

Безводородное осаждение тугоплавких покрытий Mo, Ta, TaC восстановлением из галогенидов

к.х.н. Олег Юрьевич Гончаров, к.т.н. Равиль Рамазанович Файзуллин,
д.ф.-м.н. Владимир Иванович Ладьянов, д.х.н. Владимир Николаевич Гуськов*,
д.т.н. Лев Христофорович Балдаев**

Физико-технический институт УрО РАН Ижевск, НПО Защитные покрытия, Москва

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

**ООО «Технологические системы защитных покрытий»

e-mail: olaf@nm.ru

Goncharov Oleg Yurievich, Fajzulin Ravil Ramazanovich, Ladyanov Vladimir Ivanovich
Guskov Vladimir Nikolaevich, Baldaev Lev Hristoforovich

АННОТАЦИЯ

Оценены оптимальные параметры химического газофазного осаждения покрытий тантала, молибдена и карбида тантала в процессе восстановления кадмием и цинком хлоридов, бромидов и иодидов тантала.

Ключевые слова: защитные покрытия, CVD-моделирование, тантал, молибден, карбид тантала

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия, содержащие тугоплавкие металлы Ta, Nb, W, Mo, Hf, Zr ... и их соединения востребованы во многих областях промышленности: 1) для защиты поверхности, например, турбинных лопаток и оружейных стволов, 2) в качестве рабочих элементов в электронных и электровакуумных устройствах в виде тонкопленочных конденсаторов, геттеров, катализаторов и т.д. 3) в качестве диффузионных барьеров и слоев, модифицирующих свойства многослойных покрытий.

Получение высокочистых, плотных тугоплавких покрытий - непростая задача. Нанесение покрытий электролизом расплавов [1] сопровождается эрозией материала подложки и изменением её структуры и свойств. При физическом газофазном осаждении [2] невозможно нанести покрытия на детали сложной формы. При разложении металлоорганических соединений [3] качество тугоплавких покрытий невысоко из-за соосаждения примесей. Газофазное разложение галогенидов позволяет получить качественные покрытия, но требует высоких температур, что неприемлемо для многих

материалов-подложек. Снизить температуры осаждения покрытий можно за счет восстановления галогенидов водородом [4]. Однако водород [5] способен вызвать деградацию структуры материалов покрытия и подложки и их охрупчивание.

В качестве замены водорода при газофазном восстановлении галогенидов нами рассматривались металлы первой и второй группы периодической системы. В настоящем обзоре приводятся результаты оценки возможностей нанесения покрытий с помощью восстановления галогенидов молибдена и тантала парами Cd и Zn [6, 7], а также возможности получения карбидов тантала [8] в системе «TaBr₅-CCl₄-Cd».

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ

Возможность осаждения покрытий оценивалась с помощью термодинамической модели химического газофазного осаждения в реакторах проточного типа с транспортировкой реагирующих компонентов к подложке потоками инертного газа. Термодинамические расчеты локального термодинамического равновесия системы «пограничный слой – подложка» проводили по методике [9] с помощью программного комплекса АСТРА (автор 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» оценивались равновесные концентрации компонентов и строились области существования конденсированных фаз в зависимости от состава и температуры. Для всех систем предполагалось наличие медной подложки и 0,000001 мол. доли примеси кислорода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценка (рис.1) показала, что в системе MoCl₅ - Cd чистый молибден может быть получен при температурах выше 1040 К при соотношениях Cl / Cd < 1 / 1. При уменьшении концентрации кадмия ниже Cl / Cd = от 2 / 1 осаждение молибдена возможно при температурах ниже 900 К.

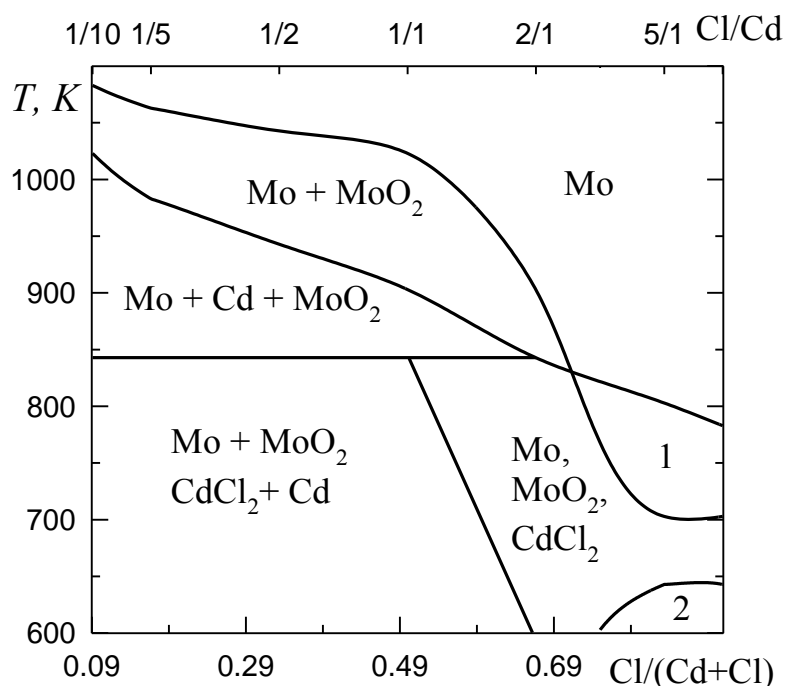


Рис.1 Образование конденсированных фаз при восстановлении $MoCl_5$ кадмием (подложка –медь): 1 – $Mo, CdCl_2$; 2 – $Mo, MoO_2, Cd, CdCl_2, CuCl$.

Полученные в результате расчетов равновесные системы $MoCl_5$ - Cd содержат значительную долю хлоридов меди в газовой фазе, что предполагает возможность эрозии медной подложки. В тоже время, примеси кислорода связываются в оксихлориды молибдена при температурах выше 850 К, что будет предотвращать образование на поверхности подложки оксидов молибдена.

При восстановлении $TaCl_5$ кадмием (рис.2) чистый тантал может быть получен в диапазоне соотношений Cl / Cd от 1 / 10 до 3 / 1 не ниже температуры 950 К. Аналогичные результаты получены и для восстановления $TaCl_5$ цинком.

Снизить температуру осаждения металлов позволяет замена галогенидов бромиды. При восстановлении $TaBr_5$ кадмием (рис.3) однофазное танталовое покрытие может быть получено выше $T = 750$ К в диапазоне соотношений $Br / Cd =$ от 2 / 1 до 10 / 1. Следует отметить, что в системе $TaBr_5$ - Cd танталовые покрытия были получены [7].

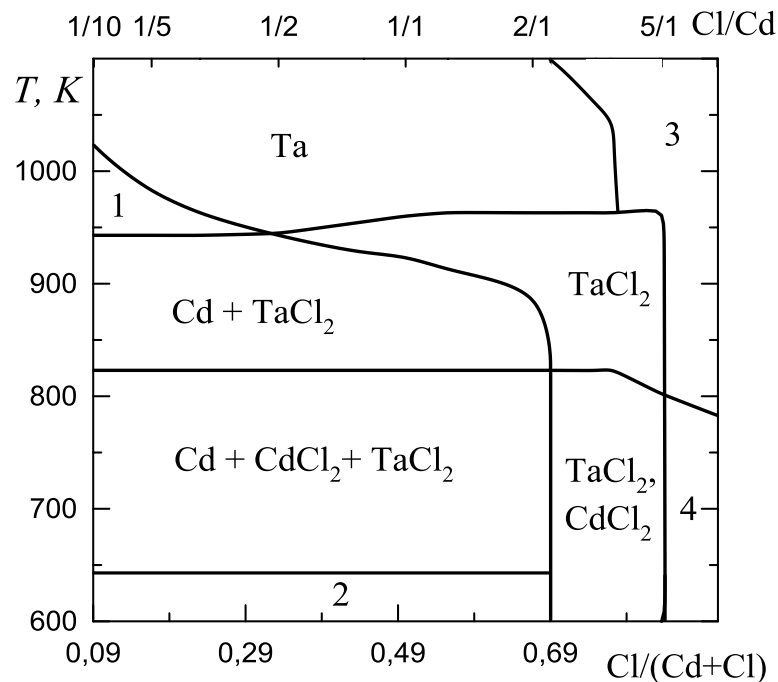


Рис.2. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении $TaCl_5$ кадмием. 1 – Ta, Cd; 2 – Cd, $CdCl_2$, $TaCl_2$, Ta_2O_5 ; 3 – без покрытия; 4 – $CdCl_2$.

Расчеты показали, что восстановление бромида тантала цинком также как и с кадмием позволяет получить чистый тантал 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 применять в качестве восстановителя бромида тантала. 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.

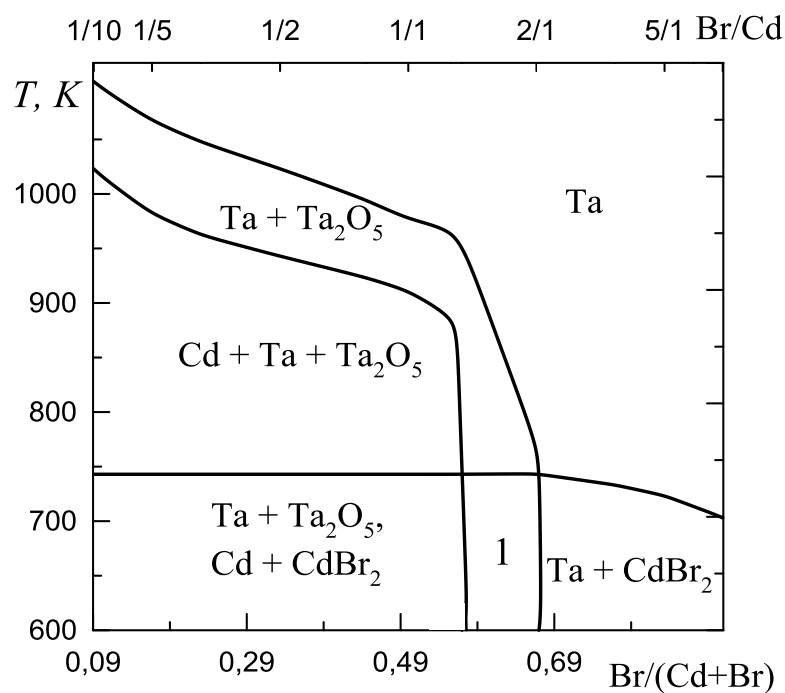


Рис.3. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaBr₅ кадмием. 1 – CdBr₂, Ta, Ta₂O₅.

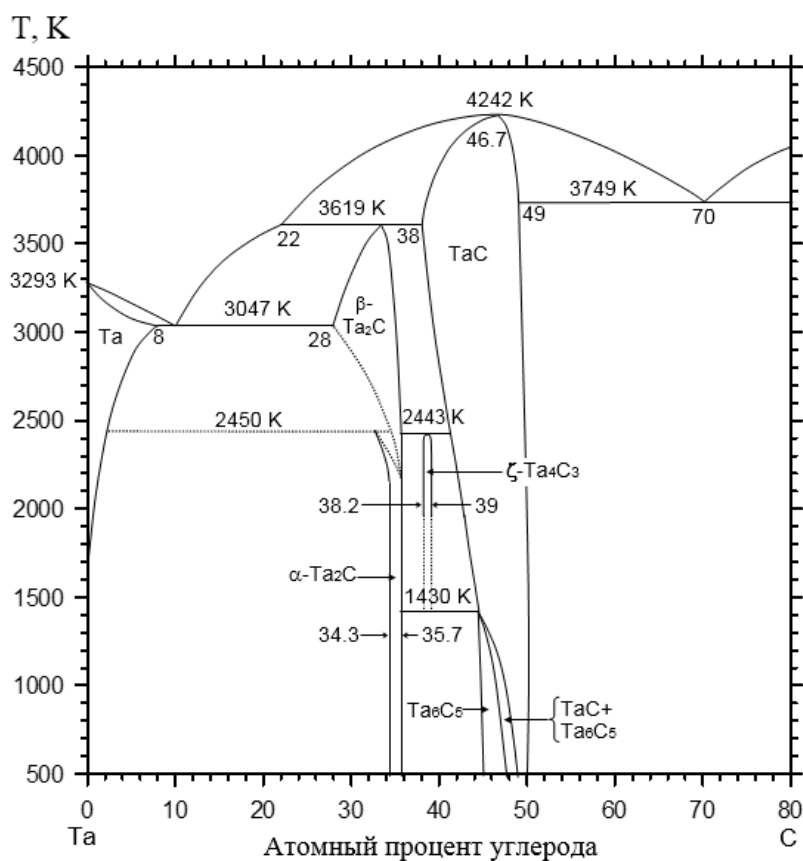


Рис.4. Диаграмма состояния Ta-C при атмосферном давлении [10, 11].

Осаждение тугоплавких соединений в процессе восстановления галогенидов металлами оценивалось для системы «TaBr₅ + Cd» с добавлением углеродсодержащего компонента CCl₄. Рассматривались возможности

получения карбидов тантала (рис.4) Ta_2C и TaC .

Всего для системы « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ » были рассчитаны 12240 равновесных составов при разных температурах T и соотношениях $Ta/(Ta+C)$ и $Cd/(Cd+hal)$, с учетом областей гомогенности (нестехиометричности) карбидов TaC , Ta_2C .

Построены области стабильности компонентов $T=973$ К (рис. 5), на которых видно, что для получения карбидов TaC и Ta_2C 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 $Ta_{2-z}C$.

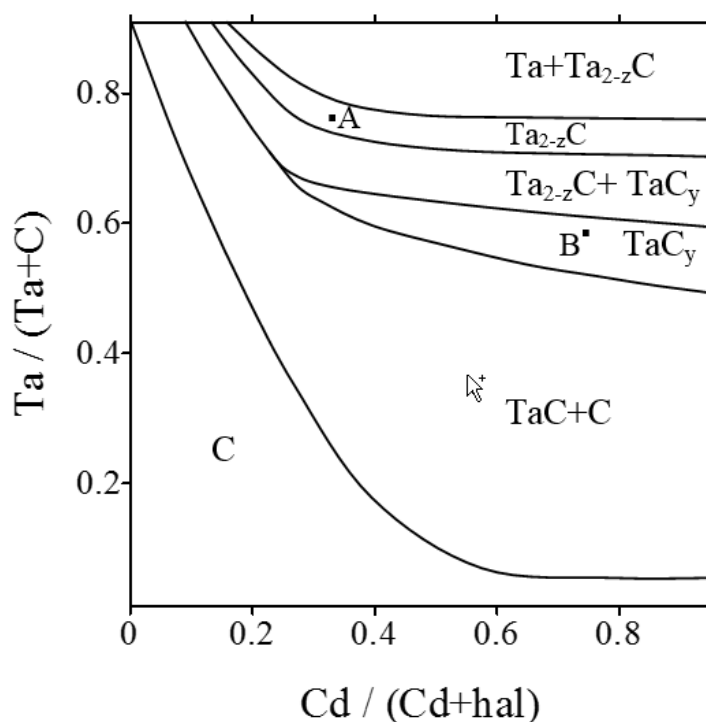


Рис.5. Области стабильности компонентов конденсированной фазы в системе « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ » при $T = 973$ К. (hal – Br+Cl).

Степень превращения тантала в карбиды при температуре $T = 973$ К (рис. 6) растет с повышением концентрации кадмия, достигая максимума ~ 0.6 для Ta_2C при соотношении $Cd/(Cd+hal) > 0.3$. Степень превращения тантала в TaC также составляет ~ 0.6 , а максимальная степень превращения ~ 0.9 достигается для двухфазной области TaC с примесью C.

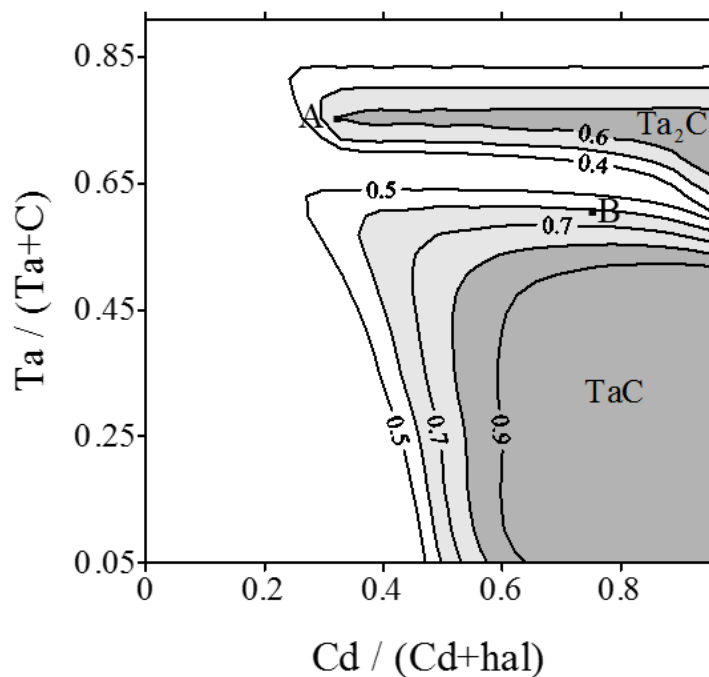


Рис.6. Зависимость степени превращения тантала в карбиды от соотношений реагентов в системе « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ » при температуре $T = 973 \text{ K}$. (hal – Br+Cl).

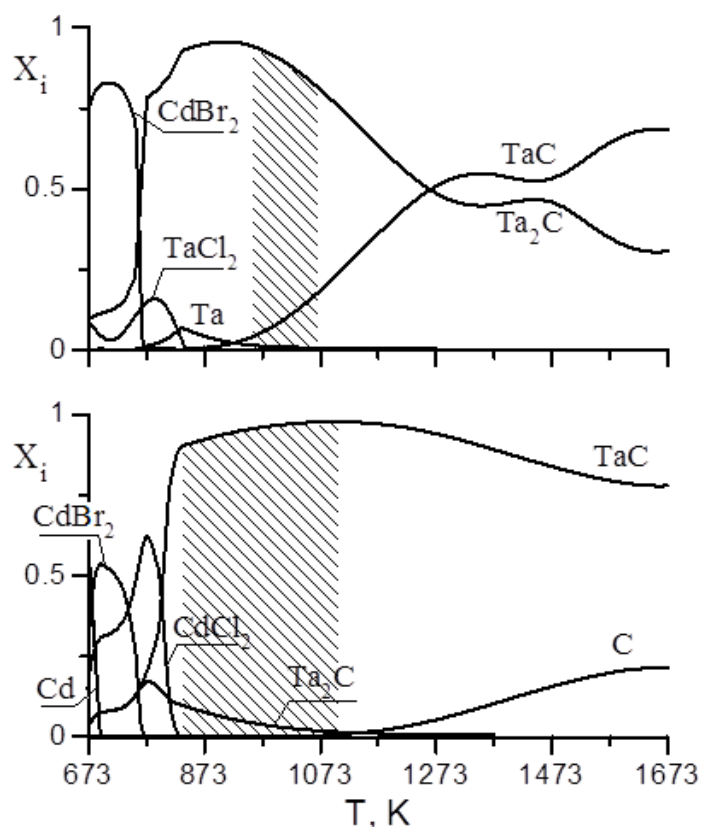


Рис.7. Температурная зависимость состава конденсированной фазы при соотношениях реагентов: а) $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C}) = 0.75$, $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{hal}) = 0.333$; заштрихована область Ta_{2-z}C ; б) $\text{Ta}/(\text{Ta}+\text{C}) = 0.6$, $\text{Cd}/(\text{Cd}+\text{hal}) = 0.75$; заштрихована область TaC_y .

В системе « $\text{TaBr}_5 - \text{CCl}_4 - \text{Cd}$ » при соотношениях реагентов, соответствующих точкам А и В (рис.5, 6), на температурной зависимости

состава осаждаемых фаз (рис. 7) приведены заштрихованные области получения максимально чистых карбидов. 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 получение относительно чистого TaC_y возможно при соотношениях $Ta/(Ta+C) = 0.6$, $Cd/(Cd+hal) = 0.75$ в диапазоне температур $T = 840 \div 1100$ К.

Представленные на рисунках 5-7 зависимости являются частными случаями, для отдельных температур и соотношений реагентов в системе « $TaBr_5 - CCl_4 - Cd$ ». Для поиска оптимальных условий осаждения карбидов тантала использовали следующие критерии:

1. Температура осаждения должна быть не выше $T = 1200$ К, а степень превращения тантала в карбиды максимальна;
2. Конденсированная фаза должна содержать только карбид определенного состава, соответствующего левой границе области гомогенности $Ta_{1.915}C$ рис.5, состава с максимальной температурой плавления - $TaC_{0.88}$ и составов с минимальной температурой получения без соосаждения примесей.

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

Как следует из приведенных в таблице результатов 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

Оценены возможности и технологические параметры безводородного

газофазного осаждения тугоплавких металлов и соединений в системах «MoCl₅–Cd», «TaCl₅–Cd», «TaCl₅–Zn», «TaBr₅–Zn», «TaBr₅–Cd», «TaI₅–Cd», «TaI₅–Zn» и «TaBr₅–CCl₄–Cd».

Показано, что процессы газофазного восстановления галогенидов с помощью цинка и кадмия имеют следующие особенности:

- 1) Безводородное нанесение покрытий Mo, Ta, TaC может быть проведено при относительно невысоких температурах от 800 до 1100К (в зависимости от покрытия);
- 2) Образование летучих оксигалогенидов в процессе восстановления, будет снижать 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, летучесть которого существенно ниже. Применение цинка в качестве восстановителя возможно 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. Cardarelli F., Taxil P., Savall A. Tantalum protective thin coating techniques for the chemical process industry : molten salts electrocoating as a new alternative. // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 1996. V.14. P.365-381.
2. Matson D. W., Mcclanahan E. D., Lee S. L., Windover D. Properties of thick sputtered tantalum used for protective gun tube coatings // Report ARCCB-TR-01019. Benet

- laboratories. Watervliet, NY. 2001. 22p.
3. *Baunemann A.* Precursor Chemistry of Tantalum and Niobium Nitride for MOCVD and ALD Applications. A Dissertation for the Degree of Doctor. Ruhr-Universität Bochum. 2008. 209p.
 4. *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.
 5. *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.
 6. *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.
 7. *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.
 8. *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.
 9. *Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.:Металлургия, 1994. 352с.
 10. *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.
 11. *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.