

*В. Г. Пермяков, В. И. Попов,
С. И. Сидоренко*

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ
МЕДИ В СОСТОЯНИИ ВАКУУМНЫХ
КОНДЕНСАТОВ И МАССИВНОМ СОСТОЯНИИ**

Получены данные об электрофизических свойствах ряда сплавов на основе меди и вакуумных конденсатов этих сплавов для выяснения возможности применения их в качестве

контактных площадок, проводящих шин и резисторов в гибридно-пленочных микросхемах.

При выборе сплавов для исследования мы руководствовались следующим:

1. Если требуется получить однородные по составу пленки исходного сплава, легирующие элементы при соответствующих концентрациях должны обладать упругостью пара, близкой к упругости для материала основы, с тем, чтобы фракционирование сплава на составляющие компоненты при испарении в вакууме было неосуществимым. При таком подходе к решению вопроса об улучшении комплекса свойств конденсата снижается проводимость пленки сплава по сравнению с пленкой чистой меди, но вместе с тем улучшаются такие свойства, как антикоррозийная устойчивость, адгезия к подложке, свариваемость. Эти конденсаты, по-видимому, должны быть устойчивыми по отношению к различного рода термическим воздействиям, так как легирующие компоненты распределены в них однородно.

2. Если вводить в исходный сплав элементы с сильно различающейся упругостью паров в относительно большом количестве, то при полном испарении навески следует ожидать неоднородного распределения легирующих компонентов по толщине пленки, создания высоколегированных зон у поверхностей пленки и обеднения легирующими элементами основы сплава. В этом случае элемент, обладающий наиболее высокой упругостью пара, должен иметь большое сродство к кислороду. Тогда, испаряясь преимущественно на начальных стадиях испарения навески, этот элемент обогатит зону пленки, прилегающую к подложке, обеспечив необходимую величину адгезии к последней.

Элемент с наиболее низкой упругостью паров, испаряясь преимущественно на заключительной стадии напыления, создает высоколегированную зону у внешней поверхности конденсата. Если этот легирующий элемент повышает коррозионную стойкость основы, то увеличение его концентрации у внешней поверхности пленки приведет к существенному повышению антикоррозийной стойкости пленки. Обеднение основы сплава за счет ухода легирующих элементов в приповерхностные зоны приведет к повышению проводимости конденсата по сравнению с проводимостью массивного материала. Таким образом, эффект фракционирования сплава на составляющие компоненты, который обычно стараются всячески уменьшить (при напылении резистивных или магнитных пленок), в данном случае может привести к существенному улучшению электрофизических свойств слоев.

В отличие от пленок малолегированных сплавов пленки высоколегированных сплавов, по-видимому, должны заметно менять свойства при термообработке вследствие выравнивания концентрации легирующих элементов по толщине. Однако в литературе этот вопрос не освещен.

3. Для выяснения качественных изменений, которые могут быть вызваны легирующими добавками в конденсатах сплавов меди, анализировались величина упругости паров [1, 2], величина нормального электродного потенциала [3], данные о влиянии легирующих элементов на электропроводность меди [4]. Легирующие элементы вводились со следующими целями: Mn, Cr, Se, Zr — для улучшения адгезионных свойств напыленных пленок; Ni, Co, Pd, Ge, Al — для улучшения их антикоррозионных свойств; Ti — для улучшения свариваемости пленок.

Сплавы при исследовании выплавлялись в атмосфере очищенного гелия с помощью нерасходуемого вольфрамового электрода в медной изложнице, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при 800°C в течение 24 часов. Послековки следовал дополнительный отжиг при 400°C в течение 10 часов.

Пленки сплавов готовились термическим полным испарением навески из молибденового или вольфрамового испарителя на установке УВН-2М-2 при разрежении не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Подложками служили пластины из ситалла марки СТ-50-1, поверхность которых была обработана по 14 классу чистоты. Температура нагрева подложек перед напылением составляла 300°C . Скорость напыления около $50 \text{ \AA}^{\circ}/\text{сек}$. После напыления пленки выдерживались в вакууме 20—25 мин, затем охлаждались в вакууме до 80°C . Напыление производилось через маски, конструкция которых позволяла получить модули, пригодные для измерения электросопротивления по четырехзондовой методике. Толщина пленок составляла $5000 \div 6000 \text{ \AA}^{\circ}$.

Погрешность при измерении электросопротивления составила 0,1%, удельного электросопротивления — около 10%.

Вакуумный отжиг проводился в универсальной вакуумной установке, созданной на базе вакуумного агрегата ВА-2-3 при разрежении $8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Температура отжига составляла 300 и 400°C , электросопротивление измерялось после 1 ч выдержки, двух и четырех часов. Температурный коэффициент электросопротивления вычислялся по результатам измерения электросопротивления при температуре $+125$ и $+20^{\circ}\text{C}$:

$$\alpha = \frac{R_{+125} - R_{+20}}{R_{+20} \Delta t^{\circ}}$$

Степень влияния легирующих компонентов на электропроводность пленок и массивных образцов различна. Влияние легирования более четко выражено в массивных образцах. Так, введение около 5% весовых добавок в медь увеличивает ее электросопротивление приблизительно на порядок, а 30% — на два порядка. В то же время электросопротивление конденсатов даже высоколегированных сплавов не превышает сопро-

тивления меди больше, чем на порядок (за исключением конденсата сплава 142). Электросопротивление большинства конденсатов малолегированных сплавов при толщине 5000–6000 Å не превышает более, чем на 10–20%, электросопротивление пленок чистой меди (табл. 1).

Таблица 1

Удельное электросопротивление сплавов в массивном состоянии и в состоянии вакуумного конденсата

№ сплава	Состав, ат. %; данные химического анализа	ρ , мком · см		$\Delta\rho/\rho$ после 4 ч отжига, %	
		Массивный образец	Пленка	300°C	400°C
36	Cu ВЗ	1,707	1,8	– 11	– 5
17	0,35 Mn 0,04Pd	2,775	1,9	+ 4	0
20	0,07 Pd	1,798	1,8	0	+ 6
21	0,19 Pd	1,937	1,9	0	0
22	0,3 Pd	2,02	2,1	– 8	0
25	0,58 Mn 0,20 Pd	3,448	1,8	+ 6	0
42	0,19 Al 0,04 Ce	2,039	1,9	+ 5	– 4
47	0,04 Ni 0,03 Ce	1,808	1,85	+ 8	0
74	2 Cr 10,2 Al	9,883	10	+ 11	0
118	1,15 Mn 5,06 Ge	19,748	8,5	+ 88	+ 89
164	1,4 Mn 6,3 Co	11,02	5	+ 8	– 6
165	1,4 Mn 4 Co 0,08 Ti	10,992	5	0	+ 6
173	2,19 Mn 5,6 Ni 0,11 Ti	13,548	13	– 8	– 8
142	31 Mn 21,4 Ni	108,56	72	+ 3	+ 15
130	35 Mn 0,13, Ce	100,22	10	+ 22	+ 170
131	33,6 Mn 0,21 Zr	102,0	13	0	+ 100
132	35 Mn 0,13 Ce 0,21 Zr	103,94	15	0	+ 15

Наиболее сильное различие в электросопротивлении конденсатов и массовых образцов наблюдается для сплавов, содержащих элементы с различно различающейся упругостью паров. Удельное электросопротивление конденсатов сплавов, содержащих элементы с близкой упругостью паров, при определенных концентрациях в меньшей степени отличаются от удельного электросопротивления исходного массивного образца.

При анализе табл. 1 и 2 следует помнить, что каждый приведенный в таблицах результат является усреднением данных, полученных при изучении нескольких образцов, напыленных в различных вакуумных циклах. Воспроизводимость удельного электросопротивления от напыления к напылению для одного и того же материала составляет 15% средней величины.

Анализируя с учетом сказанного результаты измерения электросопротивления конденсатов, отожженных при 300 и 400° С, необходимо отметить, что малолегированные сплавы являются термически устойчивыми. Аналогично ведут себя и конденсаты сложнолегированных сплавов 74, 164, 165, 142.

Таблица 2

ТКС сплавов в массивном состоянии и в состоянии конденсата

№ сплава	Массивный образец, $\times 10^8$	Конденсат, $\times 10^8$
36	3,95	4,0
17	3,39	3,3
20	3,79	3,3
21	3,48	2,3
22	3,37	3,6
25	1,80	3,0
42	3,19	3,9
47	3,73	3,5
74	0,95	0,67
118	0,35	0,96
164	0,03	0,52
165	0,04	1,3
173	0,53	1,28
142	— 0,08	— 0,46
130	— 0,02	2,2
131	0,007	0,92
132	0,02	0,72

Исследовался процесс конденсации сплава с 2,14 Cr; 3, 19 Al, ост. Cu, аналогичный по составу сплаву 74[5]. Электронно-оптический анализ показал, что на начальных стадиях испарения конденсат обогащен хромом, а на заключительных — алюминием с данными [1, 2] о давлении насыщающих паров этих элементов.

Таким образом, фракционирование было подтверждено экспериментально. Однако удельное электросопротивление конденсата и массивного образца сплава 74 в пределах погрешности одинакова. Поэтому, если имеется неоднородное распределение элементов в пленке, то для данного материала на удельное электросопротивление оно влияет несущественно. Термическая устойчивость данного сплава тоже может быть свидетельством несущественного влияния указанного распределения компонентов на свойства пленки.

По-видимому, частичное выравнивание концентрации элементов по толщине пленки имеет место в процессе напыления и во время выдержки конденсатов при 300°C в течение 20 мин после напыления. Кроме того, при конденсации по ряду причин температура конденсата может превышать температуру подложки на десятки градусов, что также будет способствовать развитию диффузионных процессов в конденсате [6, 7].

Иным образом ведут себя при отжиге высоколегированные материалы — конденсаты сплавов 130, 131, 132. Во время отжига при 300°C растет только сопротивление пленки сплава 130. Отжиг при 400°C приводит к существенному росту электросопротивления конденсата сплава 130 и в меньшей степени

сплава 131. Несколько увеличивается электросопротивление конденсаторов сплава 132. Это можно объяснить следующим. Согласно [8, 9] церий и цирконий образуют с медью фазы Cu_6Ce и Cu_3Zr . По-видимому, даже небольшое количество этих фаз в сплаве 132 тормозит диффузию марганца в медь.

Такой рост электросопротивления при отжиге высокомарганцевых конденсаторов, а также существенное отличие электросопротивления конденсаторов и массивных образцов являются следствием сильного фракционирования сплава на составляющие компоненты, а наблюдаемое при отжиге увеличение электросопротивления пленки — следствием развития диффузионных процессов в конденсате и выравнивания концентрации легирующих элементов по толщине пленки.

Существенно сказывается легирование и на температурном коэффициенте электросопротивления. Особенно этот эффект выражен в высоколегированных сплавах: ТКС этих сплавов в массивном состоянии на порядок (сплавы 118, 173) и даже на два порядка (сплавы 130, 131, 132, 142, 164, 165) ниже ТКС чистой меди. ТКС малолегированных сплавов в большинстве случаев находятся около значения ТКС чистой меди.

Сравнивая ТКС вакуумных конденсаторов с ТКС сплавов в массивном состоянии, необходимо отметить, что ТКС пленок больше, чем массивных образцов, причем этот эффект более очевиден для высоколегированных сплавов. Это можно объяснить фракционированием высоколегированных сплавов на составляющие компоненты при испарении. В этом случае электросопротивление образца меньше, чем массивного, а потому в соответствии с правилом Матиссена должен вырасти ТКС.

Итак, различие в электрофизических параметрах пленок и массивных образцов объясняется фракционированием сплавов на составляющие компоненты при испарении в вакууме. Высокотемпературный отжиг пленок способствует выравниванию концентрации элементов по толщине слоев, что сопровождается изменением электрофизических параметров конденсаторов ряда высоколегированных сплавов. Наибольшую стойкость к высокотемпературной обработке обнаруживают конденсаты малолегированных сплавов, а также высоколегированных сплавов 132, 74, 164, 165, 173.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Есипович Н. Н. Инженерные основы пленочной микроэлектроники. М., «Энергия», 1968. 492 с.
2. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963. 124 с.
3. Глинка Н. Л. Общая химия, М.—Л., «Химия», 1966. 529 с.
4. Гуляев А. П., Грусова Е. Ф. ЖТФ, 1950, XX, вып. I, с. 66—70.
5. Белоус М. В., Павленко Г. И., Попов В. И.—«Изв. вузов. Физика». 1971, № 8, с. 52—64.
6. Breitweiser G., Varadarajan B. N., Wafer J. «J. Vac. Sci. and Technol», 1970, vol. 7, № 1, p. 274.

7. Namba Joshikatsu, — «Japan. J. Appl. Phys». vol.7, № 7, p. 783.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., Metallurgizdat, 1962. 81 с.
9. Эллот Р. П. Структуры двойных сплавов. М., Metallurgizdat, 1970. 95 с.