

УДК 669.716.915

ОБЗОР НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ТОЧНОСТИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК
ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.Л.Григоришин, И.Е.Дубровенская, Г.И.Ефремов, Г.М.Кравец

В настоящее время в микроэлектронике перспективным направлением является применение диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия [1,2]. Они используются как несущие и силовые элементы конструкции приборов, содержат в своем объеме формообразующие ячейки электронных систем и навесные структуры, обеспечивают получение зазоров, углублений и сквозных окон разнообразных контуров и т.д. Преимуществом таких подложек является высокая точность размеров и достаточная простота получения как плоских, так и объемных микроструктур различной конфигурации, основанная на применении прецизионных методов фотолитографии и электрохимии, широко используемых в серийном и массовом приборостроении [3].

В данной статье приводятся некоторые физико-механические параметры анодного оксида алюминия и данные по точности формообразования подложек и их элементов при использовании в качестве исходного материала алюминия А99.

Поскольку свойства оксида зависят от условий его получения, то вначале приведем схему технологического процесса, по которому изготовлены подложки:

- промывка и обезжиривание алюминиевой ленты;
- химическая полировка;
- прокатка ленты до нужной толщины заготовки;
- промывка и обезжиривание заготовок;
- терморихтовка ($T = 420-440^{\circ}\text{K}$);
- электрохимполировка (смесь уксусной и ортофосфорной кислот);
- фотолитография;
- анодирование (водный раствор щавелевой кислоты);
- травление алюминия (соляная кислота, медь хлорная, вода);
- промывка подложек.

Операции фотолитографии и анодирования могут, в зависимости от конструкции подложки, проводиться несколько раз. Полученный анодированием оксид находится в аморфном состоянии. В зависимости от назначения подложки могут быть подвергнуты отжигу при $T = 1200^{\circ}\text{K}$, при которой происходит переход структуры оксида в γ -фазу.

В результате формируются подложки плоской или объемной конфигурации толщиной до $150 \cdot 10^{-6}$ м с ячейками шестиугольной формы. Ось ячеек направлена перпендикулярно плоскости подложки, размер ячеек при плотной упаковке [4] равняется
$$C = \frac{1.05}{\sqrt{\Pi}},$$

где C - диаметр окружности, вписанной в ячейку, Π - число ячеек на единице площади. В зависимости от режимов анодирования C может изменяться от 800 \AA (при концентрации электролита $Q = 5\%$, плотности тока $J = 150 \text{ A/m}^2$, температуре $T = 320^{\circ}\text{K}$) до 5400 \AA (при $Q = 0,1\%$, $J = 150 \text{ A/m}^2$, $T = 290^{\circ}\text{K}$). Плотность оксида при этих же условиях равна $1300-2900 \text{ кг/м}^3$ [4].

Одним из основных механических свойств является прочность материала. Характеристики прочности получены при испытаниях на изгиб образцов длиной $4 \cdot 10^{-3}$ м и сечением $(0,1 \times 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ по треугольной схеме нагрузки. С целью учета влияния структуры

сила прикладывалась перпендикулярно (вариант 1) и параллельно осям ячеек (вариант 2). Первый вариант имеет место при действии сил в плоскости подложек, например, при возникновении термических напряжений, второй - при приложении внешних или инерционных сил перпендикулярно плоскости подложек. Испытания проведены в водородной среде при температуре 290-870 °К. Нагрузка прикладывалась через силоизмерительную плоскую пластину с проволочными тензодатчиками. Измерения фиксировались с помощью тензометрического усилителя ЦТМ-5.

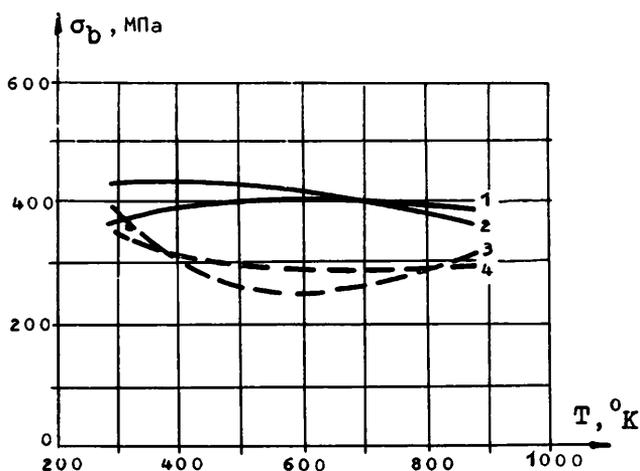


Рис. 1

Предел прочности оксида при нормальной температуре составляет в среднем $\sigma_b = 400$ МПа, при этом следует отметить его большое рассеяние, достигающее до $\pm 25\% \sigma_b$. Предел прочности σ_b при температурах образцов $T = 290-870$ °К представлен на рис. 1, на котором кривые 1 и 2 относятся к подложкам из аморфного оксида с приложением нагрузки по вариантам 1 и 2 соответственно, а кривые 3 и 4 - к подложкам из γ -ок-

сида. Как следует из рис. 1, кривые 1-2 и 3-4 попарно отличаются незначительно, т.е. предел прочности практически одинаков в обоих выбранных направлениях. Зависимость от температуры выражена слабо. Однако подложки из аморфного оксида (кривые 1 и 2) имеют предел прочности $\sigma_b = 400-380$ МПа, что несколько выше, чем у подложек из γ -оксида (кривые 3,4), у которых $\sigma_b = 370-300$ МПа.

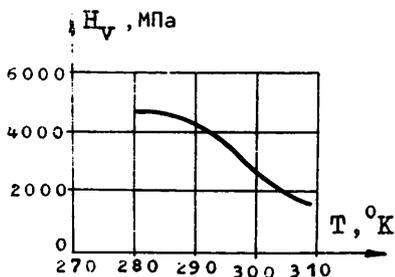


Рис. 2

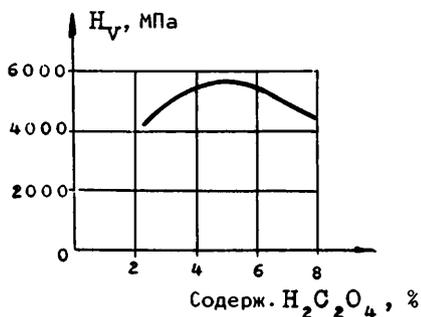


Рис. 3

повышает микротвердость с 4800 МПа до 5800 МПа, однако дальнейшее увеличение концентрации до 8% снижает микротвердость до 4400 МПа (рис.3). Приведенные данные могут быть использованы как для получения нужной твердости подложек, так и для определения допуска на технологические параметры с целью сокращения рассеяния ее значений.

Другой важной механической характеристикой материалов является твердость. Определение микротвердости производилось на микротвердомере ПМТ-3 на подложках толщиной $75 \cdot 10^{-6}$ м [5]. Микротвердость аморфного оксида существенно зависит от режимов анодирования. Так, при изменении температуры анодирования с 283 °K до 303 °K (концентрация электролита 3%) микротвердость снизилась от $H_V = 4700$ МПа до $H_V = 2100$ МПа (рис.2). Увеличение концентрации щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ в электролите (температура анодирования 283 °K) от 3% до 5%

Существенное влияние на микротвердость оказывает также отжиг. Если у подложек из аморфного оксида микротвердость составляет 4200-5000 МПа, то из γ -оксида - 5000-6000 МПа [6]. Повышенное значение микротвердости объясняет снижение предела прочности γ -оксида, отмеченное выше, поскольку в этом случае микродефекты поверхности, обуславливающие концентрацию напряжений, оказывают большее влияние. Твердость оксида не зависит от твердости исходного алюминия, которая при температуре термостатки в диапазоне 370-470 °К изменилась от 360-380 МПа до 280-300 МПа.

Модуль упругости аморфного и γ -оксида, определенный расчетом по экспериментально полученной зависимости прогиба от нагрузки, практически одинаков и равен 140 ГПа [7].

Отметим физические свойства.

В [8] представлены данные по тепловому расширению модификаций оксида, полученные на dilatометре ДКВ-2. На рис. 4 представлена рассчитанная по этим данным зависимость коэффициента термического расширения α γ -оксида от температуры T . Как видно, в интервале температур 290-370 °К наблюдается увеличение коэффициента термического расширения от $3,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ до $6,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, т.е. почти в 2 раза, но дальше рост коэффициента термического расширения замедляется и при 870 °К $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, т.е. увеличение составляет около 10%.

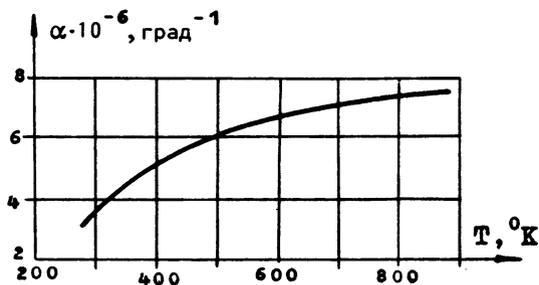


Рис. 4

Переход при отжиге оксида из аморфного состояния в γ -модификацию сопровождается изменением размеров, так называемой усадкой, которая для конкретной конструкции подложки имеет постоянную величину, но в зависимости от конфигурации, сложности и количества планарных и объемных элементов подложки может составлять $\pm 0,4\%$ [6,9].

Не меньший интерес представляют электрофизические свойства анодного оксида. Объектом исследований служили подложки, полученные в гальваностатическом режиме при $J = 300 \text{ А/м}^2$ и температуре электролита 285°К . На обе стороны подложек наносились пленочные электроды из никеля с адгезионным подслоем из ванадия. Поверхностное сопротивление электродов составляло $1 \text{ Ом/}\square$. Результаты исследований удельных параметров: объемного ρ_v и поверхностного ρ_s электросопротивлений, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Электрофизические свойства оксида

Фаза оксида	ρ Ом·м	ρ Ом/□	$\text{tg } \delta$	ϵ	ξ МВ/м
Аморфный	$5 \cdot 10^{10}$	10^{15}	$4 \cdot 10^{-3}$	6,2	45-75
γ -оксид	$(0,6 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{11}$	0,1	$6,4 \pm 0,3$	48-60

Исследования проводились по методике [10], причем значения ρ_v , ρ_s и $\text{tg } \delta$ измерялись соответственно при 100 В постоянного напряжения и на частоте 10^3 Гц. Относительная диэлектрическая проницаемость вычислялась по измеренной емкости образцов. В таблице приведены также значения электрической прочности оксида ξ , ее более высокие значения получены при пониженной

до 150 А/м^2 плотности тока пористого анодирования и повышенного до 450 В напряжения твердого анодирования [11].

Полученные данные свидетельствуют о том, что как аморфный, так и Υ -оксид имеют высокую электрическую прочность. Аморфному оксиду присущи также и высокие значения электрофизических параметров. У Υ -оксида значение ρ_s порядка 10^{12} Ом/см , в то время как величина ρ_{Υ} значительно ниже, а диэлектрические потери выше, чем у аморфного оксида. Уменьшение объемного электросопротивления и рост диэлектрических потерь есть результат пористости и повышенной сорбционной активности Υ -оксида, а также наличия в его объеме гидроксильных групп, которые образуются в процессе полиморфных превращений оксида. В связи с этим происходит рост ионной составляющей объемной электропроводности диэлектрика и увеличение миграционных потерь.

Остановимся на вопросах точности формообразования.

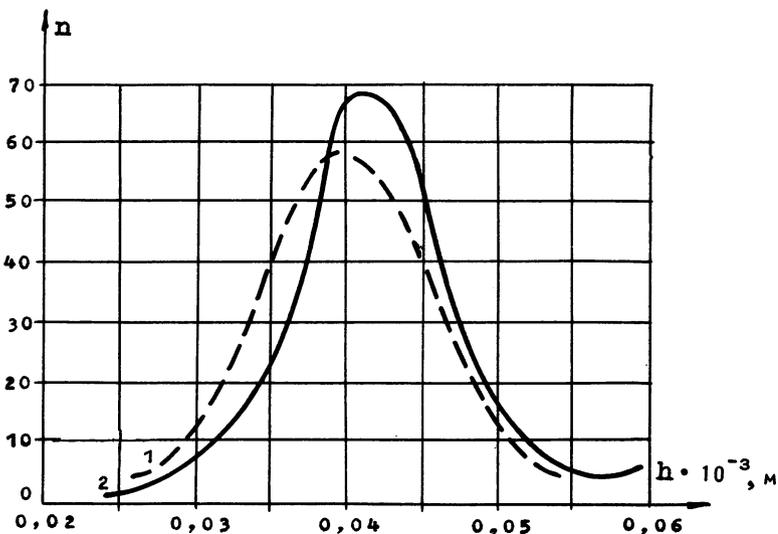


Рис. 5

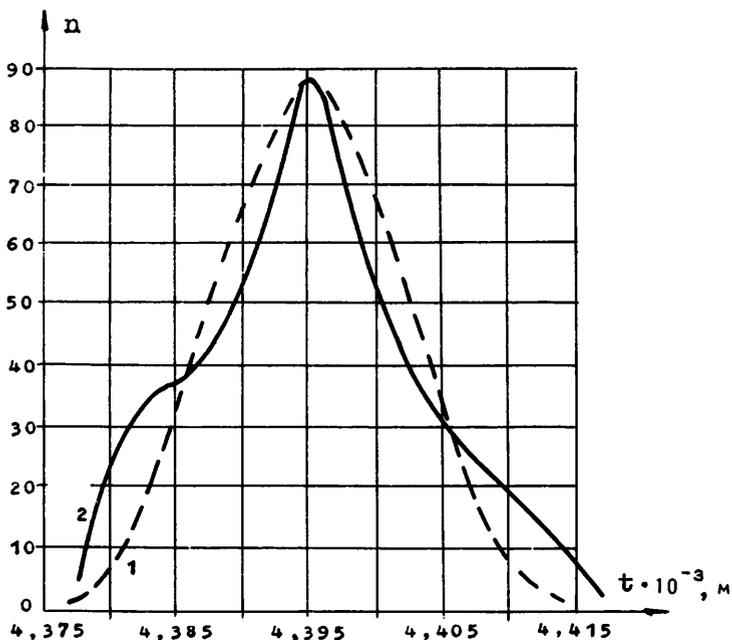


Рис. 6

Процесс получения подложек, как следует из технологической схемы их изготовления, содержит ряд операций, действительные режимы которых и размеры оснастки (например, фотошаблонов) оказывают непосредственное влияние на точность геометрических параметров изделий. В связи с этим точность формообразования, так же, как и в любом другом производстве, зависит от технического уровня используемого оборудования. В [12] приведены следующие данные по точности изготовления подложек из γ -оксида на лабораторных устройствах с ручной регулировкой технических режимов.

Размеры в плоскости подложек определялись на универсальном микроскопе УИМ-21. С целью исключения влияния краевых эффектов (например, объемного фактора, конуса травления) измеряли расстояния t между центрами отверстий. Номинальное значение составляло $t = 4365 \cdot 10^{-6}$ м, количество измерений $n = 329$.

Размеры перпендикулярно плоскости подложки определялись с помощью микроскопа МИС-11 непосредственным измерением глубины h несквозного паза при номинальном значении $h = 40 \cdot 10^{-6}$ м и $n = 218$.

Распределение межцентровых расстояний t и глубины паза h представлено на рис. 5 и 6. Анализ полученных результатов показывает, что экспериментальные кривые распределения 1 хорошо согласуются с теоретическими кривыми 2.

Действительные размеры элементов подложек находятся в диапазоне $t = 4365_{-18}^{+22} \cdot 10^{-6}$ м, $h = 40_{-16}^{+20} \cdot 10^{-6}$ м, т.е. максимальное отклонение практически ограничивается $20 \cdot 10^{-6}$ м.

В настоящее время в Институте электроники АН БССР разработан метод и получены подложки толщиной от $0,5 \cdot 10^{-6}$ м до $8 \cdot 10^{-6}$ м с точностью $\pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ м. Измерения толщины проведены на приборе ИМГ-1.

Таким образом, размеры подложек из анодного оксида имеют достаточно высокую точность, которая в дальнейшем может быть повышена за счет разработки специального автоматизированного оборудования.

В заключение отметим, что приведенная в статье информация характеризует диэлектрические подложки из анодного оксида как детали с высокими механическими и электрофизическими свойствами и с высокой точностью геометрических параметров. Изложенные данные позволяют оценить возможность и эффективность применения анодного оксида в различных областях техники.

Л и т е р а т у р а

1. DEVYATKOV N.D., GULYAEV Yu.V., ALEXEENKO A.M. and other. Miniaturization of electrovacuum microwave and radiofrequency lowpower devices //Inst. Phys. Cpnf. Ser. N. 99; Section 7. Paper presented at 2nd Int. Conf. on Vac. Microelectron. Bath, 1989. - P. 201-206.

2. КОРЗО В.Ф., ЧЕРНЯЕВ В.Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. - М.: Энергия, 1977. - 367 с.
3. ГРИГОРИШИН И.Л., ШОХИНА Г.Н. Метод получения диэлектрических элементов с прецизионным рельефом из анодного оксида алюминия /АН БССР. Ин-т электроники. - Минск, 1979. - 16 с. Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1981, № 7278/71.
4. ШОХИНА Г.Н., КРАВЕЦ Г.М. Зависимость состава и структуры толстых анодных пленок окиси алюминия от условий их формирования //Защита металлов. - 1973. - № 4. -С. 458-460.
5. ГРИГОРИШИН И.Л., ЕФРЕМОВ Г.И., КРАВЕЦ Г.М. Зависимость микротвердости анодной окиси алюминия от условий анодирования /АН БССР. Ин-т электроники. - Минск, 1984. - 7 с. -Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1985, № 9829.
6. ЕФРЕМОВ Г.И., КРАВЕЦ Г.М., МОРОЗОВ Г.А. Некоторые свойства диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия /АН БССР, Ин-т электроники. - Минск, 1986. - 11 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1986, № 4302.
7. ИГНАШЕВ Е.П., КРИВОУСОВА А.К. Общая пористость свободных анодных пластин окиси алюминия и потери металла при анодировании //Электронная техника. Сер. 6.Материалы. - 1986.-Вып.3 (214). - С. 42-45.
8. ШОХИНА Г.Н. Изучение структуры и свойств анодной окиси алюминия в зависимости от условий получения и перекристаллизации: Автореф. дис... канд. хим.наук. Минск, 1974. - 20 с.
9. ГРИГОРИШИН И.Л., ЗОНОВ Ю.Г.,МОРОЗОВ Г.А.,РЫБАЛКИН Л.В. П. Исследование некоторых свойств анодного оксида алюминия в зависимости от термической обработки /АН БССР. Ин-т электроники. - Минск, 1983. - 24 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1984, №9357.
10. КАЗАРНОВСКИЙ Д.М. Испытание радиотехнических материалов и деталей. - М.-Л.: Госэнергоиздат, 1953. - С. 21-108.
11. ГРИГОРИШИН И.Л., МАЗУРЕНКО Н.И. Исследование электрической прочности анодного оксида алюминия /АН БССР.Ин-т электроники. - Минск, 1984.-10 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1984, № 9736.
12. ЕФРЕМОВ Г.И., КРАВЕЦ Г.М., МОРОЗОВ Г.А.Оценка прочностисте изготовления микрорельефных диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия /АН БССР. Ин-т электроники. - Минск, 1984. - 7 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника" 1990, № Ц-4981.

Поступила в ред.-изд.отд.

28 мая 1991 года