

Кремниевый материал для оснований ГИМС из отходов микроэлектронного производства

А. А. Шевченко*, М. В. Королевич, В. М. Андрианов

*УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»,
пр. Независимости, 99/1, 220023 г. Минск, Беларусь*

* e-mail: alexshev56@mail.ru

Аннотация

Объектом исследований являлись экспериментальные образцы, сформованные и спеченные из кремниевых порошков, полученных из отходов монокристаллических пластин микроэлектронного производства. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства экспериментальных образцов, показана принципиальная возможность их использования в качестве оснований гибридных интегральных микросхем.

Ключевые слова: кремний, порошки, гибридная интегральная микросхема (ГИМС), подложка

Введение

В настоящее время в качестве подложек для гибридных интегральных микросхем (ГИМС) в основном применяются керамические материалы благодаря их хорошим изоляционным свойствам. Вместе с тем, к подложкам ГИМС, работающим в СВЧ-диапазоне, предъявляется ряд специфических требований. Идеальных материалов, обладающих полным набором необходимых свойств для изготовления подложек, не существует. В зависимости от выполняемых функций и условий работы ГИМС для подложек выбираются материалы, обладающие в большей мере необходимыми свойствами и удовлетворяющими компромиссным требованиям [1-2].

На протяжении длительного времени отходы полупроводникового монокристаллического кремния безвозвратно уходили в утилизацию. Поэтому является целесообразным переработка таких отходов в кремниевый порошок с дальнейшим использованием последнего как в различных металлургических процессах, так и в процессах создания оснований ГИМС, что и явилось целью данной работы.

Экспериментальная часть

Исходное сырье представляло собой пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм толщиной 0,5 мм. Вначале проводилось предварительное измельчение с последующим отсевом осколков на сите 1 мм. Сырьем служил порошок, прошедший сито 1 мм. Для дальнейшего измельчения использовалась вихревая струйная мельница либо мельницы САНД с халцедоновыми чашами и шарами. С использованием данных сканирующей электронной микроскопии построены гистограммы распределения частиц измельченного порошка Si по размерам. Установлено, что около 80% измельченных порошков заключено в интервале от 0 до 0,5 мкм. Минимальный размер частиц – 68 нм, максимальный – до 6 мкм, средний размер частиц – 250 нм. Форма частиц – преимущественно осколочная, иногда встречались частицы сферической формы, насыпная плотность порошка – 0,44 г/см³, удельная поверхность ~ 6,4 м²/г.

Для улучшения прочностных свойств экспериментальных образцов использовались в качестве легирующих добавок к измельченному кремнию стекла марок 7, 52 и аэросил марки А-175, имеющие наиболее близкие КТР к кремнию. Изучены топография, размер и форма

частиц указанных легирующих добавок к измельченному кремнию. С целью равномерного распределения добавки использовалось сухое смешивание измельченного кремния и легирующих добавок (до 20 об. %) в планетарной мельнице «САНД» [2].

Исследованы закономерности формования измельченных кремниевых порошков с различными легирующими добавками в интервале давлений 100 – 700 МПа. Установлено, что традиционным статическим методом без использования связующих невозможно спрессовать указанные композиции. С использованием связующего лучше прессовались композиции со стеклом 7 и 52, их плотность возрастала с 1,4 до 1,8 г/см³ с возрастанием давления до 700 МПа. Несколько хуже прессовались композиции с добавкой аэросила и исходный измельченный кремний со связующим (ρ менялось от 1,4 до 1,6 г/см³). Показаны преимущества использования импульсного прессования для получения образцов без связующего с относительной плотностью до 89 % ($\rho \sim 2,15$ г/см³).

Кинетические закономерности спекания экспериментальных образцов для оснований ГИМС, полученных из отходов кремниевых пластин, изучались в интервале температур 1100–1300 °С (вакуум) и 900–1550 °С (воздух). По результатам исследования влияния температуры спекания на воздухе в интервале 1100–1300 °С на плотность и микроструктуру экспериментальных образцов из измельченного кремния и кремния с добавкой стекла Ст-7, Ст-52 и аэросила (рис.1) установлено, что наибольшей плотностью из всех исследованных составов обладали образцы, полученные импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1300 °С, 2 ч, плотность – 2,25–2,28 г/см³). В интервале температур 1100 °С – 1300 °С плотность экспериментальных образцов, как из Si, так и из Si с добавками стекол, всегда возрастала с ростом температуры. Следует отметить, что при температурах спекания выше 1300 °С происходило разложение легирующих стекол в образцах, наблюдалось интенсивное газовыделение и сильное возрастание пористости. Поэтому образцы с добавками стекол спекали при температурах до 1300 °С. В интервале температур до 1300 °С экспериментальные образцы с добавками стекол Ст-7 обладали более высокой плотностью, чем с добавками стекол марки Ст-52 и чистого кремния. С ростом концентрации добавки до 10 % плотность экспериментальных образцов также возрастала.

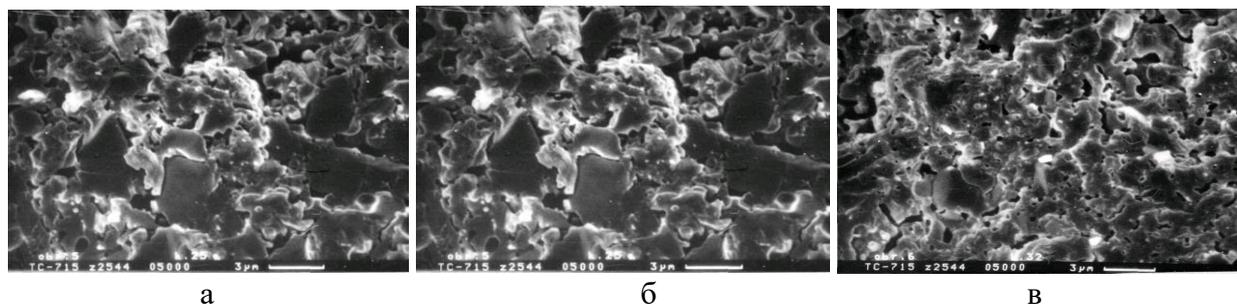


Рисунок 1. Влияние режимов спекания на воздухе и содержания легирующей добавки импульсно спрессованных образцов на их микроструктуру: а) Si, 1100 °С, 2 ч; б) Si+5 % Ст-7(1100 °С, 2 ч); в) Si, 1250 °С, 3 ч

Из всех исследованных образцов наибольшей пористостью обладал материал из измельченного Si без добавок, спеченный в вакууме при 1300 °С (пористость ~ 15 %). Средний размер пор 5–10 мкм, они достаточно равномерно распределены по объему, а средний размер спеченных кристаллов 10–20 мкм. Для образцов того же состава, спеченных на воздухе при 1300 °С и 1550 °С, пористость не превышала 10±6 % соответственно, размер пор 1–2 мкм, а спеченных кристаллитов 1–3 мкм.

Исследован фазовый состав экспериментальных образцов оснований ГИМС, полученных из измельченных отходов пластин кремния, в зависимости от режимов обработки. Установлена сильная зависимость фазового состава от среды отжига (вакуум, воздух) и условий обработки (статические, динамические методы, температурный режим). Обнаружено,

что после измельчения отходов пластин кремния в мельнице образуется порошок Si кубической модификации (98 %). После спекания в вакууме (1100 °С, 40 мин) статических прессовок получается материал, содержащий 95 % Si той же модификации. Спекание на воздухе (880 °С, 2 ч) состава Si-5 % Ст-7 дает 78 % Si кубической модификации. С увеличением температуры до 1450°С, 2 ч содержание кремния кубической модификации падает до 35 %. Варьируя технологическими режимами обработки и исходным составом, можно получать экспериментальные образцы оснований ГИМС с полупроводниковым либо диэлектрическим типом проводимости.

Поскольку для подложек ГИМС требуется также высокая механическая прочность, необходимая для противодействия напряжениям, возникающим при операции сверления и получения сложной формы, а также податливость царапанию, разрезанию, возможность разделения на модули, нами проведены измерения микротвердости и коэффициента трещиностойкости (вязкости разрушения) полученных из отходов экспериментальных образцов (таблица 1).

Таблица 1. Влияние технологических режимов изготовления и состава исходного композиционного материала на основе измельченного кремния на его микротвердость (Hv) и вязкость разрушения (K_{1C})

Состав исх. материала	Режим получения	Условия спекания (воздух)	Hv, ГПа	K _{1C} , МПа·м ^{1/2}
Si+10 %C7	стат.	1100 °С, 2ч + 1250 °С, 3ч	8,62	0,9
Si+10 %C7	стат.	1250 °С, 3ч	10,40	1,0
Si+20 %C7	стат.	900 °С, 2ч (двукратно)	10,41	1,2
Si+20 %C7	стат.	1100 °С, 2ч	10,65	1,2
Si+20 %C7	стат.	1250 °С, 3ч	9,57	0,9
Si	имп.	1100 °С, 2ч	8,77	0,9
Si	имп.	1250 °С, 3ч	9,76	1,0
Si+10 %C7	имп.	1100 °С, 2ч	11,50	0,9
Si+10 %C7	имп.	1250 °С, 3ч	10,1	1,0

Полученные невысокие значения микротвердости (Hv ~ 9÷11,5 ГПа) и коэффициента вязкости разрушения (K_{1C} ~ 0,9÷1,2 МПа·м^{1/2}) близки к литературным данным и подтверждают известное положение о высокой хрупкости кремниевых материалов [3]. Согласно нашим экспериментальным данным максимальное значение микротвердости составило 11,5 ГПа для состава Si+10 % Ст-7, полученного импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1100 °С, 2ч). Для статически спрессованных образцов максимальное значение микротвердости и коэффициента вязкости разрушения составило 10,65 ГПа и 1,2 МПа·м^{1/2} для состава Si+20 % Ст-7 после спекания на воздухе (1100 °С, 2 ч). Отмечено падение микротвердости экспериментальных образцов с добавками стекол и ростом температуры

спекания от 1100 до 1250⁰С, что, вероятно, связано с превращениями, происходящими в стеклах при нагревании.

Изучены также другие важные для оснований ГИМС свойства экспериментальных образцов, полученных из отходов кремниевых пластин (шероховатость, коэффициент теплопроводности, коэффициент термического расширения и удельное сопротивление), в зависимости от технологических режимов изготовления и состава композиции. На образцах, полученных статическим методом (1200⁰С, 2 ч, воздух) шероховатость составила Ra~0,113 мкм, коэффициент теплопроводности -25 Вт/м×К, коэффициент термического расширения – 2,3×10⁻⁶ град⁻¹, удельное электрическое сопротивление $\rho = 10^9 - 10^{12}$ Ом·см.

Заключение

По установленным технологическим режимам были изготовлены экспериментальные образцы диаметром 60 мм и толщиной 2 мм из композиционного материала на основе кремния. Проведены комплексные исследования и оценка степени шероховатости и микрорельефа поверхности исходных экспериментальных образцов оснований ГИМС на базе кремниевого композиционного материала. По анализу особенностей микроструктуры экспериментальных образцов оснований ГИМС для получения нулевой закрытой пористости и сглаживания микрорельефных неровностей поверхности были предложены и отработаны технологические приемы грунтовки приповерхностной области экспериментальных образцов оснований, заключающиеся в нанесении композиционного покрытия на основе окиси Ti и органических соединений (синтетических алкидных смол и пентафталевых лаков), прочно сцепляющихся с матричным основанием и заполняющих поры с последующими циклами термообработки. Показано, что использование в качестве исходного материала измельченных и спрессованных кремниевых порошков субмикронного диапазона с легирующими добавками и применение грунтовки приповерхностной области позволяет получать высокоплотные мелкозернистые подложки однородного состава, которые могут быть перспективны для использования в СВЧ-диапазоне.

Список использованных источников:

- [1] А.М. Гиро [и др.] Новые материалы для тонкопленочных функциональных элементов электронной техники. Наука і техніка (1994) 206.
- [2] В.А. Сокол [и др.] Порошковая металлургия 27 (2004) 240-247.
- [3] Г.Г Гнесин [и др.] Спеченные материалы для электротехники и электроники. М. (1981) 344.