

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ РЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ

Н.Ю. Мельник, А.З. Скуратович, А.Т. Волочко, В.А. Зеленин, Л.П. Ходарина  
Физико-технический институт НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь

*В статье описан способ определения составов 3<sup>х</sup>- и 4<sup>х</sup>-компонентных систем резистивных материалов для получения мишеней методом литья. Проведен анализ составов резистивных сплавов серии РС, определены базовые системы сплавов, сделано предварительное заключение о литейных свойствах сплавов на основании их положения на двойных диаграммах состояния. Рассмотрена целесообразность введения в сплав редкоземельных металлов. Проведен расчет эвтектических составов резистивных сплавов в тройных системах Ni-Cr-La, Ni-Cr-Si, Cr-La-Si и La-Ni-Si. Проведен расчет эвтектического состава четвертной системы Ni-Cr-La-Si.*

**Ключевые слова:** резистивные сплавы, мишени, эвтектические составы сплавов, электрические свойства резистивных пленок

## DEVELOPMENT OF COMPOSITION RESISTIVE MATERIAL FOR THE PRODUCTION TARGETS BY CASTING METHOD

N.Yu. Melnik, A.Z. Skuratovich, A.T.Volochko, V.A. Zelenin, L.P. Hodarina  
Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus

*This article describes a method for determining the compositions 3- and 4-component systems resistive materials for the target casting. The compositions of resistive alloys of the RS series were analyzed, basic systems of alloys were identified. A preliminary conclusion was made about the casting properties of alloys on the basis of their position on double phase diagrams. The expediency of introducing rare-earth metals into an alloy was considered. The eutectic compositions of resistive alloys in the 3-component systems Ni-Cr-La, Ni-Cr-Si, Cr-La-Si and La-Ni-Si were calculated. The eutectic composition 4-component system Ni-Cr-La-Si was calculated.*

**Keywords:** resistive alloys, targets, eutectic compositions of alloys, electrical properties of resistive films

**E-mail:** bukato\_n@tut.by

## Введение

Уменьшение габаритных размеров и ужесточение условий эксплуатации изделий микро- и нанoeлектроники требует улучшения параметров тонкопленочных элементов, в частности резисторов, которые имеют более низкую стабильность по сравнению с дискретными резисторами. В связи с этим ведутся поиски новых материалов и технологий для расширения диапазона сопротивлений, уменьшения температурного коэффициента сопротивления (ТКС), снижения временной и термической нестабильности резистивных материалов, используемых в изделиях электроники. В последнее время появились новые четырехкомпонентные материалы, отличающиеся лучшими электрофизическими свойствами и стабильностью по сравнению с традиционными резистивными материалами. Такими являются новые системы на базе силицидов переходных и редкоземельных металлов (Co, Mn, La, Y).

Содержащие кремний резистивные сплавы серии РС широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов методом термического вакуумного испарения и магнетронного распыления. Присутствие силицидных фаз обеспечивает высокую стабильность свойств тонкопленочных элементов при высоких значениях поверхностного сопротивления. Преимуществом силицидных резисторов является то, что в процессе их получения и после термического стабилизирующего отжига кристаллическая структура тонких пленок имеет, как правило, мелкодисперсную структуру, а их фазовый состав остается неизменным в течение долгого времени. Это обеспечивает получение стабильных и надежных тонкопленочных резисторов с широким диапазоном поверхностных сопротивлений.

Многокомпонентные резистивные сплавы включают, по крайней мере, один переходной металл, наличие которого и определяет электрические свойства этих сплавов [1]. Это объясняется тем, что ближайший заполненный  $d$ -уровень в переходных металлах перекрывает  $s$ -уровень. При уровне Ферми  $d$ -уровень имеет большую плотность состояний относительно  $s$ -уровня и электроны проводимости переходят с  $s$ -уровня на  $d$ -уровень, где они уже почти не влияют на проводимость. В результате в подобных сплавах снижается количество свободных носителей. Низкий ТКС объясняется тем, что при повышении температуры электроны проводимости возвращаются на  $s$ -уровень. Увеличение числа свободных носителей компенсируется рассеиванием фононов, в результате ТКС снижается.

Несмотря на достаточно длительный период разработки и исследования материалов для резистивных пленок, принципиально новые составы для ИМС с субмикронными проектными нормами еще не найдены. Вследствие этого поиск новых резистивных материалов непрерывно продолжается.

## Постановка задачи и способ ее решения

Широкое распространение получили силицидные сплавы тройных систем (сплавы серии РС), которые обеспечивают изготовление тонкопленочных резисторов (ТПР) в широком диапазоне удельных сопротивлений. Все сплавы серии РС изготавливаются в промышленном масштабе в виде порошков и мишеней для ионно-плазменного распыления диаметром 125–200 мм [2].

Свойства ТПР, полученных из сплавов серии РС, приведены в табл. 1. Диапазон удельного поверхностного сопротивления (УПС) резистивных пленок, необходимых для решения большинства проблем микроэлектроники, практически перекрыт сплавами РС, но не все они технологичны, что касается изготовления мишеней. Из них получают прецизионные термостабильные ТПР с УПС до 1000 Ом/кв, ТКС менее  $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2].

Табл. 1

### Электрические свойства ТПР на основе сплавов серии РС

Марка сплава	Удельное сопротивление, Ом/кв	ТКС, $10^{-4} \text{ K}^{-1}$	Мощность рассеяния, Вт/см <sup>2</sup> , не более
РС-4800	100–1000	2	5
РС-3710	50–3000	1	5
РС-3001	800–3000	1	5
РС-1004	3000–50000	15	5
РС-1714	300–500	2	5
РС-4400	1000–5000	3	10
РС-4404	1000–5000	3	10
РС-4206	1000	0,5	2
РС-5402	5–100	0,5	2
РС-5406K	10–500	0,5	2
РС-5406H	50–500	0,3	2
РС-2005	$(8–50) \cdot 10^4$	12,0	5
РС-2310	$(1–8) \cdot 10^4$	12,0	5
РС-5006	3–20	0,5	5

Основными системами резистивных сплавов серии РС являются тройные системы Cr–Ni–Si и Cr–Co–Si.

Резистивные сплавы РС1004, РС3710, РС4206 и РС5406H являются трехкомпонентными и содержат Ni, Cr и Si. Для анализа сплавов целесообразно было пересчитать их химический состав в атомные проценты, результаты которого сведены в табл. 2.

Табл. 2

### Химический состав резистивных сплавов системы Ni–Cr–Si

N° сплава	Содержание компонентов, ат. %		
	Ni	Cr	Si
РС 1004	3,6	7,4	89,0
РС 3710	8,4	35,2	56,4
РС 4206	4,3	26,5	69,2
РС 5406 H	4,7	37,2	58,1

Предварительное заключение о литейных свойствах указанных сплавов можно сделать на основании их положения на диаграммах состояния систем Ni – Si, Cr – Si и Ni – Cr, приведенных на рис. 1–3.

Как следует из рис. 1, разброс температур плавления рассматриваемых сплавов составляет около 400 °С. Кроме того, в сплавах РС1004 и РС4206 при затвердевании формируется высокотемпературная модификация  $\beta\text{-NiSi}_2$ , которая при последующем остывании при температуре 981 °С превращается в низкотемпературную  $\alpha\text{-NiSi}_2$  ( $\beta\text{-NiSi}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-NiSi}_2$  при 981 °С), что повышает уровень механических напряжений в от-

ливках и приводит к их растрескиванию. В связи с этим высоккремнистые сплавы с никелем для изготовления мишеней должны иметь температуру плавления не выше 980 °С. Этому требованию больше всего отвечают сплавы РС3710 и РС5406Н.

Анализ расположения сплавов (по концентрации Si) на диаграмме состояния Cr – Si (рис. 2) свидетельствует о том, что при более высоком содержании кремния в сплаве РС4206 температура его плавления была бы ближе к эвтектической (1305 °С). Температуры плавления остальных сплавов достаточно близки к эвтектическим, что способствует повышению трещиностойкости отливок.

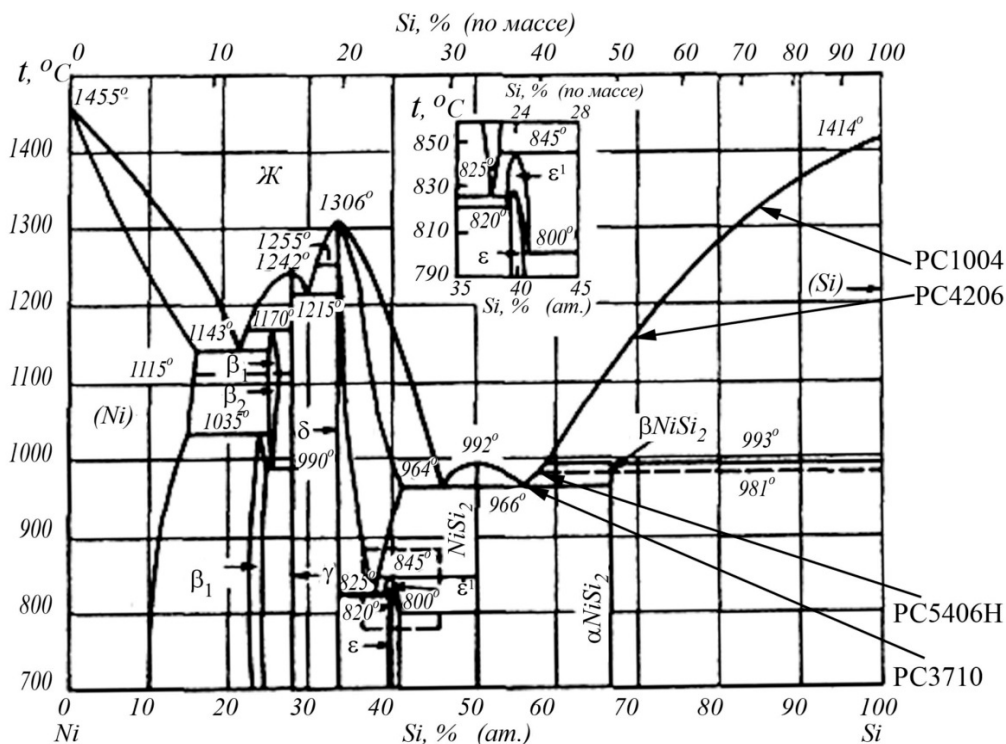


Рис. 1. Условное расположение сплавов РС на диаграмме состояния системы Ni – Si (по концентрации Si)

Анализ расположения сплавов (по концентрации Cr) на диаграмме состояния Ni – Cr (рис. 3) свидетельствует о том, что сплавы РС 3710 и РС 5406 расположены ближе к точке эвтектики Ni–Cr и поэтому более предпочтительны для изготовления мишеней.

Таким образом, предварительный анализ соответствия резистивных сплавов серии РС требованиям к трещиностойкости по отношению к точкам эвтектик на двойных диаграммах состояния показал, что предпочтение следует отдать сплавам РС 3710 и РС 5406Н. Более точное заключение о повышении работоспособности мишеней из резистивных сплавов можно сделать путем поиска точек эвтектик в тройной системе Ni–Cr–Si. Определение их координат позволит приблизить составы к эвтектическим и тем самым повысить литейные свойства и предотвратить образование микротрещин при кристаллизации и остывании отливок.

Для повышения трещиностойкости мишеней из резистивных сплавов и увеличения их ресурса целесообразно введение в них редкоземельных металлов (РЗМ). Системы РЗМ–Me–Si были изучены в работе [3]. Установлено, что в таких системах образуются соединения со сложным энергетическим спектром вблизи уровня Ферми. Одним из следствий возникновения такого состояния может быть аномально низкая

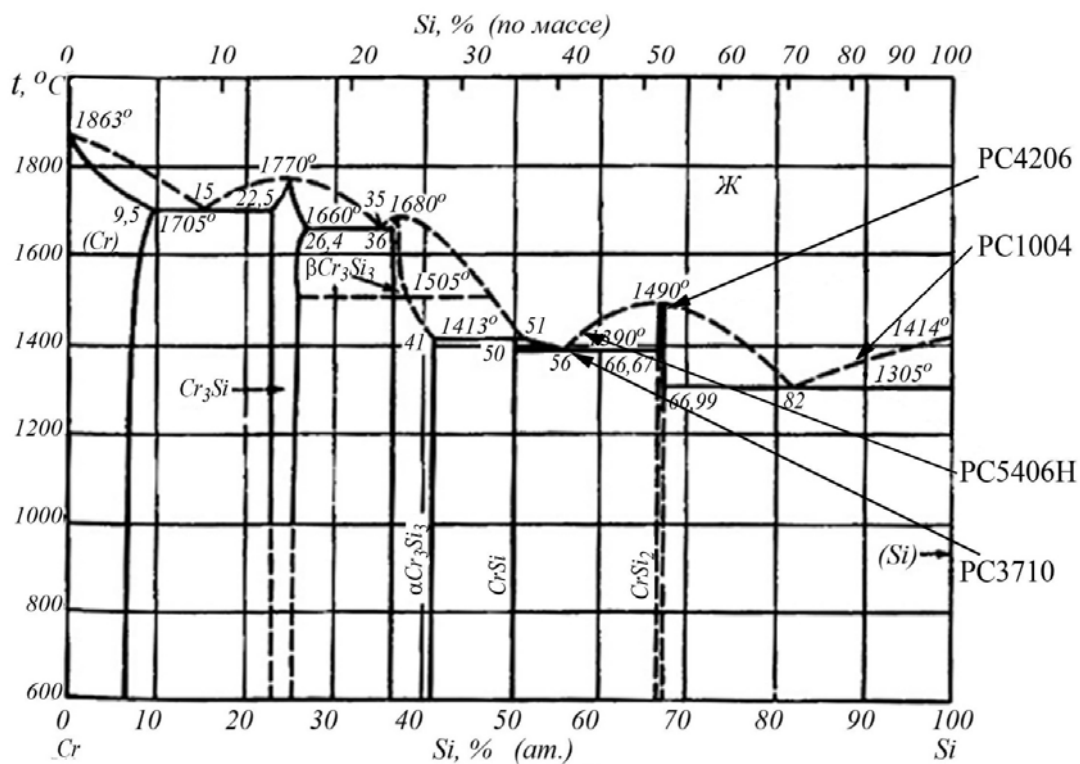


Рис. 2. Условное расположение сплавов РС на диаграмме состояния системы Cr – Si (по содержанию Si)

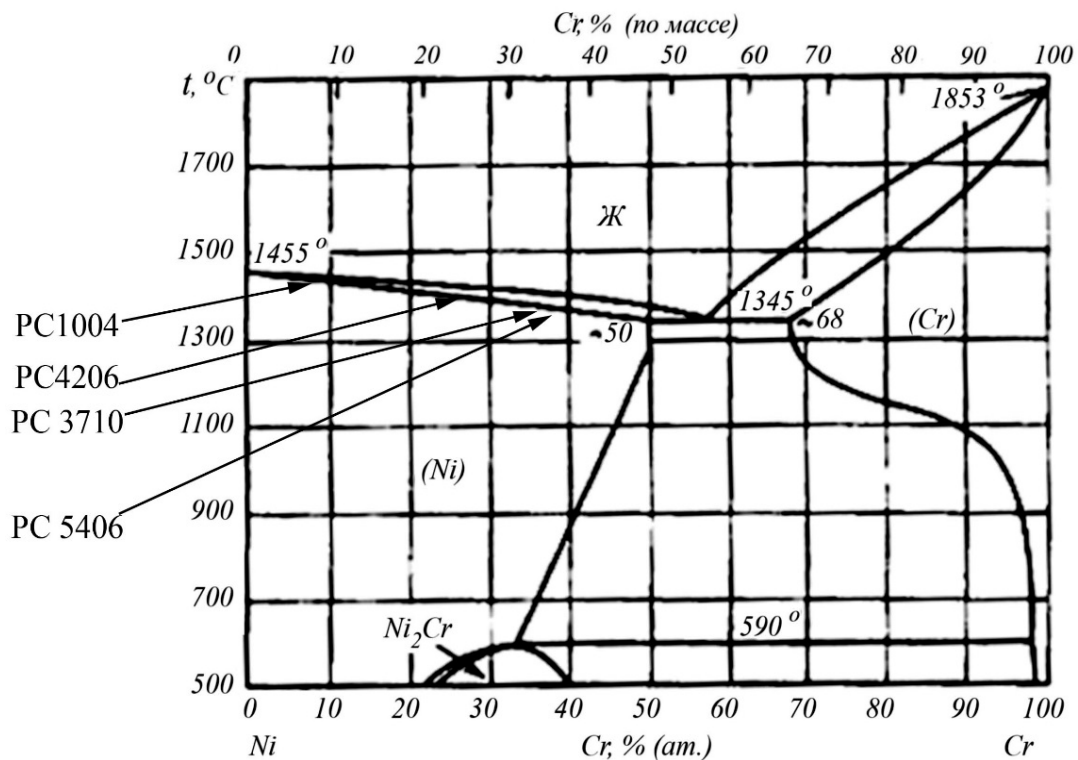


Рис. 3. Условное расположение сплавов РС на диаграмме состояния системы Ni – Cr (по содержанию хрома)

электропроводность за счет большой эффективной массы и чрезвычайно низкой подвижности носителей заряда.

Отличительной особенностью тройных систем на основе редкоземельных, переходных металлов и кремния является разнообразие типов взаимодействия между компонентами, в результате чего продуктом взаимодействий могут быть твердые растворы бинарных соединений, неоднородные сплавы и тернарные соединения.

Анализ результатов построения диаграмм фазовых равновесий в тройных системах РЗМ – Me – Si, информация о которых представлена в работе [3], показал, что по характеру взаимодействия эти системы можно разделить на три группы:

- системы, характеризующиеся незначительной растворимостью редкоземельного элемента в бинарных силицидах;
- системы, характеризующиеся значительной растворимостью редкоземельного элемента в бинарных силицидах;
- системы, характеризующиеся образованием тернарных соединений различного стехиометрического состава.

К числу первой группы относятся системы, в которых в качестве переходного металла используются цирконий, гафний, ниобий и др. Во второй группе представлены системы с переходными металлами – также гафнием и цирконием, однако в качестве редкоземельного элемента использован иттрий.

Наибольший интерес представляет группа систем, в которых обнаружено образование тернарных соединений типа  $R_xMe_ySi_z$ : система Ce–Ni–Si, в которой обнаружено существование 21 тернарного соединения, а также системы Y–Ni–Si, La–Ni–Si и др.

### Результаты и обсуждение

Методики поиска тройных эвтектик подробно изложены в работах [4, 5], согласно которым лучшим способом определения координат неинвариантных точек в многомерных фазовых диаграммах считается исследование их последовательными вертикальными двумерными разрезами, задавая при этом расположение каждого разреза в точке пересечения линейчатых гиперповерхностей с горизонтальной (гипер) плоскостью. Оценка точности получаемых этим способом данных в тройных и четверных системах эвтектического типа дана в работах [4, 6].

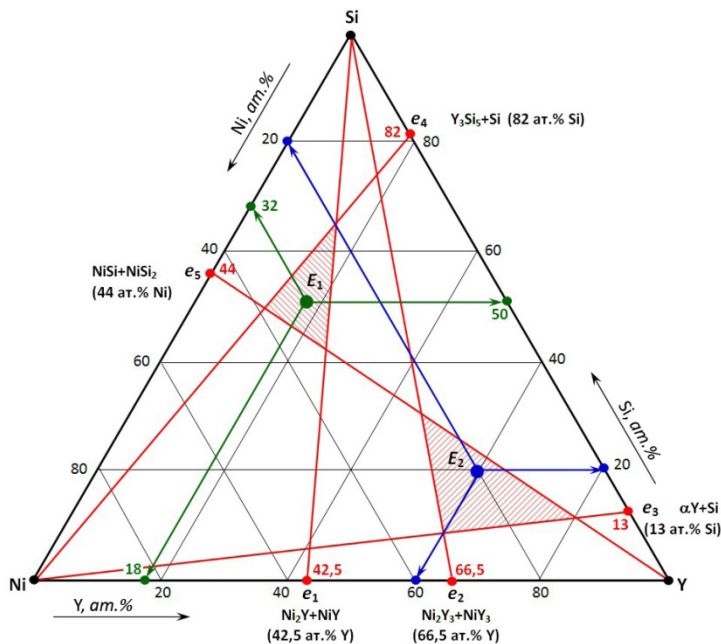
В соответствии с этими работами в тройной системе резистивного сплава Ni–Y–Si точки тройных эвтектик  $E_1$  и  $E_2$  (рис. 4) должны находиться в треугольниках, образованных сечениями тройной диаграммы вертикальными плоскостями, проходящими через вершины концентрационного треугольника и противолежащие им точки двойных эвтектик  $e_1, e_2, e_3, e_4$  и  $e_5$ . Таким образом, в соответствии с рис. 4, близкими к эвтектическим в системе Ni–Y–Si в первом приближении можно считать сплавы следующих составов, в ат. %: Ni<sub>32</sub>Y<sub>18</sub>Si<sub>50</sub> (точка  $E_1$ ) и Ni<sub>20</sub>Y<sub>60</sub>Si<sub>20</sub> (точка  $E_2$ ). Эвтектический сплав первого состава более привлекателен с точки зрения получения резистивных пленок с высокими значениями УПС, поскольку содержание кремния в нем в 2,5 раза выше, чем в сплаве второго эвтектического состава.

### Оптимизация состава сплава системы Ni–Cr–La–Si

Исходными данными для отыскания концентрационных координат эвтектических точек в четырехкомпонентной системе являются шесть двойных диаграмм состояния. Однако, поскольку диаграмма состояния системы La – Si до сих пор еще не построена, нами были проанализированы диаграммы состояния систем Y – Si и Ce – Si и установлено, что эвтектические составы  $Y_3Si_5 + Si$  и  $CeSi_2 + Si$  в этих системах содержат ~58 мас. % Si и кристаллизуются при температурах 1503–1473 К. Следовательно, можно

допустить, что в системе La–Si эвтектика  $\text{LaSi}_2 + \text{Si}$  также содержит ~58 мас.% (или 80 ат.%) Si и затвердевает при температуре ~1473 К.

Следующий этап решения поставленной задачи состоял в определении концентрационных координат эвтектических точек в четырех тройных системах: Ni–Cr–La, Ni–Cr–Si, Cr–La–Si и La–Ni–Si.



$$E_1 = \text{Ni}_{32}\text{Y}_{18}\text{Si}_{50} \text{ (ат.%)}; E_2 = \text{Ni}_{20}\text{Y}_{60}\text{Si}_{20} \text{ (ат.%)}$$

Рис. 4. Поиск координат точек тройных эвтектик в системе Ni–Y–Si

В системе Ni–Cr–La с использованием вышеприведенной методики установлено, что близким к эвтектическому можно считать сплав состава, в ат.%.  $\text{Ni}_{40}\text{Cr}_{20}\text{La}_{40}$  (точка  $E_1$ , рис. 5), в системе Ni–Cr–Si — сплав состава, в ат.%.  $\text{Ni}_{31}\text{Cr}_{31}\text{Si}_{38}$  (точка  $E_2$ , рис. 6), в системе Cr–La–Si — сплав состава, в ат.%.  $\text{Cr}_{15}\text{La}_{17}\text{Si}_{68}$  (точка  $E_3$ , рис. 7) и в системе La–Ni–Si — сплав состава, в ат.%.  $\text{La}_{18}\text{Ni}_{32}\text{Si}_{50}$  (точка  $E_4$ , рис. 8).

Следующий этап решения поставленной задачи состоял в определении концентрационных координат эвтектической точки в четверной системе по координатам эвтектических точек  $E_1$ – $E_4$  тройных систем.

Концентрационный тетраэдр четверной системы Ni–Cr–La–Si (вид со стороны кремниевого угла) с указанием точек тройных эвтектик  $E_2$ – $E_4$  представлен на рис. 9, а. В связи с тем, что в высококремнистых расплавах энергии связей типа Me–Si значительно превышают энергии связей между атомами металлов типа  $\text{Me}_n$ – $\text{Me}_m$  эвтектическая точка четверной системы  $E_5$  должна располагаться вблизи плоскости, проходящей через точки  $E_2$ ,  $E_3$  и  $E_4$ . Положение точки  $E_5$  определяем так же, как и положение точек тройных эвтектик. Для этого сначала необходимо определить точки пересечения плоскости, проходящей через точки  $E_2$ ,  $E_3$  и  $E_4$ , с ребрами тетраэдра. Рассмотрим сечения тетраэдра близкой к вертикальной плоскостью, проходящей через ребро Ni–Si и точку  $E_3$  ( $\Delta\text{NiSiH}$ , рис. 9, а) и плоскостью, проходящей через точки  $E_2$ ,  $E_4$  и вершину тетраэдра Si, которая пересекается с его основанием по линии  $ab$ . Эти секущие плоскости имеют общие точки: точку Si (вершина тетраэдра) и точку A, лежащую на пересечении линий NiH и  $ab$ . Следовательно, линия ASi является линией пересечения секущих плоскостей. И, наконец, при рассечении тетраэдра вертикальной плоскостью, проходящей





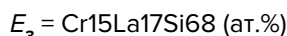
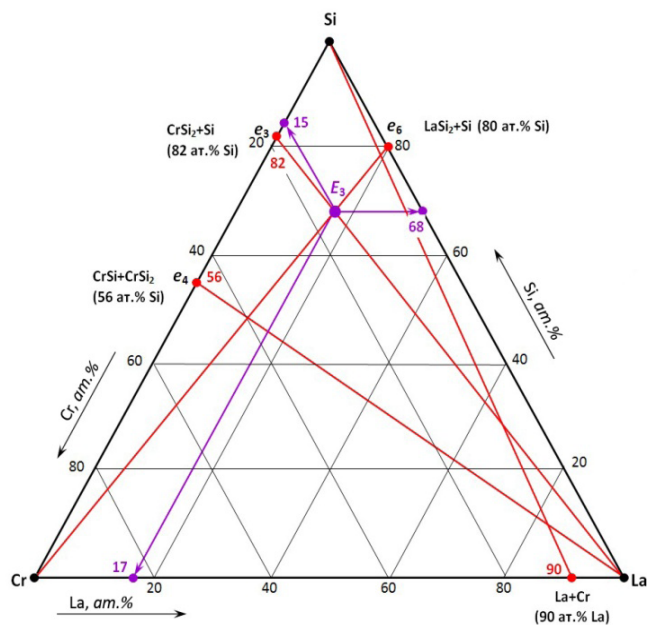


Рис. 7. Поиск координат точки тройной эвтектики  $E_3$  в системе Cr–La–Si

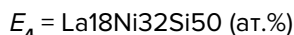
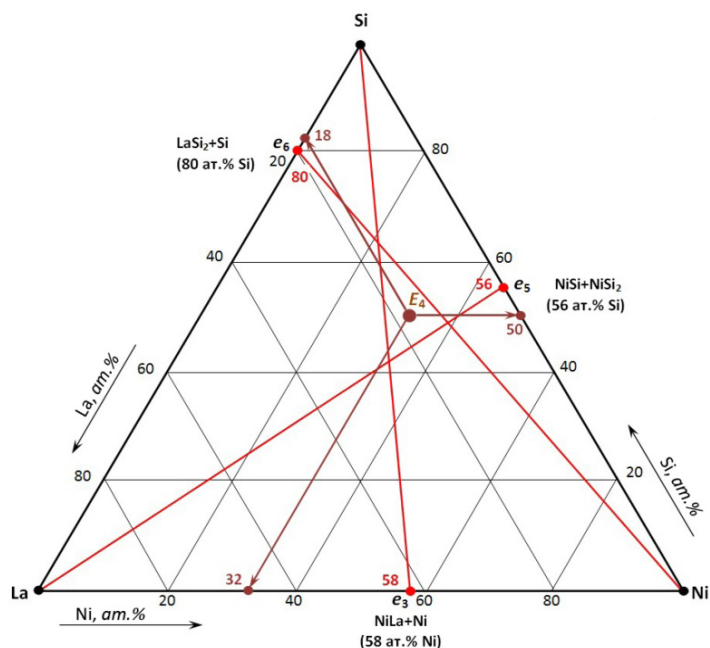


Рис. 8. Поиск координат точки тройной эвтектики  $E_4$  в системе Ni–La–Si

Концентрационные координаты найденной эвтектической точки  $E_5$  в соответствии с рис. 9, а без учета кремния составляют в ат.%.: Ni37Cr30La33. Приняв содержание кремния в сплаве в соответствии с рис. 9, б равным 56 ат.%, получим, что близким к эвтектическому можно считать сплав состава, в ат.%.: Ni16Cr13La15Si56. Температура затвердевания эвтектического сплава не должна превышать 1273 К, поскольку температуры затвердевания тройных эвтектических сплавов  $E_2$ ,  $E_3$  и  $E_4$  составляют ~1423, ~1273 и ~1373 К, соответственно.

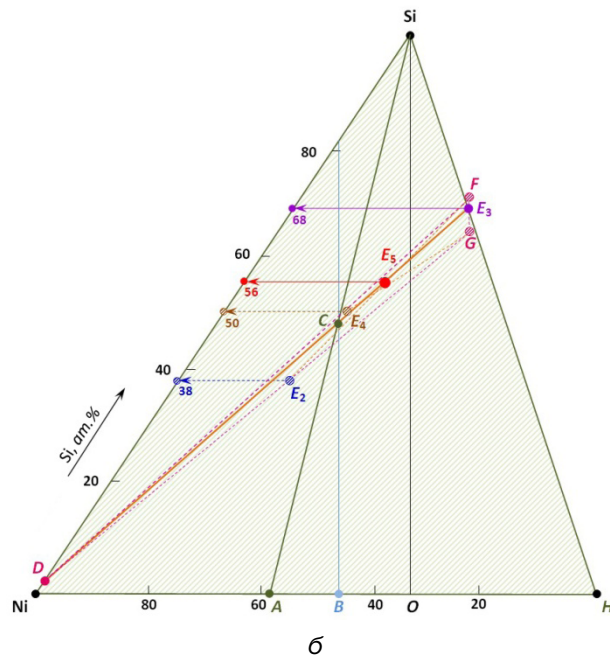
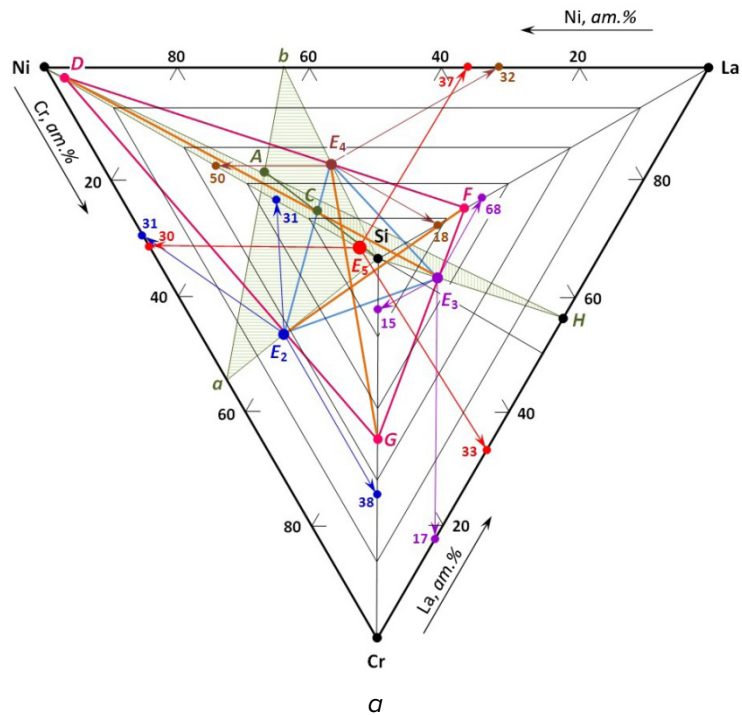


Рис. 9. Поиск координат четверной эвтектики  $E_5$  в системе Ni–Cr–La–Si:  
 а – вид со стороны кремниевого угла; б – сечение тетраэдра плоскостью  $\text{NiSiE}_3$

### Заключение

Таким образом в данной статье описан способ определения составов резистивных материалов для получения мишеней методом литья, который включал несколько этапов. На основании анализа составов резистивных сплавов серии РС были определены базовые системы сплавов, а именно Ni–Cr–Si. Были также проанализированы

двойные диаграммы состояния, на основании которых сделано предварительное заключение о литейных свойствах сплавов по их расположению по отношению к точкам эвтектик. Кроме того, для повышения трещиностойкости мишеней из резистивных сплавов и увеличения их ресурса было принято решение о введении в них РЗМ. Наибольший интерес представляли La, Ce, и Y, т.к. в системах, содержащих эти РЗМ, образуются тернарные соединения типа  $R_xMe_ySi_z$ . Для расчета четвертной системы Ni–Cr–La–Si необходимо было отыскать концентрационные координаты эвтектических точек шести двойных диаграмм состояния. Затем были определены концентрационные координаты эвтектических точек в четырех тройных системах: Ni–Cr–La, Ni–Cr–Si, Cr–La–Si и La–Ni–Si. Следующий этап решения поставленной задачи состоял в определении концентрационных координат эвтектической точки в четверной системе по координатам эвтектических точек тройных систем. В итоге получили состав – Ni<sub>16</sub>Cr<sub>13</sub>La<sub>15</sub>Si<sub>56</sub> (ат.%). Заготовки мишеней, соответствующие этому составу, полученные методом индукционной плавки в атмосфере аргона, отличались повышенной трещиностойкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология тонких пленок / Под. ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. – Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.2.- М.: Советское радио, 1977, с.768.
2. Скобленко, А.В. Материалы и методы получения высокостабильных тонкопленочных резисторов микросхем / А.В. Скобленко // ЗЭТ, 1982, №8. – С. 15–31.
3. Бодяк, О.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные элементы / О.И. Бодяк, Е.И. Гладышевский // Львов. Изд-во при Львовском университете "Вища школа", 1985. – С. 328.
4. Луцык, В.И. Анализ ликвидуса тройных систем / В.И. Луцык. – М.: Наука, 1987.
5. Луцык, В.И. Автоматизация анализа фазовых диаграмм с аддитивным ограничением поверхностей / В.И. Луцык // В сб. докл. 9-го Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы» Харьков. ННЦ ХФТИ, «Константа» – 2003. – С. 182–190.
6. Low-Melting Salt Mixtures Data: Errors in Concentration Coordinates / V.I. Lutsyk // Proceedings of the Electrochemical Society (Molten Salts XIII). – Vol. PV 2002-19. – p. 386.

#### REFERENCES

1. Tekhnologiya tonkikh plenok [The technology of thin films] / Pod. red. L.Majssela, R.Glehnga // N'yu-york, 1970. Per. s angl. pod red. M.I. Elinsona, G.G. Smolko. T.2.- M.: Sovetskoe radio, 1977, p.768. (in Russian)
2. Skoblenko A.V. Materialy i metody polucheniya vysokostabil'nykh tonkoplenochnykh rezistorov mikroskhem [Materials and methods for obtaining highly stable thin-film resistors of microcircuits]. ZET, 1982, №8. p.15–31. (in Russian)
3. Bodyak O.I., Gladyshevskij E.I. Trojnye sistemy, soderzhashchie redkozemel'nye ehlementy [Ternary systems containing rare earth elements]. L'vov. Izd-vo pri L'vovskom universitete "Vishcha shkola", 1985, p. 328. (in Russian)
4. Analiz likvidusa trojnyh system [Analysis of the liquidus of ternary systems] / V.I. Lucyk // Moscow, Nauka, 1987. (in Russian)
5. Lucyk V.I. Avtomatizaciya analiza fazovyh diagramm s additivnym ograneniem poverhnostej [Automation of analysis of phase diagrams with additive faceted surfaces]. V sb. dokl. 9-go Mezhdunarodnogo simpoziuma «Vysokochistye metallicheskie i poluprovodnikovye materialy» Har'kov. NNC HFTI, «Konstanta». 2003. p. 182–190. (in Russian)
6. Lucyk V.I. Low-Melting Salt Mixtures Data: Errors in Concentration Coordinates / Proceedings of the Electrochemical Society (Molten Salts XIII). Vol. PV 2002-19. p. 386.

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 11.05.18*