

УДК 621.793

Газофазное осаждение Mo, Ta, TaC

восстановлением из галогенидов параами Cd и Zn

О.Ю. Гончаров, Р.Р. Файзуллин, В.Н. Гуськов*, Л.Х. Балдаев**

ООО НПО Защитные покрытия, Москва

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

**ООО «Технологические системы защитных покрытий, Москва

e-mail: olaf@nm.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен термодинамический анализ процессов газофазного восстановления кадмием и цинком хлоридов, бромидов и иодидов тантала. Оценены оптимальные параметры осаждения тантала, молибдена и карбида тантала.

ВВЕДЕНИЕ

Жаростойкие, жаропрочные и коррозионностойкие покрытия на основе тугоплавких металлов Ta, Nb, W, Mo, Hf, Zr ... и их соединений (карбидов, нитридов, боридов) находят применение для защиты поверхности, например, турбинных лопаток, трубчатых теплообменников, а также оборудования, работающего с агрессивными химическими веществами. При этом тугоплавкие металлы и соединения могут использоваться не только для создания одно и многослойных поверхностных структур, но и для диффузионного насыщения поверхности.

Одним из наиболее распространенных методов нанесения тугоплавких пленок и покрытий является химическое газофазное осаждение (CVD – chemical vapor deposition) и, в частности, восстановлением водородом галогенидов тугоплавких металлов [1]. Воздействие водорода на материалы покрытия и подложки [2] способно привести к образованию новых соединений и фаз, деградации структуры материалов и их охрупчиванию.

В качестве замены водорода при газофазном восстановлении галогенидов нами предлагается использовать металлы первой и второй групп

периодической системы. В настоящей работе обобщаются результаты термодинамической оценки возможностей осаждения покрытий с помощью восстановления галогенидов молибдена и тантала парами Cd и Zn [3, 4, 5], а также получения карбидов тантала [6] в системе «TaBr₅-CCl₄-Cd».

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Возможности получения покрытий оценивали с помощью термодинамической модели химического газофазного осаждения в реакторах проточного типа с транспортировкой реагирующих компонентов к подложке отдельными потоками инертного газа. Анализировали взаимодействие компонентов в «пограничном» слое над поверхностью подложки в условиях локального термодинамического равновесия. Термодинамические расчеты системы «пограничный слой – подложка» проводили по методике [7] с помощью программного комплекса АСТРА (Б. Г. Трусов, МГТУ им. Баумана).

Для систем «галогенид – металл-восстановитель»: «MoCl₅ – Cd», «TaCl₅ – Cd», «TaCl₅ – Zn», «TaBr₅ – Cd», «TaBr₅ – Zn», «TaI₅ – Cd», «TaI₅ – Zn», «TaBr₅-CCl₄-Cd» были оценены температурные зависимости равновесных концентраций компонентов при фиксированных соотношениях исходных «галогенид / металл-восстановитель». Во всех системах задавали присутствие 0,000001 мол. доли примесей кислорода и использование чистой меди в качестве материала подложки. По результатам расчетов были построены области существования конденсированных фаз в зависимости от состава и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

В системе MoCl₅ - Cd (рис.1) чистый молибден может быть получен при температурах выше 1040 К при соотношениях Cl / Cd < 1/1. Температура осаждения молибдена снижается при уменьшении концентрации кадмия в реакционной смеси. При концентрациях кадмия Cl/Cd = от 2/1 и меньше осаждение молибдена возможно при температурах ниже 900 К (не ниже 790 К).

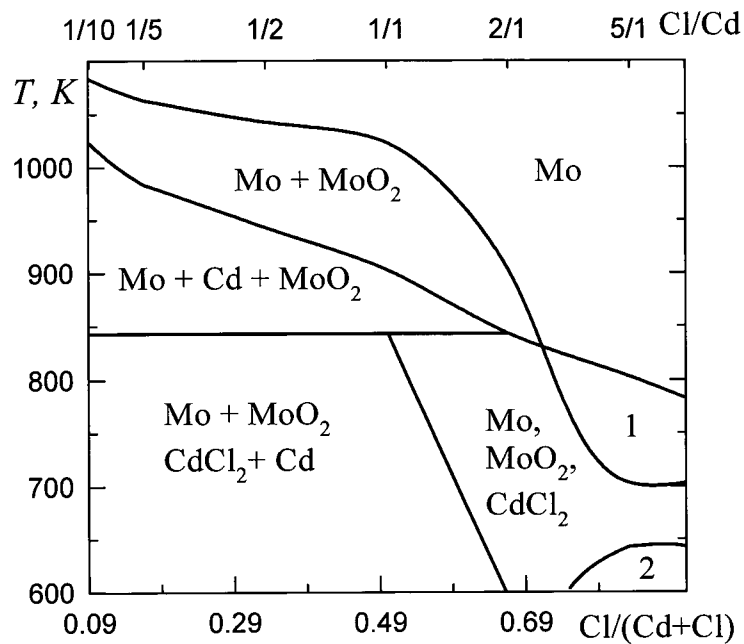


Рис.1 Образование конденсированных фаз при восстановлении $MoCl_5$ кадмием (подложка –медь): 1 – Mo, $CdCl_2$; 2 – Mo, MoO_2 ; Cd, $CdCl_2$, CuCl.

На рис. 2 представлены равновесные составы газовой фазы системы $MoCl_5$ - Cd при стехиометрическом соотношении реагентов $Cl / Cd = 2 / 1$ в диапазоне температур от 600 до 1200 К. Очевидно, что наличие значительной доли хлоридов меди в газовой фазе при осаждении чистого молибдена (в области III) предполагает возможность эрозии медной подложки. В тоже время, связывание примесей кислорода в оксихлориды молибдена при температурах выше 850 К будет способствовать предотвращению образования на поверхности подложки оксидов молибдена.

При восстановлении $TaCl_5$ кадмием (рис.3) чистый тантал может быть получен в диапазоне соотношений Cl / Cd от 1 / 10 до 3 / 1 выше температуры 950 К. Ниже этой температуры могут осаждаться только Cd, $CdCl_2$, $TaCl_2$. Термодинамический анализ системы $TaCl_5$ - Zn показал, что восстановление $TaCl_5$ цинком также, как и кадмием, не позволит снизить температуру осаждения чистого тантала ниже 950 К.

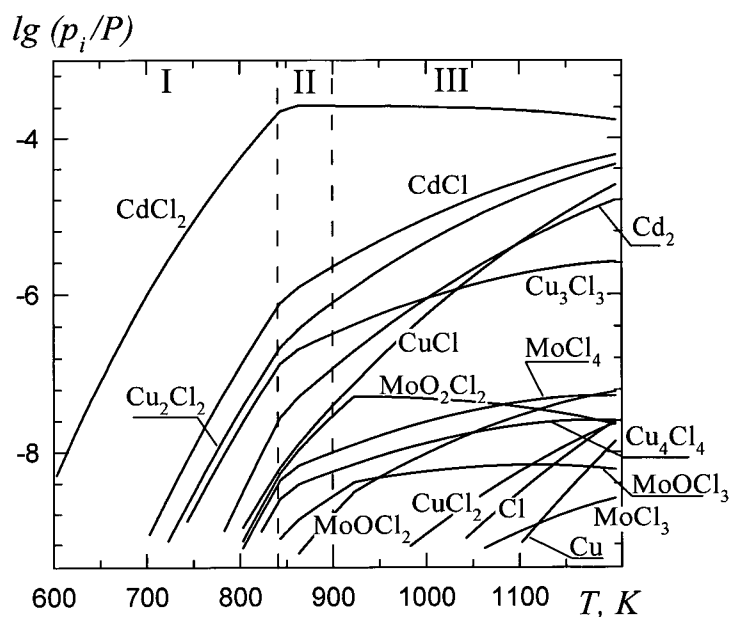


Рис.2 Температурная зависимость равновесного состава газовой фазы в системе $\text{MoCl}_5 - \text{Cd}$ (подложка – медь) при соотношении $\text{Cl} / \text{Cd} = 1 / 1$ (содержание исходных реагентов не показано). p_i/P – мольная доля (отношение парциального давления компонента к общему). Области стабильности конденсированных фаз: I – Mo , MoO_2 , CdCl_2 , II – Mo , MoO_2 , III – Mo .

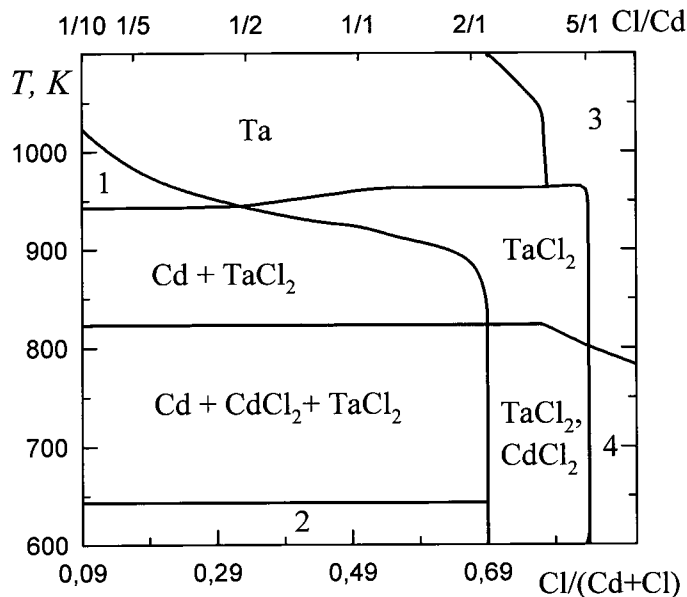


Рис.3. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaCl_5 кадмием. 1 – Ta , Cd ; 2 – Cd , CdCl_2 , TaCl_2 , Ta_2O_5 ; 3 – без осаждения; 4 – CdCl_2 .

Для снижения температуры осаждения тантала хлорид тантала можно заменить его бромидом. При восстановлении TaBr_5 кадмием (рис.4)

однофазное танталовое покрытие может быть получено при температурах выше $T=750$ К в диапазоне соотношений $Br/Cd =$ от 2/1 до 10/1. Минимальная температура осаждения чистого тантала будет расти с ростом содержания паров кадмия в смеси. При соотношениях $Br/Cd < 1/1$ и температурах ниже 970 К наряду с танталом могут соосаждаться Ta_2O_5 , Cd и $CdBr_2$. В системе $TaBr_5$ -Cd танталовые покрытия получены экспериментально [4].

Оценка газофазного восстановления бромида тантала цинком показала возможность получения чистого тантала также как и с кадмием при температуре 750 К в диапазоне соотношений $Br/Zn > 2/1$. Однако давление паров кадмия при температуре 750 К на порядок выше, чем у цинка (~100 Па). Поэтому кадмий «удобнее» в качестве восстановителя бромида тантала при проведении процесса при атмосферном давлении. Оценка восстановления кадмием йодида тантала TaI_5 показала, что чистый тантал может быть получен в широком диапазоне температур, но только при соотношениях $I/Cd > 2/1$. При соотношениях $I/Cd < 2/1$ вместе с танталом могут соосаждаться Ta_2O_5 , Cd, CdI_2 .

В системах « $MoCl_5$ -Cd», « $TaBr_5$ -Zn», « $TaBr_5$ -Cd», « TaI_5 -Cd» в газовой фазе будут образовываться оксигалогениды, связывающие примеси кислорода. Хлориды связывают больше кислорода в оксигалогениды, чем бромиды и, тем более, йодиды. Травление медной подложки также уменьшается в ряду хлориды-бромиды-йодиды.

Осаждение тугоплавких карбидов рассматривали для системы « $TaBr_5 + Cd$ » с добавлением CCl_4 в качестве углеродсодержащего компонента. Всего было рассчитано 12240 равновесных состава в зависимости от температуры T и соотношения реагентов $Ta/(Ta+C)$ и $Cd/(Cd+hal)$. В системе Ta-C образуется несколько карбидов (рис.5) [8, 9]. В расчетах учитывали только наиболее исследованные карбиды Ta_2C и TaC [10, 11]. Области гомогенности карбидов представляли идеальными твердыми растворами, образованными компонентами стехиометрического состава TaC , Ta_2C и Ta.

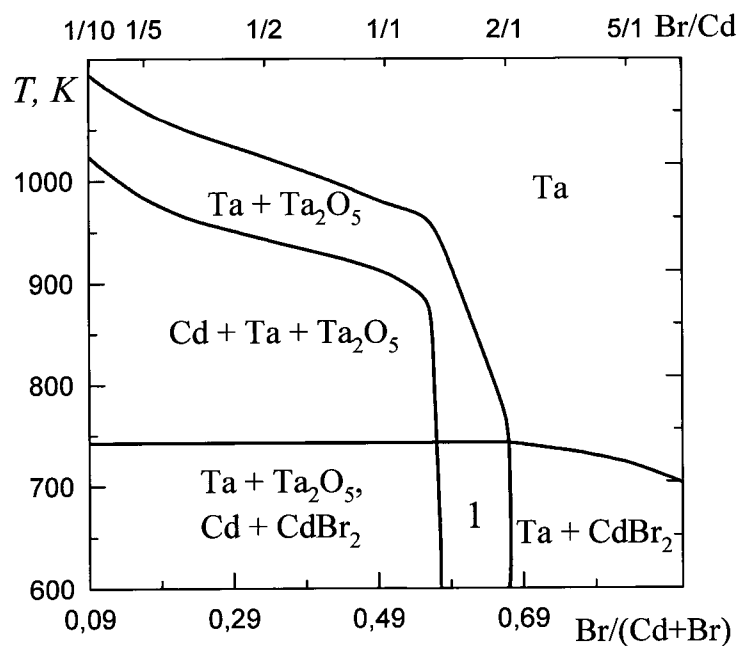


Рис.4. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaBr₅ кадмием. 1 – CdBr₂, Ta, Ta₂O₅.

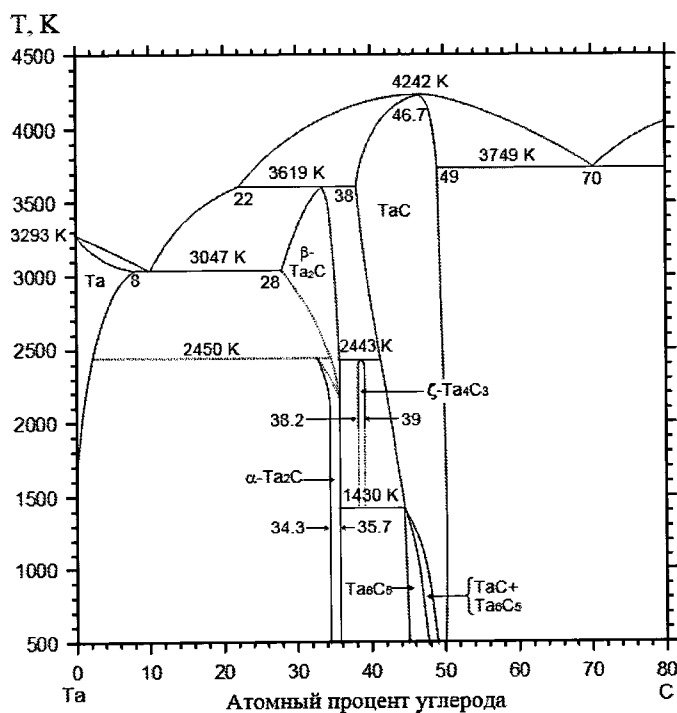


Рис.5. Диаграмма плавкости системы Ta-C.

Из анализа областей стабильности компонентов конденсированной фазы при температуре $T=973$ К (рис. 6) следует, что для получения карбидов избыток металла-восстановителя не обязателен, а содержание тантала в реакционной смеси должно быть немного выше стехиометрического:

$Ta/C \sim 1.5$ для TaC_y и $Ta/C \geq 2.5$ для $Ta_{2-z}C$.

Из рис. 7 видно, что при температуре $T = 973$ К степень превращения тантала в карбиды растет с повышением концентрации кадмия. Максимальная степень превращения тантала в $Ta_2C \sim 0.6$ (рис.7) достигается при соотношении $Cd/(Cd+hal) > 0.3$ (рис.6). Степень превращения тантала в однофазный TaC также ~ 0.6 , а максимальная степень превращения ~ 0.9 достигается для двухфазной области $TaC+C$.

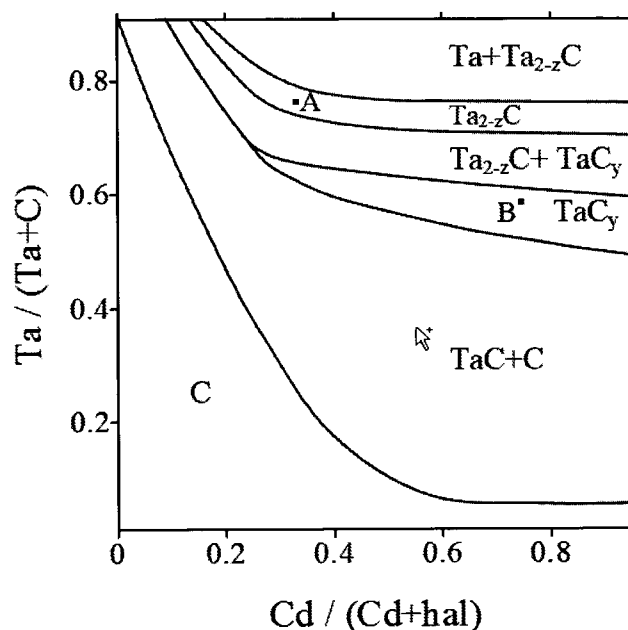


Рис.6. Области стабильности компонентов конденсированной фазы в системе « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ » при $T = 973$ К. (hal – Br+Cl)

Изменение состава конденсированной фазы системы « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ » в зависимости от температуры при постоянных соотношениях реагентов, соответствующих точкам А и В (рис.6, 7), показано на рис.8. Видно, что для данных соотношений реагентов максимально чистые карбиды могут быть получены при температурах, соответствующих границам заштрихованных областей на рис.8. Однофазный $Ta_{2-z}C$ может быть получен при соотношениях $Ta/(Ta+C) = 0.75$, $Cd/(Cd+hal) = 0.333$ в температурном диапазоне $T = 960 \div 1070$ К, а при соотношениях $Ta/(Ta+C) = 0.6$, $Cd/(Cd+hal) = 0.75$ в диапазоне температур $T = 840 \div 1100$ К возможно получение TaC_y .

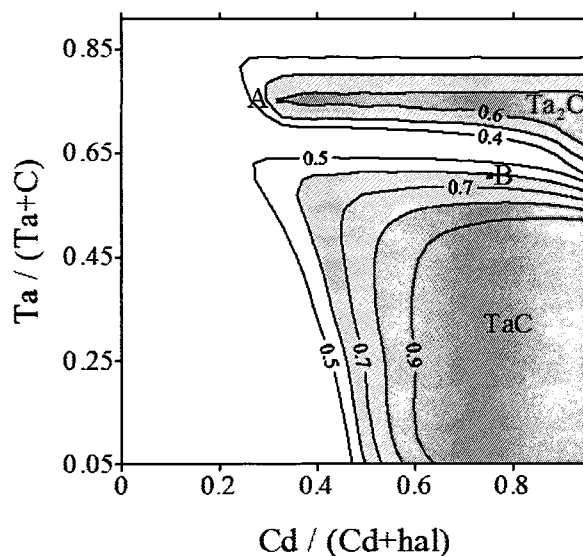


Рис.7. Зависимость степени превращения тантала в карбиды от соотношений реагентов в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ » при температуре $T = 973 \text{ K}$. (hal – $\text{Br} + \text{Cl}$)

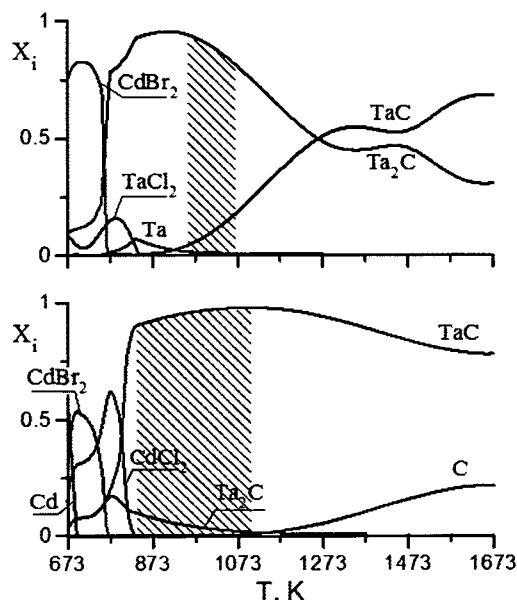


Рис.8 Температурная зависимость состава конденсированной фазы при соотношениях реагентов: а) $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{C}) = 0.75$, $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{hal}) = 0.333$; заштрихована область Ta_{2-z}C ; б) $\text{Ta}/(\text{Ta} + \text{C}) = 0.6$, $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{hal}) = 0.75$; заштрихована область TaC_y .

Представленные на рисунках 6-8 зависимости являются частными случаями расчетов системы « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ » для отдельных температур и соотношений реагентов. Оптимальные условия осаждения карбидов тантала оценивали в соответствии со следующими критериями:

1. Температура осаждения должна быть не выше $T = 1200 \text{ K}$, а степень

превращения тантала в карбиды максимальна;

2. В конденсированной фазе должны содержаться только карбиды с максимальной температурой плавления - $TaC_{0.88}$ и $Ta_{1.915}C$ рис.5, а также составов с минимальной температурой получения без соосаждения примесей.

Таблица. Оптимальные условия синтеза карбидов тантала

Карбид	T , К	Ta/(Ta+C)	Cd/(Cd+hal)
$TaC_{0.91}$	913	0.6	0.91
$TaC_{0.878}$	1133	0.67	0.5
$Ta_{1.91}C$	933	0.71	0.333
$Ta_{1.915}C$	973	0.75	0.333

Таким образом, для осаждения карбидных покрытий содержание тантала в реакционной смеси должно быть немного выше стехиометрического ($Ta / C = 1.5 \div 2$ для TaC_y и $Ta / C = 2.45 \div 3$ для $Ta_{2-z}C$). Синтез TaC_y следует проводить при избыточной концентрации кадмия, а синтез $Ta_{2-z}C$ при небольшом недостатке кадмия.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены возможности безводородного осаждения покрытий Mo, Ta и карбидов тантала с помощью восстановления галогенидов тантала и молибдена металлическими цинком и кадмием. Проведен термодинамический анализ систем « $MoCl_5 - Cd$ », « $TaCl_5 - Cd$ », « $TaCl_5 - Zn$ », « $TaBr_5 - Zn$ », « $TaBr_5 - Cd$ », « $TaI_5 - Cd$ », « $TaI_5 - Zn$ » и « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ » и выявлены следующие особенности:

- 1) Безводородное нанесение покрытий Mo, Ta и карбидов тантала может быть проведено при относительно невысоких температурах от 800 до 1100К (в зависимости от системы);
- 2) Возможность образования летучих оксигалогенидов в процессе восстановления, снижает негативное влияние примесей кислорода на качество покрытий. Хлориды связывают больше кислорода в

оксигалогениды, чем бромиды и, тем более, йодиды.

3) При относительно низких температурах осаждения эффективнее использовать кадмий, а не цинк, давление паров которого существенно ниже. Применение цинка в качестве восстановителя возможно использовать в процессах осаждения при пониженных давлениях.

Таким образом, в процессах газофазного восстановления галогенидов тантала и молибдена в качестве замены водорода можно использовать металлы Zn и Cd.

Доклад подготовлен в рамках выполнения работ по проекту RFMEFI 58214X0005 при финподдержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L. Chemical Vapor Deposition of Thin Films for ULSI Interconnect Metallization. A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. Louisiana State University. 2005. 197p.
2. Roland A. Levy Investigation of Chemically Vapor Deposited Tantalum for Medium Caliber Gun Barrel Protection. // Project WP-1425 of Strategic Environmental Research and Development Program, Public report. New Jersey Institute of Technology. 2008. 35p.
3. Goncharov O. Yu., Fajzulin R. R., Shadrin M. G. Gas-phase reduction of molybdenum and tantalum chlorides with cadmium and zinc. // Neorganicheskie Materialy. 1999. V.35. N.9. P.1057-1060.
4. Goncharov O. Yu., Kanunnikov M.F., Fajzulin R.R., Shadrin, M.G. Chemical vapor deposition of Mo, Re and Ta films // Neorganicheskie Materialy. 1999. V.35. N.10. P.1161-1164.
5. Goncharov O. Yu., Faizullin R.R., Guskov V.N., Baldaev L.Kh. Thermodynamic Analysis of Ta Chemical Vapor Deposition via the Reduction of Tantalum Halides with Cadmium and Zinc, Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 6, pp. 593–597.
6. Goncharov O. Yu. Thermodynamics of the Chemical Vapor Deposition of Carbides in the System TaBr₅-CCl₄-Cd // Inorganic Materials. 2001. Vol.37. N3. P.237-243.
7. Ватолун Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.:Металлургия, 1994. 352с.
8. Frisk K., Fernández Guillermet A. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system // J. Alloys Compd. 1996. V.238. P.167-179.
9. Weisenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. Reactive diffusion and phase equilibria in the V-C, Nb-C, Ta-C and Ta-N systems // Acta mater. 1998. V.46. N2. P.651-666.
10. Kim C., Grummon D.S., Gottstein G. Processing and interface characteristics of graphite fiber reinforced tantalum carbide matrix composites // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. V.25. N10. P.2351-2356.
11. Imahori J., Oku T., Murakami M. Diffusion barrier properties of TaC between Si and Cu // Thin Solid Films. 1997. V.301. N.1/2. P.142-148.