления (мкОм×см), обусловленные дефектами различного типа.

Дислокации.....	0,1
Вакансии.....	0,5
Внедрения.....	1,0
Границы зерен.....	40
Равновесные примеси.....	180

В сплавах и твердых растворах наличие двух сортов атомов различного диаметра и массы вызывает существенное нарушение симметрии упаковки и связанное с ним смещение атомов и уменьшение длины свободного пробега электронов. Вклад примесных атомов в удельное сопротивление металла зависит (правило Линде) от места растворяемого атома в периодической таблице элементов. Остаточное сопротивление на 1% примеси по этому правилу

$$\Delta\rho = a + b(Z')^2,$$

где Z' - разность валентностей атомов растворителя и примеси; a и b - эмпирические константы, зависящие от природы металла растворителя и номера ряда, в котором находится элемент атома примеси в периодической таблице.

Рассеяние электронов на нарушениях симметрии упаковки подобного типа может значительно превышать рассеяние на тепловых колебаниях решетки, следствием чего будет резкое снижение ТКС. Поскольку одновременно со снижением ТКС происходит существенный рост общего удельного сопротивления, один из путей получения резистивных материалов для тонкопленочных резисторов состоит в создании сплавов с высоким удельным сопротивлением.

Теоретически этот путь повышения удельного сопротивления может охватить все необходимые номиналы пленочных резисторов, тем более что предельным случаем разупорядочения является аморфное (стеклообразное) состояние, в котором реализу-



ется лишь прыжковая проводимость. Однако создание тонкопленочных резисторов на основе высокорезистивных сплавов имеет важное ограничение, связанное с тем, что в равновесных условиях разупорядочение сплавов и концентрация введенных дефектов ограничены и им противостоят тенденция упорядочения сплавов и тенденция к снижению плотности дефектов за счет их аннигиляции.

Стабилизация разупорядоченного состояния может быть достигнута в системах, содержащих тугоплавкие элементы, для которых характерна высокая энергия активации при переходе из метастабильного в равновесное состояние, а также элементы, склонные к стеклообразованию. В соответствии с этим наиболее широко в сплавных пленках применяется кремний. Типичным примером являются сплавы РС3710 и РС3001. Сплав РС3710 весьма широко применяется в настоящее время в отечественной микроэлектронике, он включает в себя 50-56% Si, 36-39% Cr и 8-110/0 Ni. Сплав РС3001 состоит из 66-71% Si, 28-32% Cr, 4-6% Fe. Анализ химического состава пленок сплавов РС3710 и РС3001 показывает, что вначале при термическом напылении на подложке осаждаются фракции, богатые кремнием, и только спустя 2-3 мин восстанавливается соотношение компонентов. Увеличение концентрации Ni до 10 % подавляет эти явления. Наиболее вероятным объяснением этого фактора может служить предположение о взаимодействии атомов хрома, имеющего более высокое парциальное давление паров, чем у кремния, с остаточными масляными парами и другими органическими соединениями в рабочей камере.

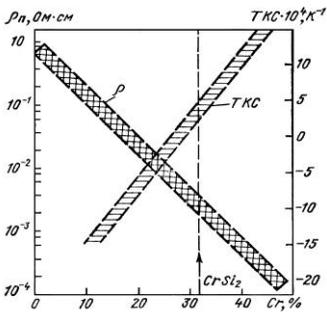


Рис.16. Зависимость удельного сопротивления ρ и ТКС термообработанных резисторов в системе Si-Cr от состава.

Устойчивое применение нашли пленочные резисторы на основе других двух- трехкомпонентных силицидных сплавов (MoSi_{2r} , CrSi_{2r} , Cr-Si, Fe-Si, МЛТ-ЗМ). В зависимости от состава исходного материала и режимов осаждения проводящая фаза в тонких пленках этих сплавов состоит из силицидов металла, из металла с растворенным в нем кремнием или из кремния с растворенным в нем металлом. У всех пленок наблюдается сильная зависимость поверхностного сопротивления и ТКС от температуры последующей термообработки, что видно из рис.16 и 17.

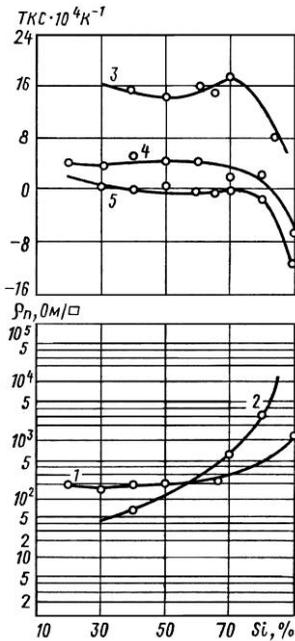


Рис.17. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_n и ТКС пленок Si-Cr от количества кремния для различных температур прокаливания: 1,5 - непрокаленные пленки; 2,3 - прокаленные при 800°C; 4 - прокаленные при 500°C.

После термообработки в воздушной среде при температуре в несколько сотен градусов системы Me-Si по своей структуре представляют кристаллы интерметаллического соединения, равномерно распределенные вместе с окислами кремния в поле кремния.

Зависимости электрических характеристик от состава пленки, полученной испарением многокомпонентной системы металлосилиция, очень сложны и не изучены настолько, чтобы было можно предсказать их свойства на основе свойств бинарных систем. Так, добавка небольших количеств железа к хромосилицию увеличивает сопротивление пленки после термообработки и приводит к смещению ТКС в область отрицательных значений. Однако дальнейшее увеличение количества железа в пленке приводит к усилению металлических свойств и к смещению ТКС в область положительных значений. После нанесения на подложку пленки из сплавов МЛТ-3, МЛТ-3М имеют либо аморфное, либо очень высокодисперсное состояние. После термообработки на воздухе пленки обладают кристаллической структурой, в которой имеются фазы металлов Cr и Fe, а также химические соединения хромистого железа



Основной вклад в удельное сопротивление пленок двух- и многокомпонентных сплавов дают диэлектрические прослойки, возникающие в процессе формирования пленки при взаимодействии одного из компонентов сплава либо с остаточным кислородом в камере, либо с атмосферой во время термообработки, либо с окислами на поверхности подложки. Прослойки могут быть как кристаллические, так и аморфные. Проникновение электронов через прослойки осуществляется туннелированием, прыжковой проводимостью либо с помощью надбарьерной (шоттковской) эмиссией электронов.

Для регулирования процессов образования диэлектрических прослоек было предложено использование керметов - композиций проводящих материалов (благородных или тугоплавких металлов) и диэлектриков таких, как моноокись кремния, пятиокись тантала, окись вольфрама, окись кремния и т. п. Характерной особенностью систем Cr-SiO является распад диэлектрика SiO на Si и SiO₂ с соотношением Si/SiO₂, равным 50/50 ат.%. При термообработке кремний может образовывать с хромом силициды.

Замена хрома или монооксида кремния позволяет улучшить характеристики керметных пленок. Пленки Au-SiO представляют собой аморфную моноокись кремния, в массе которой в виде отдельных скоплений рассеяно золото. В противоположность пленкам системы Cr-SiO и очень тонким пленкам чистых металлов размер частиц кристаллического золота в этих системах уменьшается с увеличением температуры подложки. Они обладают стабильной величиной поверхностного сопротивления при нанесении на подложку при температуре последней выше 250°C.

Наиболее интересными для практического применения электрическими характеристиками обладают пленки системы Au-Ta₂O₅. Выбор Ta₂O₅ в качестве диэлектрика обусловлен его высокой диэлектрической постоянной, высокой химической стойкостью, дающей возможность осаждать его с сохранением стехиометрического состава, что обеспечивает образование двухфазной микрокомпозиции металл - диэлектрик без дополнительных химических соединений. Изменение диэлектрической фазы от 30 до 70% соответствует изменению величины поверхностного сопротивления на пять порядков. Термообработка на воздухе в течение 3 ч при температуре 150°C приводит к изменению сопротивления на 20%. Необратимое изменение сопротивления может быть объяснено дальнейшей агрегацией островков золота, которая приводит к уменьшению проводящих цепочек.



Диэлектрики для тонкопленочных гибридных интегральных схем. В тонкопленочных гибридных интегральных схемах диэлектрические материалы применяются в качестве изоляции в местах пересечения коммутационных слоев микросхемы, для дополнительной защиты резистивных и емкостных элементов, в качестве диэлектрических слоев в тонкопленочных конденсаторах.

Диэлектрические материалы должны обладать хорошей адгезией к материалам подложки, обкладок конденсаторов и коммутационных слоев, обеспечивать надежную электрическую изоляцию при минимальной толщине пленки, обладать малыми электрическими потерями, малым термическим коэффициентом емкости. В тонкопленочных конденсаторах необходимо использовать диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью ε с целью уменьшения площади конденсатора, при изоляции мест пересечения коммутационных слоев ε должно быть минимальным для уменьшения паразитных связей в микросхеме. Наиболее сложной технической задачей является обеспечение надежной изоляции.

Большая часть изоляторов имеет омическую проводимость ниже $0,1 \text{ (МВ}\cdot\text{см)}^{-1}$ и неомическую выше $1 \text{ (МВ}\cdot\text{см)}^{-1}$. Омическая проводимость в обычных материалах около 20°C всегда является несобственной (обусловлена примесями, неомогенностью и т.д.), неомическая проводимость может быть собственной (является свойством чистого, гомогенного соединения).

Даже при отсутствии дефектов через пленки диэлектриков протекают значительно большие токи, чем можно ожидать исходя из свойств массивного образца. Механизмы проводимости в сильных электрических полях можно подразделить на четыре вида:

1) проводимость за счет электронов в зоне проводимости диэлектрика, которые попадают туда благодаря тепловой энергии из валентной зоны (при малой ширине защитной зоны), эмиссии Шоттки из металла, термического возбуждения в зону проводимости с уровнем захвата в диэлектрике;

2) процессы тунелирования, которые могут иметь место из металла в зону проводимости, с примесных уровней захвата в диэлектрике, между валентной зоной и зоной проводимости, из валентной зоны в металлический электрод или при очень малых толщинах непосредственно между двумя металлическими электродами;

3) примесная проводимость, обусловленная перескакиванием электронов из одного центра захвата в другой без попадания в зону проводимости (при достаточном количестве центров величи-



на силы тока может быть довольно большой);

4) проводимость, вызванная пространственным зарядом, который обуславливает основной импеданс.

Поскольку вышеописанные процессы обусловлены прохождением электронов через диэлектрик, такая возможность существует также и для ионов, присутствующих в примесях или дефектах и перемещающихся в диэлектриках под влиянием электрического поля (ионная проводимость).

Примесная проводимость имеет большое значение для диэлектрических пленок химических соединений. Пленки стехиометрического состава сложных диэлектриков трудно получить напылением вследствие разложения и более быстрого испарения компонента диэлектрика с низким давлением паров. Например, при нанесении вакуумным методом пленок CdS атомы Cd испаряются быстрее атомов S, в результате пленки CdS содержат избыток атомов кадмия (легко проконтролировать по цвету пленки), являющимися донорными центрами. При испарении SiO образуется пленка, содержащая смесь соединений SiO и SiO₂, а также свободный Si.

Донорными центрами в пленке могут служить атомы кремния, а также вакансии в диэлектрике. Примесями в пленке могут быть атомы остаточного газа, захваченные при формировании пленки, а также продукты возгонки материала испарителя. Захват одной молекулы остаточного газа либо одной частицы из испарителя на миллион осаждаемых частиц материала пленки приводит к появлению примесей с концентрацией порядка 10^{17} см^{-3} .

Другим важным фактором, который нужно учитывать при рассмотрении проводимости тонкопленочного диэлектрика, является наличие в нем «ловушек». Они, в частности, образуются на границах кристаллов, на дефектах кристаллической решетки. При размерах кристаллитов порядка 10 нм концентрация ловушек может достигать 10^{18} см^{-3} . Дополнительные центры ловушек могут создаваться в пленках при наличии значительных внутренних напряжений.

При наличии слабых полей туннелирование может происходить лишь при очень малых толщинах пленки, обычно меньших 3 нм. Подобные пленки очень трудно получить без механических дефектов-микропор, являющихся основной причиной коротких замыканий. Поэтому в микроэлектронике в основном используются диэлектрические пленки толщиной свыше 50 нм, в которых процессы туннелирования практически отсутствуют в слабых полях.



Физическое и прикладное материаловедение

В слабых полях большинство материалов обычно подчиняется закону Ома и имеет удельную проводимость, не зависящую от толщины образца и природы электродов, т.е. определяемую объемными свойствами диэлектрика. Наиболее вероятные механизмы проводимости в большинстве диэлектрических пленок, которые находятся в аморфном состоянии, при температурах, близких к 20°C - электронно-примесная и ионная.

В случае примесной проводимости электроны перемещаются от одной ловушки к другой, не попадая в зону проводимости диэлектрика. Необходимым условием для примесной проводимости является наличие доноров и акцепторов. Процесс перескакивания электронов дополняется при низких концентрациях примесей туннелированием электронов с примесного уровня в зону проводимости. Для монооксида кремния такое примесное туннелирование считается наиболее важным процессом. Примесями в пленке монооксида кремния являются островки кремния размером порядка 1 нм, заключенные в матрицу из моно- и двуоксида кремния.

Для более высоких концентраций примесей расстояния между узлами уменьшаются и проводимость примесь - зона может рассматриваться как проводимость металла.

Диэлектрические слои являются одними из ответственных элементов интегральных микросхем, во многих случаях они определяют механизм отказов и надежность микросхем; Любые неоднородности диэлектрических пленок как в процессе изготовления, так и во время эксплуатации приводят к катастрофическим отказам микросхем, если они используются в качестве разделительных слоев или в качестве маскирующих покрытий.

Почти все химические соединения, обладающие высокой прочностью связи, особенно окислы кремния, тугоплавких металлов, алюминия, щелочных, редкоземельных металлов, являются диэлектриками, пригодными для использования в интегральных микросхемах. Получение пленок термодинамически стабильных соединений возможно с помощью различных методов вакуумного осаждения и при различных маршрутах химических реакций.

Одной из важнейших особенностей этих соединений является их склонность к конденсации в метастабильном стеклообразном состоянии. Стеклообразная структура окислов и ряда других материалов обладает весьма высокой устойчивостью. В стеклообразном материале углы между валентными связями и даже межатомные расстояния варьируются в значительных пределах, структурные характеристики носят лишь статистически усреднен-



ный характер.

В стеклах в первом приближении выполняется правило аддитивности

$$\mu = \sum \beta_i \mu_i$$

где μ - значение параметра стекла (коэффициента термического расширения, теплопроводности, температуры испарения, плотности и т.п.); β_i - молярная доля компонента стекла; μ_i - значение исследуемого параметра этого компонента.

Состояние переохлажденной жидкости является особенностью агрегатного состояния стекла. Пластичность, текучесть стекла даже при комнатной температуре приводят к самоустранению механических напряжений в пленке. При электротренировке (выжигании небольших проводящих мостиков) температура пленки ниже температуры плавления, что дает минимальные механические напряжения вокруг локальной области пробоя диэлектрика.

Дефекты в диэлектрических пленках можно классифицировать следующим образом.

1. Механические напряжения, вызванные различным характером связей на границе раздела пленка-подложка (обкладка конденсатора, проводник), внутренними или собственными напряжениями в пленке, связанными с отклонениями от стехиометрического состава, изгибом валентных связей в диэлектрике и т.д.

2. Микропоры.

3. Структурные неоднородности (кристаллиты в стеклообразных пленках окислов и т.п.).

4. Сегрегация примесей и выделение второй фазы на границах раздела и в объеме пленок.

Напряжения на границе раздела генерируют дислокации и вызывают токи утечки. Дефекты в структуре диэлектрических слоев приводят к коротким замыканиям, пробоям.

Одним из распространенных дефектов стеклянных пленок является образование круглых пор диаметром 1,2-2,0 мкм, которые распределяются равномерно по поверхности пленки. Причинами их возникновения могут быть загрязнения, трещины, царапины металлического подслоя. При малой толщине пленки обладают свойством «самозалечиваться», образуя плотную поверхность.

Материалы для фотолитографии интегральных схем. Фотолитография - совокупность фотохимических процессов, основанных на использовании в качестве защитного покрытия рисунка схемы светочувствительных полимеров (фоторезистов), изме-



Физическое и прикладное материаловедение

няющих свои первоначальные свойства под действием актиничного излучения и устойчивых к воздействию травителей.

В зависимости от характера изменения свойств при облучении фоторезисты делятся на позитивные и негативные. Позитивные фоторезисты под действием излучения разрушаются, негативные - образуют нерастворимые соединения.

К фоторезистам, используемым при производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем, предъявляют следующие основные требования: высокая светочувствительность, высокая разрешающая способность, стойкость к воздействию агрессивных факторов, стабильность эксплуатационных свойств во времени.

Фотолитографические процессы включают в себя множество операций: от изготовления фотошаблонов до формирования элементов схем на подложке.

Все фотолитографические процессы состоят из следующих основных операций: формирование фотослоя - нанесение и сушка фоторезиста; формирование рельефа - совмещение и экспонирование, проявление фоторезиста, задубливание; формирование рельефа в окисле и металле - травление; удаление фоторезиста.

Подготовка поверхности подложки. Обработка подложки, улучшающая адгезию фоторезиста к подложке, может производиться как в объеме растворителей, так и в их парах. Окисные пленки, которые образуются на металлических слоях на воздухе, удаляются при травлении в кислотах, растворяющих окислы.

Нанесение фоторезиста. Существует несколько способов нанесения фоторезиста на подложку: центрифугирование, пульверизация, окунание, напыление в электростатическом поле, накатка валиком.

В настоящее время для нанесения фоторезиста на подложку в основном используется метод центрифугирования. Толщина пленки зависит от вязкости фоторезиста, скорости вращения центрифуги и времени центрифугирования.

Сушка фоторезиста должна обеспечить определенную ориентацию молекул фоторезиста и удаление растворителя. Осуществляется следующими методами: конверсионным, радиационным, термокомпрессионным.

Во время конверсионной сушки тепло к нагреваемому телу подводится от нагревателя через газовую фазу конверсией. Время сушки 10-30 мин при температуре 80-100°C.

При радиационной сушке тепло от границы фоторезист-подложка распространяется к поверхности слоя фоторезиста.



Время сушки 3-7 мин.

Термокомпрессионная сушка осуществляется под избыточным давлением ($5 \cdot 10^5$ Па) в среде азота, кислорода или воздуха.

Совмещение и экспонирование. Экспонирование фоторезиста может осуществляться контактным и проекционным способом. В случае использования электронорезистов и рентгенорезистов - электронным и рентгеновским излучением. Совмещение осуществляется базовым и визуальным методами.

Основным условием качественного проведения операции экспонирования является определение оптимальной экспозиции. Оптимальная экспозиция определяется опытным путем и изменяется при изменении процесса или отдельных его операций.

Проявление заключается в удалении после экспонирования ненужных участков фоторезиста с поверхности подложки.

Задубливание защитного рельефа фоторезиста основано на испарении остатков проявителя и дальнейшей тепловой полимеризации фоторезистов. Температура второй сушки более высокая, что повышает защитные свойства рельефа.

Травление. Производится травление участков, незащищенных слоев фоторезиста. Выбор травителей определяется химическими свойствами растворяемого материала.

Удаление фоторезиста. Используются в основном химические и термические способы.

Контроль качества фотолитографических операций осуществляется на всех этапах процесса. Контроль геометрических размеров производится на микроскопах МБС-200, ММИ, БМИ-1, МССО. Толщина слоев проверяется с помощью металлографических микроскопов МИМ-7, МИИ-11, МИИ-4.

Фоторезисты. Фоторезист ФН-11 - прозрачная жидкость светло-коричневого цвета, представляющая собой раствор циклокаучука, фотосшивающего агента в смеси ксилола с толуолом и применяемая в процессах фотолитографии металлов: меди, хрома, алюминия. В качестве фотосшивающего агента используется 2,6 бис-(4-оцидобензол)-4 метилциклогексанона. Кинематическая вязкость $7-9 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Разрешающая способность при толщине пленки фоторезиста 2,5 мкм равна 100 лин./мм. Светочувствительность на уровне 0,5 мкм равна 10 Дж/см². Величина сухого остатка не превышает 15 %, а содержание азота в сухом остатке 1,1 %.

Фоторезист ФН-103 - вязкая прозрачная жидкость от красновато-желтого до темновато-красного цвета, представляет собой раствор циклокаучука в смеси толуола и п-ксилола и содержит в



Физическое и прикладное материаловедение

качестве светочувствительной добавки 2,6-ди-(4-озидобензаль)-4 метилциклогексанаона (ДЦГ). Применяется также в качестве защитного электроизоляционного слоя микросхем. В состав фоторезиста входит 15% циклоаучука, 0,4% ДЦГ, 56,4 % толуола и 28,2 % п-ксилола. Вязкость фоторезиста $11-15 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Показатель преломления 1,5. Плотность 0,85-0,89 г/см³. Разрешающая способность при толщине пленки фоторезиста 1,5 мкм равна 50 лин/мм.

Фоторезисты ФП-383, ФП-330 - вязкие прозрачные жидкости оранжевого цвета, представляющие собой растворы светочувствительных продуктов и новолачной смолы в диоксане. Вязкость при 20°C равна $5,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Разрешающая способность 400 лин/мм. Кислотопроницаемость пленки фоторезиста толщиной 1 мкм характеризуется плотностью дефектов двуокиси кремния и для ФП-330 равна 0,75 мм⁻², для ФП-383- 0,5 мм⁻² Устойчивость в проявителе (2%-ный раствор тринатрийфосфата) необлученной пленки фоторезиста 60 с, В основу фоторезистов входят светочувствительные продукты №330 и №383, представляющие собой эфиры 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты и различных полифенолов. Светочувствительные продукты - порошки желтого цвета, содержащие до 5% азота, 0,5% влаги и 1,5% нерастворимых примесей.

Фоторезист ФП-334 - прозрачная жидкость от оранжевого до коричневого цвета, представляющая собой 25%-ный раствор светочувствительного и пленкообразующего компонентов в смеси растворителей. Кинематическая вязкость при 20°C равна $4,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Разрешающая способность 400 лин/мм. Устойчивость необлученной пленки фоторезиста в проявителе 10 мин. Кислотопроницаемость пленки фоторезиста толщиной 1 мкм характеризуется плотностью дефектов двуокиси кремния и не превышает 0,2 мм⁻².

Фоторезист ФП-307 - прозрачная жидкость оранжевого цвета, представляющая собой раствор светочувствительного продукта и новолачной смолы №18 в диоксане. Вязкость $6 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Разрешающая способность 500 лин/мм. Кислотопроницаемость пленки фоторезиста толщиной 1 мкм характеризуется плотностью дефектов двуокиси кремния и не превышает 0,35 мм⁻². Устойчивость необлученной пленки фоторезиста в проявителе (1,5%-ный водный раствор тринатрийфосфата) равна 90 с.

Фоторезист ФП-333 - вязкая прозрачная жидкость бронзового цвета, представляющая собой 23%-ный раствор светочувствительного и пленкообразующего компонентов в смеси раствори-



телей.

Вязкость при 20°C равна $2,8 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Разрешающая способность при толщине пленки фоторезиста толщиной 0,8 мкм равна 0,2 мм⁻², а устойчивость к 1%-ному водному раствору тринатрийфосфата - 3 мин.

Фоторезист ФП-РН-7 - прозрачная жидкость темно-оранжевого цвета, представляющая собой раствор светочувствительного ортонафтохинондиазида и фенолформальдегидных смол в смеси органических растворителей. Содержание сухого осадка в продукте 20%. Вязкость при 20°C равна $2,28 \div 2,54 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Плотность 0,9 г/см³. Разрешающая способность при толщине пленки фоторезиста 0,7-0,8 мкм равна 500 лин/мм. Маскирующее свойство фоторезиста в буферном травителе при толщине пленки 0,7 мкм, определяемое как плотность проколов в пленке, не превышает 3%.

Фоторезист ФП-617 - прозрачная жидкость темно-коричневого цвета. Разрешающая способность 600-700 лин/мм.

4.2.3. Материалы для толстых пленок.

Переход от обычных схем к пленочным связан с существенным изменением типов применяемых материалов и технологии производства. При этом необходимо учитывать влияние технологических процессов на характеристики элементов схем, природу применяемых материалов и возможные физико-химические взаимодействия между ними на различных этапах изготовления.

От пасты (композиции) требуется, чтобы изготовленные на ее основе пленки после вжигания обладали заданными характеристиками: проводники - высокой проводимостью (т.е. низким удельным сопротивлением), резисторы - любым номинальным значением сопротивления в пределах установленного диапазона, диэлектрики - малой проводимостью.

Пасты для толстопленочных проводников. Для изготовления толстопленочных проводников применяют материалы трех типов: металл (или функциональный материал), стеклофазу, выполняющую роль постоянного связующего, и смесь органических жидкостей. Каждый из этих компонентов играет свою роль в формировании свойств композиции. Металл (функциональный материал) обеспечивает образование проводящих дорожек, стекло удерживает частицы функционального материала в состоянии точечных контактов в течение обжига и адгезирует проводник к подложке, органические жидкости делают смесь материалов пригодной для трафаретной печати.



Физическое и прикладное материаловедение

Проводниковые пасты должны обеспечивать получение следующих характеристик композиции (после вжигания): 1) высокую удельную проводимость во избежание заметного падения напряжения и нагрева; 2) высокую адгезию пленки с подложкой, поскольку непосредственно к ней присоединяются выводы и навесные элементы; 3) возможность присоединения к поверхностям проводников монтажных проводов и навесных элементов; 4) композиция должна быть устойчива к воздействиям, связанным с выполнением технологических процессов и выдерживать заданные условия эксплуатации.

Функциональные материалы. Назначение их - создание токопроводящих дорожек в композиции. Для проводниковых паст в качестве функциональных материалов используются металлы и их сплавы.

При выборе материалов должны приниматься во внимание вопросы экономики, технологии обработки, требования по стабильности и факторы, относящиеся к особенностям использования проводниковых, резисторных и других функциональных материалов. Многие из этих факторов являются универсальными и относятся ко всем рассматриваемым материалам. Для функциональных материалов проводниковых паст наиболее важны следующие свойства: поверхностные характеристики порошков, химическая активность, простота приготовления, технологическая совместимость.

Удельное сопротивление композиции определяется сопротивлениями контактов между металлическими частицами. Контакты между частицами в проводнике можно разделить на два типа. Если вжигание пасты проводится при низкой температуре, то образуются контакты только точечного типа. Взаимодействия между металлическими частицами не наблюдается, и сопротивление контакта является сложной функцией контактного давления и состава (физико-химической характеристики) находящихся на поверхности металлических частиц. При высокотемпературном обжиге становятся заметными диффузия и сплавление металлических частиц, что приводит к образованию более или менее гомогенной проводящей структуры. В этом случае сопротивление контактов является функцией степени спеченности и состава металлических участков поверхности.

Физико-химические свойства металлических поверхностей зависят прежде всего от степени их чистоты. Наиболее опасными являются окисные или нитридные пленки, которые образуются при обжиге в результате взаимодействия металла со стеклом или



газовой средой в печи.

Сопротивление композиции и ее адгезионные свойства находятся в сильной зависимости от характеристик металлических частиц, поэтому функциональные металлы или сплавы должны обладать крайне низкой химической активностью. Практически пригодными оказываются только благородные металлы - золото, платина, серебро и палладий.

Функциональные материалы вводятся в пасту в виде мелких частиц с максимальным диаметром, обычно не превышающим 5 мкм. Закон распределения размеров и форма частиц оказывают сильное влияние на многие важные физические и электрические свойства. В проводниках эти факторы влияют на поведение пасты в процессе трафаретной печати, на характеристики композиции с точки зрения пригодности для монтажа и на ее удельное сопротивление.

Вследствие химических взаимодействий, которые могут иметь место при изготовлении толстопленочных схем, необходима совместимость функциональных материалов с технологическими процессами.

Постоянное связующее. В качестве постоянного связующего применяются легкоплавкие стекла. В проводниковой композиции эти стекла выполняют две функции: удерживают металлические частицы в контакте и обеспечивают закрепление композиции на подложке.

Наиболее важными характеристиками при выборе постоянного связующего являются температурная зависимость вязкости, поверхностное натяжение, химическая активность и коэффициент теплового расширения.

Органические добавки. Органические добавки вводятся в качестве связующего и для придания текучести смеси твердых функциональных материалов, необходимой для трафаретной печати.

Существует много органических жидкостей, отвечающих необходимым требованиям, в числе которых вода, органические растворители, терпены и жидкие смолы. Среди них метиловый, этиловый, бутиловый, пропиловый и более высокоосновные спирты, эфиры этих спиртов, скипидар.

Однокомпонентные системы. Первыми были разработаны системы типа мелкодисперсное серебро - стеклянная фритта. Эти пасты и сейчас еще находят некоторое применение в толстопленочных гибридных схемах. Они являются наиболее дешевыми и имеют ряд других достоинств - обеспечивают простоту изготовле-



ния, хорошую адгезию, пригодность для монтажа и хорошую паяемость. Существенным недостатком их является тенденция серебра к миграции при воздействии электрического поля во влажной среде.

Золото обычно применяется в тех случаях, когда схема предназначена для монтажа кремниевых приборов с применением золотокремниевой эвтектики или золотых и алюминиевых проводочных выводов с помощью ультразвуковой сварки. Недостатками паст на основе золота являются высокая стоимость и плохая паяемость. Можно применять специальные индий-висмутовые припои, но они дают непрочные паяные узлы.

Практически все металлы были опробованы в качестве возможных компонентов проводниковых паст. В пастах используются платина, палладий, индий, родий, рутений, осмий и другие металлы.

Многокомпонентные системы на основе сплавов. В целях получения высококачественных недорогих составов для изготовления толстых пленок разработаны сплавы различных благородных металлов. Известно очень большое число многокомпонентных систем, а в каждой системе - множество соотношений металл-металл и стекло-металл, создающих разнообразные свойства.

В системе платина-золото сочетаются хорошие физические и электрические характеристики платины и золота.

Система палладий-серебро разработана в качестве более дешевого заменителя системы платина-золото. Получаемые пленки отличаются высокой адгезией и хорошей паяемостью.

Система палладий-золото применяется в качестве более дешевого заменителя системы платина-золото.

Резистивные пасты. В резистивных пастах функциональные материалы являются комбинацией проводников, изоляторов и полупроводников. В проводниках сопротивление композиции определяется главным образом свойствами контактов между металлическими частицами. В резистивных композициях истинная картина механизма проводимости неизвестна, но исходя из величин сопротивления, чувствительности резисторов к напряжению и характера температурной зависимости можно сделать вывод, что контакты между частицами имеют полупроводниковую природу.

Функциональные материалы. Для изготовления резисторов пригодно чрезвычайно большое количество материалов - благородные металлы и комбинации металлов с окислами. Из-за сложности и индивидуальных особенностей природы функциональных материалов можно дать лишь ограниченное описание различных



систем. В целях классификации системы подразделяются на одно- и многокомпонентные.

Однокомпонентные системы. Толсто пленочные резисторы на основе смеси мелкодисперсной окиси таллия и свинцово-боросиликатного стекла могут иметь удельное поверхностное сопротивление от 50 до 10^7 Ом/□. Этот диапазон достигается варьированием содержания окиси таллия от 85 до 25 % по массе.

В других системах в качестве функциональных материалов применяются серебро, золото, палладии, платина, рений, окись палладия и окись рения в сочетании с соответствующими стеклами. Общим недостатком большинства этих систем является чувствительность к количественному соотношению компонентов. Так, например, смесь стеклянная фритта-мелкодисперсное серебро дает удельное сопротивление пленки 1 Ом/□ при 48%-ном содержании серебра и $1 \cdot 10^5$ Ом/□ при 46%-ном (толщина пленки 25 мкм). Для системы палладий-стекло рабочим диапазоном является содержание палладия 33-70% .

Многокомпонентные системы. Система Pd-PdO-Ag позволяет получать резисторы с удельным сопротивлением от 1 до 10^6 Ом/□. Вжигание требует строгого соблюдения режима, поскольку эти пасты отличаются высокой чувствительностью к атмосфере печи и температурному режиму обработки.

Составы типа Pd-Ag разработаны в порядке совершенствования композиции Pd-PdO-Ag и по сравнению с ней отличаются более высокой температурной стабильностью. Система Pd-Ag критична к режиму вжигания в силу своей большей чувствительности к температуре и атмосфере печи по сравнению с системой Pd-PdO-Ag.

Определены последовательность и режимы операций технологического процесса при заданных специальных технических требованиях к толсто пленочным микроэлементам.

1. Операция термообработки:

$$T=760 \pm 5^\circ\text{C}; t_j=15,0 \pm 0,5 \text{ мин.}$$

2. Операция термической стабилизации:

$$T_2=450 \pm 5^\circ\text{C}; t_2=(3 \times 2) \pm 0,1 \text{ ч.}$$

3. Операция вакуумтермической стабилизации:

$$T_3=450 \pm 5^\circ\text{C}; t_3=(2 \times 2) \pm 0,1 \text{ ч}; p_3=1,33 \pm 0,065 \text{ Па.}$$

3. Сборочная операция с капслюированием:

$$T_4=450 \pm 5^\circ\text{C}; p_4=1,33 \pm 0,065 \text{ Па.}$$

Постоянное связующее. Для резисторов используются соответствующие модификации стекол, применяемых для проводников. Свинцово-боросиликатные стекла иногда заменяются кад-



миевыми или цинково-боросиликатными. Стекла играют большую роль в обеспечении стабильности электрических характеристик резисторов, в связи с чем их состав приобретает важное значение.

Диэлектрические пасты. Диэлектрические материалы выполняют в толстопленочных схемах две основные функции - изоляции в пересечениях и диэлектрика в конденсаторах. Кроме того, они используются при защите конструкций микросхем.

Материалы для пересечения характеризуются несколькими параметрами, среди которых электрическая прочность, сопротивление изоляции, тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая постоянная.

Функциональные материалы. В ряде случаев в качестве функционального материала для пересечений используется стекло. Применяется также большое количество композиций с соответствующими электрическими свойствами. Выбор композиции обычно диктуется необходимостью получения таких характеристик, которыми не обладает стекло. Наиболее важными надо считать характер температурной зависимости вязкости, совместимость с составом проводников и тепловое расширение. Требование совместимости сводится к тому, чтобы диэлектрики не вступали в такую реакцию с проводниковой композицией, которая может тем или иным образом повлиять на характеристики диэлектриков или проводников.

В температурной зависимости вязкости стекла следует учитывать два фактора - структуру диэлектрического слоя и вертикальное и боковое смещение верхнего электрода.

Диэлектрики для конденсаторов более сложны, чем материалы для пересечений. Так же, как и резистивные системы, они содержат функциональные материалы и постоянное связующее.

Известно много керамических материалов, преимущественно на основе $BaTiO_3$, с высокой диэлектрической постоянной. Смешивая частицы этих материалов со стеклом, можно получить композицию с диэлектрической постоянной порядка 1000.

Важным свойством этих функциональных материалов является их высокая химическая активность, а диэлектрическая постоянная смеси сильно зависит от количественного соотношения составляющих ее компонентов.

4.2.4. Материалы для тонких магнитных пленок.

Тонкие магнитные пленки представляют собой твердотельные магнитные среды, в которых возможно управление зарожде-



Физическое и прикладное материаловедение

нием, перемещением, фиксацией и аннигиляцией каждого домена. Они находят применение в логических и запоминающих системах, а также в различных магнитно-оптических устройствах. Для управления перемещением и фиксацией доменов необходимо, чтобы их магнитные поля выходили во внешнее пространство, а поэтому толщина пленки должна быть соизмерима с размерами доменов. Пленки такой малой толщины не могут применяться без немагнитных подложек, выполняемых из металлов, стекла, слюды, гранатов и других подходящих материалов. Пленки наносят на подложки напылением в вакууме, электрохимическим осаждением и эпитаксией. Покрытие подложек можно выполнять и из тонких пластинок, вырезанных из монокристаллов, которые прочно укрепляют на подложке и доводят полировкой до необходимой толщины.

Все твердотельные магнитные устройства изготавливают совместно с управляющими проводниками и фиксирующими элементами в виде интегральных магнитных микросхем, т.е. конструктивно законченных устройств, получаемых в едином технологическом цикле методами группового производства.

В магнитном отношении пленки должны быть анизотропными. Ось легкого намагничивания обычно располагают в плоскости пленки или перпендикулярно к ней. Применяется и наклонное расположение этой оси.

Пленкам с осью легкого намагничивания, лежащей в их плоскости, придают или вид кружков однодоменных размеров, наносимых на плоскую поверхность, или поясков, наносимых на проволоку. Оси легкого намагничивания у кружков располагают параллельно, а у поясков - по окружности цилиндра. Запоминающие устройства из плоских пленок выполняют в виде печатных плат, а из проволоки - в виде тканых матриц.

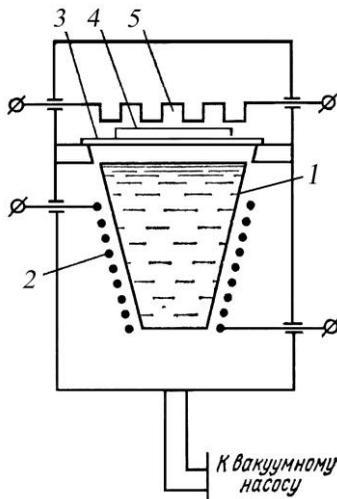


Рис.18. Установка для напыления пленочных аппликаций.

Основным достоинством запоминающих устройств из плоских пленок является быстрдействие, обусловленное тем, что процессы перемагничивания протекают не за счет смещения доменных границ, а за счет поворота вектора намагниченности, скорость вращения которого на несколько порядков выше скорости смещения доменных границ. Пленкам, наносимым на плоскую поверхность подложки, можно придавать вид аппликаций, наносимых напылением через маску с отверстиями требуемой формы. В качестве материала применяют пермаллои (80Ni, 20Fe или 75Ni, 25Fe).

Способ напыления аппликаций на плоскую подложку представлен на рис.18. В тигле 1, нагреваемом обмоткой 2, находится расплав напыляемого металла. Атомы испаряющегося металла летят в вакууме прямолинейно и через отверстия в маске 3 попадают на подложку 4, оседая на ней в виде пятен требуемой конфигурации.

Толщина пятен в основном определяется временем напыления. Подложка должна быть тщательно очищена от загрязнений, неизбежных даже при тщательном хранении, и отполирована. Подложку необходимо подогревать до температуры не ниже 300°C нагревателем 5. Подогрев снимает внутренние напряжения и улучшает сцепление пленки с подложкой. В рабочей камере должен поддерживаться вакуум с остаточным давлением не выше 1 МПа.

Анизотропия магнитных свойств пленок достигается или путем напыления в магнитном поле или путем наклона подложки по отношению к направлению потока атомов напыляемого металла. При косом напылении анизотропия достигает максимума при угле напыления (угол между траекторией атомов и нормалью к подложке), равном 60°. При напылении в магнитном поле ось легкого намагничивания пленки всегда совпадает с направлением поля. Анизотропия, получаемая при напылении, не связана непосредственно с природной кристаллографической анизотропией напыляемого металла.

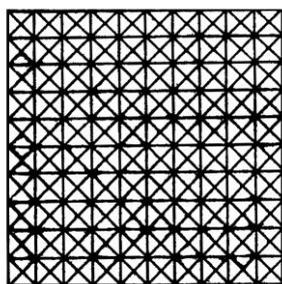


Рис.19. Лабиринтная доменная структура

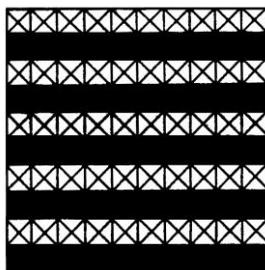
Пленки с осью легкого намагничивания, перпендикулярной к их поверхности, имеют наиболее широкое применение. В них под воздействием магнитного поля могут образовываться полосовые и цилиндрические магнитные домены. В свободном состоянии, т.е. при отсутствии стороннего магнитного поля, домены имеют вид извилистых полос, образующих лабиринтную структуру (рис.19) чередующейся полярности (условно показаны как белые и черные полосы). Каждый полосовой домен пронизывает всю толщину пленки и образует свободные полюса на обеих ее поверхностях.

Магнитные моменты доменов разного знака взаимно компенсируются, и результирующий магнитный момент пленки равен нулю. Полосовой доменной структуре можно придать упорядоченный вид воздействием импульса формирующего тока. Под воздействием формирующего тока домены распространяются вдоль каналов, заданных его полем. Если пленка выполнена из материала с высокой коэрцитивностью, то приобретенная структура и «запоминается» и продолжает существовать после окончания импульса, формирующего тока. Этим способом выполняют различные магнитно-оптические устройства.

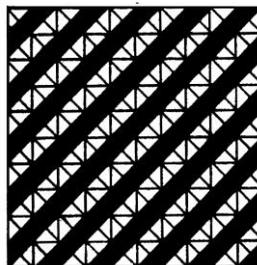
Так, с помощью системы проводников (рис.20, а) можно на пленках из прозрачных магнетиков получать (рис.20, б-г) различные полосовые доменные структуры, часто называемые страйп-структурами. В оптике такие устройства применяются в качестве дифракционных решеток. Для формирования магнитного эквивалента зонной пластинке Френеля формирующему проводнику придают вид бифилярной спирали (рис.20, д). Полученную спиральную доменную структуру (рис.20, е) используют в качестве магнитоуправляемой линзы, способной включаться и выключаться за время порядка 10 нс.



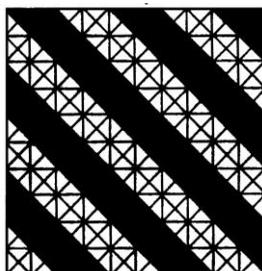
а.



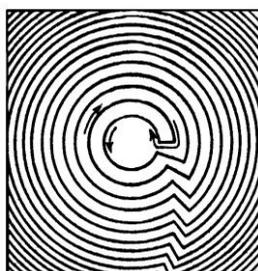
б.



в.



г.



д.



е.

Рис.20. Примеры формирования доменных структур заданной конфигурации: а - система формирующих проводников; б - узкополосая горизонтальная система; в - узкополосая наклонная система; г - широкополосая наклонная система; д - бифилярная спираль; е - спиральная полосовая система

Воздействие на лабиринтную доменную структуру внешнего (стороннего) магнитного поля, перпендикулярного к поверхности пленки, приводит к уменьшению площади доменов, имеющих обратную (по отношению к этому полю) намагниченность. По мере возрастания напряженности стороннего поля домены обратной намагниченности претерпевают разрывы, затем приобретают форму гантели и, наконец, цилиндра. Цилиндрические магнитные домены обладают многими свойствами постоянных магнитов и, в частности, могут свободно перемещаться в пределах пленки и взаимодействовать между собой как постоянные магниты. Если стороннее поле строго равномерно, то цилиндрические домены, взаимно отталкиваясь, равномерно распределяются в пределах пленки. При этом минимальное расстояние между соседними доменами составляет 3-4 их диаметра. Если стороннее поле имеет сгущения, то в местах сгущений концентрация доменов уменьшается.



По мере возрастания напряженности стороннего поля диаметры цилиндрических доменов начинают сокращаться, и при некотором критическом значении стороннего поля наступает неустойчивое состояние и домены коллапсируют (исчезают), а пленка оказывается равномерно намагниченной до насыщения и представляет собой один гигантский домен.

В пленках из низкокоэрцитивных материалов цилиндрические домены могут существовать только при наличии стороннего поля $H_{ст}$, значения которого лежат в пределах от $H_{э.н}$ до $H_{колл}$, где $H_{э.н}$ - значение напряженности поля эллиптической неустойчивости, ниже которого цилиндрический домен растекается в полосовой, а $H_{колл}$ - значение напряженности поля коллапса, выше которого домен коллапсирует. В пленках из высококоэрцитивного материала цилиндрические домены могут существовать и при $H_{ст}=0$.

Материалы - носители цилиндрических доменов - характеризуются рядом параметров, зависящих от физических констант и используемых для оценки пригодности их применения в различных устройствах. К ним относятся:

1) характеристическая длина l - условный параметр материала, удобный для сравнения материалов носителей цилиндрических доменов:

$$l = \frac{\mu_0 W_{\Gamma}}{B_S^2},$$

где W_{Γ} - удельная энергия доменной границы, Дж/м²; B_S - индукция насыщения, Тл;

2) фактор качества q - отношение эффективной напряженности H_A поля анизотропии к намагниченности насыщения M_S :

$$q = \frac{H_A}{M_S};$$

3) магнитно-оптическая добротность ψ - отношение удельного фарадеевского вращения θ_F к коэффициенту лучепоглощения α

$$\psi = \frac{2\theta_F}{\alpha};$$

4) напряженность поля коллапса $H_{колл}$ - напряженность внешнего магнитного поля, при которой существование домена обратной намагниченности становится энергетически невыгодным,



$$H_{\text{колл}} \approx M_S \left(1 + \frac{3l}{4h} - \sqrt{\frac{3l}{h}} \right),$$

где h - толщина пленки;

5) подвижность доменной границы G - коэффициент пропорциональности между скоростью v движения доменной границы и напряженностью H_{Π} продвигающего поля:

$$G = \frac{v}{H_{\Pi}}$$

В области линейного участка характеристики $v=f(H_{\Pi})$ подвижность доменной границы выражается через параметры материала следующей формулой:

$$G = \frac{4\gamma^2 A M_S}{L W_{\Gamma}},$$

где γ - гиромангнитное отношение; A - постоянная, характеризующая обменную энергию; L - параметр затухания Ландау-Лифшица.

Скорость v движения цилиндрического домена определяется формулой

$$v = \frac{G}{2} \left(\frac{\partial H}{\partial x} d - \frac{\delta}{\pi} H_K \right),$$

где d - диаметр домена; x - смещение домена в направлении разрежения поля; H_K - коэрцитивность материала пленки; dH/dx - градиент продвигающего поля;

6) коэрцитивность (задерживающая напряженность) - значение напряжения задерживающего поля H_K препятствующего движению доменной границы. Коэрцитивность определяется энергетикой процесса перемещения домена;

7) температура компенсации $T_{\text{комп}}$ - температура, при которой у материалов, имеющих две магнитные подрешетки, взаимно компенсируются магнитные моменты этих подрешеток, что ведет к резкому возрастанию коэрцитивности и анизотропии пленки;

8) операционный диаметр цилиндрического домена - среднее между значением диаметра растекания $d_{\text{РАСТ}}$ из-за эллиптической неустойчивости домена и значением диаметра домена при коллапсе $d_{\text{КОЛЛ}}$:

$$d_0 = \frac{d_{\text{РАСТ}} + d_{\text{КОЛЛ}}}{2},$$

Для увеличения плотности хранения информации часто



стремятся уменьшать операционный диаметр домена. Это достигается надлежащим выбором толщины пленки h и значения характеристической длины l .

Минимальный диаметр домена при коллапсе $d_{\text{колл}} \approx 4l$ получается при $h \approx 3,3l$, а минимальный диаметр при растекании домена $d_{\text{рас}} \approx 12l$ получается при толщине пленки $h = 4,2l$. Минимум значения операционного диаметра $d_0 = 8l$ наступает при $h = 4l$. В этом случае напряженность стороннего поля $H_{CT} = M_S$, а диапазон изменения напряженности этого поля составляет $\Delta H = 0,09 M_S$.

Материалы для пленок, используемых в запоминающих и логических устройствах. Средой - носителем цилиндрических доменов - являются тонкие (1-100 мкм) монокристаллические слои магнитноодноосных магнетиков, получаемые из монокристаллических пластинок ортоферритов, и эпитаксиальные пленки феррит-гранатов, а также аморфные металлические пленки из сплавов GdCo, GdFe и других сплавов, содержащих железо, кобальт и редкоземельные металлы. Для увеличения скорости движения цилиндрических доменов необходимо, чтобы материал пленки имел малую коэрцитивность. Параметры гранатовых эпитаксиальных пленок можно варьировать путем изменения процентного содержания отдельных компонентов. Однако наличие немагнитной гранатовой подложки накладывает здесь довольно жесткие ограничения, так как постоянные кристаллических решеток пленки и подложки должны быть одинаковыми.

Материалы для пленок, используемых в магнитно-оптических устройствах. Эти материалы должны быть прозрачными для электромагнитных волн в диапазоне $\lambda = 0,3 \div 1,2$ мкм, т.е. от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного света, ибо в этом диапазоне работает большинство лазеров, оптических устройств и фотоприемников. Принцип действия большинства магнитно-оптических устройств основан на использовании эффекта Фарадея, поэтому одним из основных требований, предъявляемых к прозрачным магнитным материалам, является требование иметь возможно большие значения величины θ_F удельного фарадеевского вращения. Второе важное требование заключается в необходимости создавать у материала высокую коэрцитивность для надежного сохранения полученной доменной структуры. К материалам с высокой магнитно-оптической добротностью относятся ортоферриты $(\text{NdPr})\text{FeO}_3$, $(\text{SmPr})\text{FeO}_3$, $(\text{LaSm})\text{FeO}_3$, YFeO_3 . Последний обладает наибольшей термостабильностью параметров. К материалам с высокой коэрцитивностью относятся гранаты, содержащие висмут, например гранат $\text{Y}_2\text{BiFe}_{2,3}\text{Ga}_{1,2}\text{O}_{12}$, коэрцитив-



ность которого может достигать 16 кА/м.

Получение монокристаллических гранатовых пленок. Эпитаксиальные феррит-гранатовые магнитные пленки для запоминающихся, логических и магнитно-оптических устройств получают методом жидкофазной эпитаксии, суть которого заключается в том, что тщательно очищенную и нагретую до требуемой температуры монокристаллическую подложку погружают на определенное время в переохлажденный раствор - расплав, содержащий все компоненты выращиваемой пленки. В этих условиях на подложке нарастает монокристаллическая пленка требуемого состава. Для правильного протекания процесса необходимо, чтобы параметры кристаллической решетки подложки и наращиваемой пленки были одинаковы или достаточно близки, а подложка в процессе наращивания вращалась относительно раствора-расплава. В этих условиях получают пленки с очень низкой плотностью дефектов и даже бездефектные.

Для изготовления подложек используют монокристаллы редкоземельных немагнитных гранатов. Наиболее употребительны галлиевые редкоземельные гранаты $R_3Ga_3O_{12}$ (где R - редкоземельный элемент), в частности, галлиевый гранат $Gd_3Ga_5O_{12}$.

Монокристаллы немагнитных гранатов имеют диаметр до 100 мм при длине, превышающей 200 мм. Заготовки подложек вырезают, шлифуют и полируют до полного устранения следов механических повреждений. Толщина нарушенного поверхностного слоя, который необходимо снять полировкой, составляет не менее 50 мкм. Окончательную (финишную) полировку производят полировальными кругами при удельном давлении 10-30 кПа и частоте вращения 50-100 об/мин. В качестве абразива используют коллоидную суспензию SiO_2 в щелочной среде.

Для получения растворов-расплавов используют различные растворители, необходимые для предотвращения спонтанной кристаллизации граната. Раствор-расплав должен содержать Fe_2O_3 в сверхстехиометрическом количестве по отношению к составу граната. Несоблюдение этого условия приводит к появлению ортоферрита. Наиболее употребительны свинцово-бариевые растворители. Раствор-расплав должен иметь такой состав, чтобы гранатовая фаза была в расплаве единственной твердой фазой, ибо только в этом случае можно выращивать эпитаксиальные пленки из многокомпонентных гранатов. Обычно растворитель занимает до 90% объема расплава, так как сильное разбавление обеспечивает получение эпитаксиальных пленок высокого качества.



РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бондаренко Э.А., Гараймович О.А. Температурная зависимость проводимости композиционных систем. - Электронная техника, 1974, вып. 8, с. 10-14 (сер. 6 «Материалы»).
2. Борсук В.С. Вопросы технологической подготовки производства толстопленочных микроэлементов типовых приборов. - Стандарты и качество, 1978, № 1, с. 15-19.
3. Борсук В.С. Статистический метод оценки качественных показателей толстопленочных микроэлементов приборов. - В кн.: Вопросы унификации технических средств приборостроения. М.: ВНИИН-МАШ. 1976. Вып. XXVII, с. 25-32.
4. Борсук В.С. Разработка оптимальной номенклатуры контролируемых и нормируемых параметров толстопленочных микроэлементов приборов. - Тезисы докладов на III Всесоюзной научно-технической конференции Госстандарта СССР «Повышение эффективности производства и качества продукции на основе стандартизации» (г.Горький). М.: Госстандарт, 1977.
5. Борсук В.С. Технологические пути повышения качественных показателей толстопленочных микроэлементов приборов. - Тезисы докладов на VII Всесоюзной научно-технической конференции «Технологические резервы повышения качества и эффективности приборостроительного производства» (г.Смоленск). М.: НТО Приборпром, 1976.
6. Бочкарев Б.А., Бочкарева В.А. Керметные пленки. Л.1 Энергия, 1975. 152 с.
7. Владимирский Р.А., Гимпельсон В.Д. Микроэлектронная технология приборостроения. - Приборы и системы управления, 1980, № 4-6.
8. Гаврилов А.Н., Борсук В.С. Внедрение прогрессивной технологии изготовления микроэлектронных устройств - важнейшее направление повышения качества и эффективности приборостроительного производства. - Тезисы докладов на VII Всесоюзной научно-технической конференции «Технологические резервы повышения качества и эффективности приборостроительного производства» (г.Смоленск). М.: НТО Приборпром, 1976.
9. Гимпельсон В.Д., Родионов Ю.А. Тонкопленочные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники. М.: Машиностроение, 1976. 328 с.
10. Гимпельсон В.Д., Наумова Л.А. Современное состояние и тенденция развития тонкопленочной технологии. М.: ЦНИИТЭИ-



приборостроения, 1979, вып. 6, 49 с.

11. Демин В.В. Прогрессивные методы производства микросхем. Львов: Каменяр, 1973. 187с.

12. Дорфман В.О, Микрометаллургия в микроэлектронике. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

13. Дунаев А.А., Лагутин В.Н, Влияние геометрических размеров толстопленочных резисторов на их номинал. - Вопросы радиоэлектроники. 1973. Вып.1, 16 с. (сер.«Технология производства и оборудования»).

14. Ефимов И.Е., Горбунов Ю.И., Козырь И.Я. Микроэлектроника. М.:Высшая школа, 1966. 416 с.

15. Красов В.Г., Колдышев Н.Д., Петраускас Г.Б. Пасты в микроэлектронике. - Обзоры по электронной технике. М.:ЦНИИ «Электроника», 1976. Вып. 2 (365). (сер.6 «Материалы»).

16. Лазарев В.Б., Шаплыгин Н.С. Исследование взаимодействия с окислами элементов V группы. - Журнал неорганической химии АН СССР. М.:1974. Т. XIX, № 9, 28 с.

17. Основы проектирования микроэлектронной аппаратуры/Под ред. Б.Ф.Высоцкого. М.:Советское радио, 1977. 352 с.

18. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. М.:Энергия. 1978. 280 с.

19. Справочник по редким металлам/ Пер. с англ. Под ред. В.Е.Плющева. М.:Мир, 1965. 385 с.

20. Технология толстых и тонких пленок/Пер. с англ.; Под ред. А.Рейсмана и К.Роуза. М.: Мир, 1972. 350 с.

21. Технология тонких пленок/Пер. с англ.; Под ред. Л.Майселена, Р.Глэнга. М.: Советское радио, 1977, Т. 2. 768 с.

22. Тонкопленочные конденсаторы и резисторы гибридных интегральных схем. М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1977. Вып.12, 48 с. (сер.«Обмен опытом в приборостроении»).

23. Турбин Г.Б., Борсук В.С. Методические вопросы разработки унифицированного ряда толстопленочных микросхем для типовых ЭВМ. - Вопросы унификации технических средств приборостроения. М.: Труды ВНИИНМАШ, 1976. Вып. XXVII. 35 с.

24. Хамер Д., Бигрес Дж. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем. М.: Мир. 1975. 260 с.

25. Martin W. Polimer Thick-Film materials. Electronic Packaging and Production, 1975. V.15, p.58.

26. Введение в фотолитографию/Под ред. В.П.Лаврищева. М.: Энергия, 1977 г.