

А.З. СКУРАТОВИЧ,  
В.А. ЗЕЛЕНИН, д-р. техн. наук,  
А.Т. ВОЛОЧКО, д-р. техн. наук  
(ФТИ НАН Беларуси)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СИЛИЦИДНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИЦИДНЫХ СПЛАВОВ**

**Введение.** Одними из самых наукоемких и технологически сложных отраслей электронной промышленности являются микро- и нанoeлектроника, охватывающие вопросы исследования, разработки и применения интегральных микросхем (ИМС). Развитие интегральных микросхем шло по пути уменьшения габаритных размеров, увеличения функциональных возможностей и ужесточения условий эксплуатации, что обуславливает необходимость повышения параметров тонкопленочных элементов, в частности, резистивных.

Встроенные в токопроводящие системы ИМС тонкопленочные резистивные элементы все шире применяют взамен диффузионных резисторов, что дает ряд преимуществ: низкий температурный коэффициент сопротивления, низкую паразитную емкость, более высокие радиационную стойкость и степень интеграции ИМС. Разработаны новые многокомпонентные резистивные материалы, обладающие лучшими электрофизическими свойствами и стабильностью, по сравнению с традиционными. К таким материалам относятся многокомпонентные системы на базе силицидов переходных, тугоплавких и редкоземельных металлов (Cr, Co, Ni, Mo, Ta, Y).

Основными способами получения резистивных материалов, в том числе в виде мишеней вакуумных распылительных установок, являются вакуумное литье, осаждение из газовой фазы, формование заготовок мишеней методом порошковой металлургии. При этом особый интерес представляет получение заготовок мишеней методом литья, ввиду ряда преимуществ по плотности, равномерности и

однородности распределения их элементного и фазового состава по сечению отливок.

Разработка технологии изготовления мишеней из резистивных материалов методом литья требует решения вопросов, связанных с высокими температурами плавления и литья высококремниевых сплавов, с их повышенными газонасыщенностью и хрупкостью, с трудностями механической обработки заготовок мишеней [1].

Первоочередным вопросом при создании новых резистивных материалов является вопрос о выборе компонентов и составлении систем резистивных сплавов. Наиболее изученными в настоящее время являются резистивные пленки системы Cr–Ni–Si. Однако со времени разработки резистивных сплавов этой системы серий МЛТ (МЛТ-3) и РС (РС3710) прошло почти 50 лет. Более высокую термическую стабильность и трещиностойкость мишеней можно обеспечить введением в них тугоплавких и редкоземельных металлов, что стало возможным в связи решением проблемы фракционирования сплавов путем отказа от технологии получения пленок методом испарения и разработке метода распыления мишеней.

Целью настоящей работы является разработка четырехкомпонентного резистивного сплава системы Co–Mo–Y–Si со сниженными температурами плавления для изготовления мишеней и катодов вакуумных установок методами литья.

Для достижения поставленной цели был разработан поэтапный метод расчета четырехкомпонентного сплава, включающего переходный металл (Co), тугоплавкий металл (Mo), РЗМ (Y) и кремний (Si) эвтектического состава. Проведен расчет температуры плавления и координаты эвтектик в системе Mo–Co–Y–Si.

Практическая значимость работы связана с перспективностью разработки технологии изготовления мишеней из резистивных сплавов эвтектических составов методом литья.

Методика расчета температур плавления и составов эвтектик в различных двух и многокомпонентных системах сплавов приведена в работе [2]. Исходными данными предложенной методики расчета являются температуры плавления входящих в эвтектики компонентов, которыми могут быть чистые элементы, химические соединения или твердые растворы предельной растворимости.

При поэтапном определении температуры плавления эвтектики много-компонентной системы сначала проводят расчет эвтектиче-

ской температуры компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. Коэффициент эвтектической температуры каждой пары определяют по формуле

$$T_{\text{эвт}} = K_{\text{эт}}(T_1 + T_2). \quad (1)$$

На следующем этапе расчет эвтектической температуры между эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента  $K_{\text{эт}}$ .

Расчет масштабного температурного параметра  $X$ , используемого при определении коэффициента эвтектической температуры  $K_{\text{эт}}$ , проводят по формуле

$$X = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)^{0,74}. \quad (2)$$

Для расчета коэффициента эвтектической температуры для сочетания переходных металлов с переходными и их соединениями предложена формула:

$$K_{\text{эт}} = 0,497 \exp(-0,2657X). \quad (3)$$

Расчет эвтектической концентрации проводили по известным температурам плавления компонентов ( $T_1$  и  $T_2$ ) и вычисленным значениям эвтектической температуры (в % по массе) по формулам:

$$C_{\text{эвт}}^{T_1} = [(T_2 - T_{\text{эвт}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%, \quad (4)$$

$$C_{\text{эвт}}^{T_2} = [(T_1 - T_{\text{эвт}}) / (T_1 + T_2 - 2T_{\text{эвт}})] \times 100 \%. \quad (5)$$

Принимая во внимание вышеизложенный принцип расчета многокомпонентных систем, определим сначала температуры плавления эвтектики тройной системы Mo–Co–Si путем расчета эвтектической температуры компонентов, разбитых по парам в порядке убывания температур их плавления. На следующем этапе выполним расчет эвтектической температуры между эвтектиками или с включением в расчет оставшихся непарных компонентов проводят с уточненными значениями коэффициента  $K_{\text{эт}}$ .

В соответствии с диаграммами состояний систем Co–Mo (рисунок 1), Co–Si (рисунок 2) и Mo–Si (рисунок 3) представляем систему Co–Mo–Si как двойную систему  $(\text{Co–Mo}_6\text{Co}_7)_{\text{ЭВТ}}\text{–}(\text{CoSi}_2\text{–Si})_{\text{ЭВТ}}$  с температурами плавления 1335 и 1259 °С соответственно.

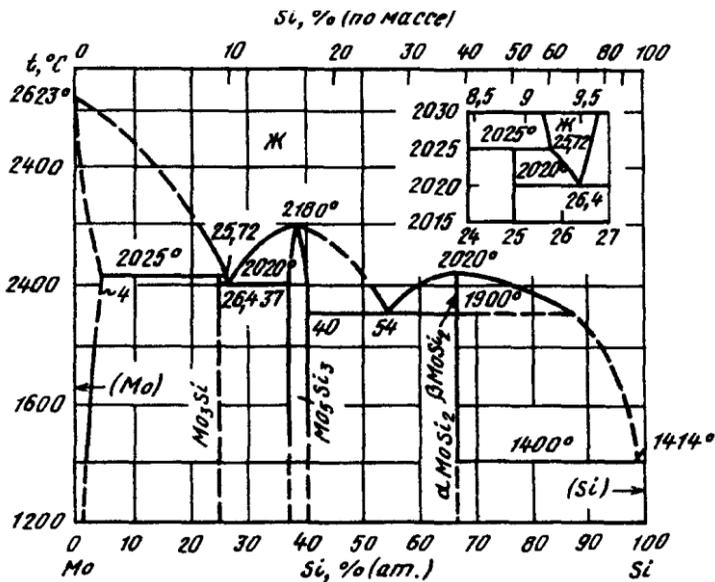


Рисунок 1 – Диаграмма состояний системы Mo–Si

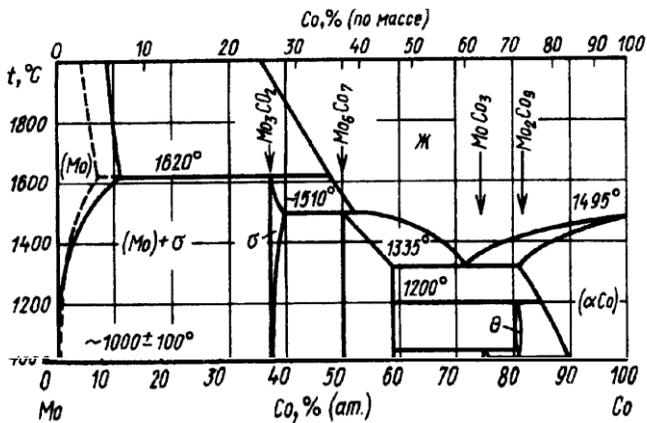


Рисунок 2 – Диаграмма состояний системы Mo–Co

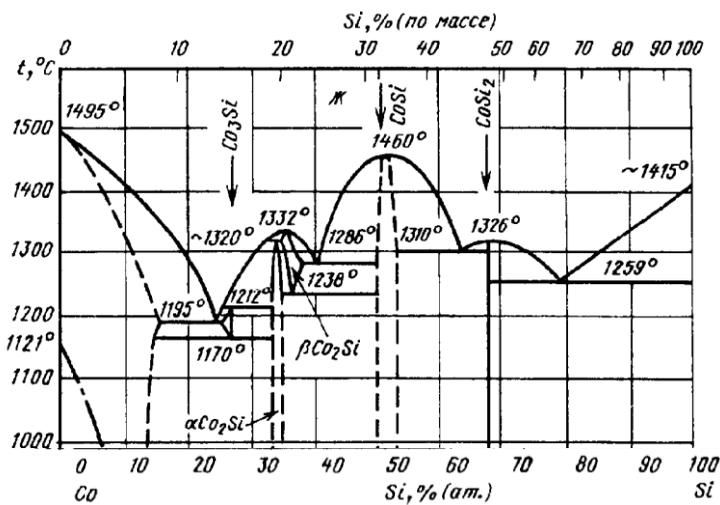


Рисунок 3 – Диаграмма состояний системы Co-Si

Проводим расчет температуры плавления системы Co-Mo-Si.  
Масштабный температурный параметр

$$X = (1335 - 1259) / (1335 + 1259)^{0,74} = 76/336 = 0,2262.$$

Коэффициент эвтектической температуры

$$K_{эТ} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,151) = 0,4681;$$

$$T_{эТ} = 0,4681 \times (1335 + 1259) = 1214,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Принимая температуру плавления тройной эвтектики равной 1215 °С, определяем концентрации элементов в ней по уравнению (4)

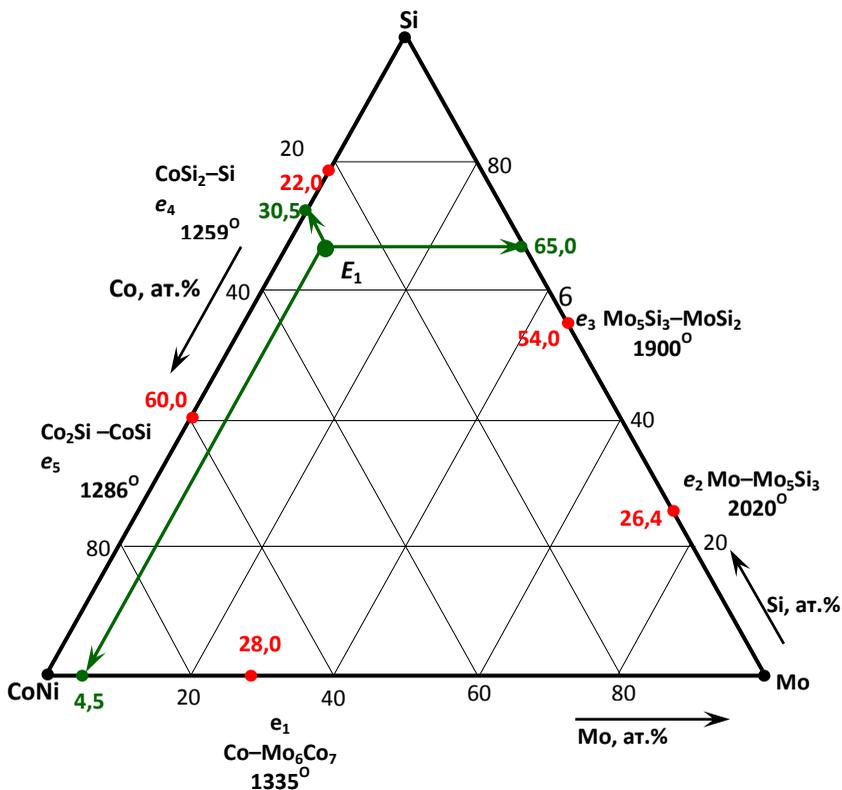
$$C_{эТ}^{T_1} = 100 \times (1259 - 1215) / (1335 + 1259 - 2430) = 26,8 \text{ мас. \%}$$

эвтектики (Co-Mo<sub>6</sub>Co<sub>7</sub>)<sub>эТ</sub>.

Концентрация (CoSi<sub>2</sub>-Si)<sub>эТ</sub> в тройной системе составляет 73,2 мас. %. В 73,2 мас. % эвтектики (CoSi<sub>2</sub>-Si)<sub>эТ</sub> состава 64,0 мас % Si и 36,0 мас % Co содержится 46,8 мас. % Si и 26,4 мас. % Co.

В 26,8 мас. % эвтектики  $(\text{Co}-\text{Mo}_6\text{Co}_7)_{\text{ЭВТ}}$  состава 60,0 мас. % Co и 40 мас. % Mo содержится 16,1 мас. % Co и 10,7 мас. % Mo.

Таким образом, установлено, что эвтектика в тройной системе Mo–Co–Si плавится при температуре  $T_{\text{ЭВТ}} = 1215^\circ\text{C}$  и содержит 10,7 мас. (4,5 ат.) % Mo, 42,5 мас. (30,5 ат.) % Co и 46,8 мас. (65,0 ат.) % Si. Положения эвтектических точек в тройной системе Mo–Co–Si представлено на рисунке 4.



$E$ : Co 30,5 (42,5 мас.) Mo 4,5 (10,7 мас.) Si 65,0 (46,8 мас.) ат. %;

$T_{\text{пл}} = 1215^\circ\text{C}$

Рисунок 4 – Положение двойных  $e_1$ – $e_5$  и тройной эвтектики  $E$  в системе Co–Mo–Si

В соответствии с работой [2] температуру плавления четверной эвтектики в системе Mo–Co–Si–Y можно рассчитать, используя в качестве исходных данных температуру плавления эвтектики  $\text{MoSi}_2\text{--Si}$  ( $1400^\circ\text{C}$ ) (рисунок 1), температуры плавления ее компонентов  $\text{MoSi}_2$  ( $2020^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Si}$  ( $1414^\circ\text{C}$ ), эвтектики  $\text{CoSi--CoSi}_2$  ( $1310^\circ\text{C}$ ) (рисунок 2), температуры плавления ее компонентов  $\text{CoSi}$  ( $1460^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CoSi}_2$  ( $1326^\circ\text{C}$ ), а также температуру плавления эвтектики  $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{--Si}$  ( $1230^\circ\text{C}$ ) и температуры плавления ее компонентов  $\text{Y}_3\text{Si}_5$  ( $1635^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Si}$  ( $1414^\circ\text{C}$ ) (рисунок 5).

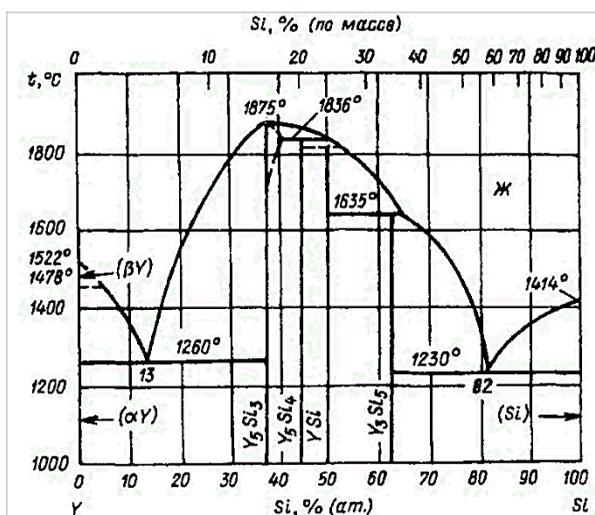


Рисунок 5 – Диаграмма состояний Y–Si

Уточненный расчет эвтектической температуры между эвтектиками  $(\text{Mo--Co--Si})_{\text{эвт}} - \text{Y}_3\text{Si}_5$  в соответствии с работой [3] проводим по формулам (1)–(3). Получаем:

$$X = 0,11; K_{\text{эвт}} = 0,497 \exp(-0,2657 \times 0,11) = 0,482; T_{\text{эвт}} \approx 1170^\circ\text{C}.$$

Принимая  $T_{\text{эвт}} = 1170^\circ\text{C}$ , определяем концентрации элементов в четверной эвтектике по формулам (4) и (5). Концентрация  $\text{Y}_3\text{Si}_5$  в четверной эвтектике составляет 29,41 мас. %. В 29,41 мас. %  $\text{Y}_3\text{Si}_5$  содержится 19,3 мас.% Y и 10,11 мас. % Si.

В 70,59 мас. %  $(\text{Mo--Co--Si})_{\text{эвт}}$  содержится 14,12 мас.% Mo, 22,97 мас.% Co, 33,5 мас.%  $\text{Si}_2$ .

Таким образом, установлено, что эвтектика в четверной системе Mo–Co–Si–Y плавится при температуре  $T_{\text{эвт}} = 1170$  °С и содержит 14,12 мас. % Mo, 22,97 мас. % Co и 52,8 мас. % Si и 10,11 мас. % Y.

**Заключение.** Установлено, что высококремнистая эвтектика в системе Co–Mo–Y–Si имеет температуру плавления 1170 °С, что ниже, чем у существующих резистивных сплавов серии РС, температуры плавления которых составляют от 1250 до 1570 °С. Снижение температуры плавления повышает вероятность получения трещиностойких заготовок мишеней из сплавов этой системы методом литья.

### Список литературы

**1. Синтезирование** специальных сплавов и получение на их основе катодов-мишеней для вакуумно-плазменного нанесения защитных покрытий на металлические изделия, разработка новых резистивных сплавов на основе силицидов, технологий изготовления из них мишеней методами литья: отчет о НИР (промежуточный) / ФТИ НАН Беларуси; рук. темы А.Т. Волочко. – Минск, 2016. – 29 с. – № ГР 20160879.

**2. Крукович, М.Г.** Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух и многокомпонентных системах / М.Г. Крукович // МиТОМ, 2005. – № 10. – С. 9–17.

УДК 669.714

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,  
В.А. ШЕЙНЕРТ,  
Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,  
И.Л. КУЛИНИЧ, А.И. ИВАНОВ (БНТУ)

### ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И МАРГАНЦА

Целью настоящих исследований является разработка технологических принципов получения лигатур на основе молибдена, хрома и марганца.