

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова

*Копия
для
использования*

На правах рукописи

Для служебного пользования

Экз. № 10

УДК 546.31+621.316.8+546.91+547.292.9

КОМАРОВ Владимир Павлович

**НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ТОЛСТОПЛЕНОЧНОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва - 1990

Работа выполнена на предприятии п/я Г-4085 и в
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
АН СССР.

Официальные оппоненты:

- доктор технических наук, профессор В.А.Федоров;
- доктор химических наук Н.Н.Олейников;
- доктор химических наук, профессор Г.И.Розовский

Ведущая организация - Научно-исследовательский
институт микроприборов (г.Зеленоград)

Защита состоится 23.05 1990 г.
в 10 час. на заседании специализированного
совета Д.002.37.01 при Институте общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 117907 ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря
специализированного совета

Автореферат разослан 19 1990 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук Глушкова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Решения партии и правительства о всемерной экономии материалов, в том числе остродефицитных и драгоценных металлов выдвигают на первый план работы, направленные на замену этих материалов менее дефицитными.

Наиболее остро проблема материалов стоит перед радио- и электронной промышленностью, поскольку электрофизические характеристики большинства изделий электронной техники в первую очередь определяются свойствами функциональных резистивных и проводниковых материалов.

Толсто пленочные гибридные интегральные схемы (ГИС) находят широкое применение как в изделиях специального назначения, так и в вычислительных машинах, системах телесвязи, аппаратуры связи, электронных устройств автомобилей, промышленной аппаратуры и т.п.

В настоящее время в отечественном производстве толсто пленочных гибридных интегральных схем для создания пассивных элементов наиболее широко используются резистивные серебряно-палладиевые пасты и проводниковые серебряные пасты.

По мере развития электроники возрастает объем выпуска толсто пленочных схем. В связи с ростом объема выпуска растет и расход драгоценных металлов, и в первую очередь серебра, которое в настоящее время является не только драгоценным, но и остродефицитным материалом, поскольку его запасы в стране невелики.

Названные обстоятельства потребовали проведения комплекса научно-исследовательских работ, направленных на создание новых резистивных и проводниковых материалов, которые, наряду с расширением функциональных возможностей, повышением качества и надежности толсто пленочных ГИС, позволили бы сократить или даже полностью исключить применение драгоценных металлов в толсто пленочной технологии.

Настоящая работа проводилась во исполнение приказа № 466 ДСН от 9.09.77 по организации п/я А-1501 и была направлена на разработку новых технологий для расширения функциональных возможностей толсто пленочных гибридных интегральных схем и экономию остродефицитного серебра при их изготовлении.

Цель работы заключалась в синтезе новых материалов, изучении их физико-химических свойств и последующем внедрении перспективных разработок в микроэлектронику. Для ее реализации была составлена программа исследований, которая включала в себя следующие задачи:

- синтез смешанных висмута-рутениевых оксидов как из оксидов висмута и рутения, так и из органических производных этих металлов; всесторонние сравнительные исследования свойств материалов и резистивных композиций, полученных из различных исходных продуктов в зависимости от их химического и фазового состава;
- синтез и физико-химическое исследование органических производных рутения и серебра; разработка нового базового метода получения пленочных элементов для техники СВЧ из растворов металлоорганических соединений (МОС);

- получение высокодисперсных стабилизированных медных порошков и разработка составов отечественных проводниковых паст; изучение физико-химических процессов, протекающих при формировании резистивных и проводниковых слоев в процессе их термообработки; научное, экспериментальное и экономическое подтверждение преимуществ разработанных материалов по сравнению с известными и внедрение разработанных материалов и технологий в промышленность.

Научная новизна. Впервые проведено всестороннее комплексное решение научных вопросов разработки, исследования и внедрения новых перспективных резистивных и проводниковых материалов в толсто пленочную микроэлектронику. Большая часть экспериментальных данных получена впервые.

Выполненные в диссертации исследования по синтезу и свойствам специальных органических производных металлов (абietаты, терпенсульфиды) можно охарактеризовать как развитие нового научного направления: синтез карбоксилатов переходных металлов с целью применения их в микроэлектронике для улучшения и расширения функциональных возможностей толсто пленочных микросхем.

Впервые синтезировано новое химическое соединение - терпенсульфид рутения, который является основным полупродуктом для получения смешанного висмута-рутениевого оксида из органических производных висмута и рутения. Методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР исследована его природа; предложен механизм его образования.

Разработаны методики синтеза двойных оксидов как из оксидов висмута и рутения, так и из их металлоорганических соединений. Методами рентгенофазового анализа, ДТА и ТГА изучены физико-химические процессы, происходящие при синтезе смешанных оксидов рутения, на основании чего определены оптимальные температуры из синтеза.

Впервые проведены всесторонние сравнительные испытания резисторов как на основе оксидной композиции, так и на основе композиции из органических производных висмута и рутения. По результатам сравнительных испытаний впервые в серийное производство был рекомендован рутенат висмута, синтезированный из МОС. В работе изучены физико-химические процессы, происходящие при термообработке резистивных слоев, содержащих в качестве функциональной фазы рутенаты висмута.

Впервые синтезирован и исследован абметат серебра $C_{19}H_{29}COOAg$. Исследована и доказана возможность получения пленочных элементов новым химико-литографическим методом, который позволяет изготавливать пленочные элементы для гибридных интегральных схем из растворов МОС с высокой разрешающей способностью по упрощенной технологии.

Впервые разработаны методики получения высокодисперсных стабилизированных порошков меди для гетерогенного катализа и толстопленочной микроэлектроники. Посредством электронно-микроскопического анализа исследован процесс спекания медного порошка в проводник при его термообработке в инертной атмосфере.

Разработано стекло для проводниковых паст, в состав шихты которого введен оксид меди (II), и впервые экспериментальным путем разработаны составы отечественных медных проводниковых паст для высокотемпературной обработки их на керамических подложках.

Практическая ценность. Результатом диссертационной работы является решение важной народнохозяйственной задачи: создание отечественных резистивных и проводниковых паст, которые наряду с экономией остродефицитного серебра обеспечивают и расширение функциональных возможностей пассивных элементов гибридных интегральных схем.

Все созданные материалы внедрены в промышленность.

Разработанная технология синтеза рутената висмута из органических производных висмута и рутения внедрена на химическом заводе им. Войкова Минхимпрома СССР. Выпускаемый заводом продукт внедрен в производство резистивных элементов толсто пленочных ГИС, выпуск которых исчисляется миллионными тиражами.

Разработанные методики получения высокодисперсных стабилизированных медных порошков также внедрены в производство на предприятиях п/я X-5476 и п/я А-348I, а медные проводниковые пасты используются в производстве матричных микросхем и двухуровневых больших ГИС на предприятии п/я В-8037.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены: на VI Всесоюзном совещании по металлоорганическим соединениям (Горький, 1974), на VI Всесоюзном совещании

по термическому анализу (Москва, 1976), на XI Всесоюзном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Ленинград, 1976), на научно-технической конференции Министерства средств связи "Прогрессивная технология разработки и производства аппаратуры связи" (Москва, 1980), на республиканской научно-технической конференции "Приборы сопротивления и резистивная элементная база электроизмерительных приборов" (Кишинев, 1982), на Первом отраслевом совещании МЭП "Обеспечение новыми материалами разработок и производства резисторов в XII пятилетке и последующие годы" (Москва, 1983), на ежегодных конференциях Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова (Москва, 1982 и 1984).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 34 научных работы и получены 9 авторских свидетельств на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 243 страницах основного текста, включая 31 таблицу и 56 рисунков. Список литературы составляет 212 наименований.

В первой главе подводится итог состояния вопроса по резистивным материалам и изложены результаты исследований по разработке резистивных композиций на основе соединений рутения. Вторая глава посвящена исследованию и созданию нового метода изготовления пленочных элементов ГИС из растворов металлоорганических соединений. В третьей главе рас-

считаются исследования по получению высокодисперсных стабилизированных порошков меди и разработке составов медных проводниковых паст. Четвертая глава посвящена практическому использованию и технико-экономической эффективности результатов диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Методы исследования и синтез соединений

Для идентификации соединений, образующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ при различных температурах, применялся химический и рентгенофазовый анализ. Образцы готовились спеканием таблетированных стехиометрических смесей компонентов.

Фракционный состав порошков определялся на приборе "Квантимаг-720" (Англия).

Структура резистивных пленок исследовалась на автоматическом комплексе для сбора и обработки рентгенографических данных, состоящем из рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 и ЭВМ "Искра 226.6". Ошибка при определении дифракционных максимумов на автоматическом комплексе не превышает $0,1^\circ$. Рентгенограммы вычерчивались графопостроителем.

Для изучения природы терпенсульфида рутения и механизма его образования использовались методы элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Термическое разложение органических производных металлов на воздухе исследовалось на дериватографе QD-102 и QD-103 (МММ, Венгрия).

Удельная поверхность стекла определялась на приборе ПСХ-2. Определение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) проводилось при температурах 20-25°C, +125°C и -60°C. Резисторы выдерживались при указанных температурах в течение 30 мин.

Нагрузочная работоспособность толсто пленочных резисторов определялась путем выдерживания их в течение 1000 ч. при 85°C под токовой нагрузкой от 0,5 до 12 Вт/см².

Для определения стабильности резисторов на основе соединений рутения последние подвергались испытаниям на длительную теплоустойчивость без нагрузки при температуре +125°C в течение 500 часов и 50-и кратную смену температур от -60°C до +125°C. Критерием стабильности резисторов являлось малое изменение величины сопротивления.

Внешний вид резисторов и распределение элементов просматривались на бинокулярном микроскопе МБС-2 и на приборе "Микроскан-9" (Англия).

Исходными веществами для синтеза $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ из оксидов служили V_2O_5 квалификации "х.ч." и RuO_2 . Синтез проводился при температуре от 400 до 975°C. Штрих-рентгенограммы продуктов представлены на рис. 1.

В процессе твердофазного синтеза ниже 950°C наблюдается наличие двух фаз: $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ и $\text{V}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11-x}$. При температурах выше 950°C метастабильная фаза $\text{V}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11-x}$, имеющая примитивную кубическую ячейку с $a = 9,302 \text{ \AA}$, необратимо переходит в пирохлор $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ с $a = 10,290 \text{ \AA}$. Термограмма образцов, синтезированных ниже 1000°C, показывает

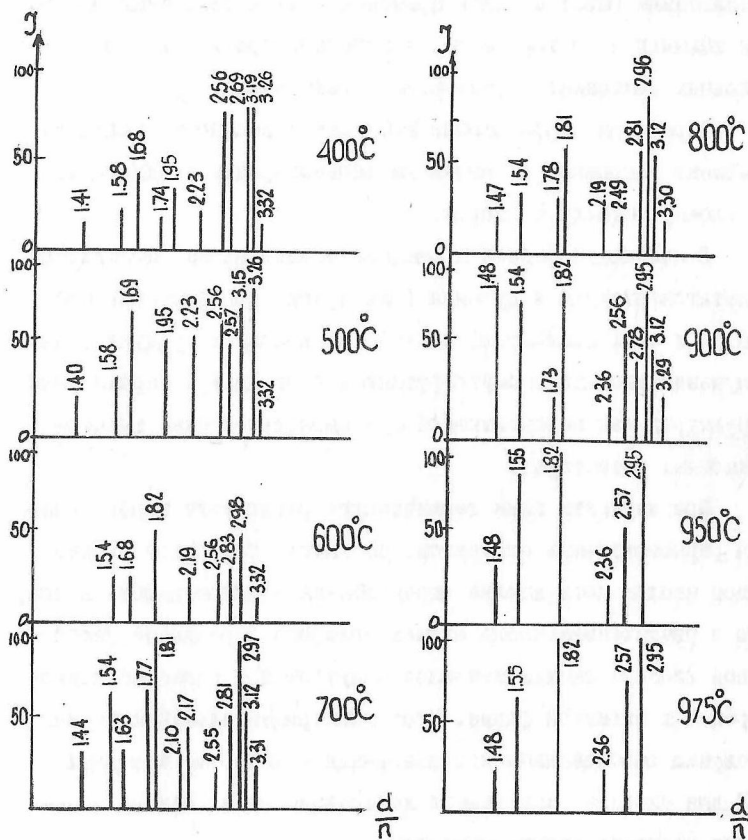


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы продуктов синтеза в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ при различных температурах.

эндотермический фазовый переход при $960_{\pm 5}^{\circ}\text{C}$, происходящей с потерей 0,1% от навески.

В последние годы возрос интерес к металлоорганическим соединениям (МОС) с целью применения их в различных областях техники и, в том числе, в микроэлектронике в качестве исходных компонентов резистивных материалов.

Термическое разложение МОС дает возможность получать в момент выгорания органики высокодисперсные и однородные по своему металлу и оксиды.

В настоящей работе проведено исследование по синтезу абиекатов висмута и рутения (или других органических производных этих элементов) в качестве исходных продуктов для получения двойных висмута-рутениевых оксидов с пироклорной структурой как перспективной функциональной фазы толсто-пленочных резисторов.

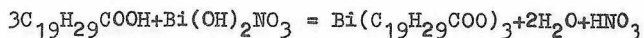
При изучении нами термического разложения карбоксилатов редкоземельных элементов: ацетатов, бензоатов и абиекатов наблюдалась вполне определенная закономерность в том, что с увеличением числа атомов углерода в радикале карбоновой кислоты оксиды металлов получают в более мелкодисперсной и активной форме. Этот экспериментальный материал послужил обоснованием использования в качестве исходных МОС для синтеза резистивных композиций на их основе абиекатов соответствующих металлов.

Синтез абиеката висмута.

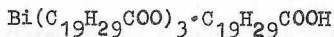
Синтез абиеката висмута осуществлялся по следующей разработанной методике.

Измельченная канифоль марки "А", содержащая от 80 до 98 масс.% абетиновой кислоты, расплавлялась и нагревалась до 180-200°C. В расплавленную канифоль постепенно вводился основной азотнокислый висмут. Смесь выдерживалась при температуре 200°C в течение 30-40 мин. и закаливалась на листе нержавеющей стали. Охлажденный абиеатат висмута измельчался в агатовой ступке и просеивался.

В основе синтеза лежит реакция:



При избытке канифоли продукт соответствует формуле



Синтез терпенсульфида рутения.

Проведенные предварительные исследования показали, что гидроксохлорид рутения в качестве исходной соли для синтеза абиеатата рутения не пригоден.

В поисках подходящего органического производного рутения для получения рутената висмута из МОС были проведены исследования по синтезу терпенсульфида рутения. Аналогом этого соединения послужил терпенсульфид золота, который разлагается при 450-10°C с образованием металлического золота.

Основным полупродуктом, необходимым для синтеза терпенсульфида рутения, является осерненный скипидар или "сернистый бальзам", получающийся при действии черенковой серы на скипидар, представляющий собой смесь индивидуальных

терпенов, или на чистые терпены. "Сернистый бальзам" из спиртового раствора $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ осаждает терпенсульфид рутения. Содержание рутения в терпенсульфидах рутения составляет 20 ± 1 масс. %.

Термогравиметрическое изучение процесса разложения терпенсульфида рутения в обычном режиме на воздухе показало, что выгорание органической составляющей начинается со 140°C с максимумом при 320°C . При $450 \pm 5^\circ\text{C}$ образуется RuO_2 , идентифицируемый рентгенографически.

Постадийное разложение абиетата висмута описывается схемой: $(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_3\text{Bi} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH} \xrightarrow{210-340^\circ\text{C}} \text{Bi}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{440-460^\circ\text{C}} \text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_x (0 < x \leq 1) \xrightarrow{\text{выше } 540-600^\circ\text{C}} \text{Bi}_2\text{O}_3$.

При $600-620^\circ\text{C}$ процесс термического разложения абиетата висмута полностью заканчивается с образованием Bi_2O_3 .

Сопоставление полученных результатов с данными по термическому разложению абиетатов других тяжелых (или переходных) металлов показывает принципиальную схожесть этого процесса, что должно указывать на небольшие различия в энергии связи $\text{M}-\text{O}$ для карбоксилатной группы, связанной с объемным органическим остовом.

Термообработка смесей органических производных рутения и висмута, как и в случае синтеза $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ из оксидов, проводилась при 800 и 950°C . Из данных рентгенофазового анализа следует, что при термообработке смеси MOC рутения и висмута при 950°C и выше образуется пироклор $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, а термообработка при 800°C приводит в двухфазным образцам $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11-x}$.

Для сравнительных испытаний проводилась термообработка смеси ацетата неодима и абиетата висмута, после которой образуется пироксид $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ независимо от температуры синтеза. Предварительные исследования показали нецелесообразность использования рутената неодима в качестве функционального материала резистивных композиций из-за высокого ТКС' резисторов на его основе.

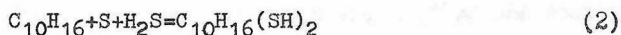
Изучение природы терпенсульфида рутения и механизма его образования

В работе обсужден механизм образования терпенсульфида рутения с применением ИК- и ЯМР-спектроскопии. В качестве индивидуального терпена использовали Δ^3 -карен. Снимали спектры чистого Δ^3 -карена и сернистого бальзама из него. Сравнение ИК-спектров чистого и осерненного Δ^3 -карена показывает, что в спектре осерненного Δ^3 -карена исчезает полоса 460 см^{-1} , характерная для чистого Δ^3 -карена, а появляется полоса поглощения с максимумом при 725 см^{-1} , которая отнесена к колебанию C-S связи. Появление новой полосы при 830 см^{-1} может быть отнесено к меркаптанной группировке. В ИК-спектре осерненного Δ^3 -карена в длинноволновой, малонаселенной различными линиями области появляется новая полоса при 550 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний C-SH. Исчезновение полосы 3020 см^{-1} , характерной для валентного колебания $\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{CHR}_3$ группы, в спектре осерненного Δ^3 -карена является доказательством того, что при действии на терпен серы раскрывается

двойная связь терпена. Следовательно, в процессе реакции серы с Δ^3 -кареном (или каким-либо другим терпеном) при соответствующих уровнях получается двойной меркаптан Δ^3 -карена. Его структурная формула представлена на стр. 15.

В ЯМР-спектре осерненного Δ^3 -карена наблюдается появление совершенно нового пика с химическим сдвигом 7 млн.д., что можно отнести к наличию в составе осерненного Δ^3 -карена цимола, химический сдвиг протонов которого как гомолога бензола должен лежать в районе 7 млн.д. Появление линии с химическим сдвигом 1,35 млн.д. отнесено к протонному резонансу группы S-H.

Обобщая данные ИК-спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса, можно считать, что механизм образования димеркаптана терпена представляется уравнениями:

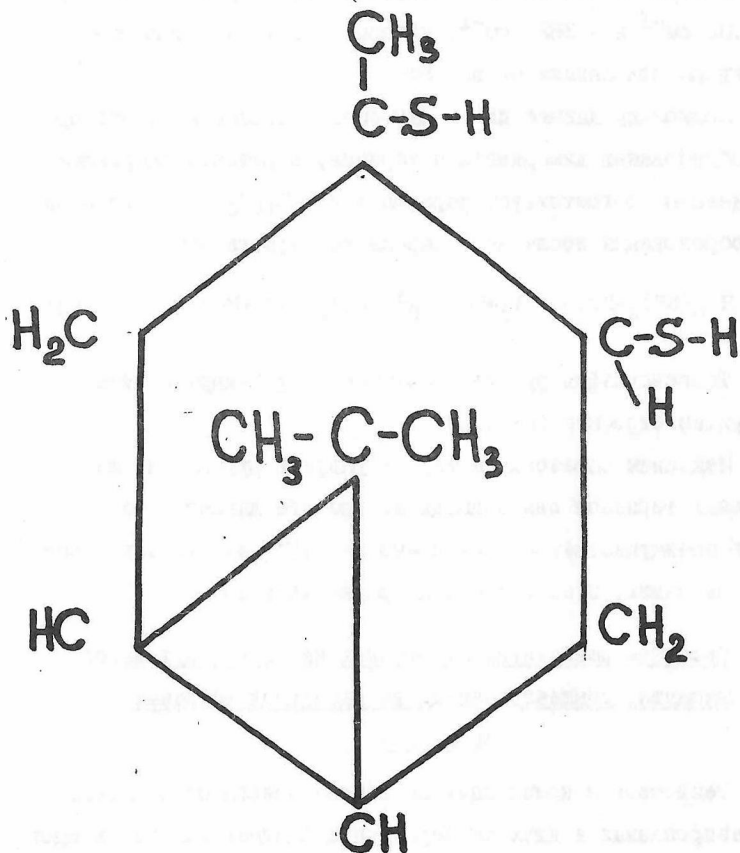


Усредненные по трем измерениям данные химического анализа терпенсульфида рутения (масс.%): Ru - 20,60; C - 47,35; S - 25,37; H - 6,53.

Для соединения $Ru(C_{10}H_{16}S_2)_2$ вычислено (масс.%): Ru - 20,32; C - 47,81; S - 25,50; H - 6,37.

Результаты анализа дают основание полагать, что терпенсульфиды рутения имеют формулу $Ru(C_{10}H_{16}S_2)_2$. ИК-спектр очищенного терпенсульфида рутения похож на спектр осерненного Δ^3 -карена, но характеристические линии ме-

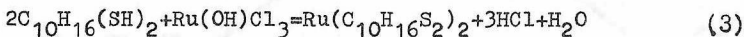
Структурная формула двойного маркаптана:



нее интенсивны и несколько размыты. Полностью отсутствуют колебания с частотой 830 см^{-1} и 550 см^{-1} , отнесенные к деформированным колебаниям группы C-SH .

В области $400-33 \text{ см}^{-1}$ отмечены слабые полосы при $370-380 \text{ см}^{-1}$ и 362 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связи Ru-S .

Поскольку данные ИК- и ЯМР-спектроскопии не противоречат образованию димеркаптана терпена, а рутенийсодержащему соединению соответствует формула $\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2)_2$, то реакция образования последнего выражается уравнением:



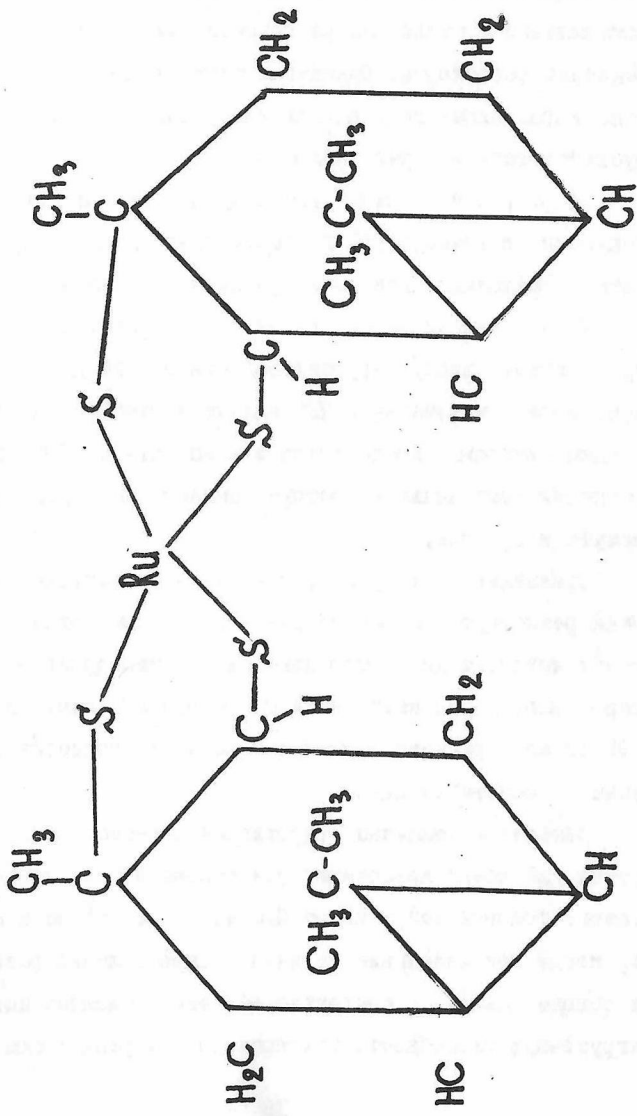
Терпенсульфид рутения в случае Δ^3 -карена имеет следующее строение (стр. 17).

Механизм образования терпенсульфида рутения из индивидуальных терпенов или скипидара, представляющего собой смесь преимущественно α -пинена и Δ^3 -карена, заключается в реакциях, представленных уравнениями I-3.

Свойства резистивных элементов на основе рутенатов висмута, синтезированных из различных исходных

продуктов

Резистивные композиции на основе смешанных оксидов, синтезированных в двух температурных режимах как из оксидов висмута и рутения, так и из органических производных этих элементов, подвергали всесторонним комплексным исследовани-



Строение терпенсульфида рутения

ям. Определяли зависимость удельного сопротивления и ТКС резистивных элементов от метода синтеза их функциональной составляющей с целью выбора оптимальных параметров толсто- пленочных резисторов. Оценивали также такие характеристики резистивных элементов, как их нагрузочная способность, теп- лоустойчивость и термостойкость.

На рис. 2 и 3 представлены кривые ТКС резисторов в за- висимости от температуры их термообработки для двух режимов синтеза смешанных оксидов из различных исходных продуктов.

Из полученных данных следует, что оптимальной темпера- турой синтеза висмута-рутениевой композиции для получения резисторов с минимальным ТКС является температура 950°C для исходных оксидных компонентов и температура 800°C для ре- зистивной композиции на основе органических производных висмута и рутения.

Сравнение гистограмм распределения величины сопротив- ления резисторов на основе резистивных композиций из раз- личных исходных продуктов показывает, что дрейф величины сопротивления для композиций на основе МОС лежит в пределах $\pm 10\%$ от его среднего значения и $\pm 25\%$ для резистивных компо- зиций на основе оксидов.

Изменение величины сопротивления резисторов от на- грузки для обеих композиций (на основе МОС и оксидов) в ди- апазоне токовой нагрузки от 0,5 до 12 Вт/см^2 не превысило 1% , тогда как изменение величины сопротивления резисторов на основе Ag-Pd составило 4% , что позволяет повысить нагрузочную способность толсто- пленочных резисторов на осно-

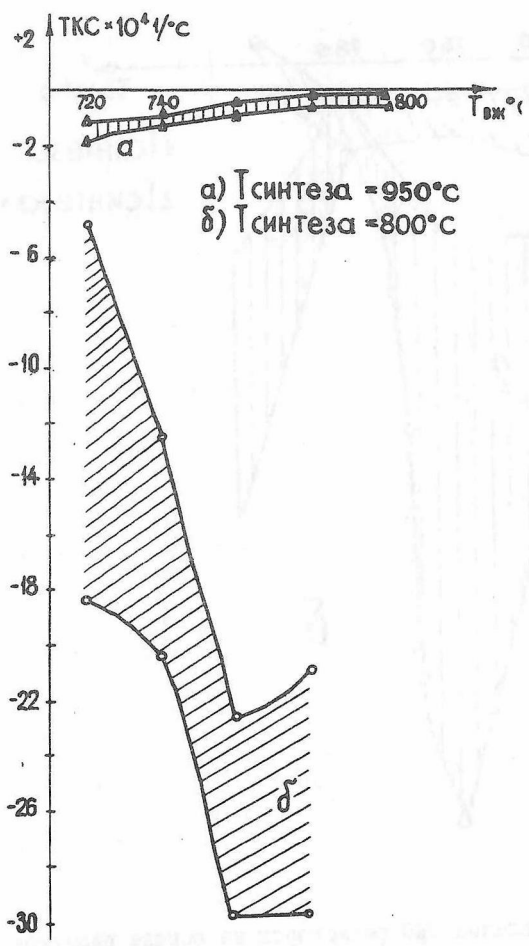


Рис. 2. Распределение ТКР резисторов на основе оксидной композиции в интервале $+25\dots+125^\circ\text{C}$.

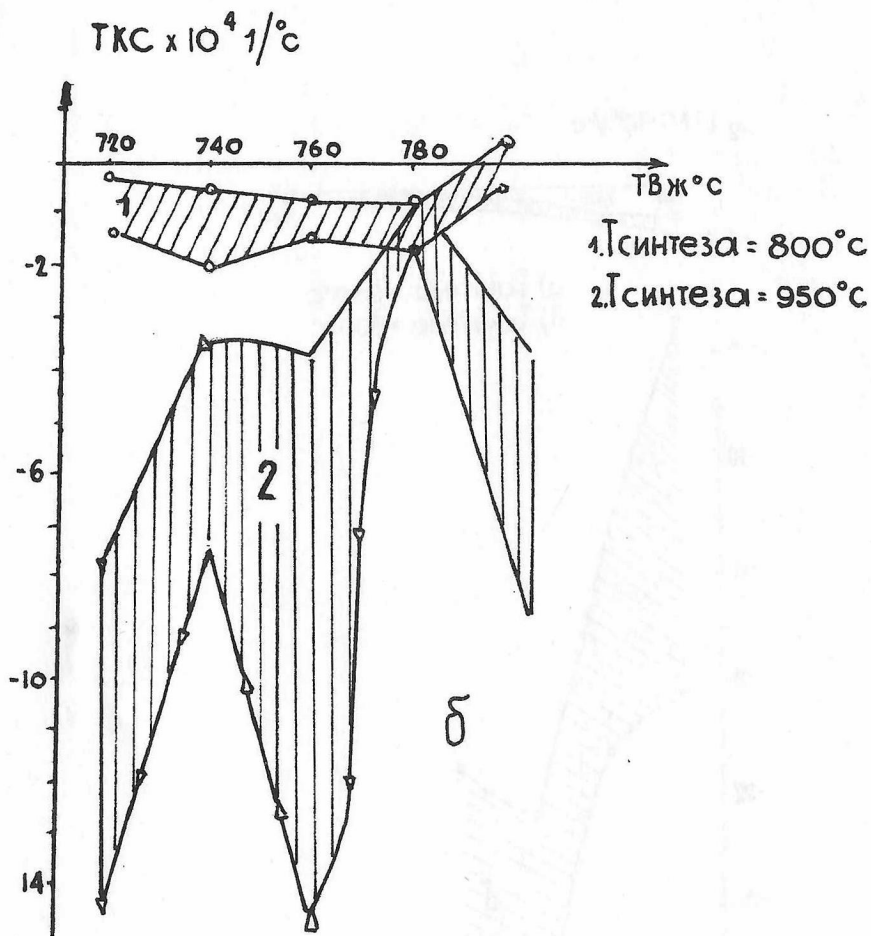


Рис. 3. Распределение ТКС резисторов на основе висмуторутениевой композиции, синтезированной из МОС, в интервале +25...+125°C.

ве соединений рутения.

Результаты испытаний резисторов, полученных на основе смешанных висмута-рутениевых оксидов, синтезированных как из оксидов, так и из органических производных висмута и рутения на длительную теплоустойчивость при температуре $+125^{\circ}\text{C}$ и 50-кратную смену температур ($-60...+125^{\circ}\text{C}$), показали, что изменение сопротивления всех обследованных резисторов не превысило $\pm 1\%$ (для оптимальных температур термообработки).

Испытания резисторов в атмосфере водорода при комнатной температуре показали высокую стабильность резисторов на основе висмута-рутениевой композиции к воздействию водородной среды.

С целью определения оптимального состава диэлектрической матрицы рутениевых резисторов проводились эксперименты, включающие исследования совместимости ряда свинцовоборосиликатных стекол с функциональной составляющей и влияния функционального состава стекол на электрические параметры резисторов. Критерием совместимости стекла с функциональной составляющей считались низкие (не более $\pm 220 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) значения ТКС и внешний вид резисторов.

Исследования показали, что "глянцевые" поверхности резисторов и низкие значения ТКС были получены с применением стекла СТЗ для резистивной композиции, синтезированной из МОС, и смесью стекол СТ1 и СТЗ в соотношении (масс.%) 80:20 для резистивной композиции, синтезированной из оксидов висмута и рутения. Добавки легкоплавкого стекла СТЗ к стеклу СТ1, имеющему оптимальные электрофизические парамет-

ры и высокие значения температур начала размягчения и плавления, позволила получить равномерно распределенную структуру функционального материала в диэлектрической матрице резистора и, как следствие этого, низкие значения ТКС.

Всесторонние испытания резистивных элементов, возжженных при различных температурах показали, что оптимальной температурой вжигания резисторов как на основе оксидной композиции, так и на основе органических производных висмута и рутения, является температура 820°C .

Результаты комплексного исследования резистивных материалов, синтезированных из различных исходных продуктов показали, что разработанные составы паст позволяют получать стабильные толстопленочные резисторы с параметрами на уровне лучших зарубежных образцов. Резистивные элементы на основе органических производных висмута и рутения по ряду параметров (ТКС, дисперсия величины сопротивления), а также по состоянию поверхности превосходят резистивные элементы, полученные на основе $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, синтезированного из оксидных компонентов. При этом очевидно, что реакция образования терпенсульфида рутения протекает избирательно. Это позволяет избегать негативных явлений, связанных с загрязненностью реактивного гидроксохлорида рутения. Поэтому для промышленного использования был рекомендован новый резистивный материал на основе органических производных висмута и рутения.

Внедрение этого материала в производство толстопленочных ГИС позволило решить важную народнохозяйственную задачу: исключить применение дефицитного серебра в производстве резисторных элементов ГИС, поднять на качественно новую

степень электрофизические параметры толсто пленочных резисторов и расширить их функциональные возможности.

2. Разработка метода получения пассивных элементов ГИС из растворов металлоорганических соединений

Разработка технологического процесса получения пассивных элементов толщиной от 1 до 2,5 мкм с высокой разрешающей способностью, сравнимой с разрешающей способностью метода фотолитографии, с одной стороны и простотой изготовления, присущей толсто пленочной технологии, с другой стороны расширяет область гибридной технологии и сокращает расход серебра при их изготовлении.

В результате проведенных исследований разработан химико-литографический метод.

Сущность его состоит в том, что раствор органических производных металлов наносится на диэлектрическую подложку методом полива с последующим центрифугированием, высушивается на воздухе и вжигается при температуре 550-900°C. В результате термообработки на диэлектрической подложке образуется сплошная проводниковая или резистивная пленка, из которой методом фотолитографии формируются проводниковые или резистивные элементы с четким рисунком и высокой разрешающей способностью.

Исходными веществами для получения проводниковых пленочных элементов являются абиетат серебра и абиетат висмута.

Абиетат серебра синтезирован методом осаждения из раствора нитрата серебра и исследован методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Установлена его формула $C_{19}H_{29}COOAg$ и приведены условия образования. При нагревании на воздухе абиетат серебра разлагается с образованием серебра при 450–460°C. Вводимый в раствор абиетат висмута дает при разложении Bi_2O_3 , прикрепляющий серебряную пленку к диэлектрической подложке.

Толщина проводникового слоя при однократном нанесении после термообработки при 800°C колеблется от 0,3 до 0,5 мкм в зависимости от вязкости рабочего раствора. После повторного нанесения раствора и термообработки при 600°C проводниковая пленка имеет толщину 1–2,5 мкм. Из сплошной серебряной пленки методом фотолитографии формируются проводниковые элементы и микрополосковые линии с удельным поверхностным сопротивлением 0,0025–0,0035 Ом/квадрат и адгезией 45–65 кг/см².

В этой же главе показана возможность оригинального способа изготовления резистивных пленочных элементов из растворов МОС химико-литографическим методом. Функциональной фазой резистивных пленок является $Bi_2Ru_2O_7$, синтезируемый непосредственно на диэлектрической подложке из смеси растворов терпенсульфида рутения и абиетата висмута в процессе их термообработки при 800–820°C.

Методом фотолитографии можно получать резистивные элементы с удельным поверхностным сопротивлением от $5 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^5$ Ом/квадрат. Легкость варьирования величиной сопротив-

ления только изменением содержания Vi_2O_3 в рабочем растворе по отношению к RuO_2 , возможность получения топологического рисунка резистивного элемента практически любой конфигурации являются несомненным преимуществом этого метода, особенно при использовании его в технике СВЧ.

На основе смеси растворов абиетатов серебра и висмута разработаны также проводниковые МОС-пасты, которые обычным методом трафаретной печати позволяют получать проводниковые пленочные элементы толщиной 0,3–0,5 мкм, что в 30–50 раз меньше, чем при использовании паст на основе порошковых компонентов. Удельное сопротивление таких пленочных элементов находится в пределах 0,005–0,020 м/квадрат в зависимости от содержания Vi_2O_3 в рабочем растворе в форме абиетата висмута, что достаточно для осуществления коммутационных линий в микросборках, а также для электрохимического наращивания слоя меди до 5–10 мкм с целью создания микрополосковых линий с удельным поверхностным сопротивлением до 0,003 Ом/квадрат.

Применение МОС-паст при изготовлении проводниковых элементов с малой толщиной слоев открывает возможность значительной экономии серебра. Удельные же потери электромагнитной энергии на микрополосковых линиях, выполненных МОС-пастами, на частотах до 10 ГГц на 20–30% меньше, чем у микрополосковых линий, выполненных по толстопленочной технологии.

3. Физико-химическое исследование мелкодисперсных порошков меди и разработка проводниковых паст на их основе

Создание отечественных медных проводниковых паст тормозилось отсутствием мелкодисперсного медного порошка, так как выпускаемая электролитическая медь (даже лучшие ее сорта) имеет средний размер частиц от 0,5 мкм и более, причем значительный процент частиц порядка 10-20 мкм. В то же время к медному порошку, применяемому в толсто пленочной микроэлектронике, использующей метод трафаретной печати, предъявляются следующие основные требования: малый размер частиц при определенной их геометрической форме, однородность фракционного и химического состава и стойкость к окислению при хранении.

Поэтому важнейшей задачей настоящей работы являлась разработка способов получения мелкодисперсных медных порошков и создание отечественных проводниковых паст на их основе с целью замены остродефицитного серебра в производстве проводниковых элементов толсто пленочных ГИС.

Мелкодисперсные стабилизированные порошки меди

Для получения мелкодисперсного медного порошка химическим восстановлением была опробована известная окислительно-восстановительная система Ti^{+3}/Ti^{+4} ($E^0 = 0,04$ В), обе формы которой находятся в растворенном состоянии.

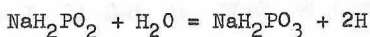
Порошок меди получался в результате реакции $CuSO_4 + Ti_2(SO_4)_3 = Cu + 2Ti(SO_4)_2$. В качестве восстановителя использовался промышленный 15% раствор сульфата титана (III).

Реакция образования медного порошка протекает при комнатной температуре практически мгновенно и полностью. Для придания медному порошку устойчивости к окислению, последний промывается 0,25% раствором натрового мыла, стабилизирующее действие которого обусловлено образованием на поверхности металлических частиц весьма стойкой пленки из его молекул, гидрофобные концы которых ориентированы "наружу".

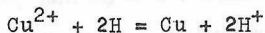
На основе порошка меди получены толсто пленочные медные проводники с удельным поверхностным сопротивлением 0,004-0,005 Ом/квадрат и адгезией к керамической подложке более 50 кг/см². Однако, регенерация из промывных вод $\text{Ti}(\text{IV})$ в $\text{Ti}(\text{III})$ значительно усложняет техпроцесс, требуя специального электролизера. Поэтому была разработана методика получения порошка меди восстановлением меди из ее водорастворимых солей гипофосфитом натрия ($E^0 = -0,5 \text{ В}$). Реакция протекает при температуре 80-85°C в течение 5-10 мин. Осажденный порошок меди стабилизируется 0,25% раствором натрового мыла и высушивается в вакуумном шкафу. Выход медного порошка составляет 97-99 масс.% от теоретического.

Процесс получения порошка меди протекает в две стадии:

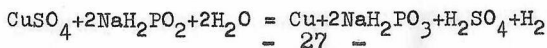
- каталитическое разложение гипофосфита водой с образованием атомарного водорода согласно уравнению:



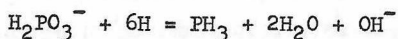
- восстановление ионов меди атомарным водородом:



Суммарная реакция:



Одновременно протекает реакция взаимодействия атмосферного водорода с дигидрофосфит-ионами:



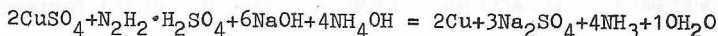
Установлено, что смесь газов, выделяющихся при восстановлении меди гипофосфитом натрия состоит из 88,5 об.% H_2 и 10 об.% PH_3 .

Разработанная методика получения мелкодисперсного стабилизированного медного порошка позволила впервые в стране создать проводниковые пасты на его основе для высокотемпературного отжига на керамических подложках. Однако, при внедрении методики получения медного порошка в производство отмечались небезопасность и токсичность его промышленного получения из-за выделения в процессе реакции большого количества водорода и значительного количества высокотоксичного фосфина, предельно допустимая концентрация которого в воздухе не более $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Была разработана методика получения мелкодисперсного медного порошка путем восстановления меди из растворов ее солей гидразином и его производными. Сущность ее состоит в следующем. К раствору $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нагретому до температуры $70-80^\circ\text{C}$ постепенно прибавлялся горячий раствор сульфата гидразина, доведенный раствором NaOH до $\text{pH}=9-10$. К образовавшейся суспензии приливался 25% раствор аммиака. Смесь выдерживалась при $70-80^\circ\text{C}$ до полного завершения реакции. Выход подсушенного стабилизированного порошка меди составляет 98% от теоретического. Рентгенофазовые исследования показали, что порошок меди однороден по своему фазовому

составу и не содержит примесей оксидов меди.

Суммарное уравнение реакции:



Полученный порошок меди опробовался в качестве функционального материала толстопленочных проводниковых паст, которые, как показали исследования, по своим электрофизическим параметрам не уступают пастам ведущих зарубежных фирм.

Гранулометрическое и термогравиметрическое

исследование порошков меди

Исследовался гранулометрический состав различных порошков меди и их нагревание на воздухе. Исследованию подвергались следующие порошки:

1. Промышленная электролитическая медь марки ПМС-IV(M-I).
2. Порошок меди (M-2), образующийся в электролизере непрерывного действия, разработанным Уральским политехническим институтом.
3. Порошок меди (M-3), полученный периодическим методом путем восстановления растворов ее солей серноокислым титаном (Ш).
4. Порошок меди (M-4), получающийся путем восстановления растворов ее солей гипофосфитом натрия.
5. Порошок меди (M-5), получающийся восстановлением ее водных растворов сульфатом гидразина.

Геометрия порошков M-I - M-4 исследовалась на сканирующем микроскопе JEOL-S , а порошок M-5 на приборе Супер-проб-733.

Электролитическая медь имеет размер частиц 5–10 мкм, а порошок меди М-2 от 2–5 мкм, в нем присутствуют дендритные образования, достигающие 10 мкм. Порошок М-3 более однороден по гранулометрическому составу, форма его частиц округлая, а их средний размер 2–4 мкм. Частицы порошка М-4 имеют размер 0,2–0,3 мкм, порошок однороден по гранулометрическому составу, форма частиц округлая. Средний размер частиц порошка М-5 от 0,5 до 1,5 мкм, форма частиц округлая.

Исследования показали, что проводниковые пасты, получаемые на основе порошков М-4 и М-5 обладают низким удельным сопротивлением, высокой адгезией к керамической подложке, хорошо смачиваются свинцово-оловянными припоями. Однако, применение в серийном производстве ультрадисперсных медных порошков с размером частиц менее 0,5 мкм (М-4) нежелательно, так как под частым действием механической сдвиговой нагрузки при печатании пасты через сетчатый трафарет частицы меди агрегируют между собой с образованием тонкой, но сплошной пленки, забивающей отверстия трафарета.

Процессы происходящие при нагревании мелкодисперсных порошков меди на воздухе, протекают в целом идентично. При 200–240°C имеет место рекристаллизация порошка, затем при 250–310°C первичное окисление меди до Cu_2O . В интервале 350–500°C протекает вторая стадия окисления до CuO . С повышением степени дисперсности порошков экзотермический эффект, соответствующий рекристаллизации, возрастает, а процессы окисления сдвигаются в сторону более низких температур. Исследования доказали невозможность использования медных паст для высокотемпературного отжига их в воздушной

атмосфере и возможность использования стабилизированных мелкодисперсных медных порошков в полимерных проводниковых пастах, термообработка которых возможна на воздухе до 200-220°C.

Разработка рецептов медных проводниковых паст

Основные данные исследования приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2
Адгезия медных пленок к керамике ВК94-I, кг/см²

Состав порошковой позиции, масс.%	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu - 97								
СТII - 3	22,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20	22,0	20,0
Cu - 95								
СТII - 5	55,0	60,0	58,0	85,0	65,0	66,0	75,0	65,0
Cu - 90								
СТII - 10	85,0	125,0	120,0	88,0	110,0	135,0	125,0	91,0

Как видно из таблицы 2, толсто пленочные медные проводники, полученные из порошковой композиции с содержанием 10 масс.% разработанного стекла СТII, обладают повышенной адгезией к керамической подложке.

Исследовали также влияние состава органического связующего на параметры проводниковых паст и элементов на их основе. Оценивалась условная вязкость паст, растекаемость паст после вжигания, измерялись адгезия и удельное поверхностное сопротивление проводниковых паст (табл. 3).

Таблица 3

Результаты испытаний медных проводниковых паст

Состав порошковой композиции, масс.%	Состав органического связующего	Условия вязкости пасты, мм	Растекание после зажигания, мм	Адгезия, кг/см ²	Удельное поверхностное сопротивление, Ом/квadrat
Cu - 95 СТII-5	Ланолин, вазелиновое масло, циклогексанол	19,0	0,025	68,0	0,005
Cu - 90 СТII-10	- " -	17,5	0,030	84,0	0,005
Cu - 90 СТII-5	Этилцеллюлоза, терпинеол	20	0,010	102,0	0,002
Cu - 90 СТII-10	- " -	18,5	0,015	142,0	0,003
Cu - 90 СТII-5	Этилцеллюлоза, бутилкарбитолацетат	20,0	0,010	97,0	0,002

Как видно из табл. 3, пасты на основе этилцеллюлозы имеют более высокую адгезию к подложке (на основе корунда) при меньшей величине удельного поверхностного сопротивления и меньшую растекаемость, что позволяет значительно повысить коммутационную плотность проводниковых элементов.

На детальный процесс изготовления медной проводниковой пасты разработана отраслевая технологическая инструкция УПО.046.588ТИ.

Исследование механизма спекания порошка меди в
проводник

Установлено, что при температурах ниже 800°C не происходит спекание частиц медного порошка, а при температурах выше 980°C происходит оплавление медных частиц, что приводит к разрывам медных проводниковых элементов. Температура термообработки медных паст в инертной атмосфере зависит от степени дисперсности медного порошка. Оптимальной температурой термообработки паст на основе порошка М-3 является температура $925-950^{\circ}\text{C}$, а паст на основе порошка М-4 $825-850^{\circ}\text{C}$. Для постепенного и более полного удаления продуктов разложения органического связующего из зоны термообработки необходимо соблюдать ступенчатый режим отжига.

Исследование механизма спекания медных порошков проводилось на сканирующем микроскопе Суперпроб-733 (Япония) при увеличении $1500\times$. Спекание порошка в проводник протекает в две взаимосвязанные стадии. На первой происходит рост шейки между частицами порошка и образование границы зерен. Рост шейки в присутствии расплавленного стекла имеет место не только между частицами, находящимися в состоянии точечного контакта друг с другом, но и между отдельными близлежащими частицами. На второй стадии происходит собственно рост зерен.

Наличие характерных стадий спекания при превращении медного порошка в проводник дает возможность получать малопористые плотноспеченные толсто пленочные проводники с высокими электрофизическими параметрами, хорошо поддающиеся процессу облуживания свинцово-оловянными припоями.

4. Практическое использование и технико-экономическая эффективность результатов исследования

Разработанная методика синтеза рутената висмута из МОС внедрена на химическом заводе им. Войкова (ТУ 6-09-05-1181-82 по А.с. № 723968 и № 626093). Выпускаемый промышленностью резистивный материал внедрен на ряде предприятий страны в производстве микросхем серий 201, 202, К201, К264, К424, которые выпускаются миллионными тиражами.

Технико-экономическая эффективность от внедрения в производство в качестве резистивного материала рутената висмута, синтезированного из МОС, заключается в следующем:

- а) исключается применение дефицитного серебра в производстве резистивных элементов ГИС. При этом в рамках только одного предприятия достигается средняя экономия металлического серебра 16 кг и металлического палладия 18 кг в год;
- б) расширяются пределы удельных поверхностных сопротивлений и улучшаются электрофизические параметры толсто пленочных резисторов;
- в) внедрение нового резистивного материала только на предприятии п/я В-8037 в указанные серии микросхем позволило

получить экономический эффект от снижения процента технологических потерь порядка 0,5 миллиона рублей в год.

Разработанные на основе нового химического соединения - абиегата серебра (А.с. № 744312) - МОС - пасты обеспечивают обычным методом трафаретной печати получение проводниковых пленочных элементов толщиной 0,3-0,5 мкм, что в 30-50 раз меньше толщины слоев в случае использования порошкового серебра. За счет высокой электропроводности серебра удельное сопротивление проводниковых элементов вполне достаточно для осуществления коммутационных линий в микросборках, а также для электрохимического наращивания меди с целью создания микрополосковых линий с удельным поверхностным сопротивлением до 0,003 Ом/квадрат. Разработанные МОС-пасты использованы при изготовлении микрополосковых линий (А.с. № 281316) в технике СВЧ и обеспечивают значительную экономию серебра.

Показано, что медь является материалом, позволяющим полностью заменить дефицитное серебро при изготовлении проводниковых элементов в толстопленочной технологии.

Методики получения мелкодисперсных стабилизированных порошков меди внедрены на предприятии п/я А-3481 (ТУ 6-09-27-200-85).

Наличие мелкодисперсных порошков меди дало возможность разработать составы отечественных медных проводниковых паст (УПО.029.006.ТУ). Медные проводниковые пасты внедрены в серийное производство двухуровневых БГИС серии К4, использованных в дисплеях, на предприятии п/я В-8037, что позволяет получать экономию серебра не менее 50 кг в год. Учиты-

вая растущую потребность в дисплеях, которая измеряется десятками тысяч штук, к концу XII - началу XIII пятилетки экономия серебра составит в среднем 195 кг и металлического палладия 56 кг в год в рамках только предприятия п/я В-8037.

ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение системы $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ при нагревании до 1000°C . Установлено, что при температурах $700\text{-}900^\circ\text{C}$ в системе имеются две фазы: $\text{Vt}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и $\text{Vt}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11-x}$, имеющий примитивную кубическую решетку с $a = 9,302 \text{ \AA}$, в соотношении около 1:1. При $960 \pm 10^\circ\text{C}$ фаза $\text{Vt}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11-x}$ необратимо переходит в пирохлор. Двухфазная система впервые исследована в качестве резистивного материала.

2. Впервые синтезировано новое химическое соединение - терпенсульфид рутения. Методами химического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена природа терпенсульфида рутения и предложен механизм его образования.

3. Впервые разработана методика синтеза двойного оксида $\text{Vt}_2\text{Ru}_2\text{O}_x$ из абиетата висмута и терпенсульфида рутения и установлена связь фазообразования в системе $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ с природой исходных материалов и температурой синтеза.

4. Впервые проведены всесторонние сравнительные испытания резистивных композиций на основе рутенатов висмута, синтезированных как из оксидов висмута и рутения, так и из их органических производных. Результаты сравнительных испн-

таний показали, что получены стабильные резистивные элементы с дрейфом величины сопротивления не более $\pm 1\%$, стойкие к работе в водородной среде.

5. Рекомендованы в серийное производство резистивные композиции на основе металлоорганических соединений висмута и рутения. Применение этих композиций в сочетании со стеклом СТЗ позволило получить высокостабильные резистивные элементы с ТКС менее $200 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ и диапазоном удельного поверхностного сопротивления от 50 до $1 \cdot 10^6$ Ом/квадрат.

6. Впервые методом РФА на автоматическом комплексе для сбора и обработки рентгенографических данных изучены физико-химические процессы, происходящие в пленке резистора при его формировании в ходе термообработки. Установлено, что аномальное понижение удельного поверхностного сопротивления резисторов на основе рутенатов висмута при температурах выше 800°C связано с частичным выделением диоксида рутения в объем резистивной пленки.

7. Впервые синтезирован абиетат серебра $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOAg}$ для получения проводниковых пленочных элементов, разработана промышленная методика его синтеза и установлен механизм его образования.

8. Разработан химико-литографический метод получения проводниковых пленочных элементов с малой толщиной слоев на растворах МОС, позволяющий формировать проводниковые элементы с четким рисунком и высокой разрешающей способностью. Доказана принципиальная возможность способа изготовления резистивных элементов на основе рутената висмута

из растворов МОС химико-литографическим методом.

9. Разработаны проводниковые серебряные МОС-пасты, позволяющие методом трафаретной печати получать проводниковые пленочные элементы толщиной 0,3-0,5 мкм, т.е. в 30-50 раз меньше, чем при использовании паст на основе порошковых компонентов, что ведет к существенной экономии серебра при одинаковых эксплуатационных параметрах элементов.

10. Впервые разработаны методики получения мелкодисперсных стабилизированных порошков меди восстановлением растворов ее солей гипофосфитом натрия и сульфатом гидразина. Изучена гесметрия медных порошков и установлено, что полученные порошки отвечают всем требованиям, предъявляемым к функциональным проводниковым материалам толсто пленочной микроэлектроники.

11. Впервые в качестве неорганического связующего медных проводниковых паст разработано стекло СТII, в состав шихты которого введен оксид меди. Стекло внедрено на Дулевском красочном заводе по ТУ РСФСР 20-7444-82.

12. Разработан оптимальный состав органического связующего, обеспечивающий хорошие реологические свойства, устойчивость и высокую разрешающую способность медных паст, а также состав проводниковых паст на основе медных порошков, позволяющий получать толсто пленочные проводниковые элементы с требуемыми электрофизическими свойствами.

13. Исследован процесс спекания медного порошка при формировании проводниковых элементов. Установлено, что наличие всех характерных стадий спекания обеспечивает получение

ние малопористых проводниковых элементов с низким удельным сопротивлением и высокой смачиваемостью свинцово-оловянными припоями.

14. Результаты работы внедрены на предприятиях ц/я В-8037 и ц/я А-348I с суммарным годовым экономическим эффектом 500 тыс.рублей.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Комаров В.П., Быстриков А.С., Шаплыгин И.С. Изучение системы $Ag-Ag_2O$ //Изв. АН СССР. Неорган.материалы. - 1974. - Т.10, вып.2. - С.365.
2. Комаров В.П., Морозов Г.П., Быстриков А.С., Шаплыгин И.С. Структура и электрические свойства резисторов на основе серебряно-палладиевой композиции //Электронная техника.- 1975. - Сер.5, вып.1. - С.3-7.
3. Айнштейн Р.Г., Беспамятнова Л.А., Комаров В.П. и др. Высокотемпературное стекло в качестве матричного элемента серебряно-палладиевых резисторов //Электронная промышленность. - 1976. - Вып.2. - С.26-28.
4. Комаров В.П., Киселев А.В. Получение толсто пленочных резисторов на основе резинатов палладия и серебра //Вопросы оборонной техники. - 1977. - Сер.22, вып.20. - С.38-41.
5. Комаров В.П., Морозов Г.П. Резистивные композиции на основе недефицитных материалов для толсто пленочных ГИС //Электронная промышленность. - 1983. - № I Т(23). - С.51-54.

6. Просычев И.И., Шаплыгин И.С., Комаров В.П., Лазарев В.Б. О соединениях в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ //ЖНХ. - 1979. - Т.24, № 10. - С.2839-2841.
7. Комаров В.П., Морозов Г.П. К вопросу синтеза рутената висмута //Электронная техника. - 1987. - Сер.6, вып.7. - С.77-79.
8. А.с. № 404350 СССР, МКИС07 I/12. Способ получения терпенсульфида золота/ В.П.Комаров, С.Г.Туманов, В.Г.Тюрникова. - Не публикуется, зарегистрировано 27.07.73.
9. Туманов С.Г., Комаров В.П., Быстриков А.С. О природе "черного зеркала", получающегося при обжиге препаратов жидкого золота //Стекло и керамика. - 1971. - № 8. - С.35-36.
10. А.с. № 626093 СССР, МКИС07С I49/26. Терпенсульфиды рутения как исходные продукты для резисторов и способ их получения /В.П.Комаров, В.Б.Лазарев, И.С.Шаплыгин. - Спубл. 30.09.78, Бюл. № 36.
11. Комаров В.П., Шаплыгин И.С. Синтез и физико-химические свойства $\text{V}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, полученного из различных исходных продуктов //ЖНХ. - 1982.- Т.27, вып.2. - С.292-296.
12. Shaplygin I.S., Komarov V.P., Lazarev V.B. //Journal of Thermal Analysis. - 1979. - V.15, No 1-2. - P.215-223.
13. Шаплыгин И.С., Лазарев В.Б., Комаров В.П. Термографическое исследование ацетатов некоторых РЗЭ //Тез.докл. УИ Всесоюз.совещ. по термическому анализу. - М., 1976. - С.92.

14. Комаров В.П., Лазарев В.Б. Условия образования и строение терпенсульфида золота //ЖНХ. - 1978. - Т.23, вып.7. - С.1865-1869.
15. Левин П.А., Комаров В.П. Получение препаратов жидкого золота на основе индивидуальных терпенов //ЖНХ. - 1972. - Т.65. № 6. - С.1235-1239.
16. Туманов С.Г., Комаров В.П. Препарат золота для стекла и керамики из индивидуальных терпенов //Изв.выс.уч.зав. Химия и хим.технология. - 1974. - Т.14, вып.12. - С.1880-1881.
17. Комаров В.П., Шаплыгин И.С., Лазарев В.Б. Получение препаратов жидкого золота на основе индивидуальных терпенов //Тез.докл. Всесоюзн.совещ. "Металлоорганические соединения для получения металлических и окисных покрытий" - Горький, 1974. - С.20-21.
18. Комаров В.П., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Синтез смешанных оксидов рутения из металлоорганических соединений //Тез.докл. XI Всесоюзн.Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. - Л., 1979. - С.49.
19. Комаров В.П., Шаплыгин И.С. Смешанные окислы рутения - перспективная составляющая высокостабильных толсто пленочных резисторов //Тез.докл. респ.научн.-техн.конф. "Приборы сопротивления и резистивная элементная база электроизм.приборов". - Кишинев, 1982 - С.88.

20. А.с. № 723968 СССР, МКИ²Н01С 17/05. Способ получения резистивного материала /В.П.Комаров, В.Г.Красов, Ю.Н.Шивалин и др. - Не публикуется, зарегистрировано 28.11.79.
21. Шаплыгин И.С., Комаров В.П., Лазарев В.Б. Синтез резистивных слоев серебра и висмута и получение проводящих пленок на керамике термическим разложением их смесей //Тез. докл. Всесоюз.совещ. "Металлоорганические соединения для получения металлических и окислых покрытий". - Горький, 1974. - С.19.
22. А.с. № 644312 СССР, МКИ²С07С61/30, Н01В1/00. Асметат серебра для получения резистивных и проводящих пленок в микроэлектронике и способ его получения /В.П.Комаров, В.Б.Лазарев, И.С.Шаплыгин. - Не публикуется, зарегистрирован 28.09.78.
23. Комаров В.П., Шаплыгин И.С. Химико-литографический метод получения проводниковых пленочных элементов с повышенной разрешающей способностью //Тез.докл.респ.науч.-техн.конф. "Приборы сопротивления и резистивная элементная база электроизм.приборов" - Кишинев, 1982. - С.70.
24. Комаров В.П., Киселев А.В. Химико-литографические методы изготовления пленочных элементов и микрополосковых линий //Вопросы оборонной техники. - 1982. - Сер.22, вып.34. - С.34-37.
25. А.с. № 666998 СССР, МКИ²Н01С17/00. Способ получения резистивного элемента /В.П.Комаров, И.С.Шаплыгин, В.Б.Лазарев - не публикуется, зарегистрировано 12.09.75.

26. А.с. № 547839 СССР, МКИ²Н01В1/00. Токопроводящая паста. /В.П.Комаров, Т.И.Слепцова, Р.Г.Айнштейн и др. - Спубл. 25.02.77, 5 юл. № 7.
27. А.с. № 785899 СССР, МКИ³Н01В1/02. Токопроводящая паста. /В.П.Комаров, Т.И.Слепцова, Л.М.Сальникова и др. - Спубл. 07.12.80, 5 юл. № 45.
28. А.с. № 281316 СССР, МКИ²Н01В1/00. Токопроводящая паста. /В.П.Комаров, Б.П.Лиховецкий, Р.Г.Айнштейн и др. - Не публ., зарегистрировано 1.09.88.
29. А.с. № 1019736 СССР, МКИ³В22Г9/24. Способ получения медного порошка /В.П.Комаров, В.Г.Красов, С.К.Скрябин и др. - Не публ., зарегистрировано 22.02.81.
30. Комаров В.П., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Медные проводниковые пасты - ближайшие заменители паст на основе благородных металлов //Тез.докл.респ.науч.-техн.конф. "Приборы сопротивления и резистивная элементная база электроизм.приборов" - Кишинев, 1982. - С.86.
31. Комаров В.П., Морозов Г.П., Скрябин. Медные проводниковые пасты //Электронная промышленность. - 1983. - № 11 (23). - С.54-57.
32. Комаров В.П., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Высокодисперсные медные порошки //Изв.АН СССР. Неорг.материалы - 1984. - Т.20, № 5. - С.776-779.
33. Айнштейн Р.Г., Комаров В.П., Беспямятнова Л.А. Новые перспективные материалы для толсто пленочной технологии //Матер.Первого отраслевого сов. "Обеспечение новыми материалами разработок и производства резисторов в XII пятилетке и последующие годы". - М., 1985. - С.26-27.

