

УДК 547.1'13+621.793.4

ХИМИЯ

Б. Г. ГРИБОВ, В. П. РУМЯНЦЕВА, Н. Н. ТРАВКИН, А. С. ПАШИНКИН,
Б. И. КОЗЫРКИН, Б. А. САЛАМАТИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ
ПИРОЛИЗОМ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА И МОЛИБДЕНА
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 3 IV 1970)

К изучению процесса термического разложения металлоорганических соединений (МОС) и к вопросам исследования и применения получаемых при этом металлических покрытий обращено в последнее время внимание многих исследователей (¹⁻⁵). Свойства металлических пленок, образующихся при пиролизе МОС, отличаются от свойств аналогичных пленок, получаемых напылением металлов в вакууме. Это можно объяснить как своеобразным характером формирования пиролитических покрытий, так и особенностями их структуры и состава.

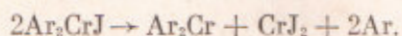
В настоящей статье рассматриваются результаты, полученные авторами при изучении свойств металлических пленок хрома и молибдена, образующихся при пиролизе органических соединений хрома и молибдена. Использовались бис-бензол-, бис-толуол-, бис-этилбензол-, бис-ксилол-, бис-мезитилен, бис-дифенилхром, их иодиды, анилин-, диметиланилин- и мезитилентрикарбонилхрома, мезитилентрикарбонилмолибден и бис-этил-бензолмолибден. Получение пленок пиролизом МОС осуществлялось на установке, представляющей собой реакционную камеру, в которой на подвижном внутреннем столике-нагревателе помещались металлизированные образцы. Пары МОС поступали в камеру из испарителя и разлагались на нагретых образцах. Процесс проводился при непрерывной откачке летучих продуктов пиролиза, при давлении в камере 10^{-2} мм рт. ст. и температуре образцов 400—700° С.

Полученные при этом металлические пленки обладали значительной механической прочностью и твердостью, повышенной коррозионной и кислотной стойкостью и высокой адгезией. Для исследования свойств пиролитических пленок хрома и молибдена производились измерения электрофизических параметров, определялась структура и состав пленок. Исследование состава и строения пленок проводилось электронографическим методом и методом электронной микроскопии, для чего использовались металлические пленки, полученные на подложках из ситалла и каменной соли. Количественное содержание примесей углерода, кислорода и водорода определялось методом импульсного светового нагрева (⁶).

Повышенную адгезию пиролитических пленок можно объяснить характером образования металлических покрытий. Если при вакуумном напылении пленка формируется из прямолинейно движущихся от испарителя атомов металла, оседающих на относительно холодную подложку, то при термическом разложении МОС в газовой фазе пленка образуется в результате химической реакции либо на нагретой поверхности, либо вблизи ее. Образующиеся при разрыве химических связей атомы металла обладают повышенной активностью и образуют прочные связи с материалом подложки. Повышению адгезии способствует также диффузия металла в глубь подложки при проведении процесса при повышенной температуре.

Проведенные измерения электрофизических параметров полученных пленок хрома и молибдена показали, что при термическом разложении исследованного ряда соединений можно получать пленки с широким диапазоном удельного поверхностного сопротивления от 0,5 до 1000 ом/□.

Было найдено, что исследованные пленки хрома содержат от 0,5 до 10% углерода. Содержание углерода зависит как от исходного МОС, так и от условий термического разложения. Так, оно возрастает при переходе от ареновых π -комплексов хрома к арентрикарбонильным соединениям, а в ряду ареновых соединений хрома увеличивается с накоплением алкильных заместителей в ароматическом ядре π -комплекса. Количество углерода в пленках увеличивается и с повышением температуры проведения процесса термического разложения МОС. Так, при пиролизе бис-этилбензолхрома в интервале температур 450—700° содержание углерода в пленках увеличивалось от 0,7 до 6%. Наиболее низкое содержание углерода было найдено в пленках хрома, полученных пиролизом подидов бис-ареновых соединений хрома. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что при пиролизе подидов ареновых π -комплексов хрома, как было показано нами ранее (2), сначала происходит диспропорционирование по схеме



Образующаяся соль хрома катализирует дальнейшее разложение хром-органического соединения, а выделяющийся ароматический углеводород, вероятно, способствует транспортировке паров МОС к нагретой подложке, что приводит к увеличению скорости роста металлической пленки, а как было показано (1), изменение условий проведения процесса и увеличение скорости образования пленки существенно влияет на ее состав и свойства.

Пленки молибдена, полученные при термическом разложении бис-ареновых и арентрикарбонильных соединений, содержат больше углерода, чем пленки хрома, полученные в тех же условиях из аналогичного типа соединений. Причем повышение температуры в большей степени влияет на содержание углерода в пленках, чем в случае МОС хрома. Было установлено, что удельное сопротивление пиролитических пленок зависит от количества углерода в них. Таким образом, можно получать металлические пленки различной проводимости не только подбирая соответствующее исходное МОС, но и повышая или понижая температуру процесса пиролиза.

Для решения вопроса о форме нахождения углерода в пиролитических металлических пленках проведен термодинамический анализ процесса разложения МОС, который показал, что углерод, вероятнее всего, находится в свободном виде и в форме карбидов металлов. Электронографическое исследование пленок хрома и молибдена показало наличие в них карбидов хрома и молибдена состава Cr_3C и Mo_3C соответственно.

Интересные особенности были обнаружены при анализе пленок хрома и молибдена на содержание в них кислорода. Так, если в пиролитических пленках хрома было найдено до 8% кислорода в виде Cr_2O_3 , то пленки молибдена, полученные пиролизом бис-ареновых комплексов молибдена в аналогичных условиях, совсем не содержат кислорода. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что хром и молибден легко окисляются даже при наличии следов кислорода, но образующаяся окись хрома нелетуча и устойчива к действию восстановителей, какими являются продукты частичного распада углеводородов в процессе термораспада МОС, в то время как окись молибдена является более летучей в сравнении с Cr_2O_3 и легко восстанавливается до металла при температуре 360—700° (7).

Присутствием окислов в пиролитических пленках хрома можно объяснить тот факт, что в отличие от молибденовых, хромовые пленки обладают чрезвычайно высокой коррозионной и кислотной стойкостью. Наличием

карбидов и окислов в пиролитических пленках хрома, очевидно, можно объяснить и их повышенную твердость и механическую прочность.

Таким образом, ряд особенностей металлических пленок, получаемых пиролизом МОС, объясняется характером их формирования в процессе термического разложения, а состав и свойства их зависят как от условий проведения процесса термического разложения, так и от исходных МОС.

Поступило
5 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Домрачев, В. В. Мельников и др., ДАН, 184, № 2, 395 (1969).
² Б. Г. Грибов, Н. Н. Травкин и др., ДАН, 187, № 2, 330 (1969). ³ Н. Е. Rodall, M. M. Mitchell jr., Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, № 1, 218 (1965). ⁴ К. И. Мартюшов, Ю. В. Зайцев, Резисторы, М.—Л., 1966, стр. 66. ⁵ R. H. Buck, Microelectronics and Reliability, 6, 231 (1967). ⁶ Г. С. Коновалов, Г. С. Тюрин и др., Всесоюз. конфер. по методам получения и анализа веществ особой чистоты, г. Горький, Тез. докл., 1968, стр. 158. ⁷ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», 1967.