

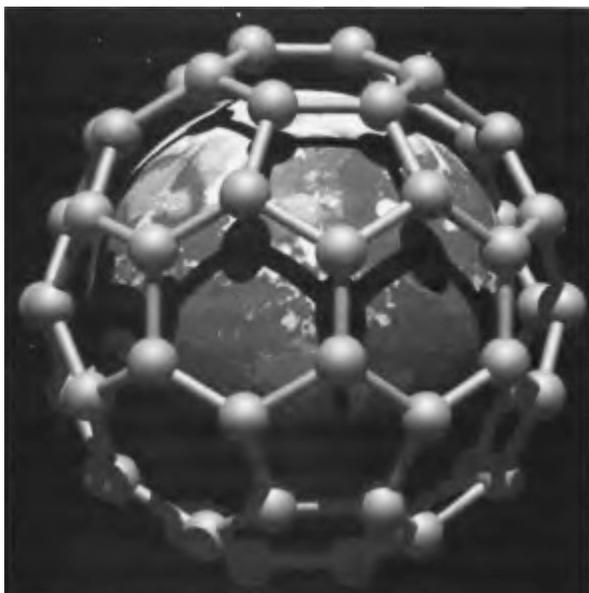
**А. С. Бадаев**

**МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ  
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Часть 1**

**ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**Учебное пособие**



**Воронеж 2015**

**ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
технический университет»**

**А. С. Бадаев**

**МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ  
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Часть 1**

**ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Утверждено Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебного пособия

**Воронеж 2015**

Бадаев А. С. Материалы и структуры микро- и наноэлектроники. Ч.1. Проводниковые материалы: учеб. пособие / А. С. Бадаев. Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015. 155 с.

В учебном пособии изложены основные сведения о свойствах, параметрах, методах получения, областях применения традиционных проводниковых, полупроводниковых, диэлектрических, магнитных радиоматериалов и перспективных материалов, применяемых в микро- и наноэлектронных технологиях. Первая часть посвящена изучению проводниковых материалов и структур.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования для специальности 210601 «Радиоэлектронные системы и комплексы» по дисциплине «Радиоматериалы и радиокомпоненты».

Учебное пособие предназначено для студентов очной формы обучения, изучающих дисциплины связанные с проблемами современного материаловедения и технологий микро- и наноэлектроники.

Табл. 17. Ил. 24. Библиогр. 24 назв.

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е. Н. Бормонтов);

д-р физ.-мат. наук, проф. В. И. Митрохин

© Бадаев А.С., 2015

© Оформление. ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015

В наступившем двадцать первом веке научно-технический прогресс невозможен без широкого применения радиоэлектроники, вычислительной техники, робототехники и информатики. Для успешного развития этих направлений необходима современная элементная база, которую обеспечивает *микроэлектроника (МЭ)* – область электроники, охватывающая проблемы исследования, конструирования, изготовления и применения электронных изделий с высокой степенью интеграции. МЭ позволяет резко повысить надежность радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), значительно уменьшить ее габариты, массу, потребляемую мощность и стоимость. В МЭ отказываются от применения дискретных радиокомпонентов. Используя достижения физики твердого тела, металлургии сверхчистых материалов и электронного машиностроения на основе качественно новых технологий, в микрообъемах твердого тела формируют сложные электронные узлы – *интегральные микросхемы (ИМС)*.

ИМС – это совокупность большого количества взаимосвязанных элементов (или элементов и компонентов): транзисторов, диодов, конденсаторов, резисторов и т.п., изготовленная в едином технологическом цикле (т.е. одновременно), на одной несущей конструкции – *подложке* – и выполняющая определенную функцию преобразования и обработки сигналов.

Вероятно, ни одна отрасль промышленности не развивалась такими стремительными темпами, как микроэлектроника. Постоянное улучшение характеристик полупроводниковых приборов, в течении 30 лет, привело к повышению степени интеграции (числа транзисторов на кристалле) более чем в 1600 раз (ежегодный рост в 1,35 раза) и увеличению тактовой частоты микропроцессов более чем в 3000 раз (ежегодный рост в 1,38 раза). По научно обоснован-

ванным прогнозам, до 2020 года снижение темпов развития микроэлектроники не предвидится. Основой такого успешного развития микроэлектроники стали разработка принципов масштабирования физической структуры полупроводниковых приборов, более глубокое понимание физики работы этих приборов, умение интегрировать их во все более сложные изделия (микросхемы), с одной стороны, и эволюционное совершенствование технологии – с другой.

Непрерывное повышение степени интеграции быстроедействия и функциональной сложности ИМС, вызванное быстрорастущими потребностями в изделиях микроэлектроники, требует создания принципиально новых технологических методов, специального оборудования, обладающего высокой разрешающей способностью, синтез и применение новых перспективных материалов, в частности полупроводников  $A^{III}B^V$ , гетероструктур, органических проводников и полупроводников, перспективных углеродных материалов и других материалов с уникальными свойствами.

Помимо поиска и создания новых перспективных материалов большое значение имеет совершенствование их структуры. Дефекты в структуре монокристаллов не позволяют строить БИС больших размеров, снижают вероятность изготовления годных структур и отрицательно сказываются на надежности приборов.

Решение сложной проблемы получения бездефектных монокристаллов может быть получено при выращивании их в сверхвысоком вакууме и невесомости, т. е. в условиях космоса. Получение материалов с параметрами, близкими к идеальным, создает предпосылки к построению приборов, работающих на совершенно новых принципах. Главным в этих принципах постепенно станет сокращение числа атомов, необходимых для выполнения элементарной функции.

Пользуясь аналогиями с биологическими структурами, по-видимому, можно утверждать, что на выполнение одной логической функции будет достаточно 100 атомов материала.

Будущее микроэлектроники – освоение *нанотехнологий* и ряда новых областей. К ним относятся *наноэлектроника, функциональная электроника, ионика (хемотроника), криотроника, бионика* и другие.

*Наноэлектроника* – область современной электроники, занимающаяся разработкой физических и технологических основ создания интегральных электронных схем и устройств на их основе с размера элементов менее 100 нм, функционирующих на использовании квантово-размерных эффектов.

*Квантово-размерные эффекты* – эффекты в электронных структурах, проявляющиеся, когда размер структуры хотя бы в одном измерении имеет порядок длины волны де Бройля.

*Квантово-размерные объекты:*

- *квантовые точки (КТ)* – quantum dots (QD) - структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний (в зависимости от масштаба рассмотрения структура считается нуль- или трехмерной – 0D или 3D);

- *квантовые проволоки (КП)* – quantum wires (QWr) – структуры, у которых в двух направлениях размеры равны нескольким межатомным расстояниям, а в третьем - макроскопической величине – одномерные (1D) объекты;

- *квантовые ямы (КЯ)* – quantum wells (QW) - структуры, у которых в одном направлении размер составляет несколько межатомных расстояний, а в двух других - макроскопическую величину – двухмерные (2D) объекты.

- *сверхрешетки (СР)* – это кристаллические структуры, обладающие помимо периодического потенциала, свойственного кристаллической решётке, дополнительным

потенциалом, период которого существенно превышает атомные размеры, но соответствует наноразмерам.

*Нанотехнология* – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие в себя компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба; в более широком смысле – этот термин охватывает также методы диагностики, карактерологии и исследований таких объектов.

*Наноматериал* – материал, содержащий структурные элементы, геометрические размеры которых, хотя бы в одном измерении, не превышают 100 нм, и благодаря этому обладающий качественно новыми свойствами, в том числе заданными функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологии (Висбаден, 2004 г.) выделяют следующие типы наноматериалов:

- *нанокластеры и наночастицы* – нульмерные (0D) нанообъекты с размерами, по трем направлениям, не превышающими 10 нм и 100 нм, соответственно;

- *нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки, нанонити* – одномерные (1D) нанообъекты с поперечными размерами по двум направлениям, не превышающими 100 нм;

- *нанопленки, нанослои, приповерхностные структуры* – двумерные (2D) нанообъекты с одним размером (по толщине), не превышающим 100 нм;

- *нанодисперсии* – коллоидные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры менее 100 нм;

- *молекулярные наноструктуры (или супрамолекулярные структуры)* – нанообъекты, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием

слабых связей (типа ван-дер-ваальсовой и водородной) между молекулами (или их ансамблями);

- *консолидированные наноматериалы* - наноструктурированные материалы (нанокомпозиты) со структурными элементами нанометрового размера, разупорядоченно расположенными в композиционной матрице;

- *нанокристаллические материалы* - наноструктурированные материалы с упорядоченным расположением структурных элементов (нанокристаллитов);

- *нанопористые структуры* – пористые вещества с нанометровым размером пор.

*Наносистемная техника* – созданные полностью или частично на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

*Наноиндустрия* – вид деятельности по созданию продукции на основе нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники /21,23/.

Хронологически первыми вышли учебники /1-4/, по этой причине в настоящее учебное пособие не вошли важные разделы, посвященные строению, структуре и физическим свойствам твёрдых тел, которые подробно изложены в приведённых книгах.

## 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛАМ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

При классификации материалов обычно выделяют какой-то критерий, важный в каждом конкретном случае. Так, на первых этапах развития радиоэлектроники, материалы подразделяли на конструкционные и радиоматериалы.

*Конструкционные* – это материалы, применяемые для изготовления несущих конструкций, деталей передающих механизмов, корпусов и т. д.

*Радиоматериалы* – это материалы, используемые для изготовления элементной базы. Радиоматериалы определяют работу электрической схемы радиоэлектронного устройства.

На современном этапе [5], например, по функциональному назначению все материалы подразделяют на три класса по их роли в ИМС: 1) *материалы для активных элементов схем*; 2) *материалы для пассивных элементов схем*; 3) *вспомогательные материалы*.

К первому классу относятся материалы, в которых происходит преобразование сигнала (германий, кремний, арсенид галлия, нитрид галлия, фосфид галлия, ферритгранат, пьезокерамика и т. п.); ко второму – материалы ИМС, не преобразующие сигнал (золото, медь, алюминий, керамика, сапфир, стекла и т. п.); к третьему – материалы, не входящие в состав схемы, но участвующие при её изготовлении (вода, кислоты, щелочи, растворители, абразива, газы, тигельные материалы, графит, кварцевое стекло и т. п.).

Классификация по областям применения делит материалы на следующие группы: 1) *материалы микро- и наноэлектроники*; 2) *материалы оптоэлектроники*; 3) *материалы акустоэлектроники*; 4) *материалы магнитоэлектроники*; 5) *сверхпроводящие материалы*; 6) *материалы СВЧ-техники* и т. д.

В зависимости от поведения в электрических и магнитных полях материалы делят на следующие классы: 1) *проводники*; 2) *полупроводники*; 3) *диэлектрики*; 4) *магнитные материалы*.

В металлах и полупроводниках под действием внешнего электрического поля возникает электрический ток, обусловленный движением зарядов (электронов, дырок, ионов). В диэлектриках же внешнее электрическое поле приводит к явлению поляризации, т. е. возникновению внутреннего электрического поля, направленного навстречу внешнему. При этом проводимость металлов составляет  $10^3 - 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , диэлектриков -  $10^{-20} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а полупроводников – промежуточные значения. Полупроводники и диэлектрики имеют сходную зонную структуру, причем условно принято считать диэлектриками такие материалы, ширина запрещенной зоны которых превышает 3 эВ.

С помощью современных технологий синтезированы полупроводниковые гетероструктуры, в том числе напряженные и квантово-размерные с использованием эффектов самосборки и самоорганизации.

В настоящее время получено большое число разнообразных наноматериалов, перспективных для применения в микро- и наноэлектронике: *наночастицы, фуллерены, нанотрубки и нановолокна, нанопористые структуры (в том числе фрактальные), нанодисперсии, наноструктурированные поверхности и пленки, нанокристаллические материалы*. Круг применяемых материалов постоянно расширяется, выходя за рамки классических металлов, полупроводников и диэлектриков, и распространяется на широкий класс органических, полимерных материалов и даже на область живых организмов, включая ДНК и вирусы [9].

Спектр современных приборов и структур микро- и наноэлектроники чрезвычайно широк, также как и выполняемые ими функции. Число материалов, используемых

при их реализации, и требования к их свойствам вряд ли можно точно определить. Каждый конкретный материал выполняет определенную функцию, что подразумевает наличие у него комплекса заданных свойств: физико-химических, структурных, размерных, электрофизических. Опыт показывает, что практически все свойства материала определяются химическим составом, структурой и, соответственно, технологией его получения, с помощью которой и достигается конечная цель: реализация конкретного прибора или структуры, с присущими им функциональными особенностями /5/.

Общим требованием к свойствам материалов микро- и нанoeлектроники является высокая чистота. Однако понятие высокой чистоты для каждого материала свое, например в полупроводниках содержание остаточных примесей должно быть не выше концентрации собственных носителей (у германия она не более  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ).

Другими общими требованиями к полупроводниковым материалам являются: высокое совершенство кристаллической структуры (в случае монокристаллов) и отсутствие дефектов; дозированное и однородное распределение легирующих примесей; стойкость к атмосферному воздействию; температуростойкость; в большинстве случаев высокая подвижность электронов и дырок /5/.

Существует ряд требований к материалам, применяемым в импульсных, магнитоэлектрических, термоэлектрических, оптоэлектронных и т. д. полупроводниковых приборах. Следует заметить, что каждый прибор в зависимости от принципов работы и требованиям к параметрам требует применения материала с определенными свойствами.

Для поликристаллических и аморфных полупроводников важной задачей является сохранение стабильности их свойств, поскольку эти материалы находятся в неравновесном (метастабильном) состоянии.

Ряд специфических требований предъявляется к микро- и наноразмерным пленкам и проволокам полупроводников (а в равной степени и проводников, диэлектриков, магнетиков): равномерность структуры, учет квантово-размерных эффектов, механических напряжений, коррозионной стойкости, различных видов пограничных взаимодействий, электродиффузии и электромиграции и др. /10/.

Основное требование к проводниковым материалам – высокая электропроводность. Кроме этого, например, металлические пленки, применяемые в микро- и нанoeлектронике в качестве межсоединений, контактов и выводов ИМС, обкладок конденсаторов и затворов МДП-структур, должны обладать следующими свойствами: воспроизводимостью свойств и параметров, однородностью структуры и состава, высокой теплопроводностью, механической прочностью и пластичностью, хорошей адгезией с подложками и другими пленками, металлургической совместимостью с другими металлами, антикоррозионной стойкостью, отсутствием электромиграции. С другой стороны, металлические резистивные пленки должны иметь: значения удельного сопротивления, позволяющие перекрыть диапазон сопротивлений  $1 \div 10^6 \text{ Ом}$ , постоянство состава и однородность структуры, стабильность электрических параметров, совместимость с другими элементами, низкий температурный коэффициент сопротивления, высокую коррозионную стойкость.

Основные требования к свойствам композиционных проводниковых материалов толстопленочных ИМС следующие: высокая проводимость и адгезия, незначительная эрозия, механическая прочность и химическая инертность, высокая теплопроводность и термостойкость, отсутствие электромиграции, совместимость с другими материалами.

В общем и целом, основное назначение диэлектрических материалов – выполнение пассивных изолирующих функций. Тем не менее, в микро- и нанoeлектронике ди-

электрические (окисные) пленки выполняют ещё и ряд специфических функций: функция подзатворного диэлектрика в МДП-приборах, диэлектрика в МДП-конденсаторах и изолятора элементов ИМС; пассивная функция защиты приборов от внешних воздействий; технологическая функция маскирующего покрытия; основания для формирования контактных площадок.

В зависимости от конкретного применения к диэлектрическим пленкам предъявляются различные требования. Для пленок, применяемых в качестве масок, основными требованиями являются: селективность по отношению к тем или иным технологическим факторам (к растворам, облучению, газам, плазме и т. п.); отсутствие пор и трещин; равномерность толщины, структуры и физико-химических свойств по площади и глубине маски; хорошая адгезия к пластине. Если диэлектрическая пленка применяется в качестве изолятора, то важными её характеристиками являются: удельное электросопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, а также равномерность и стабильность этих свойств. Наиболее жесткие требования к пленкам предъявляются при их использовании в качестве подзатворного диэлектрика в МДП-ИМС. Подзатворный диэлектрик должен обладать особо высокими чистотой и совершенством (или равномерностью) структуры; полным отсутствием пор и трещин, сколов и других нарушений; пленка должна иметь высокое значение диэлектрической проницаемости и малую толщину.

Помимо пассивных диэлектриков существует особый класс диэлектрических материалов, которым присущи и активные функции – активные диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий. Это очень большая группа ионных и молекулярных, в основном кислородсодержащих, соединений сложного состава и структуры. В эту группу входят

сегнето-, пьезо- и пироэлектрики, электреты и материалы квантовой электроники, жидкие кристаллы и др. Активные диэлектрики позволяют осуществлять генерацию, усиление, модуляцию электрических и оптических сигналов, преобразование информации и широко применяются в устройствах функциональной электроники. В отличие от пассивных материалов, для которых важна стабильность свойств при энергетических воздействиях, требования к активным диэлектрикам противоположное – чем сильнее изменяются их свойства при внешних энергетических воздействиях, тем лучше выполняют активные элементы свои функции /3/.

При выборе и разработке технологической схемы получения конкретного материала, помимо указанных требований, следует обеспечить экономичность, экологическую безопасность, личную безопасность персонала, доступность сырья и т. п.

Следует отметить важность проблемы контроля (входного, промежуточного, выходного) параметров материала /5/.

Настоящее учебное пособие ориентировано в основном на изучение материалов микро- и нанoeлектронной техники.

## 2. ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Проводниковыми* называют материалы, основным электрическим свойством которых является высокая электропроводность. Это свойство в основном и определяет их широкое применение в электронике. Проводниками электрического тока могут служить твердые тела, жидкости, а при соответствующих условиях и газы.

*Твердыми проводниками* являются металлы, металлические сплавы, оксиды и силициды металлов, некоторые модификации углерода, гетерогенные композиционные материалы, некоторые полимеры.

К *жидким проводникам* относятся расплавленные металлы и различные электролиты. Как правило, температура плавления металлов высока, поэтому при комнатной температуре в качестве жидкого металлического проводника может быть использована только ртуть. Температуру плавления, близкую к комнатной ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ), имеет еще и галлий.

Механизм прохождения тока в металлах в твердом и жидком состоянии обусловлен движением свободных электронов, вследствие чего их называют *проводниками с электронной проводимостью* или *проводниками первого рода*.

*Электролитами* или проводниками второго рода, являются растворы (в основном водные) кислот, щелочей и солей, а также расплавы ионных соединений.

Сильно ионизированный газ при равенстве числа электронов и положительных ионов в единице объема представляет собой особую равновесную проводящую среду, называемую *плазмой*.

Проводниковые материалы в микро- и нанoeлектронике могут выполнять следующие функции: коммутационные, контактные, защитные, барьерные, адгезионные и другие.

Ко всем проводниковым материалам предъявляются следующие требования:

- стабильность электрических и механических параметров во времени;
- проводниковые материалы одной марки должны иметь допустимые разбросы численных значений параметров;
- свойства материалов должны быть стабильными в определенном диапазоне температур;
- материалы должны обладать высокими технологическими свойствами – хорошо обрабатываться резанием, прокаткой, волочением и другими методами обработки;
- должны быть дешевыми.

### 2.1. Металлы высокой проводимости

К этой группе материалов принято относить металлы с удельным электрическим сопротивлением не более  $10^{-7}$  Ом·м. Наиболее распространенными среди этих проводников являются медь и алюминий.

**Медь.** Удельное электрическое сопротивление меди составляет  $1,68 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, плотность  $8900 \text{ кг/м}^3$ .

Преимущества меди, обеспечивающие ей широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

- 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- 2) достаточно высокая механическая прочность;
- 3) удовлетворительная в большинстве случаев коррозионная стойкость;
- 4) хорошая обрабатываемость – медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до  $10^{-2}$  мм;
- 5) относительная легкость пайки и сварки.

Медь встречается в природе в самородном состоянии, а также в виде медных руд. Производство меди основано на переработке сульфидных и оксидных соединений. После ряда плавок руды и обжигов с интенсивным дутьем медь, предназначенная для электротехнических целей, обязательно подвергается электролитической очистке. Полученные после электролиза катодные пластины меди переплавляют в болванки массой 80-90 кг, которые прокатывают и протягивают в изделия требуемого поперечного сечения.

По механическим свойствам различают медь твердую неотожженную (маркируется МТ) и медь мягкую отожженную (маркируется ММ). Медь марки МТ имеет высокий предел прочности при растяжении ( $\sigma_B$  до 450 МПа) и малую пластичность ( $\delta$  до 3%). Если после прокатки медь подвергается отжигу (без доступа воздуха во избежание окислений), то получится мягкая отожженная медь ММ, обладающая меньшей прочностью ( $\sigma_B = 250 - 270$  МПа), сравнительно высокой пластичностью ( $\delta = 40 - 50\%$ ) и более высокой проводимостью.

Стандартная медь, по отношению к которой выражают в процентах удельные сопротивления металлов и сплавов в отожженном состоянии при 20°C, имеет удельное сопротивление  $1,72 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

Значительное влияние на свойства меди оказывает водород, особенно сильно при наличии кислорода, присутствующего в меди в виде закиси  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Водород, легко проникая вглубь металла при повышенных температурах, вступает в реакцию  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Давление образующегося в металле водяного пара из-за его незначительной скорости диффузии достигает несколько тысяч атмосфер, приводит к образованию микротрещин, придающих материалу хрупкость и ломкость. Это явление называют «водородной болезнью».

Из выпускаемых марок стандартной меди в качестве проводникового материала используется медь с минимальным количеством примесей М1 (99,90 % Cu) и М0 (99,95 % Cu). В меди М1 в общем количестве примесей (0,10 %) кислорода должно быть не более 0,08 %. Кислород является одной из наиболее вредных примесей в меди. Для изготовления наиболее тонкой проволоки применяется медь М0, в составе которой содержится не более 0,05% примесей, в том числе не свыше 0,02 % кислорода. В электровакуумной технике применяют бескислородную медь. Ее получают из электролитической меди, переплавленной в защитной атмосфере восстановительного газа СО. Лучшая бескислородная медь содержит 99,97 % Cu, 0,001 % O<sub>2</sub> и обозначается М0б. Еще более чистым металлом является вакуумная медь М00, выплавляемая в вакуумных печах в графитовых тиглях при остаточном давлении газа порядка  $10^{-3}$  Па. В ней содержится 99,99 % Cu и практически отсутствует кислород.

Удельная проводимость меди весьма чувствительна к наличию примесей (рис. 2.1).

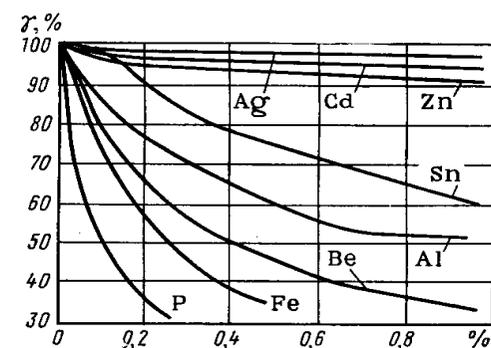


Рис. 2.1. Влияние различных примесей на удельную проводимость меди

Так, при содержании в меди 0,5 % примеси Zn, Cd, Ag удельная проводимость ее снижается на 5%. При том же содержании Ni, Sn, Al удельная проводимость меди падает на 25 – 40 %. Еще более сильное влияние оказывают примеси Be, As, Fe, Si, P, снижающие ее удельную проводимость на 55 % и более.

Недостатком меди является ее подверженность коррозии с образованием окисных и сульфидных пленок, поэтому проводящие элементы и провода защищают от внешних воздействий лаковыми или эмалевыми покрытиями.

Медь применяют для изготовления монтажных и обмоточных проводов, коаксиальных кабелей, токоведущих деталей приборов и аппаратов. Медь используют для изготовления фольгированных слоистых пластиков, применяемых при производстве печатных плат, применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы. Кроме того, из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают аноды и другие детали мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов, стойки антикатодов рентгеновских трубок.

**Алюминий** это проводниковый металл серебристо-белого цвета. Он является представителем легких металлов, то есть металлов с плотностью  $\leq 5000 \text{ кг/м}^3$  (плотность алюминия  $2700 \text{ кг/м}^3$ ). Алюминий примерно в 3,5 раза легче меди. Удельное сопротивление алюминия составляет  $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , что примерно в 1,63 раза больше удельного сопротивления меди. Поэтому замена меди алюминием не всегда возможна, особенно в радиоэлектронике. Однако, если сравнить по массе два отрезка алюминиевого и медного проводов одной и той же длины и одного и того же сопротивления, то окажется, что алюминиевый провод хотя и толще медного, но легче его приблизительно в 2 ра-

за. К тому же алюминий намного больше распространен в природе и имеет меньшую стоимость.

Алюминий обладает низкой механической прочностью ( $\sigma_B \approx 75 \text{ МПа}$ ), отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

Получают алюминий электролизом глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для электротехнических целей используют алюминий технической чистоты марок: АЕ, А, А0, А5-А8, А85 (содержание алюминия в них составляет 99,5 - 99,85 % и примесей 0,5 – 0,15 %). Изготовленная из алюминия АЕ и отожженная при температуре  $350 \pm 20^\circ\text{C}$  проволока обладает удельным сопротивлением при  $20^\circ\text{C}$  не более  $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Алюминий химической чистоты (А95, А97, А995) с содержанием алюминия 99,95ч95,995 % и примесей 0,05ч0,005 % применяют для изготовления тонкой алюминиевой фольги (6 – 7 мкм), используемой в качестве обкладок в бумажных и пленочных конденсаторах, при производстве электродов и корпусов электролитических конденсаторов. Алюминий особой чистоты А999 содержит не более 0,001 % примесей. Разные примеси в различной степени снижают удельную проводимость алюминия. Добавки никеля, кремния, цинка или железа в количестве 0,5 % снижают удельную проводимость не больше чем на 2 -3 %. Более заметное действие оказывают примеси меди, серебра и магния, снижающие её на 5 – 10 %. Очень сильно снижают удельную проводимость алюминия добавки ванадия, титана и марганца.

Интересно отметить, что при низких температурах удельное сопротивление алюминия сравнимо с аналогичным параметром для меди, а при температурах ниже температуры жидкого азота становится меньше удельного сопротивления меди (рис. 2.2). Этот факт делает перспективным использование алюминия в качестве криопроводника.

Алюминий активно окисляется и покрывается тонкой пленкой окиси с большим электрическим сопротивлением. Такая пленка предохраняет алюминий от коррозии, но создает большое переходное сопротивление в местах контакта, что делает невозможным пайку алюминия обычными методами.

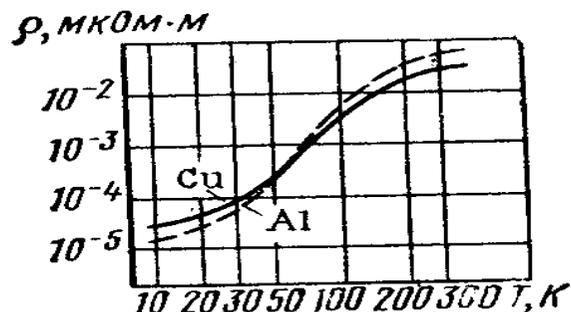


Рис. 2.2. Зависимость удельного сопротивления от температуры для меди и алюминия

Поэтому для пайки алюминия применяют специальные припой или используют ультразвуковые паяльники. Оксидная пленка прочна механически и нагревостойка; она может быть сравнительно тонкой (слой окисла толщиной 0,03 мм имеет пробивное напряжение 100 В, а толщиной 0,04 мм – около 250 В).

Из оксидированного алюминия изготавливают различные катушки без дополнительной междувитковой и междуслойной изоляции. Недостатками оксидной изоляции проводов является ее ограниченная гибкость и заметная гигроскопичность (в тех случаях, когда не требуется большой нагревостойкости оксидной изоляции, ее покрывают лаком). Наиболее широко оксидированный алюминий применяется для изготовления электролитических конденсаторов, электродов в разрядниках, катодов в рентгенов-

ских трубках, электродов в выпрямителях тлеющего разряда, диафрагм и отклоняющих пластин в электронно-лучевых трубках и в других случаях, когда должно отсутствовать катодное распыление металла.

Химически чистый алюминий (марок А95 – А995) широко применяется для получения проводящих тонких пленок в интегральных микросхемах, для получения встречно-штырьевых преобразователей в функциональных устройствах на поверхностных акустических волнах (фильтры, линии задержки и другие). Необходимо отметить, что для получения высокой адгезии алюминиевых пленок с диэлектрическими подложками сначала напыляют тонкие пленки из ванадия или хрома.

Алюминий используется при производстве электрических проводов, кабельных, тонкопленочных и других токопроводящих изделий, для изготовления «окошек», прозрачных для электронов, в рентгеновских трубках и счетчиках.

## 2.2. Благородные металлы

К благородным металлам относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина и палладий. Химическая стойкость, в том числе и при повышенных температурах, делает благородные металлы и сплавы незаменимыми для изготовления термометров сопротивления, термопар и нагревательных элементов, работающих в особых условиях; ответственных электрических контактов; выводов интегральных микросхем и полупроводниковых приборов. В природе благородные металлы встречаются в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты.

**Золото** – мягкий, очень пластичный металл блестящего желтого цвета. Из 1 г золота можно протянуть проволо-

ку длиной 2 км. Предел прочности при растяжении золотой проволоки составляет 150 МПа, пластичность составляет ~ 40 %. Золото обладает хорошей электропроводностью - удельное сопротивление составляет  $2,25 \cdot 10^{-8}$  Ом·м.

В природе золото встречается в самородном состоянии, в составе золотых руд, а также как примесь других руд. По химическому составу различают золото марки Зл-999,9 (99,99 % Au) и Зл-999 (99,90 % Au).

Существенным преимуществом золота как контактного материала является его высокая химическая стойкость: на воздухе золото совершенно не изменяется; с кислородом, водородом, азотом и углеродом не соединяется даже при самых высоких температурах. На золото не оказывают влияния щелочи и кислоты, за исключением царской водки (смеси соляной и азотной кислот).

В электронной технике золото применяют как контактный материал, в качестве коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов, волноводов и полосковых линий СВЧ устройств, электрических выводов активных элементов. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также, наряду с тончайшей (5 – 10 мкм) проволокой, в производстве микросхем и полупроводниковых приборов. В контактах золота с алюминием происходит образование интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких пленок золота и алюминия в микроэлектронике не допустимы. Однако использование буферного слоя позволяет использовать золото в системах многослойной разводки ИМС. Сплавы золота с другими благородными металлами и медью используются в качестве проводниковых покрытий, проводников и скользящих контактов.

**Серебро** – блестящий металл белого цвета, стойкий к окислению при нормальных условиях; обладает наилуч-

шими среди металлов электропроводностью ( $\rho = 1,50 \cdot 10^{-8}$  Ом·м), теплопроводностью и отражательной способностью. Предел прочности при растяжении  $\sigma_B$  для серебряной проволоки составляет 200 МПа, пластичность  $\delta$  - 50%.

Серебро получают из руды химическим способом или посредством электролиза. Двух – и трехкратное повторение электролитической очистки дает возможность получить серебро очень высокой степени чистоты: Ср-999 (99,90 % Ag) и Ср-999,9 (99,99 % Ag).

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разной мощности, в качестве электродов, непосредственно нанесенных на диэлектрики, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют методы вжигания, термовакуумного напыления и др. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов СВЧ и провода высокочастотных катушек для получения слоя высокой проводимости. Серебро применяют также при изготовлении серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов. Сплавы серебра с другими благородными металлами и медью используются в скользящих и коммутирующих контактах. Серебро хорошо паяется обычными припоями.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, особенно при высокой температуре и влажности. Поэтому серебро не применяют в качестве проводящих пленок в микросхемах и в устройствах функциональной электроники (например, при изготовлении встречно-штырьевых преобразователей фильтров на ПАВ). По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок

сульфида  $\text{Ag}_2\text{S}$  в результате взаимодействия с сероводородом, который почти всегда присутствует в атмосфере.

**Платина** – блестящий металл серовато-белого цвета, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Удельное сопротивление платины при  $20^\circ\text{C}$  равно  $9,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Платину получают из руды гидрометаллургическим способом. По химической чистоте различают следующие марки платины: Пл - 99,93 (99,93 % Pt); Пл - 99,9 (99,90 % Pt); Пл - 99,8 (99,80 % Pt). Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. Химически чистая платиновая проволока производится в твердом (ПлТ) и мягком (ПлМ) состояниях. Предел прочности при растяжении для мягкой проволоки  $\sigma_B = 120 - 200$  МПа и пластичность около 40%, для твердой  $\sigma_B = 250$  МПа.

В отличие от серебра платина не образует сернистых соединений при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродсодержащей среде платина становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления образцовых термометров сопротивления, термопар, рассчитанных на рабочие температуры  $1600^\circ\text{C}$  (в паре со сплавом платинородий). Особо тонкие нити из платины диаметром около 1 мкм используют для подвесок подвижных систем электрометров, балометров, радиационных термоэлементов. Такие тончайшие нити получают многократным волочением биметаллической проволоки платина-серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте, которая на платину не действует.

Вследствие малой твердости платина редко используется для изготовления контактов, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространены являются сплавы платины с иридием. Они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту переключений. Однако эти сплавы дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

Подобно золоту платина используется в многослойной разводке ИМС.

**Палладий** – серебристо-белый металл, по внешнему виду и ряду свойств напоминает платину и частично служит её заменителем, поскольку дешевле в 4-5 раз. Удельное электрическое сопротивление палладия составляет  $10,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Палладий обладает наименьшей плотностью ( $12000 \text{ кг/м}^3$ , платина –  $21450 \text{ кг/м}^3$ ) и температурой плавления ( $1552^\circ\text{C}$ ) из всех платиновых металлов; в чистом виде мягок, пластичен и легко поддается обработке. Предел прочности при растяжении  $\sigma_B$  для палладия 185 МПа, пластичность  $\delta = 24-30$  %. На свойства палладия влияют примеси и способ обработки. При холодной прокатке твердость палладия увеличивается в 2 - 2,5 раза, при отжиге  $\sigma_B$  возрастает до 210 МПа, а  $\delta$  достигает 40 %.

Палладий легче, чем другие платиновые металлы подвергается химическим воздействиям, поверхность его окисляется при нагревании на воздухе.

Проволока палладия выпускается в твердом (ПдТ) и мягком отожженном (ПдМ) состояниях. По содержанию примесей выпускается палладий марки Пд – 99,9 (99,90 % Pd) и Пд - 99,8 (99,80 % Pd).

Чистый палладий используется для покрытия скользящих контактов, работающих при небольших контактных усилиях, что увеличивает их срок службы, в припоях и контактолах. Палладиево-вольфрамовый сплав (20 %W)

применяется в переменных резисторах как резистивный материал с большим ресурсом работы и низким уровнем контактных шумов. Серебряно-палладиевые сплавы используются как резистивные материалы, сплавы палладия с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов.

В последнее время порошки серебряно-палладиевых сплавов и чистого палладия стали использоваться в качестве проводящего компонента паст, в толсто пленочной технологии микроэлектронике. Тонкие пленки палладия применяются в двухслойных системах металлизации ИМС.

Палладий используют в электровакуумной технике, благодаря его способности интенсивно поглощать водород. Твердый палладий поглощает 900 объемов водорода на единицу собственного объема. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов.

### 2.3. Тугоплавкие металлы

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления выше  $1700^{\circ}\text{C}$ . Как правило, они химически инертны при комнатных температурах, но интенсивно окисляются на воздухе с образованием летучих соединений при повышенных. Эксплуатация их при высоких температурах возможна в атмосфере инертных газов или в вакууме. Основными тугоплавкими металлами являются вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений.

**Вольфрам** – металл светло-серого цвета, самый тугоплавкий ( $T_{\text{плав}} = 3400^{\circ}\text{C}$ ) и один из самых тяжелых ( $\rho = 19300 \text{ кг/м}^3$ ). Удельное сопротивление составляет  $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . В природе вольфрам встречается только в виде соединений. Исходным сырьем для получения воль-

фрама являются его собственные минералы – вольфрамит ( $\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$ ) и шеелит ( $\text{CaWO}_4$ ). Конечным продуктом обогащения вольфрамовых руд является чистый триоксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , из которого восстановлением водородом в электрических печах при температуре  $700 \div 900^{\circ}\text{C}$  получают металлический вольфрам в виде мелкого порошка. Из этого порошка при давлении 200-300 МПа отпрессовывают стержни, которые в дальнейшем подвергают сложной термической обработке в атмосфере водорода, ковке и волочению в проволоку диаметром 0,01 мм, прокатке в листы и т. п.

Спеченный вольфрам, имеющий мелкозернистую структуру, хрупок и легко ломается. В результате механической обработки ковкой и волочением вольфрам приобретает волокнистую структуру, и излом его весьма затруднен. Этим объясняется гибкость тонких вольфрамовых нитей. Кроме того, при уменьшении диаметра вольфрамовой проволоки сильно возрастает её предел прочности при растяжении (от 500-600 МПа для кованых стержней диаметром 5 мм до 3-4 ГПа для тонких нитей; относительное удлинение при разрыве последних составляет 4%). При нагревании тянутого вольфрама до высоких температур начинается процесс рекристаллизации, поэтому проволоки и спирали, изготовленные из чистого вольфрама, при высоких температурах оказываются очень непрочными и неформоустойчивыми. Для улучшения свойств чистого вольфрама в него вводят различные присадки. Наиболее эффективной присадкой, замедляющей процесс рекристаллизации, является окись тория  $\text{Th}_2\text{O}_3$ . Для достижения большей формоустойчивости вводят добавки окислов кремния, алюминия, кальция.

Для применения в производстве электровакуумных приборов выпускается чистый вольфрам марки ОЧВ (0,02% примесей) и ВРН (0,1% примесей), вольфрам с

примесями: марки ВА (кремнеалюминиевый), марки ВМ (кремнеториевый), марки ВТ (оксид тория).

Основная область применения вольфрама - изготовление тела накала осветительных ламп, где он является единственным металлом, используемым для этой цели.

Вторая важная область применения – изготовление деталей электровакуумных приборов: катодов, анодов, сеток, пружин, крючков-держателей, электронных ламп, антикатодов рентгеновских трубок и т. п.

Вольфрам используется в качестве материала нагревателей вакуумных, водородных или аргоновых печей при рабочих температурах до  $3000^{\circ}\text{C}$ . Из него готовятся нагреватели для испарения веществ в вакууме, электроды при гелиево- и аргонодуговой сварке, высокотемпературные термопары.

Вольфрам обладает наименьшим коэффициентом линейного расширения среди всех металлов, что позволяет изготавливать термически согласованные спаи вольфрама с тугоплавкими стёклами.

Тонкие вольфрамовые пленки применяют в многослойной разводке и в тонкопленочных резисторах ИМС, нанопорошки – в составе композиционных контактных и резистивных материалов микро- и нанoeлектроники.

**Молибден** – металл, по внешнему виду и свойствам близкий к вольфраму. Его плотность равна  $10200\text{ кг/м}^3$ , удельное электрическое сопротивление -  $5 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$  (наименьшее значение среди всех тугоплавких металлов).

В природе молибден встречается исключительно в виде соединений. Наиболее распространенной промышленной рудой является молибденит  $\text{MoS}_2$ , реже встречается вольфенит  $\text{PbMoO}_4$ . Технология получения и обработки молибдена также близка к аналогичным операциям для вольфрама.

Микроструктура спеченного, ковального и тянутого молибдена сходна со структурой вольфрама, но волокнистая структура тянутого молибдена выражена менее отчетливо. Если вольфрам в отожжённом виде при комнатной температуре всегда хрупок, то отожжённый мелкозернистый молибден характеризуется высокой пластичностью. Благодаря этому механическая обработка заготовок из молибдена при получении различных деталей не представляется особых затруднений. Для улучшения структуры и свойств в молибден вводят специальные присадки, такие как окись кремния, окись тория и др.

Для нужд электровакуумного производства выпускается молибден без присадок (марки ОЧМ, МЧВП, МЧ и МРН с содержанием примесей не более 0,02; 0,04; 0,04 и 0,08% соответственно). и с присадками марок МК (оксид кремния), МС (кобальт и железо), МТ (оксид тория).

Основные механические свойства молибдена следующие: предел прочности при растяжении неотожжённой проволоки 1,4 – 2,5 ГПа, отожжённой 0,7 – 1,2 ГПа; относительное удлинение при разрыве неотожжённой проволоки 2 – 5 %, отожжённой 10-25 %.

При комнатной температуре молибден – химически относительно инертный металл, но более активный, чем вольфрам. На воздухе начинает окисляться при  $300^{\circ}\text{C}$  с образованием низших окислов, а при температуре выше  $600^{\circ}\text{C}$  образуется триоксид  $\text{MoO}_3$ , которая быстро испаряется при  $700^{\circ}\text{C}$ . Поэтому нагреваемые детали должны работать в вакууме или восстановительной среде.

Молибден – один из лучших проводниковых материалов для изготовления деталей сложной конфигурации, работающих при высоких температурах. Из молибдена изготавливают сетки и электроды электронных ламп, рентгеновских трубок и различные детали электровакуумных приборов с напряжённым тепловым режимом. Весьма важ-

ным является применение молибдена для изготовления вакуумплотных термически согласованных вводов в баллоны из тугоплавкого стекла. Молибден используют в качестве нагревательных элементов электрических печей в защитной атмосфере при температурах до  $1700^{\circ}\text{C}$ .

В паре с вольфрамом молибден применяют в термopарах для измерения температур до  $2000^{\circ}\text{C}$  в неокисляющей среде.

В микроэлектронике молибден используют в многослойной разводке, в тонкопленочных резисторах, в составе контактных композитов в ИМС, в качестве металлических затворов в субмикронных МДП-транзисторах.

**Тантал** – металл серого цвета с легким синеватым оттенком с плотностью  $16600\text{ кг/м}^3$ , удельным электрическим сопротивлением  $12,4 \cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ . По содержанию в земной коре ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ) относится к довольно редким элементам. Получают тантал из мало распространённой руды – танталита  $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$  методами порошковой металлургии подобно вольфраму и молибдену. Однако операции спекания прессованных штабиков проводятся в вакуумных печах. Это вызвано тем, что тантал склонен к поглощению газов с образованием твёрдых растворов, в результате чего он становится хрупким. Механические операцииковки и протяжки в отличие от вольфрама и молибдена проводят при комнатной температуре. Промышленностью выпускается тантал марок ТЧ (99,75% Ta) и Т (99,30% Ta), торированный тантал ТТ-1 (1%  $\text{ThO}_2$ ), а также танталониобиевые сплавы ТН-3 (3,5% Nb) и ТН-20 (20% Nb). Тантал характеризуется высокой пластичностью даже при комнатной температуре. Предел прочности при растяжении отожжённой проволоки составляет  $0,35 \div 0,7\text{ ГПа}$ , неотожженной  $0,9 \div 1,25\text{ ГПа}$ ; относительное удлинение при разрыве

отожжённой проволоки  $\delta = 10 \div 50\%$ , неотожженной  $\delta = 1,5 \div 5\%$ .

При нагревании на воздухе и при анодном окислении на поверхности тантала образуется плотная плёнка  $\text{T}_2\text{O}_5$ , которая не разлагается до температуры  $1500^{\circ}\text{C}$ . В отличие от вольфрама и молибдена тантал не становится хрупким при нагревании до весьма высоких температур.

Ввиду природной дефицитности и относительно высокой стоимости тантал используется для изготовления ответственных изделий, работающих в напряжённом тепловом режиме или в тех случаях, когда к вакууму предъявляют жёсткие требования. В основном тантал применяется в электровакуумной промышленности для изготовления анодов и сеток генераторных ламп, прямонакальных катодов сложной формы, нераспыляемых газопоглотителей, вспомогательных деталей электровакуумных приборов. Кроме того из тантала изготавливают тигли для плавки в вакуумных печах, испарители веществ при напылении тонких плёнок, тонкопленочные резисторы в интегральных схемах, металлические затворы субмикронных МДП-транзисторов.

Особое значение тантал имеет при производстве конденсаторов. Широкое применение получили электролитические и тонкопленочные конденсаторы, металлические плёнки тантала, которые получают методом анодного окисления. Тантал является металлом, образующим однородные плёнки окисла в водных растворах почти любого электролита. Благодаря повышенной диэлектрической проницаемости  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\epsilon = 25$ ), такие конденсаторы обладают большой удельной емкостью.

**Ниобий** – светло-серый металл, устойчивый на воздухе, по свойствам близкий к танталу и находящийся, как правило, в тех же рудах, что и тантал. Получают его также

методами порошковой металлургии. Плотность ниобия  $8580 \text{ кг/м}^3$ , удельное сопротивление  $14 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .

Ниобий в зависимости от степени чистоты выпускается марок Нб-1, Нб-2, Нб-3 с суммарным содержанием примесей 0,16; 0,23; 0,44% соответственно. Предел прочности при растяжении отожжённого ниобия 400 МПа, неотожжённого  $650 \div 900$  МПа; относительное удлинение при разрыве отожжённого 30%, неотожжённого 1%.

По химическим свойствам ниобий является аналогом тантала, но проявляет большую активность, по отношению к механической обработке ниобий подобен танталу.

Ниобий обладает высокой газопоглощающей способностью в интервале температур  $400 - 900^\circ\text{C}$ , поэтому в электровакуумных приборах детали из ниобия одновременно выполняют функции нераспыляемого геттера. Благодаря малой работе выхода электронов, наименьшей среди тугоплавких металлов, ниобий используют в качестве накаливаемого катода в мощных генераторных лампах.

Ниобий и ряд его соединений обладают самой высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние (чистый ниобий – 9К, соединения – до 22К) и поэтому применяются в криоэлектронике для изготовления сверхпроводящих магнитов, СВЧ резонаторов и волноводов, криотронов и т. д.

**Хром** – металл серо-стального цвета, весьма распространённый в земной коре ( $2 \cdot 10^{-2}\%$ ). Плотность хрома  $7190 \text{ кг/м}^3$ , удельное сопротивление  $13 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . В природе встречается почти исключительно в виде кислородсодержащих соединений.

Металлический хром получают термическим восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюминием или кремнием или электролитическим восстановлением растворов соединений хрома. По химическому составу металлический хром, выплавляемый алюминотермическим методом, бывает следующих

марок: Х99А, Х99Б (99,00% Cr), Х98,5 (98,5% Cr), Х98 (98% Cr), Х97 (97% Cr).

Хром используют для защитных покрытий изделий, в том числе работающих при высоких температурах. Хромирование производится электролитически или путём насыщения хромом поверхностных слоёв изделий посредством диффузии из внешней среды. Из тонких плёнок хрома изготавливают резисторы и адгезионные подслои для контактных площадок и токопроводящих коммуникаций в интегральных микросхемах, металлические затворы в МДП-транзисторах, а также светонепроницаемые слои фотошаблонов. Плёнки хрома осаждают на ситаловые, керамические, стеклянные подложки методами вакуумной конденсации или пиролиза. Хром входит в состав нихромов и других сплавов для нагревательных элементов, а также в состав нержавеющей, жаропрочных сталей и магнитных материалов.

**Рений** – один из очень редких (содержание в земной коре  $10^{-7}\%$ ) очень тяжёлых ( $\rho = 21000 \text{ кг/м}^3$ ) металлов светло-серого цвета с удельным сопротивлением  $21,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Рений занимает второе после вольфрама место по тугоплавкости ( $T_{\text{пл}} = 3180^\circ\text{C}$ ) и второе после иридия место по значению модуля упругости ( $E = 465 \text{ ГПа}$ ). Пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии, способен к холодной деформации, однако проявляет аномально высокую твёрдость, затрудняющую сверление, шлифовку и другую механическую обработку. При горячей деформации на воздухе рений проявляет хрупкость. Предел прочности при растяжении отожжённой рениевой проволоки – 1,2 ГПа, проволоки после холодной протяжки – 2,35 ГПа.

Основной источник получения рения – молибденовые концентраты, другой способ – электролитическое выделение его из водных растворов и термическая диссоциация

галогенидов рения. Так получают порошок и тонкие покрытия. Компактный рений получают методами порошковой металлургии или плавкой в электронно-лучевых печах.

Рений обладает редким сочетанием свойств, обуславливающих его широкое использование в электровакуумной технике, приборостроении и в других областях науки и техники. В атмосфере водорода и во влажной среде он испаряется в меньшей степени, чем вольфрам. Рений и его сплавы с вольфрамом применяют в производстве электроламп, термопар и электровакуумных приборов вместо вольфрама. Это обеспечивает более длительный срок службы в условиях динамических нагрузок.

В радиоэлектронике рений применяют для защиты от коррозии и износа деталей из меди, серебра, никеля, вольфрама, молибдена. Тонкие плёнки рения, получаемые методом его испарения электронным лучом в высоком вакууме, используются для создания многослойной разводки и прецизионных резисторов в изделиях микроэлектроники.

**Железо, никель, кобальт** и их сплавы относят к металлам со средним значением температур плавления ( $\approx 1500^\circ\text{C}$ ). Эти металлы являются ферромагнетиками, поэтому они подробно описаны в разделе «Магнитные материалы».

#### 2.4. Силициды тугоплавких и платиновых металлов

Силициды – соединения кремния с другими элементами Периодической таблицы Д. И. Менделеева, в которых кремний является электроотрицательной составляющей. Силициды металлов привлекают к себе внимание из-за высокой проводимости металлического типа и высокой температурной стабильности /9/.

Более половины всех элементов Периодической таблицы реагируют с кремнием с образованием одного или более силицидов. Из них особый интерес представляют си-

лициды тугоплавких металлов (группы IVB, VB, VIB), а также силициды металлов подгруппы железа и платиновой группы (группа VIIIB) -  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{PtSi}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Si}$  и др.

Силициды первого типа используются в качестве материала для электродов затвора и сток-истоковых областей с пониженным сопротивлением субмикронных МОП-транзисторов (СМОПТ), силициды второго – для изготовления разводки и контактов. Основные характеристики некоторых силицидов представлены в табл. 2.1 /8/.

Таблица 2.1  
Характеристики некоторых силицидов

Силицид	Уд. сопр. ( $\times 10^6$ ом·см)	Стабильная фаза	Мех. напряжения (дин/см <sup>2</sup> )	Термическая стабильность $^\circ\text{C}$	Коэфф. диффузии в кремнии (см <sup>2</sup> /с)
$\text{TiSi}_2$	10-15	$\text{TiSi}_2$	$1.5 \cdot 10^{10}$	700-850	Ti: $2 \cdot 10^{-5}$
$\text{CoSi}_2$	18	$\text{CoSi}_2$	$1.2 \cdot 10^{10}$	1000	Co: $9 \cdot 10^{-4}$
$\text{NiSi}$	20	$\text{NiSi}_2$	$6 \cdot 10^9$	< 700	Ni: $2 \cdot 10^{-3}$
$\text{PtSi}$	28-35	-	$1 \cdot 10^{10}$	-	Pt: $1.6 \cdot 10^{-2}$

Силициды, применяемые в ИМС, имеют следующие достоинства:

- низкое сопротивление;
- легкость формирования;
- легкость травления по заданному рисунку;
- устойчивость в окислительных средах, окисляемость;
- механическая стабильность, хорошая адгезия, низкие внутренние напряжения;
- гладкость поверхности;

- стабильность в технологическом процессе, включающем высокотемпературный отжиг, окисление в сухой или увлажненной среде, геттерирование, пассивацию фосфорно-силикатным стеклом (или другими материалами), металлизацию;

- отсутствие реакции с последним металлом и алюминием;

- отсутствие вносимых загрязнений в подложку или рабочую оснастку;

- хорошие характеристики ИМС и их безотказная работа;

- для силицидов в контактных окнах – низкое переходное сопротивление контактов, минимальное проникновение в зону *p-n*-перехода.

Силициды, используемые для создания электродов затворов и межсоединений, должны удовлетворять всем этим требованиям, однако не все они обладают подобными характеристиками. Вместе с тем силициды, применяемые для получения контактов, не обязательно должны отвечать всем требованиям, поскольку контакты формируются ближе к концу технологического процесса.

Наиболее широко при изготовлении субмикронных КМОП-приборов применяется силицид титана ( $TiSi_2$ ). Для 0,25- и суб-0,25-микронных приборов в основном используется силицид кобальта ( $CoSi_2$ ). Силицид никеля ( $NiSi$ ) детально изучен, однако, широкого использования при изготовлении глубокосубмикронных приборов до настоящего времени он не получил /8/.

Достоинством  $CoSi_2$  является то, что постоянные решетки Si и  $CoSi_2$  практически совпадают. Низкие удельное и переходное сопротивление контакта к *n*- и *p*-Si, простота обработки, термодинамическая стабильность (при температурах до 900°С) привлекли внимание к этому силициду. Дополнительный интерес к материалу связан с

возможностью эпитаксиального выращивания  $CoSi_2$  на Si, при этом качество полученных эпитаксиальных слоев наилучшее среди силицидов и других известных кристаллических материалов. Также получены удовлетворительные результаты по двойной гетероэпитаксии кремния на  $CoSi_2$  на Si.

Известны три основных метода получения силицидов:

1. Вжигание в кремниевую подложку тонкой пленки материала, нанесенной одним из следующих способов

- нанесение металла на моно- или поликристаллический кремний путем испарения, распыления или электролитического осаждения;

- совместное осаждение металла и кремния, распыляемых из двух независимых мишеней (источников), на моно-, поликристаллический Si или  $SiO_2$  в желаемом соотношении;

- совместное осаждение на моно-, поликристаллический Si или  $SiO_2$ , распыляемого из мишени, полученной горячим прессованием;

- совместное осаждение на моно-, поликристаллический Si или  $SiO_2$  элементов из двойного прямоканального испарителя или испарителя с двойной электронной пушкой;

- химическое осаждение из газовой фазы силицида при атмосферном или пониженном давлении на моно-, поликристаллический Si или  $SiO_2$ .

2. Метод МЛЭ (молекулярно-лучевая эпитаксия).

3. Метод ионной имплантации (ионный синтез) /9/.

Метод ионной имплантации ионов  $Co^+$  в подложку кремния позволяет получать самоорганизованные наноструктурированные слои  $CoSi_2$ .

В последние годы появились сообщения о применении компрессионных плазменных потоков (КПП) для фор-

мирования силицидов металлов /14/. По сравнению с такими видами воздействия, как облучение ионными, электронными пучками и лазерными потоками, обработка КПП является, с одной стороны, высокоэнергетической (плотность мощности, передаваемой мишени, может достигать до  $3 \text{ ГВт/см}^2$ ), а с другой стороны, квазистационарной (характерное время существования плазменного потока  $\approx 100 \text{ мкс}$ ).

В качестве исходных объектов использовались пластины кремния, на которые методом вакуумно-дугового осаждения наносился слой металла (хрома, титана, циркония, железа) толщиной  $1,5 \text{ мкм}$ . Генерирование КПП и обработка образцов осуществлялась в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. В предварительно откачанную вакуумную камеру вводился рабочий газ (азот, водород) до давления  $400 \text{ Па}$ . Плотность мощности, передаваемой образцу за импульс, варьировалась в пределах  $0,7 - 1,4 \text{ ГВт/см}^2$ .

Фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что в приповерхностном слое формируются силициды металлов: в системе «хром-кремний»  $\text{CrSi}_2$ , в системе «цирконий-кремний» -  $\text{ZrSi}_2$ , в системе «титан-кремний» -  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TiSi}_2$ , (стабильная C54- и метастабильная C-49 модификации), в системе «железо-кремний» -  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (высокотемпературная тетрагональная модификация). Установлено, что процессы фазообразования являются квазиравновесными.

В результате воздействия КПП металл проникает на глубину  $7-20 \text{ мкм}$ , что значительно больше, чем при использовании термических, ионно-лучевых и лазерных методов формирования силицидов. Это связано с тем, что при воздействии КПП происходит плавление слоя металла и части кремниевой подложки, перемешивание металла и кремния в жидкой фазе за счет диффузионного и конвек-

тивного массообмена. По окончании действия плазменного импульса происходит охлаждение и кристаллизация перемешанного слоя.

## 2.5. Применение тонких металлических пленок для коммутации, контактов и выводов ИМС

Сформированные различными технологическими методами структуры элементов и отдельных приборов в интегральных микросхемах (ИМС) коммутируются между собой при помощи металлических пленок. Контакты к этим структурам также изготавливаются из металлических пленок. Для нанесения тонких пленок используются физические и химические методы. Физические методы основаны на образовании потока атомных частиц (отдельных атомов, молекул или ионов) из напыляемых материалов и последующей их конденсации на поверхности подложки. Для этого необходимо применение высокого вакуума, поэтому физические методы нанесения тонких пленок называют *вакуумными*.

В технологии получения тонких пленок вакуумными методами различают три этапа:

- испарение вещества с целью получения пара - атомарного потока;
- перенос пара в вакуумном пространстве;
- конденсация пара на подложке и образование пленочной структуры.

В тонкопленочной технологии для нанесения тонких пленок наибольшее применение нашли следующие методы: термическое вакуумное напыление, катодное распыление, ионно-плазменное напыление и магнетронное распыление. Общими требованиями, предъявляемыми к каждому из этих методов, являются воспроизводимость свойств и параметров получаемых пленок и обеспечение надежного

сцепления (адгезия) пленок с подложками и другими пленками.

Параметры тонких металлических пленок существенно отличаются от параметров массивных материалов, что связано с различием в структуре и с размерными эффектами в тонких пленках.

Размерный эффект – это проявление существенных качественных или (и) количественных изменений физических свойств объекта с уменьшением его размеров (толщины плёнки, диаметры частицы).

Структура и свойства тонких пленок, полученных путем термического испарения в вакууме, в значительной степени определяются условиями их конденсации и зависят от следующих факторов: природы испаряемого вещества и соответствия его структуры структуре подложки; природы подложки, степени ее очистки, микрорельефа и температуры поверхности; степени вакуума и скорости испарения вещества; угла падения атомарного пучка на подложку; толщины пленки.

Адгезия пленки к подложке во многом зависит от наличия оксидного слоя, который может возникнуть в процессе осаждения между пленкой и подложкой. Такой слой образуется, например, при напылении железа и никрома, чем и объясняется хорошая адгезия этих пленок. Желательно, чтобы образующийся слой оксида был равномерно распределен между пленкой и подложкой, если же оксид распределен неравномерно или располагается на поверхности пленки, то свойства пленки могут измениться.

Наличие загрязнений на подложке сильно влияет на электрофизические свойства пленок. В зависимости от того, какая энергия связи больше – между материалами пленки и островками загрязнений или между материалом пленки и подложкой, - пленка образуется либо на островках, либо на чистой подложке. Поэтому перед напылением необходимо тщательно очищать подложки, а также предо-

хранять их от появления масляных пленок, возникающих в результате проникновения паров рабочих жидкостей из насосов.

Степень шероховатости поверхности подложки также оказывает сильное влияние на структуру образующейся пленки. Для получения гладкой поверхности производят термическую полировку стеклянных и других подложек нагревом и оплавлением поверхности. Для устранения микронеровностей иногда на подложку предварительно напыляют слой SiO толщиной 1000 – 10000 Å.

В зависимости от конкретных условий напыления пленки, полученные из одного и того же вещества, могут иметь следующие структуры: *монокристаллическую*, если вся пленка представляет собой сплошную кристаллическую решетку атомов данного материала; *коллоидную* (мелкозернистую), состоящую из кристаллов размерами менее 100 Å; *гранулярную* (крупнозернистую), имеющую кристаллы размерами 1000 Å и более; *аморфную* – не имеющую кристаллической решетки.

Сверхтонкие пленки металлов обычно имеют островковое строение. Островки металла разделены непроводящими зазорами. Размер островков с увеличением средней толщины пленки растет, и расстояние между ними сокращается. С увеличением средней толщины пленки растет и средний размер кристаллитов, образующих пленку. Рост размера зерен объясняется преимущественным ростом отдельных граней кристаллита в процессе конденсации (селективный рост).

В большинстве случаев проводимость сплошных пленок несколько меньше проводимости массивных материалов; удельное сопротивление пленки изменяется с ростом толщины (рис. 2.3).

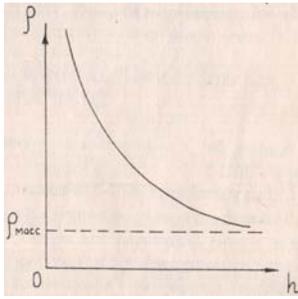


Рис. 2.3. Зависимость удельного сопротивления пленки от толщины

Когда пленка нанесена на диэлектрическую подложку и является островковой, то ее проводимость определяется в первую очередь проводимостью через непроводящие зазоры. Механизмами проводимости в этом случае являются термоэлектронная эмиссия и активированное туннелирование через подложку.

В сплошной пленке электроны проводимости рассеиваются на фононах решетки, дефектах решетки и на поверхности. Максимальный вклад в рассеяние дают точечные дефекты и границы зерен. При недостаточно высоком вакууме в процессе напыления из-за абсорбции газов происходит встраивание чужеродных атомов и молекул в напыляемую пленку, в результате чего растет число дефектов и центров кристаллизации, а вследствие этого уменьшается размер кристаллитов. Поэтому для уменьшения сопротивления пленок процесс напыления необходимо проводить в высоком вакууме.

После напыления пленки обычно отжигают в целях уменьшения их сопротивления и повышения стабильности характеристик. При отжиге происходят процессы рекристаллизации (перекристаллизации), приводящие к увеличению размера зерна, и отжиг дефектов, в результате чего их число уменьшается.

Материал пленочных проводников должен обеспечивать низкоомный контакт к кремниевым электродам активных и пассивных элементов схемы, обладать хорошим сцеплением с диэлектриком и допускать разделение пленки на очень узкие полоски с большой точностью, а также быть металлургически совместимым с металлами, которые применяются для присоединения внешних выводов к контактными площадкам. Пленочные проводники соприкасаются с участками кремниевых структур через окна в слое термически выращенной окисной пленки, образуя электрический контакт (рис. 2.4). Для осуществления электрической связи между элементами микросхемы необходимо сформировать невыпрямляющие омические контакты.

*Омические контакты.* Они должны обладать высокой электропроводностью, теплопроводностью, механической прочностью. Материал контакта должен иметь хорошую адгезию к кремнию и окислу, химическую инертность, устойчивость к воздействию окружающей среды.

В табл. 2.2 приводятся основные характеристики металлов, используемых для коммутации ИМС [6].

Наиболее проводящим из них является *серебро*, но оно практически не употребляется из-за высокого коэффициента поверхностной диффузии и электромиграции, которые при эксплуатации вызывают закорачивание соседних проводников.

*Медь* широко применяется в качестве материала для коммутационных элементов в ГИС, особенно при изготовлении микрополосковых СВЧ-линий. Однако низкая адгезия к керамическим и стеклянным подложкам и высокая окисляемость поверхности создают трудности при подсоединении внешних выводов. Поэтому медь употребляется только в составе многослойных проводников и контактных площадок.

Таблица 2.2  
Характеристики металлов, используемых для  
коммутации ИМС

Металл проводника	Удельное сопротивление $\rho$ , $10^{-8}$ Ом·м	Поверхностное сопротивление пленки, при $\delta = 10^{-7}$ м	Температура плавления, °С при $P = 1,3$ Па	Адгезия к стеклянной подложке, отн. ед.
Серебро				
Медь	1,6	0,16	1047	4
Золото	1,7	0,20	1273	15
Алюминий	2,3	0,27	1465	1
Молибден	2,6	0,33	996	35
Платина	5,0	1,0	2500	250
Палладий	9,8	1,0	2090	100
	13	1,3	1560	100

В качестве адгезионного подслоя для меди наиболее часто используется *хром, титан, ванадий*. Длительные термические воздействия в диапазоне температур 100..600 °С не оказывают существенного влияния на электрические свойства пленочных структур Cr-Cu, Ti-Cu, V-Cu. Защитным покрытием для меди служат никель и золото, позволяющие присоединять внешние выводы сваркой или пайкой.

Золото, нанесенное с адгезионным подслоем, наиболее полно удовлетворяет требованиям однослойной коммутации. Оно выдерживает высокие температуры обработки

на воздухе и обеспечивает высокое качество соединения с внешними выводами любым способом. При использовании золота в контакте с другими металлами необходимо учитывать их взаимную диффузию с образованием твердых растворов или интерметаллических соединений, обладающих неблагоприятными электрофизическими свойствами. Так, в пленочной системе Au-Al взаимная диффузия становится заметной уже при 100 °С и протекает до тех пор, пока не образуется интерметаллическое соединение, как правило, вредно влияющее на качество элементов ГИС. При этом в зависимости от соотношения масс и температуры обработки образуются соединения: AuAl, Au<sub>2</sub>Al, AuAl<sub>2</sub> («пурпурная чума»), Au<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> («черная чума») или смесь соединений: AuAl, Au<sub>2</sub>Al, Au<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> («белая чума»).

Наиболее распространенным материалом для контактов, коммутационных шин и контактных площадок является *алюминий* [7]. Он обладает большой электропроводностью, имеет хорошую адгезию к кремнию и SiO<sub>2</sub>, пластичен, технологичен (т.е. легко наносится на поверхность микросхемы в виде тонкой пленки, плотно заполняет окна в окисле, поддается фотолитографической обработке и дает качественные контакты с внешними проволочными выводами методом термокомпрессии), образует низкоомный контакт к кремнию р- и n-типов, дешев.

Для получения низкоомного стабильного контакта и улучшения адгезии к Si и SiO<sub>2</sub> проводится вжигание алюминиевых контактов в среде инертного газа при температуре 500...550 °С. При этом происходит взаимная диффузия и растворение алюминия в кремнии и кремния в алюминии, что ведет к повышению механической прочности контакта, но одновременно может изменить его электрофизические характеристики. При вжигании в кремний р-типа алюминий, будучи акцептором, дополнительно легирует поверх-

ностный слой кремния, что увеличивает проводимость контакта.

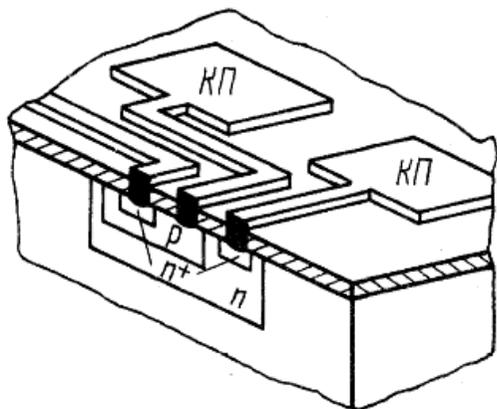


Рис. 2.4. Конструкция одноуровневой металлической разводки ИМС

При вжигании в низколегированный кремний n-типа концентрация акцепторных атомов алюминия может превысить концентрацию донорных атомов легирующей примеси, что приведет к формированию p-n перехода. Контакт перестанет быть омическим, невыпрямляющим. Чтобы этого не случилось, область контакта в кремнии n-типа дополнительно легируют донорами, превращая ее в слой n<sup>+</sup>-типа с концентрацией доноров не менее  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Для уменьшения растворения кремния в алюминии, что часто нежелательно, в месте их контакта в настоящее время используют для создания металлизации не чистый, а сплав алюминия с кремнием, содержащий около 1% Si.

К недостаткам алюминиевой металлизации относятся: низкая прочность, пластичность, ведущие к механическим повреждениям пленки; низкая температура рекристаллизации, приводящая при нагревах к росту одних зерен алюми-

ниевой пленки за счет других, к появлению на пленке неровностей и к повреждению лежащего поверх пленки защитного диэлектрического слоя; существенное различие коэффициентов термического расширения алюминия, кремния и окисла кремния, приводящее к возникновению механических напряжений в микросхемах при их нагревах и охлаждениях; способность алюминия образовывать хрупкие интерметаллические соединения в месте присоединения к алюминиевой пленке золотых проволочных выводов; склонность к коррозии в электролитах.

Существенным недостатком алюминия как материала коммутационных пленочных проводников является подверженность его атомов электромиграции, т.е. их направленному перемещению под действием носителей тока («электронного ветра») при высоких плотностях тока (более  $5 \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$ ) и повышенных температурах (100...150°C). Это приводит к возникновению в пленке в области контакта, к резкому снижению надежности микросхемы.

Недостатком алюминиевой металлизации является нерешенность до конца проблемы получения хорошего контакта между двумя пленками алюминия, что очень важно для структур с несколькими уровнями металлизации и растворимость алюминия в растворах для протравливания окон в диэлектрических пленках, вызванная его амфотерностью. Последнее обуславливает определенные технологические трудности при вскрытии окон в защитном диэлектрике для доступа к контактными площадкам и протравливания окон в межслойном диэлектрике при создании структур с несколькими уровнями металлизации.

*Многоуровневая разводка* позволяет резко сократить площадь, занимаемую схемой за счет уменьшения площади, отводимой под разводку и увеличения плотности размещения элементов. Точнее, многоуровневая разводка позволяет сохранить размеры кристаллов полупроводниковых

БИС в приемлемых для технологии пределах при значительном увеличении степени интеграции. Многоуровневая разводка позволяет также уменьшить длину межэлементных связей в микросхеме и задержку распространения сигналов, что очень важно для сверхбыстродействующих БИС. Несмотря на попытки использовать для межуровневой металлизации другие металлы, почти все серийные БИС выпускаются с алюминиевой металлизацией.

*Многослойная разводка.* Алюминиевая разводка одного уровня и многоуровневая оправдали себя при использовании в БИС, работающих на частотах до 1 ГГц, не слишком мощных и не рассчитанных на жесткие требования в отношении надежности. В микросхемах повышенной надежности используют коммутационные проводники и контактные площадки, состоящие из нескольких слоев различных материалов.

В частности, качество алюминиевой металлизации можно существенно улучшить путем совместного ее использования с другими материалами, из которых наиболее часто используют переходные металлы, например, *молибден, палладий*. Молибден и палладий в таких двухслойных системах металлизации играют роль контактного слоя.

*Контактным слоем* в многослойных системах металлизации называют первый по порядку нанесения на полупроводниковую структуру слой, обеспечивающий омический контакт к кремнию любого типа проводимости в широком диапазоне легирующих кремний примесей n- или р-типа ( $10^{17} \dots 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Контактный слой должен обеспечивать прочный контакт с кремнием и с материалами вышележащих слоев.

Материал контактного слоя должен иметь малую растворимость и малую диффузионную подвижность в кремнии, низкое переходное сопротивление в контакте с крем-

нием, способность к восстановлению  $\text{SiO}_2$  (как и алюминий), он должен иметь хорошую адгезию к  $\text{SiO}_2$ .

В качестве материала контактного слоя используют *молибден, хром, никель, титан, платину, палладий, иридий* и др. В современных БИС и СБИС с диодами Шоттки материал контактного слоя должен образовывать с кремнием барьер Шоттки в диапазоне концентраций легирующих примесей ( $10^{13} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) с необходимой высотой потенциального барьера и близкой к идеальной вольт-амперной характеристикой. Такими материалами являются *никель, вольфрам, молибден, силицид платины (PtSi)*.

*Молибден* обеспечивает получение хорошего омического контакта к кремнию обоих типов проводимости, имеет высокую электропроводность, не взаимодействует с алюминием и золотом, хорошо травится в процессе фотолитографии и отвечает большинству приведенных требований к контактному слою. К недостаткам молибденовых пленок относят их сравнительно высокую пористость, а также химическую активность, приводящую к коррозии.

*Хром* отличается очень хорошей адгезией к пленке  $\text{SiO}_2$ . Как и алюминий, он активно восстанавливает  $\text{SiO}_2$ . Пленки хрома имеют сравнительно высокие механические напряжения, что приводит к образованию в них сквозных пор.

*Никель* часто применяется благодаря его технологичности. Он легко наносится из растворов электролитов. Его можно наносить термовакуумным напылением, катодным распылением, разложением паров карбонила  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при температуре  $270 \dots 310^\circ\text{C}$ .

*Титан* часто применяется в качестве контактного подслоя. Как и другие переходные металлы, титан обладает высокой адгезией к кремнию, окиси кремния и к фосфорсиликатному стеклу. Титан не реагирует с кремнием, не образует интерметаллических соединений.

Функции *адгезионного слоя* заключаются в обеспечении высокой прочности сцепления многослойной разводки с пленкой  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.5, рис. 2.6) и с контактными слоями. При использовании в качестве контактных слоев *платины, палладия, иридия* наличие адгезионных слоев обязательно. Материалами адгезионных слоев могут быть *титан, молибден, хром* и другие переходные металлы. Естественно, когда эти материалы используются в качестве контактных слоев, они же одновременно выполняют функции адгезионного слоя.

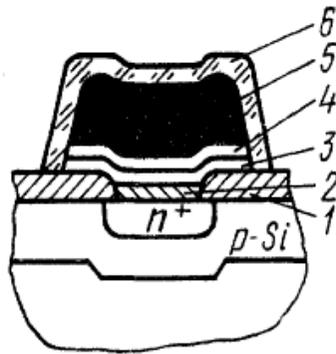


Рис. 2.5. Конструкция контактного узла с использованием многослойной разводки: 1 – термический окисел; 2 – контактный слой; 3 – адгезионный слой; 4 – буферный слой; 5 – проводящий слой; 6 – слой защитного диэлектрика

*Проводящий слой*, наносимый поверх контактного и адгезионного должен выполнять основные функции разводки, иметь низкое удельное сопротивление, обеспечивать надежное контактирование с внешними выводами микросхемы. В качестве материалов проводящего слоя естественно назвать *золото, алюминий, серебро, медь*. Однако два последних металла не используют в производстве микросхем из-за их большой миграционной подвижности и

отрицательного влияния на характеристики элементов. Сочетания слоев из  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Al}$  нестабильны при повышенных температурах из-за образования плохо проводящих электрический ток интерметаллических соединений на границе раздела пленок этих металлов, а также не обеспечивают защиты кремния от проникновения в него золота диффузионным путем.

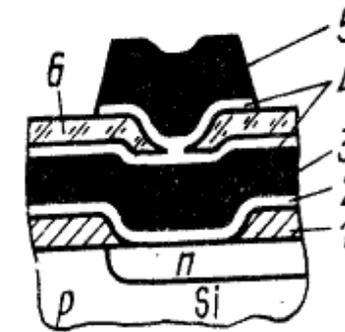


Рис. 2.6. Конструкция контактного узла с многоуровневой многослойной разводкой: 1 – пленка термически выращенного окисла кремния; 2 – слой молибдена; 3 – слой золота; 4 – слой ванадия; 5 – золотой пленочный проводник второго уровня; 6 – сплошная пленка осажденного окисла кремния или стекла

Поэтому в многослойных системах разводки предусматривают *буферный слой* (рис. 2.5), который предотвращает образование интерметаллических соединений между верхним и нижним слоями, например между хромом и золотом, титаном и золотом, препятствует диффузии металла одного слоя в другой, приводящей к ухудшению механической прочности и изменению сопротивления контакта. В качестве буферного слоя применяют *молибден, никель, платину, палладий*.

Последним из наносимых на интегральную микросхему, в том числе на металлизацию, слоев является диэлектрический защитный слой (см. рис. 2.5), который обеспечивает ее защиту от внешних воздействий в межоперационный период в процессе присоединения выводов и размещения в корпус. Поверхностный проводящий слой благородного металла (золота, например) сам выполняет защитные функции. Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают трехслойные системы металлизации: *титан — платина — золото*, *титан — молибден — золото*, *силицид платины (PtSi) — платина — золото* и четырехслойные: *хром — титан — платина — золото*.

В связи с необходимостью экономии драгоценных металлов разрабатываются системы многоуровневой металлизации, не содержащие золота и платины, такие как *Ni—Re*, *Ni—Nb*, *Ni—V*, *Re—Ti*, *Re—Hg*, *Ni—V—Re*, *Ni—Rb—Re*, *Ni—Re—Mo*.

В современных высоконадежных БИС и СБИС система металлизации является многоуровневой и многослойной. Такая система металлизации, представленная на рис. 2.6. состоит из слоев *Mo—Au—V—Au*. Молибден служит контактным слоем к кремнию, адгезионным слоем к  $\text{SiO}_2$  и барьерным слоем между золотом и кремнием. Лежащая поверх молибдена пленка золота является проводящим слоем нижнего уровня металлизации, пленка ванадия — адгезионным слоем к пленке золота и к межуровневому изолирующему диэлектрику  $\text{SiO}_2$  и, наконец, пленка золота — проводящим слоем верхнего уровня разводки и одновременно защитным слоем.

Как отмечалось выше силициды представляются многообещающими материалами разводки в ИМС вследствие ожидаемой более высокой устойчивости к электромиграции и возможности формирования силицидов непосредственно на поликристаллическом кремнии, что позволяет сохранить основной электрод затвора МОП-структуры из

поликремния и в то же время уменьшить его сопротивление.

Применимость разводки на основе силицидов определяется, кроме желаемого низкого сопротивления, легкостью формирования силицидов и получения требуемого рисунка на их пленках, а также стабильностью свойств силицидов в технологическом процессе изготовления ИМС и при их эксплуатации /9/.

С другой стороны технология получения силицидов достаточно сложная, но топологическим нормам СБИС (ширина коммутационных дорожек контактов менее 1 мкм) удовлетворяют только силициды.

При конструировании многослойной многоуровневой разводки особое внимание уделяют правильному выбору материалов контактирующих друг с другом слоев (для исключения образования гальванических элементов, интерметаллических соединений и пр.), а также выбору соотношения толщин слоев разводки, методов и режимов их нанесения с целью получения разводки с высоким уровнем электропроводности, малыми внутренними напряжениями и согласованными коэффициентами термического расширения. Типичные значения толщин таковы: контактный и адгезионный слой 0,03...0,25 мкм, проводящий буферный слой 0,15...0,20 мкм, проводящий слой 0,5...1,0 мкм.

*Контактные площадки.* Контактная площадка интегральной полупроводниковой микросхемы — это металлизированный участок на кристалле, служащий для присоединения внешних выводов, а также для контроля ее электрических параметров. Контактные площадки располагают, как правило, по периферии полупроводникового кристалла. Они представляют собой расширенные области коммутационных пленочных проводников и формируются одновременно с разводкой. С целью предотвращения замыкания контактных площадок на подложку в случае нарушения целостности окисла в процессе присоединения внеш-

них выводов под каждой контактной площадкой формируется изолированная область (за исключением площадок, имеющих контакт с подложкой).

*Внешние выводы микросхем.* Для соединения контактных площадок кристалла с выводами корпуса или контактными площадками используют гибкие проволочные или жесткие (шариковые или столбиковые) выводы, а также балочные и паучковые выводы.

К конструкции выводов предъявляется ряд требований: малое и стабильное электрическое сопротивление самого вывода и контактов, высокая механическая прочность и виброустойчивость, высокая антикоррозионная стойкость и совместимость материалов, входящих в конструкцию выводов, по их физическим (термический коэффициент линейного расширения, малые коэффициенты диффузии материалов друг в друге и др.) и химическим (отсутствие интерметаллических соединений, хорошая адгезионная способность) свойствам, возможность применения групповых методов изготовления выводов и автоматизированной сборки микросхемы в корпус или на коммутационную плату.

*Гибкие выводы* изготавливают из *золотой* или *алюминиевой* проволоки диаметром 25..50 мкм. Золотая проволока позволяет получать высококачественные электрические соединения методом термокомпрессии или пайки. Для контактирования алюминиевых проволочек используют ультразвуковую пайку. Алюминиевые проволочки характеризуются пониженной механической прочностью.

*Жесткие выводы* (шариковые, столбиковые, балочные) в большинстве случаев имеют многослойную конструкцию. Нижний слой обеспечивает качественный контакт с контактной площадкой или полупроводниковой областью и хорошую адгезию к изоляционному материалу на поверхности кристалла, верхний слой – высокую проводимость вывода, качественный контакт к контактными пло-

щадкам коммутационной платы и антикоррозионную защиту, а промежуточные слои выполняют роль барьера, устраняющего нежелательные взаимодействия между материалами слоев, ведущие к образованию интерметаллических соединений. Для улучшения качества пайки применяют покрытие припоями.

Жесткие шариковые выводы формируют следующим образом: поверх алюминия напыляют многослойную систему *хром – медь – золото – припой (оловянно-свинцовый)*. Пластины помещают в гнезда кассеты, и на подготовленные контактные площадки помещают медные шарики, покрытые двойным слоем *никеля и золота*.

Столбиковый вывод изготавливают из *золота* или *меди*, которую покрывают слоем *серебра* и *оловянно-свинцовым припоем*.

Для изготовления балочных выводов в одном из вариантов используют трехслойную систему  $Ti - Pt - Au$ . В других вариантах конструкций балочных выводов используются системы металлизации  $PtSi - Ti - Pt$  или  $Al - Ti - Mo - Au$ . Контакт, адгезионный и буферный слои наносят методом тонкопленочной технологии, а платиновые или золотые балки наращивают из растворов электролитов.

Паучковые выводы формируются из тонкой (25..75 мкм) *медной, коваровой* или *алюминиевой* фольги с *золотым* или *никелевым* покрытием механическим способом (вырубка штампом) или химическим локальным травлением с использованием фотолитографии /7/.

## 2.6. Металлические затворы в субмикронных МДП-транзисторах (МДПТ) /8/

При масштабировании МДПТ в суб-0,1-микронную область потребность в увеличении быстродействия приборов приводит к необходимости формирования затворов с использованием металлических слоев с соответствующей

величиной работы выхода. Помимо низкого удельного сопротивления (10-15 мкОм·см), применение металлического затвора обеспечивает исключение обеднения затвора носителями в режиме сильной инверсии (PDE-эффект), которое ограничивает возможность снижения толщины подзатворного окисла при использовании поликремниевых слоев в структуре затвора. Кроме того, в сочетании с металлическим затвором возможно применение подзатворных диэлектриков с повышенным значением диэлектрической проницаемости.

Однако в отличие от поли-Si затворов, работа выхода которых изменяется ионной имплантацией, управление работой выхода металлических затворов еще не стало широко освоенной технологией. Поэтому при изготовлении КМДП - приборов в качестве затворов используются металлы или нитриды металлов, имеющих работу выхода с уровнем Ферми вблизи середины запрещенной зоны кремния Co (4,45 эВ), Cr (4,5 эВ), W (4,52 эВ), Ru (4,68 эВ), TiN (4,7 эВ),  $WN_x$  (4,6 эВ) /8/.

Другое направление технологии изготовления КМДП - приборов с металлическими затворами основано на использовании для затворов N- и P-МДПТ металлов, имеющих максимально возможную разницу в величине работы выхода например: для N-МДПТ – Ta (4,19 эВ), TaN (4,05 эВ), Ti (4,14 эВ), Al (4,13 эВ), Hf (3,9 эВ); Nb (4,15 эВ), Mo (4,45 эВ); а для P-МДПТ - WN (5,0 эВ), Mo<sub>2</sub>N (5,3 эВ), Ir (5,35 эВ), Pt (5,65 эВ).

В идеальном случае уровень Ферми металлических затворов должен располагаться вблизи края зоны проводимости ( $E_c = 4,17$  эВ) для N-МДПТ и вблизи края валентной зоны ( $E_v = 5,25$  эВ) для P-МДПТ. Конечно, желательно и технологически проще использовать в качестве затворов слои чистых металлов и их нитридов. Однако работа выхода нитридов TaN, TiN, W<sub>2</sub>N отличается от работы выхода

чистых металлов менее чем на 0,4 эВ, что не обеспечивает оптимальные характеристики КМДП - приборов. Поэтому для затворов P-МДПТ рекомендуется использовать благородные металлы (Ir, Pt), которые, правда, трудно поддаются плазменному травлению. Обнаружено, что слой Mo может иметь работу выхода вблизи  $E_v$  при определенных условиях нанесения и отжига.

Использование различных металлов для затворов МДПТ усложняет технологию из-за увеличения числа процессов нанесения и плазменного травления металлических слоев, воздействующих на характеристики подзатворного окисла и границу Si / SiO<sub>2</sub>.

Выбор материала для металлического затвора, помимо величины работы выхода и удельного сопротивления, осуществляется с учетом следующих требований:

- термическая стабильность кристаллической структуры металла;
- отсутствие воздействия условий нанесения металла на характеристики подзатворного слоя;
- высокая адгезия и термическая стабильность границы раздела металл/диэлектрик;
- возможность травления металлического слоя с высокой селективностью к диэлектрику и без отрицательного влияния на его характеристики и, наконец, низкая проникающая способность атомов металла в подзатворный диэлектрик.

## 2.7. Применение силицидов для формирования затворов СМДПТ /8/

Силициды тугоплавких металлов - обязательный элемент структуры субмикронных МДПТ. Их использование обусловлено необходимостью значительного снижения сопротивления затвора, паразитных сопротивлений сток - истоковых областей и контактов к ним.

Силициды  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ , формируемые на поли-Si методом сораспыления, характеризуются высокой термостабильностью и относительно высоким удельным сопротивлением ( $70 - 100$ )· $10^6$  Ом·см). Силициды металлов, используемые в силицидном процессе изготовления КМДП - приборов, -  $TiSi_2$ ,  $CoSi_2$ ,  $NiSi$ ,  $PtSi$  - создаются в результате термического взаимодействия слоя металла с кремнием. Они имеют низкое удельное сопротивление и более низкую термическую стабильность.

Последовательность операций формирования силицида на затворе и сток - истоковых областях в типовом силицидном процессе приведена на рис. 2.7. Формирование силицида осуществляют двухстадийным отжигом. Второй, высокотемпературный отжиг приводит к началу агломерации поликристаллической структуры силицида (увеличение микрорельефа и нарушение сплошности слоя силицида). Процесс агломерации приводит к возрастанию  $\rho_s$  слоя силицида. Он усиливается при уменьшении толщины силицида и ширины поликремниевой дорожки, на которой формируется силицид.



Рис. 2.7. Последовательность операций самосовмещенного формирования силицида на затворе и сток - истоковых областях

Трудности увеличения сопротивления силицида при уменьшении проектных норм МДПТ в большей степени относятся к силициду титана. При использовании силицидов кобальта и никеля эта проблема нивелируется благодаря характерному для них механизму силицидообразования (высокоомной фазы), в результате которого толщина слоя силицида по периметру больше, чем в центре топологического элемента. Вследствие этого при уменьшении ширины элемента  $\rho_s$  слоя силицида Co и Ni не возрастает, а иногда даже уменьшается.

Для силицида Pt также наблюдается независимость  $\rho_s$  от ширины области силицидизации вплоть до 0,1 мкм. Однако использование PtSi при изготовлении МОПТ с мелкими сток - истоковыми областями приводит к увеличению тока утечки  $p-n$ -переходов. Для предотвращения роста тока утечки толщину слоя Pt необходимо снижать до величины, при которой поверхностное сопротивление силицида платины возрастает до 20 Ом/□, а это недопустимо для глубокосубмикронных приборов.

Помимо указанных причин увеличения  $\rho_s$  слоев силицидов, обусловленных агломерацией и неполнотой фазового превращения, к росту  $\rho_s$  может приводить неконтролируемое образование окислов Si и металлов в двухслойной структуре затвора. Последствиями окисления металла являются ухудшение морфологии силицида и увеличение поверхностного сопротивления затвора. Окисление металла может быть предотвращено путём нанесения защитного слоя TiN в одном вакуумном цикле с нанесением силицидообразующего металла. Выбор TiN в качестве защитного

слоя обусловлен возможностью его удаления в том же травителе, что и непрореагировавшего с кремнием металла.

Образование кислородных соединений Si и металла в силициде может быть вызвано также высокой плотностью атомов отдачи кислорода при ионной имплантации примеси в поликремний через слой  $\text{SiO}_2$ . Кроме увеличения  $\rho_s$  это приводит к снижению термической стабильности силицида. Поэтому перед ионной имплантацией нужно удалять слой  $\text{SiO}_2$ .

При использовании силицидной технологии возможно образование «мостиковых» закороток (bridging) между затвором и сток-истоковыми областями. Существуют и другие проблемы применения силицидов для формирования затворов.

Основным ограничением применения силицидной самосовмещенной технологии формирования силицидов на затворе и сток - истоковых областях является недостаточная термическая стабильность и невозможность снижения поверхностного сопротивления при уменьшении топологических размеров. Вследствие особенностей термического взаимодействия тугоплавких металлов с поликремнием при использовании силицидной технологии возможно снижение надежности подзатворного окисла и увеличения тока утечки  $p-n$  - переходов.

## 2.8. Композиционные проводящие материалы

Композиционные материалы являются многофазными системами, представляющими собой механическую смесь проводящего наполнителя с диэлектрическим связующим. Варьируя состав смеси и соотношение компонентов, можно менять свойства композитов в широких пределах. Особенностью всех композиционных материалов является частотная зависимость проводимости и старение при дли-

тельной нагрузке. В ряде случаев заметно выражена нелинейность электрических свойств.

В качестве компонентов проводящей фазы используют металлы, графит, сажу, некоторые окислы и карбиды. Функции связующего вещества выполняют как органические, так и неорганические диэлектрики.

### 2.8.1. Контакттолы

Контакттолы представляют собой маловязкие либо пастообразные полимерные композиции. В качестве связующего в них используются различные синтетические смолы (*эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические* и др.), а проводниковым наполнителем являются мелкодисперсные порошки металлов (*серебра, никеля, палладия, меди*) или графита. Электрические свойства контакттолов определяются в основном свойствами дисперсионного наполнителя (проводимостью, формой и размером частиц, концентрацией).

Контакттолы в виде токопроводящих клеев и покрытий используют для получения контактов между металлами, металлами и полупроводниками, создания электродов на диэлектриках, экранирования приборов и помещений, для токопроводящих дорожек на диэлектрических подложках, в гибких волноводах и других изделиях электронной промышленности. Основные характеристики некоторых контакттолов приведены в табл. 2.3.

### 2.8.2. Проводники толстоплёночных ИМС

Толстоплёночная технология основана на трафаретной печати специальными пастами с последующим их вжиганием.

Проводящие пасты состоят из мелкодисперсных порошков металлов и стеклянной фритты, диспергированных в органических связующих веществах. Органическое связующее вещество выполняет свою основную функцию в процессе нанесения пасты, а затем выгорает при ее обжиге. Комбинация основных двух компонентов пасты-металла и стекла определяет такие важные свойства как проводимость, возможность пайки, адгезия к подложке, совместимость с резистивными, диэлектрическими составами и др.

Лучшими наполнителями в проводящих пастах являются порошки благородных металлов Au, Ag, Ag+Pt, Ag+Pd, Ag+Pd+Pt и др. Пасты на их основе хорошо совмещаются с резистивными плёнками из окиси рутения и многими диэлектрическими материалами.

Таблица 2.3  
Основные характеристики контактолов

Марка	Наполнитель	Удельное сопротивление $\cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Предел прочности при нормальном отрыве, адгезия, МПа	Максимальная рабочая температура, °C	Срок службы
К-17	Ag	100 ÷ 400	20 ÷ 25	200	6 мес
К-12		400 ÷ 800	10 ÷ 20	125	4 сут
К-20		50 ÷ 200	1 ÷ 2	80	6 мес
К-21		200 ÷ 400	5 ÷ 10	250 ÷ 300	8 ч
КП-3	Pd	$10^3 \div 2 \cdot 10^3$	15 ÷ 30	155	1 мес
КН-3	Ni	$2 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^3$	30 ÷ 50	155 ÷ 200	6 мес

КМ-2	Cu	$5 \cdot 10^2 \div 10^3$	8 ÷ 12	155	3 мес
КТП-1	Ni	$2,5 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^5$	-	-	2 ÷ 3 ч
52-381	Ni-Ag	$10^4$	-	100	30 мин

Продолжение табл. 2.3

Марка	Наполнитель	Контактируемая поверхность. Применение
К-17	Ag	Ag, Pt, Pd. Керамические конденсаторы, микросхемы
К-12		Ag, Pt, Pd, Cu. Микроэлектроника, ниточные резисторы, фоторезисторы
К-20		Ag, Pt, Pd, Au, Cu. Долговременные запоминающие устройства (ЗУ) на бумажных перфокартах
К-21		Ag, Pt, Pd, Cu. Кратковременный нагрев до 350°С
КП-3	Pd	Ag, Pt, Pd, Au, Cu, Ni, Al, углерод. Композиции, диэлектрики, печатные платы
КН-3	Ni	Au, Cu, Ni, Al, уголь. Микросхемы, керамические конденсаторы, кварц
КМ-2	Cu	Ag, Cu. Низкая стоимость
КТП-1	Ni	Нагревательные элементы
52-381	Ni-Ag	Высокая влажность, тропический климат

Пасты на основе благородных металлов вжигают при максимальных температурах 700...900°С на воздухе. Суммарный цикл вжигания составляет 45...60 мин. Время вжигания при максимальной температуре 5...10 мин. Пасты на

основе составов *серебро-платина* обладают хорошей адгезией к эмали, хорошо паяются и свариваются. Они вжигаются на воздухе при температуре 850...925°C. Получена минимальная ширина проводников – 0,2 мм. Площадка размерами 2x2 мм обеспечивает усилие на отрыв более 4,4 кг. Усилие на отрыв приваренного алюминиевого провода диаметром 25 мкм составляет от 10 до 12 г.

Получено высокое разрешение по ширине толстоплёночных проводников из *золота и серебра* – 50 мкм и лучше (для обычных методов трафаретной печати от 75 мкм до 125 мкм) /7/.

Проводниковые пасты на основе серебра СрП-V-15-0,5 и СрП-V-15-0,7 обладают высокой проводимостью (удельное поверхностное сопротивление  $R_{пов}$  не более  $2 \cdot 10^{-3}$  Ом), однако им присущи такие недостатки как миграция серебра и выщелачивание при пайке.

Высокой стабильностью и надёжностью обладают пасты на основе золота, но они имеют высокую стоимость и требуют для облуживания специальных золото - оловянных припоев.

Наиболее широко применяются *серебропалладиевые* пасты СрПП-1, -2, -3. Наряду с высокой проводимостью ( $R \leq 3 \cdot 10^{-2}$  Ом), адгезией (прочность сцепления с керамикой не менее 15-20 МПа) и хорошей облуживаемостью они совместимы с большинством резистивных и диэлектрических составов и выдерживают повышенную температуру (150 °С).

Серебряные и серебропалладиевые пасты используют для изготовления проводников, для получения электродов толстоплёночных конденсаторов, плоских катушек индуктивности и т. д.

В табл. 2.4 приведены основные характеристики некоторых проводящих паст /6/.

Более доступными и дешевыми являются пасты на основе *меди, никеля, алюминия*. А так же *молибден - мар-*

*ганцевые пасты (ММП)*. ММП применяются при изготовлении многослойных керамических плат. Их использование обусловлено высокой температурой обжига керамических слоёв (свыше 1500°C). *Медные проводниковые пасты (ПМП)* имеют высокую адгезию (5 МПа) и проводимость ( $R_{пов} \leq 10^{-2}$  Ом), хорошо паяются, адгезия медных плёнок сравнима с адгезией плёнок на основе золота. Пасты ПМП широко используются для формирования проводников полосковых линий передач, в схемах с многослойными соединениями, как контактный материал для некоторых типов конденсаторов.

Таблица 2.4

Характеристики проводящих паст на основе благородных металлов

Характеристика	Металлическая основа материала пасты					
	Ag	Pt-Au	Pd-Au	Pt-Pd-Au	Au	Pd-Ag
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-1}$ ... $10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$ ... $10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$ ... $10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$ ... $10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
ТКС, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	3000	450	650	-	-	-
Температура обжига пасты, °С	500 ... 850	875 ... 1000	900 ... 975	750 ... 1000	850 ... 1000	690 ... 760
Толщина слоя, мкм	15	15 ... 20	15	10 ... 15	15 ... 25	15 ... 20
Минимальная ширина проводника, мкм	50 ... 200	25 ... 250	50 ... 200	50 ... 200	50 ... 200	50 ... 125

Недостатком ПМП является чрезвычайная активность меди по отношению к кислороду, что не позволяет исключить её частичное окисление в процессе производства и эксплуатации. Это не позволяет реализовать высокую электропроводность меди и ограничивает применение ПМП для разводки в толстоплёночных ИМС.

*Никелевые пасты*, вжигаемые на воздухе при температуре 600–1000°C, применяют для получения проводников в схемах с большой площадью металлизации, для межсоединений, для внутренних электродов конденсаторов, а так же для схем повышенной электрической мощности.

Большой практический интерес представляют *алюминиевые проводниковые пасты АП-1 и АП-2*, так как не содержат благородных металлов и способны вжигаться в обычной воздушной среде при температуре 650-900 °С. Удельное поверхностное сопротивление толстоплёночных проводников на основе алюминия составляет 0,02-0,05 Ом, что соответствует проводимости Ag-Pd и Ag-Pt, адгезия - не менее 5 МПа. Пасты АП применяют для изготовления электродов некоторых керамических конденсаторов, варисторов и других радиоэлементов.

Большие перспективы ожидаются при применении высокоэнергетического измельчения и вообще механохимического синтеза при изготовлении металлических порошковых наноматериалов. Требования, предъявляемые к этим материалам, весьма разнообразны и противоречивы: малое удельное и контактное сопротивление, незначительная эрозия, механическая прочность и химическая инертность, высокая теплопроводность и т. д., что может быть достигнуто лишь при композиционном строении, т. е. при сочетании высокоэлектропроводных металлов (Cu, Ag) и тугоплавких трудноиспаряемых компонентов (W, Mo, CdO). Гетерогенизация структуры до нановключений с возможностью повышения концентрации проводящих

компонентов могла бы привести к созданию новых высокоэффективных контактных материалов. Изучение механохимического синтеза в системе W – Ag показало, что размер вольфрамовых наночастиц после 15-часового измельчения и взрывного прессования составлял 7 – 9 нм, а твердость была выше твердости исходных компонентов /11/.

Проводящие наноструктурные пленки TiN, TiV<sub>2</sub> и т. п. используются в качестве барьерных слоев для предотвращения высокотемпературного диффузионного взаимопроникновения металлических компонентов в различных узлах электронной техники.

Другое направление, по которому идет развитие толстоплёночной технологии, - замена стекла в составе паст на полимеры. При этом вжигание заменяется отверждением при значительно более низких температурах (100 – 150 °С). Однако полимеры, как будет показано ниже, не являются вакуум-плотными материалами и длительно не защищают порошки металлов от атмосферного воздействия /10/.

Варьирование размера частиц позволяет существенно менять порог перколяции, т. е. концентрацию проводящего компонента, при котором наступает резкое повышение электропроводности. Существенное увеличение электропроводности полимерных материалов отмечается при добавлении углеродных нанотрубок (см. ниже).

Проблема проводимости в нанобъектах широко изучается и в связи с исследованиями в области коммутирующих систем в нанoeлектронике. Нанопроволоки из металлов и полупроводников считаются перспективными для таких наноразмерных устройств, как транзисторы, диоды, логические вводы и др.

## 2.9. Резистивные материалы

Резисторы являются распространенными компонентами РЭА и ИМС, в которой они выполняют функции ре-

гулирования и распределения электрической энергии между цепями и элементами схемы. Кроме того, зависимость удельного сопротивления материалов от внешних воздействий широко используется для преобразования неэлектрических величин в электрические, т. е. в качестве датчиков: температуры (терморезисторы), давления (тензорезисторы), освещенности (фоторезисторы) и т. д.

Требования к резисторам очень разнообразны, а диапазон параметров весьма широк, поэтому для изготовления резисторов используются десятки различных материалов, каждый из которых обладает специфическими достоинствами и недостатками. Набор резистивных материалов должен быть достаточно широким с тем, чтобы можно было перекрыть весь диапазон сопротивлений, в пределах  $1 \dots 10^6$  Ом (реже до  $10^9$  Ом и более). Очевидно, что наибольшие трудности связаны с разработкой материалов для высокоомной части этого диапазона.

Материал большинства резисторов должен обладать *стабильностью*, т. е. минимальным обратимым (температурным) и необратимым дрейфом удельного сопротивления. его величина определяется по результатам длительных испытаний ( $\sim 1000$  ч.) резистора при полной нагрузке и повышенной температуре – около 353 К ( $80^\circ\text{C}$ ).

Обратимые изменения сопротивления при это определяются  $TK\rho$ , который для обеспечения допусков, предусмотренных ГОСТом, должен быть по абсолютной величине в пределах  $5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Следует иметь ввиду, что значения параметров, стабильность и надежность при эксплуатации резисторов, особенно микроэлектронных, зависит не только от свойств исходного материала, но и в значительной, а иногда решающей мере – от способа и режимов формирования пленок. Функциональному назначению резисторов наиболее полно соответствуют материалы в *тонкопленочном* состоянии, так как они имеют вследствие малой площади большие погонные (т. е. на единицу длины)

сопротивления. и действительно, тонкопленочные резисторы являются самым обширным и перспективным их типом. По условиям совместимости с другими элементами, прецизионности, мощности, экономичности, стабильности применяются резисторы и других типов, а именно: толстопленочные (стеклоэмалевые), проволочные, фольговые и полупроводниковые интегральные резисторы /10/.

В качестве резистивных материалов тонкопленочных резисторов используют металлы, сплавы с высоким электрическим сопротивлением и специальные резистивные материалы – *керметы*, которые состоят из металла и диэлектрика (например, Cr, SiO). Наиболее широко применяются металлические пленки *хрома, тантала, вольфрама, молибдена, нихрома*.

Резисторы из чистых металлов имеют основное преимущество – постоянство состава и однородность структуры, определяющие повышенную стабильность их электрических параметров. Тугоплавкие металлы: хром, тантал, рений, вольфрам, молибден образуют стабильные пленки. Широко применяются нихромовые сплавы (80% Ni+20% Cr; 75% Ni+20% Cr + 2.5% Al+2.5% Cu). Состав пленки влияет на её свойства. ТКР нихромовых пленок зависит от толщины, но имеется довольно широкая область значений ТКР, близких к нулю.

На основе керметов получают высокоомные резисторы. Наиболее широко применяется кермет, в состав которого входят хром и монооксид кремния (50 - 90% Cr + 50 - 10% SiO). В зависимости от содержания хрома можно получить резистивные пленки с  $\rho_s = 10^2 - 10^4 \text{ Ом/}$ , обладающие высокой стабильностью. Однако свойства керметных пленок в сильной степени зависят от технологических факторов, резисторы имеют худшую воспроизводимость номиналов и большой ТКР по сравнению с металлическими пленками.

В настоящее время промышленностью освоена большая группа металлооксидных сплавов системы Cr – Si, легированных добавками железа, никеля, кобальта, вольфрама (PC – 3001, PC – 3710, PC – 5604 и др.). При сравнительно малом ТКР и высокой стабильности воспроизводимости удельных поверхностных сопротивлений диапазон номиналов сплавов PC достаточно широк: 0,05 – 50 кОм/ .

### 2.9.1. Сплавы высокого сопротивления

Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения удельного сопротивления в нормальных условиях составляют не менее  $30 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Их применяют при изготовлении обычных и образцовых проволочных резисторов, термопар, электроизмерительных приборов, шунтов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в качестве резисторов и в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и малое значение  $\alpha_p$ , а так же малая термо-э.д.с. относительно меди. Проводниковые резистивные материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах не ниже 1000 °С. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными на практике являются сплавы на основе меди - *манганин, изабеллин и константан, а так же хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.*

*Сплавы типа манганина.* Физические свойства и основной химический состав этих сплавов (манганин, изабеллин, новоконстантан, константан) приведены в таблице 2.5. Это основные сплавы для изготовления образцовых резисторов, шунтов и добавочных резисторов к измерительным приборам. Одним из наиболее важных требований к этим сплавам является малая термо-э.д.с. относительно меди. Собственно *манганин* – основной сплав на медной основе

для изготовления прецизионных резисторов. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку диаметром 0,02 мм. Его плотность 8400 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при растяжении 450-550 МПа, относительное удлинение 25 %. Для получения малого  $\alpha_p$  и высокой стабильности сопротивления манганин подвергают отжигу при температуре около 400 °С в течение 1-2 часа в вакууме или инертной атмосфере с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой (до 1 года) при комнатной температуре.

*Изабеллин* отличается от манганина отсутствием никеля и очень низким значением термо-э.д.с в паре с медью.  $\alpha_p$  изабеллина очень чувствителен к термообработке и после отжига при 500 – 550 °С может иметь значение до  $10^{-6}$  К<sup>-1</sup>, отжиг должен проводиться в том же режиме как и манганина.

Изабеллин применяется главным образом для обычных проволочных резисторов. Применению его в качестве прецизионных резисторов препятствует неоднородность свойств после старения, вероятно, вследствие недостаточной гомогенности сплава.

*Новоконстантан* по своим характеристикам и областям применения сходен с изабеллином. Как и у изабеллина его недостатком является непостоянство свойств из-за неомогенности сплава.

*Константан* – сплав меди и никеля с плотностью 8900 кг/м<sup>3</sup>, его основные свойства и состав представлены в табл. 2.5. Содержание никеля в сплаве соответствует максимуму удельного сопротивления и минимуму  $\alpha_p$  для сплавов Cu-Ni. Константан хорошо поддается обработке – его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту.

Предел прочности при растяжении константановой проволоки 500-700 МПа, относительное удлинение не менее 15-20 %.

Константан применяется для изготовления проволочных резисторов, нагревательных элементов с рабочей температурой не выше 500°C, термоэлектродов и компенсационных проводов термопар.

На поверхности константановой проволоки легко образуются оксидные пленки, обладающие хорошими электроизоляционными свойствами. Покрытую такой изоляцией проволоку можно наматывать без изоляции между витками, если только напряжение между витками не превышает 1В. Таким образом, например, изготавливают реостаты.

Главным недостатком константана как сплава для прецизионных резисторов является высокая термо-э.д.с. в паре с медью. Этим свойством константана пользуются при изготовлении медно-константановых термопар, отличающихся высокой стабильностью и предназначенных для измерения температуры от -250 до 700 °С.

*Хромоникелевые сплавы (нихромы).* Эти сплавы относятся к жаростойким сплавам с высоким удельным сопротивлением (табл. 2.5) и широко применяются в качестве пленочных резистивных материалов в тонкопленочных гибридных интегральных схемах и проволочных резисторах. Большое распространение они получили при изготовлении электронагревателей, работающих на открытом воздухе. Наиболее высоким качеством обладают сплавы с индексом Н. Это обеспечивается совершенной технологией изготовления, дополнительным легированием редкоземельными и другими элементами. Значительная стойкость нихромов к окислению на воздухе при высоких температурах обусловлена образованием защитного слоя устойчивых оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO с температурными коэффициентами линейного расширения, близкими к  $\alpha_p$  сплава.

Однако при резких изменениях температуры происходит частичное разрушение слоя оксидов, проникновение кислорода в трещины и дополнительное окисление сплава, т.е. срок службы нагревателя снижается. Следовательно,

при многократном кратковременном включении нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (срок службы может отличаться в 20-30 раз).

Таблица 2.5  
Основные свойства и состав сплавов высокого сопротивления

Наименование сплава	Состав	$\rho$ , Ом·м·10 <sup>8</sup>	$\alpha_p$ К <sup>-1</sup> ·10 <sup>6</sup>	Т. Э. Д. С., МкВ/К	T <sub>раб</sub> , °С
Манганин МНМц3-12	CuMnNi	42-48	5-30	1-2	100-200
Изабелин	CuMnAl	50	1	-0.2	300
Константан МНМц-1,5	CuNi	48-52	-(5-25)	40-50	450-500
Нихром Х20Н80	NiCrMnFe	100-110	100-200	—	1100

Для всех сплавов агрессивными являются среды, содержащие фосфор, галоиды и серу, кроме железохромоалюминиевых сплавов, для которых допустимы серосодержащие газы.

Для изготовления проводов, предназначенных для электрических аппаратов, приборов и проволочных резисторов, используется проволока из сплавов марок Х15Н60 и Х20Н80. Их механические свойства при 20°C следующие: плотность 8200 и 8400 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при растяжении 645 и 656 МПа, пластичность 60 и 61 % соответственно. Применение проволоки из этих сплавов в качестве резистивного материала обусловлено тем, что они имеют малое значение  $\alpha_p$  в широком интервале температур, небольшую термо-э.д.с. относительно меди, высокую стабильность сопротивления. Оксидные пленки на этой

проволоке имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях (50 – 100 г). Это наряду с высоким удельным сопротивлением и малым диаметром проволоки делают возможным создание миниатюрных высокоомных резисторов постоянного и переменного сопротивлений, отличающихся высокими техническими характеристиками и большим ресурсом работы.

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, полученные методом термовакуумного испарения и конденсации, применяются для изготовления тонкопленочных резисторов в интегральных микросхемах. Обычно применяют тонкие нихромовые пленки, имеющие поверхностное сопротивление  $R_{\text{пов}} = 50 - 300 \text{ Ом}$  и значение  $\alpha_{\rho}$ , изменяющееся в пределах от  $-3 \cdot 10^{-4}$  до  $+2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Такие пленки имеют хорошую адгезию к диэлектрическим подложкам и высокую стабильность свойств.

### 2.9.2. Тонкопленочные резисторы из металлов и сплавов /6, 10/

В производстве ИМС применяются различные материалы для тонкопленочных резисторов. В большинстве случаев выбор соответствующего материала пленки зависит от организации производства и имеющегося опыта.

Материал, используемый для изготовления резистивных пленок, должен обеспечивать возможность получения широкого диапазона стабильных во времени сопротивлений, обладать низким температурным коэффициентом сопротивления и высокой коррозионной стойкостью. При напылении он должен образовывать тонкие, четкие линии с хорошей повторяемостью их от образца к образцу. Характеристики некоторых материалов, применяемых при изготовлении тонкопленочных резисторов, существенно зависят от метода нанесения пленки и режима её обработки.

Удельное сопротивление пленки определяется как её составом, так и структурой, которая изменяется в процессе термообработки.

Наиболее предпочтительными материалами для тонкопленочных резисторов являются чистые металлы и сплавы с высоким удельным сопротивлением – *тантал, вольфрам, хром, рений, молибден, нихром* (а для особенно низкоомных – материалы на основе *золота и алюминия*).

Основные характеристики металлических резистивных материалов представлены в табл. 2.6. /6/.

Для напыления чистых металлов исходный материал помещают в источник, который либо нагревается до заданной температуры электрическим током или электронным лучом, либо бомбардируется ионами заданной энергии. Температура подложки обычно поддерживается от 100 до 400 °С. При удельном поверхностном сопротивлении резистора 100...1000 Ом/квadrat толщина пленки составляет около 0,02 мкм. Для обеспечения стабильности характеристик пленку подвергают термообработке по определенному режиму.

Резисторы из чистых металлов имеют неоспоримые преимущества – постоянство состава и однородность структуры, определяющие повышенную стабильность их электрических параметров. Тугоплавкие металлы: хром, тантал, рений, вольфрам и молибден – образуют сравнительно стабильные пленки. Их испарение чаще всего производится электронной бомбардировкой в вакууме  $10^{-4} \text{ Па}$ . Температура подложки поддерживается 350...450°С. Однако существуют и определенные проблемы. Так, например Та и Ре дефицитны.

Процессы получения танталовых резисторов плохо совмещаются с другими операциями при изготовлении ГИС и микросборок. Поэтому они используются главным образом в схемах, целиком изготовленных по танталовой технологии, где чистый Та используется как проводник,

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – как диэлектрик конденсаторов, и нитрированный тантал – как резисторы.

Таблица 2.6  
Характеристики некоторых металлических резистивных материалов

Материал	Диапазон удельного поверхностного сопротивления, Ом/	ТКС, 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Нихром	(1...10)·10 <sup>4</sup>	500
Рений	(1...10)·10 <sup>4</sup>	100
Тантал	10...300	250
Хром	10...500	100
Вольфрам	(1...10)·10 <sup>4</sup>	110
Молибден	(1...100)·10 <sup>3</sup>	120

Таким образом, ни Ta, ни Re не удовлетворяют требованиям массового производства резисторов в виду их высокой стоимости, дефицитности, сложной технологии напыления. Значительно большее распространение в качестве резистивных материалов получили *сплавы металлов*, образующие твердые растворы. По сравнению с чистыми металлами они имеют большее удельное сопротивление и меньший по абсолютному значению ТКЛР. Это сочетание обеспечивает их очевидные преимущества как резистивных материалов. Среди них первым в пленочном виде был получен нихром (80% Ni, 20% Cr) – сплав, давно использовавшийся в электротехнике для изготовления нагревателей и реостатов. Его достоинства – сравнительно высокое удельное сопротивление, стабильность, низкий ТКР - удалось реализовать в тонкопленочном варианте с помощью так называемого «взрывного» испарения, исключая

сегрегацию компонентов и обеспечивающего полную тождественность состава сплава в пленке и исходном материале. Нихром используют для получения низкоомных резисторов  $R < 20...50$  кОм, так как его поверхностное сопротивление – 10...300 Ом/ при толщинах 10...300 нм /10/.

Технология нихромовых резисторов распространена в производстве тонкопленочных ГИС. Выпускаемые промышленностью нихромовые сплавы обычно имеют составы: 80% Ni и 20% Cr или 75% Ni, 20% Cr, 2,5% Al и 2,5% Cu. Ясно, что при испарении пленка будет иметь другой состав, изменяющийся в соответствии с закономерностями испарения и конденсации. Изменение осаждаемой пленки заметно влияет на её электрофизические свойства.

Температурный коэффициент сопротивления нихромовых пленок зависит от их толщины. Однако имеется довольно широкая область значений ТКС, близких к нулю, что весьма важно для применения пленок NiCr. Температура испарения нихрома поддерживается равной 1600...2000 °С. Скорость испарения находится в пределах (0,1...1)·10<sup>-4</sup> мкм/с. С целью сохранения постоянства состава осаждаемой пленки целесообразно вести испарение из достаточно большого источника. Отжиг в течение часа при температуре 300...350°С способствует снятию напряжений в пленке и предотвращению последующей рекристаллизации в ней. Это обеспечивает стабилизацию структурных и, следовательно, электрофизических параметров пленок. Нихромовый пленочный резистор изменяет сопротивление под нагрузкой при комнатной температуре за 1000 ч всего на 1%. Кратковременная (в течение 5 мин) перегрузка такого резистора изменяет его сопротивление не более чем на 0,25% /6/.

Из сплава железа с хромом (79% железа, 21% хрома) железоникелевого сплава (71,5% железа, 21% хрома, 7,5% никеля) изготавливают пленки, обладающие сопротивлением 150 Ом/квadrat, с температурным коэффициентом сопро-

тивления не более  $1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . Значительно большее поверхностное сопротивление (до 400 Ом/квadrat) имеет многокомпонентный сплав, состоящий из 74% никеля, 20% хрома, 3% железа и 3% алюминия.

Стабильность металлических пленок зависит в некоторой степени от температуры плавления металла, его плотности и возможности образования стабильного окисного поверхностного слоя. Как правило, чем выше температура плавления, тем лучше стабильность пленки. Вольфрам образует высокостабильные пленки в вакууме, однако они нестабильны в воздухе. Свойствами, обеспечивающими образование высокостабильных пленок, обладает рений /2/.

### 2.9.3. Металлосилицидные сплавы и композиты /6,10/

Повышенным удельным сопротивлением обладают сплавы, в которых образуются интерметаллические соединения, а среди них лучшие свойства имеют силициды (п. 2.4). Особенно высокое удельное сопротивление характерно для  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$ , поэтому именно хром и железо наряду с кремнием являются основными компонентами резистивных силицидных сплавов. В технологии ГИС и микросборок часто приходится наносить на одну подложку группы резисторов, различающихся по номиналам сопротивлений. Задача расширения диапазона не решается только за счет геометрических размеров и приходится вводить новые материалы. При этом очень желательно, чтобы их физико-химическая природа была одной и той же. Силицидные сплавы предоставляют такую возможность. Наибольшее распространение получила большая группа металлосилицидных сплавов системы Cr – Si, легированных небольшими добавками железа, никеля, кобальта, вольфрама (PC-3001, PC-3710, PC-5604K, МЛТ-3М, PC-5406H). При сравнительно малом ТКР ( $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) и высокой стабильности

воспроизводимости удельных поверхностных сопротивлений диапазон номиналов сплавов PC достаточно широк 0,05...50 кОм/квadrat. Наиболее часто используются сплавы PC-3001, PC-3710 (37,9% Cr, 9,4% Ni, 52,7% Si), МЛТ-3М (43,6% Si, 17,6% Cr, 14,1% Fe, 24,7% W), сплав № 3 (17% Cr, 14% Fe, 69% Si).

Установлено, что большую роль в пленочных силицидных сплавах играет кислород, который интенсивно поглощается кремнием из остаточной атмосферы вакуумной камеры при напылении. Захваченный пленкой кислород в виде  $\text{SiO}_2$  выделяется по границам зерен, образуя тонкую диэлектрическую прослойку, что в сильной мере сказывается на удельном сопротивлении и ТКР пленки.

Хромосилицидные сплавы выпускаются в виде порошков с равновзеренными частицами диаметром 40...70 мкм, удобных для «взрывного» испарения. Если резистивные пленки получают ионно-плазменным методом, исходные сплавы необходимо изготавливать в виде мишеней – дисков диаметром 150...200 мм.

В микроэлектронике, а также и в производстве современных дискретных резисторов для РЭА нашли применение *керметы* – пленочные материалы на основе микрокомпозиции, состоящей из хрома и монооксида кремния в соотношении 10 : 1. При вакуумном напылении эти компоненты не реагируют между собой и не образуют сплавов или твердых растворов. Задача состоит лишь в том, чтобы испарять оба компонента одновременно, а это достижимо, как и в случае получения нихромовых пленок, методом взрывного испарения.

Кермет представляет собой оксидную матрицу, в которую погружены тонкодисперсные частицы хрома, причем элементный состав его тот же, что и силицидных сплавов (Cr, Si, O), но содержание кислорода в них выше. Поэтому выше и удельное поверхностное сопротивление (до 20 кОм/квadrat).

Монооксид кремния – соединение неустойчивое, легко диспропорционирующее при повышенных температурах:  $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ , чем объясняется недостаточная воспроизводимость результатов напыления керметных пленок. Более технологичными оказались керметы с аморфным диэлектриком – стеклом вольфрамовой группы, а замена хрома на дисилицид хрома позволила сблизить температуры испарения компонентов кермета и улучшить однородность исходных порошков. Кермет К-50С является оптимальным по большинству свойств и нашел широкое применение.

Многие керметы обладают высокими значениями поверхностного сопротивления по сравнению даже с высокоомными сплавами (табл. 2.7).

Близость состава, свойств и методов получения силицидных сплавов и керметов позволяет рассматривать их как единую оксихромсилицидную группу резистивных материалов. Для низкоомного диапазона сопротивлений предпочтительны малоокисленные пленки – силициды хрома со стабилизирующими добавками, для высокоомного – кермет – композиция из хромсилицидного сплава и стекла.

Важным преимуществом применения керметных пленок для производства тонкопленочных резисторов является возможность варьирования их удельного сопротивления в весьма широких пределах.

Керметные пленки напыляются методами мгновенного (взрывного) испарения. Перед испарением материалы, составляющие кермет, должны быть тщательно перемешаны. Затем они загружаются в вибробункер, из которого с заданной скоростью кермет высыпается на испаритель. С целью обеспечения однородного состава пленки испарение всех составляющих кермета должно происходить мгновенно, для чего температура испарителя поддерживается на высоком уровне (2200 °С и выше).

Таблица 2.7  
Удельное поверхностное сопротивление некоторых тугоплавких соединений и керметов

Вещество	Толщина, мкм	Поверхностное сопротивление, Ом/
Карбид титана	0,06	15
Карбид тантала	0,35	40
Карбид хрома	0,20	1000
Карбид бора	0,10	800
Нитрид хрома	0,20	280
Нитрид циркония	0,05	4000
Силицид титана	0,33	5000
Силицид тантала	0,08	1200
Силицид хрома	0,07	80
Борид хрома	0,25	120
Борид циркония	0,01	1800
Кермет 50% NiCr – 60% SiO	0,10	600
Кермет 70% Cr – 30% SiO	0,10	3000
Кермет 95% TaSi – 5% SiO	0,10	2000
Кермет 50% Cr <sub>3</sub> Si – 49% TaSi <sub>2</sub> – 1% SiO	0,02	5000

В последние годы все чаще для напыления керметных пленок используют методы ионно-плазменного распыления. В пленках, нанесенных этим методом, структурные изменения проявляются меньше, чем в пленках, получен-

ных другими методами, например испарением электронным лучом или пиролизом элементоорганических соединений. Из всех факторов, влияющих на структуру керметных пленок, наиболее существенный – температура подложки.

Следует отметить, что несмотря на большие возможности, которые обещает внедрение керметов в технологию тонкопленочных резисторов, они меньше применяются в промышленной практике, чем сплавы, из-за малой изученности тонкопленочных резистивных пленок.

Это объясняет большой разброс данных о тонкопленочных резисторах, приводимых в литературе (табл. 2.8) /10/.

Таблица 2.8

Основные характеристики некоторых металлосилицидных сплавов и керметов

Наименование материала	$\rho_s$ , Ом/	$TK\rho$ при T = 213...398 К $\alpha \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	Диапазон значений сопротивлений, Ом
РС-3710	100...2000	2...5	10...20000
РС-3001	800...3000	1	50..30000
РС-1714	50...500	7...10	5...5000
РС-4206	200...2000	2	20...20000
РС-5406	5...100	0,5	0,5...1000
К-50С	1000...1000 0	-5...+3	100...100000
КС-500	1000...3000	+0,5	100...30000

Пленка толщиной порядка 1 нм независимо от природы металла имеет большое удельное электрическое сопротивление, которое экспоненциально уменьшается с увеличением толщины. Считалось, что пленки такой малой тол-

щины весьма нестабильны и практически не применялись. Для того, чтобы заведомо получать сплошную пленку при имеющихся технологиях, считали, что толщина пленки, наносимая вакуумным испарением, должна быть порядка 100 нм. Следует отметить, что пленки тугоплавких металлов могут быть более тонкими, так как они обладают более стабильными характеристиками.

С развитием нанотехнологий многокомпонентные нанопленки находят все более широкое применение в микроэлектронике при производстве гибридных интегральных схем. Резистивные слои являются настолько чувствительными к микроструктуре, что едва заметные рекристаллизационные процессы в пленке приводят к существенным изменениям термического коэффициента сопротивления  $\alpha$  и временной стабильности резистора под нагрузкой. Известно, что электрофизические свойства пленок во многом обусловлены влиянием размерного эффекта. Так, величина электросопротивления наноструктурных пленок Ti-B-N оказывается на порядок выше, а его рост происходит интенсивнее, чем у равновесных поли- и монокристаллических образцов, что связывается с рассеянием носителей на границах кристаллитов, примесях и дефектах. В то же время термический коэффициент сопротивления (ТКС) пленок в 5-10 раз меньше, чем у соответствующих объемных равновесных образцов. Были получены наноструктурные пленки Ti-C-B с экстремально малым КТС, равным  $-2 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, при необратимом изменении сопротивления за 1000 ч работы под нагрузкой 1 Вт/см<sup>2</sup> не более 0,2%. Также было показано, что чем меньше масштаб структуры, тем выше термическая стабильность пленки. Оптимальными электрофизическими свойствами обладали пленки, состоящие из кристаллитов размером 2 нм, внедренных в аморфную матрицу. Пленки Ti-Si-N показали свою эффективность в качестве диффузионных барьерных слоев между Si и Al или Cu. Полученные пленки являются либо полностью

аморфными, либо содержали нанокристаллиты TiN, введенные в аморфную матрицу. По аналогии с ранее полученными результатами было установлено, что термическая обработка в вакууме приводит к понижению электросопротивления.

Для эффективного нагрева или охлаждения нужны материалы, обладающие высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения. Основной областью применения данных материалов является микроэлектроника, которая выдвигает дополнительное требование низкой плотности материалов с целью уменьшения массы. Многокомпонентные пленки находят широкое применение не только как резистивные и теплопроводящие материалы, но и в качестве соединяющих слоев по границам раздела с целью улучшения термического контакта. К теплопроводящим материалам относятся металлы (алюминий, медь, золото и др.), углерод, алмаз, графит и различные композиты типа металл-матрица, углерод-матрица или керамика-матрица. Ко второй группе материалов, в первую очередь, относятся пасты на основе полимеров, кремния и припой /13/.

#### 2.9.4. Неметаллические резистивные материалы

**Углеродистые материалы.** Благодаря высокой проводимости (уступающей, однако, проводимости металлов и сплавов), значительной теплопроводности, термо- и химической стойкости углеродистые материалы применяются в электро- и радиотехнике для изготовления резисторов, электродов, нагревателей, щёток для электродвигателей и др.

*Углерод* используется в резисторах в виде тонкой пленки, нанесенной на керамическое основание (вожженной) путем разложения углеводорода (чаще всего гептана  $C_7H_{16}$ ) при температуре около  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный при

этом пиролитический углерод близок по свойствам к графиту – аллотропной модификации углерода, имеющему слоистую структуру. В пределах каждого слоя монокристаллического графита атомы углерода объединены ковалентными связями, тогда как между слоями действуют лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует резкая анизотропия свойств графита вдоль базисной плоскости и перпендикулярно ей. Например, удельное электрическое сопротивление различается примерно в 1000 раз. Поскольку пироуглерод имеет поликристаллическое строение, его удельное сопротивление повышено и имеет значение, характерное для полупроводников ( $\sim 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) при концентрации свободных носителей около  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ , а  $\text{TK}_p < (-2\dots-4)\cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ . Пироуглерод широко используется как материал тонкопленочных резисторов (их шифр С-1) благодаря химической стойкости и высокой стабильности параметров, небольшому  $\text{TK}_p$ , низкой стоимости. Температурный коэффициент сопротивления пироуглерода заметно снижается по абсолютному значению при легировании пленки примесью бора до 2...5%. Поэтому бороуглеродистые резисторы являются прецизионными (отклонение от номинала сопротивления не более 0,5%) и выпускаются на номиналы  $1\dots 10^5\text{ Ом}$ . Недостаток углеродистых резисторов – технологическая несовместимость и ИС, ГИС и микросборками, так как углерод невозможно наносить методами вакуумного испарения из-за очень низкой упругости его паров даже при нагреве до  $1500\dots 2000\text{ }^\circ\text{C}$  и его пленки не обладают адгезией. Поэтому углеродистые резисторы в составе микроэлектронной аппаратуры не используются, хотя они широко применяются в виде дискретных радиокомпонентов.

*Природный графит* представляет собой одну из аллотропных форм чистого углерода слоистой структуры с большой анизотропией электрических и механических свойств. Природный графит это крупнокристаллический

материал с очень высокой температурой плавления (порядка 4000 °С), однако он начинает испаряться в вакууме при 2200 °С. Окисление графита на воздухе начинается при температурах 400-450 °С с образованием газообразных окислов СО и СО<sub>2</sub>. Природные графиты добываются из специальных руд. Некоторые свойства графита приведены в табл. 2.9.

Пиролитический углерод получают путем пиролиза (термического разложения без доступа кислорода) газообразных углеводородов (чаще всего гептана С<sub>7</sub>Н<sub>16</sub>). По своим свойствам и структуре пиролитический углерод приближается к графиту, отличие заключается в отсутствии строгой периодичности. Некоторые свойства пиролитического углерода представлены в табл. 2.9.

Производство большинства угольных изделий заключается в измельчении углеродного сырья в порошок, смешении его со связующими веществами, формовании и обжиге, после которого изделия приобретают достаточную механическую прочность и твердость, допускают механическую обработку. В качестве сырья для производства электроугольных изделий используют сажу, графит или антрацит.

Угольные порошки, используемые в микрофонах для создания сопротивления, изменяющегося от звукового давления, получают из антрацита. Из всех углеродистых материалов изготавливают безындукционные непроволочные резисторы.

Они отличаются от проволочных уменьшенными размерами и высоким верхним пределом номинального сопротивления.

Из графита делают нагреватели, детали разрядных ламп, электроды дуговых печей. Графит широко используется в технологии микроэлектроники для изготовления разного рода нагревателей и экранов, держателей, лодочек, тиглей, кассет для установки полупроводниковых пластин.

В вакууме или защитных средах изделия из графита могут эксплуатироваться при температурах до 2500 °С.

Все более широкое применение получают сравнительно новые виды углеграфитовых материалов: пирографит, нитевидный графит, стекло- и бороуглерод, углесталлы, углеграфитовые ткани.

Таблица 2.9  
Свойства графита и пиролитического углерода

Свойство	Монокристалл графита		Поликристаллический графит	Пиролитический углерод
	Вдоль плоскостей	Поперек плоскостей		
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2240	2240	2260	2070
$\alpha_e \cdot 10^6, K^{-1}$	6,6	26	7,5	6,5 - 7
$\rho \cdot 10^8, Ом \cdot м$	30 ÷ 50	10 <sup>4</sup>	80	10 <sup>4</sup> - 2·10 <sup>4</sup>
$\alpha_p \cdot 10^4, K^{-1}$	+9	-400	-10	-2

*Стеклоуглерод* – полимерные органические смолы типа бакелита, наполненные углеродом, имеют блестящую поверхность, стеклоподобный вид и раковистый излом. Стеклоуглерод обладает повышенной химической стойкостью.

*Углесталлы* представляют собой материалы, в которых имеются дисперсные включения, обеспечивающие высокие механические характеристики при их изотропности. Например, предел прочности при растяжении, изгибе и сжатии составляет 100, 300 и 500 МПа соответственно.

*Бороуглеродистые пленки* получают путем пиролиза борорганических соединений  $V(C_4H_9)_3$  или  $V(C_3H_7)_3$ . Эти пленки обладают малым температурным коэффициентом удельного сопротивления.

**Материалы на основе окислов.** Большинство чистых окислов металлов в нормальных условиях являются диэлектриками. Однако при неполном окислении (при нарушении стехиометрического состава за счет образования кислородных вакансий), а также при введении некоторых примесей проводимость окислов резко возрастает. Такие материалы можно использовать в качестве контактных и резистивных слоёв. Наибольший практический интерес в этом плане представляет двуокись олова, которая в радиоэлектронике применяется преимущественно в виде тонких плёнок. Для получения плёнок  $SnO_2$  пригодны все методы вакуумной технологии, однако наиболее широко используются методы высокотемпературного гидролиза хлоридов олова. Плёнки, полученные этими методами, имеют плотную мелкокристаллическую структуру, обладают хорошей адгезией к стеклянным и керамическим подложкам (прочность сцепления достигает 20 МПа, что намного больше чем у металлических плёнок). Они стойки к истиранию, воздействию влаги, химических реагентов (разрушаются лишь плавиковой кислотой, кипящей щёлочью и атомарным водородом). Удельное сопротивление плёнок зависит от степени нарушения стехиометрического состава и может составлять  $10^{-5}$  Ом·м. Перечисленные свойства позволяют изготавливать на основе диоксида олова не только дискретные резисторы, но и тонкоплёночные резисторные элементы с низким уровнем шумов для гибридных интегральных микросхем.

Тонкие слои двуокиси олова обладают ценным оптическим свойством – высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной частях спектра, что обуславливает их применение в качестве проводящих покрытий внутри стеклян-

ных баллонов электровакуумных конденсаторов и жидкокристаллических индикаторов, видеоконов, преобразователей и усилителей изображения и др. Аналогичные свойства и области применения имеют плёнки окиси индия  $In_2O_3$ .

В зависимости от назначения  $SnO_2$  легируют такими оксидами, как  $CoO$  (терморезисторы),  $In_2O_3$  (прозрачные контакты),  $Sb_2O_3$  (резисторы с повышенными рабочими температурами).

Недавние исследования показали, что в тонкой пленке тантала, расположенной под слоем нанопористого анодного оксида алюминия (АОА), можно сформировать методом электрохимического анодирования периодические наноразмерные диэлектрические неоднородности (островки), окруженные самоорганизованной тонкой металлической сеткой, и таким образом получить наноструктурированные металло-оксидные пленки (МОП) с уникальными электро-резистивными свойствами /28/.

На основании полученных результатов было установлено, что для практических применений при толщине алюминия 1,5 мкм оптимальной толщиной подслоя тантала является 22 нм, потому что позволяет получать величины удельного поверхностного сопротивления в диапазоне от 100 Ом/ до 10 кОм/ с максимальной точностью и воспроизводимостью.

Полученные экспериментальные зависимости будут использованы для разработки и формирования нового поколения резистивных элементов при изготовлении миниатюрных печатных плат, интегральных схем и микросборок.

Оксидные материалы в виде тонко- и толстоплёночных покрытий успешно применяются в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) газовых сенсоров. Поэтому весьма актуальным направлением является исследование электрофизических свойств простых оксидов и сложнооксидных систем таких, как  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$  и других.

Наибольший интерес представляют твёрдые растворы диоксида титана с оксидами переходных металлов. При одновременном соединении двух или нескольких оксидов возникает ряд новых структурных типов, которые могут отличаться от структуры простых оксидов и приводят к появлению новых физических и, в частности, электрических свойств /28/.

Доказана возможность соединения воедино двух направлений формирования покрытий: тонкопленочную и толстопленочную технологию. Изготовлены образцы ЧЭ, легированных вольфрамом и железом. Предложенная технология позволяет получать структуры от близких к проводящим материалам до диэлектрических, причём дисперсность вводимых элементов может меняться от 1 нм – 1 мкм до макрочастиц.

В ряде случаев (нагревательные элементы высокотемпературных электрических печей, электроды магнито-гидродинамических генераторов и т. п.) нужны проводниковые материалы, которые могли бы надёжно работать при температурах порядка 2000°С. В МГД-генераторах условия работы усложняются из-за соприкосновения электродов с плазмой и возможности электролиза при прохождении через материал постоянного тока.

Проблема получения проводниковых материалов, полностью удовлетворяющих этим требованиям, окончательно не решена; по-видимому её решит применение специальных керамических материалов.

Весьма перспективны высоконагревостойкие проводниковые материалы – некоторые оксиды (прежде всего керамика окиси циркония  $ZrO_2$  с добавкой окиси иттрия  $Y_2O_3$ , керамика окиси церия  $SeO_2$ , некоторые карбиды и хромиты). Некоторые свойства керамики  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (при пористости 25 объёмн. %): плотность 2900 кг/м<sup>3</sup>, температурный коэффициент линейного расширения  $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , коэффициент теплопроводности при 1500°С – 1,45 Вт/м·К.

## 2.9.5. Материалы толстоплёночных резисторов

Толстоплёночные резисторы чаще всего изготавливают из резистивных паст.

*Резистивные пасты* как и проводящие являются многокомпонентными композициями, содержащими резистивную фазу (оксиды или другие соединения металлов), неорганическое связующее (стекло) и временную технологическую добавку, обеспечивающую необходимый комплекс реологических свойств. Распространёнными резистивными пастами для толстопленочных резисторов являются система Ag-Pd. Эти резисторы имеют значение сопротивления квадрата  $R_{\text{пов}} = 5 \cdot 10^6$  Ом и температурный коэффициент удельного сопротивления  $\alpha_\rho = - 2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} K^{-1}$ .

Характеристики серебро-палладиевых паст чувствительны к составу атмосферы и профилю распределения температуры в печи для вжигания паст. Это обусловлено протеканием окислительно-восстановительных процессов в данной композиции материалов, составляющих пасту.

Регулирование удельного сопротивления толстопленочных резисторов осуществляется не только изменением соотношения диэлектрической и проводящей фаз в пасте, но и степенью окисления палладия. Значительно труднее обеспечить точность при изготовлении – требуются прежде всего порошки, строго контролируемые по крупности и форме зерен и совершенная оснастка для трафаретной печати.

Более дешевыми и доступными являются пасты на основе диоксида рутения либо рутенитов свинца или висмута.

Толстопленочные резисторы из этих паст обладают более высокими характеристиками как по значению  $\alpha_\rho$  ( $\alpha_\rho = \pm 1,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ ) так и по стабиль-

ности, они устойчивы к повышенной температуре и электрическим нагрузкам, а также воздействию восстановительной (водородной) среды, их  $\rho_s$  составляет  $10 - 10^6$  Ом/ . Поэтому резисторы на основе рутения в толстопленочной технологии преобладают.

В последние годы разработаны резистивные композиции, не содержащие драгоценных металлов. Это композиции на основе полупроводниковых оксидов (оксиды олова, индия, таллия, кадмия и др.) и композиции на основе тугоплавких соединений: боридов, силицидов, карбидов различных металлов. Наиболее широко в настоящее время применяются композиции на основе диоксида олова, легированного пентаоксидом сурьмы, диапазон сопротивлений резисторов на основе SnO<sub>2</sub> составляет от  $5 \cdot 10^3$  до  $5 \cdot 10^9$  Ом. Несмотря на большое значение  $\alpha_p$  ( $\sim 10^{-3} K^{-1}$ ), по стойкости к воздействию климатических факторов и электрической нагрузки они значительно превосходят серебро - палладиевые резисторы. Некоторые типы резисторов на основе SnO<sub>2</sub> выдерживают кратковременные воздействия электрического поля напряженностью до 3 кВ/мм, в то время как резисторы Ag - Pd выдерживают 20 В/мм.

В последние годы были разработаны полимерные резистивные пасты, например на основе лака ДФ-971. Проводящим наполнителем в них является технический углерод, а также коллоидно-графитовый препарат. Из этих материалов изготавливается лакосажевая суспензия, наносимая на подложку из слоистого пластика методом трафаретной печати. После нанесения проводится полимеризация пасты. Здесь не требуется громоздких энергоемких печей для вжигания, однако характеристики резисторов (например,  $TKR = 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>) не позволяют использовать их в производстве большинства гибридных микросхем /7/.

Параметры некоторых резистивных паст представлены в табл. 2.9 /6/.

## 2.10. Сверхпроводниковые материалы и криопроводники

Сверхпроводимость – это эффект внезапного, скачкообразного исчезновения электрического сопротивления постоянному электрическому току при достижении определенной критической температуры  $T_{св}$ .

Таблица 2.9

Параметры некоторых резистивных паст

Параметр	Металлическая основа состава пасты			
	Pd-Ag	Ru	Ir	W
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/	$1 \dots 10^3$	$1 \dots 10^3$	$1 \dots 10^3$	$5 \dots 10^4$
ТКС, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	200...500	100...200	0...100	+500... -500
Микрорельеф поверхности, мкм	1,2	1,2	0,12	0,12
Температура обжига, $^\circ\text{C}$	757	857	927	1027

Если в кольце из сверхпроводника с помощью магнитного поля индуцировать электрический ток, то он не будет затухать в течение длительного времени. По скорости уменьшения магнитного поля наведённого тока была произведена оценка удельного сопротивления материалов в сверхпроводящем состоянии. Его значение составляет около  $10^{-25}$  Ом · м, что в  $10^{17}$  раз меньше удельного сопротивления меди при комнатной температуре.

В соответствии с характером перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное при увеличении магнитного поля различают сверхпроводники I рода (Pb, Hg, In, Sn, Al) и II рода (Nb, V, Tc). В то время как сверхпроводники I рода переходят в нормальное состояние скачком, при строго определённой критической напряжённости поля  $H_{св}$ , у сверхпроводников II рода этот переход совершается постепенно. Для них различают нижнюю  $H_{св1}$  и верхнюю  $H_{св2}$  критические напряжённости поля. В интервале между ними материал находится в промежуточном гетерогенном состоянии, в котором сосуществуют нормальная и сверхпроводящая фазы.

Сверхпроводимостью обладают 26 металлов, большинство которых являются сверхпроводниками I рода со значением  $T_{св}$  ниже 4,2 К. В этом заключается одна из причин того, что большинство сверхпроводящих металлов не удается применить для радиотехнических целей. Еще 13 элементов проявляют сверхпроводящие свойства при высоких давлениях (кремний, германий, селен, теллур, сурьма и др.). Следует заметить, что сверхпроводимостью не обладают металлы, являющиеся наилучшими проводниками при нормальных условиях (золото, медь, серебро). Малое сопротивление этих материалов указывает на слабое взаимодействие электронов с решеткой. Такое слабое взаимодействие не создает вблизи абсолютного нуля достаточного межэлектронного притяжения, способного преодолеть кулоновское отталкивание и сформировать куперовские пары. Поэтому и не происходит переход в сверхпроводящее состояние.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние зависит не только от химического состава, но и от модификации самого кристалла. Например, одна из модификаций висмута может быть несверхпроводящей вплоть до очень низких температур, в то время как другие модификации обнаруживают сверхпроводимость. Бериллий, в свою оче-

редь, является сверхпроводником только в тонкопленочном состоянии.

До недавнего времени перспективным сверхпроводящим материалом считался *ниобий*. У ниобия наивысшая температура перехода среди чистых элементов -9,2 К. Однако критические поля у ниобия все же недостаточны для его широкого применения ( $H_{св1} = 0,16$  Тл,  $H_{св2} = 0,24$  Тл), поэтому этот материал в чистом виде не всегда применим. Кроме чистых металлов сверхпроводимостью обладают многие интерметаллические сплавы и соединения. В 1961 при изучении сплава ниобия с оловом ( $Nb_3Sn$ ) были обнаружены уникальные сверхпроводящие свойства этого соединения. Проволока  $Nb_3Sn$  оставалась в сверхпроводящем состоянии в магнитном поле индукцией  $B = 8,8$  Тл даже в том случае, когда по ней одновременно пропускали ток плотностью  $1 \text{ кА/мм}^2$ .

На сегодняшний день открыто и изучено более 2000 сверхпроводящих сплавов и интерметаллических соединений. Среди них самыми высокими критическими параметрами обладают сплавы и соединения ниобия (табл. 2.10). Эти вещества переходят в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах и могут выдерживать достаточно сильные магнитные поля, исчисляемые десятками тесла. Велики также их критические токи. Так, при температуре 4,2 К при индукции внешнего поля 2,5 Тл для Nb-Zr критическая плотность тока составляет  $1 \text{ кА/мм}^2$ ; для Nb-Ti-2,5;  $Nb_3Sn$ -17;  $V_3Ga$ -5  $\text{кА/мм}^2$ .

Наивысшими критическими полями характеризуется другая группа сложных сверхпроводников – тройных сульфидов молибдена типа  $PbMoS_8$  – так называемые фазы Шевреля. Они выдерживают без потери сверхпроводимости гигантские поля – до 50 МА/м. Необходимо иметь в виду, что сплавы с рекордными параметрами пока трудны в изготовлении, их свойства нестабильны, они не обладают

механической прочностью и пластичностью, деградируют во времени.

Сверхпроводимость никогда не наблюдается в системах, в которых существует ферро – или антиферромагнетизм.

В полупроводниках и диэлектриках сверхпроводимости препятствует малая концентрация свободных электронов.

Таблица 2.10  
Основные свойства сверхпроводящих сплавов

Материал	$T_{св}$ , К	$B_{св2}$ , Тл при $T = 4,2$ К
Nb-Zr	9-11	7-9
Nb-Ti	8-10	9-13
Nb <sub>3</sub> Sn	18	22-25
Nb <sub>3</sub> Al <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	~20	40
Nb <sub>3</sub> Ga	~20	34
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2	37
V <sub>3</sub> Ga	14,5	21
V <sub>3</sub> Si	17	23
Me <sub>x</sub> Mo <sub>6</sub> Se	10-14	50-60

Однако в материалах с высокой диэлектрической проницаемостью силы отталкивания между электронами значительно ослаблены, поэтому некоторые из них проявляют свойства сверхпроводников при низких температурах. Примером может служить титанат стронция SrTiO<sub>3</sub>, относящийся к сегнетоэлектрикам. Ряд полупроводников удается перевести в сверхпроводящее состояние добавлением легирующих примесей (GeTe, SnTe, CuS и др.).

*Высокотемпературные сверхпроводники.* Одной из главных научно-технических задач физики сверхпроводимости оставалось повышение  $T_{св}$ , однако прогресс, достигнутый за 75 лет, был очень небольшим (рис. 2.8). В 1974 г.

Слейтом были открыты новые сверхпроводящие материалы, названные латинской аббревиатурой ВРВ. Их состав – барий, свинец, висмут, кислород: BaPb – xBi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). При  $x = 0,25$  в этой системе была достигнута  $T_{св} = 13$  К - наибольшая среди материалов, не содержащих атомов переходных и редкоземельных элементов. Кроме того, максимальная концентрация электронов в этом веществе в сотни раз меньше чем в обычных металлах. В конце 1986 г. Д. Беднорц и К.Мюллер нашли удачную замену ВРВ-элементам и впервые преодолели «неоновый барьер». Были получены сверхпроводящие керамические оксидные образцы, содержащие лантан, барий, медь, кислород со значением  $T_{св} = 35$  К. Эти соединения были названы высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП), а традиционные сверхпроводники стали именоваться низкотемпературными (НТСП). В 1987 г, на образцах иттриево – бариево – медной керамики состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> была достигнута температура перехода  $T_{св} = 102$  К. Иттриевые керамики полностью теряли сопротивление электрическому току при температуре, превышающей температуру жидкого азота, так что азот теперь мог использоваться в качестве хладагента.

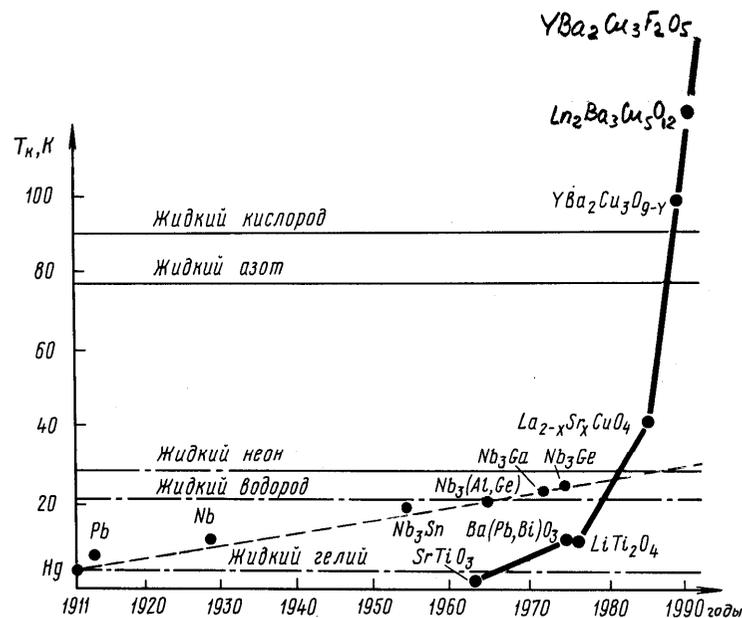


Рис. 2.8. Температура сверхпроводящего перехода различных сверхпроводников

Путем экспериментального подбора технологии обработки в течении нескольких месяцев был преодолен и «азотный рубеж». Исследовав множество близких соединений путем замены атомов лантана и бария другими, ученые нашли целый ряд сверхпроводящих материалов на основе оксидов меди, из которых самыми высокотемпературными оказались соединения с иттрием, барием и ртутью, такие как  $YBa_2Cu_3CuO_{7-x}$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2CuO_{8+x}$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_2CuO_{8+x}$ ,  $Hg_2Ba_2Ca_2CuO_{8+x}$ ,  $Ln_2Ba_3Cu_5O_{12}$ ,  $YBa_2Cu_3F_2O_5$ . Максимальная температура сверхпроводящего перехода в ВТСП на сегодняшний день достигает 135...160 К в зависимости от давления (рис. 2.8). Одновременно столь же усилено отодвигался и магнитотокковый барьер. В самые последние годы были обнаружены не-

устойчивые фазы керамических материалов, в которых наблюдались переходы при температуре 230 - 250 К и даже при комнатной температуре, однако образцы с такими переходами нестабильны. Ближайшей задачей является выяснение природы таких переходов и выделение сверхпроводящей фазы. Особенность новой керамики — слоистая структура типа перовскита, благоприятствующая образованию пар экситонного типа.

Кроме того, наряду с ионами  $Cu^{2+}$  в керамике присутствуют и необычные ионы  $Cu^{3+}$ , обмен зарядами между которыми обеспечивает сравнительно высокую электропроводность керамики уже при обычных температурах, т.е. в её резистивном состоянии. Предполагается, что в зависимости от степени окисления и, значит, от концентрации упорядоченных вакансий кислорода в керамике возникают различные кристаллические фазы, лишь часть из которых обладает сверхпроводимостью. Этим объясняется размытый, растянутый на несколько градусов переход. Понятно, сколь большие перспективы откроются в случае, если фазовым составом керамики удастся управлять, исключив из него ненужные фазы или заменив их компонентами, которые сделают её пластичной. Тем не менее ясно, что это высокотехнологичный материал, который можно получить в виде тонких и толстых пленок.

Одновременно явление сверхпроводимости при относительно высоких температурах было обнаружено у органических веществ, в частности, фуллеренов (п. 2.12.2). Сверхпроводимость в органических соединениях была открыта в 80-х годах в тетраметилтетраселенафульвалене Бекгаардовой соли  $(TMTSF)_2PF_6$ . После открытия фуллеренов сверхпроводимость была обнаружена в легированных щелочными металлами молекулах  $C_{60}$ .

2001 г. ознаменовался рядом крупных достижений. Расширяя решетку монокристаллов  $C_{60}$  интеркаляцией молекул  $CHCl_3/C_{60}$  достигнута  $T_c = 80$  К. В 2001 г. сверхпро-

водимость при нескольких градусах К была найдена в *углеродных нанотрубках* (п. 2.12.2). В этом же году был обнаружен новый сверхпроводник, имеющий серьезные технологические преимущества перед ВТСП, - диборид магния  $MgB_2$  с критической температурой 39 К.

**Криопроводники.** Криопроводниками (или гиперпроводниками) называются материалы, которые при криогенных температурах (но выше  $T_{св}$ ), обладают очень низким значением удельного сопротивления, в сотни и тысячи раз меньшего, чем при нормальной температуре. Важно отметить, что с физической точки зрения явление криопроводимости отличается от явления сверхпроводимости. Конечное значение удельного сопротивления криопроводника при низких температурах ограничивает допустимую плотность тока в нем, хотя эта плотность может быть намного выше, чем в проводниках при нормальной температуре. Криопроводники, у которых удельное сопротивление плавно меняется с изменением температуры, нельзя использовать в устройствах, основанных на триггерном эффекте появления и нарушения сверхпроводимости. Однако применение криопроводников в электрических машинах, электромагнитах, кабелях и т.п. имеет существенные преимущества. Так, если в сверхпроводящих устройствах применяют жидкий гелий, то для работы криопроводников требуются более дешевые хладагенты - жидкий водород и жидкий азот. Кроме того, в сверхпроводниковом устройстве, например, электромагните, по обмотке которого проходит сильный ток, накапливается большое количество энергии магнитного поля. Если случайно повысится температура или магнитная индукция хотя бы в малом участке сверхпроводящего контура, сверхпроводимость будет нарушена, внезапно освободится большое количество энергии, что может вызвать серьезную аварию. В случае криопроводниковой цепи повышение температуры может

вызвать лишь постепенное возрастание сопротивления без эффекта «взрыва».

На рис. 2.9 представлена температурная зависимость удельного сопротивления некоторых металлов.

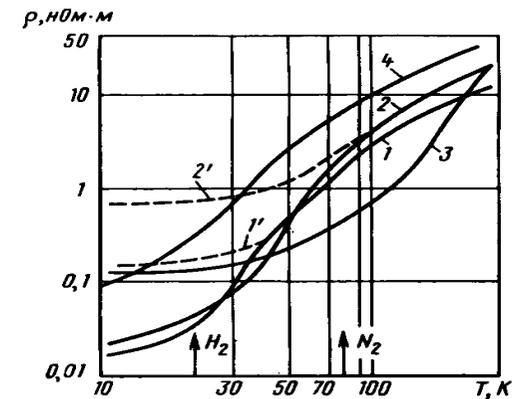


Рис. 2.9. Зависимость удельного сопротивления от температуры для некоторых металлов: 1 - медь; 2 - алюминий; 3 - бериллий; 4 - натрий (сплошные кривые относятся к особо чистым металлам, пунктирные 1' и 2' - к технической меди и алюминию соответственно)

Значительный интерес для использования в качестве криопроводника помимо металлов высокой проводимости - меди и алюминия, представляет *бериллий*, который имеет наименьшее значение удельного сопротивления при азотных температурах. Во всех случаях для получения криопроводников требуются металлы высокой чистоты в отожженном состоянии.

**Применение сверхпроводников.** Основные физические свойства сверхпроводников, лежащие в основе их практических применений можно сформулировать следующим образом.

- Сверхпроводники в интервале значений ниже критических величин температуры, индукции магнитного поля

и плотности электрического тока имеют нулевое сопротивление, т. е. способны нести бездиссипативный постоянный ток без потерь на нагрев проводника. Уровень потерь определяется фактором  $\rho \cdot j^2$ , где  $\rho$  - удельное сопротивление, а  $j$  - плотность тока. В технических изделиях из сверхпроводников (проводах, кабелях, и т. д.) эффективное сопротивление на переменном токе промышленной частоты (50...60 Гц) из-за потерь на гистерезис и вихревые токи хотя и отличается от нуля, но составляет одну десятитысячную или менее от эффективного сопротивления обычного проводника при комнатной температуре.

- При значениях магнитного поля ниже определенного критического значения сверхпроводники обладают идеальным диамагнетизмом – магнитное поле не проникает в объем материала (*эффект Мейсснера*).

- Магнитный момент сверхпроводящего кольца или полого цилиндра может изменяться только дискретно на величину кванта магнитного потока, равную  $2 \cdot 10^{-7}$  Гс · см<sup>2</sup>.

- Поверхностное сопротивление (импеданс) сверхпроводника при частотах ниже критических в 10 – 100 раз меньше поверхностного сопротивления хорошо проводящих материалов (медь, алюминий) при тех же температурах.

- В сверхпроводниках возможно протекание тока без падения напряжения через туннельный контакт, образованный двумя сверхпроводниками, которые разделены тонким слоем (масштаба нанометров) диэлектрика (*стационарный эффект Джозефсона*), либо протекание тока, сопровождаемое при превышении некоторой критической его величины генерацией электромагнитного излучения с частотой, которая определяется разностью потенциалов на контакте (*нестационарный эффект Джозефсона*).

Первые два из указанных свойств лежат в основе сильноточных сверхпроводниковых технологий, предна-

значенных для устройств больших мощностей и запасенных энергий. Остальные свойства используются в слабых сверхпроводниковых технологиях, применяемых в телекоммуникационной технике, вычислительной технике, прецизионном приборостроении, научном и медицинском оборудовании. Основные сверхпроводники, используемые сегодня в технике, и их физические параметры представлены в табл. 2.11 /13/.

Очевидно, что замкнутый контур из сверхпроводника может служить ячейкой памяти, переключение которой из одного состояния в другое осуществимо с помощью магнитного поля. Такой элемент памяти – *криотрон Бака*, как выяснилось, переключается небыстро и с существенными затратами энергии и потому оказался неконкурентноспособным.

Сверхпроводящие материалы изготавливаются в виде проволоки, лент и пленок самого различного назначения. Изготовление таких проводников связано с большими технологическими трудностями.

Таблица 2.11  
Основные сверхпроводящие материалы и их параметры

Глубина проникновения, нм	Плотность критического тока, А/см <sup>2</sup>	Сопротивление $T_c$ , мкОм·см
240	$4 \times 10^5$ (5Тл)	60
65	$-10^6$	5
140	$-10^6$	0,4
150	$-10^7$	-40...60
150	$-10^6$	-150 ... 800

Верхнее критическое поле $H_{c2}$ , Тл	12 (4 К)	27 (4 К)	15 (4 К)	>100 (4 К)	>100 (4 К)
Критическая температура $T_c$ , К	9	18	39	92	108
Анизотропия	Преобладает жидкая	Преобладает жидкая	2...2,7	7	50 ... 100
Кристаллическая структура	Объемно-центрированная кубическая	A15 кубическая	P6/mmm гексагональная	Орторомбическая, слоистый перовскит	Тетрагональная, слоистый перовскит
Материал	NbTi (47% Nb)	Nb <sub>3</sub> Sn	MgB <sub>2</sub>	YBCO	Bi-2223

Они обусловлены плохими механическими свойствами многих сверхпроводников, их низкой теплопроводностью и сложной структурой проводов. Особенно большой хрупкостью отличаются интерметаллические соединения и керамики, поэтому вместо простых проволок и лент, приходится создавать композиции из двух (обычно сверхпроводник с медью) и более металлов. Для получения многожильных проводов из хрупких интерметаллидов применяется сложный бронзовый метод (или метод твердофазной диффузии). По этому методу прессованием и волочением в несколько стадий создается композиция из тонких нитей ниобия (не более 50 мкм) в матрице из оловянной бронзы.

При нагреве олово диффундирует в ниобий, образуя на его поверхности тонкую (20 - 25 мкм) сверхпроводящую пленку станнида ниобия Nb<sub>3</sub>Sn. Такой жгут может изгибаться, но пленки остаются целыми.

Резко улучшить параметры криотрона позволяет эффект, теоретически предсказанный Джозефсоном: если сверхпроводник разделен узкой щелью, заполненной диэлектриком, то постоянный ток течет без сопротивления (статический эффект Джозефсона). В соответствии с ним пары проникают через тонкой диэлектрик, не разрушаясь, но сверхпроводник становится «не очень хорошим», или, как говорят, слабо связанным: изолирующий промежуток делает его очень чувствительным к магнитному полю, и для управления элементом – криотроном Джозефсона – требуются малые токи, а переключение происходит предельно быстро.

Система сверхпроводник-диэлектрик-сверхпроводник представляет собой неоднородную сверхпроводящую структуру, содержащую узкую (в направлении протекающего тока) область, в которой сверхпроводимость в значительной мере подавлена. Именно такие системы являются слабо связанными, наиболее пригодными для ВТ (рис. 2.10) /10/.

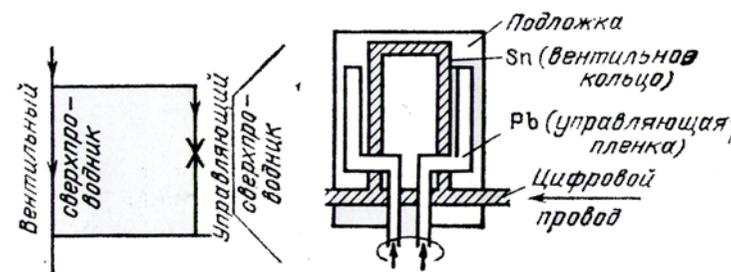


Рис. 2.10. Схема криотрона

Известно несколько способов реализации эффекта Джозефсона (рис. 2.11). Туннельные переходы представляются наиболее логичными, однако для них требуется очень тонкий диэлектрик, что затрудняет практическую реализацию этой конструкции. Созданные системы с диэлектриком толщиной около 2 нм оказываются короткоживущими, пригодными лишь на один цикл охлаждения до 4,2 К. Получение тонких пленок – процесс чрезвычайно нестабильный. Практически оно происходит на холоде за счет окисления кислородом воздуха.

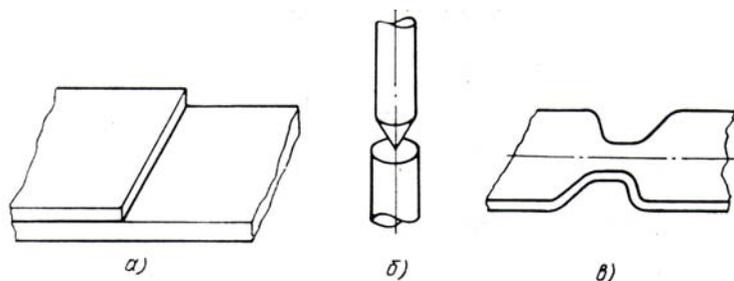


Рис. 2.11. Варианты переходов Джозефсона: а - туннельный, б – точечно-контактный, в – тонкопленочный мостик

Более управляемый способ – окисление ниобия в слабом ВЧ-разряде в атмосфере кислорода (сначала поверхность подвергается катодному распылению с целью очистки). Чтобы получить слой 2...5 нм, требуется 10...20 мин. Переход формируется внахлест или крестообразным пересечением так, что его площадь составляет от 1 мм<sup>2</sup> до 1 мкм<sup>2</sup>. Сопротивление перехода в обычном состоянии 10<sup>-3</sup>...10<sup>-4</sup> Ом, ток – 10<sup>-2</sup>...10<sup>-6</sup> А, емкость 1...10<sup>3</sup> пФ, а срок службы достигает годы.

Чтобы снизить емкость, надо увеличить толщину зазора. Такая возможность появляется, если для заполнения промежутка использовать не диэлектрик, а полупроводник.

Кремниевые мембраны толщиной около 40...100 нм делают травлением монокристаллов с диффузионным стоп-слоем. Этим способом удастся получить переходы площадью 50 мкм<sup>2</sup>.

Внешне простым выглядит точечный контакт, но в этом случае неизвестна площадь контакта и нет способа её измерения. Радиус закругления можно сделать и очень малым – до 0,1 мкм, но после контакта острие расплющивается до 10 мкм /10/.

На основе туннельных криотронов можно выполнить ячейки ЭВМ с уникальными возможностями. Достоинствами таких ячеек являются высокое быстродействие (время срабатывания криотронного элемента 10<sup>-10</sup> - 10<sup>-11</sup> с), сверхмалые потери (энергия, выделяемая при каждом переключении 10<sup>-17</sup> Дж) и чрезвычайная компактность. Используя БИС на основе криотронов со степенью интеграции 10<sup>5</sup> - 10<sup>6</sup>, можно создать машину производительностью более 10<sup>10</sup> операций в секунду с рассеиваемой мощностью менее 1 ватта. С такими параметрами полупроводниковые элементы конкурировать не могут. Широкие возможности для сверхпроводников открывает измерительная техника, поскольку сверхпроводящие элементы позволяют регистрировать очень тонкие физические эффекты, измерять с высокой точностью и обрабатывать большое количество информации.

Разработаны и испытаны сверхчувствительные измерители магнитного потока, тока и напряжения, создан *квантовый эталон Вольта*, уникальные магнитометры и градиентометры, приемники излучения, превосходящие самые совершенные полупроводниковые устройства. В сверхпроводниковых балометрах и стробоскопических приставках к осциллографам в основном использовался сверхпроводник Nb / AlO<sub>x</sub> / Nb /13/.

Широко ведутся сегодня работы, направленные на создание и исследование тонких пленок высокотемператур-

ных и низкотемпературных сверхпроводниковых материалов, необходимых для малошумящих смесительных приемных устройств субмиллиметрового и инфракрасного диапазонов волн, а также однофотонных детекторов пикосекундного временного разрешения ИК- и дальней ИК-областей, предназначенных соответственной для радиоастрономии, спутникового и наземного дистанционного контроля состояния озонового слоя и загрязнения верхних слоев атмосферы, а также для применения в волоконной оптике, электронике, спектроскопии быстропротекающих процессов и исследований свойств вещества. На основе пленок сверхпроводника NbN созданы смесители терагерцового диапазона частот с шумовой температурой 1000 К на частоте гетеродина 1 ТГц и 2000 К на частоте 2,5 ТГц. Полоса преобразования смесителя составила 4,5 ГГц.

Смена низкотемпературных сверхпроводников высокотемпературными важна с точки зрения не только рабочих температур пассивных СВЧ-устройств, но и расширения рабочего диапазона частот до сотен гигагерц. При этом использование сверхпроводимости приводит к малым потерям, практическому отсутствию дисперсии сигнала, возможности управлять параметрами устройств за счет изменения реактивных или резистивных свойств под внешним воздействием. Это распространяется на широкий спектр пассивных СВЧ-устройств: линии передач, линии задержек, полосовые фильтры, амплитудные и фазовые модуляторы, переключатели и ограничители СВЧ-мощности, малогабаритные антенны, как приемные, так и передающие, резонаторы и др. Разработаны, успешно испытаны и начали эксплуатироваться сверхпроводниковые спутниковые системы связи, миниатюризированные и с повышенной пропускной способностью; системы связи с подвижными объектами (сотовой связи) третьего поколения, в которых применяются ВТСП-фильтры СВЧ-диапазона с уникальными характеристиками: шириной полосы пропускания 20

МГц, потерями на проход менее 0,5 дБ, затуханием вне полосы 85 дБ, крутизной склонов частотной характеристики 100 дБ/МГц и рабочей температурой 60 К. Кроме того, созданы системы перестраиваемых ВТСП-фильтров для локационной техники.

Здесь уместно отметить, что криостатирование подобных устройств обеспечивается микроохладителями, масса которых – единицы или десятки килограмм, а срок непрерывной работы до 40...50 тыс. ч. Отметим также, что основным рабочим ВТСП-веществом современной сверхпроводниковой электроники является соединение  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

В СКВИД-электронике используется непревзойденная чувствительность СКВИДов ( $10^{-14}$  Тл/Гц) к изменению магнитного потока. Благодаря этому СКВИДы находят применение в прецизионных приборах, измеряющих предельно малые токи, напряжение и изменение магнитного потока. По этим параметрам можно оценивать многообразные свойства и явления – от перемещения в пространстве до химического превращения. Технология ВТСП-СКВИДов быстро совершенствуется. Из-за проблемы температурных шумов НТСП-СКВИДы, работающие при 4,2 К, будут всегда иметь определенное преимущество перед СКВИДАми, функционирующими при азотных температурах, но область использования ВТСП-СКВИДов значительно расширяется за счет упрощения эксплуатационных проблем.

В области цифровой, или дискретной, сверхпроводниковой электроники происходит постоянный рост числа элементов на одном чипе, и по-прежнему важной целью является создание устройств с тактовой частотой более 100 ГГц и энерговыделением на один вентиль менее 0,1 мкВт. В наши дни все большее практическое применение находит квантовый стандарт Вольта ( $V = hf/2e$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $f$  – частота,  $e$  – заряд электрона), получаемый ме-

тодом интеграции  $10^4$  джозефсоновских переходов на одном чипе. Он обеспечивает напряжение  $V = 10 \pm 10^{-7}$  В. В то же время в космическом эксперименте на спутнике ARGOS, наряду с пассивными сверхпроводниковыми элементами, испытывались сверхпроводниковые цифровые подсистемы, обеспечивающие более чем 100-кратное снижение потребления мощности при 10-кратном увеличении быстродействия и 10-кратном уменьшении массы по сравнению с современными полупроводниковыми системами на основе кремния или арсенида галлия.

Низкое поверхностное сопротивление тонких пленок ВТСП позволяет также воплощать миниатюрные пассивные СВЧ-фильтры, создание которых на медных пленках с приемлемыми характеристиками не представляется возможным. Использование ВТСП-фильтров в базовых станциях систем сотовой связи позволяет значительно увеличить чувствительность и избирательность приемных частей и, следовательно, уменьшить мощность излучения мобильных терминалов и увеличить время их работы от автономного источника питания. На основе материала  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  успешно реализован фильтр 4-го поколения с центральной частотой 1,77 ГГц и полосой пропускания 20 МГц. При этом собственная добротность резонансного звена составляла 7000...10000, а вносимые потери фильтра не превышали 0,5...0,3 дБ при температуре 20 К /13/.

### 2.11. Припой

Припой скорее следует отнести к конструкционным материалам, изучение которых выходит за рамки настоящего учебного пособия. Тем не менее пайка припоями является одной из ответственных операций в технологии производства микро- и нанoeлектронных приборов, поскольку надежность микросоединений определяет безотказность работы этих изделий. Кроме того, материалы

припоев и технологический режим пайки могут оказывать влияние на электрофизические свойства указанных приборов.

Припои представляют собой специальные сплавы, применяемые при пайке. Пайку применяют для создания механически прочного (иногда герметичного) шва и получения надежного электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают до температуры, превышающей температуру плавления припоя. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже чем соединяемые металлы, то он плавится, растекаясь по металлу и заполняя зазоры между соединяемыми деталями. При этом припой диффундирует в металл, а металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припои принято делить на две группы – *мягкие* и *твердые*. К мягким относятся припои с температурой плавления ниже 300 °С, к твердым – выше 300 °С. Кроме температуры плавления припои существенно различаются механической прочностью. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16 – 100 МПа, твердые – 100-500 МПа.

Тип припоя выбирают в зависимости от рода спаиваемых металлов или сплавов, требуемой механической прочности, коррозионной стойкости, стоимости и (при пайке токоведущих частей) электрической проводимости припоя.

Название припоя, как правило, определяется металлами, входящими в него в наибольшем количестве. Название припоев, содержащих драгоценные или редкие металлы даже в небольших количествах, происходит от этих металлов. Обозначение марок припоев складывается из букв и цифр, обозначающих компоненты припоя и их содержа-

ние: буква П – обозначает припой, О – олово, С – свинец, К – кадмий, Ср – серебро, В - висмут.

Низкотемпературные припои содержат Sn, Bi, Cd, Pb, Tl; высокотемпературные Cu, Ag, Ni, Co, Fe, Al и др. В микроэлектронной технологии применяются легкоплавкие припои (табл. 2.12). При создании паяных соединений с тонкопленочными слоями часто происходит их растворение в активном припое. Для исключения этого явления в припой добавляют 2-3 % порошка того металла, из которого изготовлена пленочная контактная площадка. При пайке золотых проводников к алюминиевым контактным площадкам в припой добавляется небольшое количество мелкодисперсионного золота /15/.

Наиболее распространёнными мягкими припоями являются *оловянно-свинцовые*. Например ПОС-40 - припой оловянно-свинцовый, содержит 40 % олова, остальное свинец.

Существуют мягкие припои с добавками алюминия, серебра. Припои, в состав которых входят *висмут* и *кадмий*, наиболее легкоплавки. Их применяют, когда требуется пониженная температура пайки, но механическая прочность этих припоев незначительна. Например, сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) имеет температуру плавления всего 60,5 °С.

Таблица 2.12  
Химический состав и свойства припоев

Температура, °С	Температура, °С	
	плавления	пайки
183	200... 240	
190	240... 280	
190	240... 280	
145	180	
225...235	250... 260	

Марка припоя	Массовая доля компонента припоя, %						
	Sn	Pb	Cd	Bi	Ag	Au	Sb
ПОС61	61,0	38,1	-	0,1	-	-	0,8
ПОС-61+3% Ag	57...59	38,9±1	-	-	3	-	0,1
ПОС-61+3% Au	57...59	38,9±1	-	-	-	3	0,1
ПОСК-50-18	50	32	18	-	-	-	-
ПСр2	30±0,1	63±1,5	5	-	2±0,3	-	-

Основные методы крепления кристаллов на подложку ГИС – соединения с помощью припоев, эвтектических сплавов или клеев. Между металлизированными поверхностями обратной стороны кристалла и основания корпуса или подложки размещают кусочек фольги припойного сплава или эвтектики толщиной около 50 мкм. Для соединения кристалла с основанием корпуса используются эвтектический сплав 88% Au, 12% Ge с температурой затвердевания 356 °С, сплав 98% Au, 2% Si с температурой за-

твердевания 370 °С, для соединения кристалла с подложкой микросхемы сплав 80% Au, 20% Sn, этот же сплав часто используют для соединения основания и крышки керамических и металлокерамических корпусов.

Большой интерес представляют полиимидные и эпоксидные клеи. Они пластичны после затвердевания и позволяют автоматизировать процесс монтажа. Для обеспечения электро- и теплопроводности в них добавляется серебряный наполнитель. Некоторые клеи содержат термореактивные материалы и должны подвергаться термообработке для полимеризации. Обычно температура термообработки составляет 125...175 °С. Клеи холодного отверждения термообработке не подвергаются /7/.

*Галлиевые припои.* Галлий имеет низкую температуру плавления (29,8 °С). Хорошо смачивает металлы, обладает необычайно большой способностью проникать по границе полупроводников и зерен металлов (Sn, In, Cd, Zn, Pb, Al), образуя эвтектику. В припоях применяют эвтектические сплавы галлия с индием или оловом. Некоторые низкотемпературные галлиевые припои приведены в табл. 2.13, 2.14.

*Галлиевые клеи – припои* выпускаются в виде паст, способных переходить в твердое состояние при комнатной температуре. Клеевые соединения на их основе могут эксплуатироваться при температурах от -170 до 800 °С. Они имеют высокую электро- и теплопроводность, достаточно высокую механическую прочность. Соединения на основе галлиевых припоев применяют для получения герметичных соединений металлов с помощью галлиевых клеев осуществляется без нагрева.

Таблица 2.13  
Химический состав галлиевых припоев, %

Ga	In	Sn	Другие элементы	Значение температуры
----	----	----	-----------------	----------------------

				плавления, °С
61	25	13	1 Zn	56
62	25	13	-	54
67	29	-	4 Zn	46
76	24	-	-	43
82	-	12	6 Zn	42
92	-	8	-	39
95	-	-	5	34
99,5	-	-	0,5 Tl	32
100	-	-	-	29,8

Таблица 2.14  
Химический состав галлиевых припоев с магнием, %

Ga	Mg	Cd	Zn	Другие элементы
88	4	4	4	-
55	4	4	1	11 Sn, 25 Zn

*Индиевые припои* в большинстве своем электро- и теплопроводны и стойки к окислению. Используют их при пайке вакуумных соединений, стеклянных и кварцевых изделий (табл. 2.15 – 2.17) /15/.

Таблица 2.15  
Химический состав двойных индиевых припоев

In	Другие элементы	Значение температуры расплавления, °С
99	1 Cu	150
98,5	1,5 Pb	150
97	3 Zn	143
95	5 Al	151

74	26 Cd	123
66	34 Bi	72
52	48 Sn	120
50	50 Pb	210

Таблица. 2.16  
Химический состав многокомпонентных индиевых припоев, %

In	Cd	Pb	Sn	Tl	Zn	Температура полного расплавления °С
74	24,25	-	-	-	1,75	116
52,2	-	-	46	-	1,8	108
44,2	13,6	-	41,4	-	0,8	90
44	14	-	42	-	-	93
42,8	-	7,8	46,8	2,6	-	121
44,2	-	-	46,8	9,0	-	117
27	73	-	-	-	-	123
25	-	37,5	37,5	-	-	180

Для герметизации корпусов ИМС используют припой с температурой пайки от 80...85 °С (сплав Розе) до 400...420 °С (ПСр-3) и выше. Особенно распространенным является припой ПОС-61 (температура пайки около 210 °С) и ПСр-2,5 (температура пайки около 340 °С).

Таблица 2.17  
Химический состав индиевых припоев, %

In	Другие	Температура плавления, °С	Назначение
52	48 Sn	117	Пайка стекла без флюса методом натирания
50	50 Pb	200	Пайка золота и золотых покрытий

71	26 Cd	123	Пайка германиевых элементов
66	34 Bi	72	Пайка полупроводниковых материалов

В процессе хранения, испытаний и эксплуатации приборов в паяном шве идут процессы упорядочения с изменением состава интерметаллических фаз, в результате чего возможны уменьшение прочности присоединения крышки и потеря герметичности.

Исключить потерю герметичности после термических воздействий можно путем применения припоя с повышенной температурой плавления. Так, структура швов, паяных припоем ПСр-2,5, после герметизации и выдержки в течение 500 ч при температура 150 °С практически не меняется. Это объясняется тем, что повышение температуры плавления приводит к повышению температуры его рекристаллизации и резкому уменьшению скорости процессов возврата.

Возможна пайка изделий, покрытых золотом, с использованием свинцового припоя в виде прокладки с нанесенным на нее покрытием из сплава олово-свинец. Пайку проводят в атмосфере инертного газа при 200...280 °С. Пайка деталей, покрытых золотом, припоем на основе олово-свинец до сих пор сопряжена с рядом проблем, связанных с образованием интерметаллических соединений. Улучшение паяемости достигается при введении в припой индия, который подавляет образование интерметаллической фазы и улучшает смачиваемость.

При герметизации металlostеклянных корпусов МЭУ с использованием припоя на основе олово-висмут-индий сохранить прочность и герметичность шва можно путем исключения золотого покрытия, так как в соединениях золото-золото после термообработки на границах шва образуется сплошная полоса интерметаллидов. Крышка корпу-

са легко отделяется от корпуса, разрушение идет по границе между никелем крышки и полосой интерметаллидов. В соединениях никель-никель после пайки прочность хорошая, после выдержки при температуре 150 °С в течение 500 ч прочность почти не меняется.

Хорошие результаты при пайке дает эвтектика золото-олово, содержащая 80% золота и 20% олова и имеющая температуру плавления 280 °С. Пайка осуществляется без применения флюса при температуре 320...350 °С. Этот припой плохо течет, поэтому пайка требует дополнительного времени. Для улучшения растекаемости по золотому покрытию в припой золото-олово вводят 0,5...0,6% висмута. Температура плавления такого припоя составляет 275 °С.

Герметизацию золочённых корпусов пайкой без флюса можно осуществить припоями, содержащими 99...99,5% олова и 0,5...1,0% висмута (последний может быть заменен на сурьму или серебро) /15/.

## **2.12. Проводниковые наноматериалы и структуры** **/11, 16, 17, 19, 20, 22/**

Уменьшение размеров микроэлектронных структур встречает на своём пути различные физические и технологические проблемы. Например, при переходе в нанометровый диапазон встаёт проблема межсоединений. Линии межсоединений субмикронных размеров не справляются с переносом носителей, более того, начинают проявляться кванто-размерные эффекты, наблюдается резкое ухудшение токопереноса межсоединений и последующая их деградация.

С уменьшением геометрических параметров линий межсоединений возрастают сопротивление и плотность тока, что приводит к электромиграции, джоулеву разогреву линий межсоединений. Особо опасным является процесс

электромиграции. с ним связано перемещение атомов в граничных областях межсоединений, обусловленное градиентом электрохимического потенциала и перепадом температур. Поток атомов через проводник на границах зерен и дислокациях испытывает завихрение, поэтому и изменяется геометрия проводника. В узких местах токоведущих дорожек, которые имеются из-за неидеальности технологических процессов, происходит уменьшение площади их поперечного сечения, а в более широких - увеличение. Соответственно в узких местах плотность тока ещё более возрастает.

С переходом на транзисторные структуры с квантовыми эффектами обычные металлические токоведущие дорожки теряют свое предназначение.

Токоперенос является характерным для проводной нанoeлектроники, для которой сейчас должны быть разработаны квантовые провода. Их иногда называют QID-структурами. Это означает, что носители тока имеют одну инфинитивную степень свободы.

Для таких проводников не работает закон Ома. Проводники в этом случае следует считать двухэлектродными элементами с квантовыми проводами. Это могут быть нановаристоры, или нелинейные резисторы, нанодиоды, работающие на высоких частотах. Каждый из проводников может быть использован для выполнения определенных функций. На основе квазиодномерных проводов и квазиодномерных контактов, проявляющих квантовые свойства проводимости, была предложена элементная база нанoeлектроники. С этой целью использовались пленки некоторых металлов, например титановые пленки, в которых формировались квазиодномерные каналы. Продолжаются поиски новых нанопроводников.

Тем не менее до сих пор в проблеме межсоединений и нанoeлектронных схемах ещё много нерешенных вопросов /17/.

### 2.12.1. Композиты на основе проводящих наночастиц

К наночастицам относятся объекты, состоящие из  $10 \div 1000$  атомов, размером до 10 нм. Металлические наночастицы получают путем нуклеации атомов металлов, либо диспергированием контактного металла.

Под *диспергированием* понимают *тонкое измельчение тела в условиях заданной окружающей среды*.

Свойства металлических наночастиц в основном определяются средой, в которой находится наночастица. Энергия взаимодействия системы «частица-среда» находится на уровне ван-дер-ваальсовых сил, или ослабленной химической связи.

Когда частица находится на поверхности, влияние окружающей среды асимметрично. Хорошо организованная поверхность оказывает структурирующее влияние на формирование и рост наночастицы. Как правило, форма наночастицы на поверхности меняется и отходит от сферической.

Электронное строение наночастицы отличается от массивного металла. Для наночастиц характерна дискретность одноэлектронных уровней и статический характер их распределения. Если наночастицы внедрены в регулярные структуры типа матриц, то они сохраняют свои уникальные магнитные и электрофизические свойства.

К наночастицам относятся и кластеры, которые представляют собой систему, состоящую из большого числа слабосвязанных атомов или молекул /17/.

Малые наночастицы имеют несколько отличную от объемной структуру. Показано, что частицы ( $3 \div 5$  нм) золота, например, имеют икосаэдрическую структуру, в то время как в объеме золото имеет ГЦК-решетку. В процессе формирования решетки атомами их дискретные энергетические уровни расщепляются и образуются энергетические

зоны. В металле верхняя энергетическая зона полностью не заполнена. Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, то плотность состояний в зоне проводимости меняется.

Существуют молекулярные кластеры металлов, представляющие собой многоядерные комплексные соединения. В основе их молекулярной структуры находится остов из атомов металлов, окруженной *лигандами, или молекулами и ионами, непосредственно связанными с атомами*. К таким кластерам относятся гигантские кластеры палладия, кластерные анионы молибдена и др.

Некоторые молекулы также образуют кластеры. Наиболее известный пример – кластеризованная вода.

Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фонах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления  $\rho$  с уменьшением размера зерна отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu-Si-B, NiAl, нитридов и боридов переходных металлов и др.).

Электросопротивление увеличивается с уменьшением размера зерен, очевидно, в связи с отмеченными ранее дефектами структуры, но изменение фонного спектра и возможное влияние примесей также следует принимать во внимание. В принципе, практически для всех металлоподобных наноматериалов характерно большое остаточное электросопротивление при  $T = 1 - 10$  К и малое значение температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ).

Заметное изменение электросопротивления обычно начинается при  $L \leq 100$  нм. Оценки показывают, что удельное электросопротивление на межзеренной границе составляет  $\rho_{г.м.} \approx 3 \cdot 10^{-12}$  Ом · см и является практически одинаковым для нано- и крупнокристаллических материалов /11/.

С уменьшением  $L$  снижается ТКЭ, равный  $(1/\rho)(\Delta\rho/\Delta T)$ , что отмечено на примере Pd, Ni, сплавов Ni-P и др. Так, при переходе от монокристаллов к поликристаллам и нанокристаллам значение дигорида титана составляет  $3 \cdot 10^6$ ,  $1,5 \cdot 10^3$ ,  $0,3 \cdot 10^3$   $\text{K}^{-1}$  соответственно. Такое изменение связано главным образом со значительным увеличением электросопротивления нанобъектов, хотя угловые коэффициенты зависимостей  $\rho = f(T)$  для нанобразцов несколько ниже, чем в случае поли- и монокристаллических образцов.

Таким образом, влияние размера частиц на электросопротивление наноматериалов требует учета многих факторов и не всегда поддается точному аналитическому описанию. Но в общем случае если толщина пленки и размер кристаллита меньше длины свободного пробега носителей, то рассеяние последних на поверхностях раздела становится существенным, что и приводит к значительному росту электросопротивления, а электрон-фононное взаимодействие играет второстепенную роль.

При исследовании сверхпроводимости наноматериалов на примере ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений (NbN, VN, TiN, NbCN и др.) было отмечено существенное влияние размера частиц на критическое магнитное поле. Рост поля составил около 200% при изменении диаметра частиц от 75 до 15 нм. Для наночастиц NbN<sub>0,9-1,05</sub> размером 28-44 нм замечено понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с крупнокристаллическими образцами. Для оксида Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> в нанокристаллическом состоянии ( $L \approx 10$  нм) не выявлено сверхпроводимости вплоть до температуры 10 – 20 К, хотя в обычном крупнокристаллическом состоянии в этом температурном интервале наблюдается сверхпроводящий переход [11].

В случае непроводящей матрицы с металлическими наночастицами перенос носителей может осуществляться

либо переходом через барьер, либо туннелированием (прыжковая проводимость). В основном реализуется второй случай. Проводимость, естественно, зависит от свойств индивидуальных компонентов и их соотношения; при определенном объемном содержании проводящего компонента возникают токопроводящие каналы и наблюдается резкое возрастание проводимости (так называемый перколяционный эффект). Порог перколяции для композитов обычной дисперсности составляет, как правило, 15-17 об. % проводящей фазы. Для прессованной композиции ZrO<sub>2</sub>+Ni (размер частиц соответственно 100 и 60 нм; пористость около 40 %) резкое возрастание проводимости наблюдалось при содержании Ni 27,5 об. %.

На рис. 2.12 показаны температурные зависимости электросопротивления напыленных пленок SiO<sub>2</sub>+Ni разного состава толщиной около 100 нм. Как видно, металлическая проводимость (рост электросопротивления с температурой) наблюдается только при высоких концентрациях Ni (более 50 об. %), а порог перколяции составляет примерно 45 об. %. Для пленочной системы SiO<sub>2</sub> + W порог перколяции примерно такой же.

Сочетание параметров электро- и теплопроводности важно для термоэлектрических материалов, качество которых характеризуется добротностью  $z = a^2 / (\rho\lambda)$ , где  $a$  - термоэдс;  $\rho$  - электросопротивление;  $\lambda$  - теплопроводность. Исследования показали, что переход к наноматериалам сопровождается ростом добротности. В частности, на примере алюминия, никрома, нитрида титана было продемонстрировано, что уменьшение размера кристаллитов, несмотря на некоторое увеличение электросопротивления, сопровождается ростом  $z$  за счет увеличения термоэдс и снижения теплопроводности. Значительное увеличение термоэдс (до 800 мкВ/К) было отмечено для образца  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> с добавками Al и Co, полученного интенсивным из-

мельчением. Рассмотренные выше размерные эффекты можно отнести к классическим. Когда размеры кристаллитов становятся соизмеримыми с де-бройлевской длиной волны электрона, могут наблюдаться квантовые размерные эффекты. Для электрических свойств это может проявляться в осциллирующем характере размерных зависимостей, что было обнаружено, например, в случае низкотемпературных измерений электросопротивления пленок  $\text{Vi}$  и  $\text{Sb}$  /11/.

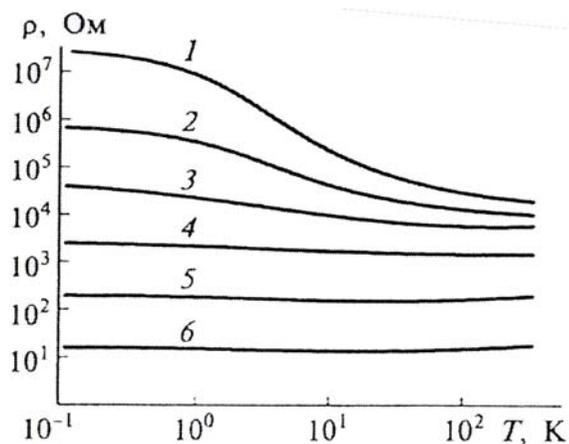


Рис. 2.12. Температурные зависимости электросопротивления островковых пленок состава  $(1-x)\text{SiO}_2 + x\text{Ni}$  при  $x = 0,30$  (1),  $0,32$  (2),  $0,34$  (3),  $0,36$  (4),  $0,49$  (5),  $0,68$  (6)

Структура металлополимерных наносистем может представлять собой полимерную матрицу с металлическими наночастицами, но молекулярная архитектура современных наноконкомпозитов может быть гораздо более сложной. В случае дендримеров (диаметр 4-15 нм), характеризующихся исходящей из одного центра древовидной ветвящейся структурой, металлические наночастицы могут располагаться внутри, где имеются полости – своеобразные «молекулярные контейнеры». Именно таким образом фор-

мируются, например, наноконкомпозиты на основе полиамидамина и наночастиц меди /11/.

Топография поверхности многих блок-сополимеров характеризуется правильной периодичностью, что используется для подготовки темплатов (шаблонов), предназначенных для получения полупроводниковых и металлических нанопроволок. На рис. 2.13 показана поверхность диблока полистирол-полиметилметакрилата, в желобки которой напылены частицы золота размером около 3 нм. Температурная обработка частиц приводит к их спеканию с образованием более или менее протяженных нанопроволок.

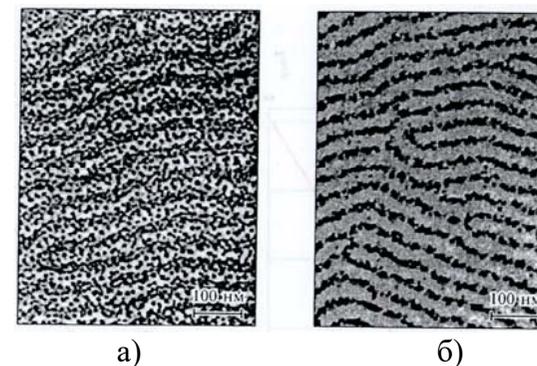


Рис. 2.13. Наночастицы золота, напыленного на поверхность полимерного шаблона, до нагревания (а) и после нагревания (б) при температуре  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 мин

К описанным выше полимерным наноконкомпозитам тесно примыкают супрамолекулярные структуры, в которых основную роль играют уже не молекулы, а их ансамбли, связанные посредством ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, а также водородных связей.

В супрамолекулярных материалах металлические ионы связываются и направляются за счет органических лигандов. Оба компонента сообщают структурам разнообразные фотохимические, электрохимические и другие свой-

ства. Самосборкой могут получаться трехмерные структуры типа рамок, решеток, лестниц. Например, шесть линейных молекул, каждая из которых содержит две пиридиновые группы, удерживаются девятью ионами серебра.

Для того, чтобы множество наночастиц образовало проводящую среду, необходимо чтобы они имели электрический контакт друг с другом. Одна из форм объемного наноструктурированного материала, обладающего проводимостью, состоит из наночастиц золота, соединенных друг с другом длинными молекулами. Такая сеть образуется при взаимодействии аэрозоля частиц золота с аэрозолем тонко распыленного тиола RSH, например, додекантиола, в котором R это  $C_{12}H_{25}$  – такие алкиловые тиолы содержат группу SH, которая может присоединяться к метилу  $CH_3$ , парафиновую цепочку длиной 8-12 элементов, обеспечивающую стерическое отталкивание между цепочками. Цепные молекулы располагаются по радиусам вокруг каждой наночастицы. Инкапсулированные частицы золота стабильны в алифатических растворах, таких, как гексан. Однако добавление к раствору небольшого количества дитиола вызывает формирование трехмерных кластерных сетей, выпадающих из раствора в осадок. Кластеры частиц можно также получить осаждением на плоскую поверхность, если уже сформировалась коллоидная взвесь инкапсулированных наночастиц. Электронная проводимость в плоскости была измерена на двумерных массивах 500 нанометровых золотых частиц, попарно связанных друг с другом органическими молекулами.

Было обнаружено, что связывание золотых наночастиц существенно увеличивает проводимость. Механизм проводимости обусловлен электронным туннелированием между кластерами золота /19/.

### 2.12.2. Углеродные наноструктуры

*Углеродные нанотрубки (УНТ)* – протяженные цилиндры, образованные свёрнутыми графитовыми листами (подробнее см. гл. 4). УНТ могут быть однослойными и многослойными, с открытыми и закрытыми концами, изогнутыми и Т-образными, химически модифицированными и заполненными. Однослойная нанотрубка может иметь диаметр 2 нм и длину 100 мкм, что делает её квазиодномерной структурой, способной служить нанопроволокой.

Особенностью таких нанотрубок является зависимость их проводимости от диаметра и *хиральности* (угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки, т.е. степени «закрученности»). Эта структура характеризуется возможностью изменения ширины запрещенной зоны в интервале от 0 до 1 эВ, что, естественно сопровождается изменением характера проводимости от металлического до полупроводникового. При этом величина удельного сопротивления меняется от  $10^{-6}$  Ом·см до 10 Ом·см.

Следует отметить также, что расчеты зонной структуры продемонстрировали для УНТ со структурой типа «зигзаг» и «гофр» наличие типичного металлического электронного спектра, а для хиральных трубок – зоны запрещенных энергий шириной около 0,5 эВ, зависящей от диаметра трубки /11/.

Проводимость нанотрубки имеет квантовый характер, причем движение электронов в нанотрубке может происходить как вдоль оси, так и по периметру нанотрубки. Однако движение по периметру (окружности) возможно при условии, что на длине окружности укладывается целое число длин волн де Бройля. Это ограничивает число состояний электрона, в которых он может двигаться по периметру. Направлением свободного движения электрона – носителя тока является направление вдоль оси трубки.

Величина электропроводности одиночных нанотрубок зависит от структуры и условий их получения, от

структурных дефектов в нанотрубках, от примесей, адсорбированных на их поверхности, от качества контактов и способа их нанесения.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при миллионе ампер на квадратный сантиметр из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению проводом. Одной из причин высокой проводимости УНТ является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а, следовательно, и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает – трубки являются очень хорошими проводниками тепла /19/.

Эти свойства позволяют использовать нанотрубки в качестве тончайших кабелей и сверхпроводников.

Вольт-амперная характеристика изогнутой нанотрубки нелинейна. Верхняя прямолинейная часть нанотрубки (до изгиба) имеет металлическую проводимость; ее вольт-амперная характеристика линейна. Проводимость нижней и верхней частей изогнутой нанотрубки становится различной вследствие различия ориентации сеток ячеек относительно оси трубки. Так можно получить трубки с полупроводниковой и металлической частями. Подобная нанотрубка работает, как выпрямляющий диод (диод Шоттки).

Особую роль в модификации нанотрубок играет *фторирование*. Атомы фтора можно «прививать» к боковым стенкам нанотрубок. Фторирование внешних боковых поверхностей нанотрубок влияет на их электронные свойства и может менять проводимость нанотрубок от полупроводниковой до металлической и наоборот, вплоть до состояния диэлектрика. Это свойство дает принципиальную возможность получать гетеропереходы на одной нано-

трубке посредством модифицирования отдельных ее участков.

Заполнение нанотрубок различными веществами представляет большой интерес для практических применений. Нанотрубка, заполненная атомами металла или полупроводника, может быть миниатюрным элементом схемы. Углеродную оболочку можно удалить окислением, и тогда получится нанопроволока. Разработаны гибридные нанотрубки для наноэлектроники /24/, представляющие собой гибридную структуру, соединяющие лучшие свойства углеродных нанотрубок и металлических нанопроводников. Технология изготовления гибрида достаточно проста: тонкие медные или золотые нити помещают в печь, в которой находится смесь, богатая углеродом, и через некоторое время нити «обрастают» снаружи нанотрубками (рис. 2.14). Кроме меди и золота, нанотрубки можно наращивать и на других металлических материалах. Новый наноматериал может расширить применение углеродных нанотрубок в электронных компонентах. Необычно высокая электропроводность нанотрубок делает их отличным материалом для проводников, соединяющих наноэлектронные компоненты в пределах одного чипа. Получены нанотрубки, наполненные цепочкой фуллеренов с уже внедренными в них атомами гадолиния.

С помощью метода заполнения нанотрубок можно формировать переходы металл-полупроводник и металл-металл на индивидуальных нанотрубках.

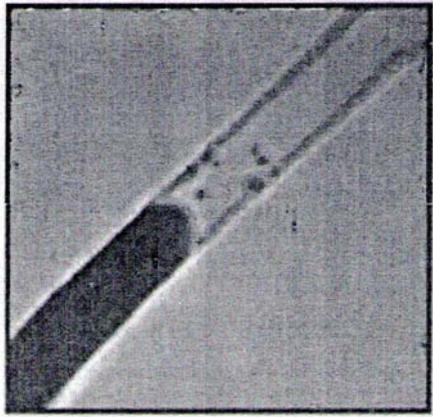


Рис. 2.14. Гибридная нанотрубка с медью внутри

В настоящее время известны не только УНТ, но и аналогичные структуры для других соединений (BN, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, и др.) и некоторых металлов (например, Au).

Частичное замещение углерода металлом дает гетеро-переход «широкозонный полупроводник-металл», на основе которого можно получать диоды, способные функционировать при высоких температурах.

Электронные свойства нанотрубок, а также их наноразмеры, достаточно высокая электропроводность и хорошая теплопроводность дают основание рассматривать нанотрубки как перспективный материал для активных элементов и межсоединений в нанoeлектронике.

Интенсивно исследуются электрические свойства смешанных (гибридных) нанокомпозиций типа металл-оксид, металл-полимер как в виде пленок, так и в виде объемных образцов, полученных порошковыми и другими методами. Этим и объясняется многообразие структурных типов. Например, реализуются цепочечные структуры, жгуты наполненных нанотрубок, островковые пленки с разнообразной морфологией поверхности и т. д. Все это, не

говоря об особенностях проводимости различных поверхностей раздела, оказывает влияние на электрические характеристики объектов и делает эту проблему весьма сложной и пока недостаточно изученной.

Интересными свойствами обладают ещё одни представители углеродных наноматериалов – фуллерены. Фуллерены – молекулы C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, имеющие форму шара и состоящие из 12 пентагональных и гексагональных симметричных граней.

В ГЦК-структуре фуллеренов 26% объема элементарной ячейки пусто, так что щелочные атомы могут легко разместиться в пустотах между сферическими молекулами вещества. Если кристаллы C<sub>60</sub> и металлический калий поместить в откачанную трубку и нагреть до 400 °С, пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. Кристалл C<sub>60</sub> – диэлектрик, а при легировании щелочными атомами становится проводником. При легировании C<sub>60</sub> калием до образования K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> атомы калия ионизируются до K<sup>+</sup>, а их электроны связываются с C<sub>60</sub>, который становится отрицательным ионом C<sub>60</sub><sup>3-</sup>. Таким образом, каждая молекула C<sub>60</sub> получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает C<sub>60</sub> электропроводным. В таком случае говорят, что C<sub>60</sub> допирован электронами [19].

В K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> был обнаружен переход в сверхпроводящее состояние при 18 К. При легировании C<sub>60</sub> другими щелочными металлами температуру T<sub>св</sub> удалось поднять. Так, например, для Cs<sub>2</sub>RbC<sub>60</sub> сверхпроводимость наблюдается при 33 К.

Были обнаружены фуллереновые молекулы с числом атомов как больше чем 60, так и меньше. Предполагается, что в твердой фазе маленького фуллерена C<sub>22</sub>, в котором молекулы C<sub>20</sub> связаны промежуточным атомом углерода, при соответствующем легировании сверхпроводимость будет создаваться при более высоких температурах.

Ведутся работы по синтезированию шарообразных молекул из других атомов. Самая малая из полученных молекул состоит всего из 16 атомов золота и по виду больше похожа на драгоценный камень, чем на шар (рис. 2.15), - по существу, это первые металлические полые структуры.

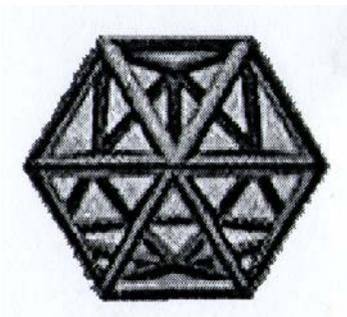


Рис. 2.15. Структура наночастицы – золотого фуллера  $Au_{16}$

Синтезированные молекулы состоят из 16, 17 и 18 атомов золота. Они образуют треугольники, из которых в дальнейшем и формируются более сложные структуры. Молекулу  $Au_{16}$  получают за счет изъятия четырех угловых атомов золота из неполой структуры  $Au_{20}$  и последующего подогрева оставшейся структуры. Когда сообщенная системе энергия превышает энергию активации, необходимую для перестройки, атомы сами выстраиваются в наиболее энергетически выгодную структуру /22/.

Исследователи сумели создать корзинообразные структуры из кремния. Однако в отличие от углерода один лишь кремний не может образовывать замкнутые структуры. Было показано, что кремний может формировать замкнутую структуру вокруг атома вольфрама в виде гексагональной клетки. Потенциальными применениями таких структур являются компоненты квантовых компьютеров, химические катализаторы и сверхпроводники.

### 2.12.3. Органические проводящие полимеры /11, 17, 19/

Полимеры – вещества, состоящие из макромолекул или молекулярных цепей /3/.

Органические проводники представляют собой соединения, содержащие наряду с углеродом элементы H, N, S, Se, O, P. Органические проводники имеют концентрацию подвижных носителей заряда меньше концентрации атомов, и она может изменяться под влиянием температуры, освещения или малого количества примесей. Такие соединения обладают низким значением удельного сопротивления и такой же температурной зависимостью, как металлы.

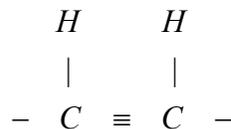
Необходимым условием использования полимеров в приборах и устройствах микро- и нанoeлектроники является соответствие их электрических свойств технологической перспективности в решении задач микроминиатюризации.

Такие условия позволили сформулировать следующие критерии пригодности полимерных материалов:

- 1) достаточно высокая подвижность носителей ( $> 10^2$   $cm^2/(V \cdot s)$ ) хотя бы вдоль одного из измерений;
- 2) возможность варьирования концентрации носителей заряда в диапазоне  $10^{16} \div 10^{20} cm^{-3}$ ;
- 3) возможность использования технологических процессов, позволяющих мультиплицировать 3D-структуры, например, методом самосборки /17/.

Существуют полимеры, которые хорошо проводят электричество, например, полиацетилен. Их называют проводящими полимерами или образно – органическими металлами. Многие полимеры, основанные на полианилине, по положению в электрохимическом ряду, который располагает вещества в порядке их электрохимических потенциалов или склонности к окислению, близки к серебру.

Ацетилену  $HC \equiv CH$  соответствует мономерное звено



образующее в результате полимеризации  $[-CH=CH-]_n$ . Другие примеры соединений, образующих проводящие полимеры, - это производная бензола анилин  $C_6H_5NH_2$  и два соединения с пятичленными кольцами – пиррол ( $C_4H_4NH$ ) и тиофен ( $C_4H_4S$ ). Во всех этих молекулах двойные химические связи чередуются с одинарными, и, следовательно, они способны образовывать полимеры с  $\pi$ -связью. Углеродные  $\pi$ -связи в ориентированных полимерных цепях обеспечивают канал для движения электронов проводимости, что способствует повышению электрической проводимости отдельных полимерных наночастиц. Поляроны (окруженные фоннными облаками электроны) могут также вносить вклад в их проводимость. Однако макроскопическое сопротивление среды зависит не только от проводимости отдельных областей, но и от структуры материала в целом. В результате для полимерных проводников эффективная проводимость значительно уступает по величине проводимости отдельных хорошо проводящих участков. Тем не менее такие нанопроводники могут быть использованы для осуществления гальванической связи между отдельными приборами и устройствами молекулярной электроники /19/.

Было предложено объяснение высокой электропроводности проводящих полимеров таких, как полиацетилен и полианилин с использованием данных электронной сканирующей микроскопии об их наноструктуре. Основные элементы этой структуры – первичные частицы с высокопроводящим ядром диаметром  $\approx 8$  нм, окруженные аморфным непроводящим слоем толщиной  $0,8$  нм такого же со-

става  $[C_2H_2]_n$  (рис. 2.16). Отдельные частицы объединены в сети, содержащие 30-50 частиц, с разветвлениями примерно через каждые 10 частиц. Несколько наночастиц изображены с удаленными верхними половинами, чтобы показать внутреннее проводящее ядро и окружающий его аморфный слой. Электропроводность внутри каждой частицы имеет квазиметаллический характер, а между ними осуществляется туннелированием электронов через внешний аморфный слой от одной частицы к другой. Таким образом, объемные проводящие полимеры действительно являются наноматериалами, потому что характерные размеры их микроstructures составляют  $\approx 10$  нм. Во многих случаях оказывается проще изготовить проводящие полимеры с размерами частиц в области нанометров, чем обычные металлические частицы таких размеров.

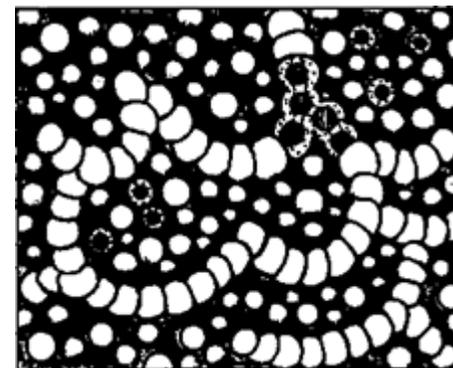


Рис. 2.16. Схема структуры проводящего полимерного материала, содержащего полиацетиленовые наночастицы диаметром  $\approx 9,6$  нм

Верхние половины нескольких наночастиц удалены для того, чтобы показать высокопроводящее ядро диаметром  $\approx 8$  нм с квазиметаллической проводимостью и плохо проводящую аморфную оболочку толщиной  $\approx 0,8$  нм. Эта

иллюстрация реконструирована на основе данных сканирующей электронной микроскопии /19/.

Электропроводность полимеров может посредством легирования изменяться до величины электропроводности меди. Проводящие полимеры применяются в мембранах громкоговорителей, для антистатических покрытий (в частности, для компьютерных дисков Hitachi), могут быть использованы для защиты от электромагнитного излучения, применяются также в литографии в качестве компонентов резисторов. Полимеры (например, полианилиновые) имеют способность обратимо легироваться и разлегироваться электрохимическим способом. На их основе производятся легкие аккумуляторные батареи. Их ЭДС примерно такая же, как у свинцовых батареек, но плотность тока на порядок меньше /16/.

Молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) – это длинная двухцепочечная спираль, состоящая из антипараллельных нитей, связанных водородными связями.

ДНК представляют собой нуклеиновые кислоты, содержащие в качестве углеводного компонента дезоксирибозу, а в качестве азотных оснований аденин (А), гуанин (G), цитозин (С), тимин (Т). ДНК присутствует в клетках любого организма, а также входит в состав многих вирусов. Последовательность нуклеотидов в каждой ДНК строго индивидуальна и специфична для каждого индивидуума. Содержание нуклеотидов в ДНК подчиняется закону, в соответствии с которым  $A = T$ , а количество  $G = C$ .

Оптимальная форма ДНК представляет собой двойную спираль, правозакрученную вдоль общей оси. Шаг спирали 3,4 нм, диаметр спирали 2,0 нм (рис. 2.17). На одном витке находится 10 нуклеотидов, расположенных антипараллельно на расстоянии 1,8 нм. Фосфатные группы располагаются на внешней стороне спирали, а азотные основания – внутри двойной спирали так, что плоскости перпендикулярны оси молекулы. Это ДНК В-типа.

В особых условиях ДНК может образовывать двойную левостороннюю спираль, называемую Z-ДНК /17/.

Комплементарное спаривание аденина с тиминем и гуанина с цитозином разных цепей осуществляется посредством водородных связей. Таким образом, последовательность мономерных нуклеотидов одной цепи комплементарна последовательности нуклеотидов другой цепи.

ДНК является перспективным материалом для нанoeлектроники. Дело в том, что цепочки ДНК взаимодействуют предсказуемым и достаточно легко программируемым образом. В настоящее время ДНК научились синтезировать средствами биотехнологии.

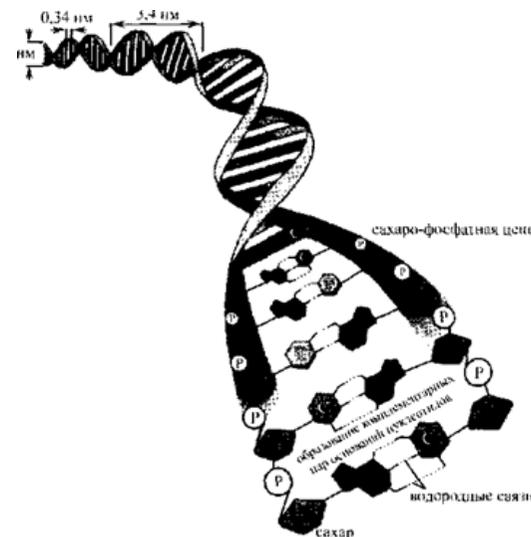


Рис. 2.17. Модель двойной спирали ДНК: сахаро-фосфатная основа пени, между которыми расположены нуклеотиды в комплементарных парах А и Т, С и G

Используя ферменты расщепления, ДНК можно в нужном месте расколоть, потому что каждый нуклеотид в спирали имеет участки, в которые могут быть встроены

другие молекулы. Такой прием позволяет сделать нужные ответвления ДНК. ДНК может принимать формы, отличные от двойной спирали. На основе ДНК можно строить трехмерные структуры.

Пристраивая к свободным концам ДНК молекулы или наночастицы определенных материалов, можно управлять электрическими свойствами полученного ДНК-наноконструкта. Внедрение пептидов, обладающих селективным сродством к полупроводникам ZnS, CdS, магнитным сплавам FePt, CoPt позволило придать бионаноматериалу полупроводниковые или магнитные свойства. С другой стороны, вполне успешной может стать стыковка ДНК с металлическими наночастицами, УНТ и другими проводниковыми нанобъектами.

В этом плане весьма перспективным является способность вирусов к репликации. Вирус способен продуцировать образования неопределенной длины. Генетически модифицированные вирусы, размножаясь, способны строить оболочки из наночастицы полупроводниковых, проводниковых или магнитных материалов.

Последующий отжиг превращал эти минерализованные скелеты в соответствующие нанопроволоки. Исследования методом электронной дифракции и сканирующей электронной микроскопии показали высокую степень кристалличности полученных нанопроволок (рис. 2.18) /17/.

С использованием возможностей кодирования информации, которыми обладает ДНК, были получены проводящие нановолокна из окиси цинка /22/.

Применение молекулы ДНК в качестве «сборочного устройства» и собственно строительного материала нанотехнологий также обусловлено тем, что фосфат в ее составе несет отрицательный заряд. Нановолокна из оксида цинка сформированы на поверхности углеродных нанотрубок. Таким образом, впервые уникальные свойства ДНК были использованы для создания наноматериала с заданными

свойствами. Уникальность свойств полученных наноструктур состоит в том, что они генерируют и обнаруживают свет, а при приложении механического усилия производят электроэнергию. Оптические и электрические свойства нановолокон можно использовать во многих областях: от медицинской диагностики до сенсоров.

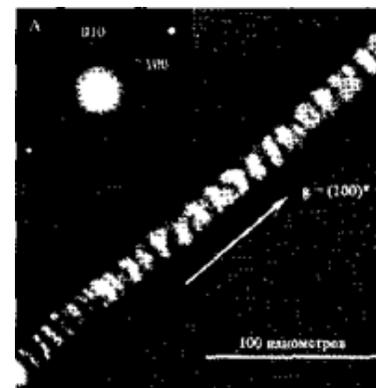


Рис. 2.18. Нанопроволока, сформированная на основе вирусов М13: А – электронограмма, свидетельствующая о кристалличности структуры нанопроволок

На основе одинаковых по размерам нанотрубок были произведены унифицированные структуры, состоящие из миллиардов подобных элементов, равномерно распределенных на поверхности пленки из окиси алюминия. На концах нанотрубок поместили фрагменты ДНК, несущие информацию в виде последовательности 15 «букв» генетического кода. Эти фрагменты специфически комплементарны ленте из других 15 кодонов (триплетов), соединенных с наночастицами золота и играющих роль «сборочных устройств». Создание нановолокон завершилось после введения в химическую среду арсенида цинка и её последующего нагревания до 600 °С. В результате образовались волокна из окиси цинка длиной порядка 100-200 нм.

Недавно были синтезированы коаксиальные металлические нанопроводники с использованием пептидных нанотрубок в качестве шаблона /24/. Установлено, что биомолекулы являются отличным материалом для производства проводников различного типа.

Основой нанопроводников послужили нанотрубки, состоящие из нитей дифенилаланин-пептидов, сформированные с помощью самосборки (self assembly).

Для того, чтобы изнутри наполнить нанотрубки серебром, потребовалось изменить концентрацию нитрата серебра в составе нити. Благодаря этому удалось покрыть нанотрубки сверху золотыми наночастицами диаметром всего 1,4 нм, а внутри заполнить серебром. В результате получились коаксиальные металлические нанопроводники с золотым покрытием толщиной 20 нм. Полученные наноструктуры можно использовать в различных нанoeлектронных устройствах, например, для электромагнитного экранирования сигналов. Новые технологии нанесения металлов на биологические наноструктуры в будущем позволят конструировать более совершенные лаборатории-на чипе и молекулярные сенсоры.

В настоящее время установлено, что наночастицы из золота или полупроводников можно прикрепить практически к любым биологическим молекулам, чтобы затем с помощью электронных приборов контролировать их поведение /22/.

Удалось создать ДНК-нанопроволоку. С этой целью молекулу ДНК помещают в раствор, содержащий магнитные наночастицы, представляющие собой керамический оксид железа с характерным размером  $\sim 4$  нм. Молекула ДНК имеет большой отрицательный потенциал, и поэтому наночастицы в процессе самосборки присоединяются к поверхности ДНК и металлизуют её.

Длина проволоки составляет десятки микрометров при ширине 2 нм. Разработана также технология резки

проволоки на участки нужной длины. Возможна металлизация молекулы ДНК медью, золотом либо платиной /17/.

#### 2.12.4. Нанoeлектронные приборы на основе проводниковых наноматериалов

*Квантовые переключатели* представляют собой ячейки, состоящие из двух рядом расположенных нанопроводников – шин. Один проводник состоит из сульфида серебра, покрытого тонким слоем чистого серебра. Второй – из платины, тоже покрытой чистым серебром. При возникновении между шинами положительной разности потенциалов атомы серебра «собираются» в мостик длиной 1 нанометр, а при изменении знака напряжения мостик разрушается, и атомы возвращаются в прежнее состояние.

Транзистор, изготовленный на основе этого ключа будет вдесятеро меньше транзистора, используемого в современном процессоре Pentium IV. В отличие от обычных механoeлектрических переключателей у нанoаналога нет движущихся механических частей.

Изготовленный прототип переключается с частотой около 1 мегагерца (или миллион раз в секунду) при разнице потенциалов между шинами 0,6 В. Частота переключений устройства связана с толщиной шин и при их уменьшении по расчетам может достигать 1 ГГц.

Преимущество нового ключа состоит в том, что благодаря конструкции устройства емкость памяти на его основе будет больше той, которая существует сейчас. Если же использовать каждый ключ в качестве элемента памяти, то емкость одного слоя составит 2,5 гигабит на квадратный сантиметр, в то время как самые «сверхплотные» чипы памяти характеризуются емкостью в 1 гигабит на квадратный сантиметр.

То, что новое устройство (рис. 2.19) работает по законам квантовой физики, позволяет создавать на его основе

многобитную память. Как известно, в квантовой физике различные энергетические состояния квантуются, принимая определенные дискретные состояния. Поэтому один ключ может представлять 16 состояний, или 4 бита.

Исследователи смогли сконструировать логические ячейки И, ИЛИ и ИЛИ-НЕ на основе нового ключа. Все логические устройства показали хорошие рабочие характеристики. Теперь ученые разрабатывают методы серийного производства матрицы квантовых ключей. Эта стратегия приведет к массовому производству многослойной нанoeлектроники.

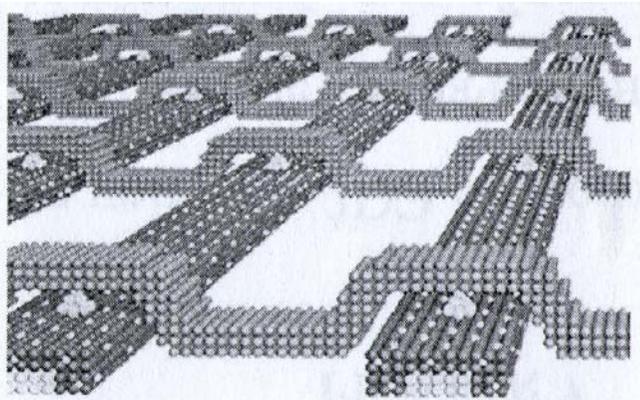


Рис. 2.19. Матрица квантовых наноключей

*Одноэлектронные механические структуры* являются одним из видов одноэлектронных транзисторов. Одноэлектронными называются приборы, в которых контролируется перемещение одного электрона или малого их количества [17]. Принцип действия одноэлектронного транзистора основан на явлении кулоновской блокады – отсутствии тока через туннельный переход при наличии внешнего напряжения, если туннелированию электронов препятствует их кулоновское взаимодействие. В таком типе транзисторов

используются структуры типа  $Me/Me_xO_y/Me$ , которые получают используя технологические процессы электронно-лучевой литографии, напыления и локального окисления. В качестве металла  $Me$  чаще используют  $Al, Ni, Cr, Ti$ .

Транзистор на основе туннельных переходов в структуре  $Ti/TiO_x/Ti$  представлен на рис. 2.20.

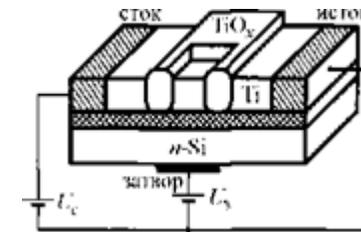


Рис. 2.20. Структура металлического одноэлектронного транзистора на основе туннельных переходов

Транзисторную структуру формируют методом окисления с помощью туннельного микроскопа. После нанесения пленки металла ( $Ti$ ) ее поверхность окисляется анодированием с использованием острия СТМ в качестве катода. Конфигурации затвора у транзисторов различные: одни имеют встречно-гребенчатую конфигурацию, другие в виде параллельных плоскостей. Такой транзистор может работать при комнатной температуре.

Существует конструкция транзисторов на основе туннельных переходов  $Al/AlO_x/Al$ , сформированных методом линейного самосовмещения. Основная идея метода заключается в том, что туннельные переходы формируются по краям базового электрода (островка), ограничивая один из размеров переходов его толщиной. Формируя очень узкую полосу базового электрода распылением и взрывной литографией, второй из размеров туннельных переходов получают также малым.

Транзистор на основе туннельных переходов

Ст/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Сг, изготовленный методом ступенчатого торцевого среза, представлен на рис. 2.21. Основная идея метода заключается в том, что пленка проводника толщиной  $d_1$  напыляется на предварительно изготовленную ступеньку диэлектрического материала толщиной  $d_2$ . При  $d_1 < d_2$  электроды не имеют контакта на торцах ступеньки, а ток через структуру течет за счет процесса туннелирования. Рабочая температура такого транзистора составляет примерно 15 К.

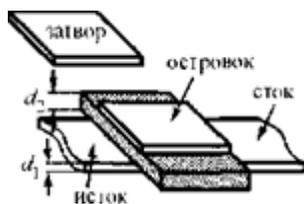


Рис. 2.21. Схема одноэлектронного транзистора на основе ступенчатого среза

Описанные выше транзисторные структуры можно отнести к разновидности пленочных структур.

К другому типу металлических одноэлектронных структур относятся приборы на основе цепочек коллоидных частиц золота с молекулярными связями. Частицы золота осаждаются на подложку с использованием аminosиланового адгезионного средства с предварительно изготовленными металлическими (Au) электродами истока, стока и затвора, при этом они формируют островки, их органические молекулы служат туннельными барьерами. В результате соответствующей обработки образуются органические молекулы, связывающие осаждаемые коллоидные частицы и электроды истока и стока. Электронный транспорт в такой структуре осуществляется за счет туннелирования электронов через цепочку коллоидных частиц. Таким обра-

зом, данный прибор представляет собой многоостровковую цепочку. Рабочая температура прибора около 4,2 К, хотя при 77 К нелинейность ВАХ сохраняется /17/.

Одноэлектронные транзисторы были получены и на индивидуальной однослойной УНТ с металлическим типом проводимости /16/ (рис. 2.22). Прибор работает при комнатной температуре.



Рис. 2.22. АСМ-изображение одноэлектронного транзистора на УНТ

Конструкция «механического» нанотранзистора представлена на рис. 2.23.

С помощью зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) на нанотрубке создавались два изгиба. Они действовали как туннельные барьеры. Отрезок трубки длиной 25 нм между двумя изгибами играет роль острова, концы нанотрубки – исток и сток. Нанотрубка располагалась на подложке кремния, покрытой окислом: подложка служила затвором. На вольт-амперной характеристике наблюдалась область кулоновской блокады шириной 0,2 В и осцилляции кулоновской блокады при изменении напряжения на затворе.



Рис. 2.23. Фотография механического «нанотранзистора», сделанная с помощью электронного микроскопа

На нанопроводники «G<sub>1</sub>» и «G<sub>2</sub>» подается регулируемое по частоте переменное напряжение от генератора, вытравленного на одной подложке с «транзистором». Переменный ток приводит в действие механический маятник «А», на конце которого можно видеть два утолщения (молоточка). Маятник А изолирован от всех контактов (G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, S, D) и заземлен. В создании колебательных движений, подчиняясь электромагнитному эффекту, участвует «молоточек», находящийся между контактами генератора, но в соприкосновение с ними он не входит. Роль транзисторного «перехода» играет второй «молоточек». Контакты с обеих его сторон выполнены с точностью до 10 нм, один из них – исток (source), а другой – сток (drain). Расстояние между ними – 300 нанометров. В цепь сток-исток включен источник тока и измерительный прибор. Колебаясь, маятник касается стока, и благодаря туннельному эффекту переносится один электрон. Удар в исток пересылает электрон дальше по цепи. И так до бесконечности.

При комнатной температуре и напряжении между стоком и истоком 1 В (маятник раскачивается напряжением 3 В) за один размах переносилось порядка 500 электронов. Подобрал оптимальную частоту генерации и вели-

чину напряжения, приложенного к «переходу», удалось создать условия для переноса лишь одного электрона. Но зависимость от температуры окружающей среды оказалась достаточно высока. Снижение рабочей температуры «транзистора» до 4 К остановило прибор, т.к. механическая жесткость маятника увеличилась, и он перестал колебаться. Однако перспективы у такого «транзистора» хорошие, потому что множество таких устройств относительно легко создать на современном этапе развития полупроводниковой литографии (все контакты, а также сам маятник были выполнены в промышленных циклах).

С прикладной точки зрения механический «транзистор» привлекателен для космической электроники, где радиоактивное излучение вносит много помех, вызывая спонтанные переходы в полупроводниковых слоях, а маятнику такое излучение не страшно. Очень выгодно использовать его в обычной вычислительной электронике (нет утечки и тепловых шумов). Если транзистор выключен, то он действительно выключен (сток и исток разделены физически) /17/.

*Молекулярные элементы памяти* – устройства на основе молекул, которые могут находиться в двух стабильных состояниях с различными значениями электропроводности. Такие молекулы могут быть использованы в качестве переключателей или элементов памяти. На рис. 2.24 показан пример катеноановой молекулы (катеноановыми называются молекулы, в которых одно молекулярное кольцо механически сцеплено с другим кольцом), состояние которой меняется при подаче напряжения. Длина молекулы – 1 нм, ширина – 0,5 нм.

На рис 2.24а представлено разомкнутое состояние. В этом состоянии молекула проводит ток хуже, чем при взаимном расположении колец, изображенных на рисунке 2.24 б.

Напряжение, которое удаляет электрон ( $-e^-$ ) вызывает окисление. Группа, содержащая атомы серы S, становится положительно ионизованной и электростатически отталкивается от группы, кольцо которой содержит ионы азота N. Это приводит к повороту кольца, расположенного в левой части молекулы рис. 2.24а. Молекула приобретает форму, показанную на рис. 2.24б. Такая форма соответствует замкнутому состоянию, так как электропроводность системы колец увеличивается.

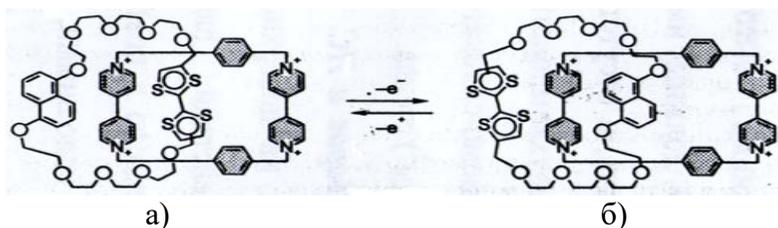


Рис. 2.24. Схематическое изображение одного из вариантов молекулярного элемента памяти

Подача напряжения обратной полярности ( $+e^-$ ) вызывает химическое восстановление, и молекула возвращается в состояние, представленное на рис. 2.24а.

Состояния, изображенные на 2.24а,б являются стабильными. Под действием внешнего напряжения переход происходит быстро и обратимо. Поэтому такая молекула может быть использована для запоминания информации: «0» - состояние рис. 2.24а, «1» - состояние рис. 2.24б.

Существует много органических молекул, способных «переключаться» под действием напряжения или света /16/.

Разрабатываются элементы памяти на основе сложных функциональных структур типа ДНК. Уже в настоящее время предложено много вариантов схем молекулярного компьютера. На  $1 \text{ см}^2$  поверхности возможно разме-

щение  $\sim 10^{13}$  молекулярных логических элементов. Это в  $10^4$  раза больше плотности сборки в современных чипах. Теоретически время отклика молекулярного транзистора на внешнее воздействие равно  $\sim 10^{-15}$  с, тогда как в современных устройствах оно составляет  $\sim 10^{-9}$  с. В итоге эффективность молекулярного компьютера по сравнению с современными должна повыситься  $\sim 10^{10}$  раз.

При проектировании молекулярных электронных схем ключевой задачей является проблема контактов в схеме. Решение этой задачи требует знания электропроводности отдельных молекул, используемых в качестве межсоединений, а также электрических характеристик тех молекул, которые служат базовыми элементами. Для экспериментального определения этих величин необходимо подсоединять источник тока и измерительные приборы к концам индивидуальной молекулы. Проблема контактов — одна из сложнейших в молекулярной электронике. Контакты должны быть омическими, иметь малое сопротивление по сравнению с сопротивлением самой молекулы, а среда, окружающая и поддерживающая саму молекулу, должна иметь электрическое сопротивление на несколько порядков более высокое, чем исследуемая молекула. Только при таких условиях можно считать, что измеренные характеристики относятся к самим молекулам и не искажены окружающей средой.

К настоящему времени найдены некоторые способы соединения концов некоторых органических молекул с электродами. Экспериментально показано, что индивидуальные молекулы способны проводить ток; измерено сопротивление ряда молекул. Показано, что проводимость молекулы зависит от её структуры и что вольт-амперные характеристики перехода «металл-молекула-металл» нелинейны. На кривых зависимостей  $J(U)$  имеются особенности, которые можно интерпретировать как проявление кулоновской блокады /16/.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее учебное пособие очевидно не может охватить весь широкий класс проводниковых материалов, применяемых в микро – и наноэлектронике. Бурное развитие микро -, а в последние годы наноэлектроники, привело к постоянному поиску, разработке и синтезу новых перспек-

тивных материалов с уникальными свойствами, близкими к идеальным. Настоящий прорыв в этом направлении связан с появлением и развитием нанотехнологий. Число публикаций в этой области постоянно растет, практически каждый день появляется новая информация о получении, свойствах и применении ранее предсказанных и смоделированных проводниковых структур. Наряду с классическими проводниками синтезировано большое число разнообразных наноматериалов: наночастицы, нанопровода, нанопористые структуры, наноструктурированные поверхности и пленки, нанокристаллы, углеродные структуры, органические, полимерные материалы и даже биологические объекты, включая ДНК и вирусы.

Тем не менее применение проводниковых материалов и структур в микро – и, особенно, в наноэлектронике встречает на своем пути определенные проблемы. Уменьшение размеров проводников приводит к возрастанию сопротивления и плотности тока, к проявлению квантовых эффектов, туннелированию носителей заряда, отклонению от закона Ома.

Проводимость нанопроводников очень сильно зависит от краевых эффектов, возникающих, поскольку атомы на поверхности и внутри нанопроводника по-разному связаны с соседними атомами. Частично связанные атомы на поверхности могут инициировать появление дефектов в нанопроводнике, которые снизят электрическую проводимость. Чем меньше нанопроводник, тем больше в нем поверхностных атомов, и тем сильнее краевые эффекты.

В результате многие физические свойства значительно меняются в пределах поверхности нанопроводника. В дополнение, большое отношение поверхности к объему вводит поправку на особое структурное и химическое поведение, как и большую химическую активность. Это двухмерное ограничение наделяет нанопроводники уни-

кальными свойствами, которые отличаются от свойств соответствующего объемного материала.

Из-за малых размеров нанопроводников их поверхностная проводимость играет настолько существенную роль, что классические диэлектрики - оксиды металлов становятся проводниками.

Учебное пособие составлено на основе лекций, читаемых в Воронежском государственном техническом университете на факультете радиотехники и электроники по дисциплинам «Радиоматериалы и радиокомпоненты», «Материаловедение и материалы РЭС», «Материалы и компоненты РЭС», «Микро – и нанотехнологии производства ЭС», «Технологические процессы реализации нанoeлектронных средств».

Пособие совместно с изданием Бадаева А.С. и Цымбалюка В.С. «Радиоматериалы и радиокомпоненты: тестовые задания», ВГТУ, 2013 может быть использовано для различного рода контроля и самоконтроля знаний, при дистанционном обучении, курсовом и дипломном проектировании.

В дальнейшем планируется издание остальных глав учебного пособия, посвященных полупроводниковым, диэлектрическим и магнитным материалам и структурам микро – и нанoeлектроники.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петров, К.С. Радиоматериалы, радиокомпоненты и электроника [Текст] : учеб. пособие / К.С. Петров. – СПб.: Питер, 2006. – 522 с.

2. Бадаев, А.С. Физические основы микроелектроники.

Ч. 1. Физические свойства твердых тел [Текст] : учеб. пособие / А.С. Бадаев, А.В. Чернышов. - Воронеж: ФГБОУ ВПО «ВГТУ», 2011. – 254 с.

3. Чернышов, А.В. Радиоматериалы. Ч. 1. Органические и неорганические диэлектрические материалы [Текст] : учеб. пособие / А.В. Чернышов. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2007. – 185 с.

4. Чернышов, А.В. Радиоматериалы. Ч. 2. Проводниковые, полупроводниковые и магнитные материалы [Текст] : учеб. пособие / А.В. Чернышов, А.С. Бадаев. – Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2008. – 235 с.

5. Раскин, А.А. Технология материалов микро-, опто- и нанoeлектроники [Текст] : учеб. пособие. Ч. 1 / А.А. Раскин, В.К. Прокофьева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 164 с.

6. Черняев, В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров [Текст] : учебник для вузов / В.Н. Черняев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Радио и связь, 1987. – 464 с.

7. Коледов, Л.А. Технология и конструкция микросхем, микропроцессоров и микросборок [Текст] : учеб. пособие / Л.А. Коледов. - 3-е изд., стер. – СПб.: «Лань», 2009. – 400 с.

8. Красников, Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов [Текст] / Г.Я. Красников. 2-е изд., испр. – М.: «Техносфера», 2011. – 800 с.

9. Герасименко, Н.Н. Кремний – материал нанoeлектроники [Текст] / Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. – М.: Техносфера, 2007. – 352 с.

10. Материалы микроелектронной техники [Текст] : учеб. пособие / В.М. Андреев, М.Н. Бронгулеева, С.Н. Дацко и др. – М.: Радио и связь, 1989. – 352 с.

11. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы [Текст] : учеб. пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: «Академия», 2005. – 192 с.

12. Ефимов, И.Е. Основы микроэлектроники [Текст] : учебник / И.Е. Ефимов, И.Я. Козырь. – 3-е изд., стер. – СПб.: «Лань», 2008. – 384 с.

13. Новые материалы. [Текст] / под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: «МИСИС», 2002. – 736 с.

14. Квасов, Н.Т. Формирование силицидов металлов компрессионными и плазменными потоками [Текст] / Н.Т. Квасов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : тез. докл. VII междунар. науч. конф. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2012. – С. 77.

15. Готра, З.Ю. Технология микроэлектронных устройств [Текст]: справочник / Готра З.Ю. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.

16. Лозовский, В.Н. Нанотехнология в электронике. Введение в специальность [Текст] : учеб. пособие / В.Н. Лозовский, Г.С. Константинова, С.В. Лозовский. – 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2008. – 336 с.

17. Щука, А.А. Наноэлектроника [Текст] / А.А. Щука. – М.: Физмат книга, 2007. – 464 с.

18. Ермаков, О.Н. Прикладная оптоэлектроника [Текст] / О.Н. Ермаков. – М.: Техносфера, 2004. – 416 с.

19. Пул, Ч. Нанотехнология [Текст] / Ч. Пул, Ф. Оуэнс – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.

20. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий [Текст] / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 456 с.

21. Введение в микроэлектронику [Текст] : учеб. пособие / Ю.А. Гатчин, В.Л. Ткалич, А.С. Виволанцев и др. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 114 с.

22. Балабанов, В.И. Нанотехнологии. Наука будущего [Текст] / В.И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2009. – 125 с.

23. Барыбин, А.А. Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники [Текст] / А.А. Барыбин, В.И. Томилин, В.И. Шаповалов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 784 с.

24. Нанотехнологии, наноматериалы, наносистемная техника. Мировые достижения [Текст] / под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008. – 432 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Классификация и общие требования к материалам микро- и наноэлектроники	8
2. Проводниковые материалы	14
2.1. Металлы высокой проводимости	15

2.2. Благородные металлы	21
2.3. Тугоплавкие металлы	26
2.4. Силициды тугоплавких и платиновых металлов	34
2.5. Применение тонких металлических пленок для ком- мутации, контактов и выводов ИМС	39
2.6. Металлические затворы в субмикронных МДП- транзисторах (МДПТ)	55
2.7. Применение силицидов для формирования затворов СМДПТ	57
2.8. Композиционные проводящие материалы	60
2.8.1. Контактлы	61
2.8.2. Проводники толсто пленочных ИМС	61
2.9. Резистивные материалы	67
2.9.1. Сплавы высокого сопротивления	70
2.9.2. Тонкопленочные резисторы из металлов и спла- вов	74
2.9.3. Металлосилицидные сплавы и композиты	78
2.9.4. Неметаллические резистивные материалы	84
2.9.5. Материалы толсто пленочных резисторов	90
2.10. Сверхпроводниковые материалы и криопроводники	93
2.11. Припои	110
2.12. Проводниковые наноматериалы и структуры	117
2.12.1. Композиты на основе проводящих наночастиц	119
2.12.2. Углеродные наноструктуры	126
2.12.3. Органические проводящие полимеры	132
2.12.4. Нанoeлектронные приборы на основе провод- никовых наноматериалов	140
Заключение	150
Библиографический список	152

Учебное издание

Бадаев Андрей Станиславович

## МАТЕРИАЛЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Часть 1

### ПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В авторской редакции

Компьютерный набор М. Шишлина

Подписано в печать 27.04.2015

Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов

Усл. печ. л. 9,7. Уч. – изд. л. 6,6. Тираж \_\_ экз.

Заказ №

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
технический университет»  
394026 Воронеж, Московский просп., 14