

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIX

1980 г.

Вып. 9

УДК 621.793.1 : 547,1'13

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. А. Домрачев, О. Н. Суворова

Критически рассмотрено и систематизировано современное состояние способов создания неорганических покрытий из паровой фазы при разложении металлоорганических соединений (МОС). Проведена классификация способов по физико-химическим особенностям и физическим приемам их осуществления. Сопоставлены эффективность различных способов получения покрытий из паровой фазы при термораспаде МОС и возможности применения их для целенаправленного изменения свойств получаемых покрытий. Широко использованы патентные данные по различным способам и устройствам образования неорганических покрытий из паровой фазы при разложении МОС.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1671
II. Химические особенности использования металлоорганических соединений для получения покрытий из паровой фазы	1671
III. Использование физико-химических особенностей процесса разложения металлоорганических соединений для получения покрытий	1674
IV. Физические особенности способов получения покрытий из паровой фазы	1682

I. ВВЕДЕНИЕ

По осаждению неорганических покрытий из паровой фазы при термическом разложении металлоорганических соединений (МОС) и карбонилов металлов имеются многочисленные патенты и публикации. Систематическими исследованиями и технологическими разработками этих процессов в СССР занимается группа исследователей и технологов под руководством академика Г. А. Разуваева¹. Интерес к выделению металлов из металлоорганических соединений в термических реакциях Разуваев проявлял еще в двадцатые годы². Эти работы в дальнейшем легли в основу исследований Разуваева и его учеников по термо- и фотораспаду МОС в растворе, а затем и в паровой фазе; эти работы обобщены в монографии¹.

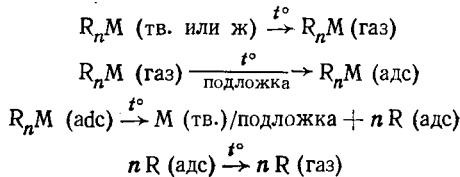
Однако в литературе отсутствует систематический обзор существующих способов осаждения неорганических покрытий из паровой фазы при разложении МОС; попытка такой систематизации сделана в данном обзоре.

II. ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Использование МОС или процессов промежуточного их образования для переноса металла к подложке позволяет проводить осаждение при невысоких температурах и повысить концентрации рабочего соединения

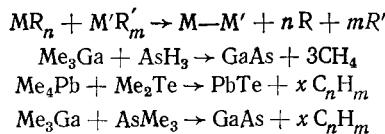
вследствие более низкой температуры распада МОС и более высоких значений давления их паров при невысоких температурах¹.

Основная схема осаждения пленок из паровой фазы при термораспаде МОС может быть записана следующим образом:



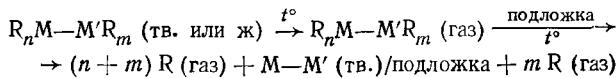
Эти стадии процесса определяют его химическую сущность и лежат в основе разработки способов нанесения покрытий. Для выбора способа осаждения и реализации его в конкретной технологической схеме необходим подробный анализ каждой стадии процесса.

Для получения многокомпонентного покрытия, например бинарного, используют смесь необходимого числа МОС различных металлов, например двух, или смесь МОС одного металла с гидридом другого элемента³⁻⁷:



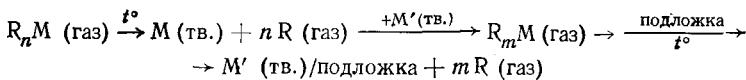
Установлено, что промежуточными продуктами при совместном распаде двух МОС как в случае Me_3Ga и Me_3As являются олигомерные и полимерные фрагменты, содержащие группу $(R-Ga-As)_x$ ⁶; эти фрагменты катализируют дальнейший распад смеси МОС.

Отсюда следует, что для осаждения бинарных соединений и МОС можно использовать термораспад молекулярных комплексов МОС типа $Me_3Ga \cdot AsMe_3$ или биметаллоорганических соединений, содержащих ковалентные связи $M-M$ или $M-\mathcal{E}$ ⁶



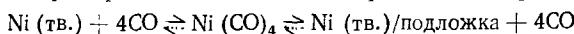
В этой схеме также могут участвовать процессы адсорбции и десорбции. В общем случае для образования двухкомпонентной системы на поверхности должна пройти реакция между выделившимися металлами, или реакция распада проходит через образование промежуточных соединений, содержащих связи $M-M'$ ⁷.

Учитывая высокую эффективность процесса доставки металла к подложке с помощью МОС, можно использовать транспортную реакцию переноса металла с помощью органических радикалов или лигандов. Наиболее известным классическим примером транспортной реакции с участием свободных радикалов является метод зеркал Панета⁹:

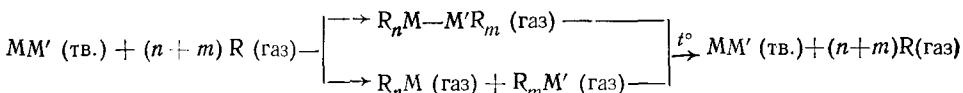


Свободные радикалы, генерируемые термализом легкодоступных МОС, например Me_2Hg , выступают в качестве транспортного агента для переноса твердого металла через газовую fazу в область более высоких температур; в этой области обычно помещается подложка, на которой вследствие термической диссоциации образующегося МОС образуется

пленка металла. К подобным процессам относится транспорт никеля с помощью окиси углерода вследствие обратимости реакции^{10, 11}:



Здесь в качестве лиганда-переносчика металла выступает окись углерода. Аналогично можно транспортировать сплав металлов, например ММ'¹²:



Возможны также комбинации этих способов транспорта металла.

Однако общими для всех способов являются: высокая летучесть МОС; низкие температуры реакций распада МОС с выделением металла; обязательное присутствие и иногда сильное влияние на процесс органических продуктов распада МОС; возможность протекания адсорбции и вторичных реакций продуктов распада МОС; сравнительно высокое парциальное давление органических продуктов распада МОС при температурах осаждения.

Хотя первые два фактора благоприятны с точки зрения использования МОС для получения покрытий, однако отрицательное влияние продуктов распада может иногда свести до нуля положительный эффект. Поэтому для успешной реализации процессов термораспада МОС необходимо применять специальные способы осаждения покрытий из паровой фазы, в которых путем использования явлений массо- и теплопередачи, механических и химических способов уменьшаются или устраняются вредные эффекты продуктов распада.

Химические особенности способов осаждения покрытий определяются составом и строением МОС и добавками различных химических реагентов. По составу газо-паровой фазы для покрытия способы могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) с использованием индивидуального МОС;
- 2) с использованием смеси индивидуальных МОС;
- 3) с использованием индивидуального МОС в смеси с гидридами других элементов или с легко разлагающимися неорганическими соединениями металлов;
- 4) с использованием индивидуальных МОС или смеси их в атмосфере реакционноспособного газа (восстанавливающего до металлов (H_2)^{13, 14}, окисляющего (O_2)¹³ и т. п.), который улучшает элементный и фазовый составы покрытия;
- 5) с использованием МОС в смеси с веществами-добавками, являющимися переносчиками энергии или «тушителями» возбужденных состояний (например, иода^{15, 16}, аминов^{17–19}, аммиака^{15, 20}, диолефинов^{21, 22}, ферроцена²³, других МОС^{24–27});
- 6) с использованием МОС в смеси с добавками-катализаторами распада (галогенных производных²⁸, производных серы²⁹ для распада бис-аренхрома, переходных металлов для комплексов гидрида алюминия³⁰, солей переходных металлов для металлоценов^{31, 32});
- 7) с использованием МОС в смеси с добавками активных доноров атомов водорода в радикальных реакциях (гликолей для распада ацетилацетоната меди^{33, 34}, гидрированных ароматических соединений типа дигидродифенила, тетралина, циклогексадиена и циклогексена¹, аминов³⁵ и др.);
- 8) с использованием МОС в смеси с добавками поверхностно-активных веществ, которые адсорбируют сильнее, чем продукты распада, ис-

слабее, чем сами МОС, и поэтому вытесняющиеся последними с поверхности, например, ферроцена в случае распада триизобутилалюминия³⁶;

9) с использованием МОС в присутствии добавок реакционноспособных газов (H_2S , H_2Te , NH_3 , CO_2 и др.) и паров веществ (H_2O), модифицирующих элементный и фазовый составы покрытия¹.

Перечисленные способы позволяют получать разнообразные покрытия, состав которых соответствует как чистым металлам, бинарным сплавам или полупроводниковым соединениям, так и чистым окислам, карбидам, нитридам, сульфидам и т. п. Кроме того, можно получать смешанные покрытия типа карбоксидов³⁷, карбонитридов³⁸ и т. д.

Содержание примесей и фазовый состав покрытий могут регулироваться как перечисленными выше химическими, так и физико-химическими и чисто физическими способами.

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Для процесса осаждения пленок и покрытий из паровой фазы МОС при их термическом разложении имеется много способов реализации; разработаны многочисленные устройства и приборы, воплощающие различные методы осаждения из паровой фазы.

Способы осаждения покрытий из паровой фазы можно классифицировать по основным параметрам процесса. Способы могут отличаться по: 1) методу создания паровой фазы; 2) давлению реакционной смеси в зоне разложения; 3) состоянию покрываемого изделия в реакторе; 4) методу нагревания покрываемого изделия; 5) состоянию основных узлов реактора.

1. Методы создания паровой фазы МОС

Способы осаждения покрытий из паровой фазы при распаде МОС различаются по методу создания паровой фазы, которая может быть существенно неравновесной или равновесной с конденсированной фазой МОС. В зависимости от этого при различных способах создания паровой фазы можно достичь сильно отличающихся друг от друга максимальных скоростей осаждения, которые зависят от величины пересыщения паровой фазы по металлу, определяемой в свою очередь концентрацией МОС в паре.

Осаждение из неравновесной паровой фазы может проводиться как в статических, так и в динамических условиях. В первом случае процесс осуществляется обычно с недостатком МОС в замкнутом объеме, когда МОС полностью испаряется и образует ненасыщенный пар, неравновесный с конденсированной фазой (так как последняя отсутствует). Распад МОС в таких условиях проводят как правило при низких температурах в кинетической области для получения покрытий с контролируемыми физическими свойствами (например, получение пленок для измерительных приборов)³⁹.

Осаждение покрытий из неравновесной паровой фазы в динамических условиях является наиболее часто применяемым процессом. Создаваемая испарением конденсированной (жидкой или твердой) фазы МОС равновесная паровая фаза транспортируется по трубопроводам к нагретому покрываемому изделию, расположенному в реакционной камере. В трубопроводах первоначально насыщенная равновесная паровая фаза МОС в отсутствие конденсированной фазы и в условиях высоких темпе-

ратур вблизи покрываемого изделия и разбавления ее парами продуктов распада становится ненасыщенной по МОС и неравновесной с конденсированной фазой МОС. Состояние такой паровой фазы (т. е. степень отклонения ее от состояния насыщения по МОС и от равновесного состояния) трудно поддается оценке и контролю. Вследствие протекания процесса распада МОС изменение состояния паровой фазы еще усиливается за счет постоянного разбавления продуктами распада. Поэтому для практического использования такой неравновесной паровой фазы применяют создание динамических условий и равномерных потоков паровой фазы вблизи покрываемой поверхности изделия. В таких условиях можно достигнуть воспроизводимых величин скорости осаждения покрытия.

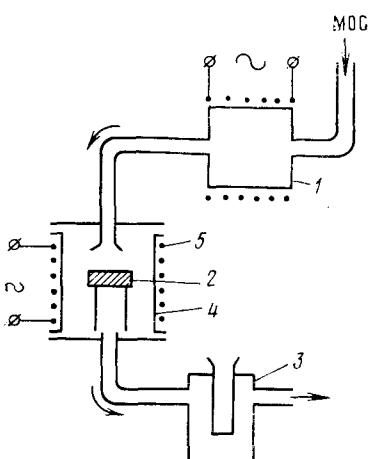


Рис. 1

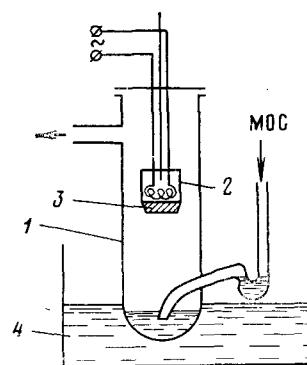


Рис. 2

Рис. 1. Осаждение покрытий из неравновесной паровой фазы в динамическом режиме, создаваемом в автономном испарителе:

1 — испаритель; 2 — подложка, 3 — ловушка, 4 — реактор, 5 — нагреватель

Рис. 2. Осаждение покрытий из равновесной паровой фазы, создаваемой в статических условиях:

1 — реактор, 2 — нагреватель, 3 — подложка, 4 — термостат

Однако вследствие ненасыщенности и неравновесности паровой фазы МОС не удается достигать высоких скоростей осаждения покрытий. Наиболее часто используемые в этом случае устройства снабжаются автономными испарителями, вынесеннымими за пределы реакционной камеры для осаждения^{10, 40-43} (см. рис. 1). Принципы работы испарителя могут быть самыми разными, но чаще всего используются замкнутая или проточная емкости («кубы») и барботажные устройства⁴⁴.

Осаждение покрытий из паровой фазы, находящейся в равновесии с конденсированной (твердой или жидкой) фазой МОС, является более эффективным процессом. В нем удается создать более высокие концентрации МОС в паровой фазе; поскольку паровая фаза находится в динамическом равновесии с конденсированной фазой, пар обогащается металлоорганическим компонентом по мере его расходования в процессе осаждения.

Процесс можно проводить в статических или в динамических условиях, в которых может находиться равновесная с паровой конденсиро-

ванная (обычно жидккая) фаза МОС. В статических условиях равновесная паровая фаза МОС создается испарением твердого или жидкого МОС, находящегося внутри реакционной камеры. Место нахождения испаряемой конденсированной фазы МОС может быть ниже покрываемого изделия^{45, 46} или выше его⁴⁷ (см. рис. 2 и 3). Кроме того, конденсированную (твердую) фазу предложено⁴⁶ помещать вокруг покрываемого изделия (см. рис. 4).

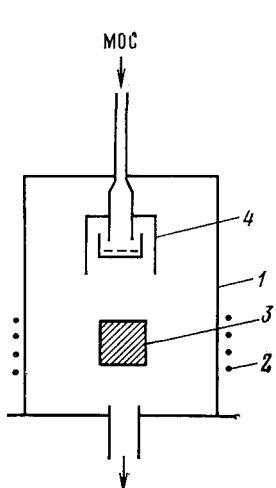


Рис. 3

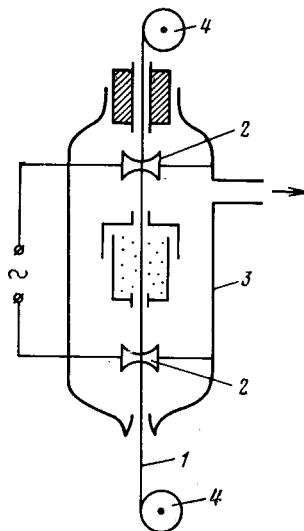


Рис. 4

Рис. 3. Осаждение покрытий из паровой фазы, равновесной со статической жидкой фазой МОС, расположенной выше изделия:

1 — реагент, 2 — нагреватель, 3 — подложка, 4 — испаритель

Рис. 4. Осаждение покрытий из равновесной паровой фазы при поступательном движении изделия:

1 — покрываемая нить (проводка), 2 — электрические контакты, 3 — реагент, 4 — барабаны для перемотки проводки

В условиях, когда конденсированная фаза расположена ниже покрываемого изделия, процесс осаждения проходит в наименее благоприятных условиях. Это происходит из-за того, что при выделении продуктов распада МОС и увеличении их давления парциальное давление МОС уменьшается, и часто создаются условия перенасыщения пара МОС, что сопровождается образованием частиц конденсированной фазы МОС падают вниз и в целом концентрация МОС в паровой фазе уменьшается. Дополнительное испарение этой части МОС за счет теплоизлучения перегретой (по сравнению с температурой пара) подложки не может происходить вследствие отрицательного температурного градиента в направлении падения частиц. Обычно при использовании этого способа наблюдается наличие «пиковой» скорости осаждения покрытия^{48, 49} в начальный момент процесса покрытия. Другими словами, вначале скорость образования покрытия увеличивается, достигая максимума, а затем уменьшается примерно на два порядка вследствие уменьшения эффективной концентрации МОС в паровой фазе⁴⁹.

Если равновесная с паровой фазой конденсированная фаза МОС расположена выше покрываемого изделия, а отвод продуктов распада («откачка») — ниже, то создаются более благоприятные условия для повышения концентрации МОС в паровой фазе⁴⁷. При этом даже в условиях «точки росы», когда при повышении давления продуктов распада часть МОС конденсируется и выпадает в виде жидких и твердых частиц, концентрация МОС в паровой фазе увеличивается за счет процессов повторного испарения этих частиц при их свободном падении вниз в условиях положительного температурного градиента в направлении покрываемого изделия, которое расположено ниже зоны испарения.

Отметим, что рассматриваемый случай, когда конденсированная фаза МОС, равновесная с паровой фазой, расположена выше покрываемого изделия, не может уже быть отнесен к чисто статическим: хотя основная масса конденсированной фазы находится в статическом состоянии, но сконденсировавшиеся частицы МОС находятся в динамическом состоянии в равновесии с паром. Использование разницы температур по высоте (над изделием температура выше, чем под ним) позволяет создать градиент давления, обусловливающий возникновение потока частиц и пара вдоль покрываемой поверхности изделия; это ведет к превращению способа со статически расположенной равновесной с парами конденсированной фазой в способ с динамической паровой и конденсированной фазами в потоке⁴⁷. Такие условия обеспечивают более высокие скорости осаждения покрытий, чем в статических и динамических условиях из неравновесного пара и чем в условиях равновесной с паровой статической конденсированной фазы, расположенной ниже покрываемого изделия.

Способы, использующие расположение конденсированной фазы вокруг покрываемого изделия, являются логическим завершением разработки способов осаждения из равновесной паровой фазы в присутствии статически расположенной конденсированной фазы МОС⁴⁶. Обычно этот способ осуществляется при необходимости покрыть изделия небольшой площади (например, протягивание нагретой нити через канал в спрессованном разлагаемом веществе⁴⁶). Испарение разлагаемого вещества происходит за счет его нагревания путем теплоизлучения нагретой покрываемой нити. Способ⁴⁶ позволяет создавать паровую фазу, равновесную со статической конденсированной фазой.

Однако при наличии квазизамкнутого реакционного пространства, ограниченного конденсированной фазой МОС, и при значительной величине покрываемой поверхности могут возникнуть условия пересыщения атмосферы продуктами распада. Это приведет к появлению застойных зон, уменьшению скорости осаждения покрытия, загрязнению его вследствие повышенной адсорбции продуктами вторичных реакций (углеродом, окислами, карбидами, смолами и т. п.). При этом способ фактически переходит в осаждение покрытий из паровой фазы, равновесной со статической конденсированной фазой в статических (или квазистатических) условиях относительно динамики паровой фазы. Первые два случая, в отличие от последнего, обеспечивают динамику паровой фазы равновесной с конденсированной, хотя в первом из них создающиеся потоки масс уменьшают концентрацию МОС в паре вблизи подложки, а во втором, наоборот, в нисходящих потоках пара увеличивается концентрация МОС.

Использование способов создания паровой фазы, равновесной с конденсированной фазой, непосредственно в реакторе для осаждения покрытий, в отличие от описанных выше способов с применением неравновесной паровой фазы, позволяет использовать для получения покрытий

труднолетучие МОС, имеющие низкие давления пара и невысокие температуры разложения. Введение конденсированной фазы МОС непосредственно в реактор создает условия молекулярной дистилляции для труднолетучих МОС⁵⁰ и существенно расширяет возможности рассматриваемого способа осаждения по сравнению с предыдущими способами, использующими неравновесный пар, транспортировка которого для труднолетучих веществ малоэффективна.

Аналогично тому положению, которое наблюдается при реализации процессов дистилляции, наиболее эффективными и имеющими самый широкий диапазон применений являются способы создания динамической паровой фазы, находящейся в равновесии с движущейся жидким фазой. В качестве одного из эффективных способов создания паровой фазы для процесса осаждения предложено⁵¹⁻⁵⁷ использовать падающую пленку жидкого МОС, раствора или суспензии его в подходящем растворителе (см. рис. 5). При этом способ (аналогично всем преимуществам

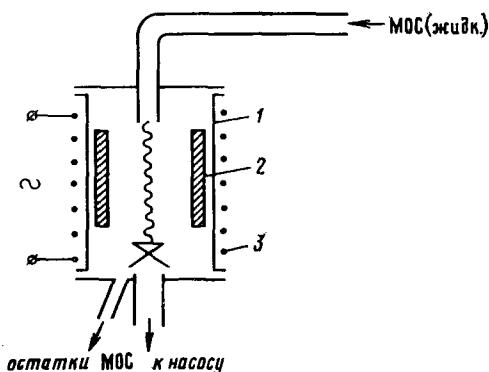


Рис. 5. Осаждение покрытий из равновесной паровой фазы, создаваемой в динамических условиях:

1 — реактор, 2 — подложка, 3 — нагреватель

пленочной дистилляции, см.⁵⁰, стр. 301) позволяет осуществлять непрерывное и эффективное создание паровой фазы, находящейся в равновесии с движущейся самотеком жидким фазой. Важнейшее преимущество пленочного испарения состоит в том, что нет необходимости для эффективного испарения нагревать большие слои жидкости⁵⁸, как это имеет место при испарении из куба. Это открывает большие возможности использования для осаждения покрытий широкого круга труднолетучих и легкоразлагающихся МОС.

Осаждение покрытия по этому способу⁵¹⁻⁵⁷ на поверхности нагреваемого изделия происходит при непрерывном протекании жидкости, содержащей МОС (жидкое соединение, раствор или суспензию, взятые в отдельности или в необходимом сочетании), вдоль обрабатываемой поверхности под действием силы тяжести. В результате испарения жидкости под воздействием теплоизлучения изделия обеспечивается концентрация пара рабочего МОС, равновесная с его конденсированной фазой. По мере движения жидкости вдоль покрываемой поверхности изделия она нагревается до более высоких температур, что способствует более интенсивному испарению разлагаемого вещества, приводит к повышению его концентрации в паровой фазе и, следовательно, к возрастанию скорости осаждения покрытия. Повышению концентрации паров разлагаемого МОС способствует также и то, что частицы конденсированной фазы, которые образуются за счет конденсации пара при увеличении давления продуктов распада, перемещаются под действием силы тяжести вдоль покрываемой поверхности изделия и будут нагреваться и

повторно испаряться аналогично рассмотренному выше способу осаждения из равновесной со статической паровой фазы, при расположении конденсированной фазы МОС выше покрываемого изделия.

Таким образом, на всем пути разлагаемой жидкости в равновесии с ней находится насыщенный пар МОС. Это приводит к значительному увеличению стационарной концентрации МОС в паровой фазе в процессе осаждения покрытия и обеспечивает высокие скорости получения покрытия; кроме того, это обеспечивает образование более однородных по толщине и по химическому составу покрытий вследствие меньших изменений соотношения концентраций пара МОС.

Этим способом удается достигать скоростей осаждения покрытий $\sim 1-2 \text{ мм/час}$ (или $>10-20 \text{ мкм/мин}$), что в 10—100 раз больше обычных скоростей осаждения из паровой фазы по описанным выше способам. Наиболее эффективен этот способ в следующих случаях: для получения толстых покрытий, особенно для внутренних поверхностей полых изделий; когда необходимо осуществить непрерывный процесс; когда скорость осаждения покрытия является лимитирующей стадией процесса (при автоматизации процесса). Предложенный в⁵¹⁻⁵⁷ способ может быть реализован как при свободном падении пленки жидкости (это целесообразно для длинномерных изделий и поверхностей), так и при течении рабочей жидкости, содержащей МОС, по направляющей поверхности под действием силы тяжести вдоль покрываемой поверхности, начиная с верхней ее части. Расстояние, на котором располагается направляющая поверхность от покрываемой, должно обеспечивать нагревание и испарение движущейся жидкости за счет теплоизлучения нагретого изделия. Если для равномерного испарения жидкости применяется нагревание (термостатирование) направляющей поверхности, то минимальное расстояние между направляющей и покрываемой поверхностями определяется расстоянием, на котором не происходит преждевременного «выкипания» падающей пленки жидкости (до достижения нижнего конца изделия) вследствие существующего независимо от термостатирования нагрева жидкости за счет теплоизлучения изделия. Интенсивность испарения можно регулировать либо меняя расстояния между поверхностями, либо меняя скорость свободного движения жидкости по направляющей поверхности путем изменения наклона, шероховатости и рельефа последней.

Перечисление имеющихся способов осаждения покрытий из паровой фазы, равновесной с динамической конденсированной фазой, логически завершает способ принудительного движения конденсированной фазы с необходимыми скоростями. Он состоит в пульверизации или распылении жидкой фазы на покрываемую поверхность при таком тепловом режиме нагретого изделия, которые обеспечивают испарение конденсированных диспергированных частиц вблизи покрываемой поверхности⁵⁹⁻⁶¹ (см. рис. 6). При использовании карбонила никеля этот способ позволяет получать покрытия с гладкой поверхностью толщиной в несколько сотых долей сантиметра за несколько секунд⁵⁹.

Однако несмотря на очень большой выигрыш в скорости осаждения покрытия по сравнению с другими способами, способ пульверизации мало применим для получения покрытий из паровой фазы в случае соединений, имеющих низкие давления паров. Для них он сводится к получению покрытий из жидкой фазы и во многих случаях имеет все недостатки этого способа (загрязнение поверхности и объема покрытия, трудности при необходимости получения кристаллических покрытий, неоднородность покрытия по толщине на изделиях сложной формы).

Интересный вариант при использовании неравновесной паровой фазы, транспортируемой вдоль покрываемой поверхности изделия и постепенно обогащающейся продуктами распада, предложен в патенте⁶²; в этом методе путем создания на всем протяжении изделия градиента температуры, увеличивающейся к концу изделия, достигается увеличение скорости реакции осаждения из обедненного рабочим веществом пара. Однако этот метод эффективен лишь в кинетической области и при очень больших потоках, и рекомендуется для эпитаксиальных процессов.

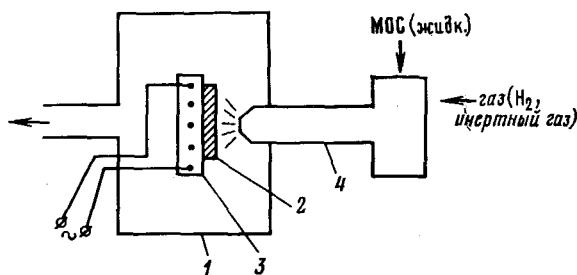


Рис. 6. Осаждение покрытий из равновесной паровой фазы в динамике, создаваемой в условиях пульверизации:
1 — реактор, 2 — подложка, 3 — нагреватель, 4 — сопло-пульверизатор

Одной из модификаций способа осаждения из неравновесной паровой фазы, которая обеспечивает получение однородного покрытия, является предложенное в патенте⁶³ создание динамичной неравновесной паровой фазы вокруг изделия механическим путем с помощью вращения подводящего пары многоканального ввода (см. рис. 7).

2. Влияние давления на особенности процесса осаждения

Можно выделить способы, при которых покрытия получают: 1) при атмосферном или повышенном давлениях рабочего вещества без газоразбавителя; 2) при атмосферном или повышенном общем давлениях с газом-разбавителем, газом-носителем (обычно, азот, инертные газы и т. п.) илиарами инертного растворителя⁶⁴⁻⁶⁶ (см. рис. 8); 3) при пониженном давлении без газа-носителя; 4) при пониженном давлении с газом-носителем, газом-разбавителем илиарами инертного растворителя; 5) в высоком вакууме в режиме молекулярного пучка без газоразбавителя.

Способы, осуществляемые при атмосферном или повышенном давлениях, имеют преимущества перед остальными в том, что позволяют создавать большие потоки массы рабочего вещества вблизи покрываемой подложки; это приводит к повышению диффузионного предела скорости осаждения покрытия и расширению температурного интервала кинетической области.

Однако наряду с этим положительным эффектом при повышенном и атмосферном давлениях наблюдается сильная адсорбция продуктов распада МОС на поверхности покрытия. В случае реакционноспособных покрытий и продуктов распада она может способствовать протеканию вторичных реакций, приводящих к образованию карбидов, окислов и тому подобных соединений, в ряде случаев нежелательных. Кроме того, так как давление паров большинства МОС достигает значения 1 атм при температурах выше их температуры разложения, невысокая терми-

ческая устойчивость МОС ограничивает верхний предел концентрации МОС в газовой фазе и тем самым скорость осаждения покрытий при повышенном и атмосферном давлениях. Большие же скорости потока газа-носителя в ряде случаев не дают возможности получить достаточно однородные покрытия (что является преимуществом способа осаждения покрытий из паровой фазы) приводя к появлению «теневого эффекта», обусловленного геометрическими факторами реактора и подложки. Предельным случаем этого процесса является напыление из пульверизатора⁶⁷.

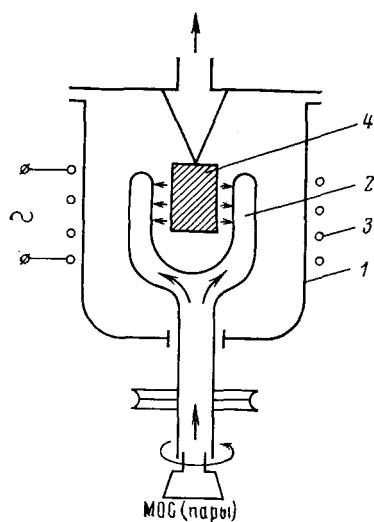


Рис. 7

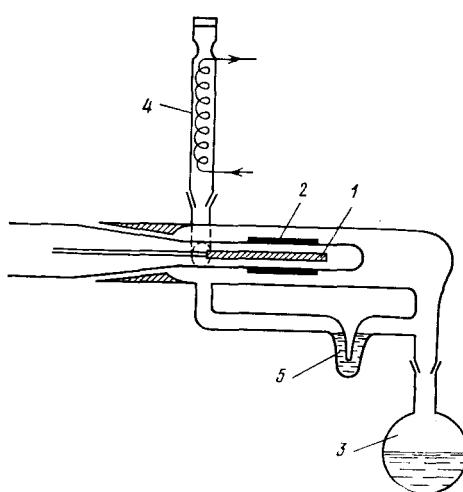


Рис. 8

Рис. 7. Осаждение покрытий из неравновесной паровой фазы при вращении ввода пара:
1 — реактор, 2 — ввод пара, 3 — индукционный нагрев, 4 — изделие

Рис. 8. Способ осаждения покрытий из паровой фазы в парах растворителя^{1, 44}:
1 — подложка, 2 — нагреватель, 3 — испаритель, 4 — обратный холодильник, 5 — гидравлический затвор

Работа при пониженном давлении позволяет получать более чистые по составу покрытия вследствие уменьшения влияния адсорбции продуктов распада и вторичных реакций. Однако скорости осаждения уменьшаются из-за понижения концентрации МОС в газовой фазе. В принципе в потоке газа-носителя при атмосферном давлении и без газа-носителя при пониженном давлении могут быть получены близкие значения скоростей осаждения. Различия могут появляться в разнице скоростей десорбции продуктов распада в вакууме и в атмосфере газа-носителя при повышенном давлении. Это иногда приводит к существенному различию содержания примесей в составах покрытий (например, 10% С в Сг, полученном в газе-носителе и 2—3% С в Сг, полученном в вакууме при тех же температурах⁴⁰).

Однородность покрытий, получаемых в условиях пониженного давления, как правило, высока.

Осаждение покрытий в условиях молекулярного пучка⁶⁸ имеет то преимущество, что позволяет повысить чистоту покрытия; однако при этом отмечается понижение скорости осаждения и появление «теневого эффекта» при нанесении покрытий на изделия, имеющие сложную форму.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБОВ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

1. Способы, отличающиеся состоянием покрываемого изделия в реакторе

Состояние покрываемого изделия может определяться как его материалом и формой, так и его движением. Покрываемая поверхность может быть внешней или внутренней поверхностью изделия или частью ее; изделие может представлять собой компактное или пористое твердое тело. Для изделий небольших размеров покрытия можно получать сразу для множества изделий в одном цикле или при последовательном прохождении каждым изделием одного цикла. Получение покрытий в случае порошков и сыпучих материалов требует особой специфики способа осаждения.

В зависимости от материала подложки (поверхности изделия) способы нанесения покрытий различаются в основном по методу и интенсивности нагревания поверхности и по использованию различных химических систем.

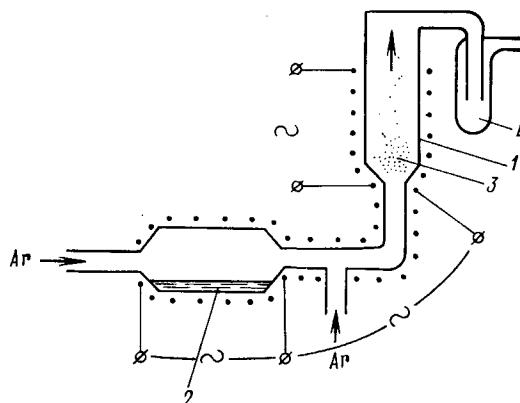


Рис. 9. Осаждение покрытий из неравновесной паровой фазы с вынесенным испарителем, в условиях создания кипящего слоя из покрываемого порошкообразного образца:

1 — реактор, 2 — испаритель, 3 — образец, 4 — ловушка

Ряд способов осаждения покрытий из паровой фазы отличается состоянием движения покрываемого изделия в реакторе. Возможно как статичное состояние покрываемого изделия, так и разнообразные формы движения его: колебательное движение — вибрации или ультразвуковые колебания⁶⁹, кипящий слой^{10, 44, 70—72} (см. рис. 9) для покрытия порошков, вращение изделия^{73, 74} (см. рис. 10), поступательное движение изделия или движение по программе^{46, 75—78}. Часто используются комбинации разных форм движения.

2. Способы нагревания покрываемого изделия

Способы осаждения покрытий из паровой фазы при разложении МОС могут отличаться методом подвода энергии к покрываемому изделию. Предложено использовать различные формы энергетического воздействия: тепловое, световое (УФ- и ИК-облучение¹), действие лазерного луча^{75, 79—81}, электронный и ионный удары^{82—85}, различные виды электрических разрядов и плазмы^{84, 86—88}.

В способах с тепловым нагреванием покрываемых изделий используются как прямое нагревание (электрическим током⁴⁸, током высокой частоты⁴⁸, встроенным в изделие электрическим нагревателем⁴⁸), так и косвенное — за счет ИК-излучения внешнего резистивного нагревателя¹ путем поглощения видимого и ИК-излучения подложкой⁴⁸.

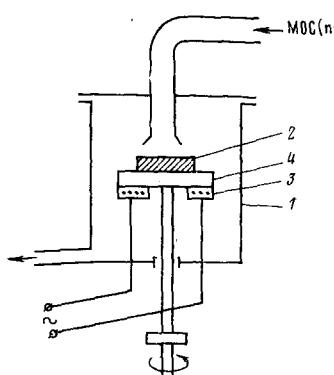


Рис. 10

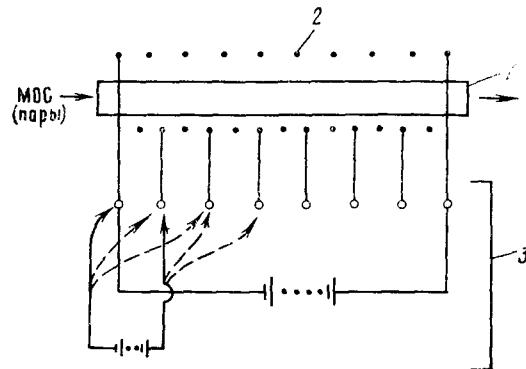


Рис. 11

Рис. 10. Осаждение покрытий из неравновесной паровой фазы с вращением изделия:
1 — реактор, 2 — подложка, 3 — нагреватель, 4 — вращающийся столик

Рис. 11. Зонное покрытие внутренней поверхности труб из неравновесной паровой фазы:
1 — реактор (труба), 2 — электрический нагреватель, 3 — переключатель для поддержания температуры трубы выше температуры испарения МОС и для поддержания температуры узкой подвижной зоны, равной температуре осаждения покрытия

Существуют методы предварительного нагревания подложки и проведения процесса осаждения в режиме охлаждения подложки^{89, 90}. Последние используются для получения тонких пленок на изделиях с плохой теплопроводностью. Несмотря на то, что осаждение проходит при постоянно уменьшающейся температуре, эти процессы находят применение как в лабораторной практике, так и в промышленности^{77, 91, 92}. Возможность использования такого режима обусловлена частично тем, что процесс проходит при высоких температурах в диффузационной области, в которой он незначительно зависит от температуры. Процесс покрытия очень технологичен, может быть полностью автоматизирован⁹² и особенно применим для покрытия диэлектриков.

Использование лазерного луча для локального нагревания поверхности подложки^{93, 94} раскрывает широкие технологические возможности для получения фигурных покрытий из паровой фазы^{75, 80, 81}. Процесс осаждения при локальном нагревании подложки излучением лазера определяется рядом основных факторов: оптические свойства материала подложки (большой коэффициент поглощения и малый коэффициент отражения излучения на длине волны лазера); теплофизические свойства материала подложки (небольшая теплопроводность и высокая температура плавления); плотность энергии луча лазера и длительность воздействия на одно место подложки (небольшая плотность энергии и кратковременность импульсов с большой частотой повторения); скорости химической реакции и массопереноса, определяющие скорость осаждения.

При больших локальных плотностях энергии луча лазера, высокой теплопроводности материала подложки, большой длительности локального воздействия и при автокатализитическом характере процесса термо-

распада МОС происходит «температурное размытие» границ осаждения покрытия. При больших коэффициентах поглощения излучения у материала подложки возможны локальные проплавления участков подложки. Минимальное «температурное размытие» границ покрытия будет на подложках с плохой теплопроводностью и с максимальным коэффициентом поглощения излучения. В этом случае нагревается минимально тонкий поверхностный слой материала подложки, а вследствие низкой теплопроводности релаксация энергии вдоль по поверхности также минимальна. Поэтому энергия лазерного луча, применяемого для локального осаждения покрытий из паровой фазы, должна быть оптимальна, чтобы не нарушить поверхности подложки и уменьшить «температурное размытие» границ покрытия. Для обеспечения максимальной возможной скорости осаждения целесообразно использовать максимально возможную концентрацию насыщенного пара МОС изменением температуры рабочей камеры и скорости откачки. Увеличение температуры рабочей камеры можно проводить до температур, на 50—100° ниже температуры процесса осаждения покрытия, чтобы избежать автокатализического осаждения покрытия по всей поверхности подложки после начала осаждения.

При благоприятном сочетании всех четырех перечисленных выше факторов получаемые локальные фигурные покрытия обладают наиболее удовлетворительными качествами.

3. Способы, отличающиеся состоянием основных узлов реактора

Для получения качественных однородных покрытий на изделиях из различных материалов, разной степени сложности формы, на длинно-мерных изделиях, особенно в труднодоступных местах (внутренние поверхности, полости и т. п.), для защиты сыпучих, волокнистых и других материалов требуется анализ технологических особенностей способа и устройства.

Разработаны способы нанесения покрытий с использованием различных состояний основных узлов реактора (испаритель, нагреватель зоны разложения, направляющие устройства подачи вещества). Можно выделить способы со стационарным расположением узлов реактора⁴⁴; способы, использующие вращение направляющих устройств для ввода рабочего вещества^{51—57, 59, 73}, вращение нагревателя вместе с зоной разложения; способы, использующие поступательное движение нагревателя или зоны нагрева^{73, 95} (см. рис. 11).

В зависимости от назначения покрытия используют тот или иной способ осаждения покрытий и метод переноса металла к подложке (химический перенос или комбинацию нескольких методов). Благодаря широкому набору возможностей осуществления осаждения покрытий из паровой фазы и высокой степени технологичности процесса осаждения, оно является чрезвычайно перспективным для использования в промышленности. Особенно увеличивается его значение при возможности создания безотходного производства покрытий, когда продукты распада, такие как ароматические углеводороды при распаде бис-ареновых производных переходных металлов, могут быть использованы вновь для синтеза МОС в процессах прямого синтеза из атомизированных металлов путем соконденсации⁹⁶. Эта комбинация процессов «синтез — распад» практически дает замкнутый цикл производства, которое потребует лишь затраты энергии и металла, и дает возможность покрывать этим металлом изделия сложной формы («перенос» металла).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Саламатин, Металлоорганические соединения в электронике, «Наука», М., 1972.
2. В. Н. Ипатьев, Г. А. Разуваев, И. Ф. Богданов, ЖРФХО, 61, 1971 (1929).
3. Н. М. Manasevit, J. Electrochem. Soc., 118, 647 (1971).
4. Пат. США 3244554 (1966); С. А., 64, 17213 (1966).
5. Л. С. Гарба, Н. И. Дычкова, Л. А. Иванютин, Электронная техника, сер. 6, 1974, 66.
6. D. J. Schlyer, M. A. Ring, J. Organometal. Chem., 114, 9 (1976).
7. H. M. Manasevit, W. J. Simpson, J. Electrochem. Soc., 122, 444 (1975).
8. Пат. США 4141778 (1979).
9. F. Paneth, W. Hofeditz, Berg., 62b, 1335 (1929).
10. В. Г. Сыркин, Химия и технология карбонильных материалов, «Химия», М., 1972.
11. А. Л. Кипнес, Н. В. Кулькова, Н. Ф. Михайлова, Кинетика и катализ, 17, 472 (1976).
12. Физика и химия соединений АПВ VI, пер. с англ. под ред. С. А. Медведева, «Мир», М., 1970, стр. 83.
13. C. F. Powell, L. E. Campbell, B. W. Gonsen, Vapor-Plating, John Wiley, N. Y., 1955.
14. Пат. США 3356527 (1967).
15. Б. В. Жук, Г. А. Домрачев, А. М. Объедков, в сб. Химия элементоорганических соединений, вып. 5, Горький, 1977, стр. 64.
16. W. K. Duerksen, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 90, 1379 (1968).
17. R. H. Young, D. Brewer, R. Kayser, R. Martin, D. Feriozi, R. A. Keller, Canad. J. Chem., 52, 2889 (1974).
18. R. H. Young, R. L. Martin, J. Am. Chem. Soc., 94, 5183 (1973).
19. N. Nakashima, N. Mataga, Int. J. Chem. Kinet., 5, 833 (1973).
20. Б. В. Жук, Г. А. Домрачев, А. М. Объедков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1201.
21. L. M. Stephenson, D. G. Written, G. F. Vesley, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 88, 3665 (1966).
22. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных соединений, «Наука», Л., 1967.
23. R. G. Brown, D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 96, 4784 (1974).
24. A. Farmilo, F. Wilkinson, Chem. Phys. Letters, 34, 575 (1975).
25. D. Husain, J. G. F. Little, Int. J. Chem. Kinet., 6, 61 (1974).
26. M. Bigwood, S. Boul, Chem. Commun., 1974, 529.
27. J. Grotwold, E. A. Lissi, Там же, 1961, 1367.
28. C. R. Bock, F. A. Koerner Von Gustorf, Advances in Photochemistry, v. 10, ed. J. N. Pitts, Jr., V. S. Hammond, K. Vollnick, John Wiley, N. Y., 1977, p. 221.
29. Пат. США 3203827 (1965).
30. Пат. США 3372055 (1968); С. А., 68, 98220 (1968).
31. Ю. А. Каплин, Л. С. Чернышова, Г. В. Белышева, И. Ф. Соловьев, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 20, 944 (1977).
32. Ю. А. Каплин, Г. В. Белышева, Т. В. Гусева, Л. С. Чернышева, И. Ф. Соловьев, Там же, 20, 771 (1977).
33. Ю. А. Каплин, Г. А. Домрачев, Т. П. Старостин, Г. В. Белышева, В. С. Хабарова, Н. П. Меркулова, Авт. свид. СССР № 496605 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 47.
34. Ю. А. Рюхин, Г. А. Фокин, В. И. Носач, Л. Г. Молоканова, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по МОС для получения металлических и окисных покрытий (Горький), «Наука», М., 1977, стр. 44.
35. К. Г. Коцетихина, Г. А. Домрачев, Г. А. Разуваев, Ж. орг. химии, 40, 327 (1970).
36. Б. В. Жук, В. К. Хамылов, Б. А. Нестеров, Г. А. Домрачев, Н. К. Заглумонина, ДАН СССР, 223, 862 (1977).
37. Б. В. Жук, Г. А. Домрачев, Н. М. Семенов, V Всесоюзн. совещ. «Физические и математические методы в координационной химии», Кишинев, 1974, стр. 160.
38. Г. А. Домрачев, В. А. Варюхин, В. В. Кутырева, О. Н. Суворова, Б. А. Нестеров, Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 15, 1692 (1979).
39. Г. В. Алмазов, В. А. Варюхин, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по МОС для получения металлических и окисных покрытий (Горький), «Наука», М., 1977, стр. 92.
40. Г. Г. Девятых, С. М. Власов, С. М. Мазавин, Изв. АН СССР, сер. металлы, 2, 87 (1974).
41. Тугоплавкие металлы в машиностроении, ред. А. Г. Туманов, К. И. Портной, «Машиностроение», М., 1967.
42. В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы, Атомиздат, М., 1974.
43. Г. Г. Петухов, А. С. Лузин, И. Н. Скуридин, Защита металлов, 6, 722 (1973).
44. Осаджение из газовой фазы, ред. К. Пауэлл, Дж. Оксли, Дж. Блокер, Атомиздат, М., 1970.

45. И. И. Артюшенко, Г. В. Земсков, Физика и химия обработки материалов, 3, 34 (1971).
46. Пат. ФРГ 533644 (1931).
47. В. А. Костенков, Г. А. Домрачев, Б. В. Жук, В. Н. Крашенинников, Авт. свид. СССР № 598964 (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 11.
48. J. E. Knap, B. Pesetsky, F. Hill, Plating, 53, 772 (1966).
49. Г. А. Домрачев, Г. А. Разуваев, В. В. Мельников, К. К. Фукин, ДАН СССР, 184, 395 (1969).
50. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, М., 1960, стр. 306.
51. Пат. США 3729335 (1973).
52. Англ. пат. 1306784 (1973).
53. Канадск. пат. 935336 (1973).
54. Шведск. пат. 359322 (1973).
55. Франц. пат. 2090384 (1976).
56. Пат. ФРГ 2124400 (1975).
57. Яп. пат. 804958 (1975).
58. C. J. Heckmann, E. Krell, H. Stage, Chem. Techn., 2, 252 (1950).
59. Канадск. пат. 519674 (1955).
60. Пат. США 3702780 (1972).
61. Англ. пат. 1325564 (1970).
62. Пат. США 2700365 (1955).
63. Англ. пат. 1073524 (1967).
64. Франц. пат. 1406882 (1974).
65. Пат. США 3316121 (1967); С. А., 67, 37172 (1967).
66. Пат. ФРГ 1521105.
67. Е. В. Антошин, Газотермическое напыление покрытий, «Машиностроение», М., 1974.
68. О. А. Кузнецов, Т. Н. Сергеевская, В. А. Толомасов, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по МОС для получения металлических и окисных покрытий (Горький), «Наука», М., 1977, стр. 92.
69. В. Г. Сыркин, А. А. Уэльский и др., Авт. свид. СССР № 301379 (1966); Бюлл. изобр., 1972, № 14.
70. Англ. пат. 1010063 (1965), РЖХим.
71. Пат. США 3253944 (1966); РЖХим., 1967, 21К142.
72. Пат. США 3247014 (1966); РЖХим., 1967, 15Л76.
73. Пат. США 2763576 (1956).
74. Пат. ГДР 1072723 (1973).
75. Пат. США 3364087 (1968); С. А., 68, 63746 (1968).
76. Пат. ФРГ 1196466 (1965); С. А., 63, 12850 (1965).
77. К. И. Мартюшов, Ю. В. Зайцев, Технология производства резисторов, «Высшая школа», М., 1972, стр. 107.
78. Пат. США 3075858 (1963); РЖХим., 1964, 21К60.
79. W. M. Shaub, S. H. Bauer, Int. J. Chem. Kinet., 7, 509 (1975).
80. Франц. пат. 1536496 (1968).
81. Франц. пат. 1468426 (1966).
82. Б. А. Вишняков, К. А. Осипов, Электроннолучевой метод получения тонких пленок из химических соединений, «Наука», М., 1970.
83. В. В. Демин, З. Ю. Готра, М. Д. Матвийкiv, Прогрессивные методы производства микросхем, «Каменяр», Львов, 1973.
84. К. А. Осипов, Г. Э. Фолманис, Осаджение пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков, «Наука», М., 1973.
85. Г. А. Ефременко, Канд. дисс., М., МГУ, 1975.
86. А. А. Бабад-Захрягин, Г. Д. Кузнецов, Химико-технологическая обработка в тлеющем разряде, Атомиздат, М., 1975.
87. Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель, Теоретическая и прикладная плазмохимия, «Наука», М., 1975, стр. 277.
88. Пат. США 3243363 (1966); С. А., 64, 18662 (1966).
89. Пат. ФРГ 1196466 (1966).
90. Пат. США 3240623 (1966).
91. К. И. Мартюшов, Ю. В. Зайцев, Резисторы, «Энергия», М.—Л., 1966, стр. 66.
92. Н. Я. Пратусевич, И. Ф. Соловьев, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по МОС для получения металлических и окисных покрытий, (Горький), «Наука», М., 1977, стр. 7.
93. Действие лазерного излучения, сб. под ред. Ю. П. Райзера, «Мир», М., 1978.
94. Дж. Рэди, Действие мощного лазерного излучения, «Мир», М., 1974.
95. Пат. США 3294575 (1966).
96. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Успехи химии, 47, 679 (1978).