

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ**

УДК 539 : 23

**К. К. Зилинг, Л. Д. Покровский**

*(Новосибирск)*

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КОНДЕНСАТОВ Cu-Be  
ДЛЯ НЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ  
ПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИКИ**

На основе изучения связи механических свойств конденсированных пленок сплава Cu-Be с их структурой установлено, что прочность этого материала не зависит от изменения фазового состава при старении, а определяется малыми размерами кристаллитов. Исследование особенностей рекристаллизации позволило найти режимы синтеза пленок, обеспечивающие высокие прочностные характеристики, необходимые для использования данного материала в устройствах пленочной электромеханики.

**Введение.** Интерес к пленочной электромеханике возник в конце 60-х годов после изобретения электромеханических модуляторов света [1, 2] и пленочных электростатических реле [3, 4]. Возрождение этого интереса в настоящее время связано с прогрессом в разработке электромеханических микродвигателей, устройств микропозиционирования и ряда других элементов этого класса [5–7].

Применение в перечисленных устройствах подвижных частей (мембран, пластин, язычков) из конденсированных пленок металлов и сплавов в качестве несущих конструкций привело, в свою очередь, к пониманию необходимости изучения механических свойств пленок и потребовало отношения к конденсатам не как к некоторому экзотическому объекту исследований, а как к конструкционному материалу, который должен обладать заданной совокупностью прочностных характеристик [8].

Установлено, что конденсаты ряда металлов и сплавов обладают повышенной по сравнению с массивными материалами прочностью [9], и это различие является следствием не масштабного фактора, а особенностей структуры и характера дефектов, возникающих при конденсации [10, 11]. В последние годы попытки реализации отдельных устройств микромеханики на используемых в микроэлектронике структурах обусловили достаточно фрагментарное изучение механических свойств пленок Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC [12, 13], в то время как существенных успехов в исследовании связи прочностных

свойств металлических конденсатов с их структурой и условиями осаждения получено не было.

В ранних работах нами было показано, что одним из наиболее перспективных материалов для обсуждаемых устройств являются конденсаты сплава Cu–Be, обладающие прекрасными упругими свойствами и прочностью [14] в совокупности с высоким сопротивлением ползучести и релаксации [15]. В то же время условия устойчивого получения данного комплекса механических свойств изучены совершенно недостаточно, поскольку не выяснены структурные особенности конденсатов Cu–Be, определяющие их механические свойства и связь этих особенностей с режимами синтеза.

Цель работы – изучение зависимости механических свойств и структуры пленок сплава Cu–Be от условий конденсации и в первую очередь от температуры подложки  $T_*$ . Параллельно проведены аналогичные исследования пленок меди как хорошо изученного модельного материала.

**Постановка эксперимента.** Получение пленок Cu и сплава Cu–Be толщиной 1,5–3,5 мкм проведено в вакууме  $(2-7) \cdot 10^{-6}$  торр. Для одновременного получения конденсатов при различных  $T_*$  в качестве подложки использовалось полированное медное кольцо прямоугольного сечения с разрезом. С одной стороны разреза была установлена печь, другой конец охлаждался. Перепад температур измерялся в шести точках термомпарами. Для отделения пленок от подложки осаждение проводилось на предварительно нанесенный слой NaCl толщиной ~0,1 мкм, который затем растворялся в воде. При получении обоих материалов использовался термостатированный испаритель [16], обеспечивающий неизменность температуры расплава во времени и по объему тигля.

Скорость осаждения Cu чистотой 99,997 % составляла 0,3–0,6 мкм/мин. Для получения пленок Cu–Be использовался сплав с 2,2 % Be. Поскольку в начале и в конце испарения концентрация Be в паре переменна и не соответствует концентрации в исходном материале [17], эти участки отсекались заслонкой. Скорость осаждения составляла 0,1–0,2 мкм/мин.

Изучение структуры проведено под электронным микроскопом BS-513 с помощью угольных реплик и на просвет после электролитического утонения. Для определения фазового состава использовалась электронография и рентгеновский анализ на  $\bar{K}_\alpha$ -излучении медного анода.

Прочностные характеристики измерены на полученных через маски образцах с размерами рабочей части  $8 \times 1$  мм. Установки и методы механических испытаний аналогичны описанным в [18].

**Результаты и обсуждение.** *Конденсаты меди.* На рис. 1, а приведены результаты измерения среднего размера кристаллитов  $\bar{d}$  в функции  $T_*$ . С помощью изучения в электронном микроскопе на просвет обнаружено, что в зависимости от условий получения структуры конденсатов могут быть условно разделены на три типа.

Первый тип характерен для наиболее низких  $T_*$  (60–150 °C): пленки состоят из кристаллитов неправильной формы размером  $d \sim 0,05-0,15$  мкм, содержащих значительное число дефектов. По рентгеноструктурным данным, полученным на аналогичных образцах [19], такая структура нестабильна даже при комнатной температуре: с течением времени увеличивается размер блоков, меняется уровень микронапряжений и количество дефектов упаковки. Все эти данные свидетельствуют об интенсивном протекании процессов отжига и, вероятно, низкотемпературной рекристаллизации.

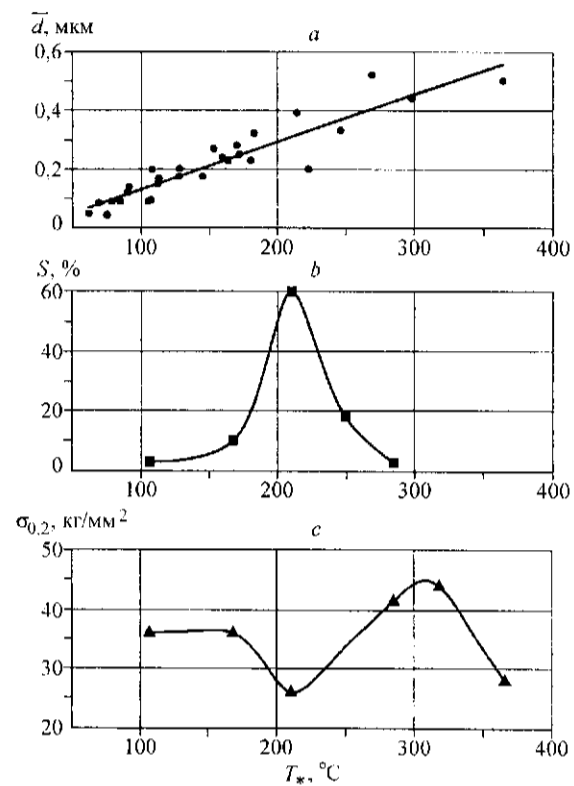


Рис. 1. Зависимость от температуры подложки: *a* – среднего размера кристаллитов  $\bar{d}$ ; *b* – доли площади пленок  $S$ , занятой крупными зернами; *c* – предела текучести  $\sigma_{0,2}$  конденсатов меди

При увеличении  $T_s$  наблюдается второй тип структуры. Наряду с увеличением среднего размера кристаллитов в соответствии с рис. 1, *a*, появляются «крупные» зерна с  $d \sim 2-4$  мкм, практически свободные от дислокаций. С ростом  $T_s$  количество таких зерен проходит через максимум, как это видно из рис. 1, *b*, на котором приведена объемная доля «крупных» зерен в функции  $T_s$  для одной из партий пленок. Для различных партий значения  $T_s$ , отвечающие этому максимуму, в зависимости от условий получения, в частности от содержания кислорода и паров воды, изменяются в пределах  $\sim 100-200$  °C. Отсутствие «крупных» зерен на специально полученных пленках толщиной  $h \sim 0,1$  мкм, а также меньшее их количество на репликах по сравнению с измерениями на просвет свидетельствуют о протекании рекристаллизации в основном при росте. Рассматриваемая структура близка по характеру структурам массивных металлов после рекристаллизации из малого числа центров [20].

Третий тип структуры наблюдается при дальнейшем увеличении  $T_s$  (обычно свыше 200 °C): размер кристаллитов становится более однородным и в соответствии с рис. 1, *a*  $\bar{d}$  составляет 0,4–0,7 мкм в зависимости от  $T_s$ . Внутри зерен обнаружены только отдельные двойники отжига. Структура стабильна при комнатной температуре и образована, по-видимому, в результате рекристаллизации при росте, на что указывает увеличение  $\bar{d}$  с ростом  $h$  [11].

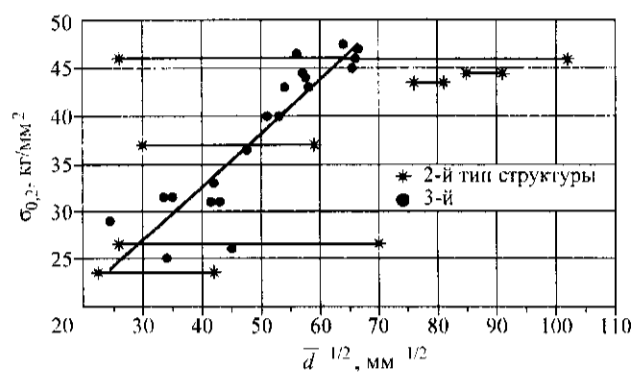


Рис. 2. Зависимость предела текучести от размера зерна для конденсатов меди

На рис. 1, с приведен предел текучести  $\sigma_{0,2}$  в функции  $T_*$  для той же партии образцов, что и на рис. 1, b. Видно, что «провал» на кривой  $\sigma_{0,2} - T_*$  соответствует положению максимума «крупных» зерен и, таким образом, существует корреляция между  $\sigma_{0,2}$  и  $d$ . Учитывая результаты работ [11, 21], сопоставим результаты измерений  $\sigma_{0,2}$  с известной формулой Холла – Петча:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K\bar{d}^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – предел текучести монокристалла, а  $K$  – параметр, связанный с величиной пластической деформации и модулем сдвига. На рис. 2 представлена зависимость  $\sigma_{0,2}$  от  $\bar{d}^{-1/2}$  для второго и третьего типа структуры. Для второго типа указано не только значение  $\bar{d}$ , но и приблизительная величина «крупных» зерен  $d_*$ . Видно, что для третьего типа структуры соотношение (1) выполняется достаточно хорошо. Для второго типа значение  $\sigma_{0,2}$  соответствует некоторому  $d$ , промежуточному между  $\bar{d}$  и  $d_*$ . Таким образом, «провал» на кривых  $\sigma_{0,2} - T_*$  является следствием значительного отклонения размеров наиболее крупных кристаллитов от  $d$ .

Для самых низких  $T_*$  (первый тип структуры) соотношение (1) не выполняется: значения  $\sigma_{0,2}$  лежат существенно ниже, чем это следует из формулы Холла – Петча. Результаты экспериментальной проверки соотношения (1) для значений  $\bar{d}$  вплоть до 0,1 мкм [11, 21] показывают, что малый размер  $d$  сам по себе не является причиной невыполнения формулы (1). Более вероятным представляется предположение о том, что отклонения экспериментальных значений  $\sigma_{0,2}$  от (1) обусловлены нестабильностью структуры первого типа и интенсивными процессами отдыха (а возможно, и рекристаллизации) при пластической деформации, т. е. неэффективностью границ кристаллитов как препятствий скольжению.

Представленные результаты показывают, что максимальные значения  $\sigma_{0,2}$  соответствуют началу третьего структурного участка, т. е. рекристаллизованным зернам минимального размера.

*Конденсаты сплава Cu–Be.* На рис. 3, а представлены три наиболее характерные зависимости прочности  $\sigma_b$  конденсатов Cu–Be от  $T_*$ . Приведенный разброс соответствует отклонениям индивидуальных значений  $\sigma_b$  от среднего, полученного по четырем–шести образцам. В таблице указаны режимы получения этих партий: скорость и время осаждения и толщина пле-

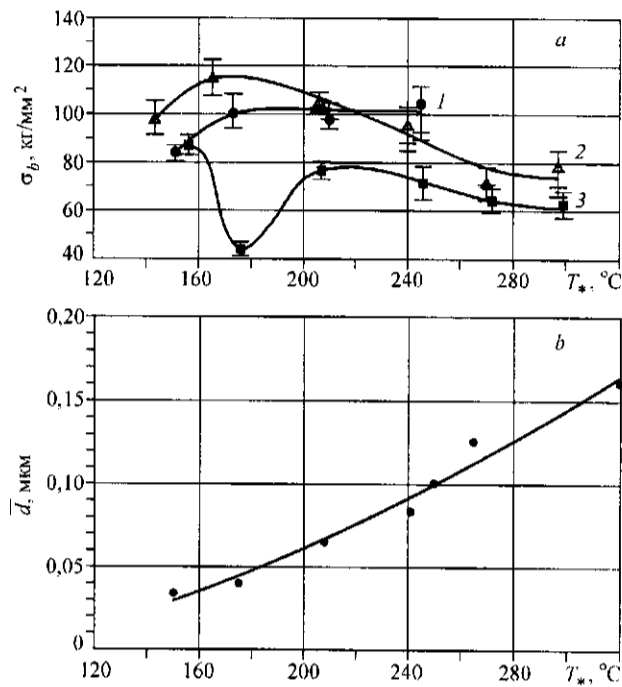


Рис. 3. Зависимость от температуры подложки: а – предела прочности; б – значений среднего размера кристаллитов для конденсатов Cu–Be

нок  $h$ . Видно, что зависимости  $\sigma_b - T_s$  в большинстве случаев имеют максимум, в котором  $\sigma_b$  достигает значений 100–115 кг/мм<sup>2</sup>, что близко к прочности массивной бронзы БрБ2 после оптимальной термообработки [22]. Поэтому нами была сделана попытка связать высокую прочность конденсатов с распадом пересыщенного твердого раствора Be в меди и результирующим дисперсионным упрочнением. Однако приведенные ниже результаты противоречат этому предположению.

1. Отжиг в оптимальном для старения массивного материала интервале температур 200–400 °C не привел к увеличению прочности пленок.

2. Концентрация бериллия в пленках не соответствует составу пара и составляет 1–1,2% [14], что недостаточно для получения высоких значений  $\sigma_b$  путем дисперсионного упрочнения кристаллитов [22].

3. При всех  $T_s$  содержание Be в твердом растворе, определенное по изменению параметра решетки, не превышало 0,4%, и, следовательно, образование богатых бериллием фаз происходило во время конденсации без заметного пересыщения твердого раствора.

Номер партии	Скорость осаждения, мкм/мин	Время осаждения, мин	Толщина пленки, мкм
1	0,1	8	0,95
2	0,13	15	1,98
3	0,18	16	2,90

4. Известно, что при старении массивных сплавов Cu–Be на стадии предварительного выделения внутри кристаллитов образуются зоны Гинье – Престона [23]. Дальнейший распад твердого раствора протекает с выделением, по крайней мере, одной метастабильной  $\gamma'$ -фазы [24]. При последующем отжиге, сопровождающемся падением прочности, образуется равновесная  $\gamma$ -фаза [22]. На границах зерен стадия предварительного выделения отсутствует, а при повышении температуры непосредственно образуется  $\gamma$ -фаза [24].

При электронографическом исследовании конденсатов Cu–Be каких-либо промежуточных фаз нами не обнаружено, но при всех значениях  $T$ , зафиксировано присутствие равновесной  $\gamma$ -фазы, интенсивность линий которой увеличивается с ростом  $T$ . Приведенные результаты указывают на то, что фазовые изменения в пленках Cu–Be близки к процессам, протекающим на границах зерен массивного материала, но резко отличаются от процессов старения, протекающих внутри кристаллитов и определяющих изменение прочностных характеристик. Таким образом, совокупность приведенных данных исключает дисперсионное упрочнение как основную причину высоких механических свойств рассматриваемых конденсатов Cu–Be.

Исходя из результатов исследования пленок меди, оценим влияние размеров кристаллитов на прочностные свойства конденсатов Cu–Be. На рис. 3, *b* представлена зависимость  $\bar{d}$  от  $T$ . Видно, что легирование бериллием существенно уменьшает размеры зерен. При этом характер изменения структуры с ростом  $T$ , в основном соответствует тому, что было обнаружено при исследовании конденсатов меди: наблюдающиеся при самых низких  $T$ , мелкие кристаллиты с большим количеством дефектов по мере увеличения температуры подложки сменяются рекристаллизованными зернами увеличенного размера.

На рис. 4 представлена зависимость  $\sigma_b$  от  $\bar{d}^{-1/2}$ . Видно, что треугольники, соответствующие третьему типу структуры (однородные рекристаллизованные зерна), вполне удовлетворительно ложатся на прямую. В то же время образцы с первым типом структуры (точки), как и в случае медных пленок, дают заниженные по сравнению с выражением (1) значения  $\sigma_b$ . Особенно велико это отличие для условий конденсации, соответствующих «провалу» на

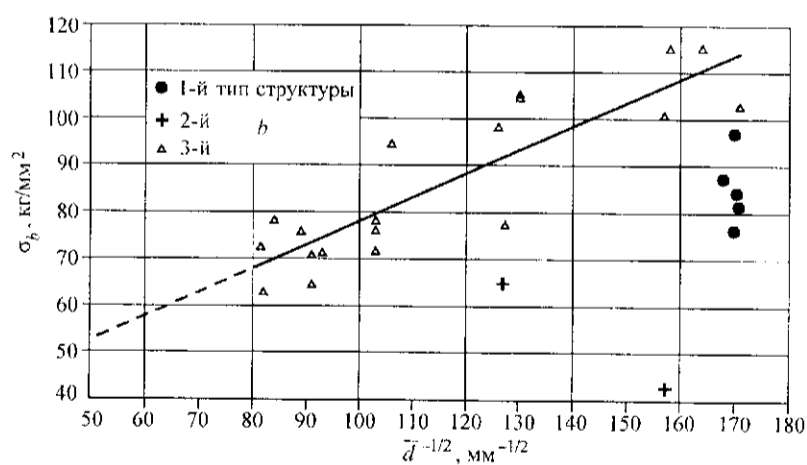


Рис. 4. Зависимость предела прочности от размера зерна для конденсатов Cu–Be

кривой  $\sigma_h - T$ , т. е. второму типу структуры (крестики). Обсуждение причин этих отклонений приведено выше.

Как видно из рис. 3, а, существенное различие между пленками Cu и Cu-Be заключается в том, что для последних второй тип структуры наблюдается не для всех партий образцов. Так, «провала» прочности нет на кривых 1 и 2. Из сопоставления рис. 3, а и данных таблицы можно видеть, что наличие «провала» соответствует самой большой толщине пленки (~3 мкм). При меньших  $h$  процесс укрупнения зерен, по-видимому, не успевает развиваться.

Из приведенных данных следует, что для получения высоких и стабильных прочностных характеристик необходимо получить структуру с рекристаллизованными зернами и одновременно предотвратить их значительный рост, в особенности образование структур второго типа. С этой целью имеет смысл понижать время осаждения (т. е. фактически время рекристаллизации) путем либо резкого повышения скорости конденсации при заданной  $h$ , либо уменьшения  $h$  при заданной скорости конденсации. Демонстрацией эффекта последнего способа является партия 1 на рис. 3, а, высокая прочность которой в достаточно широком интервале  $T$  и отсутствие «провала» достигнута двукратным по сравнению с партией 3 сокращением времени осаждения за счет уменьшения  $h$ .

**Заключение.** Показано, что высокие механические свойства конденсированных пленок сплава Cu-Be не определяются дисперсионным упрочнением, а являются следствием измельчения зерна при легировании бериллием. Полученные результаты дают возможность сознательного выбора условий конденсации, обеспечивающих высокие прочностные характеристики, что гарантирует надежную работу этого материала в устройствах пленочной электромеханики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 3433959 USA. The Membrane Light Modulator /K. Preston. Publ. 25.07.66.
2. Престон К. Мембранный световой модулятор и его применение в оптических ЦВМ // Зарубежная радиоэлектроника. 1970. 10. С. 112.
3. А. с. 204440 СССР. Электростатическое реле /В. Л. Дятлов, И. С. Солдатников, Е. И. Черепов. Оpubл. 20.10.66, Бюл. № 22.
4. Дятлов В. Л., Фадеев С. И. Пленочная электромеханика // Вычислительные системы. Новосибирск: ИМ СО АН СССР, 1974. Т. 58. С. 100.
5. Kostsov E. G., Diatlov V. L. Electrostatic microactuators on the basis of ferroelectric fields // Journ. Korean Phys. Soc. 1998. 32. P. 1755.
6. Kostsov E. G., Diatlov V. L. Electromechanical energy converters of micromechanics devices on the basis of the ferroelectric films // Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. 1998. A-405. P. 511.
7. Micromechanics and MEMS, Classic and Seminal Papers to 1990 /Ed. W. S. Trimmer. N. Y.: IEEE Press, 1997.
8. Зилинг К. К. Прочностные свойства пленок и пленочная электромеханика // Вычислительные системы. Новосибирск: ИМ СО АН СССР, 1975. Т. 66. С. 21.
9. Палатник Л. С., Ильинский А. И. Механические свойства металлических пленок // УФН. 1968. 95, вып. 4. С. 613.
10. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Коссевиц В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.

11. **Зилинг К. К., Покровский Л. Д., Пчелкин В. Ю.** Связь механических свойств со структурой конденсированных пленок меди // ФММ. 1970. 29, № 5. С. 1112.
12. **Kirsten M., Wenk B., Ericson F. et al.** Deposition of thick doped polysilicon films with low stress in an epitaxial reactor for surface micromachining applications // Thin Solid Films. 1995. 259. P. 181.
13. **Li X., Bhushan B.** Micro/nanomechanical characterization of ceramic films for micro-devices // Thin Solid Films. 1999. 340. P. 210.
14. **Белейчева Т. Г., Зилинг К. К., Солдатенков И. С.** Старение конденсированных пленок Cu-Be // Изв. вузов. Физика. 1975. 10. С. 136.
15. **Зилинг К. К., Ильин М. Н., Пчелкин В. Ю.** Ползучесть и релаксация пленок сплава Cu-Be // Вычислительные системы. Новосибирск: ИМСО АН СССР, 1972. Т. 15. С. 107.
16. **Пчелкин В. Ю., Солдатенков И. С., Хороменко А. А.** Термостатированный испаритель // Вычислительные системы: Мат-лы II Всесоюз. конф. Новосибирск: ИМСО АН СССР, 1969. С. 86.
17. **Зилинг К. К., Пчелкин В. Ю.** Испарение двойных сплавов, взаимосвязанное с диффузией компонентов в объеме сплава // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. 3. С. 51.
18. **Костюк В. Г., Зилинг К. К., Серебряков А. В.** Прочностные свойства металлических нитевидных кристаллов с примесями // ФТТ. 1963. 5, № 3. С. 3660.
19. **Белейчева Т. Г., Зилинг К. К., Пчелкин В. Ю.** Изменение структуры и механических свойств конденсированных пленок меди при вылеживании // ФММ. 1972. 34, № 2. С. 418.
20. **Физическое металловедение** / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. С. 480.
21. **Зилинг К. К., Покровский Л. Д., Пчелкин В. Ю.** Механические свойства конденсированных пленок меди в области микродоформаций // Изв. вузов. Физика. 1970. 6. С. 109.
22. **Вол А. Е.** Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. Т. 1.
23. **Томас Г.** Электронная микроскопия и прочность кристаллов. М.: Металлургия, 1968. С. 437.
24. **Nakagawa M.** Precipitation of Cu-Be compounds from a supersaturated solid solutions of the Cu-2% Be alloy // Jap. J. Appl. Phys. 1965. 4, N 10. P. 760.

*Институт физики  
полупроводников СО РАН*

*Поступила в редакцию  
31 мая 1999 г.*